

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
1. Mai 2014 (01.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/064153 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 21/768 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/072172

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Oktober 2013 (23.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 021 144.9
24. Oktober 2012 (24.10.2012) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **STOLLE, Thomas**; Ottomar-Geschke-Str. 71,
12555 Berlin (DE). **SANDJAJA, Marco**; Siegmunds Hof
2, 10555 Berlin (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**;
Joachimstaler Str. 12, 10719 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

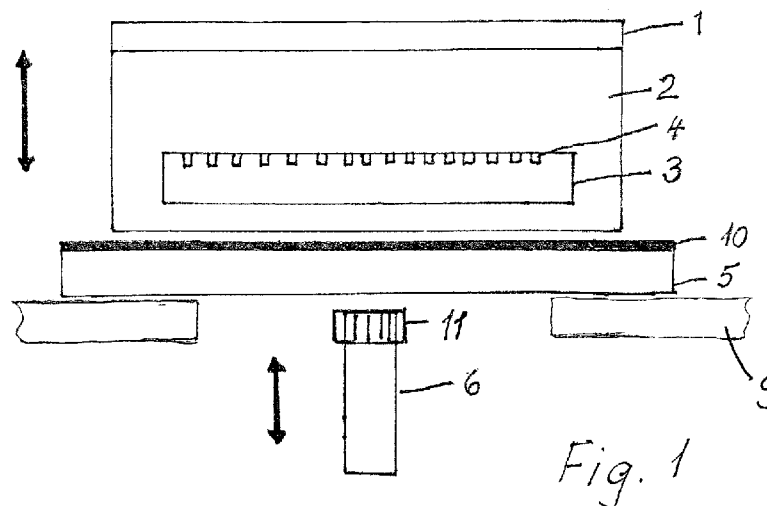
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR THE METALLIZATION OF BLIND VIAS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON METALLISIERUNGEN IN SACKLOCH-VIAS



(57) Abstract: The invention relates to a method for the metallization of blind vias that are incorporated in a substrate used to set up three-dimensional micro-electronic circuits. According to said method, the substrate comprising the blind via is either inherently catalytically active or is seeded with a catalytically active material and is subsequently at least partially metallized in a metallization bath by electroless deposition. Mechanical force impacts are applied to the metallization bath comprising the substrate, in such a way that the resulting acceleration acts in the direction of the opening of the blind via, leading to improved fluid transport in the blind vias and to the expulsion of gas bubbles.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/064153 A2



Es wird ein Verfahren zur Erzeugung von Metallisierungen in Sackloch-Vias, die in einem Substrat für den Aufbau von dreidimensionalen mikroelektronischen Schaltkreisen eingebracht sind, vorgeschlagen, bei dem das Substrat mit den Sackloch-Vias entweder selbst katalytisch aktiv ist oder mit einem katalytisch wirkenden Material bekeimt wird und danach in einem Metallisierungsbad durch stromlose Abscheidung zumindest teilweise metallisiert wird. Auf das Metallisierungsbad mit dem Substrat werden mechanische Kraftstöße derart aufgebracht, dass die dadurch jeweils erzeugte Beschleunigung in Richtung der Öffnung der Sackloch-Vias wirkt und zur Verbesserung des Flüssigkeitstransports in den Sackloch-Vias sowie zum Austreiben von Gasblasen führt.

Verfahren zur Erzeugung von Metallisierungen in Sackloch-Vias

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Metallisierungen in Sackloch-Vias, die in einem Substrat eingebracht sind, für den Aufbau von dreidimensionalen mikroelektronischen Schaltkreisen nach dem Oberbegriff des Hauptanspruchs.

Das stromlose Abscheiden von Metallschichten auf Kunststoff- und Halbleiterflächen in mindestens zwei Verfahrensschritten, dem Bekeimen mit einem katalytisch wirksamen Material und dem stromlosen Abscheiden aus einem entsprechenden Metallisierungsbad, ist seit langer Zeit bekannt. Problematisch ist die Tatsache, dass unter normalen Betriebsbedingungen der Bäder sich das Metall bevorzugt an der freien Oberfläche des Substrats, beispielsweise aus Kunststoff, oder des Wafers abscheidet und nur begrenzt in die Tiefe von in das Substrat bzw. den Wafer eingebrachten Vias eindringt. Es treten beim Transport der Badflüssigkeit bzw. deren Bestandteilen in die Tiefe der Vias zunehmend Probleme auf, deren Ursache eine zu geringe Diffusionsge-

schwindigkeit der Badkomponenten im Vergleich zur Abscheidegeschwindigkeit ist. Ein weiteres Problem besteht darin, dass sich bei nahezu allen bekannten stromlosen Metallisierungsbädern in einer Nebenreaktion Gase bilden, die in den engen Vias den Flüssigkeitstransport behindern. Im Ergebnis wachsen die Vias an der Oberfläche bzw. im oberen Bereich zu und können nicht weiter gefüllt werden, wobei diese Fehler als "Voids" bezeichnet werden.

Ein bekanntes Verfahren zur Lösung des genannten Problems besteht darin, in einem ersten Schritt das Substrat bzw. den Wafer mit einer dünnen Metallschicht oder einer Kombination von unterschiedlichen Metallen, z. B. Titan/Wolfram und Kupfer, zu besputtern oder zu bedampfen und in einem zweiten Schritt vorhandene Vias galvanisch mit einem Metall, z. B. Kupfer, zu füllen. Es sind dabei gewisse Badzusätze bekannt, die die Eigenschaft haben, die Cu-Abscheidung in der Tiefe der Vias zu fördern und an der Oberfläche zu behindern. Abgesehen davon, dass der dabei verwendete Vakuumschritt kostenaufwendig ist, können mit einem solchen Verfahren nur begrenzte Via-Tiefen erreicht werden, weil die Sputterschicht an den Wänden mit zunehmender Tiefe immer dünner wird und diese schließlich nicht mehr ausreichend elektrisch leitfähig ist. Außerdem können die verwendeten Barrierschichten in größeren Via-Tiefen nicht in der notwendigen Dicke abgeschieden werden. Das angegebene Verfahren wird vorteilhaft bei Vias mit einem Durchmesser von $\geq 20 \mu\text{m}$ und einem Aspektverhältnis bis zu ca. 5 eingesetzt. Spezielle Sputtertechniken erreichen zwar noch bessere Aspektverhältnisse, jedoch sind die dafür einsetzbaren Apparaturen entsprechend kostenintensiver.

Bei einem in der Veröffentlichung von Wang, Z., Obata, R. et al., "Bottom-up copper fill with addition of mercapto alkyl carboxylic acid in electroless plating", *Electrochimica Acta* 51, Seiten 2442 – 2446, August 2005, beschriebenen Verfahren auf der Basis der stromlosen Metallisierung werden dimensionsmäßig viel kleinere Vias mit einem Durchmesser von $> \text{etwa } 1 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $< 5 \mu\text{m}$ zunächst mit einer katalytisch wirkenden Keimschicht versehen, auf der in einem zweiten Schritt nasschemisch stromlos Kupfer abgeschieden werden kann. Durch spezielle Badzusätze kann die Cu-Abscheidung in der Tiefe der Vias gefördert und an der Wafer-Oberfläche

behindert werden. Die Vias können verfahrensgemäß vom Boden aufgefüllt werden, jedoch ist der geschilderte Effekt nach Aussage der Autoren nur bei Vias mit den genannten kleinen Dimensionen zu beobachten.

- 5 Aus "A Complete Solution for Microvia Metallization" von Verbunt, H., Isik, D. et al., TPCA Show Technical Conference 2007; circuitree.com, Februar 2007, ist bekannt, die Innenwände der Vias, gegebenenfalls zusätzlich zum oben genannten Sputtern, mit einer elektrisch leitfähigen Schicht aus einem anorganischen bzw. organischen Material (Braunstein MnO_2 , leitfähige organische Polymere u. a.) zu belegen und anschließend galvanisch zu füllen. Eine
- 10 spezielle Variante mit Deaktivierung der Außenfläche der Substrate und Beschichten der Innenfläche der Vias mit sulfoniertem Poly-Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid wird in "High Speed Through Silicon Via Filling by Copper Electrodeposition" von Kondo, K., Suzuki, Y. et al., Electrochemical and Solid-
- 15 State Letters, 2010, Vol. 13(5), Seiten D26 – D28, vorgeschlagen. Die elektrische Leitfähigkeit solcher organischer Schichten ist jedoch deutlich geringer als die von metallischen Schichten, wodurch beim galvanischen Füllen von Vias mit hohem Aspektverhältnis technische Probleme auftreten.
- 20 Aus der US 2010/0003808 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Oberfläche von Si-Substraten mit Durchgangsvias mit dünnen Schichten aus organischem Material versehen wird, die sowohl als Migrationsbarriere für das Metall der Leiterbahnen als auch als Haftschicht für die Bekeimung einer nachfolgenden Flash-Metallisierung dienen kann. Ein anderes Verfahren zur
- 25 Erreichung einer elektrischen Leitfähigkeit auf nichtleitenden Oberflächen wird in der Veröffentlichung "Polyaniline on the Metallic Side of the Insulator-to-Metal Transition due to Dispersion: the Basis for successful Nano-
- 30 Technology and Industrial Applications of Organic Metals" von Wessling, B., Synthetic Metals 102 (1999), Seiten 1396 – 1399, vorgeschlagen. Hier werden aus einer Dispersion nicht lösliche Polyanilin-Derivate auf die jeweilige Oberfläche aufgetragen. Unabhängig von der Art der gewählten Bekeimungsmethode bleibt jedoch bei beiden vorgenannten Verfahren das Problem bestehen, dass bei größerem Aspektverhältnis der im Vergleich zum Via-
- 35 Durchmesser große Diffusionsweg der Bestandteile des Metallisierungsbades bis in die Tiefe der Vias zu bevorzugter Abscheidung im oberen Bereich der Vias führt.

Bei der Herstellung von Leiterplatten durch stromlose Verkupferung ist bekannt, dass die an der Oberfläche anhaftenden Gasblasen, welche die gleichmäßige Metallisierung beeinträchtigen, durch mechanische Erschütterung der Plattenträger abgelöst werden können. Derartige mechanische Stöße werden auch bei der Metallisierung von gebohrten Vias eingesetzt, wie in "Processing quality results for electroless/electroplating of high-aspect ratio plated through holes in industrially produced printed circuit boards", Siau, S., De Baets, J. et al., Microelectronics Reliability 45 (2005), Seiten 675 – 687, beschrieben. Es handelt sich hierbei aber um durchgehende Vias, bei denen die Gasblasen durch die Strömung der Elektrolytflüssigkeit relativ zur Platten- bzw. Vioberfläche mitgerissen werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein nasschemisches Verfahren zur Erzeugung von tiefen Flash-Metallisierungen in engen Sackloch-Vias, die in einem Substrat, z. B. in einem Wafer, eingebracht sind, für den Aufbau von dreidimensionalen mikroelektronischen Schaltkreisen zu schaffen, bei dem der Flüssigkeitstransport des Elektrolyts des Metallisierungsbades in die Sackloch-Vias verbessert wird und die bei der Metallabscheidung als Nebenreaktion entwickelten Gase aus den Sackloch-Vias entfernt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Hauptanspruchs gelöst.

Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen möglich.

Erfindungsgemäß werden bei dem Verfahren zur Erzeugung von Metallisierungen in Sackloch-Vias, die in ein Substrat eingebracht sind, das Substrat und die Sackloch-Vias, das selbst katalytisch aktiv ist oder das mit einem katalytisch wirkenden Material bekeimt wird, zumindest teilweise in einem Metallisierungsbad durch stromlose Abscheidung metallisiert. Dadurch, dass auf das Metallisierungsbad mit dem Substrat mechanische Kraftstöße derart eingebracht werden, dass die jeweils erzeugte Beschleunigung in Richtung der Öffnung der Sackloch-Vias zur Verbesserung des Flüssigkeitstransports in den Sackloch-Vias und zum Austreiben von Gasblasen wirkt, wird die Badflüssig-

keit bzw. der Elektrolyt des Metallisierungsbades bis in die Tiefe der Sackloch-Vias transportiert, wobei die bei der Metallabscheidung als Nebenprodukt auftretenden Gasblasen als indirektes Transportmittel für die Badflüssigkeit verwendet werden. Die mechanischen Kraftstöße bzw. Stoßimpulse werden in der Badflüssigkeit weitergeleitet und wirken auf das im Inneren der Vias befindliche Gasblasen-Elektrolyt-Gemisch dahingehend, dass die Gasblasen aus den Vias hinausbefördert und gleichzeitig entsprechend frischer Elektrolyt in die Vias hineinbefördert wird. Die normalerweise bei der stromlosen Metallisierung als störend empfundene Gasentwicklung wird somit beim erfindungsgemäßen Verfahren in den Vorteil verwandelt, dass entsprechend einem Mikropumpen-Prinzip die Badflüssigkeit bzw. der Elektrolyt schnell in die Vias gelangt, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit der Badkomponenten erhöht wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geschieht die Kraftübertragung über eine sich zwischen Boden des Metallisierungsbades und Substrat befindenden Flüssigkeitslamelle oder -schicht, wodurch die Kräfte gleichmäßig und flächenmäßig auf das Substrat verteilt werden. Daher treten keine Biegekräfte an dem Substrat auf, wodurch die Gefahr des Zerschlagens oder Beschädigung des Substrats selbst bei spröden Materialien vermieden wird.

Das Substrat besteht üblicherweise aus einem Halbleitermaterial, z. B. Silizium, es kann jedoch auch gegebenenfalls ein anderes, insbesondere sprödes Material in Frage kommen, z. B. Glas oder Keramik.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel werden Kraftstöße asymmetrisch aufgebracht, d.h. es werden die Stärke der Kraftstöße und die Stoßzeiten so gewählt, dass sie zu einer Beschleunigung der Badflüssigkeit und des Substrats bei der stoßbedingten Aufwärtsbewegung von mindestens 10 m/sec^2 , bevorzugt $15 - 50 \text{ m/sec}^2$ bei einer Beschleunigungsdauer von maximal $1/100 \text{ sec}$ führen, wobei die Abwärtsbewegung zurück in die Ausgangslage maximal bis zur Beschleunigung beim freien Fall beschleunigt wird.

Bei den Metallisierungsverfahren wird üblicherweise die Oberfläche des Substrats bzw. Wafers, also auch die Via-Innenwände, passiviert und mit einer Barrierschicht gegen Diffusion des Metalls, üblicherweise Kupfer, in das Substratmaterial versehen. Gegebenenfalls reichen einfach zu erzeugende Oxid- oder Nitridschichten nicht aus, so dass eine zusätzliche Schicht aus z. B. Ni-B-

oder Co-B-Legierungen eingebracht werden muss. Bei dem erfindungsgemäßen nasschemischen Verfahren werden somit die Innenwände der Sackloch-Vias mit einer oder mehreren solchen dünnen Metallschicht(en), wie ausgeführt bestehend aus Kupfer oder den genannten Barrieremetallen, bedeckt, und in einem nicht näher ausgeführten Folgeschritt können die Sackloch-Vias dann galvanisch gefüllt werden. Die Dimensionen der Sackloch-Vias, die allgemein mit "tief" und "eng" bezeichnet sind, liegen im Bereich bezüglich des Via-Durchmessers von $< 20 \mu\text{m}$ bis $> 3 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $> 5 \mu\text{m}$ bis $< 150 \mu\text{m}$, wobei das Aspektverhältnis AR (Quotient Via-Tiefe durch Via-Durchmesser) > 5 bis vorzugsweise 10 beträgt.

Besonders bevorzugt werden die Kraftstöße in Richtung der Achsen der Sackloch-Vias aufgebracht, wodurch das Austreiben der Gasblasen am effizientesten durchgeführt wird.

Vorzugsweise wird das Substrat in einem das Metallisierungsbad aufnehmenden Behälter ohne Verbindung zu Behälterwänden angeordnet, wobei die Öffnungen der Sackloch-Vias zum Behälterboden abgewandt liegen, und die Kraftstöße werden dann auf den Behälterboden aufgebracht.

Im bevorzugten Ausführungsbeispiel ist das Substrat in einem das Metallisierungsbad aufnehmenden Behälter freiliegend im Wesentlichen parallel zum Behälterboden angeordnet, wobei zwischen Substrat und Behälterboden eine Flüssigkeitslamelle oder -schicht zur Kraftübertragung ausgebildet ist. Die Stöße werden somit über die Flüssigkeit auf das Substrat geleitet. Dabei wirkt der Impuls bzw. der Kraftstoß parallel zu der Richtung der Vias und in Richtung ihrer Öffnung.

In einem Ausführungsbeispiel kann eine Kraftverteilungsplatte unterhalb des Behälterbodens vorgesehen werden, die vorzugsweise vom Behälterboden mechanisch getrennt ist und auf die die Kraftstöße aufgebracht werden. Durch eine solche Platte kann der aufgebrachte Kraftimpuls flächenmäßig verteilt werden und gleichmäßiger in die Badflüssigkeit geleitet werden.

Erfindungsgemäß können die Stoßimpulse bzw. Kraftstöße durch unterschiedliche technische Maßnahmen realisiert werden, wie beispielsweise mittels

eines Hammerwerkes, einer Rüttelmaschine oder mittels einer Mehrzahl von Piezoelementen, die als Impulsgeber verwendet werden und sich gleichmäßig über das Innere des Bades verteilen.

5 In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel werden die Kraftstöße als elastische Stöße auf das Metallisierungsbad aufgebracht.

Bei Verwendung des Hammerwerks kann zur Erzielung der elastischen Kraftstöße zwischen Hammer und Behälter oder gegebenenfalls zwischen Hammer
10 und Kraftverteilungsplatte und/oder elastisches Material angeordnet sein. Dadurch kann die Beschleunigung optimiert werden, wobei zusätzlich der Elastizitätsmodul des elastischen Materials mit in Betracht gezogen werden kann.

15 In einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel können die Kraftstöße kontinuierlich oder in gruppierter Aufeinanderfolge von kontinuierlichen Stößen ausgeführt werden, wobei 1 bis 10 Stöße pro 10 Sekunden aufgebracht werden und die Intervalle zwischen den Gruppen der kontinuierlichen Kraftstöße mindestens das 10fache der Intervalle zwischen den kontinuierlichen Kraftstößen betragen. Durch die Berücksichtigung der Intervalle zwischen den
20 Kraftstößen sowie zwischen den Gruppen der Kraftstöße kann die Größe der gebildeten Gasblasen gesteuert werden und somit der Transport der Gasblasen optimiert werden. Durch die Wahl der Stärke und der Zeitdauer des Kraftstoßes wird die notwendige Beschleunigung beim Stoßimpuls auf die Gasblasen in den Vias ausgeübt, so dass diese aufgrund ihrer geringeren Trägheit in
25 Bezug auf die Badflüssigkeit aus den Vias getrieben werden, wobei gleichzeitig Badflüssigkeit in die Vias gesogen wird. Weiterhin wird sichergestellt, dass die Rückführung in die Ausgangslage des Behälters mit einer kleineren Beschleunigung vorgenommen wird, damit die Gasblasen nicht wieder zurücktransportiert werden.
30

Vorzugsweise liegen der Durchmesser der Sackloch-Vias zwischen 3 μm und 20 μm und die Tiefe zwischen 10 μm und 150 μm , wobei das Aspektverhältnis größer als 5, vorzugsweise größer als 8 ist.

35

In besonders vorteilhafter Weise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren für die stromlose Metallisierung Cu- oder Co-Bäder, einschließlich üblicher Legierungszusätze wie B und W, verwendet, wobei jedoch alle solchen Bäder verwendet werden können, bei denen sich bei der Metallabscheidung als Nebenreaktion Gase entwickeln.

In einer Ausführungsform können mehrere Substrate übereinander angeordnet werden, wobei sie dann durch eine flexible Halterung gehalten werden, die beispielsweise als ein leichtes Netz aus chemisch resistentem Kunststoff ausgebildet ist, die die Substrate, z.B. Wafer wie ein Schlauch umspannt. Auch bei dieser Ausführungsform sind die Substrate mit Halterung freiliegend in der Badflüssigkeit angeordnet. Die Substrate können auch schräg übereinander gestapelt werden, wodurch die Ableitung von Gasblasen verbessert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann je nach Art des Bades mit anderen bekannten Maßnahmen kombiniert werden, die das Verhältnis von Diffusion der Metallionen zu deren Abscheidung im Inneren der Vias verbessern, z. B. Abscheidung bei niedriger Temperatur, wie Raumtemperatur, Abscheidung bei einem pH-Wert, der die Abscheidegeschwindigkeit verringert, Abscheidung mit erhöhter Stabilisatorkonzentration und dergleichen. Die Wirkung der Stöße kann auch dadurch verbessert werden, dass die Metallisierung zeitweilig zur Vergrößerung der Gasblasen unter Vakuum ausgeführt wird, ohne dabei den Siedepunkt der Badflüssigkeit zu erreichen. Die vollständige Benetzung der Via-Innenwand kann auch dadurch verbessert und erzwungen werden, dass die jeweilige Probe vor der Einwirkung der Badflüssigkeit evakuiert wird, die Flüssigkeit anschließend unter Vakuum mit der Probe in Berührung gebracht und schließlich die von Badflüssigkeit umgebene Probe belüftet wird.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel können beim Bekeimen des Substrats, das in eine in einem Gefäß aufgenommene Bekeimungsflüssigkeit eingetaucht wird, auf das Gefäß gleichfalls Kraftstöße derart aufgebracht werden, dass sie in Richtung der Öffnung der Vias wirken. Daher können im Fall festsitzender Luftblasen in den Vias beim Eintauchen der trockenen Wafer bzw. Substrate in die Bekeimungsflüssigkeit die Gasblasen ausgetrieben werden, so dass die Gefahr einer mangelhaften Benetzung der Via-Innenfläche,

was zum Ausfall der Bekeimung an diesen Stellen führen würde, verhindert wird.

Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer bei der Erfindung verwendeten Anordnung zum stromlosen Abscheiden von Metallisierungen,

Fig. 2 einen Ausschnitt eines Teils eines Substrats, das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren metallisiert werden soll,

Fig. 3 ein Diagramm des bei der Metallisierung erreichten Aspektverhältnisses in Abhängigkeit vom Sackloch-Via-Durchmesser für eine gemäß der Erfindung behandelte Probe und eine Vergleichsprobe, und

Fig. 4 eine schematische Ansicht einer weiteren bei der Erfindung verwendeten Anordnung zum stromlosen Abscheiden von Metallisierungen.

In **Figur 1** ist eine Anordnung für eine stromlose Flash-Metallisierung dargestellt, die einen Behälter 1 aufweist, in dem eine Badflüssigkeit, beispielsweise ein Cu-Bad 2, aufgenommen ist. In der Badflüssigkeit ist ein flächenartiges Probematerial, z. B. ein Si-Wafer 3 mit Sackloch-Vias 4, eingelegt. Der Wafer 3 liegt frei in der Badflüssigkeit und hat keine Verbindung zum Behälter, wobei zwischen Badflüssigkeit und Behälterboden eine Flüssigkeitsschicht bzw. eine Flüssigkeitsschicht, wie in Fig.1 zu erkennen ist, vorhanden ist. Der Behälter 1 befindet sich auf einem Tisch 9, wobei vorzugsweise auf dem Tisch 9 eine Platte, z.B. eine Metallplatte 5 angeordnet ist, auf der der Behälter 1 steht. Unterhalb des Behälters befindet sich ein Hammerwerk 6, das mechanische Kraftstöße bzw. Stoßimpulse von unten auf die Platte 5 und damit auf den Behälter und die darin befindliche Badflüssigkeit 2 mit dem Wafer 3 ausüben kann. Vorzugsweise sind Behälter 1, Platte 5, die als Kraftverteilungsplatte dient und Tisch 9 voneinander mechanisch entkoppelt. Damit elastische Stöße

erzeugt werden, kann zwischen Platte 5 und Behälter 1 eine elastische Schicht 10 vorgesehen werden.

5 Auch kann der Hammer 6 des Hammerwerkes mit einer elastischen Auflage 1 versehen sein.

10 Die elastische Schicht 10, die auch ein elastisches Tuch sein kann, und die elastische Auflage können beispielsweise aus Gummi oder aus einem anderen elastischen und gegebenenfalls komprimierbaren Material bestehen.

15 Das Hammerwerk 6 wird derart angesteuert, dass ein kurzer Kraftstoß, z. B. für eine Zeitdauer von maximal 1/100 Sekunden, auf die Metallplatte 5 aufgebracht wird. Dann wird der Hammer 6 wieder zurückgezogen, und nach einem kurzen Intervall von 1 bis 10 Sekunden wird der Kraftstoß erneut durchgeführt. Der Impuls des Kraftstoßes führt dazu, dass der Behälter 1 zwischen ca. 1 mm und maximal 5 cm, bevorzugt um bis 1 cm nach oben geschleudert wird, was zu den oben angegebenen Beschleunigungen führt. Es können beispielsweise 1 bis 10 Stöße pro 10 Sekunden durchgeführt werden.

20 Der jeweilige Stoßimpuls wird in die Badflüssigkeit 2 und somit in den Wafer weitergeleitet und wirkt auf das im Inneren der Vias befindliche Gasblasen-Elektrolyt-Gemisch entsprechend **Figur 2** dahingehend, dass die Gasblasen aus den Vias 4 herausbefördert werden und gleichzeitig Elektrolyt aus der Badflüssigkeit 2 in die Vias 4 hineinbefördert wird. Die Gasblasen 7 werden durch
25 die vom Kraftstoß hervorgerufene Beschleunigung und aufgrund der unterschiedlichen Trägheit des Elektrolyts und der Gasblasen 7 in den Vias durch die Öffnungen der Vias 4 in die Badflüssigkeit 2 bewegt. Vorzugsweise hat der Wafer im Bad, wie dargestellt, eine waagerechte Lage, und die Sackloch-Vias sind senkrecht in den Wafer 3 eingebracht, wodurch sich praktische Vorteile
30 im Aufbau ergeben. Grundsätzlich können jedoch auch andere Anordnungen vorgesehen werden, wobei die aufgebrachten Kraftstöße zumindest eine Richtungskomponente in Richtung der Achse der Vias 4 haben sollten.

35 Die Vias 4 sind im Ausführungsbeispiel rund, sie können jedoch auch einen ovalen Querschnitt haben. Der jeweilig aufgebrachte Kraftstoß sollte gleich-

mäßig über die Waferfläche verteilt werden; dazu dient beispielsweise die Metallplatte 5 und die große Fläche des Hammerwerkes 6.

5 Für den Fall, dass mehrere Wafer 3 gleichzeitig im Bad metallisiert werden sollen (siehe **Figur 4**), kann eine Halterungsvorrichtung 12 aus einem elastischen Material eingesetzt werden, die die Wafer übereinander in einem solchen Abstand zueinander fixiert, dass ein genügender Flüssigkeitsaustausch zwischen den Wafern 3 erfolgen kann. Dazu kann zusätzlich ein Rührwerk 13 vorgesehen werden. Die Halterungsvorrichtung 12 dient nicht zur Kraftübertragung der Stöße durch das Hammerwerk 6. Sie muss im Gegenteil so konstruiert sein, dass die vom Hammerwerk 6 auf das Bad 2 bzw. die Badflüssigkeit ausgeübten Impulse nicht gehemmt werden. Dies ist z.B. durch ein leichtes Netz aus chemisch resistentem Kunststoff möglich, das die Wafer 3 wie ein Schlauch umspannt.

15 Zur Ableitung von Gasblasen, welche sich gegebenenfalls an der unteren Seite des jeweils oberhalb angeordneten Wafers 3 ansammeln und die Wirkung der Stoßimpulse durch ihre Elastizität verändern, kann es in diesem Falle nützlich sein, die Wafer 3 in einem Winkel von ca. 5 – 15 Grad schräg zur Stoßrichtung des Hammerwerkes 6 anzuordnen.

20 Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen weiter erläutert werden, wobei die jeweils angegebenen Parameter und Größen sich nicht auf das jeweilige Beispiel begrenzen, sondern für alle Ausführungsformen verwendet werden können.

25 Beispiel 1: Ein Si-Wafer mit Sackloch-Vias der Dimensionen Durchmesser 3 – 20 µm, Tiefe 50 – 100 µm (AR 5 – >10, je nach Via-Durchmesser) und oxidierte Oberfläche (Dicke der SiO₂-Schicht ca. 200 nm) wird zur Bekeimung in eine Lösung von 60 mg Palladiumacetat (PdAc) in 100 ml Aceton mit den Vias nach oben in eine flache Schale/Wanne eingelegt. Nach einer Einwirkungszeit von ca. einer Minute wird der Wafer aus dem Gefäß entnommen, zum Ablaufen der Flüssigkeit wenige Sekunden senkrecht gestellt, danach waagrecht auf eine saugfähige Unterlage gelegt und die überstehende Flüssigkeit mit einem Gummiwischer abgestreift. Anschließend wird der Wafer ca. 10 – 60

Minuten bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet und schließlich in einem Trockenschrank bei 220°C ca. 15 Minuten getempert.

5 Nach dem Abkühlen wird der Wafer waagrecht mit Sackloch-Vias nach oben liegend in ein bei Raumtemperatur betriebenes Bad der Firma Rohm & Haas (Circuposit 3350, in flacher Schale oder Wanne betrieben) eingelegt. Zur Verringerung der O₂-Konzentration im Bad wird dieses mit einer zusätzlichen aktiven Abscheidungsfläche für Cu (z. B. einem Cu-Blech) versehen und gerührt. Erfindungsgemäß werden während der Metallisierungszeit Hammerschläge
10 von unten auf den Boden des Reaktionsgefäßes ausgeführt. Der Boden des Gefäßes muss hierbei eine ausreichende Steifheit aufweisen, um den Impuls zumindest auf die Waferfläche gleichmäßig zu verteilen. Die Impulsstärke der Schläge ist von der Masse des Reaktionsgefäßes abhängig und ist so bemessen, dass das Gefäß im zeitlichen Abstand von ca. 3 Sekunden ca. 0,5 – 2 mm nach
15 oben geschleudert wird. Anschließend fällt der Behälter auf den sich absenkenden Hammer zurück. Die Metallisierungszeit liegt bei einer Stunde.

20 Nach der stromlosen Metallisierung wird der Wafer mehrfach mit Wasser gespült und getrocknet.

An den glatten Außenflächen des Wafers ist nur bei enger Belegung der Fläche mit Vias eine durchgehende Metallisierung vorhanden; in diesem Fall können die Vias direkt nach einem nicht erfindungsgemäßen Verfahren galvanisch gefüllt werden. Bei größerem Pitch ist die elektrische Verbindung zwischen den Vias unterbrochen; in diesem Fall muss eine elektrische Verbindung
25 z. B. durch eine bekannte Sputter-Methode erzeugt werden.

Zur Bewertung der Methode wurden die so erhaltenen Proben zunächst nach einer nicht erfindungsgemäßen Methode mit TiW/Cu besputtert und anschließend in einem Cu-Bad galvanisch gefüllt. Es zeigt sich, dass unter Verwendung der erfindungsgemäßen Methode bei runden Vias mit einem Durchmesser von 3 und 5 µm ein Aspektverhältnis AR von > 10 bzw. 8,5 erreicht werden kann.
30

35 Eine Vergleichsprobe ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Methode, aber sonst gleichartiger Behandlung, erreicht nur ein AR von bestenfalls 5.

Beispiel 2: Wafer-Proben mit Sackloch-Vias der Durchmesser 3 – 40 µm und Tiefe 80 – 110 µm (abhängig vom Durchmesser) werden nicht erfindungsgemäß zunächst mit O₂-Plasma behandelt, dann mit Chemikalien der Firma Cookson Electronics / Enthone (bestehend aus Primer-, Aktivator- und Accelerator-Lösung) bekeimt und mit dem stromlosen Cu-Bad Enplate Cu LDS 100 dieser Firma bei Raumtemperatur metallisiert. Die Primer-Schicht wird hier zur Fixierung nur bei 120°C getempert, die anderen Behandlungen erfolgen bei Raumtemperatur mit Zwischenspülung in Wasser ohne Zwischentrocknung. Die Metallisierungszeit beträgt eine Stunde unter Rührung und mit zusätzlich eingeführtem Cu-Blech. Vom Boden des Reaktionsgefäßes werden durch ein Hammerwerk Schläge im Rhythmus von ca. 3 Schlägen in 10 Sekunden wie im Beispiel 1 ausgeführt.

Zum Vergleich wird ein gleichartiger Versuch ohne Einsatz des Hammerwerkes durchgeführt.

Die Auswertung erfolgt nach Anfertigung von Querschliffen durch Vermessung der erreichten Metallisierungstiefe in den Vias. Die Ergebnisse sind in **Figur 3** dargestellt; sie zeigt das erreichte Aspektverhältnis in Abhängigkeit vom Via-Durchmesser. Es ist zu erkennen, dass bei der erfindungsgemäßen Probe eine gleichmäßigere Via-Metallisierung bei besserem Aspektverhältnis vorliegt.

Wie aus Fig. 3 zu erkennen ist, nimmt das Aspektverhältnis, das angibt, wie weit die Sacklöcher metallisiert wurden, bei der erfindungsgemäßen Probe für einen Durchmesser zwischen etwa 5 und etwa 15 µm von etwa 11,5 bis etwa 7 gleichmäßig ab, während die Vergleichsprobe in diesem Durchmesserbereich mehrere Sprünge zwischen einem Aspektverhältnis von 4 und 6 durchführt und sogar bis 2 abfällt.

Beispiel 3: Der Versuch von Beispiel 1 wird mit den Veränderungen wiederholt, dass die Bekeimung wie in Beispiel 2 und die Flash-Metallisierung mit einem bekannten Co-Bad durchgeführt wird. Die Badzusammensetzung und Reaktionsbedingungen sind: CoCl₂*6H₂O: 4,8 g; H₂WO₄: 1,54 g; Zitronensäure: 11,62 g; DMAB: 0,76 g; H₂O: 117,3 g; TMAH (25%ig): 80,4 g ; pH: 9,34; Reaktionszeit 30 Minuten bei 70°C unter mechanischer Rührung. Bei erfindungsge-

mäßiger Ausführung werden wie in Beispiel 1 und 2 Hammerschläge auf den Boden des Reaktionsgefäßes ausgeübt (5 mm angehoben); zum Vergleich werden unter sonst gleichen Bedingungen keine Hammerschläge ausgeführt.

- 5 Die Auswertung erfolgt wie im Beispiel 2 nach Anfertigung von Querschliffen durch Vermessen der in den Vias erreichten Metallisierungstiefe, wobei sich der metallische Glanz des Co von dem der nicht beschichteten Innenwand wegen der Oxidschicht farblich unterscheiden lässt.
- 10 Es zeigt sich, dass unter Verwendung der erfindungsgemäßen Methode bei runden Vias mit einem Durchmesser von 3 und 5 μm eine AR von ca. 10 bzw. 8,5 erreicht werden kann.
- 15 Eine Vergleichsprobe ohne Einsatz des Hammerwerkes erreichte bei sonst gleichartiger Behandlung nur eine AR von bestenfalls 5.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Erzeugung von Metallisierungen in Sackloch-Vias, die in einem insbesondere aus einem spröden Material bestehenden Substrat für den Aufbau von dreidimensionalen mikroelektronischen Schaltkreisen eingebracht sind, bei dem das Substrat mit den Sackloch-Vias entweder selbst katalytisch aktiv ist oder mit einem katalytisch wirkenden Material bekeimt wird und danach in einem eine Badflüssigkeit enthaltenden Metallisierungsbad durch stromlose Abscheidung zumindest teilweise metallisiert wird,

10

dadurch gekennzeichnet, dass

15

auf das Metallisierungsbad mit dem Substrat mechanische Kraftstöße derart aufgebracht werden, dass die dadurch jeweils erzeugte Beschleunigung in Richtung der Öffnung der Sackloch-Vias wirkt und zur Verbesserung des Flüssigkeitstransports in den Sackloch-Vias sowie zum Austreiben von Gasblasen führt.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstöße zu einer Beschleunigung der Badflüssigkeit und des Substrates bei der stoßbedingten Aufwärtsbewegung von mindestens 10 m/sec^2 , bevorzugt $15 - 50 \text{ m/sec}^2$ bei einer Beschleunigungsdauer von maximal $1/100 \text{ sec}$ führen, wobei die Abwärtsbewegung zurück in die Ausgangslage dagegen maximal bis zur Beschleunigung beim freien Fall beschleunigt wird.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstöße kontinuierlich oder in gruppierter Aufeinanderfolge von kontinuierlichen Stößen ausgeführt werden, wobei 1 bis 10 Stöße pro 10 Sekunden aufgebracht werden und die Intervalle zwischen den Gruppen der kontinuierlichen Kraftstößen mindestens das 10fache der Intervalle zwischen den kontinuierlichen Kraftstößen betragen.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstöße als elastische Stöße auf das Metallisierungsbad aufgebracht werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstöße über eine Kraftverteilungsplatte zur flächenmäßigen Verteilung der Kraft auf das Metallisierungsbad aufgebracht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstöße in Richtung der Achsen der Sackloch-Vias aufgebracht werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat in einem das Metallisierungsbad aufnehmenden Behälter ohne Verbindung zu Behälterwänden angeordnet wird, wobei die Öffnungen der Sackloch-Vias abgewandt zum Behälterboden liegen und dass die Kraftstöße auf den Behälterboden ggf. unter Zwischenschaltung einer Kraftverteilungsplatte aufgebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat in einem das Metallisierungsbad aufnehmenden Behälter freiliegend im Wesentlichen parallel zum Behälterboden angeordnet ist, wobei zwischen Substrat und Behälterboden eine Flüssigkeitslamelle oder -schicht zur Kraftübertragung ausgebildet ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstöße mittels eines Hammerwerkes oder mittels einer Mehrzahl von Impulsgebern, wie Piezoelementen, aufgebracht werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei Verwendung eines Hammerwerkes zwischen Hammer und Behälter oder ggf. zwischen Hammer und Kraftverteilungsplatte und/oder zwischen Kraftverteilungsplatte und Behälter elastisches Material zur Optimierung der Beschleunigung und der Dauer der Beschleunigung angeordnet ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Sackloch-Vias zwischen 3 μm und 20 μm und die Tiefe zwischen 10 μm und 150 μm liegen, wobei das Aspektverhältnis größer als 5, vorzugsweise größer als 8 ist.
- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass für die stromlose Metallisierung Cu- oder Co-Bäder, einschließlich üblicher Legierungszusätze wie B und W, verwendet werden.
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass beim Bekeimen des Substrats, das in eine in einem Gefäß aufgenommene Bekeimungsflüssigkeit eingetaucht wird, auf das Gefäß gleichfalls Kraftstöße derart aufgebracht werden, dass sie in Richtung der Öffnung der Sackloch-Vias wirken.
- 15 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 7 oder einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Substrate übereinander angeordnet werden, wobei die Substrate durch eine flexible Halterung, vorzugsweise ein schlauchartiges Netz, gehalten werden.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate schräg in Bezug auf einen Behälterboden eines das Metallisierungsbad aufnehmenden Behälters übereinander angeordnet sind.

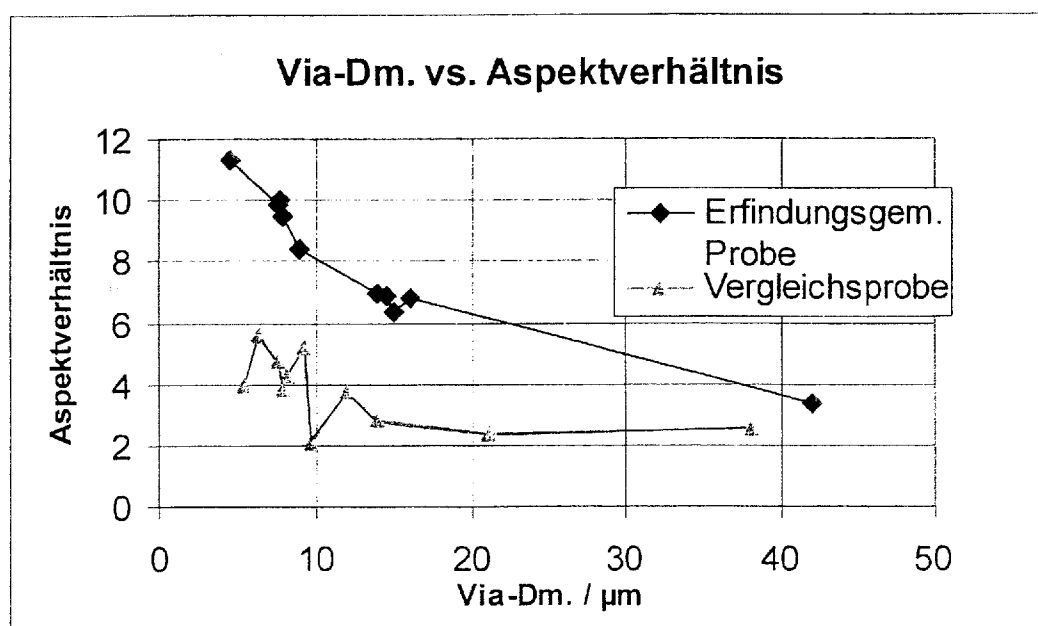
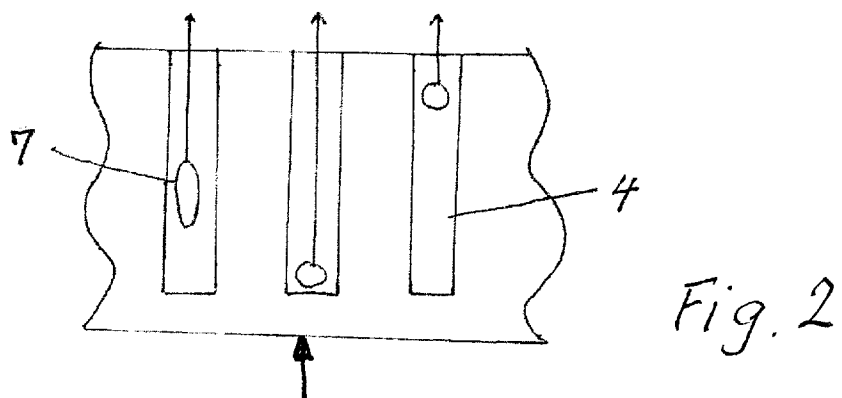
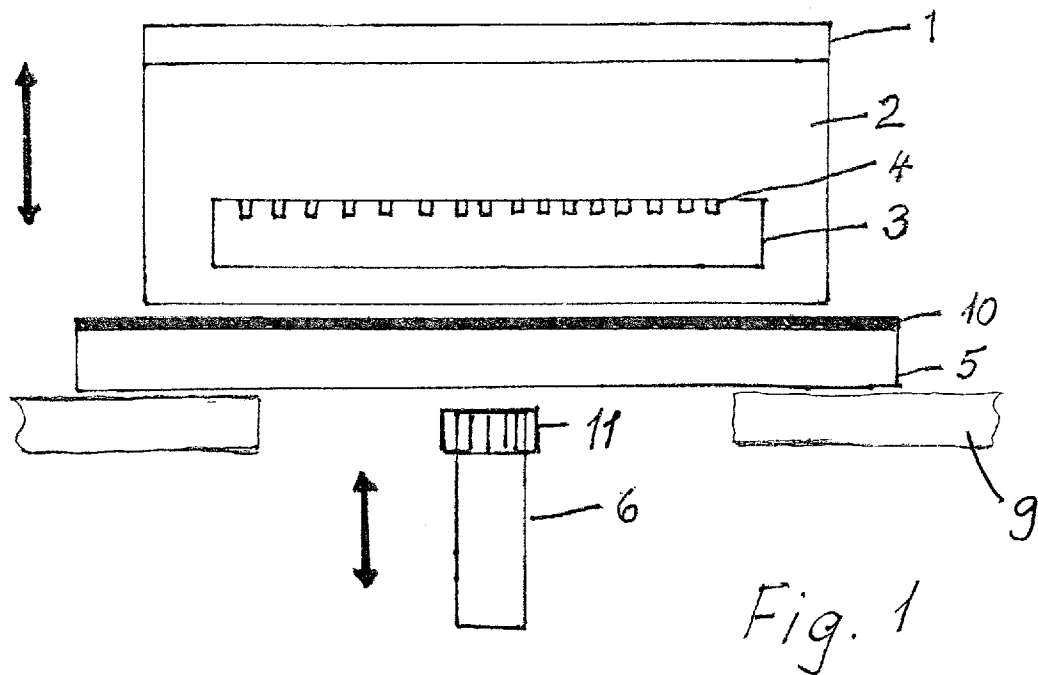


Fig. 3

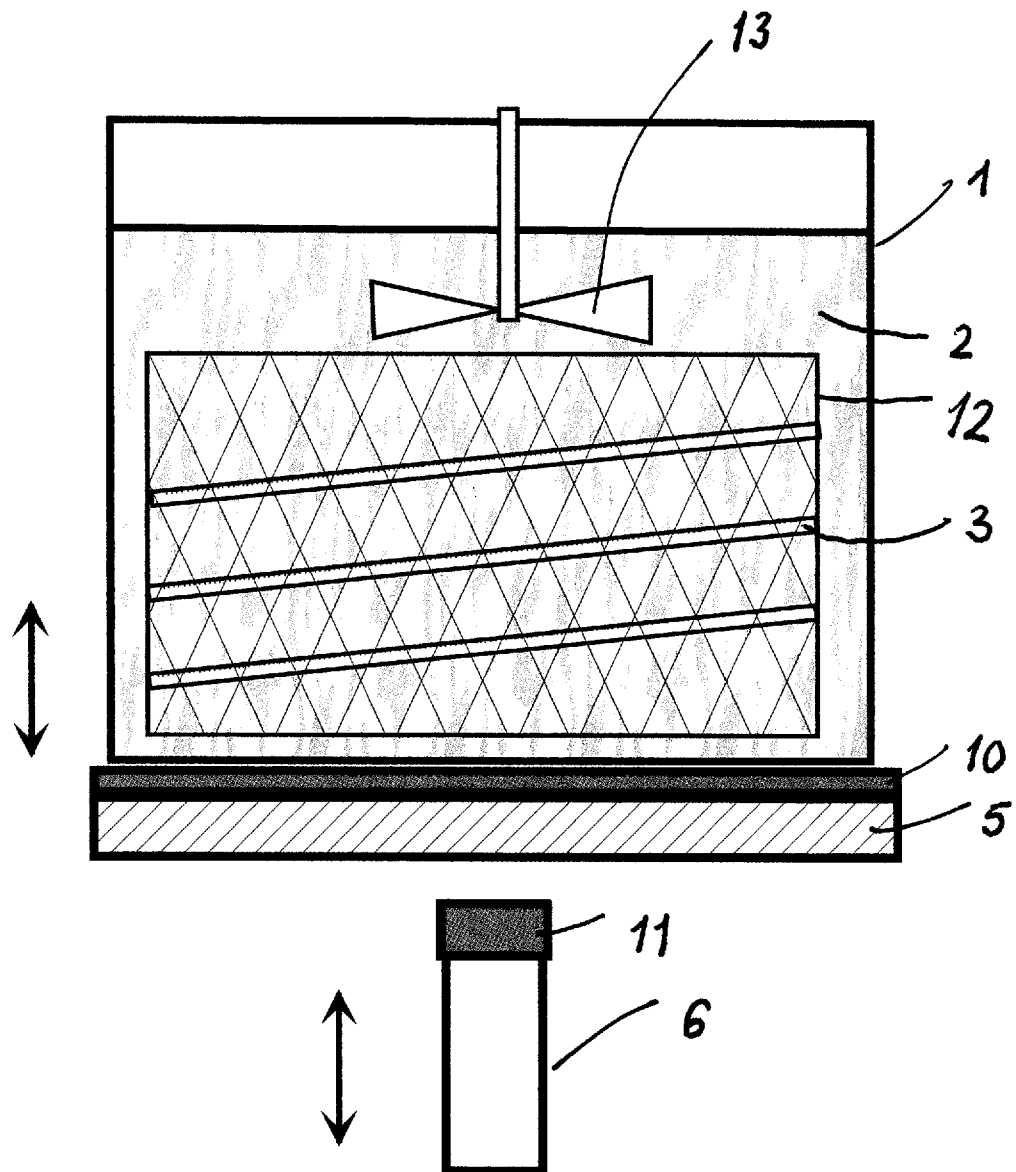


Fig. 4