様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２６ 年　 ６ 月 １５ 日現在

機関番号：２４５０６
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2011～2013
課題番号：２３５６０８７５

研究課題名（和文）シリコン上の無電解めっきに用いる新規活性化前処理の機能性発現機構解明と応用展開

研究課題名（英文）New Surface-Activation Process for Electroless Deposition of Adhesive Metal Films on Silicon

研究代表者
八重　真治（YAE, Shinji）

兵庫県立大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：００２３９７１６

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円、（間接経費）　　990,000円

研究成果の概要（和文）：難めっき材であるシリコン上に直接に高密着な無電解めっき膜を形成する方法を開発した。その特徴は、無電解置換析出させた金ナノ粒子を触媒とすることである。無電解めっき膜の密着性がナノ粒子形成条件に依存すること、密着性は長期にわたって安定であること、シリコン－金界面に合金相が形成されること、めっき膜の剥離によって金ナノ粒子が破断していることを見いだした。さらに、フォトレジストを用いてウェーハ全面にマイクロメートルオーダーの配線パターンを形成することに成功し、実用に耐えるコンタクト抵抗であることを明らかにすることができた。共同研究者らによって実用化の検討が進められている。

研究成果の概要（英文）：Gold nanoparticles on silicon work not only as catalysts to initiate autocatalytic electroless metal deposition but also as binding points between the deposited metal film and the silicon surface. Gold nanoparticles can directly produce adhesive metal films on flat silicon surfaces without any treatments. Crosssectional transmission electron microscopic observation reveals that gold nanoparticles form an alloy with silicon at the room temperature. This alloy improves the adhesion of metal film on silicon. A sharp and clear metal pattern in tens-micron-scale was formed on the silicon surface by using a photoresist pattern and the present plating method. The contact resistivity between the electrolessly deposited metal film and silicon was as low as that for the conventional metallization methods.

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：めっきプロセス　密着性　触媒活性　ナノ粒子　配線　金-シリコン合金　拡散　無電解めっき

１．研究開始当初の背景

シリコンは、ULSI やパワーデバイスなどの電子デバイス、太陽電池などのエネルギー変換デバイス、さらには微細加工技術による MEMS など広範に利用されている。その中でシリコン上への金属膜形成は、これまで主にスパッタや真空蒸着などの物理的な手法であったものが、ULSI において高導電性配線材料として銅が用いられるようになり、電解めっき（電析）や無電解めっきといった電気化学的な手法（湿式めっき）も用いられるようになっている。シリコン上に形成される金属膜は、ULSI などの nm から、パワーデバイスや MEMS などのμm, mm、さらに太陽電池などの dm まで、そのスケールは幅広く８桁にもおよぶ。ただし、ULSI など微細銅配線では、バリア層が形成されており、シリコン上に直接に銅がめっきされているわけではない。また、シリコンはいわゆる難めっき材の１つで、物理成膜、湿式成膜を問わず、密着性確保のためにクロムやチタンなどの中間層を形成した後に目的とする金属の成膜が行われる場合も多い。

パワーデバイスや太陽電池では、素子の信頼性・安定性の確保と低コスト化を図るために、高密着な金属薄膜をシリコン上に形成する新技術が求められている。ここでは、微細寸法制御よりも、高温かつ高電流密度下での使用や長期使用に耐え得る高信頼性とウェーハ全面大面積の配線形成とともに、汎用大量生産品製造に欠かせない低いコストが強く求められており、現状は、これらの両立に悩まされている。

これに対して、研究代表者らは、これまでにない高密着な金属薄膜をシリコン上に形成できる新規活性化処理法を開発した。この方法は、①無電解置換析出による金属ナノ粒子形成、②金属微粒子援用エッチングによる触媒性ナノ孔の形成、③無電解自己触媒めっきによる金属膜形成の３段階からなり、このうち①と②が独自の新規活性化処理である。本方法は、熱処理などを必要としない単純な水溶液に浸すだけの簡単なもので、高密着性金属薄膜をシリコンウェーハ全面に均一に成膜することができる。この中で、さらに、金ナノ粒子を触媒に用いた場合にのみ、②触媒性ナノ孔形成工程を省略しても高密着性金属薄膜を形成できることを見いだした。しかし、その機能性発現機構は全く不明であり、その解明が更なる高機能化や、膜厚やパターニングなどの応用展開への鍵となっている。

２．研究の目的

本研究では、まず、金ナノ粒子が特異的に高密着性を発現する機構を解明する。その後、めっき膜厚やパターンめっきなど本方法の適応範囲を拡大するとともに、金に代わる低コスト触媒材料を探索する。さらに、金とシリコンが共晶合金を形成することに注目して金ナノ粒子を利用したウェーハボンディングを試みるなど、新たな応用展開を目指す。

(1) 研究の前半では、金ナノ粒子による密着性発現の機構解明に主眼をおく。先述のいずれの展開も、これを解明しなければ実現できないので、めっき膜／金ナノ粒子／シリコンの三者の界面でどのような現象が起こっているのかを解析する。次いで、その現象を元に、密着性発現の要因を明らかにし、その制御法を確立する。

(2) 研究期間の後半は、前半の成果に基づき、以下の展開を目指す。①数μm を超える厚い膜でも高密着性を発揮できる条件を検討する。②金に代わる低コスト材料を探索する。金ナノ粒子を用いても、その使用量はごく僅かであり、現行の他の活性化処理法よりも高コストになるとは考えられないが、さらに積極的に低コスト化に寄与できる材料を見いだす。③シャープなパターンを簡便な方法で形成する。パターニングは、裸のシリコンが露出した部分にのみ金ナノ粒子が形成される、本方法の特長の１つである。

(3) 応用展開の候補として、金ナノ粒子を利用したウェーハボンディングを検討する。

３．研究の方法

(1) 条件制御による機能性発現機構解析

本研究の方法は、シリコンウェーハを 0.001 mol dm^{-3} の金イオン（テトラクロロ金(III)酸などの錯イオン）と 0.15 mol dm^{-3} の HF との混合水溶液に数秒から数十秒間浸した後に、一般的な無電解自己触媒めっき液に浸して、シリコン上に高密着な金属薄膜を得るものである。この高密着性という機能の発現機構を解明するために、用いる金属塩の種類や濃度、浸漬時間といった条件を変化させてめっきの始動性や密着性との関係を調べた。密着性測定は、自作の密着性試験器を用い、JIS H8504 に準拠したテープ試験により行った。

(2) めっき膜／金ナノ粒子／シリコン三相界面の解析

密着性に関わる界面の特性を明らかにするために、金ナノ粒子を修飾したシリコンおよび、さらに無電解めっき膜を形成した試料の微細構造を観察するとともに、その組成および状態を分析した。特に構造観察では、試料断面の透過電子顕微鏡および走査電子顕微鏡観察と、原子間力顕微鏡による表面観察を行った。組成および状態分析では、X 線光電子分光、走査オージェ電子分光、グロー放電発光分光分析により、表面および深さ方向の組成と化学状態を分析した。SEM 観察などについて兵庫県立工業技術センターおよび兵庫県立大学大学院物質理学研究科八尾浩史准教授の協力を得た。

(3) めっき膜厚の増大、パターンめっきなどの適応範囲拡大
① 数μm を超える厚い膜でも高密着性を発揮できる条件を検討した。当初計画に予定していた熱処理の検討も行ったが、室温放置によるエージングの効果が重要であることを見いだし、めっきのタイミングと合わせて詳しく検討した。関連して、先には開発した方法である、金属援用エッチングにより浅いシリコンナノ孔を形成してめっきにより金属充填するナノアンカー形成についても検討した。
② レジストやマスクによりパターンを形成し、金ナノ粒子を析出させることで、めっき膜のパターニングを試みた。

(4) 実用化を目指した大型化と試作
当初計画では低コスト触媒の探索とウェーハボンディングについて検討する予定であったが、産業界からの要請により、実用化を目指した企業との共同研究を展開した。日本オイコス(株)、(株)ムラタ、アスカコーポレーション(株)から客員研究員、共同研究などを受け入れ、①4 インチから 8 インチの大型シリコンウェーハへのめっき、②太陽電池用電極パターン形成を試みた。実用化への課題抽出と解決策の検討を行った。試作にあたっては、日本ファインテック(株)、豊田工業大学、(財) 北九州産業学術推進機構などの協力を得た。

(5) コンタクト対抗測定
シリコン上に形成しためっき膜を電極として利用するためには、電極の抵抗とともに電極－シリコン間のコンタクト抵抗が重要となる。(4)の実用化を目指した検討の進展に伴い、その評価を試みた。先の研究協力体制の下で、めっき膜パターンを形成し、TLM 法(Transfer length method)にてコンタクト抵抗率を測定した。

４．研究成果
(1) 機能性発現機構
① 金属塩の濃度、浸漬時間などの作成条件を変化させてめっきの始動性や密着性との関係を検討し、これらによって密着性が変化することを明らかにした。金濃度や金析出時間との関係では、シリコン上の金の大きさや分布に最適値が存在し、過少でも過多でも密着性が低下する興味深い結果が得られた。また、めっき膜形成後の室温放置により密着性が向上するエージング効果を見いだした。7 日間程度で密着性が最高に達し、その後は一定となること、得られた密着性は長期にわたり安定で２００℃程度の熱処理によっても変化しないことを明らかにした。
② 微細構造解析と化学分析により、図①に示すようにシリコン－金界面に合金相が形成されて密着性が発現していることを明らかにした。さらに、シリコン－金界面とともに金－めっき膜界面を解析し、空気中で金上に形成することが知られているシリコン酸化物層が金－めっき膜界面には存在しないこと、めっき膜の剥離によって金ナノ粒子が破断していることを明らかにした。

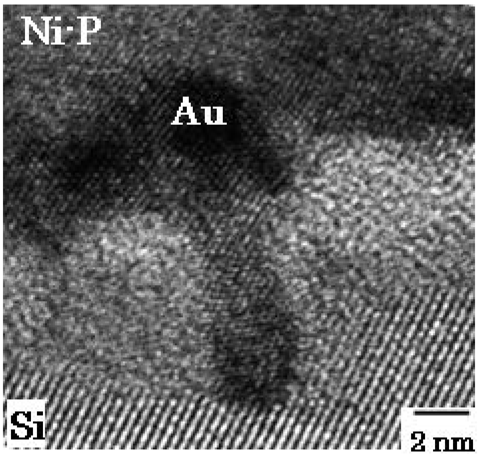

図１．無電解 Ni-P めっき膜／金ナノ粒子／単結晶シリコン基板界面付近の断面透過電子顕微鏡像

(2) パターニング
フォトレジストによるパターニングに成功した。シリコン上にフォトレジストによるパターニングを行い、図２に示したように数十マイクロメートルレベルのめっき膜パターン形成に成功した。４インチウェーハ全面にマイクロメートルオーダーの配線パターンを１回のめっき処理で形成することに成功した。生産性の高いパターニング実現の可能性を示すことができた。

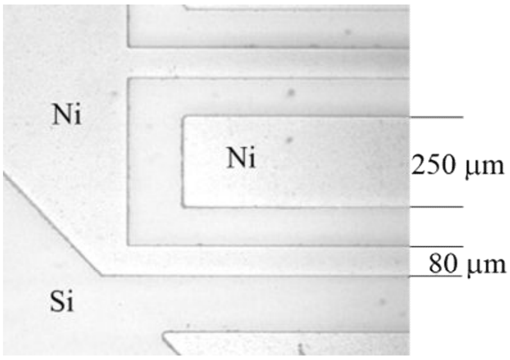

図２．Ni めっきパターン

(3) 実用化検討
本研究で得られている厚さ１ μm 程度の薄膜でも活用できるデバイスの具体的な提案が共同研究先よりなされたこと、および先述のように大型ウェーハへのめっきが可能であることが示されたことから、実用化に向けた量産の検討を行った。数十リットルの大型処理槽を用いて、カセットに入れた多数のシリコンウェーハに、金ナノ粒子形成、無電解ニッケル-リンめっきを行うことに成功した。

浴の安定性やめっき膜均一性に関する基本的なデータを得ることができた。
　実用化検討の進展に促されて、共同研究先と新たな特許を出願した。また、平成２３年以前に独立行政法人科学技術振興機構から出願いただいた特許の権利化に注力し、同機構の強力な協力により日米独中韓の各国で特許の審査請求を行い、審査への積極的な対応を行うことで、各国で各１件以上の特許を成立させることができた。残る特許についても審査結果への対応を進めている。

(4) コンタクト抵抗
　めっき膜が薄いことから金属膜のシート抵抗が影響して、一般的な手法ではコンタクト抵抗の測定が困難であることが明らかとなった。測定子電極の形状と材質の工夫、測定試料の電極パターンの工夫により、真のコンタクト抵抗評価が可能であることを示した。本法で作製しためっき膜のコンタクト抵抗は、他の手法と遜色のない低い値であることが示唆された。

　以上のように、本研究によって、金ナノ粒子を触媒とした シリコン上への無電解めっき膜形成について、密着性がナノ粒子形成条件に依存すること、得られた密着性は長期にわたって安定であること、シリコン－金界面に合金相が形成される一方でシリコン酸化物層は金－めっき膜界面に存在しないこと、めっき膜の剥離によって金ナノ粒子が破断していることを見いだし、金ナノ粒子によって特徴的に密着性が発現していることを明らかにした。さらに、フォトレジストを用いてウェーハ全面にマイクロメートルオーダーの配線パターンを形成することに成功し、実用に耐えるコンタクト抵抗であることを明らかにすることができた。本科学研究費助成事業の成果は、共同研究者らによって現在検討が進められている実用化の進展に大いに寄与するものと期待される。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計１４件）
①八重真治、ポーラスシリコンを用いる太陽電池、表面技術、査読有、65 巻、1 号、2014、pp. 12-17
https://www.jstage.jst.go.jp/browse/sfj/-char/ja/
②榎本将人、八重真治,、阪本 進、福室直樹、松田 均、前処理によりシリコン表面に形成された金属ナノロッドの長さと無電解めっき膜の密着性、表面技術、査読有、64 巻、12 号、2013、pp. 682-684
https://www.jstage.jst.go.jp/browse/sfj/-char/ja/
③S. Yae、M. Enomoto、H. Atsushiba、A. Hasegawa、C. Okayama、N. Fukumuro,、S. Sakamoto 、 H. Matsuda 、 Electroless Metallization of Silicon Using Metal Nanoparticles as Catalysts and Binding-Points、ECS Transactions、査読有、53 巻、9 号、2013、pp. 99-103
DOI：10.1149/05306.0099ecst
④T. Ego 、 T. Hagihara, Y. Morii, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda 、 AFM Analysis for Initial Stage of Electroless Displacement Deposition of Silver on Silicon Surface 、 ECS Transactions、査読有、50 巻、52 号、2013、pp. 143-153
DOI：10.1149/05052.0143ecst
⑤藤原良太、萩原泰三、松田貴士、江籠卓馬、福室直樹、八重真治、松田 均、アルゴンプラズマエッチングがシリコンへの金属微粒子無電解置換析出に及ぼす影響、表面技術、査読有、63 巻、9 号、2012、pp. 581-584
DOI：10.4139/sfj.63.581
⑥S. Yae、K. Sakabe、N. Fukumuro、S. Sakamoto、H. Matsuda、Surface-Activation Process for Electroless Deposition of Adhesive Metal (Ni-B, Cu) Films on Si Substrates Using Catalytic Nanoanchors、J. Electrochem. Soc.、査読有、158 巻、9 号、2011、pp. D573-577
DOI：10.1149/1.3610221
⑦S. Yae、K. Sakabe、T. Hirano、N. Fukumuro、H. Matsuda 、 Catalytic nanopores for electroless deposition of adhesive metal films on silicon: Applications to various silicon、Phys. Stat. Sol. (c)、査読有、8 巻、6 号、2011、pp. 1769-1773
DOI：10.1002/pssc.201000207

〔学会発表〕（計４３件）
①折田由紀子、厚芝博之、榎本将人、阪本 進、高上豪倫、福室直樹、八重真治、松田 均、金属ナノ粒子を触媒としてシリコン上に形成した無電解めっき膜のコンタクト抵抗、表面技術協会 第１２９回講演大会、2014 年 03 月 14 日、東京理科大学 野田キャンパス（千葉県野田市山崎 2641）
②M. ENOMOTO、S. YAE、N. FUKUMURO、S. SAKAMOTO、H. MATSUDA、Structure Control of Catalytic Nanopores on Silicon for Electroless Formation of Adhesive Metal Film、POROUS SEMICONDUCTORS SCIENCE AND TECHNOLOGY-2014、2014 年 03 月 10 日、スペイン　アリカンテ-Benidorm
③S. Yae、Noble Metal Nanoparticles on Silicon for Nano/Micro Structure Formation、International Conference on Small Science (ICSS2013)（招待講演）、2013 年 12 月 17 日、米国ラスベガス
④S. Yae、S. Sakamoto、Y. Orita、K. Yamakawa、H. Atsushiba、M. Enomoto、N. Fukumuro、H. Matsuda、Antireflection and metal-electrode-production using catalytic nanoparticles for efficient silicon

solar cells、The 23rd Photovoltaic Science and Engineering Conference PVSEC-23、2013年10月30日、台北国際会議中心（中華民国台北市）

⑤厚芝博之、八重真治、折田由紀子、阪本 進、福室直樹、松田 均、Au ナノ粒子を触媒とした Si 上への無電解めっき膜形成〜基板とめっき膜界面の構造と密着性〜、2013年 電気化学秋季大会、2013年09月27日、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都目黒区大岡山2-12-1）

⑥八重真治、福室直樹、松田 均、金属援用エッチングによるシリコンの多孔質化－触媒ナノ粒子の 2 つの役割－、(一社）表面技術協会 第１２７回講演大会（招待講演)、2013年03月19日、日本工業大学 宮代キャンパス（南埼玉郡宮代町学園台4-1）

⑦厚芝博之，八重真治，福室直樹，阪本 進，松田 均、金ナノ粒子を触媒としてシリコン上に形成した無電解 Ni-P めっき膜の密着性、(一社）表面技術協会 第１２７回講演大会、2013年03月18日、日本工業大学 宮代キャンパス（南埼玉郡宮代町学園台4-1）

⑧長谷川 綾、八重真治、福室直樹、阪本 進、松田 均、Au ナノ粒子を触媒および接合点とする Si 上への無電解めっき、表面技術協会第125回講演大会、２０１２年3月１３日、東京都市大学（東京都世田谷区）

⑨S. Yae、A. Hasegawa、C. Okayama、S. Sakamoto、N. Fukumuro、H. Matsuda、Gold nanoparticles on silicon catalysts and binding-points for electroless metal film coating、International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring REMT2011、２０１１年9月１９日、京都大学（京都市）

⑩八重真治、無電解めっきと太陽電池、気鍍金研究会例会（招待講演)、２０１１年６月８日、大阪鍍金会館（大阪市）

〔図書〕（計１件）

S. Yae、S. Sakamoto、N. Fukumuro、H. Matsuda、Nova Science Publishers, Inc.、Metal Nanorods in Silicon: Electroless Preparation and Application for Adhesive Film Formation, in Advances in Nanotechnology. Volume 10、pp. 319-336 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況（計１件）

名称：太陽電池および太陽電池の製造方法
発明者：八重真治、阪本 進
権利者：兵庫県、日本オイコス株式会社
種類：特許
番号：特願2013-014847
出願年月日：2013年01月29日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等
http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc8/info.html
http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/info/staff/index.html

６．研究組織

(1)研究代表者

八重 真治 （YAE, Shinji）
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：００２３９７１６

(2)研究分担者

松田 均 （MATSUDA, Hitoshi）
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：６０１１８０１５

福室 直樹 （FUKUMURO, Naoki）
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：１０３４７５２８