

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年12月19日(19.12.2019)



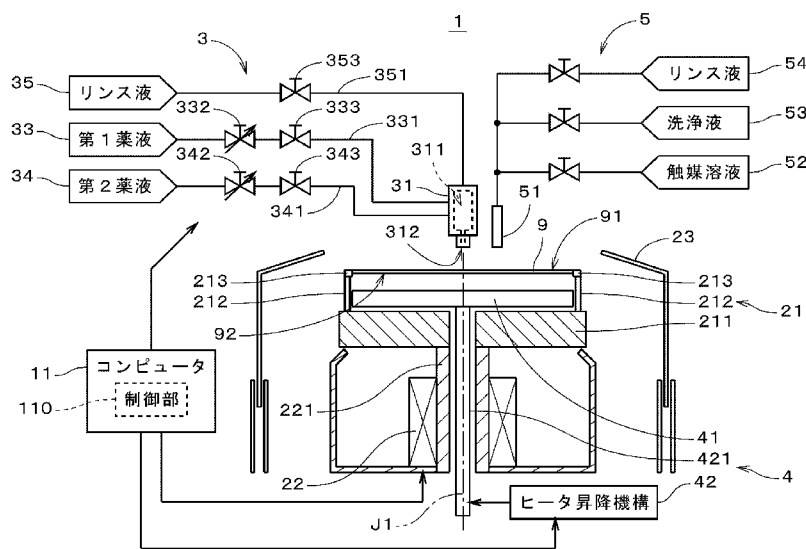
(10) 国際公開番号

WO 2019/239772 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/16 (2006.01) C23C 18/34 (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/019134
- (22) 国際出願日: 2019年5月14日(14.05.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-112995 2018年6月13日(13.06.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社 S C R E E N ホールディングス (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP];
- (72) 発明者: 梅田 栄次 (UMEDA, Eiji); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 松阪 正弘, 外 (MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場 1 丁目 1 1 番 9 号 長堀 八千代ビル 6 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: ELECTROLESS PLATING METHOD AND ELECTROLESS PLATING APPARATUS AND PROGRAM

(54) 発明の名称: 無電解めっき方法、無電解めっき装置およびプログラム



11 Computer
33 First chemical liquid
34 Second chemical liquid
35, 54 Rinsing liquid
42 Heater lifting mechanism
52 Catalyst solution
53 Cleaning liquid
110 Control unit

(57) Abstract: In this electroless plating method, a step of forming a liquid layer of a plating liquid, which covers an upper surface (91) of a substrate (9) oriented in a horizontal state, is executed by discharging the plating liquid from a mixing nozzle (31) toward the upper surface (91). Next, a step of accelerating an electroless plating reaction on the upper surface (91) is executed by stopping the discharge of the plating liquid from the mixing nozzle (31) to the upper surface (91) and starting to heat the liquid layer with a heater (41) while the liquid layer is held on the upper surface (91). Due to this configuration, the uniformity of the thickness of the plating layer can be improved.

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 無電解めっき処理では、水平状態の基板(9)の上面(91)に向けて混合ノズル(31)からめっき液を吐出することにより、上面(91)を覆うめっき液の液層を形成する工程が行われる。続いて、混合ノズル(31)から上面(91)へのめっき液の吐出を停止し、かつ、上面(91)上において当該液層を保持した状態で、ヒータ(41)により当該液層の加熱を開始することにより、上面(91)における無電解めっき反応を促進させる工程が行われる。これにより、めっき層の厚さの均一性を向上することができる。

明 細 書

発明の名称：

無電解めっき方法、無電解めっき装置およびプログラム

技術分野

[0001] 本発明は、無電解めっき方法、無電解めっき装置およびプログラムに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの製造において、半導体基板（以下、単に「基板」という。）に対して無電解めっきを施すことが試みられている。例えば、特開2006-111938号公報（文献1）の無電解めっき装置では、無電解めっき液を金属塩が含まれる第1の薬液と、還元剤が含まれる第2の薬液とに分けておき、一の基板の処理が開始されてから次の基板の処理に移る間に両薬液が混合される。そして、その混合液（無電解めっき液）を次の基板の処理において用いることにより、安定しためっき処理が可能となる。

[0003] ところで、文献1の装置では、基板に供給する直前のめっき液が、加熱により活性な状態にされる。このようなめっき液をノズルから基板上に連続的に吐出する場合、基板上の吐出位置において、基板表面に接するめっき液が瞬時に入れ替わる、すなわち、基板表面におけるめっき液の流速が大きくなるため、局所的に無電解めっき反応が進みにくくなる。その結果、基板表面において、吐出位置と他の領域とでめっき層の厚さが相違し、めっき層の厚さの均一性が低くなる。

発明の概要

[0004] 本発明は、無電解めっき方法に向けられており、めっき層の厚さの均一性を向上することを目的としている。

[0005] 本発明に係る無電解めっき方法は、a) 水平状態の基板の一の主面に向けてノズルからめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記めっき液の液層を形成する工程と、b) 前記ノズルから前記一の主面への前記め

っき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記液層を保持した状態で、前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を開始することにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる工程とを備える。

[0006] 本発明によれば、めっき層の厚さの均一性を向上することができる。

[0007] 本発明の一の好ましい形態では、前記めっき液が、めっき金属の金属塩、および、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含み、めっき液の分解を防止する安定剤、または、錯化剤を含まない。

[0008] この場合に、前記 a) 工程において、前記ノズルから前記めっき液を吐出する直前に、前記金属塩を含む第 1 薬液と、前記還元剤を含む第 2 薬液とを混合することにより、前記めっき液が生成されることが好ましい。

[0009] 本発明の他の好ましい形態では、前記 a) 工程において、前記ノズルから前記めっき液を吐出する直前に、めっき金属の金属塩を含む第 1 薬液と、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含む第 2 薬液とを混合することにより、前記めっき液が生成される。

[0010] 本発明の一の局面では、前記第 1 薬液と前記第 2 薬液とが、前記ノズル内で混合される。

[0011] 本発明の他の局面では、前記ノズルに接続されたミキシングバルブにおいて、前記第 1 薬液と前記第 2 薬液とが混合される。

[0012] 本発明の他の局面では、無電解めっき方法が、前記 b) 工程の後、前記一の主面に向けて前記ノズルからリンス液を吐出する工程をさらに備え、前記リンス液の吐出の際に、前記第 1 薬液と前記第 2 薬液との混合位置から前記ノズルの吐出口へと至る流路を前記リンス液が通過する。

[0013] 本発明の他の好ましい形態では、無電解めっき方法が、c) 前記 b) 工程の後、前記一の主面上の前記めっき液の前記液層に向けて前記ノズルから新たなめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記新たなめっき液の液層を形成する工程と、d) 前記ノズルから前記一の主面への前記新たなめっき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記新たなめっき液の前記液層を保持した状態で、前記液層の加熱、または、前記液層の揺

動を行うことにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる工程とをさらに備える。

[0014] 本発明の他の好ましい形態では、無電解めっき方法が、c) 前記 b) 工程の後、前記基板を回転することにより前記めっき液の前記液層を除去し、続いて、前記一の主面に向けて前記ノズルから新たなめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記新たなめっき液の液層を形成する工程と、d) 前記ノズルから前記一の主面への前記新たなめっき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記新たなめっき液の前記液層を保持した状態で、前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を行うことにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる工程とをさらに備える。

[0015] 無電解めっき方法が、前記 c) および d) 工程を繰り返す工程をさらに備えてもよい。

[0016] 本発明の他の好ましい形態では、前記 a) 工程において、ヒータによる前記液層の加熱が OFF 状態とされ、前記 b) 工程において、前記ヒータによる前記液層の加熱が ON 状態とされる。

[0017] 好ましくは、前記 a) および c) 工程において、ヒータによる前記液層の加熱が OFF 状態とされ、前記 b) および d) 工程において、前記ヒータによる前記液層の加熱が ON 状態とされる。

[0018] 例えば、前記ヒータが、前記基板の他の主面に対向し、前記 ON 状態において、前記ヒータが前記他の主面に近接または接触する位置に配置され、前記 OFF 状態において、前記ヒータが前記他の主面から離間した位置に配置される。

[0019] 本発明の他の好ましい形態では、前記 b) 工程において、前記めっき液の前記液層が加熱されるとともに、前記一の主面上にて前記液層を保持した状態で、前記基板が回転される。

[0020] 本発明の他の好ましい形態では、前記 b) 工程において、前記一の主面上にて前記めっき液の前記液層を保持した状態で、前記基板が回転される、または、前記基板に振動が付与される。

[0021] 本発明は、無電解めっき装置にも向けられている。本発明に係る無電解めっき装置は、基板を水平状態で保持する基板保持部と、前記基板の一の主面に向けてノズルからめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記めっき液の液層を形成するめっき液供給部と、前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を行うめっき反応促進部と、前記ノズルから前記一の主面への前記めっき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記液層を保持した状態で、前記めっき反応促進部による前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を開始することにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる制御部とを備える。

[0022] 本発明は、基板保持部、めっき液供給部、および、めっき反応促進部を備える無電解めっき装置の制御を、コンピュータに行わせるプログラムにも向けられている。

[0023] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]無電解めっき装置の構成を示す図である。

[図2]コンピュータの構成を示す図である。

[図3]無電解めっき処理の流れを示す図である。

[図4A]無電解めっき処理を説明するための図である。

[図4B]無電解めっき処理を説明するための図である。

[図4C]無電解めっき処理を説明するための図である。

[図4D]無電解めっき処理を説明するための図である。

[図4E]無電解めっき処理を説明するための図である。

[図4F]無電解めっき処理を説明するための図である。

[図5A]無電解めっき処理の他の例を説明するための図である。

[図5B]無電解めっき処理の他の例を説明するための図である。

[図5C]無電解めっき処理の他の例を説明するための図である。

[図6]めっき液供給部の他の例を示す図である。

[図7]めっき反応促進部の他の例を示す図である。

[図8]無電解めっき装置の他の例を示す図である。

[図9]ヒータの他の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 図1は、本発明の一の実施の形態に係る無電解めっき装置1の構成を示す図である。無電解めっき装置1は、円板状の基板9を1枚ずつ処理する枚葉式の装置である。無電解めっき装置1は、基板保持部21と、基板回転機構22と、カップ23と、めっき液供給部3と、めっき反応促進部4と、コンピュータ11とを備える。

[0026] 基板保持部21は、上下方向を向く中心軸J1を中心とする円板状のベース部211を有する。ベース部211の上面には、複数のチャックピン212が設けられる。複数のチャックピン212は、中心軸J1を中心とする円周上において、周方向に等間隔に配置される。各チャックピン212は、ピン駆動機構（図示省略）により中心軸J1に平行な軸を中心として回転可能である。チャックピン212の先端には把持部213が設けられる。基板保持部21が基板9を保持する際には、各チャックピン212が回転する。これにより、複数の把持部213が、基板9の外周縁に押し付けられ、基板9がベース部211の上方において水平状態で保持される。基板保持部21により保持された基板9の中心は、中心軸J1上に位置する。ベース部211の上面は、基板9の下方を向く主面92（以下、「下面92」という。）と平行であり、両者は隙間を空けて互いに対向する。

[0027] ベース部211の下面の中央には、中心軸J1を中心とするシャフト部221の上端が固定される。モータを有する基板回転機構22が、シャフト部221の下端部を回転することにより、基板保持部21が基板9と共に中心軸J1を中心として回転する。カップ23は、ベース部211の周囲を囲む略筒状である。後述する基板9の処理では、回転する基板9の外周縁から飛散する各種処理液が、カップ23の内周面により受けられ、回収される。無電解めっき装置1では、図示省略のカップ昇降機構により、カップ23の上

部が上下方向に昇降可能である。無電解めっき装置 1 における基板 9 の搬入搬出時には、カップ 2 3 の上部が下降して、カップ 2 3 が外部の搬送機構と干渉することが防止される。

[0028] めっき反応促進部 4 は、ヒータ 4 1 と、ヒータ昇降機構 4 2 とを備える。ヒータ 4 1 は、中心軸 J 1 を中心とする円板状であり、基板保持部 2 1 に保持された基板 9 とベース部 2 1 1 との間に配置される。ヒータ 4 1 は、基板 9 の下面 9 2 側に位置する。ヒータ 4 1 は、例えば、ニクロム線等の抵抗発熱体を有するホットプレートである。ヒータ 4 1 は、抵抗発熱体以外の熱源を利用するものであってもよい。ヒータ 4 1 の上面は、基板 9 の下面 9 2 のほぼ全体に亘って広がり、下面 9 2 に直接的に対向する。ヒータ 4 1 の上面は、基板 9 の下面 9 2 とほぼ平行である。

[0029] ヒータ 4 1 の下面の中央には、中心軸 J 1 を中心とする昇降軸 4 2 1 の上端が固定される。ベース部 2 1 1 およびシャフト部 2 2 1 には、上下方向に延びる中空部が中心軸 J 1 上に設けられており、当該中空部内に昇降軸 4 2 1 が配置される。昇降軸 4 2 1 は、シャフト部 2 2 1 の下端よりも下方まで延びる。シャフト部 2 2 1 の下方において、昇降軸 4 2 1 の下端部がヒータ昇降機構 4 2 に接続される。

[0030] ヒータ昇降機構 4 2 は、昇降軸 4 2 1 を介してヒータ 4 1 を支持する。例えば、ヒータ昇降機構 4 2 は、ボールネジ機構およびモータを含み、モータの駆動により昇降軸 4 2 1 を上下方向に移動する。これにより、ヒータ 4 1 の上面が基板 9 の下面 9 2 に近接する上位置と、ヒータ 4 1 の上面が基板 9 の下面 9 2 から離間した下位置とに、ヒータ 4 1 が選択的に配置される。図 1 の例では、下位置において、ヒータ 4 1 の下面が、ベース部 2 1 1 の上面に近接または接触する。ヒータ 4 1 は、上位置と下位置との間における任意の位置に配置可能であってもよい。本実施の形態では、ヒータ 4 1 が、一定温度で常時加熱され、ヒータ 4 1 を上位置に配置することにより、基板 9 の下面 9 2 をほぼ均一に加熱することが可能である。一方、ヒータ 4 1 を下位置に配置した状態では、基板 9 はほとんど加熱されない。基板 9 の加熱時に

基板 9 を回転しない場合には、上位置において、ヒータ 4 1 の上面が基板 9 の下面 9 2 に接触してもよい。

[0031] めっき液供給部 3 は、混合ノズル 3 1 と、第 1 薬液供給源 3 3 と、第 2 薬液供給源 3 4 と、リンス液供給源 3 5 とを備える。混合ノズル 3 1 は、基板 9 の上方を向く主面 9 1（以下、「上面 9 1」という。）に対向する。詳細には、混合ノズル 3 1 は、上面 9 1 の中央部の上方に配置され、混合ノズル 3 1 の吐出口 3 1 2 が、上面 9 1 に直接的に対向する。混合ノズル 3 1 は、混合室 3 1 1 と、既述の吐出口 3 1 2 とを有する。混合室 3 1 1 には、第 1 薬液供給管 3 3 1 を介して第 1 薬液供給源 3 3 が接続され、第 2 薬液供給管 3 4 1 を介して第 2 薬液供給源 3 4 が接続される。また、混合室 3 1 1 には、リンス液供給管 3 5 1 を介してリンス液供給源 3 5 が接続される。第 1 薬液供給管 3 3 1 には、第 1 薬液供給源 3 3 側から混合ノズル 3 1 に向かって順に、流量調整弁 3 3 2 および開閉弁 3 3 3 が設けられる。第 2 薬液供給管 3 4 1 には、第 2 薬液供給源 3 4 側から混合ノズル 3 1 に向かって順に、流量調整弁 3 4 2 および開閉弁 3 4 3 が設けられる。リンス液供給管 3 5 1 には、開閉弁 3 5 3 が設けられる。

[0032] 後述するように、めっき液供給部 3 では、第 1 薬液供給源 3 3 から混合室 3 1 1 内への第 1 薬液の供給と、第 2 薬液供給源 3 4 から混合室 3 1 1 内への第 2 薬液の供給とが同時に行われる。第 1 薬液は、無電解めっきにおけるめっき金属の金属塩を含む。めっき金属は、例えば、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、コバルト（Co）、コバルトタングステンボロン（CoWB）、金（Au）または銀（Ag）等である。第 2 薬液は、めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含む。還元剤は、例えば DMA B（ホウ素化合物）等である。混合室 3 1 1 において、第 1 薬液と第 2 薬液とを混合することにより、上記金属塩および還元剤を含むめっき液が生成される。

[0033] めっき液は、混合室 3 1 1 に連続する吐出口 3 1 2 から、基板 9 の上面 9 1 の中央部に向かって、例えば柱状に吐出される。めっき液における第 1 薬液と第 2 薬液との混合比は、流量調整弁 3 3 2、3 4 2 の開度を制御するこ

とにより調製される。好ましくは、第1薬液および第2薬液の双方が、めっき液の分解を防止する安定剤（例えばカルボン酸にアルキルアルコールを加えた混合液等）、または、錯化剤（例えば、エチレンジアミンを含む混合液等）を含まない。この場合、混合ノズル31内で生成されるめっき液も、安定剤または錯化剤を含まない。より好ましくは、めっき液が、安定剤および錯化剤の双方を含まない。めっき液は、めっき液のpHを調製するpH調整剤（例えば、アンモニア等）、および、pHの変動を抑制する緩衝剤（例えば、アンモニア等）を含んでもよい。

[0034] 本実施の形態では、第1薬液供給源33、および、第1薬液供給管331において、第1薬液を加熱するヒータは設けられない。また、第2薬液供給源34、および、第2薬液供給管341において、第2薬液を加熱するヒータは設けられない。さらに、混合ノズル31にも、ヒータは設けられない。したがって、ほぼ常温のめっき液が、混合ノズル31から基板9の上面91に向かって吐出される。混合ノズル31から吐出されるめっき液の温度は、例えば23～40℃である。

[0035] めっき液供給部3では、リンス液供給源35から混合ノズル31の混合室311内にリンス液が供給されることにより、吐出口312から、基板9の上面91の中央部に向けてリンス液が吐出される。混合ノズル31へのリンス液の供給時には、混合室311内への第1薬液の供給、および、第2薬液の供給は行われない。リンス液は、例えば純水である。純水以外のリンス液が用いられてもよい。

[0036] 無電解めっき装置1は、処理液供給部5をさらに備える。処理液供給部5は、補助ノズル51と、触媒溶液供給源52と、洗浄液供給源53と、リンス液供給源54とを備える。補助ノズル51は、基板9の上方に配置される。補助ノズル51には、触媒溶液供給源52、洗浄液供給源53およびリンス液供給源54が弁を介してそれぞれ接続される。触媒溶液供給源52から補助ノズル51に触媒溶液が供給されることにより、補助ノズル51から、基板9の上面91の中央部に向けて触媒溶液が吐出される。触媒溶液は、無

電解めっきに利用される触媒（例えば、パラジウム（Pd）等の金属のイオン）を含む溶液である。

[0037] また、洗浄液供給源53から補助ノズル51に洗浄液が供給されることにより、補助ノズル51から、基板9の上面91の中央部に向けて洗浄液が吐出される。洗浄液は、例えば、DHF（希フッ酸）である。リンス液供給源54から補助ノズル51にリンス液が供給されることにより、補助ノズル51から、基板9の上面91の中央部に向けてリンス液が吐出される。リンス液は、例えば純水である。処理液供給部5では、エッチング液等、他の処理液が用いられてもよい。触媒溶液供給源52、洗浄液供給源53およびリンス液供給源54は、それぞれ異なるノズルに接続されてもよい。また、めっき液供給部3のリンス液供給源35がリンス液供給源54を兼ねてもよい。

[0038] 無電解めっき装置1では、混合ノズル31および補助ノズル51を移動するノズル移動機構が設けられてもよい。ノズル移動機構は、混合ノズル31および補助ノズル51を、基板9の上面91に対向する対向位置と、基板9から水平方向に離れた待機位置とに選択的に配置する。ノズル移動機構は、混合ノズル31および補助ノズル51を個別に移動してもよい。

[0039] 図2は、コンピュータ11の構成を示す図である。コンピュータ11は、各種演算処理を行うCPU111と、基本プログラムを記憶するROM112と、各種情報を記憶するRAM113とを含む一般的なコンピュータシステムの構成となっている。コンピュータ11は、情報記憶を行う固定ディスク114と、各種情報の表示を行う表示部115と、入力部116として操作者からの入力を受け付けるキーボード116aおよびマウス116bと、光ディスク、磁気ディスク、光磁気ディスク等のコンピュータ読み取り可能な記録媒体81から情報の読み取りを行ったり記録媒体81に情報の書き込みを行う読取／書込装置118と、無電解めっき装置1の各構成と通信を行う通信部119とをさらに含む。

[0040] コンピュータ11では、事前に読取／書込装置118を介して記録媒体81からプログラム810が読み出され、固定ディスク114に記憶される。

そして、CPU 111がRAM 113および固定ディスク 114を利用してつづプログラム 810に従って演算処理を実行することにより（すなわち、コンピュータがプログラムを実行することにより）、コンピュータ 11が、図 1の無電解めっき装置 1における制御部 110として機能する。無電解めっき装置 1では、制御部 110が全体制御を担う。制御部 110は、専用の電気回路により構築されてもよく、部分的に専用の電気回路が利用されてもよい。

[0041] 図 3は、無電解めっき装置 1における無電解めっき処理の流れを示す図である。無電解めっき処理では、図 1の制御部 110により無電解めっき装置 1の制御（制御部 110を除く、無電解めっき装置 1の各構成の制御）が行われる。

[0042] 無電解めっき装置 1では、事前に、外部の搬送機構により処理対象の基板 9が搬入され、基板保持部 21により保持されている。無電解めっき処理では、まず、基板回転機構 22により基板 9の回転が開始される。基板 9は、水平状態で基板保持部 21と共に回転する。また、洗浄液供給源 53から、対向位置に配置された補助ノズル 51を介して、基板 9の上面 91の中央部に洗浄液が供給される（ステップ S11）。

[0043] 上面 91では、基板 9の回転による遠心力により洗浄液が基板 9の外周縁に向かって広がり、上面 91の全体に洗浄液が供給される。基板 9の外周縁から飛散する洗浄液は、カップ 23の内周面により受けられて回収される（後述のリンス液、触媒溶液およびめっき液の供給時において同様）。洗浄液の供給により、上面 91上の異物や自然酸化膜等が除去される。洗浄液の吐出は所定時間継続される。

[0044] 洗浄液の吐出が停止されると、リンス液供給源 54から補助ノズル 51を介して上面 91の中央部にリンス液が供給される（ステップ S12）。上面 91では、基板 9の回転によりリンス液が基板 9の外周縁に向かって広がり、上面 91の全体にリンス液が供給される。リンス液の供給により、上面 91に付着する洗浄液が除去される。リンス液の吐出は所定時間継続され、そ

の後、停止される。

[0045] 続いて、触媒溶液供給源 5 2 から補助ノズル 5 1 を介して上面 9 1 の中央部に触媒溶液が供給される（ステップ S 1 3）。上面 9 1 では、基板 9 の回転により触媒溶液が基板 9 の外周縁に向かって広がり、上面 9 1 の全体に触媒溶液が供給される。これにより、上面 9 1 に触媒（例えば、パラジウム）が吸着し、触媒層が形成される。触媒溶液の吐出は所定時間継続される。

[0046] 触媒溶液の吐出が停止されると、リンス液供給源 5 4 から補助ノズル 5 1 を介して上面 9 1 の中央部にリンス液が供給される（ステップ S 1 4）。上面 9 1 では、基板 9 の回転によりリンス液が基板 9 の外周縁に向かって広がり、上面 9 1 の全体にリンス液が供給される。リンス液の供給により、上面 9 1 に付着する触媒溶液が除去される。なお、上面 9 1 に形成された触媒層は維持される。リンス液の吐出は所定時間継続され、その後、停止される。

[0047] 続いて、第 1 薬液供給源 3 3 から、混合ノズル 3 1 の混合室 3 1 1 内への第 1 薬液の供給と、第 2 薬液供給源 3 4 から混合室 3 1 1 内への第 2 薬液の供給とが開始される。第 1 薬液および第 2 薬液は、混合室 3 1 1 において混合され、めっき液が生成される。混合ノズル 3 1 は、対向位置に配置されており、混合ノズル 3 1 の吐出口 3 1 2 から、基板 9 の上面 9 1 の中央部に向けてめっき液が連続的に吐出される。上面 9 1 では、基板 9 の回転によりめっき液が基板 9 の外周縁に向かって広がり、上面 9 1 の全体にめっき液が供給される。

[0048] このとき、基板 9 の回転数は比較的低いため、図 4 A に示すように、上面 9 1 の全体を覆うめっき液の液層 9 3（パドルとも呼ばれる。）が形成される（ステップ S 1 5）。すなわち、上面 9 1 にめっき液が液盛りされる。図 4 A では、矢印 A 1 により基板 9 の回転を示している（後述の図 4 C、図 4 E、図 4 F、図 5 A および図 5 B において同様）。既述のように、めっき液はほぼ常温である。また、ヒータ 4 1 は、基板 9 の下面 9 2 から離間した下位置に配置される。したがって、液層 9 3 に含まれるめっき液の温度がほぼ常温で維持され、上面 9 1 における無電解めっき反応は抑制された状態、す

なわち、反応速度が低い状態（不活性な状態）となる。後述するように、ヒータ41が下面92に近接した上位置に配置されることにより、ヒータ41による液層93の加熱がON状態となるため、ヒータ41が下面92から離間した下位置に配置されるステップS15では、ヒータ41による液層93の加熱はOFF状態であるといえる。

[0049] めっき液供給部3では、混合ノズル31からめっき液を連続的に吐出する期間（ステップS15の処理期間）に、混合室311で生成されるめっき液の総量（体積）は、混合室311の容積よりも十分に大きい。したがって、上記期間において第1薬液および第2薬液の混合により生成されためっき液の大部分が、上記期間中に基板9に向けて吐出される。換言すると、無電解めっき装置1では、混合ノズル31からめっき液を吐出する直前に、第1薬液と第2薬液とを混合してめっき液が生成される。

[0050] 基板9の直径が300mmであり、かつ、混合ノズル31からめっき液が毎分0.05～0.3L（リットル）の流量で吐出される場合に、ある程度の厚さのめっき液の液層93を適切に形成するという観点では、基板9の回転数は、300rpm以下であることが好ましい。無電解めっき装置1では、基板9の回転を停止した状態で、めっき液の液層93を形成することも可能である。この場合、上面91の中央部に連続的に供給されるめっき液は、次第に基板9の外周縁に向かって広がり、上面91の全体にめっき液の液層93が形成される。以上のように、めっき液の液層93の形成時における基板9の回転数（以下、「液層形成回転数」という。）は、0～300rpmであることが好ましい。液層形成回転数は、0～50rpmであることがより好ましく、0～10rpmであることがより一層好ましい。また、めっき液の流量は、毎分0.05～0.3Lであることがより好ましい。以下の説明において、液層形成回転数での基板9の回転は、基板9の回転数が0である、すなわち、基板9の回転を停止する場合を含む。

[0051] めっき液の吐出が所定時間継続され、めっき液の液層93が形成されると、混合ノズル31からのめっき液の吐出が停止される。上面91では、めっ

き液の表面張力により液層 9 3 が保持される。続いて、ヒータ昇降機構 4 2 によりヒータ 4 1 が上昇し、図 4 B に示すように、基板 9 の下面 9 2 に近接した上位置に配置される。これにより、ヒータ 4 1 による基板 9 の加熱が開始される。基板 9 の加熱により、液層 9 3 も加熱される。このように、ヒータ 4 1 を上位置に配置することにより、ヒータ 4 1 による液層 9 3 の加熱が ON 状態となる。

[0052] 液層 9 3 に含まれるめっき液の温度が上昇することにより、当該めっき液が活性な状態（反応速度が高い状態）となり、上面 9 1 の全体における無電解めっき反応が促進される（ステップ S 1 6）。例えば、液層 9 3 に含まれるめっき液は、40～60℃に加熱される。無電解めっき反応では、上面 9 1 上に形成されている触媒層の触媒作用により、めっき液に含まれる還元剤が酸化されるとともに、めっき液に含まれるめっき金属のイオンが還元剤からの電子により還元され、めっき金属が触媒層上に析出する。また、析出しためっき金属自体の触媒作用により、還元剤が酸化され、めっき金属のイオンがさらに還元析出する。無電解めっき装置 1 では、基板 9 の下面 9 2 が均一に加熱され、上面 9 1 の全体において同時に無電解めっき反応が促進される。これにより、上面 9 1 の全体において均一にめっき金属が成長し、一様なめっき層 9 4（後述の図 4 C 参照）が形成される。ステップ S 1 6 における成膜レートは、ステップ S 1 5 における成膜レート（反応が抑制された状態における成膜レート）に対して、例えば 5 倍以上（べた膜相当）である。

[0053] 基板 9 の一例では、上面 9 1 上において直立する多数のパターン要素が形成されており、当該パターン要素の表面にめっき層 9 4 が形成される。このとき、互いに隣接するパターン要素間の微小な隙間に注目すると、当該隙間に存在するめっき液のめっき金属や還元剤が消費されると、当該隙間では、無電解めっき反応が進まなくなる。したがって、無電解めっき装置 1 では、上面 9 1 上のめっき液の液層 9 3 を保持可能な回転数（例えば、300 rpm 以下の回転数）で、基板 9 を回転することにより、当該隙間に存在するめっき液が、周囲のめっき液と緩やかに入れ替えられることが好ましい。この

ように、めっき液の液層 9 3 を加熱するとともに、上面 9 1 上に液層 9 3 を保持した状態で、基板 9 を回転することにより、無電解めっき反応をさらに促進させるとともに、めっき液を効率よく（無駄を少なく）利用することが可能となる。一方、上面 9 1 における無電解めっき反応の促進時に、上面 9 1 上において液層 9 3 をより確実に保持するという観点では、基板 9 の回転が停止されてもよい。ステップ S 1 6 における基板 9 の回転数は、例えば、0 ～ 3 0 0 r p m であり、好ましくは、0 ～ 5 0 r p m であり、より好ましくは、0 ～ 1 0 r p m である。

[0054] ヒータ 4 1 による液層 9 3 の加熱開始から所定時間が経過すると、ヒータ昇降機構 4 2 によりヒータ 4 1 が下降し、基板 9 の下面 9 2 から離間した下位置に配置される（後述の図 4 C 参照）。これにより、ヒータ 4 1 による基板 9 の加熱が実質的に停止される。換言すると、ヒータ 4 1 による液層 9 3 の加熱が O F F 状態となる。続いて、上記ステップ S 1 5, S 1 6 の処理を繰り返すか否かが確認される。制御部 1 1 0 では、ステップ S 1 5, S 1 6 の繰返回数の設定値が予め入力されており、実際の繰返回数が設定値に到達したか否かが確認される。実際の繰返回数が設定値に到達していない場合には（ステップ S 1 7）、液層形成回転数で基板 9 を回転しつつ、図 4 C に示すように、上面 9 1 上のめっき液の液層 9 3 に向けて混合ノズル 3 1 から新たなめっき液が吐出される。図 4 C では、液層 9 3 に付す平行斜線の幅を、図 4 A および図 4 B よりも狭くして、液層 9 3 が使用済みであることを示している。混合ノズル 3 1 からの新たなめっき液の吐出により、上面 9 1 を覆う新たなめっき液の液層 9 3 a（後述の図 4 D 参照）が形成される（ステップ S 1 5）。既述のように、ヒータ 4 1 による液層 9 3 a の加熱は O F F 状態であるため、上面 9 1 における無電解めっき反応は抑制される。

[0055] このとき、新たなめっき液は、直前のステップ S 1 5 の処理期間（すなわち、最初のめっき液の液層 9 3 の形成時）に、混合室 3 1 1 で生成されためっき液の一部を含んでもよい。無電解めっき処理では、各ステップ S 1 5 の処理期間において第 1 薬液および第 2 薬液の混合により生成されためっき液

の少なくとも一部が、当該処理期間中に基板 9 に向けて吐出される場合に、めっき液が、混合ノズル 3 1 から吐出される直前に生成されていると捉えることができる。

[0056] 混合ノズル 3 1 から上面 9 1 への新たなめっき液の吐出は所定時間継続され、その後、停止される。続いて、ヒータ 4 1 が、ヒータ昇降機構 4 2 により上昇し、図 4 D に示すように、基板 9 の下面 9 2 に近接した上位置に配置される。これにより、上面 9 1 において液層 9 3 a を保持した状態で、液層 9 3 a の加熱が開始され（すなわち、ヒータ 4 1 による液層 9 3 a の加熱が ON 状態とされ）、上面 9 1 における無電解めっき反応が促進される（ステップ S 1 6）。上面 9 1 に対する液層 9 3 a を用いた無電解めっきにより、上面 9 1 におけるめっき層 9 4 の厚さが均一に増大する。液層 9 3 a の加熱開始から所定時間が経過すると、ヒータ 4 1 が下降し、液層 9 3 a の加熱が停止される。無電解めっき装置 1 では、ステップ S 1 5、S 1 6 の実際の繰返回数が、設定値に到達するまで、上記ステップ S 1 5、S 1 6 の処理が繰返される（ステップ S 1 7）。これにより、めっき層 9 4 の厚さがさらに増大する。

[0057] ステップ S 1 5、S 1 6 の実際の繰返回数が、設定値に到達すると（ステップ S 1 7）、リンス液供給源 3 5 から混合ノズル 3 1 にリンス液が供給される。これにより、図 4 E に示すように、混合ノズル 3 1 から上面 9 1 の中央部に向けてリンス液が吐出される（ステップ S 1 8）。上面 9 1 では、基板 9 の回転によりリンス液が基板 9 の外周縁に向かって広がり、上面 9 1 の全体にリンス液が供給される。リンス液の供給により、上面 9 1 に付着するめっき液が除去される。このとき、図 1 の混合ノズル 3 1 では、リンス液が混合室 3 1 1 内に充填された後、吐出口 3 1 2 から吐出される。したがって、混合室 3 1 1 内に残留するめっき液が、混合室 3 1 1 を通過するリンス液により除去される。リンス液の吐出は所定時間継続され、その後、停止される。

[0058] 続いて、基板回転機構 2 2 が基板 9 の回転数をリンス液の供給時よりも高

くすることにより、図4 Fに示すように、基板9の乾燥処理（スピンドライ）が開始される（ステップS 19）。乾燥処理により、上面91に付着するリンス液が除去される。乾燥処理が完了すると、基板9の回転が停止される。その後、基板9は、外部の搬送機構により無電解めっき装置1から搬出される。以上により、無電解めっき装置1における基板9の処理が完了する。

[0059] ここで、加熱されためっき液をノズルから基板9の上面91に吐出する比較例の無電解めっき装置について述べる。比較例の無電解めっき装置では、加熱により活性な状態でめっき液がノズルから吐出されるため、上面91において、広がっためっき液により無電解めっき反応が進む。一方、ノズルから吐出されためっき液が衝突する上面91上の位置（吐出位置）では、上面91に接するめっき液が瞬時に入れ替わる、すなわち、上面91におけるめっき液の流速が大きくなる。その結果、上面91上の吐出位置において、局部的に無電解めっき反応が進みにくくなり（めっき金属が成長しにくくなり）、めっき層の厚さの均一性が低くなる。

[0060] これに対し、無電解めっき装置1における処理では、常温のめっき液を混合ノズル31から吐出することにより、上面91を覆うめっき液の液層を形成する工程が行われる。続いて、混合ノズル31から上面91へのめっき液の吐出を停止し、かつ、上面91上において当該液層を保持した状態で、当該液層の加熱を開始することにより上面91における無電解めっき反応を促進させる工程が行われる。このように、混合ノズル31からのめっき液の吐出時に、上面91全体において無電解めっき反応を抑制し、めっき液の液層の形成後に、基板9の加熱により、上面91全体において無電解めっき反応を促進させることにより、吐出位置と他の領域との間における、めっき金属の成長差を抑制して、めっき層の厚さの均一性を向上することができる。

[0061] また、上記工程の後、上面91上の上記液層に向けて混合ノズル31から新たなめっき液を吐出することにより、上面91を覆う新たなめっき液の液層を形成する工程が行われる。続いて、混合ノズル31から上面91への新たなめっき液の吐出を停止し、かつ、上面91上において当該液層を保持し

た状態で、当該液層の加熱を行うことにより上面 9 1 における無電解めっき反応を促進させる工程が行われる。これにより、均一かつ厚いめっき層を形成することができる。

[0062] ところで、めっき液が、安定剤または錯化剤を含む場合、上面 9 1 上に形成されている触媒層に、安定剤または錯化剤が吸着し、触媒層の触媒作用による還元剤の酸化が阻害される、すなわち、安定剤または錯化剤が触媒毒として作用することがある。この場合、めっき層が適切に形成されなくなる。

[0063] これに対し、好ましい無電解めっき処理では、安定剤または錯化剤を含まないめっき液が用いられる。これにより、還元剤の酸化が阻害されることを抑制することができ、めっき層を適切に形成することができる。より好ましい無電解めっき処理では、めっき液が安定剤および錯化剤の双方を含まないことにより、還元剤の酸化が阻害されることをさらに抑制することができる。また、安定剤または錯化剤を省くことにより、めっき液の生成に要するコストを削減することができる。めっき液の種類等によっては、めっき液が安定剤または錯化剤を含んでもよい。

[0064] 仮に、めっき液を貯溜するタンクを採用する場合、タンク内のめっき液の濃度を一定に保つために、濃度モニタや、液補充システム等が必要となる。また、タンク内のめっき液の性状を安定させるため、安定剤または錯化剤を添加する必要もある。さらに、タンクとノズルとの間を接続する管の内部がめっきされる可能性もある。

[0065] これに対し、図 1 の無電解めっき装置 1 では、混合ノズル 3 1 からめっき液を吐出する直前に、第 1 薬液と第 2 薬液とを混合ノズル 3 1 内で混合して、めっき液が生成される。これにより、第 1 薬液供給源 3 3 と混合ノズル 3 1 とを接続する第 1 薬液供給管 3 3 1、および、第 2 薬液供給源 3 4 と混合ノズル 3 1 とを接続する第 2 薬液供給管 3 4 1 の内部がめっきされることを防止することができる。また、濃度モニタや液補充システム等を設けることなく、金属塩と還元剤とを均一に混合しためっき液を、容易に、かつ、必要な量だけ基板 9 上に供給することができる。その結果、無電解めっき装置 1

の製造コストの削減や、めっき液の省液によるランニングコストの削減を実現することができる。さらに、めっき液中に安定剤または錯化剤が存在しないことに起因する悪影響（例えば、めっき液の劣化等）が生じることも抑制することができる。

[0066] また、混合ノズル 3 1 からリンス液を吐出する際には、第 1 薬液と第 2 薬液との混合位置（図 1 では、混合室 3 1 1）から混合ノズル 3 1 の吐出口 3 1 2 へと至る流路をリンス液が通過する。これにより、混合位置から吐出口 3 1 2 へと至る流路に残留するめっき液をリンス液により除去することができ、当該流路がめっきされることを防止することができる。もちろん、無電解めっき装置 1 の設計によっては、めっき液を貯溜するタンクが採用されてもよい。

[0067] 無電解めっき装置 1 では、液層の加熱の ON 状態において、ヒータ 4 1 が基板 9 の下面 9 2 に近接または接触する位置に配置され、液層の加熱の OFF 状態において、ヒータ 4 1 が下面 9 2 から離間した位置に配置される。これにより、温度を急激に上下させることが困難であるヒータ 4 1 を用いて、液層の加熱の ON / OFF 状態の切替を適切に行うことが可能となる。

[0068] 上記処理例では、ステップ S 1 5, S 1 6 の処理を繰り返す際に、上面 9 1 上のめっき液の液層 9 3 に向けて混合ノズル 3 1 から新たなめっき液が吐出されるが、新たなめっき液の吐出前に、上面 9 1 上の液層 9 3 が除去されてもよい。この場合、ステップ S 1 7 により繰り返されるステップ S 1 5 では、基板 9 を液層形成回転数よりも高い回転数で回転することにより、図 5 A に示すように、上面 9 1 上の液層 9 3 が除去される。このとき、ヒータ 4 1 は下位置に配置されている。続いて、基板 9 を液層形成回転数で回転しつつ、上面 9 1 に向けて混合ノズル 3 1 から新たなめっき液を吐出することにより、図 5 B に示すように、上面 9 1 を覆う新たなめっき液の液層 9 3 a が形成される。

[0069] ステップ S 1 6 では、図 5 C に示すように、混合ノズル 3 1 から上面 9 1 への新たなめっき液の吐出を停止し、かつ、上面 9 1 上において新たなめっ

き液の液層 9 3 a を保持した状態で、ヒータ 4 1 が上位置に配置される。これにより、ヒータ 4 1 による液層 9 3 a の加熱が ON 状態とされ、上面 9 1 における無電解めっき反応が促進される。その結果、上面 9 1 におけるめっき層 9 4 の厚さが増大する。上記ステップ S 1 5, S 1 6 の処理は、必要に応じてさらに繰り返される。

[0070] 上記ステップ S 1 5, S 1 6 の処理では、新たなめっき液の吐出前に、基板 9 を高い回転数で回転することにより、使用済みのめっき液の液層 9 3 を除去しつつ、基板 9 の温度を低くすることができる。これにより、新たなめっき液の液層 9 3 a の形成時に、基板 9 およびめっき液の温度を低く保ち、上面 9 1 における無電解めっき反応をより確実に抑制することができる。その結果、めっき層の厚さの均一性をさらに向上することができる。また、液層 9 3 a の形成（使用済みのめっき液と新たなめっき液との入れ替え）に要する新たなめっき液の量を少なくすることができる。

[0071] 図 6 は、めっき液供給部の他の例を示す図である。図 6 のめっき液供給部 3 a は、ノズル 3 1 a と、ミキシングバルブ 3 2 と、第 1 薬液供給源 3 3 と、第 2 薬液供給源 3 4 と、リンス液供給源 3 5 とを備える。ノズル 3 1 a は、例えばストレートノズルであり、基板 9 の上面 9 1 の中央部の上方に配置される。ミキシングバルブ 3 2 は、混合室 3 2 0 と、複数の弁 3 2 1 ~ 3 2 4 とを備える。複数の弁 3 2 1 ~ 3 2 4 は、混合室 3 2 0 に接続される。第 1 の弁 3 2 1 には、第 1 薬液供給管 3 3 1 を介して第 1 薬液供給源 3 3 が接続され、第 2 の弁 3 2 2 には、第 2 薬液供給管 3 4 1 を介して第 2 薬液供給源 3 4 が接続される。また、第 3 の弁 3 2 3 には、リンス液供給管 3 5 1 を介してリンス液供給源 3 5 が接続され、第 4 の弁 3 2 4 には、ノズル 3 1 a が接続される。第 1 薬液供給管 3 3 1 には、流量調整弁 3 3 2 が設けられ、第 2 薬液供給管 3 4 1 には、流量調整弁 3 4 2 が設けられる。

[0072] めっき液の液層を形成する際には、弁 3 2 1, 3 2 2, 3 2 4 を開くことにより、第 1 薬液供給源 3 3 からの第 1 薬液と、第 2 薬液供給源 3 4 からの第 2 薬液とが、ミキシングバルブ 3 2 の混合室 3 2 0 内で混合され、めっき

液としてノズル 3 1 a に供給される。既述のように、第 1 薬液は、めっき金属の金属塩を含み、第 2 薬液は、還元剤を含む。めっき液における第 1 薬液と第 2 薬液との混合比は、流量調整弁 3 3 2, 3 4 2 により調製される。好ましくは、めっき液中に安定剤または錯化剤は含まれず、より好ましくは、安定剤および錯化剤の双方が含まれない。また、上面 9 1 上のめっき液をリンス液により除去する際には、弁 3 2 1, 3 2 2 を閉じ、弁 3 2 3, 3 2 4 を開くことにより、リンス液供給源 3 5 からのリンス液が、混合室 3 2 0 を介してノズル 3 1 a に供給される。

[0073] めっき液供給部 3 a では、ノズル 3 1 a に接続されたミキシングバルブ 3 2 において、第 1 薬液と第 2 薬液とが混合されるため、第 1 薬液供給管 3 3 1 および第 2 薬液供給管 3 4 1 の内部がめっきされることを防止することができる。また、金属塩と還元剤とを均一に混合しためっき液を、容易に基板 9 上に供給することができる。さらに、めっき液の生成直後に、当該めっき液がノズル 3 1 a から吐出されるため、めっき液中に安定剤または錯化剤が存在しないことに起因する悪影響（例えば、めっき液の劣化等）が生じることも抑制することができる。リンス液の吐出の際には、第 1 薬液と第 2 薬液との混合位置（図 6 では、混合室 3 2 0）からノズル 3 1 a の吐出口へと至る流路をリンス液が通過する。これにより、当該流路に残留するめっき液をリンス液により除去することができ、当該流路がめっきされることを防止することができる。

[0074] 上記無電解めっき処理および無電解めっき装置 1 では様々な変形が可能である。

[0075] 上記実施の形態では、めっき液の液層の加熱を開始することにより、上面 9 1 における無電解めっき反応が促進されるが、液層の揺動を開始することにより、上面 9 1 における無電解めっき反応が促進されてもよい。例えば、図 7 のめっき反応促進部 4 a では、図 1 のヒータ 4 1 に代えてバイブレータ 4 3 が設けられる。バイブレータ 4 3 は、図示省略の昇降機構により、基板 9 の下面 9 2 と接触する上位置と、下面 9 2 から離間した下位置とに選択的

に配置される。図3の処理におけるステップS16では、混合ノズル31から上面91へのめっき液の吐出を停止し、かつ、上面91上においてめっき液の液層93を保持した状態で、バイブレータ43が上位置に配置される。このとき、基板9の回転は停止される。そして、バイブレータ43の駆動が開始されることにより、基板9に振動が付与され、液層93が揺動する。これにより、液層93中のめっき液が緩やかに攪拌され、上面91における無電解めっき反応が促進される。めっき反応促進部4aでは、基板9に対して超音波振動が付与されてもよい。

[0076] また、上面91上でめっき液の液層93を保持した状態で、基板9を回転することにより、液層93が揺動されてもよい。さらに、ヒータ41にバイブレータが付加され、ヒータ41による液層93の加熱と、バイブレータによる液層93の揺動の双方が行われてもよい。以上のように、無電解めっき処理では、ノズルから上面91へのめっき液の吐出を停止し、かつ、上面91上において液層を保持した状態で、液層の加熱、または／および、液層の揺動を開始することにより、上面91における無電解めっき反応を促進させることが可能となる。なお、基板9の回転により無電解めっき反応を促進する場合には、液層の形成時に基板9の回転が停止されることが好ましい。

[0077] 無電解めっき装置1では、基板9の外周縁を囲む部材を利用して、上面91上でめっき液の液層93が保持されてもよい。図8の無電解めっき装置1aでは、基板保持部21aが、中心軸J1を中心とする環状の保持部材214を有する。保持部材214の内周面215の直径は、上方に向かうに従って漸次増大する。すなわち、内周面215は、円錐台状の面である。内周面215の下部における直径は、基板9の外径よりも小さく、内周面215の上部における直径は、基板9の外径よりも大きい。保持部材214の下方には、基板9を昇降する基板昇降機構216が設けられる。

[0078] 無電解めっき装置1aでは、保持部材214の上方にて、外部の搬送機構から基板昇降機構216に基板9が受け渡され、その後、基板昇降機構216が基板9を下方に移動する。これにより、基板9の外周縁が、全周に亘っ

て保持部材 2 1 4 の内周面 2 1 5 と接触し、基板 9 が水平状態で基板保持部 2 1 a により保持される。無電解めっき処理では、混合ノズル 3 1 から基板 9 の上面 9 1 に向けてめっき液が吐出される。めっき液は、基板 9 の上面 9 1 と、保持部材 2 1 4 の内周面 2 1 5 とにより囲まれる貯溜空間に貯溜される。換言すると、上面 9 1 上にてめっき液の液層 9 3 が保持される。混合ノズル 3 1 から上面 9 1 へのめっき液の吐出を停止した後、図示省略のヒータ移動機構により、液層 9 3 の上方にヒータ 4 1 a が配置される。これにより、液層 9 3 の加熱が開始され、上面 9 1 における無電解めっき反応が促進される。

[0079] 無電解めっき装置 1 a における上記処理によっても、めっき層の厚さの均一性を向上することができる。なお、上面 9 1 上のめっき液を除去する際には、基板昇降機構 2 1 6 が基板 9 を上昇することにより、基板 9 の外周縁と保持部材 2 1 4 の内周面 2 1 5 との間に隙間が形成され、当該隙間を介してめっき液が下方に排出される。無電解めっき装置 1 a においても、バイブレータが用いられてもよい。

[0080] めっき液の液層の加熱は、様々な構成により実現されてよい。例えば、図 9 に示すように、基板 9 の上方に配置したヒータ 4 1 b を上面 9 1 に沿って移動する（スキャンさせる）ことにより、めっき液の液層 9 3 が加熱されてもよい。また、ランプを用いたヒータ等を設けることも可能である。ヒータの構造によっては、ヒータ自体の ON/OFF により、液層の加熱の ON 状態と OFF 状態とが切り替えられてもよい。

[0081] 混合ノズル 3 1 およびノズル 3 1 a は、基板 9 の上面 9 1 の全体にめっき液を供給することが可能であるならば、上面 9 1 において中央部から逸れた位置に向けてめっき液を吐出してもよい。

[0082] 基板 9 の上面 9 1 における触媒層の形成は、他の装置により行われてもよい。また、触媒層を形成することなく、上面 9 1 にめっき層を形成することが可能である場合には、上面 9 1 への触媒溶液の供給が省略されてもよい。

[0083] めっき反応促進部 4, 4 a の構造等によっては、基板 9 の下面 9 2 を吸着

して保持する基板保持部が用いられてもよい。

[0084] 無電解めっき装置 1, 1 a において処理が行われる基板は半導体基板には限定されず、他の基板であってもよい。

[0085] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0086] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

符号の説明

- [0087] 1, 1 a 無電解めっき装置
 3, 3 a めっき液供給部
 4, 4 a めっき反応促進部
 9 基板
 11 コンピュータ
 21, 21 a 基板保持部
 31 混合ノズル
 31 a ノズル
 32 ミキシングバルブ
 41, 41 a, 41 b ヒータ
 91 (基板の) 上面
 92 (基板の) 下面
 93, 93 a (めっき液の) 液層
 110 制御部
 311, 320 混合室
 312 吐出口
 810 プログラム
 S11～S19 ステップ

請求の範囲

- [請求項1] 無電解めっき方法であって、
- a) 水平状態の基板の一の主面に向けてノズルからめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記めっき液の液層を形成する工程と、
- b) 前記ノズルから前記一の主面への前記めっき液の吐出を停止し、かつ、前記一的主面上において前記液層を保持した状態で、前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を開始することにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる工程と、
- を備える。
- [請求項2] 請求項1に記載の無電解めっき方法であって、
- 前記めっき液が、めっき金属の金属塩、および、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含み、めっき液の分解を防止する安定剤、または、錯化剤を含まない。
- [請求項3] 請求項2に記載の無電解めっき方法であって、
- 前記a)工程において、前記ノズルから前記めっき液を吐出する直前に、前記金属塩を含む第1薬液と、前記還元剤を含む第2薬液とを混合することにより、前記めっき液が生成される。
- [請求項4] 請求項1に記載の無電解めっき方法であって、
- 前記a)工程において、前記ノズルから前記めっき液を吐出する直前に、めっき金属の金属塩を含む第1薬液と、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含む第2薬液とを混合することにより、前記めっき液が生成される。
- [請求項5] 請求項3または4に記載の無電解めっき方法であって、
- 前記第1薬液と前記第2薬液とが、前記ノズル内で混合される。
- [請求項6] 請求項3または4に記載の無電解めっき方法であって、
- 前記ノズルに接続されたミキシングバルブにおいて、前記第1薬液と前記第2薬液とが混合される。

[請求項7] 請求項3ないし6のいずれか1つに記載の無電解めっき方法であって、

前記b)工程の後、前記一の主面に向けて前記ノズルからリンス液を吐出する工程をさらに備え、

前記リンス液の吐出の際に、前記第1薬液と前記第2薬液との混合位置から前記ノズルの吐出口へと至る流路を前記リンス液が通過する。

[請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1つに記載の無電解めっき方法であって、

c) 前記b)工程の後、前記一の主面上の前記めっき液の前記液層に向けて前記ノズルから新たなめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記新たなめっき液の液層を形成する工程と、

d) 前記ノズルから前記一の主面への前記新たなめっき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記新たなめっき液の前記液層を保持した状態で、前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を行うことにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる工程と、

をさらに備える。

[請求項9] 請求項1ないし7のいずれか1つに記載の無電解めっき方法であって、

c) 前記b)工程の後、前記基板を回転することにより前記めっき液の前記液層を除去し、続いて、前記一の主面に向けて前記ノズルから新たなめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記新たなめっき液の液層を形成する工程と、

d) 前記ノズルから前記一の主面への前記新たなめっき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記新たなめっき液の前記液層を保持した状態で、前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を行うことにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる

工程と、

をさらに備える。

[請求項10] 請求項8または9に記載の無電解めっき方法であって、
前記c) およびd) 工程を繰り返す工程をさらに備える。

[請求項11] 請求項1ないし10のいずれか1つに記載の無電解めっき方法であって、

前記a) 工程において、ヒータによる前記液層の加熱がOFF状態とされ、

前記b) 工程において、前記ヒータによる前記液層の加熱がON状態とされる。

[請求項12] 請求項8ないし10のいずれか1つに記載の無電解めっき方法であって、

前記a) およびc) 工程において、ヒータによる前記液層の加熱がOFF状態とされ、

前記b) およびd) 工程において、前記ヒータによる前記液層の加熱がON状態とされる。

[請求項13] 請求項11または12に記載の無電解めっき方法であって、

前記ヒータが、前記基板の他の主面に対向し、

前記ON状態において、前記ヒータが前記他の主面に近接または接触する位置に配置され、

前記OFF状態において、前記ヒータが前記他の主面から離間した位置に配置される。

[請求項14] 請求項1ないし13のいずれか1つに記載の無電解めっき方法であって、

前記b) 工程において、前記めっき液の前記液層が加熱されるとともに、前記一の主面上にて前記液層を保持した状態で、前記基板が回転される。

[請求項15] 請求項1ないし13のいずれか1つに記載の無電解めっき方法であ

って、

前記 b) 工程において、前記一の主面上にて前記めっき液の前記液層を保持した状態で、前記基板が回転される、または、前記基板に振動が付与される。

[請求項16]

無電解めっき装置であって、

基板を水平状態で保持する基板保持部と、

前記基板の一の主面に向けてノズルからめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記めっき液の液層を形成するめっき液供給部と、

前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を行うめっき反応促進部と、

前記ノズルから前記一の主面への前記めっき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記液層を保持した状態で、前記めっき反応促進部による前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を開始することにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進させる制御部と、
を備える。

[請求項17]

請求項 16 に記載の無電解めっき装置であって、

前記めっき液が、めっき金属の金属塩、および、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含み、めっき液の分解を防止する安定剤、または、錯化剤を含まない。

[請求項18]

請求項 16 に記載の無電解めっき装置であって、

前記めっき液供給部が、前記ノズルから前記めっき液を吐出する直前に、めっき金属の金属塩を含む第 1 薬液と、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含む第 2 薬液とを混合することにより、前記めっき液を生成する。

[請求項19]

請求項 18 に記載の無電解めっき装置であって、

前記液層を用いた無電解めっきの後、前記めっき液供給部が、前記

一の主面に向けて前記ノズルからリンス液を吐出し、

前記リンス液の吐出の際に、前記第1薬液と前記第2薬液との混合位置から前記ノズルの吐出口へと至る流路を前記リンス液が通過する。

[請求項20] 請求項16ないし19のいずれか1つに記載の無電解めっき装置であって、

前記めっき反応促進部が、前記液層の加熱を行うヒータを備え、
前記液層を形成する際に、前記ヒータによる前記液層の加熱がOFF状態とされ、

前記無電解めっき反応を促進させる際に、前記ヒータによる前記液層の加熱がON状態とされる。

[請求項21] 請求項20に記載の無電解めっき装置であって、

前記ヒータが、前記基板の他の主面に対向し、
前記ON状態において、前記ヒータが前記他の主面に近接または接触する位置に配置され、

前記OFF状態において、前記ヒータが前記他の主面から離間した位置に配置される。

[請求項22] 基板保持部、めっき液供給部、および、めっき反応促進部を備える無電解めっき装置の制御を、コンピュータに行わせるプログラムであって、前記プログラムの前記コンピュータによる実行は、前記コンピュータに、

a) 前記基板保持部により水平状態で保持される基板の一の主面に向けて、前記めっき液供給部のノズルからめっき液を吐出することにより、前記一の主面を覆う前記めっき液の液層を形成する工程と、

b) 前記ノズルから前記一の主面への前記めっき液の吐出を停止し、かつ、前記一の主面上において前記液層を保持した状態で、前記めっき反応促進部による前記液層の加熱、または、前記液層の揺動を開始することにより、前記一の主面における無電解めっき反応を促進さ

せる工程と、

を実行させる。

[請求項23] 請求項22に記載のプログラムであって、
前記めっき液が、めっき金属の金属塩、および、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含み、めっき液の分解を防止する安定剤、または、錯化剤を含まない。

[請求項24] 請求項22に記載のプログラムであって、
前記a)工程において、前記ノズルから前記めっき液を吐出する直前に、めっき金属の金属塩を含む第1薬液と、前記めっき金属のイオンを還元析出させる還元剤を含む第2薬液とを混合することにより、前記めっき液が生成される。

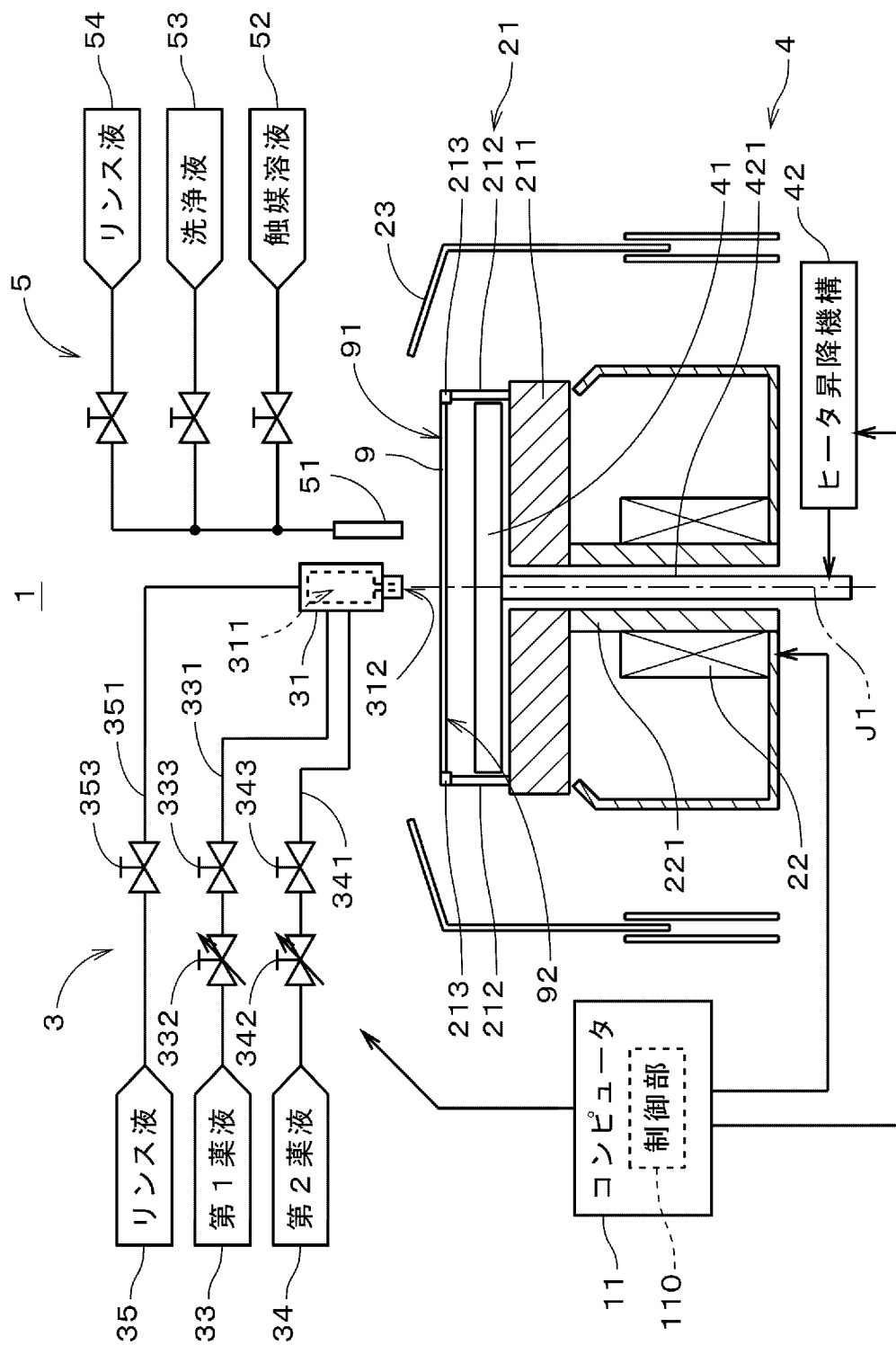
[請求項25] 請求項24に記載のプログラムであって、
前記b)工程の後、前記一の主面に向けて前記ノズルからリンス液を吐出する工程をさらに実行させ、
前記リンス液の吐出の際に、前記第1薬液と前記第2薬液との混合位置から前記ノズルの吐出口へと至る流路を前記リンス液が通過する。

[請求項26] 請求項22ないし25のいずれか1つに記載のプログラムであって、
前記めっき反応促進部が、前記液層の加熱を行うヒータを備え、
前記a)工程において、前記ヒータによる前記液層の加熱がOFF状態とされ、
前記b)工程において、前記ヒータによる前記液層の加熱がON状態とされる。

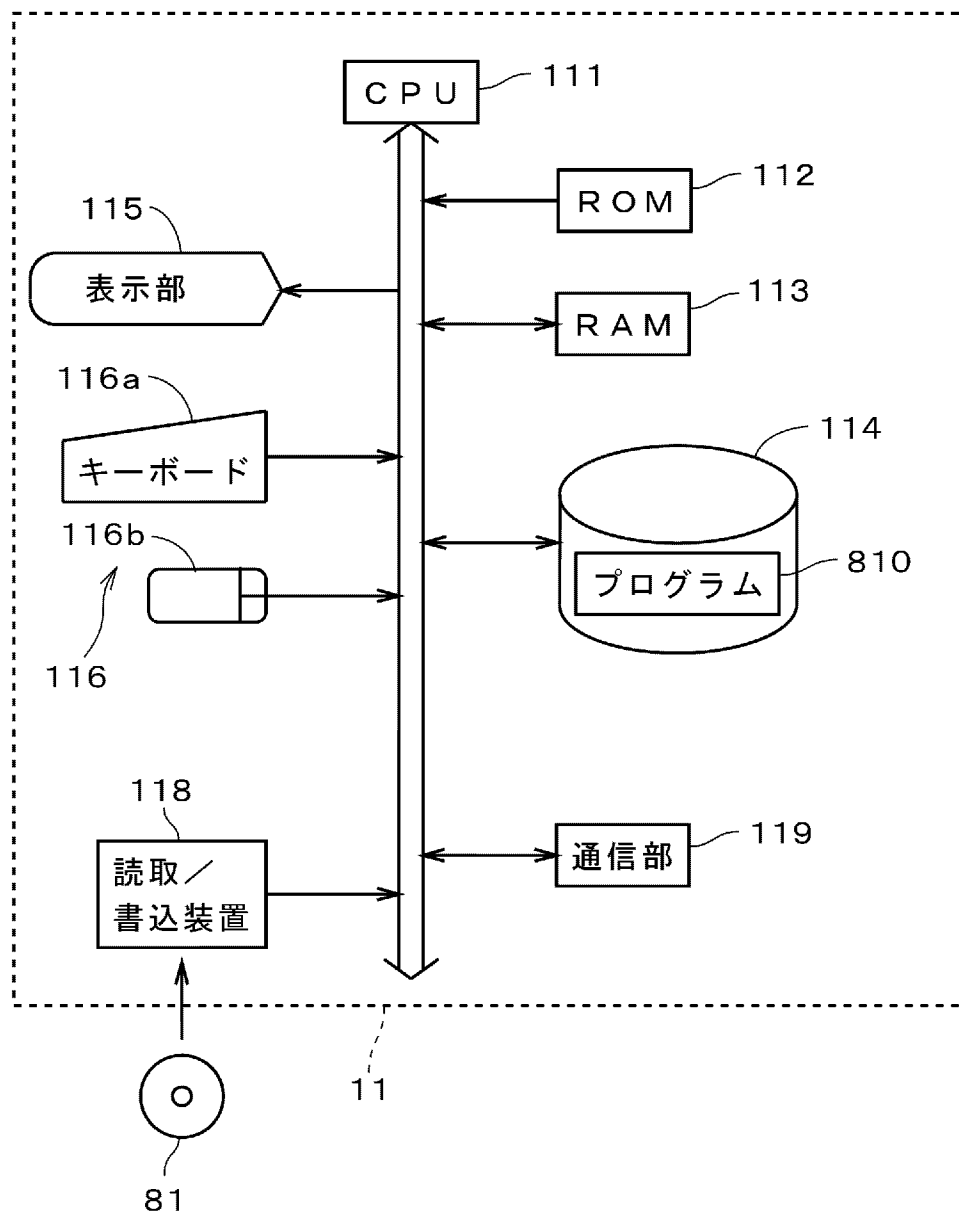
[請求項27] 請求項26に記載のプログラムであって、
前記ヒータが、前記基板の他の主面に対向し、
前記ON状態において、前記ヒータが前記他の主面に近接または接触する位置に配置され、

前記OFF状態において、前記ヒータが前記他の主面から離間した位置に配置される。

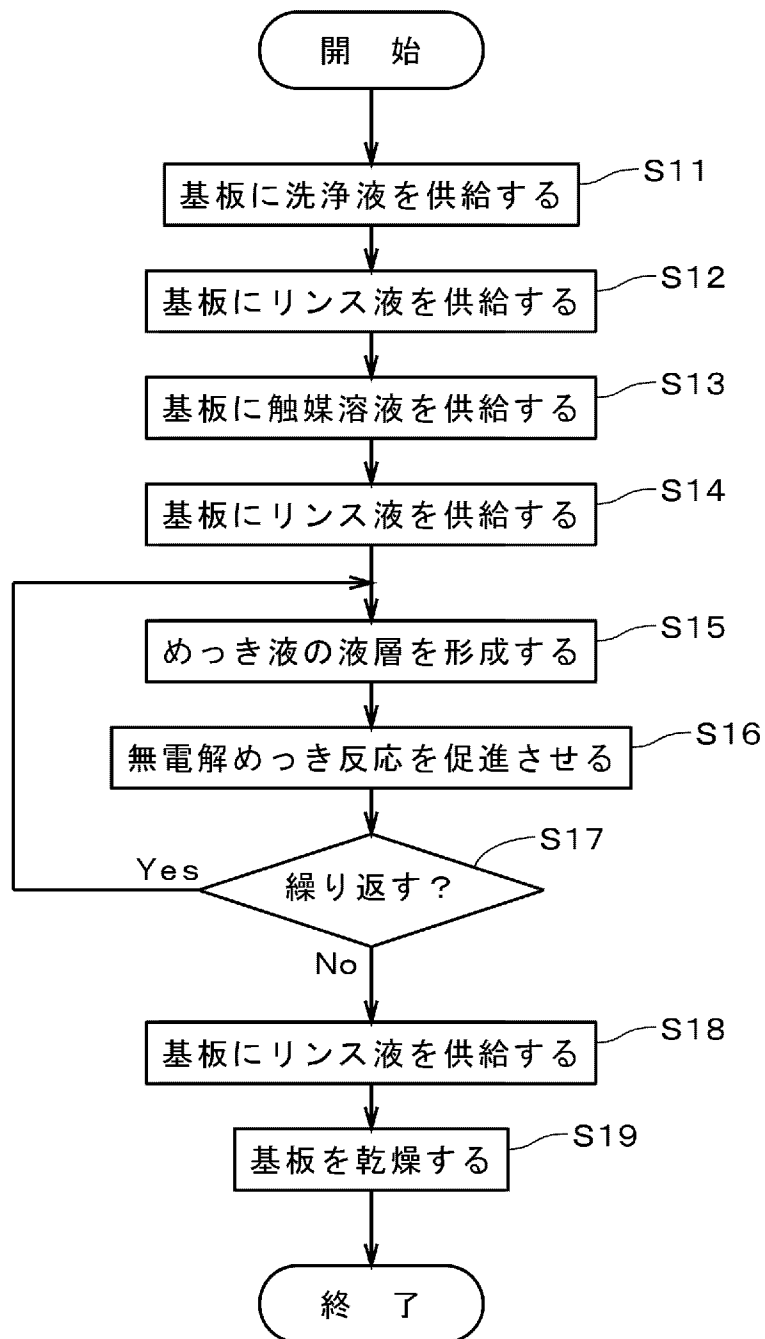
[図1]



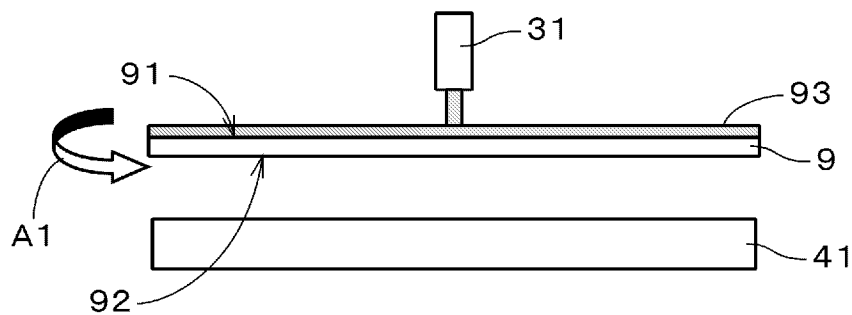
[図2]



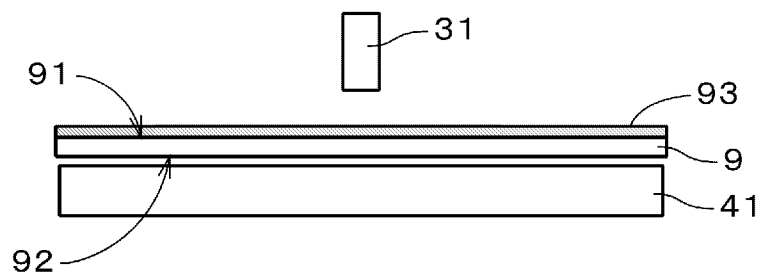
[図3]



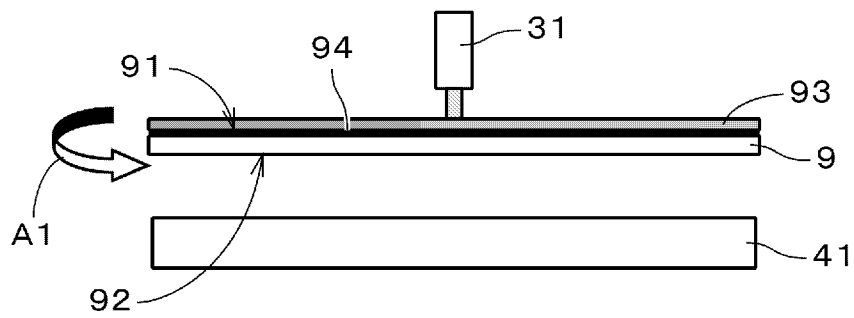
[図4A]



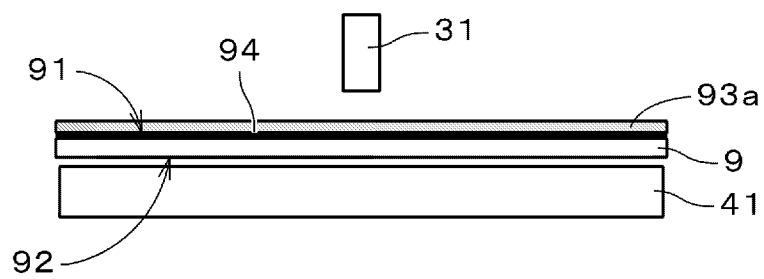
[図4B]



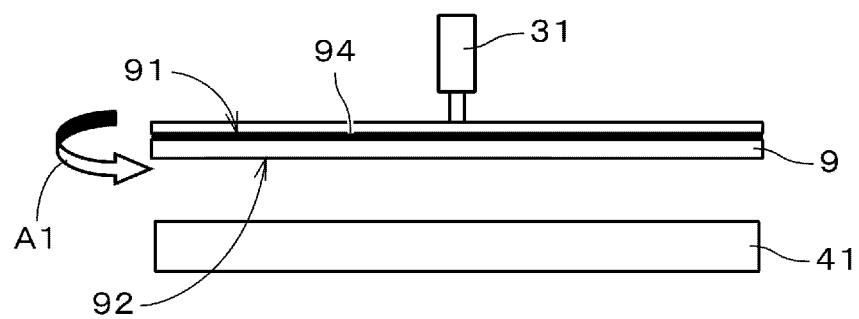
[図4C]



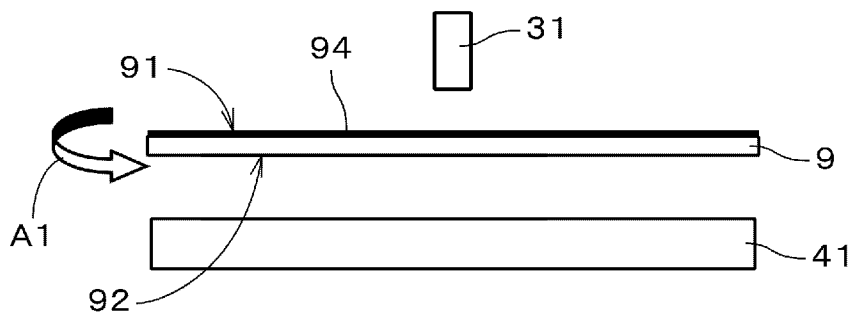
[図4D]



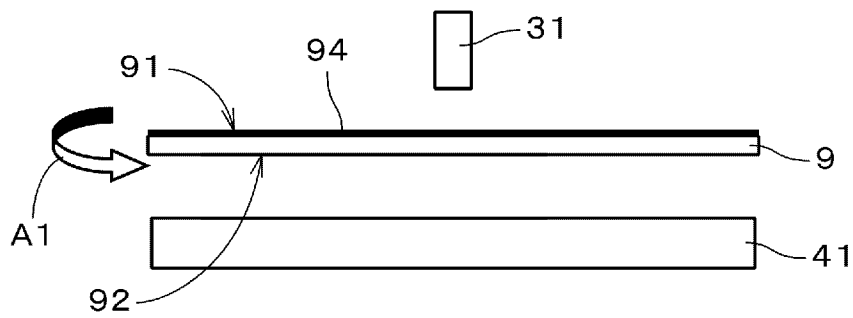
[図4E]



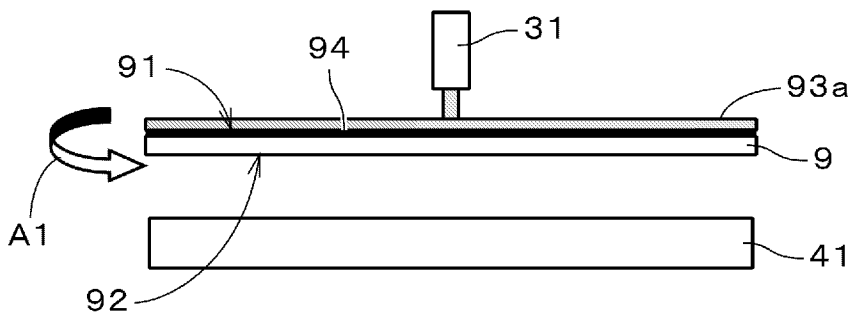
[図4F]



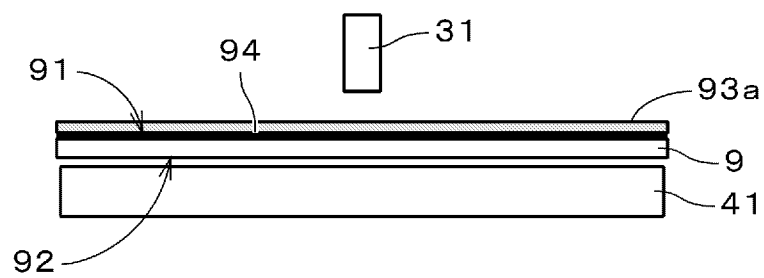
[図5A]



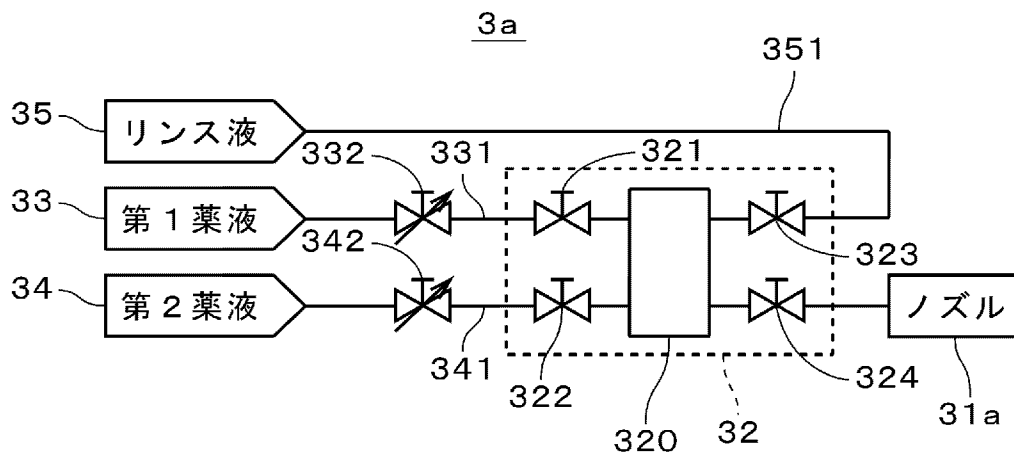
[図5B]



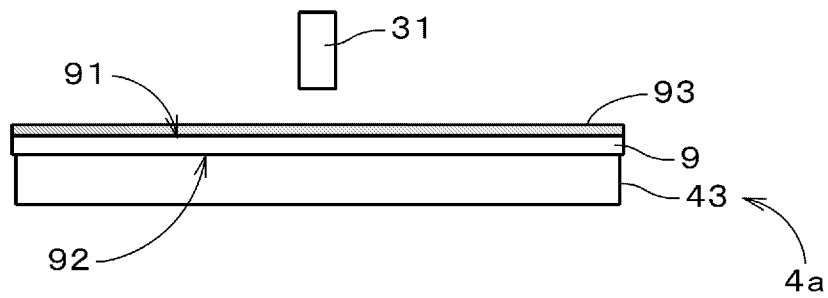
[図5C]



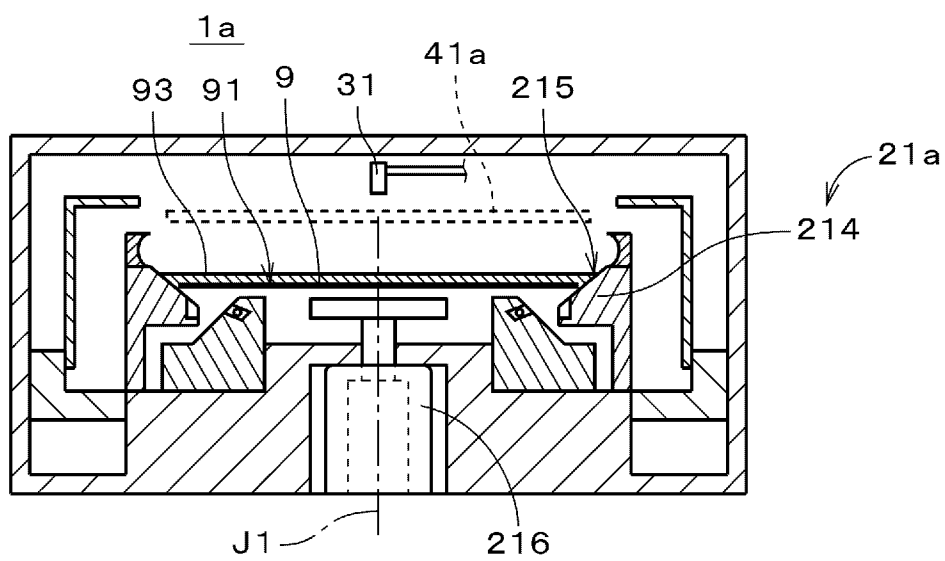
[図6]



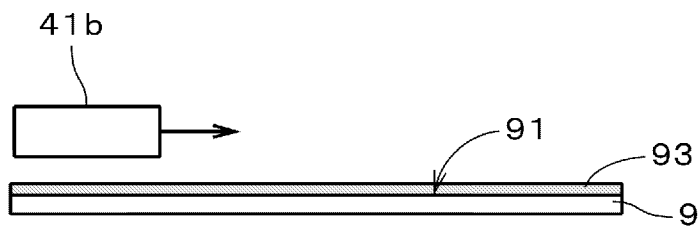
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C18/16 (2006.01) i, C23C18/31 (2006.01) i, C23C18/34 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C23C18/16, C23C18/31, C23C18/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-050668 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO., LTD.) 07 May 1975, page 1, lower right column to page 2, upper left column, drawings (Family: none)	1-27
Y	JP 60-202985 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 14 October 1985, page 1, lower right column to page 2, upper right column, drawings (Family: none)	1-27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05.07.2019

Date of mailing of the international search report

16.07.2019

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019134

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-510219 A (FSI INTERNATIONAL, INC.) 07 September 1999, pages 2-26, fig. 1-3 & US 6065424 A, column 1, line 1 to column 12, line 44, columns 13, 14, fig. 1-3 & WO 1997/022733 A1	1-27
Y	JP 2016-079439 A (SHIKOKU CHEM CORPORATION) 16 May 2016, paragraphs [0055]-[0073] (Family: none)	8-15, 20-21, 26-27
Y	JP 2003-073845 A (SONY CORPORATION) 12 March 2003, claims 13-14, paragraph [0036] (Family: none)	14-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C18/16(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, C23C18/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C18/16, C23C18/31, C23C18/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 50-050668 A（東京芝浦電気株式会社）1975.05.07, 第1頁右下欄—第2頁左上欄, 図面 (ファミリーなし)	1-27
Y	JP 60-202985 A（日立化成工業株式会社）1985.10.14, 第1頁右下欄—第2頁右上欄, 図面 (ファミリーなし)	1-27

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.07.2019

国際調査報告の発送日

16.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

祢屋 健太郎

4E

3635

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-510219 A (エスエフアイ インターナショナル インコーポレイテッド) 1999.09.07, 第2-26頁, 図1-3 & US 6065424 A, 第1欄第1行-第12欄第44行, 第13-14欄, 図1-3 & WO 1997/022733 A1	1-27
Y	JP 2016-079439 A (四国化成工業株式会社) 2016.05.16, 段落0055-0073 (ファミリーなし)	8-15, 20-21, 26-27
Y	JP 2003-073845 A (ソニー株式会社) 2003.03.12, 請求項13-14, 段落0036 (ファミリーなし)	14-15