

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6216522号  
(P6216522)

(45) 発行日 平成29年10月18日(2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(51) Int.Cl. F I  
**C 2 5 D 7/12 (2006.01)** C 2 5 D 7/12  
**C 2 5 D 3/58 (2006.01)** C 2 5 D 3/58

請求項の数 11 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-51594 (P2013-51594)</p> <p>(22) 出願日 平成25年3月14日 (2013.3.14)</p> <p>(65) 公開番号 特開2014-177670 (P2014-177670A)</p> <p>(43) 公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)</p> <p>審査請求日 平成27年12月18日 (2015.12.18)</p> <p>特許法第30条第2項適用 赤澤美雪, 齋藤美紀子他 “高アスペクト比ビアにおけるCuめっきの初期成長に関する微量Sn添加の影響評価” 一般社団法人エレクトロニクス実装学会第27回春季講演大会予稿集, 発表日平成25年3月1日</p> <p>(出願人による申告) 平成23年独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構グリーンセンサ・ネットワーク技術開発プロジェクト委託研究、産業技術力強化法19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号</p> <p>(73) 特許権者 899000068 学校法人早稲田大学 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地</p> <p>(74) 代理人 110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ</p> <p>(72) 発明者 鈴木 美雪 東京都新宿区市谷加賀町一丁目一番一号 大日本印刷株式会社内</p> <p>(72) 発明者 齋藤 美紀子 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インターポーザー基板の製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の面と第2の面とを有し、前記第2の面に有底孔が形成された基板を準備し、前記基板の前記第2の面、前記有底孔の内壁及び底壁に絶縁層を形成し、前記基板の前記第2の面の側にシード層を形成し、前記シード層が形成された前記基板をめっき液に接触させた状態で前記シード層に給電する電解めっき法を行うことにより、前記有底孔内に金属材料を充填し、前記基板の前記第1の面側から、前記有底孔内に充填された金属材料が露出するまで、研磨処理を行うことを含み、前記めっき液は、析出すべき金属のイオンと、スズのイオンと、を含むこと特徴とする、インターポーザー基板の製造方法。

10

【請求項2】

前記金属のイオンは、銅イオンであることを特徴とする請求項1に記載の、インターポーザー基板の製造方法。

【請求項3】

前記スズのイオンは、塩化スズを溶解して得られることを特徴とする請求項1又は2に記載の、インターポーザー基板の製造方法。

【請求項4】

前記めっき液は、カルボン酸をさらに含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の、インターポーザー基板の製造方法。

20

## 【請求項 5】

前記めっき液の液温は、30 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の、インターポザー基板の製造方法。

## 【請求項 6】

前記シード層及び前記金属材料の不要部を除去する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の、インターポザー基板の製造方法。

## 【請求項 7】

前記基板は、半導体材料である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の、インターポザー基板の製造方法。

## 【請求項 8】

前記絶縁層を、熱酸化処理により形成する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の、インターポザー基板の製造方法。

10

## 【請求項 9】

前記絶縁層は、熱酸化処理により形成する酸化シリコン膜と、P E - C V D 法により形成する窒化シリコン膜と、を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の、インターポザー基板の製造方法。

## 【請求項 10】

前記基板は、ガラス材料である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の、インターポザー基板の製造方法。

## 【請求項 11】

前記絶縁層として、酸化シリコン、窒化シリコン、及び酸窒化シリコンから選ばれた単層又は積層を含む、請求項 1 ~ 7、10 のいずれか 1 項に記載の、インターポザー基板の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インターポザー基板の製造方法に関する。本発明は、特に、半導体チップを貫通して電極を裏面に引き出す 3 次元実装デバイス、S i インターポザー又は M E M S デバイスの引き出し電極等に用いられるインターポザー基板の製造方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子機器の高密度、小型化が進み、L S I チップが半導体パッケージと同程度まで縮小化しており、L S I チップを 2 次元配置することのみによる高密度化は限界に達しつつある。そこで実装密度を上げるために L S I チップを分け、それらを 3 次元に積層する必要がある。また、L S I チップを積層した半導体パッケージ全体を高速動作させるために積層回路同士を近づけ、積層回路間の配線距離を短くする必要がある。

## 【0003】

そこで、上記の要求に応えるべく、L S I チップ間のインターポザーとして基板の表裏を導通する導通部を備えた貫通電極基板を製造する技術が、特許文献 1 に開示されている。特許文献 1 の実施例によれば、貫通電極基板は、硫酸銅を含有するめっき液を用いる電解めっき法によって、基板に設けられた貫通孔内部に銅をポイドなく充填することで形成される。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2006 - 147971 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0005】

一般に、基板の厚みが大きくなると、貫通孔内に導電材を充填するのに要する電解めっきの時間が長くなるという問題がある。また、このような問題は、孔が貫通しておらず、有底状態の孔（以下、有底孔と呼ぶことがある）にも起こり得る。また、時間の短縮のために電解めっき液に添加剤を加える場合もある。しかし、添加剤は一般的に高価であり、コストの増大をもたらす。

## 【0006】

そこで、本発明は上記の課題を鑑みてなされたものであり、基板に形成された孔内への金属材料の析出性を向上させる技術を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の一実施形態として、第1の面と第2の面とを有し、前記第1の面と前記第2の面とを貫通する貫通孔又は前記第2の面に有底孔が形成された基板を準備し、前記基板にシード層を配置し、前記シード層が形成された前記基板をめっき液に接触させた状態で前記シード層に給電する電解めっき法を行うことにより、前記貫通孔又は前記有底孔内に金属材料を充填することを含み、前記めっき液は、析出すべき金属のイオンとスズのイオンを含むこと特徴とする、インターポザー基板の製造方法を提供する。

## 【0008】

このインターポザー基板の製造方法によれば、基板に形成された孔内への金属材料の析出性を向上させることができる。その結果、孔内への金属材料の充填を高速に行うことができる。

## 【0009】

前記金属のイオンは、銅イオンであってもよい。

## 【0010】

これにより、配線等の作製コストを低減することができる。

## 【0011】

前記スズのイオンは、塩化スズを溶解して得られるものであってもよい。

## 【0012】

これにより、安定した電解メッキ法を行うことができる。

## 【0013】

前記めっき液は、カルボン酸をさらに含んでもよい。

## 【0014】

これにより、安定した電解メッキ法を行うことができる。

## 【0015】

前記めっき液の液温は、30 以上であってもよい。

## 【0016】

これにより、電解メッキ法を使用する時間を短縮することができる。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、基板に形成された孔内への金属材料の析出性を向上させる技術を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】本発明の一実施形態に係るインターポザー基板の構成を説明する図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るインターポザー基板の製造方法を説明する工程断面図である。

【図3】本発明の一実施形態に係るインターポザー基板の製造方法を説明する工程断面図である。

【図4】実施例及び比較例に係るめっき液の電気化学特性を示す図である。

【図5】実施例に係るめっき液における電気化学特性の温度依存性を示す図である。

10

20

30

40

50

【図6】実施例及び比較例に係るインターポザー基板の断面拡大写真である。

【図7】実施例及び比較例に係るインターポザー基板に関するに係る導通部の金属材料の結晶粒マップと結晶平均粒径の値を示す図である。

【図8】実施例に係る導通部のTOF-SIMSによる組成解析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、図面を参照して本発明を説明する。但し、本発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略することがある。また、説明の便宜上、実際に比べて縮尺などを変更して説明を実施していることに注意されたい。

10

【0020】

<インターポザー基板の構成>

図1は本発明の一実施形態に係るインターポザー基板の構成を説明する図である。図1は、インターポザー基板の断面を示している。インターポザー基板100は、基板102の表面と裏面とを貫通する貫通孔104が形成されている。貫通孔104は、導通部106を備える。導通部106には、金属材料が充填されている。また、必要に応じて、基板102の表裏及び貫通孔104の表面に形成された絶縁層108を備えていてもよい。

【0021】

基板102の材料は、特に制限はない。基板102の材料としては、半導体材料、ガラス材料、樹脂材料などを含み、あるいはこれらの材料の任意の組み合わせからなる複合材料を例示することができる。典型的には、基板102の材料としてシリコンが用いられる。基板102の厚みは特に制限はない。したがって、基板102の厚みは、材料強度、取り扱い適性等を考慮して設定することができる。基板102の厚みは、例えば100 $\mu$ m以上1mm以下の範囲で適宜選択することができる。

20

【0022】

基板102には、1または複数個の貫通孔104が配置されている。基板102に複数の貫通孔104が配置される場合、その配置は任意とすることができる。したがって、複数の貫通孔104の配置は、製品使用に応じて適宜選択できる。貫通孔の孔径（直径）は、特に制限はない。貫通孔の孔径は、例えば1 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下の範囲で適宜選択できる。インターポザー基板として好適な例として、貫通孔104のアスペクト比が3以上100以下、さらに好ましくは5以上50以下のものとすることができる。なお、アスペクト比とは、貫通孔の104の深さ（基板102の高さ（必要に応じて、基板102の表面及び裏面の絶縁層108の厚みを加算してもよい））を貫通孔104の孔径（必要に応じて、貫通孔104の内壁の絶縁層108の厚みを減算してもよい）で除算した値をさす。

30

【0023】

導通部106は、金属材料を含む。金属材料は、典型的には例えば銅（Cu）を含む。銅を用いることで、高い導通性を確保しつつインターポザー基板の製造コストを低減できる。導通部106には、金属材料がボイドなく充填されていることが好ましい。ただし、インターポザー基板の使用に支障がない程度の微小のボイドなどが存在していても構わない。

40

【0024】

絶縁層108の材料は、所望の絶縁性を発現できれば特に制限はない。絶縁層108の材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、あるいはこれらの材料の任意の組み合わせからなる複合材料を挙げることができる。図1では、絶縁層108を便宜上、1層として図示している。これに限定されることなく、2層以上の多層構造を、絶縁層108の構造として用いてもよい。絶縁層108の厚みは、特に制限はない。絶縁層108の厚みは、例えば0.1 $\mu$ m以上5.0 $\mu$ m未満の範囲で適宜選択するこ

50

とができる。

#### 【0025】

<インターポージャー基板の製造方法>

以下において、インターポージャー基板の製造方法について説明する。

(第1の実施形態)

第1の実施形態として、貫通孔に金属材料を充填して製造されるインターポージャー基板の製造方法について説明する。

(1) 基板102の準備及び貫通孔104の穿設(図2(A))

基板102を準備する。基板102は、例えばシリコン基板である。基板102の厚みは、例えば、300 $\mu$ m以上800 $\mu$ m以下である。まず、基板102にフォトレジスト、酸化シリコン、窒化シリコン、金属などから選択されるマスク(図示せず)を形成し、次に、そのマスクを介して基板102を厚み方向に貫通するまでエッチングする。これにより、基板102の第1の面102aと第2の面102bとを貫通する貫通孔104が形成される。エッチング方法としては、例えば、RIE(Reactive Ion Etching)法、DRIE(Deep Reactive Ion Etching)法などを用いることができる。なお、貫通孔104をエッチングのみで形成してもよいし、基板102に有底孔を形成した後、研磨して開口させることによって貫通孔104を形成してもよい。

10

#### 【0026】

なお、基板102の第1の面102aを基板102の裏面とした場合、基板102の第2の面102bは基板102の表面となる。また、基板102の第1の面102aを基板102の表とした場合、基板102の第2の面102bは基板102の裏面となる。したがって、基板102の第1の面102a及び第2の面102bと基板102の表面及び裏面との対応関係としては任意のものを使用することができる。

20

#### 【0027】

(2) 絶縁層108の形成(図2(B))

基板102の第1の面102a、第2の面102b及び貫通孔104の内壁に絶縁層108を形成する。絶縁層108は、例えば、基板102の側から酸化シリコン膜、窒化シリコン膜を含む多層構造を有する。基板102を熱酸化法により酸化シリコン膜を形成した後、PECVD(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition)法により窒化シリコン膜を形成する。絶縁層の厚みは、所期の絶縁性が得られれば特に制限はない。したがって、絶縁層の厚みは、例えば、0.1 $\mu$ m以上5.0 $\mu$ m未満の範囲で適宜選択できる。

30

#### 【0028】

(3) シード層の形成(図2(C))

基板102の第1の面102aの側にシード層110を形成する。シード層110は貫通孔104内に析出すべき金属の膜を含む。シード層110を、基板102の第1の面102aの側にCrやTiなどの膜を密着のために設けて多層構造として、構成してもよい。シード層110は、スパッタ法、物理蒸着法などの成膜法により形成することができる。シード層110は、電解メッキによって導通部106を形成するための給電部となる。なお、シード層110は、基板102の第1の面102aの側に貫通孔104に対応して開口を有するものに限らない。例えば、金属箔付きの支持基板を基板102に接合し、この金属箔をシード層として用いることも可能である。

40

#### 【0029】

(4) 導通部106の形成(図2(D))

シード層110が形成された基板102をめっき液が供給されためっき槽に配置する。これにより、基板102をめっき液に接触させた状態とすることができる。シード層110を正極側に接続する。基板102をめっき液に接触させた状態でシード層110に給電する電解めっき法を行うことにより、第1の面102aの側から金属の析出を開始し第2の面102bの側へ向かって金属を析出させて貫通孔104内に金属材料を充填する。電解めっき法において供給される電流は、直流、パルス、パルスリパースのいずれであってもよい。

50

## 【0030】

めっき液は、析出すべき金属のイオンと、スズ(Sn)のイオンと、を含む。析出すべき金属のイオンは、析出すべき金属の塩を溶解させめっき液とすることにより得られる。また、スズ(Sn)のイオンは、スズ(Sn)の水溶性塩を溶解させめっき液とすることにより得ることができる。なお、本発明の一実施形態においては、電解めっき法によりスズ(Sn)は析出ししないのが好ましい。スズ(Sn)が析出しないようにするためには、例えば、電解めっき法に用いるめっき液中において、スズ(Sn)のイオンの活量は、析出すべき金属のイオンの活量の30%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは2%以下とするのがよい。このようにスズ(Sn)のイオンの活量を析出すべき金属のイオンの活量よりも小さくすることにより、スズ(Sn)の析出を抑制することができる。

10

## 【0031】

より詳細すると、めっき液中での平衡電位を考慮し、電解めっきにより析出すべき金属の析出電位とスズ(Sn)と析出電位とを異ならせるのが好ましい。すなわち、めっき液中での金属と金属イオンとが平衡状態にある場合のNernstの式( $E = E^0 + RT/nF \ln[M^{n+}]$ )ただし、 $E^0$ は標準電極電位、 $F$ はFaraday定数、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $[M^{n+}]$ は金属イオンの活量)により金属イオンの平衡電位が定まる。そこで、電解めっきにより析出すべき金属のイオンとスズ(Sn)のイオンとの活量を考慮して、めっき液に含有させる各成分の量を調整する。すなわち、電解めっきにより析出すべき金属の析出電位とスズ(Sn)と析出電位とを異ならせるようにする。これにより、スズ(Sn)の析出が実質的に発生しない条件下で電解めっきにより析出すべき金属の析出を行うことができる。

20

## 【0032】

従来、電解めっきにおいて金属の析出を促進させる促進剤として、有機添加物が用いられていた。しかし、有機添加物は、分解するおそれがあり、安定的に使用することは難しかった。特に、めっき液の温度を高くすると有機添加物が分解するおそれが高くなる。

## 【0033】

本発明の一実施形態におけるインターポージャー基板の製造方法において、スズの水溶性塩を用いる理由の一つは析出促進のためである。スズの水溶性塩は、めっき液中で電離し、これにより、析出すべき金属が析出することを促進する。これにより、有機添加剤をめっき液に添加する必要がなくなる。また、有機添加剤の分解のおそれが高くなるので、めっき液の温度を従来よりも高くして電解めっき法を実施することができる。例えば、めっき液の温度を30以上、好ましくは50以上とすることができる。

30

## 【0034】

交換電流密度の大きい(具体的には、 $10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ 以上 $10 \text{ mA/cm}^2$ 以下)金属は析出しやすいことが知られており、また、交換電流密度の大きい金属としてスズ、鉛(Pb)、インジウム(In)、銀(Ag)等を挙げることができる。したがって、スズにより電解めっき初期段階において金属の核成長が促進されるため、金属が析出しやすくなるものと考えられる。スズの水溶性塩としては、例えば、塩化スズ、硫酸スズ等を用いることができる。

## 【0035】

貫通孔104内に充填されるべき金属、すなわち、電解めっきにより析出すべき金属は、例えば、銅(Cu)、金(Au)、銀(Ag)等を挙げることができる。析出すべき金属としては、典型的には銅が採用される。銅を用いることで、高い導通性を確保しつつインターポージャー基板の製造コストを低減できる。本発明の一実施形態におけるインターポージャー基板の製造方法において、銅を析出させる場合には、例えば、硫酸銅、硫酸、塩化スズを用いて製造される、銅イオン及びスズイオンを含むめっき液を用いることができる。めっき液に含有させる各成分の量は、硫酸銅については例えば $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 以上 $\sim 1.2 \text{ mol/dm}^3$ 以下、硫酸については例えば $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 以上 $\sim 1.0 \text{ mol/dm}^3$ 、塩化スズについては、例えば $0.01 \text{ mol/dm}^3$ 以上 $\sim 0.2 \text{ mol/dm}^3$ の範囲で適宜調整すればよい。

40

## 【0036】

50

なお、めっき液には、カルボン酸が配合されていてもよい。カルボン酸としては、例えば、クエン酸等を用いることができる。また、カルボン酸以外にも、ホウ酸なども使用することができる。カルボン酸、特にクエン酸、を配合することで、金属の析出を安定化させることができる。この理由の一つとして、カルボン酸などがpHの緩衝剤として機能するためと考えられる。なお、配合することができるクエン酸以外のカルボン酸として、グリシン、コハク酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸などを挙げるができる。

【0037】

(5) 不要な部分の除去(図2E)

基板102の第1の面102aに存在するシード層110及び導通部106の不要部をエッチングあるいはCMP(Chemical Mechanical Polishing)により除去する。

10

【0038】

以上のプロセスによって、本発明の一実施形態に係るインターポザー基板100を製造することができる。

【0039】

(第2の実施形態)

本発明に係る一実施形態のインターポザー基板の製造方法の別の例について説明する。すなわち、第2の実施形態として、有底孔に金属材料を充填して製造されるインターポザー基板の製造方法について説明する。

第1の実施形態等の説明と同様の構成や処理については、説明を省略する場合がある。

【0040】

20

(1) 基板110の準備及び有底孔の形成(図3(A))

基板110を準備する。基板110は、例えばシリコン基板を準備する。まず、基板110にフォトレジスト、酸化シリコン、窒化シリコン、金属などから選択されるマスク(図示せず)を形成し、次に、そのマスクを介して基板102を厚み方向に貫通しない程度にエッチングする。これにより、基板110の第1の面112aには開口せず、一方、第2の面112bに開口する有底孔112が形成される。第1の実施形態と同様に、基板110の第1の面112a及び第2の面112bと基板112の表面及び裏面との対応関係としては任意のものを使用することができる。

【0041】

(2) 絶縁層118の形成(図3(B))

30

基板110の第2の面112b、有底孔112の内壁及び底壁に絶縁層118を形成する。絶縁層118は、例えば、基板110の側から酸化シリコン膜、窒化シリコン膜を含む多層構造を有する。基板112を熱酸化法により酸化シリコン膜を形成した後、PECVD(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition)法により窒化シリコン膜を形成する。絶縁層の厚みは、所期の絶縁性が得られれば特に制限はない。したがって、絶縁層の厚みは、例えば、0.1 $\mu$ m以上5.0 $\mu$ m未満の範囲で適宜選択できる。

【0042】

(3) シード層114の形成(図3(C))

絶縁層118が形成されている基板110の第2の面112bの側にシード層114を形成する。シード層114は貫通孔112内に析出すべき金属の膜を含む。シード層114を、基板110の第1の面102bの側にCrやTiなどの膜を密着のために設けて多層構造として、構成してもよい。シード層114は、スパッタ法、物理蒸着法などの成膜法により形成することができる。シード層114は、電解メッキによって導通部116を形成するための給電部となる。

40

【0043】

(4) 導通部116の形成(図3(D))

シード層114が形成された基板110をめっき液が供給されためっき槽に配置する。これにより、基板110をめっき液に接触させた状態とすることができる。シード層120を正極側に接続する。基板110をめっき液に接触させた状態でシード層114に給電する電解めっき法を行うことにより、有底孔112内に金属材料を充填する。

50

## 【 0 0 4 4 】

( 5 ) 不要な部分の除去 ( 図 3 ( E ) )

シード層 1 1 4 及び導通部 1 1 6 の不要部を除去する。また、基板 1 1 0 面を第 1 の面 1 0 2 a 側を研磨し、導通部 1 1 6 の表面が露出するまで研磨する。これにより、導通部 1 1 6 が図 3 ( E ) に示すように形成される。以上のプロセスによって、本発明の一実施形態に係るインターポーザー基板 1 2 0 を製造することができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 4 5 】

以下、実施例を用いてより詳細に説明する。

## 【 0 0 4 6 】

## 1 . 電気化学評価

まず、表 1 に示す組成の銅めっき液 A ~ D を準備した。

## 【 0 0 4 7 】

## 【 表 1 】

	銅めっき液A	銅めっき液B	銅めっき液C	銅めっき液D
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0.5 mol/dm <sup>3</sup>	0.5 mol/dm <sup>3</sup>	0.2 mol/dm <sup>3</sup>	1.0 mol/dm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.56 mol/dm <sup>3</sup>	0.56 mol/dm <sup>3</sup>	0.56 mol/dm <sup>3</sup>	1.0 mol/dm <sup>3</sup>
Cl <sup>-</sup>	50 mg/dm <sup>3</sup>	50 mg/dm <sup>3</sup>	50 mg/dm <sup>3</sup>	50 mg/dm <sup>3</sup>
SnCl <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0.01 mol/dm <sup>3</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup>	n/a	n/a
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	n/a	0.01 mol/dm <sup>3</sup>	n/a	n/a
JGB	n/a	n/a	4 mg/dm <sup>3</sup>	n/a
促進剤	n/a	n/a	n/a	5.0 ml/dm <sup>3</sup>
抑制剤	n/a	n/a	n/a	20 ml/dm <sup>3</sup>

## 【 0 0 4 8 】

表 1 において、「 J G B 」は、ヤーナスグリーン B であり、「促進剤」及び「抑制剤」それぞれはめっき用の市販の促進剤及び抑制剤である。n / a は、その行の物質ないし添加剤がめっき液に含まれていないことを示す。銅めっき A 液及び銅めっき B 液それぞれが本発明の一実施形態に係る銅めっき液である。銅めっき液 A は、硫酸銅、硫酸、塩素、塩化スズより調製される。銅めっき液 B は、銅めっき液 A にさらにクエン酸を加えて調整される。銅めっき液 C 及び銅めっき液 D は比較用のめっき液である。銅めっき液 C は、硫酸銅、硫酸、塩素に有機添加剤である J G B を加えて調整され、銅めっき液 D は硫酸銅、硫酸、塩素に促進剤及び抑制剤を加えて調整される。

## 【 0 0 4 9 】

銅めっき液 A ~ D を用いて電気化学特性の評価を行った。電気化学特性は、ポテンショスタット ( 北斗電工社製 H Z - 5 0 0 0 ) を用いて電流 / 電位曲線を測定して評価した。作用極には 5 mm の白金ディスク電極を、対極には 1 0 0 mm の T i - P t メッシュ電極を、参照電極にはカロメロ電極を用いた。電気化学測定は、L S V ( Linear Sweep Voltammetry ) 法で行った。

## 【 0 0 5 0 】

図 4 は、実施例及び比較例に係るめっき液の電気化学特性を示す図である。図 4 に示すように、塩化スズを配合した銅めっき液 A 浴と、塩化スズを配合していない銅めっき液 C 浴及び D 浴の電気化学計測の結果、9 mA / cm<sup>2</sup> 以上 1 0 0 mA / cm<sup>2</sup> 以下の電流密度領域において、銅めっき液 A 浴の電流値が他に比べて大きいものとなり、銅めっき液 A の銅の析出性が良好であることが確認できた。

## 【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50



次に、銅めっき液 A にクエン酸を加えて、液の安定性を高めた銅めっき液 B 浴と、銅めっき液 C 浴及び D 浴を用いて液温 25、35、50 での電気化学計測の評価を行った。図 5 は、めっき液における電気化学特性の温度依存性を示す図である。浴温度の上昇とともに電流値が大きく銅の析出性が向上することが確認できた。

【0052】

以上から、銅めっき液にスズの水溶性塩として塩化スズを配合することにより、銅の析出性が向上することが確認された。さらに、めっき液の液温を上げることにより、銅の析出性が向上することが確認された。銅の析出性が向上することにより、貫通孔内への導電材料の高速充填が可能となると考えられる。

【0053】

## 2. 充填めっき評価

厚みが 725  $\mu\text{m}$  のシリコンの基板を準備し、この基板にスピンコート法によりフォトレジストを塗布し、フォトマスクを介して露光を行い 50  $\mu\text{m}$  の開口を複数有するマスクを形成した。このマスクをエッチングとして、DRIE により有底孔を形成した。その後、エッチング開始面とは反対側の面から研磨して、厚みが 400  $\mu\text{m}$  の基板の第 1 の面と第 2 の面とを貫通する貫通孔を形成した。

【0054】

この基板に熱酸化法により、シリコン酸化膜を形成した。さらに、PE-CVD 法により、シリコン酸化膜上にシリコン窒化膜を形成し、シリコン窒化膜、シリコン酸化膜の積層構造を有する絶縁層を形成した。

【0055】

基板の片側に物理蒸着法により銅のシード層を形成した。シード層を形成した基板を以下の表 1 に示す銅めっき液が供給された銅めっき槽に浸漬して銅めっき液に接触させ、シード層を陽極に接続して貫通孔内に銅をボトムアップ式に充填した。このときの電解めっきの処理を、直流の電流密度を 0.85  $\text{A}/\text{cm}^2$  として、約 18 時間行った。なお、実施例 1 として、銅めっき液 A を用いて貫通孔内に銅を充填したインターポージャー基板を製造し、比較例 1 として、銅めっき液 D を用いて貫通孔内に銅を充填したインターポージャー基板を製造した。

【0056】

実施例 1 及び比較例 1 のインターポージャー基板を FIB (Focus Ion Beam) により切断し、その断面を走査型電子顕微鏡により観察した。図 6 は、実施例 (図 6 (A)) 及び比較例 (図 6 (B)) に係るインターポージャー基板の断面拡大写真である。実施例 1、比較例 1 とともに貫通孔内にポイドなく銅が充填されていることが確認された。したがって、実施例 1 では、塩化スズにより銅の析出性が向上することにより、それがポイドの発生につながることはないことが示された。

【0057】

## 3. 結晶性評価

貫通孔内に充填された金属材料の結晶性を評価した。実施例 1 及び比較例 1 を金属材料の結晶粒径の測定は、EBSD (Electron backscatter diffraction Pattern) 法によって行った。測定に使用した分析装置は、SEM 日本電子製 JSM-7000FEBSDTSL 社製 (OIM ソフトウェア Ver. 4.6) であり、観察条件として加速電圧 25 kV、試料傾斜角 70°、測定ステップ 0.3  $\mu\text{m}$  とした。

【0058】

図 7 は、実施例及び比較例に係るインターポージャー基板に関するに係る導通部の金属材料の結晶粒マップと結晶平均粒径の値を示す図であり、図 7 (A) は、結晶粒マップである。図 7 (A) の左側に示す結晶粒マップが実施例に係るものであり、右側が比較例に係るものである。図 7 (B) は図 7 (A) における深さ位置ごとの平均結晶粒径を示す。なお、図 7 (A) の結晶マップの上端側が第 1 の面 102 a 側であり、下端側が第 2 の面 102 b 側である。また、図 7 (B) の測定位置 [1] ~ [5] における結晶粒径は、それぞれ第 1 の面 102 a の側から、インターポージャー基板の厚みを 5 等分した区間のそれぞれ位

10

20

30

40

50

置で測定したものである。

【0059】

図7(A)及び図7(B)を参照すると、実施例1では第1の面102aから第2の面102b側に成長する金属の結晶粒径が徐々に大きくなっていることが分かる。実施例1では、充填後半(測定位置[5])で比較例1の結晶粒径に比べて3倍近い、6.1µmという値が観測された。これにより、銅めっき液にスズのイオンを含ませることにより、充填される金属の結晶粒径を増大させることができることが分かった。結晶粒径の大きい金属材料は、結晶粒径が少ないため、インターポーザー基板として用いるときに電気特性が優れたものとなる。

【0060】

また、実施例1において使用した銅めっき液には、JGBなどの添加剤を含まないので、めっきコストの削減を行うことができる。

【0061】

4. 組成分析

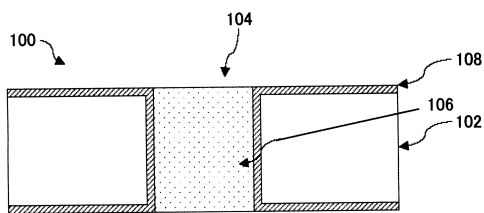
実施例における貫通孔内に充填された金属材料の組成を分析した。図8は、実施例に係る導通部のTOF-SIMS(Time-of-flight secondary ion mass spectrometer)による組成解析結果を示す図である。充填前半(第1の面に近い側)と充填後半(第2の面に近い側)においてスズの検出を行った。いずれにおいてもスズはほとんど観測されず、貫通孔内に充填された金属材料にはスズが取り込まれていないことが確認された。

【0062】

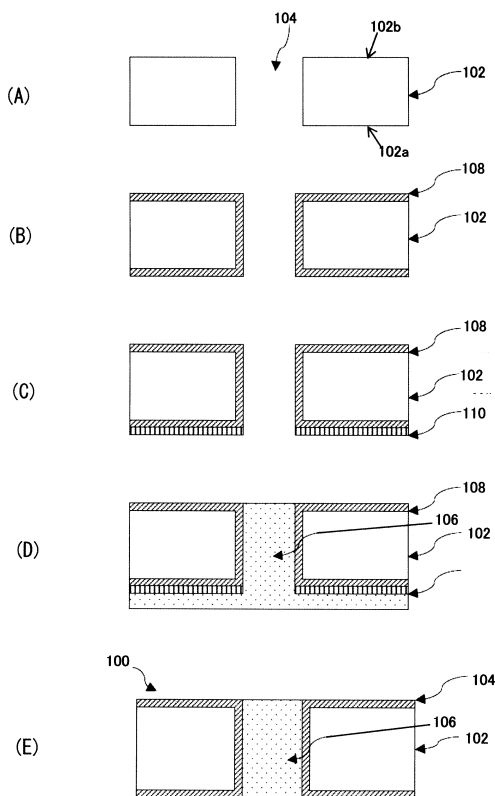
5. 高速充填性評価

銅めっき液Aと銅めっき液Dとを用いて充填めっきを行った。銅めっき液Aを用いた場合、銅めっき液Dを用いた場合と比較して1.5倍の充填速度で埋まることが確認でき、充填めっきの高速化の効果として50%アップが認められた。

【図1】



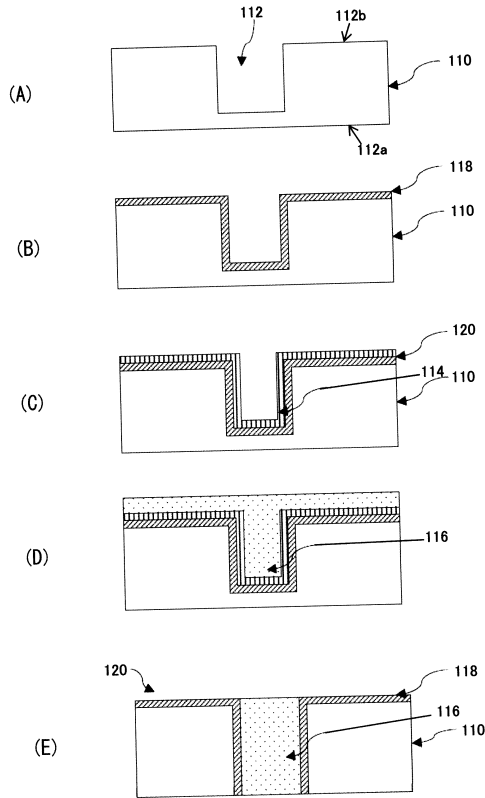
【図2】



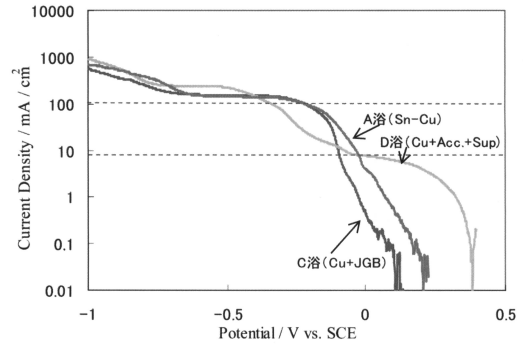
10

20

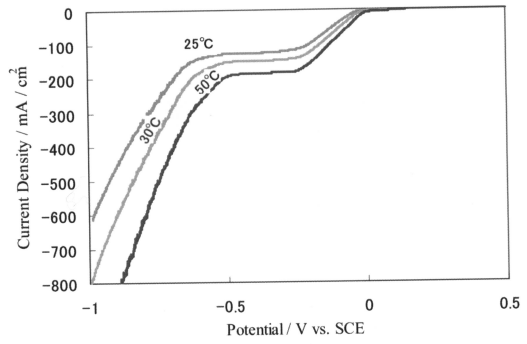
【 図 3 】



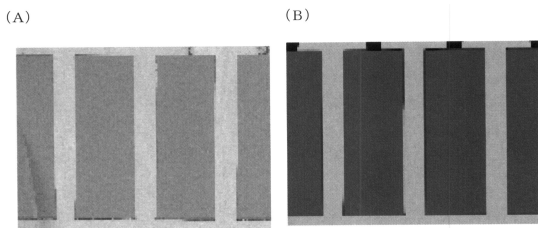
【 図 4 】



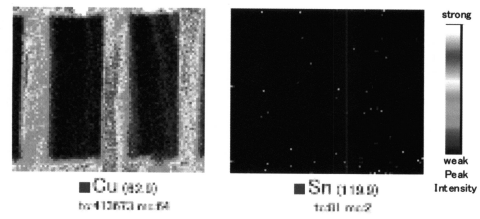
【 図 5 】



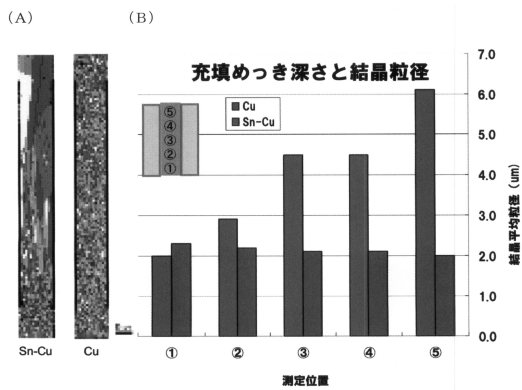
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開2003-046246(JP,A)  
特表2012-522898(JP,A)  
特開平11-131282(JP,A)  
特表2001-505955(JP,A)  
特開2009-185381(JP,A)  
特開2012-227266(JP,A)  
米国特許出願公開第2012/0261801(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C25D 7/00