

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360354

研究課題名（和文） 金属ナノ粒子のレーザー励起による高速加熱の物理過程解明と
微細配線レーザー直接描画研究課題名（英文） Study of physical process during rapid heating of metal nanoparticle
and the laser direct writing of micro-wiring

研究代表者

渡辺 明 (WATANABE AKIRA)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40182901

研究成果の概要（和文）：金属ナノ粒子へのレーザー光照射による局所的な高速加熱過程とそれを用いた金属微細配線のレーザー直接描画についての研究を行った。金属ナノ粒子にレーザー光が照射された場合には、金属ナノ粒子のプラズモン吸収によってレーザー光が高効率で吸収され、光エネルギーが熱エネルギーに高速に変換される現象が起こった。この現象を用いることによって、Cu ナノ粒子を用いた Cu 微細パターン形成における酸化反応の抑制や、Au ナノ粒子を用いた Cu 基板への Au 被覆薄膜形成における Cu 原子拡散の低減を行うことができた。

研究成果の概要（英文）：The physical process during the local rapid heating of metal nanoparticle by laser irradiation and the laser direct writing of micro-wiring were studied. By laser irradiation to a metal nanoparticle, the laser energy is effectively absorbed by plasmon band of the metal nanoparticle and immediately converted to thermal energy. The inhibition of oxidation during Cu micro-patterning using Cu nanoparticle and the reduction of Cu diffusion into Au coating film prepared by sintering of Au nanoparticle film on Cu substrate were developed by applying the laser irradiation to metal nanoparticles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	6,000,000	1,800,000	7,800,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ナノプロセス、レーザー微細配線描画

1. 研究開始当初の背景

これまで光学顕微鏡下での薄膜微小領域への CW（連続波）レーザー光照射による物質変換およびレーザー光スキャンによる微細パターン直接描画についての研究を行ってきており、その研究過程で、金属のナノ粒子を含む系において、プラズモン共鳴帯をレーザー励起した場合、非常に効果的なレーザ

ー誘起熱分解反応が起こること観測している。この現象を用いることによって通常の電気炉等を用いたマクロな加熱反応では行えない物質変換プロセスが可能であることが期待された。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子のプラズモン吸

収帯のレーザー光励起によるナノ粒子近傍の局所的な高速加熱現象の物理過程を明らかにすることを目的として、レーザー光照射による金属ナノ粒子の金属連続相化過程に関して、レーザー光照射条件や、金属ナノ粒子の構造の影響等を明らかにするための検討を行った。さらに、この現象を用いることによって、金属微細配線のレーザー直接描画法の開拓、さらに3次元的な金属微細パターンのレーザー直接描画の可能性を探った。

3. 研究の方法

レーザー直接描画のためのレーザー光照射装置としては、光の走査方法に関して、コンピュータ制御 XYZ 自動ステージによって基板を移動し集光点を走査する方式(図1)と、ガルバノミラー(サーボモーターで制御できるミラー)を用いることによってレーザー光自体を走査する方式(図2)とを用いた。前者は、広い面積の配線パターンを描画するのに適しており、後者は高速での描画が可能でありレーザー光走査速度依存性を際に有効な装置となる。

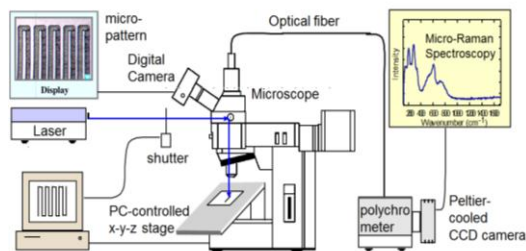


図1 PC制御xyzステージを用いたレーザー描画装置.



図2 ガルバノミラーを用いた高速レーザー描画装置.

レーザー光源として、CW レーザーとしては、457 および 532 nm の発振波長の DPSS (Diode-pumped solid state) レーザー (CNI 社), Ar イオンレーザー (MELLES GRIO 社, 488, 514.5 nm) を用いた. パルスレーザーとしては、フェムト秒パルスレーザー (SP, 800nm, 80MHz, パルス幅 100 fs) を用いた。

金属ナノ粒子としては、金、銀、および銅のナノ粒子がトルエン中に分散したインク (ULVAC, Au1T, Ag1T, および Cu1T) を用い、これらをスピンコートによって基板上に製膜した金属ナノ粒子分散薄膜をレーザー光照射用試料とした。レーザー照射後の金属ナノ粒子の構造変化の解析は、レーザー共焦点顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、顕微ラマンスペクトル (レーザー光源: 532 nm DPSS レーザー, 検出器: 電子冷却型 CCD) によって行った。

4. 研究成果

金属ナノ粒子にレーザー光が照射された場合には、金属ナノ粒子のプラズモン吸収によってレーザー光が高効率で吸収され、金属ナノ粒子に閉じ込められた光エネルギーが高速・高効率で熱エネルギーに変換される現象が起こる。その過程を模式的に図3に示したが、この場合金属ナノ粒子はナノサイズのヒーターとして働くことになる。

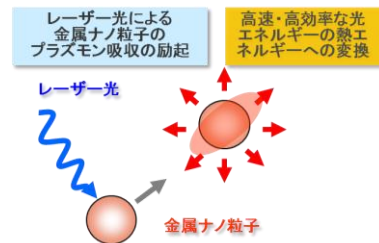


図3 レーザー照射された金属ナノ粒子におけるナノヒーター効果.

Cu ナノ粒子インクを用いたプリンタブルプロセスは、新規な Cu 配線形成技術として期待されるものであるが、Cu ナノ粒子においては表面の酸化反応による導電性の低下が問題となっていた。そこで、Cu ナノ粒子に対して、レーザー光照射による高速加熱現象を適用し、高品質な Cu 微細配線を得ることを目的とした研究を行った。Cu ナノ粒子のレーザーシタリング (焼成) のイメージを図4に示した。

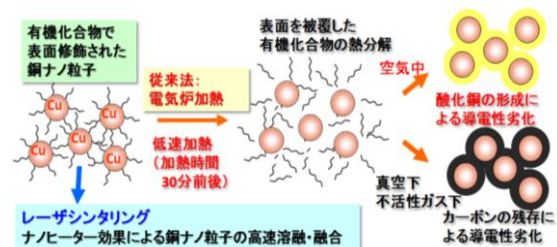


図4 電気炉加熱による Cu ナノ粒子のシタリングとレーザー光照射による高速加熱現象を用いたレーザーシタリングの比較.

CW レーザー (Ar レーザー) を用いたレーザーシンタリングにおいては、レーザー走査速度の影響が顕著に観測された。低走査速度 (100 $\mu\text{m/s}$) で形成された Cu 微細パターンの光学顕微鏡写真と顕微ラマンスペクトルを図 5 に示した。

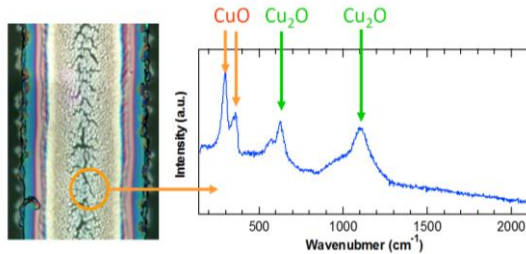


図 5 CW レーザー直接描画で形成した Cu 微細パターンの光学顕微鏡写真と顕微ラマンスペクトル。レーザー走査速度：100 $\mu\text{m/s}$ 。

顕微ラマンスペクトルにおいては、酸化銅および亜酸化銅のラマンバンドが観測されたが、これはレーザー照射によって Cu ナノ粒子の熔融・連続相化と Cu ナノ粒子の表面酸化が競争的に起こるためであると考えられる。このような Cu ナノ粒子の表面酸化は、CW レーザー光を用いたシンタリングにおいては走査速度の増加と共に減少することが、顕微ラマンスペクトルの観測から示された。また、このような Cu ナノ粒子の表面酸化の抑制においてはパルスレーザーの適用が有効であった。図 6 にはフェムト秒パルスレーザー (800nm, 80MHz, パルス幅 100 fs) を用いたレーザー直接描画により形成した Cu 微細パターンの電子顕微鏡写真を示した。酸化銅の形成のない均一な Cu 微細パターンの形成が観測された。これは Cu ナノ粒子の熔融と連続相形成が 100 fs の短パルス照射時間内に進行し、Cu ナノ粒子の表面酸化の影響を受けずらいためであると考えられる。

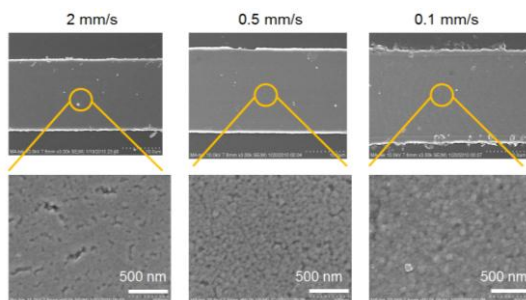


図 6 フェムト秒パルスレーザー直接描画で形成した Cu 微細パターンの走査型電子顕微鏡写真。

フェムト秒レーザーを用いた金属ナノ粒子のレーザーシンタリングにおいては、金属ナノ粒子の熔融と冷却が急速に起こるため、CW

レーザー照射の場合とは異なるモルフォロジーの 3 次元形状の微細パターンの形成が観測された。図 7 には Cu ナノ粒子分散膜にフェムト秒レーザーを照射して形成した微細パターンの走査型電子顕微鏡写真を示した。レーザー照射中心部には、ナノポーラス構造の 3 次元状の Cu 微細パターンが形成されているが、これは 100 fs の短パルスレーザー照射時間内に、Cu ナノ粒子の熔融と Cu ナノ粒子を表面修飾していた有機基の分解により生じたガス状物質の飛散と冷却による Cu ポーラス構造の形成が高速に起こるためであると考えられる。

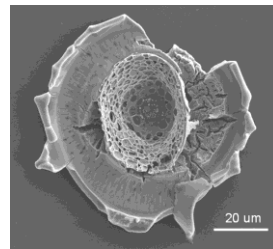


図 7 フェムト秒パルスレーザー照射で形成した Cu 微細パターンの走査型電子顕微鏡写真。

近年、金属ナノ粒子のインクを用いたインクジェットプリント法による金属微細パターンの形成プロセスが盛んに研究されているが、そのプロセスの適用分野の一つとして、金ナノ粒子インクによる金属基板の金被覆プロセスが考えられている。これは、銅基板の金による被覆を局所的な金ナノ粒子インクの塗布と金属化によって行い、従来のメッキプロセスに代わる省資源化プロセスの実現を目的するものである。しかし、インクジェットプリント法のプロセスにおいては、少なくとも 250°C 以上のシンタリング温度と数十分以上の加熱時間が必要となっている。また、その焼成においては Cu 基板から Au 層への Cu 原子の拡散が顕著に起こってしまうことが問題となっている。そこで、Au ナノ粒子へのレーザー照射による高速加熱過程の適用を試みた。

Cu の拡散を調べるために、SIMS (二次イオン質量分析法) による表面から深さ方向へ元素組成の分析を、通常の電気炉熱処理基板およびレーザーシンタリング基板に対して行った。レーザーシンタリングは、CW レーザー光を電磁シャッターでパルス化し断続的に照射することによって行い、パルス幅や照射回数の影響を検討した。図 8 には、電気炉焼成およびレーザーシンタリング試料の SIMS による深さ方向の元素組成のプロファイルを示した。電気炉焼成では、スパッタ時間が 0 の Au 被覆膜表面付近でさえ高い Cu 元素組成が観測された。これは焼成時間内に Cu 基

板から Au 層への Cu 原子拡散が顕著に起こることを示すものである。これに対して、レーザーシンタリングにおいては、Au 被覆膜表面から Cu 基板までの深さ方向の領域において Cu はほとんど観測されなかった。この結果は、金属ナノ粒子のレーザー励起による高速加熱は、Cu 原子の Au 層への拡散を抑えるのに非常に有効な手法であることを示すものである。

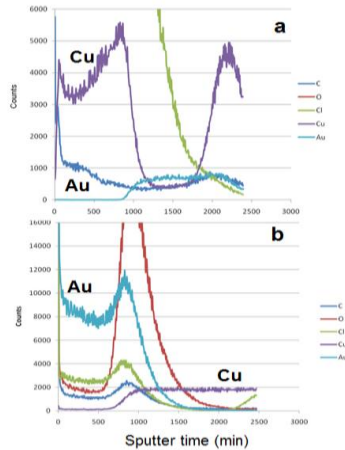


図8 Auナノ粒子塗布Cu基板の電気炉加熱(a)およびレーザーシンタリング(b)により形成したAu被覆膜のSIMS。(a)250°C, 1h, 空気下, (b)CWレーザー(532nm, 1W, 電磁シャッターで0.125secのパルスとして5回照射, 空気下)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計12件)

- ① A. Watanabe, E. Ohta and A. Shimofuku, Micropatterning of Functional Film by Liquid Phase Laser Direct Patterning Method, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 24, 511-512 (2011) 査読有
- ② A. Watanabe, Formation of Si and Ge films and micropatterns by wet process using laser direct writing method, *Proc. of SPIE* Vol. 7921, 792105, 1-8 (2011) 査読有
- ③ 渡辺明, レーザー直接描画法を用いたウェットプロセスによる機能膜微細パターン形成 (Micropatterning of functional films by wet process using laser direct writing method) 第17回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, 17, 287-292 (2011) 査読有
- ④ M. Aminuzzaman, A. Watanabe, and T. Miyashita, Direct writing of conductive silver micropatterns on flexible

polyimide film by laser-induced pyrolysis of silver nanoparticle-dispersed film, *J. Nanopart. Res.*, 12, 931-938 (2010) 査読有

⑤ M. C. Yang, A. Watanabe, C. W. Cheng, C. Y. Lin, W. C. Shen, Cu, Micropatterns Fabricated by Femtosecond Laser Direct Writing Using Cu Nanoparticle Ink, Proceedings of LPM2010 - the 11th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, *Proc. of LPM2010*, 10-50, 1-4 (2010) 査読無

⑥ Akira Watanabe, M. C. Yang, C. W. Cheng, C. Y. Lin, and W. C. Shen, Fabrication of Micropatterns by Laser Direct Writing Using Nanomaterials, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 23(3) 379-380 (2010) 査読有

⑦ M. Aminuzzaman, A. Watanabe, and T. Miyashita, Laser Direct writing of Silver Microwiring on a Double-Decker-Shaped Polysilsesquioxane Film using Silver Nanoparticle Ink, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1116, 1116-I03-03 (2009) 査読有

⑧ A. Watanabe, M. Aminuzzaman, and T. Miyashita, Submicron writing by laser irradiation on metal nano-particle dispersed films toward flexible electronics, *Proc. SPIE*, 7202, 720206 (2009) 査読有

⑨ M. Aminuzzaman, A. Watanabe, and T. Miyashita, Fabrication of conductive silver micropatterns on an organic-inorganic hybrid film by laser direct writing, *Thin Solid Films*, 517, 5935 - 5939 (2009) 査読有

[学会発表] (計12件)

- ① A. Watanabe, E. Ohta, A. Shimofuku, Micropatterning of Functional Film by Liquid Phase Laser Direct Patterning Method, 28th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Japan, Chiba, (2011. 6. 21-2011. 6. 24)
- ② Akira Watanabe, Wet process of Si lm by laser direct writing method, *LPM2011, The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, Japan, Takamatsu, (2011. 6. 7-2011. 6. 10)
- ③ 渡辺明, レーザー直接描画法を用いたウェットプロセスによる機能膜微細パターン形成, Mate 2011 エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム, パシフィコ横浜, 招待講演 (2011. 2. 3)
- ④ Akira Watanabe, Formation of Si and Ge films and micropatterns by wet process using laser direct writing method, *SPIE Photonics West 2011*, United States, San

Francisco (2011.1.22-2011.1.27)

⑤ 渡辺 明, レーザー直接描画技術を用いた液相法による機能膜形成, 多元技術融合光プロセス研究会, 日本, 仙台, 招待講演 (2010.11.26).

⑥ 渡辺 明, 金属およびゲルマニウムナノインクを用いた微細パターンのレーザー直接描画, レーザー学会学術講演会第30回年次大会, 大阪, 招待講演 (2010.2.4)

⑦ 渡辺 明, 藤井 亮介, 宮下 徳治, 金属および半導体インクを用いたレーザー直接描画法による微細パターン形成, 第58回高分子討論会, 熊本, (2009.9.16)

⑧ Akira Watanabe, Mohammad Aminuzzaman, Tokuji Miyashita, Fabrication of Conductive Micropatterns on Flexible Polymer Films by Laser Direct Writing Technique Using Metal Nanoparticle Ink The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing, LAMP2009, 神戸, (2009.7.2)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 明 (WATANABE AKIRA)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40182901

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：