



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년08월20일  
 (11) 등록번호 10-1889768  
 (24) 등록일자 2018년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C25D 5/02 (2006.01) C25D 21/12 (2006.01)  
 C25D 3/38 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C25D 5/022 (2013.01)  
 C25D 21/12 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0039333  
 (22) 출원일자 2017년03월28일  
 심사청구일자 2017년03월29일  
 (65) 공개번호 10-2017-0113331  
 (43) 공개일자 2017년10월12일  
 (30) 우선권주장  
 62/314,435 2016년03월29일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20070007143 A1  
 JP2006037232 A  
 JP06184273 A  
 KR1020110103891 A

(73) 특허권자  
**롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨**  
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455  
 (72) 발명자  
**메튜, 토르세트**  
 미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455  
**레베카, 헤즈브룩**  
 미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인한성**

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **메가크기화된 포토레지스트 구획화 피처를 전기도금할 수 있는 구리 전기도금욕 및 전기도금 방법**

**(57) 요약**

본 구리 전기도금욕 및 전기도금방법은 실질적으로 균일한 형태 및 감소된 노들 발달을 갖는 고전류밀도에서의 포토레지스트 구획화 메가피처를 도금하는 것을 가능하게 한다. 구리 전기도금욕은 양호한 %TIR 및 %WID 균형을 갖는 메가피처를 제공하는 헥테로사이클릭 질소 함유 공중합체들의 혼합물을 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C25D 3/38* (2013.01)

*G03F 7/0002* (2013.01)

(72) 발명자

**마크, 스칼리시**

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

**주라, 니아짐베토바**

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

---

**조안나, 치에비스체크**

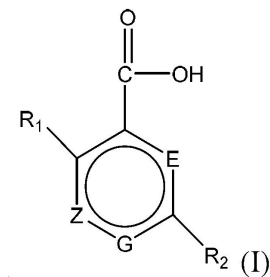
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 포토레지스트 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계로서, 상기 포토레지스트층은 복수의 개구를 포함하는 단계;
- b) 구리 이온의 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 전해질; 하나 이상의 가속제; 하나 이상의 억제제; 비스에폭사이드 및 하기 화학식을 갖는 방향족 아미노산 화합물의 하나 이상의 제1 반응 생성물; 및 이미다졸과 에폭사이드의 하나 이상의 제2 반응 생성물을 포함하는 구리 전기도금욕을 제공하는 단계;
- c) 상기 구리 전기도금욕에 상기 복수의 개구를 갖는 상기 포토레지스트층을 포함하는 상기 기판을 함침시키는 단계; 및
- d) 상기 복수의 개구에서 복수의 구리 포토레지스트 구획화 메가피처(defined megafeature)를 전기도금하는 단계로서, 상기 복수의 포토레지스트 구획화 메가피처는 -5% 내지 +15%의 산술평균 %TIR를 포함하는 단계를 포함하는 방법;



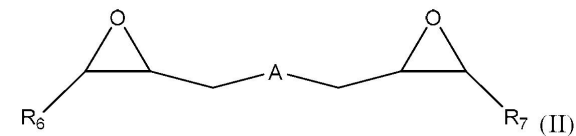
식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 독립적으로 선택되고; E는 질소 또는 CR<sub>3</sub>이고; G는 질소 또는 CR<sub>4</sub>이고; Z는 질소 또는 CR<sub>5</sub>이고, 단 동시에 E, G 및 Z 중 단지 하나만이 질소이고, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 독립적으로 선택되고, 단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 -NH<sub>2</sub>이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기판 상의 구리 포토레지스트 구획화 메가피처의 어레이의 %WID는 0% 내지 25%인, 방법.

청구항 3

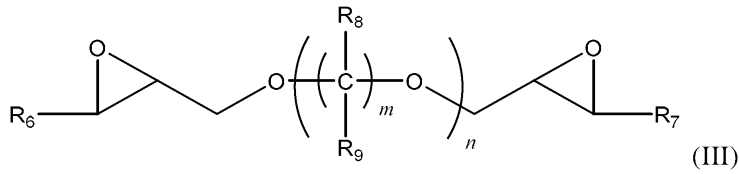
제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 비스에폭사이드는 하기 화학식을 가지는 것인, 방법:



식 중, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 및 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬로부터 선택되고, A는 O((CR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>)<sub>m</sub>O)<sub>n</sub> 또는 (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>이고, 각각의 R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</sub>는 독립적으로 수소, 메틸, 또는 하이드록실로부터 선택되고, m 은 1 내지 6이고, n 은 1 내지 20이며, 그리고 y 는 0 내지 6이고, 그리고 y 가 0인 경우, A는 화학 결합이다.

**청구항 4**

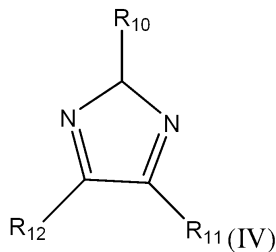
제3항에 있어서, 상기 비스에폭사이드는 하기 화학식을 갖는 것인, 방법:



식 중, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 독립적으로 수소 및 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬로부터 선택되고, R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</sub>는 수소, 메틸 또는 하이드록실로부터 선택되고, m 은 1 내지 6이며, n 은 1 내지 20이고, 그리고 y 는 0 내지 6이고, 그리고 y 가 0인 경우, A는 화학 결합이다.

**청구항 5**

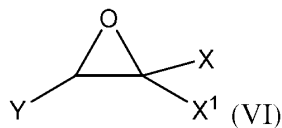
제1항에 있어서, 상기 이미다졸은 하기 화학식을 가지는 것인, 방법:



식 중, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 독립적으로 수소; 선형 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 분지형 (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 하이드록실; 선형 또는 분지형 알콕시; 선형 하이드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 분지형 하이드록시(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 선형 알콕시(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 분지형 알콕시(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 선형 카복시(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 분지형 카복시(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 선형 아미노(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 분지형 아미노(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 및 치환되거나 비치환된 페닐로부터 선택되고, 여기서 상기 치환기는 하이드록실, 하이드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬 및 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬로부터 선택된다.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 에폭사이드는 하기 화학식을 가지는 것인, 방법:



식 중, Y는 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬이고, X는 CH<sub>2</sub>X<sup>2</sup> 또는 (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)알킬렌이고, X<sup>1</sup>은 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)알킬이고, 그리고 X<sup>2</sup>는 할로젠, O(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬 또는 O(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)할로알킬이다.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 제1 반응 생성물 대 상기 제2 반응 생성물의 중량비는 상기 구리 전기도금욕에서 5:1 내지 40:1인, 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 전기도금은 5 ASD 내지 50 ASD의 전류 밀도에서 실시되는, 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 구리 포토레지스트 구획화 메가피처는 적어도 50  $\mu\text{m}$ 의 높이를 갖는 메가필러(megapillar)인, 방법.

**청구항 10**

-5% 내지 +15%의 산술평균 %TIR 및 0% 내지 25%의 %WID를 포함하는 기판 상의 복수의 포토레지스트 구획화 피처.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 메가크기화(megasized)된 포토레지스트 구획화 피처를 전기도금할 수 있는 구리 전기도금욕 및 전기도금 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 메가크기화된 포토레지스트 구획화 피처(megasized photoresist defined feature)가 실질적으로 균일한 표면 형태를 갖는 메가크기화된 포토레지스트 구획화 피처를 전기도금할 수 있는 구리 전기도금욕 및 전기도금 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 포토레지스트 구획화 피처는 집적회로 칩 및 인쇄 회로 기판을 위한 구리 필러(pillar) 및 재배선 층 배선(redistribution layer wiring) 예컨대 결합 패드(bond pad) 및 라인 공간 피처를 포함한다. 상기 피처는, 포토레지스트가 기판 예컨대 패키징 기술에서 다이(die)로도 흔히 불리는 반도체 웨이퍼 칩, 또는 에폭시/유리 인쇄 회로 기판에 적용되는 리소그래피 공정에 의해 형성된다. 일반적으로, 포토레지스트는 기판의 표면에 적용되고 패턴을 갖는 마스크는 포토레지스트에 적용된다. 마스크를 갖는 기판은 방사선 예컨대 UV 광에 노광된다. 전형적으로 방사선에 노광되는 포토레지스트의 섹션은 현상 제거되거나 기판의 표면을 노출시켜 제거된다. 마스크의 특정 패턴에 따라, 회로 라인 또는 비아의 아웃라인(outline)은, 회로 라인 패턴 또는 비아의 벽을 형성하는 기판 상에 노출되지 않은 포토레지스트를 남겨두면서 형성될 수 있다. 기판의 표면은 금속 씨드 층 또는 다른 전도성 금속 또는 금속 합금 물질을 포함하며, 이들은 기판 표면을 전도성이 되게 할 수 있다. 이후 패턴화된 포토레지스트를 갖는 기판을 금속 전기도금욕, 전형적으로 구리 전기도금욕에 액침시키고, 필러, 결합 패드 또는 회로 라인, 즉, 라인 공간 피처와 같은 피처를 형성하도록 금속을 회로 라인 패턴 또는 비아에서 전기도금한다. 전기도금이 완료되면, 나머지의 포토레지스트는 스트리핑(striping) 용액을 사용하여 기판으로부터 스트리핑되고, 포토레지스트 구획화 피처를 갖는 기판은 추가로 가공된다.

[0003] 필러, 예컨대 구리 필러는 전형적으로 뿔납으로 캡핑되어 필러가 도금되는 반도체 칩과 기판 사이의 부착 뿐만 아니라 전기전도를 가능하게 한다. 그와 같은 배열은 진보적 패키징 기술에서 발견된다. 뿔납 캡핑된 구리 필러 구조물은, 뿔납 범핑(solder bumping) 단독과 비교하여 향상된 입력/출력 (I/O) 밀도로 인해 진보적 패키징 적용에서 급성장하는 세그먼트(segment)이다. 비-리플로우어블(non-reflowable) 구리 필러 및 리플로우어블(reflowable) 뿔납 캡의 구조를 갖는 구리 필러 범프(bump)는 하기 이점을 갖는다: (1) 구리는 낮은 전기 저항 및 높은 전류 밀도 능력을 가짐; (2) 구리의 열전도도는 뿔납 범프의 열전도도보다 3배 이상 더 높음; (3) 신뢰성 문제를 유발할 수 있는 전통적 BGA CTE (열 팽창의 볼 그리드 어레이(ball grid array) 계수) 부조화 문제를 개선할 수 있음; 및 (4) 구리 필러는 리플로우(reflow) 동안 붕괴되지 않으며, 이로써 스탠드-오프(stand-off) 높이를 손상시키지 않으면서 아주 미세한 피처를 가능하게 함.

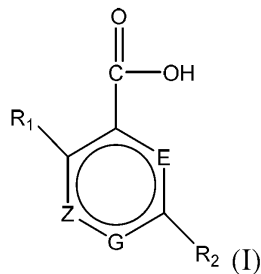
[0004] 모든 구리 필러 범프 제작 공정 중, 전기도금이 단연코 가장 상업적으로 실행가능한 공정이다. 실제 산업적 생산에서, 비용 및 공정 조건을 고려하면, 전기도금은 대량 생산성을 제공하며, 구리 필러의 형성 후 구리 필러의 표면 형태를 변경시키는 폴리싱 또는 부식 공정이 존재하지 않는다. 따라서, 전기도금에 의해 평활면 형태를 수득하는 것은 특히 중요하다. 이상적인 구리 전기도금 화학 및 구리 필러를 전기도금하는 방법은 뿔납과 함께 리플로우 후 탁월한 균일성, 편평한 필러 형상 및 공극이 없는 금속간 인터페이스를 갖는 침착물을 산출하며, 하이 웨이퍼(high wafer)를 전체에 걸쳐 가능하게 하는 높은 증착 속도에서 도금할 수 있다. 그러나 그와 같은 도금 화학 및 방법의 개발은, 하나의 속성에서의 향상은 전형적으로 다른 하나의 희생물 가져오기 때문에 산업에서 하나의 도전이다. 이는 상대적으로 큰 직경 및 높이를 갖는 구리 필러가 도금되는 경우 특히 그러하다. 이러한 구리 필러는 통상적으로 메가필러(megapillar)로 지칭되고, 이는 50  $\mu\text{m}$ 로부터 최대 그리고 200  $\mu\text{m}$  초과 높이를 가질 수 있다. 이러한 치수를 달성하기 위해 구리 필러는 5 Amps/dm<sup>2</sup> 이상, 통상적으로 20 Amps/dm<sup>2</sup> 이상의 높은 도금 속도로 도금욕으로부터 전기도금된다. 이러한 높은 도금 속도에서, 수많은 종래의 구리 전기도

금속으로부터 도금되는 필러는 노들 결함(nodule defect) 및 불규칙한 표면 형태를 발달시킨다. 이러한 노들 결함 및 불규칙한 표면 형태는 필러가 포함되는 전자 물품의 성능을 저해할 수 있다. 구리 필러 기반 구조물은 소비재 예컨대 스마트폰 및 PC에서 사용하기 위해 다양한 제조자에 의해 이미 이용되고 있다. 웨이퍼 레벨 가공(WLP)이 계속 진화하고 구리 필러 기술의 사용을 채용함으로써, 신뢰할 수 있는 구리 메가필러 구조물을 생산할 수 있는 능력이 진보된 구리 전기도금 및 구리 도금 방법에 대한 요구가 점점 더 증가할 것이다.

[0005] 따라서, 피처가 실질적으로 균일한 표면 형태를 갖고, 노들 발달이 감소되거나 노들 발달 없이 높은 전기도금 속도로 메가피처를 전기도금할 수 있는, 구리 포토레지스트 구획화 피처 예컨대 구리 필러를 제공하는 구리 전기도금 및 방법에 대한 필요성이 존재한다.

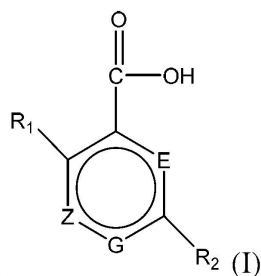
[0006] 발명의 요약

[0007] 본 발명은 포토레지스트층을 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 포토레지스트층은 복수의 개구를 포함하는 단계; 구리 이온의 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 전해질; 하나 이상의 가속제; 하나 이상의 억제제; 비스에폭사이드 및 하기 화학식을 갖는 방향족 아미노산 화합물의 하나 이상의 제1 반응 생성물; 및 이미다졸과 에폭사이드의 하나 이상의 제2 반응 생성물을 포함하는 구리 전기도금을 제공하는 단계; 구리 전기도금에 복수의 개구를 갖는 포토레지스트층을 포함하는 기관을 합침시키는 단계; 및 복수의 개구에서 복수의 구리 포토레지스트 구획화 메가피처를 전기도금하는 단계로서, 복수의 포토레지스트 구획화 메가피처는 -5% 내지 +15%의 평균 %TIR를 포함하는 단계를 포함한다:



[0008] 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 독립적으로 선택되고; E는 질소 또는 CR<sub>3</sub>이고; G는 질소 또는 CR<sub>4</sub>이고; Z는 질소 또는 CR<sub>5</sub>이고, 단 동시에 E, G 및 Z 중 단지 하나만이 질소이고, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 독립적으로 선택되고, 단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 -NH<sub>2</sub>이다.

[0010] 구리 전기도금은 구리 이온의 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 전해질, 하나 이상의 가속제, 하나 이상의 억제제, 비스에폭사이드 및 하기 화학식을 갖는 방향족 아미노산 화합물의 하나 이상의 제1 반응 생성물; 및 이미다졸과 에폭사이드의 하나 이상의 제2 반응 생성물을 -5% 내지 +15%의 평균 %TIR를 갖는 구리 포토레지스트 구획화 메가피처를 전기도금하기에 충분한 양으로 포함한다:



[0011] 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 독립적으로 선택되고; E는 질소 또는 CR<sub>3</sub>이고; G는 질소 또는 CR<sub>4</sub>이고; Z는 질소 또는 CR<sub>5</sub>이고, 단 동시에 E, G 및 Z 중 단지 하나만이 질소이고, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 독립적으로 선택되고, 단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 -NH<sub>2</sub>이다.

[0013] 기관 상의 복수의 포토레지스트 구획화 메가피처는 -5% 내지 +15%의 평균 %TIR를 및 0% 내지 25%의 평균 %WID를 포함한다.

[0014] 2개의 반응 생성물의 조합을 포함하는 구리 전기도금 방법 및 전기도금은 실질적으로 균일한 형태를 갖고 실질적으로 노들(nodule)을 포함하지 않는 구리 포토레지스트 구획화 메가피처를 제공한다. 구리 메가필러 및 결

합 패드는 실질적으로 편평형 프로파일을 가진다. 구리 전기도금욕 및 전기도금 방법은 평균 %TIR이 원하는 형태를 달성할 수 있게 한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0015] 도 1은 본 발명의 구리 전기도금욕으로부터 전기도금되는 평활한 형태를 갖는 200 μm의 높이를 갖는 300 X에서의 구리 메가필러의 SEM이다.
- 도 2는 상당히 파인 상면을 갖는 200 μm의 높이를 갖는 300 X에서의 구리 메가필러의 SEM이다.
- 도 3은 본 발명의 구리 전기도금욕으로부터 전기도금되는 평활한 형태를 갖는 200 μm의 높이를 갖는 300 X에서의 구리 메가필러의 SEM이다.
- 도 4는 상당히 울퉁불퉁한 상면을 갖는 200 μm의 높이를 갖는 300 X에서의 구리 메가필러의 SEM이다.
- 도 5는 상당히 울퉁불퉁한 상면을 갖는 200 μm의 높이를 갖는 300 X에서의 구리 메가필러의 SEM이다.
- 도 6은 심한 의자형 구조의 상면을 갖는 300 X에서의 구리 필러의 SEM이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0016] 발명의 상세한 설명
- [0017] 하기 약어는, 본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 맥락상 다르게 명확히 명시되지 않으면 하기 의미를 가질 것이다: A = 암페어; A/dm<sup>2</sup> = 제곱 데시미터당 암페어 = ASD; °C = 섭씨온도; UV = 자외선 방사선; g = 그램; ppm = 백만분율 = mg/L; L = 리터, μm = 마이크로론 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; cm = 센티미터; DI = 탈이온화된; mL = 밀리리터; mol = 몰; mmol = 밀리몰; Mw = 중량 평균 분자량; Mn = 수 평균 분자량; SEM = 스캐닝 전자현미경; FIB = 집속 이온 빔; WID = 다이 내(within-die); TIR = 총 명시된 런아웃(runout) = 총 인디케이터 판독 = 완전 인디케이터 운동 = FIM; RDL = 재배선 층; 및 Avg. = 평균.

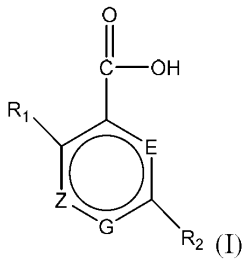
[0018] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 용어 "도금"은 금속 전기도금을 나타낸다. "침착" 및 "도금"은 본 명세서 전체에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. "가속제"는 전기도금욕의 도금 속도를 증가시키는 유기 첨가제를 나타낸다. "억제제"는 전기도금 동안 금속의 도금 속도를 억제하는 유기 첨가제를 나타낸다. 용어 "어레이"는 정돈된 배열을 의미한다. 용어 "모이어티"는 하위구조물로서 전체의 작용기 또는 작용기의 일부를 포함할 수 있는 분자 또는 폴리머의 일부를 의미한다. 용어들 "모이어티" 및 "기"는 명세서 전체에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. 용어 "개구"는 구멍, 홈, 갭 또는 비아를 의미한다. 용어 "형태"는 물품의 형태, 형상 및 구조를 의미한다. 용어 "총 인디케이터 런아웃" 또는 "총 인디케이터 판독"은 다른 원통형 특징 또는 유사한 상태와 함께, 편평도, 환도 (원형도), 원통도, 동심도로부터 편차의 양을 보여주는, 파트의 평면, 원통형, 또는 콘투어드 (contoured) 표면에 대한 최대 및 최소 측정치, 즉, 인디케이터의 판독치들 간의 차이이다. 용어 "프로필로메트리(profilometry)"는 대상의 측정 및 프로파일링에서의 기술의 사용 또는 3차원 대상의 표면 측정을 수행하기 위한 레이저 또는 백색광 컴퓨터-발생된 투사의 사용을 의미한다. 용어 "피치(pitch)"는 기관상에서 서로에 대한 피치 위치의 빈도를 의미한다. 용어 "정규화(normalizing)"는 %TIR로서의 비와 같이 크기 변수에 대한 값에 도달하도록 하는 재척도화(rescaling)를 의미한다. 부정관사("a" 및 "an")는 단수 및 복수를 나타낸다.

[0019] 모든 수치 범위는, 그와 같은 수치 범위가 총 100%가 되도록 구속되는 것이 타당한 경우를 제외하고는, 포괄적이고 임의의 순서로 조합가능하다.

[0020] 본 발명의 구리 포토레지스트 구획화 피처를 전기도금하는 방법 및 도금욕은 평균 %TIR을 갖는 포토레지스트 구획화 피처의 어레이를 가능하게 하며, 이로써, 상기 피처는 실질적으로 매끈하고, 노들이 없으며, 필러, 결합 패드 및 라인 공간 피처에 대해 실질적으로 편평한 프로파일을 갖는 형태를 갖는다. 본 발명의 포토레지스트 구획화 피처는 기관상에 남아있는 포토레지스트로 전기도금되고, 기관의 평면을 넘어서 확장된다. 이것은 전형적으로 기관의 평면을 넘어서 확장되는 피처를 한정하는 포토레지스트를 사용하지 않지만 기관에 인레이드 (inlaid)되는 이중 다마신(dual damascene) 및 인쇄 회로 기관 도금과 대조적이다. 포토레지스트 구획화 피처 및 다마신 및 인쇄 회로 기관 피처 사이의 중요한 차이는, 다마신 및 인쇄 회로 기관에 대해서는 측벽을 포함하는 도금 표면이 모두 전도성이라는 것이다. 이중 다마신 및 인쇄 회로 기관 도금욕은 상향식(bottom-up) 또는 초등각(super-conformal) 충전을 제공하는 도금욕 제형을 가지며, 피처의 하부가 피처의 상부보다 더 빠르게 도금된다. 포토레지스트 구획화 피처에서, 측벽은 비-전도성 포토레지스트이며, 도금은 단지 전도성 씨드 층을 갖

는 피쳐 바닥에서 일어나며, 어디의 침착이든 등각(conformal) 또는 동일한 도금 속도로 진행된다.

- [0021] 본 발명이 실질적으로 원형 형태를 갖는 구리 메가필러를 전기도금하는 방법에 대해 기재되어 있더라도, 본 발명은 또한 다른 포토레지스트 구획화 피쳐 예컨대 결합 패드 및 라인 공간 피쳐에도 적용된다. 일반적으로, 피쳐의 형상은 원형 또는 원통형 이외에, 예를 들면, 장타원형, 팔각형 및 직사각형일 수 있다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 구리 원통형 메가필러를 전기도금하기 위한 것이다.
- [0022] 구리 전기도금 방법은 -15% 내지 +15%, 바람직하게는 -10% 내지 +10%, 더 바람직하게는 0% 내지 +10%의 평균 %TIR을 갖는, 구리 필러와 같은 구리 포토레지스트 구획화 피쳐의 어레이를 제공한다.
- [0023] 일반적으로, 기판 상에 포토레지스트 구획화 피쳐의 어레이에 대한 평균 %TIR은 단일 기판 상의 피쳐의 어레이로부터 개별적인 피쳐의 %TIR을 측정하고 이들을 평균화하는 것을 포함한다. 전형적으로, 평균 %TIR은 기판 상의 더 큰 피쳐 또는 저밀도 영역의 개별적인 피쳐에 대한 %TIR, 및 기판 상의 더 작은 피쳐 또는 고밀도 영역의 개별적인 피쳐에 대한 %TIR을 측정하고 값들을 평균화함으로써 결정된다. 다양한 개별적인 피쳐의 %TIR을 측정함으로써, 평균 %TIR은 전체 기판을 대표하게 된다.
- [0024] %TIR은 하기 방정식에 의해 결정될 수 있다:
- [0025] 
$$\%TIR = \frac{[높이_{중심} - 높이_{가장자리}]}{높이_{max}} \times 100$$
- [0026] 여기서,  $높이_{중심}$ 은 그것의 중심축을 따라 측정된 필러의 높이이고,  $높이_{가장자리}$ 는 가장자리 상의 최고 지점에서 그것의 가장자리를 따라 측정된 필러의 높이이다.  $높이_{max}$ 는 필러의 하부로부터 그것의 상부 상의 최고 지점까지의 높이이다.  $높이_{max}$ 는 정규화 인자이다.
- [0027] 개별적인 피쳐 TIR은 하기 방정식에 의해 결정될 수 있다:
- [0028]  $TIR = 높이_{중심} - 높이_{가장자리}$ ,
- [0029] 여기서,  $높이_{중심}$  및  $높이_{가장자리}$ 는 상기에서 정의된 바와 같다.
- [0030] 또한, 구리 전기도금 방법 및 도금율은 0% 내지 25%, 바람직하게는 0% 내지 20%의 %WID를 갖는 구리 포토레지스트 구획화 피쳐의 어레이를 제공할 수 있다. 더 바람직하게는, 범위는 0% 내지 15%이다. %WID 또는 다이 내는 하기 방정식에 의해 결정될 수 있다:
- [0031] 
$$\%WID = 1/2 \times \frac{[높이_{max} - 높이_{min}]}{높이_{avg}} \times 100$$
- [0032] 여기서,  $높이_{max}$ 는 필러의 가장 높은 파트에서 측정된, 기판 상에 전기도금된 필러의 어레이 중 가장 높은 필러의 높이이다.  $높이_{min}$ 은 필러의 가장 높은 파트에서 측정된, 기판 상에 전기도금된 필러의 어레이 중 가장 짧은 필러의 높이이다.  $높이_{avg}$ 는 기판 상에 전기도금된 모든 필러의 평균 높이이다.
- [0033] 가장 바람직하게는, 본 발명의 방법은, 평균 %TIR 및 %WID 사이에 균형이 존재하여 평균 %TIR은 -15% 내지 +15%의 범위에 있고 %WID는 0% 내지 25%의 범위에 있으며, 바람직한 범위는 상기 개시된 범위인, 기판 상에 포토레지스트 구획화 피쳐의 어레이를 제공한다.
- [0034] TIR, %TIR 및 %WID를 측정하기 위한 필러의 파라미터는 광학적 프로필로메트리 예컨대 백색광 LEICA DCM 3D를 갖는 광학적 프로필로메트리 또는 유사한 장치를 사용하여 측정될 수 있다. 파라미터 예컨대 필러 높이 및 피치는 그와 같은 디바이스를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0035] 일반적으로, 구리 전기도금율로부터 전기도금된 구리 메가필러는 3:1 내지 1:1 또는 예컨대 2:1 내지 1:1의 중형비를 가질 수 있다. RDL 유형 구조물은 1:20 (높이:폭)과 같이 높은 중형비를 가질 수 있다.
- [0036] 본 발명의 제1 반응 생성물은 방향족 아미노산과 비스에폭사이드와의 반응을 포함한다. 방향족 아미노산은 하기 화학식을 가진다:



[0037]

[0038]

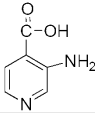
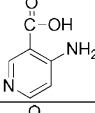
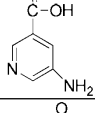
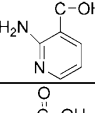
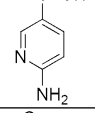
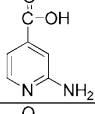
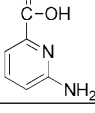
식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH이고; E는 질소 또는 CR<sub>3</sub>이고; G는 질소 또는 CR<sub>4</sub>이고; Z는 질소 또는 CR<sub>5</sub>이고, 단 동시에 E, G 및 Z 중 단지 하나만이 질소이고, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 독립적으로 선택되고, 단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 -NH<sub>2</sub>이다. 바람직하게는 E는 CR<sub>3</sub>이고, G는 CR<sub>4</sub>이고, Z는 CR<sub>5</sub>이고, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소, -NH<sub>2</sub> 및 -OH로부터 선택되고, 단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 -NH<sub>2</sub>이다. 더 바람직하게는, E는 CR<sub>3</sub>이고, G는 CR<sub>4</sub>이고, Z는 CR<sub>5</sub>이고, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소 및 -NH<sub>2</sub>로부터 선택되고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 적어도 하나는 -NH<sub>2</sub>이다. 가장 바람직하게는, E는 CR<sub>3</sub>이고, G는 CR<sub>4</sub>이고, Z는 CR<sub>5</sub>이고, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소 및 -NH<sub>2</sub>로부터 선택되고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub> 중 하나만이 -NH<sub>2</sub>이다. 화학식 (I)를 갖는 방향족 아미노산의 예는 하기 표에 개시되어 있다.

[0039]

[표 1]

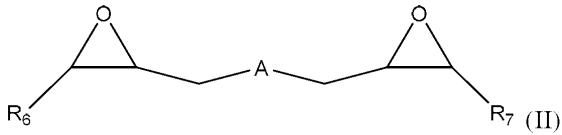
방향족 아미노산 구조	방향족 아미노산
	4-아미노벤조산
	3-아미노벤조산
	2-아미노벤조산
	3,5-디아미노벤조산
	4-아미노살리실산
	5-아미노살리실산

[0040]

	3-아미노이소니코틴산
	4-아미노니코틴산
	5-아미노니코틴산
	2-아미노니코틴산
	6-아미노니코틴산
	2-아미노이소니코틴산
	6-아미노피콜린산

[0041]

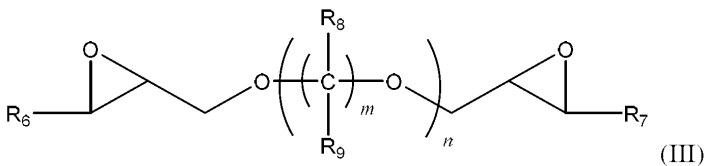
[0042] 바람직한 비스에폭사이드 화합물은 하기 화학식을 갖는 화합물을 포함한다:



[0043]

[0044] 식 중, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 동일하거나 상이할 수 있고, 이는 수소 및 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬로부터 선택되고, A = O((CR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>)<sub>m</sub>O)<sub>n</sub> 또는 (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>이고, 각각의 R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</sub>은 독립적으로 수소, 메틸, 또는 하이드록실로부터 선택되고, m = 1-6, n = 1-20 및 y = 0-6이다. R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 바람직하게는 수소 및 (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)알킬로부터 독립적으로 선택된다. 더 바람직하게는 R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 모두 수소이다. m = 2-4인 것이 바람직하다. 바람직하게는, n = 1-10, 더 바람직하게는 n = 1이다. 바람직하게는 y = 0-4이고, 더 바람직하게는 1-4이다. A = (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub> 그리고 y = 0인 경우, 이후 A는 화학 결합이다.

[0045] A = O((CR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>)<sub>m</sub>O)<sub>n</sub>인 비스에폭사이드는 하기 화학식을 가진다:



[0046]

[0047] 식 중, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, m 및 n은 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게는 R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 수소이다. 바람직하게는 R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</sub>은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 메틸 및 하이드록실로부터 선택된다. 더 바람직하게는, R<sub>8</sub>은 수소이고, R<sub>9</sub>은 수소 또는 하이드록실이다. 바람직하게는, m은 2-4의 정수이고, n은 1-2의 정수이다. 더 바람직하게는, m은 3-4이고, n은 1이다.

[0048] 화학식 (II)의 화합물은, 비제한적으로, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 1,2,7,8-디에폭시옥탄, 1,2,5,6-디에폭시헥산, 1,2,7,8-디에폭시옥탄,

1,3-부탄디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물 및 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물을 포함한다.

[0049] 식 (III)에 대한 구체적인 화합물은, 비제한적으로 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 1,3-부탄디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물 및 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물을 포함한다.

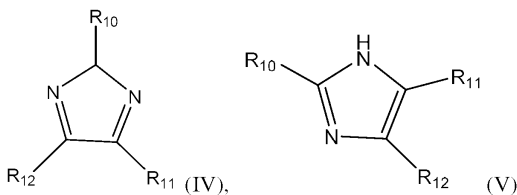
[0050] 추가의 바람직한 비스에폭사이드는 사이클릭 탄소 모이어티를 갖는 비스에폭사이드 예컨대 6개의 탄소 사이클릭 모이어티를 갖는 것들을 포함한다. 그와 같은 비스에폭사이드는, 비제한적으로 1,4-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르 및 레조르시놀 디글리시딜 에테르를 포함한다.

[0051] 반응 용기에 대한 반응물의 부가의 순서는 변화될 수 있으나, 바람직하게는 하나 이상의 방향족 아미노산은 하나 이상의 비스에폭사이드의 적가로 80°C에서 물에 용해된다. 좋지 않은 수용성을 갖는 반응물에 대해, 소량의 황산 또는 수산화나트륨이 에폭시 부가 이전에 부가된다. 가열된 도금욕의 온도는 이후 80°C 내지 95°C로 증가된다. 교반과 함께 가열은 2 시간 내지 4 시간 동안 실시된다. 실온에서의 추가적인 6-12 시간의 교반 이후, 생성된 반응 생성물은 물로 희석된다. 반응 생성물은 수용액에서 그 자체로서 사용될 수 있고, 정제될 수 있거나, 또는 원하는 바에 따라 분리될 수 있다. 통상적으로, 방향족 아미노산 대 비스에폭사이드의 몰비는 0.1:10 내지 10:0.1이다. 바람직하게는, 몰비는 1:5 내지 5:1이고, 더 바람직하게는 1:2 내지 2:1이다. 방향족 아미노산 대 비스에폭사이드의 다른 적합한 비는 본 발명의 반응 생성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0052] 일반적으로, 제1 반응 생성물은 2000 내지 500,000, 더 바람직하게는 100,000 내지 400,000의 수평균 분자량 (Mn)을 가지나, 한편 다른 Mn 값을 갖는 반응 생성물이 사용될 수 있다. 이러한 반응 생성물은 1000 내지 750,000, 바람직하게는 100,000 내지 500,000의 범위의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가질 수 있으나, 한편 다른 Mw 값이 사용될 수 있다.

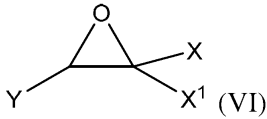
[0053] 본 발명의 제1 반응 생성물은 1 ppm 내지 30 ppm의 양으로 구리 전기도금욕에 포함된다. 바람직하게는, 본 발명의 제1 반응 생성물은 5 ppm 내지 20 ppm의 양으로 구리 전기도금욕에 포함된다.

[0054] 본 발명의 제2 반응 생성물은 이미다졸 화합물과 에폭사이드와의 반응을 포함한다. 이미다졸 화합물은 하기 화학식을 가진다:



[0055] 식 중, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 하이드록실; 선형 또는 분지형 알콕시; 선형 또는 분지형 하이드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 선형 또는 분지형 알콕시(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 선형 또는 분지형, 카복시 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 선형 또는 분지형 아미노(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬; 치환되거나 비치환된 페닐로부터 선택되고, 여기서 치환기는 하이드록실, 하이드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬, 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬일 수 있다. 바람직하게는, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 독립적으로 수소; 선형 또는 분지형 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)알킬; 하이드록실; 선형 또는 분지형 하이드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)알킬; 및 선형 또는 분지형 아미노(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)알킬로부터 선택된다. 더 바람직하게는 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 독립적으로 수소 및 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬 예컨대 메틸, 에틸 및 프로필 모이어티로부터 선택된다. 화학식 (IV)의 화합물의 예는 2H-이미다졸이고, 화학식 (V)의 화합물의 예는 1H-이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-부틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2,5-디메틸-1H-이미다졸, 2-에틸이미다졸 및 4-페닐이미다졸이다.

[0057] 이미다졸과 반응할 수 있는 에폭사이드는 상기 화학식 (II) 및 (III)을 갖는 것을 포함한다. 바람직하게는 에폭사이드는 하기 화학식을 가진다:



[0058]

[0059] 식 중, Y는 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬이고, X는 CH<sub>2</sub>X<sup>2</sup> 또는 (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)알킬렌이고, X<sup>1</sup>는 수소 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)알킬이고, X<sup>2</sup>는 할로젠, O(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬 또는 O(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)할로알킬이다. 바람직하게는 Y는 수소이다. 더 바람직하게는 X<sup>1</sup>는 수소이다. X가 CH<sub>2</sub>X<sup>2</sup>인 것이 바람직하다. X<sup>2</sup>는 할로젠 또는 O(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)플로로알킬인 것이 더 바람직하다. 심지어 Y 및 X<sup>1</sup>이 수소이고, X가 CH<sub>2</sub>X<sup>2</sup>이고, X<sup>2</sup>가 염소 또는 브롬이고, 더 바람직하게는 X<sup>2</sup>가 염소인 화학식 (VI)의 화합물이 더 바람직하다.

[0060] 화학식 (VI)를 갖는 에폭사이드 화합물의 예는 에피할로히드린, 1,2-에폭시-5-헥센, 2-메틸-2-비닐옥시란, 및 글리시딜 1,1,2,2-테트라플루오로에틸에테르이다. 바람직하게는, 에폭사이드 화합물은 에피클로로히드린 또는 에피브로모히드린, 더 바람직하게는 에피클로로히드린이다.

[0061] 본 발명의 제2 반응 생성물은 상기 기재된 하나 이상의 이미다졸 화합물과 상기 기재된 하나 이상의 에폭사이드 화합물을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 통상적으로, 바람직한 양의 이미다졸 화합물 및 에폭사이드 화합물은 반응 플라스크에 부가되고, 물의 부가가 후속된다. 생성된 혼합물은 4 내지 6 시간 동안 약 75-95℃로 가열된다. 실온에서의 추가의 6-12 시간의 교반 이후, 생성된 반응 혼합물은 물로 희석된다. 반응 생성물은 수성 용액에서의 것으로 사용될 수 있고, 정제될 수 있거나 또는 원하는 경우 분리될 수 있다.

[0062] 일반적으로, 제2 반응 생성물은 500 내지 10,000의 수평균 분자량 (Mn)을 가지나, 다른 Mn 값을 갖는 반응 생성물이 사용될 수 있다. 이러한 반응 생성물은 1000 내지 50,000, 바람직하게는 1000 내지 20,000, 더 바람직하게는 5000 내지 20,000의 범위의 중량 평균 분자량 (Mw) 값을 가질 수 있다.

[0063] 본 발명의 제2 반응 생성물은 0.25 ppm 내지 10 ppm의 양으로 구리 전기도금욕에 포함된다. 바람직하게는, 본 발명의 제2 반응 생성물은 0.5 ppm 내지 5 ppm의 양으로 구리 전기도금욕에 포함된다.

[0064] 적합한 구리 이온 공급원은 구리 염이고, 비제한적으로 하기를 포함한다: 구리 설페이트; 구리 할라이드 예컨대 구리 클로라이드; 구리 아세테이트; 구리 니트레이트; 구리 테트라플루오로보레이트; 구리 알킬설포네이트; 구리 아릴 설포네이트; 구리 설파메이트; 구리 퍼클로레이트 및 구리 글루코네이트. 예시적인 구리 알칸 설포네이트는 구리 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알칸 설포네이트 및 더 바람직하게는 구리 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알칸 설포네이트를 포함한다. 바람직한 구리 알칸 설포네이트는 구리 메탄설포네이트, 구리 에탄설포네이트 및 구리 프로판설포네이트이다. 예시적인 구리 아릴설포네이트는, 비제한적으로, 구리 벤젠설포네이트 및 구리 p-톨루엔설포네이트를 포함한다. 구리 이온 공급원의 혼합물을 사용할 수 있다. 구리 이온 이외에 하나 이상의 금속 이온 염을 본 전기도금욕에 부가할 수 있다. 바람직하게는, 구리 염은 도금 용액 중 30 내지 60 g/L의 구리 이온 양을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 더 바람직하게는 구리 이온의 양은 40 내지 50 g/L이다.

[0065] 본 발명에 유용한 전해질은 알칼리성 또는 산성일 수 있다. 바람직하게는 상기 전해질은 산성이다. 바람직하게는, 상기 전해질의 pH는 ≤ 2이다. 적합한 산성 전해질은, 비제한적으로, 황산, 아세트산, 플루오로붕산, 알칸설포네이트 예컨대 메탄설포네이트, 에탄설포네이트, 프로판설포네이트 및 트리플루오로메탄 설포네이트, 아릴 설포네이트 예컨대 벤젠설포네이트, p-톨루엔설포네이트, 설파산, 염산, 브롬화수소산, 과염소산, 질산, 크롬산 및 인산을 포함한다. 산들의 혼합물을 유익하게는 본 금속 도금욕에 사용할 수 있다. 바람직한 산은 황산, 메탄설포네이트, 에탄설포네이트, 프로판설포네이트, 염산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 산은 1 내지 400 g/L의 범위의 양으로 존재할 수 있다. 전해질은 일반적으로 다양한 공급원으로부터 상업적으로 이용가능하고, 추가 정제 없이 사용될 수 있다.

[0066] 그와 같은 전해질은 임의로 할라이드 이온 공급원을 함유할 수 있다. 전형적으로 클로라이드 이온 또는 브로마이드 이온을 사용한다. 예시적인 클로라이드 이온 공급원은 구리 클로라이드, 주석 클로라이드, 나트륨 클로라이드, 칼륨 클로라이드 및 염산을 포함한다. 예시적인 브로마이드 이온 공급원은 나트륨 브로마이드, 칼륨 브로마이드 및 수소 브로마이드이다. 광범위한 할라이드 이온 농도를 본 발명에 사용할 수 있다. 전형적으로, 할라이드 이온 농도는 도금욕을 기반으로 0 내지 120 ppm, 바람직하게는 50 내지 80 ppm의 범위 내에 있다. 그와 같은 할라이드 이온 공급원은 일반적으로 상업적으로 이용가능하고 추가 정제 없이 사용될 수 있다.

- [0067] 도금욕은 전형적으로 가속제를 함유한다. 임의의 가속제 (또한 일명 광택제)는 본 발명에 사용하기에 적합하다. 그와 같은 가속제는 당해분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 가속제는, 비제한적으로, N,N-디메틸-디티오카바미산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포산 나트륨 염; 3-머캅토-1-프로판 설포산 칼륨 염과 함께 카보산, 디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포프로필 디설파이드; 비스-(나트륨 설포프로필)-디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)프로필 설포산 나트륨 염; 피리디늄 프로필 설포베타인; 1-나트륨-3-머캅토프로판-1-설포네이트; N,N-디메틸-디티오카바미산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸 프로필설포산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸설포산 나트륨 염; 3-머캅토-1-에탄 설포산 칼륨 염과 함께 카보산-디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포에틸 디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)에틸 설포산 나트륨 염; 피리디늄 에틸 설포베타인; 및 1-나트륨-3-머캅토폐에탄-1-설포네이트를 포함한다. 가속제는 다양한 양으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 가속제는 0.1 ppm 내지 1000 ppm의 양으로 사용된다.
- [0068] 적합한 억제제는, 비제한적으로, 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 ("EO/PO") 코폴리머 및 부틸 알코올-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 코폴리머를 포함하는, 폴리프로필렌 글리콜 코폴리머 및 폴리에틸렌 글리콜 코폴리머를 포함한다. 억제제의 중량 평균 분자량은 800-15000, 바람직하게는 1000-15000의 범위일 수 있다. 그와 같은 억제제가 사용되는 경우, 그것은 바람직하게는 조성물의 중량을 기반으로 0.5 g/L 내지 15 g/L의 범위, 더 바람직하게는 1 g/L 내지 5 g/L의 범위로 존재한다.
- [0069] 전기도금 조성물은 성분을 임의의 순서로 조합하여 제조될 수 있다. 무기 성분 예컨대 금속 이온 공급원, 물, 전해질 및 임의의 할라이드 이온 공급원을 우선 도금욕 용기에 부가하고, 그 다음 유기 성분 예컨대 제1 반응 생성물, 제2 반응 생성물, 가속제, 억제제, 및 임의의 다른 유기 성분을 부가하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 제1 반응 생성물 및 제2 반응 생성물은 제1 반응 생성물 대 제2 반응 생성물의 중량비가 바람직하게는 5:1 내지 40:1이도록 구리 전기도금욕에 포함된다. 더 바람직하게는, 제1 반응 생성물 대 제2 반응 생성물의 중량비는 10:1 내지 40:1이다.
- [0070] 수성 구리 전기도금욕은 임의로 종래의 평활제를 함유할 수 있지만, 단, 그와 같은 평활제는 구리 피처의 형태를 실질적으로 손상시키지 않는다. 그와 같은 평활제는 스텝(Step) 등의 미국 특허 번호 6,610,192, 왕(Wang) 등의 미국 특허 번호 7,128,822, 하야시(Hayashi) 등의 미국 특허 번호 7,374,652, 및 하기와라(Hagiwara) 등의 미국 특허 번호 6,800,188에 개시된 것들을 포함할 수 있다. 그러나, 그와 같은 평활제는 도금욕으로부터 배제되는 것이 바람직하다.
- [0071] 전형적으로, 도금욕은 10 내지 65 °C 또는 그보다 높은 임의의 온도에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 도금 조성물의 온도는 15 내지 50 °C, 및 더 바람직하게는 20 내지 40 °C이다.
- [0072] 일반적으로, 구리 전기도금욕은 사용 동안 진탕된다. 임의의 적합한 진탕 방법이 사용될 수 있으며, 그와 같은 방법은 당해기술에 공지되어 있다. 적합한 진탕 방법은, 비제한적으로 하기를 포함한다: 공기 주입법, 워크 피스 진탕(work piece agitation), 및 충돌(impingement).
- [0073] 전형적으로, 기관은, 상기 기관을 도금욕과 접촉시켜 전기도금된다. 상기 기관은 전형적으로 캐소드로서 기능한다. 도금욕은 가용성 또는 불용성일 수 있는 애노드를 함유한다. 포텐셜을 전극에 적용한다. 전류 밀도는 5 ASD 내지 50 ASD, 바람직하게는 20 ASD 내지 40 ASD, 더 바람직하게는 30 ASD 내지 40 ASD의 범위일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 방법이 포토레지스트 구획화 피처 예컨대 메가필러, 결합 패드 및 라인 공간 피처를 전기도금하는데 사용될 수 있지만, 본 방법은 본 발명의 바람직한 피처인, 구리 메가필러 도금의 맥락에서 기재된다. 구리 메가필러는 적어도 50 μm, 바람직하게는 100 μm 내지 250 μm, 더 바람직하게는 150 μm 내지 225 μm의 높이를 가질 수 있다. 직경은 10 μm 내지 250 μm, 바람직하게는 150 μm 내지 250 μm의 범위일 수 있다. 전형적으로, 구리 메가필러는 우선 전도성 씨드 층을 기관 예컨대 반도체 칩 또는 다이 상에 침착시켜 형성될 수 있다. 이후 상기 기관을 포토레지스트 물질로 코팅하고, 포토레지스트 층을 방사선 예컨대 UV 방사선에 선택적으로 노광시켜 이미지화한다. 상기 포토레지스트 층을 당해기술에 공지된 종래의 공정을 사용하여 반도체 칩의 표면에 적용할 수 있다. 상기 포토레지스트 층의 두께는 피처의 높이에 따라 가변적일 수 있다. 전형적으로 두께는 50 μm 내지 275 μm의 범위이다. 패터닝 마스크를 상기 포토레지스트 층의 표면에 적용한다. 상기 포토레지스트 층은 포지티브 또는 네가티브 작용 포토레지스트일 수 있다. 상기 포토레지스트가 포지티브 작용인 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 부분은 현상액 예컨대 알칼리성 현상액에 의해 제거된다. 복수의 개구 예컨대 비아의 패터닝은 기관 또는 다이 상의 씨드 층에 이르기까지 내내 도달하는 표면 상에 형성된다. 필러의 피처는 20 μm 내지 800 μm의 범위일 수 있다. 바람직하게는 상기 피처는 40 μm 내지 500 μm의 범위일 수 있다. 비아의 직경은 피처의 직경에 따라 가변적일 수 있다. 비아의 직경은 10 μm 내지 300 μm의 범위일 수 있다.

이후 하나 이상의 본 발명의 반응 생성물을 함유하는 구리 전기도금욕에 전체 구조물을 넣을 수 있다. 전기도금은 각각의 비아의 적어도 일부를 실질적으로 편평한 상부를 갖는 구리 필러로 채우도록 수행된다. 4 cm<sup>2</sup>의 총 면적을 갖는 바람직한 실리콘 웨이퍼 다이의 예는 다이 상의 복수의 개개의 구리 메가필러의 배열을 가진다. 사각형 다이의 주변에 따른 메가필러의 열은 395 μm의 피치를 갖는 고밀도 저피치 영역이다. 다이의 중심 영역에서의 복수의 개개의 구리 메가필러는 800 μm의 피치를 갖는 저밀도 고평치 영역이다. 고밀도 영역에서의 구리 메가필러는 +9%의 평균 %TIR를 가지고, 그리고 저밀도 영역에서의 구리 메가필러는 +9%의 평균 %TIR를 가진다. 고밀도 영역에 대한 %WID는 17%이고, 저밀도 영역의 %WID는 24%이다.

[0075] 메가필러가 전기도금된 이후, 필러는 전착, 솔더볼의 배치를 통한 솔더로, 또는 솔더 페이스트로 탭핑된다. 나머지의 포토레지스트는 당해기술에 공지된 종래의 수단에 의해 다이 상의 뿔뿔을 갖는 구리 메가필러의 어레이는 남겨두면서 제거된다. 필러에 의해 커버되지 않은 나머지의 씨드 층은 당해기술에서 잘 알려진 에칭 공정을 통해 제거된다. 뿔뿔 범프를 갖는 구리 메가필러는 기관 예컨대 인쇄 회로 기관, 또 하나의 웨이퍼 또는 다이, 또는 유기 라미네이트, 실리콘 또는 유리로 이루어질 수 있는 인터포저(interposer)의 금속 접촉면과 접촉하게 배치된다. 뿔뿔 범프를 뿔뿔의 리플로우를 위해 당해기술에 공지된 종래의 공정에 의해 가열하고, 구리 필러를 기관의 금속 접촉면에 연결시킨다. 뿔뿔 범프를 리플로잉(reflowing)하기 위한 종래의 리플로우 공정을 사용할 수 있다. 리플로우 오븐의 예는 5개의 가열 및 2개의 냉각 구역을 포함하는, 시키아마 인터내셔널, 인코포레이티드(Sikiama International, Inc.)로부터 입수된 팔콘(FALCON) 8500 툴이다. 리플로우 사이클은 1-5회의 범위일 수 있다. 구리 메가필러 둘 모두는 기관의 금속 접촉면에 물리적으로 및 전기적으로 접촉된다. 이후 언더필(underfill) 물질을 주사하여 다이, 메가필러 및 기관 사이의 공간을 채울 수 있다. 당해기술에서 잘 알려진 종래의 언더필을 사용할 수 있다.

[0076] 도 1 및 2는 약 200 μm의 직경을 갖는 메가필러의 SEM이다. 도 1은 전기도금 솔더 범프에 대해 실질적으로 편평한 상부 및 바닥을 갖는 원통형 형태를 갖는 본 발명의 구리 메가필러의 SEM이다. 본 필러에 대한 %TIR은 4.3%이다. 필러가 취해지는 필러의 배열에 대한 %WID는 17.6%이다. 리플로우 동안 평할면을 수득하도록 뿔뿔을 용융시킨다. 메가필러가 리플로우 동안 너무 반구형이 되는 경우, 뿔뿔을 용융시켜 필러의 측면으로 유출시킬 수 있으며, 이때 차후의 결합 단계에 충분한 뿔뿔이 필러의 상부에 존재하지 않는다. 메가필러가 도 2에서 보여주는 바와 같이 너무 오목한 경우, 상기 필러를 전기도금하는데 사용된 구리 도금욕으로부터 남겨진 물질은 오목한 상부에 유지되어 뿔뿔 도금욕을 오염시키고, 이로써 뿔뿔 도금욕의 수명을 단축시킬 수 있다. 본 필러에 대한 %TIR은 -15.7%이다. 필러가 취해지는 필러의 배열에 대한 %WID는 55.7%이다.

[0077] 메가필러의 전기도금 동안 구리 메가필러 및 반도체 다이 사이의 금속 접촉 및 부착을 제공하기 위해, 전형적으로 티타늄, 티타늄-텅스텐 또는 크로뮴과 같은 물질로 이루어진 언더범프(underbump) 금속화 층을 다이 상에 침착시킨다. 대안적으로, 금속 씨드 층, 예컨대 구리 씨드 층은 구리 메가필러와 반도체 다이 사이의 금속 접촉면을 제공하도록 반도체 다이 상에 침착될 수 있다. 감광성 층이 상기 다이로부터 제거된 후, 메가필러 아래쪽 부분을 제외한 모든 부분의 언더범프(underbump) 금속화 층 또는 씨드 층을 제거한다. 당해기술에 공지된 종래의 공정이 사용될 수 있다.

[0078] 2개의 반응 생성물의 조합을 포함하는 구리 전기도금 방법 및 도금욕은 실질적으로 균일한 형태를 갖고, 실질적으로 노퍽이 없는 구리 포토레지스트 구획화 피처를 제공한다. 구리 메가필러 및 결합 패드는 실질적으로 편평한 프로파일을 갖는다. 구리 전기도금욕 및 구리 전기도금 방법은 평균 %TIR이 원하는 형태를 달성할 수 있게 한다.

[0079] 하기 예는 본 발명을 추가로 설명하고자 하지만 그것의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0080] 실시예 1

[0081] 콘텐서 및 온도계가 구비된 250 mL 둥근바닥, 3-목 플라스크에, 100 mmol의 2-아미노벤조산 및 20 mL의 탈이온수("DI")를 부가하고, 이후 실온에서의 100 mmol의 수성 수산화나트륨 및 80 °C에서의 100 mmol의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르의 부가를 후속하였다. 수득한 혼합물을 95 °C로 설정된 오일 도금욕을 사용하여 약 5 시간 동안 가열한 후 추가의 6 시간 동안 실온에서 교반시켰다. 상기 반응 생성물 (반응 생성물 1)을 컨테이너로 이송시켰고, 세정하고, 탈이온수로 조정하였다. 반응 생성물 용액을 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0082] 실시예 2

[0083] 콘텐서 및 온도계가 구비된 100 mL 둥근바닥, 3-목 플라스크에, 100 mmol의 2H-이미다졸 및 20 mL의 탈이온수를 부가하고, 이후 실온에서의 100 mmol의 에피클로로히드린의 부가를 후속하였다. 수득한 혼합물을 110 °C로 설정

된 오일 도금욕을 사용하여 약 5 시간 동안 가열한 후 추가의 8 시간 동안 실온에서 교반시켰다. 호박색 착색된 비-고점성의 반응 생성물은 200 mL 부피 플라스크로 이송시켰고, 세정하고, 200 mL 표시까지 탈이온수로 조정하였다. 반응 생성물 (반응 생성물 2) 용액은 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0084] 실시예 3

[0085] 수성 산 구리 전기도금욕은, 구리 설페이트 펜타하이드레이트로부터의 60 g/L 구리 이온, 60 g/L 황산, 90 ppm 클로라이드 이온, 12 ppm의 가속제 및 2 g/L의 억제제를 조합하여 제조되었다. 상기 가속제는 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드였다. 상기 억제제는 대략 1,000의 중량 평균 분자량 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 코폴리머였다. 전기도금욕은 또한 10 ppm의 반응 생성물 및 3 ppm의 반응 생성물 2를 함유하였다. 상기 도금욕의 pH는 1 미만이었다.

[0086] 패턴화된 포토레지스트 240 μm 두께 및 복수의 비아를 갖는 300 mm 실리콘 웨이퍼 세그먼트 (IMAT, Inc., Vancouver, WA로부터 입수가능함)를 구리 전기도금욕에 액침시켰다. 애노드는 가용성 구리 전극이었다. 상기 웨이퍼 및 상기 애노드를 정류기에 연결하고 구리 필러를 비아의 바닥에서 노출된 씨드 층 위에 전기도금했다. 비아 직경은 200 μm였다. 도금 동안 전류 밀도는 30 ASD였고, 구리 전기도금욕의 온도는 40 °C였다. 전기도금 후 웨이퍼 상의 구리 필러의 어레이는 남겨두면서, 잔여 포토레지스트를 더 다우 케미칼 컴퍼니(the Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 BPR 광박리제(photostripper) 알칼리성 용액으로 스트리핑했다. 이후, 상기 구리 필러를 그것의 형태에 대해 분석했다. 상기 필러의 높이 및 TIR을 광학적 백색광 LEICA DCM 3D 현미경을 사용하여 측정했다.

[0087] %TIR은 하기 방정식에 의해 측정되었다:

[0088] 
$$\%TIR = \frac{[높이_{중심} - 높이_{가장자리}]}{높이_{max}} \times 100,$$

[0089] 
$$TIR = 높이_{중심} - 높이_{가장자리}$$

[0090] 8개의 필러의 평균 %TIR을 또한 표에서 보여주는 바와 같이 측정했다.

[0091] [표 2]

필러 #	비아 피치 (μm)	필러 높이 <sub>max</sub> (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	400	156.83	11.59	7.39
2	400	128.69	13.18	10.24
3	400	119.01	13.78	11.58
4	400	124.32	13.27	10.67
5	400	135.16	15.76	11.66
6	1000	170.36	13.19	7.74
7	1000	169.82	21.34	12.57
8	1000	162.93	21.05	12.92
평균	-----	145.89	15.40	10.60

[0092] 필러의 어레이에 대한 %WID는 광학적 백색광 LEICA DCM 3D 현미경 및 하기 방정식으로 결정되었다:  
 [0093] 
$$\%WID = 1/2 \times \frac{[높이_{max} - 높이_{min}]}{높이_{avg}} \times 100$$

[0094] 평균 %WID는 17.6%였고, 평균 %TIR은 10.6이었다. 필러의 표면은 모두 평활하였고 노둘이 없는 것처럼 보였다. 실시예 1 및 2의 반응 생성물의 조합을 포함하는 구리 전기도금욕은 우수한 구리 메가필러를 도금했다. 도 1은 씨드 층 상에 도금된 필러 중 하나의 300X AMRAY SEM 이미지이고, 광학 현미경으로 분석된다. 표면 형태는 평활하였다. 상기 필러에 대해 추정된 %TIR은 4.3%였다.

[0095] 실시예 4

[0096] 구리 전기도금욕에 부가되는 반응 생성물 1의 양이 7.5 ppm인 것을 제외하고 실시예 3의 방법을 반복하였다. 반

응물 2의 양은 동일하게 2 ppm이었다.

[0098] 하기 표 3은 메가필러의 구리 전기도금의 결과를 나타낸다.

[0099] [표 3]

필러 #	비아 피치(μm)	필러 높이 <sub>max</sub> (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	400	166.01	13.34	8.04
2	400	128.77	13.33	10.35
3	400	120.02	12.14	10.11
4	400	121.87	12.18	9.99
5	400	136.53	9.41	6.89
6	1000	168.56	11.15	6.61
7	1000	167.17	17.24	10.31
8	1000	162.12	16.43	10.13
평균	-----	146.38	13.15	9.06

[0100]

[0101] 평균 %TIR 및 %WID를 실시예 3에서와 같이 동일한 공정으로 결정하였다. 평균 %TIR은 9.06이었고, %WID는 16.6%이었다.

[0102] 필러의 표면은 모두 평활하게 노들을 함유하지 않는 것으로 나타났다. 실시예 1 및 2의 반응 생성물의 조합을 포함하는 구리 전기도금욕은 양호한 구리 메가필러를 도금하였다. 도 3은 씨드층 상에 도금되고 광학 현미경으로 분석된 필러 중 하나의 300X AMRAY SEM 이미지이다. 표면 형태는 평활하였다.

[0103] 실시예 5 (비교예)

[0104] 구리 전기도금욕이 10 ppm의 농도로 반응 생성물 1을 포함하나 반응 생성물 2는 도금욕에 부가되지 않는 것을 제외하고 실시예 3에 기재된 방법을 반복하였다. 구리 메가필러 전기도금의 결과는 표 4에 있다.

[0105] [표 4]

필러 #	비아 피치(μm)	필러 높이 <sub>max</sub> (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	400	199.52	13.72	6.88
2	400	134.11	15	11.78
3	400	120.79	14.36	11.89
4	400	122.41	11.48	9.38
5	400	155.04	18.72	11.49
6	1000	241.64	18.65	7.72
7	1000	238.6	15.62	6.55
8	1000	221.52	9.95	4.49
평균	-----	179.20	14.67	8.77

[0106]

[0107] 평균 %TIR 및 %WID를 실시예 3에서와 같이 동일한 공정으로 결정하였다. 평균 %TIR은 8.77이었고, %WID는 433.7%이었다.

[0108] 도 4는 도금되어 광학 현미경으로 분석된 필러 중 하나의 300X AMRAY SEM 이미지이다. 웨이퍼 산의 관찰된 실질적으로 모든 메가필러는 동일한 형태를 가졌다. 메가필러의 측면이 평활하였지만, 상면은 범프로 불규칙하였고, 솔더 적용에 대해 적절하지 않았다.

[0109] 실시예 6 (비교예)

[0110] 구리 전기도금욕이 20 ppm의 농도로 반응 생성물 1을 포함하나 반응 생성물 2는 도금욕에 부가되지 않는 것을 제외 실시예 3에 기재된 방법을 반복하였다. 구리 메가필러 전기도금의 결과는 표 5에 있다.

[0111] [표 5]

필러 #	비아 피치(μm)	필러 높이 <sub>max</sub> (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	400	200.6	14.12	7.04
2	400	135.1	15.56	11.52
3	400	134.4	26.12	19.45
4	400	139.1	37.39	26.88
5	400	153.1	24.04	15.71
6	1000	245.0	15.58	6.36
7	1000	243.1	13.58	5.59
8	1000	226.4	15.01	6.63
평균	-----	184.6	20.18	12.40

[0112]

[0113] 평균 %TIR 및 %WID를 실시예 3에서와 같이 동일한 공정으로 결정하였다. 평균 %TIR은 12.4이었고, %WID는 30%이었다. %WID는 25% 이하의 표적 값을 초과하였다.

[0114] 도 5는 도금되어 광학 현미경으로 분석된 필러 중 하나의 300X AMRAY SEM 이미지이다. 웨이퍼 산의 관찰된 실질적으로 모든 메가필러는 동일한 형태를 가졌다. 메가필러의 측면이 평활하였지만, 상면은 범프로 상기 실시예 5에서의 메가필러와 같이 불규칙하였고, 솔더 적용에 대해 적절하지 않았다.

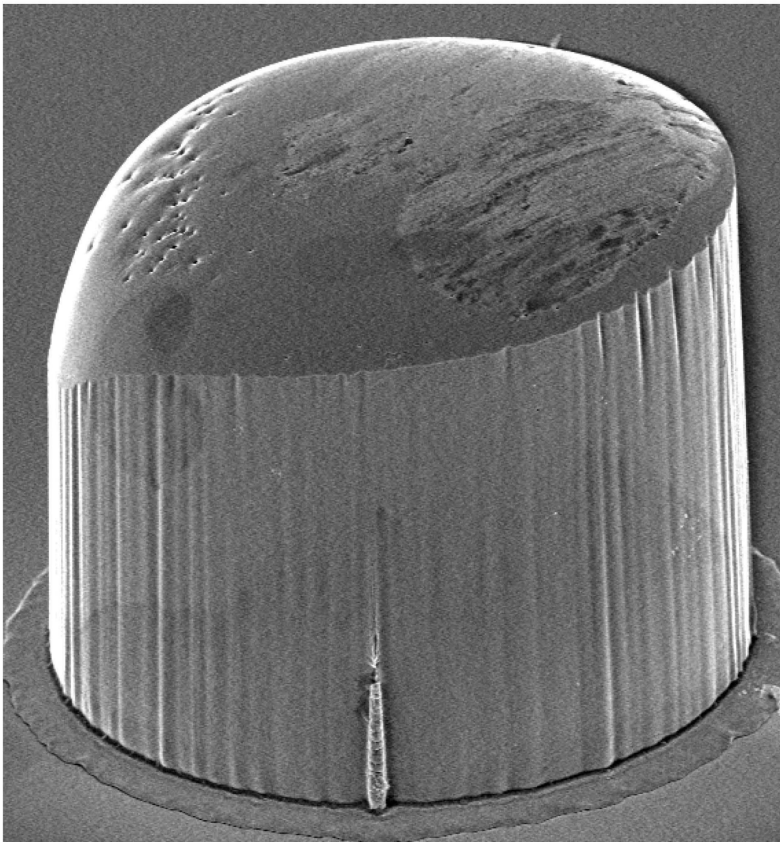
[0115] 실시예 7 (비교예)

[0116] 황산동 펜타하이드레이트로부터의 60 g/L 구리 이온, 60 g/L 황산, 90 ppm 클로라이드 이온, 12 ppm의 가속제 및 2 g/L의 억제제를 조합하여 수성 산 구리 전기도금욕을 제조하였다. 가속제는 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드였다. 억제제는 약 1,000의 중량 평균 분자량 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 공중합체였다. 전기도금욕은 또한 1 ppm의 반응 생성물 2를 함유하였다. 도금욕의 pH는 1 미만이었다.

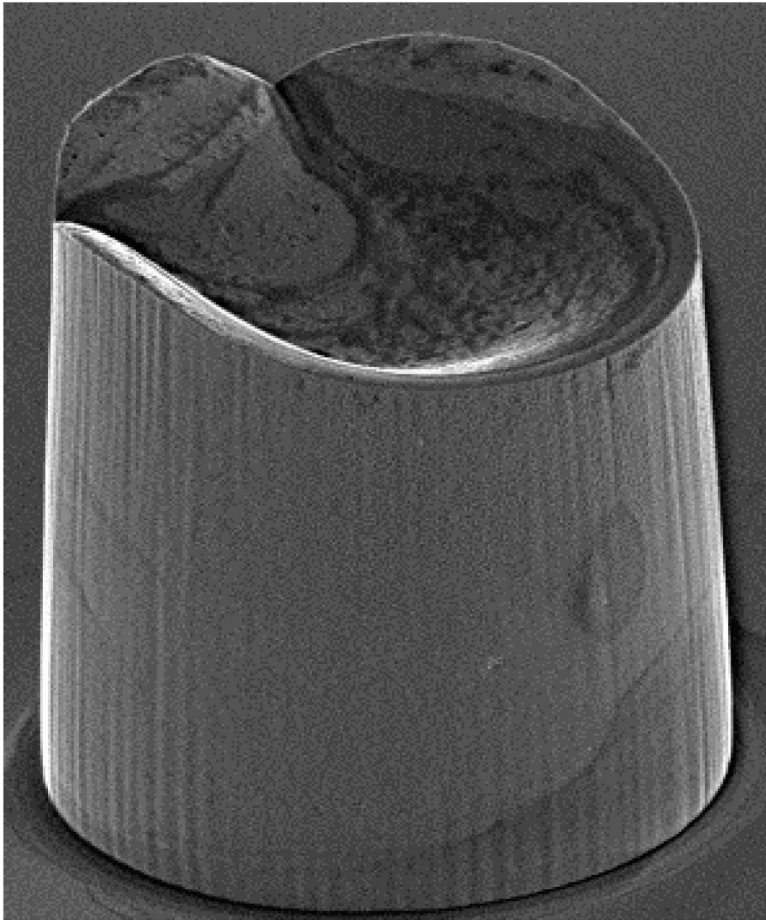
[0117] 패턴화된 포토레지스트 205 μm 두께 및 복수의 비아를 갖는 300 mm 실리콘 웨이퍼 세그먼트 (IMAT, Inc., 벤쿠버, WA 사제)를 구리 전기도금욕에 함침시켰다. 애노드는 가용성 구리 전극이었다. 웨이퍼 및 애노드를 정류기에 접속시켰고, 구리 필러를 비아의 바닥의 노출된 씨드층에 전기도금시켰다. 비아 직경은 100 μm이었다. 도금과정에서의 전류 밀도는 20 ASD이었고, 구리 전기도금욕의 온도는 40°C이었다. 전기도금 이후, 잔류 포토레지스트는 이후 Dow Chemical Company로부터 이용가능한 BPR 포토스트리퍼 알칼리 용액으로 스트리핑시켰고, 이는 웨이퍼 상의 구리 필러의 어레이로부터 배출되었다. 구리 필러를 이후 이의 형태에 대해 분석하였다. 도 6은 도금된 구리 필러의 대표적인 예이다. 실질적으로 모든 필러는 상당히 파이고 거친 표면 외관을 가졌다. %TIR 및 %WID 모드는 필러 형태의 좋지 않은 질로 결정되지 않았다.

도면

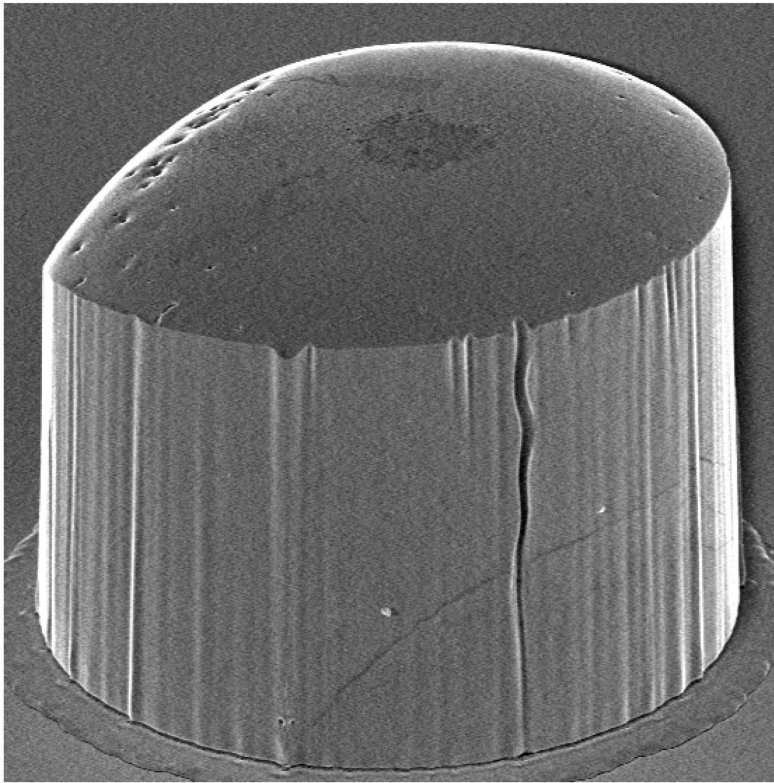
도면1



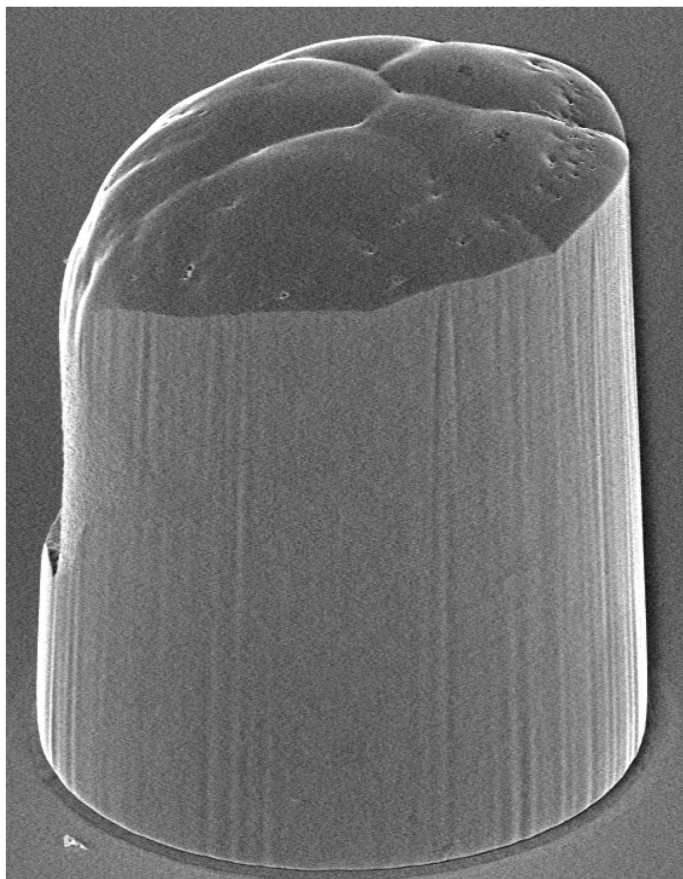
도면2



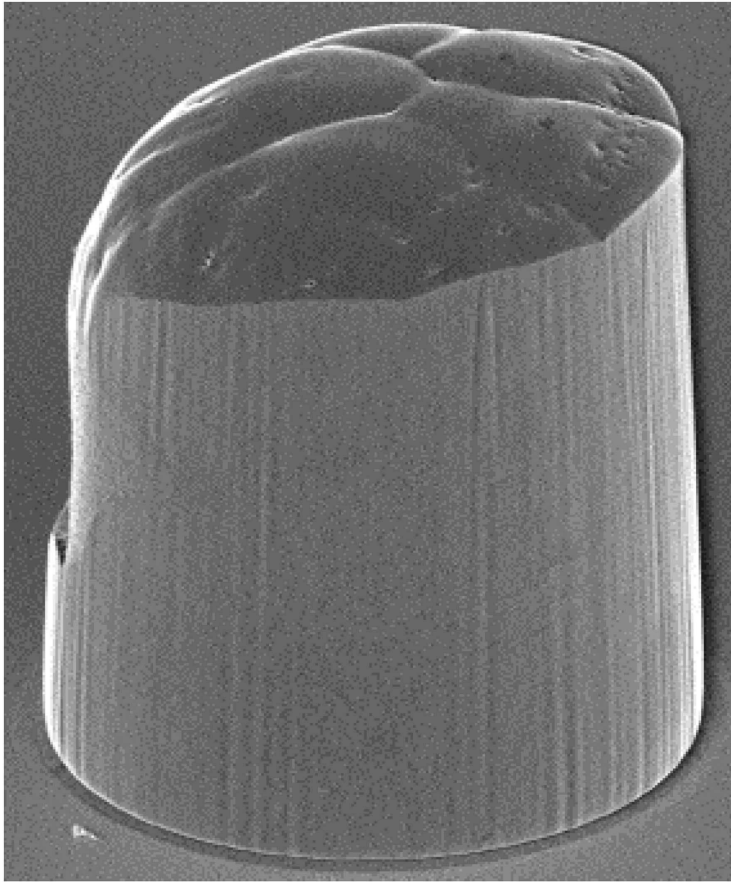
도면3



도면4



도면5



도면6

