シリコン基板上に形成した金属ナノロッドの太さと無電解めっき膜の密着性

榎本 将人^a, 八重 真治^{a,*}, 阪本 進^{a,b}, 福室 直樹^a, 松田 均^a

^a兵庫県立大学 大学院工学研究科(〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)

^b日本オイコス(株)(〒807-0805 福岡県北九州市八幡西区光貞台 3-6-16)

Effect of Metal Nanorod Size on Adhesion of Electrolessly Plated Film on Silicon

Masato ENOMOTO^a, Shinji YAE^{a,*}, Susumu SAKAMOTO^{a,b}, Naoki FUKUMURO^a and Hitoshi MATSUDA^a

^aGraduate School of Engineering, University of Hyogo(2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280)

^bNippon Oikos Co., Ltd.(3-6-16, Mitsusadai, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807-0805)

Keywords : Metal-Assisted HF Etching, Porous Silicon, Metal Nanoparticles, Electroless Ni-B Film, Catalyzation Pretreatment

1. 緒 言

シリコン(Si)上への金属薄膜形成は、ULSIの配線などナノメートルサイズから太陽電池の電極などミクロメートル・デシメートルサイズまで幅広く実用されている。ULSIでは、ダマシンプロセスにより銅の電解・無電解めっきが用いられるようになり、これまでのドライプロセスによる薄膜形成からウェットプロセスへと変化が起きた。これは、バリヤー層、シード層を介したSi上へのめっきである。一方、低コストプロセスが必要とされる太陽電池では、一般に、金属ペーストのスクリーン印刷と焼成により電流収集電極が形成されている。ここでは、比較的導電性が低いために厚膜が必要であることや焼成による熱影響、Si表面に反射防止のために形成された凹凸構造による印刷のにじみなどの課題がある。Siは半導体でもあることから、電解や無電解めっきで密着性のよい薄膜を直接形成する事が難しい。その対策として、触媒化処理としてフッ化物イオンを含む水溶液からPdをSi上に置換析出させた後、無電解めっきの前後に2回熱処理を施すことで密着性を得たとの報告がある¹⁾。この他に、熱処理²⁾や多結晶シリコンの結晶粒界に生じる段差すなわち表面の凹凸を利用する方法³⁾などが報告されている。我々は、3段階の溶液に浸すだけのウェットプロセスで、熱処理や中間層などを用いずに、高密着性の無電解めっき膜をSi上に形成する事に成功した⁴⁾。これは、Siを①希薄なフッ化水素酸(HF)を含む金属塩水溶液に浸漬する無電解置換析出により金属ナノ粒子を形成⁵⁾、②単純なHF水溶液に浸漬する金属援用HFエッチングによりナノ孔を形成⁶⁾、③ナノ孔の底に残存する金属ナノ粒子を起点とする無電解自己触媒めっきにより金属ナノロッドと金属薄膜を形成する工程からなる。Si上に形成される金属薄膜は金属ナノロッドのアンカー効果によ

り高い密着性を示す⁴⁾。これまでに、金属ナノロッドが一定以上の長さの時にアンカー効果が発現することを明らかにした⁴⁾。本研究では、金属ナノロッドの太さが密着性に与える効果について検討した。

2. 実験方法

基板には単結晶p-Si(CZ, (100), $1 \sim 5 \Omega \text{ cm}$)を用い、アセトン中で5分間超音波洗浄した後、CP4A溶液(HF:HNO₃:CH₃COOH:H₂O = 3:5:3:22)に3分間、7.3 M(M = mol dm⁻³) HF水溶液に2分間浸漬する前処理を施した。前処理後のSi基板に、次の①, ②, ③の3段階プロセスで無電解Ni-Bめっき膜を形成した。①銀(Ag)ナノ粒子形成: 0.15 M HFを含む1 mM硝酸銀水溶液(液温 278 K)にSiを浸した。②ナノ孔形成: ナノ粒子を形成した試料を大気中・暗状態で7.3 M HF水溶液(液温 298 K)に15分間浸した。③無電解Ni-Bめっき: 0.1 M硫酸ニッケル, 0.05 Mジメチルアミンボラン, 0.2 Mクエン酸三ナトリウム, 0.5 Mホウ酸からなるpH 7.0(NaOHで調整)の溶液(液温 343 K)にSiを20分間浸した。いずれも光沢膜が得られ、重量法で求めためっき膜厚は、約20枚の平均が $1.21 \pm 0.06 \mu\text{m}$ であった。めっき膜の密着性は、JIS H 8504に準じて、めっき膜に鋭利な刃物で2 mm間隔の碁盤目状に素地まで達するように切り込みを入れてテープ試験を行い、Si基板上に残っためっき膜の割合(残存率)によって評価した。テープには、JISの規定(粘着力 400 J m^{-2})よりも粘着力の高いテープ(住友スリーエム(株)製, 859T, 1900 J m^{-2})を用いた。微細構造の観察には走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子(株)製, JSM-7001FA)を用いた。Ag粒子数密度は、1試料につき3か所のSEM像から求めた値を平均した。Ag粒子の直径はSEM像から求めた100個程度の粒子の値を平均した。

* E-mail : yae@eng.u-hyogo.ac.jp

3. 結果および考察

3段階のプロセスごとの試料のSEM像を図1に示す。第1段階(①)でAg粒子をつけたSiでは、析出時間10sの場合には平均粒径が約10nmであり(図1(a)), 120sでは約25nmに大きくなっている(図1(b))。析出時間10~120sの平均粒子径を図2に示す。析出時間とともに粒子が大きくなっていることがわかる。析出粒子数密度は、いずれの場合にも $1.3\sim1.5\times10^{11}$ 個 cm^{-2} でほぼ一定であった。

Fig. 1 SEM images of Si substrate after Step 1: Ag nanoparticle formation by electroless displacement deposition (plane view images a and b), Step 2: Si nanopore formation by metal-particle-assisted HF etching for 15 min (plane view images c and d, and cross-sectional images e and f), and Step 3: autocatalytic electroless Ni-B alloy film deposition (cross-sectional images g and h). Ag nanoparticle deposition time at Step1: 10 s (images a, c, e, and g) and 120 s (images b, d, f, and h).

第2段階(②)でナノ孔を形成したSiの表面および断面SEM像(図1(c)~(f))から、ナノ粒子径とほぼ同じで長さ方向にはほぼ均一な太さの孔が形成されており、Ag粒子析出時間(粒子径)によらずその長さは70~80nm程度であることがわかる。重量法で求めたナノ孔の平均長さも約80nmで一定であった。また、ほぼすべてのナノ孔の底にナノ粒子が存在している。これはナノ粒子が触媒となってエッチングが進行していることを示している⁷⁾。

第3段階(③)で無電解Ni-Bめっき膜を形成した試料の断面SEM像(図1(g), (h))から、いずれの場合にもナノ孔の底から金属が充填されてさらにSi表面にめっき膜が形成されていることがわかった。これは、ナノ孔底の金属粒子が触媒となって無電解めっきが始動していることを示しており、Agが触媒性を示さない無電解Ni-Pめっきが始動しなかったことと一致する。以上のことから、ナノ粒子の大きさとナノ孔の太さとナノロッドの太さは等しく、ナノ孔の長さとなノロッドの長さ、および粒子数密度となノロッド数密度が等しいとみなすことができる。従って、本研究の目的であるナノロッドの太さの効果を検討するために、ナノロッドの長さとなノロッドの太さを一定にして太さのみを制御することに成功した。

めっき膜形成後、テープ試験により密着性の評価を行った結果を図3に示す。横軸はAgの平均粒子径、すなわちなノロッドの平均太さ、縦軸はテープ試験後のSi上Ni-Bめっき膜の残存率、すなわち密着性である。ナノ孔径が大きくなるに従って、残存率が高くなっている。これは、金属ナノロッドが太くなることで、ナノロッドの強度が高くなり強固なアンカーとして働くことを明確に示している。密着性は界面付着エネルギーとめっき膜の内部歪エネルギー(内部応力)の関係から決定され^{8),9)}、ナノロッドの強度が付着エネルギーを左右していると考えられる。今後、剥離時の破壊箇所の観察やナノロッドの強度および内部歪エネルギーを計算することで、両者の関係を明らかにしたい。

Fig. 2 Average particle size of deposited Ag particles on p-Si substrates as a function of Si immersion time in deposition solution.

Fig. 3 Percentage of area of Ni-B film that remained on Si substrates after tape test (adhesion) as a function of the average Ag nanoparticle size (nanorod size).

4. 結 言

金属ナノ粒子形成, Si ナノ孔形成, 無電解めっき膜形成の3段階プロセスによるSi上へのNi-Bめっき膜形成において, 無電解置換析出によるナノ粒子形成時間を変えることで, ナノ粒子の大きさを制御し, つづいて形成されるSiナノ孔および金属ナノロッドの太さを制御することに成功した。金

属ナノロッドの太さとともにめっき膜の密着性が向上することが明らかとなった。ナノロッドの強度が増すことでアンカー効果が向上したと考えられる。

謝 辞

本研究の一部は科研費基盤研究C(23580875)およびJST A-STEPの資金により行われた。SEM観察に関して有益な助言をいただいた兵庫県立工業技術センター 山岸憲史 博士に感謝いたします。

(Received August 30, 2012; Accepted September 21, 2012)

文 献

- 1) S. Kavmalkar, V. P. Kumar; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C554 (2004).
- 2) 中村京太郎; 特開2004-193337 (2004).
- 3) 森田 廣; 特開昭60-4271 (1985).
- 4) S. Yae, K. Sakabe, N. Fukumuro, S. Sakamoto, H. Matsuda; *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D573 (2011).
- 5) S. Yae, N. Nasu, K. Matsumoto, T. Hagihara, N. Fukumuro, H. Matsuda; *Electrochim. Acta*, **53**, 35 (2007).
- 6) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda; *Electrochem. Comm.*, **5**, 632 (2003).
- 7) S. Yae, Y. Morii, N. Fukumuro, H. Matsuda; *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 352 (2012).
- 8) 伊藤 潔, 福室直樹, 八重真治, 松田 均; エレクトロニクス実装学会誌, **12**, 130 (2009).
- 9) H. K. Pulker, A. J. Perry; *Surf. Technol.*, **14**, 25 (1981).