

明 細 書

発明の名称：

めっき処理のための触媒粒子を担持する基板の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＳＩ基板等の基板上にバリア層や電極層等の金属層をめっきにより形成する際の処理方法に関する。詳しくは、基板上にめっき層形成のための触媒として作用する金属粒子を基板上に担持させる処理方法に関する。

背景技術

[0002] 各種電子機器に実装されるプリント基板、ＬＳＩ基板等の製造プロセスでは、配線や電極等を構成する導電金属層が形成される。これらの導電金属層は、従来は、蒸着法、スパッタリング法等の物理蒸着法やＣＶＤ法等の化学蒸着法による金属薄膜形成プロセスと、フォトリソグラフィやエッチング等のパターンニングプロセスとの組み合わせが用いられている。

[0003] また、近年の電子機器の高密度化に伴い、ＴＳＶ（貫通ビア電極）を使用する多層ＬＳＩ基板や３Ｄ－ＩＣの適用例が増加している。これらで使用されるＴＳＶは、基板に設けられた貫通孔（ビアホール）に、バリア層、シード層、充填材層を順次積層させて形成される。このとき各金属層の形成にも物理蒸着法や化学蒸着法が適用されている。

[0004] しかし、上記の金属薄膜形成プロセスについては、物理蒸着法は大規模な真空装置が必要であることに加え、ステップカバリッジに劣るという問題がある。ステップカバリッジの問題は、特に、ＴＳＶへの応用の障害となる。一方、化学蒸着法についてみると、原料となる金属化合物が高価であること、また、プロセス自体が高コストで高温が必要であることから薄膜製造コストの高騰が懸念されるという問題がある。また、化学蒸着法は、物理蒸着法と比較するとステップカバリッジは良好ではあるが、高アスペクト比のビアホールについてその底部に渡って均一な成膜を行うことが困難となる場合が

多い。

[0005] そこで、低コストで高品質な金属膜を形成する方法として、めっき法の利用が検討されている。特に、微細化及び複雑化された金属配線を作成するための手法として、精密加工品にも対応可能である無電解めっきが注目されている。例えば、特許文献1では、A g及びP dの金属触媒粒子を基板に付着させて、これをめっきのための核として無電解めっきを行う方法が開示されている。この方法は、T S V基板の埋め込み工程にも適用できる。

[0006] また、特許文献2には、回路パターン形成の触媒粒子として貴金属粒子を用いた方法が開示されている。この方法では、貴金属粒子の吸着の前に、所定の化合物を基板に塗布して自己組織化単分子膜（S e l f－A s s e m b l e d M o n o l a y e r s：以下、S A Mと称するときがある）を形成し、その上に貴金属微粒子を吸着させている。S A Mを適用するのは、貴金属微粒子を基板上の所望の位置・パターンで吸着させると共に、安定した吸着状態を維持するためである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-087248号公報

特許文献2：特開2007-84850号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のような金属微粒子を基板に担持し、これを触媒としてめっき層を形成する従来技術は、一応確立されたものであるが、各種基板における回路パターンやT S Vの複雑化・微細化の進行は止まるところを知らず、それらに対して従来の方がどこまで対応できるかが懸念されている。そこで本発明は、基板へのめっき層形成のために触媒として金属微粒子を担持させる基板の処理方法について、従来よりも微細処理を可能とし、安定しためっき層形成を可能とするものを提供する。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決する本発明は、基板上にめっき層形成のための触媒となる金属粒子を担持するため、前記基板と、前記金属粒子を含むコロイド溶液とを接触させる基板の処理方法において、前記コロイド溶液は、粒径 $0.6\text{ nm} \sim 4.0\text{ nm}$ で、かつ、 (111) 面の面間距離が $2.254\text{ \AA}$ 以上であるPdからなる金属粒子を含むことを特徴とする基板の処理方法である。
- [0010] 本発明は、めっき層形成のための触媒となる金属微粒子として、Pdを構成金属としその粒径を $0.6\text{ nm} \sim 4.0\text{ nm}$ とする。Pdを選択するのは、通常基板で使用されるSi（表面は SiO_2 が形成されている）の上に担持させても拡散の問題が生じないからである。この点、Au微粒子はめっき層のための触媒作用は期待できるものの、 SiO_2 との間で拡散の問題が生じる。また、Pd粒子の粒径を $0.6\text{ nm} \sim 4.0\text{ nm}$ とするのは、触媒粒子であるPd粒子を微細とすることで、好適な分布状態を発現させることができるからである。また、その触媒作用もより強力なものとなるため、その後のめっき層が均一かつ強固なものとなるからである。
- [0011] そして、本発明では、Pdの (111) 面の面間距離が $2.254\text{ \AA}$ 以上であるPd粒子を適用することも必須の条件とする。この面間距離については、一般的なPdの (111) 面の面間距離が $2.249\text{ \AA} \sim 2.244\text{ \AA}$ である。つまり、本発明はPdの (111) 面の面間距離を長距離側にシフトさせたものである。面間距離をこの範囲とするPd粒子は、高い触媒活性を有する核として作用し、その後に形成されるめっき層の密着性を向上させることができる。更に、面間距離を好適にすることで、めっき層の膜厚を比較的薄い範囲に設定しても、連続膜を形成することができる。これにより微細、高アスペクト比のビアホールへのめっき処理も可能となる。このPd粒子の (111) 面の面間距離については、調整可能範囲を考慮して $2.388\text{ \AA}$ を上限とするのが好ましい。
- [0012] 尚、Pd粒子の粒径は、電子顕微鏡像（TEM、SEM）による直接的計測や、X線回折分析による回折線の半値幅を測定しScherrerの式よ

り算出する等して測定可能である。また、Pd粒子の(111)面の面間距離は、X線回折分析によるピーク位置からBraggの式より算出して測定することができ、また、広域X線吸収微細構造(EXAFS)分析によっても測定可能である。

- [0013] 上記の通り、本発明におけるPd粒子担持の処理は、Pd粒子を含むコロイド溶液を用いる。ここで、コロイド溶液の溶媒としては、水、アルコール類、等の有機溶媒が適用できる。また、Pd粒子は、その凝集防止のために保護剤が結合されていても良い。保護剤としては、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリアクリル酸(PAA)、テトラメチルアンモニウム(TMA)、クエン酸が好ましい。但し、保護剤の適用は必須ではない。
- [0014] 金属コロイド溶液と基板との接触処理は、金属コロイド溶液に基板を浸漬するのが好ましい。このときの条件は、浸漬時間1分～60分とするのが好ましい。また、金属コロイド溶液の温度は、5℃～80℃が好ましい。金属コロイド溶液浸漬後の基板は、乾燥処理を行っても良いが、上記の通り、予めSAMを形成した基板については、そのままめっき処理を行うことができる。
- [0015] 金属コロイド溶液と基板との接触処理により、基板上に担持させるPd粒子の個数は、 $4.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 個/ μm^2 を目標範囲とするのが好ましい。そして、この範囲のPd粒子を担持させるため、コロイド溶液中の金属粒子の濃度は、 $9.3 \times 10^{-6} \sim 3.8 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ とするのが好ましい。
- [0016] 本発明に係る基板の処理方法では、以上説明したPd粒子を含むコロイド溶液を基板に接触させてPd粒子を基板に担持させるが、基板として適宜の有機層を形成したものをを用いても良い。この有機層は、Pd粒子と基板との結合力を高めることができる。これにより、湿式処理であるPd粒子の担持工程から、同じく湿式処理であるめっき工程への移行を速やかに行うことが可能となる。

- [0017] 有機層は、Pd粒子に対して吸着能を有する有機化合物膜であり、その好適なものとして、まず、自己組織化単分子膜（SAM）が挙げられる。SAMの具体例としては、シランカップリング剤を用いたSAMがあり、例えば、アミノ基、メルカプト基、スルフィド基、クロロ基、カルボニル基、カルボキシ基を末端に有するシランカップリング剤を使用するのが好ましい。シランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。
- [0018] また、SAM以外の有機層として、PI（ポリイミド）、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）といった有機物も適用できる。これらの有機物表面に存在するカルボキシ基やアミノ基などの官能基はSAMと同様にPd粒子を有効に吸着・結合することができる。これらの有機物からなる有機層は、無機物基板の表面に蒸着等で形成できる。尚、有機層として、基板表面に前記の有機物からなる有機層を形成し、その上にSAMを形成する2層構造の有機層を形成しても良い。
- [0019] もっとも、基板への有機層の形成は必須のものではない。Siウエハー等の通常は無機物基板に対しても本発明は適用できる。また、例えば、基板としてPI基板、PET基板、PEN基板といった有機物基板を適用する場合、基板表面の官能基により有機層がなくともPd粒子との結合が期待できる。有機物基板を使用する場合、スチームなどで表面を改質する事で、表面上の官能基を増加させて使用することができる。
- [0020] 本発明では処理対象とする基板形状について、特に限定するものではなく、平面基板にも適用可能である。このとき、適宜にマスキング或いはSAMを形成した基板を金属コロイド溶液に浸漬処理し、これをめっき処理することで任意のパターンの金属層を形成することができる。
- [0021] もっとも、本発明が特に有用なのは、上記したTSV電極を形成するためのビアホールが形成された基板である。微細且つ密着性に優れたPd粒子層

を形成できる本発明は、従来は困難であった微細なビアホールが多数形成された基板に対して均一で平滑な金属薄膜を容易に形成することができる。本発明は、特に、高アスペクト比のビアホールに対しても有効であり、例えば3～50のアスペクト比のビアホール充填にも対応することができる。

[0022] 尚、本発明に係る基板の処理工程の後に行われるめっき処理については、形成する金属薄膜の組成等に応じて任意に選択することができ、特に限定されるものではない。例えば、TSV電極においては、ビアホール内部にバリア層を形成する。バリア層を構成する金属としては、Co-B、Ni-B、Co-W-B、Ni-W-B、Co-P、Ni-P、Co-W-P、Ni-W-P等が適用される。これらの無電解めっき処理によりバリア層を形成することができる。

[0023] 本発明に係る処理工程で使用する金属コロイド溶液は、上記の粒径及び(111)面間距離を有するPd粒子を製造し、これを溶媒に分散させて製造することができる。このPd粒子の基本的な製造工程は、公知のPdコロイドの製造工程に準じる。即ち、Pd塩の溶液に還元剤及び必要に応じて保護剤を混合し、Pd塩溶液中のPdイオンを還元してPd粒子を形成する。

[0024] 但し、本発明においては、Pd粒子の粒径を微小とし、加えて(111)面間距離を適切に制御する必要がある。そのため、本発明ではPd塩溶液の調整の段階で特段の配慮を要する。詳細には、まず、Pd塩の前駆体(原料)として固体(粉末状)の塩化Pd(PdCl_2)を使用する。そして、水に塩化Pdを投入し、ここに塩化物を添加する。塩化Pdは、水に対しそのままでは溶解しないが、塩化物イオンを添加することで溶解してPd粒子の核となるPdイオンが形成する(溶液中では $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ として存在する)。この現象自体は公知であるが、本発明ではこの特性を利用すると共に、添加する塩化物の最適化及びPd原子と塩化物イオンのモル比の調整により好ましい状態のPdイオンを含むPd塩溶液を生成する。

[0025] ここで、塩化Pd含有溶液に添加する塩化物としては、NaCl、KCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が好ましい。本発明者等に

よれば、塩化Pd溶解に伴うPdイオンの生成過程においては、溶液の水素イオン濃度の変動が無いことが好ましい。前記の塩化物は水素イオン濃度を上昇させることなく、塩化Pdを溶解することができ好適な状態でPdイオンを生成することができる。そして、前記の塩化物添加の際におけるPd原子と塩化物イオンのモル比は、Pd原子1molに対して塩化物イオン2～5molとするのが好ましい。このPd原子と塩化物イオンのモル比の調整も安定的なPdイオンの生成のために要求されるものである。

[0026] 上記のようにして製造されるPd塩溶液に対し還元剤を添加することで、Pdイオンが還元されPd粒子が生成する。この還元剤には、アルコール、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボランなどが使用できるが、アルコールが好ましい。Pd粒子の粒径は還元温度により調整可能であるが、アルコールを還元剤とすることでこの粒径制御がしやすくなるからである。また、還元温度は60～140℃とすることが好ましい。

[0027] 還元により合成したPd粒子を含む反応液については、適宜にろ過及び濃縮を行ってPd粒子を回収することができる。ここで、上記のように本発明では塩化Pdを使用するため、合成したコロイド溶液中にはPdのカウンターイオンであった塩化物イオンがイオン又は塩の形で残留している。この塩化物イオンは、コロイド溶液にとって不純物となるため除去することが好ましい。この除去方法としては限外ろ過や遠心分離などが挙げられる。コロイド溶液化する際のPd粒子の最適な塩化物イオン濃度は、Pdに対して1.7～3.5mol%である。但し、還元後のPd粒子に含まれる塩は、必ずしも全て取り除く必要はなく、適度に残した方が溶液化したときのコロイドの安定性を高める場合もある。前記濃度範囲はこれを考慮するものである。

[0028] 回収したPd粒子は、水（純水）等の適宜の溶媒で希釈することで、基板処理用のPdコロイド溶液とすることができる。上述のPd粒子の好適な濃度に対しても、溶媒の量で容易に調整できる。尚、このPdコロイド溶液調整の際に、コロイドの安定性を調整するための塩を添加することがある。

発明の効果

[0029] 以上説明したように、本発明は好適なPd粒子を含む金属コロイド溶液を用いて、基板にめっき処理のための触媒粒子を担持させる基板の処理方法である。本発明によれば、触媒活性の高いPd粒子を好適に分散させることができ、その後のめっき層の密着性を良好なものとすることができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]第1実施形態のPd粒子のTEM観察像及びX線回折の分析結果。

[図2]第1実施形態におけるPd粒子担持後の基板ビアホールの断面写真。

[図3]第1実施形態におけるNi-B無電解めっき処理後の基板ビアホールの断面写真。

[図4]第2実施形態における基板表面及びビアホール内面のPd粒子吸着密度を示す図。

[図5]第2実施形態におけるCo-W-B無電解めっき処理後の基板ビアホールの断面写真。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

第1実施形態：本実施形態では、Pd粒子及び金属コロイド溶液を製造し、これにTSVが形成された基板を浸漬して処理を行い、無電解めっきでめっき層を形成した。

[0032] [Pd粒子の製造]

容量5Lのセパラブルフラスコに純水1500mLを入れ、ここに塩化Pd粉末5.87g(Pd含有量：32.89mmol)を投入した。このときの塩化Pdは水に不溶であり溶液は濁った状態である。ここに、純水1000mLに塩化ナトリウム9.61g(Pdの5倍mol等量となる)を溶解させた塩化ナトリウム溶液を添加しつつ攪拌した。この過程で溶液は透明度を増しながら褐色となり、50分攪拌後には橙色透明の水溶液となった。

[0033] この塩化Pd水溶液に、PVP水溶液(純水1000mLにPVP10.5gを溶解させたもの)を添加し、更に、還元剤としてエタノール875mLを添加した。そして、110℃の恒温槽にて反応液を攪拌し、90℃で3

時間還流した。

[0034] 還元後の反応液は、冷却後、ろ過してロータリーエバポレーターで濃縮してエタノールを除去し、ろ過及び限外ろ過を行った。限外ろ過は分画分子量10000のフィルタを使用した。その後、再度ろ過してPd粒子を回収した。このPd粒子について、TEM（透過型電子顕微鏡）により観察して粒径を測定した。また、X線回折（線源：CuK α 線）でPd（111）面の面間距離の測定を行った。

[0035] 図1は、Pd粒子のTEM像（図1（a））、及び、X線回折の回折線（ 2θ ：35～45°、図1（b））を示す。TEM像を基にした測定から、Pd粒子の平均粒径は2.2nmであった。また、X線回折の回折線のピーク位置から算出された（111）面の面間距離は、2.293Åであった。

[0036] [Pdコロイド溶液の作製]

上記で回収したPd粒子は、純水で希釈してPdコロイド溶液とした。Pdコロイド溶液のPd濃度は0.1wt%とした。

[0037] [基板]

本実施形態では、厚さ100 μ mのSi基板を用いた。この基板には、Bosch法による反応性エッチングでビアホール（孔径2 μ m、深さ30 μ m：アスペクト比15）が形成されている。この基板には、ビアホール形成後、熱酸化によりSiO₂層（200nm）が形成されている。また、SAM形成前に、基板の洗浄・脱脂を行った。

[0038] [SAM形成]

上記の基板を3-アミノプロピルトリエトキシシラン溶液（溶媒：トルエン）に浸漬してSAMを形成した。この処理は60℃で1時間行った。このシランカップリング処理後、エタノールで洗浄し、更に、110℃で1時間焼成処理を行い、SAMを活性化した。

[0039] [Pdコロイド溶液による基板処理]

上記で製造したPdコロイド溶液に、SAMを形成した基板を浸漬した。このときの処理温度は25℃とし、浸漬時間は、10分とした。この処理に

よりPd粒子は、SAM末端のアミノ基と結合する。

[0040] 図2は、Pd粒子担持後の基板ビアホールの断面写真である。図2から、Pd粒子はビアホールの入口部及び底部に満遍なく担持されていることが確認できる。尚、基板上的Pd粒子の結合数をSEM写真より算出したところ、 2.0×10^4 個/ μm^2 であった。

[0041] [無電解めっきによる金属膜の形成]

Pd粒子担持後の基板について無電解めっき法でNi-B膜を形成した。Ni-Bめっきは、 0.17mol/L の硫酸ニッケルと 0.049mol/L のジメチルアミノボランと 0.63mol/L のクエン酸（還元剤、錯化剤）とからなる無電解めっき液を使用した。無電解めっき処理は、 70°C とした上記無電解めっき液に、基板を1時間浸漬して行った。

[0042] 図3は、Ni-B無電解めっき処理後の基板ビアホールの断面写真である。図3から、高密度に担持されたPd粒子が触媒として作用し薄いながらも連続したNi-B薄膜が形成されていることが確認できる。そして、Ni-B薄膜は、ビアホールの底部にも十分な厚さで形成されていることがわかる。

[0043] 第2実施形態：ここでは、第1実施形態で製造したPdコロイド溶液を用い、第1実施形態と同様の基板についての処理を行い、Pd粒子の結合状態をより詳細に確認した。そして、金属膜としてCo-W-B膜を無電解めっきで形成した。

[0044] 使用した基板はビアホール（孔径 $2.5\mu\text{m}$ 、深さ $63\mu\text{m}$ ：アスペクト比25）が形成されたSi基板である。この基板には、事前に第1実施形態と同様に SiO_2 層及びSAMが形成されている。この基板をPdコロイド溶液に浸漬した。このときの処理温度は 25°C とし、浸漬時間は、10分とした。

[0045] この浸漬処理によるPd粒子担持後、基板表面及びビアホール内面のPd粒子吸着密度（結合数）をSEM写真より算出した。この結果を図4に示す。図4から、第1実施形態のPdコロイド溶液により、ビアホール内部まで

均一な密度のPd粒子が担持されていることが確認できる。

[0046] 次に、Pd粒子担持後の基板について無電解めっき法でCo-W-B膜を形成した。Co-W-Bめっきは、0.17mol/Lの硫酸コバルトと0.049mol/Lのジメチルアミノボランと0.005mol/Lのタングステン酸と0.63mol/Lのクエン酸（還元剤、錯化剤）とからなる無電解めっき液を使用した。無電解めっき処理は、45℃とした上記無電解めっき液に、基板を15分浸漬して行った。

[0047] 図5は、無電解めっき処理後の基板ビアホールの断面写真である。図5から、Co-W-Bめっきにおいても連続した金属薄膜が形成されていることが確認できる。

[0048] 第3実施形態：ここでは、粒径及びPd(111)面の面間距離の異なるPd粒子を製造した。セパラブルフラスコに純水2000mLを入れ、ここに塩化Pd粉末5.87g（Pd含有量：32.89mmol）を投入した。そして、第1実施形態と同様の塩化ナトリウム溶液を添加しつつ攪拌した。

この塩化Pd水溶液に、PVP水溶液（純水1500mLにPVP8.75gを溶解させたもの）を添加し、メタノール875mLを添加した。その後、第1実施形態と同じく、反応液を加熱・攪拌して還流し、濃縮、限外ろ過、ろ過してPd粒子を回収した。この工程で得たPd粒子は、平均粒径4nmでPd(111)面の面間距離は2.254Åであった。

[0049] 比較例1：上記実施形態に対する比較例として、従来法によりPd粒子を製造した。Pd粒子の前駆体としてジニトロジアミン硝酸Pdを用いてPd粒子を製造した。第1実施形態において、純水2000mLにジニトロジアミン硝酸Pdを76.67g（Pd含有量：32.89mmol）を溶解させた。このとき、ジニトロジアミン硝酸Pdは容易に水に溶解した。その後、第1実施形態と同じ条件でPVP水溶液、還元剤を添加し、加熱・還流し、Pd粒子を回収した。このときのPd粒子は、平均粒径4nmでPd(111)面の面間距離は2.251Åであった。

[0050] 比較例2：比較例1と同様に、Pd粒子の前駆体としてジニトロジアミン硝

酸Pdを用いてPd粒子を製造した。比較例1において、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム4.98gを添加した。その後、第1実施形態と同じく加熱・還流し、Pd粒子を回収した。このときのPd粒子は、平均粒径15.0nmでPd(111)面の面間距離は2.243Åであった。

[0051] 以上で製造した第3実施形態及び比較例1、2のPdコロイド粒子をコロイド溶液として、基板の処理及び無電解めっき法によるCo-W-B膜の形成を行い評価した。使用した基板は孔径2μmで深さ6~100μm（アスペクト比3~50）のビアホールが形成された10種のSi基板を用いた。尚、それらには第1実施形態と同様にしてSAMを形成している。また、基板の処理におけるコロイド溶液のPd濃度は0.1wt%である。Co-W-B膜の無電解めっきの条件は第2実施形態と同様とした。

[0052] この評価においては、Pdコロイド溶液による処理後の基板についてビアホール底部のPd粒子の吸着密度を測定すると共に、無電解めっき後にビアホール内部の連続した金属膜の形成可否を調査した。この結果を表1に示す。尚、この評価試験は第1実施形態のPdコロイド溶液についても行った。

[0053]

[表1]

		第1実施形態 平均粒径 2.2 nm 面間距離2.293 Å		第3実施形態 平均粒径 4.0 nm 面間距離2.254 Å		比較例1 平均粒径 4.0 nm 面間距離2.251 Å		比較例2 平均粒径 15.0 nm 面間距離2.243 Å	
		粒子吸着 密度	めっき 連続膜	粒子吸着 密度	めっき 連続膜	粒子吸着 密度	めっき 連続膜	粒子吸着 密度	めっき 連続膜
TSV アスペクト比	3	○	○	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○	△	○
	10	○	○	○	○	△	○	△	○
	12	○	○	○	○	△	○	△	△
	15	○	○	○	○	△	○	△	△
	20	○	○	○	○	△	△	×	△
	25	○	○	○	○	×	△	×	×
	30	○	○	△	○	×	△	×	×
	40	○	○	△	○	×	×	×	×
	50	○	○	△	○	×	×	×	×

粒子吸着密度について

○… TSV孔底部まで8000 個/ μm^2 以上

△… TSV孔底部まで4000～8000 個/ μm^2

×… TSV孔底部は4000 個/ μm^2 未満

めっき連続膜について

○… 連続膜が形成された

△… 連続膜が形成されたが、ピンホールや隙間あり

×… 連続膜が形成されなかった

[0054] 表1の結果から、第1、3実施形態のPd粒子を含むコロイド溶液は高アスペクト比のビアホールの底部にまでPd粒子を吸着させることができることが確認できた。そして、金属膜形成においても欠陥のない連続膜の形成が確認できた。他方、比較例である従来のPdコロイド溶液による処理は、ビアホールのアスペクト比が低い（3～5）基板に対しては有効であるといえるが、アスペクト比が40～50にもなると殆ど作用しないことがわかる。

[0055] 尚、第3実施形態については、ビアホールのアスペクト比が30以上で粒子吸着密度が8000個/ μm^2 以下となっていた。第3実施形態は、めっき処理のための目標担持密度はクリアしており、また、今回の試験では連続膜形成に支障は生じていないことから、殆どの用途で適用できるといえる。但し、例えば、めっき膜の目標膜厚を極めて薄くする場合には、部分的なピン

ホール形成のおそれがある。このような場合、Pd粒子の粒径を微細にする（例えば、3 nm以下）ことで対応可能と予測される。

産業上の利用可能性

[0056] 以上説明したように、本発明によれば、触媒活性の高いPd粒子を好適に分散させることができ、その後のめっき層の密着性を良好なものとすることができる。本発明は、平面基板は勿論、アスペクト比の高いTSV用の基板形成のためのめっき処理にも有用である。また、SAM等の有機層の形成と組み合わせることでより有効なものとなる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上にめっき層形成のための触媒となる金属粒子を担持するため、前記基板と、前記金属粒子を含むコロイド溶液とを接触させる基板の処理方法において、
- 前記コロイド溶液は、粒径 $0.6 \text{ nm} \sim 4.0 \text{ nm}$ で、かつ、(111)面の面間距離が $2.254 \text{ \AA}$ 以上であるPdからなる金属粒子を含むことを特徴とする基板の処理方法。
- [請求項2] コロイド溶液と接触させる前の基板表面に、有機物からなる有機層を形成する工程を含む請求項1記載の基板の処理方法。
- [請求項3] 有機層として自己組織化単分子膜(SAM)を形成する請求項2記載の基板の処理方法。
- [請求項4] 自己組織化単分子膜を形成する工程は、基板にシランカップリング剤を塗布するものである請求項3記載の基板の処理方法。
- [請求項5] 有機層としてポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートからなる膜を形成する請求項2～請求項4のいずれかに記載の基板の処理方法。
- [請求項6] コロイド溶液中の金属粒子の濃度を、 $9.3 \times 10^{-6} \sim 3.8 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の基板の処理方法。
- [請求項7] 基板は、1つ以上のビアホールが形成された基板であり、前記ビアホールの少なくとも一つのアスペクト比が3～50である請求項1～請求項6のいずれかに記載の基板の処理方法。