



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105506590 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201510292146. 2 *G23C 18/16*(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 02 *G23C 18/44*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *G23C 18/18*(2006. 01)

2008-057865 2008. 03. 07 JP *G23C 18/54*(2006. 01)

2008-211238 2008. 08. 19 JP *H01L 21/288*(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200980107159. 0 2009. 03. 02

(71) 申请人 国立研究开发法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县川口市

(72) 发明人 八重真治 平野达也 松田均

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

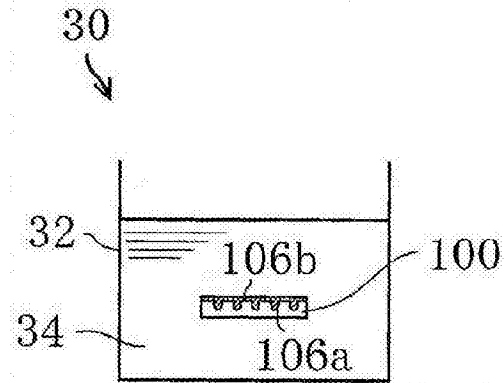
(51) Int. Cl. *G23C 18/31*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页 附图7页

(54) 发明名称  
复合材料及其制造方法和制造装置

(57) 摘要

提供一种复合材料和该复合材料的制造方法,所述复合材料是在形成于硅表面层的非穿透孔内,使用电镀法以金属等以不形成空隙的方式填充,并且该硅表面层被金属等覆盖的粘性高的复合材料。通过以位于从硅基板(100)表面形成的非穿透孔的底部的第1金属为起点,所述非穿透孔由使用自动催化型无电解电镀法的实质上的第2金属或者所述第2金属的合金(106a)填充,并且硅基板(100)的表面由第2金属(106b)覆盖,从而可以得到所述第2金属或者所述第2金属的合金(106a)、(106b)与硅表面密合性高的复合材料。



1.一种复合材料,其中,以位于从硅表面通过无电解步骤形成的非穿透孔的底部的第1金属为起点,所述非穿透孔由使用自催化型无电解镀覆法的实质上的第2金属或者所述第2金属的合金填充,并且所述硅表面被与所述硅表面直接接触的第2金属或者所述第2金属的合金覆盖。

2.权利要求1所述的复合材料,其中,所述非穿透孔是通过将分散配置有粒子状、岛状或者膜状的所述第1金属的所述硅表面浸渍于含有氟化物离子的溶液中而形成的。

3.权利要求1所述的复合材料,其中,通过所述非穿透孔使所述硅表面为多孔性。

4.权利要求1至3所述的复合材料,其中,所述第1金属是从钯(Pd)、银(Ag)、金(Au)、铂(Pt)和铑(Rh)中选择的至少一种金属。

5.权利要求1所述的复合材料,其中,所述硅是从单晶硅、多晶硅、微晶硅及非晶硅中选择的至少一种材料。

## 复合材料及其制造方法和制造装置

[0001] 本申请是2009年3月2日提交的名称为“复合材料及其制造方法和制造装置”的200980107159.0发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及复合材料及其制造方法和制造装置。

### 背景技术

[0003] 一直以来,人们都在对金属薄膜处理法、非金属薄膜处理法、化学转化处理法等表面处理法等进行着研究。迄今为止,通过在某种金属基材的表面形成其他种类的金属膜,制作出了具备各种各样功能的复合材料。

[0004] 在几种表面处理法中,代表性方法之一就是镀覆法。镀覆法在各个工业领域得到广泛利用。但是,通过镀覆法形成的金属等的膜,如果没有选择到合适的基材,就得不到其与该基材的充分的粘合力。例如,在半导体领域、MEMS领域等应用最广泛的硅,就是以通过镀覆法形成的金属膜作为对象的基材之一,但有人指出,一般情况下,镀覆金属与硅的粘合性弱。(例如,专利文献1)。

[0005] 作为提高金属膜对硅的粘合性的技术之一,公开了如下方法:通过将多晶硅表面浸渍于加热的氢氧化钠(NaOH)水溶液中,从而在其表面形成凹陷(段差),来提高其表面与镀覆金属膜之间的粘合性(参考专利文献2)。另一方面,使用特殊基板形成多孔层后,用置换镀覆法在该多孔层的孔内填充镀覆物的技术也被公开(专利文献3)。

[0006] 非专利文献1:伊藤健一、外1名、「ナノホールパターンドメディア」、雑誌FUJITSU、富士通株式会社、2007年1月、第58卷、第1号、p90-98  
非专利文献2:八重真治(S.Yae)、外4名,“Electrochemistry Communications”,2003年8月,第5卷,p.632

[0007] 非专利文献3:辻埜和也(K.Tsujino)、外1名,“Electrochimica Acta”,2007年11月20日,第53卷,p.28

[0008] 专利文献1:特开2004-193337号公报

[0009] 专利文献2:特开昭60-4271号公报

[0010] 专利文献3:特开2006-342402号公报

[0011] 专利文献4:特开昭57-105826号公报

[0012] 专利文献5:特开平11-283829号公报

[0013] 专利文献6:特开2003-288712号公报

[0014] 专利文献7:特开2004-237429号公报

[0015] 专利文献8:特开2005-139376号公报

[0016] 专利文献9:特开2007-533983号公报

[0017] 专利文献10:美国专利申请公开第2005/0101153号说明书

### 发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 如上所述,公开了几种通过镀覆法在硅表面形成金属膜的技术。但是,例如,在使用镀覆法在整个硅表面形成金属膜等的情况下,如果所述凹陷没有被充分填埋,那么由此产生的空隙可能导致出现粘合性降低,不仅如此,该空隙还有可能妨碍其发挥作为复合材料的性能。

[0020] 另一方面,例如,在使用被广泛采用的电解镀覆法的情况下,由于必需要电源和电极,因此设备小型化和设备成本的降低受到局限。另外,对于使用现有的无电解镀覆法的孔填充技术而言,则需要复杂的制造步骤。

[0021] 解决问题的手段

[0022] 本发明通过解决上述的多个技术问题,对不依赖于单晶硅和多晶硅的结晶性,在硅表面层叠金属等的膜的功能材料的开发做出了很大贡献。首先,发明人认为,为了提高镀覆材料与硅表面的粘合性,在镀覆材料和硅表面的界面处形成所谓的锚结构是有用的。于是,发明人为了找到如下的方法而反复进行了潜心钻研,即:在用镀覆材料填充形成于硅表面层的孔时,无论孔的大小如何都可以确保被填充,在此基础上,还可以覆盖在没有形成该孔的硅表面上。一般地,孔越微细,在该孔的内部以不形成空隙的方式填充镀覆材料就越困难。但是,发明人发现,即便是在无电解步骤中,也可以通过创造出某种特殊状况并对其加以利用,使以该孔的底部为起点的镀覆材料的填充和其后的镀覆步骤得以进行,由此完成了本发明。

[0023] 本发明的一种复合材料如下:其以位于从硅表面形成的非穿透孔的底部的第1金属为起点,所述非穿透孔由使用自动催化型无电解镀覆法的实质上的第2金属或者所述第2金属的合金填充,并且所述硅表面由第2金属或者所述第2金属的合金覆盖。

[0024] 根据该复合材料,由于硅表面上的第2金属或者第2金属的合金(以下,在本段中为了方便起见,称为第2金属等)的形成是通过自动催化型无电解镀覆法,因此,在第2金属等覆盖第1金属后,该第2金属等还可以作为催化剂继续作用于第2金属等的离子的还原。因此,对于该复合材料而言,由于以位于非穿透孔的底部的第1金属为起点,第2金属等填充于该孔,因此就不容易在该孔内形成空隙。其结果是连续填充该孔的并在该孔内以外的硅表面上形成的第2金属等的膜,由于所述孔的精密的填充效果,能够提高其与硅表面的粘合性。

[0025] 本发明的一种复合材料的制造方法包括如下步骤:分散配置步骤,在硅表面分散配置粒子状、岛状或者膜状的第1金属;非穿透孔形成步骤,通过使所述硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液,从而从该硅表面形成非穿透孔;和镀覆步骤,通过浸渍于含有第2金属的离子及还原剂的第3溶液,以位于所述非穿透孔的底部的该第1金属为起点,用使用自动催化型无电解镀覆法的实质上的所述第2金属或者该第2金属的合金填充所述非穿透孔,并且用第2金属或者该第2金属的合金覆盖所述硅表面。

[0026] 根据该复合材料的制造方法,首先,第1金属被粒子状、岛状或者膜状地分散配置于硅表面。接着,通过使承载该第1金属的硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液,在该硅表面层形成孔。这时,就如粒子状、岛状或者膜状的第1金属侵入该孔内那样,最终该第1金属被配置到所形成的非穿透孔的底部。其后,由于填充该孔的第2金属或者第2金属的合金(以下,在本段中为了方便起见,称为第2金属等)的形成是通过自动催化型无电解镀覆法,

因此,在第2金属等覆盖第1金属后,该第2金属等还可以作为催化剂继续作用于第2金属等的离子的还原。因此,对于该复合材料而言,由于以位于非穿透孔的底部的第1金属为起点,第2金属等填充于该孔,因此就不容易在该孔内形成空隙。其结果是连续填充该孔的并在该孔内以外的硅表面上形成的第2金属等的膜,由于所述孔的精密的填充效果,能够提高其与硅表面的粘合性。

[0027] 本发明的另一种复合材料的制造方法包括如下步骤:分散配置步骤,通过将硅表面浸渍于含有第1金属的离子及氟化物离子的第1溶液,从而在该硅表面分散配置粒子状、岛状或者膜状的所述第1金属;非穿透孔形成步骤,通过使所述硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液,从而从该硅表面形成非穿透孔;和镀覆步骤,通过浸渍于含有第2金属的离子及还原剂的第3溶液,以位于所述非穿透孔的底部的该第1金属为起点,用使用自动催化型无电解镀覆法的实质上的所述第2金属或者该第2金属的合金填充所述非穿透孔,并用第2金属或者该第2金属的合金覆盖所述硅表面。

[0028] 根据该复合材料的制造方法,首先,通过浸渍于含有第1金属的离子及氟化物离子的第1溶液,第1金属被粒子状、岛状或者膜状地分散配置于该硅表面。接着,通过使承载该第1金属的硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液,在该硅表面层形成孔。这时,就如粒子状、岛状或者膜状的第1金属侵入该孔内那样,最终该第1金属被配置到所形成的非穿透孔的底部。其后,由于填充该孔的第2金属或者第2金属的合金(以下,在本段中为了方便起见,称为第2金属等)的形成是通过自动催化型无电解镀覆法,因此,在第2金属等覆盖第1金属后,该第2金属等还可以作为催化剂继续作用于第2金属等的离子的还原。因此,对于该复合材料而言,由于以位于非穿透孔的底部的第1金属为起点,第2金属等填充于该孔,因此就不容易在该孔内形成空隙。其结果是连续填充该孔的并在该孔内以外的硅表面上形成的第2金属等的膜,由于所述孔的精密的填充效果,能够提高其与硅表面的粘合性。

[0029] 另外,本发明的一种复合材料的制造装置具有:分散配置装置,用于在硅表面分散配置粒子状、岛状或者膜状的第1金属;非穿透孔形成装置,用于通过使所述硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液,从而从该硅表面形成非穿透孔;和镀覆装置,用于通过浸渍于含有第2金属的离子及还原剂的第3溶液,以位于所述非穿透孔的底部的该第1金属为起点,用使用自动催化型无电解镀覆法的实质上的所述第2金属或者该第2金属的合金填充所述非穿透孔,并用第2金属或者该第2金属的合金覆盖所述硅表面。

[0030] 根据该复合材料的制造装置,首先,通过第1金属的分散配置装置,第1金属被粒子状、岛状或者膜状地分散配置于硅表面。接着,通过使承载该第1金属的硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液的装置,在该硅表面层形成孔。这时,就如粒子状、岛状或者膜状的所述第1金属侵入该孔内那样,最终该第1金属被配置到所形成的非穿透孔的底部。其后,由于通过填充该孔的装置形成的第2金属或者第2金属的合金(以下,在本段中为了方便起见,称为第2金属等)是通过自动催化型无电解镀覆法形成的,因此,在第2金属等覆盖第1金属后,该第2金属等还可以作为催化剂继续作用于第2金属等的离子的还原。因此,对于通过该制造装置形成的复合材料而言,由于以位于非穿透孔的底部的第1金属为起点,第2金属等填充于该孔,因此就不容易在该孔内形成空隙。其结果是连续填充该孔的并在该孔内以外的硅表面上形成的第2金属等的膜,由于所述孔的精密的填充效果,能够提高其与硅表面的粘合性。

[0031] 另外,本发明的另一种复合材料的制造装置具有:分散配置装置,用于通过将硅表面浸渍于含有第1金属的离子及氟化物离子的第1溶液,从而在该硅表面分散配置粒子状、岛状或者膜状的该第1金属;非穿透孔形成装置,用于通过使所述硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液,从而从所述硅表面形成非穿透孔;和镀覆装置,用于通过浸渍于含有第2金属的离子及还原剂的第3溶液,以位于所述非穿透孔的底部的该第1金属为起点,用使用自动催化型无电解镀覆法的实质上的第2金属或者该第2金属的合金填充所述非穿透孔,并且用第2金属或者该第2金属的合金覆盖所述硅表面。

[0032] 根据该复合材料的制造装置,首先,通过将硅表面浸渍于含有第1金属的离子及氟化物离子的第1溶液的装置,在该硅表面分散配置粒子状、岛状或者膜状的第1金属。接着,通过使承载该第1金属的硅表面浸渍于含有氟化物离子的第2溶液的装置,在该硅表面层形成孔。这时,就如粒子状、岛状或者膜状的所述第1金属侵入该孔内那样,最终该第1金属被配置到所形成的非穿透孔的底部。其后,由于通过填充该孔的装置形成的第2金属或者第2金属的合金(以下,在本段中为了方便起见,称为第2金属等)是通过自动催化型无电解镀覆法形成的,因此,在第2金属等覆盖第1金属后,该第2金属等还可以作为催化剂继续作用于第2金属等的离子的还原。因此,对于通过该制造装置形成的复合材料而言,由于以位于非穿透孔的底部的第1金属为起点,第2金属等填充于该孔,因此就不容易在该孔内形成空隙。其结果是连续填充该孔的并在该孔内以外的硅表面上形成的第2金属等的膜,由于所述孔的精密的填充效果,能够提高其与硅表面的粘合性。

[0033] 然而,非常有意思的是,即使从硅表面形成的非穿透孔是非常微细的孔且在有多个该微细孔形成的情况下,也与上述同样,能够实现空隙少的填充。也就是说,即使硅表面呈多孔状,第2金属或者第2金属的合金(以下,在本段中为了方便起见,称为第2金属等)也非常高精度地填充于这些孔内,并且以良好的粘合性在该孔内以外的硅表面上形成第2金属等的膜或者层。另外,所述复合材料全是用无电解步骤形成这一点也值得特别提出。

#### [0034] 发明效果

[0035] 根据本发明的一种复合材料、本发明的一种复合材料的制造方法或者本发明的一种复合材料的制造装置,通过金属或者该金属的合金来填充形成于硅表面层的非穿透孔时,不容易形成空隙。其结果是连续填充该孔的并在该孔内以外的硅表面上形成的第2金属等的膜或这些层,由于所述孔的精密的填充效果,能够提高其与硅表面的粘合性。

#### 附图说明

[0036] 图1是本发明的一个实施方案中向硅基板表面分散配置第1金属粒子的装置的说明图。

[0037] 图2是本发明的一个实施方案中从硅基板表面形成非穿透孔的非穿透孔形成装置的说明图。

[0038] 图3是本发明的一个实施方案中第2金属或者第2金属的合金的镀覆装置的说明图。

[0039] 图4是显示本发明的一个实施方案中硅基板表面上的第1金属粒子的分散配置的SEM照片。

[0040] 图5是显示本发明的一个实施方案中非穿透孔和位于其底部的微粒的剖面SEM照

片。

[0041] 图6是本发明的一个实施方案中在第3溶液中浸渍后的硅基板表面附近的剖面SEM照片。

[0042] 图7是本发明的其他实施方案的复合材料的剖面SEM照片。

[0043] 图8是显示本发明的其他实施方案的非穿透孔和位于其底部的微粒的剖面SEM照片。

[0044] 图9是本发明的其他实施方案的复合材料的剖面SEM照片。

[0045] 图10是显示本发明的其他实施方案中非穿透孔和位于其底部的微粒的剖面SEM照片。

[0046] 图11是本发明的其他实施方案的复合材料的剖面SEM照片。

[0047] 图12是本发明的其他实施方案的复合材料的剖面SEM照片。

[0048] 图13是本发明的一个实施方案中的镀覆材料的粘合力测定装置的概略图。

### 具体实施方式

[0049] 依据附图对本发明的实施方案进行详细叙述。此外,在说明时,对于全部附图,只要没有特别说明,相同的部分用相同的附图标记。另外,图中,本实施方案的要素未必是按比例显示的。另外,为了各图容易看,可能省略了部分符号。

[0050] <第1实施方案>

[0051] 在本实施方案中显示一种复合材料及其制造方法。图1是向作为本实施方案基材的硅基板100的表面上分散配置第1金属的装置10的说明图。图2是从该硅基板100的表面形成非穿透孔的非穿透孔形成装置20的说明图。另外,图3是向该非穿透孔填充第2金属或者第2金属的合金,并且在硅基板100表面上形成第2金属或者第2金属合金的膜或者层(以下,为了方便起见,统一称为“层”)的镀覆装置30的说明图。另外,本实施方案的第1金属为银(Ag),该第2金属或者第2金属合金为钴(Co)。

[0052] 在本实施方案中,首先,如图1所示,使硅基板100在装有水溶液14(以下也称为第1溶液)的容器12中浸渍30秒,所述水溶液事先被调整为5°C,含有摩尔浓度为1mmol(毫摩尔)/L(升)的硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)和摩尔浓度为150mmol/L的氢氟酸(HF)。结果确认,粒径为7nm至30nm的粒子状的作为第1金属102的银(Ag)在硅基板表面100上以约 $1.8 \times 10^{11}$ 个/cm<sup>2</sup>的数密度大致均一地析出。图4是此时的硅基板100的表面的扫描电子显微镜(以下称为SEM)照片。另外,本实施方案的硅基板100是p型硅基板。另外,硅基板100在其浸渍期间,通过覆盖硅基板100的一部分的公知的碳氟化合物树脂制保持器来保持,但为了容易看图将其省略。在以下的图2及图3中也同样省略了硅基板100的保持器。另外,通过于第1溶液14中浸渍,本实施方案的第1金属102被粒子状或者岛状地分散配置,但在本实施方案中,为了方便起见,统一称为“粒子状”来进行说明。

[0053] 接着,如图2所示,使承载所述粒子状的作为第1金属102的银的硅基板100在暗室26中于装有摩尔浓度为7.3mol(摩尔)/L(升)的氢氟酸(以下也称为第2溶液)24的容器22中浸渍10分钟。结果确知,从硅基板100的表面形成了多个微细孔——非穿透孔104。另外,非常有趣的是,发现在这些非穿透孔104的底部存在微粒X。图5是显示非穿透孔104和位于其底部的微粒X的剖面SEM照片。另外,从该SEM照片可以确定,非穿透孔104的孔径为几nm至几

十nm。也就是说,发现非穿透孔104的孔径与分散配置于硅基板100表面上的粒子状的作为第1金属102的银的粒径很好地吻合。

[0054] 如上所述,第2溶液24为氢氟酸,在该溶液中不存在与银不同的微粒。因此,可以得出这样的结论:在本实施方案中,微粒X是通过第1溶液14形成的硅表面上的粒子状的作为第1金属102的银。另一方面,从图5的SEM照片可知,非穿透孔104的深度平均约为50nm。

[0055] 其后,如图3所示,以含有金属盐硫酸钴( $\text{CoSO}_4$ )及还原剂二甲胺甲硼烷(DMAB)的水溶液(以下也称为第3溶液)34作为镀覆溶液,使形成有所述非穿透孔104的硅基板100浸渍于其中。在本实施方案中,使硅基板100在第3溶液34中在无电解的环境下浸渍120秒。图6是在第3溶液34中浸渍120秒后的硅基板100的表面附近的剖面SEM照片。可以确定,通过第2溶液24形成的非穿透孔104基本上是由作为第2金属106a的钴(Co)(以下也只称为钴)以不形成空隙的方式填充。

[0056] 如图6所示,在形成于硅基板100上的非穿透孔104内以外的表面上也形成了作为第2金属106b的钴(Co)。因此,硅基板100通过采用所述的镀覆法被作为第2金属106b的钴(Co)层覆盖。然而,本实施方案中的非穿透孔104的填充物质虽然可以说基本上是钴,但如果要极其准确地表述,也可以说是硼的原子百分率(原子%)为约0%到0.2%的钴硼合金(Co-B)。

[0057] 在本实施方案中,以位于非穿透孔104底部的粒子状的作为第1金属102的银为起点,通过自动催化型无电解镀覆法,以作为第2金属106a的钴(Co)以不形成空隙的方式填充该非穿透孔104。即,即便是作为最初的催化剂的粒子状的银被作为镀覆材料的钴(Co)所覆盖,由于该钴(Co)自身会发挥催化剂功能,因此也能够在此后继续析出钴(Co)。进而,由于在非穿透孔104被填充后也继续维持其自动催化性,因此该非穿透孔104内以外的硅基板100表面也被作为第2金属106b的钴(Co)覆盖。另外,在通过自动催化型无电解镀覆法,由第2金属(或者第2金属的合金)进行镀覆处理时,由于以位于非穿透孔104底部的粒子状第1金属102为起点,所以即使在形成多个非穿透孔的情况下,也能够实现准确度高且不易形成空隙的孔填充。其结果是由于以被精密填充的非穿透孔104内的作为第2金属106a的钴(Co)作为锚,因此形成与硅基板100的表面粘合性高的作为第2金属106a、106b的钴(Co)层。另外,该复合材料的第2金属106b层的厚度约为250nm。该层的厚度可以通过重量法求得。以下各实施方案中记载的全部的第2金属层或者第2金属的合金层的厚度也同样。

[0058] 在此,通过基于JIS H8504镀覆的粘合性试验方法的方法,对本实施方案的复合材料定性地测试了粘合性。不过,在复合材料方面,采用了粘合力非常高的胶带(住友3M株式会社制,型号859T),而不是JISZ1522玻璃纸粘合胶带(相当于Nichiban株式会社制胶带(型号CT-18))。另外,经过实验可以确定,该粘合力高的胶带的粘合力为 $1317\text{J}/\text{m}^2$ 以上。

[0059] 上述粘合性试验的结果并没有确定本实施方案的复合材料有剥离现象。由此可知,本实施方案的钴(Co)层(或者钴硼合金(Co-B)层)的粘合力高于 $1317\text{J}/\text{m}^2$ 。也就是说,确知本实施方案的复合材料的粘合力非常高。

[0060] 接着,测定用与本实施方案的一部分步骤不同的方法形成的硅基板100的表面和作为第2金属106b层的钴(Co)层之间的粘合力。具体地,对于经过与除在第3溶液34中的浸渍时间为600秒外的本实施方案相同的步骤的测定样本,用图13所示的粘合力测定装置40进行测定。另外,该测定样本的第2金属层的厚度约为730nm。



[0061] 该测定顺序是,首先,将胶带(Nichiban株式会社制,型号CT-18)42的一部分粘在测定样本上。接着,如图13所示,通过粘合力测定装置40夹住用压紧部44压住的胶带42的一端后,相对于第2金属106b层的表面垂直地以一定速度往上提该胶带42。通过如下方式进行粘合力的测定:在该上提时,用数字测力计(Digital Force Gauge)(株式会社IMADA制,DPS-5R)读取施加于该胶带42上的力。

[0062] 由其结果可知,粘合力高于 $426\text{J}/\text{m}^2$ 。作为比较例,没有进行上述的非穿透孔形成步骤及钴(Co)的填充步骤、具有与所述的测定样本同样的膜厚度的硅基板100上的钴(Co)层的粘合力为 $203\text{J}/\text{m}^2$ 。由此可确知,本实施方案的复合材料的粘合力比较例的强,为两倍以上。

[0063] 而且,在本实施方案中,所述图1至图3所示的步骤全部都是在无电解步骤下进行的。因此,本实施方案在使用通用性高的基材的基础上还适用产量高的镀覆法,而且,由于也不需要电解镀覆法所要求的电极和电源等设备,在成本方面也非常有利。

[0064] <第2实施方案>

[0065] 在本实施方案中,显示了其他复合材料及其制造方法。不过,本实施方案的复合材料的制造方法与除一部分条件外的第1实施方案的制造方法相同。因此,省略与第1实施方案重复的说明。另外,本实施方案的第1金属102通过于第1溶液14中的浸渍,被粒子状或者岛状地分散配置,但在本实施方案中,为了方便起见,统一称为“粒子状”来进行说明。

[0066] 在本实施方案中,用图1所示的分散配置装置10的装置构成来进行粒子状的作为第1金属102的银(Ag)于作为基材的硅基板100表面上的分散配置。具体地,作为本实施方案的第1溶液14,采用事先被调整为 $5^\circ\text{C}$ 、含有摩尔浓度为 $1\text{mmol}$ (毫摩尔)/L(升)的硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )和摩尔浓度为 $150\text{mmol}/\text{L}$ 的氢氟酸(HF)的水溶液。

[0067] 接着,使承载所述粒子状的银(Ag)的硅基板100浸渍于与第1实施方案相同的第2溶液24中。不过,本实施方案中的浸渍时间为15分钟。结果确知,从硅基板100的表面形成了多个微细孔——非穿透孔。另外可知,在本实施方案中,在这些非穿透孔的底部也存在被认为是所述银(Ag)的微粒。另外,本实施方案的非穿透孔的深度最大约为 $180\text{nm}$ ,平均约为 $100\text{nm}$ 。

[0068] 其后,将含有金属盐硫酸钴( $\text{CoSO}_4$ )及硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )和还原剂二甲胺甲硼烷(DMAB)、加热至 $70^\circ\text{C}$ 的第3溶液34作为镀覆溶液,使形成有所述非穿透孔的硅基板100浸渍于其中。在本实施方案中,使硅基板100在第3溶液34中在无电解的环境下浸渍120秒。其结果可以确定,通过第2溶液24形成的非穿透孔被钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)以不形成空隙的方式填充,并且,在形成于硅基板100的非穿透孔内以外的表面上也形成了钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)。另外,在本实施方案中,所含钴的百分比(重量%)约90%,所含镍的百分比(重量%)约6%,所含硼的百分比(重量%)约4%。

[0069] 如上所述,在本实施方案中,也是以位于非穿透孔底部的作为第1金属102的银(Ag)的微粒为起点,通过自动催化型无电解镀覆法,作为第2金属的合金206a的钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)以不形成空隙的方式填充该非穿透孔。进而,由于非穿透孔被填充后也继续维持其自动催化性,所以该非穿透孔内以外的硅基板100表面也被钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)层覆盖。其结果是由于以被精密填充的非穿透孔104内的钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)作为锚,因此形成与硅基板100表面粘合性高的作为第2金属206a、206b的钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)的

层。图7是显示作为第2金属206a、206b的钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)填充所述非穿透孔、并且覆盖硅表面的状况的复合材料的剖面SEM照片。

[0070] 在此,测定用与本实施方案的一部分步骤不同的方法形成的硅基板100的表面和钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)层之间的粘合力。具体地,对于经过与除在第3溶液34中的浸渍时间为180秒以外的本实施方案相同的步骤的测定样本,用基于JIS H8504镀覆的粘合性试验方法的方法,测定定性的粘合性。即,使用的胶带的种类是JIS Z1522玻璃纸粘合胶带(相当于Nichiban株式会社制胶带(型号CT-18))。

[0071] 其结果并没有确定所述测定样本出现剥离现象。作为比较例,对于没有进行上述的非穿透孔形成步骤及钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)的填充步骤的硅基板上的钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)层,通过于第3溶液中浸渍120秒,该层自然剥离。由此明了,原本没有形成钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)的层自身的复合材料,通过本实施方案能使该层以粘合性良好的方式形成。

[0072] 进而,通过采用粘合力非常高的胶带(住友3M株式会社制,型号859T),而不是所述JIS Z1522玻璃纸粘合胶带,基于JIS H8504镀覆的粘合性试验方法测定粘合性。其结果是并没有确定本实施方案的复合材料有剥离现象。由此可知,本实施方案的复合材料的钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)层的粘合力高于 $1317\text{J}/\text{m}^2$ 。因此,通过实验可以确定,本实施方案的复合材料的粘合性也极高。

[0073] 另外,与此前的实施方案一样,在本实施方案中,所述步骤也全部是在无电解步骤下进行的,因此,不需要电解镀覆法所要求的电极和电源等设备。另外,通过自动催化型无电解镀覆法,在通过第2金属进行镀覆处理时,由于以位于非穿透孔底部的第1金属微粒为起点,所以即使在形成多个非穿透孔的情况下,也能够实现准确度高且不易形成空隙的孔填充。

[0074] <第3实施方案>

[0075] 在本实施方案中,显示了另一种复合材料及其制造方法。不过,本实施方案的复合材料的制造方法除基材外,与第1实施方案相同。因此,省略与第1实施方案重复的说明。另外,本实施方案的第1金属302通过于第1溶液14中的浸渍,被粒子状或者岛状地分散配置,但在本实施方案中,为了方便起见,统一称为“粒子状”来说明。

[0076] 本实施方案的基材为多晶硅基板300。在本实施方案中,也是用图1所示的分散配置装置10的装置构成来进行作为第1金属302的银(Ag)于作为基材的多晶硅基板表面的分散配置。具体地,与第1实施方案一样,使其在装有第1溶液14的容器12中浸渍30秒,所述第1溶液14事先被调整为 $5^{\circ}\text{C}$ ,含有摩尔浓度为 $1\text{mmol}$ (毫摩尔)/L(升)的硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )和摩尔浓度为 $150\text{mmol}/\text{L}$ 的氢氟酸(HF)。另外,本实施方案的多晶硅基板300为n型。

[0077] 接着,使用图2所示的非穿透孔形成装置20的装置构成,使承载所述粒子状的银(Ag)的多晶硅基板300浸渍于与第1实施方案相同的第2溶液24中。不过,本实施方案中的浸渍时间为10分钟。结果确知,如图8所示,从多晶硅基板300的表面形成了多个微细孔——非穿透孔304。另外可知,在本实施方案中,在这些非穿透孔304的底部也存在被认为是所述银(Ag)的微粒(第1金属302)。另外,本实施方案的非穿透孔304的深度最大约为 $120\text{nm}$ ,平均约为 $40\text{nm}$ 。

[0078] 其后,通过如图3所示的镀覆装置30,使第2金属的合金形成于多晶硅基板300上。

具体地,将含有金属盐硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )和还原剂二甲胺甲硼烷(DMAB)的第3溶液34作为镀覆溶液,使形成有所述非穿透孔304的多晶硅基板300浸渍于其中。另外,在本实施方案中,多晶硅基板300在第3溶液34中在无电解的环境下浸渍300秒。其结果可以确定,通过第2溶液24形成的非穿透孔304被作为第2金属的合金306a的镍-硼合金(Ni-B)以不形成空隙的方式填充,并且,在形成于多晶硅基板300的非穿透孔304内以外的表面上也形成了镍-硼合金(Ni-B)306b的层。

[0079] 如上所述,在本实施方案中,也是以位于非穿透孔304底部的作为第1金属302的银(Ag)的微粒为起点,通过自动催化型无电解镀覆法,作为第2金属的合金306a的镍-硼合金(Ni-B)以不形成空隙的方式填充该非穿透孔304。进而,由于非穿透孔304被填充后也继续维持其自动催化性,所以该非穿透孔304内以外的多晶硅基板300表面也被作为第2金属的合金306b的镍-硼合金(Ni-B)层覆盖。其结果是由于以被精密填充的非穿透孔304内的镍-硼合金(Ni-B)作为锚,形成与多晶硅基板300表面粘合性高的作为第2金属的合金306a、306b的镍-硼合金(Ni-B)的层。图9是显示作为第2金属的合金306a、306b的镍-硼合金(Ni-B)填充所述非穿透孔304、并且覆盖多晶硅表面的状况的复合材料的剖面SEM照片。

[0080] 另外,通过采用自动催化型无电解镀覆法,以位于非穿透孔底部的第1金属为起点,通过第2金属或者其合金进行镀覆处理。因此,即使在基材表面上存在像多晶硅那样的比较大的凹凸的情况下,也能得到形成有不易产生空隙的第2金属或者第2金属的合金的层的复合材料。

[0081] 接着,测定通过本实施方案的制造方法形成的复合材料的作为基材的多晶硅基板300的表面和作为第2金属的合金306a、306b的镍-硼合金(Ni-B)的层之间的粘合力。具体地,通过采用粘合力非常高的胶带(住友3M株式会社制,型号859T),而不是JIS Z1522玻璃纸粘合胶带,基于JIS H8504镀覆的粘合性试验方法测定粘合性。

[0082] 其结果是并没有确定本实施方案的复合材料出现剥离现象。由此可知,本实施方案的复合材料的镍-硼合金(Ni-B)层的粘合力高于 $1317\text{J}/\text{m}^2$ 。因此,通过实验可以确定,本实施方案的复合材料的粘合性也极高。另外,该复合材料的镍-硼合金(Ni-B)层的厚度约为250nm。

[0083] 另外,在本实施方案中,虽然采用了多晶硅基板,但并不限于此。例如,即使采用如下所述的基材,也可获得多晶硅层和第2金属层或者第2金属的合金层之间的高粘合力:所述基材采用基底具有硅氧化物的基板,在该基板的表面上具有通过公知的CVD法形成的多晶硅层。另外,即使多晶硅层为p型,基本上也能达到与本实施方案的效果同样的效果。

[0084] 在本实施方案中,所述图1和图3所示全部步骤也是在无电解步骤下进行的。因此,本实施方案在使用具有通用性高的多晶硅的基材的基础上还适用产量高的镀覆法,并且,由于也不需要电解镀覆法所要求的电极和电源等设备,在成本方面也非常有利。

[0085] <第4实施方案>

[0086] 在本实施方案中,显示了另一种复合材料及其制造方法。不过,本实施方案的复合材料的制造方法与除基材外的第1实施方案的制造方法相同。因此,省略与第1实施方案重复的说明。另外,本实施方案的第1金属402通过于第1溶液14中的浸渍,被粒子状或者岛状地分散配置,但在本实施方案中,为了方便起见,统一称为“粒子状”来说明。

[0087] 对于本实施方案的基材400而言,在基底采用玻璃碳(glassycarbon),其表面上具

有氢化微晶硅层(25nm的n型微晶碳化硅(SiC)层和2-3 $\mu$ m的i型微晶硅层的层叠结构)。在本实施方案中,也是用图1所示的分散配置装置10的装置构成来进行作为第1金属402的银(Ag)于基材400表面的分散配置。具体地,与第1实施方案一样,使其在装有事先调整为5 $^{\circ}$ C、含有摩尔浓度为1mmol(毫摩尔)/L(升)的硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)和摩尔浓度为150mmol/L的氢氟酸(HF)的第1溶液14的容器12中浸渍30秒。

[0088] 接着,使用图2所示的非穿透孔形成装置20的装置构成,使承载所述粒子状银(Ag)的基材400浸渍于与第1实施方案相同的第2溶液24中。不过,本实施方案中的浸渍时间为10分钟。结果确知,如图10所示,从基材400的表面形成了多个微细孔——非穿透孔404。另外可知,在本实施方案中,在这些非穿透孔404的底部也存在被认为是所述银(Ag)的微粒(第1金属402)。另外,本实施方案的非穿透孔的深度最大约为170nm,平均约为40nm。

[0089] 其后,通过图3所示的镀覆装置30,使第2金属的合金形成于基材400上。具体地,将含有金属盐硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>)和还原剂二甲胺甲硼烷(DMAB)的第3溶液34作为镀覆溶液,使形成有所述非穿透孔404的基材400浸渍于其中。在本实施方案中,基材400在第3溶液34中在无电解的环境下浸渍300秒。其结果可以确定,通过第2溶液24形成的非穿透孔404被作为第2金属的合金406a的镍-硼合金(Ni-B)以不形成空隙的方式填充,并且,在形成于基材400的非穿透孔404内以外的表面上也形成了镍-硼合金(Ni-B)406b的层。

[0090] 如上所述,在本实施方案中,也是以位于非穿透孔404底部的作为第1金属402的银(Ag)微粒为起点,通过自动催化型无电解镀覆法,作为第2金属的合金406a的镍-硼合金(Ni-B)以不形成空隙的方式填充该非穿透孔404。进而,由于非穿透孔404被填充后也继续维持其自动催化性,所以该非穿透孔404内以外的基板400表面也被作为第2金属的合金406b的镍-硼合金(Ni-B)层覆盖。其结果是由于被精密填充的非穿透孔404内的镍-磷合金(Ni-B)作为锚,因此形成了与基材400表面粘合性高的作为第2金属的合金406a、406b的镍-硼合金(Ni-B)的层。图11是显示作为第2金属406a、406b的镍-硼合金(Ni-B)填充所述非穿透孔404、并且覆盖微晶硅表面的状况的复合材料的剖面SEM照片。

[0091] 另外,通过采用自动催化型无电解镀覆法,以位于非穿透孔底部的第1金属为起点,通过第2金属或者其合金进行镀覆处理。因此,即使在基材表面上存在像微晶硅那样的比较大的凹凸的情况下,也能得到形成有不易产生空隙的第2金属或者第2金属的合金的层的复合材料。

[0092] 接着,测定根据本实施方案的制造方法形成的复合材料的基材400表面的微晶硅层和作为第2金属的合金406a、406b的镍-硼合金(Ni-B)层之间的粘合力。具体地,通过采用粘合力非常高的胶带(住友3M株式会社制,型号859T)、而不是JIS Z1522玻璃纸粘合胶带,基于JIS H8504镀覆的粘合性试验方法测定粘合性。另外,该复合材料的镍-硼合金(Ni-B)层的厚度约为310nm。

[0093] 其结果是并没有确定本实施方案的复合材料出现剥离现象。因此,可知,本实施方案的复合材料的镍-硼合金(Ni-B)层的粘合力高于1317J/m<sup>2</sup>。因此,通过实验可以确定,本实施方案的复合材料的粘合性也极高。

[0094] 在本实施方案中,所述图1和图3所示的全部步骤也是在无电解步骤下进行的。因此,本实施方案在使用具有通用性高的微晶硅的基材的基础上还适用产量高的镀覆法,并且,由于也不需要电解镀覆法所要求的电极和电源等设备,在成本方面也非常有利。

[0095] 此外,在所述各实施方案中,填充镀覆材料虽然为钴(Co)、钴-硼合金(Co-B)、钴-镍-硼合金(Co-Ni-B)及镍-磷合金(Ni-P),但并不限于此。例如,能够以钴-磷合金(Co-P)、镍-硼合金(Ni-B)、铜(Cu)为镀覆材料,与所述各实施方案同样,通过自动催化型镀覆法来填充多个微细的非穿透孔。另外,所述各非穿透孔形成时,只要是最上层具备足够厚度的单晶硅层、多晶硅层、微晶硅层的基材,就能得到与所述各实施方案的效果几乎相同的效果。而且,即使是在最上层具备从单晶硅层、多晶硅层及微晶硅层中选择的至少一种材料的基材,也能得到与所述各实施方案的效果几乎相同的效果。

[0096] <其他实施方案1>

[0097] 具体地,例如,为了将镍-硼合金(Ni-B)作为镀覆材料填充,首先,采用含有摩尔浓度为1mmol(毫摩尔)/L(升)的硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)和摩尔浓度为150mmol/L的氢氟酸(HF)的水溶液作为本实施方案的第1溶液。接着,将分散配置有作为第1金属的银(Ag)的硅基板100浸渍于与第1实施方案相同的第2溶液中。其后,通过采用含有金属盐硫酸镍和还原剂二甲胺甲硼烷(DMAB)的水溶液作为第3溶液,使硅基板100的非穿透孔内被镍-硼合金(Ni-B)填充,并且该非穿透孔内以外的硅基板100表面也被镍-硼合金(Ni-B)层所覆盖。图12是通过使非穿透孔及非穿透孔内以外的硅表面在第3溶液中浸渍180秒,用作为第2金属的合金506a、506b的镍-硼合金(Ni-B)镀覆时的SEM照片。

[0098] 此处,对于经过除了在第3溶液中的浸渍时间为360秒外、与所述的镍-硼合金(Ni-B)层的形成步骤一样步骤的测定样本,用与第1实施方案相同的胶带(Nichiban株式会社制胶带,型号CT-18)来进行粘合性试验。

[0099] 其结果是并没有确定所述测定样本出现剥离现象。作为比较例,对于没有进行所述的非穿透孔形成步骤及镍-硼合金(Ni-B)的填充步骤的硅基板100上的镍-硼合金(Ni-B)层,通过于第3溶液34中浸渍120秒,该层自然剥离。由此明了,原本没有形成镍-硼合金(Ni-B)层自身的,通过本实施方案能使该层以粘合性良好的方式形成。

[0100] 进而,通过采用粘合力非常高的胶带(住友3M株式会社制,型号859T)、而不是JIS Z1522玻璃纸粘合胶带,基于JIS H8504镀覆的粘合性试验方法,测定本实施方案的复合材料的粘合性。

[0101] 其结果是并没有确定本实施方案的复合材料有剥离现象。由此可知,本实施方案的复合材料的镍-硼合金(Ni-B)层的粘合力高于1317J/m<sup>2</sup>。因此,通过实验可以确定,本实施方案的复合材料的粘合性也极高。

[0102] 此外,在所述各实施方案中,第1溶液里含有氢氟酸,但并不限于此。例如,用氟化铵(NH<sub>4</sub>F)来代替氢氟酸也可以达到与本发明的效果大致同样的效果。

[0103] 另外,在所述各实施方案中,作为第1金属使用的是银(Ag),但也不限于此。例如,也可以是钯(Pd)、金(Au)、铂(Pt)或者是铑(Rh)。也就是说,只要第1金属是使第2金属或第2金属的合金作为自动催化型镀覆材料而作为起点的催化剂,就能达到与本发明的效果大致同样的效果。

[0104] <其他实施方案2>

[0105] 例如,对将金(Au)作为第1金属使用的情况进行说明。首先,将硅基板100在事先被调整为5°C、含有摩尔浓度为1mmol(毫摩尔)/L(升)的氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>)和摩尔浓度为150mmol/L的氢氟酸(HF)的水溶液(第1溶液)中浸渍10秒。接着,将承载金微粒的硅基板100

在与第1实施方案相同的第2溶液中浸渍15分钟。其后,通过将含有金属盐硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )和还原剂二甲胺甲硼烷(DMAB)的水溶液作为镀覆溶液进行镀覆步骤。这样,就制得了具备以金(Au)为第1金属的镍-硼合金(Ni-B)层的硅基板100的测定样本。

[0106] 对以金(Au)为第1金属的测定样本进行与第2实施方案相同的粘合性试验,结果并没有确定镀覆层有剥离现象。由此确知,即使在以金(Au)为第1金属的情况下,也能达到本发明的效果。

[0107] <其他实施方案3>

[0108] 另外,对将铂(Pt)作为第1金属使用的情况进行说明。首先,将硅基板100在事先被调整为 $40^\circ\text{C}$ 、含有摩尔浓度为 $1\text{mmol}$ (毫摩尔)/L(升)的六氯铂(IV)酸和摩尔浓度为 $150\text{mmol/L}$ 的氢氟酸(HF)的水溶液(第1溶液)中浸渍60秒。接着,将承载铂微粒的硅基板100在与第1实施方案相同的第2溶液中浸渍60分钟。其后,通过将含有金属盐硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )和还原剂二甲胺甲硼烷(DMAB)的水溶液作为镀覆溶液进行镀覆步骤。这样,就制得了具备以铂(Pt)为第1金属的镍-硼合金(Ni-B)层的硅基板100的测定样本。

[0109] 对以铂(Pt)为第1金属的测定样本的镀覆层的形成状况进行目测观察。结果确知,对于所述测定样本,在其硅基板100上均一地形成了镀覆层。另一方面,作为比较例,对于没有进行所述的非穿透孔形成步骤及镍-硼合金(Ni-B)的填充步骤的硅基板100上的镍-硼合金(Ni-B)层,通过于第3溶液34中的浸渍,该层的一部分自然剥离。由此明了,原本没有形成镍-硼合金(Ni-B)层自身的复合材料,通过本实施方案能形成该层。由此确知,即使在以铂(Pt)为第1金属的情况下,也能达到本发明的效果。

[0110] 此外,作为第1金属,将所述各金属中的多种金属分散配置于硅上也能达到与本发明的效果同样的效果。另外,虽然在所述的各实施方案的说明中没有叙述,但在任一个实施方案中,第1金属都没必要是完全不含杂质的纯金属。如果是通常含有的杂质,也能达到本发明的实质效果。另外,在所述各实施方案中,通过将硅基板浸渍于第1溶液中,使硅基板承载第1金属微粒,但并不限于此。例如,可以确定,将第1金属微粒的悬浮液用诸如公知的旋涂法涂覆在硅上后,通过使其干燥,该第1金属也能发挥与所述各实施方案的第1金属基本上相同的作用。

[0111] 另外,正如已经叙述的那样,形成所述各实施方案的非穿透孔时,只要是最上层具备足够厚度的单晶硅层、多晶硅层或者微晶硅层的基材,就能得到与所述各实施方案的效果几乎同样的效果。而且,即使是在最上层具备从单晶硅层、多晶硅层及微晶硅层中选择的至少一种材料的基材,换句话说,即使是在最上层具有复合材料的基材,也能得到与所述各实施方案的效果几乎相同的效果。进而,在形成所述各非穿透孔时,即使最上层形成有如下层结构的基材,也适用本发明的效果:由具有足够厚度的非硅晶层单独形成的层,或者由具有足够厚度的所述各种硅材料和非晶硅复合形成的层。

[0112] 而且,虽然在所述各实施方案的说明中没有叙述,但在能填充于非穿透孔内的物质中,除了第2金属或者第2金属的合金外,还可以含有极微量的碳(C)、氧(O)、氢(H)或者镀覆液中含有的福尔马林、糖精等添加物,或者所述各物质的分解生成物等杂质。

[0113] 进而,在所述各实施方案中,为了使多个第1金属粒子分散配置于硅基板表面上,从硅基板表面形成的非穿透孔呈多孔状,但并不限于此。如上所述,存在于包括各实施方案的其他组合的本发明的范围内的变化方案也包含在权利要求范围中。

[0114] 产业上利用的可能性

[0115] 本发明能够作为功能性复合材料的基本技术广泛利用。

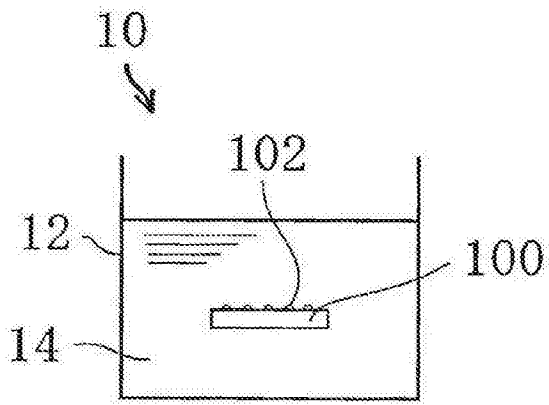


图1

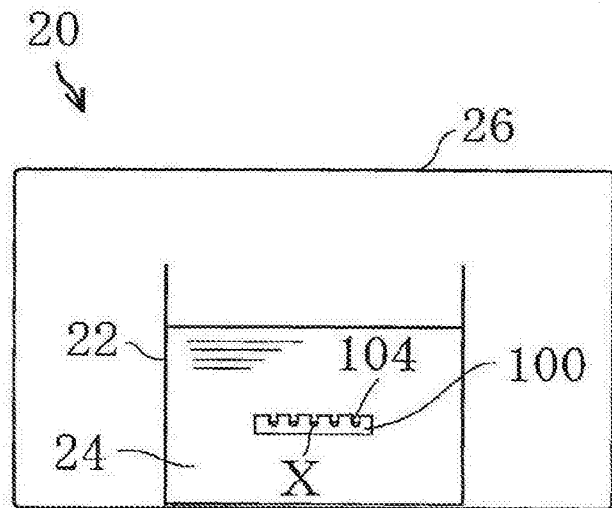


图2

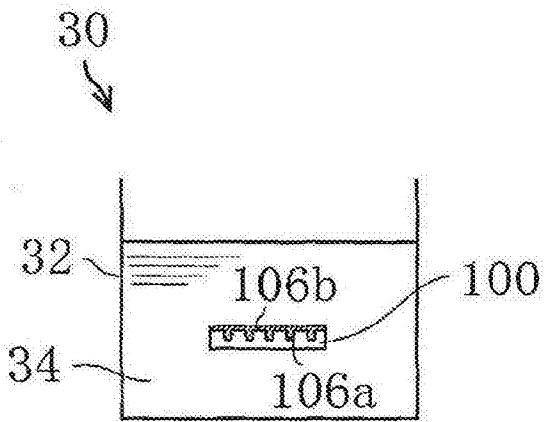


图3

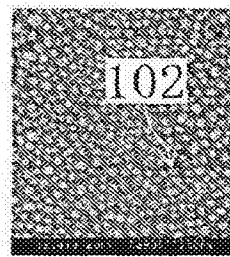


图4

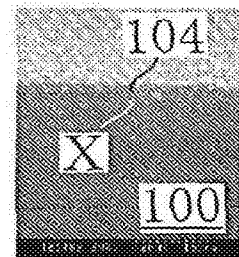


图5