

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550218

研究課題名(和文) 3次元LSI配線に向けた金属/ポリマー導電体におけるナノ粒子の役割

研究課題名(英文) Role of nano particles in conductive metal/polymer composite for interconnect of 3D-LSI

研究代表者

川喜多 仁 (KAWAKITA, Jin)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノエレクトロニクス材料ユニット・MANA研究者

研究者番号：50296745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は次世代3次元LSIにおける縦型・微細な導電配線に関連する。これまでに、光アシスト効果を用いて溶液中から新奇な金属/導電性ポリマー複合体を創出し、先行技術の10倍以上の速さで導電配線を形成できることを見出した。課題はさらなる低抵抗化のための材料原理の確立であり、本研究においては、金属の存在状態(含有率、サイズ、形状)と導電率との関係を解明した。この成果は、金属ナノ粒子を利用することで、金属/ポリマー複合体の導電性に関する新たな複合則を提案したという学術的特色をもち、現状数時間かかる導電配線の形成が数分まで短縮され、次世代3次元LSIの生産効率が大きく向上することに寄与する。

研究成果の概要(英文)：This study is related to the vertical and narrow interconnect technology of the advanced 3-dimensional LSI. We have found metal / conductive polymer composites synthesized in the solution using the photo assist effect and it might form the conductive interconnect ten times faster than the conventional techniques. A technological issue is to establish the material principles for further decrease in resistance of the composite and in this study, we clarified the relationship between the presence state of the metal (content, size, shape) of the composite and its electric conductivity. This research output has a scientific features that suggested a new composite rule for conducting metal and polymer by utilizing the metal nanoparticles, and contributes greatly to improvement in the productivity of the 3D-LSI by reducing time to form the interconnect from some hours as the current status to a few minutes.

研究分野：電気化学

キーワード：導電機能素子

1. 研究開始当初の背景

今後の世界規模での IT 機器の性能向上と消費電力の急増に対し、システム LSI の 3 次元化により高集積化と省電力化を図ることが究極的な解決策とされていた[1]。そのために、システム LSI の構成要素であるシリコンチップを積層し、チップ間を垂直に貫通する電極（シリコン貫通電極; TSV、図 1）により電気配線を行う技術が重要であった。TSV に関し

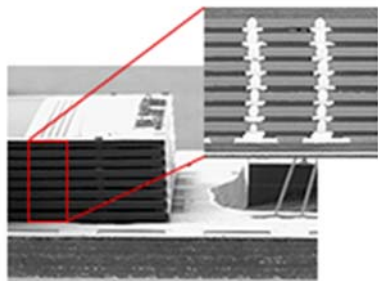


図 1 TSV の断面構造

ては、表 1 に示すような国内外の公的研究機関を筆頭に盛んに研究が進められていた。TSV の技術課題の一つは、コスト削減のため、アスペクト比の高い貫通孔（例えば、直径 5 μm 、深さ 50 μm ）に導電性の高い材料を短時間で充填することであった。

表 1 TSV に関する主な研究機関

アメリカ	ヨーロッパ	アジア	日本
SEMATECH	IMEC (ベルギー)	IME (シン)	ASET
GIT	CEA-Leti (フランス)	ガポール	東北大学
MIT	Fhg-IZM (ドイツ)	ITRI (台湾)	東京大学

導電材料を TSV に充填する技術に関する先行技術と本提案課題における技術の比較を表 2 に示す。

表 2 TSV への導電材料埋込技術の比較

材料	先行技術		本技術
	銅	タングステン	金属/導電性ポリマー複合体
形成プロセス	めっき	CVD	光アシスト効果による析出<独創性>
形成速度 (nm/s)	0.5~1	2~5	50<優位性>
特徴	・ 充填に 2 時間以上が必要 ・ 「す」ができるために歩留まりが低い	・ 真空装置 & 基板加熱が必要 ・ 充填に数時間以上が必要 ・ 脱脂物質 (シメタル)	・ <新規性・優位性> ・ TSV の貫通孔に原料を液体状態で注入し、導電複合体を超高速で析出させるため、充填時間を数分まで短縮できる ・ 常温常圧下でのウェットプロセスであり、材料に有機ポリマーを用いていることから、コストポテンシャルに優れる

本申請者は、光アシスト効果を用いて、溶液中から導電性ポリマー（硝酸をドーブしたポリピロール）と金属（銀）の微粒子からなる導電複合体を先行技術の 10 倍以上の形成速度で得られることを見出した（平成 23 年 10 月 3 日付け日経産業新聞等にて発表）。得られた複合体の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。ポリマーの表面に析出したナノサイズの金属粒子とマイクロサイズまで成長した金属粒子が観測できた。上記材料の導電率は $5.5 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、グラファイトよりも 10 倍以上高い値であり、導体の範囲にあった。

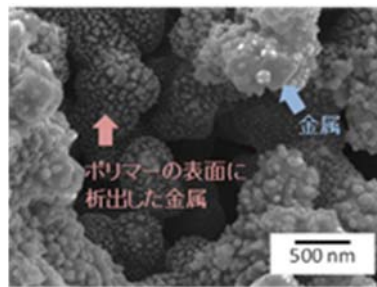


図 2 導電性ポリマー（ポリピロール）と金属（銀）からなる導電複合体

2. 研究の目的

本申請者が見出した金属/導電性ポリマー複合体をエレクトロニクス用途に用いる場合、導電率をさらに 1 桁以上向上させることが望ましかった。そのための課題はさらなる低抵抗化に向け、材料の構造（組成やモフォロジー）と電気物性に関する原理を確立することであった。そこで本研究においては、金属/導電性ポリマーにおける金属の存在状態（含有率、サイズ、形状）と導電率との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 研究の方法

(1) 金属/導電性ポリマーの作製

有機ポリマーを化学重合により得るための反応前駆体（有機モノマー）としてピロール、有機ポリマーに導電性を付与するためのドーピングアニオン (NO_3^- , BF_4^- , AgPF_6^-)、金属として析出させるカチオンとして銀イオン (Ag^+) を使用し、溶媒であるアセトニトリル等に溶解させた。基板にはガラスを用い、溶液に浸漬させた。反応系に対し、高圧水銀ランプを用いて光照射を行った。溶液より取り出し、乾燥させた。作製過程の模式図を図 3 に示す。



図 3 金属/導電性ポリマーの作製過程

また、金属/導電性ポリマーの形成機構の模式図を図 4 に示す。

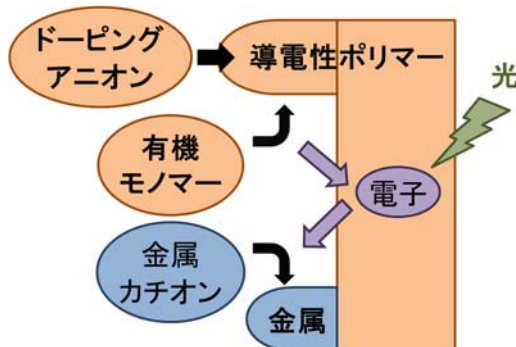


図 4 金属/導電性ポリマーの形成機構

- ①有機モノマー（ピロール）が重合し、ポリマー（ポリピロール）が生成する。
- ②ドーピングアニオンがポリマーに挿入されて、導電性ポリマー（ポリピロール）となる。
- ③上記の反応において放出される電子を金属カチオン（ Ag^+ ）が受取、金属となって析出する。

光照射を行うことにより、反応が活性化されるため、上記の一連の反応が加速されて進行する。

溶液中の有機モノマーと金属カチオンとの比を変えることで、形成する金属/導電性ポリマーにおける金属の存在状態（含有率、サイズ、形状）を変えた。

(2) 導電率の算出

金属/導電性ポリマーの導電率については、抵抗値と形状寸法より算出した。

金属/導電性ポリマーの抵抗については、4探針法により測定を行った。

形状寸法については、金属/導電性ポリマーが基板全面に形成することから、その面積については基板の面積を用いた。また、厚さ（高さ）については、断面観察等により決定した。

(3) 金属の存在状態（含有率、サイズ、形状）の評価

金属/導電性ポリマーにおける金属の含有率については、エネルギー分散型X線分光分析（EDS）等を用いることで元素分析を行い、決定した。

金属/導電性ポリマーにおける金属のサイズ・形状については、走査型電子顕微鏡（SEM）等を用いることで、観察を行い、決定した。

4. 研究成果

元素分析により決定した金属/導電性ポリマーの化学組成の一例を表3に示す。金属/導電性ポリマーにおける金属の含有率が多くなるに伴い、導電率が高くなる傾向が得られた。しかしながら、金属のサイズ・形状は同様であった。

表3 金属/導電性ポリマーの化学組成

Element	Composition
C	75.22
Ag	18.26
N	2.92
O	3.60

他方、ドーピングアニオンの種類と金属/導電性ポリマーの導電率の関係を図5に示す。導電率は、ドーパントの種類 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^-

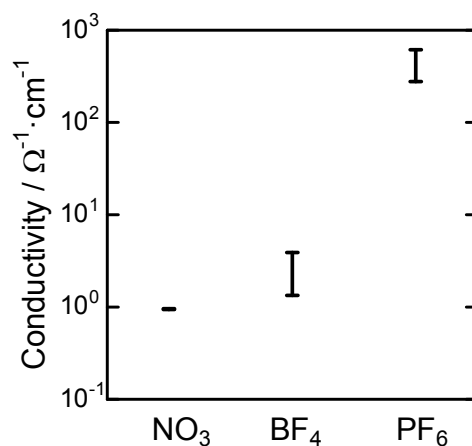


図5 銀/導電性ポリピロールにおけるドーピングアニオンの種類と導電率の関係

の順で高くなることが分かった。また、金属/導電性ポリマーの電子顕微鏡写真を図6に示す。金属/導電性ポリマーにおいて、ドーパントの種類 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- の順で銀のサ

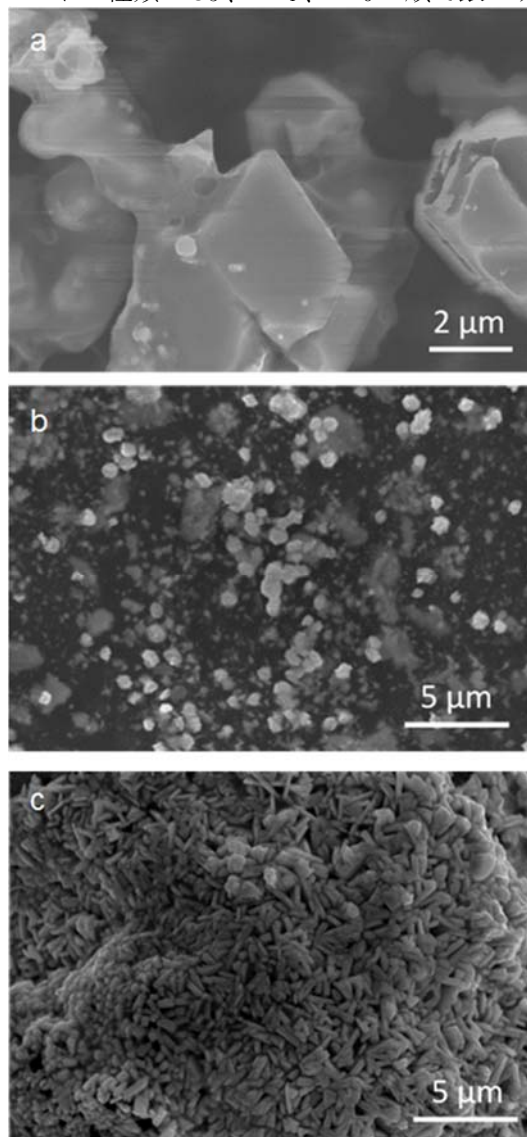


図6 銀/導電性ポリピロールの電子顕微鏡写真；ドーパントアニオン (a) NO_3^- 、(b) BF_4^- 、(c) PF_6^-

イズが小さくなるとともに、凝集し、均一に分布する傾向になることが分かった。これらの結果は、反応溶液中における金属カチオン（銀イオン；Ag⁺）に対する配位エネルギーが小さいアニオンを用いることで、金属イオンが電子を受け取り金属として析出する際の核生成反応に関する活性化エネルギーが小さくなり、結果として、微細な銀が多く析出することが可能になると考えられる。実際、銀に対する酸解離定数[2,3]を参考にすると、配位エネルギーは NO₃>BF₄⁻>PF₆⁻の順になると見積もられた。

なお、本研究課題においては、金属／導電性ポリマーを作製する際、反応系に照射する光だけでなく、印加する熱を独立に可変制御するシステムを作ることができた。これにより、生成する金属／導電性ポリマーにおける金属の存在状態（含有率、サイズ、形状）をより精密に制御することが可能となった。

さらに、サンプルの厚さを決定する際、簡便な段差計測を導入することで、導電率の算出に要する時間を短縮することができた。

以上より金属／導電性ポリマーにおける金属の存在状態（含有率、サイズ、形状）と導電率との関係を明らかにすることができた。

従来、絶縁性ポリマーに金属を混入することで、導電性を付与した複合体はすでに実用化されていた。他方、導電性ポリマーについては、金属微粒子を含有した複合体が報告されている[4]。しかしながら、いずれの複合体の導電率も 10² Ω⁻¹・cm⁻¹ オーダー以下であり、高導電性の金属／ポリマー複合体の導電率を決定する学理は依然として明らかにされていなかった。本研究課題は、特異な電導機能を有する金属ナノ粒子を利用し、金属／ポリマー複合体の導電性に関する複合則を新たに提案できたことは研究の学術的特色・独創的な点と言える。

本研究の成果により、現状では、数時間かかっている導電配線の形成を数分まで短縮することができるようになることが期待される。このことは、次世代3次元LSIの生産効率が大きく向上し、低コスト化に寄与する。また、得られる導電材料は金属微粒子と有機ポリマーから構成されることから、柔軟性に富んでいるため、フレキシブルデバイスやプリントドエレクトロニクスへの応用も期待される。

<引用文献>

- [1] 吉永ら、科学技術動向、2010年4月号、23頁。
- [2] M. B. Smith, Organic Chemistry: An Acid-Base Approach (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010) p. 426.
- [3] M. Klahn, A. Seduraman, and P. Wu, J. Phys. Chem. B 115, 8231 (2011).
- [4] 高橋ら、特開2010-95688

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件)

- ① J. Kawakita, J.M. Boter, (5名/1番目), Reaction factors for photoelectrochemical deposition of metal silver on polypyrrole as conducting polymer, ELECTROCHIMICA ACTA, 査読有, On-Line, 2015, 1~5, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.104
- ② 川喜多 仁, ~曲げに強い配線材料へ~導電性ポリマーと金属ナノ粒子の複合化技術, マテリアルステージ, 査読無, Vol. 15, 2015, 49~50.
- ③ J. Kawakita, Y. Hashimoto (4名/1番目), Conductive polymer/metal composites for interconnect of flexible devices, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 査読有, Vol. 54, No. 6, 2015, 06FJ12-1 ~ 06FJ12-6, DOI: 10.7567/JJAP.54.06FJ12.
- ④ 川喜多 仁, プラスチックと密着するインターコネクタの高速形成技術, プラスチックス・エージ, 査読無, Vol. 61, 2015, 45-49.
- ⑤ B. Horvath, J. Kawakita (3名/2番目), Through silicon via filling methods with metal/polymer composite for three-dimensional LSI, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, Vol. 53, 2014, 06JH01-1, DOI: 10.7567/JJAP.53.06JH01.
- ⑥ B. Horvath, J. Kawakita (3名/2番目), Diffusion barrier and adhesion properties of SiOxNy and SiOx layers between Ag/polypyrrole composites and Si substrates, ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有, Vol. 6, No. 12, 2014, 9201-9206, DOI: 10.1021/am501305b.
- ⑦ 川喜多 仁, フレキシブルエレクトロニクス用インターコネクタの高速形成技術, コンバーテック, 査読無, Vol. 42, No. 12, 2014, 40-43.
- ⑧ J. Kawakita, H. Fujihira (4名/1番目), Photo-Electrochemical Deposition Behaviour of Metal Silver on Polypyrrole as Conducting Polymer, ECS TRANSACTIONS, 査読有, Vol. 50, No. 53, 2013, 25-33, DOI: 10.1149/05053.0025ecst.
- ⑨ 橋本 康男, 川喜多 仁 (4名/2番目), 金属シェルで覆われた有機ポリマーのプラスチック基板に対する密着, 表面技術, 査読有, 64巻2号, 2013, 146-147.
- ⑩ J. Kawakita, Y. Hashimoto, (3名/1番目), Strong Adhesion of Silver/Polypyrrole Composite onto Plastic Substrates toward Flexible Electronics, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 52, No. 6, 2013 06GG12-1, DOI:10.7567/JJAP.52.06GG12.
- ⑪ 川喜多 仁, B. HORVATH (3名/2番目), 導電性ポリマー・金属複合材料の分散溶液を用いた TSV の高速充填, 表面技術,

- 査読有, Vol. 64, 2013, 685-686.
- ⑫ 川喜多 仁, 知京 豊裕, 金属シェルを有する高導電性ポリマー, アカデミックプラザ講演論文集, 査読無, 2012, CD-ROM.
- ⑬ J. Kawakita, T. Chikyow, Fast formation of conductive material by simultaneous chemical process for infilling Through-Silicon Via, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, Vol. 51, No.6, 2012 06FG11-1, DOI:10.1143/JJAP.51.06FG11.
- [学会発表] (計 26 件)
- ① 川喜多 仁, 光化学反応を用いた導電性ポリマー/金属コンポジットの作成とエレクトロニクスへの応用, 「連携ラボ」第 10 回公開シンポジウム, 2015/03/18, NIMS (茨城県・つくば市).
- ② 川喜多 仁, 光化学反応による導電性ポリマー/金属コンポジットの生成に及ぼすアニオンの影響, 電気化学会第 82 回大会, 2015/03/15-17, 横浜国大 (神奈川県・横浜市).
- ③ J. Kawakita, Conducting polymer/metal composite for interconnect of advanced electronics, EMNT2014, 2014/11/05-08, Okinawa Convention Center (Okinawa, Naha).
- ④ J. Kawakita, Conductive polymer/metal composites for interconnect of flexible devices, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2014/11/04-07, Hilton SeaHawk (Fukuoka, Fukuoka).
- ⑤ 川喜多 仁, 微細配線の高速形成に向けた導電性ポリマー/金属コンポジットの光化学析出, 2014 年電気化学秋季大会, 2014/09/27-28, 北海道大学 (北海道・札幌市).
- ⑥ J. Kawakita, Metal/polymer composite for filling of TSV, The 1st Japan-France Workshop on Heterogeneous integration and its application by three dimensional structures, 2014/06/09, Maison franco-japonaise, (Tokyo).
- ⑦ 川喜多 仁, UV 光を用いた銀微粒子の還元析出の加速, 電気化学会第 81 回大会, 2014/03/29-31, 関西大学 (大阪府・吹田市).
- ⑧ 川喜多 仁, TSV の高速形成に向けた有機系導電インクの注入手法, シリコン材料・デバイス研究会, 2014/02/28, 機械振興会館 (東京都).
- ⑨ 川喜多 仁, 有機系導電インクを用いた TSV の高速充填, 2013 年度第 6 回 TSV 応用研究会, 2014/02/20, 主婦会館プラザエフ (東京都).
- ⑩ J. Kawakita, Conducting polymer/metal composite toward advanced electronics, Russian Scientific-Technical Conference, 2013/11/13-15, Saint Petersburg Electrotechnical University (Saint Petersburg, Russia).
- ⑪ 川喜多 仁, フレキシブルエレクトロニクス用の導電配線に向けた導電性/金属複合材料の導電特性, 第 128 回表面技術協会講演大会, 福岡工業大学, 2013/09/24-25 (福岡県・福岡市).
- ⑫ J. Kawakita, Metal/Polymer Composite for Advanced Electrical Wiring of Flexible Electronics, NIMS Conference 2013, 2013/07/01-03, International Congress Center, (Ibaraki, Tsukuba).
- ⑬ J. Kawakita, Applying Silver/Polypyrrole Composite on Plastic Substrates for Flexible Electronics, INC 9, 2013/05/12-17, SpreePalais, (Berlin, Germany).
- ⑭ 川喜多 仁, フレキシブルエレクトロニクスに向けた金属/導電性ポリマー複合材料を用いた微細配線の形成, 電気化学会第 80 回大会, 2013/03/29-31, 東北大学 (宮城県・仙台市).
- ⑮ 川喜多 仁, 光照射下における導電性ポリマー表面への金属析出の速度と形態の関係, 表面技術協会第 127 回講演大会, 2013/03/18-19, 日本工業大学 (埼玉県南埼玉郡宮代町).
- ⑯ 川喜多 仁, フレキシブルエレクトロニクス用微細配線に向けた常温形成型導電性ポリマー/金属複合材料のプラスチック基材に対する密着, 表面技術協会第 127 回講演大会, 2013/03/18-19, 日本工業大学 (埼玉県南埼玉郡宮代町).
- ⑰ 川喜多 仁, 導電性ポリマー表面上での金属シェルの形成速度, 連携ラボ第 8 回公開シンポジウム, 2012/11/22, 物質・材料研究機構 (茨城県つくば市).
- ⑱ 川喜多 仁, 金属シェルで覆われた有機ポリマーの構造制御, 連携ラボ第 8 回公開シンポジウム, 2012/11/22, 物質・材料研究機構 (茨城県つくば市).
- ⑲ J. Kawakita, Strong adhesion of metal-encrusted polymer onto plastic substrates, 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2012/10/30 - 2012/11/02, Kobe Meriken Park Oriental Hotel (Hyogo, Kobe).
- ⑳ J. Kawakita, Effect of light/heat on fast formation reaction of highly-conductive polymer with metal shell structure, PRIME 2012, 2012/10/07-12, (Hawaii, USA).
- ㉑ J. Kawakita, Photo-induced action upon fast chemical formation of highly conductive polymer with metal shell structure, IUMRS-ICEM 2012,

2012/09/23-28, Pacifico-Yokohama
(Kanagawa, Yokohama).

- 22 川喜多 仁, 金属シェルの中核に及ぼす導電性ポリマーコア中のドーパントの影響, 第 19 回材料科学若手研究者討論会, 2012/08/31, 横浜国大 (神奈川県・横浜市) .
- 23 川喜多 仁, 金属シェル構造を有する有機ポリマーの形成反応に及ぼす光/熱の影響, 平成 24 年度日本材料科学会講演大会, 2012/06/01, 工学院大学 (東京都) .
- 24 川喜多 仁, 導電性ポリマー表面上での金属ナノ粒子の析出反応速度の光依存性, 平成 24 年度日本材料科学会学術講演大会, 2012/06/01, 工学院大学 (東京都) .
- 25 J. Kawakita, Effect of light/heat on fast formation reaction of highly-conductive polymer with metal shell structure, INC8, 2012/05/08-11, AIST (Ibaraki, Tsukuba).
- 26 J. Kawakita, Fast forming and highly conducting metal-encrusted polymer for electric wiring of advanced electronics devices, INC8, 2012/05/08-11, AIST (Ibaraki, Tsukuba).

[図書] (計 1 件)

川喜多 仁他, エス・ティー・エス, 導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線, 2014 年, 286 頁 (231-236) .

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

1. 名称: 銀拡散障壁材料、銀拡散障壁、銀拡散障壁被覆
発明者: 川喜多 仁
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特許出願 2014-102210
出願年月日: 2014/05/16
国内外の別: 国内
2. 名称: 導電性ポリマー-金属複合体薄膜塗付用分散液、その製造方法及びその塗布方法、導電性ポリマー-金属複合体と基材との付着体及びその形成方法、並びに穴を導電性材料で充填する方法
発明者: 川喜多 仁
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 13F041PCT
出願年月日: 2013/10/21
国内外の別: 外国
3. 名称: 導電性ポリマー-金属複合体と基材との付着体及びその形成方法
発明者: 川喜多 仁
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許

番号: 特許出願 2013-100815

出願年月日: 2013/05/13

国内外の別: 国内

4. 名称: 導電性ポリマー-金属複合体と基材との付着体及びその形成方法
発明者: 川喜多 仁
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特許出願 2013-025154
出願年月日: 2013/02/13
国内外の別: 国内
5. 名称: 導電性ポリマー-金属複合体薄膜塗付用分散液及びその製造方法、並びにその塗布方法
発明者: 川喜多 仁
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特許出願 2012-235178
出願年月日: 2012/10/24
国内外の別: 国内
6. 名称: 導電性ポリマー-金属複合体の析出方法及び導電性ポリマー-金属複合体
発明者: 川喜多 仁
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 11MS036PCT
出願年月日: 2012/07/29
国内外の別: 外国

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/KAWAKITA_Jin-j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

川喜多 仁 (KAWAKITA, Jin)

物質・材料研究機構ナノエレクトロニクス材料ユニット・MANA 研究者

研究者番号: 50296745

(2)研究協力者

橋本 康男 (HASHIMOTO, Yasuo)