(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5281847号
(P5281847)
(45)発行日　平成25年9月4日(2013.9.4)　(24)登録日　平成25年5月31日(2013.5.31)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 18/16	(2006.01)	C23C	18/16	B
C23C 18/18	(2006.01)	C23C	18/18	

請求項の数 12　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願2008-211184 (P2008-211184)
(22)出願日　平成20年8月19日 (2008.8.19)
(65)公開番号　特開2010-47790 (P2010-47790A)
(43)公開日　平成22年3月4日 (2010.3.4)
審査請求日　平成23年2月7日 (2011.2.7)

特許法第３０条第１項適用　平成２０年３月２８日に掲載されたｈｔｔｐ：／／ｊｓｔｏｒｅ．ｊｓｔ．ｇｏ．ｊｐ／ｃｇｉ－ｂｉｎ／ｏｔｈｅｒ／ｓｅａｒｃｈ／ｑｕｉｃｋ＿ｓｅａｒｃｈ．ｃｇｉ？ｋｅｙｗｏｒｄ＝%Ｃ８%ＡＣ%ＢＤ%Ｃ５%ｐ＿ｋｅｙｗｏｒｄ＝&ｂｉｎｄ＝５&ｃｈｅｃｋ＿ｐｒｏｍｐｔ＝ｏｎ&ｃｈｅｃｋ＿ｐａｔｅｎｔ＝ｏｎ&ｃｈｅｃｋ＿ｆｏｒｅｉｇｎ＝ｏｎ&ｃｈｅｃｋ＿ｓｅｅｄｓ＝ｏｎ&ｃｈｅｃｋ＿ｒ

(73)特許権者　503360115
独立行政法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町四丁目１番８号
(74)代理人　100125450
弁理士　河野　広明
(72)発明者　八重　真治
兵庫県姫路市書写２１６７番地　兵庫県立大学大学院工学研究科内
(72)発明者　平野　達也
兵庫県姫路市書写２１６７番地　兵庫県立大学大学院工学研究科内
(72)発明者　松田　均
兵庫県姫路市書写２１６７番地　兵庫県立大学大学院工学研究科内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも最上層にシリコン層が形成されている母材の表面を金（Ａｕ）のイオンを含有する第１溶液に浸漬することにより、前記母材の表面上に前記シリコン層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記金（Ａｕ）を分散配置する分散配置工程と、

前記金（Ａｕ）が触媒活性を示す還元剤及び前記還元剤により還元され得る金属のイオンを含有する第２溶液に浸漬することにより、前記金（Ａｕ）を起点として、前記母材の表面が、自己触媒型無電解めっき法により形成された前記金属又は前記金属の合金によって覆われるめっき工程とを含む

複合材料の製造方法。

【請求項２】

前記起点が、前記母材表面上に３×１０^{１０}個／$ｃｍ^{２}$以上１×１０^{１３}個／$ｃｍ^{２}$以下の数密度で分散された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）である

請求項１に記載の複合材料の製造方法。

【請求項３】

前記シリコン層が単結晶シリコンであるとともに、前記金（Ａｕ）が配置された前記母材表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）が、１．１ｎｍ以上１．６ｎｍ以下である

請求項１に記載の複合材料の製造方法。

【請求項４】

前記シリコン層が単結晶シリコンであるとともに、前記金（Ａｕ）が配置された前記母

材における前記母材表面が、実質的に平坦である
請求項１に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５】
前記シリコン層が、多結晶シリコン、微結晶シリコン、及びアモルファスシリコンの群から選ばれる少なくとも１つの材料から基本的に構成される層である
請求項１に記載の複合材料の製造方法。
【請求項６】
前記金（Ａｕ）が分散配置される前の前記母材表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）に対する前記金（Ａｕ）が分散配置された前記母材表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）の増分が、０．９ｎｍ以上１．５ｎｍ以下である
請求項１に記載の複合材料の製造方法。
【請求項７】
少なくとも最上層にシリコン層が形成されている母材の表面上に、前記シリコン層の一部と置き換えられて配置された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）が起点となって、前記母材の表面が、自己触媒型無電解めっき法により形成された、前記金（Ａｕ）が触媒活性を示す金属又は前記金属の合金で覆われている
複合材料。
【請求項８】
前記起点が、前記母材表面上に3×10^{10}個／cm^2以上1×10^{13}個／cm^2以下の数密度で分散された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）である
請求項７に記載の複合材料。
【請求項９】
前記シリコン層が単結晶シリコンであるとともに、前記金（Ａｕ）が配置された前記母材表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）が、１．１ｎｍ以上１．６ｎｍ以下である
請求項７に記載の複合材料。
【請求項１０】
前記シリコン層が多結晶シリコン、微結晶シリコン、及びアモルファスシリコンの群から選ばれる少なくとも１つの材料から基本的に構成される層である
請求項７に記載の複合材料。
【請求項１１】
前記金（Ａｕ）が分散配置される前の前記母材表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）に対する前記金（Ａｕ）が分散配置された前記母材表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）の増分が、０．９ｎｍ以上１．５ｎｍ以下である
請求項７に記載の複合材料。
【請求項１２】
少なくとも最上層にシリコン層が形成されている母材の表面を金（Ａｕ）のイオンを含有する第１溶液に浸漬することにより、前記母材の表面上に前記シリコン層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記金（Ａｕ）を分散配置する分散配置装置と、
前記金（Ａｕ）が触媒活性を示す還元剤及び前記還元剤により還元され得る金属のイオンを含有する第２溶液に浸漬することにより、前記金（Ａｕ）を起点として、前記母材の表面を、自己触媒型無電解めっき法により形成された前記金属又は前記金属の合金によって覆うめっき装置とを備える
複合材料の製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来から、金属皮膜処理法、非金属皮膜処理法、化成処理法等の表面処理方法が研究さ

れている。これまでに、ある金属母材の表面に別の種類の金属膜を形成することにより、様々な機能を備えた複合材料が創出されてきた。

【０００３】

幾つかの表面処理方法の中でも代表的なものの一つが、めっき法である。このめっき法は、様々な産業分野で広く利用されている。しかし、このめっき法によって形成される金属等の層は、適切な母材が選定されなければ、その母材との十分な密着力が得られない。例えば、半導体分野やＭＥＭＳ分野等において最も広範に利用されるシリコンは、めっき法による金属層の形成の対象となる母材の一つであるが、一般的に、めっきされた金属とシリコンとの密着性は弱いことが指摘されている（例えば、特許文献１）。

【０００４】

シリコンに対する金属層の密着性を高める技術の一つとして、多結晶シリコン表面を加熱された水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）水溶液に浸漬してその表面に段差を形成することにより、その表面とめっきされた金属層との密着性を高める方法が開示されている（特許文献２参照）。他方、特殊な基板を用いて、多孔質層を形成した上で、置換めっき法を用いてその多孔質層の孔内にめっき物を充填する技術も開示されている（特許文献３）。

【非特許文献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巻、第１号、ｐ９０－９８

【非特許文献２】八重真治（Ｓ．　Ｙａｅ）、外４名，“Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ”，２００３年8月，第５巻，ｐ．６３２

【非特許文献３】辻埜和也（Ｋ．　Ｔｓｕｊｉｎｏ）、外１名，“Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｉｍｉｃａ　Ａｃｔａ”，２００７年１１月２０日，第５３巻，ｐ．２８

【特許文献１】特開２００４－１９３３３７号公報

【特許文献２】特開昭６０－４２７１号公報

【特許文献３】特開２００６－３４２４０２号公報

【特許文献４】特開昭５７－１０５８２６号公報

【特許文献５】特開平１１－２８３８２９号公報

【特許文献６】特開２００３－２８８７１２号公報

【特許文献７】特開２００４－２３７４２９号公報

【特許文献８】特開２００５－１３９３７６号公報

【特許文献９】特開２００７－５３３９８３号公報

【特許文献１０】米国特許出願公開第２００５／０１０１１５３号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

上述のように、めっき法によりシリコン表面に金属膜を形成する幾つかの技術が開示されている。しかしながら、例えば、めっき法を用いてシリコン表面全体に金属膜等を形成する場合は、その段差が十分に埋まらなければ、それによって生じる空隙が原因となって密着性の低下が生じ得るばかりではなく、複合材料としての機能の発揮が阻害され得ることになる。

【０００６】

他方、例えば、広く採用されている電解めっき法を用いた場合、電源や電極を必要とするため設備の小型化や設備コストの低減に限度がある。また、従来の無電解めっき法を用いた孔の充填技術では、複雑な製造工程を要する。

【０００７】

上述の各種の問題に対し、本発明者らは、めっき材とシリコン表面の密着性を高めた複合材料の製造方法を、特願２００８－５７８６５において提案している。具体的には、発明者らは、シリコンの表面層に形成された孔の底部を起点とした自己触媒型無電解めっき法によるめっき材の充填と、その後、そのめっき工程を孔の形成されていないシリコン表面上にまで進行させることができる複合材料の製造方法を提案した。

【０００８】

しかしながら、密着力の高い複合材料が得られる本発明者らの上述の発明であっても、その製造工程の簡素化、効率化、及び安定化、を向上させる余地が残されている。加えて、実質的に平坦ともいえる母材の表面粗さであっても高い密着性を示す複合材料を得ることは、母材の深さ方向への影響の極めて少ない製造方法と構造体を提供することが可能となるため、その技術的意義は大きい。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明は、上述の技術的課題を解決することにより、密着力の高い複合材料の製造効率の更なる向上に大きく貢献するものである。前述の提案の後、発明者らは、高密着性の複合材料についてさらに研究を重ねた。その結果、高い密着性を保持するために必要と考えられていたシリコン表面層の孔が実質的にない場合であっても、所定の金属が粒子状又はアイランド状に分散配置されたシリコン層表面を利用することにより、密着力の高い複合材料が得られることが確認された。本発明は、上述の知見に基づいて創出された。

【００１０】

本発明の１つの複合材料の製造方法は、少なくとも最上層にシリコン層が形成されている母材の表面を金（Ａｕ）のイオンを含有する第１溶液に浸漬することにより、その母材の表面上にそのシリコン層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前述の金（Ａｕ）を分散配置する分散配置工程と、その金（Ａｕ）が触媒活性を示す還元剤及びその還元剤により還元され得る金属のイオンを含有する第２溶液に浸漬することにより、その金（Ａｕ）を起点として、その母材の表面が、自己触媒型無電解めっき法により形成された前述の金属又はその金属の合金によって覆われるめっき工程とを含んでいる。

【００１１】

この複合材料の製造方法によれば、まず、母材のシリコン層上に、そのシリコン層の一部と置換された金が粒子状又はアイランド状に分散配置される。次に、その母材のシリコン層上に、その分散配置された金が触媒活性を示す還元剤により還元され得る金属又はその金属の合金（以下、本段落において、特定金属等という）が、自己触媒型無電解めっき法によって形成される。そのため、金（Ａｕ）を特定金属等が覆った後も、その特定金属等が触媒となって継続的に特定金属等のイオンの還元に寄与することになる。その結果、その特定金属等は、当初のシリコン層表面の凹凸に依存することなく、そのシリコン層の一部と置き換えられた金を起点としてその母材の表面を覆うように形成されることになる。すなわち、その特定金属等の形成のために凹凸を強制的に形成、またはその凹凸の制御を要しないため、製造工程の安定化が図られる。また、現段階では未だ原因が特定されていないが、その特定金属等の層は、母材のシリコン層との密着性が非常に高いことが確認されている。

【００１２】

また、本発明の１つの複合材料は、少なくとも最上層にシリコン層が形成されている母材の表面上に、そのシリコン層の一部と置き換えられて配置された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）が起点となって、その母材の表面が、自己触媒型無電解めっき法により形成された、その金（Ａｕ）が触媒活性を示す金属又はその金属の合金で覆われている。

【００１３】

この複合材料によれば、母材のシリコン層の一部と置換された粒子状又はアイランド状の金が触媒活性を示す還元剤により還元され得る金属又はその金属の合金（以下、本段落において、特定金属等という）が、母材のシリコン層を覆うことになる。その結果、その特定金属等は、当初のシリコン層表面の凹凸に依存することがない。現段階では未だ原因が特定されていないが、その特定金属等の層は、母材のシリコン層との密着性が非常に高いことが確認されている。

【００１４】

また、本発明の１つの複合材料の製造装置は、少なくとも最上層にシリコン層が形成されている母材の表面を金（Ａｕ）のイオンを含有する第１溶液に浸漬することにより、その母材の表面上にそのシリコン層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前述

の金（Ａｕ）を分散配置する分散配置装置と、その金（Ａｕ）が触媒活性を示す還元剤及びその還元剤により還元され得る金属のイオンを含有する第２溶液に浸漬することにより、その金（Ａｕ）を起点として、前述の母材の表面を、自己触媒型無電解めっき法により形成された前述の金属又はその金属の合金によって覆うめっき装置とを備えている。

【００１５】

この複合材料の製造装置によれば、分散配置装置により、母材のシリコン層上に、そのシリコン層の一部と置換された金が粒子状又はアイランド状に分散配置される。加えて、めっき装置により、その母材のシリコン層上に、その分散配置された金が触媒活性示す還元剤により還元され得る金属又はその金属の合金（以下、本段落において、特定金属等という）が、自己触媒型無電解めっき法によって形成される。そのため、金（Ａｕ）を特定金属等が覆った後も、その特定金属等が触媒となって継続的に特定金属等のイオンの還元に寄与することになる。その結果、その特定金属等は、当初のシリコン層表面の凹凸に依存することなく、そのシリコン層の一部と置き換えられた金を起点としてその母材の表面を覆うように形成されることになる。現段階では未だ原因が特定されていないが、その特定金属等の層は、母材のシリコン層との密着性が非常に高いことが確認されている。

【００１６】

ところで、本発明において、「そのシリコン層の一部と置き換えられた」とは、その置き換えられたシリコン層の領域と完全に同一の領域に、粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）が置き換えられて配置されたことを意味するものではない。むしろ、「そのシリコン層の一部と置き換えられた」とは、その置き換えられたシリコン層の領域の近傍に粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）が置き換えられて配置されたことを意味する。

【発明の効果】

【００１７】

本発明の１つの複合材料の製造方法によれば、母材のシリコン層上に、そのシリコン層上に分散配置された金が触媒活性を示す還元剤により還元され得る金属又はその金属の合金（以下、本段落において、特定金属等という）が、その自己触媒型無電解めっき法によって形成される。その結果、その特定金属等は、当初のシリコン層表面の凹凸に依存することなく、その金を起点として、その母材のシリコン層と高い密着性を保ちながらその表面を覆うように形成される。

【００１８】

また、本発明の１つの複合材料によれば、母材のシリコン層の一部と置換された粒子状又はアイランド状の金が触媒活性を示す還元剤により還元され得る金属又はその金属の合金が、母材のシリコン層を覆うことになる。その結果、その金属又はその金属の合金は、当初のシリコン層表面の凹凸に依存することがない。また、その特定金属等の層は、母材のシリコン層との密着性が非常に高い。

【００１９】

また、本発明の１つの複合材料の製造装置によれば、母材のシリコン層上に、そのシリコン層上に分散配置された金が触媒活性を示す還元剤により還元され得る金属又はその金属の合金（以下、本段落において、特定金属等という）が、自己触媒型無電解めっき法によって形成される。その結果、その特定金属等は、当初のシリコン層表面の凹凸に依存することなく、その金を起点として、その母材のシリコン層と高い密着性を保ちながらその表面を覆うように形成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２０】

つぎに、本発明の実施形態を、添付する図面に基づいて詳細に述べる。尚、この説明に際し、全図にわたり、特に言及がない限り、共通する部分には共通する参照符号が付されている。また、図中、本実施形態の要素は必ずしもスケール通りに示されていない。また、各図面を見やすくするために、一部の符号が省略され得る。

【００２１】

＜第１の実施形態＞

本実施形態では、１つの複合材料１００及びその製造方法を示す。図１は、本実施形態における母材上に粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置する分散配置装置１０の説明図である。また、図２Ａは、図１のうち、母材表面の一部（Ｚ部分）の拡大図である。図２Ｂは、図２Ａの一例を示す母材の断面の走査電子顕微鏡（以下、ＳＥＭという）写真である。また、図３は、その母材表面上に第２金属又は第２金属合金の膜又は層（以下、便宜上、層に表現を統一する）を形成するめっき装置２０の説明図である。なお、本実施形態の母材はシリコン基板１０２である。また、当初のシリコン基板１０２の二乗平均粗さ（Ｒｑ）は、０．２ｎｍである。また、本実施形態の第１金属は金（Ａｕ）であり、その第２金属又は第２金属の合金はニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）である。

【００２２】

本実施形態では、まず、図１に示すように、母材としてのシリコン基板１０２が、予め５℃に調整された、モル濃度が１ｍｍｏｌ（ミリモル）／Ｌ（リットル）のテトラクロロ金酸（$HAuCl_4$）とモル濃度が１５０ｍｍｏｌ／Ｌのフッ化水素酸（ＨＦ）とを含有する水溶液（以下、第１溶液ともいう。）１４を収めた液槽１２の中に１０秒間浸漬される。その結果、粒径が４ｎｍ乃至１５ｎｍの第１金属１０４である金（Ａｕ）が、シリコン基板１０２の表面上に約５．５×10^{11}個／cm^2の数密度で略均一に析出していることが確認された。図４は、このときの平面視によるシリコン基板１０２の表面のＳＥＭ写真である。なお、本実施形態のシリコン基板１０２は、ｐ型の単結晶シリコン基板であった。また、シリコン基板１０２は、その浸漬中、シリコン基板１０２の一部を覆う公知のフルオロカーボン系樹脂製保持具によって保持されているが、図を見やすくするために省略されている。シリコン基板１０２の保持具の省略は、以下の図３においても同様である。

【００２３】

ここで、図２Ａ及び図２Ｂに示すとおり、粒子状又はアイランド状に分散配置された金（Ａｕ）は、シリコン層の一部と置き換えられる置換めっき法によって配置されている。シリコン基板１０２の表面を詳しく調べると、金（Ａｕ）の周囲を中心に、図２Ａのｄの粗さで示される凹凸１０６が観察される。従って、本実施形態のシリコン基板表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）は、１．５ｎｍである。図２Ｃは、第１金属１０４である金（Ａｕ）が粒子状又はアイランド状に分散配置された本実施形態におけるシリコン基板１０２の表面状態の像を、ＡＦＭ（原子間力顕微鏡）装置（ビーコ社製，ナノスコープＩＩＩａ）によって観察した結果である。ここで、前述の表面粗さは、視覚的には鏡面を維持しうる程度の粗さであり、シリコン基板の表面は実質的に平坦であるといえる。なお、第１金属１０４である金（Ａｕ）が分散配置される前の、換言すれば、当初のシリコン基板１０２の表面粗さは、前述のＡＦＭ装置により約０．１６ｎｍであることが確認されている。

【００２４】

第１溶液による処理後、速やかに（例えば、３時間以内に）、図３に示すように、粒子状又はアイランド状に金（Ａｕ）が分散配置された上述のシリコン基板１０２が、７０℃に温められためっき溶液（以下、第２溶液ともいう。）２４を収めた液槽２２内に、無電解の環境下で３００秒間浸漬される。本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸ニッケル（$NiSO_4$）と、還元剤であるホスフィン酸ナトリウム（NaH_2PO_2）とを含有する水溶液である。図５は、第２溶液２４中に約３００秒間浸漬した後のシリコン基板１０２の表面近傍の断面ＳＥＭ写真である。図５に示すように、シリコン基板１０２上に第２金属の合金１０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層が形成されている。

【００２５】

本実施形態では、シリコン基板１０２の表面上に形成された粒子状又はアイランド状に分散配置された第１金属１０４である金（Ａｕ）が起点となって、自己触媒型無電解めっき法によって、第２金属の合金１０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）がそのシリコン基板１０２の表面を覆うように形成されている。すなわち、当初の触媒である粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）がめっき材であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）によって覆われてしまったとしても、そのニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）自身が触媒の機能を

発揮するために、その後も継続的にニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）を析出させることが可能となる。その結果、シリコン基板１０２の表面は、ニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）によって覆われる。

【００２６】

上述の通り、自己触媒型の無電解めっき法が採用されることにより、第１金属１０４が起点となって第２金属又は第２金属の合金１０８によるめっき処理が進行する。そのため、シリコン層の表面が上述の微細な凹凸を有していた場合であっても、空隙が生じにくい第２金属又は第２金属の合金１０８の層が形成された複合材料１００が得られる。すなわち、第１金属１０４が母材上に緻密に配置されていることにより、母材と第２金属又は第２金属の合金１０８の層との間に空隙が生じにくくなる。ここで、前述の起点としての第１金属１０４は、母材の表面上に3×10^{10}個／cm^2以上1×10^{13}個／cm^2以下の数密度で分散されていることが好ましい。起点の数密度が3×10^{10}個／cm^2未満では、自己触媒型の無電解めっき法におけるめっきの始動性が劣化するという問題が生じるおそれがある一方、起点の数密度が1×10^{13}個／cm^2を超えると、第２金属又は第２金属の合金の密着性が低下する可能性が高まるという問題が生じる。これらの問題点は、実質的に、後述する各実施形態にも当てはまる。

【００２７】

次に、本実施形態の製造方法によって形成された複合材料１００の、シリコン基板１０２の表面と第２金属の合金１０８であるニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層との密着力が測定された。具体的には、図１４に示す密着力測定装置４０を用いて密着力の測定が行われた。なお、この測定された複合材料１００のニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の厚さは約１９０ｎｍであった。なお、この層の厚みは重量法によって求められた。以下の各実施形態に記載されている全ての第２金属の層又は第２金属の合金の層の厚みも同様である。

【００２８】

この測定の手順は、まず、複合材料１００上に非常に粘着力が高いテープ（住友スリーエム株式会社製，型式８５９Ｔ）４２の一部を貼り付ける。次に、図１４に示すように、押さえ部４４を用いて押さえられたテープ４２の一端を密着力測定装置４０によって掴んだ後、第２金属の合金１０８の膜の表面に対して垂直に当該テープ４２が一定速度で引き上げられる。密着力の測定は、その引き上げの際に、当該テープに加わる力をデジタルフォースゲージ（株式会社イマダ製，ＤＰＳ－５Ｒ）で読み取ることによって行われた。

【００２９】

その測定の結果、本実施形態の複合材料１００の、密着力は、１４８４Ｊ／m^2よりも高いことが分かった。つまり、上述の粘着テープによっても、ニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層はシリコン表面から剥離しなかった。従って、本実施形態の複合材料１００の密着力が非常に高いことが確認された。

【００３０】

ところで、上述の粒子状又はアイランド状に金（Ａｕ）が分散配置されたシリコン基板１０２自身の表面の粗さが、複合材料１００における密着性に少なからず影響を及ぼしているものと考えられる。しかし、実質的に平坦ともいえる母材の表面粗さであっても、高い密着性を示す複合材料が得られる点、及び既に発明者らが提案している非貫通孔の形成工程を不要とした点は特筆に値する。

【００３１】

加えて、本実施形態では、上述の図１及び図３に示す工程の全てが無電解工程で行われている。従って、本実施形態は、汎用性の高い母材を用いた上で量産性の高いめっき法を適用していることに加え、電解めっき法で要求される電極や電源等の設備も不要となるためコスト面でも非常に有利である。

【００３２】

＜第１の実施形態の変形例１＞

本実施形態の複合材料は、第１溶液１４内に浸漬されるシリコン基板１０２の時間が１

秒間であること、及びめっき膜の膜厚が約１２０ｎｍあること以外は、第１の実施形態のそれと同じである。従って、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。なお、図１１は、シリコン基板の表面上に第１金属１０４である金（Ａｕ）が分散配置された状態を、ＡＦＭ（原子間力顕微鏡）装置（ビーコ社製、ナノスコープＩＩＩａ）によって観察した結果である。

【００３３】

本実施形態の複合材料のシリコン基板１０２の表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）は、約１．１ｎｍであった。また、本実施形態の複合材料の密着力は１４８４Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。つまり、二乗平均粗さ（Ｒｑ）が１．１ｎｍしかない場合であっても、第１の実施形態の複合材料１００の密着力と同等の密着力が確認された。

【００３４】

＜第１の実施形態の変形例２＞

本実施形態の複合材料は、第１溶液１４内及び第２溶液２４内に浸漬されるシリコン基板１０２の時間が１２０秒間であること、及びめっき膜の膜厚が約１００ｎｍであること以外は、第１の実施形態のそれと同じである。従って、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。なお、図１２は、シリコン基板１０２の表面上に第１金属１０４が分散配置された状態を示すＳＥＭ写真である。また、図１３は、シリコン基板１０２の表面上に第１金属１０４である金（Ａｕ）が分散配置された状態を、ＡＦＭ装置（ビーコ社製、ナノスコープＩＩＩａ）によって観察した結果である。

【００３５】

本実施形態の複合材料のシリコン基板１０２の表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）は、約１．６ｎｍであった。また、本実施形態の複合材料の密着力は１４８４Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。つまり、めっき膜の膜厚が極めて薄い膜といえる１００ｎｍであっても、第１の実施形態の複合材料１００の密着力と同等の密着力が確認された。

【００３６】

ここで、当初のシリコン基板１０２の表面粗さを考慮すれば、第１金属である金（Ａｕ）が分散配置される前のシリコン基板１０２の表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）に対するその金（Ａｕ）が分散配置されたシリコン基板１０２の表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）の増分が、０．９ｎｍ以上１．５ｎｍ以下であれば、第１の実施形態の複合材料１００の密着力と同等の密着力が得られるといえる。なお、第１の実施形態及びその変形例では、表面粗さが約０．１６ｎｍのシリコン基板が当初の基板として採用されているが、第１の実施形態において得られた効果は当初の基板の表面粗さによって限定されるものではない。例えば、表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）が数百ｎｍとなるようなシリコン基板が当初の基板として採用されても、第１の実施形態の複合材料１００の密着力と略同等の密着力が達成され得る。これは、後述するように、最上層に多結晶シリコン層や微結晶シリコン層を備えた母材であっても良好な密着性を備えた複合材料が得られていることによって裏づけられる。

【００３７】

＜第１の実施形態の比較例＞

特開２００５－２４８２８７号公報に記載されている「二液法」によりニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層をめっき材として製造した複合材料の密着性と、第１の実施形態により製造された複合材料１００の密着性が比較された。なお、比較例としての二液法では、室温に調整されたセンシダイジング液中の１２０秒間の浸漬と、室温に調整されたアクチベーティング液中の６０秒間の浸漬がめっきを行うための前処理として施された。めっき浴は、第１の実施形態の第２溶液２４と同じである。また、センシダイジング液は、０．８９ｍＭの塩化第１錫（$SnCl_2$）と０．０５７Ｍの塩酸（ＨＣｌ）から構成されている。また、アクチベーティング液は、塩化パラジウム（$PdCl_2$）と塩酸（ＨＣｌ）から構成されている。

【００３８】

二液法によって製造された複合材料におけるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の厚みは２２０ｎｍであったが、外観上、第１の実施形態のそれよりも美感的に劣っていた。

また、第１の実施形態で用いたテープ（住友スリーエム株式会社製，型式８５９Ｔ）よりも密着性の低いテープ（ニチバン株式会社製，型式ＣＴ－１８）を用いて密着性を調べた結果、めっき層のうち約半分（５０％）が剥がれた。従って、二液法によるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層をめっき材として製造した複合材料の密着力は、４２６Ｊ／ｍ^{2}以下の領域が存在することが確認された。

【００３９】

＜第２の実施形態＞

本実施形態の複合材料２００は、コバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）をめっき材として、その層が母材であるシリコン基板１０２の表面上に形成されたものである。但し、本実施形態の複合材料２００の製造方法は、一部の条件を除いて第１の実施形態のそれと同じである。従って、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。

【００４０】

本実施形態でも、図１に示す分散配置装置１０の装置構成を用いて、シリコン基板１０２の表面上に第１金属である金（Ａｕ）を分散配置した。具体的には、第１の実施形態と同様に、予め５℃に調整された、モル濃度が１ｍｍｏｌ（ミリモル）／Ｌ（リットル）のテトラクロロ金酸（ＨＡｕＣｌ$_4$）とモル濃度が１５０ｍｍｏｌ／Ｌのフッ化水素酸（ＨＦ）とを含有する水溶液が本実施形態の第１溶液１４として採用される。なお、本実施形態においても、第１の実施形態と同様、金（Ａｕ）の周囲を中心に、図２Ａのｄの粗さで示される凹凸１０６が観察される。本実施形態のシリコン基板１０２の表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）は、１．１ｎｍ乃至１．６ｎｍである。前述の表面粗さは、視覚的には鏡面を維持しうる程度の粗さであり、シリコン基板の表面は実質的に平坦であるといえる。

【００４１】

第１溶液１４による処理後、速やかに（例えば、３時間以内に）、図３に示すように、粒子状又はアイランド状に第１金属１０４である金（Ａｕ）が分散配置された上述のシリコン基板１０２が、めっき溶液（以下、第２溶液ともいう。）２４を収めた液槽２２内に無電解の環境下で約３００秒間浸漬される。本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸コバルト（ＣｏＳＯ$_4$）及び硫酸ニッケル（ＮｉＳＯ$_4$）と、還元剤であるジメチルアミンボラン（ＤＭＡＢ）とを含有する水溶液である。上述の処理の結果、シリコン基板１０２の表面上に、コバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）がほぼ空隙を生じさせることなく形成される。なお、本実施形態において、コバルトは、百分率（重量％）において約９０％含まれ、ニッケルは、百分率（重量％）において約６％含まれ、ホウ素は、百分率（重量％）において約４％含まれる。

【００４２】

上述のとおり、本実施形態においても、粒子状又はアイランド状に金（Ａｕ）が起点となり、自己触媒型無電解めっき法によって、第２金属の合金２０８であるコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）がシリコン基板１０２の表面を覆うように形成される。その結果、シリコン基板１０２の表面との密着性の高い第２金属の合金２０８であるコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）の層が形成される。図６は、本実施形態の複合材料２００の断面ＳＥＭ写真である。図６から、第２金属の合金２０８であるコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）の層がシリコン表面を覆っている状況が観察される。

【００４３】

ここで、本実施形態の製造方法によって形成された複合材料２００の、シリコン基板１０２の表面と第２金属の合金２０８であるコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）の層との密着力が測定された。具体的には、本実施形態の製造方法で作製した複合材料２００の密着力が、第１の実施形態と同じ測定方法により測定された。

【００４４】

その測定の結果、本実施形態の複合材料２００における第２金属の合金２０８であるコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）の層の剥離が確認されなかった。すなわち、この複合材料２００における第２金属の合金２０８であるコバルト－ニッケル－ホ

ウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）の層の密着力は、１３１７Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。従って、本実施形態の複合材料２００の密着力が非常に高いことが確認された。なお、本実施形態において、複合材料２００の密着力が第１の実施形態の際の密着力の値と異なった理由は現段階で明らかではないが、めっき膜である第２金属の合金の材料の違いによるものと考えられる。しかし、たとえ１３１７Ｊ／ｍ^{2}を超える密着力であっても、複合材料２００が非常に密着性の高い複合材料であることには変わりない。

【００４５】

加えて、第１の実施形態と同様、本実施形態も上述の全ての工程が無電解工程で行われるため、電解めっき法で要求される電極や電源等の設備も不要となる。また、自己触媒型の無電解めっき法により、第２金属の合金２０８によるめっき処理の際に、粒子状又はアイランド状の第１金属１０４が起点となるため、シリコン基板１０２の表面の凹凸による空隙が形成されにくい層の形成が可能となる。

【００４６】

＜第２の実施形態の比較例＞

本実施形態においても、上述の「二液法」によりコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）の層をめっき材として製造した複合材料の密着性と、第２の実施形態により製造された複合材料２００の密着性が比較された。その結果、めっき層を形成する際に、めっき材が割れと剥離が発生したため、そもそも均一な第２金属の合金を形成することが出来なかった。

【００４７】

＜第３の実施形態＞

本実施形態の複合材料３００は、ニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）をめっき材として、その層が母材であるシリコン基板１０２の表面上に形成されたものである。但し、本実施形態の複合材料３００の製造方法は、一部の条件を除いて第１の実施形態のそれと同じである。従って、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。

【００４８】

まず、本実施形態でも、図１に示す分散配置装置１０の装置構成が用いられる。具体的には、第１の実施形態と同様に、予め５℃に調整されたモル濃度が１ｍｍｏｌ（ミリモル）／Ｌ（リットル）のテトラクロロ金酸（ＨＡｕＣｌ$_4$）とモル濃度が１５０ｍｍｏｌ／Ｌのフッ化水素酸（ＨＦ）とを含有する水溶液が本実施形態の第１溶液１４として採用される。なお、本実施形態においても、第１の実施形態と同様、金（Ａｕ）の周囲を中心に、図２Ａのｄの粗さで示される凹凸１０６が観察される。本実施形態のシリコン基板１０２の表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）は、１．１ｎｍ乃至１．６ｎｍである。前述の表面粗さは、視覚的には鏡面を維持しうる程度の粗さであり、シリコン基板１０２の表面は実質的に平坦であるといえる。

【００４９】

その後、速やかに（例えば、３時間以内に）、図３に示すように、第１金属１０４である金（Ａｕ）が粒子状又はアイランド状に分散配置されたシリコン基板１０２が、第１の実施形態の装置と同じめっき装置２０を用いて第２溶液２４中に約１８０秒間浸漬される。なお、本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸ニッケル（ＮｉＳＯ$_4$）と、還元剤であるジメチルアミンボラン（ＤＭＡＢ）とを含有する水溶液である。

【００５０】

上述の製造工程を経ることにより、粒子状又はアイランド状に金（Ａｕ）が起点となり、自己触媒型無電解めっき法によって、第２金属の合金３０８であるニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）がシリコン基板１０２の表面を覆うように形成される。その結果、シリコン基板１０２の表面との密着性の高い第２金属の合金３０８であるニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）の層が形成される。図７は、本実施形態の複合材料３００の断面ＳＥＭ写真である。図７から、第２金属の合金３０８であるニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）の層がシリコン表面を覆っている状況が観察される。

【００５１】

次に、本実施形態の製造方法によって形成された複合材料３００の、シリコン基板１０２の表面と第２金属の合金３０８であるニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）の層との密着力が測定された。具体的には、ＪＩＳ　Ｈ８５０４めっきの密着性試験方法に準拠した方法により、本実施形態の複合材料３００について定性的な密着性が調べられた。但し、複合材料３００上には、ＪＩＳ　Ｚ１５２２セロハン粘着テープ（ニチバン株式会社製テープ（型式ＣＴ－１８）に相当）の代わりに、非常に粘着力が高いテープ（住友スリーエム株式会社製，型式８５９Ｔ）が採用された。

【００５２】

その試験の結果、本実施形態の複合材料３００の剥離が確認されなかった。従って、本実施形態の複合材料３００のニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）の層の密着力は、１３１７Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。すなわち、本実施形態の複合材料３００の密着力が非常に高いことが確認された。

【００５３】

＜第３の実施形態の比較例＞

本実施形態においても、上述の「二液法」によりニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）の層をめっき材として製造した複合材料の密着性と、第３の実施形態により製造された複合材料３００の密着性が比較された。その結果、めっき層を形成する際に、めっき材が割れと剥離が発生したため、そもそも均一な第２金属の合金を形成することが出来なかった。

【００５４】

ところで、上述の各実施形態では、第２金属の合金が、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）、ニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）、及びコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）であったが、これに限定されない。例えば、コバルト－リン合金（Ｃｏ－Ｐ）、コバルト－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｂ）、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）、ニッケル（Ｎｉ）、Ｃｏ（コバルト）又は銅（Ｃｕ）をめっき材として採用することが可能である。

【００５５】

例えば、第２溶液２４として、金属塩である硫酸コバルト（$CoSO_4$）と還元剤であるジメチルアミンボラン（ＤＭＡＢ）とを含有する水溶液が採用される場合、実質的に第２金属としてのコバルト（Ｃｏ）がシリコン基板１０２の表面を覆うように形成される。ここで、このめっき材は、実質的にはコバルト（Ｃｏ）であるといえるが、極めて正確に表現すれば、ホウ素が原子百分率（ａｔｏｍ％）において略０％乃至約０．２％であるコバルト－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｂ）であるともいえる。

【００５６】

従って、上述の各実施形態と同様に、自己触媒型めっき法により、シリコン基板の表面上に、種々の第２金属又は第２金属の合金の層がそのシリコン基板の表面を覆うように形成される。

【実施例】

【００５７】

表１は、上述の各実施形態及び前述の第１金属とめっき材（すなわち、第２金属又は第２金属の合金）との組合せにより構成される各複合材料の密着性の測定結果の例を示している。なお、表１において、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）、ニッケル－ホウ素合金（Ｎｉ－Ｂ）、及びコバルト－ニッケル－ホウ素合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｂ）については、上述の密着力測定装置４０を用いて測定され、前述のめっき材以外のめっき材の複合材料の測定は、ＪＩＳ　Ｈ８５０４めっきの密着性試験方法に準拠した方法によって行われた。

【００５８】

また、表１において、Ｗ列は、ＪＩＳ　Ｚ１５２２セロハン粘着テープ（ニチバン株式会社製テープ（型式ＣＴ－１８）に相当）を用いて上述の密着力測定装置４０により測定された結果を示している。このテープのめっき材に対する密着力は４２６Ｊ／ｍ^{2}である。また、Ｍ列は、住友スリーエム株式会社製テープＡ（型式３３０５）を用いて測定された結果を示している。このテープの密着力は７６８Ｊ／ｍ^{2}である。また、Ｓ列は、住友スリーエム株式会社製テープＢ（型式８５９Ｔ）を用いて測定された結果を示している。

このテープの密着力は１３１７Ｊ／ｍ^{2}又は１４８４Ｊ／ｍ^{2}である。加えて、表中の丸印は、該当するテープを用いて複合材料のめっき材が剥離しなかったことを示し、表中のクロス（Ｘ）印は、該当するテープを用いて複合材料のめっき材が母材との間で剥離したことを示す。

【表１】

第2金属又は第2金属合金 ＼ テープ種類	W	M	S
Co－P	○	○	○
Co－Ni－P	○	×	×
Co－Ni－B	○	○	○
Ni－P	○	○	○
Ni－B	○	○	○

【００５９】

表１に示すとおり、めっき材が、コバルト－ニッケル－リン合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｐ）である場合を除いて、いずれの複合材料の密着力も、１３１７Ｊ／ｍ^{2}又は１４８４Ｊ／ｍ^{2}を超える高い密着性を備えていることが確認された。また、コバルト－ニッケル－リン合金（Ｃｏ－Ｎｉ－Ｐ）の場合であっても、少なくともその密着力は、４２６Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。従って、表１に示すめっき材が形成された複合材料の全ては、非常に良好な密着性を備えていることがわかる。

【００６０】

ところで、上述の各実施形態では、母材が単結晶シリコン基板であったが、これに限定されない。すなわち、粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）が分散配置される対象は、シリコン基板に限定されない。最上層として単結晶シリコン層、多結晶シリコン層、微結晶シリコン層、あるいはアモルファスシリコン層が形成されていれば、母材の素地は特に限定されない。より具体的には、その最上層が、単結晶シリコン層、多結晶シリコン層、微結晶シリコン層、あるいはアモルファスシリコン層の群から選ばれる少なくとも１つの材料から基本的に構成される層であれば、本発明の効果と同様の効果が奏される。

【００６１】

＜第４の実施形態＞

本実施形態では、もう１つの複合材料４００及びその製造方法を示す。但し、本実施形態の複合材料４００の製造方法は、母材を除いて第１の実施形態のそれと同じである。従って、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。

【００６２】

本実施形態の母材４０２は、多結晶シリコン基板である。本実施形態でも、図１に示す分散配置装置１０の装置構成を用いて、母材４０２の表面上に第１金属４０４である金（Ａｕ）を分散配置した。具体的には、第１の実施形態と同様に、予め５℃に調整された、モル濃度が１ｍｍｏｌ（ミリモル）／Ｌ（リットル）のテトラクロロ金酸（$HAuCl_4$）とモル濃度が１５０ｍｍｏｌ／Ｌのフッ化水素酸（ＨＦ）を含有する第１溶液１４を収めた液槽１２の中に１０秒間浸漬される。なお、本実施形態の多結晶シリコン基板は、ｎ型であった。

【００６３】

第１溶液１４による処理後、速やかに（例えば、３時間以内に）、図３に示すように、粒子状又はアイランド状に金（Ａｕ）が分散配置された上述の母材４０２が、めっき溶液（以下、第２溶液ともいう。）２４を収めた液槽２２内に無電解の環境下で約３００秒間浸漬される。本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸ニッケル（$NiSO_4$）と、還元剤であるホスフィン酸ナトリウム（NaH_2PO_2）とを含有する水溶液である。図８は、第２溶液２４中に約３００秒間浸漬した後の母材４０２の表面近傍の断面ＳＥＭ写真である。図８に示すように、母材４０２上に第２金属の合金４０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層が形成されている。

【００６４】

本実施形態では、母材４０２の表面上に形成された粒子状又はアイランド状に分散配置された第１金属４０４である金（Ａｕ）が起点となって、自己触媒型無電解めっき法によって、第２金属の合金４０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層が、母材４０２の表面を覆うように形成されている。すなわち、当初の触媒である粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）がめっき材であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層によって覆われてしまったとしても、その層自身が触媒の機能を発揮するために、その後も継続的にニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層を析出させることが可能となる。その結果、母材４０２の表面は、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層によって覆われる。

【００６５】

上述の通り、自己触媒型の無電解めっき法が採用されることにより、第１金属が起点となって第２金属又は第２金属の合金４０８によるめっき処理が進行する。そのため、母材表面上に多結晶シリコンの比較的大きい凹凸が存在している場合であっても、空隙が生じにくい第２金属又は第２金属の合金４０８の層が形成された複合材料４００が得られる。

【００６６】

次に、本実施形態の製造方法によって形成された複合材料４００の、母材４０２の表面と第２金属４０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層との密着力が測定された。具体的には、第１の実施形態と同じ密着力測定装置４０を用いて密着力の測定が行われた。なお、この複合材料４００のニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の厚さは約２８０ｎｍであった。

【００６７】

その測定の結果、本実施形態の複合材料４００のニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の剥離が確認されるよりも前に、母材４０２である多結晶シリコン基板が破断した又は割れた。従って、本実施形態の複合材料４００のニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の密着力は、母材４０２が破断する又は割れる際の測定値である７０７Ｊ／m^2よりも高いことが分かった。従って、本実施形態の複合材料４００の密着力が非常に高いことが確認された。

【００６８】

＜第４の実施形態の比較例＞

本実施形態においても、上述の「二液法」によりニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層

をめっき材として製造した複合材料の密着性と、第４の実施形態により製造された複合材料４００の密着性が比較された。

【００６９】

二液法によって製造された複合材料における約３００ｎｍ厚のニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の密着性が、密着性の低いテープ（ニチバン株式会社製，型式ＣＴ－１８）を用いて調べられた。その結果、めっき層の殆ど（９０％）が剥がれた。さらに、二液法によって製造された同質の別の試験片を用いて複合材料の密着力が、図１４に示す密着力測定装置４０によって測定された。その結果、めっき層である第２金属の合金４０８と母材４０２との界面での完全な剥離が確認され、そのときの密着力の最大値が３００Ｊ／ｍ^{2}のであった。従って、二液法によるニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層をめっき材として製造した複合材料の密着力は、３００Ｊ／ｍ^{2}以下であることが確認された。

【００７０】

ところで、本実施形態では、第２金属の合金４０８としてニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）が採用されているが、これに限定されない。第２溶液２４の金属塩と還元剤を適宜選定することにより、第１乃至第４実施形態並びに表１に示す第２金属層又は第２金属の合金の層を備えた密着力の高い複合材料が得られる。さらに、本実施形態では、多結晶シリコン基板が採用されているが、これに限定されない。例えば、下地にシリコン酸化物を備えた基板を採用し、その表面上に、公知のＣＶＤ法によって形成された多結晶シリコン層を有している母材が採用されても、多結晶シリコン層と第２金属層又は第２金属の合金の層との間の高い密着力が得られる。また、多結晶シリコン層がｐ型であっても、実質的に本実施形態の効果と同様の効果が奏される。

【００７１】

本実施形態においても、上述の図１及び図３に示す工程の全てが無電解工程で行われている。従って、本実施形態は、汎用性の高い多結晶シリコンを備えた母材を用いた上で量産性の高いめっき法を適用していることに加え、電解めっき法で要求される電極や電源等の設備も不要となるためコスト面でも非常に有利である。

【００７２】

＜第５の実施形態＞

本実施形態では、もう１つの複合材料５００及びその製造方法を示す。但し、本実施形態の複合材料５００の製造方法は、母材を除いて第１の実施形態のそれと同じである。従って、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。

【００７３】

本実施形態の母材５０２は、下地にグラッシーカーボンを採用し、その表面上に、水素化微結晶シリコン層（ｎ型微結晶炭化シリコン（ＳｉＣ）層２５ｎｍとｉ型微結晶シリコン層２～３μｍとの積層構造）を有している。本実施形態でも、図１に示す分散配置装置１０の装置構成を用いて、母材５０２の表面上に第１金属５０４である金（Ａｕ）を分散配置した。具体的には、第１の実施形態と同様に、予め５℃に調整された、モル濃度が１ｍｍｏｌ（ミリモル）／Ｌ（リットル）のテトラクロロ金酸（ＨＡｕＣｌ$_4$）とモル濃度が１５０ｍｍｏｌ／Ｌのフッ化水素酸（ＨＦ）を含有する第１溶液１４を収めた液槽１２の中に１０秒間浸漬される。

【００７４】

第１溶液１４による処理後、速やかに（例えば、３時間以内に）、図３に示すように、粒子状又はアイランド状に金（Ａｕ）が分散配置された上述の母材５０２が、めっき溶液（以下、第２溶液ともいう。）を収めた液槽２２内に無電解の環境下で約３００秒間浸漬される。本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸ニッケル（ＮｉＳＯ$_4$）と、還元剤であるホスフィン酸ナトリウム（ＮａＨ$_2$ＰＯ$_2$）とを含有する水溶液である。図９は、第２溶液２４中に約３００秒間浸漬した後の母材５０２の表面近傍の断面ＳＥＭ写真である。図９に示すように、母材５０２上に第２金属の合金５０８であるニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層が形成されている。

【００７５】

本実施形態では、母材５０２の表面上に形成された粒子状又はアイランド状に分散配置された第１金属５０４である金（Ａｕ）が起点となって、自己触媒型無電解めっき法によって、第２金属の合金５０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層が、母材５０２の表面を覆うように形成されている。すなわち、当初の触媒である粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）がめっき材であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層によって覆われてしまったとしても、その層自身が触媒の機能を発揮するために、その後も継続的にニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層を析出させることが可能となる。その結果、母材５０２の表面は、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層によって覆われる。

【００７６】

上述の通り、自己触媒型の無電解めっき法が採用されることにより、第１金属５０４が起点となって第２金属又は第２金属の合金５０８によるめっき処理が進行する。そのため、母材表面上に微結晶シリコンのように比較的大きい凹凸が存在している場合であっても、空隙が生じにくい第２金属又は第２金属の合金５０８の層が形成された複合材料５００が得られる。図１０は、本実施形態の微結晶シリコン層上に第１金属５０４が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示すＡＦＭ像である。なお、母材５０２の比較的大きな表面粗さの影響により、第１金属５０４の位置の特定が困難であるため、図１０中、第１金属５０４は具体的に示されていない。図１０に示すように、第１金属５０４が分散配置された微結晶シリコン層の表面の二乗平均粗さ（Ｒｑ）は、約２２．２ｎｍであり、第１の実施形態のシリコン基板１０２のそれの約１４０倍である。

【００７７】

次に、本実施形態の製造方法によって形成された複合材料５００の、母材５０２の表面と第２金属５０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層との密着力が測定された。具体的には、ＪＩＳ　Ｈ８５０４めっきの密着性試験方法に準拠した方法により、本実施形態の複合材料５００について定性的な密着性が調べられた。但し、複合材料５００上には、ＪＩＳ　Ｚ１５２２セロハン粘着テープ（ニチバン株式会社製テープ（型式ＣＴ－１８）に相当）の代わりに、非常に粘着力が高いテープ（住友スリーエム株式会社製，型式８５９Ｔ）が採用された。なお、この複合材料５００のニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の厚さは約１８０ｎｍであった。

【００７８】

その試験の結果、本実施形態の複合材料５００の剥離が確認されなかった。従って、本実施形態の複合材料５００のニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の密着力は、１４８４Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。すなわち、本実施形態の複合材料５００の密着力が非常に高いことが確認された。

【００７９】

ところで、本実施形態では、第２金属５０８としてニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）が採用されているが、これに限定されない。第２溶液２４の金属塩と還元剤を適宜選定することにより、第１乃至第４実施形態並びに表１に示す第２金属又は第２金属の合金の層を備えた密着力の高い複合材料が得られる。さらに、本実施形態では、下地にグラッシーカーボンを採用し、その表面上に微結晶シリコン層を有している母材が採用されているが、これに限定されない。例えば、下地がガラス又はガラス上に形成された透明導電膜である微結晶シリコン層と第２金属層又は第２金属の合金の層との間にも、高い密着力が得られる。

【００８０】

本実施形態においても、上述の図１及び図３に示す工程の全てが無電解工程で行われている。従って、本実施形態は、汎用性の高い微結晶シリコンを備えた母材を用いた上で量産性の高いめっき法を適用していることに加え、電解めっき法で要求される電極や電源等の設備も不要となるためコスト面でも非常に有利である。

【００８１】

ところで、上述の各実施形態では、第１溶液にフッ化水素酸が含有されていたが、これに限定されない。例えば、フッ化水素酸の代わりにフッ化アンモニウム（ＮＨ$_{4}$Ｆ）が用

いられても本発明の効果と略同様の効果が奏される。すなわち、フッ化物イオンが含有されている溶液を用いることにより、本発明の効果と略同様の効果が奏される。

【００８２】

また、上述の各実施形態の説明の中では述べていないが、第２金属又は第２金属の合金の層中には、第２金属又は第２金属の合金の他に、ごく微量ではあるが、炭素（Ｃ）、酸素（Ｏ）、水素（Ｈ）、若しくは、例えば、めっき浴に含有されるホルマリンやサッカリン等の添加物、又は前述の各物質の分解生成物が不純物として含まれ得る。以上、述べたとおり、本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

【産業上の利用可能性】

【００８３】

本発明は、機能性複合材料の要素技術として広範に利用され得る。

【図面の簡単な説明】

【００８４】

【図１】本発明の１つの実施形態における粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置する分散配置装置の説明図である。

【図２Ａ】図１の一部（Ｚ部分）の拡大図（模式図）である。

【図２Ｂ】図２Ａの一例を示す第１金属が分散配置された状態の単結晶シリコン基板の断面ＳＥＭ写真である。

【図２Ｃ】本発明の１つの実施形態における単結晶シリコン基板上に第１金属が分散配置された状態のＡＦＭ像である。

【図３】本発明の１つの実施形態における単結晶シリコン基板上に第２金属又は第２金属の合金のめっき装置の説明図である。

【図４】本発明の１つの実施形態における単結晶シリコン基板上に第１金属が分散配置された状態を示す平面視によるＳＥＭ写真である。

【図５】本発明の１つの実施形態における複合材料を示す断面ＳＥＭ写真である。

【図６】本発明の他の実施形態における複合材料を示す断面ＳＥＭ写真である。

【図７】本発明の他の実施形態における複合材料を示す断面ＳＥＭ写真である。

【図８】本発明の他の実施形態における複合材料を示す断面ＳＥＭ写真である。

【図９】本発明の他の実施形態における複合材料を示す断面ＳＥＭ写真である。

【図１０】本発明の他の実施形態における微結晶シリコン層上に第１金属が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示すＡＦＭ像である。

【図１１】本発明の他の実施形態における単結晶シリコン基板上に第１金属が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示すＡＦＭ像である。

【図１２】本発明の他の実施形態における単結晶シリコン基板上に第１金属が分散配置された状態を示すＳＥＭ写真である。

【図１３】本発明の他の実施形態における単結晶シリコン基板上に第１金属が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示すＡＦＭ像である。

【図１４】本発明の１つの実施形態におけるめっき材の密着力測定装置の概要図である。

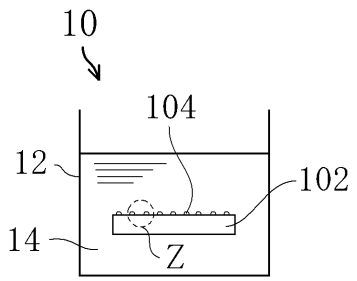
【符号の説明】

【００８５】

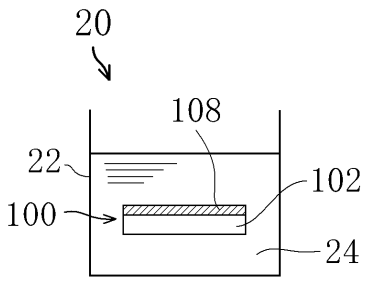
１０	分散配置装置
１２，２２	液槽
１４	第１溶液
２０	めっき装置
２４	第２溶液
４０	密着力測定装置
４２	テープ
４４	押さえ部
１００，２００，３００，４００，５００	複合材料

１０２　シリコン基板
１０４，４０４，５０４　第１金属
１０６　凹凸
１０８，２０８，３０８，４０８，５０８　第２金属又は第２金属の合金
４０２，５０２　母材

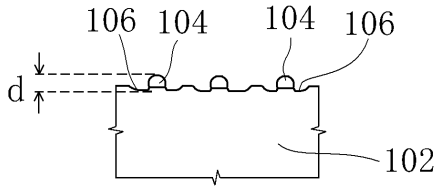
【図１】



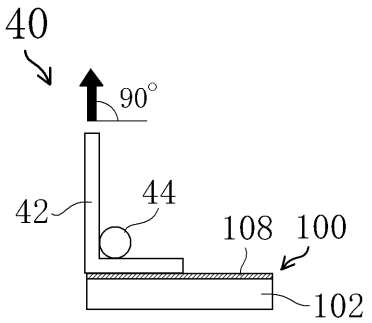
【図３】



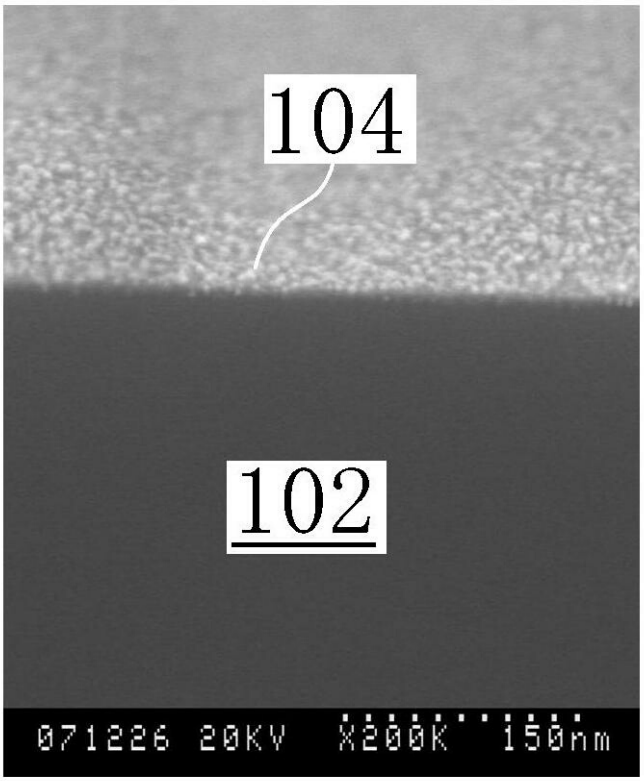
【図２Ａ】



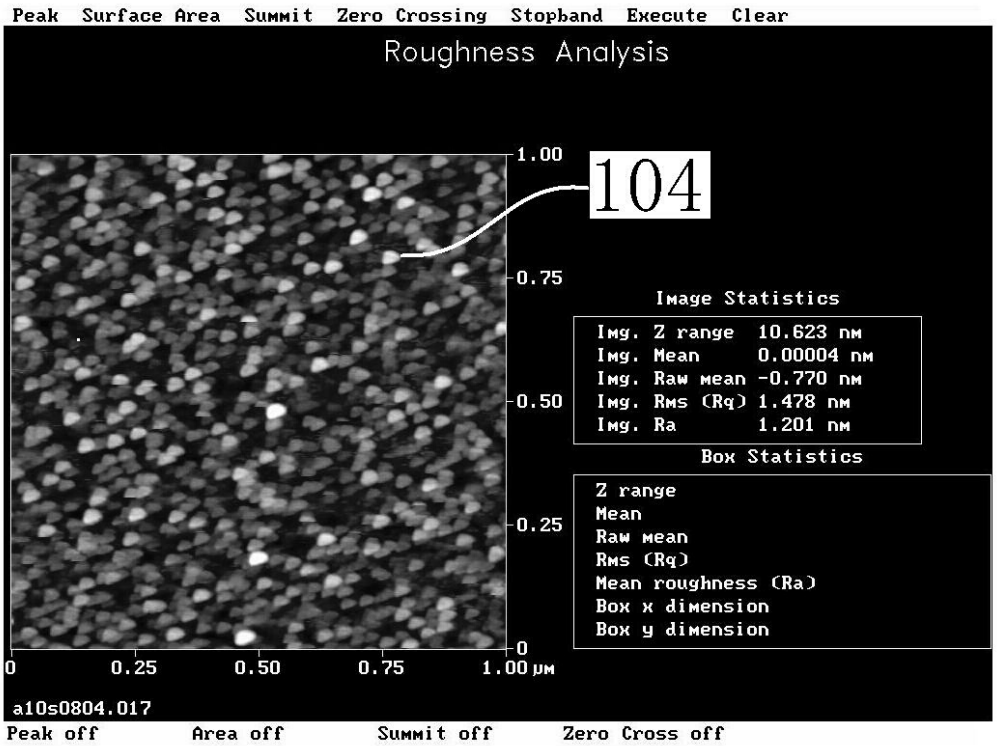
【図１４】



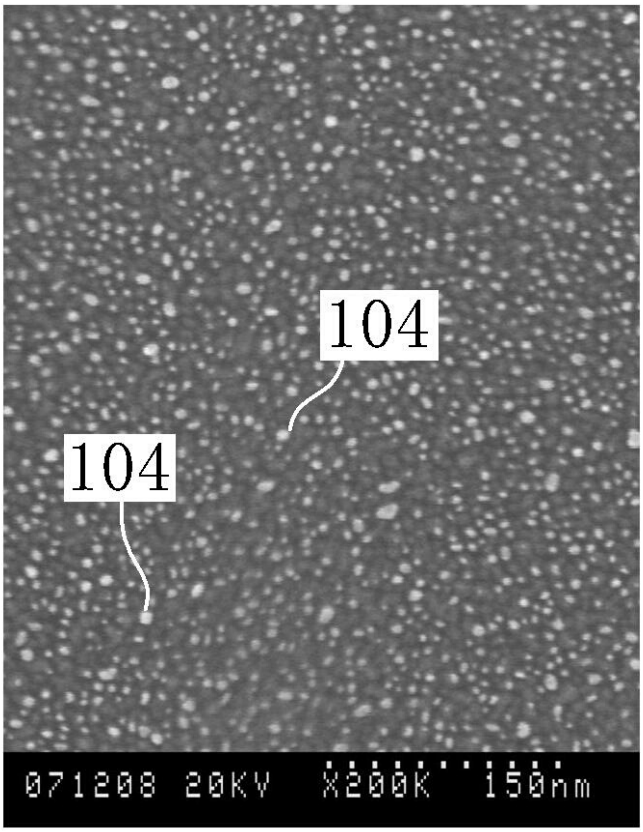
【図２Ｂ】


104
102
071226 20KV X200K 150nm

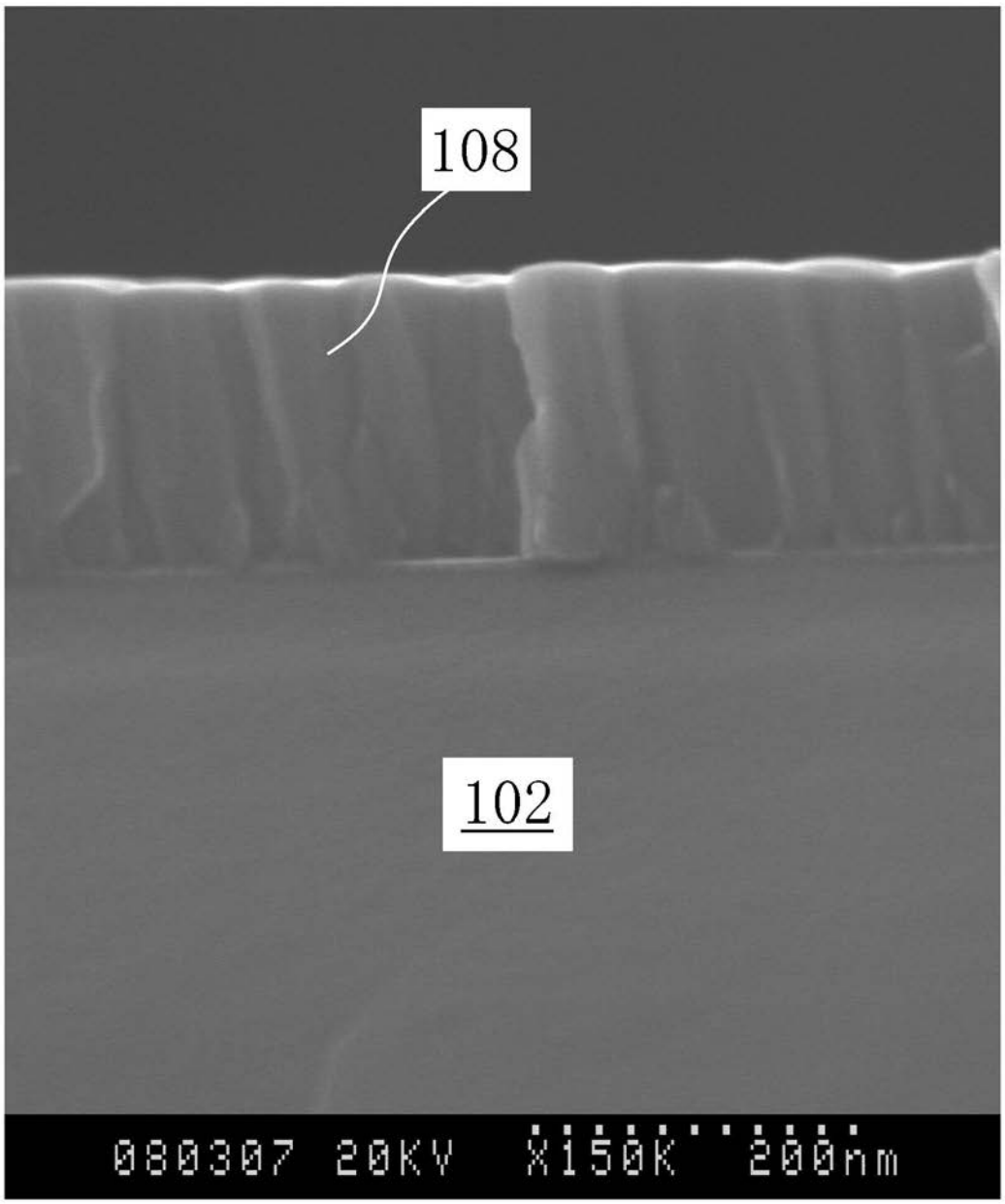
【図２Ｃ】


Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Clear
Roughness Analysis
104
1.00
0.75
0.50
0.25
0
0 0.25 0.50 0.75 1.00 µm
Image Statistics
Img. Z range 10.623 nm
Img. Mean 0.00004 nm
Img. Raw mean -0.770 nm
Img. Rms (Rq) 1.478 nm
Img. Ra 1.201 nm
Box Statistics
Z range
Mean
Raw mean
Rms (Rq)
Mean roughness (Ra)
Box x dimension
Box y dimension
a10s0804.017
Peak off Area off Summit off Zero Cross off

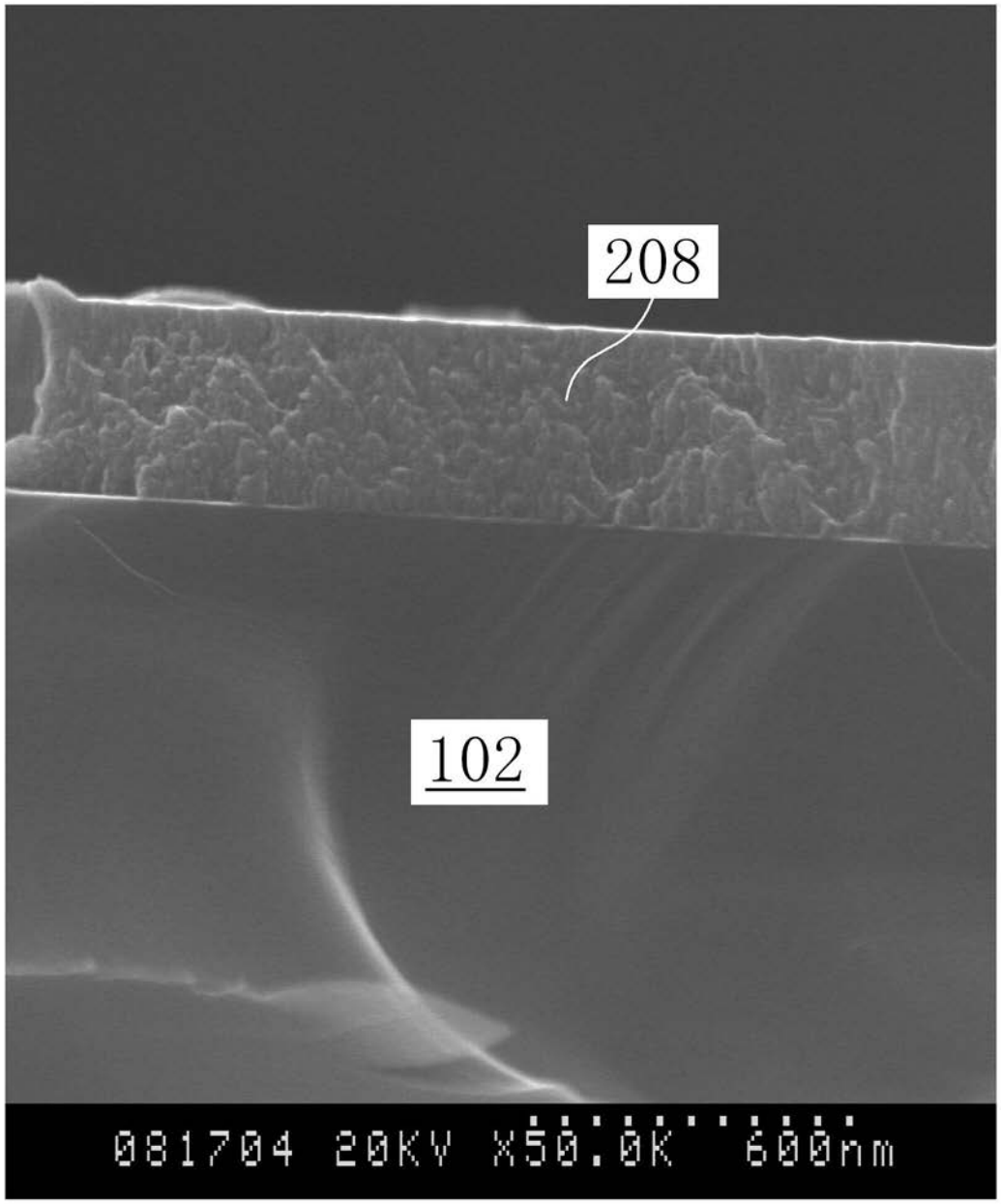
【図４】



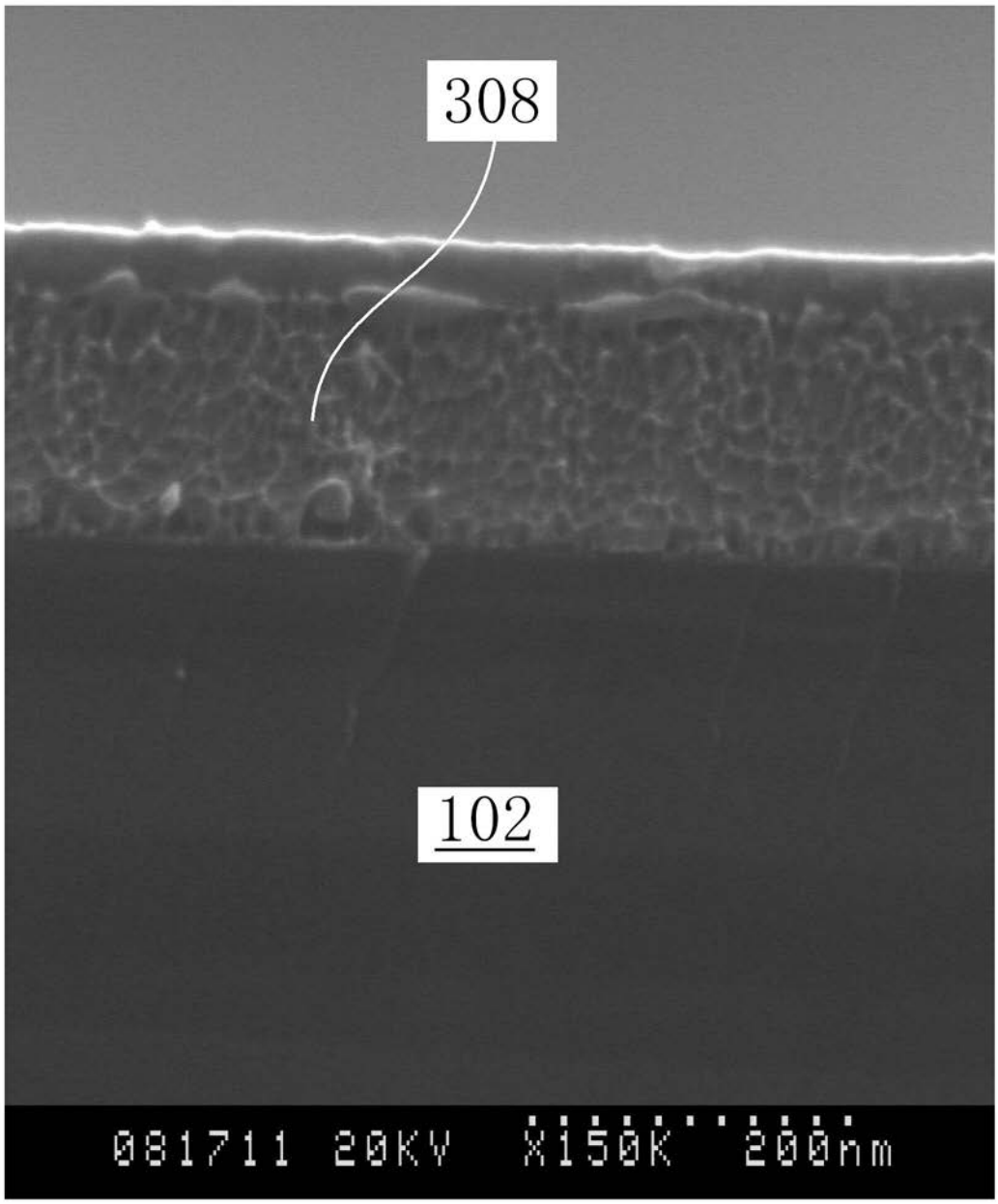
【図５】



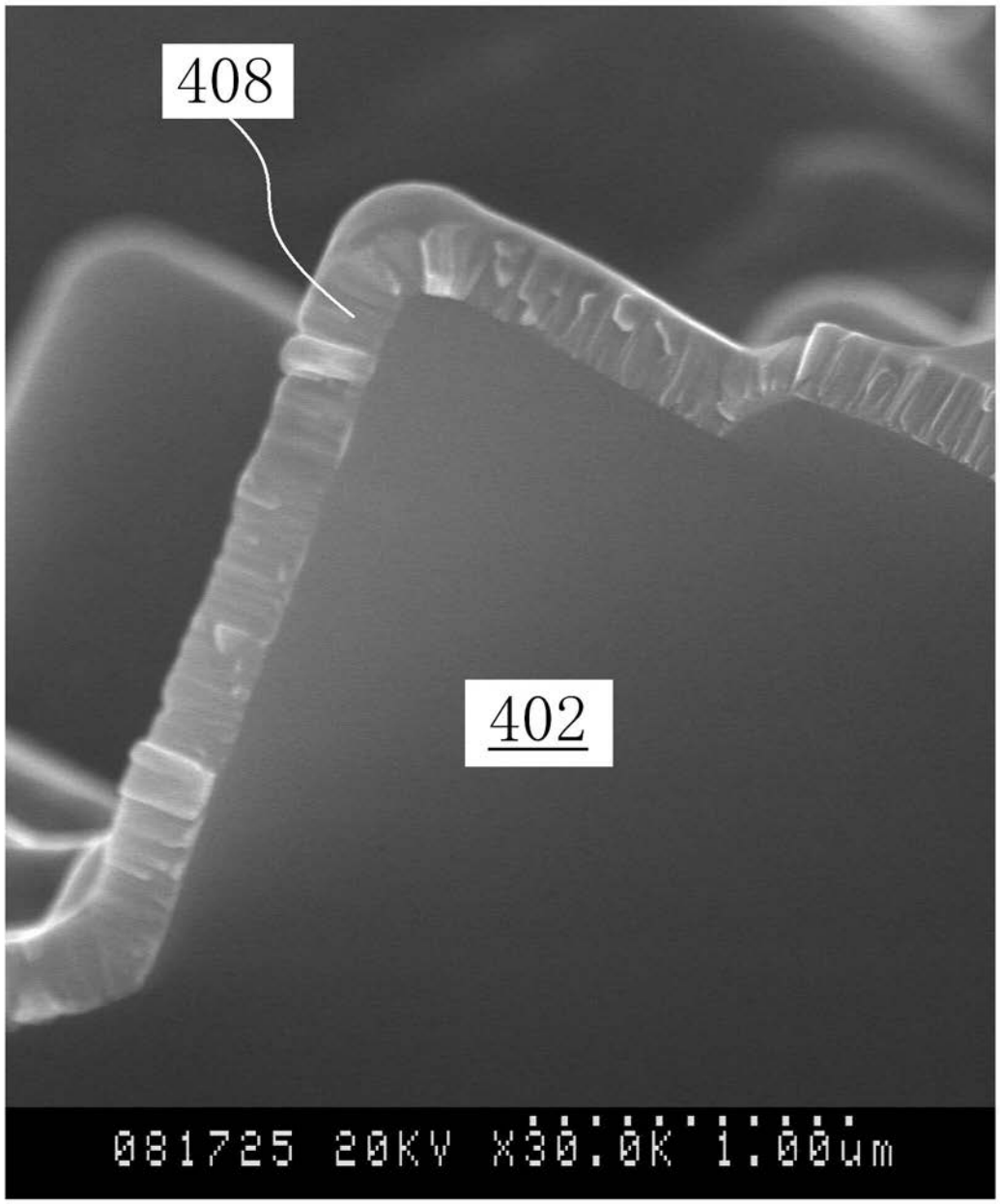
【図６】



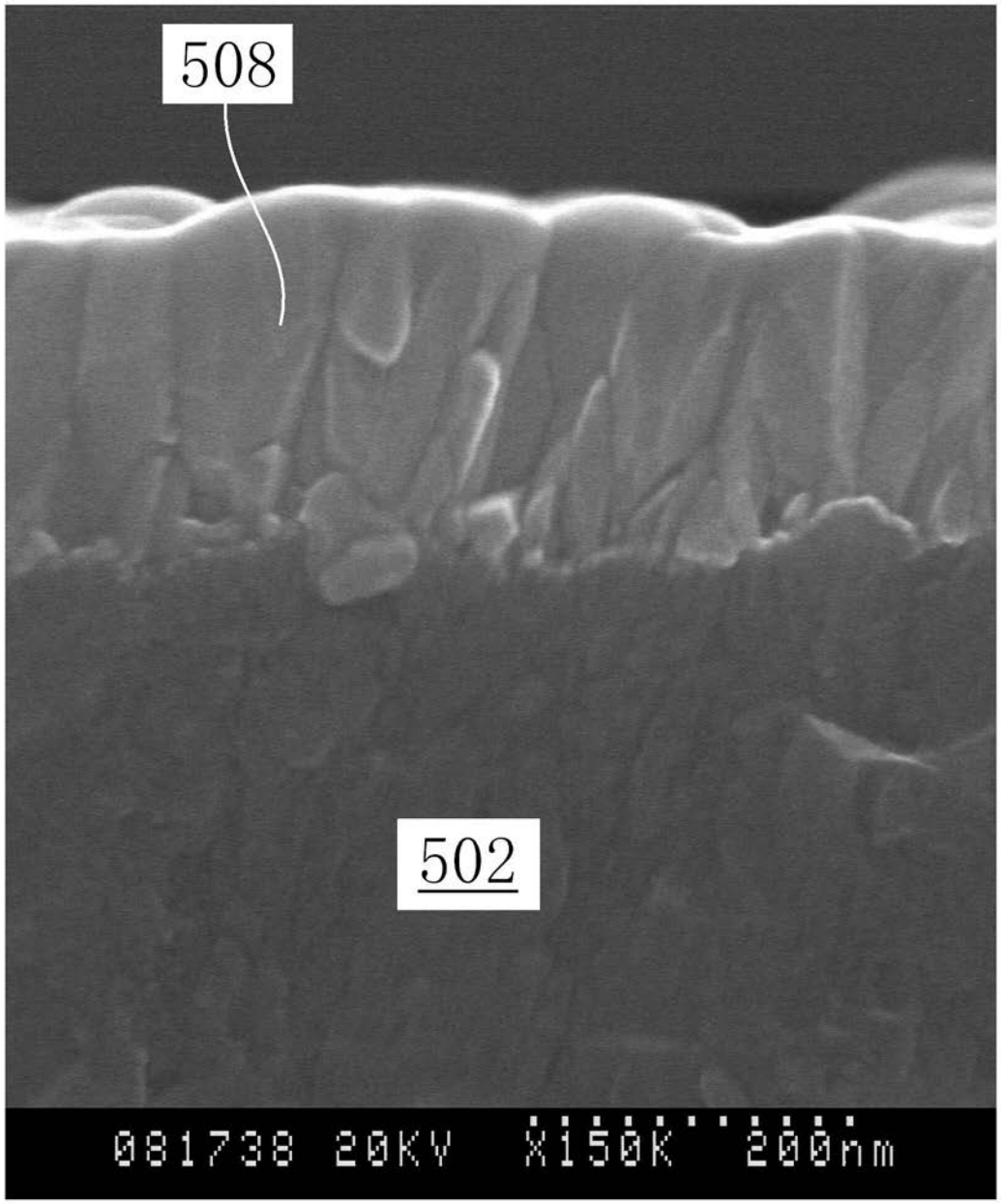
【図７】



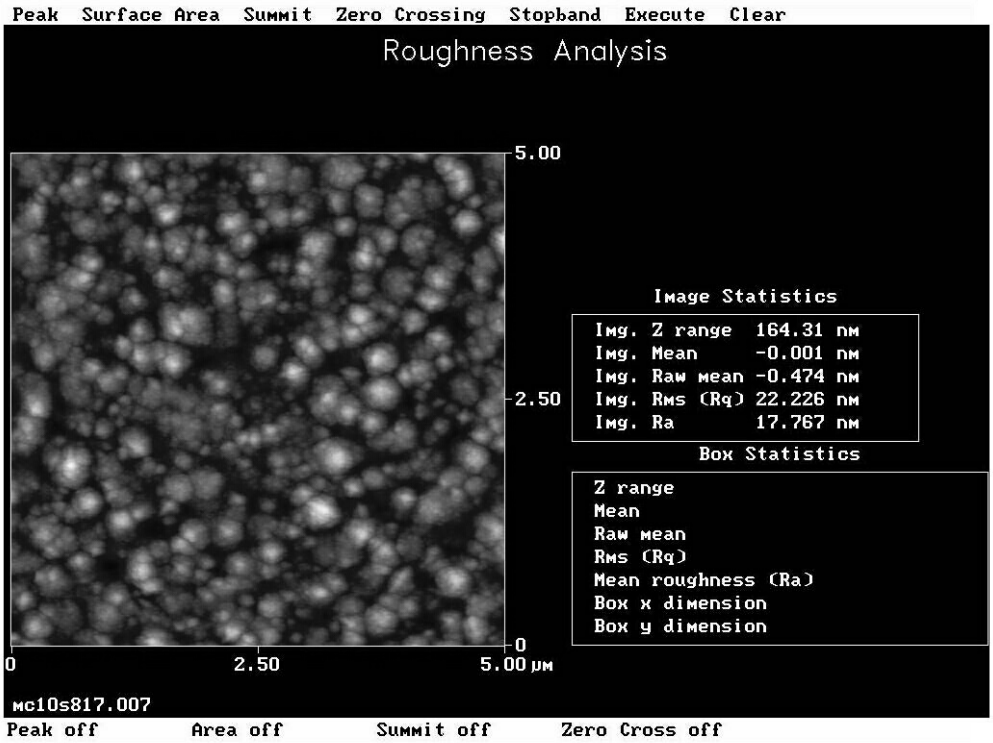
【図８】



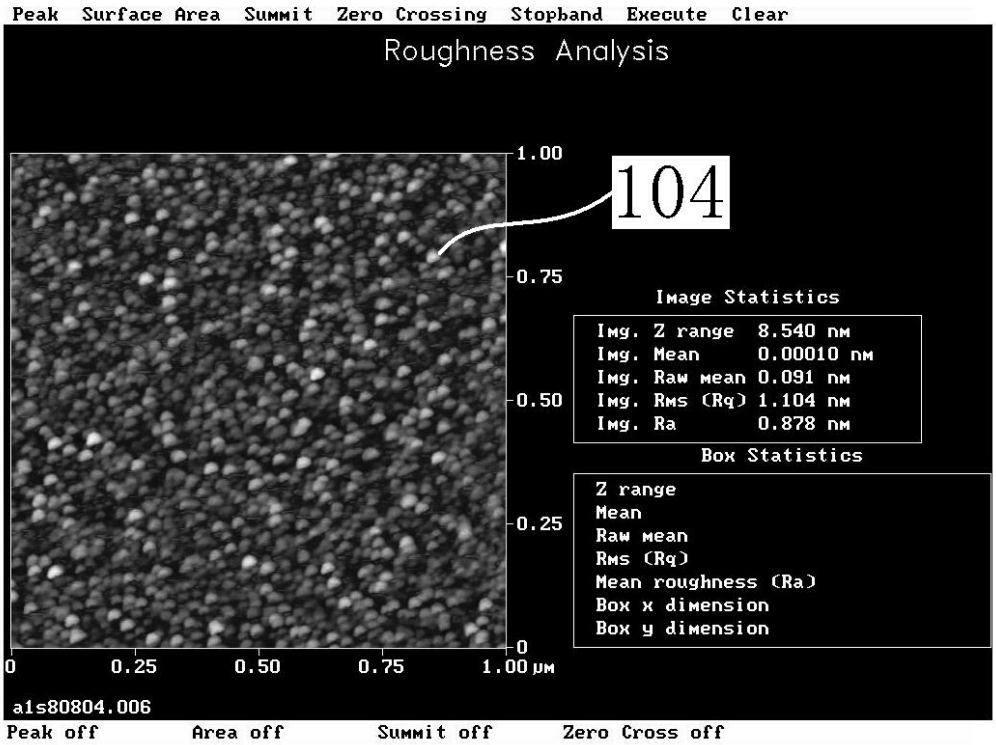
【図９】



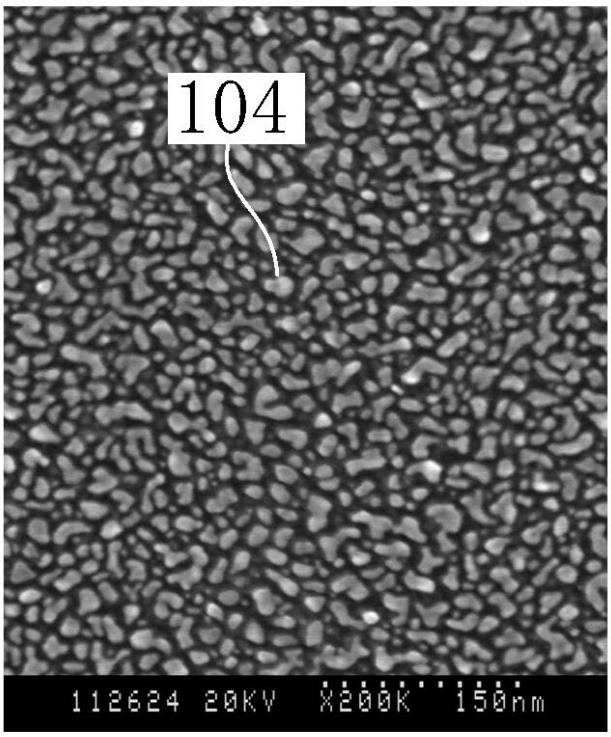
【図１０】


Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Clear
Roughness Analysis
5.00
2.50
0
0
2.50
5.00 µm
Image Statistics
Img. Z range 164.31 nm
Img. Mean -0.001 nm
Img. Raw mean -0.474 nm
Img. Rms (Rq) 22.226 nm
Img. Ra 17.767 nm
Box Statistics
Z range
Mean
Raw mean
Rms (Rq)
Mean roughness (Ra)
Box x dimension
Box y dimension
mc10s817.007
Peak off
Area off
Summit off
Zero Cross off

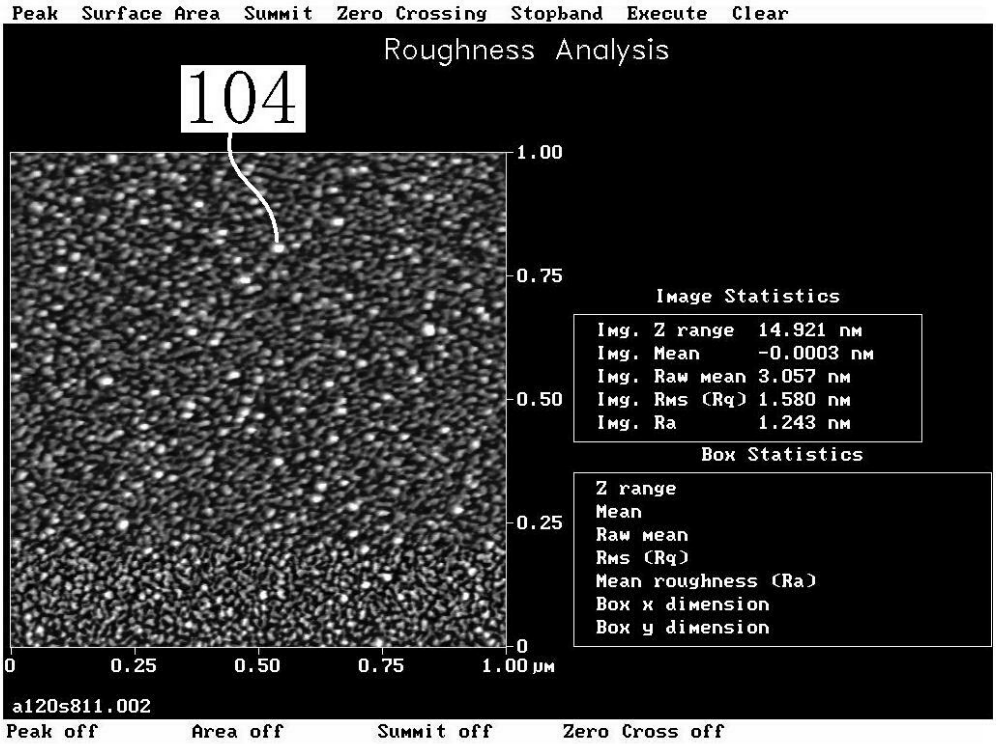
【図１１】


Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Clear
Roughness Analysis
104
1.00
0.75
0.50
0.25
0
0
0.25
0.50
0.75
1.00 µm
Image Statistics
Img. Z range 8.540 nm
Img. Mean 0.00010 nm
Img. Raw mean 0.091 nm
Img. Rms (Rq) 1.104 nm
Img. Ra 0.878 nm
Box Statistics
Z range
Mean
Raw mean
Rms (Rq)
Mean roughness (Ra)
Box x dimension
Box y dimension
a1s80804.006
Peak off
Area off
Summit off
Zero Cross off

【図１２】


104
112624 20KV X200K 150nm

【図１３】


Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Clear
Roughness Analysis
104
1.00
0.75
0.50
0.25
0
0 0.25 0.50 0.75 1.00 µm
Image Statistics
Img. Z range 14.921 nm
Img. Mean -0.0003 nm
Img. Raw mean 3.057 nm
Img. Rms (Rq) 1.580 nm
Img. Ra 1.243 nm
Box Statistics
Z range
Mean
Raw mean
Rms (Rq)
Mean roughness (Ra)
Box x dimension
Box y dimension
a120s811.002
Peak off Area off Summit off Zero Cross off

フロントページの続き

特許法第３０条第１項適用　平成２０年3月２８日に掲載されたｈｔｔｐ：／／ｊｓｔｏｒｅ．ｊｓｔ．ｇｏ．ｊｐ／ｃｇｉ－ｂｉｎ／ｐｒｏｍｐｔ／ｄｅｔａｉｌ＿ｐｒｉｎｔ．ｃｇｉ？ｐｒｏｍｐｔ＿ｉｄ＝６１６９
特許法第３０条第１項適用　平成２０年3月２８日に掲載されたｈｔｔｐ：／／ｊｓｔｏｒｅ．ｊｓｔ．ｇｏ．ｊｐ／ｃｇｉ－ｂｉｎ／ｐｒｏｍｐｔ／ｄｅｔａｉｌ＿ｐｒｉｎｔ．ｃｇｉ？ｐｒｏｍｐｔ＿ｉｄ＝６１７０
特許法第３０条第１項適用　平成２０年3月２９日付社団法人電気化学会発行の電気化学会第７５回大会講演要旨集
特許法第３０条第１項適用　平成２０年7月１８日に掲載されたｈｔｔｐ：／／ｅｃｓｍｅｅｔ２．ｐｅｅｒｘ－ｐｒｅｓｓ．ｏｒｇ／ｊｓｐ／ｍａｓ／ｒｅｐｏｒｔＴｅｃｈＰｒｏｇ．ｊｓｐ?ＭＥＥＴＩＮＧ＿ＩＤ＝１０１＆ＳＹＭ＿ＩＤ＝１０２
特許法第３０条第１項適用　平成２０年7月１８日に掲載されたｈｔｔｐ：／／ｅｃｓｍｅｅｔ２．ｐｅｅｒｘ－ｐｒｅｓｓ．ｏｒｇ／ｍｓ＿ｆｉｌｅｓ／ｅｃｓｍｅｅｔ２／２００８／０５／３０／００００３１８７／００／３１８７＿０＿ａｒｔ＿１＿ｋ１ｑ８ｇ６．ｐｄｆ

審査官　瀧口　博史

(56)参考文献　特開２００６－９０６１（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１１９８９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１１５２６８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１０５４０９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００７／０５８１７３（ＷＯ，Ａ１）
特開２００９－２０９４２０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／１１０４３１（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ　１８／１６