

(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2018-502453

(P2018-502453A)

(43) 公表日 平成30年1月25日(2018.1.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 23/00 (2006.01)</b>	H01L 23/00	C 4K022
<b>C23C 18/20 (2006.01)</b>	C23C 18/20	Z 4K024
<b>C23C 18/31 (2006.01)</b>	C23C 18/31	A 4M109
<b>C25D 5/56 (2006.01)</b>	C25D 5/56	A 5E321
<b>C25D 7/00 (2006.01)</b>	C25D 7/00	G 5F136

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-533873 (P2017-533873)  
 (86) (22) 出願日 平成27年12月22日 (2015.12.22)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年8月22日 (2017.8.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/002594  
 (87) 国際公開番号 W02016/102066  
 (87) 国際公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)  
 (31) 優先権主張番号 14199574.6  
 (32) 優先日 平成26年12月22日 (2014.12.22)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 300081877  
 アトテック・ドイチュラント・ゲゼルシヤ  
 フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツ  
 ング  
 Atotech Deutschland  
 GmbH  
 ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムス  
 シュトラッセ 20  
 Erasmusstrasse 20,  
 D-10553 Berlin, Ger  
 many  
 (74) 代理人 100114890  
 弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ  
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 能動部品の電磁遮蔽および熱管理のための方法

(57) 【要約】

本発明は、好ましくは湿式化学金属めっきによって、  
 接着促進層を成形コンパウンドの層上に用い、かつ少な  
 くとも1つの金属層を接着促進層に形成するか、または  
 湿式化学金属めっきプロセスにより少なくとも1つの金  
 属層を接着促進層に形成する、能動部品の電磁遮蔽およ  
 び熱管理のために金属層を形成する方法に関する。

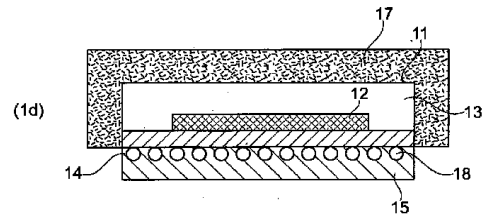


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

能動部品の電磁遮蔽および熱管理のための金属層を形成する方法であって、以下のステップ：

(i) 少なくとも1つの能動部品(10)を準備するステップ、ここで、前記能動部品は、成形コンパウンドの層(13)によって包み込まれた少なくとも1つのチップ(12)を含む表側(11)、裏側(14)および側壁(20)を有する；

(ii) 前記裏側に保護層(15)を形成するステップ；

(iii) 前記表側(11)と任意に側壁(20)に接着促進層(16)を形成するステップ；

(iv) 少なくとも1つの金属層(17)を前記接着促進層に形成するステップ  
または

少なくとも1つの金属層(17)を湿式化学金属めっきプロセスによって前記接着促進層に形成するステップ  
を含む、前記方法。

## 【請求項 2】

前記能動部品の裏側(14)が、電気的相互接続部またはソルダーボール(18)を任意に有するI/Oを含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項 3】

ステップ(ii)で適用される前記保護層(15)が、接着テープ、UV剥離テープおよび一時的なインクの層を積層することによって形成される層から選択される層である、請求項1または2記載の方法。

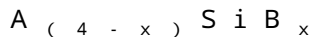
## 【請求項 4】

ステップ(iii)により適用される接着促進層(16)の形成が、

iiia. 前記成形コンパウンドの層にシラン系接着促進剤の層を析出させること  
を含む、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 5】

前記シラン系接着促進剤が、式

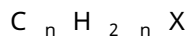


[式中、

それぞれのAは、独立して、加水分解性基であり、

xは、1~3であり、かつ

それぞれのBは、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、アリール、アミノアリールおよび式



[式中、

nは、0~15であり、好ましくは0~10であり、さらにより好ましくは1~8であり、最も好ましくは1、2、3、4であり、かつ

Xは、アミノ基、アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロ基、メルカプト基、カルボキシ基、カルボキシエステル基、カルボキサミド基、チオカルボキサミド基、アシル基、ビニル基、アリル基、スチリル基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、イソシアナト基、チオシアナト基、チオイソシアナト基、ウレイド基、チオウレイド基、グアニジノ基、チオグリシドキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基からなる群から選択される；またはXは、カルボキシエステルの残基である；またはXは、 $Si(OR)_3$ であり、ここで、Rは、 $C_1 \sim C_5$ アルキル基である]によって表される官能基からなる群から選択される]

によって表される群から選択されるオルガノシラン化合物である、請求項4記載の方法。

## 【請求項 6】

前記加水分解性基Aが、 $-OH$ 、 $-OR^1$  [ここで、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルである]、 $-(CH_2)_yOR^2$  [ここで、yは、1、2または3であり、かつ $R^2$ は、Hま

10

20

30

40

50

たは  $C_1 \sim C_5$  アルキルである ]、 $-OCOR^3$  [ ここで、 $R^3$  は、 $H$  または  $C_1 \sim C_5$  アルキルである ] からなる群から選択される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記シラン系接着促進剤の層が、 $5\text{ nm}$  から  $100\text{ nm}$  までの間の厚さを有する、請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

ステップ (iv) による金属層の形成が、

iv a . 基板を貴金属コロイドまたは貴金属イオン含有溶液と接触させること ;

iv b . 基板を少なくとも 1 種の無電解金属めっき溶液と接触させること

を含む、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 9】

ステップ (iv) による金属層の形成が、

iv a . 基板を貴金属コロイドまたは貴金属イオン含有溶液と接触させること ;

iv b . 基板を少なくとも 1 種の無電解金属めっき溶液と接触させること ; および

iv c . 基板を少なくとも 1 種の電解金属めっき溶液と接触させること

を含む、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記金属層の全体的な厚さが、 $1\text{ }\mu\text{ m}$  から  $100\text{ }\mu\text{ m}$  までの間、より好ましくは  $2\text{ }\mu\text{ m}$  から  $50\text{ }\mu\text{ m}$  までの間、さらにより好ましくは  $5\text{ }\mu\text{ m}$  から  $30\text{ }\mu\text{ m}$  までの間の範囲である、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の電磁遮蔽のための方法。

20

【請求項 11】

前記金属層の全体的な厚さが、 $20\text{ }\mu\text{ m}$  から  $300\text{ }\mu\text{ m}$  までの間、より好ましくは  $50\text{ }\mu\text{ m}$  から  $200\text{ }\mu\text{ m}$  までの間の範囲である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の熱管理のための方法。

【請求項 12】

ステップ iv b による無電解金属めっきが、 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$  から  $20\text{ }\mu\text{ m}$  までの間の厚さを有するニッケル層をもたらず無電解ニッケルめっきと、 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$  から  $20\text{ }\mu\text{ m}$  までの間の厚さを有する銅層をもたらず無電解銅めっきとを含む、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

ステップ iv c による電解金属めっきが、 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$  から  $300\text{ }\mu\text{ m}$  までの間の厚さを有するニッケル層をもたらず電解ニッケルめっきと、 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$  から  $300\text{ }\mu\text{ m}$  までの間の厚さを有する銅層をもたらず電解銅めっきとを含む、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 14】

さらに、ステップ (iv) の後に、

(v) 少なくとも 1 つの金属めっき層を  $100$  から  $300$  までの間の温度に加熱すること

を含む、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、能動部品の電磁遮蔽および熱管理のための方法に関する。

【0002】

発明の背景

消費者向け電子デバイスはますます高性能化し、小型化し、かつ高速化してきている。このことはスマートフォンのようなハンドヘルドデバイスに特に当てはまり、これらは広範な機能と比較的小型のサイズを兼ね備えているために大いに普及してきている。このようなデバイスの性能は、高いクロック速度と小型集積回路モジュールに頼っている。

50

## 【 0 0 0 3 】

高いクロック速度に必要なのは、電磁スペクトル全体にわたって電磁放射を引き起こす高い信号速度である。このような放射は、特に回路（能動部品）が互いに非常に近接して配置されている場合に遮蔽される必要がある。

## 【 0 0 0 4 】

高い信号強度と電磁放射は、電子部品の動作に干渉する可能性がある。この現象は、電磁干渉（E M I）または漏話と呼ばれることがある。このような干渉を避けるために遮蔽が広く用いられている。

## 【 0 0 0 5 】

電子デバイスの多くのタイプの部品は、このような遮蔽を必要とする。例えば、モジュールを構成するサブモジュールは、E M I 伝送から遮蔽される必要がある場合によってはある。

10

## 【 0 0 0 6 】

能動部品の磁氣的または電氣的 E M I 遮蔽に関する様々な方法が知られている。これは、現在、主に金属ケース(metallic cans)で行われている。しかしながら、この技術は必要スペースを高め、このことは小型化の傾向に逆行する。

## 【 0 0 0 7 】

米国特許第 8 0 6 2 9 3 0 号明細書(US patent 8,062,930 B1)は、遮蔽用のケースの必要スペースを低減する必要性に取り組んでいる。電磁遮蔽を有するサブモジュールの製造プロセスが記載されている。最初に、2つ以上のサブモジュール用の回路を有するメタモジュールが形成される。オーバーモールド本体が、すべてのサブモジュールの回路上に配置される。メタモジュールのオーバーモールド本体は、各サブモジュールの周りに金属層グリッドを露出するようにサブダイシングされる。次に、各サブモジュールのオーバーモールド本体の外面に電磁遮蔽が施され、かつ金属層グリッドと接触する。次いで、メタモジュールは個別化されて、2つ以上のサブモジュールを有するモジュールが形成される。

20

## 【 0 0 0 8 】

それらの金属化されパッケージ化された能動部品の重要な要件は、パッケージの I / O（電氣的入力 / 出力）側が追加の金属化から保護されることであり、というのも、これは I / O の短絡を招くからである。

## 【 0 0 0 9 】

関連する用途は、コンフォーマルな片面金属化層を用いた能動部品によって引き起こされる熱管理または熱の放散である。能動部品の電力消費に関わる未放散の熱が、高温（150 を超える）にまで上昇し、最終的に能動部品またはチップの機能を劣化させる、または破壊する。E M I 遮蔽用途と同様に、I / O の短絡を防ぐために、I / O 側が追加の金属化から保護される必要がある。

30

## 【 0 0 1 0 】

したがって、小規模デバイスを効果的かつ選択的に遮蔽し、かつ電子部品のサイズを著しく増大させない、コンフォーマルな片面遮蔽プロセスが必要とされている。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の概要

この課題は、好ましくは湿式化学金属めっきによって、能動部品（基板）の電磁遮蔽および熱管理のための金属層を形成する、以下のステップ：

40

（ i ）少なくとも1つの能動部品（10）を準備するステップ、ここで、前記能動部品は、成形コンパウンドの層（13）によって包み込まれた少なくとも1つのチップ（12）を含む表側（11）、裏側（14）および側壁（20）を有する；

（ i i ）裏側で保護層（15）を形成するステップ；

（ i i i ）表側（11）と任意に側壁（20）で接着促進層（16）を成形コンパウンド（13）の層に形成するステップ；

（ i v ）少なくとも1つの金属層（17）を接着促進層に形成するステップ

または

50

少なくとも1つの金属層(17)を湿式化学金属めっきプロセスによって接着促進層に形成するステップを含む方法によって解決される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明による電磁遮蔽および熱管理のための金属層を形成する方法を示す図。

【0013】

発明の詳細な説明

本発明による方法は、化学的接着促進剤に基づき、ここで、成形コンパウンドによって包み込まれた部品は、金属層で直接被覆されるか、または湿式化学めっき法によって金属層で直接被覆される。特に適しているのは、無電解銅もしくは銅合金層またはニッケルもしくはニッケル合金層を提供する方法である。この方法によって、空間的要件が最小化される。また、このプロセスは、エレクトロニクスおよびプリント回路基板(PCB)産業の既存インフラにも適合する。

10

【0014】

湿式化学めっき法での成形コンパウンドの金属化にはいくつかの課題がある。第一に、成形コンパウンドは、数nmから数十 $\mu$ mまでの幅広い粒度分布を有する高いフィラー含有率(70~90重量%)を有する。第二に、ビルドアップ樹脂とは異なり、成形コンパウンドは、めっき金属への接着に最適化されておらず、かつ接着を妨げるワックス状の離型剤をさらに含有する。このために、例えば、水溶液に溶解した過マンガン酸カリウムのような過マンガン酸塩による標準的なデスマアと、その後の無電解シーディングにより、典型的な成形コンパウンドに関して2N/cmまでの最大接着力を得ることができる。この接着力は、大部分のエレクトロニクス用途における後続の処理ステップでのデラミネーションを防止するには不十分である。

20

【0015】

好ましくは、本発明の方法において、成形コンパウンドは、成形コンパウンドの全重量を基準として、50重量%~95重量%のガラスフィラーを含み、より好ましくは、成形コンパウンドは、50重量%~95重量%の酸化ケイ素(ガラスフィラーとして)を含む。より好ましくは、成形コンパウンドは、ビルドアップ樹脂ではない。

【0016】

本発明による方法によって、5N/cmまでの接着強度でもって高い接着力を示す金属層を析出させることができる。めっき金属層は、リフローショック(260の温度度)およびHAST処理などの熱信頼性試験に十分耐える。本発明による方法によって得られた金属層は、デラミネーションまたは接着力の著しい損失を示さない。

30

【0017】

本発明は、能動部品の電磁遮蔽および熱管理のための改善された方法を提供することに關する。

【0018】

様々なEMC(エポキシ成形コンパウンド)能動部品(基板)を、本発明による方法で処理することができる。基板は、例えば、予めダイシングされたストリップ、ソルダーボールを有する個別化されたチップまたはソルダーボールを有さない個別化されたチップから選択される。

40

【0019】

能動部品(基板)は、通常、脱イオン水または標準洗浄浴で初めに洗浄されて、離散したデブリおよび粒子が表面から除去される。

【0020】

追加の前処理は、過マンガン酸カリウムまたは過マンガン酸ナトリウムのような酸化剤を含有する溶液中でのプラズマ洗浄またはプラズマエッチングを含むことができる。このような方法は、当該技術分野において周知である。

【0021】

50

その後にはまたは洗浄ステップの前でも、能動部品（基板）の裏側（図1、（14））は、後続の処理溶液との接触を避けるために、そして裏側は金属化されないことから、保護されるべきである。入ってくる個別化されたチップ/ストリップ（サブダイシングされたもの）は、一般的に、ソルダーレジスト、金めっき仕上げまたはソルダーボール（図1、（18））を裏面（I/O側の保護）に有する。こちら側は、本発明による方法で用いられる処理溶液、例えば、湿式化学金属めっき溶液から保護されなければならない。製造においては、この保護が重要な要件であり、例として、接着テープ、UV剥離テープおよび一時的なインクの層、または一時的なガスケットの適用によって達成することができる。接着テープは、コンフォーマブルなシリコン系接着テープを有するポリエステルフィルムテープ（例えば、3M社の回路めっきテープ851）であってよく、これは減圧積層法によって適用される。

10

**【0022】**

一時的なインクは、市販製品であり、例えばLackwerke Peters GmbH + Co KG社から入手可能である。適切な製品系列は、Lackwerke Peters社のSD2955である。これらの製品は、容易に除去されることができる剥離可能なソルダーマスクとしても用いられる。当業者であれば、カバーされるべき基板材料と特定の用途に従って最適な剥離可能なインクを選択することができる。

**【0023】**

接着テープを用いて、能動部品（基板）10の裏側の保護層（15）を形成することができる（図1を参照されたい）。テープは、基板の裏側のドラムから適用されるフォイルの形態で提供されることができる。除去は、この場合、ステップ（iv）の後にUV光での処理により行われ、こうしてテープの剥離が生じる。

20

**【0024】**

能動部品（基板）10の裏側（14）にソルダーボール（18）が実装されている場合、保護層の形成は、テープを適用することによっては不可能であり、なぜなら、テープは、表面を効果的にシールすることができず、かつ処理液がしみ出て、基板材料の裏側と接触するからである。ソルダーボールが裏側に取り付けられている場合、剥離可能なインクを用いて保護層を形成することが好ましい。この実施形態では、能動部品の裏側（14）がインク表面上に置かれ、かつインクが表面中に圧入されて気密な保護層を形成する。

**【0025】**

その後、化学的接着促進剤が、保護されていない表側（11）と、任意に基板の側壁（20）に適用されて接着層（16）を形成する。化学的接着促進剤は、好ましくは1種または2種以上の有機化合物を含み、より好ましくは1種以上のシラン化合物から選択される。このことは接着促進層にも当てはまる。より好ましくは、接着促進剤と接着促進剤層のそれぞれは、鉄、ニッケルおよび亜鉛を含有しない。

30

**【0026】**

シラン化合物は、より好ましくはオルガノシラン化合物である。オルガノシラン化合物は、溶液として、好ましくは、高沸点、好ましくは60~250の範囲、より好ましくは80~200の範囲の沸点を有する有機溶剤の溶液として適用される。本発明の意味における有機溶剤は、シラン化合物を溶解するのに適した極性有機溶剤である。

40

**【0027】**

適切な有機溶剤は、アルコール、エーテル、アミンおよび酢酸エステルを包含する。例は、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、2-イソプロポキシエタノール（IPPE）、ジ（プロピレングリコール）メチルエーテルアセテート（DPGMEA）、2-エチル-1-ヘキサノール、グリセリン、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エタノールアミン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PMA）、エチレングリコールの半エーテルおよび半エステルである。

**【0028】**

オルガノシラン化合物の濃度は、用途および特定の化合物に依存して幅広い範囲にわた

50

って変化してよい。適切な濃度は、慣例の実験によって得ることができる。適切な濃度は、一般的に、0.1重量%と低い値から30重量%までの間で、好ましくは0.5重量%から20重量%の間で、さらにより好ましくは1重量%~8重量%の間で変化する。

【0029】

方法ステップ(iii)による、誘電体基板と、オルガノシラン化合物を含有する溶液との接触は、基板を前記溶液中に浸すかもしくは沈めることによって；または溶液を基板にスプレーすることによって行われる。方法ステップ(iii)による、基板と、オルガノシラン化合物を含有する溶液との接触は、少なくとも1回行われる。あるいは、前記接触は、数回、好ましくは2回から10回までの間で、より好ましくは2回から5回までの間で、さらにより好ましくは1回から3回までの間で行ってよい。

10

【0030】

方法ステップ(iii)による、基板と、オルガノシラン化合物を含有する溶液との接触は、10秒~20分、好ましくは10秒~10分、最も好ましくは10秒~5分の範囲の時間で行われる。

【0031】

方法ステップ(iii)による、基板と、オルガノシラン化合物を含有する溶液との接触は、15~100℃、好ましくは20~50℃、最も好ましくは23~35℃の範囲の温度で行われる。

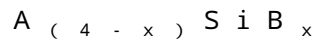
【0032】

シラン系接着促進剤の層の厚さは様々であってよく、かつ通常は5nmから100nmまでの間の厚さを有する。

20

【0033】

オルガノシラン化合物は、好ましくは、次式

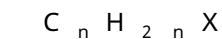


[式中、

それぞれのAは、独立して、加水分解性基であり、

xは、1~3であり、かつ

それぞれのBは、独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、アリール、アミノアリールおよび



30

[式中、

nは、0~15であり、好ましくは0~10であり、さらにより好ましくは1~8であり、最も好ましくは1、2、3、4であり、かつ

Xは、アミノ基、アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロ基、メルカプト基、カルボキシ基、カルボキシエステル基、カルボキサミド基、チオカルボキサミド基、アシル基、ビニル基、アリル基、スチリル基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、イソシアナト基、チオシアナト基、チオイソシアナト基、ウレイド基、チオウレイド基、グアニジノ基、チオグリシドキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基からなる群から選択される；またはXは、カルボキシエステルの残基である；またはXは、Si(OR)<sub>3</sub>であり、ここで、Rは、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキル基である]によって表される官能基からなる群から選択される]

40

によって表される群から選択される。

【0034】

好ましくは、加水分解性基Aは、-OH、-OR<sup>1</sup>からなる群から選択され、ここで、R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキル、-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>OR<sup>2</sup>であり、かつここで、yは、1、2または3であり、かつR<sup>2</sup>は、HまたはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキル、-OCOR<sup>3</sup>であり、かつここで、R<sup>3</sup>は、HまたはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキルである。

【0035】

Bがアルキル基である場合、それは、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル基、さらにより好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル

50

である。好ましいアリアル基は、置換または非置換のフェニル基およびベンジル基である。好ましいアミノアリアル基は、 $-NH(C_6H_5)$ である。

【0036】

本発明の意味における官能基Xは、さらに官能化されることができる。例えば、X = アミノは、アルキルアミン置換アミンまたはアリアルアミン置換アミン、例えば3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)を含む。

【0037】

官能基Xが $Si(OR)_3$ である場合、Rは、好ましくはメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピルである。

【0038】

上記式の範囲における特定の種類の化合物の例は、反応性有機官能基がそれぞれビニル、アミノ、ウレイド、エポキシおよびメタクリルオキシである、ビニルシラン、アミノアルキルシラン、ウレイドアルキルシランエステル、エポキシアルキルシランおよびメタクリルオキシアルキルシランエステル(methacryloalkylsilane esters)である。ビニルシランの例は、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル-トリス( (2) -メトキシエトキシ)シランおよびビニルトリアセトキシシランである。本発明で用いるのに好ましいオルガノシランであるアミノアルキルシランの例としては、(3) -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシランおよびN' - ( -アミノエチル) - N - ( -アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシランである。適切なウレイドアルキルシランエステルは、 -ウレイドアルキルトリエトキシシランである一方で、適切なエポキシアルキルシランは、 - (3, 4 -エポキシシクロヘキシル) -エチルトリメトキシシランおよび -グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。有用なメタクリルオキシシランエステルは、 -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび -メタクリルオキシプロピル-トリス( -メトキシエトキシ)シランである。

【0039】

少なくとも1種のオルガノシラン化合物は、モノマーオルガノシラン化合物、または誘電体基板の表面上への析出の前に本発明によるモノマーオルガノシラン化合物の(部分)加水分解および縮合によって得られるオリゴマーオルガノシラン化合物のいずれかであってよい。

【0040】

オルガノシラン化合物の加水分解および縮合は、当該技術分野において周知である。例えば、モノマーオルガノシラン化合物は、酸性触媒、例えば酢酸または希塩酸と反応させられ、モノマーオルガノシラン化合物から誘導されるオリゴマーオルガノシラン化合物の透明な溶液を生じる。

【0041】

加水分解によって本発明によるモノマーオルガノシラン化合物から誘導されるこのようなオリゴマーシランは、本発明の範囲内に含まれるものとする。

【0042】

任意に、この方法ステップの後に基板を熱処理してよい。このような処理は、一般的に、60 から200 までの間、より好ましくは80 から150 までの間の温度で行われる。処理時間は、1分から30分までの間、好ましくは1分から10分までの間で変化してよい。

【0043】

その後、接着促進剤の層をもつ能動部品(基板)の表側(11)と任意に側壁(20)を処理して、第一の導電性シード層(17)を提供する。

【0044】

ステップ(iv)による少なくとも1つの金属層の形成は、例えば、

iv a . 基板を貴金属コロイドまたは貴金属イオン含有溶液と接触させること；

10

20

30

40

50



i v b . 基板を少なくとも1種の無電解金属めっき溶液と接触させて第一の金属層を形成すること ;

i v c . 任意に、基板を少なくとも1種の電解金属めっき溶液と接触させて第二の金属層を形成すること ; および

i v d . 任意に、基板を少なくとも1種の電解金属めっき溶液と接触させて第三の金属層を形成すること

を含む。

【0045】

適用は、例えば、溶液をスプレーして第一の導電性シード層を提供することによるか、または基板を溶液に浸して第一の導電性シード層を提供することによるものであってよい。

10

【0046】

ステップ(i v)については、湿式化学めっき法を適用することによって基板上に金属をめっきするいくつかの方法が当業者に知られている。本発明によれば、湿式化学めっき法は、好ましくは、電解めっき法、浸漬めっきプロセスまたは無電解めっき法である。

【0047】

本発明の方法のステップ(i v)では、湿式化学金属めっきプロセスによって接着促進層に少なくとも1つの金属層(17)を形成することが最も好ましい。

【0048】

接着促進層をもつ基板表面は、活性化後に、無電解金属化法を用いることによるか、あるいは直接めっき法(電解めっき法)を用いることによって金属化することができる。能動部品のような基板の後続の金属めっきのための典型的な活性化は、以下のように行われる。

20

【0049】

好ましくは、第一の金属層は、銅または銅合金を含み、かつ無電解めっきによって析出される。好ましくは、この場合、基板は、例えば、銅の無電解析出の前に貴金属含有コロイドまたは貴金属イオンを含む溶液の析出によって活性化させられる。最も好ましい活性化は、パラジウム-錫コロイドまたはパラジウムイオンの析出によるものである。このような方法は、当技術分野で確立されており、かつ当業者に知られている。

【0050】

銅の代わりに、第一の金属層は、ニッケルを含むことができる。ニッケルは、ニッケルホウ素合金およびニッケル鉄合金のようなニッケル合金を包含する。

30

【0051】

無電解金属化のために、対象物または基板は、還元剤溶液での促進または処理後に、初めにすすがれ、次いでニッケルで無電解めっきされることができる。適切なニッケル浴は、還元剤としての硫酸ニッケル、次亜リン酸塩、例えば次亜リン酸ナトリウム、および有機錯化剤、例えばクエン酸ナトリウム、およびpH調節剤(例えば緩衝剤)といった多数の物質を含有する。

【0052】

代わりとして、典型的に、銅塩、例えば硫酸銅または塩化銅、およびまたホルムアルデヒドなどの還元剤、およびまたEDTA(エチレンジアミン四酢酸塩)、クエン酸、酒石酸などの1種以上の錯化剤、ならびに水酸化ナトリウムなどのpH調節剤を含有する無電解銅浴を用いることができる。

40

【0053】

その後、第二の金属層が、ガルバニめっきとも呼ばれる無電解析出技術または電解析出技術によって析出されることができる。このような第二の金属層が必要であるか否かや、どれだけの層厚が最適であるかは、EMI遮蔽要件または熱管理ニーズに依存する。一般的に、金属層の厚さは、EMI遮蔽用途よりも熱管理用途の方が高い。好ましくは、基板は、少なくとも第二の金属層を含み、かつ任意に更なる金属層を含むことができる。

【0054】

50

場合によっては、第二の金属層が、無電解析出技術によって第一の金属層上に析出されることが好ましい。より好ましくは、第一および第二の金属層の両方が、無電解析出技術によって析出される。さらにより好ましくは、(i)第一の金属層は、銅または銅合金を含み、かつ無電解めっきによって析出され、かつ(ii)第二の金属層は、ニッケルまたはニッケル合金を含み、かつ第一の金属層上に無電解めっきによって析出される。

【0055】

別の場合には、以下のことが好ましい：(i)第一の金属層は、(i-a)ニッケルもしくはニッケル合金(好ましくはニッケル)または(i-b)銅もしくは銅合金(好ましくは銅)を含み、かつ無電解めっきによって析出され、かつ(ii)第二の金属層は、(ii-a)ニッケルもしくはニッケル合金または(ii-b)銅もしくは銅合金を含み、かつ電解めっきによって第一の金属層上に析出される。好ましくは、第二の金属層は、ニッケル合金、より好ましくはニッケル/鉄合金を含む。

10

【0056】

別の場合には、以下のことが好ましい：(i)第一の金属層は、(i-a)ニッケルもしくはニッケル合金(好ましくはニッケル)または(i-b)銅もしくは銅合金(好ましくは銅)を含み、かつ無電解めっきによって析出され、かつ(ii)第二の金属層は、(ii-a)銅もしくは銅合金または(ii-b)錫もしくは錫合金を含み、かつ浸漬めっき(すなわち、置換反応)によって第一の金属層上に析出される。第三の金属層は、(iii-a)ニッケルもしくはニッケル合金または(iii-b)銅もしくは銅合金を含み、かつ第二の金属層上(すなわち、浸漬めっき後に存在する層上)への電解めっきによって析出される。好ましくは、第三の金属層は、銅または銅合金、より好ましくは銅を含む。第四の金属層は、(vi-a)ニッケルもしくはニッケル合金または(vi-b)銅もしくは銅合金を含み、かつ第三の金属層上への無電解または電解めっきによって析出される。好ましくは、第四の金属層は、電解めっきによって析出され、ここで、層は、好ましくは、ニッケル合金、より好ましくはニッケル/鉄合金を含む。

20

【0057】

最も好ましくは、(i)第一の金属層は、(i-a)ニッケルまたは(i-b)銅を含み、かつ無電解めっきによって析出され、かつ(ii)第二の金属層は、(ii-a)ニッケルまたは(ii-b)銅または(ii-c)ニッケル/鉄合金を含み、かつ電解めっきによって第一の金属層上に析出され、好ましくは、第二の金属層は、(ii-c)ニッケル/鉄合金を含む。

30

【0058】

別の特定の場合には、少なくとも3つの金属層が好ましい(好ましくは、3つの金属層のみが析出される)。好ましくは、析出シーケンスは、以下のとおりである：第一の金属層については、無電解めっきによる析出、その後、第二の金属層については、第一の金属層上への電解析出による析出、その後、第三の金属層については、第二の金属層上への無電解めっきによる析出。より好ましくは、析出シーケンスは、以下のとおりである：第一の金属層は、ニッケルまたはニッケル合金(好ましくはニッケル)を含み、かつ電解めっきによって析出され、その後、第二の金属層は、銅または銅合金(好ましくは銅)を含み、かつ第一の金属層上への電解めっきによって析出され、その後、第三の金属層は、ニッケルまたはニッケル合金(好ましくはニッケル)を含み、かつ第二の金属層上への無電解めっきによって析出される。

40

【0059】

後続の電解金属化のために、例えば、ニッケル、銅、銀、金、錫、亜鉛、鉄、鉛またはそれらの合金を析出させるために、任意の金属析出浴を用いることができる。このタイプの析出浴は、当業者に周知である。ワットニッケル浴は、通常、硫酸ニッケル、塩化ニッケルおよびホウ酸ならびに添加剤としてのサッカリンを含有する光沢ニッケル浴として用いられる。光沢銅浴としては、例えば、硫酸銅、硫酸、塩化ナトリウムおよび有機硫黄化合物を含有する組成物が用いられ、ここで、硫黄は、低酸化状態で、例えば有機硫化物または有機二硫化物として、添加剤として存在する。

50

## 【0060】

直接電気めっき法が用いられる場合、すなわち、第一の金属層が、無電解的に析出されるのではなく、対象物または基板を変換溶液で処理した後であって、任意の後続のすすぎ処理の後に電解的に析出される場合、電解金属化浴、例えば、好ましくはワットニッケル浴をベースにして構成されているニッケルストライク浴が用いられる。これらのタイプの浴は、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケルおよびホウ酸および添加剤としてのサッカリンを含有する。

## 【0061】

本発明の目的のために、銅およびニッケルを金属として電解めっきすることが特に好ましい。これらの用途では、析出された金属層、好ましくは銅および/またはの全厚は、一般的に、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ までの間の範囲である。熱管理用途の場合、厚さは、 $20\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ までの間、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ から $200\ \mu\text{m}$ までの間の、より高い範囲が好ましい。EMI遮蔽用途では、金属層の全体的な厚さは、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ までの間、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ までの間、さらにより好ましくは $5\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ までの間の範囲である。

10

## 【0062】

本発明の好ましい実施形態によれば、ステップ(i v)で析出される金属層のシーケンスは、以下のa)~d)を含む：

a) 第一の金属層としての銅(無電解的)および第二の金属層としての銅(電解的)、これらの両方は、上記範囲による全体的な厚さを有する。

20

b) 第一の金属層としてのニッケル(無電解的)および第二の金属層としてのニッケル(電解的)、これらの両方は、上記範囲による全体的な厚さを有する。

c) 第一の金属層としてのニッケルまたは銅(無電解的)および第二の金属層としてのニッケルまたは銅(電解的)、これらの両方は、上記範囲による全体的な厚さを有する。

d) 第一の金属層としてのニッケルまたは銅(無電解的)ならびに第二および第三の金属層としてのニッケルまたは銅(電解的)、これらの両方は、上記範囲による全体的な厚さを有する。

## 【0063】

a)~d)による金属層の場合、無電解層の好ましい厚さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ までの範囲であり、かつ電解層の好ましい厚さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ までの間の範囲である。

30

## 【0064】

めっきされた金属のEMCへの接着に関する1つの大きな関心事は、金属層の内部応力である。高い内部応力は剥離強度を低下させ、かつ局所的なデラミネーションまたはブリスターを招く可能性すらある。

## 【0065】

析出された金属層を熱処理することにより、その下にある基板に対する金属層の剥離強度(PS)が大幅に高まる。このような熱処理は、アニーリングとも呼ばれる。アニーリングは、金属の材料特性を変えるための公知の処理方法であり、例えば、その延性を高め、内部応力を緩和し、かつ金属構造を均質にすることによって精練する。

40

## 【0066】

このような熱処理は、最終的な金属めっきステップ後の本発明の方法によるステップv

v. 少なくとも1つの金属めっき層を $100$  から $300$  までの間の温度に加熱する

ステップ

で行われる

## 【0067】

熱処理は、それぞれの金属めっきステップの後に、または最終的な金属めっきステップの後にのみ行うことができる。

## 【0068】

50

この熱処理のために、基板は、100 から300 までの間の最高温度、好ましくは250 の最高温度まで、さらにより好ましくは200 の最高温度までゆっくりと加熱される。処理時間は、基板材料、めっき金属およびめっき金属層の厚さに依存して変化し、かつ当業者の慣例の実験によって決定されることができる。一般的に、処理時間は、5分から120分までの間、好ましくは10分から60分までの間の範囲であり、さらにより好ましくは、20分まで、30分までまたは40分までの処理時間で十分である。

【0069】

最適なアニーリングプロセス温度は、目標性能、樹脂の $T_g$ または許容され得る酸化レベルに依存する。

【0070】

好ましくは、アニーリング後に、裏側(14)の保護層(15)が除去される。あるいは、保護層は、ステップ(iii)における金属化後に除去されてもよい。その後、基板は、完全にダイシングされる。

【0071】

#### 実施例

以下の試験は、本発明の範囲を限定することなく、その利点を説明することを意図している。

【0072】

試験では、オルガノシラン化合物としてアミノプロピルトリエトキシシランを使用した。イソプロパノールを有機溶剤として用いた。

【0073】

試験では、能動部品(基板)用に2つの材料を用い、そのどちらもシリカが充填されたエポキシ系材料である。基板材料1は、住友社製E770D(表2でAと表示)および日立社製CEL(表2でBと表示)であった。2つの異なる基板材料のバッチ(表2のバッチ1およびバッチ2)を用いた。計4つのサンプルを各バッチから処理した。値は、表2に示しており、かつ4つのサンプルから測定した平均剥離強度値である。

【0074】

溶液をスプレー前に新しく調製した。実施したすべての実験において、シラン含有率は1重量%であった。

【0075】

シラン適用: ソノテック社のExactaCoatスプレー装置を用いて、溶液を基板上にスプレーした。すべての調査において、以下のパラメータを設定した:

流速: 4 ml / 分 (6 ml / 分)

ノズル距離: 8 cm

ノズル速度: 175 mm / s

オーバーラップ: 12 mm

窒素流量: 1.2 mPa

1回のスプレーサイクル

【0076】

サンプルを、125 で15分間スプレーした直後に焼成した。

【0077】

任意に、シランを基板表面に適用する前または後に、サンプルを過マンガン酸塩系の溶液中で、例えば45 g / lの $MnO_4$ および45 g / lのNaOHを含有する水溶液中で処理してよい。

【0078】

その後、サンプルを、表1に示すプロセスパラメーターにより金属めっきした。表1は、無電解銅0.8  $\mu m$ および電解析出銅10  $\mu m$ を最終的に基板材料に析出するために適用されるプロセスシーケンスを含む。ステップ1および2(ネオガント(Neogant h))は、Atotech Deutschland GmbH社の市販製品で、パラジウム系の活性化層を形成するために用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

表 1 : 後続金属めっきのために用いられるパラメーター

ステップ番号	名称	T [°C]	t [分]
1	ネオガント アクティベーター	40	4
	脱イオン水すすぎ		
2	ネオガント リデューサー	30	3
	脱イオン水すすぎ		
3	無電解Cu	34	15
	脱イオン水すすぎ 風乾		
4	無電解Cu アニーリング	150	30
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> プリディップ	25	1
6	酸性Cu	25	90
	電流密度 : 2 A/dm <sup>2</sup> 銅の厚さ : 10 μm		
	脱イオン水すすぎ 風乾		
17	酸性Cu アニーリング	180	60

10

20

30

40

【 0 0 8 0 】

基板に対するめっき金属層の剥離強度を、最終的なアニーリング後に、サンプルを幅 1 cm および長さ 3 cm のストライプに通すことによって測定した。Chatillon L T C M - 6 引張り機構を用いて Erichsen Wuppertal 708 ひずみゲージで剥離強度測定を行った。すべてのサンプルについての接着値を、表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

## 【表 2】

表 2：本発明の方法によって得られた金属層の剥離強度値

材料	(N/cm)	
	平均	Pst Rfl
A-バッチ 1	4.3	4.8
A-バッチ 2	4.6	4.9
B-バッチ 1	4.0	3.8
B-バッチ 2	3.7	4.1

10

## 【0082】

得られた剥離強度値は、約 4 N / cm 以上であり、かつ EMI および熱管理用途に適している。「Pst Rfl」は、工業プロセスにおけるはんだ付け操作中に基板に現れる熱衝撃を模倣するために用いられる高温でのポストリフロー (post reflow) 後に得られる剥離強度値である。本発明による方法は、剥離強度値がこのようなポストリフローによって悪影響を受けない 1 つ以上の金属層を形成する方法を提供するという点で特に有利である。

20

## 【符号の説明】

## 【0083】

10 能動部品、 11 能動部品の表側、 12 チップ、 13 成形コンパウンドの層、 14 能動部品の裏側、 15 保護層、 16 接着促進層、 17 少なくとも 1 つの金属層

【 図 1 】

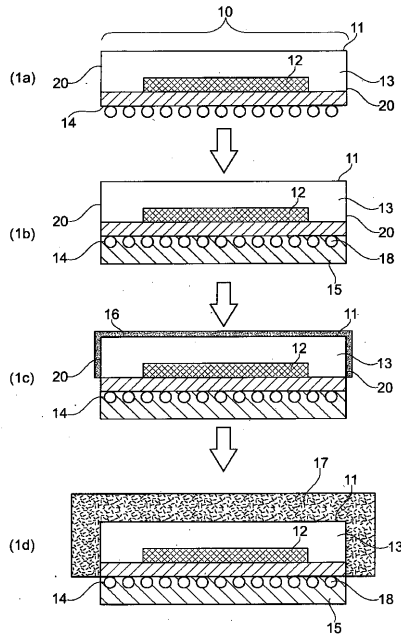


Fig. 1

## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成29年1月11日 (2017.1.11)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 特許請求の範囲 】

## 【 請求項 1 】

能動部品の電磁遮蔽および熱管理のための金属層を形成する方法であって、以下のステップ：

( i ) 少なくとも1つの能動部品 ( 1 0 ) を準備するステップ、ここで、前記能動部品は、成形コンパウンドの層 ( 1 3 ) によって包み込まれた少なくとも1つのチップ ( 1 2 ) を含む表側 ( 1 1 )、裏側 ( 1 4 ) および側壁 ( 2 0 ) を有する；

( i i ) 前記裏側に、接着テープ、UV剥離テープおよび一時的なインクの層を積層することによって形成される層から選択される保護層 ( 1 5 ) を形成するステップ；

( i i i ) 前記表側 ( 1 1 ) と任意に側壁 ( 2 0 ) に接着促進層 ( 1 6 ) を形成するステップ；

( i v ) 少なくとも1つの金属層 ( 1 7 ) を前記接着促進層に形成するステップ

または

少なくとも1つの金属層 ( 1 7 ) を湿式化学金属めっきプロセスによって前記接着促進層に形成するステップ

を含む、前記方法。

## 【 請求項 2 】

前記能動部品の裏側 ( 1 4 ) が、電気的相互接続部または溶ダボール ( 1 8 ) を任

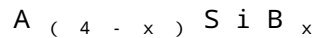
意に有する I / O を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ステップ ( i i i ) により適用される接着促進層 ( 1 6 ) の形成が、  
i i i a . 前記成形コンパウンドの層にシラン系接着促進剤の層を析出させること  
を含む、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記シラン系接着促進剤が、式

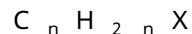


[式中、

それぞれの A は、独立して、加水分解性基であり、

x は、1 ~ 3 であり、かつ

それぞれの B は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、アリール、アミノアリールおよび  
式



[式中、

n は、0 ~ 15 であり、好ましくは 0 ~ 10 であり、さらにより好ましくは 1 ~ 8 であり、最も好ましくは 1、2、3、4 であり、かつ

X は、アミノ基、アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロ基、メルカプト基、カルボキシ基、カルボキシエステル基、カルボキサミド基、チオカルボキサミド基、アシル基、ビニル基、アリル基、スチリル基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、イソシアナト基、チオシアナト基、チオイソシアナト基、ウレイド基、チオウレイド基、グアニジノ基、チオグリシドキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基からなる群から選択される；または X は、カルボキシエステルの残基である；または X は、 $Si(OR)_3$  であり、ここで、R は、 $C_1 \sim C_5$  アルキル基である] によって表される官能基からなる群から選択される]

によって表される群から選択されるオルガノシラン化合物である、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記加水分解性基 A が、 $-OH$ 、 $-OR^1$  [ここで、 $R^1$  は、 $C_1 \sim C_5$  アルキルである]、 $-(CH_2)_yOR^2$  [ここで、y は、1、2 または 3 であり、かつ  $R^2$  は、H または  $C_1 \sim C_5$  アルキルである]、 $-OCOR^3$  [ここで、 $R^3$  は、H または  $C_1 \sim C_5$  アルキルである] からなる群から選択される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記シラン系接着促進剤の層が、5 nm から 100 nm までの間の厚さを有する、請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

ステップ ( i v ) による金属層の形成が、

i v a . 基板を貴金属コロイドまたは貴金属イオン含有溶液と接触させること；

i v b . 基板を少なくとも 1 種の無電解金属めっき溶液と接触させること

を含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

ステップ ( i v ) による金属層の形成が、

i v a . 基板を貴金属コロイドまたは貴金属イオン含有溶液と接触させること；

i v b . 基板を少なくとも 1 種の無電解金属めっき溶液と接触させること；および

i v c . 基板を少なくとも 1 種の電解金属めっき溶液と接触させること

を含む、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記金属層の全体的な厚さが、1  $\mu m$  から 100  $\mu m$  までの間、より好ましくは 2  $\mu m$  から 50  $\mu m$  までの間、さらにより好ましくは 5  $\mu m$  から 30  $\mu m$  までの間の範囲である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の電磁遮蔽のための方法。

【請求項 10】



前記金属層の全体的な厚さが、 $20\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ までの間、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ から $200\ \mu\text{m}$ までの間の範囲である、請求項1から9までのいずれか1項記載の熱管理のための方法。

【請求項11】

ステップivbによる無電解金属めっきが、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ までの間の厚さを有するニッケル層をもたらす無電解ニッケルめっきと、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ までの間の厚さを有する銅層をもたらす無電解銅めっきとを含む、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】

ステップivcによる電解金属めっきが、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ までの間の厚さを有するニッケル層をもたらす電解ニッケルめっきと、 $0.5\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ までの間の厚さを有する銅層をもたらす電解銅めっきとを含む、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】

さらに、ステップ(iv)の後に、

(v)少なくとも1つの金属めっき層を $100$  から $300$  までの間の温度に加熱することを含む、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/002594

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01L23/552 H01L23/31 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 645 830 A1 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 2 October 2013 (2013-10-02) paragraphs [0015] - [0026], [0035]	1-14
X	CN 202 443 968 U (ADVANCED SEMICONDUCTOR ENG) 19 September 2012 (2012-09-19) figure 4 ----- -/--	1,2,10, 14
<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 2 March 2016		Date of mailing of the international search report 14/03/2016
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 Kenevey, Kester

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/002594

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>REHMAN ATTEQ UR ET AL: "Copper conducting electrode with nickel as a seed layer for selective emitter crystalline silicon solar cells",            JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY,            KOREAN PHYSICAL SOCIETY, KR,            vol. 65, no. 5,            24 September 2014 (2014-09-24), pages            739-744, XP035397370,            ISSN: 0374-4884, DOI: 10.3938/JKPS.65.739            [retrieved on 2014-09-24]            the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>ATTEQ UR REHMAN AND SOO HONG LEE: "Review of the Potential of the Ni/Cu Plating Technique for Crystalline Silicon Solar Cells",            MATERIALS,            vol. 7, 18 February 2014 (2014-02-18),            pages 1318-1341, XP002741058,            DOI: 10.3390/ma7021318            the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>US 2008/182387 A1 (FENG TAO [US] ET AL)            31 July 2008 (2008-07-31)            figure 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	3
A	<p>US 3 011 920 A (SHIPLEY JR CHARLES R)            5 December 1961 (1961-12-05)            the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/002594

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2645830	A1	02-10-2013	EP 2645830 A1	02-10-2013
			JP 5859167 B2	10-02-2016
			JP 2015513005 A	30-04-2015
			KR 20140142709 A	12-12-2014
			TW 201345351 A	01-11-2013
			US 2015083602 A1	26-03-2015
			WO 2013143732 A1	03-10-2013
-----				
CN 202443968	U	19-09-2012	NONE	
-----				
US 2008182387	A1	31-07-2008	CN 101276730 A	01-10-2008
			TW 200834738 A	16-08-2008
			US 2008182387 A1	31-07-2008
-----				
US 3011920	A	05-12-1961	DE 1197720 B	29-07-1965
			GB 929799 A	26-06-1963
			US 3011920 A	05-12-1961
-----				

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
<b>H 0 1 L 23/29 (2006.01)</b>	H 0 1 L	23/30		D
<b>H 0 1 L 23/31 (2006.01)</b>	H 0 1 L	23/36		A
<b>H 0 5 K 9/00 (2006.01)</b>	H 0 5 K	9/00		Q

(81) 指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

(74) 代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74) 代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72) 発明者 向井 賢一郎

アメリカ合衆国 コロラド イングルウッド インヴァーネス パークウェイ 3 6 9 スイート  
3 5 0 アトテック ユー・エス・エイ インコーポレイテッド

(72) 発明者 クウォニル キム

アメリカ合衆国 コロラド イングルウッド インヴァーネス パークウェイ 3 6 9 スイート  
3 5 0 アトテック ユー・エス・エイ インコーポレイテッド

(72) 発明者 リー ギャハティ

アメリカ合衆国 コロラド イングルウッド インヴァーネス パークウェイ 3 6 9 スイート  
3 5 0 アトテック ユー・エス・エイ インコーポレイテッド

(72) 発明者 ルッツ ブラント

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 2 0 アトテック ドイツユラント ゲ  
ゼルスシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72) 発明者 タファズワ マガヤ

アメリカ合衆国 コロラド イングルウッド インヴァーネス パークウェイ 3 6 9 スイート  
3 5 0 アトテック ユー・エス・エイ インコーポレイテッド

F ターム(参考) 4K022 AA18 BA08 BA14 CA02 CA06 CA09 CA13 CA14 CA22 DA01

EA01

4K024 AA03 AA09 AB01 BA12 BB12 CB20 DA10 DB01 GA01

4M109 AA01 BA03 EE07

5E321 AA22 BB23 GG05

5F136 DA08 FA01 FA03 GA22