

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4647159号  
(P4647159)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 18/16 (2006.01)

C 2 3 C 18/16 B

C 2 3 C 18/30 (2006.01)

C 2 3 C 18/30

C 2 3 C 18/34 (2006.01)

C 2 3 C 18/34

H O 1 L 21/288 (2006.01)

H O 1 L 21/288 M

H O 1 L 21/60 (2006.01)

H O 1 L 21/92 G O 4 D

請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-288395 (P2001-288395)  
 (22) 出願日 平成13年9月21日(2001.9.21)  
 (65) 公開番号 特開2003-96573 (P2003-96573A)  
 (43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)  
 審査請求日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(73) 特許権者 000001960  
 シチズンホールディングス株式会社  
 東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
 (74) 代理人 100126583  
 弁理士 宮島 明  
 (74) 代理人 100100871  
 弁理士 土屋 繁  
 (72) 発明者 永久保 浩章  
 東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社内

審査官 國方 康伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解めっき皮膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体基板上にパッド電極と、該パッド電極上に開口部を有するパッシベーション膜を形成し、前記パッド電極上に無電解めっき皮膜を形成する方法であって、そのパッド電極を選択的に活性化する工程と、前記半導体基板と対極とを無電解めっき液に浸漬すると同時に、外部電源により前記半導体基板の裏面側と対極との間に一定の電位を印加しながら無電解めっき皮膜を析出させる工程とを有し、前記半導体基板に印加する電位が、めっき金属イオンの酸化還元電位と電解めっき液に使用される還元剤の酸化還元電位との差の値未満の正電位であることを特徴とする無電解めっき皮膜の形成方法。

【請求項2】

前記活性化する工程が、触媒付与法と亜鉛置換法のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の無電解めっき皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板のパッド電極上に選択的、且つ均一にめっき金属を析出させるための無電解めっき皮膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体基板の能動素子面に形成されたアルミニウムを主成分としたパッド電極上に無電解

めっきによってバリアメタル、或いは突起電極を形成しようとする場合、該パッド電極上に選択的に、且つ半導体基板上の複数個のパッド電極に対して均一に無電解めっき反応が開始、継続することが要求される。

【 0 0 0 3 】

そこで前記パッド電極上に選択的、且つ均一に無電解めっき皮膜を形成するために、そのパッド電極上のみに亜鉛置換処理やパラジウム等の触媒を付与して活性化させる方法が用いられるが、以下に亜鉛置換法を用いた突起電極の形成方法について、図3を参照しながら説明する。

【 0 0 0 4 】

図3(a)～(e)は、従来の半導体基板の電極形成方法を示した工程断面図である。この工程図は半導体基板上の1個の電極の製造方法について示しているが、この工程において、多数の電極を一度に形成できることを理解されたい。まず、図3(a)に示すように半導体基板15のアルミニウムを主成分とするパッド電極21と、該パッド電極上に開口部を有するパッシベーション膜22が形成される。前記開口部は、大気にさらされると直ぐに自然酸化皮膜が形成されるので、該自然酸化皮膜を酸性液あるいはアルカリ性液に浸漬してエッチング除去する。次に、図3(b)に示すように、半導体基板15の裏面及び側面にめっきレジスト31をスピンコート法で塗布する。これは半導体基板裏面及び側面でのめっき反応を防止するためである。

【 0 0 0 5 】

次に、前記めっきレジストが塗布された半導体基板15をアルカリ性あるいは弱酸性の亜鉛酸塩水溶液に浸漬して、図3(c)に示すように、自然酸化皮膜が除去されたパッド電極21表面上に亜鉛置換皮膜23を置換析出させる。必要に応じて希硝酸等に浸漬して一度析出した亜鉛置換皮膜23をエッチング除去した後、再度前記亜鉛酸塩水溶液に浸漬してあらためて2度目の亜鉛置換皮膜を形成させることもある。これは、より均一かつ緻密な亜鉛置換被膜23を得るための手法であり、必要に応じて亜鉛置換皮膜のエッチング工程と亜鉛置換工程がさらに繰り返される場合もある。

【 0 0 0 6 】

次いで、半導体基板15を酸化還元型の無電解めっき液に浸漬して、めっき金属によるバリアメタルあるいは突起電極の形成を行うわけであるが、ここでは無電解ニッケルめっきを用いる場合について説明する。図3(d)に示すように、亜鉛置換法の場合、半導体基板15を無電解ニッケルめっき液に浸漬すると、前記亜鉛置換皮膜23が溶解し、パッド電極21表面近傍でニッケルの置換析出が起こり、その後はニッケルの自己触媒作用によって無電解めっき反応が継続し、一定時間浸漬しておくことにより図3(d)のように突起電極16を形成することができる。

【 0 0 0 7 】

最後に前記半導体基板15をレジスト剥離液に浸漬して、図3(e)に示すように、半導体基板15の裏面及び側面に塗布しためっきレジスト31を剥離する。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従来の方法において、半導体基板15の裏面及び側面にめっきレジストを塗布しないで該半導体基板15を無電解めっき液に浸漬した場合、無電解めっき液に対して活性化されていないシリコン等からなる半導体基板15の裏面及び側面では、本来無電解めっき反応は発生しないはずであるが、前記亜鉛置換処理後の水洗が不十分だった場合の亜鉛の残査や無電解めっき液中の浮遊物等が核になって、半導体基板15の裏面及び側面でも無電解めっき反応が発生することがある。しかし、この半導体基板15裏面及び側面は活性化されていないため、均一なめっき皮膜は形成できず、めっきが析出する部位とめっき未着の部位とが生じてしまう。

【 0 0 0 9 】

前記、半導体基板15の裏面及び側面で無電解めっき反応が発生した部位では、無電解めっきの酸化還元反応によって部分的な電位の低下が起こり、結果として半導体基板15全

10

20

30

40

50

体に電位のばらつきを生じさせることとなる。この電位のバラツキは半導体基板 15 の複数個のパッド電極 21 にも影響して、これら複数個のパッド電極 21 上の無電解めっき皮膜の膜厚の不均一、一部のパッド電極 21 へのめっき不着等の不良が発生し、パッド電極 21 上への選択性を損なう要因となっていた。

【0010】

たとえば、半導体基板 15 裏面及び側面へのめっきレジストが塗布された半導体基板 15 であっても、その半導体基板 15 の能動素子面のパッシベーション膜 22 下に形成されている内部配線（図示しない）を経由してパッド電極 21 で発生した電子が移動して、他のパッド電極との間に電位の差を生じさせることがある。この影響により、パッド電極 21 が負電荷を帯びてしまうのであるが、このパッド電極上へは金属めっきは形成されないで、これもパッド電極 21 上の無電解めっき皮膜の膜厚の不均一、一部のパッド電極 21 へのめっき不着等の不良の原因となってしまう。

10

【0011】

さらに、無電解めっき皮膜が半導体基板 15 の裏面で成長すると、半導体基板 15 裏面から側面を経由して半導体基板 15 の能動素子面のパッシベーション膜 22 上にもめっき反応が伝搬してしまうので、これもパッド電極 21 上への選択性を損なう要因となっていた。

【0012】

前記の理由により、従来の方では半導体基板 15 裏面及び側面へのめっきレジスト 31 の塗布は必須であって、その上、このめっきレジスト 31 はめっき処理後に剥離工程を必要としていた。

20

【0013】

そこで本発明の目的は、上記従来技術の課題を改良し、半導体基板裏面及び側面にめっきレジストを塗布することなく、該半導体基板の複数個のパッド電極上に均一な無電解めっき皮膜を形成する新規の方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明においては下記記載の無電解めっき皮膜の形成方法を採用する。

【0015】

30

すなわち、本発明において上記課題を解決するための第 1 の手段は、半導体基板のパッド電極上に無電解めっき皮膜を形成する方法であって、半導体基板上にパッド電極と、該パッド電極上に開口部を有するパッシベーション膜を形成し、前記パッド電極上に無電解めっき皮膜を形成する方法であって、そのパッド電極を選択的に活性化する工程と、前記半導体基板と対極とを無電解めっき液に浸漬すると同時に、外部電源により前記半導体基板の裏面側と対極との間に一定の電位を印加しながら無電解めっき皮膜を析出させる工程とを有する。

さらに、第 1 の手段における、前記活性化する工程が、触媒付与法と亜鉛置換法のいずれかであることが望ましい。また、第 1 または 2 の手段における、前記半導体基板に電位を印加しながら無電解めっき皮膜を析出させる工程において、その印加する電位が、めっき金属イオンの酸化還元電位と電解めっき液に使用される還元剤の酸化還元電位との差の値未満の正電位であることが望ましい。

40

【0016】

（作用）

本発明の無電解めっき皮膜の形成方法は、めっき反応を部分的に抑制したい半導体基板に対して、外部電源から正電位を印加することによって部分的に無電解めっき皮膜の形成を抑制しながら、必要な部分にのみ選択的に無電解めっき皮膜を形成させる方法である。

【0017】

例として次亜リン酸塩を還元剤とした酸化還元型の無電解ニッケルめっきについて説明する。この無電解ニッケルめっきは、次亜リン酸イオンの酸化還元電位である - 0.80V (p

50

H 5 . 0、2 5 、 N H E 基準) とニッケルイオン ( N i 2+ ) の酸化還元電位である - 0 . 2 5 V ( p H 5 . 0、2 5 、 N H E 基準) との差が起電力となり無電解めっき反応が開始、継続される。この起電力を損なわない範囲の微小電位であれば、半導体基板を正電極として外部電源からめっき反応とは逆の電位を印加したとしても無電解めっき反応を継続させることができる。

【 0 0 1 8 】

さらに、前記半導体基板内部に形成されている内部配線によって複数個のパッド電極表面に電位差を生じることがあるが、該半導体基板全体に外部電源から微少な電位を印加することにより複数個のパッド電極表面の電位を均一化することができ、均一な膜厚の無電解めっき皮膜を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

【 発明の実施の形態 】

本発明による無電解めっき皮膜の形成方法は、半導体基板とその対極となる不溶性電極を無電解めっき液に浸漬して、該半導体基板と該不溶性電極との間に外部電源から一定の電位差を一定時間印加しながら無電解めっき皮膜を形成させる方法である。

【 0 0 2 0 】

以下、本発明の無電解めっき皮膜の形成方法による半導体基板の電極形成方法について、図面を用いて説明する。

【 0 0 2 1 】

図 2 ( a ) に示すように、従来の製造方法と同様に半導体基板 1 5 上のアルミニウムを主成分とするパッド電極 2 1 と、該パッド電極 2 1 上に開口部を有するパッシベーション膜 2 2 を形成する。さらにパッド電極 2 1 上に形成されている自然酸化皮膜を、酸溶液あるいはアルカリ溶液によってエッチング除去する。そのエッチング液としては、水酸化ナトリウムの希薄溶液や希硫酸を用いることが出来る。酸化皮膜を除去するとともに薄い不働態皮膜を形成させるためには硝酸を用いるのがよい。

【 0 0 2 2 】

次に、図 2 ( b ) に示すように、酸化皮膜が除去されたパッド電極 2 1 上に亜鉛置換法により亜鉛置換皮膜 2 3 を置換析出させる。この亜鉛置換法は、イオン化傾向によってアルミニウムが溶出した部位にのみ亜鉛が析出するため、アルミニウムを主成分とするパッド電極 2 1 上に選択的に亜鉛置換皮膜を形成させることができる。具体的には、市販のジンケート処理液を用いて室温で 3 0 秒から 6 0 秒浸漬する。次いで純水洗浄した後、さらに必要に応じて希硝酸等に浸漬して一度析出した亜鉛置換皮膜 2 3 をエッチング除去した後、再度前記ジンケート処理液に浸漬して 2 度目の亜鉛置換皮膜を析出させてもよい。

【 0 0 2 3 】

次いで純水で洗浄した後、図 1 に示すように半導体基板 1 5 の裏面側に外部電源 1 1 から直流電位を印加しながら、酸化還元型の無電解ニッケルめっき液 1 4 に浸漬するわけであるが、本実施例では対極 1 2 にステンレスの棒材にニッケルめっきを施したものを、対極 1 2 を負電極として被めっき基板である半導体基板 1 5 に + 0 . 1 から 0 . 2 V の正電位を印加しながら無電解ニッケルめっき液 1 4 に浸漬することにより、図 2 ( c ) に示すような無電解ニッケルめっきによる突起電極 1 6 の形成を行った。

【 0 0 2 4 】

めっき皮膜の形成速度は従来の方法に比べて遅くなるが、本発明の方法によれば、複数個のパッド電極上に均一なめっき皮膜を形成することができる。尚、対極 1 2 にニッケルめっきが析出することとなるが、その反応によりパッド電極 2 1 上への無電解ニッケルめっきに影響を与えるものではない。

【 0 0 2 5 】

本実施例では、次亜リン酸塩を還元剤とする市販の酸化還元型無電解ニッケル—リン合金めっき液を用い、p H 5 . 0 ± 0 . 1、9 0 、 3 0 分の浸漬処理によって、半導体基板 1 5 の裏面及び側面にはめっき皮膜を析出させることなく、該半導体基板 1 5 の全てのパッド電極 2 1 上に均一な 5 ~ 6 μ m のニッケル突起電極を形成させることが出来た。本発明

10

20

30

40

50

の方法によれば、半導体基板 1 5 を無電解めっき液 1 4 に浸漬する時間をさらに延長することによって、めっき皮膜がより厚い突起電極 1 6 を形成することが可能である。

【 0 0 2 6 】

また本実施例では、被メッキ基板である半導体基板 1 5 に、対極 1 2 に対して正電位を印加して無電解めっきによる突起電極 1 6 の形成を行ったが、従来の方法のように半導体基板 1 5 の裏面及び側面にめっきレジストを塗布する必要はあるが、半導体基板 1 5 の複数個のパッド電極 2 1 表面の電位を均一化することのみを目的として、被メッキ基板である半導体基板 1 5 に微小の負電位を印加することもできる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明の手段によれば、無電解めっき液の還元剤の酸化還元電位とめっき金属イオンの酸化還元電位の差の値未満の電位差で、外部電源から半導体基板 1 5 へ印加する電位差を選択することにより、パッド電極 2 1 上に銅、コバルト、及びその合金等のめっき皮膜も同様に形成することが可能である。

10

【 0 0 2 8 】

さらに、活性化処理として亜鉛以外の他の活性金属を置換させる方法やパラジウム等の触媒を付与する活性化方法を用いても同様に、半導体基板 1 5 のパッド電極 2 1 上に均一なめっき皮膜を形成することができることは云うまでもない。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば半導体基板裏面及び側面へのめっきレジスト塗布、及び後工程での該レジスト剥離工程を不要とし、半導体基板裏面及び側面にめっき皮膜を析出させることなく簡単な操作で半導体基板の複数個のパッド電極上に、均一な膜厚のバリアメタル、或いは突起電極を形成することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の無電解めっき皮膜の形成方法を示す模式図である。

【図 2】 本発明の半導体基板への電極形成方法を示す工程断面図である。

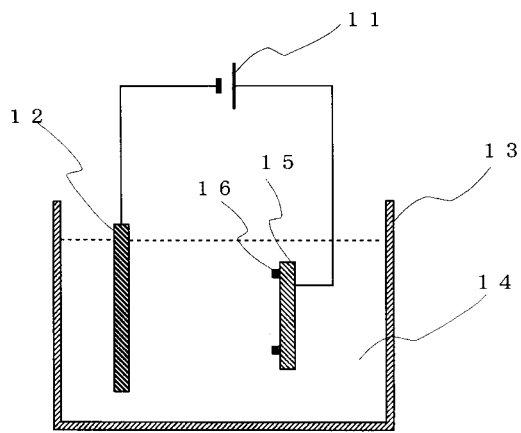
【図 3】 従来の半導体基板への電極形成方法を示す工程断面図である。

【符号の説明】

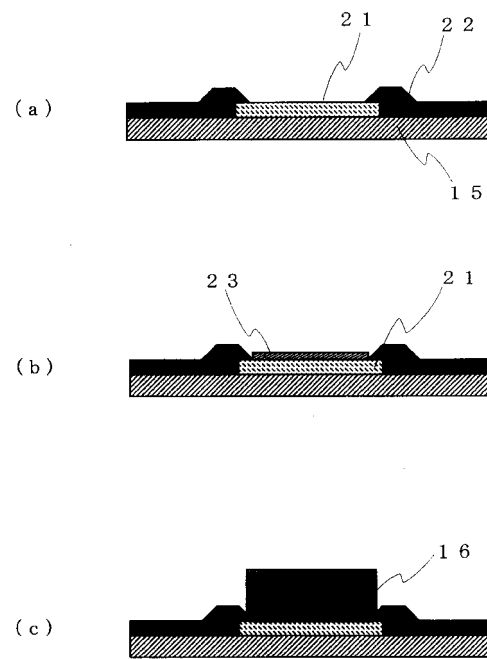
- 1 1 外部電源
- 1 2 対極
- 1 3 めっき槽
- 1 4 無電解めっき液
- 1 5 半導体基板
- 1 6 突起電極
- 2 1 パッド電極
- 2 2 パッシベーション膜
- 2 3 亜鉛置換皮膜
- 3 1 めっきレジスト

30

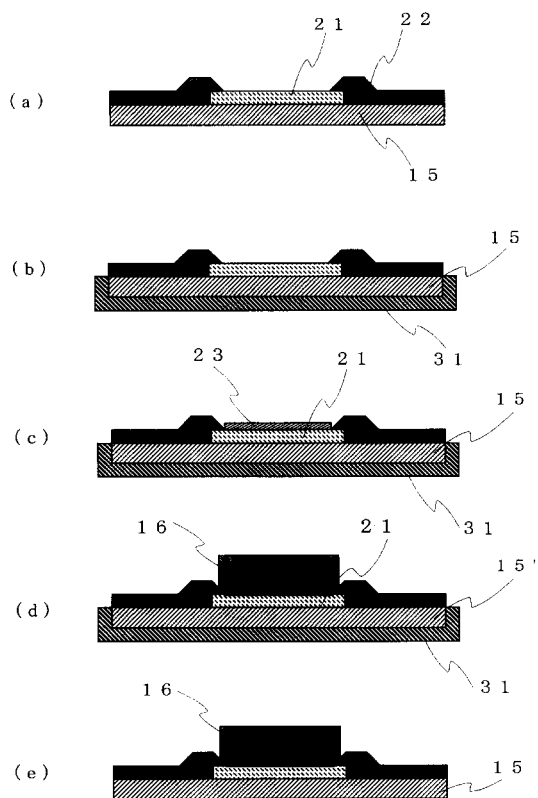
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 L 21/92 6 0 4 M

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 1 4 4 2 1 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 2 5 0 1 7 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 3 8 6 8 2 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 0 3 1 7 1 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 2 1 5 6 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 4 0 9 7 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23C 18/00 -20/08

H01L 21/288