

# samco NOW

2020.OCT.  
Quarterly

VOL.111

## Information

2

- 公益財団法人京都産業21より  
新型コロナウイルス感染症対策技術開発支援として選定
- SEMICON Taiwan 2020 報告
- サムコ科学技術振興財団 2020年度  
第4回研究助成金贈呈式および記念講演 報告

## Lecture

3

記念講演「いろいろな分野へチャレンジ  
～新分野開拓は難しくない～」  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 橋本 和仁 理事長

## Technical-Report

6

マイクロバンプへのAqua Plasma®の応用





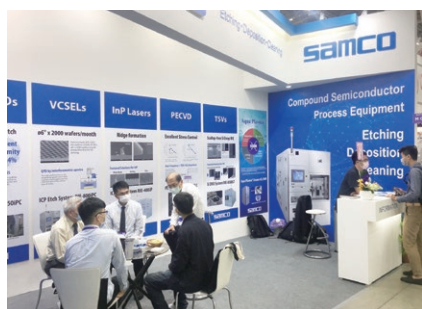
## 公益財団法人京都産業21より 新型コロナウイルス感染症対策技術開発支援として選定

当社の取り組みが、公益財団法人京都産業21より新型コロナウイルス感染拡大防止に貢献する製品等の開発、量産化の取り組みを支援する『新型コロナウイルス感染症対策技術結集事業』に選定されました。

当社では水蒸気プラズマを用いた金属の還元、材料の接合などに加え、滅菌処理の技術開発を行ってきました。水蒸気プラズマからヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )を

安定的に発生させ、低温で滅菌処理する滅菌器(処理装置等関連特許申請済)の実用化の見通しを得ており、医療用マスク等の再利用向けで年内の完成と発売を目指しております。

京都府からのバックアップを受けて当製品の開発、販売を進め、コロナ対策を通じて社会へ貢献していきたいと考えております。



## SEMICON Taiwan 2020 報告

『SEMICON Taiwan 2020』が去る9月18日から20日までの3日間、台北市のTaipei Nangang Exhibition Center, Hall 1 (TaiNex 1)で開催されました。

当社はマイクロLEDやVCSEL、InPレーザーなどの最新の技術データを加工装置とともに紹介いたしました。

**SEMICON TAIWAN**  
HYBRID

## サムコ科学技術振興財団 2020年度 第4回研究助成金贈呈式および記念講演 報告

去る9月9日、京都市サーチパークにおいてサムコ科学技術振興財団(理事長 辻 理)の2020年度 第4回研究助成金贈呈式が開催され、薄膜、表面および界面の分野の若手研究者5名にそれぞれ200万円、総額1,000万円が贈呈されました。

式典後には、国立研究開発法人 物質・材料研究機構の橋本和仁理事長の記念講演\*が行われました。

研究助成対象者5名と研究課題は以下の通りです。



筑波大学 奥村宏典 助教	酸化ガリウム高電子移動度トランジスタのノーマリオフ化
九州大学 小野利和 助教	「匂い分子」を選別・可視化する人口嗅覚受容体の創製
京都大学 齊藤尚平 准教授	光照射のON-OFFで界面の接着力を制御する機能薄膜材料の開発
広島大学 西原禎文 教授	高温単分子情報記録を可能とする新規材料開発
九州大学 松島敏則 准教授	三重項励起子のリサイクルによる高性能な有機半導体レーザーの実現

\*物質・材料研究機構 橋本理事長の記念講演につきましては、本 **SAMCO NOW** 3-5ページをご覧ください。

### 表紙写真 ● 京の秋は嵐山「小倉山」の紅葉を楽しむ『常寂光寺』

京都の秋は紅葉が美しい。11月下旬の観光名所の多くは紅葉の見ごろを迎えます。中でも、嵐山の嵯峨野に位置する「小倉百人一首」で有名な小倉山中腹には、仏教のいうところの「常寂光土」のごとく、美しく穏やかな風情があるところから名づけられた『常寂光寺』があります。塀のない寺は小倉山の自然に溶け込む風景が印象的で、高さ約12mの多宝塔近辺の紅葉は必見で、数ある京都の紅葉名所の中でも絵になるスポットです。境内や多宝塔の周辺から見る市内の一望こそ、まことに優美なものです。さらに12月中旬に毎年開催される「京都・嵐山花灯路」の夜間特別拝観では、境内が幻想的な美の世界にライトアップされます。

# サムコ科学技術振興財団 2020年度 第4回 研究助成金贈呈式 記念講演「いろいろな分野へチャレンジ ～新分野開拓は難しくない～」

9月9日に京都リサーチパークにおいて開催されましたサムコ科学技術振興財団 研究助成金贈呈式での  
物質・材料研究機構 橋本和仁理事長の記念講演の要旨をご紹介します。



は し も と か す ひ と  
橋本 和仁 先生  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 理事長

プロフィール	略 歴	1980年 4月	分子科学研究所 文部技官	受賞歴	日本照明賞 (1997年 日本照明学会)
		1984年 4月	分子科学研究所 助手		日本IBM科学賞 (1997年 IBM科学財団)
		1989年 9月	東京大学 工学部 講師		注目発明賞 (1998年 科学技術庁)
		1991年 11月	東京大学 工学部 助教授		Innovation in Real Material Award (1998年 国際材料学会)
		1997年 7月	東京大学 先端科学技術研究センター 教授		光化学協会賞 (1998年 日本光化学協会)
					内閣総理大臣賞 (2004年)
					日経地球環境技術賞 (2004年 日本経済新聞社)
		2004年 4月	東京大学 先端科学技術研究センター 所長 (～2007年3月)		恩賜発明賞 (2006年 発明協会)
		2004年 4月	東京大学 大学院工学系研究科 教授 (～2016年3月)		山崎貞一賞 (2006年 材料科学技術振興財団)
		2016年 1月	国立研究開発法人 物質・材料研究機構 理事長 (現職)		錯体化学貢献賞 (2010年 錯体化学会)
					日本化学会賞 (2012年 日本化学会)
					電気化学会賞・武井賞 (2014年 電気化学会)
					Heinz Gerischer Award (2017年 The Electrochemical Society)
					紫綬褒章 (2019年)

本日は辻理事長と選考委員長の村上先生から講演のご依頼があり、『いろいろな分野へチャレンジ ～新分野開拓は難しくない～』というタイトルでお話させていただきます。

私はこの7年半、政府の総合科学技術会議の議員をしております。日本の科学技術の状況に対してさまざまな情報が入り、それらに対して政策を打たなければならないという立場にあります。日本の研究が最近縮小しているのではないかとことを、文科省傘下の研究所がまとめたサイエンスマップをもとに科学技術振興機構 (JST) が報告しております。そこでは、研究者や研究論文の参画数を、集中しているコンチネント (大陸) 型、コンチネント型から派生して新しく出ているペニンシュラ (半島) 型、それらとは全然関係なく存在するアイランド (島) 型、そのアイランドを作り出しているスモールアイランド (小島) 型と四つに分類しております。例えばナノ科学系や生命科学系は、非常に大きな分野を築いております。各国の2002年から2016年の変化を見た場合、日本は明らかにスモールアイランド型やアイランド型が少なくなり、コンチネント型が多くなっています。アメリカ、イギリス、ドイツ、中国は新しい分野であるスモールアイランド型やペニンシュラ型がどんどん増えている一方で、日本だけが減っております。日本の論文数の伸びが少ないとよく言われますが、それよりもチャレンジ精神を持って新分野を開拓しようとしないう方が大きな問題だと思います。成果を出せる研究にしかお金を出不ない政策を行っているからいけないと言われますが、政策側にいる人間から

言いますと全く違います。プロポーザルを書く側がそういう領域を選んでいる、あるいは間違った付度をしているということです。私自身はアイランド型とスモールアイランド型の研究を行ってきたと思っております。本日は、まず自分の得意分野を見定め、それを中心に据えながら異分野から人を呼び込み、一緒に研究するという戦略で展開してきた光触媒、光磁性体、微生物の研究についてお話しさせていただこうと思います。

私は電荷移動理論の研究で知られる東京大学の長倉三郎先生の研究室の出身で、分子にレーザー光を当てた際のケイ光の測定において、外部から磁場をかけるとケイ光はどのようなかという外部磁場効果の研究を行い、1980年に修士課程を修了しました。この年に長倉先生が定年退官されて分子科学研究所に所長として異動されることになりました。私はお声をかけていただき、技官として採用されることになりました。配属された坂田・川合研究室では、貴財団の第2回研究助成金贈呈式で講演をされました藤嶋先生が開発された光触媒の研究をしており、酸化チタンと白金の電極で水を分解して水素と酸素を発生させようとしていました。全くうまくいかない状況で、坂田助教授か川合助手のどちらが言ったのか覚えておりませんが、何か有機物を入れようということになり、アルコールを入れて光を当てたところ水素が発生しました。不要な有機物を入れると水素が出る。これは水素を作る方法になるのではないかとということで、マスコミからも注目され、さまざまな新聞や雑誌で取り上げられまし

た。研究室が非常に盛り上がり、世界のエネルギー問題を解決できると思いましたが、いまだに解決しておりません。その理由は簡単です。実は酸化チタンは紫外線しか使えません。平均的な日本の屋外の紫外線強度は1mW/cm<sup>2</sup>であり、一週間で大量の水素が得られましたが、僅か1円分でした。要するに光エネルギーはタダでも希薄なので集めるにはお金がかかり、化石燃料は安価だということです。薄膜太陽電池の研究が伸びていた時期であり、1982年にはサムコさんからアモルファスシリコン成膜用のCVD装置を研究室に納入してもらいました。当時社長だった辻会長のこともつい先日のことのように覚えております。

酸化チタン光触媒には強い酸化力があることが分かりましたが、光の量の分だけであり、光子数の分だけしか使えません。私は理学部の出身ですので応用研究をやめて基礎研究に移ろうとしました。分子研にはピコ秒レーザーと超高真空装置があったので、超高真空装置の中に光触媒を入れて光を当て、反応を見るという研究で博士の学位を取り、助手になれました。論文も書いて学位も取れましたが、30～34歳くらいのときは全然自信がなく、苦しい思いをしました。そのような時期に運よく東大の藤嶋先生の研究室に2年間の期限付き講師として迎えていただくことになりました。私の研究室は1階に造った中2階でしたが、藤嶋先生の教授室は4階にありました。そのエレベーターの隣が非常に汚く臭いトイレでどうにかならぬものかと考え、細菌が発生して分泌しているか



らであり、分解すればよいと思いました。光触媒で細菌を分解できないはずがないと思い、薄膜光触媒の概念に至りました。藤嶋先生に認めてもらうためには酸化チタンで何かしなければいけないと頭の中で追い詰められおり、2年間で成果を出さなければならず、必死の気持ちでした。大腸菌ですから1  $\mu\text{m}$  くらいの大きさです。光を一日照射しても何も変わっていないようですが、一週間も照射すれば完全になくなります。薄膜光触媒は最初はトイレだと思い、TOTOに連絡しましたが、同社がシェアを伸ばそうとしていたタイルに使われることになりました。徐々に汚れが蓄積する塩ビテナ、トンネル照明カバーなどにも応用されてうまくいきました。世の中で認められ、薄膜光触媒の建築資材という分野ができ、神奈川科学技術アカデミーからプロジェクトをやらないかと声をかけていただきました。当然期待されたのは光触媒研究ですが、光触媒と書くわけにはいきませんので、光機能変換と書きました。このプロジェクトの中で、幸運なことに光触媒で水の濡れ性が非常に向上することがわかりました。水の接触角は0度にまでなり、その状態は光を切っても数十時間から数百時間持ち、徐々に戻っていきます。これは新しいサイエンスで、まさにスモールアイランド型研究でした。この現象を使い壁面を光触媒でコーティングし光照射を行うと、汚れがついても自然に落ちるようになりました。これは超親水性になった壁面と汚れの間に水が入ることにより、簡単に洗い流されるということです。雨水が当たると簡単にきれいに洗い流されるということで、光の制限を取り払うことができました。光誘起親水化が完全に新しい分野として成長していきました。光と雨は同時に来ませんが、光が当たると数十時間親水性状態が持続し、屋外に置いておけば常に親水性状態で表面をきれいにしておくことができます。そのため世界のさまざまなところで使われるようになっております。

光触媒の研究も非常に面白いと思い、満足しておりましたが、しかしどんなに頑張っても酸化チタンを使っているうちは藤嶋先生の仕事になります。確かに藤嶋先生にチャンスを与えられ、藤嶋先生と相談しながら研究をしましたのでそれで構わないのですが、自分の名前が付いたプロジェクトであり、全く新しい研究を行おうと思い切りました。ちょうどその頃プロジェクトのメンバーの一人がプルシャンブルー類似体の論文を紹介してくれました。プルシャンブルー類似体は鉄の2価、コバルトの3価のシアノ錯体で、ジャングルジム構造をしております。鉄の一方をコバルトにしたものに光を当

てると電荷移動吸収して、鉄の3価、コバルトの2価になり、しかもそれがそこでスピン転移して1/2、3/2のスピン状態を持つらしいという論文でした。修士課程で研究していた外部磁場効果とも関係がありそうで、当時勉強した電荷移動やその後の光触媒でも分子から固体への電荷移動と展開しました。そこにスピンを絡めた話であり、光を当てると磁性が変化するのではないかと調べてみると、そのようになりました。これは世界で初めての光で磁性をコントロールする材料であり、まさにスモールアイランド型を造ることができました。私は学生や若い研究員と一緒に勉強をしましたが、これも一つのキープポイントです。新しい分野では自分は詳しくありませんので、学生と一緒に同じレベルで勉強します。そのようにした方が圧倒的に若者は伸びます。私を無視して勉強を始めますので自主性が出ます。彼らのおかげで私の仕事として世の中で認めてもらい、41歳で教授にいただきました。自分たちで研究室を作り、光磁性体という分野をスモールアイランド型からアイランド型にするためさまざまな材料に展開していきました。

光触媒については、教授になって少し違う応用を始めようと思い、環境浄化に展開しました。これは農業の水耕栽培廃液浄化や有機塩素汚染土壌の浄化などで、いろいろなアイデアが浮かび、うまく進みました。教授として研究室もでき、少なくとも二つの分野で業績を上げることができました。普通ならその分野をずっと研究していたと思いますが、予想外のことが起きました。先端科学技術研究センターで教授になりましたが、40歳台で先端研の所長に選ばれてしまいました。断るわけにいかずに受けましたが、マネージメント業務が忙しく研究ができなくなりました。かつ、これは大変嬉しいことですが、私の研究室で片腕として活躍してくれた大越助教授が理学系化学教授に栄転しました。自分の片腕を余裕ができるまで行かせないということがよくありますが、私は逆にいいチャンスだと思って大越助教授を送り出しました。これは大正解だったと思いますが、研究室は非常に困りました。半ば自棄になり、磁性研究を装置も学生も全部大越助教授の持参金として渡し、自分の磁性研究グループは空になりました。

どうせできないなら新しい研究を始めようと開き直りました。ちょうど50歳になるくらいでしたので、10年間新しい研究に挑戦してみようと思いました。たまたま有機高分子太陽電池が花開こうとしており、化学の人間は誰もしていないと聞き、決めました。私は高分子を知らな

いので、この分野の助手を招きました。また、私が得意とする電子移動、錯体などを組み合わせた人工光合成の研究も新たに開始しました。これらはアイランド型の分野に新たに参画したと言えるでしょう。しかしここでさらに新しい分野をもう一回造ってみたいと思いました。自然界から学ぶエネルギーシステムで、スモールアイランド型の研究です。光合成の変換効率は通常0.2%で最大でもせいぜい数%です。太陽電池は当時すでに市場に15%のものがあり、実験室レベルでは41%のものがあり、人工のものが効率の点ではすでに自然界を超えています。しかし何かが足りないような気がしていました。自然のものが持っていて、人工のものが持っていないものは、自己メンテナンス能力、自己増殖能力です。素晴らしい太陽電池ができてしまえばどうにもなりません。人工生命体を作ることできませんので、生命体を利用して光合成をするものから電気を取り出そうと考えたところ、当時研究室の助手だった中村君がネイチャーに出ていた微生物燃料電池の論文を見つけてくれました。これをヒントに、生きた太陽電池を作るということでJSTの戦略的創造研究推進事業・総括実施型研究(ERATO)プロジェクトに応募したところなんと通りました。深海にいるある種の微生物は、酸素のないところで、酸化鉄の上に張り付いて、有機物を食べて酸素に渡す電子の代わりに酸化鉄に電子を渡すことによって呼吸を還元しています。人間もそうですけれども有機物を食べてどんどん分解していったって、電子エネルギーを受けて生きています。普通は最後に酸素を細胞の中に取り込み、酸素に電子を渡すことによって完結しますが、この微生物は酸素の代わりにこの固体の電極に電子を渡すことによって完結します。この電流を取り出すのが微生物燃料電池です。

しかし電極に直接ついている微生物しか電子を渡せないで、ほとんどの微生物がこの電流発生に寄与しません。自然界で微生物は酸化鉄の近傍に存在しているのだからと、酸化鉄のナノコロイドを一緒に入れてみました。その結果、電流が上がって始めて200倍くらいの電流が流れました。まさにこれは生き物と固体の間の長距離電子移動という新しい分野です。釜石の海洋バイオテクノロジー研究所が閉鎖することを聞き、外部の微生物の専門家の知識を入れるため研究室ごと来ていただきましたし

た。彼らはそのような微生物は深海だけでなく田んぼの中にもいると言い、田んぼの泥を入れました。彼らの知識と我々の得ていた知識を組み合わせでNEDOプロジェクトに提案しました。微生物を使った燃料電池は盛り上がり、我々のグループも含めて実用化の一手手前まで来ています。さらに発想を変えて、田んぼの中に電極を刺し、田んぼをそのまま燃料電池にしようと考えました。そうすると、光が当たっている時だけ発電し、燃料電池のはずが太陽電池になってしまいました。電極は水の中に入っているから光は関係ないはずですが調べてみると、稲は太陽光の光合成ででんぷんを作りますが、作り切れないものは根から放出し、その根の周りにはいる微生物がそれを食べて電子を流して電流を作るという植物と微生物のハイブリッドの太陽電池ができていることがわかりました。これはERATOの一つの大きな成果だと認めてもらっています。

まとめますと、コーティング光触媒はアイランド型からコンチネント型になりつつあると思っています。5年くらい前に抗ウイルス効果がある光触媒のコーティング剤を発表しましたが、現在コロナウイルス対策で注目され、さまざまなところで使われております。光磁性体はスモールアイランド型から出発しましたが、今はけっこう大きなアイランド型に成長しています。高分子太陽電池もスモールアイランド型からコンチネント型になっています。微生物体外電子移動は最初スモールアイランド型でしたがアイランド型になり、今はコンチネント型になりかけています。私自身は電荷移動、電子移動を中心に据えて、さまざまな分野の人を呼び、彼らにどんどん展開してもらおうということを行いました。意図的に外の知識を入れて自分の知識と組み合わせ、展開しました。そして展開したものを一緒に研究した彼らに持たせ、独立して発展させてもらっています。新しい分野に挑戦することは、一人では困難でも、異分野研究者との協同作業で十分可能、容易だと思っています。基礎研究を専門としている研究者にとっても応用研究、社会的課題解決研究も非常に面白いです。かつ、それを行うことによってまた新しい学問が出てくるということも経験いたしました。本日は、このような私の経験をお話しさせていただきました。皆様のご研究に少しでも参考になれば幸いです。ご清聴どうもありがとうございました。

# マイクロバンプへのAqua Plasma®の応用

【サムコ㈱ 技術開発部】

## はじめに

情報化社会の進展に伴い、半導体パッケージは高性能化、高機能化、そして小型化が進んでいる。金やはんだバンプを用いたフリップチップで半導体チップは高密度に接続できるが、金価格の上昇、電気特性要求やI/O数の増加へ対応するためCuポストを用いたマイクロバンプ<sup>[1]</sup>が広く用いられている。図1に示すようにスパッタリング、フォトリソグラフィと電解めっきの工程にてマイクロバンプは形成される。工程内のプラズマ処理はめっき液の濡れ性や密着性を高める目的で用いられる。酸素プラズマが主に利用されているが、微細なパターンにはめっき液が入り込まない、シードCuが過度に酸化して性能低下を招く、という課題がある。酸化したCu層は希硫酸で除去できる場合がほとんどだが、応力緩和のため低密度に成膜された場合等は深くまで酸化し除去しきれない場合もある。

当社が開発している減圧水蒸気プラズマ<sup>[2]</sup> (Aqua Plasma®) は親水化効果とCuの酸化防止や酸化Cuの還元効果に優れること<sup>[3]</sup>がわかっている。今回、実際にマイクロバンプを作製し評価した結果を紹介する。

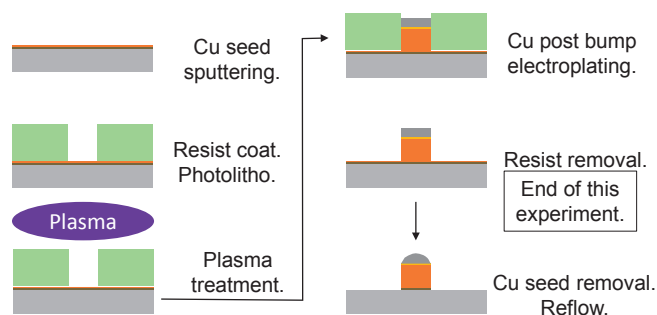


図1 Cuポストを用いたマイクロバンプの作製工程

## 実験

サンプルはTi 30nmとシード用Cu 200nmをスパッタ成膜したφ8インチSiウエハを分割して用いた。サンプル上にマイクロバンプ作製に幅広く使われる厚膜フォトレジスト(東京応化工業, PMER® P-BZ4000)を塗布したものをAqua Plasma® (AQ-2000)で改質し、純水の接触角を測定した。

更に開口30μm、深さ60μmのビアホールを露光現像したサンプルをAQ-2000で5分間処理し、次にマイクロバンプをCu、Ni、SnAgを各厚み35、2、15 μm狙いで電解めっきにより形成し、その後レジストを剥離液(東京応化工業, ST-120)で除去した。このようにして作製したレジストとマイクロバンプをSEM (Scanning Electron Microscope)で観察した。

## 結果

接触角測定結果を図2に示す。フォトレジストは初期値94°と疎水性であったが1秒処理で8°に超親水化し、更に5から300秒の処理では接触角が1°になった。シードCuは初期値が66°であったが、1から300秒処理で8°に超親水化した。

SEM観察結果を図3に示す。図3 aはめっき前にプラズマ処理し

たレジスト、bはめっき後にレジスト剥離まで行った後のマイクロバンプである。5分処理後でもシードCuの酸化変色や形状変化などの異常はみられなかった。シードCuとの界面での変形や表面荒れなどの異常はなく、めっき前のレジストと対をなす形にバンプが形成された。

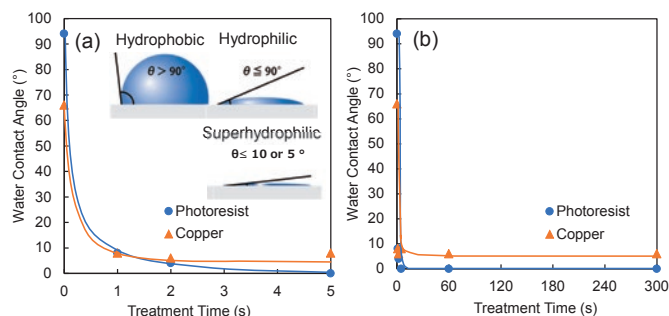


図1 5秒まで(a)と300秒まで(b)の水接触角測定結果

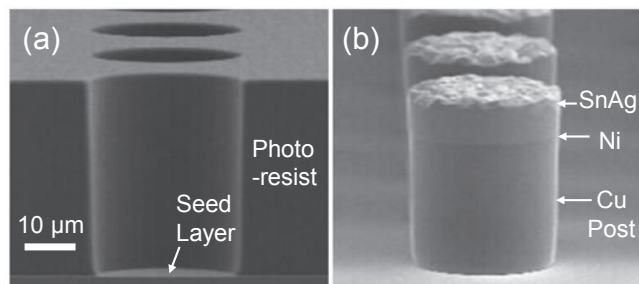


図3 めっき前のフォトレジスト(a)と形成されたマイクロバンプ(b)の鳥瞰SEM像

## まとめ

- (1) Aqua Plasma®によりフォトレジストとCu層が超親水化することを確認した。
- (2) Cuポストを用いたマイクロバンプを作製した。

これらの結果はAqua Plasma®の微細パターンへのめっき液充填やCuの酸化回避に役立つことを示している。

一方、デスカムと呼ばれるレジストの裾が広がった場合に裾を取り除く効果は今回確認されなかった。また一部のレジストは剥離されず残留した。実際の工程へ展開を図るとともに条件の最適化等による改善も行いたい。

## 謝辞

材料提供と評価にご協力いただいた東京応化工業㈱に深い感謝の意を申し上げる。

## 参考文献

- [1] K. Toriyama, K. Okamoto, S. Kohara, and Y. Orii, "Development Status of Micro-Bump Interconnection Technologies," J. Japan Inst. Electron. Packag., vol. 14, no. 5, pp. 372-376, 2011.
- [2] SAMCO NOW 94, 96, 100, 102
- [3] H. Terai, T. Hashimoto, H. Nakano, and O. Tsuji, "Reduction and Surface Treatment for Oxidized Copper Electrodes by Water Vapor Plasma," IEEE CPMT Symposium Japan, pp. 11-14, 2019.