

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2022-502567
(P2022-502567A)

(43) 公表日 令和4年1月11日(2022.1.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 18/28 (2006.01)	C23C 18/28	4K022
C23C 18/40 (2006.01)	C23C 18/40	4K024
C25D 5/56 (2006.01)	C25D 5/56 Z	5E317
H05K 3/18 (2006.01)	H05K 3/18 E	5E343
H05K 3/42 (2006.01)	H05K 3/18 H	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2021-516420 (P2021-516420)
 (86) (22) 出願日 令和1年9月20日 (2019.9.20)
 (85) 翻訳文提出日 令和3年5月21日 (2021.5.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2019/052126
 (87) 国際公開番号 W02020/061437
 (87) 国際公開日 令和2年3月26日 (2020.3.26)
 (31) 優先権主張番号 62/733,991
 (32) 優先日 平成30年9月20日 (2018.9.20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 390023582
 財団法人工業技術研究院
 INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
 台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號
 No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu, Taiwan 31040
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100123652
 弁理士 坂野 博行
 (74) 代理人 100175042
 弁理士 高橋 秀明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄いガラスのガラス貫通ビアのための銅による金属化

(57) 【要約】

ガラス基板のガラス貫通ビアを金属化するための方法は、シランを用いて上記ガラス基板の表面を官能化するステップを含む。上記ガラス基板は平均厚さ t を有し、上記厚さ t を通って延在する複数のビアを備える。上記方法は更に：銅イオンを含む無電解めっき溶液を塗布して、官能化された上記表面上に銅シード層を堆積させるステップ；電解質を上記複数のビア内に配置するステップであって、上記電解質は、上記複数のビア内の上記銅シード層上に堆積することになる銅イオンを含む、ステップ；電極を上記電解質中に位置決めするステップ；及び上記電極と上記ガラス基板との間に電流を印加することによって、上記複数のビアそれぞれが銅で充填されて、上記銅が5%未満の空隙体積分率を有するように、上記銅イオンを上記複数のビア内で銅へと還元するステップを含む。

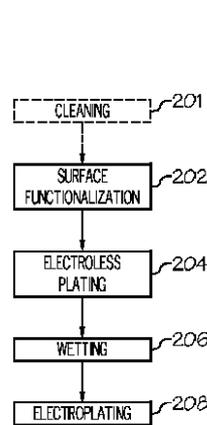


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス基板のガラス貫通ビアを金属化するための方法であって、

前記方法は：

シランを用いて前記ガラス基板の表面を官能化するステップであって、前記ガラス基板は平均厚さ t を有し、前記厚さ t を通って延在する複数のビアを備える、ステップ；

銅イオンを含む無電解めっき溶液を塗布して、官能化された前記表面上に銅シード層を堆積させるステップ；

電解質を前記複数のビア内に配置するステップであって、前記電解質は、前記複数のビア内の前記銅シード層上に堆積することになる銅イオンを含む、ステップ；

電極を前記電解質中に位置決めするステップ；及び

前記電極と前記ガラス基板との間に電流を印加することによって、前記複数のビアそれぞれが銅で充填されて、前記銅が 5 % 未満の空隙体積分率を有するように、前記銅イオンを前記複数のビア内で銅へと還元するステップ

を含む、方法。

【請求項 2】

前記ガラス基板の前記平均厚さ t は $50 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ガラス基板の前記平均厚さ t は $90 \mu\text{m}$ 以上 $110 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記複数のビアはそれぞれ $8 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の平均直径を有し；

前記ガラス基板の前記平均厚さ t と前記複数のビアの前記平均直径とのアスペクト比は、5 : 1 以上 12 : 1 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記電解質は塩化物イオン及び添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記添加剤は前記電解質中に 20ppm 以上 60ppm 以下の濃度で存在する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記塩化物イオンは、前記電解質中に 20ppm 以上 140ppm 以下の濃度で存在する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記電流を印加する前記ステップは：

(i) $0.05 \text{アンペア} / \text{dm}^2$ 以上 $2 \text{アンペア} / \text{dm}^2$ 以下の電流密度で前記電流を印加するステップ；又は

(i i) 第 1 の電流を第 1 の電流密度で第 1 の期間にわたって印加するステップと、第 2 の電流を第 2 の電流密度で第 2 の期間にわたって印加するステップと

を含み、ここで前記第 2 の電流密度は前記第 1 の電流密度より大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

(I) 前記複数のビアそれぞれの中の前記銅は、(i) 1 % 未満の空隙体積分率を有するか、若しくは (i i) 空隙を有さず；又は

(I I) 前記ガラス基板の前記表面を官能化する前記ステップは、前記複数のビアの側壁を官能化するステップを含み；又は

(I I I) 前記電解質を前記複数のビア内に配置する前記ステップの前に、前記銅シード層を備える前記ガラス基板をアニーリングするステップを更に含み；又は

(I V) 前記電解質を前記複数のビア内に配置する前記ステップの前に、前記銅シード層を含む前記ガラス基板を湿潤させるステップを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

ガラス物品であって、

前記ガラス物品は：

第1の直面と、前記第1の直面の反対側の、前記第1の直面から50 μ m以上150 μ m以下の平均厚さだけ離間した、第2の直面とを有する、ガラス基板；及び

前記ガラス基板を通して前記第1の直面から前記第2の直面まで延在する複数のビアを備え、

前記複数のビアはそれぞれ、8 μ m以上20 μ m以下の平均直径を有し、

前記ガラス基板の平均厚さと前記複数のビアの前記平均直径とのアスペクト比は、5：1以上12：1以下であり、

前記複数のビアはそれぞれ、前記複数のビアそれぞれの中の銅が5%未満の空隙体積分率を有するように、銅で充填される、ガラス物品。

10

【請求項 11】

(i) 前記複数のビアそれぞれの中の銅の空隙体積分率は1%未満であり；又は

(ii) 前記複数のビアそれぞれの中の銅は空隙を有さず；又は

(iii) 前記ガラス基板の前記平均厚さが90 μ m以上110 μ m以下である、請求項10に記載のガラス物品。

【発明の詳細な説明】**【優先権】****【0001】**

20

本出願は、2018年9月20日出願の米国仮特許出願第62/733,991号に対する優先権の利益を主張するものであり、上記仮特許出願の内容は依拠され、参照によりその全体が本出願に援用される。

【技術分野】**【0002】**

本明細書は一般にガラス貫通ビアの製造に関し、より具体的にはガラス貫通ビアの銅による金属化に関する。

【背景技術】**【0003】**

基板貫通ビアは、物理電子回路又はチップ内の層間の電気的接続を提供する。例えば3次元スタック集積回路では、基板貫通ビアにより、垂直方向及び水平方向の両方における電子部品の集積が可能となる。従来、基板貫通ビアはシリコン基板に使用されている。しかしながら、ガラスはシリコンよりも安価であるため、電子デバイスにおいてガラス基板が更に普及しつつある。ガラス基板はまた、改善された電磁損失特性、改善された誘電特性、調整可能な熱膨張係数、及びロール・ツー・ロール方式を含むスケーラブルなフォームファクタで提供できる能力も提供できる。

30

【0004】

ビアを金属化するための従来のプロセスは、乾式プロセス及び湿式プロセスを含む。物理蒸着(PVD)及び化学蒸着(CVD)等の乾式プロセスは、真空下の環境で実施され、これによりスループットが制限され、製造コストが追加される。更にこのような乾式プロセスは、アスペクト比が5を超えるガラス基板のビア内に連続金属層を形成する能力に関して制限されている場合があり、ここでアスペクト比は、特にビア直径が小さい(例えば50 μ m未満である)場合の、ガラス基板の平均厚さとビアの平均直径との比である。無電解めっき等の湿式プロセスは、乾式プロセスに比べてコスト効率は高いものの、従来、直径が大きな(例えば75 μ m超の)ビアに対する使用に制限されてきた。

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

従って、直径が小さくアスペクト比が大きなガラス貫通ビアを金属化するための代替的な方法に対する需要が存在する。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本明細書で開示される様々な態様によると、ガラス基板のガラス貫通ビアを金属化するための方法は、シランを用いて上記ガラス基板の表面を官能化するステップを含む。上記ガラス基板は平均厚さ t を有し、上記厚さ t を通して延在する複数のビアを備える。上記方法は更に：銅イオンを含む無電解めっき溶液を塗布して、官能化された上記表面上に銅シード層を堆積させるステップ；電解質を上記複数のビア内に配置するステップであって、上記電解質は、上記複数のビア内の上記銅シード層上に堆積することになる銅イオンを含む、ステップ；電極を上記電解質中に位置決めするステップ；及び上記電極と上記ガラス基板との間に電流を印加することによって、上記複数のビアそれぞれが銅で充填されて、上記銅が5%未満の空隙体積分率を有するように、上記銅イオンを上記複数のビア内で銅へと還元するステップを含む。

10

【0007】

別の態様は、上記ガラス基板の上記平均厚さ t が $50\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下である、上述の態様の方法を含む。

【0008】

別の態様は、上記ガラス基板の上記平均厚さ t が $90\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下である、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0009】

別の態様は：上記複数のビアそれぞれが $8\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の平均直径を有し；上記ガラス基板の上記平均厚さ t と上記複数のビアの上記平均直径とのアスペクト比が、 $5:1$ 以上 $12:1$ 以下である、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

20

【0010】

別の態様は、上記電解質が塩化物イオン及び添加剤を更に含む、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0011】

別の態様は、上記添加剤がニトロテトラゾリウムブルークロリドからなる、上述の態様の方法を含む。

【0012】

別の態様は、上記添加剤が上記電解質中に 20ppm 以上 60ppm 以下の濃度で存在する、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

30

【0013】

別の態様は、上記塩化物イオンが上記電解質中に 20ppm 以上 140ppm 以下の濃度で存在する、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0014】

別の態様は、上記電流を印加する上記ステップが、 $0.05\text{アンペア}/\text{dm}^2$ 以上 $2\text{アンペア}/\text{dm}^2$ 以下の電流密度で上記電流を印加するステップを含む、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0015】

別の態様は、上記電流を印加する上記ステップが、第1の電流を第1の電流密度で第1の期間にわたって印加するステップと、第2の電流を第2の電流密度で第2の期間にわたって印加するステップを含み、ここで上記第2の電流密度は上記第1の電流密度より大きい、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

40

【0016】

別の態様は、上記電解質を上記複数のビア内に配置する上記ステップの前に、上記銅シード層を含む上記ガラス基板を湿潤させるステップを更に含む、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0017】

別の態様は、上記複数のビアそれぞれの中の上記銅が、1%未満の空隙体積分率を有する、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

50

【0018】

別の態様は、上記複数のビアそれぞれの中の上記銅が空隙を有しない、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0019】

別の態様は、上記表面を官能化する上記ステップの前に、上記ガラス基板を清掃するステップを更に含み、上記ガラス基板は、上記清掃するステップの後、5°以下の水接触角を有する、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0020】

別の態様は、上記ガラス基板の上記表面を官能化する上記ステップが、上記複数のビアの側壁を官能化するステップを含む、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

10

【0021】

別の態様は、上記電解質を上記複数のビア内に配置する上記ステップの前に、上記銅シード層を備える上記ガラス基板をアニーリングするステップを更に含み、上述の態様のうちのいずれの方法を含む。

【0022】

別の態様によると、ガラス物品は：第1の直面と、上記第1の直面の反対側の、上記第1の直面から50μm以上150μm以下の平均厚さだけ離間した、第2の直面とを有する、ガラス基板；及び上記ガラス基板を通して上記第1の直面から上記第2の直面まで延在する複数のビアを含む。上記複数のビアはそれぞれ、8μm以上20μm以下の平均直径を有する。更に、上記ガラス基板の平均厚さと上記複数のビアの上記平均直径とのアスペクト比は、5：1以上12：1以下であり、上記複数のビアはそれぞれ、上記複数のビアそれぞれの中の銅が5%未満の空隙体積分率を有するように、銅で充填される。

20

【0023】

別の態様は、上記複数のビアそれぞれの中の銅の空隙体積分率が1%未満である、上述の態様のガラス物品を含む。

【0024】

別の態様は、上記複数のビアそれぞれの中の銅が空隙を有しない、上述の態様のうちのいずれのガラス物品を含む。

【0025】

別の態様は、上記ガラス基板の上記平均厚さが90μm以上110μm以下である、上述の態様のうちのいずれのガラス物品を含む。

30

【0026】

別の態様は、上記銅が、上記複数のビアの側壁上に、無電解めっき及びそれに続く電気めっきによって堆積させられる、上述の態様のうちのいずれのガラス物品を含む。

【0027】

更なる特徴及び利点は、以下の「発明を実施するための形態」に記載され、その一部は「発明を実施するための形態」から当業者に容易に明らかとなるか、又は以下の「発明を実施するための形態」、特許請求の範囲、及び添付の図面を含む本明細書に記載の実施形態を實踐することによって認識されるであろう。

【0028】

以上の「発明の概要」及び以下の「発明を実施するための形態」はいずれも、様々な実施形態を説明し、請求対象の主題の性質及び特徴を理解するための概観又は枠組みを提供することを意図したものであることを理解されたい。添付の図面は、これらの様々な実施形態の更なる理解を提供するために含まれているものであり、本明細書に組み込まれて本明細書の一部を構成する。図面は、本明細書に記載の様々な実施形態を図示しており、本記述と併せて、請求対象の主題の原理及び動作を説明する役割を果たす。

40

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本明細書で図示及び説明されている1つ以上の実施形態による、複数のビアを含むガラス基板の概略断面図

50

【図 2】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、複数のビアを金属化する方法の概略図

【図 3】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、シード層がその上に堆積されたガラス基板の概略断面図

【図 4】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、電気めっきされた導電性材料が複数のビアそれぞれの中で「バターフライ (b u t t e r f l y)」を形成しているガラス基板の、概略断面図

【図 5】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、複数のビアに導電性材料が充填されているガラス基板の概略断面図

【図 6 A】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、ガラス基板内のアスペクト比 10 及び直径 10 μm のビアの側壁上に堆積した均一で連続した銅シード層を示す、走査電子顕微鏡 (SEM) 画像

【図 6 B】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、ガラス基板内のアスペクト比 5 及び直径 20 μm のビアの側壁上に堆積した均一で連続した銅シード層を示す、走査電子顕微鏡 (SEM) 画像

【図 7 A】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、10 μm のビア内で銅から形成されるプラグの形成を示す SEM 画像

【図 7 B】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、10 μm のビア内で銅から形成されるプラグの形成を更に証明する CT スキャン画像

【図 7 C】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、20 μm のビア内で銅から形成されるプラグの形成を示す SEM 画像

【図 7 D】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、20 μm のビア内で銅から形成されるプラグの形成を更に証明する CT スキャン画像

【図 8 A】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、10 μm のビアの、銅による完全で空隙のない充填を示す SEM 画像

【図 8 B】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、10 μm のビアの完全で空隙のない充填を更に証明する CT スキャン画像

【図 8 C】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、20 μm のビアの、銅による完全で空隙のない充填を示す SEM 画像

【図 9 A】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、プロセス全体を通して電流密度が 0.16 アンペア / dm^2 の電気めっきの結果としてビア内に形成される空隙を示す SEM 画像

【図 9 B - 9 C】本明細書で図示及び説明されている 1 つ以上の実施形態による、プロセス全体を通して電流密度が 0.16 アンペア / dm^2 の電気めっきの結果としてのビア内の空隙を更に証明する SEM 画像

【発明を実施するための形態】

【0030】

これより様々な実施形態に対する詳細な言及を行う。これらの実施形態の例は添付の図面に図示されている。可能な限り、同一又は類似の部分指すために、図面全体を通して同一の参照番号を用いる。本開示の方法で使用される部品の一実施形態が図 1 に示されており、これは全体を通して参照番号 100 で表されている。上記部品は一般に、アスペクト比が 5 : 1 以上である複数のビアを含むガラス基板を含み、ここでアスペクト比は、ガラス基板の平均厚さ t とビアの平均直径との比に等しく、上記ビアには、導電性材料の空隙体積分率が 5 % 以下となるように、導電性材料が充填される。

【0031】

特段の記載がない限り、本明細書に記載のいずれの方法が、そのステップを特定の順序で実施することを必要とするものとして解釈されること、及びいずれの装置について特定の配向が必要とされることは、全く意図されていない。従って、方法クレームが、その複数のステップが従うべき順序を実際に記載していない場合、あるいはいずれの装置クレームが、個々の構成部品に対して順序又は配向を実際に記載していない場合、あるいは特許

10

20

30

40

50

請求の範囲若しくは明細書において、これらのステップが特定の順序に限定されるべきであること、又は装置の構成部品の特定の順序若しくは配向が必要となることが、具体的に記載されていない場合、順序又は配向が推定されることは、いかなる点でも一切意図されていない。これは：複数のステップの配置、動作フロー、構成部品の順序、又は構成部品の配向に関する論理の問題；文法的構成又は句読点から導出される明白な意味；及び本明細書に記載の実施形態の個数又はタイプを含む、解釈のためのいずれの非明示的根拠にも当てはまる。

【0032】

本明細書中で使用される場合、単数形「ある (a , a n) 」及び「上記 (t h e) 」は、文脈によってそうでないことが明示されていない限り、複数の参照物を含む。従って例えば、「ある」構成部品に対する言及は、文脈によってそうでないことが明示されていない限り、2つ以上のこのような構成要素を有する態様を含む。また、単語「又は (o r) 」は、前に「...のいずれか一方 (e i t h e r) 」(又は「又は」が排他的なものであることを明確に意味することを示す他の類似の語句、例えば「x又はyのうちのみ (o n l y o n e o f x o r y) 」等)が付けられていない場合、包括的なもの(例えば「x又はy (x o r y) 」は、x及びyのうち的一方又は両方を意味する)として解釈されるものとする。

10

【0033】

用語「及び/又は (a n d / o r) 」もまた、包括的なもの(例えば「x及び/又はy (x a n d / o r y) 」はx及びyのうち的一方又は両方を意味する)として解釈されるものとする。「及び/又は」又は「又は」が、3つ以上の項目の群に対して接続詞として使用される状況では、上記群は、1つの項目のみ、全ての項目、又はこれらの項目のいずれの組み合わせ若しくはこれらの項目のうちいずれの個数を含むと解釈されるものとする。更に、本明細書及び特許請求の範囲で使用される、「有する (h a v e , h a v i n g) 」、「含む (i n c l u d e , i n c l u d i n g) 」等の用語は、用語「備える、含む (c o m p r i s e , c o m p r i s i n g) 」と同義として解釈されるものとする。

20

【0034】

特段の記載がない限り、本明細書(特許請求の範囲を除く)で使用される、寸法、物理的特性等を表現するもの等の全ての数又は表現は、全ての場合において用語「およそ」で修飾されているものとして理解される。少なくとも、均等論の適用を特許請求の範囲に限定する試みとしてではなく、本明細書又は特許請求の範囲に記載されている、用語「およそ」で修飾された各数値パラメータは、記載されている有効桁数に照らして、通常の丸め手法を適用して解釈されるものとする。

30

【0035】

開示される全ての範囲は、あらゆる部分範囲、又は各範囲に含まれるあらゆる個別の値を記載した請求項を包含し、またこのような請求項に対するサポートを提供することを理解されたい。例えば1~10という範囲が記載されている場合、これは、最小値1と最大値10との間の及び/又はこれらを含むあらゆる部分範囲又は個別の値、即ち最小値1以上で開始されて最大値10以下で終端する全ての部分範囲(例えば5.5~10、2.34~3.56等)、又は1から10までのいずれの値(例えば3、5.8、9.9994等)を記載した請求項を含み、またこのような請求項に対するサポートを提供するものとみなされるものとする。

40

【0036】

開示される全ての数値は、いずれの方向に0~100%可変であり、従ってこれらの値、又はこれらの値によって形成できるあらゆる範囲若しくは部分範囲を記載した請求項に対するサポートを提供するものと理解されるものとする。例えば8という数値が記載されている場合、これは、0から16まで(いずれの方向に100%)変動して、この範囲自体(例えば0~16)、この範囲内のいずれの部分範囲(例えば2~12.5)、又はこの範囲内のいずれの個別の値(例えば15.2)を記載した請求項に対するサポートを提

50

供するものと理解される。

【0037】

図面は、正確な縮尺で描画された1つ以上の実施形態を図示するもの、及び/又は正確な縮尺で描画されていない1つ以上の実施形態を図示するものとして解釈されるものとする。即ち、図面は例えば：(a)正確な縮尺で描画された全ての特徴；(b)正確な縮尺で描画されていない全ての特徴；又は(c)正確な縮尺で描画された1つ以上の特徴、及び正確な縮尺で描画されていない1つ以上の特徴を示すものとして解釈され得る。従って図面は、図示されている特徴のうちのいずれの、単独での、又は互いに対する、サイズ、比率、及び/又は他の寸法を記述するためのサポートを提供する役割を果たすことができる。更に、このような全てのサイズ、比率、及び/又は寸法は、いずれの方向に0~100%可変であるものとして理解されるものとし、従ってこのような値、又はこのような値が形成できる全ての範囲若しくは部分範囲を記述する特許請求の範囲に対して、サポートを提供する。

10

【0038】

特許請求の範囲に記述される用語には、広く使用されている一般的な辞書及び/又は関連する技術用語辞書の見出し語、当業者が共通して理解する意味等を参照して決定される、その通常の慣用的な意味が与えられるものとし、ここで、以下の例外を条件として、これらのソースのうちのいずれの1つ又は組み合わせによって与えられる最も広い意味が、特許請求の範囲の用語に与えられる(例えば2つ以上の関連する辞書の見出し語を組み合わせ、見出し語の組み合わせの最も広い意味を提供する)ことになることが理解される：(a)ある用語が、その通常の慣用的な意味よりも拡張された様式で使用される場合、この用語には、その通常の慣用的な意味に加えて、追加の拡張的意味が与えられるものとする；あるいは(b)ある用語が、この用語が後ろに句「この文書で使用される際には、...を意味するものとする(as used in this document shall mean)」又は類似の語句(例えば「この用語は...を意味する(this term means)」、「この用語は...として定義される(this term is defined as)」、「本開示の目的のために、この用語は...を意味するものとする(for the purposes of this disclosure this term shall mean)」等)を伴って記述されることによって、異なる意味を持つものとして明示的に定義されている場合。具体例への言及、「即ち(i.e.,)」の使用、単語「発明(invention)」の使用等は、例外(b)を発動すること、又は記述されている特許請求の範囲の用語の範囲を他の様式で制限することを意図したものではない。例外(b)が適用される状況以外では、本文書に含まれるいずれの内容も、特許請求の範囲の放棄又は否認とはみなされないものとする。

20

30

【0039】

3次元集積回路(three dimensional integrated circuit: 3D IC)産業では、デバイスのスタッキングは、限られた空間内でデバイスの性能を向上させるために使用される技法である。集積回路の性能は、より高いアスペクト比(ガラス基板の平均厚さとビアの平均直径との4:1以上のアスペクト比)をもたらず、より薄い基板及びより小さなビアの使用によって、パッケージングサイズ及び応力の影響を削減することにより、更に改善できる。しかしながら、アスペクト比が高いほど、特にビアが小さな(例えば50µm以下の)直径を有する場合に、ビアの側壁の金属化が困難になり、これは充填後のビア内の導電性材料内の空隙につながる恐れがある。

40

【0040】

本開示の方法により、アスペクト比が5:1を超える場合のガラス基板に関連する困難にもかかわらず、ガラス貫通ビアに銅又は他の金属等の導電性材料を充填できる。本明細書中で使用される場合、用語「アスペクト比」は、ガラス基板の平均厚さtと複数のビアの平均直径との比を指す。例えば、湿式無電解めっきステップと湿式電気めっきステップを共に含む方法を利用することにより、薄いガラス基板内の、アスペクト比が高いビアの金属化に関連する困難を緩和できる。

50

【0041】

図1に示されている実施形態では、ガラス物品は、1つ以上の側壁105で画定された複数のビア104又は精密孔を含むガラス基板102の形態である。例えば本明細書に記載の実施形態では、ビア104は断面が円形であり、従ってビア104は単一の側壁105を有する。しかしながら、他の断面ジオメトリを有するビア、例えば2つ以上の側壁を有するビアも考えられることを理解されたい。ガラス基板102は例えば、3次元集積回路内の垂直方向の電氣的接続を提供するためのインターポーザとして使用できる。ガラス基板102は、第1の面110と、第1の面110の反対側の第2の面112とを備える。ガラス基板102の第1の面110は、ガラス基板102の第2の面112から、ガラス基板の厚さ t だけ離間している。

10

【0042】

ガラス基板102の組成は特に限定されず、ガラス基板102の所望の最終用途に基づいて選択してよい。いくつかの実施形態では、ガラス基板102は可撓性ガラス基板であってよい。ガラス基板102は、例えばCorning, Inc.製のWILLOW(登録商標)ガラス、Eagle XG(商標)ガラス、又はCode 2318ガラスを含むエレクトロニクス用途に好適なガラスから形成してよい。しかしながら、他のガラスも考えられ、また可能であることを理解されたい。例えば他のタイプのイオン交換性ガラス又は溶融シリカを用いてガラス基板102を形成してもよい。更にガラス基板102は、例えば直径10cm、15cm、20cm、又は30cmのウェハの形状であってよい。しかしながら、他の寸法のガラス基板102も考えられ、また可能であることを理解されたい。ガラス基板102の厚さもまたその最終用途に応じて様々であってよいが、様々な実施形態では、ガラス基板の平均厚さ t は50 μm 以上150 μm 以下である。例えばガラス基板102は90 μm 以上110 μm 以下の厚さを有してよい。様々な実施形態では、ガラス基板102は約100 μm 以下の厚さを有してよい。いくつかの実施形態では、ガラス基板102は100 μm 未満の厚さを有する。しかしながら、いずれの好適な厚さのガラス基板を利用してよいことを理解されたい。実施形態では、ガラス基板の厚さは、基板のエリア内の複数の位置において、干渉法によって測定してよい。更に、又はあるいは、機械的手段(例えばキャリパー)を用いてガラス基板の厚さを測定してもよい。特段の記載がない限り、ガラス基板の厚さは干渉法で測定される。

20

【0043】

いずれの好適な方法で、複数のビア104をガラス基板102に形成できる。例えば実施形態では、パルスレーザを用いて複数のビア104をガラス基板102に穿孔してよい。レーザは、ガラス基板102及びガラス基板102の表面上に位置決めされた犠牲カバール層を通る穿孔のために好適な光学的特性を有する、いずれのレーザであってよい。好適なレーザとしては、限定するものではないが、波長約355nmのコヒーレント光のビームを放出する周波数3倍化ネオジムドープオルトバナジン酸イットリウム(Nd:YVO₄)レーザ等の紫外線(UV)レーザが挙げられる。レーザのビームをガラス基板の表面上の所定の位置に配向してパルスを生成することにより、ガラス基板102に複数のビア104をそれぞれ形成できる。あるいは複数のビアを機械加工してもよい。

30

【0044】

いくつかの実施形態では、ガラス基板102の面110におけるあるビアの開口の直径と、ガラス基板102の面112における該ビアの開口の直径とは、同一であってよく、従ってこのビアは円筒状である。あるいは、ガラス基板102の面110におけるあるビアの開口の直径と、ガラス基板102の面112における該ビアの開口の直径とは、2 μm 以下だけ異なっていてよく、従ってこのビアは略円筒状である。他の実施形態では、ビアの直径は、ガラス基板102の一方の面からガラス基板102の他方の面に向かって減少してよく、従ってこのビアは円錐状である。様々な実施形態では、複数のビアはそれぞれ、8 μm 以上20 μm 以下、又は8 μm 以上12 μm 以下の平均直径を有する。例えば複数のビアはそれぞれ、約20 μm 、約15 μm 、約12 μm 、又は約10 μm の平均直径を有してよい。本明細書中で使用される場合、用語「平均直径(average di

40

50

meter) は、ガラスの厚さを通るビアの軸に対して垂直なビアの直径を、ビアの軸に沿って平均したものを指す。実施形態では、平均直径は、SEM断面又は視覚的計測法を用いて、表/裏側から測定される(例えば上面、ウエスト(又はガラスの厚さの範囲内におけるビア内の何らかの位置)、及び底面を平均する)。特段の記載がない限り、平均直径はSEM断面を用いて測定される。

【0045】

様々な実施形態によると、アスペクト比は3:1以上、又は5:1以上である。例えばアスペクト比は3:1以上16:1以下、5:1以上12:1以下、又は5:1以上10:1以下であってよい。

【0046】

本明細書に記載の実施形態では、複数のビア104に(図5に示されている)導電性材料500を充填する。導電性材料は、例えば銅、銀、アルミニウム、ニッケル、これらの合金、及びこれらの組み合わせであってよいが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、複数のビア104に、銅合金等の銅含有材料を充填する。様々な実施形態では、充填された複数のビアそれぞれの中の導電性材料は、5体積%以下、4体積%以下、3体積%以下、又は1体積%以下でさえある空隙体積分率を有する。いくつかの実施形態では、充填された複数のビアそれぞれの中の導電性材料は、1%以下の空隙体積分率を有する。充填された複数のビアそれぞれの中の導電性材料は、空隙を有しない(即ち、充填された複数のビアそれぞれの中の導電性材料は、0%の空隙体積分率を有する)。本明細書に記載の実施形態では、空隙体積は、走査電子顕微鏡(SEM)断面画像又はX線CTスキヤンの分析に基づいて測定される。特段の記載がない限り、空隙体積分率は、SEM断面の分析に基づいて測定される。従って「空隙を有しない(free of voids)」は、撮像設備の解像度に従って視認可能な空隙が存在しないことを意味する。

【0047】

図2は、ビアに導電性材料を充填する、又はビアを金属化するための、方法200の一実施形態を示す。特に図2に示されているように、上記方法は一般に:ガラス基板の表面を官能化するステップ(ステップ202);無電解めっき溶液を塗布することによって、シード層を、官能化された表面上に堆積させるステップ(ステップ204);シード層を含むガラス基板を湿潤させるステップ(ステップ206);並びに電気めっきプロセスを採用して、シード層のビア内の導電性材料を還元するステップ(ステップ208)を含む。実施形態では、方法200は湿式プロセスによって実施され、これは、一時的なキャリアを使用せずに導電性材料を実質的に空隙を有しないように充填でき、これによって、方法200をロール・ツー・ロール製造プロセスに採用できるようにする。本明細書中で使用される場合、用語「実質的に空隙を有しない(substantially void free)」は、導電性材料が、5%以下、1%以下、0.5%以下、0.1%以下、0.05%以下、又は0%でさえある空隙体積分率を有することを意味する。

【0048】

いくつかの実施形態では、ガラス基板の表面を官能化するステップの前に、ガラス基板を任意に清掃してよい(任意のステップ201)。清掃は、ガラス基板の表面上の有機性残渣を除去してヒドロキシル基を増加させるために当該技術分野で知られており、また使用されている、いずれの従来 of 清掃方法に従って実施してよい。例えばガラス基板を、O₂プラズマ、UVオゾン、又はRCA清掃等のプロセスで清掃して、シランが表面シランール基と反応するのを阻害する有機物及び他の不純物(例えば金属)を除去してよい。他の化学物質をベースとした洗浄、例えばHF又はH₂SO₄洗浄用化学物質を使用してもよい。いくつかの実施形態では、ガラス基板を超音波浴中の洗浄剤を用いて清掃した後、脱イオン水ですすいでよい。様々な実施形態では、ガラス基板は清掃後に、Krusss GmbH(ドイツ)製のDSA100等のゴニオメータを用いて測定した場合に7°以下、6°以下、5°以下、4°以下、又は2°以下の水接触角を有する。

【0049】

ステップ202では、ガラス基板102の表面を、シランを用いて官能化する。実施形

10

20

30

40

50

態では、官能化されるガラス基板 102 の表面は、複数のビア 104 の 1 つ以上の側壁 105、ガラス基板 102 の第 1 の表面 110、及びガラス基板 102 の第 2 の表面 112 のうちの 1 つ以上を含む。シランは、官能化された表面上に好適な表面エネルギーを生成するため、及びガラス基板 102 が下流の加工において受ける昇温への曝露時に十分な熱安定性を有するようにするために、選択される。好適なシランとしては、例えば 3 (2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン等のカチオン性シラン又はポリマーが挙げられるが、これに限定されない。更に様々な実施形態では、ガラス基板の表面のシラン修飾によって、ガラスの表面を、正電荷を有するように修飾し、以下で更に詳細に説明されるように、ガラス基板の表面に対する無電解めっきに使用されるパラジウム (Pd) の結合を可能とする。

10

【0050】

実施形態では、表面の官能化は、イソプロパノール中でシランを希釈してシラン溶液を形成し、このシラン溶液中にガラス基板を沈めることによって実施される。任意に超音波エネルギーを、ガラス基板を沈めた上記シラン溶液及びガラス基板に印加して、湿潤及び気泡の除去を向上させる。実施形態では、ガラス基板を所定の期間にわたってシラン溶液中に浸漬する。例えばガラス基板は、15分以上、20分以上、又は30分以上の期間にわたってシラン溶液中に沈めてよい。シラン溶液中での浸漬後、ガラス基板を例えばオーブンで乾燥させてよい。官能化プロセスの一例をここで説明したが、ガラス基板の表面にシランを吸着させるために有効であれば、他の官能化プロセスも考えられる。実施形態では、官能化の前にガラス基板を加熱して表面ヒドロキシル濃度を制御してよく、及び/又はシランの塗布後に加熱することで、ガラス基板の表面上のヒドロキシル基によるシラン濃縮を完了させてよい。

20

【0051】

官能化の後、ステップ 204 では、無電解めっきを用いて、図 3 に示すように、ガラス基板の表面上に導電性材料のシード層 300 (例えば銅シード層) を堆積させる。本明細書に記載の実施形態では、シード層の堆積によりガラス基板の表面は導電性となり、これにより、電気めっき技法を用いてビアに導電性材料を充填できる。特にシード層 300 を、ガラス基板 102 のシラン修飾表面 305 上に堆積させる。実施形態では、市販のキット及び/又は無電解めっき溶液を用いてシード層 300 を堆積させてよい。例えばいくつかの実施形態では、ガラス基板を Pd/Sn コロイド等の触媒混合物に浸した後、すすいでよい。触媒混合物のコーティングは、すすいだ後もガラス基板の表面上に残留する。続いてガラス基板の表面上の触媒を、Pd から Sn シェルを除去すること等によって活性化させてよい。この活性化は例えば、ガラス基板を、フルオロホウ酸及びホウ酸を含む活性化溶液に浸すステップを含んでよい。市販の活性化溶液としては、Uyremura から入手可能なものが挙げられる。触媒の活性化後、ガラス基板を無電解めっき浴に浸して、ガラス基板の表面上にシード層を形成してよい。実施形態では、シード層 300 は、少なくとも複数のビア 104 それぞれの側壁 105 上に形成されるが、図 3 に示されているように、シード層 300 を、ガラス基板 102 の第 1 の表面 110、第 2 の表面 112 上に更に形成してもよいと考えられる。

30

【0052】

実施形態では、シード層をガラス基板上に堆積させた後、ガラス基板を熱的にアニーリングして (図 2 には図示せず)、ガラス基板内の応力を緩和することにより、ガラス基板上に堆積させた導電性材料等のガラス基板材料の寸法安定性に影響を及ぼし得るいずれの下流の熱加工ステップの影響を低減できる。実施形態では、ガラス基板を、ガラス基板内の応力を緩和するために十分な期間にわたって、400 以上の温度に加熱してよい。

40

【0053】

図 2 に戻ると、シード層の堆積後、ガラス基板を湿潤する (ステップ 206)。実施形態では、シード層を含むガラス基板を水中に沈めることによってガラス基板を湿潤し、各ビアを確実に湿潤する。例えばガラス基板を、2分以上の期間にわたって脱イオン水中に浸してよい。実施形態では、ガラス基板を水中に沈めている間、超音波エネルギーをガラス

50

基板に印加して、湿潤及び気泡の除去を向上させてよい。理論によって束縛されるものではないが、電気めっき前にガラス基板を湿潤すると、ビアが確実に予備湿潤されることによって、ビア内に気泡が閉じ込められるのが確実に防止されると考えられ、この気泡は、後でビア内に充填される導電性材料中に気泡を形成する可能性がある。

【0054】

ステップ206でガラス基板を湿潤した後、電気めっき（ステップ208）を実行する。特に、電解質を複数のビア内に配置する。例えば、電解質がビアに入るように、ガラス基板を電解質溶液中に沈めてよい。電解質は、例えば銅イオンである、シード層上に堆積させられることになる導電性材料のイオンを含む。

【0055】

実施形態では、電解質は、導電性材料のイオン（例えば銅イオン）に加えて、塩化物イオン及び添加剤を含む。塩化物イオンは溶液中の有機種と組み合わせられて、めっき速度を遅くする錯体を形成する。塩化物イオンは、電解質中に20ppm以上140ppm以下、又は20ppm以上120ppm以下の濃度で存在してよい。例えば塩化物イオンは、20ppm、80ppm、100ppm、120ppm、又は140ppmもの濃度で存在してよい。

【0056】

実施形態では、添加剤は、ニトロテトラゾリウムブルークロリド（NTB）等のレベラーである。レベラーは、ビアの中央における電流密度を向上させて、堆積される導電性材料の表面モルフォロジーの制御を支援できる。更にレベラーは、電位依存性電気化学的脱着又は破壊、及び物質移動制御下での電気化学的吸着といった、複数の物理化学的特性を有してよい。物質移動制御下での電気化学的吸着は、めっき中に、ビアの開口から中央へのレベラーの濃度勾配を生成できる。理論によって束縛されるものではないが、レベラー、特にNTBの物理化学的特性により、ビアの側壁へのレベラーの吸着が可能となり、またビアの開口付近においてビアの中央付近よりも速い速度で導電性材料が堆積されるのを抑制できると考えられる。

【0057】

添加剤は、電解質中に20ppm以上60ppm以下の濃度で存在してよい。例えば添加剤は、20ppm、40ppm、又は60ppmもの濃度で存在してよい。電解質の、添加剤に対する塩化物イオンの比は、0.5以上7以下であってよい。いくつかの実施形態では、電解質は：めっき速度の向上に関与する電気活性種を形成する促進剤；塩化物イオンと組み合わせられることによって、遅いめっき速度が望ましいエリアへのめっきを阻害する、抑制剤；及び電気めっき用の電解質溶液中に従来みられる追加のレベラーを含まない。このような、添加剤が単一である電解質は、自由度の数を減少させて、電気めっきプロセスの最適化を簡略化できる。換言すれば、添加剤が単一である電解質の使用により、最適化のために修正しなければならない電気めっきプロセスの変数を少なくすることができ、これにより、電気めっきプロセスの最適化を簡略化できる。

【0058】

いくつかの特定の実施形態では、電解質は、 CuSO_4 、 H_2SO_4 、塩化物イオン、及びNTBからなる電解質浴である。このような実施形態では、 CuSO_4 は銅イオンの源であり、 H_2SO_4 は浴を導電性にし、電荷キャリアとして作用する。

【0059】

電気めっきは、1つ以上の電極を電解質中に位置決めすることによって実行される。様々な実施形態では、2つの電極、3つの電極、又は更に多くの電極を電解質中に位置決めできる。例えばいくつかの実施形態では、3つの電極を採用する。これらの実施形態では、シード層を含むガラス基板が作動電極又はカソードであり、他の2つの電極がアノードである。このような実施形態では、導電性材料のめっきをガラス基板の両側から対称に実施できるように、これらのアノードをガラス基板の対向する側に位置決めしてよい。限定するものではないが、アノードは例えば銅板であってよい。本明細書では電極の1つの特定の構成を説明しているが、他の構成も考えられ、また可能であることを理解されたい。

10

20

30

40

50

【0060】

その後、電極、電解質、及びガラス基板を通して電流を供給することによって、電解質中の導電性イオンを複数のビア内の導電性材料へと還元する。例えば、電解質が銅イオンを含む実施形態では、銅イオンを、複数のビア内の銅へと還元することにより、複数のビアそれぞれに銅を充填する。実施形態では、電流は、 0.05 アンペア/ dm^2 以上 2 アンペア/ dm^2 以下の電流密度で印加される。電流密度は、ある期間にわたって流れる総電流を堆積が発生する総表面積で除算した尺度である。様々な実施形態では、上記総表面積は、ガラス基板の第1及び第2の表面積と、ビアの内側表面積との合計である。様々な実施形態では、電流密度は一定である。しかしながら、電気めっきプロセス中に電流密度を変更してもよい。例えば実施形態では、電気めっきプロセス中に電流を段階的に変化させてよい。

10

【0061】

実施形態では、電流は、第1の期間にわたって第1の電流密度で印加され、その後第2の期間にわたって第2の電流密度で印加される。実施形態では、第2の電流密度は第1の電流密度より大きい。例えば電流は、図4に示されているように、ビア内に「バタフライ」状の合体形状を生成するために十分な時間にわたって、約 0.05 アンペア/ dm^2 (平方デシメートルあたりのアンペア、即ち「ASD」) の電流密度で印加してよい。特に図4に示されているように、ビアに銅を充填しているとき、銅はビアの中央の壁に堆積し始める傾向があり、ここで銅が上記中央に詰まって、「バタフライ」、又は2つのビアを形成する。これら2つのビアを充填して、ガラス貫通ビアの堆積が完了する。理論によって束縛されるものではないが、初めに低い電流密度を用いると、銅粒子の拡散距離が大きくなり、銅粒子をビアへの入口に沿ってではなくビアの側壁の中央に沿って堆積及び蓄積させることができ、これにより、特に上述のようにビアへの入口付近の銅の堆積を抑制する電解質中のレベラーの効果と複合した場合に、ビアが密閉されて銅材料内に空隙が発生する可能性がある。

20

【0062】

プラグ、又はバタフライ400の形成後、電流を第2の期間にわたって第2の密度で印加して、ビアの開放端部に向かって導電性材料の充填を継続してよい。特に、バタフライ400の形成後に電流密度を上昇させてビアを充填することによって、スルーット効率を改善できる。というのは、拡散の限界が大幅に低下するためである。例えば電流を、図5に示されているようにビアに導電性材料500を充填するために十分な時間にわたって、約 0.1 アンペア/ dm^2 ~ 約 1.6 アンペア/ dm^2 の電流密度で印加してよい。いくつかの特定の実施形態では、電流を、約5分の期間にわたって 0.1 アンペア/ dm^2 の電流密度で印加した後、ビアが充填されるまで 1.6 アンペア/ dm^2 の電流密度で印加してよい。ビアを充填するために、いずれの個数の電流密度で電流を印加してよいと考えられる。

30

【0063】

実施形態では、電気めっき済みのガラス基板を、その上に導電性材料を堆積させた後で熱的にアニーリングして(図2には図示せず)、ガラス基板内の応力を緩和し、いずれの下流の熱加工ステップの影響を低減できる。例えばガラス基板を、応力の解放に十分な期間にわたって、 400 以上の温度に加熱してよい。様々な実施形態では、導電性材料の充填後、複数のビアそれぞれの中の導電性材料は、 5% 以下、又は 1% 以下の空隙体積分率を有する。特定の実施形態では、複数のビアそれぞれの中の導電性材料は、導電性材料の充填後に空隙を有しない。

40

【実施例】

【0064】

以下の実施例は、本明細書に記載の実施形態の1つ以上の特徴を例示する。

【0065】

平均厚さ t が $100 \mu\text{m}$ であり、また直径 $20 \mu\text{m}$ 又は $10 \mu\text{m}$ のビアを含む、ガラス基板(Corning, Inc. 製のWILLOW(商標)ガラス)を、標準的な清掃プ

50

プロセスを用いて清掃した。特に基板を、超音波浴中で8分間、70、2.5体積%のPK LCG 225X 1洗剤で清掃した。その後、基板を脱イオン水ですすぎ、基板表面上の有機性残渣を除去してヒドロキシル基を増加させた。清掃後、ガラス基板は、Krus GmbH (ドイツ) 製DSA 100を用いて測定した場合に、水接触角が5°未満の良好な濡れ性を示した。

【0066】

次に、イソプロパノール中で希釈した1体積%の3 (2 アミノエチルアミノ) プロピルジメトキシメチルシラン (AEA PDMMMS) を用いて、ガラス表面を官能化した。特に、清掃済みのガラス基板を、23 で30分間、超音波エネルギーを印加しながらAEA PDMMMS 溶液中に沈めた。続いてガラス基板を120 のオーブンで1時間乾燥させた。

10

【0067】

次に、AEA PDMMMS 修飾ガラス基板を、Uyemura (台湾) 製の銅無電解めっきキットを用いて加工した。具体的には、ガラス基板を、室温のPd/Snコロイドに8分間浸した後、脱イオン水で優しくすすいだ。次にガラス基板を、室温の活性化溶液に3分間浸し、Pd触媒からSnシェルを除去した。最後にガラス基板を、35 の無電解めっき浴に5分間浸し、厚さ130nm以上200nm以下の均一な銅層を、ガラス基板の表面及びビアの側壁上に形成した。このシード層を含むガラス基板を、温度勾配10/s、400 の高速熱プロセス (rapid thermal process: RTA) で8分間アニーリングして、応力を解放した。

20

【0068】

図6は、アスペクト比が10であるガラス基板内のビア (例えばビア直径10 μ m) の側壁上に堆積した均一で連続した銅シード層を示す、走査電子顕微鏡 (SEM) 画像である。

【0069】

その後、ガラス基板を超音波浴中のDI水に2分間浸すことによって、ガラス基板を予備湿潤した。次に、湿潤されたガラス基板を、0.88MのCuSO₄・5H₂O及び0.54MのH₂SO₄を含む2Lの電解質浴中でめっきした。上記電解質浴は、20ppmの塩化物イオン及び40ppmのニトロテトラゾリウムブルークロリドを含んでいた。ガラス基板を2つの銅板 (アノード) の間に位置決めし、Auto Lab PGSTAT 302Nを用いて0.05アンペア/dm²の一定の電流密度を印加して、ビアを閉塞し、図7A及び7Bに示されているように、ビア内にバタフライ形状を形成した。

30

【0070】

図7Aは、10 μ mのビア内のバタフライ形状のプラグを示すSEM画像である。図7Bは、10 μ mのビア内でのプラグの形成を更に証明するCTスキャン画像である。図7Cは、20 μ mのビア内のバタフライ形状のプラグを示すSEM画像である。図7Dは、20 μ mのビア内でのプラグの形成を更に証明するCTスキャン画像である。

【0071】

ガラス貫通ビア内でのプラグの形成の後、電流密度を5分間にわたって0.1アンペア/dm²まで上昇させ、その後1.6アンペア/dm²まで上昇させて、ビアに銅を完全に充填した。図8Aは、10 μ mのビアの、銅による完全に空隙のない充填を示すSEM画像である。図8Bは、10 μ mのビアの完全に空隙のない充填を更に証明するCTスキャン画像である。図8Cは、20 μ mのビアの、銅による完全に空隙のない充填を示すSEM画像である。

40

【0072】

比較例として、平均厚さtが100 μ mであり、また直径10 μ mのビアを含む、ガラス基板 (Corning, Inc. 製のWILLOWガラス) を、上述の試料に関して記載されているように清掃し、銅無電解めっきキットを用いて加工し、予備湿潤した。しかしながら、予備湿潤に続いて、湿潤されたガラスを、Auto Lab PGSTAT 302Nを用いて0.16アンペア/dm²の一定の電流密度を印加することによってめ

50

つきした。電解質溶液は、上述の試料に関して記載されているものと同一であった。図9 A～9 Cはその結果を示す。特に図9 Aは、プロセス全体を通して電流密度が0.16アンペア/dm²の電気めっきの結果としてビア内に形成される空隙を示すSEM画像である。図9 B及び9 Cは、ビア内の空隙を更に証明する、更なるSEM画像である。

【0073】

従って、図6～8 Bは、本明細書に記載の方法を用いて、充填されたビア内の導電性材料の空隙体積分率が5%未満となるように銅が充填された、アスペクト比5が5:1を超えるビアを含む、薄い(厚さ<150μmの)ガラス基板を製造できることを実証している。具体的には、上記実施例は、本方法を用いて、ビア内の導電性材料が空隙を有しないように銅が充填された、アスペクト比12:1のビアを含む、100μm厚のガラス基板を製造できることを示している。

10

【0074】

本開示の実施形態により、薄いガラス基板にアスペクト比5:1以上のガラス貫通ビアを形成でき、また充填されたビア内の導電性材料の空隙体積分率が5%以下となるように金属化できることが、ここまでで理解されたはずである。特に、様々な実施形態により、ガラス貫通ビアを含むガラス基板を、キャリアを用いずに金属化できる。従って上記プロセスをロール・ツー・ロールプロセスに使用して、薄い可撓性のガラス基板内の貫通孔を、空隙を形成することなく充填できる。

【0075】

請求対象の主題の精神又は範囲から逸脱することなく、本明細書に記載の実施形態に対して様々な修正及び変更を実施できることは、当業者には明らかであろう。従って、本明細書は、本明細書に記載の様々な実施形態の修正形態及び変形形態が、添付の特許請求の範囲及びその均等物の範囲内にある限りにおいて、このような修正形態及び変形形態を包含することが意図されている。

20

【0076】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0077】

実施形態1

ガラス基板のガラス貫通ビアを金属化するための方法であって、

上記方法は：

30

シランを用いて上記ガラス基板の表面を官能化するステップであって、上記ガラス基板は平均厚さtを有し、上記厚さtを通して延在する複数のビアを備える、ステップ；

銅イオンを含む無電解めっき溶液を塗布して、官能化された上記表面上に銅シード層を堆積させるステップ；

電解質を上記複数のビア内に配置するステップであって、上記電解質は、上記複数のビア内の上記銅シード層上に堆積することになる銅イオンを含む、ステップ；

電極を上記電解質中に位置決めするステップ；及び

上記電極と上記ガラス基板との間に電流を印加することによって、上記複数のビアそれぞれが銅で充填されて、上記銅が5%未満の空隙体積分率を有するように、上記銅イオンを上記複数のビア内で銅へと還元するステップ

40

を含む、方法。

【0078】

実施形態2

上記ガラス基板の上記平均厚さtは50μm以上150μm以下である、実施形態1に記載の方法。

【0079】

実施形態3

上記ガラス基板の上記平均厚さtは90μm以上110μm以下である、実施形態1に記載の方法。

【0080】

50

- 実施形態 4
上記複数のピアはそれぞれ、 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の平均直径を有し；
上記ガラス基板の上記平均厚さ t と上記複数のピアの上記平均直径とのアスペクト比は、 $5:1$ 以上 $12:1$ 以下である、実施形態 1 に記載の方法。
- 【0081】
実施形態 5
上記電解質は塩化物イオン及び添加剤を更に含む、実施形態 1 に記載の方法。
- 【0082】
実施形態 6
上記添加剤はニトロテトラゾリウムブルークロリドからなる、実施形態 5 に記載の方法 10
- 【0083】
実施形態 7
上記添加剤は、上記電解質中に $20\ \text{ppm}$ 以上 $60\ \text{ppm}$ 以下の濃度で存在する、実施形態 6 に記載の方法。
- 【0084】
実施形態 8
上記塩化物イオンは、上記電解質中に $20\ \text{ppm}$ 以上 $140\ \text{ppm}$ 以下の濃度で存在する、実施形態 5 に記載の方法。
- 【0085】 20
実施形態 9
上記電流を印加する上記ステップが、 $0.05\ \text{アンペア}/\text{dm}^2$ 以上 $2\ \text{アンペア}/\text{dm}^2$ 以下の電流密度で上記電流を印加するステップを含む、実施形態 1 に記載の方法。
- 【0086】
実施形態 10
上記電流を印加する上記ステップは、第 1 の電流を第 1 の電流密度で第 1 の期間にわたって印加するステップと、第 2 の電流を第 2 の電流密度で第 2 の期間にわたって印加するステップとを含み、
上記第 2 の電流密度は上記第 1 の電流密度より大きい、実施形態 1 に記載の方法。
- 【0087】 30
実施形態 11
上記電解質を上記複数のピア内に配置する上記ステップの前に、上記銅シード層を含む上記ガラス基板を湿潤させるステップを更に含む、実施形態 1 に記載の方法。
- 【0088】
実施形態 12
上記複数のピアそれぞれの中の上記銅は、 1% 未満の空隙体積分率を有する、実施形態 1 に記載の方法。
- 【0089】
実施形態 13
上記複数のピアそれぞれの中の上記銅は空隙を有しない、実施形態 1 に記載の方法。 40
- 【0090】
実施形態 14
上記表面を官能化する上記ステップの前に、上記ガラス基板を清掃するステップを更に含み、
上記ガラス基板は、上記清掃するステップの後、 5° 以下の水接触角を有する、実施形態 1 に記載の方法。
- 【0091】
実施形態 15
上記ガラス基板の上記表面を官能化する上記ステップは、上記複数のピアの側壁を官能化するステップを含む、実施形態 1 に記載の方法。 50

【 0 0 9 2 】

実施形態 1 6

上記電解質を上記複数のビア内に配置する上記ステップの前に、上記銅シード層を備える上記ガラス基板をアニーリングするステップを更に含む、実施形態 1 に記載の方法。

【 0 0 9 3 】

実施形態 1 7

ガラス物品であって、

上記ガラス物品は：

第 1 の大面と、上記第 1 の大面の反対側の、上記第 1 の大面から $50 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下の平均厚さだけ離間した、第 2 の大面とを有する、ガラス基板；及び

上記ガラス基板を通して上記第 1 の大面から上記第 2 の大面まで延在する、複数のビアを備え、

上記複数のビアはそれぞれ、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の平均直径を有し、

上記ガラス基板の平均厚さと上記複数のビアの上記平均直径とのアスペクト比は、5 : 1 以上 12 : 1 以下であり、

上記複数のビアはそれぞれ、上記複数のビアそれぞれの中の銅が 5 % 未満の空隙体積分率を有するように、銅で充填される、ガラス物品。

10

【 0 0 9 4 】

実施形態 1 8

上記複数のビアそれぞれの中の銅の空隙体積分率は 1 % 未満である、実施形態 1 7 に記載のガラス物品。

20

【 0 0 9 5 】

実施形態 1 9

上記複数のビアそれぞれの中の銅は空隙を有しない、実施形態 1 7 に記載のガラス物品。

【 0 0 9 6 】

実施形態 2 0

上記ガラス基板の上記平均厚さは $90 \mu\text{m}$ 以上 $110 \mu\text{m}$ 以下である、実施形態 1 7 に記載のガラス物品。

30

【 0 0 9 7 】

実施形態 2 1

上記銅は、上記複数のビアの側壁上に、無電解めっき及び上記無電解めっきに続く電気めっきによって堆積させられる、実施形態 1 7 に記載のガラス物品。

【 符号の説明 】

【 0 0 9 8 】

1 0 2	ガラス基板
1 0 4	ビア
1 0 5	側壁
1 1 0	第 1 の面
1 1 2	第 2 の面
3 0 0	シード層
3 0 5	シラン修飾表面
4 0 0	パタフライ
5 0 0	導電性材料

40

【 図 1 】

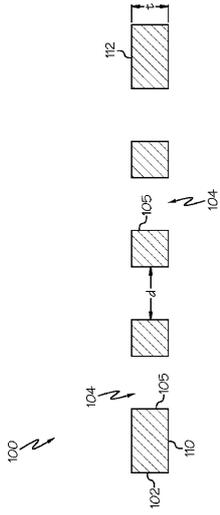
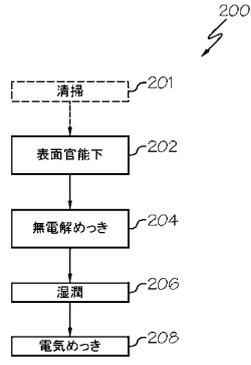


FIG. 1

【 図 2 】



【 図 3 】

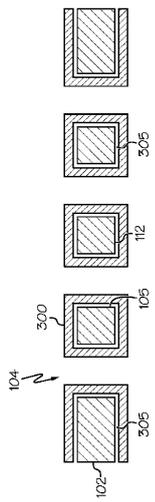


FIG. 3

【 図 4 】

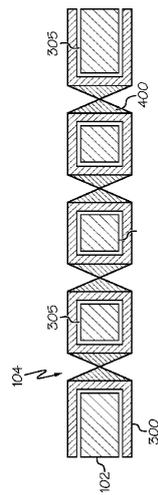


FIG. 4

【 図 5 】

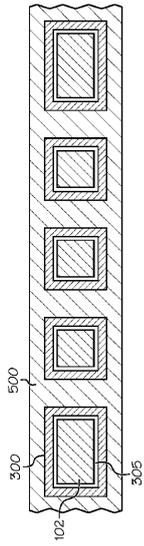
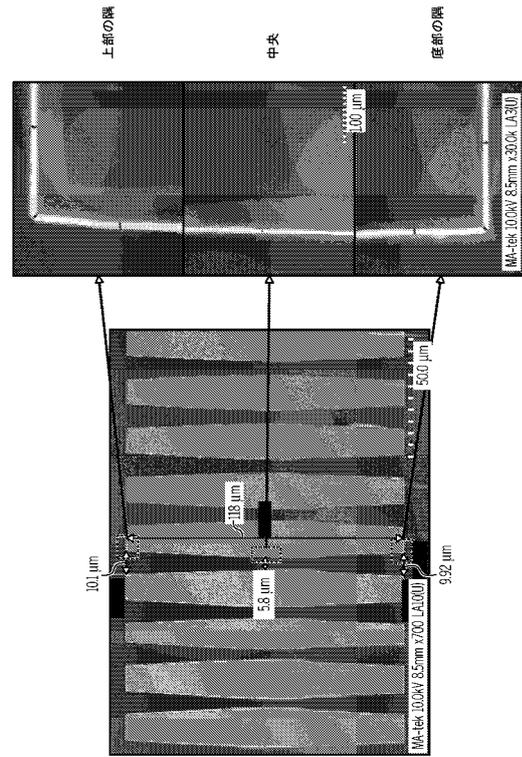
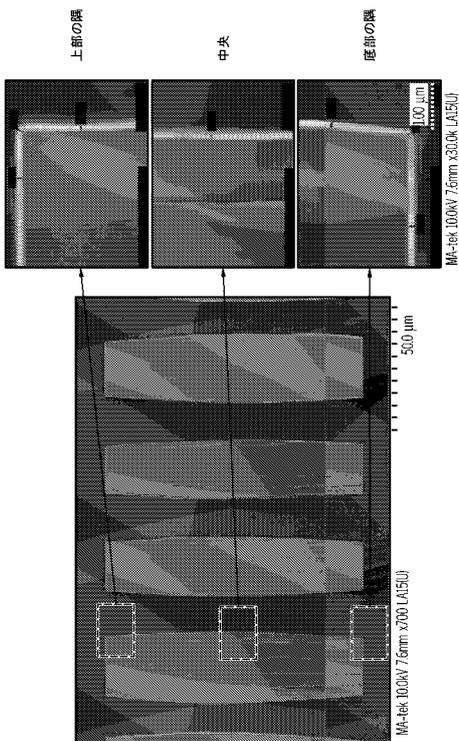


FIG. 5

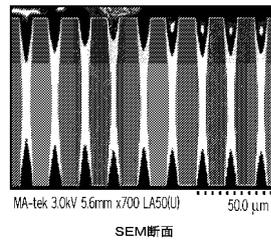
【 図 6 A 】



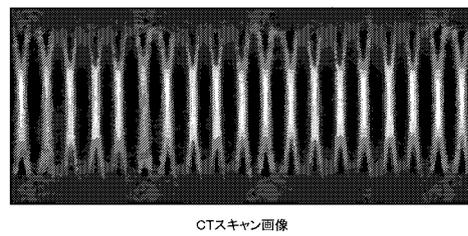
【 図 6 B 】



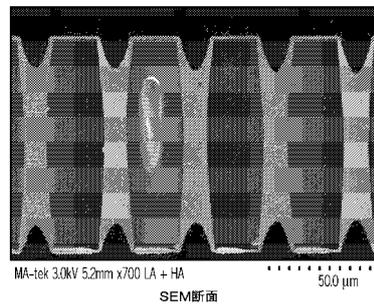
【 図 7 A 】



【 図 7 B 】



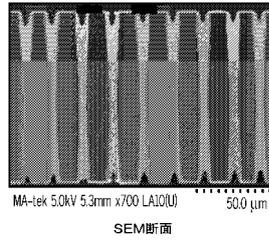
【 図 7 C 】



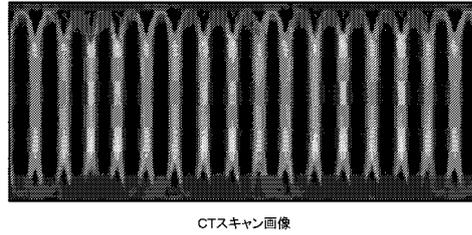
【 図 7 D 】



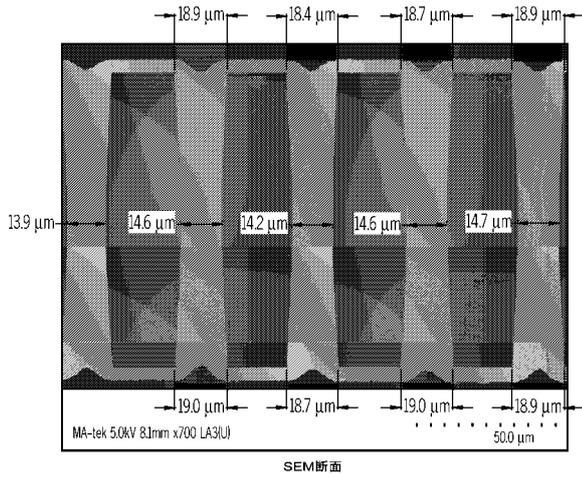
【 図 8 A 】



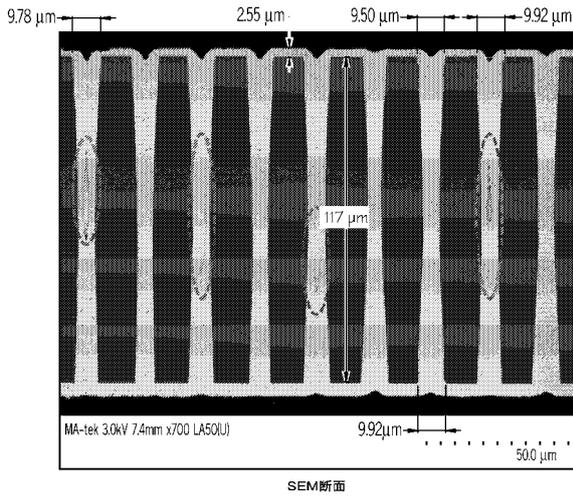
【 図 8 B 】



【 図 8 C 】



【 図 9 A 】



【 図 9 B 】

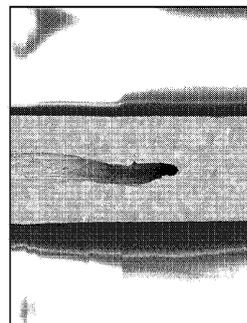


FIG. 9B

【 図 9 C 】

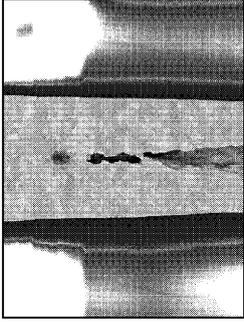


FIG. 9C

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2019/052126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C23C18/16 H05K3/18	C23C18/18	C25D7/00
		H01L23/15
		H05K1/11
ADD. 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) C23C C25D H05K H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PAUL OGUTU ET AL: "Superconformal Filling of High Aspect Ratio through Glass Vias (TGV) for Interposer Applications Using TNBT and NTBC Additives", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 162, no. 9, 30 June 2015 (2015-06-30), pages D457-D464, XP055644709, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.0641509jes	1,5,8,9, 12-16
Y	the whole document	2-4,6,7, 10,11, 17-21
	-----	-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 22 November 2019		Date of mailing of the international search report 02/12/2019
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Le Hervet, Morgan

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2019/052126

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	P. OGUTU ET AL: "Hybrid Method for Metallization of Glass Interposers", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 160, no. 12, 18 December 2013 (2013-12-18), pages D3228-D3236, XP055644370, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/2.038312jes the whole document	6,7
X	JP 2014 093406 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 May 2014 (2014-05-19) example 1	1,15
Y	US 2015/166395 A1 (MARJANOVIC SASHA [US] ET AL) 18 June 2015 (2015-06-18) paragraphs [0158] - [0160] example 5	2-4, 17-21
Y	US 2002/004301 A1 (CHEN LINLIN [US] ET AL) 10 January 2002 (2002-01-10) paragraphs [0031] - [0034]	10
Y	US 5 166 037 A (ATKINSON JOHN M [US] ET AL) 24 November 1992 (1992-11-24) column 4, lines 35-62 column 5, lines 22-52 column 7, lines 24-31	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2019/052126

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2014093406	A	19-05-2014	JP 6056386 B2	11-01-2017
			JP 2014093406 A	19-05-2014

US 2015166395	A1	18-06-2015	CN 106029286 A	12-10-2016
			EP 3083125 A1	26-10-2016
			JP 2017510531 A	13-04-2017
			KR 20160101085 A	24-08-2016
			TW 201536462 A	01-10-2015
			US 2015166395 A1	18-06-2015
			US 2015166396 A1	18-06-2015
			US 2016368100 A1	22-12-2016
			US 2019084090 A1	21-03-2019
			WO 2015100056 A1	02-07-2015

US 2002004301	A1	10-01-2002	US 2002004301 A1	10-01-2002
			US 2002022363 A1	21-02-2002
			US 2002102837 A1	01-08-2002
			US 2003045095 A1	06-03-2003
			US 2005051436 A1	10-03-2005
			US 2006208272 A1	21-09-2006
			US 2007114133 A1	24-05-2007

US 5166037	A	24-11-1992	JP H0690074 A	29-03-1994
			US 5166037 A	24-11-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 H 0 5 K 3/18 A
 H 0 5 K 3/42 6 1 0 B

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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

(72)発明者 チャン, ユィ - シアン
 台湾 3 3 0 4 4 タオユエン シティ タオユエン ディストリクト ティエンシアン ファースト ストリート ナンバー 9 1 1 0 エフ

(72)発明者 リン, ジェン - ジエ
 台湾 3 0 2 ジューベイ シティ シンチュウ カウンティ ジアフォン サウス ロード セクション 1 ナンバー 6 0 1 8 エフ

(72)発明者 ボラード, スコット クリストファー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 4 ビッグ フラッツ ダヴェンポート ロード 3 7

(72)発明者 マズンダー, プランティック
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 0 イサカ イースト フォールズ ストリート 3 1 6

(72)発明者 ツォン, ペイ - リエン
 台湾 3 0 2 シンチュウ カウンティ ジューベイ シティ アイコウ シックス ストリート ナンバー 1 4 1 8 エフ ルーム 1

F ターム(参考) 4K022 AA03 CA03 CA04 CA05 CA06 DA01 EA04
 4K024 AA09 AB01 AB17 BA15 BB11 CA06 DA04 DA06
 5E317 AA24 BB01 BB12 CC25 CC32 CC33 CD01 CD12 CD27 CD32
 GG14
 5E343 AA26 BB24 CC73 DD33 DD47 EE02 EE37 ER02 GG06