

## 平坦化技術を利用した接触抵抗低減技術の開発

森田寛之\*<sup>1</sup> 黒河内昭夫\*<sup>2</sup> 和田健太郎\*<sup>3</sup> 長谷川靖洋\*\*\*<sup>1</sup> 土肥俊郎\*\*\*<sup>2</sup>

## Development of Method of decreasing contact resistance by using flattening technique

MORITA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, KUROKOUCHI Akio\*<sup>2</sup>, WADA Kentarou\*<sup>3</sup>,  
HASEGAWA Yasuhiro\*\*\*<sup>1</sup>, DOI Toshirou\*\*\*<sup>2</sup>

抄録

熱を直接電気に変換する熱電素子において、電極－熱電素子間の接触抵抗低減は重要な問題となっている。我々は<sup>1)</sup>、ビスマスと鉛ガラスで構成されているマイクロワイヤーアレイの凹凸のある両端部に電極膜を形成することにより接触抵抗を低減する技術を開発している。本研究ではワイヤー端部をCMPで仕上げることさらに凹凸を抑制し、両端部にTi/Ni/Cu電極膜を形成することでBi－銅電極間の接触抵抗の低減に成功した。

キーワード：ビスマス、鉛ガラス、CMP、電極膜、Ni、抵抗率

## 1 はじめに

現在、環境問題や省エネルギー化に関する研究が盛んに行われている。その一つとして、熱を電気エネルギーに直接変換可能な熱電素子が挙げられる。平成16年度新技術創出研究「磁場効果を利用したマイクロワイヤーアレイ構造エネルギー変換素子に関する研究」<sup>1)</sup>を行い、熱電素子の性能向上に関する研究を進めた<sup>2)3)4)</sup>。その中で熱電素子の大きな問題点である熱電素子と銅電極間に発生する接触抵抗において、電極膜を形成することにより低減する技術を開発した<sup>5)6)</sup>。鉛ガラスとBiのような硬度の異なる材料で構成されたものを研磨すると凹凸ができることから、マイクロワイヤーの直径が小さくすると凹凸の数が多くなり、

電極接合時に Bi－銅電極間の接触抵抗が増大すると予想される。そこで、本研究では、Bi と鉛ガラスで形成されるマイクロワイヤーアレイを用いて、研磨仕上げにより Bi と鉛ガラスの複合材料の表面平坦化により凹凸の発生を抑制し、Bi と銅電極との接触抵抗の低減について検討を行った。

## 2 実験方法

## 2.1 マイクロワイヤーアレイの作製

直径6～25μm、長さ1mmの空孔を有するガラスキャピラリプレートにBiと共にガラス管に入れ、図1のオートクレーブにセットした。高真空中にて反応炉内を370℃に加熱し、Biを熔融後にArガスにより25MPa～40MPaの圧力を加えてガラスキャピラリプレート（GCP）の空孔に熔融したBiを圧入した。圧入後に加圧した状態で反応炉内を冷却してBiを固化・結晶化した後、Bi内にあるGCPを取り出し、成形・研磨した（図2、3参照）。

\*<sup>1</sup> 電子情報技術部\*<sup>2</sup> 大久保浄水場\*<sup>3</sup> 化学保安課\*\*\*<sup>1</sup> 埼玉大学大学院工学研究科\*\*\*<sup>2</sup> 九州大学大学院工学研究院

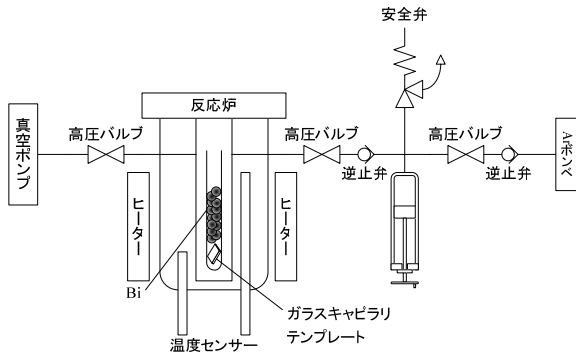


図1 半導体試料作製用オートクレーブ概略図

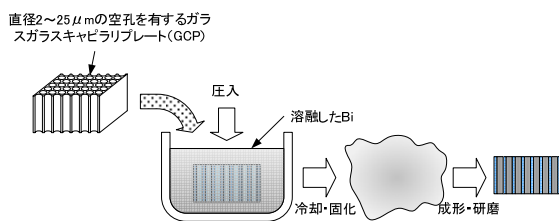


図2 マイクロワイヤーアレイの作製手順

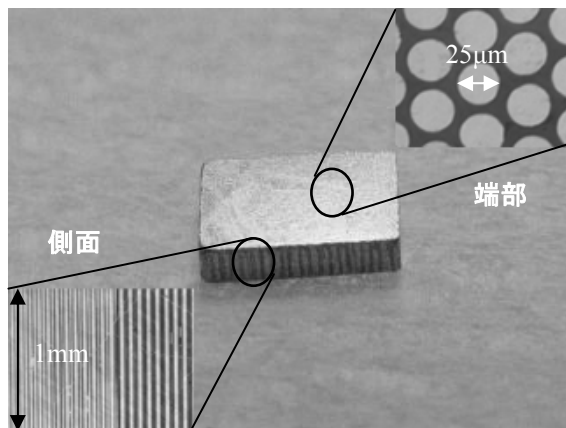


図3 成形・研磨したマイクロワイヤーアレイ

## 2.2 研磨方法

既報<sup>1)</sup>では、2400番の耐水サンドペーパーで成形・研磨し、アルミナペースト（粒径：0.5 $\mu\text{m}$ ）をスラリとしてバフ研磨仕上げを行った。しかし、マイクロワイヤー端部は、柔らかいBiと硬い鉛ガラスで構成されているため、バフ研磨仕上げ時に凹凸が発生し、電極接合を行う際に問題となった。そこで、光ファイバーコネクタ等の研磨で使用されるダイヤモンドフィルムと、シリコンウエーハ

等の精密研磨で使用するCMP（Chemical Mechanical Polishing）<sup>7)</sup>に注目し、マイクロワイヤーアレイの研磨および比較評価を行った。表1に示すようにアルミナペーストのバフ研磨の他に、ダイヤモンドフィルム(粒径3 $\mu\text{m}$ )、CMP(パッド：IC1000、スラリ：COMPOL80)で研磨仕上げを行った。研磨仕上げを行ったマイクロワイヤーアレイの端部の表面粗さをAFM（日本電子(株)製JSPM-4210）により測定し、評価した。

表1 研磨方法

研磨方法	バフ研磨	ダイヤモンドフィルム研磨	CMP
スラリ	アルミナペースト(粒径0.5 $\mu\text{m}$ )	なし(水研磨)	COMPOL80
パッド	バフ	ダイヤモンドフィルム(粒径3 $\mu\text{m}$ )	IC1000
洗浄方法	不織布を用いた純水で洗い流した後、アセトン・エタノールによる超音波洗浄		

## 2.3 電極膜の作製方法

電極膜の作製方法として、図4に示すイオンプレーティング装置（株昭和真空製 SIP-650）を用いた。マイクロワイヤーアレイ端部にバリア層としてTiを、その上層にCuを成膜し電極膜を形成した。

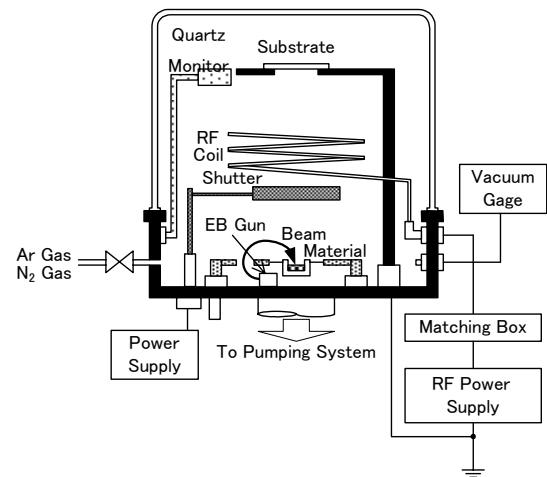


図4 イオンプレーティング装置概略図

## 2.4 電極接合方法

両端部に電極膜を形成したマイクロワイヤーアレイにはんだを塗布した銅電極を図5のように設置し、ばねで固定した（図6、7参照）。固定した状態でマイクロワイヤーアレイをホット

プレート上に設置して昇温し、両端部に形成した電極膜を介してマイクロワイヤーと銅電極をはんだにより接合した。その後、銅電極にリード線をはんだで電気接続して自然冷却した後にバネを外して銅電極が接合したマイクロワイヤーアレイを取り出した。

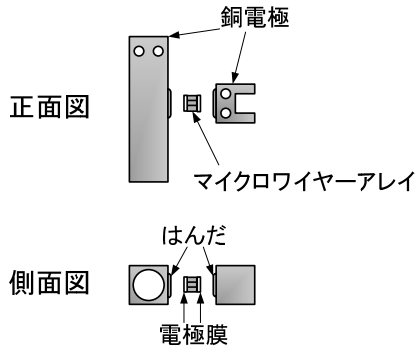


図5 電極接合時の構成

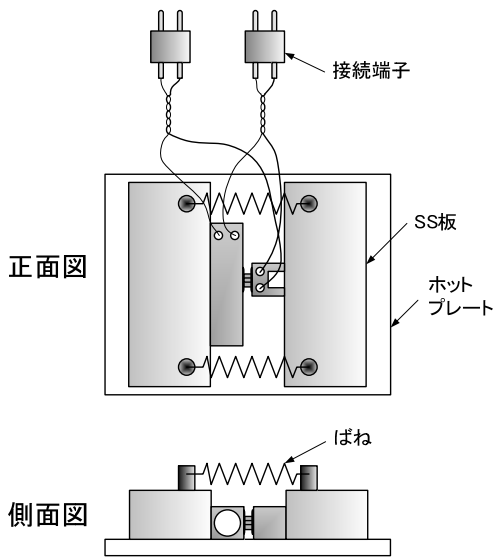


図6 電極接合図

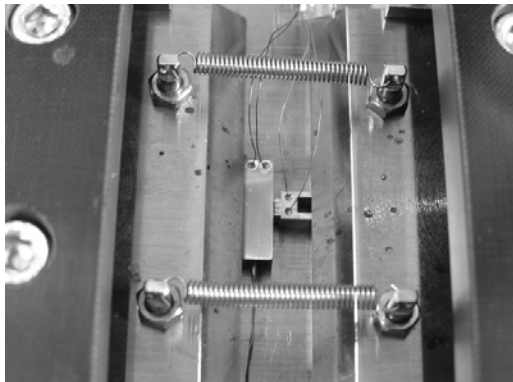


図7 電極接合写真

## 2.5 抵抗および抵抗率の評価方法

Biの抵抗率は非常に小さいためリード線や接続端子の抵抗を無視できるように、四端子測定方法を採用した。銅電極へ電気接続したリード線を高精度DIMM (KEYTHLEY Model2002) および高速レーザドライバ (KEYTHLEY Model2400) に接続し、直流10mAを入力した時に出力される直流電圧を測定した。入力した電流および測定した電圧からマイクロワイヤーアレイの抵抗を算出し、式(1)からサンプルの抵抗率を求めた。

$$\rho = R \frac{S}{l} = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{l} \dots\dots\dots (1)$$

$\rho$  : サンプルの抵抗率 [ $\Omega \text{m}$ ]

R : 測定したサンプルの抵抗 [ $\Omega$ ]

S : サンプルの断面積 [ $\text{m}^2$ ]

l : サンプルの長さ [m]

V : 出力直流電圧 [V]

I : 入力直流電流 [A]

また、ガラスキャピラリテンプレートの開口率(空孔の割合)は55~57% (種類により変わる)であることから、電極接合したマイクロワイヤーアレイのBiの抵抗率は求めた抵抗率に開口率0.55~0.57をかけることで得た。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 研磨評価結果

研磨仕上げ方法として、(1) アルミナペースト、(2) ダイヤモンドフィルム、(3)CMPを使用した。研磨治具として、トライポッドポリッシャー (South Bay Technology社製) を用いて研磨時の面圧力30~50g/cm<sup>2</sup>に固定し、直径30cmの定盤を30~50rpmで回転させて5~10分間研磨を行った。Biは柔らかいため、Biが延伸してワイヤー端部付着しないよう研磨作業を時折中断して研磨表面状態を観察しながら仕上げを行った。また、スラリやBiや鉛ガラスの研磨屑による汚染を防ぐため、研磨後直ちに不織布を用いて純水とエタノールでよく洗い流し、アセトン超音波洗浄とエタノール超音波洗浄を行った。

各研磨仕上げを行った直径6 $\mu\text{m}$ のマイクロワイヤーアレイ端部のAFM測定結果を図8および表2に示す。表面の平均粗さは、アルミナペースト仕上げはRa:22.7nm、ダイヤモンドフィルム仕上げではRa:11.6nm、CMP仕上げではRa:9.39nmとなり、CMP仕上げが最もマイクロワイヤー両端部を平坦に仕上げることができた。本評価において、ダイヤモンドフィルム仕上げもCOMPOL80に近い平均粗さを得た。しかし、図8(2)のように微細な傷がワイヤー端部に発生してしまい、電極膜作製や電極接合時に接触不良が起きる可能性があることから、研磨方法として採用しないものと決定した。

以上の結果からCMPによる研磨仕上げを行ったマイクロワイヤーアレイを使用し電極膜作製および電極接合を実施することにした。

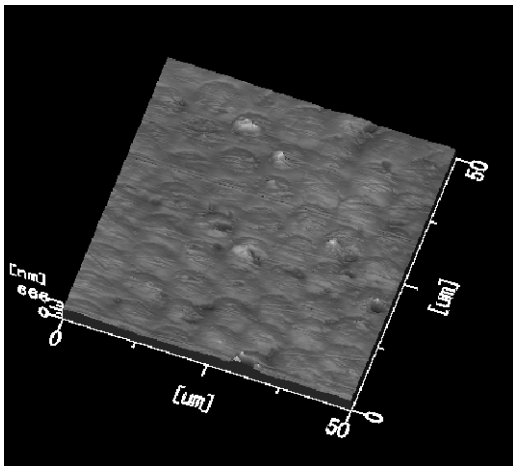


図8 (1) バフ研磨仕上げ

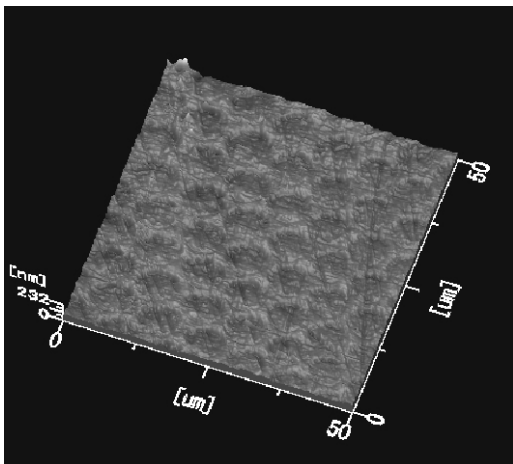


図8 (2) ダイヤモンドフィルム研磨仕上げ

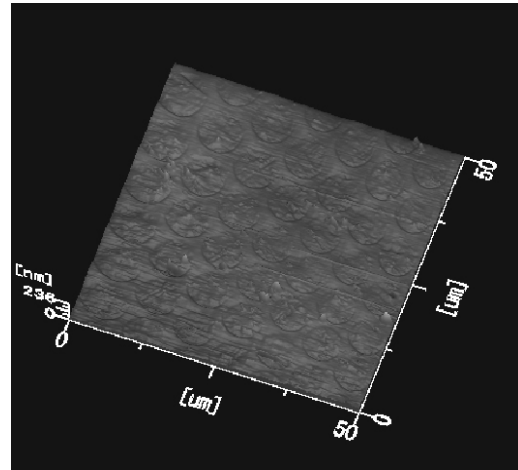


図8 (3) CMP仕上げ

図8 各研磨方法における表面のAFM測定結果

表2 各研磨仕上げによる両端部の平均粗さ

研磨仕上げ	平均粗さ(Ra) (nm)
アルミナペースト (0.5 $\mu\text{m}$ )	22.7
ダイヤモンドフィルム (3 $\mu\text{m}$ )	11.6
CMP	9.39

### 3.2 電極接合結果

CMPで研磨仕上げを行った直径2~25 $\mu\text{m}$ のマイクロワイヤーアレイの両端部に電極膜Ti(100nm)/Cu(1,000nm)を成膜し、電極接合後、抵抗率を測定した。ワイヤー直径が6 $\mu\text{m}$ においてBi抵抗率は最も良い値では1.22 $\mu\Omega\text{m}$ となったが、1.4~1.6 $\mu\Omega\text{m}$ と高い値となることが多くなり、歩留まりが悪くなった。

電極膜のCu粒子がはんだ成分内に拡散することによりCu層が溶食されてしまう(図9参照)ことが考えられる。Cuの溶食により、はんだの濡れ性のないTi層がはんだと物理的に接触するため、Ti-はんだ間の接触抵抗が発生したことが接触抵抗増大の原因と推定される。

そこで、Cuに比べて溶食しにくいNiを採用し、はんだとの濡れ性を良好にするためにCuをNiの上層に成膜してTi/Ni/Cuの三層構造とした電極膜をマイクロワイヤー両端部に形成した。Niを採用した結果、表3のように直径の大きなマイクロワイヤーの抵抗率と同等の値を得ることができた。

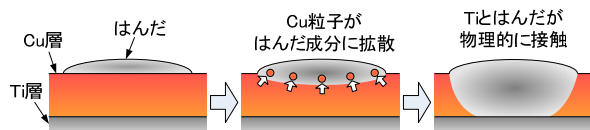


図9 はんだのCu層への溶食

表3 マイクロワイヤーアレイのBi抵抗率

ワイヤー直径 ( $\mu\text{m}$ )	Bi抵抗率 ( $\mu\Omega\text{m}$ )	
	Ti/Cu電極膜	Ti/Ni/Cu電極膜
6	1.22	1.18
25	1.15	1.18

#### 4 まとめ

上記の実験結果より下記の事項がわかった。

- (1) アルミナペースト、ダイヤモンドフィルム、CMPによる研磨仕上げの中で最も平坦度が良好なものはCMPであった。
- (2) 電極膜をTi/Ni/CuとNiを中間層に加えることにより、Cuの溶食によるTi層とはんだの物理的接触を防止し、Bi抵抗率を低減することができた。

本研究では、直径6~25 $\mu\text{m}$ のマイクロワイヤーアレイを使用した。この平坦化技術による抵抗率低減は、より微細なナノワイヤーアレイへの応用が期待できる。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、協力していただきました埼玉大学の中野博文氏および神戸勇貴氏に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 森田寛之, 長谷川靖洋: 「磁場効果を利用したマイクロワイヤーアレイ構造エネルギー変換素子に関する研究」 埼玉県産業技術総合センター研究報告書, 3, (2005)111
- 2) Y.Ishikawa, Y.Hasegawa, H.Morita, A.Kurokouchi, K.Wada, T.Komine, H.Nakamura: Resistivity and Seebeck coefficient measurements of a bismuth microwire array, PHYSICA B, 368(2005) 168-167
- 3) Y.Hasegawa, Y.Ishikawa, H.Morita, T.Komine,

H.Shirai, H.Nakamura: Electronic transport properties of a bismuth microwire array in a magnetic field, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 97,08907 (2005)

4) Y.Hasegawa, Y.Ishikawa, T.E.Huber, A.Suzuki, T.Komine, H.Morita, H.Shirai, H.Nakamura: Magneto-Seebeck coefficient of a bismuth microwire array in a magnetic field, Applied Physics Letters Vol. 85 pp.917-919 (2004)

5) 森田寛之, 黒河内昭夫, 和田健太郎: 熱電素子における接合電極の形成方法及び多孔体熱電素子, 特願 2005-3232

6) Y.Hasegawa, Y.Ishikawa, H.Shirai, H.Morita, A.Kurokouchi, K.Wada, T.Komine, H.Nakamura: Reduction of contact resistance at terminations of bismuth wire arrays, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 76, 113902 (2005)

7) 土肥俊郎: 詳説半導体CMP技術, ㈱工業調査会, (2001)