

# 局所レーザ溶接による金属ナノワイヤー極細配線の実現と 皮膚貼付け型フレキシブル回路への適用

大阪電気通信大学 工学部 電気電子工学科  
教授 富岡 明宏

(2019年度 一般研究開発助成 AF-2019205-B2)

キーワード：局所光溶接，金属ナノワイヤー，フレキシブル回路

## 1. 研究の目的と背景

金属ナノワイヤー<sup>1,2)</sup>の研究はナノテクノロジーとともに急速に進展してきたが、現状では最大でも長さ 0.3mm にしかならず、配線材料として実用的な長さを確保するためには、溶接などの手法でつなぎ合わせる必要があり(図1)、ここに微視的物体のレーザ加工・処理技術の新たな展開が切望されている。

金属ナノワイヤーの交差・近接部分には表面プラズモンの電界増強効果が期待でき、レーザ波長を表面プラズモン共鳴に一致させれば、通常よりもはるかに高強度のレーザ加工・処理が実現できる。しかもこの手法では、必要とされる交差・近接部分のみをピンポイントで加熱し<sup>3)</sup>、局所光溶接を施すことが可能となる(図1)。

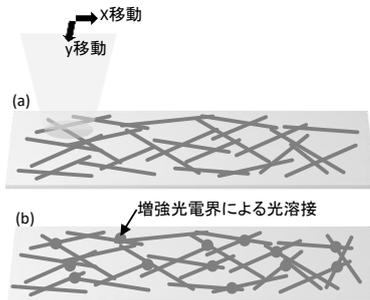


図1 局所光溶接による金属ナノワイヤーの相互接合。  
(a) 照射中、(b) 照射後。本数を減らし、まばらに表示。

このようにして作製された局所光溶接金属ナノワイヤーの応用先として有望なのが、皮膚貼付け型センサ回路<sup>4)</sup>である。痛みを伴わずに心拍数や血中酸素濃度を計測できる非侵襲型皮膚貼付け型センサ回路が実用化すれば、壮年者の健康意識の高まりによる健康維持のための身体運動が、ややもすれば過度に陥り却って健康を害することのないよう、運動負荷が適度かどうかをリアルタイムに自分で把握することが可能となる。また介護が必要な高齢者の身体状態・健康状態も、高齢者に負担をかけることなくモニタリング可能になる。センサ回路への今後の要望として、(1)運動しても壊れない柔軟回路、(2)重量を軽くするため電源電池を廃止し、代わりにワイヤレス給電<sup>5,6)</sup>を利用する、の2点が挙げられる。

本研究で探求する局所光溶接した金属ナノワイヤーは柔軟回路に必要な極細配線として機能する。同時に、極細

の金属ナノワイヤーを束ねた配線材料は、1本の太い金属線よりも表面積が格段に大きく(図2)、従って理想的な高周波用配線材料となり、数十cm以上の長い距離をワイヤレス給電できるマイクロ波周波数帯の受電アンテナとして格好の材料となる可能性が高い。スマホ等のWi-Fiに使われているマイクロ波は指向性が高く、電波の拡散が少ないため、長い距離にわたって電力を有効に運ぶのに適しており、現在主流のMHz帯の「置くだけ充電」に代わる次世代技術として注目されている<sup>7)</sup>。



図2 屈曲状態の金属ナノワイヤー・バンドル。多数のナノワイヤーから成る断面も表示。

本論文では、ラボ用マイクロ波オープン<sup>8,9)</sup>を使った均一加熱法により、長さ・太さのそろった極細金属ナノワイヤーを作製、これを塗布した配線に局所光溶接を行い、長さ0.1mmに満たないナノワイヤーどうしを10cm以上の距離にわたって電氣的に接合する。その導電性評価とともに、曲げ加工時の電氣的な屈曲耐性を評価する。最後にマイクロ波周波数帯でのワイヤレス給電の実用性を評価するため、この金属ナノワイヤーをアンテナ型に塗布し、RFID用送信機から送った電波をこの金属ナノワイヤー・アンテナで受信して、受信感度の高さを市販の受電アンテナと比較試験を行う。

## 2. 実験方法

### 2.1 ラボ用マイクロ波オープンを使った金属ナノワイヤーの作製

本研究で導入したラボ用マイクロ波オープンを使うと、丸底フラスコに入れた反応溶液全体がマイクロ波を吸収し、内部から均一に加熱されるので、全体に反応条件が揃い、長さ・太さのそろった極細金属ナノワイヤーが作製できると期待できる。通例使用されるオイルバス加熱<sup>10, 11)</sup>とはこの点が大きく異なる(図3)。本研究で探求するマイクロ波周波数での高い導電性には、表皮効果の影響を受けない、極細で長さもそろったナノワイヤーが適している

と期待される。1GHz程度のマイクロ波の波長は溶液中でも数cmであり、これよりはるかに短い長さ0.1mm以下の金属ナノワイヤー両端では、マイクロ波電磁波による電界はほとんど同位相であり、金属ナノワイヤーは放電を起こさないと考えられる(長さ数cm以上の磁性金属線を入れると、バチバチと放電して溶けてしまうが)。高い導電性を要求されるので、本研究では金属中で最も導電性の高い銀を使って、銀ナノワイヤーを作製する。

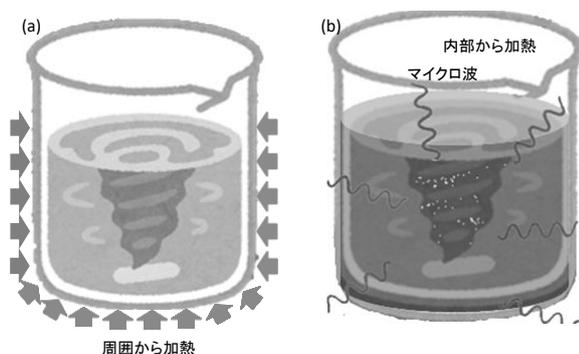


図3 (a)オイルバス中で周囲から加熱する方法と(b)マイクロ波により溶液内部から均一に加熱する方法の違い。

## 2・2 局所光溶接の概要

局所光溶接の概念図を図1に示した。最大でも長さわずか0.1mmの金属ナノワイヤーを、各1か所ずつ局所溶接して相互に接合、バンドル化することをめざす(図2)。この場合、どのナノワイヤーも両端が固定されている訳ではないので、互いに滑り合い、位置ずれが可能となる。従って、バンドル全体を曲げたときに互いにナノワイヤー位置がずれて、曲げの内側・外側の曲率半径の違いを吸収して破断しなくなり、屈曲耐性を示すと期待できる。

## 3. 実験結果

### 3・1 ラボ用マイクロ波オープンを使った銀ナノワイヤーの作製

まず高温溶液処理によって銀ナノワイヤーを作製する際、従来法のオイルバス加熱<sup>10, 11)</sup>とマイクロ波オープンで反応液を均一加熱した場合の銀ナノワイヤー試料を電子顕微鏡で比較した(図4)。マイクロ波オープンで加熱した方は、優位に細く、長さも長くなっている。また、銀ナノ粒子の生成など副反応も大きく抑制され、銀ナノワイヤーが選択的に成長していることがわかる。マイクロ波オープンの利用について多数の報告<sup>8, 9)</sup>が出されているが、温度を高くして反応時間を短くできる利点を活用する例が多い。これに反してOstwald Ripening機構<sup>12-14)</sup>により銀ナノワイヤーの伸長が最も促進されるのは175℃付近のみであり、本研究では反応溶液の精密な温度管理が必要である。また本研究の2段階溶液処理では、まず140℃で金ナノ粒子を生成させた後、成長方向を1次元方向に制御

する触媒PVP高分子<sup>12-14)</sup>と硝酸銀を外部から注入してから温度を175℃に上げ、銀ナノワイヤーの生成を開始する。このため、他のマイクロ波処理の報告例とは違って密閉容器の利用はできず、開放系システムを採用し、シリコンチューブを使って予備加熱した硝酸銀と触媒PVP高分子を外部から丸底フラスコ内に注入する装置を構成した。還元剤のエチレングリコールは吸湿性が高く、フラスコ内に湿度が入り込まないように、常にアルゴンガスを吹き込んだ。また、銀ナノワイヤーの生成に伴って溶液粘度が上昇するので、圧縮空気で攪拌するマグネチックスターラーの回転速度も途中で上昇させる必要があり、透明で常に外部から反応溶液の攪拌状態をモニターする必要がある。これらの点を達成できるよう、カスタム仕様のマイクロ波オープンシステムを構築した。

オイルバスで加熱した場合、容器の周囲からのみ加熱され溶液の温度が場所によって不均一になるため、1次元銀ナノワイヤーに成長しなかった銀ナノ粒子が多く観察され、銀ナノワイヤーの長さも不均等だった(図4(a))。マイクロ波オープンで加熱した場合は、溶液の内部から一斉に加熱されるため、全溶液の温度が均一に上昇し、銀ナノ粒子の生成が極めて少なく、銀ナノワイヤーの長さも揃って、長さ2μm以下の銀ナノワイヤーは観察されなかった(図4(b))。銀ナノワイヤーを長くして、少ない本数でも巨視的な導電性経路を高い確率で形成するには、銀ナノワイヤー作製時の温度管理が重要だと判った。

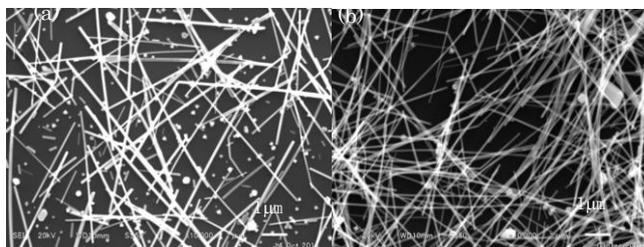


図4 (a) オイルバス加熱, (b) マイクロ波オープン加熱で作製した銀ナノワイヤー スケールバーは1μm.

### 3・2 銀ナノワイヤー塗布配線の電気特性

塗布した銀ナノワイヤーの導電性を評価するため、プラスチックシート上に長さ2cmの直線パターンを塗布した。1回の塗布で長さ1cm当たり銀ナノワイヤー分散液の使用量は0.4μlであった。作製後10倍に濃縮した銀ナノワイヤー分散液を用意し、1~5往復塗布した直線パターンを3試料ずつ作製し(表1の縦3行に相当)、各試料3か所、合計9か所の導電性を比較した(表1)。塗布回数を重ねる毎に劇的に抵抗値が低下し導電性が向上している。4往復、5往復塗布では、塗布された銀ナノワイヤーの「隙間」を、後から塗り重ねた銀ナノワイヤーが埋め、連続的な導電性経路が形成されるので、劇的に導電性が向上すると考えられる。同時に、試料による抵抗値のばらつきも塗り重ねるに従って大きく抑制され、揃ってくるのが分かる。往

表1 直線塗布 10 倍濃度銀ナノワイヤーの DC 抵抗。塗布回数依存性とアニーリング・紫外光照射の効果 (空白は高抵抗のため測定不能。)

塗布回数	抵抗値(Ω)											
	アニーリング前			アニーリング後			光照射(10分)			光照射(10+10分)		
	A-B	B-C	A-C	A-B	B-C	A-C	A-B	B-C	A-C	A-B	B-C	A-C
1往復		120M		85M	910		19k	200M	200M	7.5k	33k	36.2k
								189.1			769	
	270M	130M	270M	3.4M	8.7k	3.4M	4.6k	4.1k	8.5k	3.7k	3.8k	7.6k
2往復	3.2M	3.5k	3.1M	370	110	342	162.9	93.5	256.3	158.3	91.7	250
	219	1.0k	1.3k	50.6	130.3	181.5	46.5	93.7	163.1	46	114.3	159.7
	38M	50M	74M	906	3.2k	3.9k	1.2k	1.6k	2.7k	1.1k	1.4k	2.5k
3往復	131	1.48k	1.26k	38.1	107.4	145.6	52.3	173	225.2	51	169.4	220.3
	167.3	216.4	353.5	51.1	66.4	116.8		63			61.8	
	277.7	170.7	413	75.7	62.1	137.5		60.6			60.9	
4往復	32.2	38.9	120.4	31.7	22.8	64.8	40.6	19.5	64.5	40.8	14.1	63.4
	24.4	66.9	110.9	19.2	36.5	55.6	13.9	35.1	43.1	13.3	32.5	54.6
	35.1	155.1	189.7	18	110.3	127.6	10.7	44.8	56.4	10.5	43.1	
5往復	21.9	36.4	43.4	11.5	9.33	22.3	6.4	5.4	11.5	6.2	5.1	11.2
	52.6	33	85	14.9	16.6	31.9	10.3	11.7	21.8	9.9	11.7	22
	21.3	22.7	38.9	19	13.2	33.5	12.7	9.6	21.6	12.6	9.1	22

復塗布回数を増やすことによって劇的に導電性が向上するが4往復以降では導電性向上が飽和してきているので、5往復塗布で十分と判断できる。

試料ごとに塗布の不均一性が見られるが、30分間アニーリングにより導電性の不均一性はかなり解消される。さらに、10分間紫外光照射すると試料間の導電性ばらつきが解消される。これは、銀ナノワイヤー交差部では銀ナノワイヤーが近接し、隙間があってもそこに発生する紫外エバネッセント場の電界増強により熱的に銀ナノワイヤーどうしが「光溶接」される効果が発揮されたと考えられる。こうして本研究の主目的である「光溶接」の実現が確認できた。

当初は、レーザを用いて紫外エバネッセント場を発生させる予定だったが、ビーム径1mmのレーザ光を直径数cmに広げる光学系が完成できなかった。これはコロナ蔓延の影響で、大学内共同利用施設である3D先端加工センターの工作機械利用が長期間事実上許可されなくなったためである。そこで代替措置として、光学顕微鏡の70W Xeランプ(紫外光成分が多い)を取り外し、銀ナノワイヤーへの紫外光照射に使用し、実験を行った次第である。上記に記したように、このXeランプでも銀ナノワイヤーの「光溶接」が実現できたので、研究目的は達成されたと考えている。

次に、銀ナノワイヤー配線を塗布したプラスチック・シートを90°に曲げた状態、および平らに戻した状態での導電性を比較し、銀ナノワイヤー配線の屈曲耐性を検証した結果を表2に示す。表の下半分、印刷塗布用に開発されたPET(ポリエステル)シートに塗布した場合を見てみよう。領域1では、最初の導電性100%(相対値)が屈曲後平らに戻しても79%に低下したと言う事は差し引き21%のナノワイヤーが折れてしまい、79%だけが最終的に交差部で電氣的接触を維持していると解釈できよう。この

意味では79%と途中の70%の差、9%は曲げている最中は交差が外れて70%に低下するが折れているわけではなく、平らに戻すと交差が回復する可逆的な接触になっていると解釈できるだろう。このようにして、屈曲によって非可逆的に折れてしまう銀ナノワイヤー、常に導通している交差部、一時的にはずれるが導電性が回復する可逆的な導通の3種類に分類できる。測定した他の2領域では、屈曲により交差が外れる割合が高く、はらつきが観測された。

表2の上半分、ポリイミドシートの場合は、屈曲中も元に戻した後も常に導通を維持している交差部が82%、97%、98%とポリエステルシートの場合よりも優位に多い。

表2 銀ナノワイヤー配線を90°屈曲時の導電性変化  
ポリイミドシート上

電導性(相対値)	屈曲前 [%]	90°屈曲中 [%]	平に戻すと [%]	常に導通 [%]	可逆的に導通 [%]	非可逆的に断裂 [%]
領域1	100	82	77	82	-5	23
領域2	100	97	99	97	2	1
領域3	100	98	99	98	1	1
ポリエステルシート上						
領域1	100	70	79	70	9	21
領域2	100	36	72	36	36	28
領域3	100	29	37	29	8	63

この結果は以下のように解釈できるだろう。つまり、印刷塗布用に開発されたポリエステルシートは、銀ナノワイ

ヤーが強く吸着するようデザインされている。従って、曲げると却って銀ナノワイヤーが折れやすい。他方、疎水性のポリイミドシートの場合には、屈曲時に一時的にシートから銀ナノワイヤーがはがれ、銀ナノワイヤーどうしの交叉がはずれて電導性がやや低下するが、銀ナノワイヤーは折れていないので、平らに戻ると交叉が復活して、電導性が回復する、可逆的な電導性を示すのだろう。機械分野では塑性変形・弾性変形という概念はポピュラーだが、破壊的でなく、「回復力をもつ電気材料」というのは電気分野では新しい概念ではなかろうか。この試験に基づき、吸着力が弱めのプラスチック・シートを基板に使うことにより、電氣的な屈曲耐性が実現すると期待できる。

### 3・3 3D加工機を使った精密印刷技術による銀ナノワイヤー・シートアンテナの作製<sup>15,16)</sup>

市販のシートアンテナの形を模して、正確に銀ナノワイヤー分散液を塗布できるよう、3D加工機の改造を行った(図5)。エンドミルを固定する部分に金属ノズルを固定し、シリンジポンプからテフロンチューブ経由で一定流量で送り、プラスチック・シート上にシートアンテナ形状に従って銀ナノワイヤー分散液を塗布した。

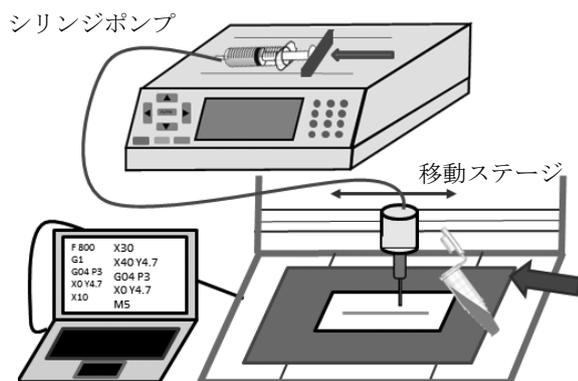


図5 3D加工機を改造した銀ナノワイヤー精密塗布装置

### 3・4 銀ナノワイヤー・シートアンテナを使ったワイヤレス給電の実現可能性<sup>15,16)</sup>

銀ナノワイヤーの電導性が向上したので、次段階の研究課題に挑戦した。具体的には、プラスチック・シートに塗布して作成した銀ナノワイヤー・シートアンテナがスマホのWi-Fiと同程度のマイクロ波周波数帯域でアンテナとして機能するかどうかを研究した(図6A)。このアンテナは、ワイヤレス給電の受電アンテナをめざしたもので、皮膚に貼り付けて心拍数・血中酸素濃度を計測するセンサデバイスから電源電池を排し、軽量かつ屈曲耐性のあるシートアンテナに置き換えることを念頭に置いている。市販のRFIDタグの形状を模して、3D加工機を使った精密印刷技術によって屈曲性のあるプラスチック・シートに印刷塗布した複数の銀ナノワイヤー・シートアンテナの受信性能は、市販のRFIDタグの3倍から同程度の感度を有し(図6C)、その実用性・有用性が証明された。図6Dは

銀ナノワイヤー・シートアンテナが受信した920MHz搬送波(図6B)の変調信号であり、これはRFID送信機からRFIDタグへ送られているRFID番号の問合せコマンドに対応すると考えられる。この変調信号が受信できるなら、RFID用ICチップを銀ナノワイヤー・シートアンテナに追加するだけで、ICチップの機能としてワイヤレス給電の実現や、送信機とのデータのやり取りができると考えてよさそう。

図6Aでは、まだ計測器との接続にSMAコネクタを使用しているため、アンテナとコネクタのはんだ付け部分に亀裂が生じやすく、この部分の屈曲耐性に問題がある。だが直流抵抗については、この銀ナノワイヤー・シートアンテナ自体は半径1mmの曲げにも耐えられる屈曲耐性を示していることを確認しており、大きな可能性がある。

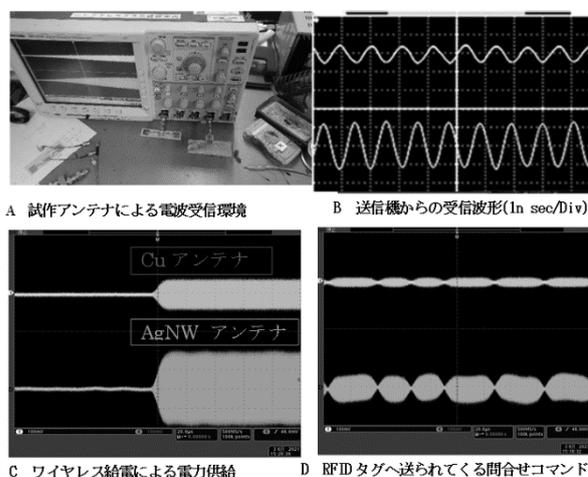


図6 銀ナノワイヤーを塗布して作ったRFID用受信アンテナの受信性能試験

今後、本研究で開発した光溶接技術を活用して、高く、安定した電導性を示す銀ナノワイヤー堆積配線をマイクロ波通信に活用して行きたい。5Gから6Gへと、ワイヤレス無線技術への期待は高まっており、小電力デバイス用途でも小型シートアンテナを印刷技術で製造することは価値があろう。

## 4. 結論

本研究で導入したラボ用マイクロ波オープンは大きな効果があり、作製された銀ナノワイヤーは、従来法と比較して太さ・長さともそろい、スマートフォンのWi-Fiで使用される3GHz程度のマイクロ波周波数まで高い導電性を示した。マイクロ波周波数での長距離ワイヤレス給電応用をめざして、3D加工機を使って塗布・制作した銀ナノワイヤー・シートアンテナは市販品の銅箔受電アンテナよりも高い受信性能を示し、銀ナノワイヤー・シートアンテナがワイヤレス給電素子としての実用性をもつことが実証された。マイクロ波周波数での高い導電性には、(1)

比較的低濃度の銀ナノワイヤー分散液を高速塗布することにより凝集体の生成を抑制すること、(2) 塗布後、本研究で開発した「局所光溶接」により、ミクロな銀ナノワイヤー交叉点でのみエバネッセント場増強される光電界による熱的な「溶接」が交叉点での接触電気抵抗を大幅に下げること、の両者が有効であることが証明された。これら2点の機械加工的な着想をナノテクノロジーに導入したことが、本研究に成果をもたらしたといえよう。

### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団 2019 年度一般研究開発助成 (AF-2019205-B2) の支援を受けて実施した。ここに謝意を表します。また、アンテナ特性の測定技術については大阪電気通信大学工学部電気電子工学科 海老原聡教授の助言を得、自作シートアンテナへの SMA コネクタ接続などについては、同大学実験サポート課の穴瀬敏幸さん、井口直哉さんにお世話になりました。

### 参考文献

- 1) Q. Li (Ed.): "Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications", (2015), Springer, Heidelberg.
- 2) N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittan, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, and P. Yang: "Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications", (2014), Adv. Mater. 26, 2137-2184.
- 3) E.C. Garnett, W. Cai, J.J. Cha, F. Mahmood, S.T. Connor, M.G. Christoforo, Y. Cui, M.D. McGehee and M.L. Brongersma: "Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions", (2012), Nat. Mater. 11 No.3 241-249.
- 4) I. F. Akyildiz, M. C. Vuran: "Wireless Sensor Networks", (2010), John Wiley & Sons Ltd.
- 5) トランジスタ技術 SPECIAL 編集部編: ワイヤレス給電の技術と実際, (2012), グリーン・エレクトロニクス No.6.
- 6) M. Song, P. Belov and P. Kapitanova: "Wireless power transfer inspired by the modern trends in electromagnetics", (2017), Appl. Phys. Rev. 4, 021102, 1-20.
- 7) S. Hekal, A. Allam, A.B. Abdel-Rahman, R.K. Pokharel: "Compact Size Wireless Power Transfer Using Defected Ground Structures", (2019), Springer.
- 8) E. Guenin: "Microwave Engineering of Nanomaterials From Mesoscale to Nanoscale", (2016), Jenny Stanford Publishing.
- 9) H. M. Kingston: "Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice", (1989), Anal. Chem., 61, 4, 309A.
- 10) A. Tomioka, A. Masuda, S. Fushii, Y. Matsuba, and Y. Haru: "Role of polyvinylpyrrolidone bound on silver nanowire surface: Balancing among electrical conductance, sulfuration resistance, and flexibility", (2017), Phys. Status Solidi B, 254, 1600717, 1-5.
- 11) A. Tomioka, K. Ozasa, M. Hirayama, H. Tsukamoto, A. Masuda, Sh. Maeda and M. Kawabata: "Lowered Melting Point of Polyvinyl Pyrrolidone Bound 1D Silver Nanowires", (2014), Proc. 9th IEEE Int. Conf. Nano / Micro Eng. Mol. Sys., 660-663.
- 12) Z. L. Wang: "Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies", (2000), J. Phys. Chem. B 104, 1153-1175.
- 13) Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia: "Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence", (2003), Nano Lett. 3, 955-960.
- 14) B. J. Wiley, Y. Chen, J. M. McLellan, Y. Xiong, Z. Y. Li, D. Ginger, and Y. Xia: "Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice", (2007), Nano Lett. 7, 1032-1036.
- 15) T. Okada, K. Shinbo and A. Tomioka (Short Oral and Poster): "Silver Nanowire Patterning on Flexible Sheets for Wireless Power Transfer Antenna as a Replacement for Rigid Batteries", (2020), the 11th Int. Symp. Organic Molecular Electronics, Toyota, Aug 6 - 8.
- 16) T. Okada and A. Tomioka (Short Oral and Poster): "Silver Nanowire Patterning on Flexible Sheets for Wireless Power Transfer Antenna as a Replacement for Rigid Batteries", (2021), 2021 KJF Int. Conf. on Organic Materials for Electronics and Photonics, Online, Aug 29 - 31.