湿式法によるガラス上への直接めっき

井上 浩徳^a, 高山 昌敏^a

^a 江東電気(株) (〒332-0031 埼玉県川口市青木 4-14-2)

Plating on Glass Substrate using Wet Process

Kotoku INOUE^a and Masatoshi TAKAYAMA^a

^a KOTO Electric. Co., Ltd. (4-14-2, Aoki, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0031)

Keywords : Glass, Electroless Plating, TGV

1. はじめに

歴史を振り返って見てみると、昔から、電子機器の心臓部品にはガラスが使われていた。当時の能動素子はガラスと金属を封着することで作られる真空管であり、様々な用途のための開発が行われた。米軍が開発した軍事用真空管は200～300種類にも達したといわれている。その後、民生品に転用され、各種ラジオや初期の白黒・カラーテレビなどに使用されるようになった。能動素子は真空管の時代からゲルマニウム・シリコンを材料とするトランジスタの時代を経て、現在のIC、LSIへと変わってきた。

一方、各種素子が実装される配線基板を見てみると、真空管からトランジスタ、そしてICチップへと移り変わっていくが、一部の特殊用途を除いて、ほとんどは樹脂基板であった。ICチップ内の配線密度はムーアの法則に従って、加速度的に微細配線による、高密度化がなされてきた。それにもなって、ICチップの実装に用いられる有機インターポーザも高密度化が強く求められてきた。しかしながら近年、ICチップ内の微細配線化、高密度化による高性能化は限界に達しつつあり、ICチップ内の微細配線化、高密度化のみに頼らない方法として、3D/2.5D実装¹⁾、Fan-Out²⁾、EMIB (Embedded Multi die Interconnect Bridge)³⁾など、実装も含めた様々な手法が提案されている。そのため、さらなる高性能化が求められる電子部品の製造において、ICチップの実装に用いられる絶縁材料には、導体層界面との平滑性、耐熱性、寸法安定性、熱膨張率、電気特性は、より重要な特性として求められている。

次世代の有力な実装方法の一つとして検討されている2.5D実装においては、有機材料やシリコンを用いることが提案されているが、平滑性、耐熱性などの材料特性面から限界があり、コストが高いなどの課題も抱えている。

ガラスは優れた表面平滑性、耐熱性、耐薬品性、高い透明性、さらにシリコンとはほぼ同等の熱膨張率を持ちながら、シリコンよりもはるかに優れた電気的特性を有する。さらに材料費自身も安く、基板の面積化が容易であり、生産性も高

いことから、近年ではTGV (Through Glass Via)を用いたガラスインターポーザの開発が行われている。また、ガラスは高い絶縁性、低い伝送挿入損失を持っていることから、RF部品基板や高周波基板としても優れた特性を有していることが報告されており、活発な開発が行われている^{4)~6)}。しかしながら、インターポーザ、もしくは高周波基板などのTGVおよび金属回路を必要とするガラス基板の量産化への課題も多く、特にTGV内部への均一析出性およびガラス材料との優れた密着性を有する金属膜の形成が困難であることが挙げられる。オプトデバイスやアンテナ用途では、厚いガラスとアスペクト比の高いビアも要求されている。

そこで本稿では、関東学院大学・弊社での開発の成果を中心に、ガラス基板開発の現状、課題、展望を解説する。

2. ガラス基板の課題

2. 1 Through Glass Via

ガラス基板の量産化の大きな課題のひとつであるガラスの穴開け加工技術については準備が整ってきている。これまで、ガラス基板の穴あけ加工として、ブラスト加工やドリル加工などの機械加工が一般的であった。また、特定の金属イオンを加えることで感光性を持たせたガラスの開発も行われてきた。このガラスに強い紫外線を当てると、それらの金属イオンが還元されて中性の原子となり、さらに加熱すると金属コロイドとしてガラスの中に析出する。この析出した部分がフッ化水素溶液に溶けやすくなるためTGVを形成することが可能となる⁷⁾。他にも、ガラスウェハを軟化温度付近まで加熱しながらタングステンなどの高耐熱金属線を埋め込む、もしくは埋め込み後に金属線のみ薬液により溶解することでTGVを形成する手法⁸⁾も開発されてきたが、これら手法はコストや設計の自由度の点で課題を抱えており、ガラス基板を量産化する上で一つの壁となっていた。しかしながら近年では、レーザー加工、放電加工、超音波加工、レーザーアシストエッチング処理加工など、新たな手法が開発されており、これまでの課題は大きく改善されてきている。これら手法によって形成されるTGVの形状は様々であり、大きく分ける

図1 各種 TGV 形状

と図1に示すような垂直型、テーパ型、バタフライ型などの特徴のある TGV 形状となる。

基本的にガラス厚みが厚くなるほど、微細な開口径を持つ TGV の作製は困難となるが、現在では1 mmを超えるガラスに対して100 μm 程度の開口径を持つ TGV の作製も可能となっている。またガラス材料はシリコンウェハと違い、薄膜化加工を行わなくても、任意の厚みの基材を用意することが容易なことが魅力の一つであるが、ガラスインターポーザなどの電子基板の分野では、めっき後の工程を含めた基板のハンドリングを考えた場合、実使用上は板厚300 μm 程度となっている。また、TGV サイズについては $\phi 60 \mu\text{m}$ 程度の開口径に設定されることが多く、よってアスペクト比はA.R.5程度となる場合が多い。ただし、板厚にもよるがTGVの開口径として小さいものでは15 μm 以下まで加工が可能となっており、実際に一部で検討がなされている。

2.2 ガラス上への金属膜形成

ガラス上への金属膜形成法としてはスパッタリングを始めとした乾式法が、もっとも一般的な方法として用いられてきた。スパッタリングは金属膜、酸化物膜、窒化物膜など成膜可能な皮膜の選択肢も多く、LCD などでは大きいものでは約量5量分(第10.5世代、3370 mm $\times$ 2940 mm)以上のガラスにも処理が可能となっている。そのため、光学マスク(Cr)や透明導電膜付きガラス(ITO)などの製造には非常に適している。しかしながら、ガラス基板に求められるような高いアスペクト比を有する TGV においては、TGV 内部への均一な膜形成には課題が残る。また、ガラス上にCu膜を直接形成することは密着性の観点から困難であり、通常はTi、Crなどの密着層を形成後、Cuシード層を積層している。

それに対して、湿式法では各種処理溶液中に絶縁材料を浸漬させ処理するため、スルーホール内壁や基板の両面に対して一括で処理することが可能となる。従来、湿式法による絶縁材料上への金属膜形成においては、粗化処理により素材表面に微細な凹凸を形成し、続いて触媒化を行い、無電解めっきを行うことでアンカー効果により、絶縁材料と金属膜間の良好な密着性を得ていた。ガラス表面の粗化を行うことなく、密着性に優れた金属膜形成を行うことは非常に困難である。そのため、通常は湿式法によりガラス上への金属膜形成を行う場合も同様の処理が行われてきた。しかしながら、ガラス材料に対して粗化処理を行うとガラス表面平滑性および透明性を損なってしまう、ガラス平滑面上への導電膜形成の要求

を満たすことができない。そこでガラス材料の粗化処理を行わない手法について様々な検討がなされている。これまでも、関東学院大学の本間英夫らによって無電解Ni-Pめっき浴に用いる錯化剤種を選定し、Niの初期析出粒子サイズを微細化することでナトリウムガラス上に直接Ni-Pめっき皮膜の形成が可能となることを報告しており^{9),10)}、さらに続報において、精密ろ過を行いめっき膜に発生するピンホールを低減することでCrマスクと同等の光学特性を有したフォトマスクの作製が可能となることが報告されている¹¹⁾。また、関東学院大学の渡邊充広らによってナトリウムガラス上に無電解めっきで直接Cuめっき膜を形成することが可能となり、パターンニングを行うことでL/S=4 μm /4 μm までの微細な回路形成が可能となることが報告されている¹²⁾。また、奥野製薬の片山順一らによってDMABを用いて硝酸-亜硝酸反応により硝酸塩水溶液からガラス上に透明導電膜の形成が可能となることが報告されている¹³⁾。また、ガラス上に金属酸化物や樹脂プライマーによる密着層を形成し、無電解銅めっき膜を成膜する方法なども検討されている。AtotechのZ. Liuらは、ガラス表面に溶液処理により10 nm以下の厚みの金属酸化物膜を無電解Cuめっきの密着層として形成する方法について報告している¹⁴⁾。また、関東学院大学のC. E. J. Cordonierらはガラス基板上に感光性を有した金属錯体を用いて選択的に金属酸化物膜を形成することで、選択的にCuパターン形成が可能であることが報告されている¹⁵⁾。このように、ガラス上に優れた密着性を有する導電膜形成が可能となることが報告されている。そのため、まだまだ量産への細かな課題は残るが、ガラス基板の量産化の大きな課題の一つであるガラスおよびTGVへの密着性に優れた導電膜形成方法についても、準備が整ってきたといえる。筆者らも湿式めっきを用いることで、ガラス表面平滑性を維持したまま直接Cu膜形成を行う方法について報告している^{16),17)}。

3. ガラス上への金属膜形成法

3.1 直接Cuめっき

3.1.1 金属膜

前項でも触れたように、ガラス上への金属膜形成法については、さまざまな手法が検討されてきた。ガラス上に金属膜形成を行う場合、量産性、コストを考えた場合、できるだけ簡便な設備・工程であることが望ましい。また、下地となるめっき膜の組成にも留意する必要がある。例えば、無電解めっきによりNi-PやPd-P膜をガラス上に形成することは可能となっており、テープ試験などの結果からも十分な密着力を有することは確認されている。電子基板として用いる場合には、さらにCu膜を厚付けすることが想定される。しかしながら、下地層としてNi-PやPd-Pめっき膜を用いた場合、加熱もしくは経時変化によってPの偏析が起こることで密着力が著しく低下することも報告されており、長期的信頼性に課題が残る。そのため、偏析などの起こり難い安定な金属膜を用いることが望ましい。そこで著者らは、一般的な絶縁物上へのCuめっき工程を基本とし、表1に示した工程にてガラス基板に対して無電解Cuめっきおよび電気Cuめっきにより直接Cu膜形成を行う手法について検討し、その結果、ガラ

A) using NaOH solution

B) using NaOH solution with additive

図2 脱脂処理による効果

表1 ガラス上への直接 Cu めっき工程

UV 洗浄	無電解 Cu めっき
▼	▽
超音波・アルカリ洗浄	電気 Cu めっき
▽	▽
触媒付与	乾燥
▽	

▽：水洗，▼：水洗無し

ス表面平滑性を維持したまま、ナトリウムガラスでは 0.6 kN/m 程度、無アルカリガラスでは 0.4 kN/m 程度の密着強度が得られている。ガラス上に直接 Cu 膜形成を行う場合、特に洗浄および触媒付与の重要性が挙げられる。

3. 1. 2 ガラス表面洗浄の効果

絶縁材料上に無電解めっきにより処理を施す場合、材料表面の洗浄が重要となる。特に、優れた表面平滑性を有するガラス材料の場合、最も重要な工程となる。図2にガラス洗浄後のガラス表面の観察写真を示した。目視観察では確認されない場合でも、斜光を当てることによって、ガラス表面の洗浄が不十分であることが確認できる。また、通常の洗浄処理を行い、ガラス表面の洗浄が十分であると考えめっき処理を行った場合でも、素材片面にのみめっき皮膜を成膜し、裏面からガラスを透過して、ガラス-Cu めっき膜の界面を観察すると、白いモヤ状の変色が確認される場合がある。この変色部分を顕微鏡にて確認した結果、細かなピンホールの集合体であることが確認された。そこで高出力低圧水銀ランプ(KOL1-1200U, 江東電気株式会社製)による UV 洗浄工程を加えることで、ガラス素材表面の洗浄残りおよび白いモヤ状の変色の発生が抑制されることを確認している。このように、ガラスは非常に平滑な表面を有しているため、前処理においてガラス表面のエッチングを行わない場合では、特に表面に付着している異物の影響が大きく、樹脂やセラミックスへめっき処理を行う場合と比べてフクレ、ハガレ、ピンホール、密着力低下の大きな原因となりやすく、素材表面の洗浄には注意が必要となる。

3. 1. 3 触媒付与の影響

ガラス上へ無電解 Cu めっきにより密着性に優れた金属膜を形成する場合、素材表面への均一な触媒の付与が重要となる。エッチング処理を行わない絶縁物上への無電解めっき処理においては、触媒層を薄く、緻密に触媒付与することでフクレ発生や密着性が改善することは、これまでに報告されている^{18)~20)}。そこで、ガラス上に成膜した金属膜の密着強度

A) 密着強度： ≤ 0.1 kN/m, Rzjis = 37.5 nm

B) 密着強度：0.6 kN/m, Rzjis = 16.3 nm

図3 触媒吸着状態による密着強度への影響

の異なった結果が得られた条件にて触媒化処理まで行ったサンプルの表面形態を AFM (原子間力顕微鏡) により観察を行った(図3)。その結果、ガラス表面に吸着した触媒核の大きさと密度に顕著な差が確認された。密着性の乏しかったサンプル A では、触媒の大きさにバラツキがあり、粗雑な表面であることが確認された。それに対して、密着性に優れたサンプル B においては、触媒の大きさが均一かつ緻密にガラス表面に吸着していることが確認された。極めて平滑な表面を有するガラス上に、このように均一に触媒が吸着することで、続く無電解 Cu めっきにおいても均一な金属膜が形成され、ガラスと金属膜の優れた密着性が得られていると考えられる。

3. 2 表面平滑性への影響

Cu めっき後のガラスと金属膜界面の断面観察結果は図4に示した通り、ガラス平滑面上に Cu 膜が形成されていることが確認された。そこで、ガラス上に形成された Cu 膜をすべて王水により剥離を行い、素材と Cu 膜溶解除去後のナトリウムガラスの可視光領域での光透過率を分光光度計により測定を行った。その結果を図5に示した。素材および Cu 膜溶解除去サンプルの光透過率の測定結果の線は重なっており、光透過率への影響は無いことが確認されている。さらに、ガラス表面形態を AFM にて観察を行った結果、ガラス素材では Rzjis = 2.28 nm なのに対して、金属膜除去後のガラス表面でも Rzjis = 4.58 nm と、従来のマイクロメートルからサブマイクロメートルオーダーのアンカー効果が得られるような表面粗さの変化は確認されなかった。したがって、本手法を用いることでガラス表面の平滑性を保ったまま、密着性に優れ

図4 FE-SEM によるガラス上への直接 Cu めっき後の断面観察

図5 直接 Cu めっきによるガラス素材の光透過率への影響

た Cu 膜形成が可能となっている。

4. 直接 Cu めっきによるガラス基板作製の現状

4. 1 TGV への適応性

TGV 付きガラス基板に対して、本手法を用いて Cu 膜形成を行い、X 線 CT 観察の結果を図 6、断面研磨後の観察結果を図 7 にそれぞれ示した。その結果、TGV 内部に未析出箇所なく、スルーホール内部に均一な Cu 膜形成が可能となっていることが確認されており、湿式めっき法を用いることで TGV 内壁に均一な Cu 膜形成が可能であることが示された。

4. 2 回路形成

Cu 膜形成後、さらに 20 μm まで銅膜の厚付けを行い、サブトラクティブ法にて L/S (Line and Space) = 75 μm /75 μm の

図6 X 線 CT による Cu めっき後の TGV 観察

図7 光学顕微鏡による Cu めっき後の TGV 断面観察

図8 ガラス上への Cu パターン形成
(L/S = 75 μm /75 μm)

図9 ガラス上への Cu パターン形成
(L/S = 5 μm /100 μm)

回路形成を行った。その結果を図 8 に示した。その結果、ガラス平滑面上に回路形成が可能となっているため、通常のエッチングを必要とする回路基板に比べて、根残りなどがなく非常にファインな配線形成が可能となっている。さらに、図 9 に示したように L/S = 5 μm /100 μm のメッシュパターンのような微細回路形成も可能となっている。このように、非常に平滑なガラス面上に Cu 膜形成がなされていることから、より狭ピッチなパターン形成への対応も期待される。

4. 3 8-inch glass wafer への適応性

すでに一部では、実際の量産化を視野に入れ 8-inch wafer やパネル型の TGV 付きガラス基板 (Non-Alkali glass) を用いた試作テストが行われている。通常の樹脂基板と同様にアスペクト比が大きくなるにしたがって、TGV 内部に処理液をしっかりと注入することが困難となるため、噴流、超音波、揺動などの処理が必要となる。しかしながら、基板サイズが大きくなることで、ガラス基板の割れなどの危険性も増大するため、めっき処理を行う際に用いる治具設計も大きなポイントとなる。

筆者らは 8-inch wafer やパネルサイズ (300 mm × 400 mm, $t=0.3$ mm) の TGV 付きガラス基板に対して Cu 膜形成を行っている。たとえば、TGV 付き 8-inch glass wafer 上に Cu 膜形成後、セミアデティブ法にてパターンニングを行った。その結果、図 10 に示した通り、フクレやハガレのないパターンの形成が可能となっていることを確認しており、ピール強度試験の結果においても、0.4 kN/m 程度の密着強度が得られている。さらに、ウェハの一部を破断し、断面研磨を行い、観察を行った結果、TGV 内部にも均一な Cu 膜形成がなされていることが確認されている。

図 10 TGV 付き 8 インチガラスウェハ 上への Cu パターン形成

5. おわりに

以上のように、ガラス基板上に湿式法を用いることで、従来のプリント配線板の製造と同様に大面積の基板に対しても TGV 内部に均一性および密着性に優れた金属膜形成が可能となることが示唆された。本手法は今後期待される TGV 付きガラス基板への Cu 膜形成法として、非常に有効な手法であり、したがってガラスインターポーザなどの今後望まれるガラスを用いたデバイスの作製において、その適応が期待される。これにより、半導体デバイスのさらなる高性能化を促進が可能となる。ガラスは、これまで用いられてきた材料では作製が困難であったアンテナ、センサなど新たなデバイスの開発が期待される。

(Received January 16, 2019)

文 献

- 1) 傳田精一；半導体の高次元化技術 貫通電極による 3D/2.5D/2.1D 実装 (東京電機大学出版局, 2015)。
- 2) W. Yoon, Y. Lin, C. Pandi ; ICEP 2012 (2012)。
- 3) R. Mahajan, R. Sankman, N. Patel, D.-W. Kim, K. Aygun, Z. Qian, Y.

- Mekonnen, I. Salama, S. Sharan, D. Iyengar, D. Mallik ; IEEE Electronic Components and Technology Conf. (ECTC), IEEE 66th, p. 557 (2016)。
- 4) K. Demir, K. Ramachandran, Y. Sato, Q. Chen, V. Sukumaran, R. Pucha, V. Sundaram, R. Tummala ; IEEE Electronic Components and Technology Conf. (ECTC), IEEE 63th, p. 353 (2013)。
- 5) K. Demir, A. Armutlulu, J. Tong, R. Pucha, V. Sundaram, R. Tummala ; IEEE Electronic Components and Technology Conf. (ECTC), IEEE 64th, p. 1098 (2014)。
- 6) Y. Kim, J. Cho, K. Kim, V. Sundaram, R. Tummala, J. Kim ; IEEE Electronic Components and Technology Conf. (ECTC), IEEE 65th, p. 738 (2015)。
- 7) ニューグラスハンドブック編集委員会；ニューグラスハンドブック, p. 216 (丸善, 1991)。
- 8) 鎌田 宏；*New Glass*, **25**, (3), 25 (2010)。
- 9) 堀田慎一, 鈴木佳司, 渡辺幹男, 本間英夫；表面技術, **44**, 831 (1993)。
- 10) 山本誠二, 田代雄彦, 本間英夫；表面技術, **53**, 256 (2002)。
- 11) 中丸弥一郎, 金田龍馬, 清田浩之, 高橋 孝, 本間英夫；表面技術, **60**, 459 (2009)。
- 12) M. Watanabe, H. Seida, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 612 (2007)。
- 13) 片山順一, 石崎博基, 伊崎昌伸；エレクトロニクス実装, **3**, (1), 40 (2000)。
- 14) Z. Liu, S. Hunegnaw, H. Fu, J. Wang, T. Magaya, M. Merschky, T. Bernhard, A. Shorey, H. Yun ; International Symposium on Microelectronics: FALL 2015, 2015, (1), p. 365 (2015)。
- 15) C. E. J. Cordonier, A. Nakamura, K. Shimada, A. Fujishima ; *Langmuir*, **28**, 13542 (2012)。
- 16) S. Onitake, T. Kozuka, M. Takayama, K. Inoue ; 2015 10th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT), p. 157 (2015)。
- 17) S. Onitake, K. Inoue, M. Takayama, T. Kozuka, S. Kuramochi, H. Yun ; IEEE Electronic Components and Technology Conf. (ECTC), IEEE 66th, p.1316 (2016)。
- 18) H. Honma, T. Fujinami ; *Plating and Surface finishing*, p.100 (1997)。
- 19) 本間英夫, 水島信也；金属表面技術, **33**, 360 (1982)。
- 20) 本間英夫, 小松澤正；サーキットテクノロジー, **3**, 204 (1988)。