

エレクトロニクス実装のための
ナノレベル電析形態制御に関する研究

A Study on Nanoscale Morphology Control of
Electrodeposition for Electronics Packaging

2013 年 2 月

齋藤 美紀子
Mikiko SAITO

エレクトロニクス実装のための
ナノレベル電析形態制御に関する研究

A Study on Nanoscale Morphology Control of
Electrodeposition for Electronics Packaging

2013 年 2 月

早稲田大学大学院先進理工学研究科

齋藤 美紀子
Mikiko SAITO

目次

| | |
|---------------------------------------|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 1.1 エレクトロニクス実装技術 | 2 |
| 1.2 ジンケート処理 | 5 |
| 1.3 バンプ用ノンシアン Au めっき | 8 |
| 1.4 Sn系めっき膜とウイスカ | 9 |
| 1.5 実装技術における金属ナノ粒子 | 12 |
| 1.6 評価方法 | 14 |
| 参考文献 | 16 |
| 第2章 バンプ形態のナノレベル制御 | 20 |
| 2.1 Al合金膜のジンケート処理における電気化学評価 | 21 |
| 2.1.1 実験方法 | 21 |
| 2.1.2 実験結果 | 22 |
| 2.2 Al-Si合金膜の表面のジンケート処理に対する下地 Si基板の影響 | 25 |
| 2.2.1 実験方法 | 26 |
| 2.2.1.1 電極の作製 | 26 |
| 2.2.1.2 電極の表面観察 | 28 |
| 2.2.1.3 浸漬電位測定 | 28 |
| 2.2.2 実験結果 | 28 |
| 2.2.3 まとめ | 33 |
| 2.2.4 考察 | 34 |
| 2.3 ノンシアン Au めっきを用いたバンプ形成における重金属添加効果 | 36 |
| 2.3.1 はじめに | 36 |
| 2.3.2 実験方法 | 36 |
| 2.3.3 実験結果 | 37 |
| 2.3.3.1 カソード分極測定結果 | 37 |
| 2.3.3.2 Auめっき膜中のTl偏析 | 39 |
| 2.3.3.3 Auめっき膜の結晶構造評価 | 42 |
| 2.3.3.4 Auめっき膜の硬度評価 | 44 |
| 2.3.3.5 Auめっき構造体の形態観察 | 46 |
| 2.3.4 まとめ | 46 |
| 参考文献 | 47 |
| 第3章 下地めっき膜結晶配向制御とウイスカ抑制 | 49 |
| 3.1 Sn系めっき膜のウイスカ | 50 |

| | | |
|---------|----------------------------|-----|
| 3.2 | 実験方法 | 51 |
| 3.3 | 実験結果 | 54 |
| 3.3.1 | Sn-Cu めっき条件と結晶構造, ウィスカについて | 54 |
| 3.3.2 | 下地材料と Sn-Cu めっき膜の特性, ウィスカ | 58 |
| 3.3.2.1 | 下地銅の拡散について | 58 |
| 3.3.2.2 | ウィスカフリーへの適用 | 66 |
| 3.4 | まとめ | 68 |
| | 参考文献 | 69 |
| 第4章 | 固液界面制御による金属ナノ粒子の合成 | 71 |
| 4.1 | はじめに | 72 |
| 4.2 | Cu ナノ粒子合成の電解条件 | 73 |
| 4.2.1 | 下地材料の検討 | 73 |
| 4.2.2 | カソード分極測定 | 77 |
| 4.3 | 金属ナノ粒子形態 | 78 |
| 4.3.1 | 金属塩のナノ粒子合成への影響 | 78 |
| 4.3.2 | 支持塩のナノ粒子合成への影響 | 79 |
| 4.3.3 | 無機添加剤 (Ag) とナノ粒子形態 | 82 |
| 4.3.4 | 有機添加剤と金属ナノ粒子形態 | 83 |
| 4.4 | ナノ構造カソード基板電極 | 85 |
| 4.4.1 | 実験方法 | 85 |
| 4.4.2 | 実験結果 | 86 |
| 4.4.2.1 | Pt めっき膜検討 | 86 |
| 4.4.2.2 | Pt ナノドット電極 | 90 |
| 4.5 | 金属ナノ粒子の初期析出解析 | 92 |
| 4.5.1 | 実験方法 | 93 |
| 4.5.2 | 顕微ラマン分光評価 | 95 |
| 4.6 | まとめ | 98 |
| | 参考文献 | 99 |
| 第5章 | 総括 | 101 |
| 5.1 | 結果概要 | 102 |
| 5.2 | 総括 | 103 |
| | 謝辞 | 105 |
| | 研究業績 | 106 |

1 章 序論

1.1 エレクトロニクス実装技術

近年携帯電話や小型カメラの電子端末機器の高性能化，高機能化の進歩が著しく，半導体素子技術の縮小や高速化が欠かせないものとなっている．一方，半導体素子の縮小や高速化は単に回路線幅の縮小のみではなく，半導体を実装するパッケージ技術の進歩にも大きく依存している．図 1.1 に示すように素子サイズは年々縮小し，ひとつのチップに多くの素子を集積できるようになり^[1]，複数の機能を一つのチップに集積化する SoC (System on Chip) や CMOS 技術と非 CMOS 技術を単一パッケージ内に集積化する SiP (System in Package) の実装技術が今後のさらなる電力の低減，集積化には重要となっている(図 1.2 参照)．SiP は複数個のチップをパッケージ基板上に横並びにした構造からより小型化を追求するため 3 次元化の方向へと進化してきた．シリコンの 3 次元集積化を実現するためにはシリコンへの貫通電極 (Through Si Via: TSV) とシリコン同士を接続するフリップ実装技術^[2, 3]が必要となっている．フリップチップ実装技術ではチップの表面に形成した突起状の端子 (bumps) を介してチップと基板を直接電氣的に接続している (図 1.3 参照)．このようなフリップチップ技術は LSI パッケージのみではなく，液晶，パソコンの大型パネルや，携帯電話，ビデオなどの電気製品まで幅広く用いられている実装技術である．

今後のさらなる入出力数の増加や小型化に対応するため，電極パッドやピッチの微細化の検討が進められており，フリップチップ技術における電極サイズの小型化や狭ピッチ化が必須となってきている．1990 年前半に実用化されたフリップチップの端子ピッチは，数百 μm であったのに対し，現在では数十 μm の端子ピッチの研究も行われている．電極サイズが小さくなることにより電極面での均一な接合を行えるようにめっき構造体への高い信頼性も重要な課題となってきている．

一方，微細配線や機能性薄膜形成技術として金属ナノ粒子ペーストのインクジェット印刷技術やその金属化プロセスが注目を集めている^[4]．インクジェット印刷技術では少量の金属ナノ粒子ペーストを所要部のみに供給できることから，微細配線パターンや局所的な機能性薄膜形成が可能となる．粒径が 100 nm 以下になるとバルクにない特性，特に融点の大幅な低下が知られている^[5]．これにより，接合などの熱処理温度が 300°C，200°C あるいは 100°C となり，低温プロセスへの移行が可能となるなどさらなる省エネルギーにつながる．

Near-term Years

| YEAR OF PRODUCTION | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Flash Uncontacted Poly Si ½ Pitch (nm) | 38 | 32 | 28 | 25 | 23 | 20 | 18 | 15.9 |
| DRAM stagger-contacted Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm) | 52 | 45 | 40 | 36 | 32 | 28 | 25 | 22.5 |
| MPU/ASIC stagger-contacted Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm) | 54 | 45 | 38 | 32 | 27 | 24 | 21 | 18.9 |
| MPU Printed Gate Length (nm) | 47 | 41 | 35 | 31 | 28 | 25 | 22 | 19.8 |
| MPU Physical Gate Length (nm) | 29 | 27 | 24 | 22 | 20 | 18 | 17 | 15.3 |

Long-term Years

| YEAR OF PRODUCTION | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | 2023 | 2024 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Flash Uncontacted Poly Si ½ Pitch (nm) | 14.2 | 12.6 | 11.3 | 10.0 | 8.9 | 8.0 | 7.1 | 6.3 |
| DRAM stagger-contacted Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm) | 20.0 | 17.9 | 15.9 | 14.2 | 12.6 | 11.3 | 10.0 | 8.9 |
| MPU/ASIC stagger-contacted Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm) | 16.9 | 15.0 | 13.4 | 11.9 | 10.6 | 9.5 | 8.4 | 7.5 |
| MPU Printed Gate Length (nm) | 17.7 | 15.7 | 14.0 | 12.5 | 11.1 | 9.9 | 8.8 | 7.9 |
| MPU Physical Gate Length (nm) | 14.0 | 12.8 | 11.7 | 10.7 | 9.7 | 8.9 | 8.1 | 7.4 |

図 1.1 半導体技術のロードマップ

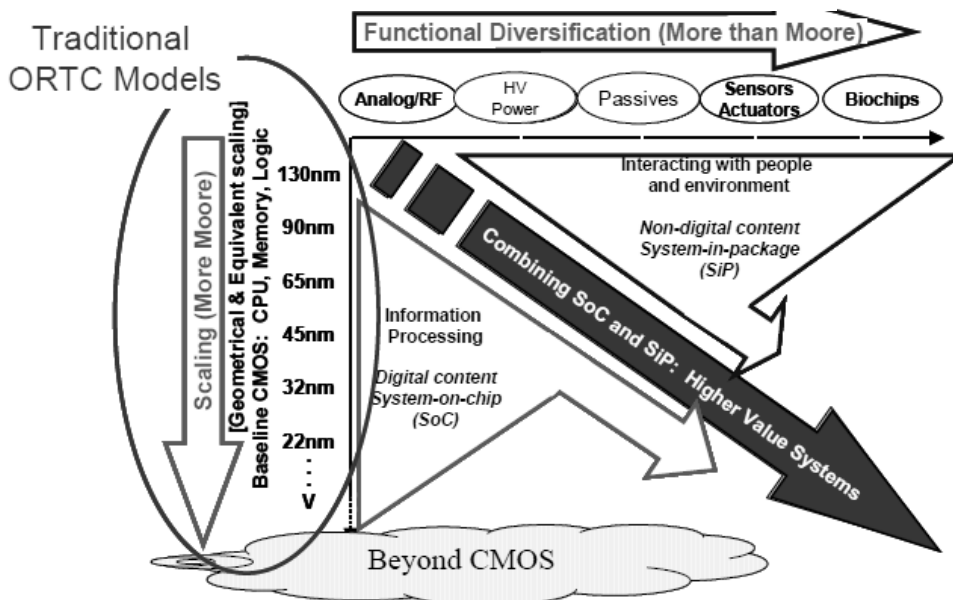


図 1.2 素子最小線幅と配線技術

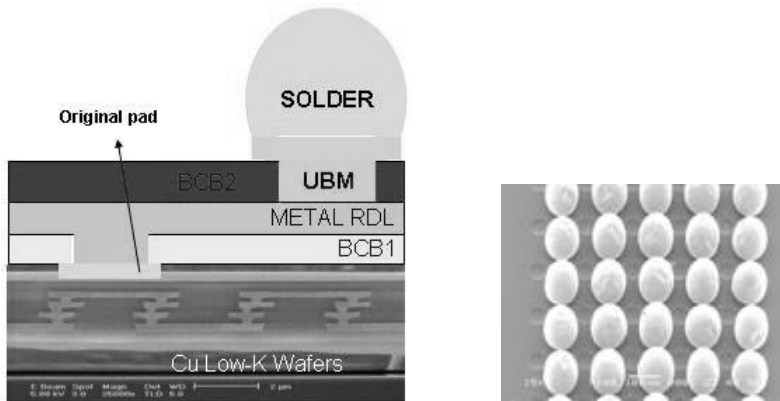


図 1.3 フリップチップ実装におけるバンプ

サイズが縮小するにつれてより精密な制御が要求されているエレクトロニクス実装において、めっき膜はナノスケールでの形成制御が可能であり、高アスペクト比、あるいは複雑な形状を有する構造体への均一形成性に優れるなどの特徴を活かしてこの分野に多用されてきた。本研究はその更なる精密化をめざし、エレクトロニクス実装用の微小バンプや配線等の電析形成において、基板表面とめっき液のいわゆる固液界面に着目し、ナノレベルの電析形態制御を実現するための方法論に関する内容の検討を進めた結果について述べる。

本研究ではまずエレクトロニクス実装の基幹技術である LSI におけるバンプ形成に着目し、その精密形成の鍵を握る Al 表面のジンケート処理や Au めっき膜形成における重金属添加効果について、固液界面反応プロセスの精密な解析および制御を行うことにより、表面形態の均一化を実現する手法の検討を行った結果を述べる。カソード界面でのめっき成長制御による精密な制御の検討を進めた。この精密な制御が要求されているエレクトロニクス実装用のめっきプロセスとしてアンダーバンプメタル (UBM) の前処理であるジンケート処理の表面形態の解析を進めた。また、バンプ材料の一つとして検討されている Au めっき電極の今後のさらなる微細化への応用を目的とし、Au めっき膜電極形成における精密制御を目的とし、重金属添加剤の析出挙動と偏析、さらには添加剤が Au めっき物性に与える影響について調べた。

続いてカソード基板電極の下地めっき膜の結晶配向制御による Sn, Sn-Cu めっき膜のウイスカ抑制の検討を進めた。バンプ材料、コネクタ用めっきとして用いられている Sn, Sn-Cu めっき膜におけるウイスカ抑制について下地からの Cu の拡散及び下地膜の結晶構造とその上のめっき膜の構造の解析と制御を行い、ウイスカを抑制できる Sn-Cu めっき膜作製条件についての提案を行った。

さらに、固液界面制御による金属ナノ粒子の電解合成に関する検討を行った結果について述べた。金属ナノ粒子は種々の系が多様な応用分野に向けて検討されており、その合成手法も様々なものが提案されているが、その中でエレクトロニクス実装に用いる Cu ナノ粒子を安定かつ高い生産性で合成できる手法として、カソード表面における電析形態制御によるナノ粒子の合成を試みた。まず初期検討として、電気化学測定装置を用いたカソード分極測定による電解条件の検討や有機添加剤による粒子形態制御等について系統的な検討を進めた。めっき浴は酢酸銅系と硫酸銅系を対象とし、Cu ナノ粒子の合成を実証するとともに、印加電位や Na, NH₄ 等の浴成分によるナノ粒子の酸化状態の変化やそれに伴う粒子の均一形成性の変化を解析し、その結果から、

より均一な Cu ナノ粒子を合成するための指針を見出した。また Ag の微量添加により核生成が促進される結果、膜状の析出が抑制され、ナノ粒子の生成につながることを確認した。さらに、均一なナノ粒子を効率良くかつ凝集を抑制しながら合成可能な、表面にナノパターン形成を施した電極基板のデザインを新たに提案し、その電析法による形成プロセスの検討も行った。ナノパターン形成は Pt めっきと UV ナノインプリントリソグラフィ（UV-NIL）を用いて形成し、ナノドット電極を有するカソードとし、ナノ粒子合成を試みた。この場合、まず金属ナノ粒子の初期核生成の均一化を目的に、電極表面に適度なラフネスを付与するためにその電析形成時に浴中にポリエチレングリコール（PEG）を添加し、その条件の最適化を行うと共にナノ粒子形成の有効性を実証した。さらに保護剤、凝集防止剤としてポリビニルピロリドン（PVP）の添加を提案した。ラマンスペクトルから物質の同定が可能であるが、通常信号強度は微弱であり、単分子等の構造解析は難しい。本研究では同心円構造のナノ構造体の素子を作製しカソード基板電極とし、表面増強ラマン散乱（Surface Enhance Raman Scattering: SERS）を用いた測定を行った。ナノ構造素子は次に述べるように作製した。電子線描画と反応性エッチングを用い、ピッチ 400 から 700 nm、溝高さ 100 nm の Si の型を作製した。この Si の型と紫外線硬化樹脂を塗布したガラス基板を用い、UV-NIL 法により同心円構造のナノ構造体を作製した。ナノ構造体と SERS を用いてめっき溶液との固液界面反応のその場観察、PVP の吸着挙動について解析を進めた。本溶液中における in situ ラマンスペクトルの解析結果から、PVP 分子のカルボニル基が電解還元によりカソードに吸着していることを見出し、PVP の添加が金属ナノ粒子の電解合成時に、反応の促進および粒子の均一微細化に寄与することを確認した。金属ナノ粒子を均一かつ安定して合成可能な新しいプロセスの提案を行った。

以上本論文ではエレクトロニクス実装におけるさらなる小型化、精密制御に対応するために、バンプや配線材料の電析形態において、電気化学反応プロセス中でのカソード基板電極とめっき液の固液界面のナノレベルの精密な制御の提案を行った。

1.2 ジンケート処理

電気化学反応プロセス中でのカソード基板電極とめっき液の固液界面の精密な制御の一例である 2 章のジンケート処理はフリップチップ実装のバンプ形成工程において用いられる処理である。ウエハー上の Al 膜に無電解 Au/Ni-P の 2 層からなるアンダーバンプメタル（UBM）

が形成される．UBM 形成の前処理として Al 表面にはジンケート処理が適用されているが，これは Al と Ni-P 膜との密着性の向上および緻密な Ni-P 膜形成のために重要な工程であり，これまでに多くの検討がなされている^[6-14]．Al パッドの無電解 Ni バンプ形成前の重要なプロセスである．ここでは Al 上への密着力を向上させ，均一な無電化 Ni めっき形成の為にジンケート処理が用いられている．この工程においては Al 上の酸化膜，Al の溶解と Zn の析出の混成反応で Zn 膜が Al 表面に形成される．無電解めっき反応は一般的に図 1.4 に示したように混成理論で説明されている^[15]．無電解めっきは部分的な還元剤の酸化反応と金属析出の還元反応の重ね合わせ（図中では点線）で示される．ここで， E_{mp} が混成電位，あるいは無電解めっき電位であり， $i_{mix}=i_a=i_c$ が無電解電流密度となる．厚い酸化膜，Al 表面電位の不均一（ピット）は Zn を膜状ではなく，不均一な粒状析出となることからダブルジンケート処理の検討が進められてきた．図 1.5 に示すように第一ジンケート処理では酸化膜厚，あるいはピットなどの表面電位の異なる箇所における Zn 核生成が不均一に生成し，さらなる酸化膜あるいは Al 溶解における電子移動により粒成長が起こっている．一方，第二ジンケート溶液では酸化膜厚が薄いことによる均一な Zn 粒子生成となることが報告されている^[16-18]．

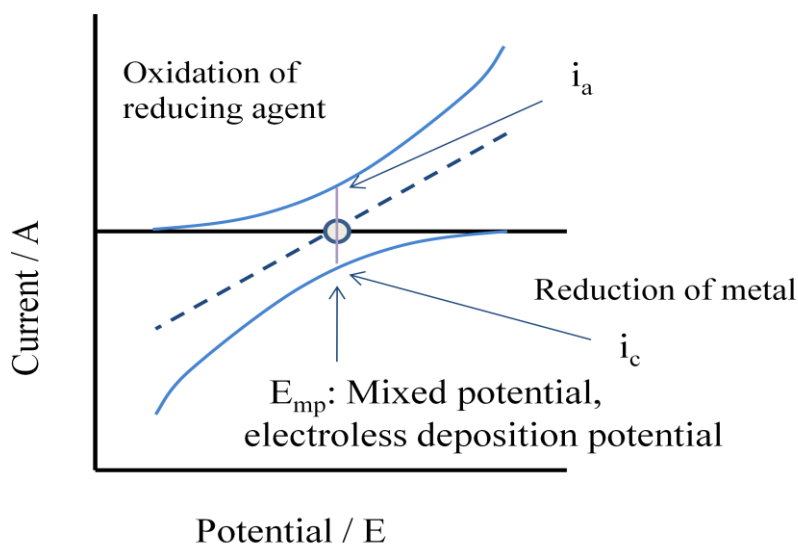


図 1.4 無電解めっき反応における混成電位^[14]

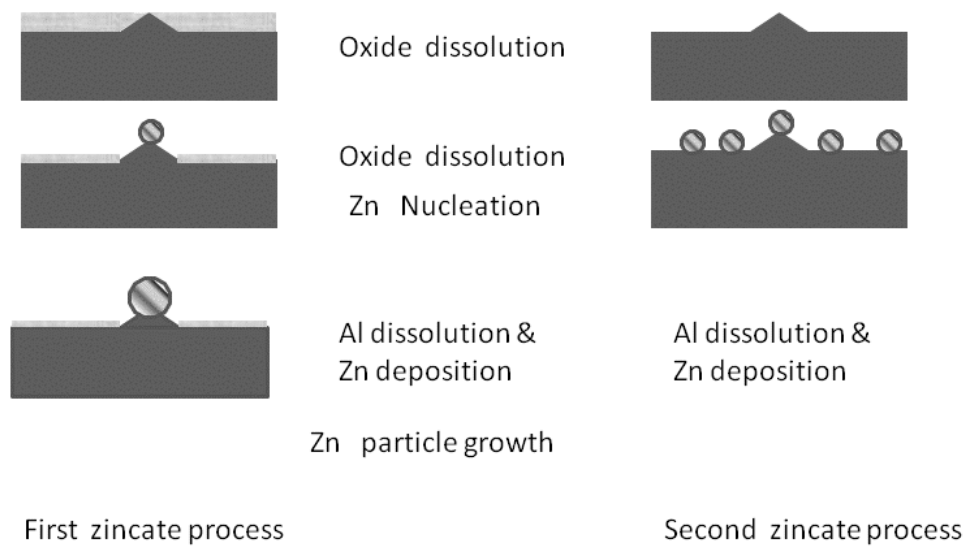


図 1.5 ジンケート処理における Zn 粒生成の概念図

回路にジンケート処理を用いた電極を採用していく場合において各種処理における異なる表面電位が Zn 層の厚みの不均一析出となることが報告されている^[8]．ここでは高インピーダンスとなるピンに接続されている Al 電極においてジンケート溶液中での浸漬電位が大きく影響を受ける結果となり，Zn 層が薄い，不均一となっていた．高インピーダンスピンに接続された Al 電極は，電位変動によりジンケート溶液中での Zn 層への置換速度が遅くなったことが指摘されている．

フリップチップ実装においてさらなる電極パッドの縮小や p タイプ，n タイプの電気特性が異なる層に接続された場合の無電解 Ni めっきの均一性について調べた結果が報告されている^[19]．電極パッドが小さい場合には図 1.6 に示すように非線形拡散となり，安定剤として用いられている Pb の吸着量が大きい電極パッドより多くなる．このことがアノード反応速度を抑制させ，アノード反応との均衡となるカソード反応を抑制させ，Ni の成長速度の低下につながることを報告されている．

また Si 基板の pn 接合領域にバンドギャップよりエネルギーの大きい光照射により発生した電子が Ni⁺を還元させることから Ni の膜厚の増加につながっている．電極面積と関連し，面積の大きいパッドにおいて Ni の膜厚の増加となることが報告されており，電極面積や Al 電極面と接続される基板の電気特性にも留意が必要である．

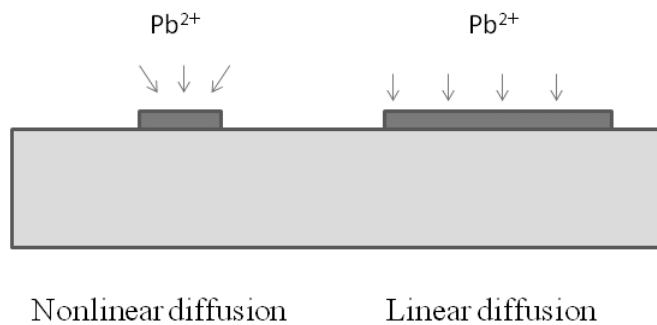
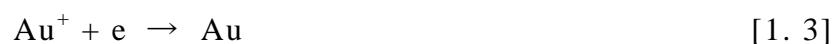
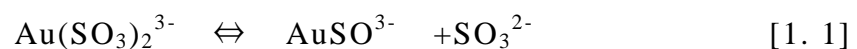


図 1.6 Pb 拡散の概念図

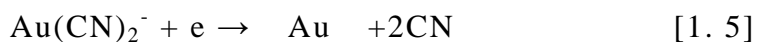
1.3 バンプ用ノンシアン Au めっき電極

バンプ形態の精密制御として同じく 2 章においてノンシアン Au めっき浴を用いた重金属添加制御について検討を進めた. Cu や Ni めっきでは有機添加剤を用い, 応力や埋め込み制御の検討, さらには膜物性評価についても検討が行われている^[20-23]. フリップチップ実装ではバンプ形成材料として Au^[24-26]や半田材料^[27, 28]が検討されている. めっき法による Au バンプ作製においては高密度, 狭ピッチへの対応としてバンプ形状の均一性や Au の硬さ制御が重要となっている. また Au めっきはその金属塩の種類からシアン浴とノンシアン浴に分けられており, 耐環境性の観点からノンシアン浴を用いた Au めっきについても盛んに検討されている^[29-31]. またノンシアン浴の一つである亜硫酸 Au 浴を用いた Au めっき膜形成の報告例もある^[32-34]. 亜硫酸系は安全性, さらには表面平滑性, 低応力, 優れた形状制御性などの観点からバンプ等に用いられている. 亜硫酸 Au めっき浴を用いた Au の電析は次の反応式に示されるように進行することが報告されている.



ここで上記[1.2]式においてフリーAu イオンが生成し, [1.4]式の反応に示すように金属 Au の生成となり, 液の不安定性につながるという問題点がある. [1.2]式においてフリーAu イオンが生成しないようにすることが液の安定性につながるという報告されている^[31]. Au との錯体形成や添加剤などにより液安定化の検討が行われている. 一方シアン浴では[1.5]式に示すようにフリーAu イオンが形成されることはなく,

液安定性に関しては優れている。



また Au めっき液には一般に微量の Pb, As, Tl 等の重金属が添加されることが報告されている。これらの重金属は Au めっき膜形成時にアンダーポテンシャル析出 (UPD) し、核生成速度を促進させるとともに、Au との置換反応によりカソードの消極作用をもたらし、均一な膜形成を促進してさせている^[35-38]。Au めっき膜形成における Tl の UPD についてはパルス電析を着目した報告例もあり、パルス条件を変化させ、Tl の UPD の反応機構について解析した報告例もある^[36]。一方、このような重金属の UPD の特性を利用し、トレンチへの埋め込みも試みられている^[39, 40]。最近ではより詳細な重金属添加の効果の解析の観点から電気化学測定、応力測定、重量測定より Tl の UPD について調べた報告もある^[29, 30]。一方ノンシアン浴については重金属添加の応力への効果についての報告^[34]はあるが、詳細な解析が行われておらず添加元素の膜中での偏析についても未だ明らかにされていない。

1.4 Sn 系めっき膜とウイスカ

3 章ではカソード基板電極となる下地めっき膜の結晶配向制御とウイスカ抑制との関係について検討を進める為、フリップチップのバンプや端子用として検討されている Sn 系めっき膜の構造制御について研究を行った結果を示す。フリップチップのバンプでは図 1.7 に示すように UBM 上に半田材料のバンプが形成される。Sn-Pb の場合には表に示すように融点が低く、またウイスカ発生がないなどの安定性から半田材料として古くから用いられてきた^[41-45]。しかし、耐環境性の観点から Pb フリーへの移行に伴い、他の Sn 系材料が用いられるようになり、Sn-Ag, Sn-Ag-Cu, Sn-Cu, Sn-Bi などの検討が行われてきた^[46-51]。表 1.1 に各合金の融点、特徴などを示す。また試料の数値は質量%を示す。Sn-Ag-Cu の融点は低いですが、表 1.2 に示す標準酸化還元電位から Ag や Cu が Sn に比べ貴電位であることからその組成制御が難しいとされている。そこで、価格、濡れ性、組成制御の観点から Sn-Cu の検討も広く行われている^[52]。

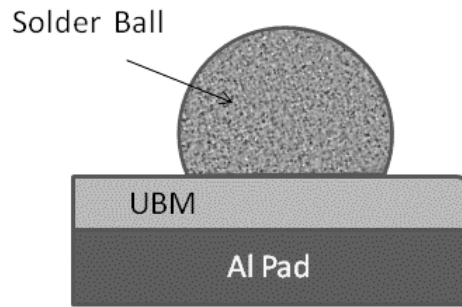


図 1.7 ソルダーバンプ形成概念図

表 1.1 ソルダーバンプ材料の物性

| Solders | Melting point °C | Property |
|----------------|------------------|--------------------------|
| Sn-3.5Ag-0.7Cu | 217 | Composition is difficult |
| Sn-3.5Ag | 221 | Expensive |
| Sn-37Pb | 183 | Toxic |
| Sn-9Zn | 199 | High melting point |
| Sn-58Bi | 138 | Fragile and expensive |
| Sn-0.7Cu | 227 | High melting point |

表 1.2 標準酸化還元電位

| Electrode reaction | Standard Value (V) |
|--|--------------------|
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Al}$ | -1.66 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}$ | -0.763 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Fe}$ | -0.440 |
| $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Co}$ | -0.270 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Sn}$ | -0.136 |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ni}$ | -0.257 |
| $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2$ | 0 |
| $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Bi}$ | +0.317 |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}$ | +0.337 |
| $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Ag}$ | +0.799 |
| $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Au}$ | +1.52 |
| $\text{Au}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Au}$ | +1.83 |

Sn-Cu 合金系の相図を図 1. 8 に示す^[53]. Sn は正方晶, Cu は立方晶の結晶構造であり, Sn-Cu 合金膜の共晶点は 227°C, Sn-0.7wt. % Cu 組成にあり, 熱平衡状態図から Cu_6Sn_5 (Sn-39 wt.% Cu, η -phase), Cu_3Sn (Sn-61.6 wt.% Cu, ϵ -phase)の金属間化合物や準安定相の存在が報告されている^[52]. しかし, 準安定相の構造については確定されておらず, まためっき作製条件によってもその構造は影響をうけると考えられる. ウイスカの発生では Cu-Sn 化合物の生成や Sn の酸化, 基材との熱膨張差などさまざまな原因でめっき膜に発生する圧縮応力が駆動力となると報告されている. ウイスカは Sn 原子がこの圧縮応力を緩和するように拡散しウイスカとなって成長(図 1. 9 参照)するとされている^[46]. Sn-Pb では Pb が軟らかいことにより容易に変形し, 圧縮応力を緩和する. さらには結晶粒形状が Sn 単独と異なり, 水平, 傾斜した粒界を形成し, 粒界にかかる圧縮応力成分が弱いこともウイスカ抑制に働いている. 本研究における膜応力値は, Si 基板を用い, めっき膜形成前後における膜反り量から曲率半径を求め, Stoney の式から算出した^[54]. Sn と Cu の積層膜(最初に Sn, その後 Cu)の場合において, その拡散係数は $5 \times 10^{-18} \text{cm}^2/\text{s}$ 程度と見積もられている^[55]. 一方, 大西らは Cu と Sn との間の金属間化合物の成長速度を $4.7 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ と報告している^[56]. 本研究においては異なる下地膜を用いた場合の Sn-Cu めっき膜について膜応力評価や拡散係数の評価を行い, ウイスカとの関連について評価することを目的とする.

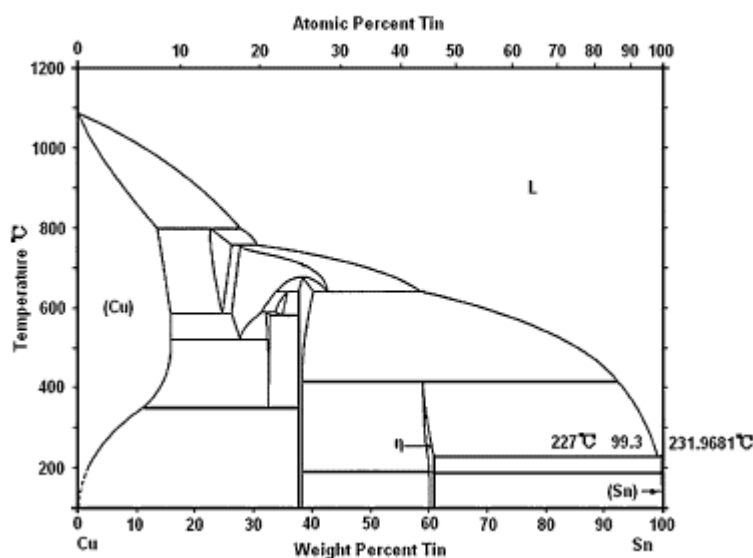


図 1. 8 Sn-Cu 系状態図

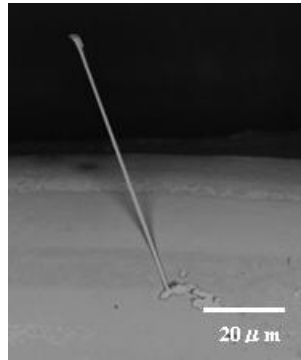


図 1.9 ウィスカ外観図

1.5 実装技術における金属ナノ粒子

4章では, 固液界面制御による金属ナノ粒子の合成に関する検討を進めた. 金属ナノ粒子はバルクと異なる性質を有することから多様な分野への応用が検討されている^[58-61]. 実装では配線材料, 電極材料, 接合材料, さらにバンプ形成材料としての応用も考えられる. また, Cu, Ag, Au はナノサイズ化すると可視光領域に強い吸収極大をもつことが知られており, プラズモン吸収と呼ばれ, 赤や黄色を示すことから色材としても利用されている. 金属ナノ粒子作製方法としては表 1.3 に示すように物理的な成膜と化学的な成膜とに分けられ, 1990 年から多くの研究が行われている^[62-64]. 化学的方法の中の液相還元法ではクエン酸などの保護剤と溶媒中でヒドラジンやアスコルビン酸などの還元剤を用いて金属イオンを還元することによりナノ粒子を作製することが報告されている^[65, 66]. ここで表面エネルギーの高いナノ粒子が凝集するのを抑制する為に保護剤が用いられているが, 安定にナノ粒子を作製する為には金属濃度が数十から数百 ppm と低くする必要があり, 工業的に広くは利用されていない. 最近では金属有機酸や金属アミン錯体などを 200°C から 250°C 程度に加熱し熱分解させて金属ナノ粒子を作製することが提案され^[67], 工業的な金属ナノ粒子作製として注目されている^[68].

金属イオンの還元によって金属原子を取り出す方法は原料が金属塩でよく, さまざまな還元剤を用いることによってナノ粒子の合成が行われている. たとえばポリオール (多価アルコール) 還元法ではアルコールが酸化され, 金属イオンを還元する. 温和な還元であることか

ら時間を要するがこの方法により Pt/Pd のナノ粒子に成功したと報告されている^[68].

表 1.3 金属ナノ粒子の製法

| | |
|------------------|--|
| Physical methods | Evaporating in gas Sputtering Synthesis of metal vaporization enhancement |
| Chemical methods | Reduction of metal Solid-solid reaction Thermal decomposition |

Au などの金属表面にチオール (RSH) が単分子膜を形成する効果を利用し, チオールを保護剤としてナノ粒子を合成する例も報告されている^[70]. チオール基を有する高分子の鎖長や Au とチオールの濃度比を変化させた時にナノ粒子の粒子径が変化し, 数 nm の制御が可能であることが報告されている^[71].

Cu のナノ粒子に関しては側鎖の長い陰イオン界面活性剤の下, Cu 塩をヒドラジンで還元し, Cu ナノ粒子が得られている^[72]. また, 高分子保護剤 (ポリアミンエステル) の中, 水素化ホウ素ナトリウムで Cu イオンを還元し, ポリアミンエステルと Cu の割合を変化させ, 5-40 nm の粒子が得られている^[73].

しかし, これらの合成には数時間以上費やすことや Cu ナノ粒子が酸化されやすいなど検討課題も多い. 本研究では容易な粒子サイズ制御, 粒子の離脱のしやすさ, 溶液の再利用の観点から電解法を用いた金属ナノ粒子合成の検討を進めた. 粒子の凝集を防ぐため, そして, 多数の核生成, さらにはカソード電極面からナノ粒子が容易に脱離することを目的とし, カソードの表面をナノ構造としたナノドット電極構造の開発を行った. 添加剤として用いたポリビニルピロリドン (PVP) はドナーグループ (電子供与体) であり, 分子内の酸素, 窒素部でメタリオンと相互作用することが報告されている^[74, 75]. 化学的手法を用いてナノ粒子を作製する方法の多くは還元剤を用いる場合であり, 本研究のように電流を印加し, カソード上にナノ粒子を形成する方法に

においては、PVPのような有機添加剤の挙動については明らかにされていない。本研究のもう一つの目的は還元剤を用いない溶液中で電流をカソードに印加し、ナノ粒子を作製する場合において、PVPに代表される有機添加剤のナノ粒子合成における挙動を明らかにし、ナノ粒子の形態、構造を制御することを目的とする。PVPの挙動、カソード基板電極と溶液界面での反応についてナノ構造を有するセンサと顕微ラマン分光法により解析した。

1.6 評価方法

本論文で用いた評価方法について次に示す。電気化学評価は電気化学測定装置（HZ-3000, HZ-5000, 北斗電工(株)）、深さ方向の膜組成分析にはグロー放電発光分析装置（GDOES, JY-5000RF）を用いた。表面観察は光学顕微鏡、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, S-4800)、原子間力顕微鏡（D3100, Veeco）、膜応力を評価する方法として、ストレーンゲージ法、X線回折による格子面間隔から求める方法などがある。今回の研究では成膜前後の膜反り量から応力を求める方法^[54]を用いた。結晶構造はX線回折装置（RINT-Ultima III）を用いて行った。溶液中でのカソード上における構造評価は以下に示す表面増強ラマン散乱とセンサ素子を用いて解析を進めた。

ラマン効果は物質に光を入射したとき、散乱された光の中に入射された光の波長と異なる波長の光が含まれる現象であり、散乱された光と入射光のエネルギー差は物質内の分子や結晶の振動準位や回転準位、電子準位に対応している。物質の構造に応じた特有の振動エネルギーを持つことから単色光源のレーザーを物質に照射させ、エネルギー差に対応したラマンスペクトルから物質の同定が可能となる。通常信号強度は微弱であり、単分子等の構造解析は難しいとされていた。1970年代頃、金属表面に吸着した分子のラマン散乱強度が著しく増強されることが見出された。この現象は表面増強ラマン散乱（Surface Enhance Raman Scattering: SERS）と呼ばれる。この増強メカニズムには2つあり、1つは金属表面への吸着に起因する金属-分子の電荷移動による振動の増強、もうひとつは表面に生じる入射電場の増強であり、物理的な増強効果と呼ばれている。金属表面の自由電子は光等の外部電場によって集団的に振動を起こすことがあり、この自由電子の集団的振動は表面プラズモンと呼ばれている^[76]。電子は電荷をもった粒子であることから振動することにより周囲に電場を発生させ、この電場と光等

の外部電場とが共鳴する場合に表面プラズモン共鳴が生じる．表面プラズモンは指数関数的に減衰しながら伝搬する．金属を微小化し，ナノオーダースケールまで小さくすると電子の振動により分極が起こり，ナノ構造体の近傍領域に局在したプラズモンが発生する．本研究では図 1. 10 に示す同心円構造のナノ構造体の素子を作製し^[77]，カソード基板電極とし，めっき溶液との固液界面反応のその場観察，PVP の吸着挙動について解析を進めた．本構造では図 1. 11 の電界強度分布（計算結果）に示されているように入射光を伝搬型プラズモンに変換し，中心溝に局在プラズモンとして強い電解を発生させている．この SERS を用い，測定を行った．

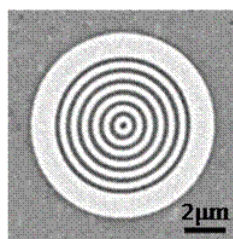


図 1. 10 プラズモンセンサ

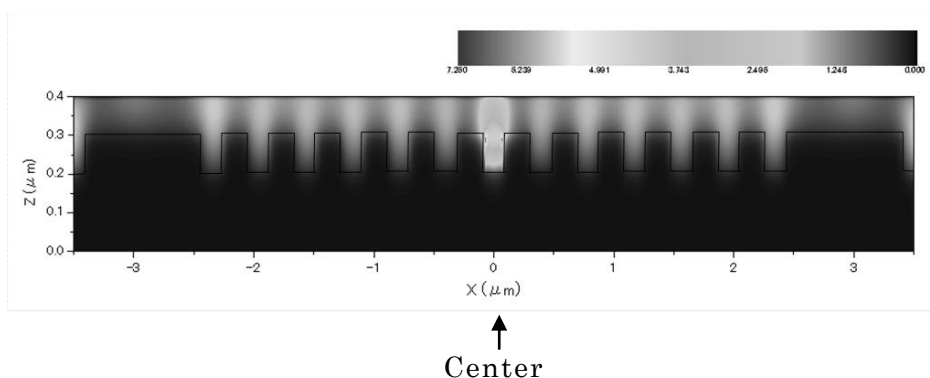


図 1. 11 センサの電界強度分布

参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductor, ITRS 2009 Edition.
- [2] Y. Qin, G. D. Wilcox, and C. Liu, *Electrochim. Acta*, **56**, 183 (2010).
- [3] S. W. Yoon, V. Kripesh, A. Viswanath, H. Y. Li, and M K. Lyer, 2005 *Electronic Components and Technology Conference*, **1**, 100 (2005).
- [4] T. Niizeki, k. Maekawa, M. Mita, K. Yamasaki, Y. Matsuda, N. Terada, and H. Saito, 2008 *Electronic Components and Technology Conference*, 1745 (2008).
- [5] D. A. Buffet and J. P. Boel, *Phys. Rev.*, **A13**, 2287 (1976).
- [6] C. S. Chang, A. Oscilowski, and R. C. Bracken, *IEEE Circuits Devices*, **14**, 45 (1998).
- [7] D. A. Hutt, C. Q. Liu, P. P. Conway, D. C. Whalley, and S. H. Mannan, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, **25**, 87 (2002).
- [8] K. Azumi, Y. Koyama, and S. Kawashima, *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **54**, 422 (2003) (in Japanese).
- [9] K. Azumi, T. Yugiri, M. Seo and S. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C433 (2001).
- [10] M. Bayes and R House, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **70**, 3 (1992).
- [11] F. J. Monteiro D. H. Ross, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **62**, 155 (1985).
- [12] S. Armyanov, O. Steenhaut, N. Krasteva, J. Georgieva, J.-L. Delplancke, R. Winand and J. Vereecken, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3692 (1996).
- [13] Y. Tashiro, K. Chiba, Y. Hukuda, H. Nakao and H. Honma, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn*, **45**, 720 (1995). (in Japanese).
- [14] K. Hatada, *JPN. Inst. Electron. Package.*, **8**, 330 (2005). (in Japanese).
- [15] M. Paunovic, *Plating*, **55**, 1161 (1968).
- [16] K. Azumi, M. Seo, *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **46**, 529 (1996).
- [17] K. Azumi, Y. Fujishige, M. Seo, N. Leonard, *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **47**, 802 (1996).
- [18] K. Tashiro, K. Chiba, Y. Fukuda, H. Nakao, and H. Honma, *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **45**, 720 (1994).
- [19] A. Ikeda, T. Saeki, A. Sakamoto, Y. Sugimoto, Y. Kimiya, Y. Fukunaga, R. Hattori, H. Kuriyaki, and Y. Kuroki, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, **30**, 494 (2007).

- [20] M. Saito, K. Yamada, K. Matsumura, *Electrochem. Soc., Proc.*, **PV95-11**, 361 (1995).
- [21] M. Saito, K. Ohashi, *Electrochem. Soc. Proc.*, **PV2002-27**, 241 (2002).
- [22] M. Saito, N. Ishiwata, K. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C642 (2002).
- [23] M. Saito, N. Ishiwata, K. Ohashi, *Electrochem. Soc., Proc.*, **PV2000-29**, 185-196 (2000).
- [24] X. M. Jing, G. Engelmann, D. Chen, J. Wolf, O. Ehrmann, and H. Reichl, *J. Mater. Sci. Mater Electron*, **19**, 563 (2008).
- [25] H. Honma and K. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 81 (1995).
- [26] K. Tanida, M. Umemoto, T. Morifuji, R. Kajiwara, T. Ando, Y. Tomita, N. Tanaka, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6390 (2003).
- [27] J. T. Huang, P. S. Chao, H. J. Hsu, S. H. Shin, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **10**, 133 (2007).
- [28] S. W. Jung, J. P. Jung, and Y. N. Zhou, *IEEE Trans. Dev. Mater. Technol.*, **29**, 10 (2006).
- [29] M. Gojo, V. D. Stanković, and S. M. Poljaček, *Acta Chim. Slov.* **55**, 330 (2008).
- [30] J. W. Shin, U. Bertocci, and G. R. Stafford, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17621 (2010).
- [31] M. Kato and Y. Okinaka, *Gold Bulletin*. **32**, 37 (2004).
- [32] T. A. Green, *Gold Bulletin*. **40**, 105 (2007).
- [33] W. Chu, M. L. Scattenburg, and H. I. Smith, *Microelectronic Engineering*, **17**, 223 (1992).
- [34] W. J. Dauksher, D. J. Resnick, W. A. Johnson, and A. W. Yanof, *Microelectronic Engineering*, **23**, 235 (1994)
- [35] J. D. E. McIntyre and W. F. Peck, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1800 (1976).
- [36] S. Wakabayashi, K. Harayama, S. Iwai, and M. Nakazawa, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 189 (1988).
- [37] B. Bozzini and A. Fanigliulo, *J. Crystal Growth*, **243**, 190 (2002).
- [38] D. Poskus, G. Agafonovas, and I. Jurgaitienė, *J. Electrochem. Soc.*, **425**, 107 (1997).
- [39] D. Josell, C. R. Beauchamp, D. R. Kelley, C. A. Witt, and T. P. Moffat, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C54 (2005).

- [40] D. Josell, D. Wheeler, and T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C11 (2006).
- [41] S. K. Kang and A. K. Sarkhel, *J. Electron. Mater.*, **23**, 701 (1991).
- [42] R. Satoh, K. Arakawa, M. Harada, and K. Matsui, *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **14**, 224 (1991).
- [43] K. C. Liu and J. G. Duh, *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **14**, 4, 703 (1991).
- [44] H. Li, A. Johnson, and C. P. Wong, *IEEE Trans. Comp., Package., Technol.*, **26**, 2, 466 (2003).
- [45] J. L. Martin and M. P. Toben, *Met. Finish.*, **2866**, 39 (1988).
- [46] W. J. Boetting, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K. -W. Moon, M. E. Williams, and G. R. Atafford, *Acta Mater.*, **53** 5033 (2005).
- [47] P. Harcuba and M. Janeček, *J. Electron. Mater.*, **37**, 51 (2008).
- [48] F. Gao and T. Takemoto, *J. Electron. Mater.*, **35**, 2081 (2006).
- [49] J. I. Tsai, I. C. Hu, and C. R. Kao., *J. Electron. Mater.* **32**, 1203 (2006).
- [50] F. Gao and T. Takemoto, *Mater. Sci. Eng.*, **A420**, 39 (2006).
- [51] T. ISEKI and M. Takamori, *J. Japan Institute Electro. Package.*, **15** 153 (2012).
- [52] S. W. Jung, J. P. Jung, and Y. Zhou, *IEEE Trans. Electron. Package. Manuf.*, **29**, 10 (2006).
- [53] J. Shen, Y. C. Liu, and H. X. Gao, *J. Mater. Sci.*, **42**, 5375 (2007).
- [54] G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London*, **82**, 172 (1909).
- [55] A. K. Bandyopadhyay and S. K. Sen, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3681(1990).
- [56] M. Onishi, H. Fujibuchi, *Trans. J. Inst. Metals*, **16**, 539 (1975).
- [57] M. Saito, K. Yamada, K. Ohashi, Y. Yasue, Y. Sogawa, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2845 (1999).
- [58] A. Pietrikova, E. Kapusanska, *Kovove Materialy*, **29**, 4, 262 (1991).
- [59] K. Mizugaki, K. Wada, K. Sakurada, T. Shintate, J. Yamada, T. Mikoshiba N. Uehara M. Yajima, *J. Jan. Inst. Electronics Packaging*, **9**, 546 (2007).
- [60] T. Osaka, J. Sasano, M. Matsunaga, H. IIDA, *J. Surf. Fin. Soc. of Jpn.*, **59**, 355 (2008).
- [61] S. Motokawa, M. Mohamedi, T. Momma, S. Shoji, T. Osaka, *Electrochem.*, **73**, 346 (2005).
- [62] M. Tanaka and T. Watanabe, *Thin Solid Films*, **516**, 6645 (2008).

- [63] C. Hayashi, *Mater. Sci. Forum*, **246**, 153 (1997).
- [64] T. Yonezawa, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 712 (2008).
- [65] M. Carey Lea, *Am. J. Sci.*, **37**, 476 (1889).
- [66] T. Yonezawa, H. Genda and K. Koumoto, *Chem. Lett.*, **32**, 194 (2003).
- [67] M. Yamamoto and M. Nakamoto, *Langmuir*, **22**, 8581 (2006).
- [68] M. Tomonari and K. Ida, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 724 (2008).
- [69] N. Toshima, T. Yonezawa, K. Kushihashi, and H. Hirai, *Chem. Lett.*, 1769 (1989)
- [70] P. Zhang, A. Y. C. Chu, T. K. Sham, Y. Yao, and S.T. Lee, *Can. J. Chem.*, **87**, 335 (2009).
- [71] T. Yonezawa, K. Yasui, and N. Kimizuka, *Langmuir*, **17**, 271 (2001)
- [72] C. Salzemann and P. Pileni, *Langmuir*, **20**, 11772 (2004)
- [73] X. Wei and Y. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 102 (2005).
- [74] Y. Borodko, S. M. Humphrey, T. D. Tilley, H. Frei, and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6288 (2007).
- [75] Z. Zhang, B. Zhao, and L. Hu, *J. Solid State Chem.*, **121**, 105 (1996).
- [76] 岡本隆之, 梶川浩太郎, “プラズモニクス-基礎と応用”, 講談社
 槇書店, (2010).
- [77] M. Yanagisawa, N. Shimamoto, T. Nakanishi, M. Saito, and T. Osaka, *ECS Transactions*, **16**, 397 (2008).

2章 バンプ形態のナノレベル制御

2.1 Al合金膜のジンケート処理における電気化学評価

エレクトロニクス実装分野において、フリップチップ実装は小型化、高密度化に適した手法として広く用いられている^[1]。フリップチップ実装においては、ウエハー上のAl膜に無電解Au/Ni-Pの2層からなるアンダーバンプメタル(UBM)が形成される。UBM形成の前処理としてAl表面にはジンケート処理が適用されているが、これはAlとNi-P膜との密着性の向上および緻密なNi-P膜形成のために重要な工程であり、これまでに多くの検討がなされている^[2-10]。ジンケート処理ではAlの溶解とZnを含んだ溶液からのZnイオンの還元反応からなる無電解置換反応によりZnがAl膜上に析出する^[3]。一方、Al膜への微量元素の添加例えばAl-Si, Al-Cu, Al-Si-Cuは粒径の小さいNi-P膜を得るのに有効であることが指摘されている。このような小さいNi-P膜は、Alのジンケート処理におけるAlの電気化学的な挙動から発生していると考えられる。しかし、電気化学的挙動については未だ明らかにされていない。本研究においては、電気化学的な挙動に着目し、Al, Al合金膜の浸漬電位、アノード分極測定を行い、ジンケート処理における電気化学的な挙動とAl, Al合金膜の物性について調べることを目的とする。

2.1.1 実験方法

p型(100)Si基板に1 μ m厚みのAl, Al合金膜をスパッタリング法を用いて形成した。Al, Al-1.0 wt.%Si, Al-0.5 wt.%Cu, Al-1.0 wt.%Si-0.5 wt.%Cuを試料として用いた。10 vol. %の硫酸、その後純水で洗浄を行った。浸漬電位の評価は、表2.1で示すジンケート溶液に浸漬し、その時間と電位についてHZ-3000を用いて行った。純Zn, 飽和カロメル電極(SCE)を参照電極として用いた。ジンケート処理後の無電解Ni-Pめっきは表2.2に示す浴条件を用いて実験を行った。深さ方向の膜組成分析にはグロー放電発光分析装置(GDOES, JY-5000RF)を用いた。表面観察は光学顕微鏡を用いて行った。

表2.1 ジンケート溶液組成

| Chemicals | Concentration / mol dm ⁻³ |
|-----------|--------------------------------------|
| NaOH | 5.75 |
| ZnO | 0.614 |

表2.2 無電解Ni-Pめっき浴組成, 浴条件

| Chemicals | Concentration / mol dm ⁻³ |
|--|--------------------------------------|
| NiSO ₄ •7H ₂ O | 0.1 |
| CH ₃ COONH ₄ | 0.4 |
| NaH ₂ PO ₂ •H ₂ O | 0.15 |
| Conditions of electrodeposition | |
| pH | 5.0-5.5 |
| Temperature | 50 °C |
| Deposition duration | 10 min |

2.1.2 実験結果

図2.1にジンケート溶液中での膜の浸漬電位の変化を測定した結果を示す。浸漬初期においてAl, Al-Siの膜は, Znに比較し, 卑な電位を示している。時間の経過とともに表面のAlが溶解し, Znに置換され, Znの電位となり, 0Vに近づく値を示した。この反応は一般的には下記に示すようにAlの溶解とZnの置換析出の混成反応により進む。図2.1に示した電位変化の場合においてもZnの電位に近づくまでは, 溶解と置換の反応が進行していると考えられる。

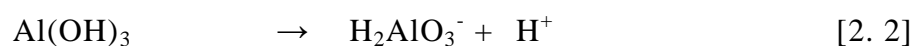
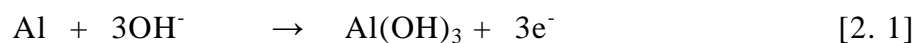


図2.1に示す結果からCuを含んだAl-Cu膜, Al-Si-Cu膜ではZnの電位となる時間が非常に短くなっているのに対し, Al膜では約40秒, Al-Si膜では約10秒から20秒で表面電位がZnの電位となった。

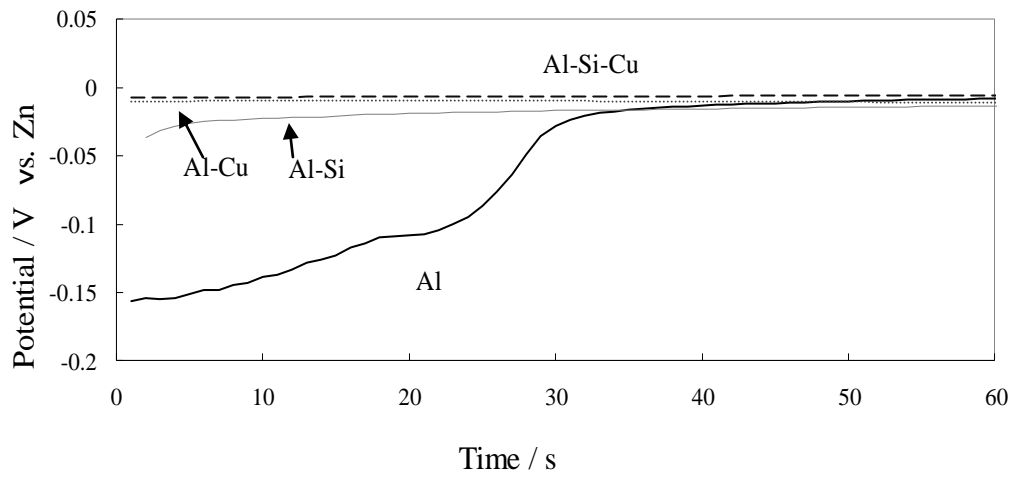


図2.1 ジンケート溶液中における浸漬電位測定

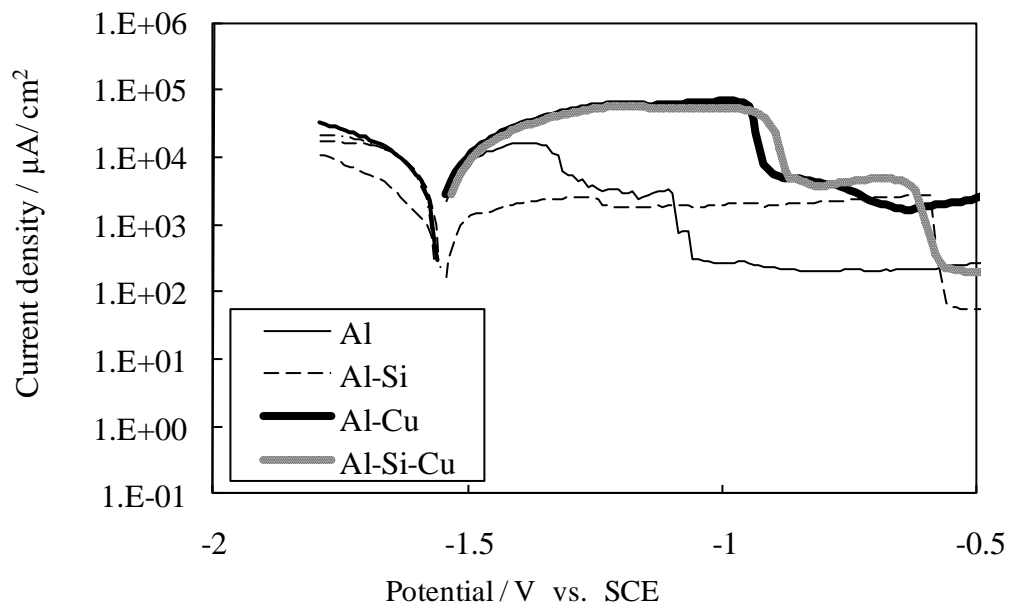


図2.2 ジンケート溶液中におけるアノード分極測定

次にこの要因を調べる為、ジンケート溶液中でのアノード分極評価を行った。結果を図2.2に示す。Al, Al-Cu膜では, Al, Al-Si膜に比較しアノード電流が大きくなっており, Alの溶解速度が大きくなっていることが確認された。このようにAlの溶解が速くなっているため, Znの置換析出も速くなり, 図に示した自然電位測定において, 表面電位が早くにZnの表面電位に達したと考えられた。

次にジンケート処理, 表面形態について調べた結果を図2.3に示す。Al-Cu, Al-Si-Cu膜ではジンケート処理後において, 表面のZnの粒子は緻密になっているのに対し, Al, Al-Si膜では, 粗大化しているのが観察された。このことは, 先の自然電位, アノード分極の測定結果からAl-Cu, Al-Si-Cu膜におけるAlのアノード溶解電流が大きくなっていることから, 核生成密度が大きくなり, Zn置換速度が早められ, また, 核が大きく成長しないことからこのように緻密な膜の形成につながったものと考えられた。

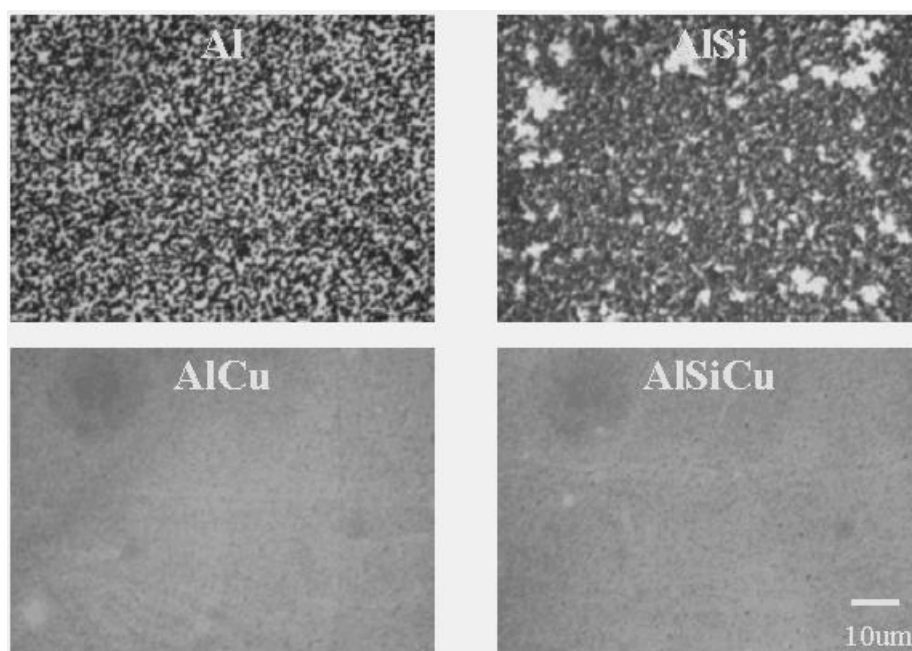


図2.3 ジンケート処理後の表面形態観察

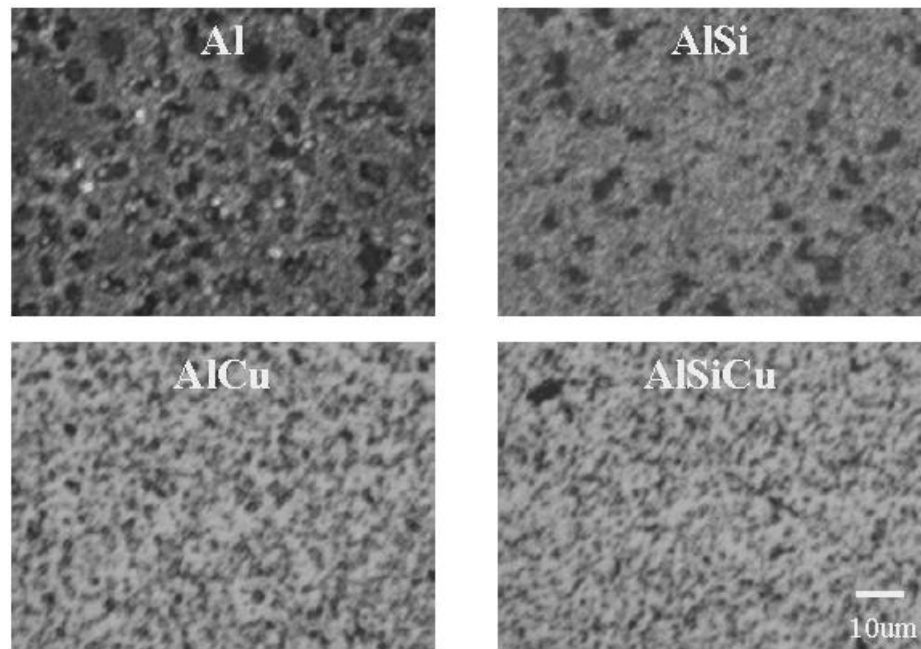


図2.4 無電解Ni-Pめっき後の表面形態観察

図2.4にはジンケート処理後に無電解Ni-Pめっきを行った後の表面形態観察結果を示す。Al-Cu、Al-Si-Cu膜ではAl、Al-Si膜に比べ緻密なNi-Pめっき膜が得られることがわかった。このことはさきのジンケート処理後における膜の表面状態を反映し、Ni-Pめっき膜の成長が進むことを示している。緻密なNi-P膜を得る為には、ジンケート処理工程における膜形成工程にも留意することが必要であることが確認された。

2.2 Al-Si合金膜表面のジンケート処理に対する下地Si基板の影響

半導体素子構造においては、図2.5に示すようにAl合金系電極は、p型拡散層やn型拡散層など、電気特性の異なる層と接続している。従ってこのような電極をジンケート処理する場合には、接続する各種の層の影響を受け複雑な電気化学的挙動をとることが予想される。また、ジンケート溶液プロセスにおいては裏面Si基板の影響を受けると予想されていることから、裏面を被覆し、ジンケート処理を行っているが、この裏面被覆は、プ

ロセスを複雑化させる要因の一つとなっている．これらを踏まえ，本研究では，実デバイスで用いられるような異種金属から成る電極を想定し，比抵抗の異なるSi基板を用い，その裏面の影響も併せ，ジンケート処理におけるZn置換反応に及ぼす影響について明らかにすることを目的に，Zn置換膜とNi-P析出膜の表面形態観察，および電極の浸漬電位変化測定から，Al合金膜の溶解反応や，Znの置換反応について検討した．

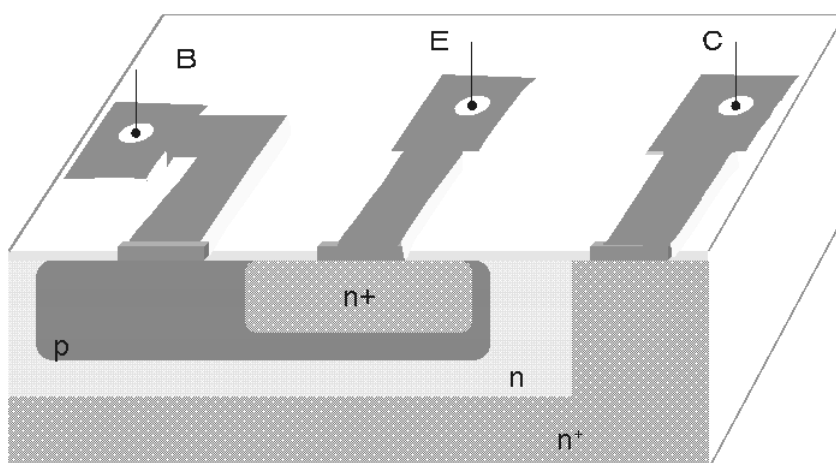


図2.5 パワーデバイス構造と電極

2.2.1 実験方法

2.2.1.1 電極の作製

図2.6に評価に用いた電極の作製工程を示す．Si基板上にスパッタリング法を用いてAl-Si合金膜を作製し(a, b)，次に紫外線露光によるフォトリソグラフィで電極形成用のマスクを形成する(c)．このフォトレジストをマスクとし，343Kの85%リン酸水溶液にてAl-Si合金膜のエッチングを行い，電極を形成する(d)．その後，フォトレジストを除去し(e)，再度フォトレジストを用いて開口部形成用のマスクを形成する(f)．次にアルミナ膜を形成し(g)，有機溶剤でフォトレジストを除去する(h)．作製した電極を(i)に示す．Al-Si合金膜の150 μm 径開口部が溶液面に露出され，その他の部分はアルミナ膜で被覆されるようにした(図2.7参照)．

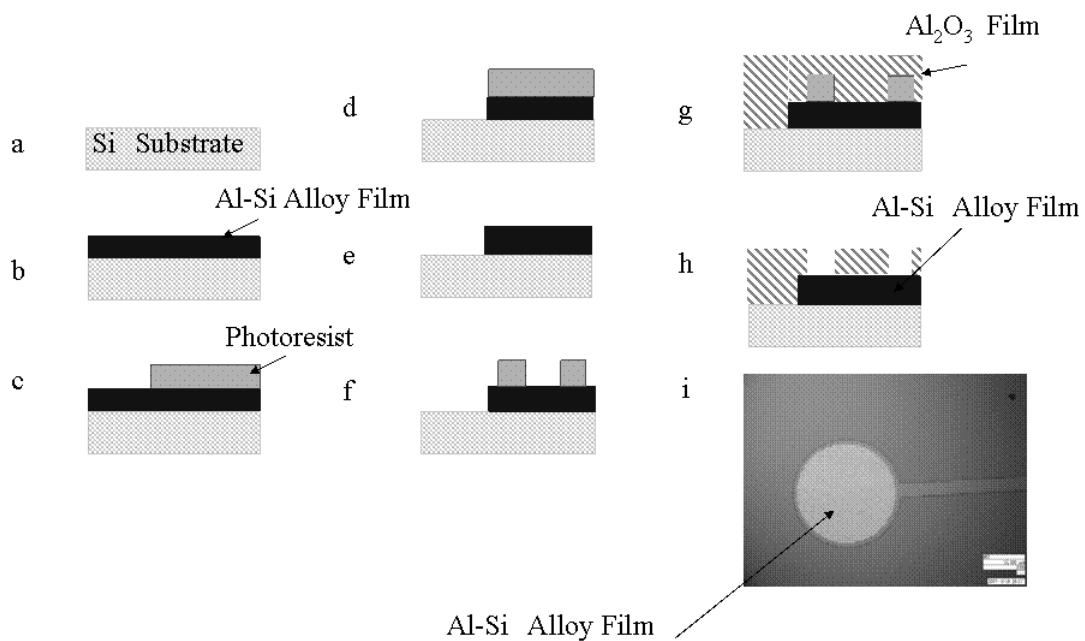


図2.6 評価用電極の作製プロセス

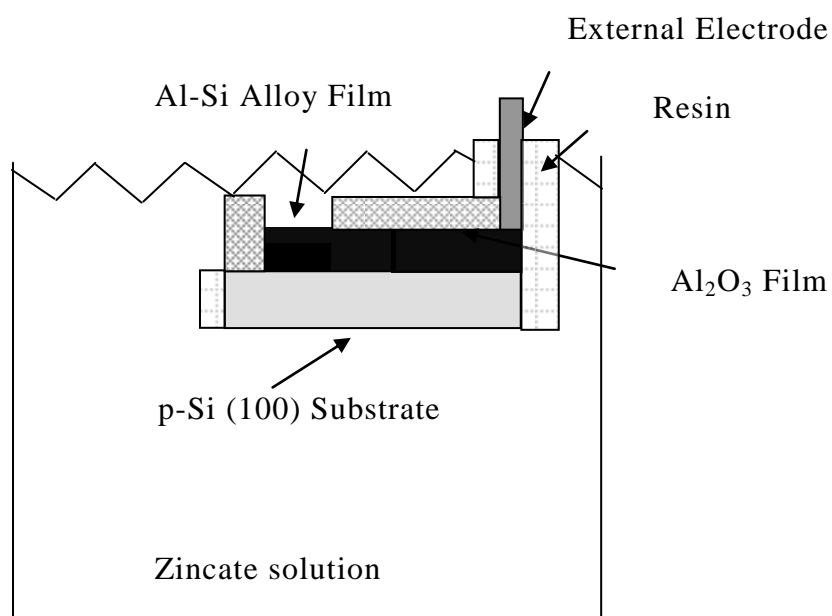


図2.7 評価用電極

2.2.1.2 電極の表面観察

ジンケート処理前の表面を清浄化し，初期電位を安定化させるために市販の脱脂剤（メルテックス社製メルクリーナーSC-7001）およびアルカリ系エッチング剤（メルテックス社製メルプレートE-7121）による前処理を行った．その後表2.1に示すジンケート溶液および表2.2に示すNi-Pめっきを行い，電極のAl-Si合金膜の表面観察を行った．観察は電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM，S-4800，Hitachi）を用いて行った．なお実験は室内蛍光灯下で行った．半導体素子へのめっきのため，光起電力の影響も考えられるが，本検討においては室内蛍光灯照射の条件下で問題ないことを確認している．

2.2.1.3 浸漬電位測定

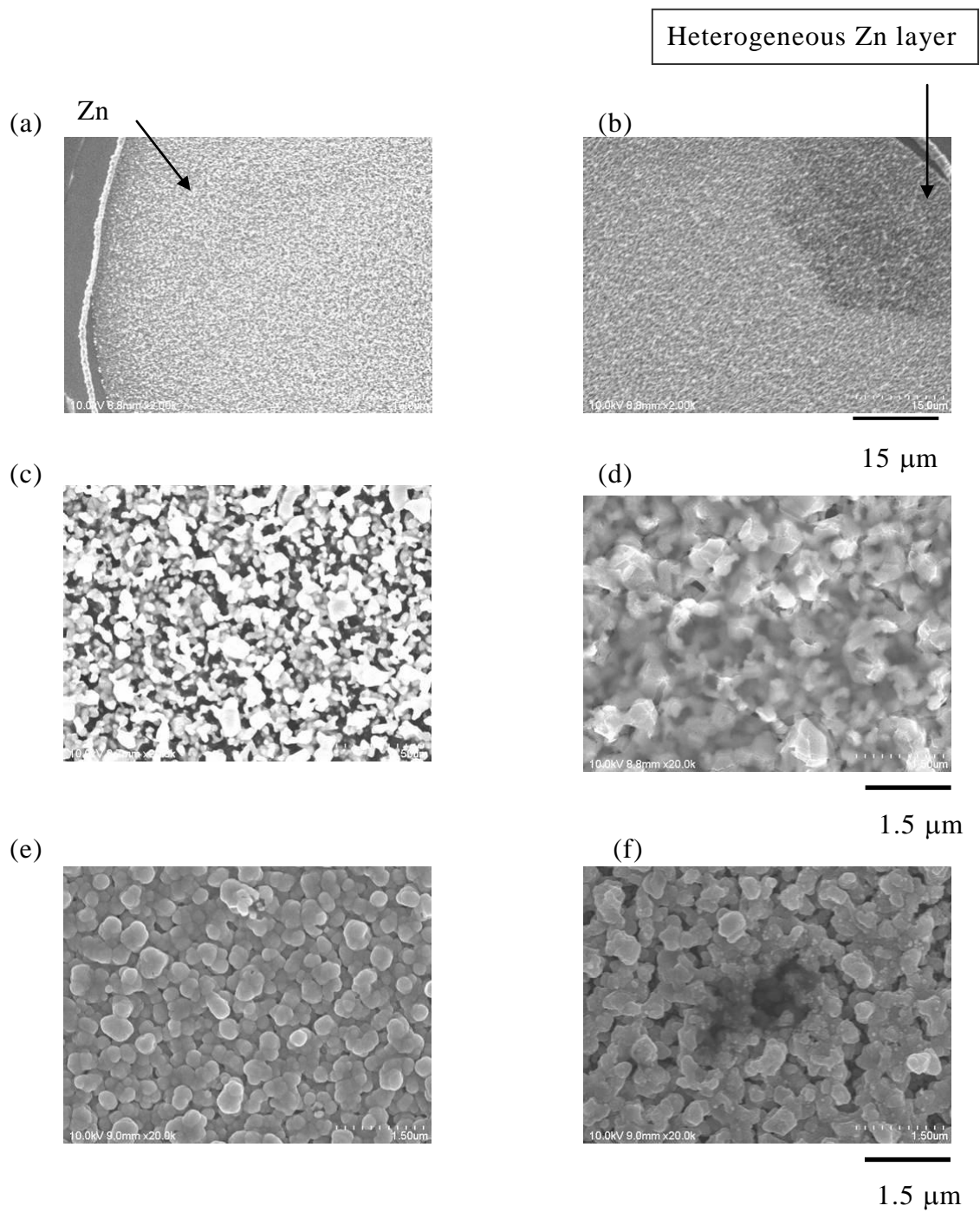
浸漬電位の変化挙動は，電気化学測定装置（HZ-3000，HZ-5000，北斗電工株）を用い，ジンケート溶液中で解析した．参照電極には純Znまたは飽和カロメル電極（SCE）を用いた．図2.6に示すように，異なる比抵抗 $0.00001 - 0.00002 \Omega\text{m}$ （低抵抗基板）と $45 - 95 \Omega\text{m}$ （高抵抗基板）の20 mm角 p(100) Si基板上に図2.6に示した工程で作製した $150 \mu\text{m}$ 径の評価用電極を溶液中に浸漬し，電位測定を行った．なお，取り出し電極部は液に浸漬されないように樹脂で封止した．次に，低抵抗基板のSi基板上に作製した評価用電極を基準とし，高抵抗基板のSi基板上に作製した評価用電極の電位の変化を，ジンケート溶液中への浸漬時間に対して測定した．

2.2.2 実験結果

図2.8に比抵抗の異なる基板上に作製した評価用電極のAl-Si合金膜の表面形態のFE-SEM像を示す．(a)および(b)がジンケート処理10秒後の低抵抗基板と高抵抗基板上に作製したAl-Si合金膜の表面状態の観察結果である．(a)の低抵抗基板上に作製したAl-Si合金表面ではZn層が均一に形成されているのに対し，(b)の高抵抗基板上のAl-Si合金膜表面ではZn層は不均一な状態となる部分があることが確認された．拡大観察像を(c)と(d)に示す．(c)に示されている低抵抗基板上に作製したAl-Si合金膜表面のZn層の方が(d)に示されている高抵抗基板上に作製したAl-Si合金膜表面のZn層と比較し，均一かつ粒が小さくなっていることが観測された．次にAl-Si合金

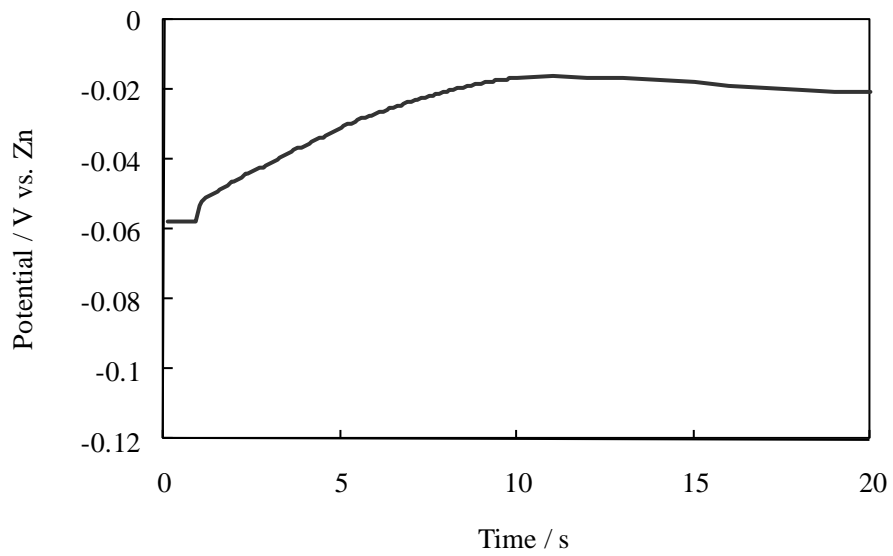
膜のジンケート処理後にNi-P膜を形成した後の表面状態の観察結果を(e), (f)に示す. 前出の(a), (b), (c), (d)のジンケート処理後の表面状態の差異を反映し, 低抵抗基板を用いた(e)の場合では均一で緻密なNiP膜が形成されていることがわかる. 一方, Zn層形成が十分でない高抵抗基板を用いた場合は, (f)に示すようにNi-P膜も不均一な状態となっていることがわかる.

次にジンケート溶液に浸漬したときのAl-Si合金膜の電極表面の電位測定を行った. 既に報告しているようにAl-Si合金膜の電極表面をジンケート溶液に浸漬させることにより, 表面のAl-Si合金膜はZnに置換され, Al-Si合金膜の電極電位は時間ともに変化することを確認している^[11]. 図2. 9は高抵抗基板, 低抵抗基板を用いて各々に作製したAl-Si合金膜の電極のジンケート溶液浸漬時間に対する電極電位の関係を示す. 両者の実験結果から高抵抗基板を用いた電極では参照電極として用いているZn (-1.49V vs. SCE)の表面電位に達するまでの時間が長くなることを確認した. 次に低抵抗基板を用いて作製した電極を基準電極とし, 高抵抗基板を用いて作製したAl-Si合金膜の電極のジンケート溶液中への浸漬時間と電極電位との関係について調べた結果を図2. 10に示す. (a)が裏面被覆のない場合であり, (b)が裏面被覆を行った場合の結果である. 図2. 9で示したように(a)の場合, 高抵抗基板, 低抵抗基板単独で浸漬した場合と同様に高抵抗基板を用いて作製したAl-Si合金膜側の電位が卑であるが, 時間と共にその差は減少し, 20秒程度で両者の電位はほぼ等しくなることがわかる. 次に(b)に示すように裏面を被覆し, 表面の電極面のみをジンケート溶液中に浸漬した場合, 両者のZnの置換反応における電極電位に差は観測されず, 等しい電位を示すことを確認した. 図2. 11に, 電極面積が裏面のSi基板と同じ4 cm²であり, かつ裏面を被覆していない場合のジンケート溶液への浸漬時間と電極電位の測定結果を示す. 低抵抗及び高抵抗基板を用いて作製した両者のAl-Si合金膜の電極電位はほぼ等しい値を示した. 以上の実験結果から, 裏面の被覆が無く, かつジンケート溶液に接する電極面積が小さい場合に高抵抗Si基板と低抵抗Si基板のAl-Si電極のジンケート溶液における電極電位が異なることがわかった.

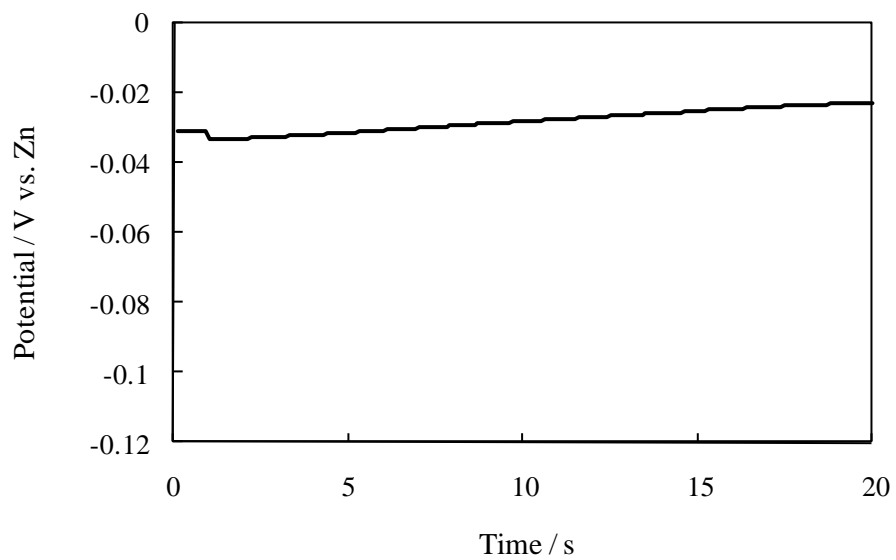


(a) , (c) : Al-Si alloy film deposited on low-resistivity Si substrate after zincate treatment. (b) , (d) : Al-Si alloy film deposited on high-resistivity Si substrate after zincate treatment. (e) : Al-Si alloy film deposited on low-resistivity Si substrate after electroless NiP deposition. (f) : Al-Si alloy film deposited on high-resistivity Si substrate after electroless Ni-P deposition.

図2. 8 Al-Si合金膜表面のFE-SEM像



(a) High-resistivity Si substrate

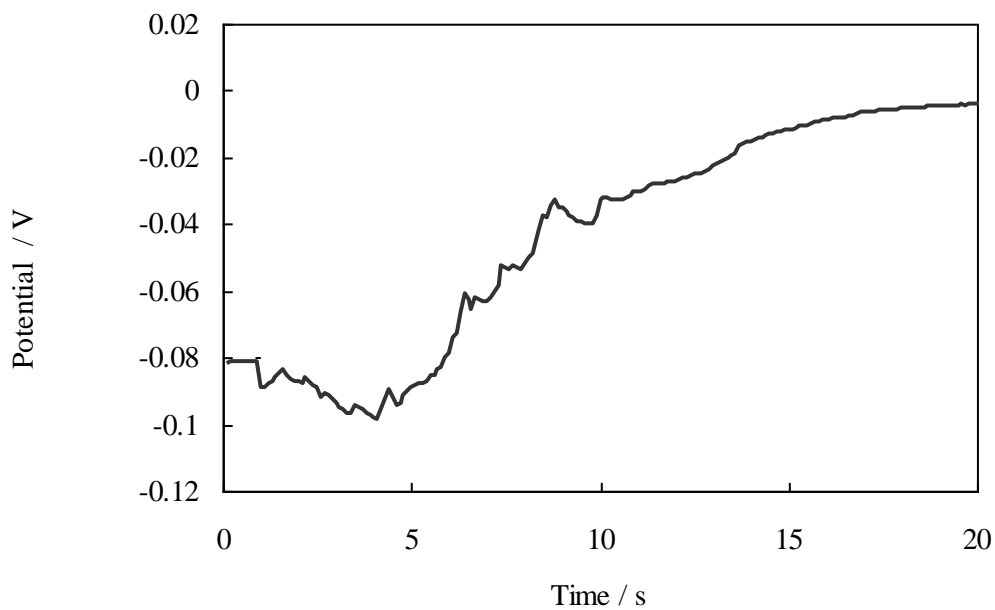


(b) Low-resistivity Si substrate

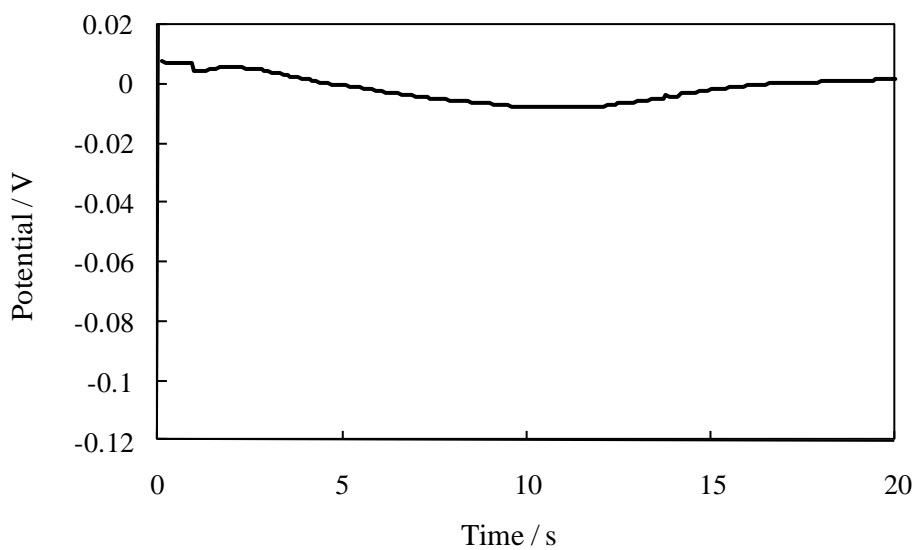
図2.9 Al-Si合金膜の自然電位測定結果

溶液：ジンケート溶液

参照電極：Zn



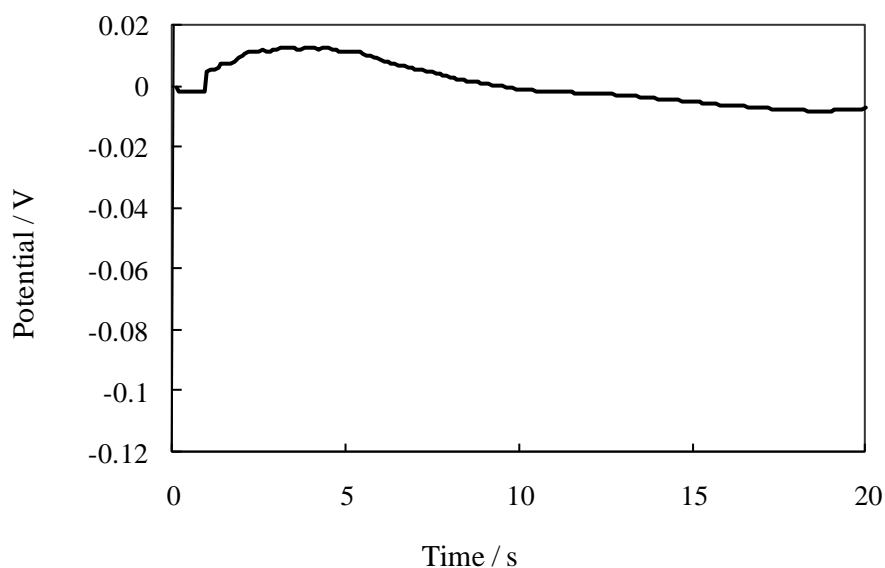
(a) The backside of the substrates isn't covered.



(b) The backside of the substrates is covered.

The electrode fabricated using the low-resistivity Si substrate is the reference electrode.

図2.10 高抵抗Si基板と低抵抗Si上に作製されたAl-Si膜のジンケート溶液における電位差測定結果



The electrode area is 4 cm^2 . The backside of the substrates isn't covered.
 図2.11 高抵抗Si基板と低抵抗Si上に作製されたAl-Si膜のジンケート溶液における電位差測定結果電位差測定結果

2.2.3 まとめ

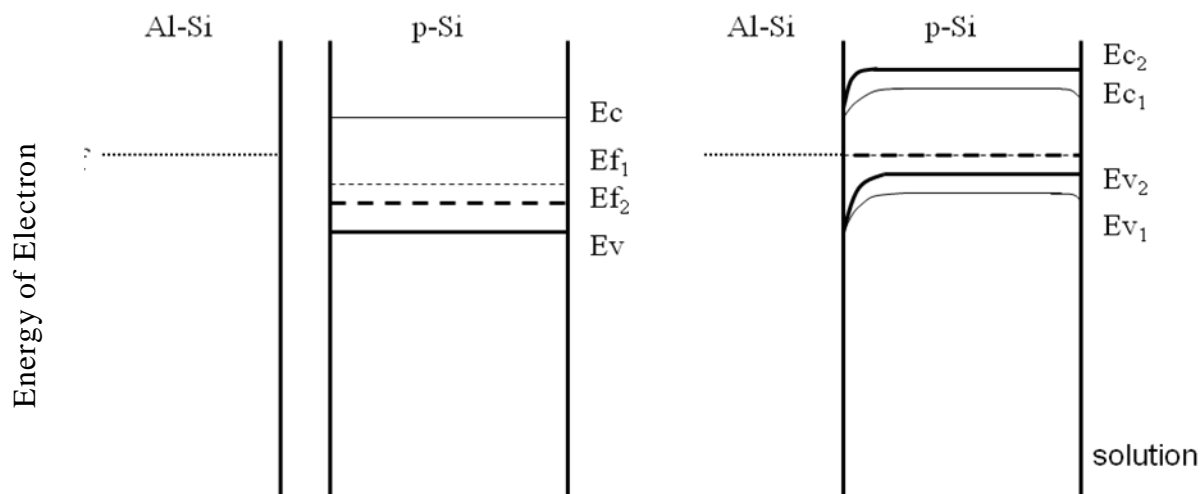
ジンケート処理におけるAl系合金膜の溶解，およびZnの析出の反応機構に対する下地Si基板の影響について評価用の電極を作製し，調べた．異なる比抵抗 $0.00001 - 0.00002 \text{ } \Omega\text{m}$ （低抵抗基板）と $45 - 95 \text{ } \Omega\text{m}$ （高抵抗基板）のp型Si基板を用いてAl-Si合金膜の評価用電極を形成してジンケート溶液浸漬後におけるAl-Si合金膜の電極表面の形態観察を行ったところ，高抵抗基板を用いて作製したAl-Si合金膜の電極表面形態が不均一になることを明らかにした．また浸漬直後からのAl-Si合金膜の電極電位の変化を測定した結果，裏面Si基板を被覆していない場合には，高抵抗基板上に作製したAl-Si合金膜の電極電位が低抵抗基板上に作製した場合に比べ卑となることを確認した．一方，裏面のSi基板を被覆した場合，さらには裏面のSi基板を被覆せず裏面Si基板とAl-Si合金膜の電極面積が等しい場合には両者の電位差は観測されなかった．

以上の結果から，ジンケート処理における裏面のSi基板の比抵抗が異なるなどの電気特性の違いは裏面のSi基板が被覆されていない場合に

において、高抵抗さらには電極面積が裏面の Si 基板の面積に比べ小さいときに Si 基板の影響を受け、電極電位の卑な方向へのシフト、さらには表面の不均一が観測されることを明らかにした。

2.2.4 考察

高抵抗基板と低抵抗基板を用いて作製した Al-Si 合金膜のジンケート溶液中における表面の Zn への置換反応の測定結果から両者の基板の影響について考察した。なお裏面の Si 基板のジンケート溶液中におけるエッチング速度について調べたところ、高抵抗基板では 0–200 nm/h であり、低抵抗基板ではエッチングされなかった^[13]。裏面の Si 基板のジンケート溶液中への溶解実験から高抵抗基板では溶解が確認され、ホールが半導体基板と溶液との界面に拡散することになる。このことから、Al-Si 合金膜と Si 基板界面におけるホールの減少そして Al-Si 合金膜からの電子の引き抜きの減少につながる。図 2.12 に電子のエネルギーバンド図を示す。縦軸は電子のエネルギー状態、横軸は積層する膜構成を示している。また、Al-Si 合金電極と接触しているそれぞれの基板のフェルミ準位は示すように高抵抗基板と低抵抗基板では、高抵抗基板の仕事関数は 5.27 eV であるのに対し低抵抗基板では、5.69 eV と異なる値を示している。このため、Al-Si 合金と Si 基板界面においては、接触によりフェルミ準位が一致するように拡散により Al-Si 合金から Si 基板へ電子が Si 基板から Al-Si 合金へホールが流れ込むことが考えられる。ここで低抵抗基板のフェルミ準位が高抵抗基板のそれに比べ大きいことから界面におけるバンドの曲がりが大きく^[14]、Al-Si 界面における Si 基板への電子の移動が高抵抗基板と低抵抗基板では異なり、低抵抗基板と接触している Al-Si 合金からの電子の移動が大きいことがわかる。高抵抗基板、低抵抗基板を用いることによりその基板と接触している Al-Si 合金膜のジンケート処理において表面が不均一であり、電極電位が異なったのは、高抵抗基板、低抵抗基板のフェルミ準位が異なるため、Al-Si 合金膜と Si 基板の界面での電子エネルギーバンドの曲がり異なったことと高抵抗基板がジンケート溶液中におけるエッチングの影響により Al-Si 合金膜と Si 基板の界面においてホールの拡散の影響を受けたものと考えられる。



Constitution of the films

(a) Before contact

(b) After contact

E_f : Fermi level for Al-Si

E_{f1} : Fermi level for high-resistivity Si substrate

E_{f2} : Fermi level for low-resistivity Si substrate

E_{c1} : Conduction band for high-resistivity Si substrate

E_{c2} : Conduction band for low-resistivity Si substrate

E_{v1} : Valence band for high-resistivity Si substrate

E_{v2} : Valence band for low-resistivity Si substrate

図2. 12 Al-Si合金膜とSi基板の接触前後のバンド図
縦軸は電子エネルギー，横軸は膜構成を示す

2.3 ノンシアン Au めっきを用いたバンプ形成における

重金属添加効果

2.3.1 はじめに

Au めっき膜は、耐食性、優れた電気伝導性の観点から電極コネクタとして電子デバイスに多く用いられている。一方、Au めっき液には一般に微量の Pb, As, Tl 等の重金属が添加されている。これらの重金属は Au めっき膜形成時にアンダーポテンシャル析出 (UPD) し、核生成速度を促進させるとともに、Au との置換反応によりカソードの消極作用をもたらし、均一な膜形成を促進している^[15-18]。Au めっき膜形成における Tl の UPD についてはパルス電析を著目した報告例もあり、パルス条件を変化させ、Tl の UPD の反応機構について解析した報告例もある^[16]。一方、このような重金属の UPD の特性を利用し、トレンチへの埋め込みも試みられている^[19, 20]。最近ではより詳細な重金属添加の効果の解析の観点から電気化学測定、応力測定、重量測定より Tl の UPD について調べた報告もある^[21, 22]。また Au めっきはその金属塩の種類からシアン浴とノンシアン浴に分けられており、耐環境性の観点からノンシアン浴を用いた Au めっきについても盛んに検討されている^[21-23]。またノンシアン浴の一つである亜硫酸 Au 浴を用いた Au めっき膜形成の報告例もある^[24-26]。亜硫酸系は安全性、さらには表面平滑性、低応力、優れた形状制御性などの観点からバンプ等に用いられている。一方ノンシアン浴については重金属添加の応力への効果についての報告^[26]はあるが、詳細な解析が行われておらず添加元素の膜中での偏析についても未だ明らかにされていない。そこでこのような重金属添加の及ぼす影響を明らかにし、今後のさらなる Au 電極の微細化への応用を目的とし、ノンシアン Au めっき液を用い、添加元素の挙動、膜中での偏析、膜物性の一つである硬度さらには膜形態への影響について検討した。

2.3.2 実験方法

本検討にて使用するめっき液の組成およびめっき条件を表 2.3 に示す。Si(111)基板に Ni あるいは Au をスパッタリング法を用いて 0.1 μm 形成した。カソード分極測定は、電気化学測定装置 (HZ-3000 および HZ-5000, Hokuto Denko) を用いた、参照電極は飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。結晶構造はリガク製 X 線回折評価装置 (RINT ULTIMA III)

を用いて評価を行った。硬さは薄膜物性評価装置 (MH4000) を用いて行った。重金属の偏析については界面に着目し、グロー放電発光分析装置 (GDOES, JY-5000RF, 堀場製作所社製) 分析とシンクロトロン放射光を用いた全反射蛍光 X 線分析評価 (BL15, 九州シンクロトロン放射光センター) を用いて解析を進めた。また、表面の形態については、走査電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4800, Hitachi) と原子間力顕微鏡 (AFM, Dimension 3100, Veeco Instruments) を用いて観察を行った。

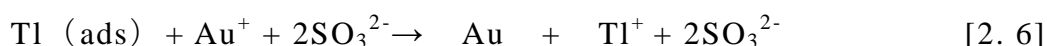
表 2.3 浴組成及びめっき条件

| Chemicals | Concentration |
|--|---------------------------|
| Na ₃ [Au(SO ₃) ₂] | 0.05 mol dm ⁻³ |
| Thallium (Tl) | 0–200 mg dm ⁻³ |
| Conditions of electrodeposition | |
| Current density | 5 mA /cm ² |
| Bath temperature | 55-57°C |
| pH | 8 |
| Rotation speed | 500 rpm |

2.3.3 実験結果

2.3.3.1 カソード分極測定結果

図 2.13 に Tl の添加量に対するノンシアン Au めっき液のカソード分極測定結果を示す。表 2.3 に示す浴を用いて Tl の添加量をパラメータとしている。Tl 添加により貴電位から析出が進行すること、また、カソード電流密度も添加のない場合に比較し増加することを確認した。下記化学式に示すように先に Tl がカソード表面に吸着し、その後 Au が析出していき、Au の析出が促進されていると考えられた。



同様に図 2.14 に示すように他の重金属である Pb, Bi においても貴電位へのシフトさらにはカソード電流の増加が確認された。調べた重金属の中では Bi が一番貴電位へのシフトさらにはカソード電流値も大きい値を示した。

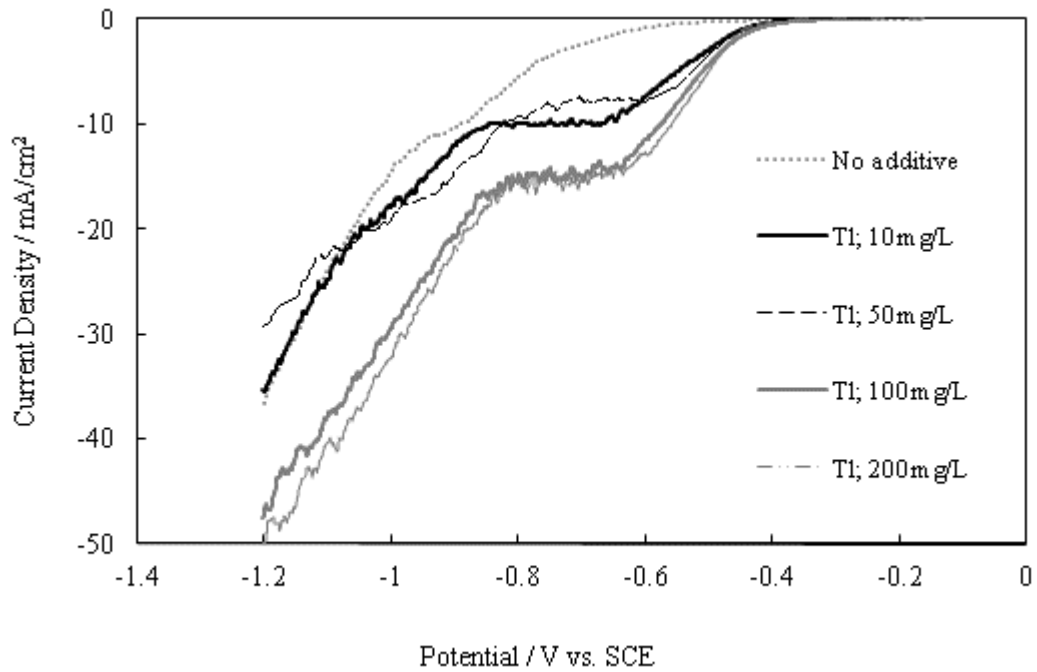


図 2.13 Ti 添加ノンシアン Au めっき液カソード分極測定結果
走査速度： 10 mV/s, アノード： Ti/Pt

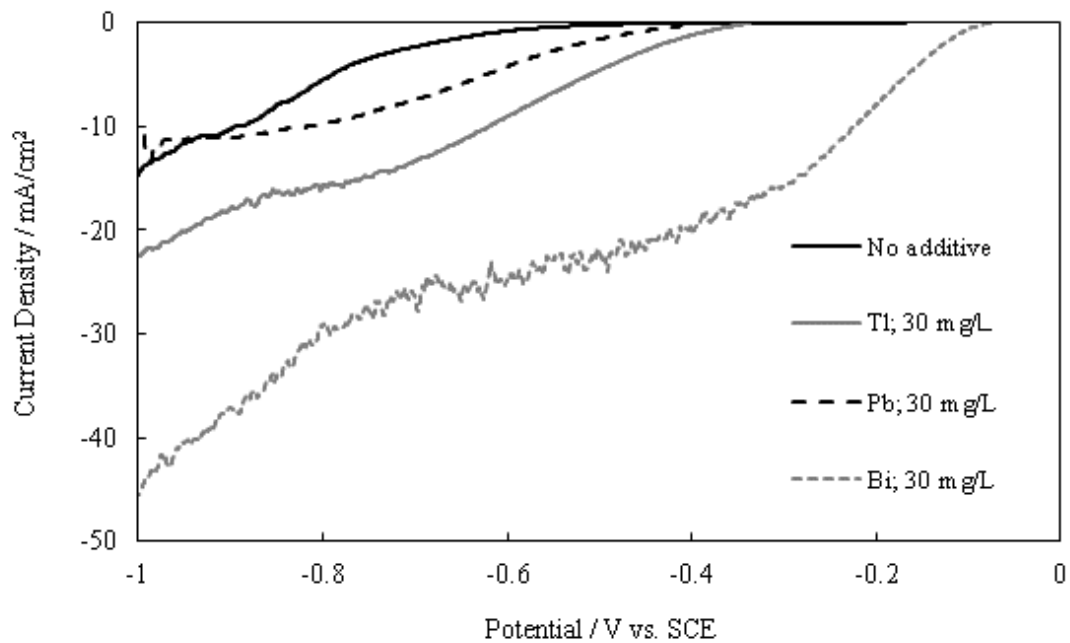


図 2.14 重元素添加ノンシアン Au めっき液のカソード分極測定結果
走査速度： 10 mV/s, アノード： Ti/Pt

2.3.3.2 Auめっき膜中の Tl 偏析

オージェ電子分光(AES)を用いた分析では Tl を添加し作製した Au めっき膜中に Tl の存在を確認できていない^[7]. そこで, Au めっき膜中における Tl の存在を確認する為にシンクロトロン放射光を用いた全反射蛍光 X 線分析を行った. 表 2.4 に示すように Au と Tl との蛍光 X 線エネルギーピークを分離できるのは TlL β の 12.2 keV であることからこのピークに着目し, 評価を進めた. 確認の為に標準 Tl の試料の結果を図 2.15 に示す. 図 2.16 に示すように Tl の無添加浴から作製した Au めっき膜では 12.2 keV のピークを確認できなかった. 一方浴中に Tl (200 mg/L) を添加し作製した Au めっき膜の結果を図 2.17 に示す. Tl (Tl) L β の蛍光 X 線エネルギーに相当する 12.2 keV のピークが確認された. この評価結果から Tl を添加し作製した膜中に Tl の存在を確認することができた.

次に膜中の Tl の分布について GDOES を用いて評価をおこなった結果を図 2.18 に示す. (a) は Tl の無添加浴から作製した Au めっき膜, (b) は Tl 添加浴から作製した Au めっき膜である. 横軸はスパッタリング時間 (膜厚深さ) であり, 縦軸はそれぞれの元素の発光強度を示す. 各元素の発光強度に関する感度が異なることから縦軸は発光強度の任意単位を示す. Tl の膜厚方向における発光特性に着目すると Si と Au めっき膜との界面において Tl 添加浴では発光強度が高くなっていることから界面に多くの Tl が存在していることを確認した. 一方, Tl 添加のない浴からは界面でのピークは観測されていない. また界面以外の膜中においても若干 Tl が存在していた.

表 2.4 蛍光 X 線エネルギー (keV)

| | L α_1 | L α_2 | L β_1 | L β_2 | Lnu |
|----|--------------|--------------|-------------|-------------|--------|
| Au | 9.7133 | 9.628 | 11.4423 | 11.5847 | 10.309 |
| Tl | 10.2685 | 10.1728 | 12.2133 | 12.2715 | |

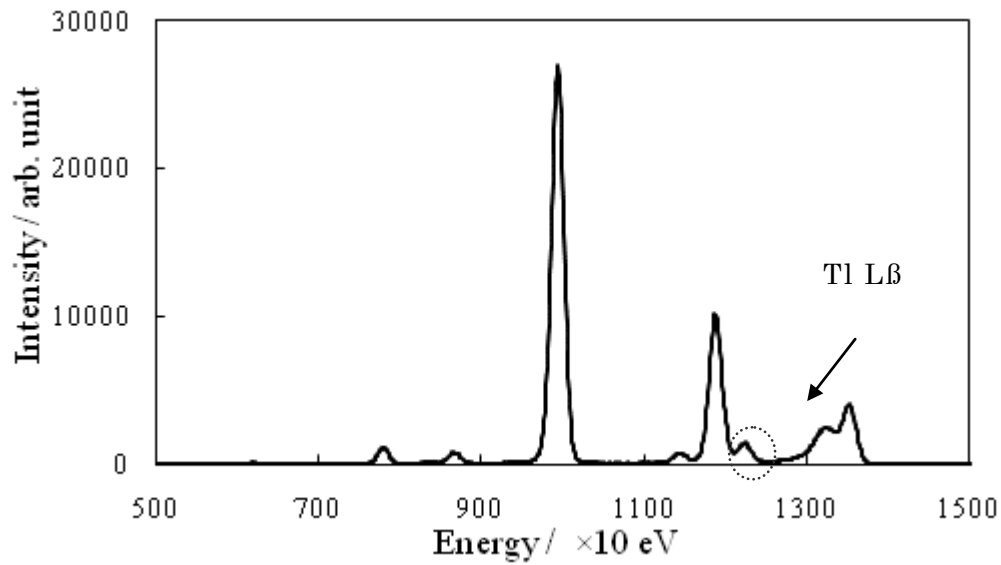


図 2.15 Tl 標準試料のシンクロトロン放射光を用いた全反射蛍光分析結果

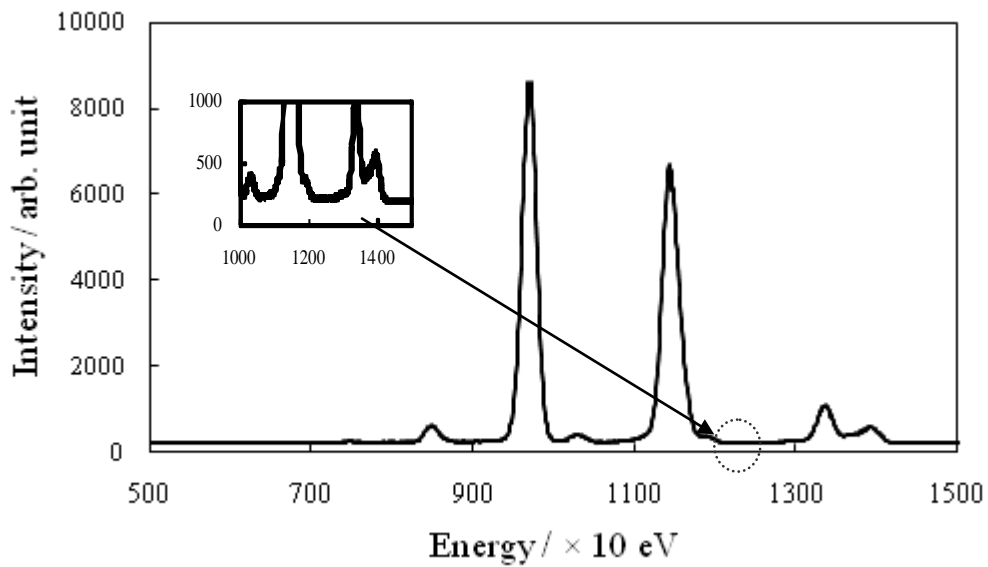


図 2.16 Tl 添加なしの Au めっき膜のシンクロトロン放射光を用いた全反射蛍光分析結果

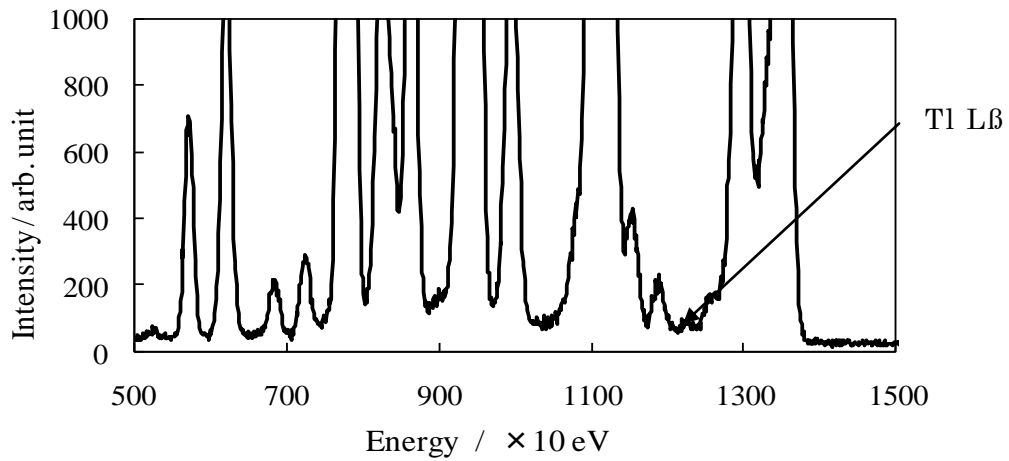
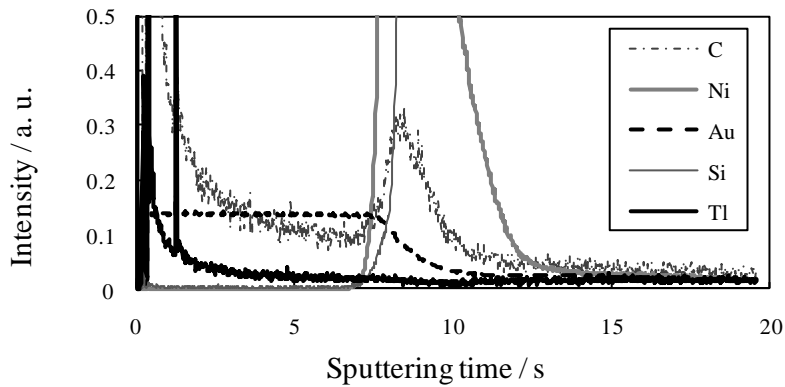
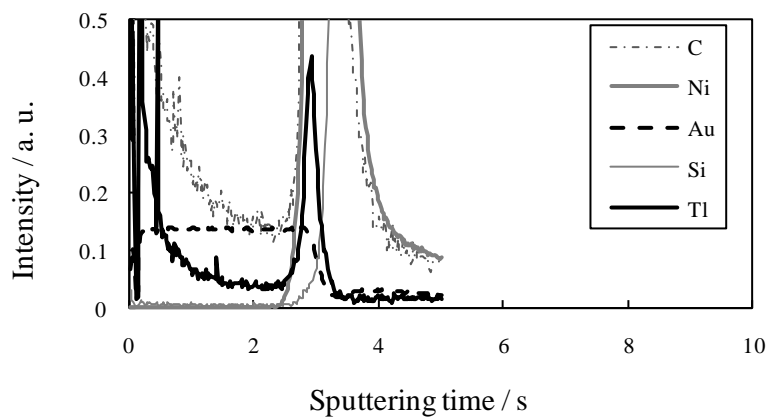


図 2.17 Tl 添加の Au めっき膜のシンクロトロン放射光を用いた全反射蛍光分析結果



(a) Electrodeposited Au film without Tl



(b) Electrodeposited Au film with Tl

図 2.18 GDOES を用いた Au めっき膜中組成分析結果

2.3.3.3 Auめっき膜の結晶構造評価結果

作製した Au めっき膜の結晶構造について調べた結果を次に示す。比較の為にスパッタ法で作製した Au 膜の結果を図 2.19 に示す。(111)面に優先配向していることがわかる。Tl の添加のない浴から作製した Au めっき膜の測定結果を図 2.20 に示す。(111) と (200) 面の配向を示す結晶構造であった。Tl を添加した浴から作製した Au めっき膜の結晶構造は添加量が 30 mg/L (図 2.21) および 100 mg/L (図 2.22) のどちらの膜においても (111) 面の優先配向を示す結果となった。先の電気化学評価結果と合わせて考慮するとより成長速度の速い Tl 添加浴から作製しためっき膜が表面エネルギーの大きい (111) 面^[27, 28]の優先配向を示したと考えられた。Tl 添加浴から作製した Au めっき膜を 300°C, 1 時間の熱処理を行った後の結晶構造評価結果を図 2.23 と図 2.24 に示す。添加量が 30 mg/L および 100 mg/L のどちらの Au めっき膜においても (111) と (200) 面の配向を示す結晶構造となった。熱処理を行うことにより結晶性を示さなかったアモルファス相が結晶相を示したと考えている。

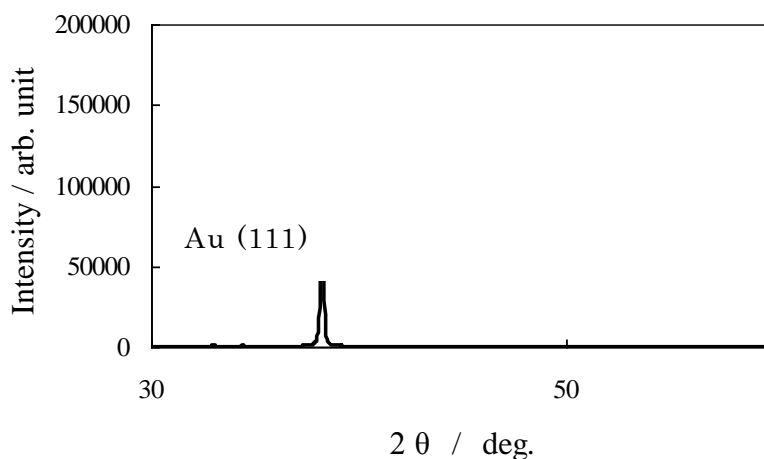


図 2.19 スパッタ法を用いて作製した Au 膜の結晶構造評価結果

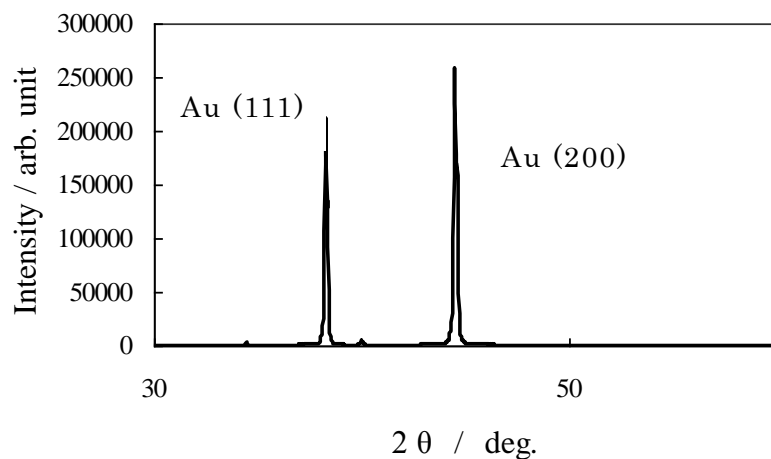


図 2. 20 Au めっき膜の結晶構造評価結果 T1 添加なし

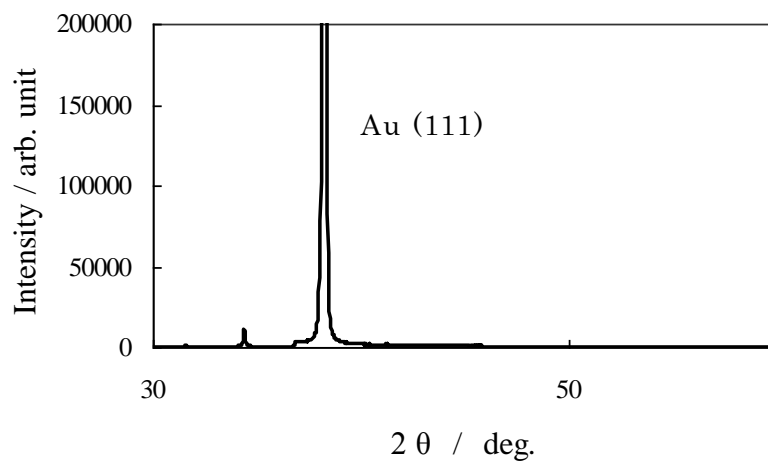


図 2. 21 Au めっき膜の結晶構造評価結果 T1 添加 30 mg/L

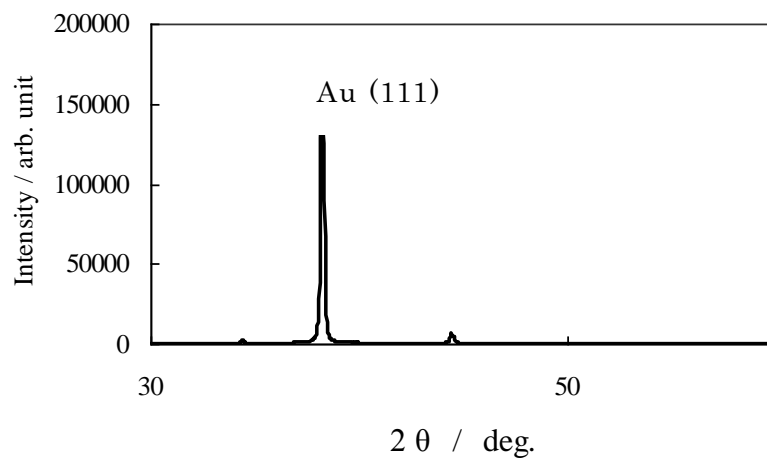


図 2. 22 Au めっき膜の結晶構造評価結果 T1 添加 100 mg/L

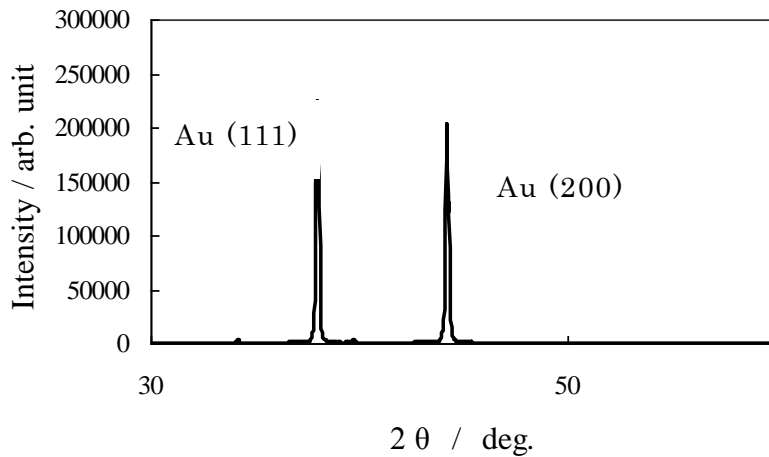


図 2.23 熱処理後の Au めっき膜の結晶構造評価結果
Tl 添加 30 mg/L

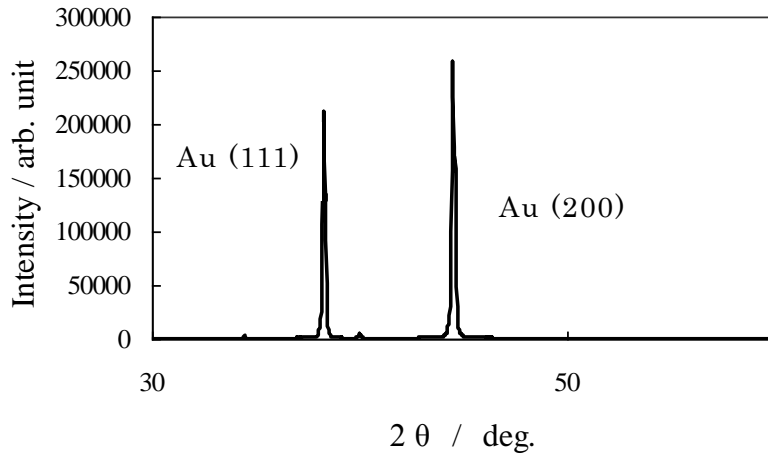


図 2.24 熱処理後の Au めっき膜の結晶構造評価結果
Tl 添加 100 mg/L

2.3.3.4 Au めっき膜の硬度評価

図 2.25 に Au めっき膜の硬度測定結果を示す。Tl を添加することにより Au スパッタ膜と同程度のビッカース硬度 100 の膜となること、一方熱処理後には添加なしとほぼ同程度のビッカース硬度 80 の膜となった。熱処理前後の AFM による膜表面観察結果を図 2.26 に示す。この観察結果から熱処理前後ではほぼ同じ表面形態を示していることから粒径の変化は見られてない。一般に材料の強度つまり膜硬度は Hall-Petch 則に従い、粒径が 150 nm 以上の場合、硬度は粒径の 1/2 乗に反比例することが知られている^[29]。熱処理における硬度の差は以上

から粒径依存ではなく，2.3.3.3の結晶構造評価結果でも示したように優先配向が異なることが硬度の差に影響を与えたものと考えている．結晶面(111)の原子充填密度が結晶面(200)に比べ高い^[30,31]ことからTl添加膜では高い硬度を示したと考えている．

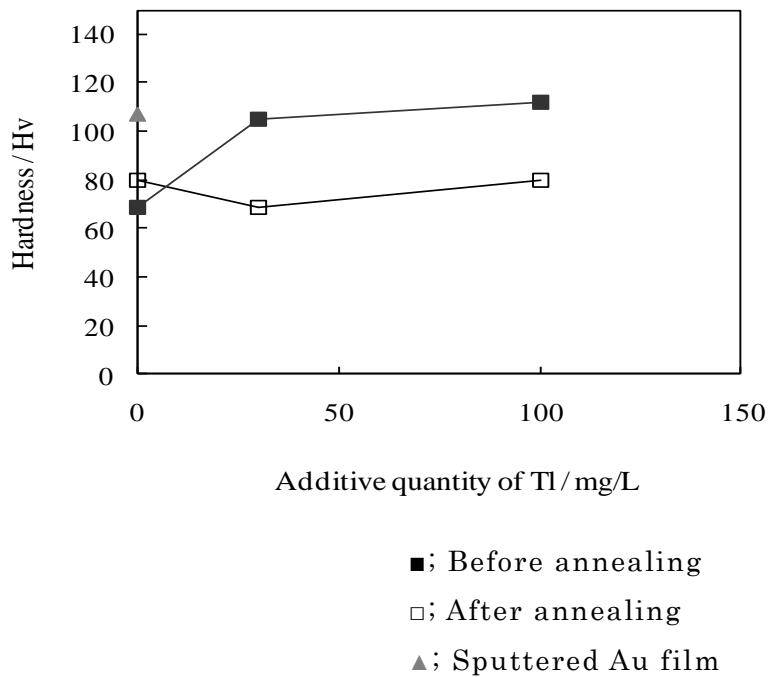


図 2.25 Auめっき膜の硬度測定結果

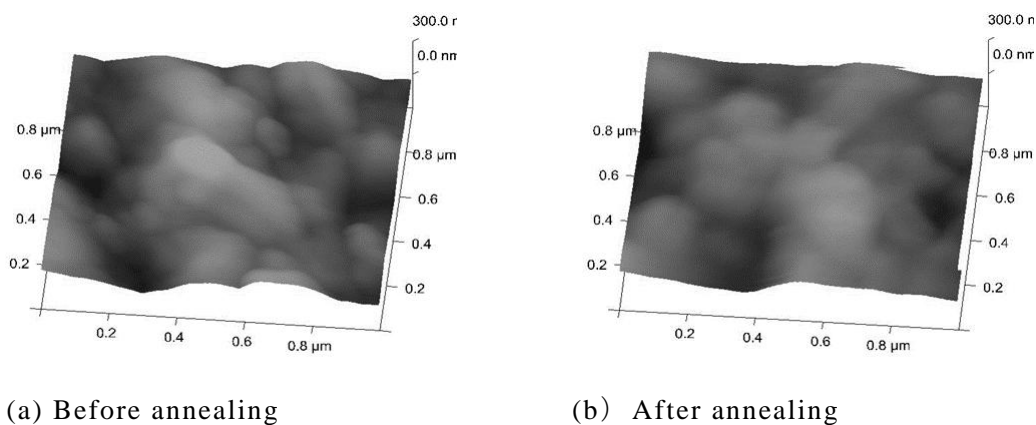
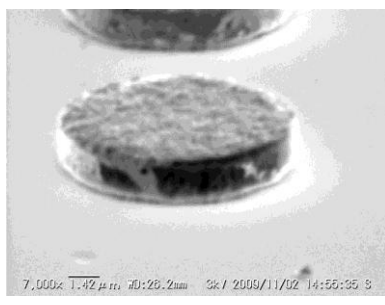


図 2.26 Tl添加 Auめっき膜の表面形態観察結果

2.3.3.5 Auめっき構造体の形態観察

図 2.27 に Tl (10 mg/L) を添加し作製した Au めっき構造体の SEM 像を示す. 10 μm のパターンのコーナ部においても形がだれることなく均一に Au めっき構造体が形成できることを確認した.



10 μm

図 2.27 Tl 添加 Au めっき構造体の SEM 像

2.3.4 まとめ

ノンシアン Au めっき浴における Tl 等の重金属添加の効果について検討した. 重金属添加により Au めっき膜の析出が促進されること, 重金属は界面に多く存在すること, 膜中に微量取り込まれることを確認した. 重金属の UPD とその後の Tl 等の重金属に代わり Au が析出することにより Au の析出の促進につながったものと考えている. このことにより電極コーナー部における Au の析出が促進されることを確認した. また, このような析出促進は生成した Au めっき膜の結晶構造と関連し, 重金属添加により (111) が優先配向した膜となった. この結晶構造は膜硬度と関連しており, (111) の優先配向を示す膜は硬い膜となった. 基板電極とめっき液の固液界面における精密な制御を目的として Tl, Bi, Pb などの重金属添加剤が Au めっき膜成長に及ぼす影響を解析するため, それらの添加種の界面での作用に着目しながら, Au めっき膜中での存在状態および膜構造, 物性に及ぼす影響について, ノンシアン Au めっき浴系を用いて解析を行った. その結果, 極微量の重金属種の添加により Au の析出初期核の形成が促進され, 均一な膜表面形態につながることを明らかにした. 今後の更なる高実

装密度化に伴うバンプサイズ縮小化のための形態制御や物性制御の精密化を進めていく上で、有益な結果となると考えている。

参考文献

- [1] A. Ikeda, T. Saeki, A. Sakamoto, Y. Sugimoto, Y. Kimiya, Y. Fukunaga, R. Hattori, H. Kuriyaki, and Y. Kuroki, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, **30**, 494 (2007).
- [2] C. S. Chang, A. Oscilowski, and R. C. Bracken, *IEEE Circuits Devices*, **14**, 45 (1998).
- [3] D. A. Hutt, C. Q. Liu, P. P. Conway, D. C. Whalley, and S. H. Mannan, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, **25**, 87 (2002).
- [4] K. Azumi, Y. Koyama, and S. Kawashima, *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **54**, 422 (2003) (in Japanese).
- [5] K. Azumi, T. Yugiri, M. Seo and S. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C433 (2001).
- [6] M. Bayes and R. House, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **70**, 3 (1992).
- [7] F. J. Monteiro D. H. Ross, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **62**, 155 (1985).
- [8] S. Armyanov, O. Steenhaut, N. Krasteva, J. Georgieva, J.-L. Delplancke, R. Winand and J. Vereecken, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3692 (1996).
- [9] Y. Tashiro, K. Chiba, Y. Hukuda, H. Nakao and H. Honma, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn*, **45**, 720 (1994). (in Japanese).
- [10] K. Hatada, *JPN. Inst. Electron. Package.*, **8**, 330 (2005). (in Japanese).
- [11] M. Saito, T. Maegawa, and T. Homma, *Electrochim. Acta*, **51**, 1017 (2005).
- [12] T. Tsunoda, T. Okabe, and H. Honma, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C610 (2004).
- [13] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3626 (1990).
- [14] J. van de Ven and J. J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, G10 (2001).
- [15] J. D. E. McIntyre and W. F. Peck, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1800 (1976).
- [16] S. Wakabayashi, K. Harayama, S. Iwai, and M. Nakazawa, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 189 (1988).
- [17] B. Bozzini and A. Fanigliulo, *J. Crystal Growth*, **243**, 190 (2002).

- [18] D. Poskus, G. Agafonovas, and I. Jurgaitienė, *J. Electrochem. Soc.*, **425**, 107 (1997).
- [19] D. Josell, C. R. Beauchamp, D. R. Kelley, C. A. Witt, and T. P. Moffat, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C54 (2005).
- [20] D. Josell, D. Wheeler, and T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C11 (2006).
- [21] M. Gojo, V. D. Stanković, and S. M. Poljaček, *Acta Chim. Slov.* **55**, 330 (2008).
- [22] J. W. Shin, U. Bertocci, and G. R. Stafford, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17621 (2010).
- [23] M. Kato and Y. Okinaka, *Gold Bulletin*. **32**, 37 (2004).
- [24] T. A. Green, *Gold Bulletin*. **40**, 105 (2007).
- [25] W. Chu, M. L. Scattenburg, and H. I. Smith, *Microelectronic Engineering*, **17**, 223 (1992).
- [26] W. J. Dauksher, D. J. Resnick, W. A. Johnson, and A. W. Yanof, *Microelectronic Engineering*, **23**, 235 (1994).
- [27] P. Błoński and A. Kiena, *Surface Science*, **601**, 123 (2007).
- [28] S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, and S. Sakai, *Computational Materials Science*, **31**, 279 (2004).
- [29] L. L. Shaw, A. L. Ortiz and J. C. Villegas, *Scripta Mater.*, **58**, 951 (2008).
- [30] T. E. Dinan and H. Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 410 (1992).
- [31] S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi, and E. Sato, *Electrochimica Acta*, **39**, 589 (1994).

3 章 下地めっき膜の結晶配向制御と ウイスカ抑制

3.1 Sn系めっき膜のウイスカ

Sn-Pb合金めっきは、低融点、半田付け性、電気-熱伝導性、延性、腐食抵抗が良いため、電子機器の実装のための半田材料として広く使用され続けてきた^[1-5]。さらに、この合金系におけるPbはSnウイスカの成長を抑制する効果があることはよく知られている^[6]。一方では、環境調和型のプロセスやデバイス開発の必要のため、Pbフリーの純SnやSn-Cu合金などが提案されている。しかしながら、長年の電子機器における純SnやSn-Cu合金に生じる重要な問題として、短絡を発生させるSnウイスカの発生が挙げられる。

Snウイスカは長さ数mmと太さ数ミクロンの単結晶である^[7-9]。これまでウイスカ発生メカニズムに関する調査やウイスカ発生を抑制する方法などが研究され続けてきた^[10-13]。ウイスカ発生メカニズムについては、一般にめっき中における添加剤共析により発生する膜応力、界面化合物の生成により発生する応力などのように異なる起源を持つ“圧縮応力”により誘起されると考えられている。特に圧縮応力の主な起源は、Snめっきと下地銅界面に発生する Cu_6Sn_5 (η -phase)化合物の生成によるものと信じられている^[14-16]。

これまで、ウイスカ成長抑制方法については、以下の3つが考え出されている^[17-18]。

- ① Snめっき条件とめっき膜厚みの調整
- ② 下地Niの適用
- ③ 熱処理

Snめっき膜と下地金属界面における応力化合物生成の観点より、下地金属種とウイスカ発生に関する研究はSnめっき膜に劣らぬ程、数多く行われてきている。特に下地金属がニッケルの場合、ウイスカ抑制効果は顕著であり、それは下地銅の場合、Snめっき膜と下地銅界面に圧縮応力化合物である Cu_6Sn_5 化合物が生成するのに対して、Ni下地の場合は引張応力化合物である Ni_3Sn 化合物が生成するためであると報告されている^[19]。また、S. C. Brittonらは、Cu, Ni, Pb下地めっきにおけるウイスカ感受性や $1.5\ \mu\text{m}$ 厚の下地Niにおいて、6年以上ウイスカ発生を防止できることを示している^[20]。近年において、下地金属にAu, Ag,

パーマロイめっきを用いた検討も活発に行われている^[21, 22].

このように、これまでの研究において注目されてきたのは、Snめっき膜自身、また、下地金属の種類であり、下地金属の拡散及び結晶構造とウイスカに関する報告はあまりされていない。しかし、ウイスカ発生に影響している界面化合物の生成は、同一金属種においても下地特性により大きく異なると考えられる。そこで本研究では下地特性に着目し、膜厚の異なる下地銅金属をスパッタリング法およびめっき法にて作製したものをを用い、ウイスカ発生に大きく影響する界面化合物の生成につながる下地銅の拡散及び結晶構造について検討を行った。

3.2 実験方法

下地銅はスパッタリング法とめっき法により作製した。スパッタリング法による下地銅の作製は、DCマグネトロン法（アネルバ社製 SPF-420HL）を用いて形成した。表 3.1 にはめっき法により下地銅を作製するときの Cuめっき浴組成と条件を示す。表 3.2 には Sn-Cuめっき浴組成と条件を示す。金属塩には、塩化スズ、硫酸銅を使用し、錯化剤としてクエン酸を用いた。下地銅は、Sn-Cuめっき前に 10 vol. %硫酸で 20 秒ほど洗浄し、十分に表面を清浄にしたものをを用いた。Sn-Cuめっき膜の組成は (99.5–98.5at.%) Sn – (0.5–1.5at.%) Cu 一定とし、高周波グロー放電表面発光分析 (GDOES, 堀場製作所社製) により測定をした。また、Sn-Cuめっき膜や下地銅の膜厚みは触針式膜厚計 (KLA-Tencor 社製 P-16) にて測定した。Sn-Cuめっき膜と下地銅界面における化合物の生成状態の観察は、FIB装置 (日立ハイテック社製 FB2000) による走査イオン像 (SIM) により行った。結晶構造は X線回折 (リガク製 RINT-Ultimate III), 膜応力評価については、1章で記載したように、Si基板を用い、めっき膜形成前後における膜反り量から曲率半径を求め、Stoneyの式から算出した。また、成膜下地金属の Sn-Cuめっき膜への拡散状態を調べるため、各下地銅膜厚みにおける Sn-Cuめっき膜への下地銅の拡散係数を GDOES により求めた。Sn-Cuめっき膜への下地銅の拡散長の定義は、経時により移動した銅組成が 50at%のときにおける点とした。図 3.1 にその定義についての模式図を示す。拡散係数

D は以下の式により求めた^[23].

$$X^2 = Dt \quad [3-1]$$

ここで、X は拡散長、t は拡散に要した時間を表す。

ウイスカ評価は、温度 20–25°C、湿度 40–50%にて行い、観察は評価開始後 3 週間経ったサンプルの表面を金属顕微鏡および走査電子顕微鏡 (SEM, VE7800, KEYENCE) を用いて行った。めっき膜の平均粒径は FIB を用いて断面観察を行い、[3-2]式より算出した。

表 3.1 下地 Cu めっき膜の浴条件とめっき条件

| Chemicals | Concentration mol dm ⁻³ |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| CuSO ₄ •5H ₂ O | 0.24 |
| H ₂ SO ₄ | 1.36 |
| HCl | 0.04 |
| Additive (PCM; from Meltex Inc.) | 4 ml dm ⁻³ |
| Conditions of electrodeposition | |
| Current density | 5 mA cm ⁻² |
| Bath temperature | 25°C |
| Substrate | Si(111), 350 μm thick |

表 3.2 Sn-Cu めっき膜の浴条件とめっき条件

| Chemicals | Concentration mol dm ⁻³ |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| SnCl ₂ •2H ₂ O | 0.2 |
| CuSO ₄ •H ₂ O | 0.004 |
| Sodium citrate•2H ₂ O | 0.3 |
| Additive (PCM; from Meltex Inc.) | 4 ml dm ⁻³ |
| Conditions of electrodeposition | |
| Current density | 7.5 mA cm ⁻² |
| Bath temperature | 25°C |
| pH | 4.5 |
| Rotation speed (rpm) | 100 |

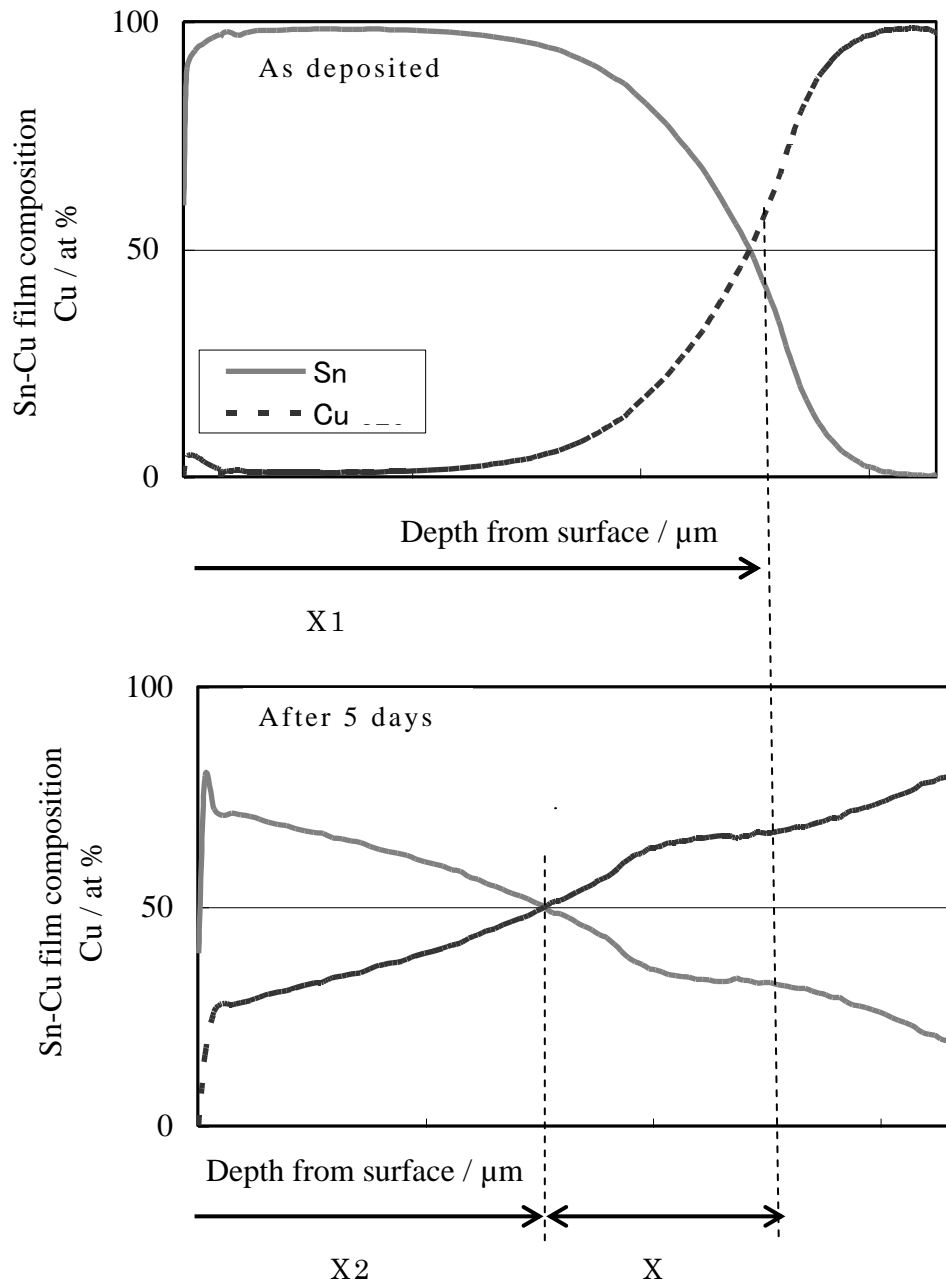


図 3.1 GDOES を用いた拡散長定義の概念図

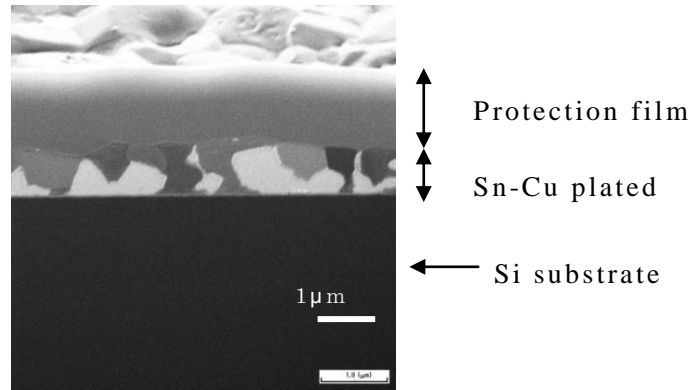


図 3.2 Sn-Cu めっき膜の断面 SIM 像観察例

なお，結晶粒径は図で示した FIB の SIM 像と下記の式を用いて算出し^[24]．

$$r = 1.5 \times l / (n \times m) \quad [3-2]$$

$$\left(\begin{array}{ll} r : \text{平均粒径} & n : \text{粒子の個数} \\ m : \text{画像の倍率} & \\ l : \text{画像の長さ} & \end{array} \right)$$

3.3 実験結果

3.3.1 Sn-Cu めっき条件と結晶構造，ウイスカについて

図 3.3 にサッカリン添加濃度と Sn-Cu めっき膜の結晶粒径について調べた結果を示す．サッカリン添加量とともに Sn-Cu めっき膜の粒径は小さくなった．サッカリン添加により結晶粒の成長が抑制され，結晶粒が小さくなったものと考えられた．また，図 3.4 に示すように電流密度を変えた場合においても結晶粒が小さくなることを確認した．電流密度を大きくすることにより，析出の電位がより卑な方向にシフトし，核発生の増加，水素発生の増加に伴い，結晶粒が小さくなったものと考えられた．

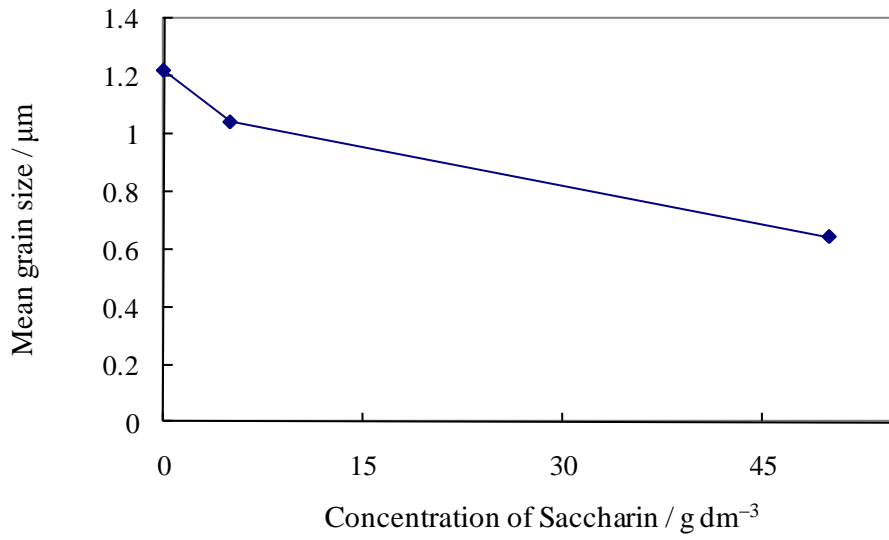


図 3.3 サッカリン添加量と Sn-Cu めっき膜の結晶粒径

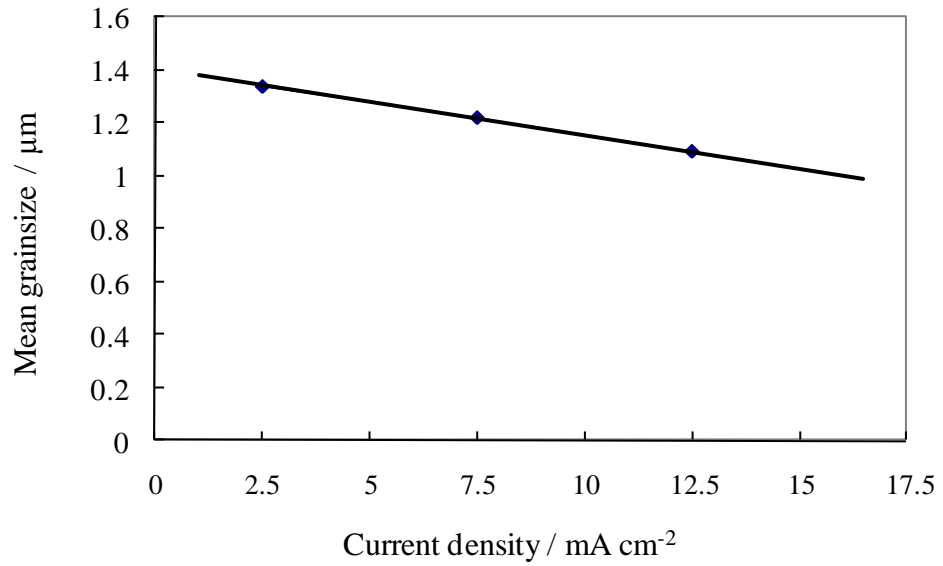


図 3.4 電流密度と Sn-Cu めっき膜の平均結晶粒径

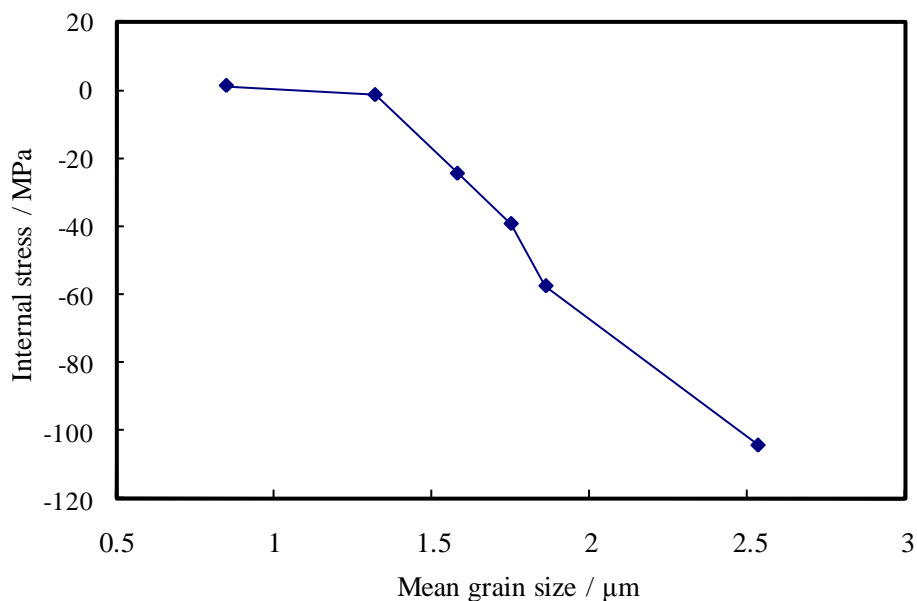
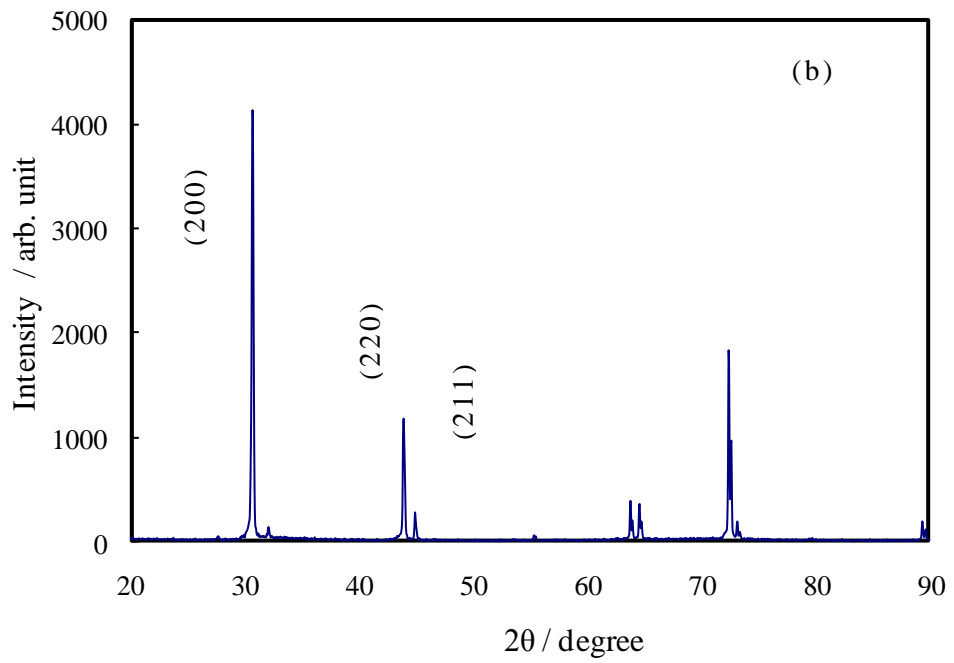
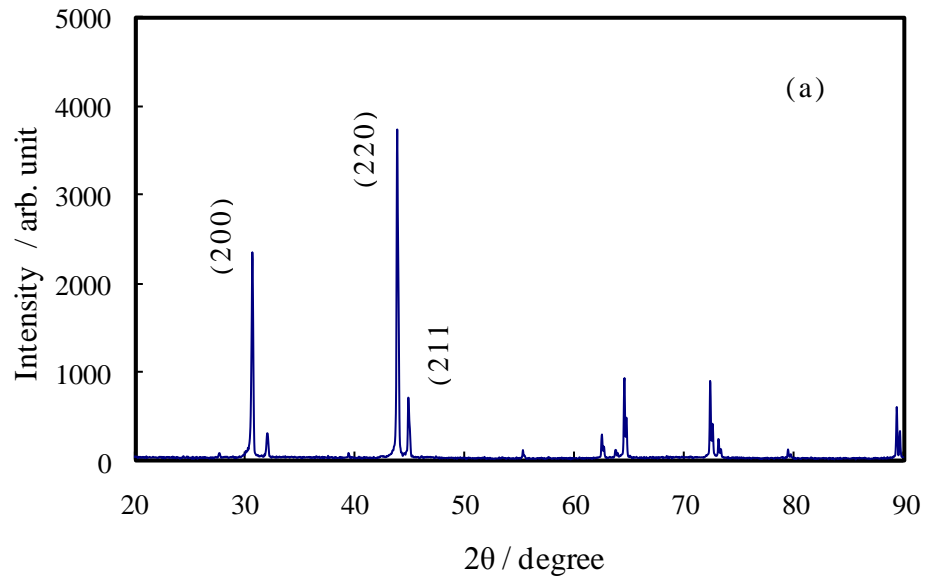


図 3.5 結晶粒径と Sn-Cu めっき膜の応力測定結果

図 3.5 に結晶粒径と Sn-Cu めっき膜の応力測定結果を示す。結晶粒径が小さくなるにつれて膜応力は引っ張り応力側にシフトし、1 μm より小さい結晶粒では、ほぼ 0 の値を示すことがわかった。このように結晶粒が小さくなるめっき膜において、結晶構造の差も観測された。図 3.6 にサッカリンの添加量を変えて作製した Sn-Cu めっき膜の結晶構造の測定結果を示す。サッカリン添加量が多い場合において、Sn (220) のピーク強度が大きくなる現象が観測された。このようにめっき条件は結晶粒径に影響を与え、さらには膜応力、結晶構造にも影響を与える結果となった。次に結晶粒径とウイスカの発生について調べた結果を図 3.7 に示す。結晶粒径が小さくなるにつれてウイスカの発生が抑制されることがわかった。ウイスカ抑制の為の方法の一つとして結晶粒径を小さくすることが有効であることを確認した。



(a) Saccharin 50 g dm^{-3}
 (b) Saccharin 5 g dm^{-3}

図 3.6 サッカリン添加のときの Sn-Cu めっき膜の X 線回折パターン

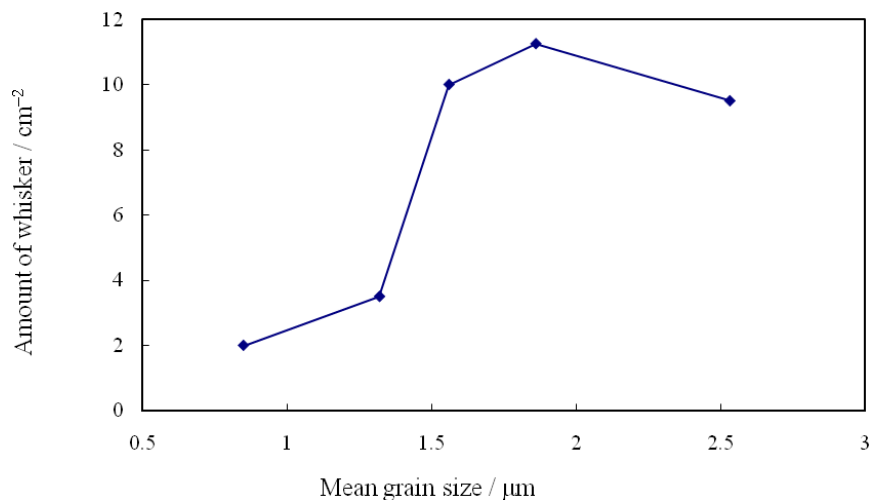


図 3.7 結晶粒径とウイスカ発生密度

3.3.2 下地材料と Sn-Cu めっき膜の特性, ウイスカ

3.3.2.1 下地銅の拡散について

ウイスカ発生に影響を与える界面化合物の生成と下地特性についての関係を調べるため、めっき法により作製した膜厚み 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 8 μm とスパッタリング法により作製した膜厚み 0.1, 0.5, 1 μm の下地銅を準備した。また下地膜の結晶構造との関係を調べる為、非晶質の Ni-P 下地, 結晶質の Ni 下地膜も用いた。めっき法による下地銅の作製は硫酸銅浴を用いた。

図 3.8 に成膜法や膜厚が異なる下地銅の Sn-Cu めっき膜への拡散係数を求めた結果を示す。Sn-Cu めっき膜への下地銅の拡散は、めっき法やスパッタリング法などの作製方法によらず、下地銅膜厚により異なる結果を示した。下地銅膜厚が薄くなるほど Sn-Cu めっき膜への下地銅の拡散は速くなることが分かった。

図 3.9 に、拡散の状態を調べる為、断面 SIM 像の観察結果と FE-SEM を用いた EDS (エネルギー分散形 X 線分光法) 分析の結果を示す。図は銅の元素マッピングの結果である。下地銅から Sn-Cu めっき膜に銅が拡散していることがわかった。拡散係数の異なる 2 μm 厚のめっき銅下地及び 0.1 μm 厚のスパッタリング銅

下地を用いためっき後 20 日後における Sn-Cu めっき膜へ下地銅の拡散状態を FIB-SIM 観察にて行った結果を示す。拡散は、Sn は Cu へ、Cu は Sn へ相互に行われるが Cu が Sn へ拡散する速度が遥かに大きいため、このように下地銅が Sn-Cu めっき膜へ拡散している。また、この拡散は粒界に沿って優先的に進行し、拡散係数が大きい 0.1 μm 厚のスパッタリング銅下地の方が 2 μm 厚のめっき銅下地より進んでいることが確認された。粒界拡散は、めっき膜の粒径が大きく関与すると考えられたため、各下地膜厚の下地銅における Sn-Cu めっき膜結晶粒径を調べてみたところ、どれも同じ粒径であることが確認された。

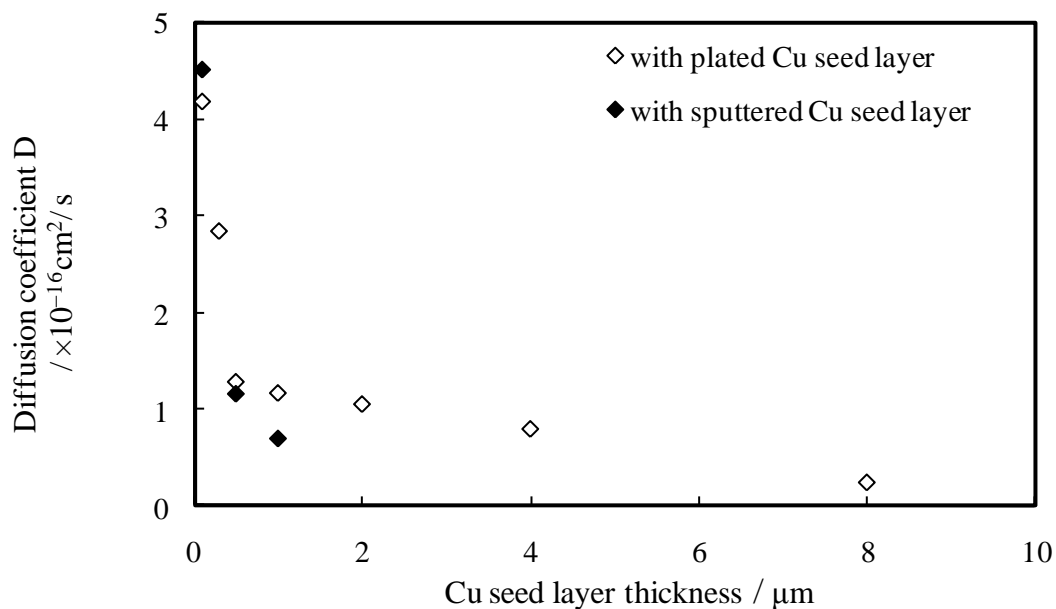


図 3.8 下地 Cu の Sn-Cu めっき膜への拡散係数

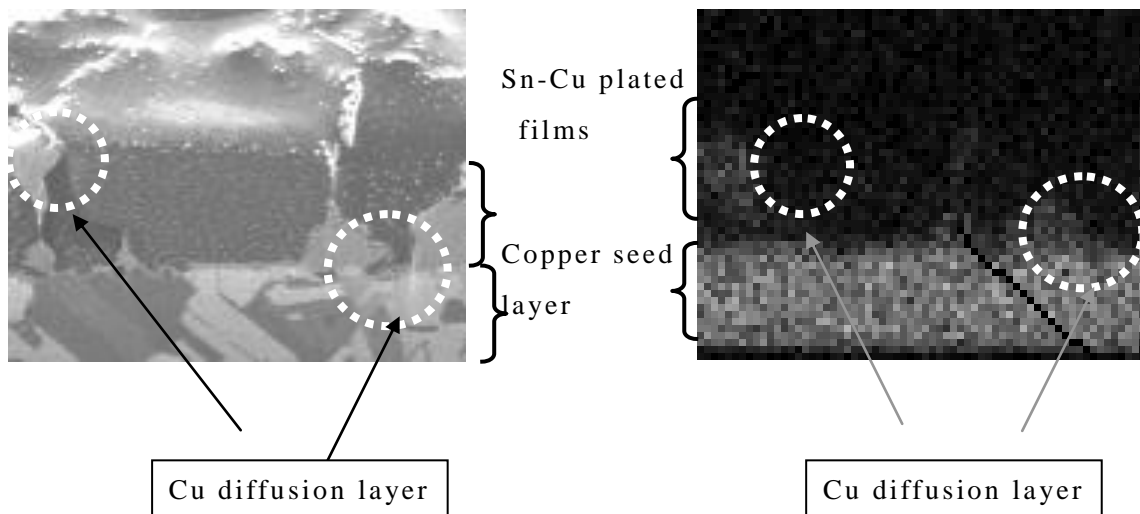
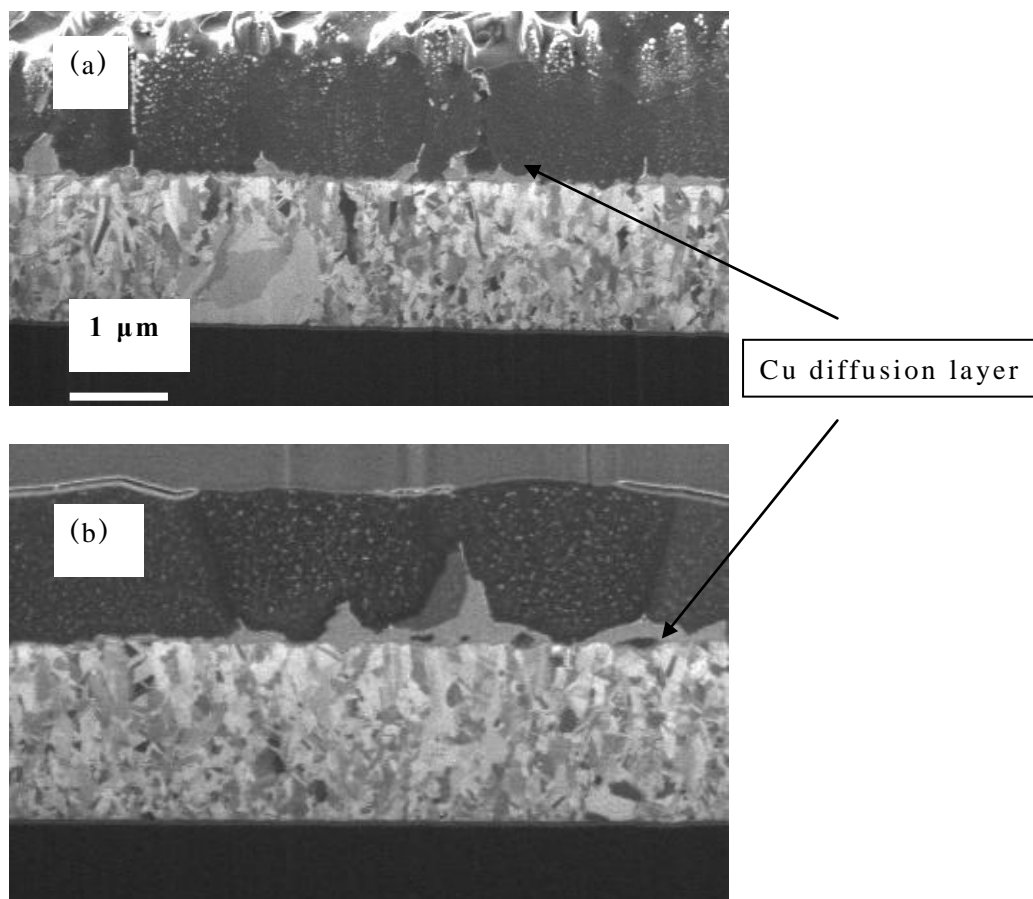


図 3.9 断面 SIM 観察結果と EDS による銅マッピング結果



(a) 2 μm plated Cu seed layer (b) 0.5 μm sputtered Cu seed layer

図 3.10 Sn-Cu めっき膜の断面 SIM 像

Sn と Cu の積層膜（最初に Sn, その後 Cu）の場合において, その拡散係数は $5 \times 10^{-18} \text{cm}^2/\text{s}$ 程度と見積もられている^[25]. 一方, 大西らは Cu と Sn との間の金属間化合物の成長速度を $4.7 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ と報告している^[26]. 本研究において, その拡散係数は $1 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ となり, この結果は前記結果とほぼ同じ値となった. 今回見積もられた拡散係数は, 金属間化合物の成長速度であると考えられた.

Sn は正方晶, Cu は立方晶の結晶構造, Sn-Cu 合金膜は, 熱平衡状態図から Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn の金属間化合物や準安定相の存在が報告されている. しかし, 準安定相の構造については確定されておらず^[27], まためっき作製条件によってもその構造は影響をうけると考えられる. そこで, Sn-Cu めっき膜の結晶構造を評価するため, 異なる下地膜を用いた場合の Sn-Cu めっき膜の結晶構造について評価を行った.

図 3. 11 にめっき下地膜の厚を変化させた時の下地膜の結晶構造について調べた結果を示す. 下地膜厚が薄い場合 ($0.1 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$) においては, 下地膜の膜厚が厚い場合 ($1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$) に比べ Cu (111) のピーク強度が弱くなっていることが確認された.

図 3. 12 に下地銅の膜厚を変えた場合における Sn-Cu めっき膜の結晶構造の結果を示す. 下地膜が薄い時, Sn (101) のピークが観測された. 下地の膜厚が厚くなるに従い Sn (101) ピークが観測されず, Sn (220) のピークが強くなることが観測された. Sn-Cu めっき膜の結晶構造の測定結果から下地膜の銅の (111) 配向が強くなるとともに Sn (101) ピークが観測されなくなり, Sn (220) の配向が強くなっていくことから Sn-Cu めっき膜の結晶構造は下地銅の配向の影響を大きく受けることがわかった. アモルファス相の Ni-P, 及び結晶相の Ni 膜を下地膜とした時の Sn-Cu めっき膜の結晶構造について調べた結果を図 3. 13 に示す. Sn (200), Sn (101), Sn (220), Sn (211) の回折パターンが Ni-P 下地膜上に形成した Sn-Cu めっき膜の XRD パターン結果からは Sn (200) と Sn(101)のピークパターンは得られなかった. この結果は図 3. 12 に示した Cu めっき下地層の厚により Sn-Cu めっき膜の XRD パターン結果を裏づける結果となった. つまり, 下地

膜の配向がその上の Sn-Cu めっき膜の結晶構造に影響を与え、より配向が大きい膜を下地膜とすることにより Sn (220) の配向が強くなった。

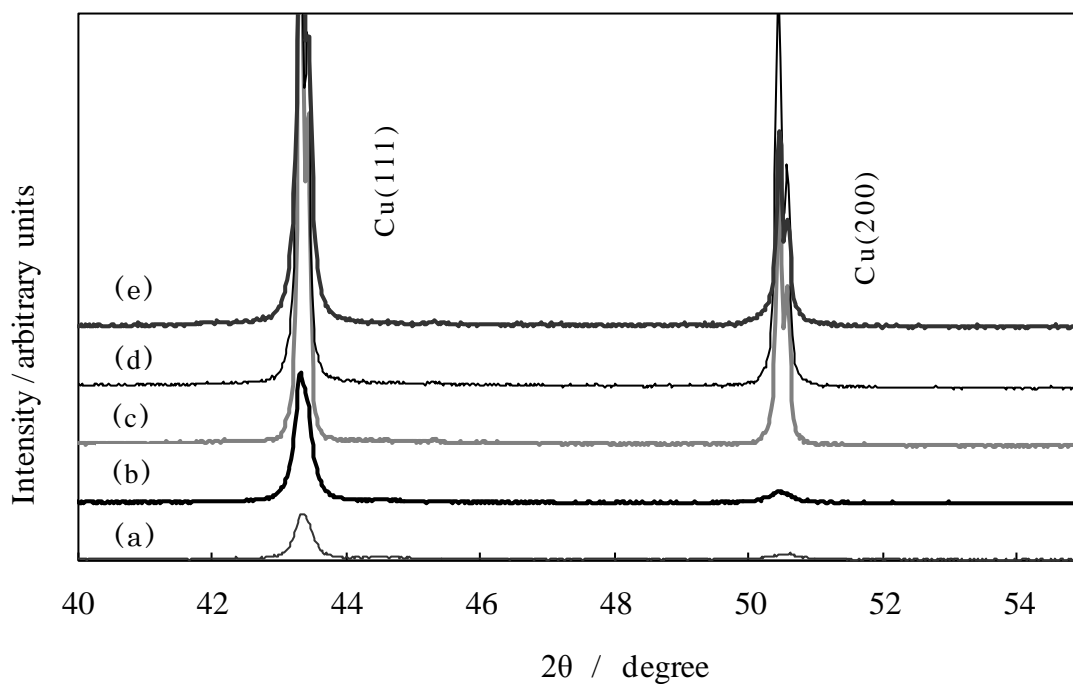
面内結晶配向は回折ピーク強度により示され、優先配向の度合いは Harris texture index^[28, 29]によって見積もられる。次にこの観点から図 3. 12 で得られた Sn (220) / Sn (101) と Sn (211) / Sn (101) のピーク強度比について求めた結果を表 3. 3 に示す。下地層の厚が薄くなるにつれて Sn-Cu めっき膜の Sn (101) のピーク強度が弱くなった。一方、Sn (220) / Sn (101) と Sn (211) / Sn (101) のピーク強度比は増加した。この結果から、Sn-Cu めっき膜の配向は Cu (111) と Cu (200) のピーク強度に影響を与えている下地膜の厚と関連していると考えられる。

表 3. 3 Sn-Cu めっき膜の Sn (220) / Sn (101) と Sn (211) / Sn (101) のピーク強度比

| The thickness of Cu seed layer (μm) | Si(101) peak intensity | Sn(220)/ Sn(101) | Sn(211) / Sn(101) |
|--|------------------------|------------------|-------------------|
| 0.1 | 67.5 | 4.93 | 1.78 |
| 0.5 | 42.5 | 12.6 | 4.65 |
| 2.0 | <10 | 44.8 | 34 |

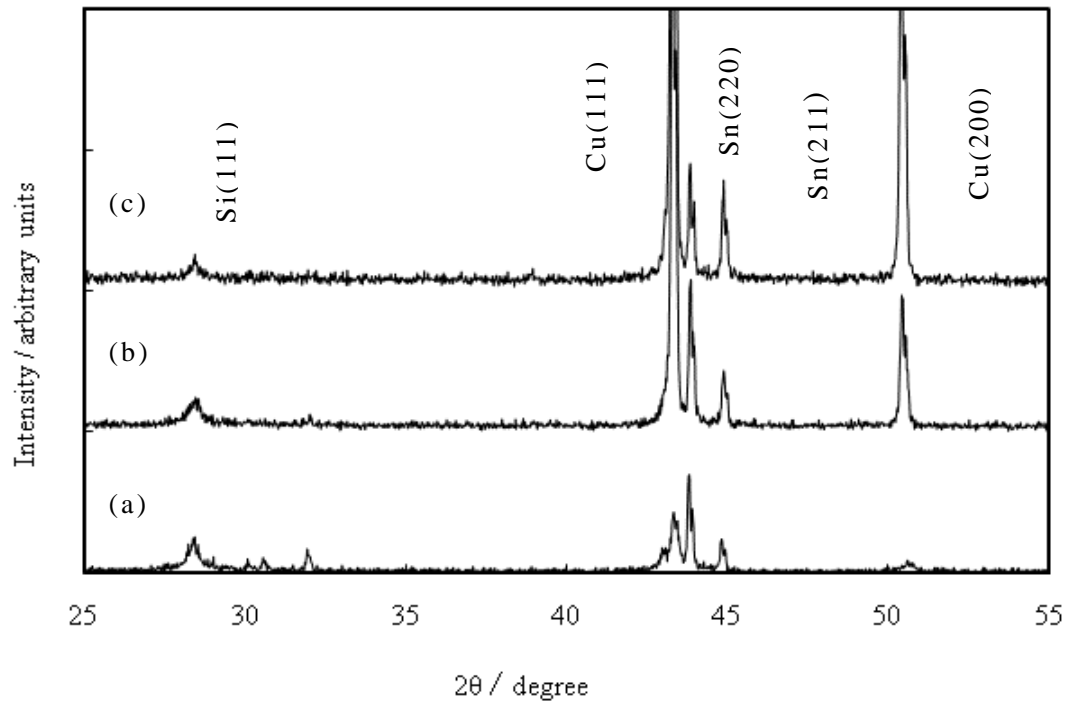
めっき下地厚を変えたときの Sn-Cu めっき膜における結晶構造の測定結果から格子定数について調べた結果を図 3. 14 に示す。下地銅の膜厚が薄くなるにつれて、Sn-Cu めっき膜における結晶格子の a 軸の格子定数 $0.581 \text{ nm}^{[30]}$ が大きくなり、下地銅の格子定数 $0.3615 \text{ nm}^{[31]}$ と比べ、格子定数の差が大きい方にシフトしており、下地銅と Sn-Cu めっき膜界面に結晶の不整合が生じ、多くの欠陥が発生していると考えられた。一方、下地銅膜厚が厚い時、その格子定数は下地銅の格子定数に近くなり、欠陥発生も抑制されることが考えられた。結晶格子の c 軸は、下地膜厚による変化は少なく、ほぼ一定値を示した。これは、Sn の結晶軸である a 軸^[30]が下地銅と平行な関係を持ち、エピタキシャル成長しているのに対して、c 軸はエピタキシャルな結晶成長をしていないため各下

地膜厚によりその格子定数に変化はないと考えられた. 以上のように下地銅の結晶配向の違いにより Sn-Cu めっき膜と下地銅界面において, 格子の不整合となり, 発生した欠陥が各下地銅膜厚における拡散係数の違いに影響していると考えられた.



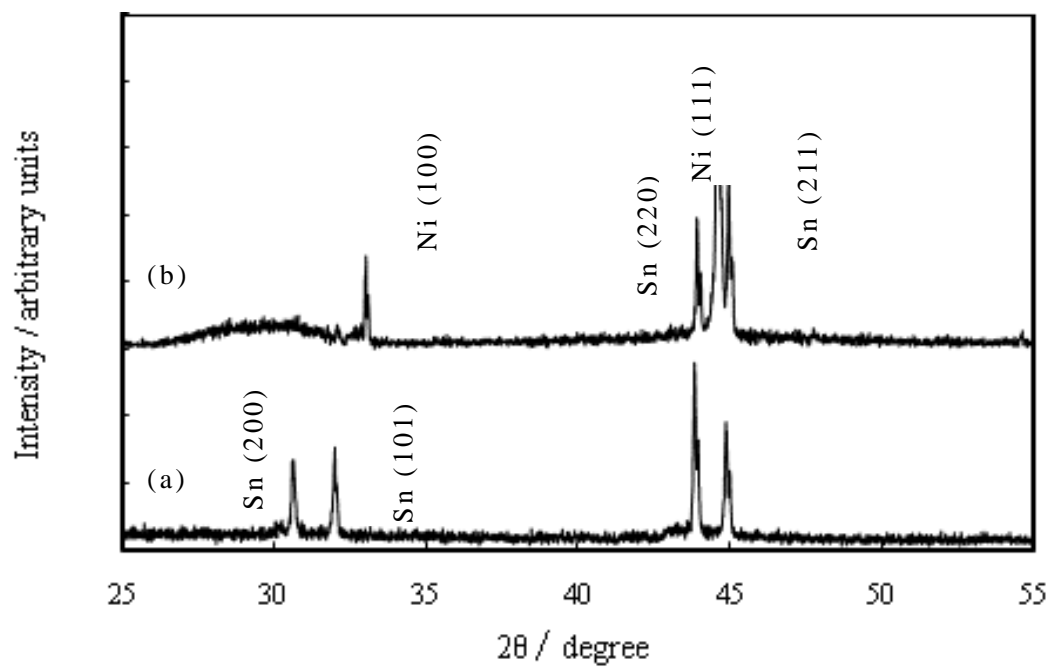
(a) 0.1 μm (b) 0.5 μm (c) 1.0 μm (d) 2.0 μm (e) 8.0 μm

図 3.11 下地膜厚を変化させた時の膜の下地膜の XRD パターン



(a) 0.1 μm (b) 0.5 μm (c) 2.0 μm

図 3.12 下地めっき膜厚を変化させた時の Sn-Cu めっき膜の XRD パターン



(a) amorphous, electroplated Ni-P seed layer

(b) crystalline, sputtered Ni seed layer

図 3.13 Ni 下地膜上の Sn-Cu めっき膜の XRD パターン

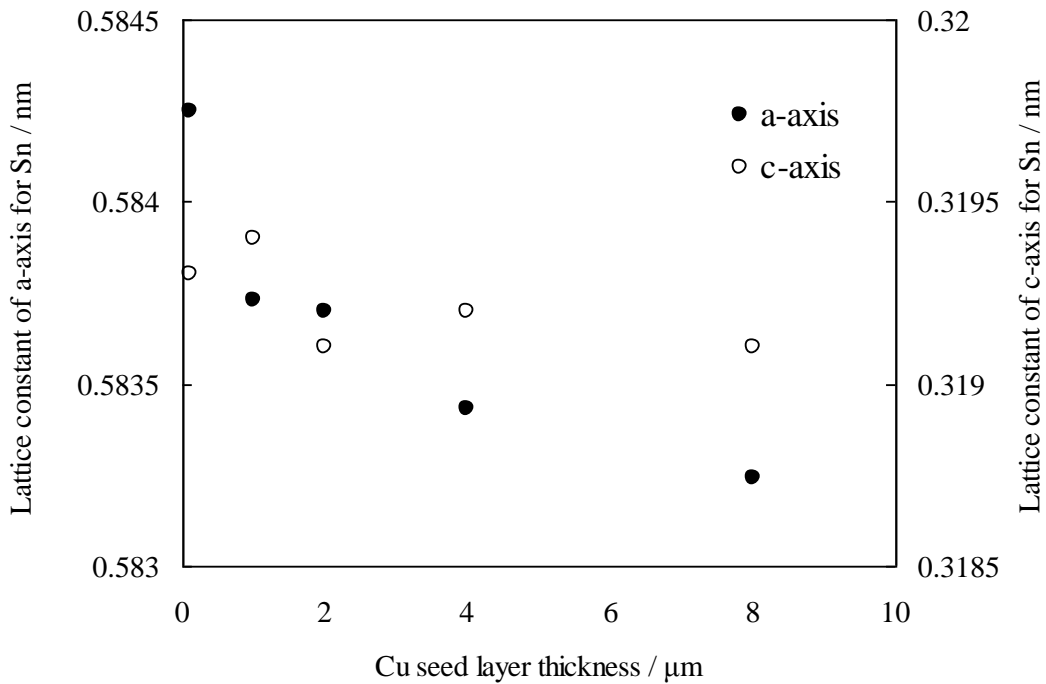


図 3.14 Sn-Cu めっき膜における格子定数

3.3.2.2 ウィスカフリーへの適用

図 3.15 にウィスカ評価を行った結果を示す. 2 μm 及び 1 μm 厚の下地銅めっき膜を形成した試料においては 20 日経過後もウィスカの発生は確認されなかったが, 下地の膜厚が薄くなるにしたがい, ウィスカ発生率が高くなることがわかった. 0.1 μm 厚の下地銅スパッタリング膜を形成した試料において, 最長で 10 μm のウィスカ発生が確認された (図 3.16). これは先の結果で示してきたように下地からの銅の拡散が下地の膜厚により異なるためと考えられる. 下地膜厚の違いにより下地銅の結晶性の差, そしてその上の Sn-Cu 膜の配向の差に影響を与える結果となった. 下地銅の結晶性が低下している場合に Sn-Cu めっき膜と下地銅の格子の不整合が大きくなり, 格子欠陥, あるいは応力の発生となり, このようなウィスカ発生につながっていると考えられる. ウィスカ抑制にはこのように下地膜の結晶性, Sn-Cu めっき膜との格子整合にも考慮していくことが重要であることを確認した.

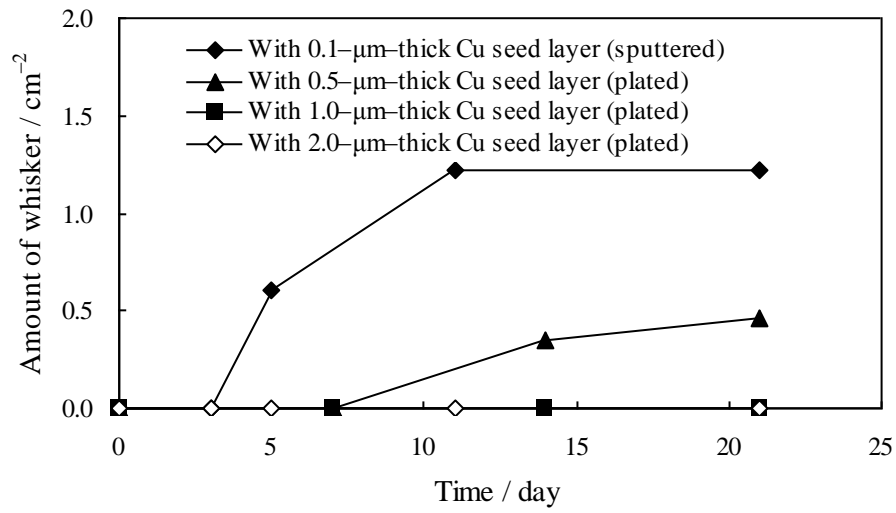


図 3.15 下地膜の厚を変えたときの Sn-Cu めっき膜とウイスカ

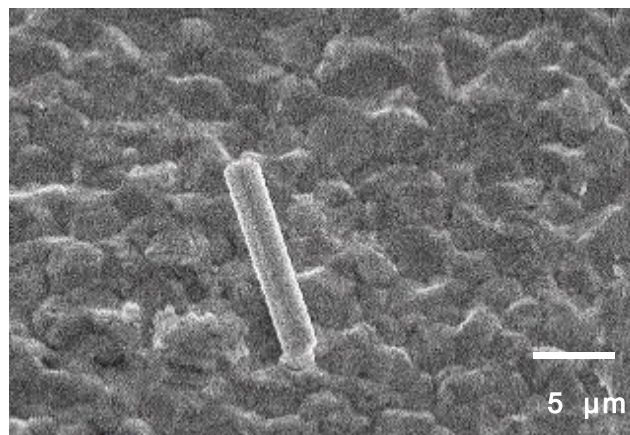


図 3.16 0.1 μm 厚の下地銅を用いた時に発生したウイスカ

3.4 まとめ

半田配線材料として広く用いられている Sn 系合金材料の一つである Sn-Cu めっき膜についてめっき条件とその形成条件に大きく影響を受け、めっき膜物性と大きな関連をもつ粒径についての評価、膜応力、結晶構造について研究を行った。めっき作製時に一般的に用いられる添加剤の一つであるサッカリンとの関連、電流密度との関連について評価を行い、めっき条件を調整し、結晶粒径を小さくした Sn-Cu めっき膜において、膜応力をほぼ 0 に近い引っ張り応力にでき、ウイスカの抑制への効果を確認することができた。

また、界面化合物の生成につながる銅の拡散、結晶構造について検討を行うため、下地膜の作製方法、膜厚を変えた試料を作製し、その上の Sn-Cu めっき膜形成条件は同じくし評価した結果、Sn-Cu めっき膜への下地銅の拡散は、下地膜厚により異なっており、膜厚が薄い時ほどより速い拡散を示した。このことは、膜厚が厚くなるほど下地膜の銅の(111)配向が強くなるとともに Sn(101)ピークが観測されなくなり、Sn(220)の配向が強くなっていくことに対応し、Sn-Cu めっき膜の結晶構造は下地銅の影響を大きく受け、エピタキシャル成長した。ウイスカは、下地膜が薄く、結晶配向の小さいときに Sn-Cu めっき膜と下地銅界面における格子の不整合により発生した欠陥に影響していると考えられた。

膜厚を変えた下地銅の上に一定条件にて Sn-Cu めっき膜を成膜したサンプルを用いて、ウイスカ試験を行ったところ、下地銅の薄いサンプルにおいて、ウイスカ発生が確認された。一方で、2 μm 及び 1 μm 厚みの下地銅では、20 日後においてもウイスカ発生は見られなかった。

このように下地膜の特性を受けて、Sn-Cu めっき膜と下地銅界面における拡散状態は大きく異なり、ウイスカ発生に多大な影響を与えている界面化合物の生成にも関与しているものと考えられた。ウイスカの発生を抑制するためには、Sn めっき膜や下地金属の種類だけでなく、下地の特性も十分に考慮した対策が必要不可欠であると考えられる。

参考文献

- [1] S. K. Kang and A. K. Sarkhel, *J. Electron. Mater.*, **23**, 701 (1991).
- [2] R. Satoh, K. Arakawa, M. Harada, and K. Matsui, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, **14**, 224 (1991).
- [3] K. C. Liu and J. G. Duh, *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **14**, 4, 703 (1991).
- [4] H. Li, A. Johnson, and C. P. Wong, *IEEE Trans. Comp., Package., Technol.*, **26**, 2, 466 (2003).
- [5] J. L. Martin and M. P. Toben, *Met. Finish.*, **2866**, 39 (1988).
- [6] W. Zhang and F. Schwager, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C337 (2006).
- [7] A. R. Southworth, C. E. Ho, A. Lee and K. N. Subramanian, *Soldering & Surface Mount Technol.*, **20**, 4 (2008).
- [8] B. Jiang and A. P. Xian, *Microelectronics Reliability*, **48**, 105 (2008).
- [9] C. Xu, Y. Zhang, C. Fan and J. Abys, *IEEE Elec., Package., Manuf.*, **28**, 31 (2005).
- [10] M. Takeuchi, K. Kamiyama and K. Suganuma, *J. Elec. Mater.*, **35**, 1918 (2006).
- [11] Y. Fukuda, M. Osterman and M. Pecht, *IEEE Trans. Electron., Package., Manuf.*, **29**, 252 (2006).
- [12] A. M. Mebed, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **201**, 11 (2004).
- [13] S. E. Koonce and S. M. Arnold, *J. Appl. Phys.*, **24**, 365 (1954).
- [14] U. Lindborg, *Metall. Trans. A*, **6**, 1581 (1975).
- [15] B. Z. Lee and D. Z. Lee, *Acta Materialia*, **46**, 3701 (1998).
- [16] K. N. Tu, *Acta Metallurgica*, **21**, 347 (1973).
- [17] C. Xu, Y. Zhang, C. Fan and J. Abys, *CircuiTree*, **15**, 10 (2002).
- [18] U. Lindborg, *Acta Metallurgica*, **24**, 181 (1976).
- [19] C. Xu, *Presentation Material of NEMI, NIST and TMS Workshop on Tin Whiskers*, March 2 (2003).
- [20] S. C. Britton, *Trans. Inst. Met. Fin.*, **52**, 95 (1974).
- [21] H. Sasaki, K. Katou, T. Toba, M. Saito, Y. Wada and T. Homma, *Proc. of the 112th Annual Conference of SFSJ*, 5A-11 (2005).
- [22] W. T. Chen, C. E. Ho and C. R. Kao, *J., Mater. Re.*, **17**, 2, 263

(2002).

- [23] M. W. Barsoum, E. N. Hoffman, R. D. Doherty, S. Gupta, and A. Zavaliangos, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 20, 206104-1(2004).
- [24] Y. Wada, S. Nishimatsu, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1499 (1978).
- [25] A. K. Bandyopadhyay and S. K. Sen, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3681(1990).
- [26] M. Onishi, H. Fujibuchi, *Trans. J. Inst. Metals*, **16**, 539 (1975).
- [27] T. Watanabe, *J. Japan Inst. Metals*, **66**, 4, 362 (2002).
- [28] C. S. Barrett, T. B. Massalski, *Structure of Metals*, p. 204, Pergamon, Oxford (1980).
- [29] R. Kuzel, Jr., R. Cerny, V. Valvoda, M. Blomberg and M. Merisalo, *Thin Solid films*, **247**, 64 (1994).
- [30] T. Swanson, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.*, **539**, I15 (1953).
- [31] T. Swanson, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.*, **539**, I24 (1953).

4 章 固液界面制御による金属ナノ粒子の合成

4.1 はじめに

金属ナノ粒子はバルクには見られないさまざまな特性を有している。この為、バイオセンシング、光学センサ、セラミックや樹脂との複合化材料、導電性ペースト等多様な分野で検討されている^[1-4]。最近では印刷と焼成プロセスを組み合わせたプリンタブルエレクトロニクスと呼ばれる分野において配線形成やデバイスの構築を試みる検討が盛んに行われている。特にフレキシブル基板には低温焼成が可能である金属ナノ粒子を用いる検討も行われている。ナノ粒子は物理的あるいは化学的な手法を用いて合成されており、化学的な手法は制御性のよいことが有利とされている。化学的な手法のなかではカソード基板上での還元によりナノ粒子を合成する電気化学プロセスが報告されている^[5]。本研究ではエレクトロニクス実装に用いる Cu ナノ粒子を安定かつ高い生産性で合成できる手法として、カソード表面における電析形態制御によるナノ粒子の合成を試みた。ここで、金属は粒子合成条件によっては樹枝状の成長や、合成した粒子が凝集する問題がある。本研究では最初に電解条件とナノ粒子形態について研究を進め、粒子形態を示す電解条件の提案を行った。次に樹脂状の粒子の成長や凝集を防ぐため、そして、多数の核生成、さらにはカソード電極面からナノ粒子が容易に脱離することを目的とし、カソードの表面をナノ構造としたナノドット電極構造の提案を行った。Pt めっきと UV ナノインプリントリソグラフィ (UV-NIL)^[6]を用いてナノドット電極を形成し、カソードとし、ナノ粒子合成を試みた。図 4.1 に本研究における金属ナノ粒子合成の概念図を示す。カソード上に生成した金属ナノ粒子を溶液中に脱離させ、回収することより金属ナノ粒子を合成する。Pt めっきではポリエチレングリコール (PEG) を添加剤として用い、表面の活性度が高い膜形成の検討を試みた。さらに保護剤、凝集防止剤としてポリビニルピロリドン (PVP) の添加を提案した。カソード基板上での粒子の生成や PVP の電解還元中の挙動について、表面増強顕微ラマン分光法による解析を行い、溶液中における *in situ* ラマンスペクトルの解析を進め、より均一な粒子合成条件の提案を行った。

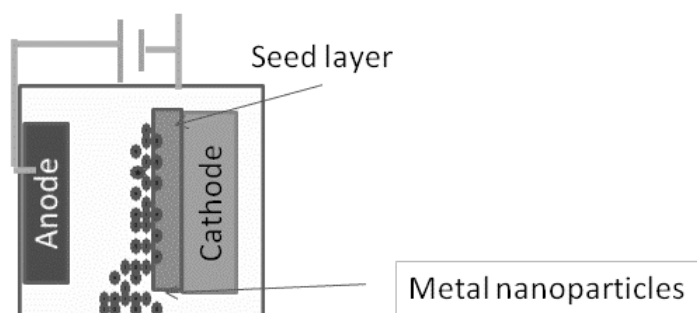


図 4.1 金属ナノ粒子合成の概念図

4.2 Cu ナノ粒子合成の電解浴条件

4.2.1 下地材料の検討

20 mm 角ガラス基板に下地層として Cr 10 nm / Ag 100 nm (EB 蒸着法), Cr 10 nm / Pt 100 nm (スパッタ法) を形成した. 表 4.1 と表 4.2 に電解浴条件を示す. 金属イオンの添加効果については, 表 4.1 と表 4.2 に示す電解浴に AgNO₃ を 0.001M から 0.01M 添加し, 調べた. 析出挙動は電気化学測定装置 (HZ-5000), 形態観察は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4800), 結晶構造は X 線回折装置 (RINT- Ultima III) を用いた.

表 4.1 酢酸銅系電解浴

| Chemicals | Concentration / mol dm ⁻³ |
|---|--------------------------------------|
| (CH ₃ COO) ₂ Cu•1H ₂ O | 0.1 |
| CH ₃ COONa or | 0.01 |
| CH ₃ COONH ₄ | 0.01 |
| PVP M.W. 3500 | 5 g / L |

表 4.2 硫酸銅系電解浴

| Chemicals | Concentration / mol dm ⁻³ |
|---|--------------------------------------|
| CuSO ₄ •5H ₂ O | 0.1 |
| Na ₂ SO ₄ or | 0.005 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0.005 |
| PVP M.W. 3500 | 5 g / L |

図 4. 2 に下地材料を変えた時のカソード分極測定結果を示す．めっき浴は表 4. 2 に示す条件の測定結果である．初期の析出において，下地材料を Ag とした時に Pt に比べカソード電流が多く流れた．Pt では水素発生における過電圧が小さいことから水素発生電流は多く流れたが，pH が中性近傍では水素発生以外の反応が起こっているものと考えられる．図 4. 3 に示すように Ag 膜の表面あらさが大きいこと，金属の電気伝導，クーロン力の影響により初期析出において差が表れたものと考えている．Ag 膜上，Pt 膜上に作製した Cu ナノ粒子の FE-SEM を用いた形態観察結果を図 4. 4 に示す．初期電位である -0.2 V vs. Ag/AgCl の電位と -3 V vs. Ag/AgCl の電位で 20 秒めっきを行った後である．写真から初期の電位では図 4. 2 のカソード分極測定結果に示したように Ag 膜上に多くの Cu ナノ粒子が合成することを確認した．-3 V vs. Ag/AgCl の電位においては，Ag 膜，Pt 膜とも大きな差は観測されず，Cu ナノ粒子を多数，均一に合成できることを確認した．また，図 4. 5 の X 線回折パターンにも示すように -3 V vs. Ag/AgCl の電位条件で作製した Cu ナノ粒子の結晶構造は Cu (111) の優先配向を示した．電位を変化させたときの膜の結晶構造について調べた結果を図 4. 6 に示す．-0.2 V vs. Ag/AgCl では 1 価の酸化銅の結晶構造を示しており，過電圧を大きくすることにより酸化銅から Cu へと変化していくことが確認された．小さな過電圧では[4. 1]式に示された反応，大きな過電圧では[4. 2]式あるいは[4. 3]で示された反応が起こっているものと考えられた^[7-9]．

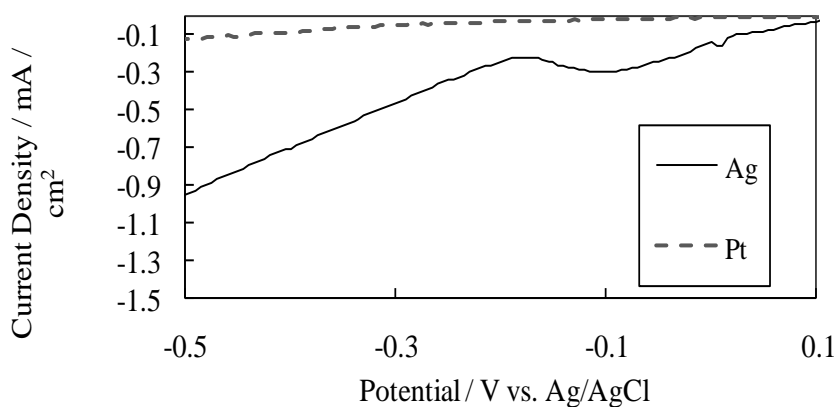
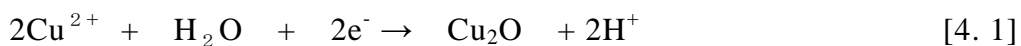


図 4. 2 Cu めっき浴を用いたカソード分極測定結果

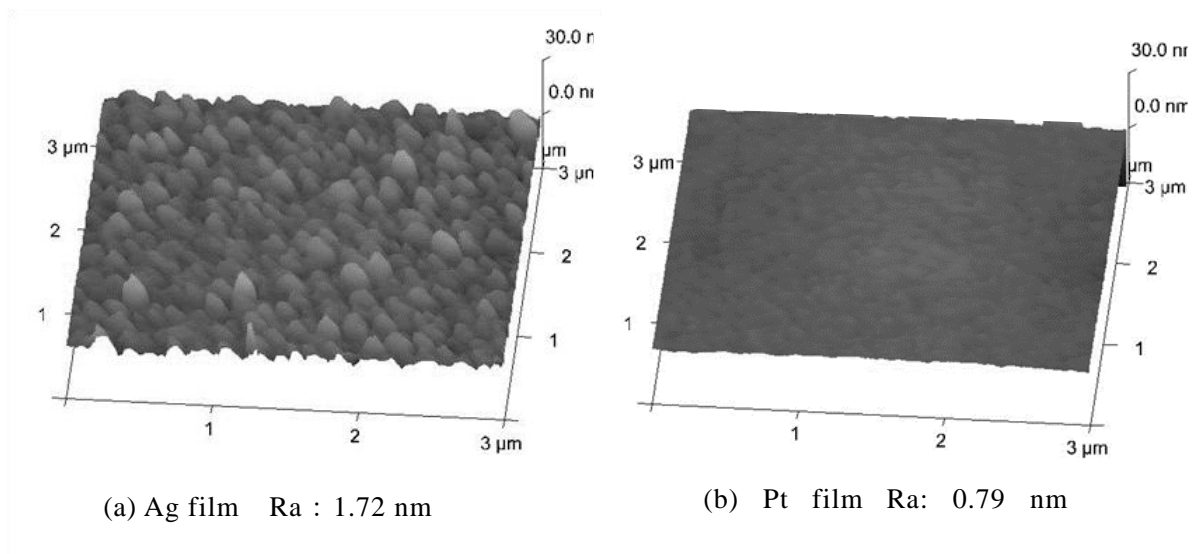


図 4.3 下地材料の AFM 像

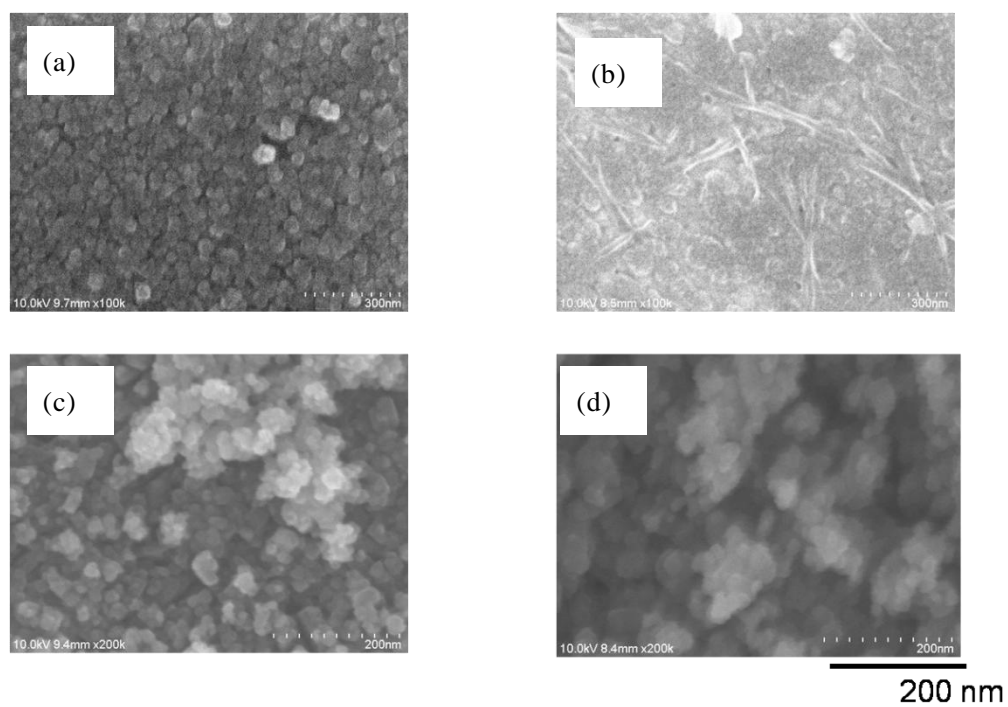


図 4.4 酢酸銅系の Cu めっき後の FE-SEM 像

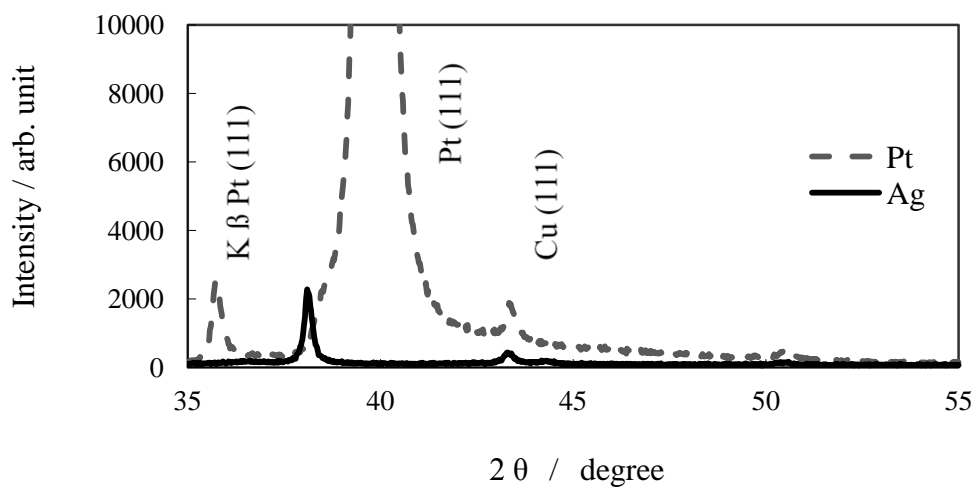


図 4.5 Cu ナノ粒子の X 線回折パターン

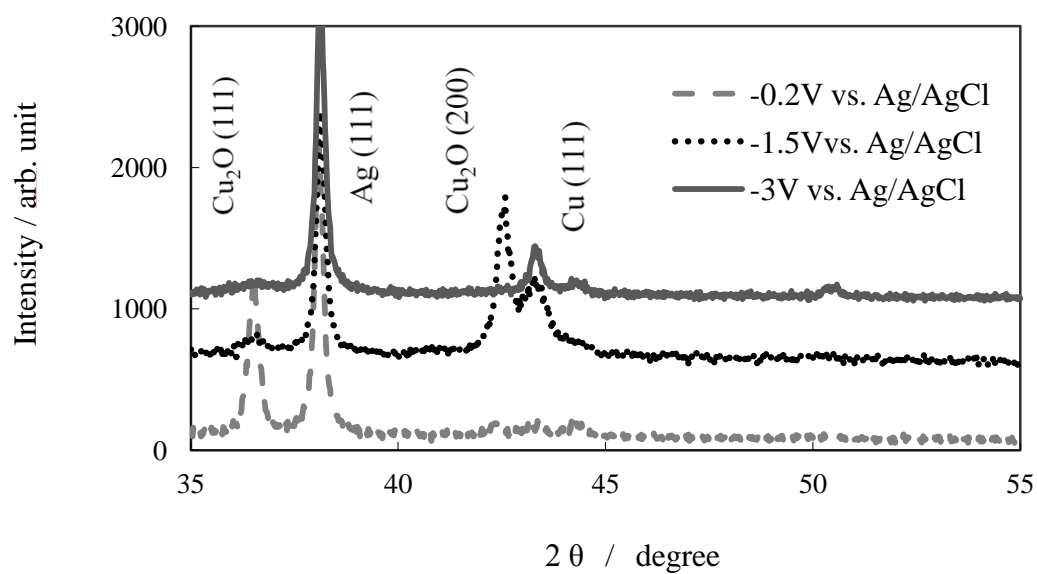


図 4.6 Cu ナノ粒子の X 線回折パターン

4.2.2 カソード分極測定

図 4.7 に酢酸 Na, 酢酸 NH₄ 添加のカソード分極測定結果を示す. -0.2 V vs. Ag/AgCl の電位近傍において Na あるいは NH₄ を添加した場合により大きなカソード電流が流れることを確認した. またこの時に作製した Cu ナノ粒子の X 線回折パターンを図 4.8 (酢酸 Na 添加浴) に示す. 無添加時には酸化銅のピークが観測されるのに対し, 酢酸 Na の添加により Cu のピークが観測された. このことは次の化学式と図 4.9 の電位-pH 図^[10] に示すように表面がよりアルカリ性になっていることにより水酸化銅, 酸化銅がより多く形成されているものと考えている^[11-13].

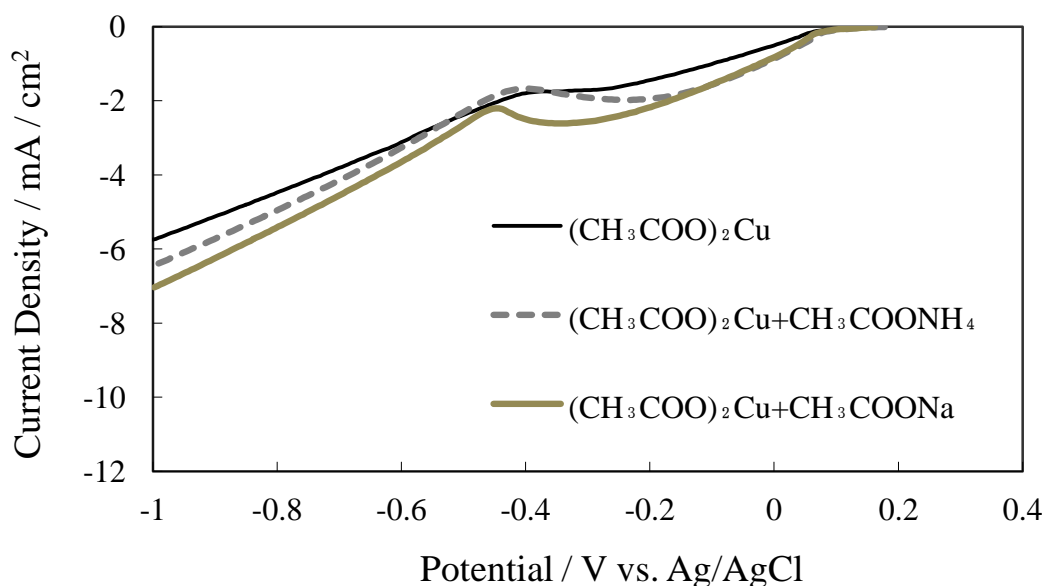
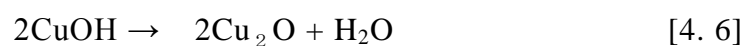
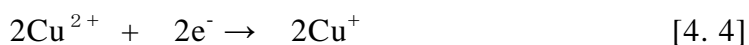


図 4.7 Na, NH₄ 添加有無における Cu めっき液カソード分極測定

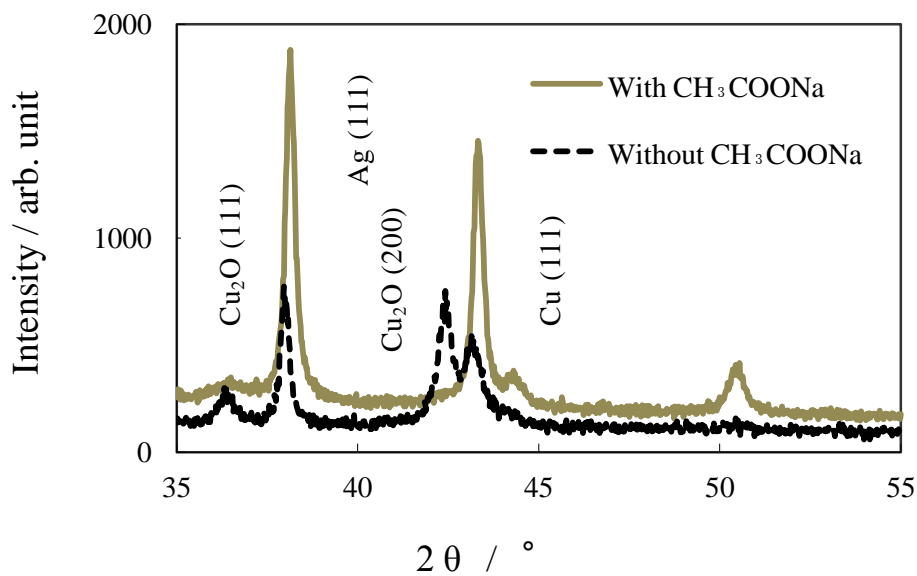


図 4.8 酢酸 Na 添加有無における Cu ナノ粒子の X 線回折パターン -3 V vs Ag/AgCl

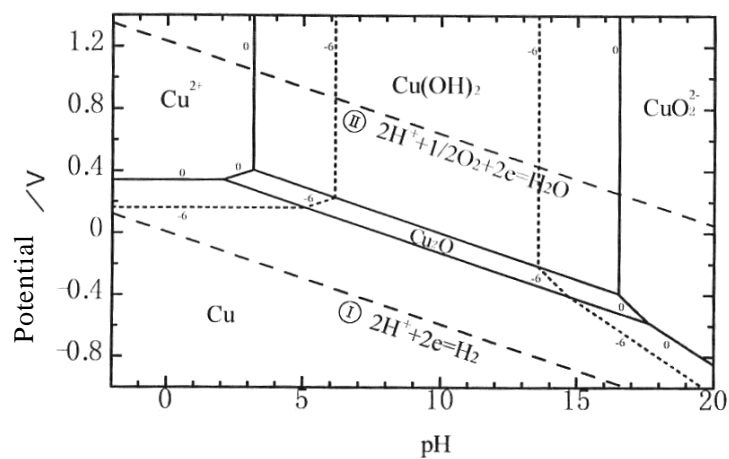


図 4.9 Cu の電位-pH 図 ^[10]

4.3 金属ナノ粒子形態

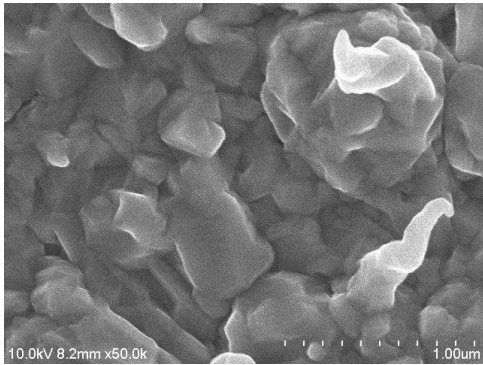
4.3.1 金属塩のナノ粒子合成への影響

図 4.10 に作製した Cu ナノ粒子の形態観察結果を示す。カソード基板と溶液中に脱離した粒子の形態を示す。酢酸銅の場合には孤立した粒形

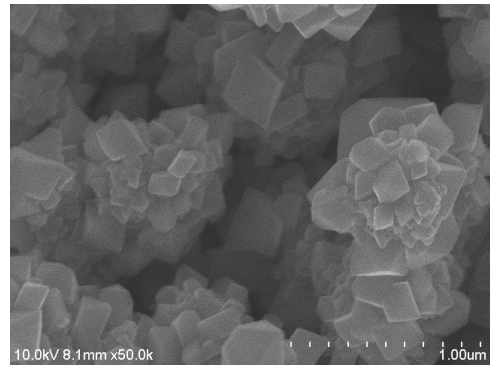
態を示すのに対し、硫酸銅の場合にはカソード基板上では膜状、脱離した粒子ではデンドライト形状を示すことを確認した。硫酸銅の場合、配位子である硫酸イオンの銅への錯安定化定数が酢酸に比べ小さいことから浴 pH を高くできず、アルカリにおける反応 ([4-5] 式) を経ることなく銅の還元反応が進行しているものと考えられた。

4.3.2 支持塩のナノ粒子合成への影響

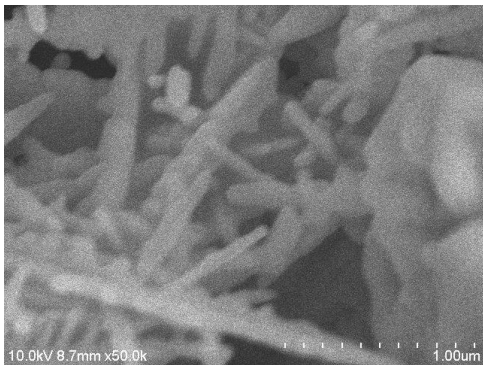
図 4.11 に Na を添加し作製した Cu ナノ粒子の形態観察結果を示す。Na 添加により粒子が孤立状態を示していることが確認された。硫酸銅浴においてその効果が顕著に観測された。カソード基板と溶液との固液界面において、Na 添加がよりアルカリ環境場に移行させ、水酸化銅や酸化銅の生成となり、孤立した粒子やデンドライト成長の抑制につながったものと考えている。支持塩である酢酸 Na と酢酸 NH₄ を添加し作製した Cu ナノ粒子の形態観察結果を図 4.12 に示す。酢酸 Na 添加では粒子状であるのに対し、酢酸 NH₄ 添加ではデンドライト形状を示すことが確認された。このことは Cu と NH₄ の錯塩の形成によりカソード界面において Cu の析出が抑制されることによりデンドライト成長につながったものと考えている。



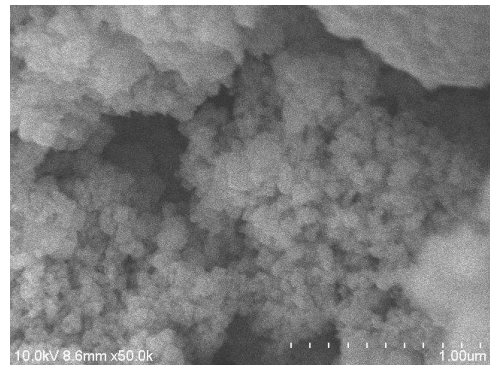
(a) Cu nano particles on a cathode substrate with Cu sulfate bath.



(b) Cu nano particles on a cathode substrate with Cu acetate bath.



(c) Cu nano particles in the solution with Cu sulfate bath.

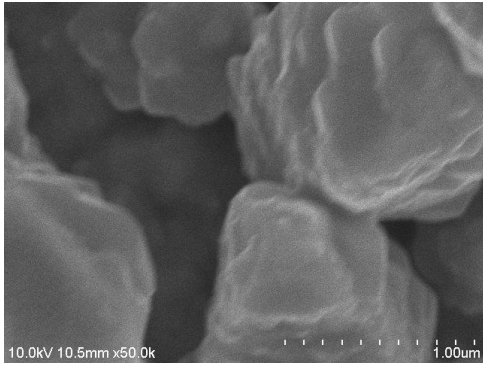


(d) Cu nano particles in the solution with Cu acetate bath.

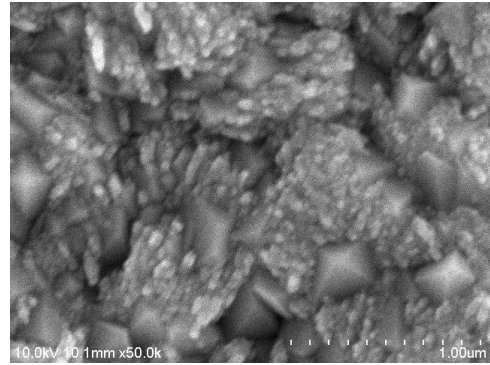
—
200 nm

(a), (b): -1 V vs. Ag/AgCl, (c), (d): -3 V vs. Ag/AgCl

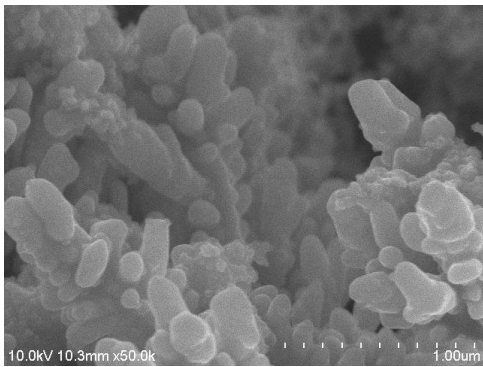
図 4.10 Cu ナノ粒子の FE-SEM 像 電解時間 10 分



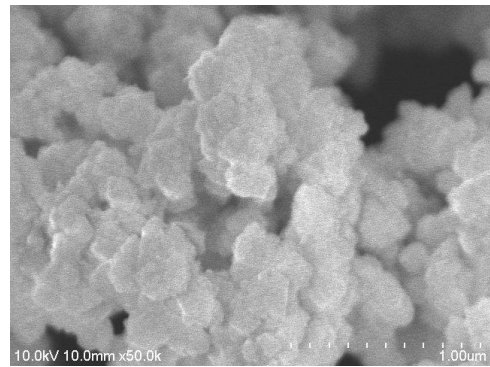
(a) Cu nano particles on a cathode substrate with Cu sulfate bath.



(b) Cu nano particles on a cathode substrate with Cu acetate bath.



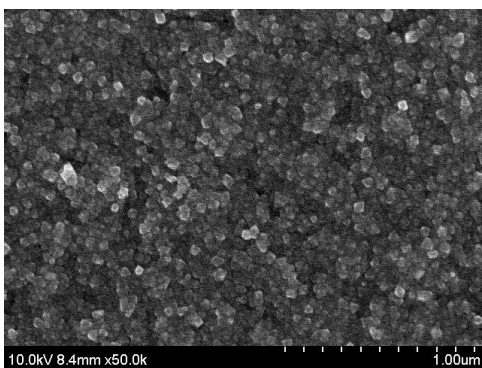
(c) Cu nano particles in the solution with Cu sulfate bath.



(d) Cu nano particles in the solution with Cu acetate bath.

(a), (b): -1 V vs. Ag/AgCl, (c), (d): -3 V vs. Ag/AgCl

図 4.11 Cu ナノ粒子の FE-SEM 像 (Na 添加) 電解時間 10 分



(a) Cu nano particles with Na acetate.



(b) Cu nano particles with NH₄ acetate.

図 4.12 酢酸銅系の Cu めっき後の FE-SEM 像 -3 V vs. Ag/AgCl 電解時間 10 分

4.3.3 無機添加剤 (Ag) とナノ粒子形態

硫酸銅浴に銀を添加することにより銅の析出を促進させ、膜状ではないナノ粒子合成を試みた。図 4.13 には Ag を添加した場合のカソード分極測定結果を示した。Ag 添加により析出が促進されることを確認した。図 4.14 には Ag を 0.01M 添加し、-3 V vs. Ag/AgCl, 電解時間 2 分の電解条件により作製した Cu の FE-SEM 像を示す。Cu ナノ粒子が均一に合成できることを確認した。

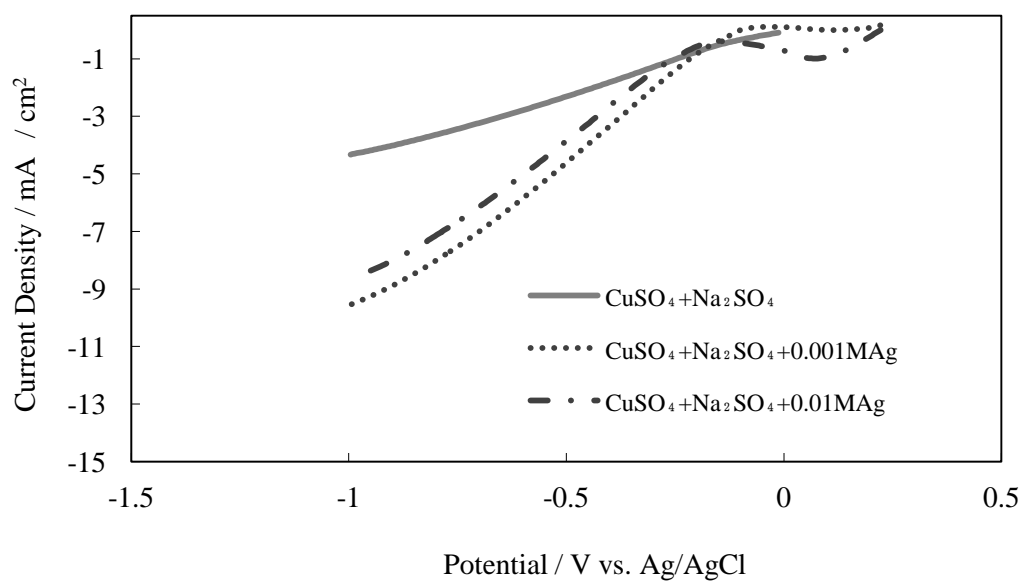
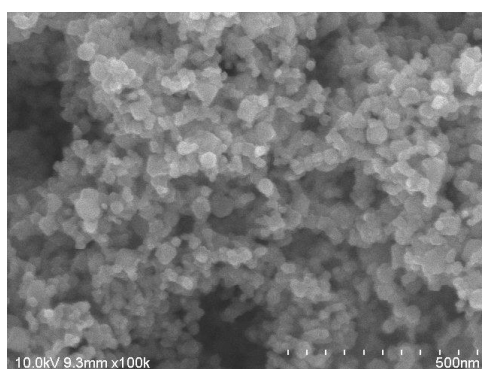


図 4.13 硫酸銅めっき浴におけるカソード分極測定結果

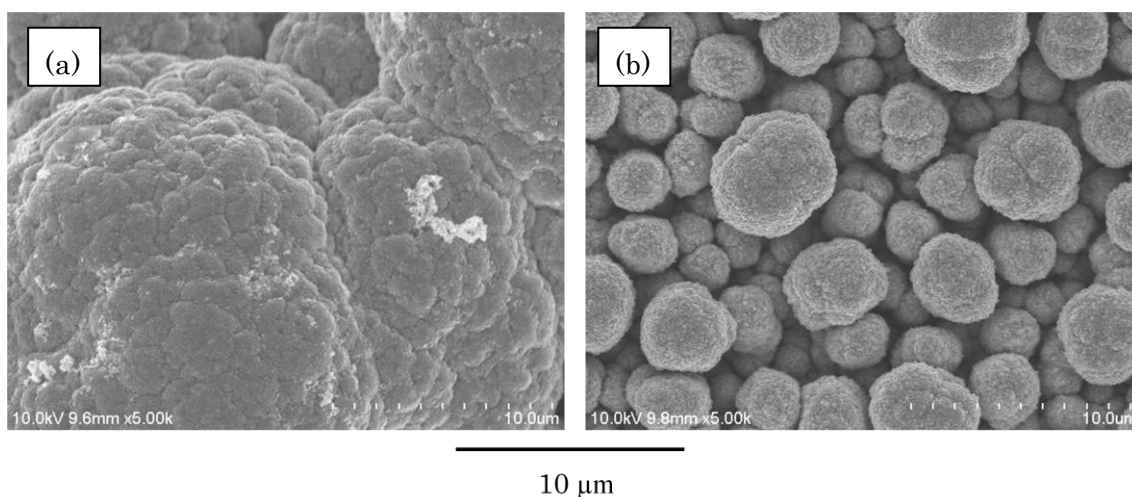


200 nm

図 4.14 硫酸銅浴を用いて作製した Cu ナノ粒子の FE-SEM 像 (0.01M Ag 添加)

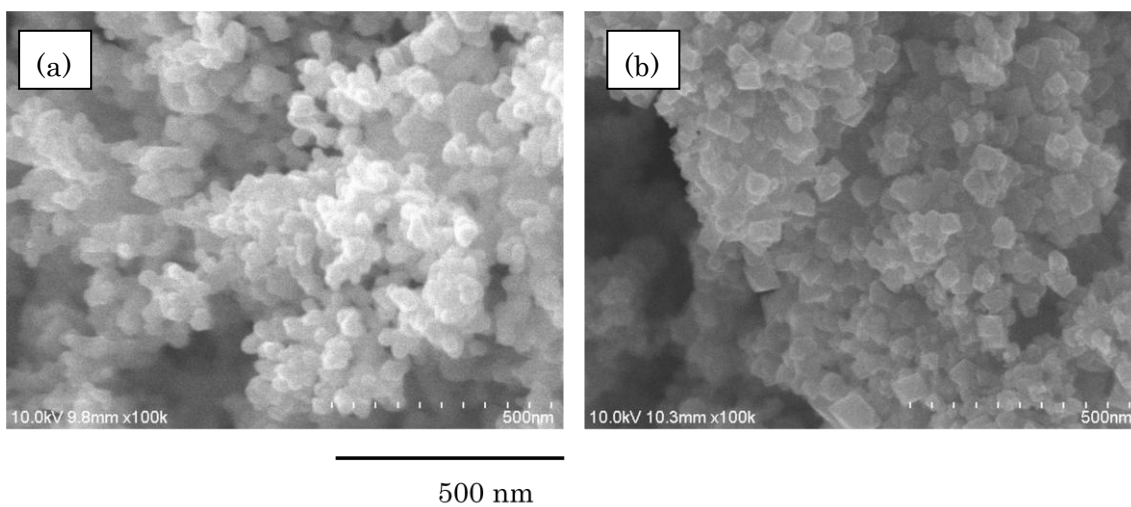
4.3.4 有機添加剤と金属ナノ粒子形態

図 4.15, 図 4.16 に酢酸銅溶液のみで電解を行った場合と酢酸銅溶液に PVP を添加し, 電解を行った後のカソード基板面の FE-SEM 像を示す. 低倍の観察結果から PVP 添加によりミクロンサイズで粒子形態が異なることが観測された. 図 4.16 に示すように高倍での観測では両者の極端な粒径サイズの変化は観測されなかった. 図 4.17 に酢酸 NH_4 を支持塩として用いて PVP 添加有無で電解を行った後のカソード基板面の FE-SEM 像を示す. 銀塩化銀電極に対し電位を変化させた. 図 4.18 には銀塩化銀電極に対し -3V で電解を行った後のカソード基板面の FE-SEM 像を示す. PVP 添加試料では添加のない試料に比べ粒子が細かくなっていること, 特に -3V では PVP 添加なしの試料ではデンドライト形状を示すのに対し, PVP 添加では粒状の成長を示すことが観測された. カソード基板上での核生成が PVP 添加の試料では速やかに起こっているものと考えられた. また PVP は電解時の電位と関連していることが確認された.



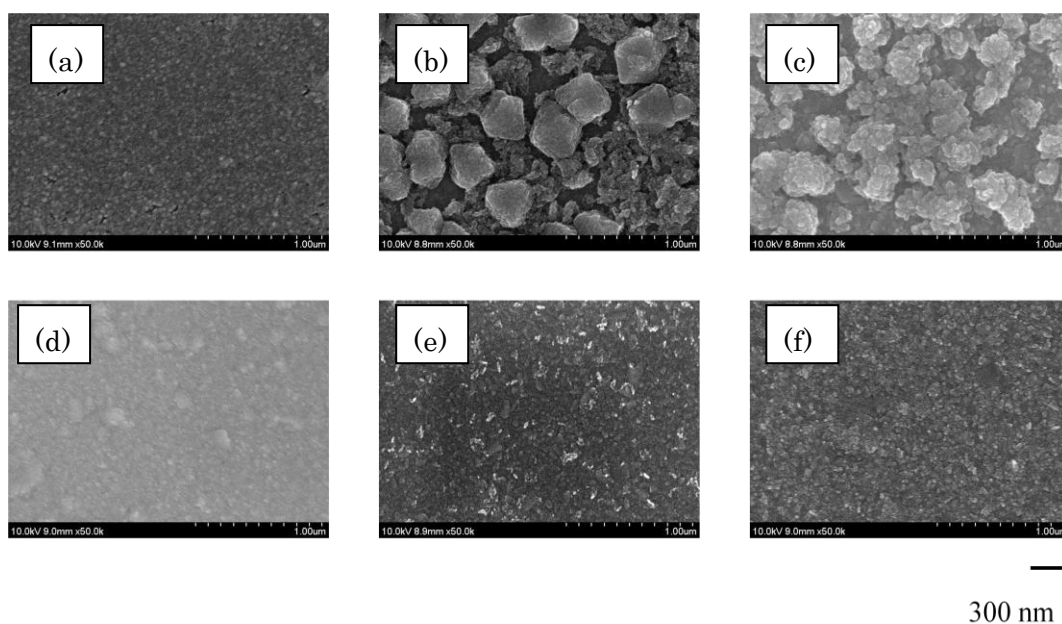
(a) The sample prepared without PVP, (b) The sample prepared with PVP
 -3 V vs. Ag/AgCl

図 4.15 酢酸銅溶液の電解後のカソード基板上の FE-SEM 像



(a) The sample prepared without PVP (b) The sample prepared with PVP

図 4. 16 酢酸銅溶液の電解後のカソード基板上の FE-SEM 像
-3 V vs. Ag/AgCl

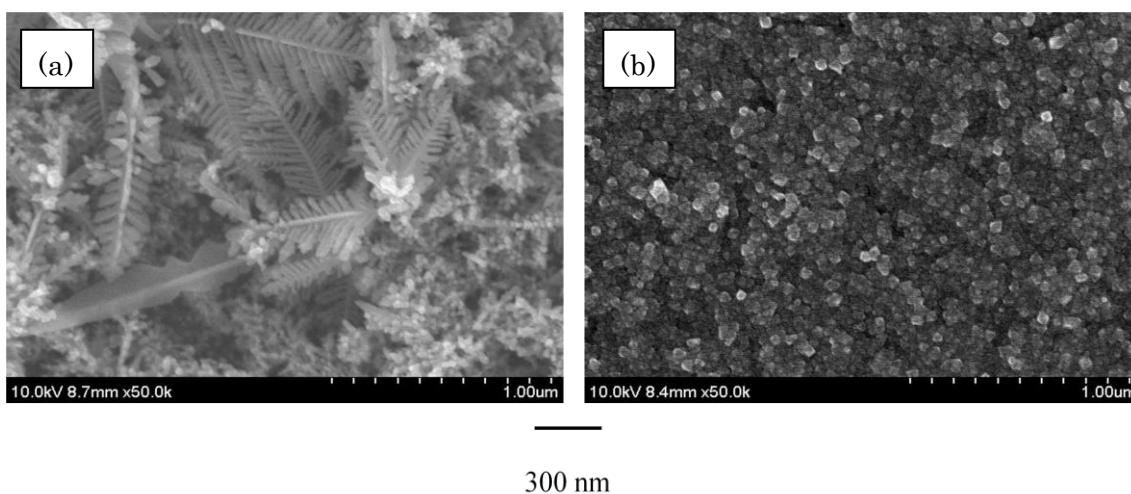


(a), (b), (c): Without PVP

(d), (e), (f): With PVP

(a), (d): 0V, (b), (e) : -0.5 v vs. Ag/AgCl, (c), (f) : -1.0 v vs. Ag/AgCl

図 4. 17 電解後のカソード基板上の FE-SEM 像
酢酸 NH₄ 添加



(a)The sample prepared without PVP, (b) The sample prepared with PVP

図 4. 18 酢酸 NH₄ 添加浴の電解後のカソード基板上的の FE-SEM 像
-3 V vs. Ag/AgCl

4. 4 ナノ構造カソード基板電極

4. 4. 1 実験方法

Ti/Ni の下地膜を形成した 20 mm 角 Si 基板を酸洗浄，パラジウム処理を行った後，表 4. 3 に示す Pt めっき浴を用い，100 rpm，-250 mV(vs. SCE) の定電位めっき実験を行った．ポリエチレングリコール (PEG) を添加し，表面荒さを変化させたものを作製した．膜の厚さは約 100 nm とした．AFM, FE-SEM を用いて Pt めっき膜の表面形態観察を行った．また Pt 膜の活性化は 0.5M, H₂SO₄ 溶液中でのカソード分極により評価した．膜組成はグロー放電発光分析 (GDOES, JY-5000RF, HORIBA) を用いて評価した．

表 4. 3 Pt めっき浴組成

| Chemicals | Concentration |
|---|---------------|
| H ₂ [PtCl ₆]•6H ₂ O | 10 g / L |
| PEG M.W.600 - 20000 | 10 mM |

4.4.2 実験結果

4.4.2.1 Pt めっき膜検討

図 4.19 に Pt めっき浴の PEG 添加剤有無, PEG の分子量を変えた場合のカソード分極測定結果を示す. 図で確認されるようにカソード電流は PEG を添加することにより抑制された. PEG は抑制剤として働くことまた, 分子量が 6000 から 20000 と増加することによりカソード電流は抑制された. PEG 添加によるこれらの挙動は, 超集積配線技術に用いられている Cu めっきにおける PEG 挙動と同じ働きをするものと考えられる^[14].

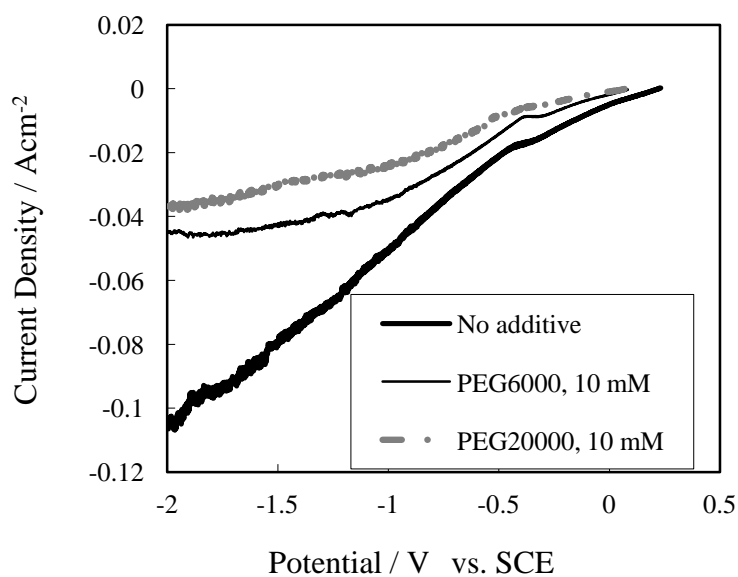


図 4.19 Pt めっき液のカソード分極

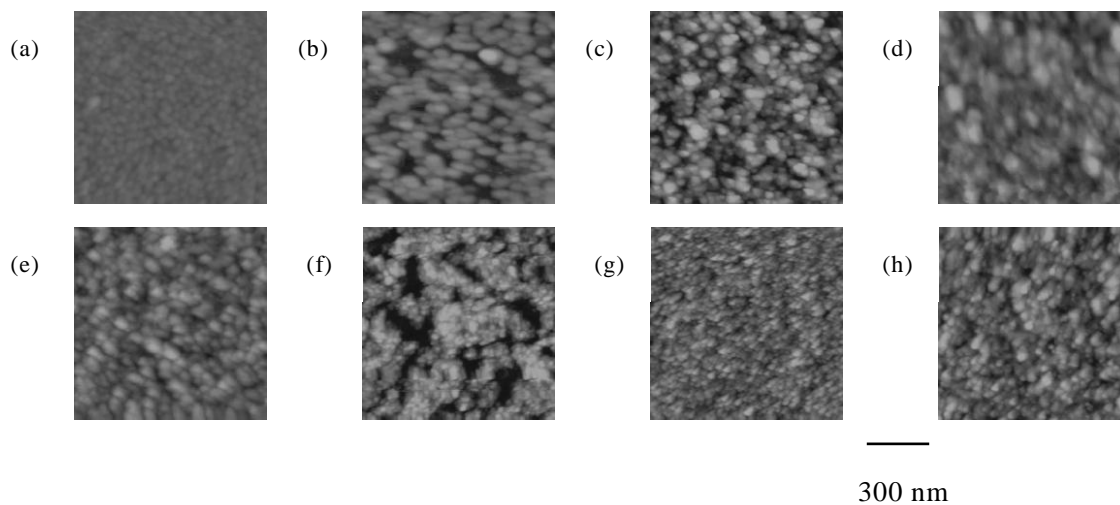


図 4.20 Pt 膜の AFM 像

Z scale : 50 nm

表 4.4 Pt めっき膜作製条件と表面あらさ

| Sample No. | Sample condition | Roughness (Ra) / nm |
|------------|--|---------------------|
| (a) | Pt sputtered film | 0.595 |
| (b) | Pt electrodeposited film without additive | 2.40 |
| (c) | Pt electrodeposited film with additive PEG 6000, 10 mM | 3.59 |
| (d) | Pt electrodeposited film with additive PEG 20000, 10 mM | 2.34 |
| (e) | Pt electrodeposited film with additive PEG 600, 10 mM | 2.16 |
| (f) | Pt electrodeposited film with additive PEG 2000, 10 mM | 2.89 |
| (g) | Pt electrodeposited film with additive PEG 20000, 1 mM | 2.18 |
| (h) | Pt electrodeposited film with additive PEG 600, 100 mM | 1.76 |

PEG の分子量及びモル濃度を変化させた Pt めっき膜を作製した. 図 4. 20 には試料の AFM 像を示す. 表 4. 4 に Pt めっき膜作製条件と表面あらさ測定結果を示す. Pt スパッタ膜 (a) の結果も合わせて示す. この観察結果から Pt めっき膜 (b) はスパッタ膜に比べより表面あらさが大きい膜であること, さらに PEG を添加することによりさらに大きな表面あらさを示すことを確認した (b と c の比較). Pt めっき膜の表面は分子量が 2000 あるいは 6000 の数千の分子量のときに表面あらさが大きな膜となった (c と d あるいは e と f の比較). さらに PEG の添加重量が同じであるのに対し分子量 6000 あるいは 2000 を添加し作製した Pt めっき膜は分子量 600 あるいは 20000 を添加した Pt めっき膜に比べより表面あらさが大きな値を示した (c と f あるいは h と g). PEG の分子量を変化させることにより作製した Pt めっき膜の表面あらさが変化すること数千の分子量の PEG を添加し作製した Pt めっき膜が他の数百, 数万の分子量に比較し大きな表面あらさを示した. 今回の Pt めっきの実験においては, 塩素を含んだ

試薬を用いていることからすでに文献でも報告されているように表面に吸着した塩素に PEG と Cu が錯体を形成し、表面に吸着しているものと考えている^[15-17]。そして図 4. 20 に示すように PEG を添加することにより Pt の核生成が抑制されること、一方分子量が数万の場合には Pt の溶液中での拡散速度が遅くなることにより膜の成長速度がおそくなり、より均一な膜形成となったものと考えている。

次に Pt 膜の表面活性度を調べるために 0.5M 硫酸溶液中でカソード分極測定を行った。図 4. 21 にその結果を示す。図から Pt スパッタ膜に比較し、Pt めっき膜の方がより大きなカソード電流が得られることを確認した。PEG を添加し作製した膜ではさらに大きなカソード電流が得られた。これらの結果は先に示した図 4. 20 での表面形態観察結果に対応していた。つまり、比表面積が大きな、あるいは表面あらさの大きい膜程大きなカソード電流を流せるものと考えられた。

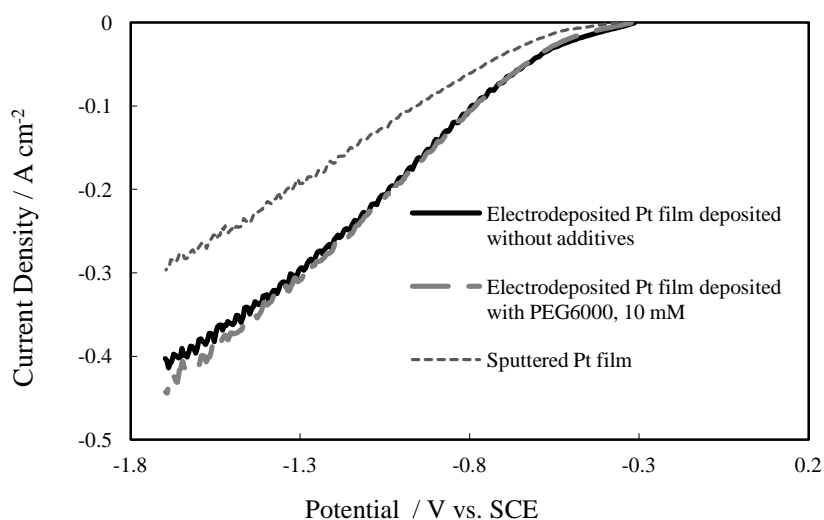
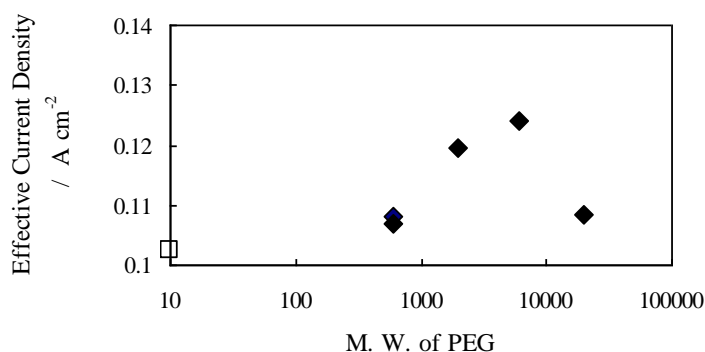


図 4. 21 Pt 膜の 0.5M 硫酸溶液中におけるカソード分極測定



□; Sputtered Pt film
 ◆; Electrodeposited Pt films

図 4.22 PEG の分子量と作製した Pt 膜の実効電流密度

図 4.22 は種々の PEG 分子量を用いて作製した Pt 膜の 0.5M 硫酸溶液中におけるカソード分極測定 (-1V vs. SCE) から得られたカソード電流密度の測定結果を示す。なお、カソード電流密度算出において面積は AFM から求めた表面積を用いている。

数千の分子量の PEG を用いて作製した Pt めっき膜が高い電流密度を示した。この結果は表面的 (2次元) な面積以外に活性を示している要因が他にあることを示す結果となった。

図 4.23 に GDOES を用いた Pt 膜の組成分析結果を示す。PEG 添加浴から作製した Pt めっき膜はスパッタ膜に比較し、多くの C を膜中に含んでいることが確認された。通常、Pt 膜は粒径が小さい時高い表面活性を示す。しかし、粒が凝集し、大きな粒ではその活性は減少する。この凝集を防ぐためにたとえば C 上へ Pt を担持するなど種々の方法が報告されている^[11]。本研究では PEG 添加浴から作製した Pt めっき膜中に多くの C が含まれ、このことが Pt の凝集を防ぎ、さらには 3 次元的な構造を形成することにより表面活性の大きい膜形成が可能となったものと考えている。

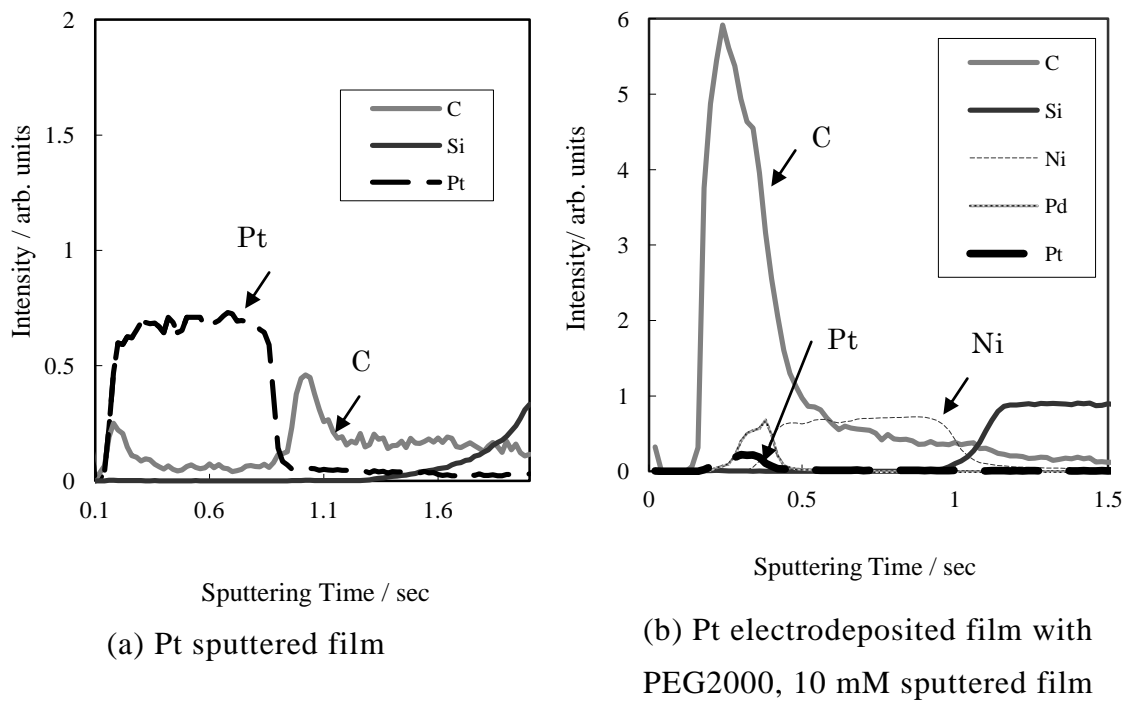
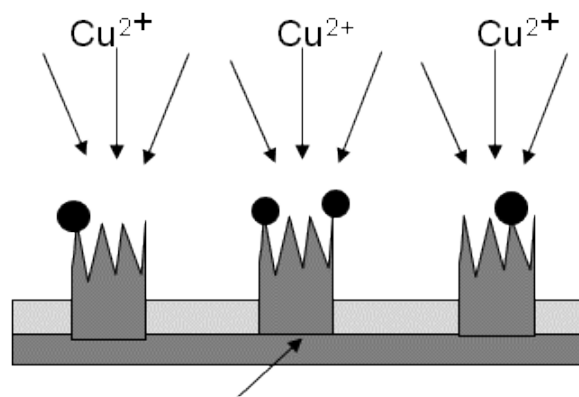


図 4.23 GDOES を用いた膜組成分析

4.4.2.2 Pt ナノドット電極

4.4.2.1 で検討した Pt めっき膜条件を用い、金属ナノ粒子合成に対して表面条件を最適化する為にカソード表面にナノパターン形成を試みた。表面活性を示す Pt めっき条件の検討を進め、図 4.24 の概念図に示すように個々に分離されたナノドット電極上に金属ナノ粒子を形成することによりナノ粒子の凝集を防ぐこと、さらには電極上に生成した金属ナノ粒子の容易に離脱することを狙い、検討を進めた。



Pt nano dot electrode

図 4.24 ナノドット電極の概念図

図 4.24 に示したにナノドット電極を作製する為に検討した UV-NIL プロセスを図 4.25 に示す. UV 樹脂をシード層が形成された Si 基板上に塗布し (a), ナノパターンが形成されたスタンプを基板に押し付け (b), UV 光をスタンプ上から照射する (b, c, d). それからスタンプを基板から剥がし (e), ホール内の残膜を酸素リアクティブイオンエッチングにより除去する (f). このナノ構造を有した基板を金属ナノ粒子形成用のカソードとして用いた (g).

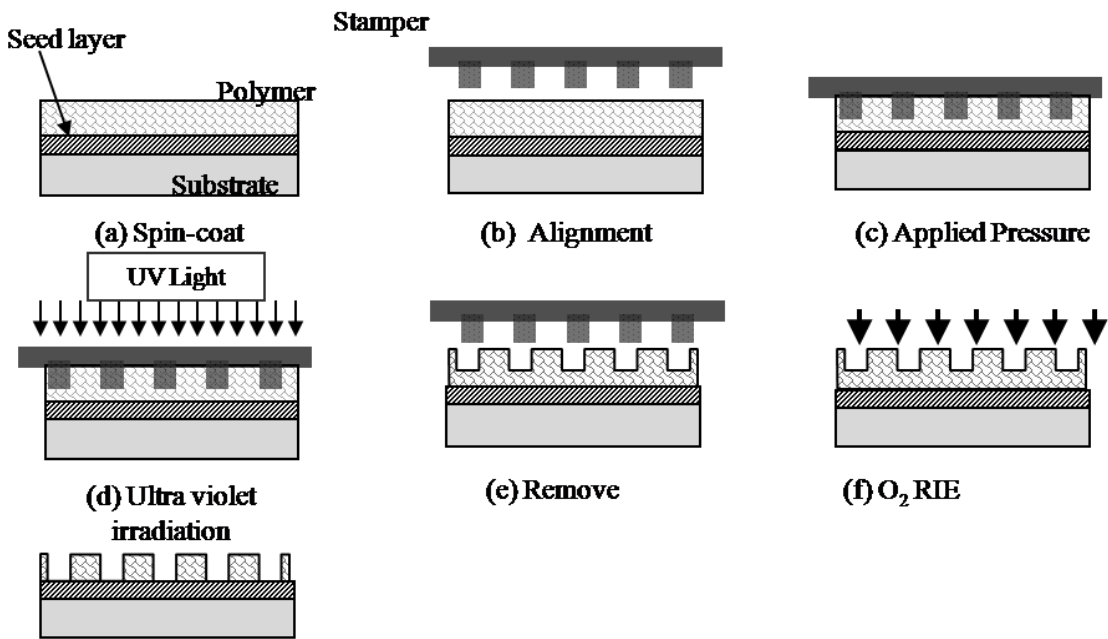


図 4.25 UV-NIL プロセス

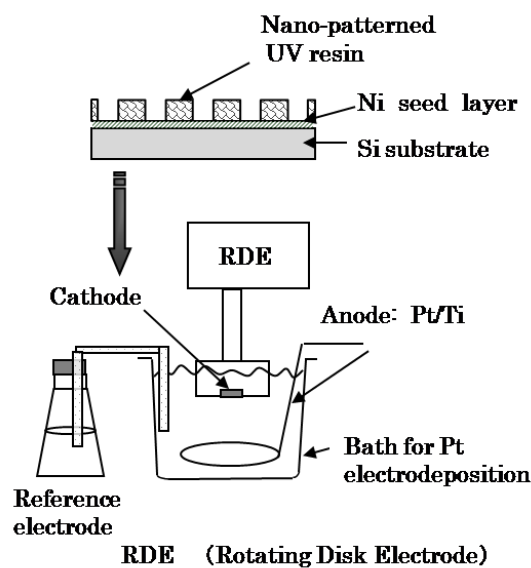
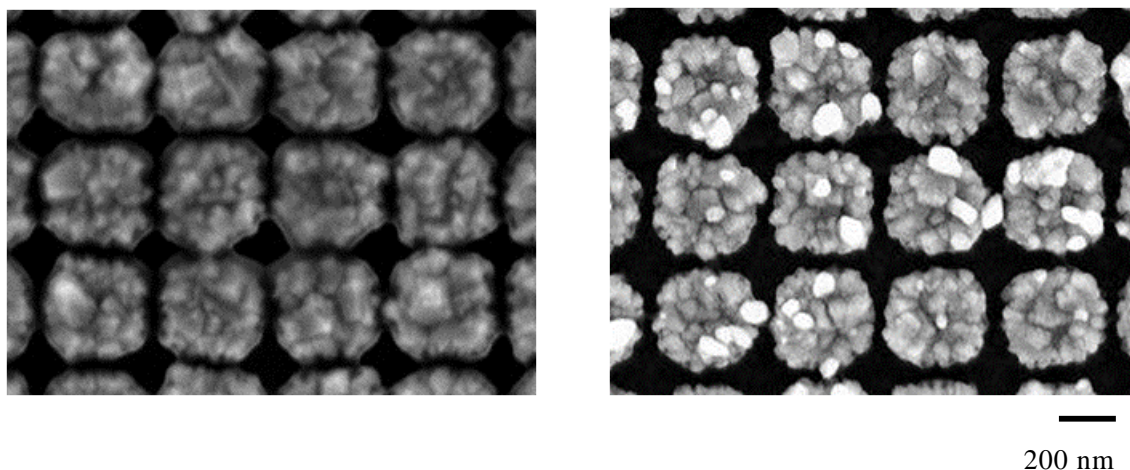


図 4.26 Pt めっき概観図

図 4. 26 には Pt めっきの概観図を示す. Pt めっきは図 4. 25 に示した UV-NIL により作製したナノドットパターン付き Si 基板の上に回転電極を用いて作製した. 飽和カロメル電極 (saturated calomel electrode, SCE) に対し -250 mV の電位で Pt 膜めっき膜厚は 100 nm とした.



(a) Pt nano patterned electrode

(b) Pt nano patterned electrode after Cu electroplating

図 4. 27 Pt ナノ電極及び Pt ナノ電極を用い作製した Cu ナノ粒子の FE-SEM 像

図 4. 27 には作製した Pt ナノドット電極と Cu めっき後の Pt ナノ電極の FE-SEM 像を示す. 400 nm 周期の Pt ナノドット電極の形成を確認し, さらにその上に Cu めっきを行った後の FE-SEM 像を示す. 個々に分離されたナノ粒子が Pt ナノドット電極上に配列され, 形成できることを確認した.

4. 5 金属ナノ粒子の初期析出解析

金属ナノ粒子合成においては凝集防止, 保護効果を目的とし, ポリビニルピロリドン (PVP) やポリビニルアルコール (PVA), ポリエチレングリコール (PEG) の有機保護剤が用いられている^[18-20]. PVP-金属ナノ粒子形成の概念図を図 4. 28 に示す.

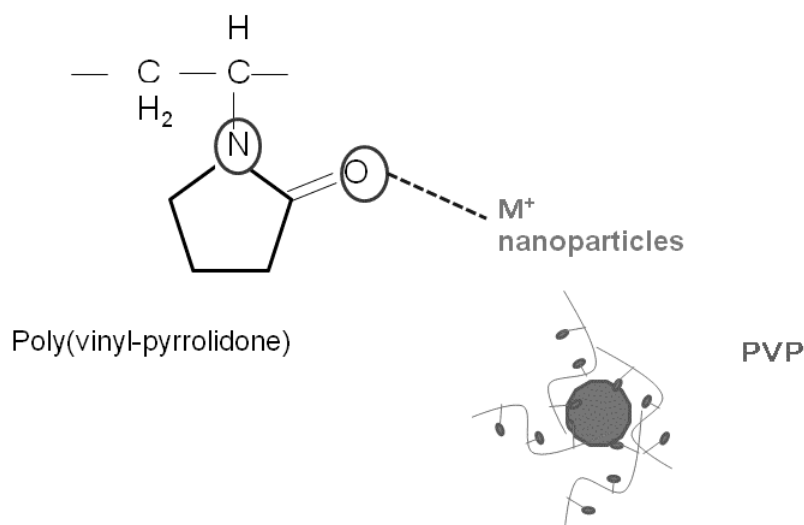


図 4. 28 PVP - 金属ナノ粒子の形成の概念図

PVP は図 4. 28 に示すようにドナーグループ（電子供与体）であり，分子内の酸素，窒素部でメタルイオンと相互作用することが報告されている^[21, 22]．化学的手法を用いてナノ粒子を作製する方法の多くは還元剤を用いる場合であり，本研究のように電流を印加し，カソード面上にナノ粒子を形成する方法（図 4. 1 参照）においては，PVP のような有機添加剤の挙動については明らかにされていない．本研究では還元剤を用いない溶液中で電流をカソードに印加し，ナノ粒子を作製する場合の PVP に代表される有機添加剤のナノ粒子合成における挙動を明らかにし，ナノ粒子の形態，構造を制御することを目的とする．

4. 5. 1 実験方法

20 mm 角ガラス基板に下地層として，Cr 10 nm / Ag 100 nm（EB 蒸着）を形成した．電解浴は表 5. 3 に示す酢酸銅系（支持塩として酢酸 NH₄，酢酸 Na を使用）を用いた．析出挙動解析には電気化学測定装置（HZ-5000），形態観察は電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM，S-4800），結晶構造は X 線回折装置（RINT-ULTIMA III）を用いた．表面増強ラマン散乱（SERS）を利用した分子のラマンスペクトル^[23]を測定する為，表面プラズモン共鳴を有するナノ構造分子センサと顕微ラマン分光装置（NANOFINDER30）を用いた．図 4. 29 に顕微ラマン分光評価に用いた小型電解用治具とナノ構造素子を示す．小型治具の上にナノ構造素子を置き，溶液をセル内に満たし，浸漬中あるいは電解中におけるラマン分光評価を行った．

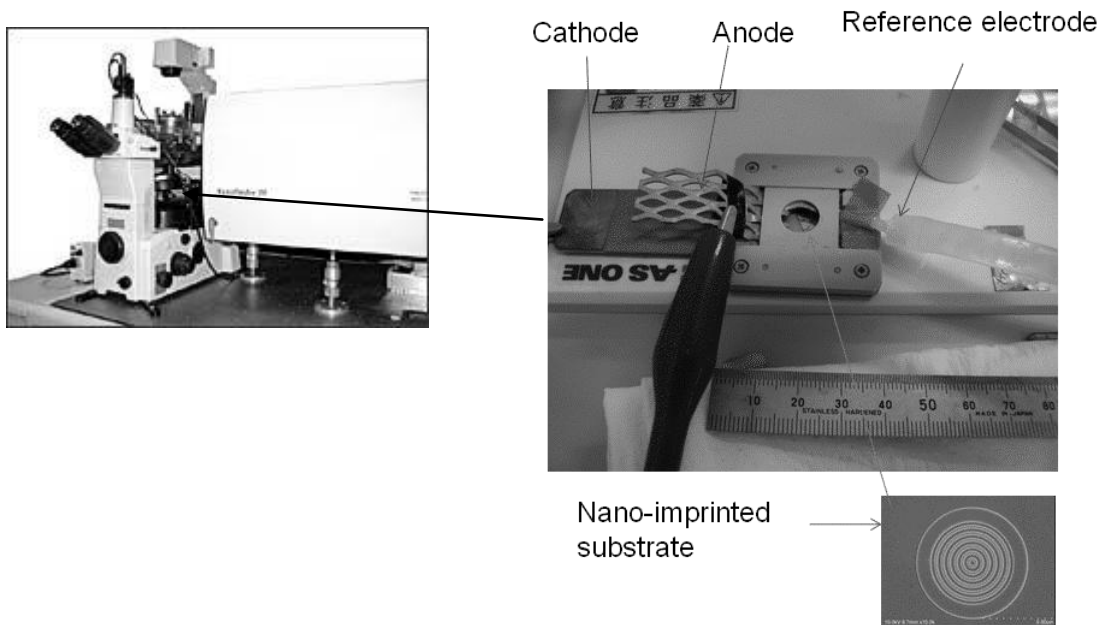


図 4. 29 顕微ラマン分光測定評価

ナノ構造素子は図 4. 30 に示すように、電子線描画と反応性エッチングを用い、ピッチ 400 から 700 nm、溝高さ 100 nm の Si の型を作製した。この Si の型と紫外線硬化樹脂を塗布したガラス基板を用い、ナノインプリント法により Si 型を押し当てガラス面から紫外線を照射し、ガラス上にナノ構造パターンを形成した。その上に Ag、さらには高耐食性、平滑性を向上させることを目的に Bi を 1 at. % 添加した Ag-Bi をスパッタリング法により形成した。

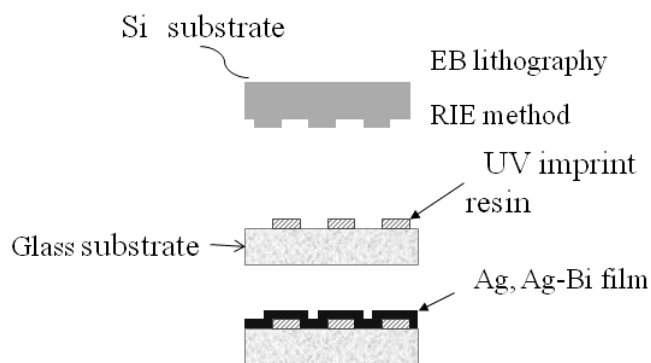


図 4. 30 ナノインプリント法を用いたナノ構造作製

4.5.2 顕微ラマン分光評価

PVP 溶液と図 4.29 に示す顕微ラマン分光システムを用いて測定を行った結果を図 4.31 に示す。電位を変化させながら測定をおこなったところ $-0.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位から 230 cm^{-1} 付近に AgO に帰属するピークが観測された。このことは卑電位にすることにより PVP がカソード基板に配位していると考えられた。

図 4.32 に支持塩として酢酸 NH_4 を用い電解を行ったカソード面のラマン分光特性結果を示す。PVP を添加することにより金属と PVP 分子内の酸素が結合し、Cu の析出を促進させているとともにカソード界面でのアルカリ環境場で生成した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が CuO へと変化することをラマンスペクトル測定結果から確認した^[24, 25]。このことが図の FE-SEM 像に示したように膜形態が異なることにつながったと考えられる。

PVP の配位についてより詳細に調べることを目的とし、より高波数領域での測定を行った。図 4.33 は帰属ピークを確認する為に PVP を純水に溶解した時のラマンスペクトル測定結果を示す。3 個の特徴的な帰属ピークが確認された。表 4.5 に文献からの帰属ピーク値を示す。

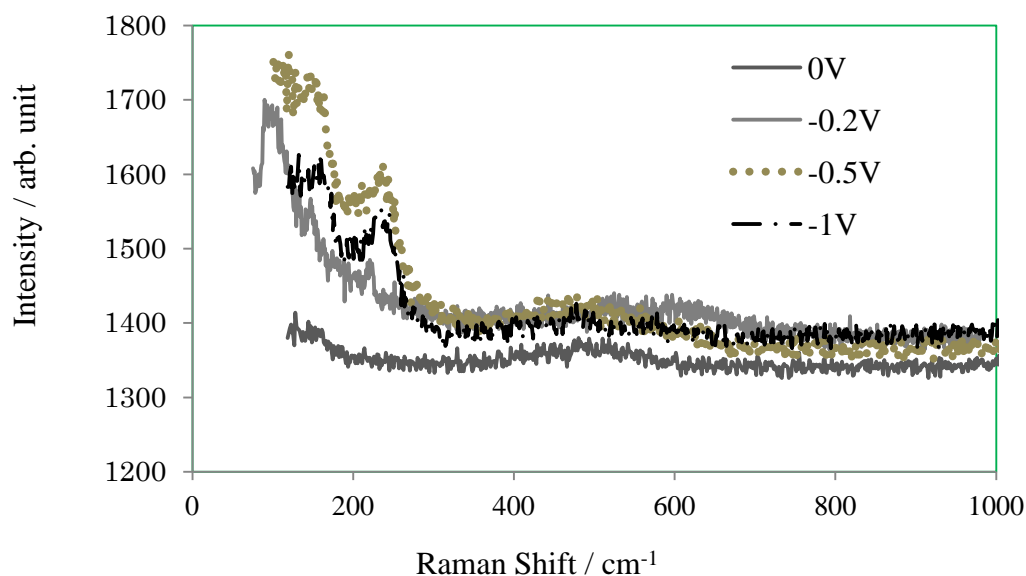
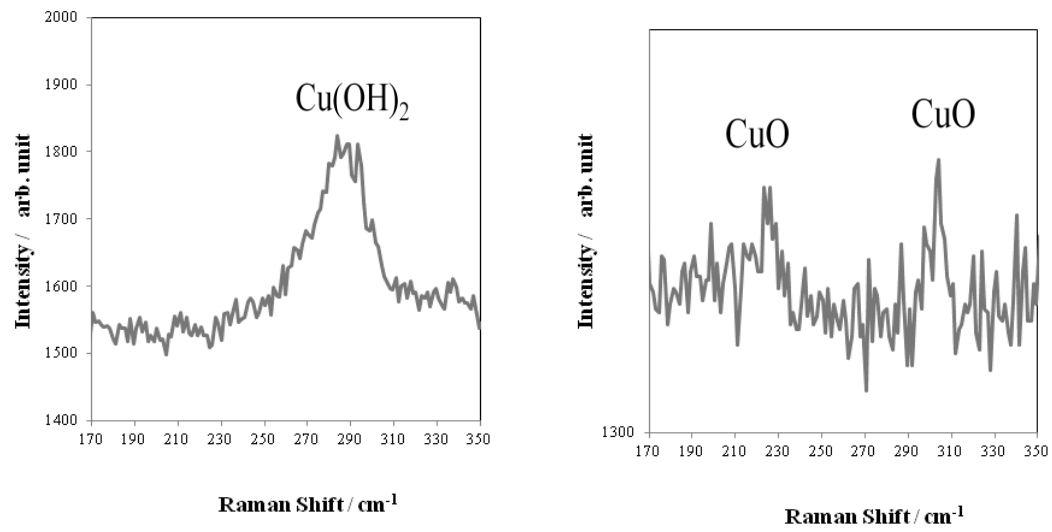


図 4.31 ラマン分光評価結果



(a) The sample prepared without PVP (b) The sample prepared with PVP

図 4.32 酢酸 NH_4 添加試料のラマン分光評価結果

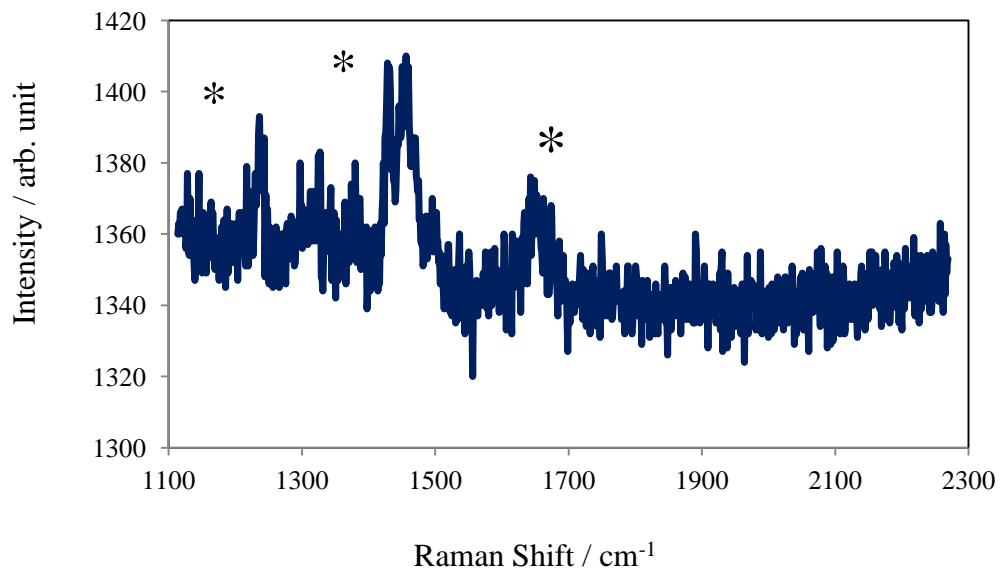


図 4.33 PVP のラマン分光評価結果

表 4.5 PVP の帰属ピーク

| Raman Shift / cm^{-1} | |
|--------------------------------|----------------|
| 1650 | C=O stretching |
| 1429 | C-H bending |
| 1243 | C-N stretching |

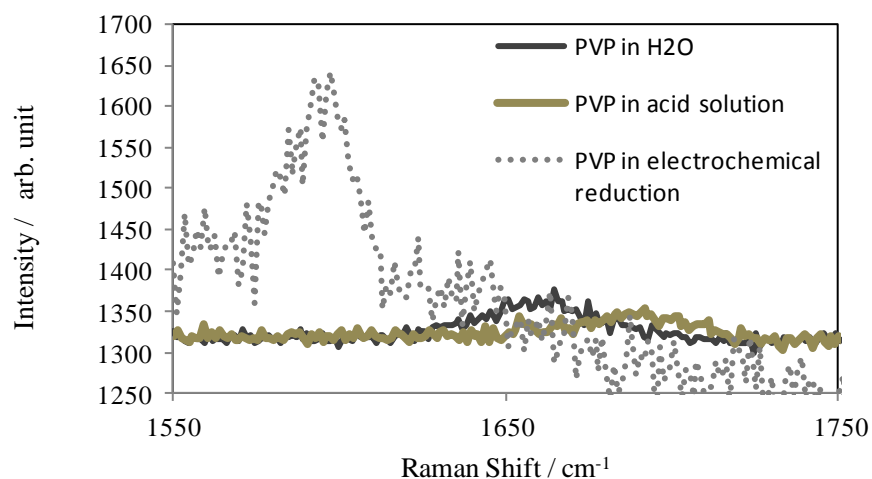


図 4.34 PVP のラマン分光評価結果

図 4.34 には各種溶液中における PVP のラマン分光測定結果を示す．酸性溶液中において電子供与体である PVP のカルボニル基に H^+ が配位し、 $(\text{H-PVP})^+$ となることに伴い^[26-28]、カルボニル基のピークが高波数側へシフトし、さらには電解還元中の電子移動により $(\text{H-PVP})^+$ がカソード上へ配位することに伴い、低波数側へシフトしたと考えている．PVP のカルボニル基のカソード上への配位が図 4.29 に示す Cu 粒子の球状の均一な金属ナノ粒子成長につながったものと考えている．

4.6 まとめ

量産性，形態制御を考慮し，電解法を用いた金属ナノ粒子合成の研究を進めた．ナノ粒子の電解浴条件の研究から，金属ナノ粒子の初期の核生成を加速させるために下地膜材料の検討を進めた．下地膜として表面あらさが大きく，吸着力の高い Ag 膜を用い，Cu ナノ粒子の合成実験を進めた．電解液として酢酸銅系浴と硫酸銅系浴を用いた．酢酸銅系浴において過電圧が小さい場合に酸化銅となり，過電圧が大きい場合に Cu ナノ粒子の合成を確認することができた．Na, NH₄ の添加は電極表面をよりアルカリ環境場とさせることから初期の酸化銅の合成を増加させ，酸化銅や水酸化銅からの Cu への還元反応によりナノ粒子が合成できると考えられた．NH₄ の添加はカソード近傍において Cu との錯安定定数が高くなっていることから Cu の析出を抑制し過電圧が高く電解時間が長くなるとデンドライト形状を示した．一方，硫酸銅系では酢酸銅に比べ pH を高くできないことから Na 添加のみでは Cu ナノ粒子を合成することができなくなった．この為，Ag を添加し，核生成を促進させ，連続膜とならないようにすることにより Cu ナノ粒子を合成できることを確認した．有機添加剤である PVP を添加することによりカソード上での粒子形態がデンドライト形状から粒子状となることを確認した．そして，容易なナノ粒子の脱離や非凝集を目的に UV-NIL および Pt めっきを用いたナノドット電極の作成を検討した．ナノ粒子を効率良く，均一にさらに凝集をさせない，ナノドット電極の材料として Pt めっき膜作製条件の検討を行った．金属ナノ粒子の初期核生成を均一に起こさせることを目的に PEG 添加条件の検討をすすめ，比表面積の大きな Pt めっき膜を開発した．作製した Pt ナノドット電極を用いて金属ナノ粒子の合成を試みその効果を確認することができた．分離されたナノドット電極上に孤立した金属ナノ粒子が形成可能であることを確認した．

Cu ナノ粒子の初期生成過程や電解還元中における PVP の挙動を明らかにすることを目的に顕微ラマン分光装置とプラズモンセンサを用い，表面増強ラマンスペクトル解析を進めた．溶液中におけるラマンスペクトルの測定結果から金属と PVP 分子の酸素の帰属ピークを確認した．PVP 分子内のカルボニル基が電解還元によりカソードに配位していると考えられ，PVP の溶液中への添加は電解還元法により金属ナノ粒子を合成する場合において合成の促進かつ均一な微細構造にすることを確認した．

参考文献

- [1] A. Pietrikova and E. Kapusanska, *Kovove Materialy*, **29**, 4, 262 (1991).
- [2] K. Mizugaki, K. Wada, K. Sakurada, T. Shintate, J. Yamada, T. Mikoshiba N. Uehara, and M. Yajima, *J. Jan. Inst. Electronics Packaging*, **9**, 546 (2006).
- [3] T. Osaka, J. Sasano, M. Matsunaga, H. IIDA, *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **59**, 355 (2008).
- [4] S. Motokawa, M. Mohamedi, T. Momma, S. Shoji, and T. Osaka, *Electrochem.*, **73**, 5, 346 (2005).
- [5] Y. C. Liu and L. H. Lin, *Electrochem. Commun.*, **6**, 1163 (2004).
- [6] M. Fukuhara, J. Mizuno, M. Saito, and T. Homma, S. Shoji, *TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING IEEJ Trans*, **2**, 307 (2007).
- [7] H. Suzuki, T. Sato, K. Kamitsuji, S. Kaneko, H. Kawasaki, and C. Kaito, *J. Cryst. Growth*, **268**, 238 (2004).
- [8] C. Shin, W. Shin, H.-G. Hong, *Electrochim. Acta*, **53**, 720 (2007).
- [9] X. Y., Wang, H. Zhong, J. H., Yuan, D. Sheng, X. Ma, J. J., Xu, and H. Y. Chen, *Chem. Lett.*, **33**, 8, 982 (2004).
- [10] E. Protopopoff and P. Marcus, *Electrochim. Acta*, **51**, 405 (2005).
- [11] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga. M. Sakai, and W. Siripala, *Thin Solid Films*, **500**, 241 (2006).
- [12] E. Ko, J. Choi, K. Okamoto, Y. Tak, and J. Lee, *ChemPhysChem*, **7**, 1505 (2006).
- [13] R. Inguanta, S. Piazza and C. Sunseri, *Electrochim. Acta*, **53**, 6504 (2008).
- [14] K. Kondo, K. Hayashi, Z. Tanaka, and N. Yamakawa, *J. Jpn. Inst. Electronics Packaging*, **3**, 607 (2000).
- [15] J. J. Kelly and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3472 (1998).
- [16] J. J. Kelly and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3477 (1998).
- [17] Y. Takada, K. Oyamada, S. Miura and H. Honma, *J. Jpn. Inst. Electronics Packaging*, **4**, 219 (2001).
- [18] X. Wei and Y. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 102 (2005).
- [19] C. Salzemann, L. Lisiecki, J. Urban, and M. P. Pileni, *Langmuir*, **20**, 11772 (2004)
- [20] S. Magdassi, M. Grouchko and A. Kamyshny, *Materials*, **3**, 4626 (2010).
- [21] Y. Borodko, S. M. Humphrey, T. D. Tilley, H. Frei, and G. A. Somorjai, *J.*

- Phys. Chem. C*, 111, 6288 (2007).
- [22] Z. Zhang, B. Zhao, and L. Hu, *J. Solid State Chem.*, **121**, 105 (1996).
- [23] M. Yanagisawa, N. Shimamoto, T. Nakanishi, M. Saito, and T. Osaka, *ECS Trans.*, **16**, 397 (2008).
- [24] W. Wang, Y. Z. Z. Wang, Y. Zhang, X. Zhong, N. An, and G. Zhang, *Material Letters*. **63**, 2432 (2009).
- [25] B. Balamurugan, B. R. Mehta, D. K. Avasthi, F. Singh, A. K. Arora, M. Rajalakshmi, G. Raghavan, A. K. Tyagi, and S. M. Shivaprasad, *J. Appl. Phys.* **92**, 3304 (2002).
- [26] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, and S. Ding, *Materials Chemistry and Physics*, **94**, 449 (2005).
- [27] J. P. Cook and D. J. Riley, *J. Colloid Polym. Sci.*, **370**, 67 (2012).
- [28] W. A. Al-Saidi, H. Feng, and K. A. Fichtorn, *Nano Lett.*, **12**, 997 (2012).

5 章 総括

5.1 結果概要

以下に各章の結果概要を示す。

1章では序論として、本研究の基礎になる、エレクトロニクス実装の現状、ジンケート処理、バンプ用めっき材料、金属ナノ粒子に関する研究背景、評価法についてまとめて説明した。

2章では、エレクトロニクス実装の基幹技術である LSI におけるバンプ形成に着目し、その精密形成の鍵を握るジンケート処理や Au めっき膜形成における重金属添加効果について電気化学プロセス中での固液界面のナノ精密制御を行うことによる表面形態の均一化の研究を進めた。Au/Ni-P/Al 膜から構成されるアンダーバンプメタル (UBM) 形成のための前処理として、Al 下地膜と Ni-P 膜との密着性の向上および緻密な Ni-P 膜形成のため、Al の溶解反応と Zn の析出反応からなるジンケート処理が用いられている。Al もしくは Al 合金膜表面のジンケート溶液浸漬中における電位変化の計測から、下地となる Al 基材に対し Si や Cuなどを添加することにより表面における Zn 置換反応が促進され、その結果微細粒子からなる緻密な Zn 膜が形成されることを明らかにした。また LSI デバイスにおいては、内部配線に用いられる Al 合金膜は高濃度の p 型あるいは n 型拡散層など、電気特性の異なる層と接続している。従ってこのような Al 合金膜をジンケート処理する場合には、接続する各種の層の影響を受け複雑な電気化学的挙動をとり、その結果均一な処理が困難となることが知られている。ジンケート処理における裏面の Si 基板の比抵抗などの電気特性の違いは、特に裏面の Si 基板が被覆されていない高比抵抗 Si 基板において電極サイズが小さい場合にその影響を受け、電位の卑方向へのシフト、さらには表面の不均一化が認められた。Al-Si 合金膜と Si 基板界面での電子やホールの移動の制御を行うことによりバンプ表面形態のナノレベル制御が可能であることを明らかにした。

同様に 2 章においてエレクトロニクス実装めっきにおける精密制御として、バンプ形成用ノンシアン Au めっき膜の重金属添加効果について研究を進めた。重金属添加により Au めっき膜の形成速度が促進されること、重金属は界面に多く存在すること、膜中に微量取り込まれることを見出した。重金属のアンダーポテンシャルデポジションと、その重金属の代わりに Au が析出することにより Au の析出の促進につながり、バンプ形態が均一となることを明らかにした。

以上のように 2 章ではカソード基板電極と溶液との固液界面における反応制御をナノレベルで行うことによりエレクトロニクス実装のバンプ形態が均一に制御できることを明らかにした。

3章では、バンプや端子配線材料として用いられている Sn 系合金膜の膜均一化のナノレベル制御を進めた。Sn-Cu めっき膜の結晶構造は下地膜の結晶配向強度に大きく影響を受けた。下地膜である Cu 膜が 0.1 μm と薄い場合、優先配向強度は低く、下地 Cu との格子ミスマッチにつながった。この格子ミスマッチは下地膜と Sn-Cu めっき膜界面における欠陥を誘発し、下地銅からの銅拡散速度が増大する結果、ウイスカが発生することを見出した。このように界面制御、結晶構造制御が重要であることを提案するとともにさらにウイスカ発生を抑制できる Sn-Cu 膜めっき膜作製条件についての提案を行った。3章ではエレクトロニクス実装として広く用いられている Sn 系めっき膜において下地膜のナノレベルの結晶方位制御がその上に形成された Sn 系めっき膜の均一な形態制御につながることを明らかにした。

4章では、固液界面制御による金属ナノ粒子合成の検討を進めた。特に大量かつ低コストやナノ粒子の形態制御が可能なナノ粒子合成条件について研究を進めた。pH がアルカリに近い酢酸銅系浴や Na の添加が電解中において固液界面をアルカリ環境場にすることから初期水酸化銅や酸化銅の生成となり、均一な銅ナノ粒子の生成になることを見出した。次に最適な電解条件を用い、ナノ粒子を効率良く、均一にかつ凝集をさせずに合成可能なナノ構造を表面に形成した電極基板を新たに提案し、電極材料として表面あらさの大きい Pt めっき膜のプロセスを確立した。ナノドット電極を用いた金属電解ナノ粒子合成において、粒子が凝集せずに合成できることを明らかとした。さらに、顕微ラマン分光装置とプラズモンセンサを用いた溶液中における表面増強ラマンスペクトル解析の測定結果から、ポリビニルピロリドン (PVP) 分子のカルボニル基が電解還元によりカソードに吸着していることを示した。PVP の添加が金属ナノ粒子を電解合成する場合において反応の促進および粒子の均一微細化に寄与することを確認した。4章ではエレクトロニクス実装の今後の配線材料として期待される金属ナノ粒子合成において、電解法を用いた金属ナノ粒子形態制御について明らかにした。

5.2 総括

本論文では、サイズが縮小するにつれてより精密な制御が要求されているエレクトロニクス実装用のバンプや配線材料の電析形態において、電気化学反応プロセス中でのカソード基板電極とめっき液の固液界面の精密な制御によるナノレベルの電析形態制御に関して述べた。

制御因子として固液界面における反応制御、結晶構造制御、pH 制御、

有機添加剤の採用を提案し、ナノレベルの電析形態制御に関し詳細に検討を進めた。固液界面における反応制御においては混成反応におけるカソード基板材料や下地 Si 基板による制御、結晶構造制御では下地材料の配向性制御、pH 制御では電解液や支持塩による固液界面でのアルカリ環境場の制御、有機添加剤の採用では電解とともに有機添加剤が吸着することによる制御から、電極サイズが小さくなった時の表面形態の均一性や粒子サイズ制御が電気化学反応プロセスにおいてナノレベルで達成できることを確認した。よって本論文の目的を十分に達成したと考えられる。

本研究は、今後のさらなる電極サイズの縮小化やプリンタブルエレクトロニクスへの応用など CO₂ 削減にも寄与するものである。

一方、半導体配線に代表される Cu 配線は微細化に伴う配線抵抗の上昇などナノ化することによる弊害が報告されている。ナノ化を実現するのみではなく、採用していく場合には懸念材料もあるので、さらなる検討が必要である。金属ナノ粒子についてはその信頼性（酸化）への対策や検討が必要であり、今後の検討課題とされた。

また本研究では固液界面の反応解析にプラズモン素子を用いた表面増強ラマン分光を用いた。本検討により電解時における有機添加剤の固液界面の挙動が明らかとなった。このような解析は今回の電析形態の検討のみならず今後も他のナノレベル固液界面反応場解析にも有効に活用されていくと考えられる。

謝辞

本論文をまとめるにあたり，ご指導とご助言ならびにご高配を賜った早稲田大学 先進理工学部 本間敬之教授に謹んで感謝の意を表します。

また，本論文の作成にあたり貴重なご意見とご助言を頂いた早稲田大学 先進理工学部 逢坂哲彌教授，早稲田大学 基幹理工学部 庄子習一教授に深く感謝いたします。

本研究の機会を与えて頂くとともに本研究を遂行するにあたり数多くのご指導ご鞭撻を承りました。古河電気工業(株) 研究開発部 藤原英道マネージャー，古河電気工業(株) 研究開発部 西久保英郎研究員，古河電気工業(株) 研究開発部 石井智紘研究員に深く感謝します。

本研究の機会を与えて頂くとともに本研究を遂行するにあたり数多くのご指導ご鞭撻を承りました。三菱電機(株)知的財産センター 特許企画部 前川武之推進グループマネージャーに深く感謝します。

本研究の機会を与えて頂くとともに本研究を遂行するにあたり数多くのご指導ご鞭撻を承りました。日本電気(株) グリーンイノベーション研究所 大橋啓之主席研究員に深く感謝します。

本研究の機会を与えて頂くとともに本研究を遂行するにあたり数多くのご指導ご鞭撻を承りました。エヌ・イーケムキャット株式会社 表面処理薬品事業グループ 塩川和彦技師長，井上晃一郎研究員，中村祐樹研究員に深く感謝します。

本研究の機会を与えて頂くとともに本研究を遂行するにあたり数多くのご指導ご鞭撻を承りました。早稲田大学ナノ理工学研究機構 柳沢研究院客員教授，早稲田大学ナノ理工学研究機構 関口哲志研究院准教授，早稲田大学ナノ理工学研究機構 水野潤研究院准教授，早稲田大学ナノ理工学研究機構 加藤邦男次席研究員に深く感謝します。

研究業績

論文

- 1 齋藤美紀子, 前川武之, 本間敬之, “Al-Si 合金膜表面のジンケート処理に対する下地 Si 基板の影響”, 表面技術, **61**, 447-451 (2010).
- 2 M. Saito, K. Inoue, K. Shiokawa, and T. Homma, “Effect of Tl-codposition on Au Electrodeposition from Non-Cyanide Bath”, ECS Trans., **25**, 87-96 (2009).
- 3 M. Saito, H. Sasaki, K. Katou, T. Toba, and T. Homma, “The Effect of Cu Seed Layers on the Properties of the Electroplated Sn-Cu Films”, J. Electrochem. Soc., **156**, E86-E90 (2009).
- 4 M. Saito, J. Mizuno, H. Nishikubo, H. Fujiwara, and T. Homma, “Preparation of Electrodeposited Pt Nano Patterned Electrode using UV-Nano Imprinting Lithography”, ECS Trans., **16**, 131-136 (2008).
- 5 M. Saito, T. Maegawa, and T. Homma, “Electrochemical analysis of zincate treatments for Al and Al alloy films”, Electrochim. Acta, **51**, 1017-1020 (2005).
- 6 柳沢雅広, 齋藤美紀子, 和田恭雄, 大橋啓之, 中山景次, “銀デンドライトにおける表面増強ラマン散乱”, 表面科学, **26**, 532-536 (2005).
- 7 M. Saito, and K. Ohashi, “Electrodeposition Conditions of CoNiFe Films, Crystal Structure and Evaluation of Magnetic Moments”, Electrochem. Soc. Proc., **PV2002-27**, 241-253 (2002).
- 8 M. Saito, N. Ishiwata, and K. Ohashi, “Evaluation of the Crystal Structure, Film Properties, and Bs of Electroplated CoNiFe Films”, J. Electrochem. Soc., **149**, C642-647 (2002).
- 9 M. Saito, N. Ishiwata, and K. Ohashi, “The Effect of Preparation Conditions on Magnetic Properties of Electroplated high-Bs CoNiFe Films”, Electrochem. Soc., Proc., **PV2000-29**, 185-196 (2000).
- 10 M. Saito, K. Yamada, K. Ohashi, Y. Yasue, Y. Sogawa, and T. Osaka, “Corrosion properties of Electroplated CoNiFe Films”, J. Electrochem. Soc., **146**, 2845-2848 (1999).
- 11 M. Saito, G. Kimoto, and T. Homma, “Investigation on the Hardness and Morphology of Be-Cu for Probing Al Layers”, ECS Trans., **33**, 65-72 (2011).
- 12 T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, and K. Yamada, “A Soft Magnetic CoNiFe Film with High Saturation Magnetic Flux Density and Low Coercivity”, Nature, **387**, 796-798 (1998).
- 13 齋藤美紀子, 鈴木富士夫, 横田均, 広瀬安志, 石綿延行, “MR ヘッドギャップ用アルミナ膜の検討”, 日本応用磁気学会誌, **22**, 257-260 (1998).
- 14 M. Saito, K. Yamada, and K. Matsumura, “Corrosion Evaluation of Exchange Biasing Films

for MR-Heads”, *Electrochem. Soc., Proc.*, **PV95-11**, 361-369 (1995).

国際学会発表

- 1 M. Saito, and T. Homma, “Wetting Behavior of Water and Oil for Plated Films with Fine Structure”, *The 3rd International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic*, P7-43 (2012).
- 2 M. Saito, and T. Homma, “Effect of the Properties of Electroplated Sn-Cu Films on the Formation of Sn whiskers”, *The 3rd International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic Materials*, P7-44 (2012).
- 3 M. Saito, J. Mizuno, and T. Homma, “Preparation of Metal Nano-particles using Electrochemical Deposition”, *Visual-JW2010, AMDI-12* (2010).
- 4 M. Saito, G. Kimoto, and T. Homma, “Investigation on the Hardness and Morphology of Be-Cu for Probing Al Layers”, *218th Meeting of the Electrochemical Soc.*, A2, 148 (2010).
- 5 M. Saito, K. Inoue, K. Shiokawa, and T. Homma, “Effect of Tl-codeposition on Au Electrodeposition from Non-Cyanide Bath”, *216th Meeting of the Electrochemical Soc.*, F4, 2714 (2009).
- 6 M. Saito, J. Mizuno, H. Nishikubo, H. Fujiwara, and T. Homma, “Preparation of Electroplated Pt Nano Patterend Electrode using Nano Imprinting Lithography”, *214th Meeting of the Electrochemical Soc.*, A2, 337 (2008).
- 7 H. Nishikubo, H. Fujiwara, M. Saito, J. Mizuno, and T. Homma, “Electrochemical Synthesis of Metal Nano Particles Using Electrodeposited Pt Electrode with Nano Patterned Surface”, *214th Meeting of the Electrochemical Soc.*, A2, 336 (2008).
- 8 H. Sasaki, K. Katou, T. Toba, M. Saito, Y. Wada, and T. Homma, “Effect of Seed layers on the Internal Stress of Electroplated Sn-Cu Films”, *209th Meeting of the Electrochemical Soc.*, J1, 431 (2006).
- 9 H. Sasaki, K. Katou, M. Saito, Y. Wada, and T. Homma, “Study of Internal Stress and Crystal size of Electroplated Sn-Cu alloy Films”, *207th Meeting of the Electrochemical Soc.*, F1, 353 (2005).
- 10 M. Saito, H. Fujiwara, J. Mizuno, and T. Homma, “Preparation of Nano-structured CoCu Films by Electrodeposition”, *207th Meeting of the Electrochemical Soc.*, S1, 1278 (2005).
- 11 M. Saito, M. Yanagisawa, M. Tokuda, Y. Wada, and T. Homma, “Fabrication of SERS-Active Substrate Using Electrodeposited Silver Thin Film with Nanoscale Dendrites”,

- 206th Meeting of the Electrochemical Soc., L3, 1219 (2004).
- 12 M. Saito, T. Maegawa, and T. Homma, “Electrochemical Analysis of Zincate Treatments for Al and Al Alloy Films for Under Bump Metal Formation”, 5th International Symposium on Electrochemical Micro and Nanosystem Technologies, 1CB38, 148 (2004).
- 13 M. Saito, T. Koizumi, K. Tsutsui, J. Mizuno, T. Edura, M. Tokuda, H. Onozato, Y. Wada, T. Homma, M. Haemori, and H. Koinuma, “Study on Nano-size Electroplated Au Film for Single Molecule Electronics”, 205th Meeting of the Electrochemical Soc., A2, 46 (2004).
- 14 M. Saito, Y. Wada, M. Fujimaki, T. Misaki, T. Matsuura, and T. Homma, “High Fidelity Replication of Photo Resist Structures by Gold Electroplating”, The Symposium on Polymers for Microelectronics, 11th Meeting Preliminary Agenda, SESSION VI (2004).
- 15 M. Saito, and K. Ohashi, “Elodeposition Conditions of CoNiFe Films Crystal Structure and Evaluation of Magnetic Moments”, 202th Meeting of the Electrochemical Soc., K2, 500 (2002).
- 16 M. Saito, N. Ishiwata, and K. Ohashi, “The Effect of Preparation Conditions on Magnetic Properties of Electroplated high-Bs CoNiFe Films”, 198th Meeting of the Electrochemical Soc., J1, 621 (2000).
- 17 M. Saito, K. Yamada, and K. Matsumura, “Corrosion Evaluation of Exchange Biasing Films for MR-Heads”, 187th Meeting of the Electrochemical Soc., Anodic Process Symposium, (1995).

国内学会発表

- 1 石井智紘, 齋藤美紀子, 藤原英道, 本間敬之, “電解還元による金属ナノ粒子の合成”, 表面技術協会第 126 回講演大会, 27D-02, 2012 年.
- 2 齋藤美紀子, 石井智紘, 藤原英道, 本間敬之, “金属電解還元金属ナノ粒子合成における有機添加剤の挙動解析”, 表面技術協会第 126 回講演大会, 27D-03, 2012 年.
- 3 齋藤美紀子, 石井智紘, 藤原英道, 本間敬之, “金属ナノ粒子電解生成における微細構造制御”, 電気化学会第 79 回大会, 1G-31, 2012 年.
- 4 齋藤美紀子, 山田英佐夫, 加藤邦男, 山下武夫, 竹内輝明, 本間敬之, “表面構造及び添加剤によるめっき膜濡れ性制御”, 表面技術協会第 124 回講演大会, 22C-09, 2011 年.
- 5 齋藤美紀子, 竹内輝明, 柳沢雅広, 伊藤亮治, 高須良三, 片岡祐治, 本間敬之, “ナノインプリント法を用いたプラズモンアンテナ型分子センサの作製”, 表面技術協会第 122 回講演大会, 6A-3, 2010 年.

- 6 齋藤美紀子, 石井智紘, 西久保英郎, 藤原英道, 本間敬之, “電解法による金属ナノ粒子の作製と形態および構造解析, 2010年電気化学秋季大会, 1I20, 2010年.
- 7 齋藤美紀子, 水野潤, 西久保英郎, 藤原英道, 本間敬之, “UV-ナノインプリント (UV-NIL)を用いためっき Pt ナノ電極の形成”, 表面技術協会第 117 回講演大会, 13C-8, 2008年.
- 8 西久保英郎, 藤原英道, 齋藤美紀子, 水野潤, 本間敬之, “めっき Pt ナノ電極による金属ナノ粒子の生成”, 表面技術協会第 117 回講演大会, 13C-9, 2008年.
- 9 齋藤美紀子, 前川武之, 本間敬之, “ジンケート処理における Zn 置換析出状態に対する Al 合金膜と Si 基板の接触電位差の影響”, 表面技術協会第 116 回講演大会, 18A-20, 2007年.
- 10 齋藤美紀子, 前川武之, 本間敬之, “Al 合金膜のジンケート処理プロセスにおける表面電位と膜成長との関係”, 表面技術協会第 114 回講演大会, 13E-10, 2006年.
(国内学会講演他 16 件)

特許

- 1 本間敬之, 齋藤美紀子, “金型製造方法およびその方法により形成された金型”, 特許出願 13/536397, 2012年6月28日.
- 2 本間敬之, 齋藤美紀子, 西久保英郎, 石井智紘, 藤原英道, “金属微粒子の製造方法”, 特許出願 2010-149456, 2010年6月30日.
- 3 本間敬之, 齋藤美紀子, 北岡文明, “金型製造装置”, 特許出願 2010-064204, 2010年3月19日.
- 4 本間敬之, 齋藤美紀子, “金型製造方法およびその方法により形成された金型”, 特許出願 2010-064194, 2010年3月19日.
- 5 原田琢成, 藤原英道, 本間敬之, 齋藤美紀子, 水野潤, “金属微粒子作製用電極及びその製造方法”, 特許出願 2006-160466, 2006年6月9日.
- 6 齋藤美紀子, 佐々木弘幸, “めっき液, めっき膜およびその作製方法”, 特許出願 2005-143413, 2005年5月17日.
- 7 宇野岳夫, 藤原英道, 本間敬之, 齋藤美紀子, “相分離を利用した分離層, ナノ構造素子及びナノ構体の製造方法”, 特許出願 2005-69804, 2005年3月11日.
- 8 逢坂 哲彌, 齋藤美紀子, 山田一彦, 大橋啓之, 安江義彦, “コバルト・鉄・ニッケル磁性薄膜とその製造方法, 及びそれを用いた複合型薄膜磁気ヘッドと磁気記憶装置”, 特許出願 10-009545, 1998年1月21日, 特第 2821456 号.
- 9 齋藤美紀子, “薄膜磁気ヘッドの製造方法”, 特許出願 09-291340, 1997年10月23日.

- 日，特第 3319366 号.
- 10 齋藤美紀子，鈴木富士夫，“MR ヘッド及びその製造方法”，特許出願 09-185216，1997 年 7 月 10 日，特第 2947342 号.
 - 11 齋藤美紀子，佐藤宏行，“磁気抵抗効果型薄膜磁気ヘッド”，特許出願 08-317925，1996 年 11 月 28 日，特第 3130811 号.
 - 12 齋藤美紀子，“薄膜磁気ヘッド及びその製造方法”，特許出願 08-225212，1996 年 8 月 27 日，特第 2817725 号.
 - 13 齋藤美紀子，“薄膜磁気ヘッド及びその製造方法”，特許出願 09-118285，1996 年 5 月 8 日，特第 2897829 号.
 - 14 齋藤美紀子，山本英文，“磁気抵抗効果素子”，特許出願 07-085764，1995 年 4 月 11 日，特第 2908276 号.
 - 15 齋藤美紀子，“薄膜磁気ヘッド及びその製造方法”，特許出願 06-231756，1994 年 9 月 27 日，特第 2626576 号.
 - 16 齋藤美紀子，“磁気抵抗効果ヘッド及びその製造方法”，特許出願 06-203549，1994 年 8 月 29 日，特第 2669357 号.
 - 17 齋藤美紀子，“光ディスク基板及びその製造方法”，特許出願 05-156505，1993 年 6 月 28 日，特第 2616539 号).
 - 18 齋藤美紀子，“薄膜磁気ヘッドの製造方法”，特許出願 05-118003，1993 年 5 月 20 日，特第 2541448 号.
 - 19 齋藤美紀子，“光ディスク基板及びその製造方法”，特許出願 05-004470，1993 年 1 月 14 日，特第 2663821 号.
 - 20 齋藤美紀子，“パターン転写方法”，特許出願 03-337860，1991 年 11 月 28 日，特第 2513386 号.
 - 21 齋藤美紀子，“Ni スタンプの製造方法およびパターン転写方法”，特許出願 03-319712，1991 年 11 月 8 日，特第 2679489 号.
 - 22 齋藤美紀子，富高奉文，“ゾルゲル法を用いた光ディスク用基板の製造方法およびゾルゲル転写装置”，特許出願 03-213080，1991 年 7 月 31 日，特第 2679466 号.
 - 23 齋藤美紀子，“樹脂スタンプの製造方法およびその樹脂パターンを用いたパターン転写方法”，特許出願 03-155986，1991 年 5 月 31 日，特第 2679454 号.
 - 24 松田厚範，松野好洋，片山慎也，角俊雄，渡辺文武，齋藤美紀子，山口弘高，柳沢雅広，“微細パターン付き基体の製造方法”，特許出願 01-328668，1989 年 12 月 19 日，特第 2763357 号.
 - 25 齋藤美紀子，松本康義，“光学的記録担体の複製方法および複製装置”，特許出願

- 01-275976, 1989年10月25日, 特第2638224号.
- 26 渡辺文武, 齋藤美紀子, “微細パターン形成方法及び装置”, 特許出願01-249859, 1989年9月26日, 特第2819674号.
- 27 渡辺文武, 齋藤美紀子, “スタンプの製造方法”, 特許出願01-201686, 1989年8月2日, 特第2995755号.
- 28 渡辺文武, 齋藤美紀子, “スタンプの製造方法”, 特許出願01-201685, 1989年8月2日, 特第2995754号.
- 29 渡辺文武, 山口弘高, 齋藤美紀子, 松野好洋, 角俊雄, 片山慎也, 松田厚範, “読み出し専用光ディスク”, 特許出願01-166080, 1989年6月27日, 特第2066299号.
- 30 渡辺文武, 齋藤美紀子, 柳沢雅広, “スタンプ”, 特許出願01-153976, 1989年6月16日, 特第2800274号.
- 31 齋藤美紀子, “光磁気記録媒体の製造方法”, 特許出願01-077187, 1989年3月28日, 特第2797384号.