



등록특허 10-2822112



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월19일  
(11) 등록번호 10-2822112  
(24) 등록일자 2025년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 18/18 (2006.01) C23C 14/04 (2006.01)  
C23C 14/08 (2006.01) C23C 16/04 (2006.01)  
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)  
C23C 18/16 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C23C 18/1893 (2013.01)  
C23C 14/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-7015682  
(22) 출원일자(국제) 2019년10월24일  
심사청구일자 2022년10월04일  
(85) 번역문제출일자 2021년05월24일  
(65) 공개번호 10-2021-0090639  
(43) 공개일자 2021년07월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/057757  
(87) 국제공개번호 WO 2020/101856  
국제공개일자 2020년05월22일  
(30) 우선권주장  
62/760,406 2018년11월13일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020150005533 A  
JP2006152431 A

(73) 특허권자  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자  
(72) 발명자  
김, 훈  
미국, 뉴욕 14845, 호스헤드스, 세인트 앤드류스  
드라이브 112  
매준더, 프란틱  
미국, 뉴욕 14850, 이타카, 이스트 폴스 스트리트  
316  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

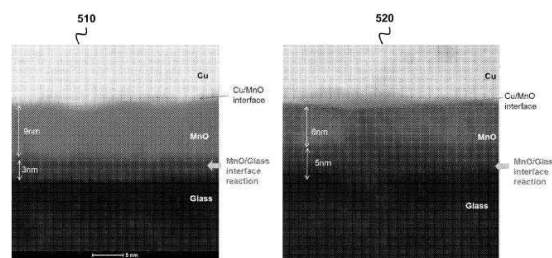
심사관 : 김경아

(54) 발명의 명칭 유리 비아를 갖는 3D 인터포저-구리와 유리 표면 사이의 접착을 증가시키는 방법 및 이로부터  
의 물품

(57) 요약

몇몇 구체예에서, 일 방법은: 산화 망간( $MnO_x$ )을 포함하는 접착층을 유리 또는 유리 세라믹 기판의 표면 상으로  
침착(deposit)시키는 단계; 무전해(electroless) 구리 침착용 촉매를 상기 접착층 상에 침착시키는 단계; 상기  
촉매를 침착시키는 단계 후, 구리의 제1 층을 상기  $MnO_x$  층 상에 무전해 도금에 의해 침착시키는 단계; 및 환원  
분위기에서 상기 접착층을 어닐링하는 단계를 포함한다. 선택적으로, 상기 방법은 상기 접착층을 환원 분위기에  
서 어닐링하는 단계 전에 산화 분위기에서 상기 접착층을 사전-어닐링하는 단계를 더욱 포함한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

*C23C 16/045* (2013.01)

*C23C 16/40* (2013.01)

*C23C 16/45555* (2013.01)

*C23C 18/1616* (2013.01)

*C23C 18/1639* (2013.01)

*C23C 18/1653* (2013.01)

*C23C 18/1692* (2013.01)

*C23C 18/1865* (2013.01)

*C23C 18/1889* (2013.01)

(72) 발명자

**레지크얀, 아람**

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 우드스 에지  
드라이브 193

**바디, 라제시**

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 마운티안브로우 테라스  
54

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산화 망간( $MnO_x$ )을 포함하는 접착층을 유리 또는 유리 세라믹 기판의 표면 상으로 침착(deposit)시키는 단계;  
무전해(electroless) 구리 침착용 촉매를 상기 접착층 상에 침착시키는 단계;  
상기 촉매를 침착시키는 단계 후, 구리의 제1 층을 상기  $MnO_x$  층 상에 무전해 도금에 의해 침착시키는 단계; 및  
환원 분위기에서 상기 접착층을 어닐링하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,  
상기 접착층은 화학적 증착 또는 원자층 침착에 의해 침착되는, 방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,  
상기 접착층은  $MnO_x$ 로 필수적으로 이루어지는, 방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,  
상기 접착층은 산소를 제외하고, 50 at% 이상의 Mn을 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 접착층은 상기 촉매를 침착시키는 단계 전에 환원 분위기에서 어닐링되는, 방법.

#### 청구항 6

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 접착층은 상기 촉매를 침착시키는 단계 후에 환원 분위기에서 어닐링되는, 방법.

#### 청구항 7

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,  
환원 분위기에서의 어닐링 단계는 1 vol% 이상의 환원제를 함유하는 분위기 및 200 °C 이상의 온도에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 8

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 방법은 상기 접착층을 환원 분위기에서 어닐링하는 단계 전에 상기 접착층을 산화 분위기에서 사전-어닐링(pre-annealing)하는 단계를 더욱 포함하는, 방법.

#### 청구항 9

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

어닐링 단계 후의 상기 접착층은 3 nm 이상의 두께를 갖는  $MnO_x$ 의 층을 포함하는, 방법.

**청구항 10**

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면은 유리 또는 유리 세라믹 기판에 형성된 비아(via) 홀의 내부 표면인, 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 출원은 내용이 본원에 의존되고 전체가 참조로서 본원에 포함된 2018년 11월 13일 출원된 미국 가출원 번호 제 62/760,406 호의 우선권의 이익을 주장한다.

[0002] 본 명세서는 구리에 대한 개선된 접착을 갖는 유리 표면 및 물품에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0003] 비아(via)를 갖는 유리 및 유리 세라믹 기판은 전기 인터페이스, RF 필터 및 RF 스위치로 사용되는 인터포저(interposer)에서의 사용을 포함하는 많은 적용에 바람직하다. 유리 기판은 이러한 적용에서 실리콘 및 섬유 강화 폴리머의 매력적인 대안이 되었다.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

[0004] 따라서, 유리 및 유리 세라믹 물질에 구리를 보다 잘 접착시키는 방법에 대한 요구가 존재한다.

## 과제의 해결 수단

- [0005] 제1 관점에서, 일 방법은: 산화 망간( $MnO_x$ )을 포함하는 접착층을 유리 또는 유리 세라믹 기판의 표면 상으로 침착(deposit)시키는 단계; 무전해(electroless) 구리 침착용 촉매를 상기 접착층 상에 침착시키는 단계; 상기 촉매를 침착시키는 단계 후, 구리의 제1 층을 상기  $MnO_x$  층 상에 무전해 도금에 의해 침착시키는 단계; 및 환원 분위기에서 상기 접착층을 어닐링하는 단계를 포함한다.
- [0006] 제2 관점에서, 제1 관점에 대해, 상기 접착층은 화학적 증착 또는 원자층 침착에 의해 침착된다.
- [0007] 제3 관점에서, 제1 및 제2 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은  $MnO_x$ 로 필수적으로 이루어진다.
- [0008] 제4 관점에서, 제1 및 제2 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은  $MnO_x$ 로 이루어진다.
- [0009] 제5 관점에서, 제1 및 제2 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 산소를 제외하고 50 at% 이상을 포함한다.
- [0010] 제6 관점에서, 제1 내지 제5 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 상기 촉매를 침착시키는 단계 전에 환원 분위기에서 어닐링된다.
- [0011] 제7 관점에서, 제1 내지 제5 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 상기 촉매를 침착시키는 단계 후에 환원 분위기에서 어닐링된다.
- [0012] 제8 관점에서, 제1 내지 제5 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 구리의 제1 층을 침착시키는 단계 후에 환원 분위기에서 어닐링된다.
- [0013] 제9 관점에서, 제1 내지 제8 관점 중 어느 하나에 대해, 환원 분위기에서의 상기 어닐링 단계는 1 vol% 이상의 환원제를 함유하는 분위기 및 200 °C 이상의 온도에서 수행된다.
- [0014] 제10 관점에서, 제1 내지 제9 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 방법은 상기 접착층을 환원 분위기에서 어닐링하는 단계 전에 상기 접착층을 산화 분위기에서 사전-어닐링(pre-annealing)하는 단계를 더욱 포함한다.
- [0015] 제11 관점에서, 제1 내지 제10 관점 중 어느 하나에 대해, 어닐링 단계 후의 상기 접착층은 2 nm 이상의 두께를 갖는  $MnO_x$ 의 층을 포함한다.
- [0016] 제12 관점에서, 제11 관점에 대해, 어닐링 단계 후의 상기 접착층은 6 nm 이상의 두께를 갖는  $MnO_x$ 의 층을 포함한다.
- [0017] 제13 관점에서, 제12 관점에 대해, 어닐링 단계 후의 상기 접착층은 6 nm 내지 9 nm의 두께를 갖는  $MnO_x$ 의 층을 포함한다.
- [0018] 제14 관점에서, 제1 내지 제13 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 표면은 상기 유리 또는 유리 세라믹 기판 내에 형성된 비아 홀의 내부 표면이다.
- [0019] 제15 관점에서, 제14 관점에 대해, 상기 비아는 쓰루 비아(through via)이다.
- [0020] 제16 관점에서, 제14 관점에 대해, 상기 비아는 블라인드 비아(blind via)이다.
- [0021] 제17 관점에서, 제1 내지 제14 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 표면은 트렌치(trench)의 내부 표면이다.
- [0022] 제18 관점에서, 제1 내지 제14 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 표면은 상기 기판의 평면 부분의 패터화된 부분이다.
- [0023] 제19 관점에서, 제1 내지 제18 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 등각 침착된다.
- [0024] 제20 관점에서, 제1 내지 제18 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 등각 침착되지 않는다.
- [0025] 제21 관점에서, 제1 내지 제20 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 ALD에 의해 침착된다.
- [0026] 제22 관점에서, 제1 내지 제20 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 CVD에 의해 침착된다.
- [0027] 제23 관점에서, 제1 내지 제22 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 방법은 전해 도금에 의해 구리의 제2 층을 상기 구리의 제1 층 위에 침착시키는 단계를 더욱 포함한다.
- [0028] 제24 관점에서, 제23 관점에 대해, 상기 구리의 제2 층은 2  $\mu m$  이상의 두께를 갖는다.
- [0029] 제25 관점에서, 제23 내지 제24 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 구리의 제2 층은 5 N/cm 테이프 테스트를 통과

할 수 있다.

- [0030] 제26 관점에서, 제1 내지 제25 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 유리 또는 유리 세라믹 기판은 산화물 기초의 mol%로, 50% 내지 100% SiO<sub>2</sub>의 벌크 조성을 갖는 물질을 포함한다.
- [0031] 제27 관점에서, 제1 내지 제26 관점 중 어느 하나에 대해, 촉매를 침착시키는 단계는: 상기 접착층을 아미노실란 또는 질소-함유 폴리 양이온으로 처리하여 충전하는 단계; 충전 단계 후, 팔라듐-함유 용액으로의 처리에 의해 팔라듐 작물을 상기 접착층 상에 흡착시키는 단계를 포함한다.
- [0032] 제28 관점에서, 일 방법은: 산화 망간(MnO<sub>x</sub>)을 포함하는 접착층을 유리 또는 유리 세라믹 기판의 표면 상에 침착시키는 단계; 전도성 금속의 제1 층을 상기 접착층 상에 침착시키는 단계; 및 상기 접착층을 환원 분위기에서 어닐링하는 단계를 포함한다.
- [0033] 제28 관점은 제1 내지 제27 관점 중 어느 하나와의 임의의 순열로 조합될 수 있다.
- [0034] 제29 관점에서, 제28 관점에 대해, 상기 접착층은 전도성 금속의 제1 층을 침착시키는 단계 후에 어닐링된다.
- [0035] 제30 관점에서, 제28 내지 제29 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 접착층은 화학적 증착 또는 원자층 침착에 의해 침착된다.
- [0036] 제31 관점에서, 제28 내지 제30 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 방법은 상기 접착층을 환원 분위기에서 어닐링하는 단계 전에 상기 접착층을 산화 분위기에서 사전-어닐링하는 단계를 더욱 포함한다.
- [0037] 제32 관점에서, 제28 내지 제31 관점 중 어느 하나에 대해, 상기 표면은 상기 유리 또는 유리 세라믹 기판 내에 형성된 비아 홀의 내부 표면이다.
- [0038] 제33 관점에서, 일 물품은: 내부에 형성된 복수의 비아를 갖는 유리 또는 유리 세라믹, 각각의 비아는 내부 표면을 가지며; 상기 내부 표면에 결합된 MnO<sub>x</sub>의 층, 여기서 MnO<sub>x</sub>는 적어도 3 nm의 두께를 가지며; 상기 MnO<sub>x</sub>의 층에 결합된 구리의 층을 포함한다.
- [0039] 제33 관점은 제1 내지 제32 관점 중 어느 하나와 임의의 순열로 조합될 수 있다.
- [0040] 제34 관점에서, 제33 관점에 대해, 상기 비아를 채우는 구리는 5 N/cm 테이프 테스트를 통과할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1을 쓰루 비아 홀을 갖는 기판을 도시한다.
- 도 2는 블라인드 비아 홀을 갖는 기판을 도시한다.
- 도 3은 MnO<sub>x</sub> 접착층을 갖는 채워진 쓰루 비아 홀을 도시한다.
- 도 4는 공정 흐름도를 도시한다.
- 도 5는 하나는 환원 어닐링에 노출되고 다른 하나는 그렇지 않은 두 실시예의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 도시한다.
- 도 6은 하나는 중첩 조성 데이터를 사용한, 환원 어닐링에 노출되고 다른 하나는 그렇지 않은 두 실시예의 TEM 이미지를 도시한다.
- 도 7은 실시예 상의 상이한 위치에서의, 도 6과 유사한 TEM 이미지를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 비아를 갖는 유리 및 유리 세라믹 기판은 많은 적용에 바람직하다. 예를 들어, 한 쪽에는 논리 장치를 연결하고 다른 쪽에는 메모리를 연결하는 쓰루 패키지 비아(TPV) 상호 연결을 갖는 3D 인터포저는 고 대역폭 장치에 바람직하다. 현재 선택되는 기판은 유기물 또는 실리콘이다. 유기 인터포저는 치수 안정성이 나쁜 반면, 실리콘 웨이퍼는 비싸고 반도체 특성으로 인한 높은 유전 손실을 갖는다. 유리는 이의 낮은 유전 상수, 열적 안정성 및 저렴한 비용으로 인해 우수한 기판 물질일 수 있다. 쓰루 비아 또는 블라인드 비아를 갖는 유리 또는 유리 세라믹 기판에 대한 적용이 있다. 이들 비아 홀은 일반적으로 전기 경로를 제공하는 비아를 형성하기 위해 구리와 같은 전도성 금속에 의해 완전히 또는 등각으로 채워질 필요가 있다. 구리는 특히 바람직한 전도성 금속이다.

그러나 유리 및 유리 세라믹 물질의 화학적 비활성 및 낮은 고유 거칠기는 구리의 비아 내의 유리 벽에 대한 접착과 관련된 문제를 제기한다. 구리와 유리 사이의 접착 부족은 크래킹, 박리 및 유리-구리 계면을 따른 습기 및 다른 오염에 대한 경로와 같은 신뢰성 문제를 초래할 수 있다. 본원에 기재된 것은 비아 홀의 내부 표면 및 다른 표면을 포함하는 임의의 유리 또는 유리 세라믹 표면 상의 구리와 유리 또는 유리 세라믹 물질 사이의 효과적인 접착을 증가시키는 접근법이다.

[0043] 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$ 를 포함하는 층은 구리 또는 다른 전도성 금속의 유리에 대한 접착을 촉진하는 접착층으로 사용된다. 본원에 기재된  $MnO_x$ 의 층을 환원 분위기에서 어닐링하는 단계는 놀랍게도 우수한 접착을 생성한다. 이론에 구애되지 않고, 이러한 어닐링은 유리 근처의 상대적인 산소-풍부 영역 및 구리 근처의 상대적인 산소-부족 영역을 갖는  $MnO_x$  층 내의 구배를 초래하는 것으로 생각된다. Mn에 대해 보다 높은 산화 상태를 갖는 산소-풍부 영역은 특성 상 보다 산화물이며 유리 또는 유전체 코팅된 기판과 산화물-산화물 결합을 형성할 수 있다. Mn에 대해 보다 낮은 산화 상태를 갖는 산소-부족 영역은 특성 상 보다 금속성이며, 구리 또는 다른 전도성 금속과 금속성 결합을 형성할 수 있다. 결과적으로, 구리층은 5 N/cm 접착 테스트를 통과하기에 충분한 접착력으로 유리에 결합될 수 있다.

[0044] 이론에 구애되지 않고, 구리 및 유사한 금속을 유리에 접착함에 있어 약한 연결은 금속을 산화물에 결합시키는 데 어려움이 있는 것으로 생각된다. 이에, 산화물 접착층을 사용할 때, 시스템에서 가장 약한 연결은 산화물 접착층과 구리 사이의 계면인 것으로 생각된다. 본원에 기재된 바와 같이, 구리와 접촉할 때 환원 분위기에서  $MnO_x$  접착층을 어닐링하는 것은 보다 강한  $MnO_x$ -구리 계면을 생성하는 것으로 생각된다. 본원에 기재된 실험에서, 이러한 어닐링은 보다 우수한 접착을 생성하였다. 몇몇 실험에서,  $MnO_x$ 의 층은 이러한 어닐링 후에 구리에 인접하게 남아 있으며, 많은 양의 Mn이 구리- $MnO_x$  계면 근처에서 감지된다. 구리는  $MnO_x$ 의 보다 산화된 형태보다 MnO에 보다 잘 접착하며, 이에 MnO 층은 우수한 접착을 설명할 수 있다. 그러나, 다른 실험에서, 이러한 어닐링은 보다 우수한 접착을 생성했으나, 구리에 인접한  $MnO_x$ 의 개별 관측 가능한 층이 없었고, 존재하는 MnO는 본원에 기재된 방법을 사용하여 직접 검출하기에 충분하지 않았다. 그러나, 몇몇 실험에서, 관측된 우수한 접착 및 MnO의 관측에 기초하여, 어닐링이 계면에서 MnO를 생성하고, 이는  $MnO_x$ 와 구리의 구리 결합을 개선하는 것으로 생각된다. 대부분의 Mn은 어닐링 및 샘플 조건에 따라 유리 또는 구리 내로 확산할 수 있으나, MnO 산화 상태에서의 일부 Mn은 접착을 향상시키기 위해 계면에 남아 있는 것으로 생각된다.

[0045] 비아를 갖는 기판

[0046] 도 1은 예시적인 물품(100)의 단면을 도시한다. 물품(100)은 기판(110)을 포함한다. 기판(110)은 두께 T에 의해 분리된 제1 표면(112) 및 제2 표면(114)을 갖는다. 복수의 비아 홀(124)은 제1 표면(112)으로부터 제2 표면(114)으로 연장하며, 즉, 비아 홀(124)은 쓰루 비아 홀이다. 내부 표면(126)은 기판(110)에 형성된 비아(124)의 내부 표면이다.

[0047] 도 2는 예시적인 물품(200)의 단면도를 도시한다. 물품(200)은 기판(110)을 포함한다. 기판(110)은 두께 T에 의해 분리된 제1 표면(112) 및 제2 표면(114)을 갖는다. 복수의 비아 홀(224)은 제2 표면(114)에 도달하지 않고 제1 표면(112)으로부터 제2 표면(114)을 향해 연장한다, 즉, 비아 홀(124)은 블라인드 비아이다. 표면(226)은 기판(110) 내 형성된 비아(224)의 내부 표면이다.

[0048] 도 1 및 도 2가 특정 비아 홀 배열(configuration)을 도시하나, 다양한 다른 비아 홀 배열이 사용될 수 있다. 비-제한적인 예로서, 모래 시계 형상, 바벨 형상, 경사진 예지, 또는 다양한 다른 기하학적 형상을 갖는 비아가 도 1 및 도 2에 도시된 원통형 기하학적 형상 대신에 사용될 수 있다. 비아 홀은 실질적으로 원통형일 수 있으며, 예를 들어, 제1 또는 제2 표면 상의 비아의 개구의 직경의 적어도 70%, 적어도 75%, 또는 적어도 80%인 직경을 갖는 웨이스트(waist)(가장 작은 직경을 갖는 비아를 따른 지점)를 갖는다. 비아 홀은 임의의 적합한 종횡비를 가질 수 있다. 예를 들어, 비아 홀은 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 또는 이들 값 중 임의의 둘을 끝점으로 갖는 임의의 범위, 또는 이들 값 중 임의의 것을 하한으로 갖는 개방형 범위의 종횡비를 가질 수 있다. 다른 비아 기하학적 형상이 사용될 수 있다.

[0049] 유리 조성물

[0050] 가장 일반적인 의미에서, 비아 홀이 형성될 수 있는 임의의 적합한 유리 또는 유리-세라믹 조성물이 사용될 수 있다. 예시적인 조성물은 고순도 용융 실리카(HPFS) 및 알루미늄오보로실리케이트 유리를 포함한다. 고 실리카 유

리는 특히 본원에 기재된 구체예가 없는 금속과의 결합에 문제가 된다. 몇몇 구체예에서, 유리 또는 유리 세라믹은 산화물 기초로 50 wt% 이상, 60 wt% 이상, 70 wt% 이상, 80 wt% 이상, 90 wt% 이상, 또는 95 wt% 이상의 실리카 함량을 갖는다.

[0051]  $MnO_x$  접착층

[0052] 구리와 같은 전도성 금속을 침착시키기 전에,  $MnO_x$ 를 포함하는 접착층은 유리 위에 침착된다. 본원에 기재된 바와 같이 환원 분위기로의 어닐링 후의 이 접착층은 이것이 침착되고 후속적으로 구리와 같은 전도성 금속이 침착되는 유리 모두에 잘 접착할 것이다.

[0053] 접착층은 본원에 기재된 바와 같은 유리 및 구리 또는 다른 금속 모두에 대해 결합하기에 충분한  $MnO_x$ 를 포함하는 임의의 조성물을 가질 수 있다. 접착층은  $MnO_x$ 로 필수적으로 이루어질 수 있거나, 다른 성분을 가질 수 있다. 예를 들어, 접착층은  $MnSiO_x$ 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 접착층은 산소를 제외하고, 20 at% 내지 100 at% Mn, 또는 20 at% 내지 90 at% Mn이다. 몇몇 구체예에서, 접착층은 산소를 제외하고, 50 at% Mn 이상이다. 본원에 사용된 바와 같이, at% 평가 "산소를 제외하고"는 at%가 산소 외의 층의 모든 성분에 기초하여 결정됨을 의미한다. 이에, 순수한  $MnO_x$ 의 층은 산화 상태에 관계 없이 산소를 제외하고 100 at% Mn을 갖는다.

[0054]  $MnO_x$  접착층은 임의의 적합한 공정에 의해 침착될 수 있다. 적합한 공정은 화학적 증착(CVD), 원자층 침착(ALD), 롱-스루(long-through)에 의한 스퍼터링, 제-스퍼터링 방법 및 e-빔 증발을 포함한다. 침착이 비아의 내부 표면과 같은 비-평면 기하학적 형상에 바람직한 경우, 소스에 대한 가시선에 의존하지 않는 CVD 및 ALD와 같은 기술이 사용될 수 있다. 다양한 유형의 스퍼터링 및 e-빔 증발과 같은 소스에 대한 가시선에 의존하지 않는 기술은 중간 부분이 아닌 비아의 개구 근처에서만 접착층의 침착과 같은 비-평면 기하학적 형상 상의 비-균일 침착을 달성하는데 사용될 수 있다. 소스에 대한 가시선에 의존하는 기술은 충분히 작은 평면 표면 상에서 등각 침착을 달성하기 위해 사용될 수 있다. CVD 및 ALD와 같은 기술은 비아 홀의 내부 표면과 같은 비-평면 영역을 포함하는 넓은 영역에 걸쳐 등각 침착을 달성하는데 사용될 수 있다. 본원에 사용된 "등각" 층은 균일한 두께를 갖는다.

[0055] 침착 기술 및 파라미터에 따라,  $MnO_x$  접착층은 몇몇 위치에 침착될 수 있으나, 다른 위치에는 침착되지 않을 수 있다. 예를 들어, 등각 침착 기술은  $MnO_x$  층을 내부 비아 표면 상의 모든 곳에 침착시키는데 사용될 수 있다. 또는, 특정 기관 배향 및 회전과 조합된 가시선 침착 기술은  $MnO_x$  접착층을 예를 들어, 비아의 개구 근처에만 내부 비아 표면 상에 침착시키는데 사용될 수 있다.

[0056] 다양한 전구체는  $MnO$ 를 침착시킬 수 있다.  $(EtCp)_2Mn$ ,  $Mn(thd; 2,2,6,6\text{-테트라메틸헥산-3,5-디온})_3$ , Mn 아미디네이트( $Bis(N,N'\text{-di-}i\text{-프로필헵틸아미디네이트})$ 망간(II),  $Bis(펜타메틸시클로펜타디에닐)$ 망간(II),  $Bis(테트라메틸시클로펜타디에닐)$ 망간(II),  $시클로펜타디에닐$ 망간(I)트리카보닐, 에틸시클로펜타디에닐망간(I)트리카보닐망간(0)카보닐 또는 유사한 금속 유기 화합물 또는 망간 전구체를 함유하는 할라이드가 산화 망간을 침착시키는데 사용될 수 있다.

[0057]  $MnO_x$  접착층은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$  접착층은 1 nm, 2 nm, 4 nm, 6 nm, 8 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 25 nm, 50 nm, 100 nm 또는 이들 값 중 임의의 둘을 끝점으로 갖는 임의의 범위의 두께를 갖는다. 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$  접착층은 4 nm 내지 20 nm, 또는 6 nm 내지 15 nm의 두께를 갖는다. 다른 두께가 사용될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이,  $MnO_x$  층의 두께는 도 5에 도시된 바와 같이 혼합층(intermixing layer)을 포함하지 않는다. 달리 명시되지 않는 한,  $MnO_x$  층의 두께는 TEM 이미지에서 보이는 계면을 관측하고 전자 에너지 손실 분광법(EELS)을 사용하여 다양한 지점에서 층의 조성을 결정함으로써 측정될 수 있다.

[0058] 침착 시,  $MnO_x$  접착층은 임의의 적합한 산소 함량을 가질 수 있다. 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$ 는 PVD에 의해 침착되고, 침착 시 산화 상태는  $Mn_3O_4$ 이다. 산화 상태는 본원에 기재된 바와 같이 산화 및/또는 환원 분위기에 노출함으로써 후속적으로 변경될 수 있다. 청구항 1의 방법에 있어, 접착층은 20 at% 이상, 50 at% 이상, 또는 80 at% 이상(at%는 원자%를 의미)의 산소 제외 Mn를 포함한다.

- [0059] 사전-어닐링
- [0060] 환원 분위기 하에서의 어닐링 전에, 유리에 인접한 높은 산화 상태는 적합한 침착 기술 및 산화 분위기에서의 사전-어닐링 중 일 이상에 의해 달성될 수 있다. 사전-어닐링은 단어 "어닐링"이 일반적으로 미세 구조를 변화시키는 열처리를 설명하는데 사용된다는 점에서 기술적으로 어닐링 단계이다. 그러나 여기서, "사전-어닐링"은 산화 분위기 하의 "사전-어닐링"과 환원 분위기 하의 "어닐링" 사이의 혼동을 피하기 위해 환원 분위기 하의 어닐링 이전의 열처리를 설명하는데 사용된다.  $MnO_x$  접착층의 사전-어닐링 및 이후의 어닐링은  $MnO_x$  접착층에 걸친 산화(및 산화 상태) 구배의 형성을 허용한다. 사전-어닐링(산화)은 유리에 잘 접착하는 유리에 인접한  $MnO_x$  층에서의 높은 산화 상태를 달성/보존한다. 그리고, 어닐링(환원)은 구리에 잘 접착하는 구리에 인접한  $MnO_x$  층 내의 낮은 산화 상태를 달성한다. 몇몇 구체예에서, 사전-어닐링(또는 침착 조건) 및 어닐링은 유리로부터 구리로의 산화 상태의 구배를 갖는  $MnO_x$  층을 생성한다. 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$  층은 아마 유리 및/또는 구리로의 Mn 확산에 의해 어닐링 동안 소비될 수 있다. 그러나 이론에 구애되지 않고, 계면에서의 접착을 향상시키기 위해 적합한 산화 상태의 구리-유리 계면에서의 이러한 확산 후 일부 잔류  $MnO_x$ 가 남아있는 것으로 생각된다.
- [0061] 선택적인 사전-어닐링은  $MnO_x$  접착층이 침착된 후 및 환원 분위기 하의 어닐링 전의 임의의 시간에 수행될 수 있다.  $MnO_x$  접착층이 침착되기 전에 사전-어닐링을 수행하는 것은 유리에 인접한  $MnO_x$  접착층을 산화시키는 원하는 효과를 갖지 못할 것이다. 선택적인 사전-어닐링은  $MnO_x$  접착층을 어닐링하기 전 임의의 시간에 수행될 수 있다. 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$  접착층을 침착시킨 후 및 구리와 같은 금속의 침착 및 촉매 침착과 같은 관련 단계를 개시하기 전에 선택적인 사전-어닐링을 수행하는 것이 바람직하다. 이 때, 사전-어닐링을 수행하는 것은 다른 공정의 결과를 방해하지 않고 유리에 인접한  $MnO_x$  접착층을 산화시키는 원하는 효과를 허용한다.
- [0062] 임의의 적합한 사전-어닐링 온도가 사용될 수 있고, 여기서 "적합한 사전-어닐링 온도"는 그 온도에서 사전-어닐링이  $MnO_x$  접착층을 산화시킴을 의미한다. 몇몇 구체예에서, 어닐링 온도는 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 또는 이들 값 중 임의의 둘을 끝점으로 갖는 임의의 범위이다. 몇몇 구체예에서, 어닐링 온도는 200 °C 내지 600 °C, 300 °C 내지 500 °C, 또는 350 °C 내지 450 °C이다. 너무 높은 온도에서의 어닐링은  $MnO_x$  층 또는 아래에 놓인 기판에 대한 손상과 같은 바람직하지 않은 영향을 초래할 수 있다. 너무 낮은 온도에서의 어닐링은  $MnO_x$  접착층의 상업적으로 실용적이기에는 너무 느린 속도로의 산화를 초래할 수 있다.
- [0063] 임의의 적합한 사전-어닐링 분위기가 사용될 수 있고, 여기서 "적합한 사전-어닐링 분위기"는 200 °C 내지 600 °C의 온도 범위에서 사전-어닐링이  $MnO_x$  접착층을 산화시킴을 의미한다. 대부분의 산소-함유 분위기는 적합하다. 몇몇 구체예에서, 주위 조건(ambient condition)이 낮은 비용으로 인해 바람직하다.
- [0064] 일반적인 금속 침착
- [0065] 구리와 같은 전도성 금속은  $MnO_x$  접착층 위에 침착될 수 있다. 임의의 적합한 침착 공정이 사용될 수 있다. 비아를 채우기 위해, 가시선에 의존하지 않는 공정을 사용하여 구리를 침착시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 무전해 및 전기 도금이 사용될 수 있다. 전기 도금은 침착 소스에 대한 가시선에 의존하지 않기 때문에 비아를 채우는데 바람직한 기술이다. 그러나, 전기 도금은 물리적 증착(PVD)와 같이 가시선에 의존하는 이전에 침착된 기술에 의존하여, 침착된 층(예를 들어,  $MnO_x$  접착층, 후속 전기 도금을 위한 구리 시드층 등)에 대해 비아 홀을 채우는 데 어려움을 겪을 수 있다.
- [0066] 촉매
- [0067] 몇몇 구체예에서, 무전해 침착은 구리를 침착시키는데 사용된다. 구리는 촉매가 존재하는 경우 무전해 침착에 의해 보다 빠른 속도로 침착한다. 구리의 무전해 침착에 적합한 하나의 공정 흐름은: 표면을 아미노실란 또는 질소-함유 폴리 양이온으로 처리하는 단계; 팔라듐-함유 용액으로의 처리에 의해 팔라듐 작물을 흡착하는 단계; 무전해 구리를 침착시키는 단계이다.
- [0068] 무전해 침착에 의해 금속을 침착하기 전에, 기판은 선택적으로 아미노실란 또는 질소 함유 폴리 양이온으로 처리될 수 있다. 촉매는 선택적으로 후속 침착될 수 있다. 아미노실란 또는 질소 함유 폴리 양이온으로의 처리는

유리 표면의 양이온 전하 상태를 생성하고, 이는 촉매 흡착을 향상시킨다. 촉매 흡착 단계는 예를 들어  $K_2PdCl_4$  또는 이온성 팔라듐 또는 Sn/Pd 콜로이드 용액으로의 유리 표면의 처리를 수반한다. 팔라듐 착물은 일반적으로 음이온 형태로 존재하므로, 이의 유리 표면 상의 흡착은 양성자화된 아민과 같은 양이온성 표면 그룹에 의해 향상된다.  $K_2PdCl_4$  또는 이온성 팔라듐 화합 물질이 사용되는 경우, 다음 단계는 팔라듐 착물의 금속성 팔라듐, Pd(0), 바람직하게는(그러나 이에 제한되지 않음) ~2-10 nm 치수의 콜로이드 형태로의 환원을 포함한다. Sn/Pd 콜로이드 용액이 사용되는 경우, 팔라듐은 산 에칭에 의해 제거되는 Sn 셸 주변에서 이미 Pd(0)의 형태이다.

[0069] 구리의 얇은 제1 층 또는 다른 금속

[0070] 몇몇 구체예에서, 구리와 같은 전도성 금속의 얇은 제1 층은  $MnO_x$  접착층 위에 침착된다. 무전해 침착은 전기 도금에 비해 느리다. 그러나, 무전해 침착은 비-전도성 표면 상에서 수행될 수 있는 반면, 전기 도금은 전도성 표면으로 제한된다. 비아의 내부 표면 상에 침착시키는 경우, 무전해 침착은 바람직하게는 가시선에 의존하지 않는다. 원자층 침착(ALD)은 가시선에 의존하지 않는 구리의 얇은 제1 층을 침착시키는 또 다른 적합한 방법이다. 직접적인 가시선에 의존하지 않는 이들 기술은 물리적 증착(PVD)과 같은 직접적인 가시선에 의존하는 몇몇 기술에 비해 열등한 접착을 생성할 수 있는 것으로 관측되었다. 이론에 구애되지 않고, 가시선 침착 기술은 침착 동안 보다 많은 운동 에너지를 포함할 수 있으며, 이는 구리와  $MnO_x$  접착층 사이의 결합 형성을 초래할 수 있으며,  $MnO_x$ 의 산화 상태를 변경시킬 수 있다.

[0071] 몇몇 구체예에서, 가시선에 의존하지 않는 기술은 전도성 금속의 얇은 제1 층을 침착시키는데 사용될 수 있다. 이들 기술은 가시선이 비아와 잘 작동하지 않을 수 있기 때문에 비아의 내부 표면에 구리를 접착시킬 때 사용하기 어려울 수 있다. 이 문제는 3:1 이상, 4:1 이상, 5:1 이상, 6:1 이상, 8:1 이상, 또는 10:1 이상과 같은 높은 종횡비를 갖는 비아에서 특히 악화될 수 있다. 그러나, 침착 조건에 따라, PVD에 의해 구리의 제1(시트) 층을 침착시키는 것은 일부  $MnO$ 의 형성을 초래할 수 있음이 관측되었다. 이 경우, 접착은 무전해 침착, CVD 및 ALD와 같은 가시선에 의존하지 않는 기술에 의해 침착된 구리의 제1 층에서 보는 것보다 우수할 수 있다. 그러나, 환원 분위기에서의 어닐링은 시트층을 침착시키는데 사용된 기술에 관계 없이 접착을 개선시킬 수 있다.

[0072] 임의의 적합한 두께가 무전해 침착에 의해 침착되는 구리 또는 다른 금속의 제1 층에 대해 사용될 수 있다. 무전해 침착의 목표가 전기 도금을 가능하게 하는 것인 몇몇 구체예에서, 제1 층은 전기 도금에 사용되는 전도도를 제공하기에 충분한 두께를 가져야 한다. 예를 들어, 150 nm의 두께로 침착된 무전해 구리의 시트 저항은 1 Ohm/sq 미만이고, 이는 전기 도금을 위한 전도성 시트 역할을 하기에 충분하다. 몇몇 구체예에서, 제1 층은 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm, 250 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 1000 nm 또는 이들 값 중 임의의 둘을 끝점으로 갖는 임의의 범위의 두께를 갖는다. 몇몇 구체예에서, 제1 층은 50 nm - 1000 nm, 100 nm - 500 nm, 또는 100 nm - 200 nm의 두께를 갖는다.

[0073] 전기 도금에 의한 구리 또는 다른 금속의 보다 두꺼운 제2 층

[0074] 몇몇 구체예에서, 보다 두꺼운 구리층의 보다 빠른 침착이 요구되는 경우, 구리의 제1 층의 무전해 침착은 선택적으로 제2, 보다 두꺼운 구리의 층을 전기 도금하는 것이 뒤따를 수 있다. 무전해 침착은 초기 비-전도성 표면 상으로 침착하는 능력과 같은 특정 이점이 있다. 그러나, 무전해 도금은 두꺼운 층이 요구되는 곳에서 느릴 수 있다. 무전해 구리의 개시층이 전기 도금에서 사용되는 전도성 표면을 형성하기 위해 침착되면, 전기 도금은 구리의 보다 두꺼운 층을 보다 빠르게 침착시키는데 사용될 수 있다. 구리의 총 두께는 임의의 원하는 두께일 수 있다. 비아 홀에 비아를 형성하는 경우, 구리의 총 두께는 비아 홀 기하학적 형상 및 원하는 비아 기하학적 형상의 함수이다. 예를 들어, 홀을 완전하게 채우고 싶다면, 구리의 총 두께는 비아 홀의 반경이어야 한다. 구리의 전도성 등각 코팅이 필요한 경우, 총 두께는 홀의 총 두께 미만이나, 원하는 전도성을 얻을 만큼 충분히 두꺼워야 한다. 몇몇 구체예에서, 제2 층은 1  $\mu m$ , 2  $\mu m$ , 3  $\mu m$ , 4  $\mu m$ , 5  $\mu m$ , 10  $\mu m$ , 15  $\mu m$ , 20  $\mu m$ , 30  $\mu m$ , 50  $\mu m$ , 100  $\mu m$ , 또는 이들 값 중 임의의 둘을 끝점으로 갖는 임의의 범위, 또는 이들 값 중 하나를 하한 끝점으로 갖는 개방형 범위의 두께를 갖는다. 몇몇 구체예에서, 제2 층은 1  $\mu m$  내지 100  $\mu m$ , 1  $\mu m$  내지 20  $\mu m$ , 3  $\mu m$  내지 15  $\mu m$ , 또는 2  $\mu m$  이상의 범위의 두께를 갖는다.

[0075] 환원 분위기 하의 어닐링

[0076] 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$  층은 환원 분위기 하에서 어닐링된다. 본원에 기재된 실험에서, 이 어닐링은 4% 수소 함량(부피 기준으로 4% 수소를 포함하는 질소)을 갖는 형성 가스를 사용하였다. 그러나, 상이한 퍼센트의 수소 및 대체 가스 조성을 포함하는 다른 환원 분위기가 사용될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "환원 분위기"는

200 °C 내지 600 °C의 온도 범위 내의 적어도 하나의 어닐링 온도에 대해 산소를  $MnO_x$ 로부터 추출하는 분위기이다. 몇몇 구체예에서, 환원 분위기는 1 vol% 이상의  $H_2$  또는 유사한 환원제를 포함하고, 환원 분위기에 대한 노출은 200 °C 이상의 온도에서 이루어진다. 적어도 형성 가스만큼 강하게 및 보다 바람직하게는 적어도 4% 수소 함량의 형성 가스만큼 강하게 산소를 추출하는 환원 분위기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0077] 임의의 적합한 어닐링 온도가 사용될 수 있으며, 여기서 "적합한 어닐링 온도"는 그 온도에서 어닐링이 산소를  $MnO_x$  접착층으로부터 추출하는 것을 의미한다. 몇몇 구체예에서, 어닐링 온도는 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C 또는 이들 값 중 임의의 둘을 끝점으로 갖는 임의의 범위이다. 몇몇 구체예에서, 어닐링 온도는 200 °C 내지 600 °C, 200 °C 내지 400 °C, 또는 300 °C 내지 400 °C이다. 너무 높은 온도에서의 어닐링은 구리의 응집과 같은 원하지 않는 효과 및 원하지 않는 응력을 초래할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 어닐링 온도는 이러한 응집을 피하기 위해 400 °C 이하이나, 보다 높은 온도가 몇몇 경우, 예를 들어 보다 두꺼운 구리층과 함께 사용될 수 있다. 너무 낮은 온도에서의 어닐링은 상업적으로 실용적이기에 너무 느린 속도로의 산소의  $MnO_x$  접착층으로부터의 추출을 초래할 수 있다.

[0078] 산화 망간은  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ , 및  $MnO_2$ 의 다양한 산화 상태에서 안정하다. 이의 혼합물을 포함하는 임의의 산화 상태의 산화 망간은 "산화 망간" 또는 " $MnO_x$ "로 간주된다. 접착층 터치 유리의 부분에 대해,  $MnO_2$ 와 같은  $MnO_x$ 의 보다 높은 산화 상태가 유리하고 강한 결합을 형성하는 것이 바람직하다. 그러나, 이러한 높은 산화 상태는 구리 및 금과 같은 구리 및 다른 전도성 금속과의 나쁜(poor) 결합을 형성한다.  $MnO$ 와 같은 보다 낮은 산화 상태는 그러한 전도성 금속과 터치하는 접착층의 일부가 금속과 강한 결합을 형성하는 것에 대해 바람직하다. 그러나, 이러한 낮은 산화 상태는 유리하고 나쁜 결합을 형성한다.

[0079] 본원에 기재된 몇몇 구체예는 접착층에 걸친 금속에 인접한 낮은 것(예를 들어,  $MnO$ 의 측정 가능한 층)으로부터 유리에 인접한 보다 높은 것까지의  $MnO_x$ 의 산화 상태의 구배를 갖는 접착층을 설명한다. 본원에 기재된 몇몇 구체예는 또한 금속에 인접한 낮은 산화 상태를 달성하기 위해 환원 분위기에서 어닐링함으로써 이러한 구배 구조를 달성하는 방법을 교시한다. 이러한 어닐링의 파라미터 및 동역학은  $MnO_x$ 의 산화 상태를 전도성 금속에 더 가깝게 보다 큰 정도로, 및 유리에 보다 가깝게 보다 작은 정도로 환원시키도록 선택될 수 있다.

[0080] 본원에 기재된 몇몇 구체예는 처리가 완료된 후 남았는 금속에 인접한  $MnO_x$ 의 측정 가능한 층을 갖지 않는 접착층을 설명한다. 이론에 구애되지 않고, 환원 분위기 하의 어닐링은, 몇몇 구체예에서, 계면의 특성을 변경하고  $MnO_x$ 의 측정 가능한 층을 생성하지 않고 금속층과  $MnO_x$  접착층 사이의 결합 강도를 증가시키는 것으로 생각된다. 이러한 구체예에서,  $MnO_x$  접착층과 금속층 사이의 계면의 특성의 물리적 변화는 직접 관측이 어려울 수 있다. 그러나, 물리적 변화는 예를 들어 5 N/cm 테이프 테스트와 같은 테이프 테스트에 의해  $MnO_x$ -금속 계면이 어닐링되지 않은 샘플에서 파괴가 발생하는 곳이라는 합리적인 가정에 기초하여 측정 가능하다. 이론에 구애되지 않고, 물리적 변화는 Mn의 확산 및/또는 Mn에 의해 매개되는 결합으로 인한 구리와 유리 사이의 혼합 영역일 수 있다.

[0081] 몇몇 이점이  $MnO_x$  접착층이 침착된 후의 임의의 시간에 이를 어닐링함으로써 얻어질 수 있다. 예를 들어,  $MnO_x$  접착층은 어닐링될 수 있다: (1) 침착된 직후 및 다른 단계가 수행되기 전(산화 사전-어닐링이 없는 경우); (2) 선택적인 사전-어닐링 후 및 다른 층이 침착되기 전; (3) 촉매가 침착된 후 및 구리(또는 다른 금속)이 침착되기 전; (4) 구리의 얇은 제1 층이 예를 들어, 무전해 도금에 의해 침착된 후; 또는 (5) 구리의 두꺼운 제2 층이 예를 들어, 전기 도금에 의해 침착된 후. 몇몇 구체예에서, 구리의 얇은 제1 층이 침착된 후, 및 구리의 두꺼운 제2 층이 침착되기 전에 환원 분위기에서 어닐링하는 것이 바람직하다. 수소는 구리를 관통하여  $MnO_x$  접착층에 도달할 수 있는 작은 분자이다. 이 관통은 무전해 구리 침착 후 형성 가스 하에서의 어닐링이 개선된 접착 및  $MnO_x$  접착층의 미세 구조의 눈에 띄는 차이를 생성하는 본원에 기재된 실험 결과와 일치한다. 구리의 제1 층이 존재한 후 어닐링은  $MnO$  또는 심지어 Mn과 같은 구리와 잘 결합하는 산화 상태로 환원될 때,  $MnO_x$ 가 간섭 메커니즘이 발생할 시간 없이 즉시 그렇게 되도록 한다. 유익한 효과는 구리의 보다 두꺼운 제2 층을 침착시킨 후에 발생할 수 있다. 그러나, 제2 층의 두께 및 전체 물품 기하학적 형상에 따라 수소가 제2 층을 통해 접착층에 도달하는 것이 보다 어려울 수 있다. 유익한 효과는 또한 환원 어닐링이 구리가 존재하기 전에 수행되는 경우 발생할 수 있으며, 여기서 환원 어닐링은 구리에 보다 잘 접착하는  $MnO_x$ 의 보다 낮은 산화 상태를 생성할 수

있다. 그러나,  $MnO_x$ 의 보다 낮은 산화 상태와의 결합이 간섭 메커니즘을 위한 시간 없이 즉시 발생하도록 하는, 구리가 존재한 후 환원 분위기 하에서 어닐링하는 것이 바람직하다.

[0082] 몇몇 구체예에서, 환원 분위기 하의 어닐링 후,  $MnO_x$ 의 개별 층이 관측 가능할 수 있다. 임의의 적합한 두께가 존재할 수 있다. 몇몇 구체예에서,  $MnO_x$ 의 이 층은 3 nm 이상, 6 nm 이상, 또는 6 nm 내지 9 nm의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 구체예에서, 환원 분위기에서 어닐링한 후, 검출 가능한(TEM 및 EELS에 의해)  $MnO_x$  영역이 거의 없을 수 있으나, 일부  $MnO_x$ (낮은 산화 상태일 가능성이 있음)는 구리/유리 결합을 매개하기 위한 유리-구리 계면에 남아있고 접착을 향상시키는 것으로 생각된다.

[0083] 구조

[0084] 도 3은 본원에 기재된 처리 후의 채워진 비아 홀 구조물(300)을 도시한다. 내부에 비아 홀(310)을 갖는 기관(305) 상에서, 다음의 층이 순서대로 침착된다:  $MnO_x$  접착층(320), 촉매층(330), 구리의 제1 층(340) 및 구리의 제2 층(350). 구리의 제1 층(340) 및 구리의 제2 층(350)은 비아 홀(310)을 채운다.  $MnO_x$  접착층(320)은 구리의 기관(305)에 대한 우수한 접착을 초래한다. 본원에 기재된 바와 같은 어닐링 후, 일 이상의  $MnO_x$  접착층(320) 및 촉매층(330)은 확산으로 인해 더 이상 존재할 수 없다. 그리고, 구리의 제1 층(340) 및 구리의 제2 층(350)은 별개의 층으로서 구별되지 않을 수 있다.

[0085] 도 4는 몇몇 구체예에 따른 공정 흐름도를 도시한다. 다음의 단계는 순서대로 수행된다:

[0086] 단계 410: 기관 내에 홀을 형성하는 단계

[0087] 단계 420:  $MnO_x$  접착층을 침착시키는 단계

[0088] 단계 430:  $MnO_x$ 를 산화시키기 위한 (선택적인) 사전-어닐링 단계

[0089] 단계 440: 촉매를 침착시키는 단계

[0090] 단계 450: 무전해 구리를 침착시키는 단계

[0091] 단계 460: 전기 도금된 구리를 침착시키는 단계.

[0092]  $MnO_x$  접착층이 침착된 후, 및 선택적인 사전-어닐링(수행되는 경우) 후의 임의의 지점에서,  $MnO_x$  접착층은 환원 분위기 하에 어닐링된다. 이론에 구애되지 않고, 이 어닐링은 적어도 일부의  $MnO_x$ 를 구리- $MnO_x$  계면에서 보다 낮은 산화 상태로 환원하고, 이러한 환원된  $MnO_x$ 는 접착을 향상시킨다.

[0093] 실험

[0094] 접착

[0095] 접착 테스트는 본원에 기재된 바와 같이 침착된 구리층 상에서 수행되었다. 접착은 ASTM 표준 D3359 크로스 해치 테이프 테스트에 따라 5 N/cm 테이프 테스트를 사용하여 테스트되었다. 접착 테스트된 샘플은 평면이고, 구리는 비아의 내부 표면 상에 침착되지 않았으나, 테스트는 비아의 내부 표면에 대한 구리 접착을 나타낸다.

[0096] 실시예 1

[0097] 샘플은 다음과 같이 제조되었다:

[0098] ● 10 nm 두께의  $MnO_x$ 는 e-빔 증발에 의해 평면 세척된 EXG(Eagle XG®, Corning, Inc.로부터 구입 가능) 상에 침착되었다

[0099] ●  $MnO_x$  및 유리 기관은 유리 표면과  $MnO_x$  사이의 접착을 개선하기 위해 30분 동안 진공 하에서 400 °C로 열처리되었다

[0100] ● 팔라듐 촉매가 침착되었다

[0101] ● 150 nm 두께의 구리의 제1 층은 팔라듐 촉매를 사용하여 무전해 침착을 통해 침착되었다. 침착 속도는 약 100 nm/분이었다

- [0102] ● 샘플은 10분 동안 400 °C에서 환원 분위기(형성 가스, 4% H<sub>2</sub> 및 96% N<sub>2</sub>)에서 어닐링되었다
- [0103] ● 3 μm 두께의 구리의 제2 층은 전기 도금을 사용하여 침착되었다
- [0104] ● 전기 도금된 구리의 고유 응력을 제거하기 위해 샘플은 진공 하에서 350 °C로 열처리 되었다.
- [0105] ASTM 표준 D3359 크로스 해치 테이프 테스트는 구리 플록에 대해 5 N/cm 접착 강도를 갖는 테이프를 사용하여 실시예 1의 샘플 상에서 수행되었다. 테스트의 가장 간단한 버전이 사용되었다--테이프의 조각은 크로스 해치된 필름 스택에 압착되었고, 코팅의 제거 정도가 테이프가 떼어질 때 관측되었다. 달리 명시되지 않는 한, 이 동일한 테스트는 전체 접착을 측정하는데 사용된다. 실시예 1은 5 N/cm 접착 테스트를 통과했다.
- [0106] 실시예 2
- [0107] 샘플은 다음과 같이 제조되었다:
- [0108] ● MnO<sub>x</sub>의 10 nm 두께의 층은 PVD에 의해 평면 세척된 EXG(Eagle XG®, Corning, Inc.에서 구입 가능) 유리 기판 상에 침착되었다
- [0109] ● MnO<sub>x</sub> 및 유리 기판은 Cu 침착 전에 열적으로 처리되지 않았다
- [0110] ● 구리의 150 nm 두께의 제1 층은 PVD를 통해 침착되었다
- [0111] ● 샘플은 환원 분위기에서 어닐링되지 않았다
- [0112] ● 구리의 2.5 μm 두께의 제2 층은 전기 도금을 사용하여 침착되었다
- [0113] ● 전기 도금된 구리 내의 고유 응력을 제거하기 위해, 샘플은 진공 하에서 350 °C로 열처리 되었다.
- [0114] 실시예 2는 5 N/cm 접착 테스트를 통과하였다.
- [0115] 실시예 3
- [0116] 샘플은 다음과 같이 제조되었다:
- [0117] ● MnO<sub>x</sub>의 10 nm 두께의 층은 PVD에 의해 평면 세척된 EXG(Eagle XG®, Corning, Inc.에서 구입 가능) 유리 기판 상에 침착되었다
- [0118] ● MnO<sub>x</sub> 및 유리 기판은 유리 표면과 MnO<sub>x</sub> 사이의 접착을 개선하기 위해 30분 동안 진공에서 400 °C로 열처리되었다
- [0119] ● 팔라듐 촉매는 침착되었다
- [0120] ● 구리의 150 nm 두께의 제1 층은 팔라듐 촉매를 사용하여 무전해 침착을 통해 침착되었다. 침착 속도는 약 100 nm/분이었다.
- [0121] ● 샘플은 환원 분위기(형성 가스, 4% H<sub>2</sub> 및 96% N<sub>2</sub>)에서 10분 동안 400 °C에서 어닐링되었다
- [0122] ● 구리의 2.5 μm 두께의 제2 층은 전기 도금을 사용하여 침착되었다
- [0123] ● 전기 도금된 구리 내의 고유 응력을 제거하기 위해, 샘플은 진공 하에서 350 °C로 열처리 되었다
- [0124] 샘플 3은 5 N/cm 접착 테스트를 통과하였다
- [0125] 실시예 2 및 3은 TEM(주사 전자 현미경) 및 EELS(전자 에너지 손실 분광학)을 사용하여 평가되었다.
- [0126] 도 5는 실시예 2의 TEM 이미지(510) 및 실시예 3의 TEM 이미지(520)를 도시한다. 도 5에서(전용), 라벨 "MnO"는 MnO<sub>x</sub>를 의미하는데 사용된다. 도 5에서의 MnO의 사용은 특정 산화 상태를 지칭하기 위해 본원에서 MnO의 정상적인 사용과의 편차일 뿐이다. 환원 분위기에서 어닐링되지 않은 샘플에 대한 이미지(510)는 9 nm의 MnO 두께를 나타내는 반면, 환원 분위기에서 어닐링된 샘플에 대한 이미지(520)는 단지 6 nm의 MnO 두께를 나타낸다. 이미지(510)와 이미지(520)의 비교는 환원 분위기에 대한 노출이 MnO 층에 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 환원 분위기 하에서 어닐링하는 것 외에도 실시예 2와 실시예 3 사이에 차이가 있었다. 구체적으로, 실시예 2의 구리 시드층은 PVD에 의해 침착된 반면, 실시예 3의 구리 시드는 무전해 도금에 의해 침착되었다. 그러나, 침착 방법

의 이러한 차이는  $MnO_x$  층 두께에 대한 큰 영향을 가질 것으로 예상되지 않는다.

- [0127] 도 6은 실시예 2의 TEM 이미지(610) 및 실시예 3의 TEM 이미지(620)를 나타낸다. 도 6의 넘버링된 십자가는 EELS 분석이 Mn 산화 상태를 통해 조성을 결정하기 위해 수행되는 위치를 나타낸다. 이미지(610)에서, 숫자는 다음에 해당한다:
- [0128] 1:  $Mn_3O_4$
- [0129] 2:  $Mn_2O_3$ (소량\*) +  $Mn_3O_4$ (소량) +  $SiO_2$
- [0130] 3:  $SiO_2$
- [0131] 4:  $Mn_2O_3$ (소량) +  $Mn_3O_4$ (소량\*) +  $SiO_2$ (소량)
- [0132] 5:  $Mn_3O_4$
- [0133] EELS 데이터는 정량적으로 분석되지 않았다. 그러나, 신호 프로파일의 형상 및 해당 프로파일의 다양한 특징의 상대적인 크기에 기초한 EELS 데이터로부터 다른 구성 요소의 상대적인 양에 대해 말할 수 있다. "소량"이 없는 조성은 해당 조성에 대한 신호가 EELS 프로파일에서 강하고 명확하게 나타남을 의미한다. "소량" 또는 "소량\*" 표기를 갖는 조성은 조성에 해당하는 신호가 EELS 프로파일에서 약하게 표시되었음을 의미한다. 상이한 조성이 유사한 EELS 프로파일을 가질 수 있는 이러한 약한 신호를 사용하면, 어떤 조성이 존재하는지 명확하게 밝히기 어려울 수 있다. 그러나, 대부분의 구성 요소와 같은 다른 인자에 기초하여, 어떤 구성 요소가 존재하는지에 대한 합리적인 추정이 이루어질 수 있다. 한 점이 "소량\*" 및 "소량"을 모두 나타내는 경우, 소량\* 구성 요소는 소량 구성 요소보다 EELS 프로파일에서 약한 신호에 보다 기여할 것이다. 예를 들어, 지점 1에서,  $Mn_2O_3$ (소량\*) +  $Mn_3O_4$ (소량) +  $SiO_2$ 는  $SiO_2$ 에서 EELS 신호에 대한 강한 기여가 관측되고, 신호 형상에 기초한 보다 강한  $Mn_2O_3$  및 보다 약한  $Mn_3O_4$  기여일 수 있는 상이한 산화 상태의 혼합일 수 있는 약간의  $MnO_x$  기여를 의미한다. 이미지(620)에서, 숫자는 다음에 해당된다:
- [0134] 1: MnO
- [0135] 2:  $Mn_2O_3$ (소량) +  $Mn_3O_4$ (소량) +  $SiO_2$
- [0136] 3:  $SiO_2$
- [0137] 4: MnO +  $Mn_3O_4$ (소량\*) +  $Mn_2O_3$ (소량)
- [0138] 5: MnO +  $Mn_3O_4$ (소량\*) +  $Mn_2O_3$ (소량).
- [0139] 도 6과 유사하게, 도 7은 실시예 2의 TEM 이미지(710) 및 실시예 3의 TEM 이미지(720)를 나타낸다. 도 7의 이미지는 도 6과 상이한 위치에서 취해졌다. 도 7의 넘버링된 십자가는 w조성을 결정하기 위해 EELS 분석이 수행된 위치를 나타낸다. 이미지(710)에서, 숫자는 다음에 해당된다:
- [0140] 1:  $Mn_3O_4$
- [0141] 2:  $Mn_3O_4$
- [0142] 3:  $Mn_3O_4$
- [0143] 4:  $MnO_x$ (소량).
- [0144] Mn304 신호의 강도는 위치 1로부터 위치 4로 감소한다. 다른 지점에서의 이미지 및 측정에 기초하여, 구리는 지점 4에 존재한다. 그러나, 구리 데이터는 지점 4에서 구체적으로 수집되지 않았다.
- [0145] 이미지(720)에서, 숫자는 다음에 해당한다:
- [0146] 1: MnO
- [0147] 2: MnO +  $Mn_3O_4$ (소량)

[0148] 3: MnO + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(소량)

[0149] 4: MnO + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(소량)

[0150] 5: MnO<sub>x</sub>(소량)

[0151] 6: MnO<sub>x</sub>(소량).

[0152] 상기 지점 EELS 신호 설명에서 MnO<sub>x</sub> 표시는 MnO<sub>x</sub> 신호가 전체적으로 너무 약해 Mn의 다른 산화 상태로 인해 발생하는 신호 형상 차이를 해독할 수 없음을 의미한다. 이미지(710)와 유사하게, 이미지(720)에서, 구리는 지점 3, 4, 5 및 6에 존재한다. 그러나, 구리 데이터는 이러한 지점에서 구체적으로 수집되지 않았다.

[0153] 실시예 2 및 3에 대해 사용된 조건 하에서 PVD에 의해 침착된 MnO<sub>x</sub>는 대부분 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>이다. 환원 분위기 하에서 어닐링되지 않은 실시예 2를 나타내는 도 6 및 도 7의 EELS 측정은 대부분 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 남아있다. 대조적으로, 실시예 3은 상당량의 MnO를 나타낸다. 이 MnO는 환원 분위기 하에서 어닐링됨으로 인해 형성된 것으로 생각된다.

[0154] 실시예 4 내지 9

[0155] 실시예 4 내지 9는 표 1에 나타난 바와 같이 제조되었다.

표 1

| 실시예 | MnO <sub>x</sub> 두께 /nm | 사전-어닐링        | Cu의 제1 층   | 어닐링 H <sub>2</sub> (5%)/N <sub>2</sub> 분위기 | Cu의 제2 층   | 5N/cm 테이프 테스트 |
|-----|-------------------------|---------------|------------|--------------------------------------------|------------|---------------|
| 4   | PVD 10                  | 없음            | 무전해 150 nm | 10분 동안 400 °C                              | 없음         | 통과            |
| 5   | PVD 10                  | 없음            | 무전해 150 nm | 10분 동안 400 °C                              | 전기 도금 3 μm | 탈락            |
| 6   | PVD 10                  | 30분 동안 400 °C | 무전해 150 nm | 10분 동안 400 °C                              | 없음         | 통과            |
| 7   | PVD 10                  | 30분 동안 400 °C | 무전해 150 nm | 없음                                         | 없음         | 부분적 탈락        |
| 8   | PVD 10                  | 30분 동안 400 °C | 무전해 150 nm | 없음                                         | 전기 도금 3 μm | 탈락            |
| 9   | PVD 10                  | 30분 동안 400 °C | 무전해 150 nm | 10분 동안 400 °C                              | 전기 도금 3 μm | 통과            |

[0157] 실시예 4 내지 9 각각은 Eagle XG® 유리에서 제조되었다. 각각의 실시예는 PVD에 의해 침착된 10 nm의 MnO<sub>x</sub>를 가졌다. 이후, 실시예 중 일부는 주위 조건, 즉, 산화 조건 하에서 30분 동안 400 °C에서 사전-어닐링에 노출되었다. 몇몇 실시예는 표 1에 나타난 바와 같이 사전-어닐링되지 않았다. 각각의 실시예는 이후 무전해 침착을 사용하여 150 nm의 두께로 침착된 구리의 제1 층을 가졌다. 이후, 실시예 중 일부는 표 1에 나타난 바와 같이 10분 동안 400 °C에서 환원 분위기(형성 가스) 하에 어닐링되었다. 이후, 실시예 중 일부는 전기 도금에 의해 침착된 3 μm 두께의 구리의 제2 층을 가졌다. 각각의 실시예는 5 N/cm 테이프 테스트를 사용하여 테스트되었다. 표 1에 나타난 바와 같이, 일부 실시예는 통과하였고 일부는 탈락하였다.

[0158] 표 1의 가장 중요한 점은 실시예 8을 실시예 9와 비교함으로써 알 수 있다. 이들 두 실시예는 침착된 제1 및 제2 층을 모두 갖는다. 따라서, 유리에 접착된 구리의 실제 적용에 가장 까다롭다. 실시예 8 및 실시예 9의 제조에서의 유일한 차이점은 실시예 9가 환원 분위기에 노출된 반면, 실시예 8은 그렇지 않다는 것이다. 실시예 8은 테이프 테스트에 탈락한 반면, 실시예 9는 통과하였다. 실시예 8 및 9는 환원 분위기에서의 어닐링이 MnO 접착 층을 사용할 때 구리의 유리에 대한 접착을 향상시킨다는 것을 입증한다.

[0159] 실시예 5(탈락)를 실시예 9(통과)와 비교하는 것은 사전-어닐링 또한 접착을 향상시킨다는 점을 나타낸다.

[0160] 실시예 4, 6 및 7은 제2 구리 층이 없다. 무전해 구리의 얇은 층은 일반적으로 전기 도금된 구리의 추가적인 두

꺼운 층을 갖는 유사 샘플보다 잘 부착된다. 또한, 무전해 구리의 얇은 층만을 갖는 샘플에 대한 "통과" 결과는 반드시 전기 도금된 구리의 두꺼운 층이 첨가된 후 적합한 접착을 갖는다는 것을 나타내는 것은 아니다. 그리고 이러한 얇은 층만으로는 일반적으로 비아에서의 사용에 충분히 전도성이지 않다. 그럼에도 불구하고, 실시예 4, 6 및 7을 비교하는 것은 환원 분위기 하의 어닐링이 접착을 향상시킨다는 것을 나타낸다. 실시예 4를 실시예 7과 비교하는 것은 환원 분위기 하의 어닐링이 사전-어닐링보다 향상된 접착에 보다 큰 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

[0161] 환원 분위기 하에서의 어닐링에 도입된 두 전체 스택(실시예 5 및 9)은 EELS 분석에 도입되었다. 개별/잘-정화된  $MnO_x$  또는  $MnO$  층은 TEM 이미징에 의해 감지되지 않았다. 작은 Mn 신호가 유리-구리 계면에서 감지되었다(에너지 분산 x-레이 분광법에 의해). 이론에 구애되지 않고, 환원 분위기에 대한 노출은 접착에 유리한 구리 계면에서  $MnO$ 에 대한 산화 상태로 고정되는 것으로 생각된다. 그러나, 나머지 Mn은 구리로 확산할 수 있으며, 이는 또한 접착을 향상시킬 수 있다.

[0162] 결론

[0163] 관련 기술 분야의 기술자는 여전히 유익한 결과를 획득하면서 많은 변화가 본원에 기재된 구체예에 대해 이루어질 수 있음을 인식할 것이다. 또한, 본 구체예의 바람직한 이점 중 일부는 다른 특징을 이용하지 않고 일부 특징을 선택함으로써 얻어질 수 있다는 것이 명백해질 것이다. 따라서, 본 기술 분야에서 일하는 자는 많은 변형 및 수정이 가능하고 심지어 특정 상황에서 바람직할 수 있으며, 본 개시의 일부임을 인식할 것이다. 따라서, 본 개시는 달리 명시되지 않는 한 개시된 특정 조성물, 물질, 장치 및 방법으로 제한되지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 또한, 본원에서 사용된 용어는 단지 특정 구체예만을 설명하는 의도이며 제한하려는 의도가 아님이 이해되어야 한다. 도면에 도시된 특징은 본 명세서의 선택된 구체예를 예시하는 것이며 반드시 적절한 축척으로 도시되어야 하는 것은 아니다. 이들 도면 특징은 예시적이며, 제한하려는 의도가 아니다.

[0164] 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 본원에 설명된 임의의 방법은 이의 단계가 특정 순서로 수행될 것을 요구하는 것으로 해석되지 않는다. 따라서, 방법 청구항이 실제로 이의 단계에 따른 순서를 언급하지 않거나 단계가 특정 순서로 제한된다는 것이 청구 범위 또는 설명에 달리 구체적으로 언급되지 않는 경우, 임의이 특정 순서로 추론되도록 의도된 것이 아니다.

[0165] 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 본원에 기재된 유리 구성 성분의 퍼센트는 산화물 기초의 mol%이다. 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 가스 조성물의 퍼센트는 vol%이다.

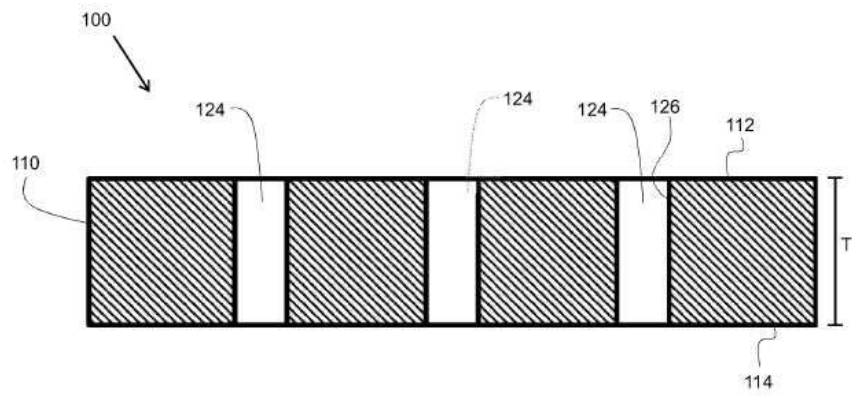
[0166] 본 명세서는 구리의 얇은 제1 층 및 구리의 두꺼운 제2 층에 대해 설명한다. 구리가 몇몇 구체예에서 바람직하고 유리에 대한 접착 및 접착층으로서의  $MnO_x$ 의 사용과 관련된 고유한 문제 및 특성을 가질 수 있지만, 본 명세서는 은, 금 및 다른 전도성 금속과 같은 유리에 직접적으로 결합하기 어려운 다른 전도성 금속을 사용하는 다른 구체예를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0167] 다양한 변형 및 수정이 예시된 구체예의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 이루어질 수 있음이 본 기술 분야의 기술자에게 명백해질 것이다. 예시된 구체예의 사상 및 본질을 포함하는 개시된 구체예의 수정, 조합, 서브-조합 및 변경이 본 기술 분야의 기술자에게 발생할 수 있기 때문에, 설명은 첨부된 청구 범위 및 이의 균등물의 범위 내의 모든 것을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

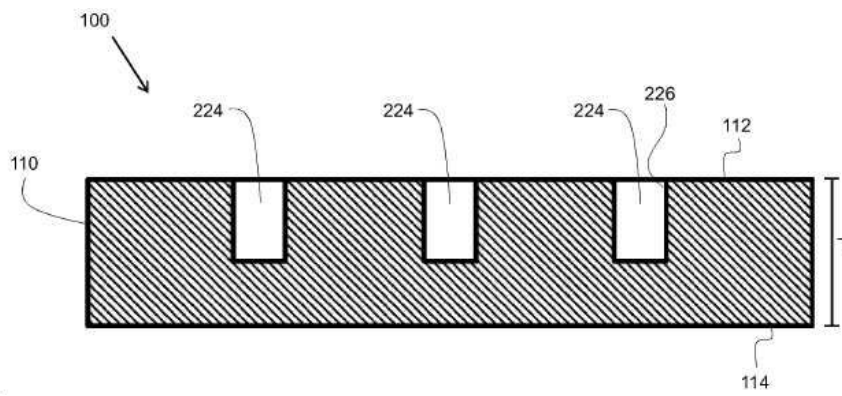
[0168]

도면

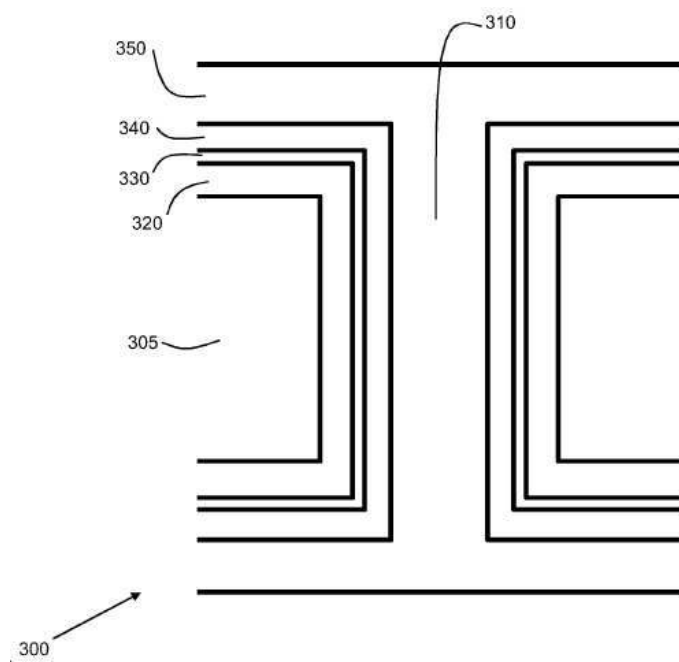
도면1



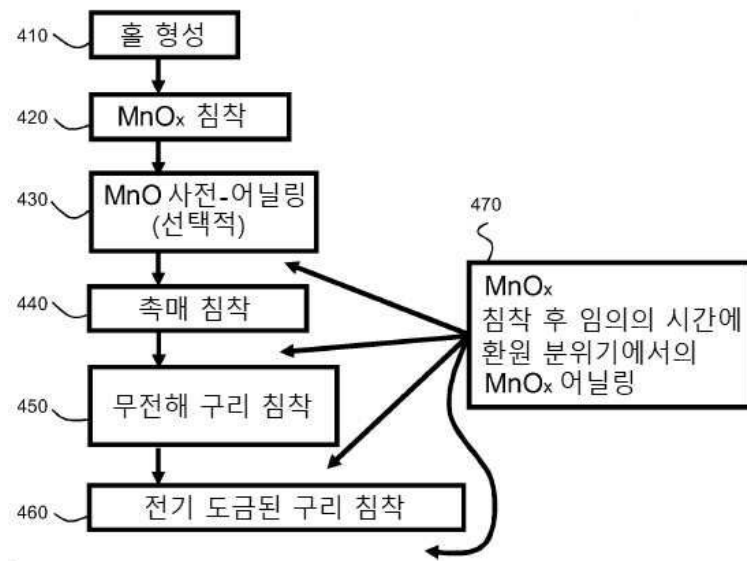
도면2



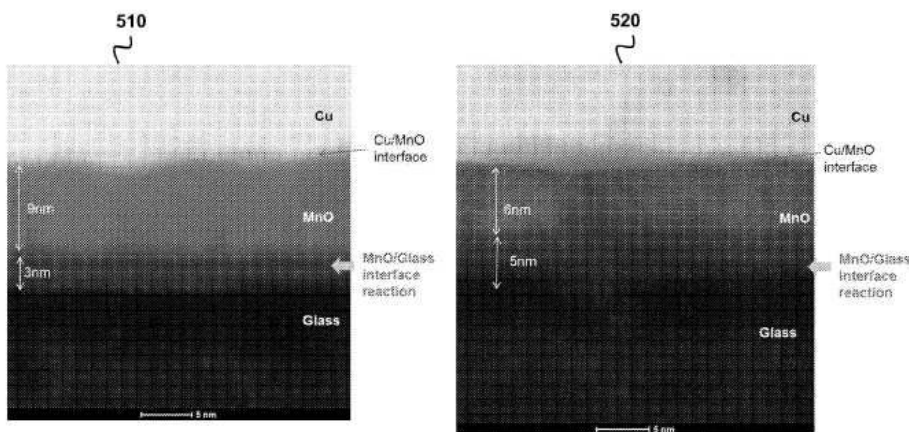
도면3



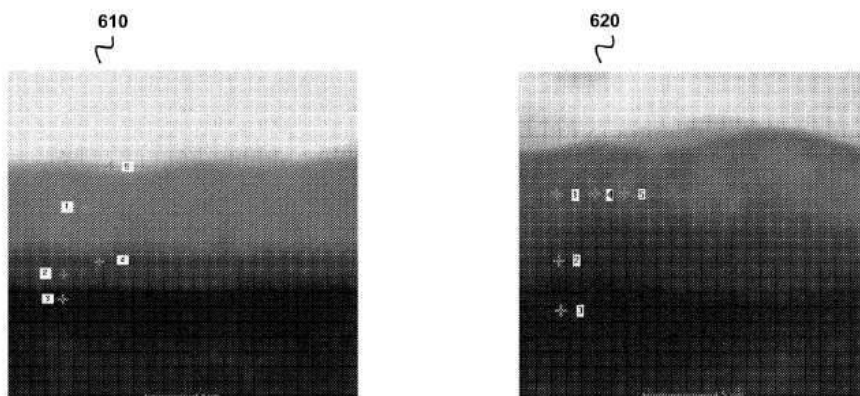
도면4



도면5



도면6



도면7

