

紫外レーザ集光パターンニングによる 金属メッシュフレキシブル透明電極の開発

静岡大学 電子工学研究所

教授 小野 篤史

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021217-B3)

キーワード：透明電極，光還元，金属

1. 研究の目的と背景

スマートフォンやタブレット端末の急速な普及と、それに伴うディスプレイの大型化および高精細化により、低シート抵抗値・高透過率・フレキシブル性を有する高性能な透明導電性膜の開発が喫緊の課題となっている。従来、主に使用されてきた酸化インジウムスズ(ITO)膜は抵抗率が約 $1.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 、可視光透過率がおおよそ 80% であり、導電性や透過率に優れる一方で、高価な希少金属であるインジウムを原料とし、さらに脆性を有する無機結晶材料であるため、フレキシブル化に対応できないという根本的な制約を抱えている。

このような背景の下、ITO に代替し得る導電性膜として金属メッシュ透明電極が注目されてきた。特に、銀などの高導電率材料を微細な格子状に構成することにより、低シート抵抗と高い可視光透過率を両立することが可能であり、フレキシブル基板への展開も視野に入る。しかしながら、従来のマスクリソグラフィやインクジェット法に基づく作製手法では、金属細線の線幅はおおむね $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度に限られ、光学的視認性の点からも限界がある。さらなる高精細化には、線幅 $1 \mu\text{m}$ 以下のサブミクロン加工技術が求められる。

1987 年、ピッツバーグ大学の Ahern 氏らは、硝酸銀水溶液を光還元剤とし、レーザー照射により溶液中に銀粒子が生成することを実証した。これが光還元反応を利用した金属パターンニング技術の端緒となった¹⁾。その後 2002 年には、チャルマース工科大学の Bjerneld 氏らが、硝酸銀とクエン酸ナトリウムを混合した溶液に波長 514.5 nm の CW レーザーを集光照射することにより、約 $1.3 \mu\text{m}$ の銀粒子を選択的に析出させることに成功した²⁾。

2005 年、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(PVP)、エタノールの混合溶液を光還元剤として用い、フィルム化後にフェムト秒パルスレーザーを照射することにより銀細線を作製する技術を確立した³⁾。PVP は還元剤として電子供与に関与すると同時に、生成された銀粒子の表面に吸着し、粒子成長を抑制するキャッピング剤として機能した。この研究は、固体中での選択的な金属成長の先駆的な試みとして位置づけられる。

2008 年には、横浜国立大学の丸尾氏らが同様の光還元剤を用いてフェムト秒パルスレーザーを集光照射し、銀細

線の作製に成功した。作製された銀細線の線幅は $1.2 \mu\text{m}$ 程度であり、さらにレーザーパワーや走査速度の最適化によりサブミクロンスケールまで微細化されることを示した⁴⁾。また、光還元剤中の硝酸銀濃度を調整することにより、得られる銀細線の抵抗率が大きく変化することを示し、濃度 7.3 wt% の条件下で作製された銀細線は、 $3.48 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ という低抵抗率を達成した。

2016 年には中国科学院大学の Zhao 氏らが、硝酸銀とアンモニア、N-デカノイルサルコシンを混合した光還元剤を用いてガラス基板上にメタルメッシュ構造をパターンニングした⁵⁾。フェムト秒パルスレーザーを用いた本手法では、線幅 $0.5 \mu\text{m}$ 、厚さ 200 nm という超微細な銀細線を形成し、さらにシート抵抗値 $47 \Omega/\text{sq}$ 、透過率 93% という優れた透明電極性能を達成している。

これら一連の先行研究は、光還元反応を利用することによるマスクレスかつ選択的な金属パターンニングの特徴を示している。特にサブミクロン領域での超微細配線技術において極めて有効である。

申請者の研究グループは、2018 年度の研究助成により、波長 405 nm の青色半導体レーザーを用いた光還元反応に基づくサブミクロン金属パターンニング技術を確立した。銀イオンを含有する透明ポリイミド前駆体薄膜にレーザー光を集光照射することにより、基材表面上にボトムアップ的に銀ナノ構造を選択的に析出させ、マスクレスかつ高精細な金属メッシュを形成することに成功している。この成果により、線幅 $1 \mu\text{m}$ 未満、透過率 90% 以上、シート抵抗値 $21.4 \Omega/\text{sq}$ の性能指標が実証され、ITO に匹敵する、あるいはそれを凌駕する性能が達成された。

2021 年度の研究では、この基盤技術をさらに発展させ、生産性の観点からレーザー描画速度の高速化、描画面積の大幅増大、および多点同時描画による並列処理の導入を目的とする(図 1)。具体的には、光吸収効率の高い波長 375 nm の紫外レーザーの適用により高速化を図った。さらに、回折光学素子(DOE)を用いた集光点の多点化を検討した。これらの検討により、フレキシブルデバイスへの応用に適した実用的透明電極の作製技術を確立し、少量多品種製造が求められる次世代ディスプレイ産業に資する製造プロセスの実装を目指す。

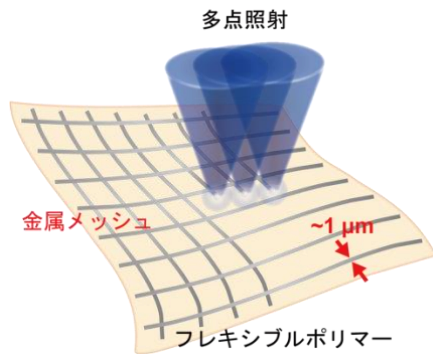


図1 レーザー光還元法による金属メッシュ透明電極作製基盤技術

2. 実験方法

2・1 実験装置の概要

本研究では、生産性の向上を目的として、光還元反応による金属メッシュ透明電極のパターニングプロセスの高速化、大面積化、および多点描画化に関する実験系を構築し、それぞれ評価した。光源には波長 375 nm の紫外半導体レーザーを採用し、従来使用していた 405 nm レーザーとの比較を通じて材料吸収感度および銀イオン還元性への影響を調べた。レーザー照射光学系は、対物レンズを用いた倒立顕微鏡構成とし、裏面照射にて基板を介してポリイミド前駆体膜中の銀イオンを選択的に還元した。レーザー走査には高精度リニアステージを採用し、描画速度として従来の 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ を上回る 1 mm/sec を目標に条件を検討した。多点同時照射に向けては、6 スポット分岐が可能な回折光学素子を設計、導入し、リレー光学系と組み合わせた多点集光系を構築した。

2・2 評価方法

得られた金属細線の構造評価には光学顕微鏡、SEM、AFM を用いて線長、線幅、厚さを計測した。また、導電特性評価のため、作製した銀細線両端に電極パッドを形成し、4 端子法により電流電圧特性を測定した。得られた計測結果をもとに、各レーザー照射条件に対する抵抗率依存性を調べた。さらに、透明電極としての実用性評価として、金属メッシュ構造の光透過率スペクトルを紫外可視分光光度計により測定し、メッシュ間隔や線幅の異なる構造体に対して透過率とシート抵抗値の関係を明らかにした。

3. 実験成果

波長 375 nm のレーザーを用いてレーザー照射パワー 5.0 mW、走査速度 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の条件にて銀細線を作製した。図 2 は、作製した銀細線の電流電圧特性を示す。抵抗値 1.0 k Ω を示し、導電性が得られることを実証した。しかし、従来の波長 405 nm のレーザーを用いての銀細線では 10 Ω 前後の値が得られていることから、波長 375 nm では予想に反して高抵抗を示す結果となった。また、当初目的としていた走査速度 1 mm/sec にて作製した銀細線については

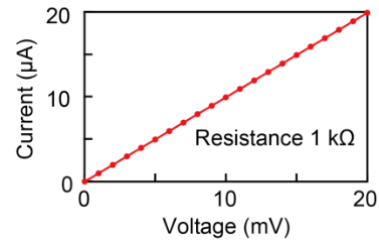


図2 波長 375 nm の紫外レーザーを用いて作製された銀細線の電流電圧特性

導電性が得られなかった。これらの結果から、高速描画における十分な導電性を得るためには、単なる光吸収効率だけでなく、銀の析出性が極めて重要であることが明らかとなった。

本実験結果を受けて、以後は波長 405 nm での実験を主とし、銀析出性を向上するための材料面での工夫をもとに高速化を検討した。具体的には、ポリマーの粘性、銀イオン含有濃度、プリバーク温度等、様々な観点から材料について検討し、本手法による金属析出性および導電性について評価した。

詳細な検討の結果、レーザーパワー 1.0 ~ 6.0 mW、走査速度 1 ~ 1,000 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の範囲にて、線幅 1 μm 前後の銀細線が作製されることを実証した (図 3)。レーザーパワーの増大に伴いサブミクロン線幅から約 2.5 μm 線幅まで増大することを示した。また、走査速度の高速化に伴い、線幅はゆるやかに減少した。これらは、銀の析出量が単位面積、単位照射時間に依存することを示唆している。

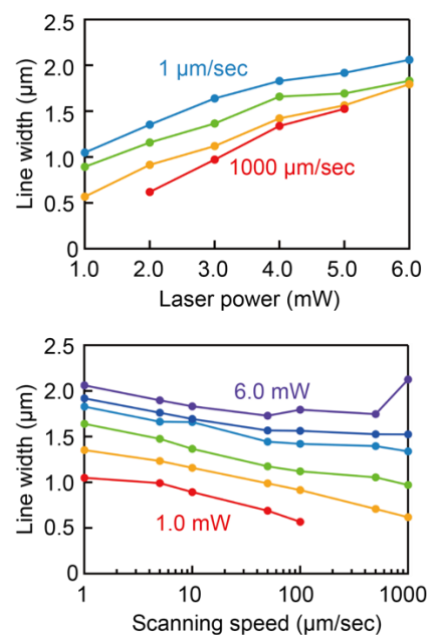


図3 波長 405 nm の青色レーザーを用いて作製された銀細線の線幅依存性

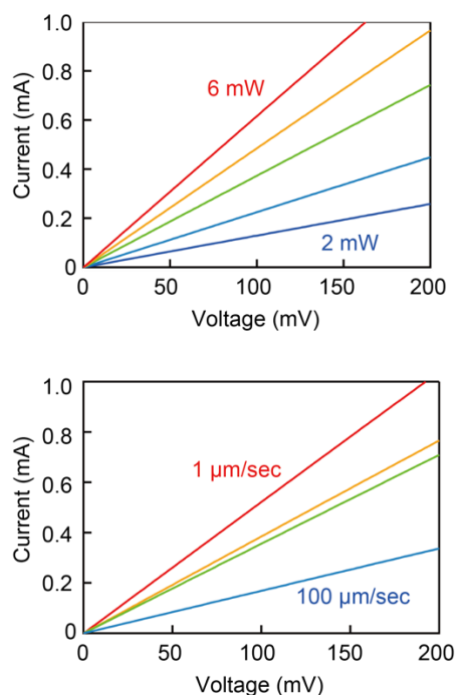


図4 波長 405 nm の青色レーザーを用いて作製された銀細線の電流電圧特性

図4はレーザーパワーおよび描画速度に対する銀細線の電流電圧特性を示す。レーザーパワーが高いほど、また描画速度が低いほど導電性は向上した。電流電圧特性から得られた抵抗値と、描画銀細線の線幅、長さ、厚さから抵抗率を算出した結果を図5に示す。描画速度 $5\ \mu\text{m}/\text{sec}$ 、レーザーパワー $5\ \text{mW}$ のとき、温度 200°C 、3時間のアニーリングにより最小抵抗率 $1.3 \times 10^{-7}\ \Omega\cdot\text{m}$ を達成した。アニーリングによって抵抗率が低くなり、描画速度 $1\ \text{mm}/\text{sec}$ においても導電性が得られることを実証した。抵抗率は $1.4 \times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{m}$ であった。これらの結果より、レーザー光還元によって析出した銀粒子に対して、周囲を被覆するように残存していたポリマーが昇華し、銀粒子同士の結合を高めたことが推察される。

生産性向上に向けて、多点同時照射光学系を構築した。対物レンズの視野およびメッシュ間隔を考慮して、1列方

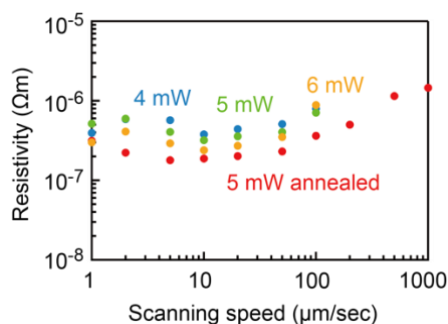


図5 レーザー走査速度、照射パワーに対する抵抗率依存性

向に6点のスポットが形成されるDOEを導入した。本光学系により従来の単一スポット描画に対して描画時間を1/6まで短縮するプロセス基盤を整備した。今後の検討課題として、各描画スポットにおける銀細線の抵抗率、一様性、ならびに形成構造の再現性について詳細な評価を行う。これにより、多点描画技術の信頼性と安定性の検証を通じて、量産対応可能なマスクレスパターニング技術の実用化を見据えた指針を確立する。

4. 結論

本研究では、レーザー光還元反応によるマスクレス金属パターニング技術を基盤として、フレキシブル透明導電性膜の高性能化および作製プロセスの高効率化に向けた取り組みを進めた。波長 $375\ \text{nm}$ の紫外半導体レーザーの適用については、想定に反して導電性の低下が確認され、材料の光吸収特性のみならず、銀析出性および粒子連結性が導電性に強く影響することが明らかとなった。この知見に基づき、従来の波長 $405\ \text{nm}$ 青色半導体レーザーを用いた条件下での描画および材料条件の最適化を進めた結果、描画後の熱アニール処理によって描画速度 $1\ \text{mm}/\text{sec}$ においても導電性のある銀細線が作製されることを実証し、 $1.4 \times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{m}$ の抵抗率を達成した。最小抵抗率はレーザーパワー $5\ \text{mW}$ 、描画速度 $5\ \mu\text{m}/\text{sec}$ において $1.3 \times 10^{-7}\ \Omega\cdot\text{m}$ であった。今後、さらなる低抵抗率化と高速化に向けて、材料面においても研究開発を進める。

また、DOEを組み込んだ多点描画用光学系を新たに構築し、1列6点のレーザースポットを形成することに成功した。これにより、従来の単一描画プロセスに対して描画時間を最大1/6に短縮可能な生産性指向の描画基盤を整備した。今後は、各スポットで作製される銀細線の抵抗率、導電安定性、構造一律性を詳細に評価し、多点同時描画法における描画再現性と信頼性の確立を目指す。

本研究推進により、光還元反応によるレーザー描画技術のサブミクロン微細加工性および実用性がさらに明確となった。特に、少量多品種生産やフレキシブルデバイス向け高性能透明電極の実現に向けた応用可能性が拡がりつつあり、今後の産業実装に資する有望なプロセス技術としての位置づけが強化された。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成 (AF-2021217-B3)、科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP 産学共同 (本格型)) の支援を受けて遂行されたものである。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) A. M. Ahern and R. L. Garrell, "In situ photoreduced silver nitrate as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy", *Anal. Chem.* **59**, 23, 2813 (1987).

- 2) E. J. Bjerneld, K. V. G. K. Murty, J. Prikulis, and M. Kall, "Laser-induced growth of Ag nanoparticles from aqueous solutions," *Chem. Phys. Chem.* **3**, 1, 116 (2002).
- 3) T. Baldacchini, A.-C. Pons, J. Pons, C. N. LaFratta, and J. T. Fourkas, "Multiphoton laser direct writing of two-dimensional silver structures," *Opt. Express* **13**, 4, 1275 (2005).
- 4) S. Maruo and T. Saeki, "Multiphoton laser direct writing of two-dimensional silver structures," *Opt. Express* **16**, 2, 1174 (2008).
- 5) Y.-Y. Zhao, M.-L. Zheng, X.-Z. Dong, F. Jin, J. Liu, X.-L. Ren, X.-M. Duan, and Z.-S. Zhao, "Tailored silver grid as transparent electrodes directly written by femtosecond laser," *Appl. Phys. Lett.* **108**, 221104 (2016).