



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월01일
 (11) 등록번호 10-1994907
 (24) 등록일자 2019년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25D 3/38 (2006.01) C25D 5/02 (2006.01)
 C25D 7/12 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
 H05K 3/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C25D 3/38 (2013.01)
 C25D 5/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0081043
 (22) 출원일자 2017년06월27일
 심사청구일자 2017년06월29일
 (65) 공개번호 10-2018-0001512
 (43) 공개일자 2018년01월04일
 (30) 우선권주장
 62/354,972 2016년06월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020130021344 A*
 KR1020110127617 A*
 KR1020170017739 A*
 JP2006037232 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자
라비, 포크렐
 미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
메튜, 토르세트
 미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 **피라졸 화합물과 비스에폭사이드의 반응 생성물을 수용하는 구리 전기도금조로부터 전기도금 포토레지스트 형성 특징부의 전기도금 방법**

(57) 요약

전기도금 방법은 실질적으로 균일한 형태를 갖는 포토레지스트 형성 특징부의 도금을 가능하게 한다. 전기도금 방법은 포토레지스트 형성 특징부를 전기도금하기 위해 피라졸 화합물과 비스에폭사이드의 반응 생성물을 갖는 구리 전기도금조를 포함한다. 상기 특징부는 필라, 결합 패드 및 라인 스페이스 특징부를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C25D 7/12 (2013.01)

H01L 21/0273 (2013.01)

H05K 3/241 (2019.01)

(72) 발명자

제임스, 번스

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

마크, 스칼리시

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

주라, 니아짐벤토바

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

조안나 치에비스체크

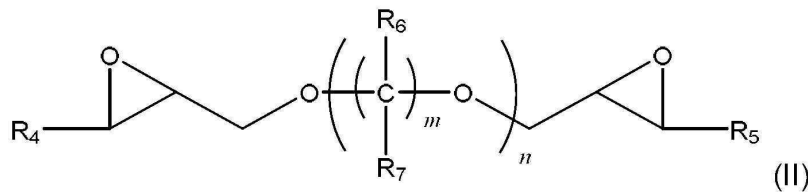
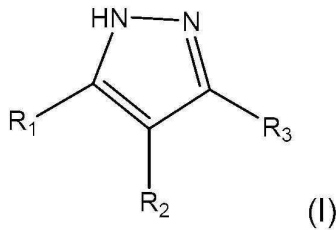
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 복수의 개구를 포함하는 포토레지스트의 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계;
 - b) 하기 화학식 (I)을 갖는 하나 이상의 피라졸 화합물과 하기 화학식 (II)를 갖는 하나 이상의 비스에폭사이드의 하나 이상의 반응 생성물; 전해질; 하나 이상의 촉진제; 및 하나 이상의 억제제를 포함하는 구리 전기도금조를 제공하는 단계;
 - c) 상기 복수의 개구를 갖는 포토레지스트의 층을 포함하는 기판을 상기 구리 전기도금조에 침지시키는 단계; 및
 - d) 상기 복수의 개구에 복수의 구리 필라(pillar)를 전기도금하는 단계로서, 상기 복수의 구리 필라는 0% 내지 10%의 평균 %TIR을 포함하는, 단계;
- 를 포함하는 방법:



상기 화학식 (I)에서, R₁, R₂ 및 R₃은 수소 및 (C₁-C₃)알킬로부터 독립적으로 선택되고;

상기 화학식 (II)에서, R₄ 및 R₅는 수소이고, R₆ 및 R₇은 수소, 메틸 및 하이드록실로부터 독립적으로 선택되고, m은 2 내지 4이고, n은 1 내지 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복수의 구리 필라의 %WID가 0% 내지 10%인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응 생성물이 0.25 ppm 내지 1000 ppm의 양인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 전기도금이 0.25 ASD 내지 40 ASD의 전류 밀도에서 수행되는, 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 피라졸 화합물과 비스에폭사이드의 반응 생성물을 포함하는 구리 전기도금조로부터 포토레지스트 형성 특징부(photoresist defined feature)의 전기도금 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 피라졸 화합물과 비스에폭사이드의 반응 생성물을 포함하는 구리 전기도금조로부터 포토레지스트 형성 특징부의 전기도금 방법에 관한 것으로, 여기서 포토레지스트 형성 특징부는 실질적으로 균일한 표면 형태를 갖는다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트 형성 특징부는 필라(pillar) 및 재분배층 배선 예컨대 집적 회로 칩 및 인쇄 회로 기판을 위한 결합 패드 및 라인 스페이스 특징부를 포함한다. 특징부는 포토레지스트가 기판 예컨대 종종 패키징 기술에서 다 이로서 불리는 반도체 웨이퍼 칩, 또는 에폭시/유리 인쇄 회로 기판에 적용되는 리쓰그래피 공정에 의해 형성된다. 일반적으로, 포토레지스트는 기판의 표면에 적용되며 패턴을 갖는 마스크는 포토레지스트에 적용된다. 마스크를 갖는 기판은 예컨대 UV 광에 노출된다. 전형적으로 방사선에 노출된 포토레지스트의 구획은 현상되거나 제거되어 기판의 표면을 노출시킨다. 마스크의 특이적 패턴에 의존하여 회로 라인의 윤곽선 또는 개구가 기판 상에 남은 노출되지 않은 포토레지스트로 형성되어 회로 라인 패턴 또는 개구의 벽을 형성할 수 있다. 기판의 표면은 기판의 표면을 전도성으로 만들 수 있는 금속 씨드층 또는 다른 전도성 금속 또는 금속 합금 물질을 포함한다. 이어서 패턴화된 포토레지스트를 갖는 기판은 금속 전기도금조, 전형적으로 구리 전기도금조에 침지되고, 금속이 회로 라인 패턴 또는 개구에 전기도금되어 특징부, 예컨대 필라, 결합 패드 또는 회로 라인, 즉, 라인 스페이스 특징부를 형성한다. 전기도금이 종료되는 경우, 포토레지스트의 나머지는 박리 용액으로 기판으로부터 박리되고, 포토레지스트 형성 특징부를 갖는 기판은 추가 가공된다.

[0003] 필라, 예컨대 구리 필라는 전형적으로 납땜으로 캡핑되어 필라가 도금되는 반도체 칩과 기판 사이에서 접촉뿐만 아니라 전기 전도를 가능하게 한다. 이러한 배열은 고급 패키징 기술에서 확인된다. 납땜 캡핑된 구리 필라 구조는 납땜 범핑 단독에 비해 개선된 입력/출력(I/O) 밀도로 인해 고급 패키징 적용에서 빠르게 성장하는 부분이다. 비-재유동 구리 필라 및 재유동 납땜 캡 구조를 갖는 구리 필라 범프는 하기 장점을 갖는다: (1) 구리가 낮은 전기 저항 및 높은 전류 밀도 용량을 갖는다는 점; (2) 구리의 열 전도성이 납땜 범프의 열 전도성의 3배 초과를 제공한다는 점; (3) 신뢰도 문제를 야기할 수 있는 전통적 BGA CTE(볼 그리드 어레이 열 팽창 계수) mismatch 문제를 개선할 수 있다는 점; 및 (4) 구리 필라가 리플로우 동안 붕괴하지 않아서 스탠드-오프 높이의 상쇄 없이 매우 미세한 피치를 허용한다는 점.

[0004] 모든 구리 필라 범프 제작 공정 중에서, 전기도금은 상업적으로 가장 실행 가능한 공정이다. 실제 산업적 생산에서, 비용 및 공정 조건을 고려하여, 전기도금은 대량 생산성을 제공하고 구리 필라의 형성 후 구리 필라의 표면 형태를 변화시키기 위한 연마 또는 부식 공정이 없다. 따라서, 전기도금에 의해 매끄러운 표면 형태를 수득하는 것이 특히 중요하다. 구리 필라의 전기도금을 위한 이상적인 구리 전기도금 화학 및 방법은 납땜을 이용한 리플로우 이후 우수한 균일성, 평탄한 필라 형상 및 무공극 금속간 계면을 갖는 침적물을 생산하고 높은 웨이퍼 쓰루-아웃을 구현할 수 있도록 높은 침적 속도로 도금할 수 있다. 그러나, 이러한 도금 화학 및 방법의 개발은 하나의 특성 개선이 전형적으로 다른 특성을 줄여 얻어지므로 산업분야에 있어서 난제이다. 구리 필라 기반 구조는 이미 소비자 제품 예컨대 스마트폰 및 PC에서 사용을 위하여 다양한 제조업체에 의해 이용되었다. 웨이퍼 레벨 프로세싱(WLP)이 계속 진화하고 구리 필라 기술의 이용을 채택함에 따라, 신뢰할 수 있는 구리 필라 구조를 생산할 수 있는 고급 역량을 갖는 구리 도금조 및 방법에 대한 요구가 증가할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 유사한 형태의 문제는 또한 재분배층 배선의 금속 전기도금에서 직면된다. 결합 패드 및 라인 스페이스 특징부의 형태에서의 결합은 고급 패키징 물품의 성능을 또한 손상시킨다. 따라서, 실질적으로 균일한 표면 형태를 갖는 구리 포토레지스트 형성 특징부를 제공하는 구리 전기도금 방법 및 화학이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0006] 하기 단계를 포함하는, 방법: a) 포토레지스트의 층을 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 포토레지스트의 층은 복수의 개구를 포함하는, 단계; b) 하나 이상의 피라졸 화합물과 하나 이상의 비스에폭사이드의 하나 이상의 반응 생성물; 전해질; 하나 이상의 촉진제; 및 하나 이상의 억제제를 포함하는 구리 전기도금조를 제공하는 단계; c) 복수의 개구를 갖는 포토레지스트의 층을 포함하는 기관을 구리 전기도금조에 침지시키는 단계; 및 d) 복수의 개구에 복수의 구리 포토레지스트 형성 특징부를 전기도금하는 단계로서, 복수의 포토레지스트 형성 특징부는 0% 내지 10%의 평균 %TIR을 포함하는, 단계.

[0007] 구리 전기도금조는 0% 내지 10%의 평균 %TIR을 갖는 구리 포토레지스트 형성 특징부를 전기도금하기에 충분한 양으로 하나 이상의 피라졸 화합물과 하나 이상의 비스에폭사이드의 반응 생성물, 전해질, 구리 이온의 하나 이상의 공급원, 하나 이상의 촉진제 및 하나 이상의 억제제를 포함한다.

[0008] 본 발명은 또한, 0% 내지 10%의 평균 %TIR 및 0% 내지 10%의 %WID를 포함하는, 기관 상의 포토레지스트 형성 특징부의 어레이에 관한 것이다.

[0009] 구리 전기도금 방법 및 조는 실질적으로 균일한 형태를 갖고 실질적으로 노듈(nodule)이 없는 구리 포토레지스트 형성 특징부를 제공한다. 구리 필라 및 결합 패드는 실질적으로 평탄한 프로파일을 갖는다. 구리 전기도금조 및 방법은 원하는 형태를 달성하기 위한 평균 %TIR을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 3,5-디메틸 피라졸과 글리세롤 디글리시딜 에테르의 반응 생성물을 수용하는 구리 전기도금조로부터 전기도금된 구리 필라의 300 X SEM이다.

도 2는 3,5-디메틸 피라졸과 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르의 반응 생성물을 수용하는 구리 전기도금조로부터 전기도금된 구리 필라의 3D 이미지이다.

도 3은 2-메틸퀴놀린-4-아민, 2-(2-아미노에틸)피리딘 및 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르의 반응 생성물인 중래의 레벨러 화합물을 수용하는 구리 전기도금조로부터 전기도금된 구리 필라의 300 X SEM이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 명세서 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이 하기 약어는 문맥이 명확히 달리 명시하지 않는 한 하기 의미를 가져야 한다: A = 암페어; A/dm² = 제곱 데시미터 당 암페어 = ASD; °C = 섭씨 온도; UV = 자외선; g = 그램; ppm = 백만분율 = mg/L; L = 리터, μm = 마이크론 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; cm = 센티미터; DI = 탈이온화된; mL = 밀리리터; mol = 몰; mmol = 밀리몰; Mw = 중량 평균 분자량; Mn = 수 평균 분자량; SEM = 주사 전자 현미경; FIB = 포커스 이온 빔; WID = 다이-내(within-die); TIR = 총 명시 런아웃(total indicated runout) = 총 인디케이터 판독치(total indicator reading) = 전체 인디케이터 이동(full indicator movement) = FIM; RDL = 재분배 층; 및 Avg. = 평균.

[0012] 본 명세서 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, 용어 "도금"은 금속 전기도금을 지칭한다. "침적" 및 "도금"은 본 명세서를 통해 상호 교환적으로 사용된다. "촉진제"는 전기도금조의 도금 속도를 증가시키는 유기 첨가제를 지칭한다. "억제제"는 전기도금 동안 금속의 도금 속도를 억제하는 유기 첨가제를 지칭한다. 용어 "어레이"는 정돈된 배열을 의미한다. 용어 "모이어티"는 하위구조로서 전체 작용기 또는 일부 작용기를 포함할 수 있는 분자 또는 폴리머의 일부를 의미한다. 용어 "모이어티" 및 "기"는 명세서 전반에 걸쳐 상호 교환적으로 사용된다. 용어 "개구"는 개구부, 홈 또는 깎을 의미한다. 용어 "형태"(morphology)는 물품의 형태(form), 형상 및 구조를 의미한다. 용어 "총 인디케이터 런아웃" 또는 "총 인디케이터 판독"은 최대 측정치와 최소 측정치 사이의 차이, 즉, 부품의 평면형, 원통형 또는 윤곽이 있는 표면 상에서 인디케이터의 판독치로, 평탄성, 진원도(원형도), 원통도, 다른 원통형 특징부와의 동심도 또는 유사한 조건으로부터의 그 편차량을 보여준다. 용어 "조면측정"(profilometry)은 물체의 측정 및 프로파일링에서 기술의 이용 또는 3차원 물체의 표면 측정을 수행하기 위한 레이저 또는 백색광 컴퓨터-생성 투영의 이용을 의미한다. 용어 "피치"는 기관 상에서 서로로부터 특징부 위

치의 빈도를 의미한다. 용어 "정규화"는 크기 변수 대비 값, 예컨대 %TIR로서의 비에 도달하기 위한 리스케일링을 의미한다. 용어 "평균"은 파라미터의 중심 또는 전형 값을 표시하는 수를 의미한다. 용어 "파라미터"는 시스템을 정의하거나 그 작동 조건을 설정하는 하나의 세트를 형성하는 수치 또는 다른 측정 가능한 인자를 의미한다. 단수 표현은 단수 및 복수를 나타낸다.

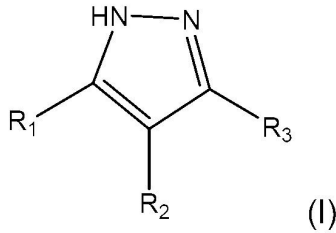
- [0013] 모든 수치 범위는, 이러한 수치 범위가 부가되어 100%가 되도록 제약되는 것이 명확한 경우를 제외하고, 포괄적이고 임의의 순서로 조합 가능하다.
- [0014] 본 발명의 구리 포토레지스트 형성 특징부를 전기도금하기 위한 방법 및 조는 특징부가 실질적으로 매끄럽고, 노퍽이 없는 형태를 갖고, 필라에 대해 결합 패드 및 라인 스페이스 특징부가 실질적으로 평탄한 프로파일을 갖도록 하는 평균 %TIR을 갖는 포토레지스트 형성 특징부의 어레이를 구현한다. 본 발명의 포토레지스트 형성 특징부는 기판 상에 남아있는 포토레지스트로 전기도금되고 기판의 면 너머로 확장된다. 이는 포토레지스트를 사용하지 않아 기판의 면 너머로 확장되지만 기판 내에 인레이되는 특징부를 형성하는 이중 다마신 및 인쇄 회로 기판 도금과 대조적이다. 포토레지스트 형성 특징부와 다마신 및 인쇄 회로 기판 특징부 사이의 중요한 차이는 다마신 및 인쇄 회로 기판에 대해 측벽을 포함하는 도금 표면이 모두 전도성이라는 점이다. 이중 다마신 및 인쇄 회로 기판 도금조는 바텀-업 또는 수퍼-콘포말 충전을 제공하는 도금조 제제를 가지면서, 특징부의 하부를 특징부의 상부보다 빨리 도금한다. 포토레지스트 형성 특징부에서, 측벽은 비-전도성 포토레지스트이고 도금은 전도성 씨드층을 갖는 특징부 하부에서만 일어나고, 침적 도처에서 콘포말 또는 동일 도금 속도로 진행된다.
- [0015] 본 발명이 실질적으로 원형 형태를 갖는 구리 필라의 전기도금의 방법에 대해 기재되지만, 본 발명은 또한 다른 포토레지스트 형성 특징부 예컨대 결합 패드 및 라인 스페이스 특징부에 적용한다. 일반적으로, 특징부의 형상은, 예를 들어, 원형 또는 원통형 이외에도, 타원형, 팔각형 및 직사각형일 수 있다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 구리 원통 필라의 전기도금을 위한 것이다.
- [0016] 구리 전기도금 방법은 0% 내지 10%, 바람직하게는 4% 내지 9%의 평균 %TIR을 갖는, 구리 포토레지스트 형성 특징부의 어레이, 예컨대 구리 필라를 제공한다.
- [0017] 일반적으로, 기판 상에서 포토레지스트 형성 특징부의 어레이에 대한 평균 %TIR은 단일 기판 상에서 특징부의 어레이로부터 개별 특징부의 %TIR의 결정 및 이들의 평균화를 포함한다. 전형적으로, 평균 %TIR은 기판 상에서 저밀도 또는 더 큰 피치의 영역의 개별 특징부에 대한 %TIR 및 고밀도 또는 더 작은 피치의 영역의 개별 특징부에 대한 %TIR의 결정 및 값들의 평균화에 의해 결정된다. 다양한 개별 특징부의 %TIR을 측정함으로써, 평균 %TIR은 전체 기판을 대표하게 된다.
- [0018] %TIR은 하기 등식에 의해 결정될 수 있다:
- [0019]
$$\%TIR = [\text{높이}_{\text{중심}} - \text{높이}_{\text{가장자리}}] / \text{높이}_{\text{최대}} \times 100$$
- [0020] 여기에서 높이_{중심}은 그 중심축을 따라 측정되는 경우 필라의 높이이고, 높이_{가장자리}는 가장자리 상의 가장 높은 지점에서 그 가장자리를 따라 측정되는 경우 필라의 높이이다. 높이_{최대}는 필라의 하부로부터 그 상부 상에서 가장 높은 지점까지의 높이이다. 높이_{최대}는 정규화 인자이다.
- [0021] 개별 특징부 TIR은 하기 등식에 의해 결정될 수 있다:
- [0022]
$$TIR = \text{높이}_{\text{중심}} - \text{높이}_{\text{가장자리}}$$
- [0023] 여기에서 높이_{중심} 및 높이_{가장자리}는 상기에서 정의된 바와 같다.
- [0024] 또한, 구리 전기도금 방법 및 조는 0% 내지 10%, 바람직하게는 3% 내지 5%의 %WID를 가진 구리 포토레지스트 형성 특징부의 어레이를 제공할 수 있다. %WID 또는 다이-내는 하기 등식에 의해 결정될 수 있다:
- [0025]
$$\%WID = 1/2 \times [(\text{높이}_{\text{최대}} - \text{높이}_{\text{최소}}) / \text{높이}_{\text{평균}}] \times 100$$
- [0026] 여기에서 높이_{최대}는 필라의 가장 높은 부분에서 측정되는 경우 기판 상에서 전기도금된 필라의 어레이의 가장 높은 필라의 높이이다. 높이_{최소}는 필라의 가장 높은 부분에서 측정되는 경우 기판 상에서 전기도금된 필라의 어레이의 가장 짧은 필라의 높이이다. 높이_{평균}은 기판 상에서 전기도금된 모든 필라의 평균 높이이다.
- [0027] 가장 바람직하게는, 본 발명의 방법은 평균 %TIR이 0% 내지 10% 범위이고 %WID가 0% 내지 10% 범위로 상기 개시

된 바와 같이 바람직한 범위를 갖도록 평균 %TIR과 %WID 사이에서 균형이 있는 기판 상에서 포토레지스트 형성 특징부의 어레이를 제공한다.

[0028] TIR, %TIR 및 %WID를 결정하기 위한 필라의 파라미터는 광학 조면측정을 이용하여 예컨대 백색광 LEICA DCM 3D 또는 유사한 기구로 측정될 수 있다. 파라미터 예컨대 필라 높이 및 피치는 상기 디바이스를 이용하여 측정될 수 있다.

[0029] 일반적으로, 구리 전기도금조로부터 전기도금된 구리 필라는 3:1 내지 1:1 또는 예컨대 2:1 내지 1:1의 종횡비를 가질 수 있다. RDL 유형 구조는 1:20 (높이:폭)만큼 큰 종횡비를 가질 수 있다.

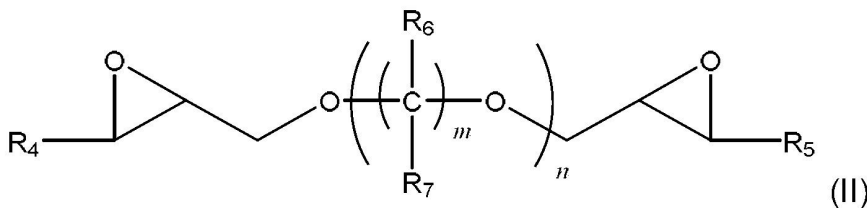
[0030] 바람직하게는 피라졸 화합물은 하기 일반식을 갖는다:



[0031]

[0032] 여기에서 R_1 , R_2 및 R_3 은 수소; 선형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알킬; 하이드록실; 선형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알콕시; 선형 또는 분지형 하이드록시(C_1-C_{10})알킬; 선형 또는 분지형 알콕시(C_1-C_{10})알킬; 선형 또는 분지형, 카복시(C_1-C_{10})알킬; 선형 또는 분지형 아미노(C_1-C_{10})알킬; 치환 또는 비치환 페닐로부터 독립적으로 선택되며, 치환체는 하이드록실, 하이드록시(C_1-C_3)알킬, 또는 (C_1-C_3)알킬일 수 있다. 바람직하게는, R_1 , R_2 및 R_3 은 수소; 선형 또는 분지형 (C_1-C_5)알킬; 하이드록실; 선형 또는 분지형 하이드록시(C_1-C_6)알킬; 및 선형 또는 분지형 아미노(C_1-C_5)알킬로부터 독립적으로 선택된다. 더욱 바람직하게는 R_1 , R_2 및 R_3 은 수소 및 (C_1-C_3)알킬 예컨대 메틸, 에틸 및 프로필 모이어티로부터 독립적으로 선택된다. 더욱더 바람직하게는 R_1 및 R_3 은 수소, 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택되고, R_2 는 수소이다. 가장 바람직하게는 R_1 및 R_3 은 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택되고 R_2 는 수소이다. 상기 바람직한 화합물의 예는 피라졸, 3-메틸 피라졸, 4-메틸 피라졸, 3,4-디메틸 피라졸 및 3,5-디메틸 피라졸이다.

[0033] 바람직하게는 비스에폭사이드는 하기 화학식을 갖는다:



[0034]

[0035] 여기에서 R_4 및 R_5 는 수소 및 (C_1-C_4)알킬로부터 독립적으로 선택되고; R_6 및 R_7 은 수소, 메틸 및 하이드록실로부터 독립적으로 선택되고; $m = 1-6$ 및 $n = 1-20$ 이다. 바람직하게는, R_4 및 R_5 는 수소이다. 바람직하게는 R_6 및 R_7 은 수소, 메틸 및 하이드록실로부터 독립적으로 선택된다. 더욱 바람직하게는 R_6 은 수소 또는 하이드록실이고, R_7 은 수소이다. 바람직하게는 $m = 2-4$ 및 $n = 1-2$ 이다. 더욱 바람직하게는 $m = 3-4$ 및 $n = 1$ 이다. $m = 3$ 및 $n = 1$ 인 경우, 하나 이상의 R_6 이 하이드록실인 것이 가장 바람직하다. $m = 4$ 및 $n = 1$ 인 경우, R_6 이 수소인 것이 가장 바람직하다.

[0036] 화학식 (II)의 화합물은, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,3-부탄디올 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물 및 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물. 화학식 (II)의 바람직한 화합물의 예는 글리세롤 디글리시딜 에테르 및 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에

테르이다.

- [0037] 본 발명의 반응 생성물은 당해 기술에 공지된 종래 방법에 의해 제조될 수 있다. 피라졸 화합물과 비스에폭사이드의 반응 생성물의 제조 방법의 예는 U.S. 8,747,643에 개시된다.
- [0038] 수성 구리 전기도금조는 금속 이온의 공급원, 전해질, 및 하나 이상의 피라졸 화합물과 하나 이상의 비스에폭사이드의 반응 생성물을 수용한다. 수성 구리 전기도금조는 또한 촉진제, 억제제 및 임의로 할라이드 이온의 공급원을 포함한다. 조로부터 전기도금되어 구리 필라를 형성할 수 있는 금속은 구리 및 구리/주석 합금을 포함한다. 바람직하게는 구리 금속이 전기도금된다.
- [0039] 적합한 구리 이온 공급원은 구리 염이고 비제한적으로 하기를 포함한다: 황산구리; 구리 할라이드 예컨대 염화구리; 아세트산구리; 질산구리; 구리 테트라플루오로보레이트; 구리 알킬설포네이트; 구리 아릴 설포네이트; 구리 설파메이트; 구리 퍼클로레이트 및 구리 글루코네이트. 예시적인 구리 알칸 설포네이트는 구리 (C₁-C₆)알칸 설포네이트 및 더욱 바람직하게는 구리 (C₁-C₃)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 혼합물이 사용될 수 있다. 구리 이온 이외의 금속 이온의 하나 이상의 염이 본 발명의 전기도금조에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 구리 염은 30 내지 70 g의 구리 이온/도금 용액 L의 양을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 더욱 바람직하게는 구리 이온의 양은 40 내지 60 g/L이다.
- [0040] 본 발명에서 유용한 전해질은 알칼리성 또는 산성일 수 있다. 바람직하게는 전해질은 산성이다. 바람직하게는, 전해질의 pH는 2 이하이다. 적합한 산성 전해질은, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 황산, 아세트산, 플루오로붕산, 알칸설포산 예컨대 메탄설포산, 에탄설포산, 프로판설포산 및 트리플루오로메탄 설포산, 아릴 설포산 예컨대 벤젠설포산, p-톨루엔설포산, 설파산, 염산, 브롬화수소산, 과염소산, 질산, 크롬산 및 인산. 산의 혼합물은 본 발명의 금속 도금조에서 유리하게 사용될 수 있다. 바람직한 산은 황산, 메탄설포산, 에탄설포산, 프로판설포산, 염산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 산은 1 내지 400 g/L 범위의 양으로 존재할 수 있다. 전해질은 일반적으로 다양한 공급원으로부터 상업적으로 이용가능하며, 추가 정제 없이 사용될 수 있다.
- [0041] 상기 전해질은 임의로 할라이드 이온의 공급원을 함유할 수 있다. 전형적으로 클로라이드 이온 및 브로마이드 이온이 사용된다. 예시적인 클로라이드 이온 공급원은 염화구리, 염화주석, 염화나트륨, 염화칼륨 및 염산이 포함된다. 브로마이드 이온의 공급원은 브로민화나트륨, 브로민화칼륨 및 브로민화수소를 포함한다. 광범위한 할라이드 이온 농도가 본 발명에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 할라이드 이온 농도는 도금조를 기준으로 0 내지 200 ppm 바람직하게는 50 ppm 내지 80 ppm 범위이다. 상기 할라이드 이온 공급원은 일반적으로 상업적으로 이용가능하며, 추가 정제 없이 사용될 수 있다.
- [0042] 도금 조성물은 전형적으로 촉진제를 함유한다. (또한 증백제로 지칭되는) 임의의 촉진제가 본 발명에서 사용에 적합하다. 상기 촉진제는 당업자에 널리 공지되어 있다. 촉진제는, 비제한적으로, 하기를 포함한다: N,N-디메틸-디티오카바산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포산 나트륨염; 3-머캅토-1-프로판 설포산 칼륨염과의 카본산, 디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포프로필 디설파이드; 비스-(나트륨 설포프로필)-디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)프로필 설포산 나트륨염; 피리디늄 프로필 설포베타인; 1-나트륨-3-머캅토프로판-1-설포네이트; N,N-디메틸-디티오카바산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸 프로필설포산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸설포산 나트륨염; 3-머캅토-1-에탄 설포산 칼륨염과의 카본산-디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포에틸 디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)에틸 설포산 나트륨염; 피리디늄 에틸 설포베타인; 및 1-나트륨-3-머캅토프로판-1-설포네이트. 촉진제는 다양한 양으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 촉진제는 0.1 ppm 내지 1000 ppm 범위의 양으로 사용된다.
- [0043] 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 내지 15,000 범위일 수 있다. 상기 억제제가 사용되는 경우, 이들은 조성물의 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 g/L 내지 15 g/L, 및 더욱 바람직하게는 1 g/L 내지 5 g/L 범위로 존재한다.
- [0044] 일반적으로, 반응 생성물은 200 내지 125,000, 전형적으로 1000 내지 75,000, 바람직하게는 1500 내지 10,000의 수 평균 분자량(Mn)을 갖지만, 다른 Mn값을 갖는 반응 생성물이 사용될 수도 있다. 상기 반응 생성물은 1000 내지 500,000, 전형적으로 10,000 내지 30,000 범위의 중량 평균 분자량(Mw) 값을 가질 수 있지만, 다른 Mw값이

사용될 수도 있다.

- [0045] 포토레지스트 형성 특징부, 바람직하게는 구리 필라 도금용 구리 전기도금조에서 사용된 반응 생성물의 양은 도금조의 총 중량을 기준으로 0.25 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는 0.25 ppm 내지 500 ppm, 더욱 바람직하게는 5 ppm 내지 500 ppm 범위일 수 있다.
- [0046] 전기도금조는 임의의 순서로 성분을 조합함으로써 제조될 수 있다. 무기 성분 예컨대 금속 이온의 공급원, 물, 전해질 및 임의의 할라이드 이온 공급원이 먼저 도금조 용기에 첨가되고, 이어서 유기 성분 예컨대 레벨링제, 촉진제, 억제제, 및 임의의 다른 유기 성분이 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0047] 수성 구리 전기도금조는 레벨링제가 구리 특징부의 형태를 실질적으로 손상시키지 않도록 제공되는 종래의 레벨링제를 임의로 함유할 수 있다. 상기 레벨링제는 미국 특허 번호 6,610,192(Step et al.), 7,128,822(Wang et al.), 7,374,652(Hayashi et al.) 및 6,800,188(Hagiwara et al.)에 개시된 것을 포함할 수 있다. 그러나 이러한 레벨링제는 도금조로부터 제외되는 것이 바람직하다.
- [0048] 전형적으로, 도금조는 10 내지 65°C 또는 초과 임의의 온도에서 이용될 수 있다. 바람직하게는, 도금 조성물의 온도는 15 내지 50°C 및 더욱 바람직하게는 20 내지 40°C이다.
- [0049] 일반적으로, 구리 전기도금조는 이용 동안 진탕된다. 임의의 적합한 진탕 방법이 이용될 수 있고 상기 방법은 당분야에 널리 공지된다. 적합한 진탕 방법은, 비제한적으로, 공기 살포, 워크 피스 진탕, 및 충돌을 포함한다.
- [0050] 전형적으로, 기관은 도금조와 기관의 접촉에 의해 전기도금된다. 기관은 전형적으로 캐소드로서 기능한다. 도금조는, 가용성 또는 불용성일 수 있는, 애노드를 함유한다. 전위가 전극에 적용된다. 전류 밀도는 0.25 ASD 내지 40 ASD, 바람직하게는 1 ASD 내지 30 ASD, 더욱 바람직하게는 10 ASD 내지 30 ASD 범위일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 방법이 포토레지스트 형성 특징부 예컨대 필라, 결합 패드 및 라인 스페이스 특징부를 전기도금하기 위해 이용될 수 있지만, 상기 방법은 본 발명의 바람직한 특징부인 구리 필라의 도금 맥락에서 기재된다. 전형적으로, 구리 필라는 먼저 기관 예컨대 반도체 칩 또는 다이 상에 전도성 씨드층을 적층시킴으로써 형성될 수 있다. 이어서 기관은 포토레지스트 물질로 코팅되고 포토레지스트층을 방사선 예컨대 UV 방사선에 선택적으로 노출시키도록 이미지화된다. 포토레지스트층은 당분야에 공지된 종래 공정에 의해 반도체 칩의 표면에 적용될 수 있다. 포토레지스트층의 두께는 특징부의 높이에 따라 다양할 수 있다. 전형적으로 두께는 1 μm 내지 250 μm 범위이다. 패턴화된 마스크가 포토레지스트층의 표면에 적용된다. 포토레지스트층은 포지티브 또는 네거티브 작용성 포토레지스트일 수 있다. 포토레지스트가 포지티브 작용성인 경우, 방사선에 노출된 포토레지스트의 부분은 현상제 예컨대 알칼리성 현상제로 제거된다. 복수의 개구의 패턴 예컨대 바이어는 표면 상에 형성되고 이는 모두 기관 또는 다이 상에서 씨드층까지에 이른다. 필라의 피치는 20 μm 내지 400 μm 범위일 수 있다. 바람직하게는 피치는 100 μm 내지 350 μm 범위일 수 있다. 바이어의 직경은 특징부의 직경에 따라 다양할 수 있다. 바이어의 직경은 2 μm 내지 300 μm, 전형적으로 50 μm 내지 225 μm 범위일 수 있다. 이어서 전체 구조가 본 발명의 하나 이상의 반응 생성물을 함유하는 구리 전기도금조에 배치될 수 있다. 전기도금이 수행되어 각각의 바이어의 적어도 일부를 실질적으로 평탄한 상부를 갖는 구리 필라로 충전시킨다. 전기도금은, 수퍼-콘포말 또는 수퍼필링이 아닌, 침적 도처에서 콘포말 또는 동일한 도금 속도이다. 이어서 구리 필라의 전체 구조는 납땜, 예컨대 주석 납땜 또는 주석 합금 납땜 예컨대 주석/은 또는 주석/납 합금을 함유하는 조로 옮겨지고 납땜 범프가 각각의 구리 필라의 실질적으로 평탄한 표면 상에서 전기도금되어 바이어의 부분을 충전시킨다. 포토레지스트의 나머지는 당분야에 공지된 종래 수단에 의해 제거되어 다이 상에서 납땜 범프를 갖는 구리 필라의 어레이를 남긴다. 필라에 의해 커버되지 않은 씨드층의 나머지는 당분야에 널리 공지된 에칭 공정을 통해 제거된다. 납땜 범프를 갖는 구리 필라는 기관 예컨대 인쇄 회로 기관, 또 다른 웨이퍼 또는 다이 또는 유기 라미네이트, 실리콘 또는 유리로 제조될 수 있는 인터포저의 금속 접촉부와 접촉하여 배치된다. 납땜 범프는 당분야에 공지된 종래 공정에 의해 가열되어 납땜을 리플로우시키고 기관의 금속 접촉부와 구리 필라를 연결한다. 납땜 범프의 리플로우를 위하여 종래 리플로우 공정이 이용될 수 있다. 리플로우 오븐의 하나의 예는, 5개의 가열 구역 및 2개의 냉각 구역을 포함하는, Sikiama International, Inc.에 FALCON 8500 도구이다. 리플로우 사이클은 1-5회 범위일 수 있다. 구리 필라는 기관의 금속 접촉부와 물리적으로 그리고 전기적으로 모두 접촉된다. 이어서 언더필 물질이 주입되어 다이, 필라 및 기관 사이의 스페이스를 충전할 수 있다. 당분야에 널리 공지되어 있는 종래 언더필이 사용될 수 있다.
- [0052] 도 1 및 2는 납땜 범프 전기도금용 하부 및 충분히 평탄한 상부를 갖는 원통형 형태를 갖는 본 발명의 구리 필라의 SEM이다. 리플로우 동안 납땜이 용융되어 매끄러운 표면을 수득한다. 필라가 리플로우 동안 너무 블록화되

면, 납땀이 용융하여 필라의 측으로 흘러나갈 수 있고 이어서 후속 결합 단계용 필라의 상부에 충분한 납땀이 없다. 필라가 도 3에 나타난 바와 같이 너무 오목화되면, 필라를 전기도금하기 위해 사용된 구리조로부터 남은 물질은 오목화된 상부에 보유될 수 있고 납땀조를 오염시킬 수 있어, 이에 따라 납땀조의 수명을 단축시킨다.

[0053] 필라의 전기도금 동안 구리 필라와 반도체 다이 사이에서 접촉 및 금속 접촉을 제공하기 위해, 전형적으로 물질 예컨대 티타늄, 티타늄-텅스텐 또는 크롬으로 이루어진 언더범프 금속화 층이 다이 상에 침적된다. 대안적으로, 금속 씨드층, 예컨대 구리 씨드층이 반도체 다이 상에 침적되어 구리 필라와 반도체 다이 사이에서 금속 접촉을 제공할 수 있다. 감광성 층이 다이로부터 제거된 이후, 필라 바로밀 부분을 제외하고 언더범프 금속화 층 또는 씨드층의 모든 부분은 제거된다. 당분야에 공지된 종래 공정이 이용될 수 있다.

[0054] 구리 필라의 높이는 다양할 수 있지만, 전형적으로 이들은 1 μm 내지 300 μm, 바람직하게는 20 μm 내지 250 μm, 더욱 바람직하게는 50 μm 내지 225 μm의 높이 범위이다. 구리 필라의 직경은 또한 다양할 수 있다. 전형적으로 구리 필라는 2 μm 내지 300 μm, 바람직하게는 20 μm 내지 250 μm, 더욱 바람직하게는 50 μm 내지 225 μm의 직경을 갖는다.

[0055] 구리 전기도금 방법 및 조는 실질적으로 균일한 형태를 가지며 실질적으로 노들이 없는 구리 포토레지스트 형성 특징부를 제공한다. 구리 필라 및 결합 패드는 실질적으로 평탄한 프로파일을 갖는다. 구리 전기도금조 및 방법은 원하는 형태를 달성하기 위한 평균 %TIR 뿐만 아니라 평균 %TIR과 %WID 사이의 균형을 구현한다.

[0056] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하려는 것이지만 그 범위를 제한하려는 것은 아니다.

[0057] 실시예 1

[0058] 3,5-디메틸피라졸(0.1 mol) 및 DI수(20 mL)를 자기 교반기 및 온도계가 구비된 둥근-바닥 플라스크에 첨가하였다. 반응 플라스크는 95°C까지 설정된 가열 중탕에 배치되었다. 내부 온도가 80°C에 도달한 경우, 글리세롤 디글리시딜 에테르(0.063몰)는 투입 깔때기를 이용하여 적가되었다. 첨가가 완료된 이후, 반응 혼합물은 110°C에서 설정된 유조(oil bath)에서 2시간 동안 교반되었다. 5.6g의 0% 황산이 첨가되어 에멀전을 정화시켰다. 반응 혼합물은 추가의 3시간 동안 교반되었고 그 다음 실온까지 냉각되었다. 최종 생성물은 저장 컨테이너에 옮겨졌다. 반응 생성물 1은 정제 없이 사용되었다.

[0059] 실시예 2

[0060] 수성 산 구리 전기도금조는 황산구리 5수화물로부터의 60 g/L 구리 이온, 60 g/L 황산, 90 ppm 클로라이드 이온, 12 ppm의 촉진제 및 2 g/L의 억제제를 조합시킴으로써 제조되었다. 촉진제는 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드였다. 억제제는 중량 평균 분자량 1,000 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 코폴리머였다. 전기도금조는 또한 실시예 1로부터 100 ppm의 반응 생성물 1을 함유하였다. 조의 pH는 1 미만이었다.

[0061] 패터화된 포토레지스트 240 μm 두께 및 복수의 개구를 가진 300 mm 실리콘 웨이퍼 세그먼트(워싱턴주 밴쿠버에 소재한 IMAT, Inc.에서 입수 가능)는 구리 전기도금조에 침지되었다. 애노드는 가용성 구리 전극이었다. 웨이퍼 및 애노드는 정류기에 연결되었고 구리 필라는 개구의 하부에서 노출된 씨드층 상에서 전기도금되었다. 개구 직경은 200 μm였다. 도금 동안 평균 전류 밀도는 27 ASD이었고 구리 전기도금조의 온도는 45°C였다. 전기도금 이후 잔류 포토레지스트는 그 다음 The Dow Chemical Company에서 입수가능한 BPR 광박리제 용액으로 박리되어 웨이퍼 상에서 구리 필라의 어레이를 남겼다. 그 다음 8개 구리 필라는 이들의 형태에 대해 분석되었다. 필라의 높이 및 TIR은 광학 백색광 LEICA DCM 3D 현미경을 이용하여 측정되었다. %TIR은 하기 등식에 의해 결정되었다:

[0062]
$$\%TIR = \frac{[높이_{중심} - 높이_{가장자리}]}{높이_{최대}} \times 100,$$

[0063]
$$TIR = 높이_{중심} - 높이_{가장자리}$$

[0064] 8개 필라의 평균 %TIR은 하기 표에서 나타난 바와 같이 또한 결정되었다.

표 1

필라 #	피치 (μm)	필라 높이 _{최대} (μm)	필라 TIR (μm)	%TIR
1	395	213.6	11.2	5.3
2	395	196.9	11.9	5.7
3	395	203.4	10.4	4.9
4	395	212.4	9.6	4.3
5	395	211.8	8.8	4.0
6	395	204.5	10.5	4.9
7	395	198.3	9.3	4.5
8	395	203.8	10.1	4.7
평균	-----	214.0	10.2	4.8%

[0065]

[0066] 필라의 어레이에 대한 %WID는 광학 백색광 LEICA DCM 3D 현미경 및 하기 등식을 이용하여 결정되었다:

[0067]
$$\%WID = 1/2 \times [(높이_{최대} - 높이_{최소}) / 높이_{평균}] \times 100$$

[0068] %WID는 3.5%였고 평균 %TIR은 4.8%였다. 필라의 표면은 모두 매끄럽고 노들이 없는 것으로 나타났다. 반응 생성물 1을 포함한 구리 전기도금조는 매우 양호한 구리 필라를 도금하였다. 도 1은 씨드층 상에 도금된 필라 중 하나의 300X AMRAY SEM 이미지이다. 표면 형태는 납땀을 받기 위해 상부가 매끄럽고 평탄하였다.

[0069] 실시예 3

[0070] 3,5-디메틸피라졸(0.1 몰) 및 DI수(20 mL)는 자기 교반기 및 온도계가 구비된 둥근-바닥 플라스크에 첨가되었다. 반응 플라스크는 95°C로 설정된 가열 중탕에 배치되었다. 내부 온도가 80°C에 도달한 경우, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르(0.1 몰)는 투입 깔때기를 이용하여 적가되었다. 첨가가 완료된 이후, 반응 혼합물은 110°C에서 설정된 유조에서 2시간 동안 교반되었다. 5.6g의 50% 황산이 첨가되어 에멀전을 정화시켰다. 반응 혼합물은 추가의 3시간 동안 교반되었고 그 다음 실온까지 냉각되었다. 최종 생성물은 저장 컨테이너에 옮겨졌다. 반응 생성물 2는 정제 없이 사용되었다.

[0071] 실시예 4

[0072] 수성 산 구리 전기도금조는 황산구리 5수화물로부터의 50 g/L 구리 이온, 120 g/L 황산, 50 ppm 클로라이드 이온, 60 ppm의 촉진제 및 0.5 g/L의 억제제를 조합시킴으로써 제조되었다. 촉진제는 비스(나트륨-설프로필)디설파이드였다. 억제제는 중량 평균 분자량 1,000 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 코폴리머였다. 전기도금조는 또한 실시예 3으로부터 200 ppm의 반응 생성물 2를 함유하였다. 조의 pH는 1 미만이었다.

[0073] 패터화된 포토레지스트 50 μm 두께 및 복수의 개구를 가진, 2개의 상이한 피치, 100 μm의 밀집 구역 및 250 μm의 희박 구역을 갖는 300 mm 실리콘 웨이퍼 세그먼트(워싱턴주 밴쿠버에 소재한 IMAT, Inc.에서 입수 가능)는 구리 전기도금조에 침지되었다. 애노드는 가용성 구리 전극이었다. 웨이퍼 및 애노드는 정류기에 연결되었고 구리 필라는 개구의 하부에서 노출된 씨드층 상에서 전기도금되었다. 개구 직경은 50 μm였다. 도금 동안 평균 전류 밀도는 20 ASD였고 구리 전기도금조의 온도는 25°C였다. 전기도금 이후 잔류 포토레지스트는 그 다음 The Dow Chemical Company에서 입수가능한 BPR 광박리제 용액으로 박리되어 웨이퍼 상에서 구리 필라의 어레이를 남겼다. 그 다음 8개 구리 필라는 이들의 형태에 대해 분석되었다. TIR 및 %WID 모두에 대한 데이터는 전체 3개 피치를 통해 수집되었다. 필라의 높이 및 TIR은 KEYENCE 3D 레이저 주사 공초점 현미경 VK-X 시리즈를 이용하여 측정되었다. %TIR은 하기 등식에 의해 결정되었다:

[0074]
$$\%TIR = [높이_{중심} - 높이_{가장자리}] / 높이_{최대} \times 100,$$

[0075]
$$TIR = 높이_{중심} - 높이_{가장자리}$$

[0076] 8개 필라의 평균 %TIR은 하기 표에서 나타낸 바와 같이 또한 결정되었다.

표 2

필라 #	변수 피치 (μm)	필라 높이 _{최대} (μm)	필라 TIR (μm)	%TIR
1	100	33.9	2.4	7.1
2	100	33.5	3.1	9.2
3	100	31.4	2.8	8.9
4	100	31.0	3.8	12.2
5	100	31.2	4.1	13.1
6	250	32.9	1.7	5.2
7	250	32.6	2.0	6.1
8	250	32.3	2.9	9.0
평균	-----	32.4	2.9	8.9%

[0077]

[0078] 필라의 어레이에 대한 %WID는 KEYENCE 3D 레이저 주사 공초점 현미경 VK-X 시리즈 및 하기 등식으로 결정되었다:

[0079]
$$\%WID = 1/2 \times [(높이_{최대} - 높이_{최소}) / 높이_{평균}] \times 100$$

[0080] %WID는 4.5%였고 평균 %TIR은 8.9%였다. 필라의 표면은 모두 매끄럽고 노푼이 없는 것으로 나타났다. 반응 생성물 2를 포함한 구리 전기도금조는 매우 양호한 구리 필라를 도금하였다. 도 2는 씨드층 상에 도금된 필라 중 하나의 이미지이고 KEYENCE 3D 레이저 주사 공초점 현미경 VK-X 시리즈를 이용하여 수집된 3D 이미지를 이용해서 분석되었다. 표면 형태는 납땀을 받기 위해 상부가 매끄럽고 평탄하였다.

[0081] 실시예 5(비교)

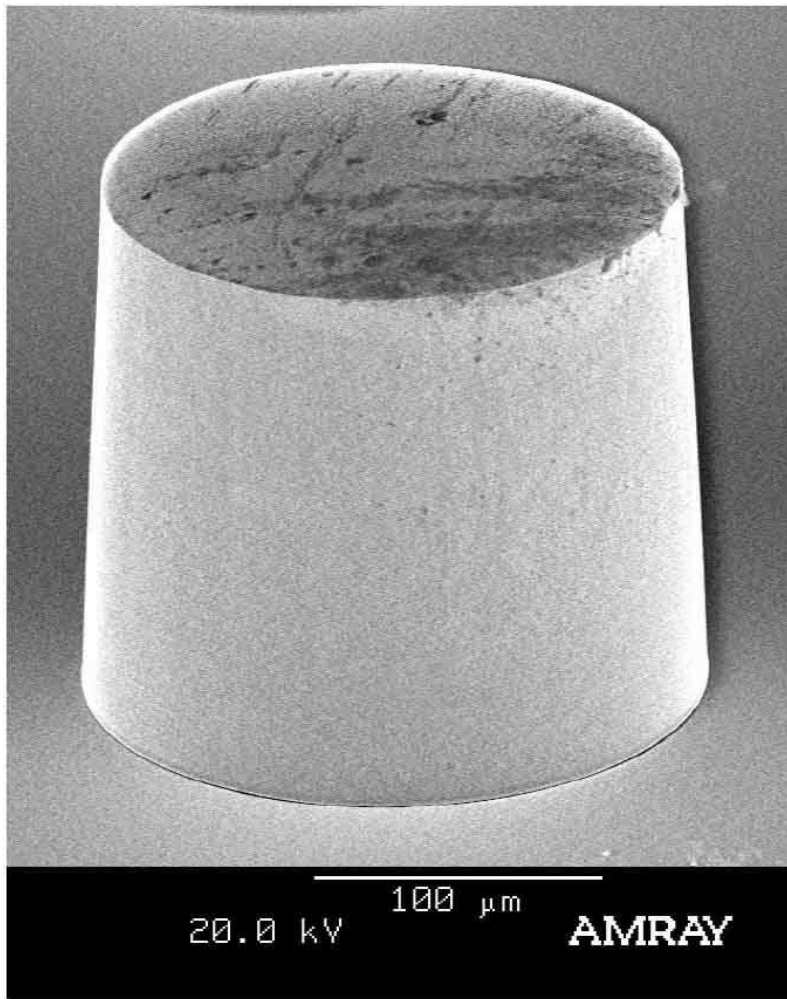
[0082] 응축기 및 온도계가 구비된 125 mL 둥근-바닥, 3-구 플라스크에서, 90 mmol의 2-메틸퀴놀린-4-아민, 10 mmol의 2-(2-아미노에틸)피리딘을 20 mL의 DI수와 5 mL의 50% 황산의 혼합물에 첨가하였다. 혼합물은 80°C까지 가열된 이후 100 mmol의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르가 적가되었다. 생성 혼합물은 95°C까지 설정된 유조를 이용하여 약 4시간 동안 가열된 이후 추가 8시간 동안 실온에서 교반하게 되었다. 반응 생성물(반응 생성물 3-비교)은 산성화된 물을 이용하여 희석되었고 추가 정제 없이 사용되었다.

[0083] 실시예 6 (비교)

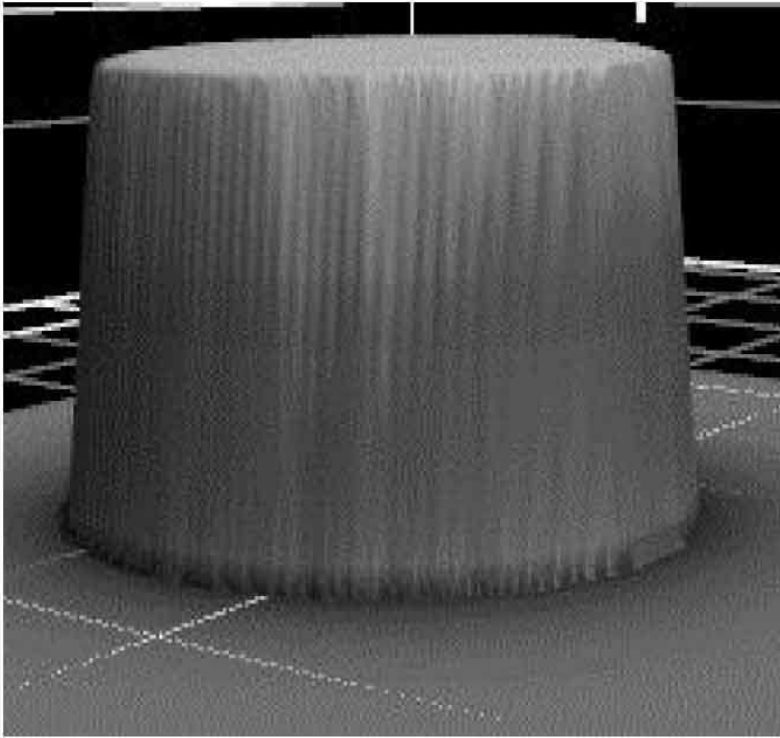
[0084] 반응 생성물 3-비교가 반응 생성물 1로 대체된 것을 제외하고 실시예 2에 기재된 방법은 동일한 구리 전기도금조, 웨이퍼 및 도금 파라미터로 반복되었다. 반응 생성물 3-비교는 1 ppm의 양으로 구리 전기도금조에 포함되었다. 웨이퍼가 필라로 도금된 이후, 포토레지스트는 박리되어 실리콘 웨이퍼 상에서 구리 필라의 어레이를 남겼다. 필라는 거칠게 나타났고, 다수가 도 3에 나타낸 바와 같이 "썩크-홀" 중심을 가졌다. %WID 및 평균 %TIR은 계산되지 않았다. 필라에는 매우 결함이 있었으므로, 조면측정기가 이들을 정확히 관독할 수 없었다.

도면

도면1



도면2



도면3

