

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 2월 8일 (08.02.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/026239 A1

(51) 국제특허분류:

C23F 11/10 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

C23F 11/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/008453

(22) 국제출원일:

2017년 8월 4일 (04.08.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0099331 2016년 8월 4일 (04.08.2016) KR

10-2016-0107614 2016년 8월 24일 (24.08.2016) KR

(71) 출원인: 성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김정구 (KIM, Jung Gu); 13540 경기도 성남시 분당구 판교원로82번길 60, 1403호, Gyeonggi-do (KR).
송솔지 (SONG, Sol Ji); 15540 경기도 안산시 상록구 반석로 8, 19동 1705호, Gyeonggi-do (KR).

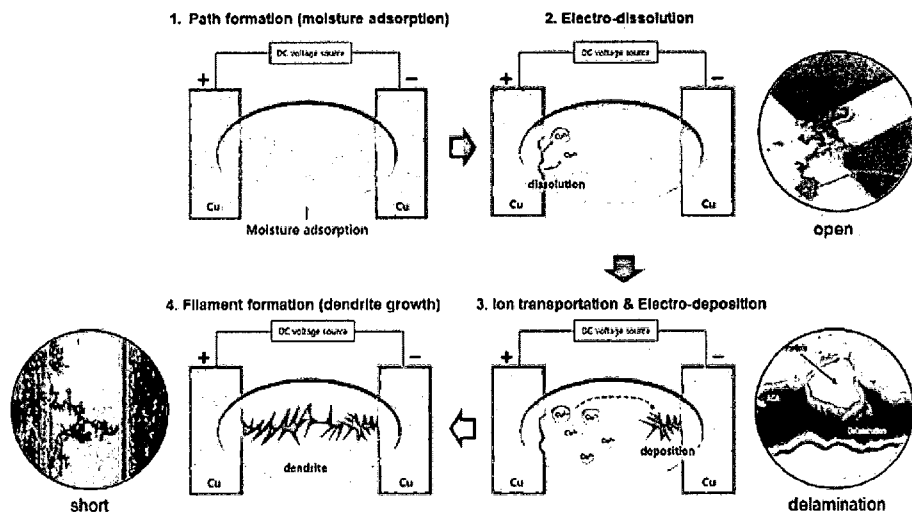
(74) 대리인: 남건필 등 (NAM, Gun Pil et al.); 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티2동 508호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: ELECTROCHEMICAL MIGRATION PREVENTIVE ADDITIVE FOR COPPER AND METHOD FOR PREVENTING ELECTROCHEMICAL MIGRATION BY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 구리의 전기화학적 마이그레이션 방지 첨가제 및 이를 이용한 전기화학적 마이그레이션을 방지하는 방법

[도 3]



(57) Abstract: According to one embodiment of the present invention, an electrochemical migration preventive additive can suppress electrochemical migration by delaying or preventing the generation or the growth of a dendrite generated between copper metal wirings. Therefore, shorting of a circuit can be ultimately prevented. In addition, when the preventive additive is used by being mixed with an EMC or underfill material of a packaging process of a semiconductor and the like, the reliability of a semiconductor device can be increased.

(57) 요약서: 본 발명의 일실시예는 전기화학적 마이그레이션 방지 첨가제는 구리 금속 배선 사이에서 발생하는 수지상정의 생성 또는 성장을 지연 또는 방지하여 전기화학적 마이그레이션을 억제할 수 있다. 이를 통하여, 회로의 단락을 궁극적으로 방지할 수 있다. 또한, 이러한 방지 첨가제를, 반도체 등의 패키징 공정의 EMC 또는 언더필 재료와 혼합하여 사용할 경우, 반도체 소자의 신뢰도를 높일 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/026239 A1



SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 구리의 전기화학적 마이그레이션 방지 첨가제 및 이를 이용한 전기화학적 마이그레이션을 방지하는 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 구리의 전기 단락을 유발하는 전기화학적 마이그레이션을 억제하기 위한 방지 첨가제 및 이러한 첨가제를 혼합한 물질을 이용하여 전기화학적 마이그레이션을 방지하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 산업사회가 발전함에 따라 고성능, 고신뢰성 전자부품이 필요하게 되고, 그 적용분야가 크게 확장되고 있다. 따라서 반도체 등 전자부품이 고밀도화되고, 고집적화되고 있다. 이에 따라, 그러한 전자부품에 사용되는 금속 배선이나 접합층의 선폭이나, 간격이 줄어들고 있으며, 그에 따라 새로운 신뢰성 문제가 발생하였다. 전자부품의 배선은 일반적으로 전기전도도 및 열전도도가 좋고, 가격이 저렴한 구리가 사용된다. 그러나, 전자부품의 배선이 수분에 노출되고, 두 배선 간에 전기가 흐르면 회로 상에 ECM(Electrochemical migration)이 발생되며, 이는 전자회로에서 전기적 단락(short)을 유발하여, 전자부품의 수명을 단축시킨다.
- [3] 구리의 ECM 반응 메커니즘은 아래의 2가지 단계로 구별할 수 있다.
- [4] 1단계 : 양극 반응
- [5] $\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$
- [6] 2단계 : 음극 반응
- [7] $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- [8] 이러한 반응이 지속됨에 따라, CuO가 음극에서 양극으로 성장하여 수지상정(dendrite)을 발생시켜 전기적 단락을 유발한다.
- [9] 또한 구리의 ECM은 클로라이드 이온에 의해 더욱 가속화 된다. 반도체 패키지 공정에서 사용되는 EMC나 언더필은 제조 공정상 클로라이드 이온이 포함된다. 따라서 실제 구리 금속은 수 ppm 이하의 클로라이드 이온이 포함된 부식 환경에 노출된다. 부식 환경에 클로라이드 이온이 존재하는 경우, 구리의 양극에서는 다음과 같은 반응이 발생한다.
- [10] $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + \text{e}^-$
- [11] $\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{e}^-$
- [12] $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2\text{O}$
- [13] $\text{H}[\text{CuCl}_2] \rightarrow \text{H}^+ + [\text{CuCl}_2]^-$
- [14] $[\text{CuCl}_2]^- \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$
- [15] $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$
- [16] $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

- [17] 한편 구리의 음극에서는 다음과 같은 반응이 발생한다.
- [18] $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- [19] $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- [20] 위와 같은 반응을 통해 클로라이드 이온은 재 순환되어 지속적으로 촉매의 역할을 한다. 이로 인해 미량의 클로라이드 이온도 구리의 ECM에는 치명적일 수 있다.
- [21] 또한 구리의 ECM의 발생과 성장 속도는 습도, 온도, 전극 간격 등과 같은 환경적 요소들에 의존한다. ECM을 방지하기 위해서 인접한 금속 배선 층 사이에 폴리머 계열의 물질을 도포하는 방법 등이 존재하나, 이는 종래의 금속 배선 제작 및 패키징에 추가적인 공정을 진행함으로써 시간적, 금전적인 손실을 야기한다. 그래서, 추가적인 공정을 요구하지 않고, 용이하게 구리의 ECM을 방지하기 위한 연구가 필요한 시점이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [22] 본 발명의 일 목적은 구리 금속 배선에서 발생하기 쉬운 ECM을 방지할 수 있는 방지 첨가제 및 이를 이용한 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [23] 본 발명의 일실시예인 구리의 전기화학적 마이그레이션 방지 첨가제는 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol (PEG)), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol(PPG)), 이미다졸(Imidazole), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone(PVP)), 야누스 그린 B(Janus Green B (JGB)), 벤조트리아졸(Benzotriazole (BTA)), 폴리-디알릴디메틸암모늄 클로라이드(Poly-diallyldimethylammonium chloride(PolyDADMAC)), 싸이오우레아(Thiourea), 디데실-디메틸암모늄 클로라이드(Didecyl-dimethylammonium chloride (DDAC)), 디아진 블랙(Diazine black (DB)), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 하이드로젠 설페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([BMIM]HSO₄)), 니트로테트라졸리움 블루 클로라이드(Nitrotetrazolium blue chloride (NTBC)), 6-아미노벤조-싸이아졸(6-aminobenzo-thiazole), N-부틸-메틸 피레리디늄 브로마이드(N-butyl-methyl piperidinium bromide (PP₁₄Br)), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine (PEI)), 4-아미노-2,1,3-벤조싸이아디아졸(4-Amino-2,1,3-benzothiadiazole), 데나토니움 벤조에이트(Denatonium benzoate), 브랜치드 4차 암모늄 설파펙턴트(Branched quaternary ammonium surfactant), 4-니트로페놀(4-Nitrophenol), 디알릴메틸아민 하이드로클로라이드 및 설퍼 디옥사이드 혼성 고분자(Diallylmethylamine hydrochloride and sulfur dioxide copolymer), 디알릴아민 하이드로클로라이드 말레산 혼성 고분자(Diallylamine hydrochloride maleic acid copolymer (410C)),

에피클로로하이드린 디알릴아민 하이드로클로라이드 4차 아민 혼성고분자(Epichloroglydrinated diallylamine hydrochloride quaternary amine copolymer (880)), 메틸디알릴아민 하이드로클로라이드 설퍼 디옥사이드 혼성고분자(Methyldiallylamine hydrochloride sulfur dioxide copolymer (220ICl)), 도데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Dodecyltrimethylammoniumbromide (DTAB)), 피리딘(Pyridine), 젤라틴(Gelatin) 중 적어도 하나를 포함하며, 단독 사용 혹은 복합 사용시 구리 금속 배선의 수지상정의 생성 및 성장 중 적어도 하나를 지연시킬 수 있다.

- [24] 본 발명의 다른 실시예인 전기화학적 마이그레이션의 방지방법은 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol (PEG)), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol(PPG)), 이미다졸(Imidazole), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone(PVP)), 야누스 그린 B(Janus Green B (JGB)), 벤조트리아졸(Benzotriazole (BTA)), 폴리-디알릴디메틸암모니움 클로라이드(Poly-diallyldimethylammonium chloride(PolyDADMAC)), 싸이오우레아(Thiourea), 디데실-디메틸암모니움 클로라이드(Didecyl-dimethylammonium chloride (DDAC)), 디아진 블랙(Diazine black (DB)), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 하이드로젠 설페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([BMIM]HSO₄)), 니트로테트라졸리움 블루 클로라이드(Nitrotetrazolium blue chloride (NTBC)), 6-아미노벤조-싸이아졸(6-aminobenzo-thiazole), N-부틸-메틸 피페리디늄 브로마이드(N-butyl-methyl piperidinium bromide (PP₁₄Br)), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine (PEI)), 4-아미노-2,1,3-벤조싸이아디아졸(4-Amino-2,1,3-benzothiadiazole), 데나토늄 벤조에이트(Denatonium benzoate), 브랜치드 4차 암모니움 설펙턴트(Branched quaternary ammonium surfactant), 4-니트로페놀(4-Nitrophenol), 디알릴메틸아민 하이드로클로라이드 및 설퍼 디옥사이드 혼성 고분자(Diallylmethylamine hydrochloride and sulfur dioxide copolymer), 디알릴아민 하이드로클로라이드 말레산 혼성 고분자(Diallylamine hydrochloride maleic acid copolymer (410C)), 에피클로로하이드린 디알릴아민 하이드로클로라이드 4차 아민 혼성고분자(Epichloroglydrinated diallylamine hydrochloride quaternary amine copolymer (880)), 메틸디알릴아민 하이드로클로라이드 설퍼 디옥사이드 혼성고분자(Methyldiallylamine hydrochloride sulfur dioxide copolymer (220ICl)), 도데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Dodecyltrimethylammoniumbromide (DTAB)), 피리딘(Pyridine), 젤라틴(Gelatin) 중 적어도 하나를 포함하는 전기화학적 마이그레이션 방지 첨가제를 준비하는 단계; 및 상기 준비된 방지 첨가제를 EMC(Epoxy molding compound) 또는 언더필(Underfill) 물질에 혼합하여, 구리 금속 배선의 물딩에 이용하는 단계를 포함한다.
- [25] 상기 물질들은 단독 사용 혹은 복합 사용시 구리 금속 배선 사이에서 수지상정의 생성 및 성장 중 적어도 하나를 지연시킬 수 있다.

발명의 효과

- [26] 본 발명을 통하여, 구리 금속 배선 사이에서 발생하는 수지상정의 생성 또는 성장을 지연 또는 방지하여 전기화학적 마이그레이션을 억제할 수 있다. 이를 통하여, 회로의 단락을 궁극적으로 방지할 수 있다. 또한, 이러한 방지 첨가제를, 반도체 등의 패키징 공정의 EMC 또는 언더필 재료와 혼합하여 사용할 경우, 반도체 소자의 신뢰도를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 반도체 패키지(wire bond)의 모식도 및 부식유형의 이미지이다.
 [28] 도 2는 반도체 패키지(Flip chip)의 모식도 및 부식유형의 이미지이다.
 [29] 도 3은 구리 배선 사이에서 발생하는 EMC 과정에 관한 모식도이다.
 [30] 도 4는 수지상정의 성장 및 억제를 나타내는 모식도이다.
 [31] 도 5는 실험에 1의 ECM time의 평균(average) 및 표준 편차(standard deviation)에 대한 그래프이다.
 [32] 도 6은 실험에 1의 ECM time에 대한 수지상정의 길이를 나타내는 그래프이다.
 [33] 도 7은 실험에 2의 ECM time의 평균(average) 및 표준 편차(standard deviation)에 대한 그래프이다.
 [34] 도 8은 실험에 2의 ECM time에 대한 수지상정의 길이를 나타내는 그래프이다.
 [35] 도 9은 실험에 3의 ECM time의 평균(average) 및 표준 편차(standard deviation)에 대한 그래프이다.
 [36] 도 10은 실험에 3의 ECM time에 대한 수지상정의 길이를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [37] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 추가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [38] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [39] 상술한 바와 같이, 특히, 반도체 패키지 공정에서, 두 배선 간에 전기가 흐르면, 회로 상에 전기화학적 마이그레이션(electrochemical migration)이 발생되며, 이는 전자회로에서 전기적 단락(short)을 유발하여, 전자부품의 수명을 단축시킨다. 도 1에 반도체 패키지(wire bond)의 모식도 및 부식유형을 나타내었다. 도 1에

나타낸 바와 같이, 전기화학적 마이그레이션이 발생되고, 리드 프레임(lead frame)의 단락현상이 발생되기 쉽다. 또한, 도 2에 반도체 패키지(Flip chip)의 모식도 및 부식유형을 나타내었다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 전극간 거리가 더 미세하며, 범프(bump) 사이에서, 전기화학적 마이그레이션이 발생되고 단락현상이 역시 발생되기 쉽다. 도 3에 구리 배선에서 발생하는 ECM 메커니즘을 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 전극 사이에서 수분(moisture)이 흡수되면, 일방의 전극에서 용해(dissolution)가 발생하여, 전극 금속의 이온이 해리된다. 이러한 금속 이온들이 타방의 전극에 증착(deposition)하게 된다. 증착 후 성장을 통하여 수지상정(dendrite)이 발생되고 결국 단락(short)이 발생하게 된다.

- [40] 본 발명자들은 컨덕터(conductor) 사이에 존재하는 패키징 물질인 EMC(Epoxy Mold Compound)나 언더필(Underfill) 물질에, 본 발명의 일실시예인 첨가제를 추가하여 이용하면, 수분을 흡수하더라도, 용해나 증착 반응을 억제하여, 단락 현상이 지연되거나 억제될 수 있음을 착안하여, 본 발명인 전기화학적 마이그레이션을 방지하기 위한 기술을 도출하였다.
- [41] 또한, 수지상의 증착(dendritic deposition)은 매스 트랜스포트(Mass transport)가 제한되면 발생한다. 매스 트랜스포트는 전극 반응 동안 벌크 솔루션(bulk solution)과 계면(electrode surface) 사이에서 일어나는 물질의 전달을 의미하며, 이는 확산(diffusion)에 의하여 일어나고, 확산이 반응의 속도를 결정한다고 알려져 있다. 이러한 매스 트랜스포트는 전하 트랜스포트(Charge transport)에 의한 수지상정의 성장 뿐만 아니라, 이동한 금속 이온의 분산을 통해 수지상정이 성장하기 위한 핵 생성 영역의 분산을 의미한다. 그리고, 레벨러(leveler), 평탄제(Suppressor), 결정 미세화제(grain refiner)를 이용하면, 수지상정에 의한 회로 단락을 감소시킬 수 있다고 알려져 있다.
- [42] 수지상정의 성장은 마이크로-러프(micro-rough)한 표면에서, 피크(peak)부분이 골(trough)부분 보다 증착이 많이 발생한다. 즉, 수지상정의 성장을 억제하기 위하여, 레벨러, 평탄제, 결정 미세화제의 역할이 매우 중요한 것이다. 이를 나타내는 모식도를 도 4에 나타내었다. 도 4(a)와 같이, 피크 위치에 점점 수지상정이 형성된다. 반면에, 도 4(b)와 같이, 평탄제, 레벨러, 결정 미세화제가 존재하는 경우, 수지상정의 성장이 억제된다.
- [43] 본 발명의 일실시예인 구리의 전기화학적 마이그레이션 방지 첨가제는 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol (PEG)), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol(PPG)), 이미다졸(Imidazole), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone(PVP)), 야누스 그린 B(Janus Green B (JGB)), 벤조트리아졸(Benzotriazole (BTA)), 폴리-디알릴디메틸암모늄 클로라이드(Poly-diallyldimethylammonium chloride(PolyDADMAC)), 싸이오우레아(Thiourea), 디데실-디메틸암모늄 클로라이드(Didecyl-dimethylammonium chloride (DDAC)), 디아진 블랙(Diazine

black (DB)), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 하이드로젠
 설페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([BMIM]HSO₄)),
 니트로테트라졸리움 블루 클로라이드(Nitrotetrazolium blue chloride (NTBC)),
 6-아미노벤조-싸이아졸(6-aminobenzo-thiazole), N-부틸-메틸 피페리디늄
 브로마이드(N-butyl-methyl piperidinium bromide (PP₁₄Br)),
 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine (PEI)),
 4-아미노-2,1,3-벤조싸이아디아졸(4-Amino-2,1,3-benzothiadiazole), 데나토니움
 벤조에이트(Denatonium benzoate), 브랜치드 4차 암모니움 설펙턴트(Branched
 quaternary ammonium surfactant), 4-니트로페놀(4-Nitrophenol), 디알릴메틸아민
 하이드로클로라이드 및 설페 디옥사이드 혼성 고분자(Diallylmethylamine
 hydrochloride and sulfur dioxide copolymer), 디알릴아민 하이드로클로라이드
 말레산 혼성 고분자(Diallylamine hydrochloride maleic acid copolymer (410C)),
 에피클로로하이드린 디알릴아민 하이드로클로라이드 4차 아민 혼성고분자(
 Epichloroglydrinated diallylamine hydrochloride quaternary amine copolymer (880)),
 메틸디알릴아민 하이드로클로라이드 설페 디옥사이드
 혼성고분자(Methyldiallylamine hydrochloride sulfur dioxide copolymer (220ICI)),
 도데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Dodecyltrimethylammoniumbromide
 (DTAB)), 피리딘(Pyridine), 젤라틴(Gelatin) 중 적어도 하나를 포함하며, 단독
 사용 혹은 복합 사용시 구리 금속 배선의 수지상정의 생성 및 성장 중 적어도
 하나를 지연시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 실시예인 구리의 전기화학적
 마이그레이션 방지 방법은 상술한 방지 첨가제 중 하나를 준비하고, 상기 준비된
 방지 첨가제를 EMC(Epoxy molding compound) 또는 언더필(Underfill) 물질에
 혼합하여, 구리 금속 배선의 물딩에 이용하는 단계를 포함한다. 상기 물질들은
 단독 사용 혹은 복합 사용시 구리 금속 배선 사이에서 수지상정의 생성 및 성장
 중 적어도 하나를 지연시킬 수 있다.

[44] 이하, 실험예 및 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[45] (실험예 1)

[46] 본 발명의 효과를 확인하기 위한 기준 용액으로 전기전도도가 15MΩ 이상인
 탈이온수에 염화나트륨(sodium chloride(NaCl))을 사용하여 클로라이드
 이온(chloride ion)의 농도가 저농도인 용액과 고농도인 용액을 제작하였다.
 클로라이드 이온은 양극 구리 금속의 이온화 반응을 가속화시켜 ECM 현상을
 촉진시키므로, 본 실험에서는 클로라이드 이온 용액을 가속 환경으로
 설정하였다. 저농도 클로라이드 이온 용액은 mild 한 환경을, 고농도 클로라이드
 이온 용액은 corrosive한 환경을 모사하였으며, 이러한 가속 용액에 첨가제를
 첨가하여 발명의 효과를 확인하고자 하였다. 본 실험예에서는 폴리에틸렌
 글리콜, 이미다졸 및 벤조트리아졸을 가속 용액인 클로라이드 이온 용액에
 첨가하여 ECM 방지 첨가제로서 사용하였다. 각 용액은 충분히 교반 후,
 안정화를 위하여 충분한 에이징 시간을 부여하였다. 상기와 같이, 준비된 8

종류의 용액을 구리 배선에 떨어뜨려 ECM Time을 측정하는 실험을 각 용액당 5회 이상 실시하였다. 이러한 실험은 물방울 시험(Water drop test)으로서, IPC-TM-650에 준하여 Comb Type으로 제작된 구리 배선에 물방울을 떨어뜨리고, 구리 배선 양쪽에 전압을 인가하여, 두 구리 배선 사이에 수지상정이 연결되는 과정과 시간을 측정하는 평가 방법이다. 물방울 시험은 타 시험 방법과 비교하였을 때, 가혹한 조건으로 수지상정을 성장시켜, 단시간에 ECM을 관찰하는데 유용한 실험방법이다. 일반적으로 사용되는 항온항습시험과 비교하여, 1000배의 수지상정 성장속도 차가 발생한다는 보고에 의거하여, 본 실험 결과에서의 ECM time 차이는 실제 필드에서 사용되는 구리 배선의 ECM을 방지하는데 효과적일 것으로 판단되었다. 본 실험에서는 대기 상태(대기온도, 대기습도)에서 3V의 전압을 인가하여 진행되었고, 이와 동시에 ECM time을 측정하였다.

[47] 도 5에 가속 용액과 방지 첨가제 용액에 대한 ECM time의 평균(average) 및 표준편차(standard deviation)를 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 저농도 및 고농도의 클로라이드 이온 용액과 비교하여, 폴리에틸렌 글리콜, 이미다졸 벤조트리아졸을 첨가한 용액에서, 수지상정이 생성되기까지 시간이 길게 나타남을 확인할 수 있으며, 그 효과는 클로라이드 이온의 농도에 따라 차이가 발생함을 알 수 있었다.

[48] 도 6에 수지상정이 연결되는 과정에서 일정 시간마다 수지상정이 성장하는 길이를 측정하여 그래프로 나타내었다. 또한, 이 그래프는 두 구리 배선 사이에서 수지상정이 연결되었을 때의 거리를 1로 산출하여, 이에 대한 비율로 계산한 그래프이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 물방울 시험에 사용한 용액에 따라 초기 수지상정이 생성되는 시점과 성장하는 속도에 차이가 있음을 알 수 있다. 특히 ECM 방지 첨가제인 폴리에틸렌 글리콜, 이미다졸과 벤조트리아졸을 첨가한 경우, 서로 다른 메커니즘을 통해 ECM을 방지함을 확인할 수 있었다. 폴리에틸렌 글리콜의 경우, 수지상정이 생성되기까지 소요되는 시간이 가장 길게 나타났으며, 이는 초기 수지상정이 생성되는 시점을 지연하는 역할을 수행함을 의미한다. 폴리에틸렌 글리콜의 경우, 폴리에틸렌 글리콜의 에테르기(ether group)가 양극에서 용출된 구리이온을 트래핑(trapping)함으로써 음극에서 구리 이온이 환원되는 것을 방지한다. 폴리에틸렌 글리콜의 경우 클로라이드 이온이 구리이온 트래핑에 브릿지(bridge) 역할을 하므로, 고농도 클로라이드 이온에서 더 좋은 효과를 나타낸다. 용출되는 구리 이온의 농도가 폴리에틸렌 글리콜의 농도 대비 과포화되면 음극에서 구리 이온의 환원이 발생하여 수지상정이 성장하게 되며, 폴리에틸렌 글리콜의 구리 이온 트래핑이 초기 수지상정의 생성을 억제하는 것으로 판단된다. 반면에, 이미다졸의 경우, 폴리에틸렌 글리콜과 유사하게 수지상정의 생성 시간을 지연시키는 역할을 하였으나, 이보다는 수지상정의 성장을 지연시키는 역할을 수행함을 확인할 수 있었다. 수지상정은 도금 과정이 부분적으로 확산 제어될 때 발생하는 데,

마이크로 단위의 표면조도를 가진 재료는 볼록한 영역이 오목한 영역보다 흡착이 더 많이 발생한다. 질소 작용기(Nitrogen functional group)를 포함하는 이미다졸은 구리 배선 표면의 볼록한 영역에 흡착되어 구리 이온의 환원을 방지하여 수지상정의 성장을 지연시키는 것으로 판단된다. 반면에, 벤조트리아졸의 경우, 수지상정이 생성되기까지 소요되는 시간은 이미다졸보다는 길었으나, 폴리에틸렌 글리콜보다는 짧았다. 이 역시, 이미다졸처럼 일부 수지상정의 성장 속도를 지연시키는 역할을 하는 것으로 판단되었다.

[49]

[50] (실험예 2)

[51] 실험예 1과 동일한 실험조건으로 실험을 실시하였고, 가속 용액 2종과 폴리에틸렌 글리콜, 이미다졸, 벤조트리아졸 이외에, 폴리에틸렌 글리콜+이미다졸을 방지 첨가제로 첨가하여 실험하였다. 도 7에, 도 5와 마찬가지로, 가속 용액과 방지 첨가제 용액에 대한 ECM time의 평균(average) 및 표준 편차(standard deviation)를 나타내었다. 또한, 도 8에, 도 6과 마찬가지로 수지상정이 연결되는 과정에서 일정 시간마다 수지상정이 성장하는 길이를 측정하여 그래프로 나타내었다. 실험예 1과 비교하였을 때, 가속 용액에 첨가제를 단독 첨가하는 경우보다, 복합 첨가하는 경우 ECM time이 더 길게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 폴리에틸렌 글리콜+이미다졸은 수지상정이 생성되기까지 소요시간은 폴리에틸렌 글리콜보다 길게 나타났으며, 이미다졸처럼 일부 수지상정의 성장 속도를 지연시키는 역할을 하는 것으로 판단되었다.

[52]

[53] (실험예 3)

[54] 실험예 1과 동일한 실험조건으로 실험을 실시하였고, 가속 용액 2종과 폴리에틸렌 글리콜, 이미다졸, 벤조트리아졸, 폴리에틸렌 글리콜+이미다졸 이외에 야누스 그린 B+이미다졸, 야누스 그린 B+벤조트리아졸을 방지 첨가제로 첨가하여 실험하였다. 야누스 그린 B의 경우, 가속 용액에 단독 첨가한 경우 ECM time을 증가시키는 효과가 나타나지 않았지만, 이를 다른 첨가제와 복합 첨가하는 경우 ECM time이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 도 8에, 도 5와 마찬가지로, 가속 용액과 방지 첨가제 용액에 대한 ECM time의 평균(average) 및 표준 편차(standard deviation)를 나타내었다. 또한, 도 9에, 도 6과 마찬가지로 수지상정이 연결되는 과정에서 일정 시간마다 수지상정이 성장하는 길이를 측정하여 그래프로 나타내었다. 야누스 그린 B+이미다졸은 수지상정이 생성되기까지 소요시간은 벤조트리아졸과 유사하게 나타났으나, 수지상정의 성장 속도 지연이 다른 용액에 비해 크게 나타났다. 이는 용액 내 야누스 그린 B가 이미다졸의 수지상정 성장 속도 지연 효과를 향상시키기 때문이라고 판단된다. 또한, 야누스 그린 B+벤조트리아졸은 수지상정이 생성되기까지 소요시간이 다른 용액에 비해 크게 나타났다. 이는 용액 내 야누스 그린 B와

벤조트리아졸의 상호 작용에 의한 효과로 판단된다.

- [55] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

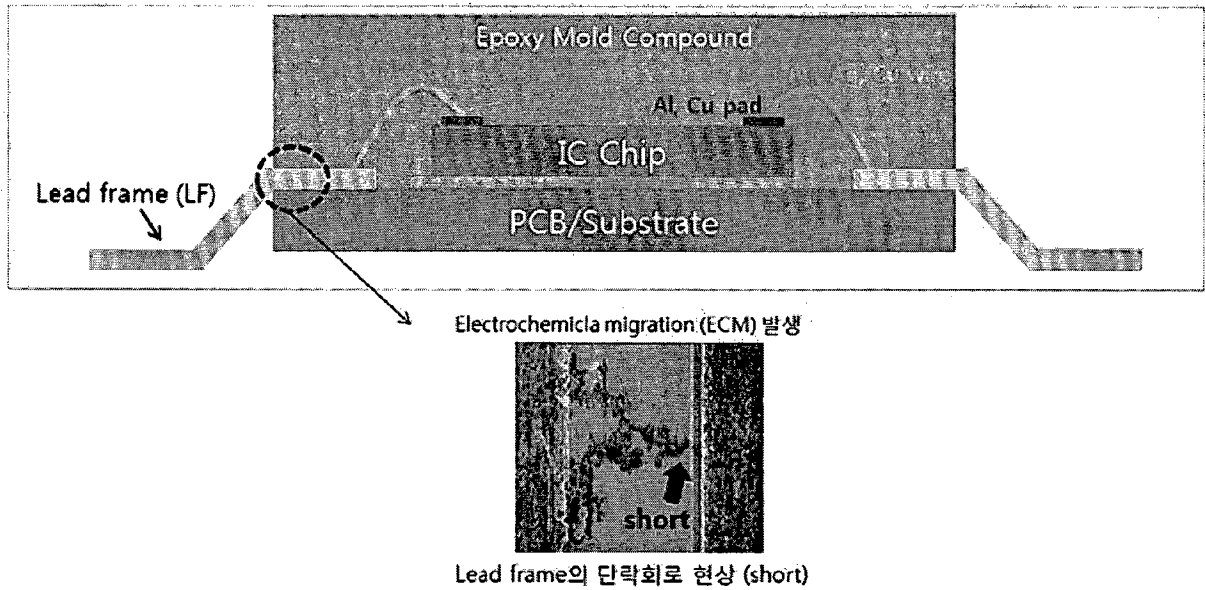
청구범위

- [청구항 1] 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol (PEG)), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol(PPG)), 이미다졸(Imidazole), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone(PVP)), 야누스 그린 B(Janus Green B (JGB)), 벤조트리아졸(Benzotriazole (BTA)), 폴리-디알릴디메틸암모늄 클로라이드(Poly-diallyldimethylammonium chloride(PolyDADMAC)), 싸이오우레아(Thiourea), 디데실-디메틸암모늄 클로라이드(Didecyl-dimethylammonium chloride (DDAC)), 디아진 블랙(Diazine black (DB)), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 하이드로젠 설파이트(1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([BMIM]HSO₄)), 니트로테트라졸리움 블루 클로라이드(Nitrotetrazolium blue chloride (NTBC)), 6-아미노벤조-싸이아졸(6-aminobenzo-thiazole), N-부틸-메틸 피페리디늄 브로마이드(N-butyl-methyl piperidinium bromide (PP₁₄Br)), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine (PEI)), 4-아미노-2,1,3-벤조싸이아디아졸(4-Amino-2,1,3-benzothiadiazole), 데나토니움 벤조에이트(Denatonium benzoate), 브랜치드 4차 암모늄 설파크턴트(Branched quaternary ammonium surfactant), 4-니트로페놀(4-Nitrophenol), 디알릴메틸아민 하이드로클로라이드 및 설파 디옥사이드 혼성 고분자(Diallylmethylamine hydrochloride and sulfur dioxide copolymer), 디알릴아민 하이드로클로라이드 말레산 혼성 고분자(Diallylamine hydrochloride maleic acid copolymer (410C)), 에피클로로하이드린 디알릴아민 하이드로클로라이드 4차 아민 혼성고분자(Epichloroglydrinated diallylamine hydrochloride quaternary amine copolymer (880)), 메틸디알릴아민 하이드로클로라이드 설파 디옥사이드 혼성고분자(Methyldiallylamine hydrochloride sulfur dioxide copolymer (220ICl)), 도데실 트리메틸 암모늄 브로마이드(Dodecyltrimethylammoniumbromide (DTAB)), 피리딘(Pyridine), 젤라틴(Gelatin) 중 적어도 하나를 포함하며, 구리 금속 배선의 수지상정의 생성 및 성장 중 적어도 하나를 지연시키는 전기화학적 마이그레이션 방지 첨가제.
- [청구항 2] 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol (PEG)), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol(PPG)), 이미다졸(Imidazole), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone(PVP)), 야누스 그린 B(Janus Green B (JGB)), 벤조트리아졸(Benzotriazole (BTA)), 폴리-디알릴디메틸암모늄 클로라이드(Poly-diallyldimethylammonium chloride(PolyDADMAC)), 싸이오우레아(Thiourea), 디데실-디메틸암모늄 클로라이드(Didecyl-dimethylammonium chloride

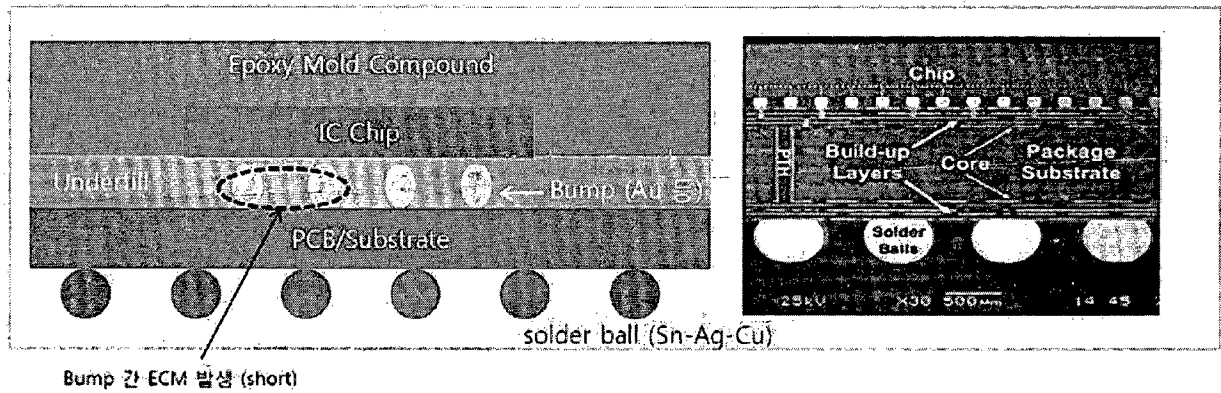
(DDAC)), 디아진 블랙(Diazine black (DB)), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움
 하이드로젠 설페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate
 ([BMIM]HSO₄)), 니트로테트라졸리움 블루 클로라이드(Nitrotetrazolium
 blue chloride (NTBC)), 6-아미노벤조-싸이아졸(6-aminobenzo-thiazole),
 N-부틸-메틸 피레리디늄 브로마이드(N-butyl-methyl piperidinium bromide
 (PP₁₄Br)), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine (PEI)),
 4-아미노-2,1,3-벤조싸이아디아졸(4-Amino-2,1,3-benzothiadiazole),
 데나토니움 벤조에이트(Denatonium benzoate), 브랜치드 4차 암모니움
 설펙턴트(Branched quaternary ammonium surfactant),
 4-니트로페놀(4-Nitrophenol), 디알릴메틸아민 하이드로클로라이드 및
 설펙 디옥사이드 혼성 고분자(Diallylmethylamine hydrochloride and sulfur
 dioxide copolymer), 디알릴아민 하이드로클로라이드 말레산 혼성
 고분자(Diallylamine hydrochloride maleic acid copolymer (410C)),
 에피클로로하이드린 디알릴아민 하이드로클로라이드 4차 아민
 혼성고분자(Epichloroglydrinated diallylamine hydrochloride quaternary
 amine copolymer (880)), 메틸디알릴아민 하이드로클로라이드 설펙
 디옥사이드 혼성고분자(Methyldiallylamine hydrochloride sulfur dioxide
 copolymer (220ICI)), 도데실 트리메틸 암모니움
 브로마이드(Dodecyltrimethylammoniumbromide (DTAB)),
 피리딘(Pyridine), 젤라틴(Gelatin) 중 적어도 하나를 포함하는 전기화학적
 마이그레이션 방지 첨가제를 준비하는 단계; 및
 상기 준비된 방지 첨가제를 상기 물질들을 EMC(Epoxy molding
 compound) 또는 언더필(Underfill) 물질에 혼합하여, 구리 금속 배선의
 물딩에 이용하는 단계를 포함하는 전기화학적 마이그레이션을 방지하는
 방법.

[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 금속 배선 사이에서 수지상정의 생성 및 성장 중
 적어도 하나를 지연시키는 전기화학적 마이그레이션을 방지하는 방법.

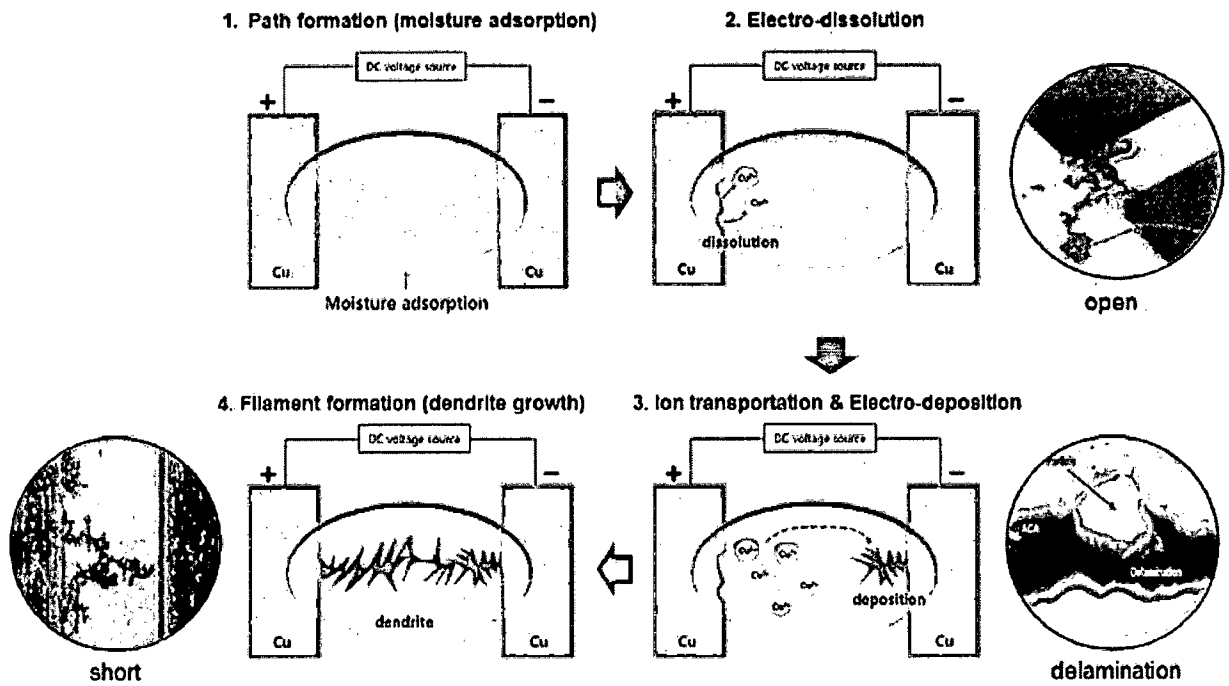
[도 1]



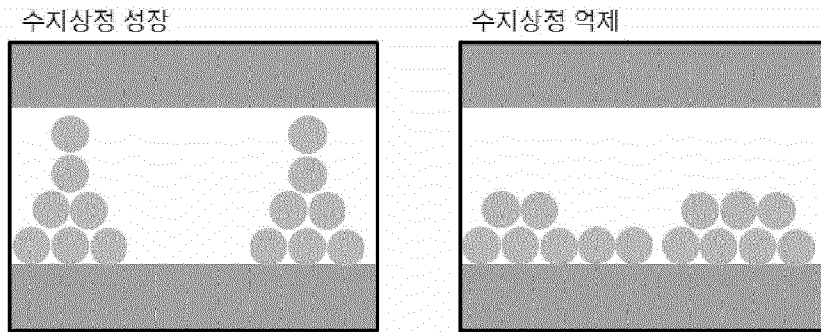
[도 2]



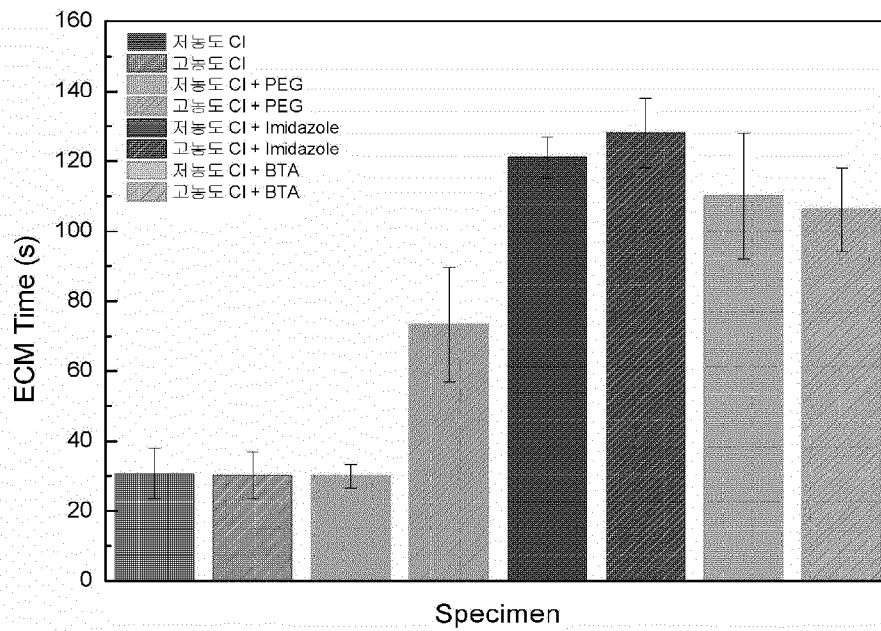
[도 3]



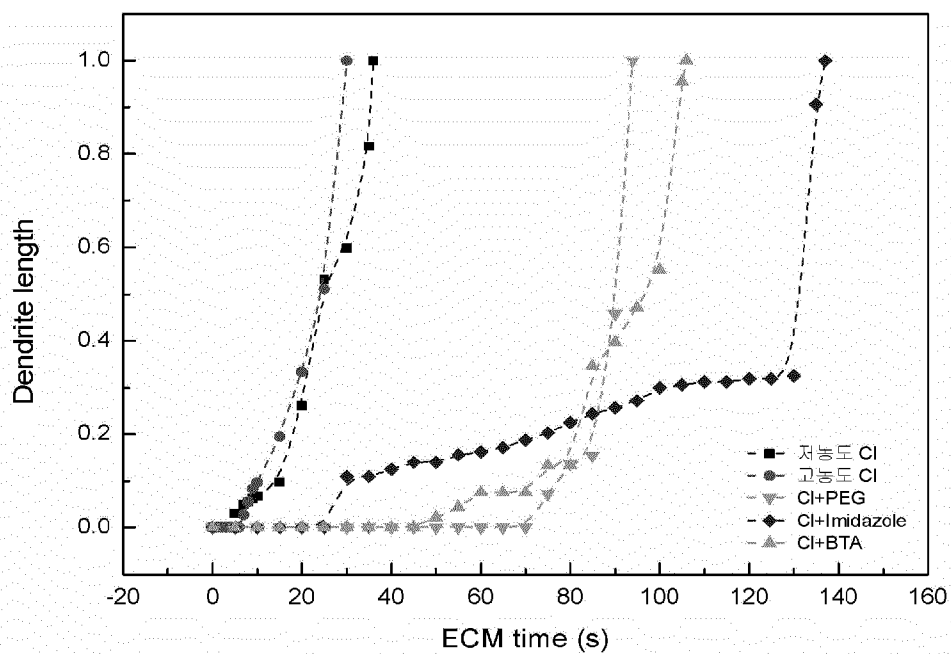
[도4]



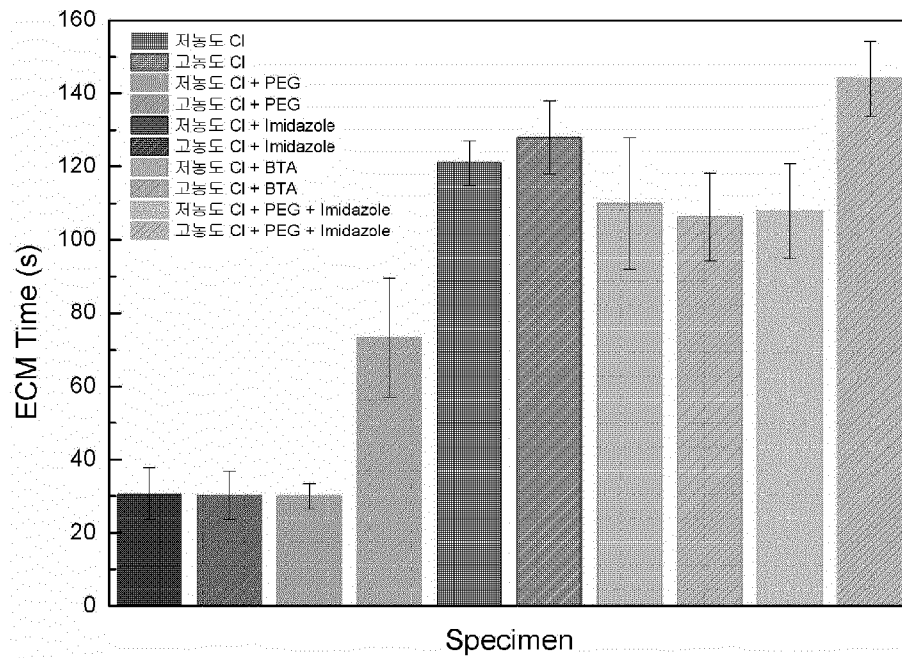
[도5]



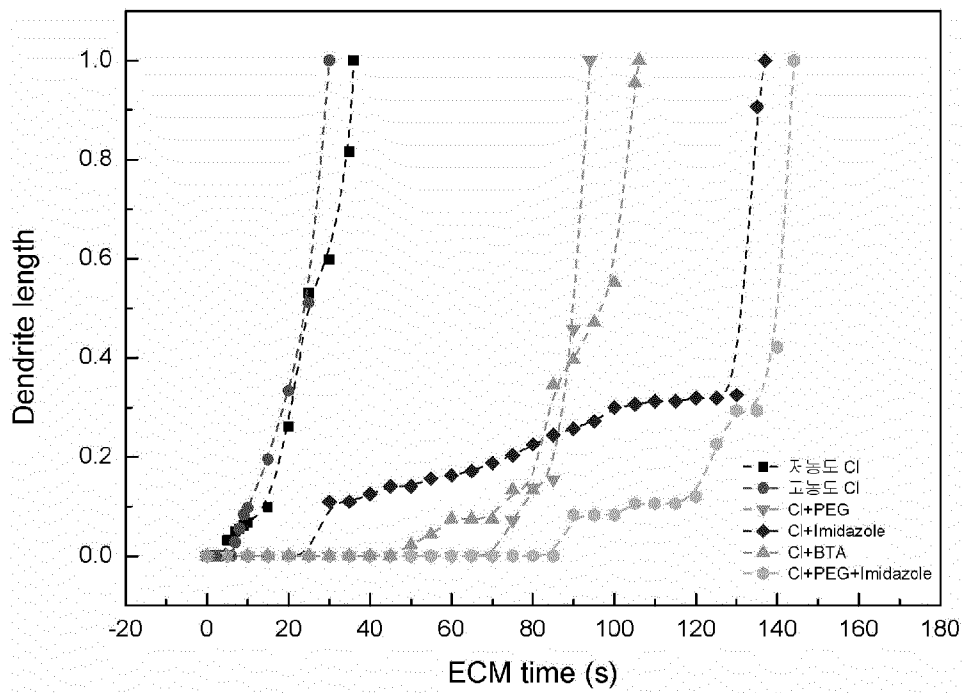
[도6]



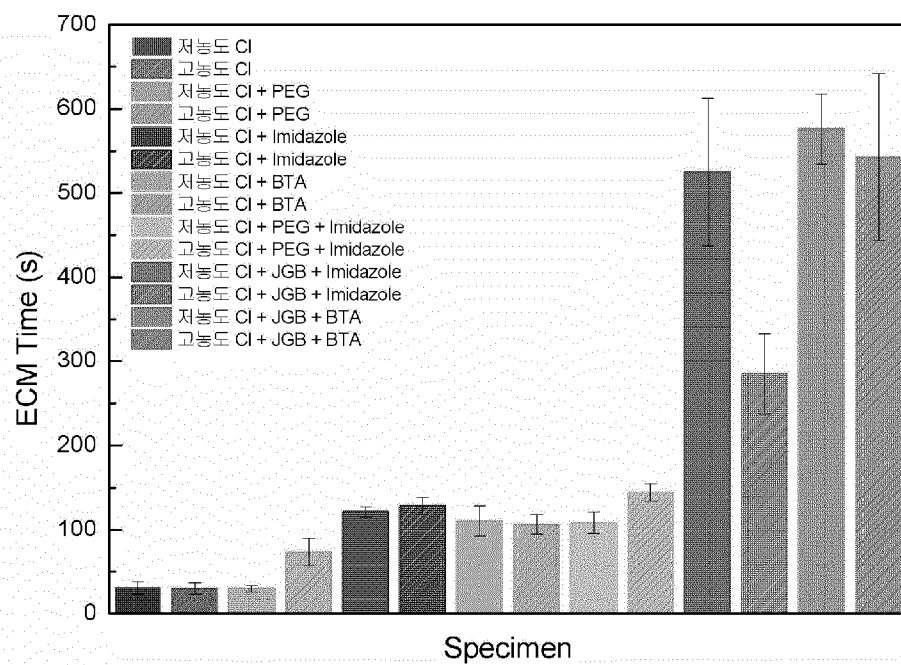
[도7]



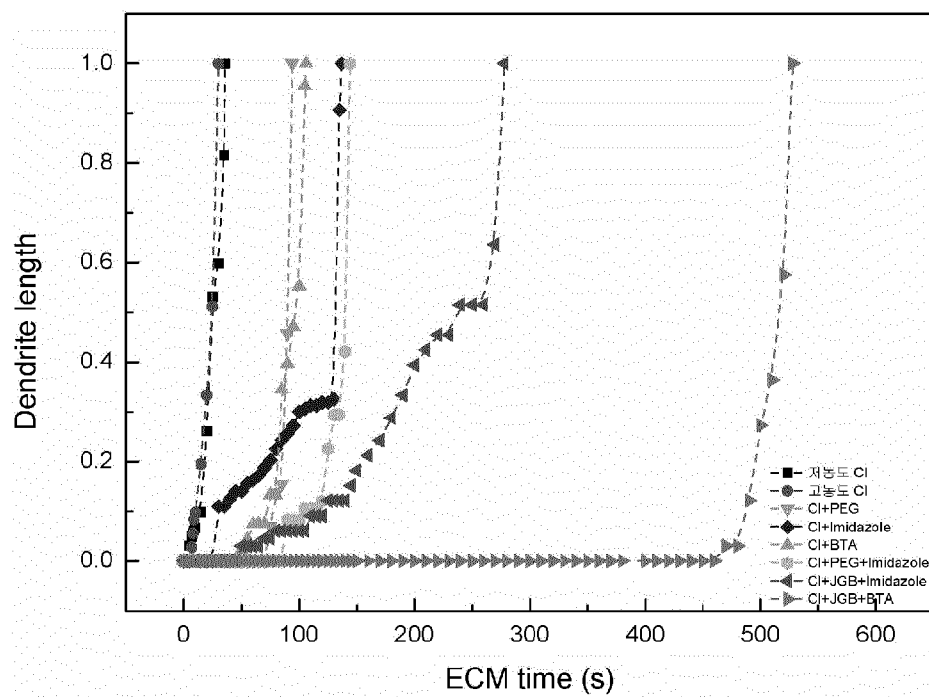
[도8]



[도9]



[510]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/008453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F 11/10(2006.01)i, C23F 11/18(2006.01)i, H05K 3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23F 11/10; H01L 21/768; H05K 3/24; H01B 1/22; H05K 3/28; C23F 1/18; H05K 3/00; C09D 11/52; C23F 11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: copper metal wire, dendrite, generation, growth, electrochemical, migration prevention additives

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2008-0017309 A (DOW CORNING CORPORATION) 26 February 2008 See paragraph [0010]; and claims 1, 6-7.	1-3
A	KR 10-2008-0032455 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 15 April 2008 See claims 1, 5; and figures 3-7.	1-3
A	JP 10-321994 A (SENJU METAL IND., CO., LTD.) 04 December 1998 See paragraphs [0013]-[0015]; and claim 1.	1-3
A	JP 2001-257451 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND., CO., LTD.) 21 September 2001 See paragraphs [0019]-[0029]; claims 1-10; and figures 1-2.	1-3
A	JP 2012-231035 A (FUJIFILM CORP.) 22 November 2012 See claim 3; and figure 1.	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

08 NOVEMBER 2017 (08.11.2017)

Date of mailing of the international search report

08 NOVEMBER 2017 (08.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/008453

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0017309 A	26/02/2008	AT 542239 T	15/02/2012
		EP 1880416 A1	23/01/2008
		EP 1880416 B1	18/01/2012
		JP 2008-541453 A	20/11/2008
		JP 5107236 B2	26/12/2012
		KR 10-1216577 B1	02/01/2013
		US 2008-0054806 A1	06/03/2008
		US 8450931 B2	28/05/2013
		WO 2006-122025 A1	16/11/2006
		WO 2006-122025 B1	21/12/2006
KR 10-2008-0032455 A	15/04/2008	KR 10-0833869 B1	02/06/2008
JP 10-321994 A	04/12/1998	NONE	
JP 2001-257451 A	21/09/2001	NONE	
JP 2012-231035 A	22/11/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23F 11/10(2006.01)i, C23F 11/18(2006.01)i, H05K 3/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23F 11/10; H01L 21/768; H05K 3/24; H01B 1/22; H05K 3/28; C23F 1/18; H05K 3/00; C09D 11/52; C23F 11/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:

구리 금속 배선, 수지성경, 생성, 성장, 전기화학적, 마이그레이션 방지 첨가제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2008-0017309 A (다우 코닝 코포레이션) 2008.02.26 단락 [0010]; 및 청구항 1, 6-7 참조.	1-3
A	KR 10-2008-0032455 A (삼성전기주식회사) 2008.04.15 청구항 1, 5; 및 도면 3-7 참조.	1-3
A	JP 10-321994 A (SENJU METAL IND., CO., LTD.) 1998.12.04 단락 [0013]-[0015]; 및 청구항 1 참조.	1-3
A	JP 2001-257451 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND., CO., LTD.) 2001.09.21 단락 [0019]-[0029]; 청구항 1-10; 및 도면 1-2 참조.	1-3
A	JP 2012-231035 A (FUJIFILM CORP.) 2012.11.22 청구항 3; 및 도면 1 참조.	1-3

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 11월 08일 (08.11.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 11월 08일 (08.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이달정

전화번호 +82-42-481-8440



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0017309 A	2008/02/26	AT 542239 T EP 1880416 A1 EP 1880416 B1 JP 2008-541453 A JP 5107236 B2 KR 10-1216577 B1 US 2008-0054806 A1 US 8450931 B2 WO 2006-122025 A1 WO 2006-122025 B1	2012/02/15 2008/01/23 2012/01/18 2008/11/20 2012/12/26 2013/01/02 2008/03/06 2013/05/28 2006/11/16 2006/12/21
KR 10-2008-0032455 A	2008/04/15	KR 10-0833869 B1	2008/06/02
JP 10-321994 A	1998/12/04	없음	
JP 2001-257451 A	2001/09/21	없음	
JP 2012-231035 A	2012/11/22	없음	