

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 21일 (21.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/159965 A1

- (51) 국제특허분류: **C25D 3/38** (2006.01) **C25D 5/02** (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014337
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 7일 (07.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0032872 2016년 3월 18일 (18.03.2016) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이민형 (LEE, Min Hyung); 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR). 이운영 (LEE, Woon Young); 21936 인천시 연수구 원인재로 315, 202 동 106 호 (연수동, 주공아파트), Incheon (KR).
- (74) 대리인: 한상수 (HAN, Sang Soo); 06747 서울시 서초구 바우피로 190, 3층, 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, JP, KE, KG, 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, 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 역내 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), 유럽 (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:

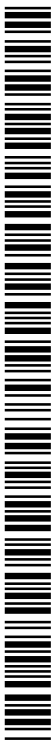
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ORGANIC ADDITIVE FOR ELECTROLYTIC COPPER PLATING FOR FORMING HIGH-FLATNESS COPPER-PLATED FILM AND ELECTROLYTIC COPPER PLATING SOLUTION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고평탄 구리도금막 형성을 위한 전해 구리 도금용 유기첨가제 및 이를 포함하는 전해구리 도금액

(57) Abstract: An organic additive for electrolytic copper plating according to one aspect of the present invention is added to a copper plating solution for forming a copper film on a substrate with a pattern formed thereon, in an electrolytic plating manner, and contains at least two types of flattening agents to increase uniformity and flatness of the copper film formed on the pattern.

(57) 요약서: 본 발명의 일 관점에 따른 전해 구리 도금용 유기첨가제는, 패턴이 형성된 기판 상에 전해 도금 방식으로 구리막을 형성하기 위한 구리 도금액에 첨가되는 것으로서, 상기 패턴 상에 형성되는 상기 구리막의 균일도 및 평탄도를 높이기 위해 적어도 2종의 평탄제를 포함한다.



WO 2017/159965 A1

명세서

발명의 명칭: 고평탄 구리도금막 형성을 위한 전해 구리 도금용 유기첨가제 및 이를 포함하는 전해구리 도금액

기술분야

- [1] 본 발명은 도금 조성물에 관한 것으로서, 특히 기판 상의 구리 도금막의 평탄도(flatness)를 향상시킬 수 있는 전해 구리 도금 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전해 도금은 외부에서 공급되는 전자를 이용하여 금속 혹은 금속 산화물을 전착하는 방법이다. 전해 도금 시스템은 일반적인 전기화학 시스템과 동일하게 전극, 전해질, 그리고 전자를 공급하는 전원으로 이루어진다. 구리 전해 도금을 위해서는 패턴이 형성되어 있는 기판을 캐소드(cathode)로 사용하고 인이 포함된 구리 혹은 불용성 물질을 애노드(anode)로 사용한다. 전해질은 기본적으로 구리 이온을 포함하고 있으며, 전해질 자체의 저항을 낮추기 위해 황산을 포함하며, 구리 이온과 첨가제의 흡착성을 개선시키기 위해 염소 이온 등을 포함한다.
- [3] 최근 플립칩(flip chip) 패키징 공정 등의 개발로 전해 도금 공정을 이용한 본딩 기술이 적용되면서, 패턴 상의 도금막의 고평탄화에 대한 요구가 높아지고 있다.

발명의 상세한 설명

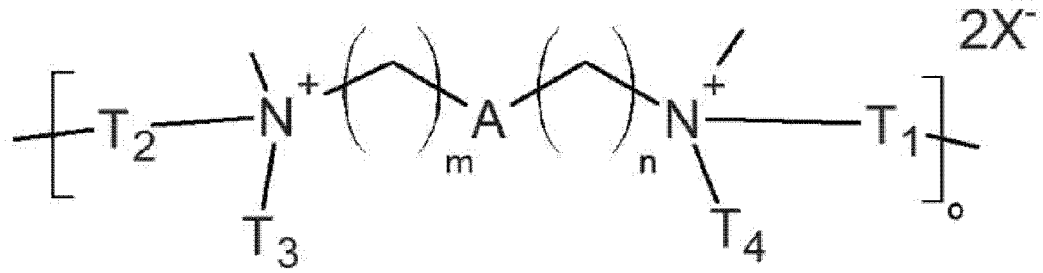
기술적 과제

- [4] 본 발명은 패턴이 형성된 기판 상에 전해 구리 도금 시, 도금 후 패턴의 평탄화를 높이는 전해 구리 도금용 유기첨가제 및 전해 구리 도금액을 제공하고자 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명의 일 관점에 따른 전해 구리 도금용 유기첨가제는 패턴이 형성된 기판 상에 전해 도금 방식으로 구리막을 형성하기 위한 구리 도금액에 첨가되는 것으로서, 상기 패턴 상에 형성되는 상기 구리막의 균일도 및 평탄도를 높이기 위해 적어도 2종의 평탄제를 포함한다. 상기 평탄제는 상기 구리막의 표면을 불룩하게 만드는 제 1 평탄제 및 상기 구리막의 표면을 오목하게 만드는 제 2 평탄제를 포함할 수 있고, 무게백분율(wt%) 기준으로 상기 구리 도금액 내에서 상기 제 1 평탄제의 농도는 상기 제 2 평탄제의 농도보다 높을 수 있다.
- [6] 상기 전해 구리 도금용 유기첨가제에 있어서, 상기 제 2 평탄제에 대한 상기 제 1 평탄제의 농도비는 무게백분율(wt%) 기준으로 4.2 내지 9.8배의 범위일 수 있다.
- [7] 상기 전해 구리 도금용 유기첨가제에 있어서, 상기 제 1 평탄제는 하기의 화학식 1로 표현되는 구조를 가진 화합물을 포함할 수 있다.
- [8] <화학식 1>

[9]



[10] (A는 에테르 작용기, 에스테르 작용기 및 카르보닐 작용기 중 하나 이상을 포함하고,

[11] T_1 과 T_2 는 단독으로 수소를 포함하거나, 에테르 작용기를 포함하는 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 에테르 작용기를 포함하는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[12] T_3 과 T_4 는 단독으로 수소를 포함하거나, 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[13] m 과 n 의 합은 1내지 50까지의 정수이고,

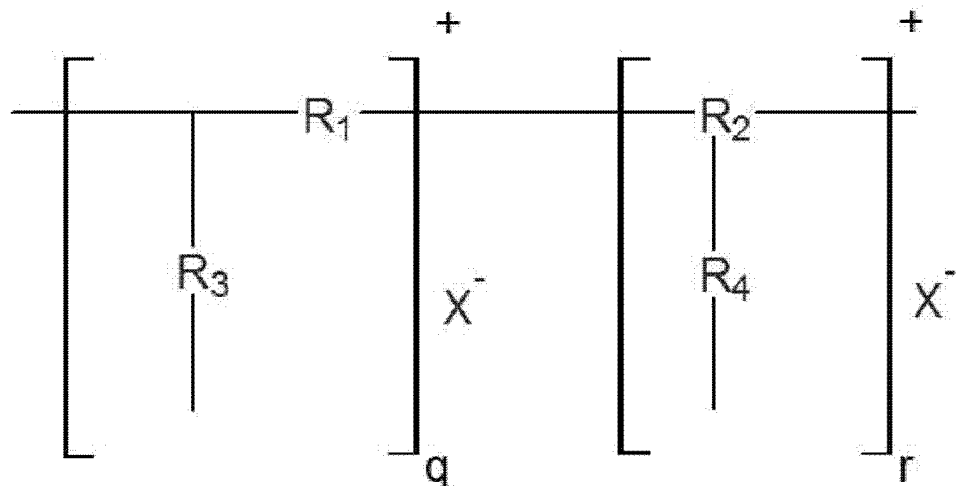
[14] o 는 1내지 100까지의 정수이고,

[15] X 는 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 질산염(NO_3), 황산염(SO_4), 탄산염(CO_3) 및 수산기(OH)로 이루어진 이온 군 중 하나 이상을 포함함)

[16] 상기 전해 구리 도금용 유기첨가제에 있어서, 상기 제 2 평탄제는 하기의 화학식 2로 표현되는 구조를 가진 화합물을 포함할 수 있다.

[17] <화학식 2>

[18]



[19] (R_1 은 단독으로 수소를 포함하거나, 또는 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[20] R_2 는 글리시독시프로필트리메톡실란, 부틸 메타아크릴레이트, 에틸

메타아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 아민, 글리시돌로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함하고,

- [21] R_3 와 R_4 는 하나 또는 두 개의 헤테로 원자(질소, 산소, 황, 인 등)를 포함하는 불포화 헤테로 고리 화합물로 아지린, 옥시린, 티이린, 디아지린, 아제트, 옥세트, 티에트, 디옥트, 다이티에트, 피롤, 퓨란, 티오펜, 포스폴, 이미다졸, 피라졸, 옥소졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 피리딘, 피란, 티오피란, 포스피닌, 디아진, 옥사진, 티아진, 디옥신, 다이티인, 아제핀, 옥세핀, 티테핀, 디아제핀, 티아제핀 및 아조신으로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함하고,
- [22] q 와 r 의 합은 1 내지 300까지의 정수이고,
- [23] X 는 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 질산염(NO_3), 황산염(SO_4), 탄산염(CO_3) 및 수산기(OH)로 이루어진 이온 군 중 하나 이상을 포함함)
- [24] 상기 전해 구리 도금용 유기첨가제는 억제제 및 가속제를 더 포함할 수 있다.
- [25] 상기 전해 구리 도금용 유기첨가제에 있어서, 상기 억제제는, Polyoxyalkylene glycol, Carboxymethylcellulose, N-nonylphenolpoly glycol ether, Octandibis glycol ether, Oleic acid polyglycol ester, Polyethylene glycol, Polyethylene glycol dimethyl ether, Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Polypropylene glycol, Poly vinyl alcohol, Stearyl alcoholpolyglycol ether, Stearic acidpolyglycol ester, 3-Methyl-1-butyne-3-ol, 3-Methyl-pentene-3-ol, L-ethynylcyclohexanol, phenyl-propynol, 3-Phenyl-1-butyne-3-ol, Propargyl alcohol, Methyl butynol-ethylene oxide, 2-Methyl-4-chloro-3-butyne-2-ol, Dimethyl hexynediol, Dimethylhexynediol-ethylene oxide, Dimethyloctynediol, Phenylbutynol, 및 1,4-Butandiol Diglycidyl Ether로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [26] 상기 전해 구리 도금용 유기첨가제에 있어서, 상기 가속제는, (O-Ethylidithiocarbonato)-S-(3-sulfopropyl)-ester, 3-[(Amino-iminomethyl)-thiol]-1-propanesulfonic acid, 3-(Benzothiazolyl-2-mercapto)-propyl-sulfonic acid, sodium bis-(sulfopropyl)-disulfide, N,N-Dimethyl-dithiocarbamyl propyl sulfonic acid, 3,3-Thiobis(1-propanesulfonic acid), 2-Hydroxy-3-[tris(hydroxymethyl) methylamino]-1-propanesulfonic acid, sodium 2,3-dimercaptopropanesulfonate, 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid, N,N-Bis(4-sulfobutyl)-3,5-dimethylaniline, sodium 2-Mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid, 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid), DL-Cysteine, 4-Mercapto-Benzenesulfonic acid, 및 5-Mercapto-1H-tetrazole-1-methanesulfonic acid로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [27] 본 발명의 다른 관점에 따른 전해 구리 도금액은, 구리 이온을 포함하는 전해질과 상기 전해질에 첨가되는 전술한 유기첨가제를 포함한다.
- [28] 상기 전해 구리 도금액 내에서, 상기 제 1 평탄제는 상기 도금액 1 리터당 0.1

mg 내지 1000 mg의 농도로 첨가될 수 있다.

[29] 상기 전해 구리 도금액 내에서, 상기 제 2 평탄제는 상기 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의 농도로 첨가될 수 있다.

[30] 상기 전해 구리 도금액 내에서, 상기 억제제 및 상기 가속제는 상기 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의 농도로 각각 첨가될 수 있다.

발명의 효과

[31] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따른 전해 구리 도금액 유기첨가제 및 전해 구리 도금액에 따르면, 기판 상의 패턴 내부에 균일하고 평탄한 구리 도금막 증착이 가능하여 이를 이용하여 제조되는 소자의 전기적 특성이 우수하고 신뢰성이 높아질 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[32] 도 1a는 본 발명에 따른 실험예 1의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[33] 도 1b는 도 1a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사(scan)한 구리 도금막의 프로파일이다.

[34] 도 2a는 본 발명에 따른 실험예 2의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[35] 도 2b는 도 2a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.

[36] 도 3a는 본 발명에 따른 실험예 3의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[37] 도 3b는 도 3a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.

[38] 도 4a는 본 발명에 따른 실험예 4의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[39] 도 4b는 도 4a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.

[40] 도 5a는 본 발명에 따른 실험예 5의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[41] 도 5b는 도 5a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.

[42] 도 6a는 본 발명에 따른 실험예 6의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[43] 도 6b는 도 6a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.

[44] 도 7a는 본 발명에 따른 실험예 7의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이

수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[45] 도 7b는 도 7a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.

[46] 도 8a는 본 발명에 따른 실험예 8의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[47] 도 8b는 도 8a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.

발명의 실시를 위한 형태

[48] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실험예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실험예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실험예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[49] 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명 사상의 실험예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 되며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다.

[50] 본 발명의 실시예들에서, 전해 도금 방식은 전기를 인가한다는 점에서 무전해 도금 방식과 구분될 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예들에서, 전해 구리 도금은 전해 도금 방식에 의해서 구리를 도금하는 것을 지칭할 수 있다.

[51] 본 발명의 실시예들에 따른 전해 구리 도금용 유기첨가제는 전해 도금 방식으로 구리막을 형성하기 위한 구리 도금액에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 구리 도금액은 기본적으로 구리 이온을 포함하는 전해질을 포함하고, 부가적으로 여기에 첨가되는 첨가제를 포함할 수 있다. 예컨대, 구리 도금액은 전해질에 그 저항을 낮추기 위한 황산, 구리 이온과 첨가제의 흡착성을 개선시키기 위한 염소 이온을 포함할 수 있다.

[52] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해 구리 도금용 유기첨가제는 패턴이 형성된 기판 상에 전해 도금 방식으로 구리막을 형성하기 위한 구리 도금액에 첨가되는 것으로서, 이러한 패턴 상에 형성되는 구리막의 균일도 및 평탄도를 높이기 위해 적어도 2종의 평탄제를 포함할 수 있다. 이와 같이, 구리막의 균일도 및 평탄도가 높아지면, 구리막이 형성된 후의 패턴의 균일도 및 평탄도도 역시 높아지게 된다.

[53]

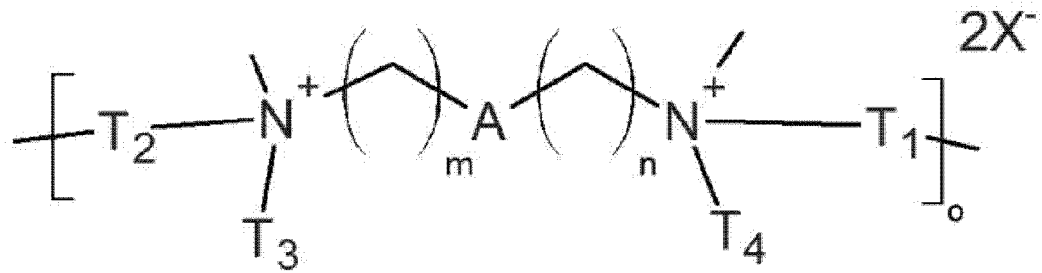
[54] 예를 들어, 이러한 평탄제는 구리막의 표면을 불룩하게 만드는 제 1 평탄제와, 구리막의 표면을 오목하게 만드는 제 2 평탄제를 포함할 수 있다.

[55] 상기 제 1 평탄제는 하기의 화학식 1로 표현되는 구조를 가진 화합물을 포함할

수 있다.

[56] <화학식 1>

[57]



[58] (A는 에테르 작용기, 에스테르 작용기 및 카르보닐 작용기 중 하나 이상을 포함하고,

[59] T_1 과 T_2 는 단독으로 수소를 포함하거나, 에테르 작용기를 포함하는 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 에테르 작용기를 포함하는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[60] T_3 과 T_4 는 단독으로 수소를 포함하거나, 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[61] m 과 n 의 합은 1내지 50까지의 정수이고,

[62] o 는 1내지 100까지의 정수이고,

[63] X 는 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 질산염(NO_3), 황산염(SO_4), 탄산염(CO_3) 및 수산기(OH)로 이루어진 이온 군 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

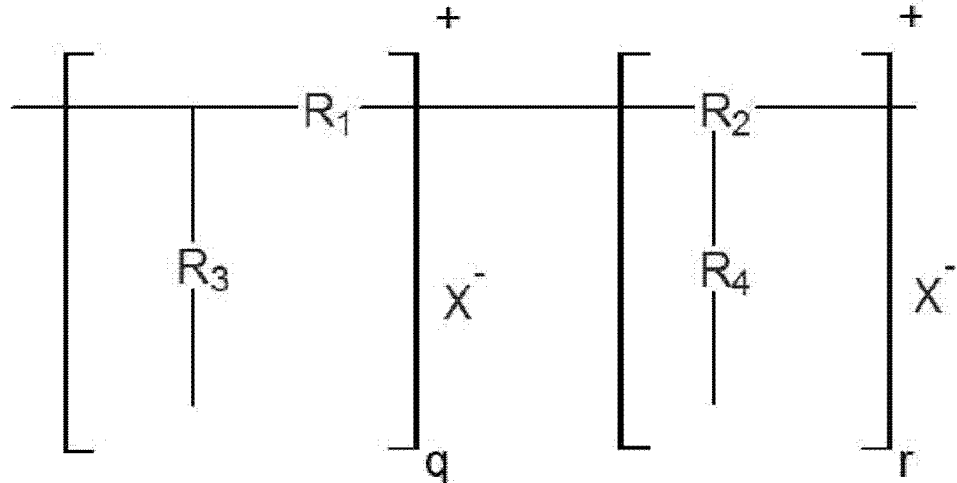
[64] 상기 제 1 평탄제의 분자량 범위는 100 g/mol 내지 500,000 g/mol이고, 전해 구리 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg의 농도로 첨가될 수 있다.

[65] 이와 같은 제 1 평탄제는 패턴이 존재하는 기판 상에 구리막을 형성하기 위한 전해 구리 도금 공정에서 전류밀도가 높게 형성되는 도금막 부위에 흡착하여 구리 이온의 환원을 억제하여 구리 도금막의 균일도 및 평탄도를 개선하여, 그 결과 도금 후 패턴의 균일도 및 평탄도를 개선시킬 수 있다.

[66] 상기 제 2 평탄제는 하기의 화학식 2로 표현되는 구조를 가진 화합물을 포함할 수 있다.

[67] <화학식 2>

[68]



[69] R_1 은 단독으로 수소를 포함하거나, 또는 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[70] R_2 는 글리시독시프로필트리메톡실란, 부틸 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 아민, 글리시돌로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함하고,

[71] R_3 와 R_4 는 하나 또는 두 개의 헤테로 원자(질소, 산소, 황, 인 등)를 포함하는 불포화 헤테로 고리 화합물로 아지린, 옥시린, 티이린, 디아지린, 아제트, 옥세트, 티에트, 디옥트, 다이티에트, 피롤, 퓨란, 티오펜, 포스폴, 이미다졸, 피라졸, 옥소졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 피리딘, 피란, 티오피란, 포스피닌, 디아진, 옥사진, 티아진, 디옥신, 다이티인, 아제핀, 옥세핀, 티테핀, 디아제핀, 티아제핀 및 아조신으로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함하고,

[72] q 와 r 의 합은 1 내지 300까지의 정수이고,

[73] X 는 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 질산염(NO_3), 황산염(SO_4), 탄산염(CO_3) 및 수산기(OH)로 이루어진 이온 군 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[74] 이러한 제 2 평탄제는 100 g/mol 내지 500,000 g/mol 범위의 분자량을 갖고, 상기 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의 농도로 첨가될 수 있다.

[75] 이와 같은 제 2 평탄제는 패턴이 존재하는 기판 상에 구리막을 형성하기 위한 전해 구리 도금 공정에서 전류밀도가 높게 형성되는 도금막 부위에 흡착하여 구리 이온의 환원을 억제하여 구리 도금막의 균일도 및 평탄도를 개선하여, 그 결과 도금 후 패턴의 균일도 및 평탄도를 개선시킬 수 있다.

[76] 본 발명의 일부 실시예에 따른 전해 구리 도금용 유기첨가제는 억제제(suppressor) 및/또는 가속제(accelerator)를 더 포함할 수 있다.

[77] 예를 들어, 억제제는 전해 구리 도금 공정에서 구리 환원을 억제하면서 도금액의 젖음성을 향상시켜 패턴을 갖는 기판 상에 구리막이 용이하게

형성되도록 도와줄 수 있다. 예컨대, 억제제는, Polyoxyalkylene glycol, Carboxymethylcellulose, N-nonylphenolpoly glycol ether, Octandibis glycol ether, Oleic acid polyglycol ester, Polyethylene glycol, Polyethylene glycol dimethyl ether, Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Polypropylene glycol, Poly vinyl alcohol, Stearyl alcoholpolyglycol ether, Stearic acidpolyglycol ester, 3-Methyl-1-butyne-3-ol, 3-Methyl-pentene-3-ol, L-ethynylcyclohexanol, phenyl-propynol, 3-Phenyl-1-butyne-3-ol, Propargyl alcohol, Methyl butynol-ethylene oxide, 2-Methyl-4-chloro-3-butyne-2-ol, Dimethyl hexynediol, Dimethylhexynediol-ethylene oxide, Dimethyloctynediol, Phenylbutynol, 및 1,4-Butandiol Diglycidyl Ether로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[78] 이러한 억제제는 100 g/mol 내지 100,000 g/mol 범위의 분자량을 갖고, 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의 농도로 첨가될 수 있다.

[79] 상기 가속제는 전해 구리 도금 공정에서 도금액의 과전압을 낮춰 높은 밀도의 핵을 생성시키는 물질로 구리 환원반응속도에 가속을 하여 핵의 생성과 성장을 높이는 역할을 할 수 있다. 예컨대, 가속제는, (O-Ethylthiocarbonato)-S-(3-sulfopropyl)-ester, 3-[(Amino-iminomethyl)-thiol]-1-propanesulfonic acid, 3-(Benzothiazolyl-2-mercapto)-propyl-sulfonic acid, sodium bis-(sulfopropyl)-disulfide, N,N-Dimethyl-dithiocarbamyl propyl sulfonic acid, 3,3-Thiobis(1-propanesulfonic acid), 2-Hydroxy-3-[tris(hydroxymethyl) methylamino]-1-propanesulfonic acid, sodium 2,3-dimercaptopropanesulfonate, 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid, N,N-Bis(4-sulfobutyl)-3,5-dimethylaniline, sodium 2-Mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid, 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid), DL-Cysteine, 4-Mercapto-Benzenesulfonic acid, 및 5-Mercapto-1H-tetrazole-1-methanesulfonic acid로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[80] 이러한 가속제는 100 g/mol 내지 100,000 g/mol 범위의 분자량을 갖고, 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의 농도로 첨가될 수 있다.

[81] 본 발명의 일부 실시예들에 따른 전해 구리 도금액은 구리 이온이 함유된 전해질에, 전술한 유기첨가제를 포함할 수 있다. 부가적으로, 전해 구리 도금액은 전해질의 저항을 낮추기 위한 황산, 구리 이온과 첨가제의 흡착성을 개선시키기 위한 염소 이온을 더 포함할 수도 있다.

[82] 이러한 전해 구리 도금액은 기판, 예컨대 반도체 웨이퍼 상에 패턴이 형성되고, 이러한 패턴 내에 선택적으로 구리 도금을 진행할 때 유용할 수 있다. 나아가, 이러한 전해 구리 도금액은 도금 속도가 높아서 후막 도금이 가능함에 따라서 후막 구리 도금을 요하는 인덕터와 같은 수동 소자, 전력 소자 등의 형성 시 이용될 수 있다.

- [83] 본 발명의 일부 실시예들에 따른 전해 구리 도금 방법은, 전술한 전해 구리 도금 유기첨가제가 함유된 전해 구리 도금액 이용하여 전해 도금 방법으로 구리막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 전해 구리 도금 방법은 다단계의 전류 전류 인가 또는 펄스 전류 전류를 통해 이루어질 수 있다.
- [84] 예를 들어, 기판은 실리콘 웨이퍼 상에 포토레지스트 패턴이 형성된 구조를 이용하고, 이러한 기판 상에 전해 구리 도금법으로 구리막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 이러한 구리막은 패턴 상에 10 μm 이상의 두께로 두껍게 형성되는 후막 구리일 수 있고, 이 경우 인덕터와 같은 수동 소자 또는 전력 소자의 배선 등으로 이용될 수 있다. 나아가, 후막 구리막은 인덕터 또는 배선용으로 10 μm 내지 50 μm 두께를 가질 수 있다. 다만, 본 발명에 따른 전해 구리 도금용 첨가제 또는 전해 구리 도금액을 이용하여 형성된 구리막의 두께가 이러한 두께로 한정되는 것은 아니다.
- [85] 이하, 본 발명의 기술적 사상을 구체적으로 구현한 실험예들을 제공한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실험예들에 의해서 한정되는 것은 아니다.
- [86] 실험예
- [87] 본 실험예에는 패턴을 갖는 웨이퍼 상에 10 μm 두께 이상으로 구리 도금을 실시하였다. 또한 1 단계 내지 4 단계인 다단계의 전류 전류를 통해 구리 전해 도금을 실시하였으며, 1 ASD 내지 15 ASD(Ampere per Square Deci-metre)의 전류밀도 범위로 전류 전류를 하였다.
- [88] 실험예 1 내지 8에서, 공통적으로 도금액 1 리터당 100 g의 구리 이온과 150 g의 황산 이온과 50 mg의 염소 이온과 억제제로 방향족 탄화수소를 포함하는 폴리 에틸렌 옥사이드(poly ethylene oxide) 유도체와, 가속제로 머캅토 그룹이 포함된 유기화합물이 첨가되었다.
- [89] 부가적으로, 실험예 1에는 유기첨가제로 제 1 평탄제가 더 첨가되었고, 실험예 2에는 유기첨가제로 제 2 평탄제가 더 첨가되었고, 실험예 3에는 유기첨가제로 제 1 평탄제 및 제 2 평탄제가 더 첨가되었다.
- [90] 실험예 4 내지 8에서는, 도금액에 첨가되는 제 1 평탄제 및 제 2 평탄제의 농도 비율에 대해 다양하게 실험되었다. 실험예들에서, 도금액에 첨가되는 적합한 농도 비율의 기준은 도금 시 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 2.0 μm 이하, 두께 균일도(max-min uniformity)는 3.0% 이하로 설정하였다. 아래는 예시적인 실험예의 조건을 나타내며, 아래 실험예들에서 도금액 농도는 무게백분율(wt%) 기준으로 나타냈다.
- [91] 예를 들어, 실험예 1 및 8에서, 제 1 평탄제의 A는 N-니트로소메탄아민, N'-하이드록시이미도포름아미드, (하이드록시니트릴리오)메탄나이드암모니아이트, 우레아, 디아제닐메탄올, 3-디아지리디놀 중에 하나이다. 제 1 평탄제의 T₁은 단독으로 수소를 포함하고, 제 1 평탄제의 T₂는 에테르 작용기가 포함된 6개의 탄소를 갖는 가지형구조의

- 알킬이다. 제 1 평탄제의 m 과 n 의 합은 5 내지 10의 정수이고, 제 1 평탄제의 o 는 2 내지 30의 정수이다. 제 1 평탄제의 X 는 할로젠 이온 중에 하나이다.
- [92] 제 2 평탄제의 R_1 은 3개의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이고, 제 2 평탄제의 R_2 는 부틸 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 또는 글리시딜 메타아크릴레이트 중에 하나이다. 제 2 평탄제의 R_3 와 R_4 는 불포화 헤테로 고리 화합물로 아지린, 피롤, 피라졸, 피리딘, 디아진, 이미다졸 또는 티아진 중에 하나이다. 제 2 평탄제의 q 와 r 의 합은 150 내지 250 까지 정수이고, 제 2 평탄제의 X 는 할로젠 이온 중에 하나이다.
- [93] 실험예 4 내지 8에서 유기첨가제로 제 1 평탄제와 제 2 평탄제가 첨가되었고, 도금액에 첨가된 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제의 농도비는 2.9 내지 11.5배 범위이다.
- [94] 실험예 4에서 유기첨가제로 도금액에 첨가된 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제의 농도비는 4.2배이고, 실험예 5에서 유기첨가제 중 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제의 농도비는 7.0배이고, 실험예 6에서 유기첨가제 중 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제의 농도비는 9.8배이고, 실험예 7에서 유기첨가제 중 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제의 농도비는 2.8배이고, 실험예 8에서 유기첨가제 중 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제의 농도비는 11.2배이다.
- [95] 도 1a는 본 발명에 따른 실험예 1의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 1b는 도 1a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사(scan)한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [96] 도 1a 및 도 1b에 도시된 바와 같이, 실험예 1에 의한 도금막의 경우 패턴 상부의 가운데 부분이 볼록한 형태로 구리 도금막이 형성되어 있고 패턴 상부의 구리 도금막의 두께차는 약 $5.3\mu\text{m}$ 로 나타났다.
- [97] 도 2a는 본 발명에 따른 실험예 2의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 2b는 도 2a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [98] 도 2a 및 도 2b에 도시된 바와 같이, 실험예 2에 의한 도금막의 경우 패턴 상부의 가운데 부분이 오목한 형태로 구리 도금막이 형성되어 있고 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 약 $6.3\mu\text{m}$ 로 나타났다.
- [99] 도 3a는 본 발명에 따른 실험예 3의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 3b는 도 3a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [100] 도 3a 및 도 3b에 도시된 바와 같이, 실험예 3에 의한 도금막의 경우 패턴 상부의 가운데 부분이 대체로 평탄한 형태로 구리 도금막이 형성되어 있고 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 약 $1.7\mu\text{m}$ 로 나타났다.

- [101] 실험예 3의 경우 실험예 1과 실험예 2에 비하여 패턴 표면의 평탄도가 개선됨을 알 수 있다.
- [102] 도 4a는 본 발명에 따른 실험예 4의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 4b는 도 4a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사(scan)한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [103] 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이, 실험예 4에 의한 도금막의 경우, 도금액에 첨가된 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제 농도비가 4.2배로서, 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 $2.0\ \mu\text{m}$, 두께 균일도는 2.0 %로 나타났다.
- [104] 도 5a는 본 발명에 따른 실험예 5의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 5b는 도 5a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [105]
- [106] 도 5a 및 도 5b에 도시된 바와 같이, 실험예 5에 의한 도금막의 경우, 도금액에 첨가된 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제 농도비가 7.0배로서, 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 $1.4\ \mu\text{m}$, 두께 균일도는 1.8 %로 나타났다.
- [107] 도 6a는 본 발명에 따른 실험예 6의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 6b는 도 6a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [108]
- [109] 도 6a 및 도 6b에 도시된 바와 같이, 실험예 6에 의한 도금막의 경우, 도금액에 첨가된 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제 농도비가 9.8배로서, 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 $1.5\ \mu\text{m}$, 두께 균일도는 1.9 %로 나타났다.
- [110] 도 7a는 본 발명에 따른 실험예 7의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 7b는 도 7a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사(scan)한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [111]
- [112] 도 7a 및 도 7b에 도시된 바와 같이, 실험예 7에 의한 도금막의 경우, 도금액에 첨가된 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제 농도비가 2.8배로서, 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 $3.2\ \mu\text{m}$, 두께 균일도는 4.3 %로 위에서 설정한 도금 특성 기준(패턴 도금막 두께차: $2.0\ \mu\text{m}$ 이하, 두께 균일도(max-min uniformity): 3.0%)을 만족시키지 못하였다. 또한, 도금막 표면도

매우 거칠었다.

- [113] 도 8a는 본 발명에 따른 실험예 8의 조건 하에서 기판 상에 전해 구리 도금이 수행된 결과물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 8b는 도 8a의 결과물에 대해 표면 분석기(surface profiler)를 이용하여 주사(scan)한 구리 도금막의 프로파일이다.
- [114] 도 8a 및 도 8b에 도시된 바와 같이, 실험예 8에 의한 도금막의 경우, 도금액에 첨가된 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제 농도비가 11.2배로서, 패턴 상부가 'm'자 형태로 형성되고 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차는 4.7 μm , 두께 균일도는 5.6 %로 위에서 설정한 도금 특성 기준을 만족시키지 못하였다.
- [115] 전술한 실험 결과, 평탄한 도금막을 형성하기 위해서 도금액에 첨가되는 유기첨가제에서 무게백분율(wt%) 기준으로 볼 때 제 1 평탄제의 농도가 제 2 평탄제의 농도보다 높도록 설정될 수 있다. 나아가, 도금막 패턴 상부의 최고점에서 최저점의 구리 도금막 두께차가 2.0 μm 이하, 두께 균일도를 3.0% 이하로 설정하는 경우, 제 2 평탄제에 대한 제 1 평탄제 농도비는 2.0 내지 12.0배의 범위를 갖도록 설정될 수 있고, 바람직하게는 4.2 내지 9.8배의 범위를 갖도록 설정될 수 있다.
- [116] 본 발명은 도면에 도시된 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

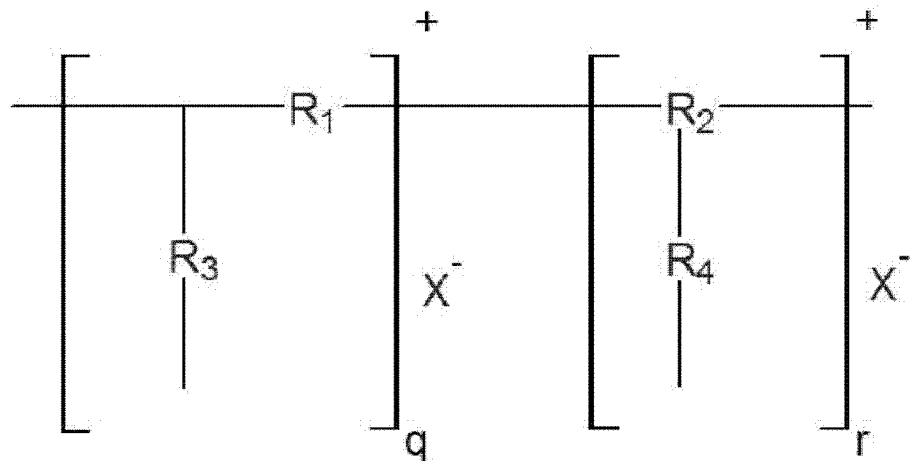
[청구항 4] 제 3 항에 있어서,

상기 제 1 평탄제에서, A는 N-니트로소메탄아민,
 N'-하이드록시이미도포름아미드,
 (하이드록시니트릴리오)메탄나이드암모니아이트, 우레아,
 디아제닐메탄올 또는 3-디아지리디놀 중의 하나이고, T₁은 단독으로
 수소를 포함하고, T₂는 에테르 작용기가 포함된 6개의 탄소를 갖는
 가지형구조의 알킬이고, m과 n의 합은 5 내지 10의 정수이고, o는 2 내지
 30의 정수이고, X는 할로젠 이온 중에 하나인, 전해 구리 도금용
 유기첨가제.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 제 1 평탄제는 100 g/mol 내지 500,000 g/mol 범위의 분자량을 갖는,
 전해 구리 도금용 유기첨가제.

[청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 제 2 평탄제는 하기의 화학식 2로 표현되는 구조를 가진 화합물을
 포함하는, 전해 구리 도금용 유기첨가제.

<화학식 2>



(R₁은 단독으로 수소를 포함하거나, 또는 1개 내지 10개 사이의 탄소를
 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는
 가지형 구조의 알킬이고,

R₂는 글리시독시프로필트리메톡실란, 부틸 메타아크릴레이트, 에틸
 메타아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트,
 글리시딜 에스테르, 글리시딜 아민, 글리시돌로 이루어진 물질 군 중 하나
 이상을 포함하고,

R₃와 R₄는 하나 또는 두 개의 헤테로 원자(질소, 산소, 황, 인 등)를
 포함하는 불포화 헤테로 고리 화합물로 아지린, 옥시린, 티이린,
 디아지린, 아제트, 옥세트, 티에트, 디옥트, 다이티에트, 피롤, 퓨란,
 티오펜, 포스폴, 이미다졸, 피라졸, 옥소졸, 이소옥사졸, 티아졸,
 이소티아졸, 피리딘, 피란, 티오피란, 포스피닌, 디아진, 옥사진, 티아진,

디옥신, 다이티인, 아제핀, 옥세핀, 티테핀, 디아제핀, 티아제핀 및 아조신으로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함하고, q와 r의 합은 1 내지 300까지의 정수이고, X는 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 질산염(NO₃), 황산염(SO₄), 탄산염(CO₃) 및 수산기(OH)로 이루어진 이온 군 중 하나 이상을 포함함)

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 제 2 평탄제에서, R₁은 3개의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이고, R₂는 부틸 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 또는 글리시딜 메타아크릴레이트 중에 하나이고, R₃와 R₄는 불포화 헥테로 고리 화합물로 아지린, 피롤, 피라졸, 피리딘, 디아진, 이미다졸 또는 티아진 중에 하나이고, q와 r의 합은 150 내지 250 까지 정수이고, X는 할로젠 이온 중에 하나인, 전해 구리 도금용 유기첨가제.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 제 2 평탄제는 100 g/mol 내지 500,000 g/mol 범위의 분자량을 갖는, 전해 구리 도금용 유기첨가제.

[청구항 9] 제 6 항에 있어서,
억제제 및 가속제를 더 포함하는, 전해 구리 도금용 유기첨가제.

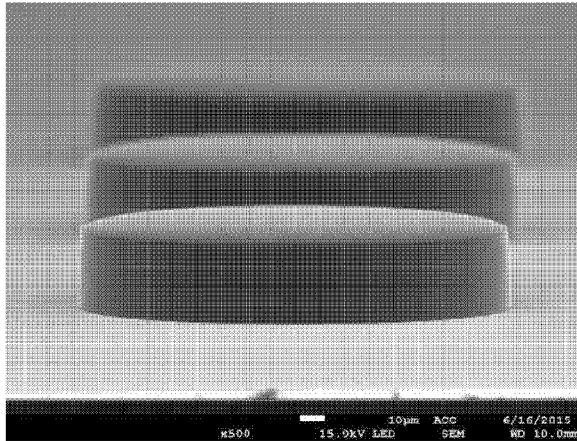
[청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 억제제는,
Polyoxyalkylene glycol, Carboxymethylcellulose, N-nonylphenolpoly glycol ether, Octandibis glycol ether, Oleic acid polyglycol ester, Polyethylene glycol, Polyethylene glycol dimethyl ether, Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Polypropylene glycol, Poly vinyl alcohol, Stearyl alcoholpolyglycol ether, Stearic acidpolyglycol ester, 3-Methyl-1-butyne-3-ol, 3-Methyl-pentene-3-ol, L-ethynylcyclohexanol, phenyl-propynol, 3-Phenyl-1-butyne-3-ol, Propargyl alcohol, Methyl butynol-ethylene oxide, 2-Methyl-4-chloro-3-butyne-2-ol, Dimethyl hexynediol, Dimethylhexynediol-ethylene oxide, Dimethyloctynediol, Phenylbutynol, 및 1,4-Butandiol Diglycidyl Ether로 이루어진 물질 군 중 하나 이상을 포함하는, 전해 구리 도금용 유기첨가제.

[청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 가속제는,
(O-Ethylthiocarbonato)-S-(3-sulfopropyl)-ester,
3-[(Amino-iminomethyl)-thiol]-1-propanesulfonic acid,
3-(Benzothiazolyl-2-mercapto)-propyl-sulfonic acid, sodium bis-(sulfopropyl)-disulfide, N,N-Dimethyl-dithiocarbamyl propyl sulfonic acid, 3,3-Thiobis(1-propanesulfonic acid), 2-Hydroxy-3-[tris(hydroxymethyl)]

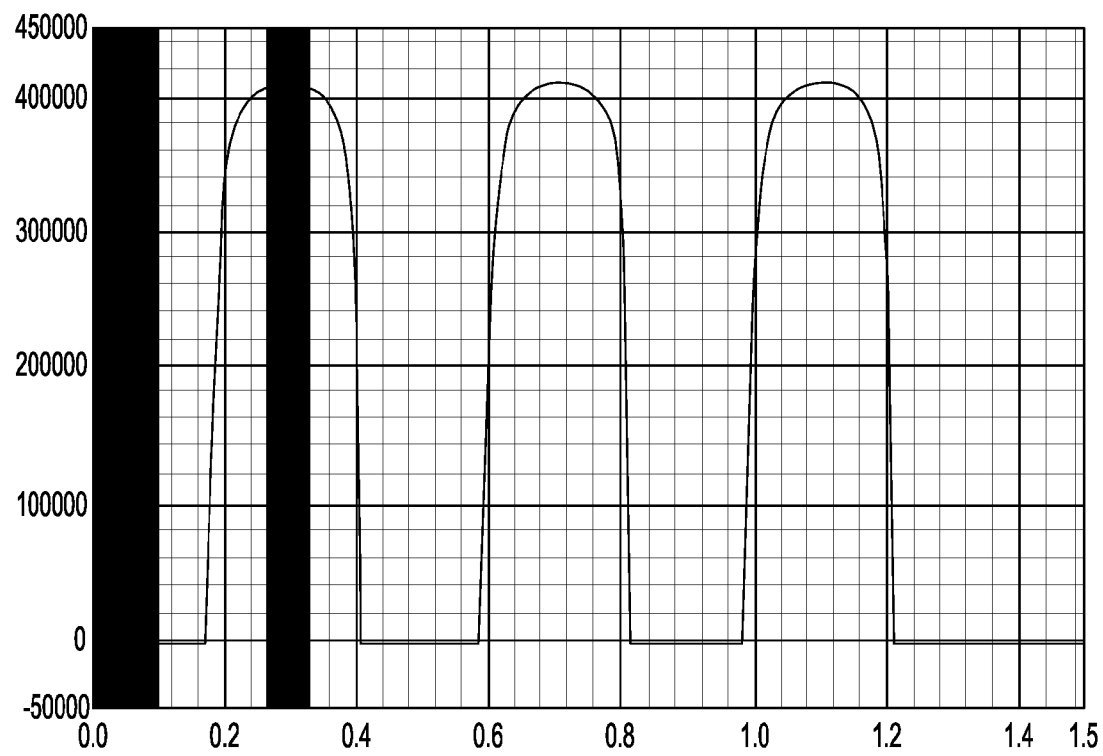
methylamino]-1-propanesulfonic acid, sodium
 2,3-dimercaptopropanesulfonate, 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid,
 N,N-Bis(4-sulfobutyl)-3,5-dimethylaniline, sodium
 2-Mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid, 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid),
 DL-Cysteine, 4-Mercapto-Benzenesulfonic acid, 및
 5-Mercapto-1H-tetrazole-1-methanesulfonic acid로 이루어진 물질 군 중
 하나 이상을 포함하는, 전해 구리 도금용 유기첨가제.

- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,
 상기 가속제 및 상기 억제제는 100 g/mol 내지 100,000 g/mol 범위의
 분자량을 각각 갖는, 전해 구리 도금용 유기첨가제.
- [청구항 13] 구리 이온을 함유하는 전해질; 및
 상기 전해질에 첨가되는 제 9 항에 따른 유기첨가제를 포함하는, 전해
 구리 도금액.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
 상기 제 1 평탄제는 상기 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의
 농도로 첨가되는, 전해 구리 도금액.
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서,
 상기 제 2 평탄제는 상기 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의
 농도로 첨가되는, 전해 구리 도금액.
- [청구항 16] 제 13 항에 있어서, 상기 억제제 및 상기 가속제는 상기 도금액 1 리터당
 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의 농도로 각각 첨가되는, 전해 구리 도금액.

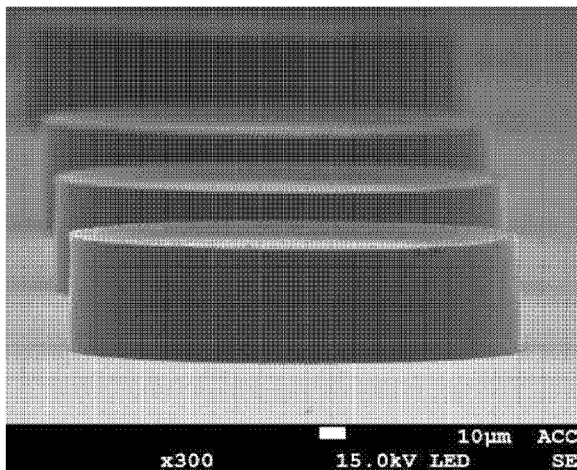
[도 1a]



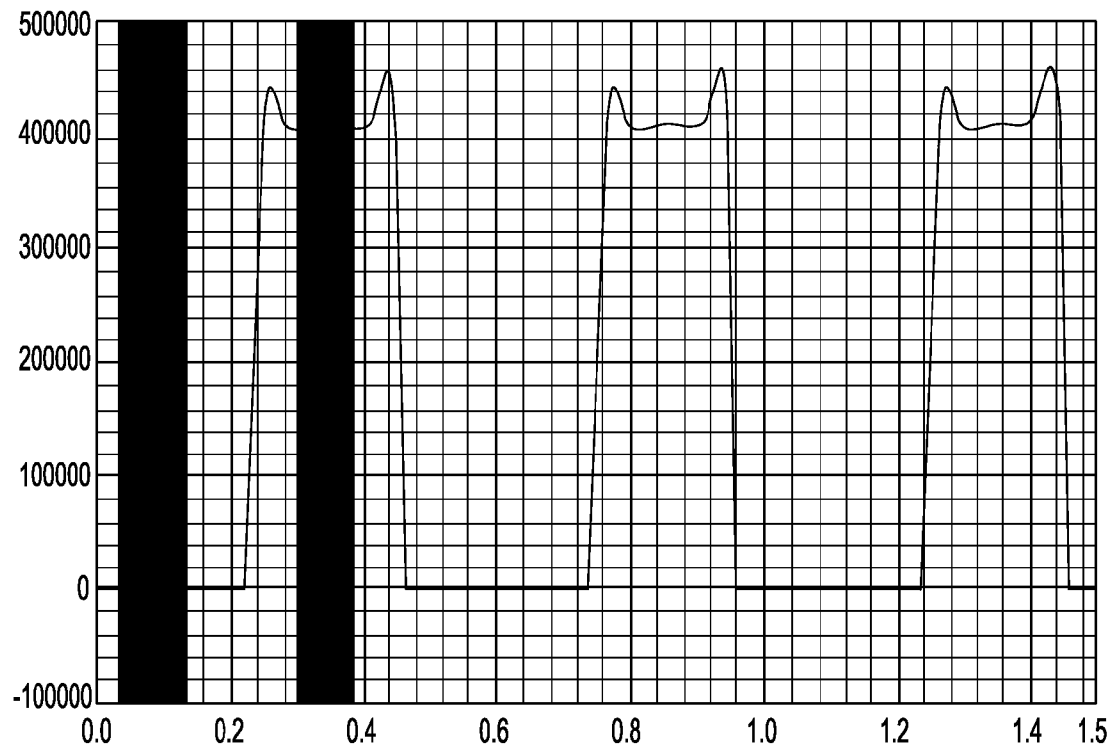
[도 1b]



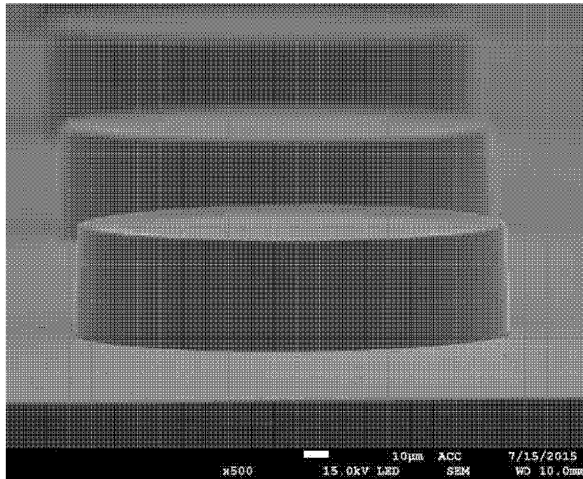
[도 2a]



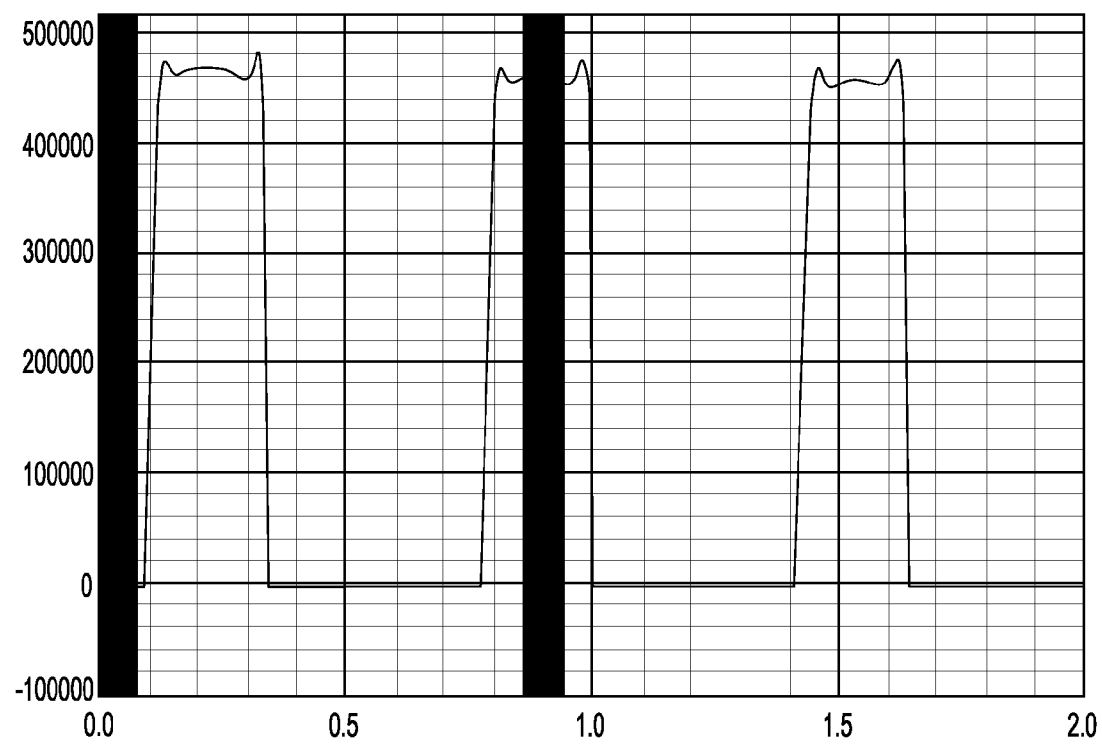
[도2b]



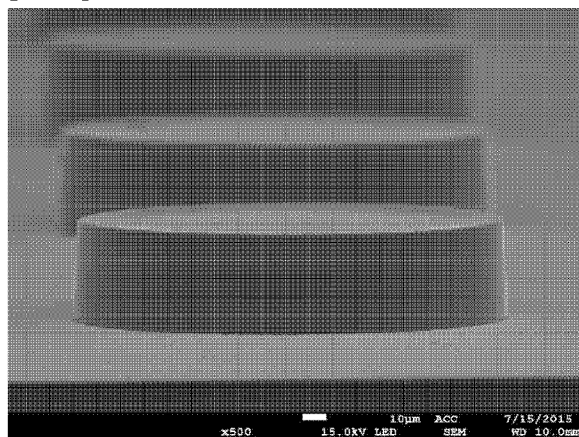
[도3a]



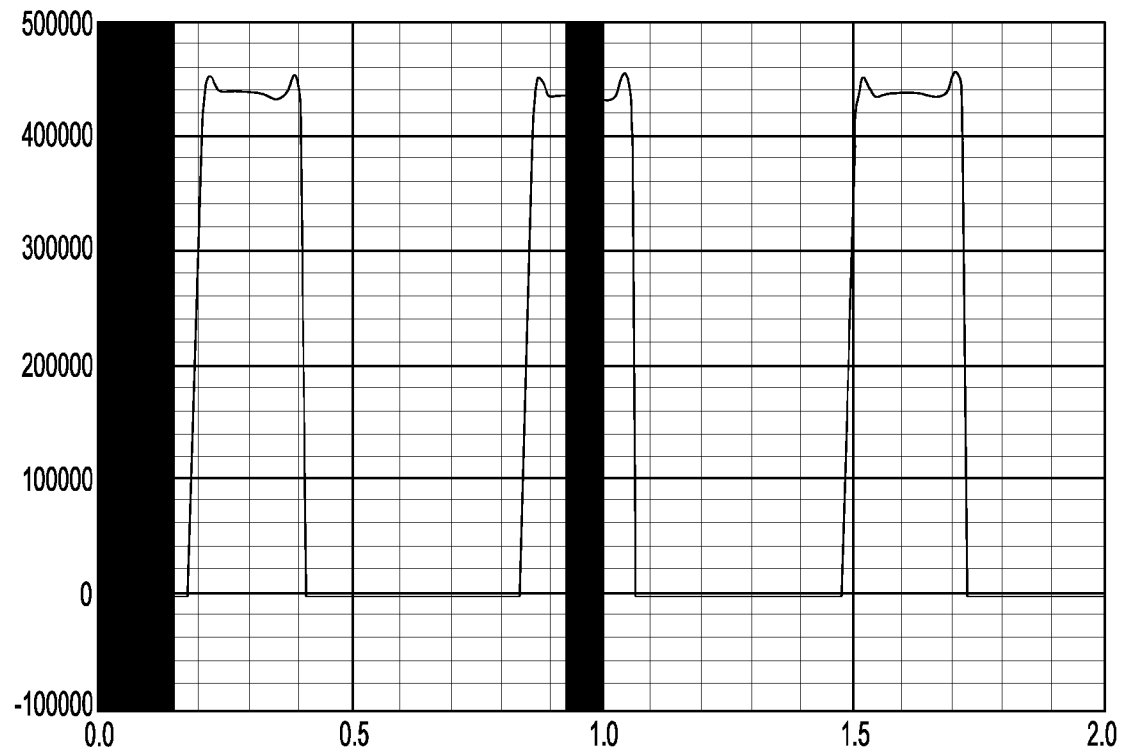
[도3b]



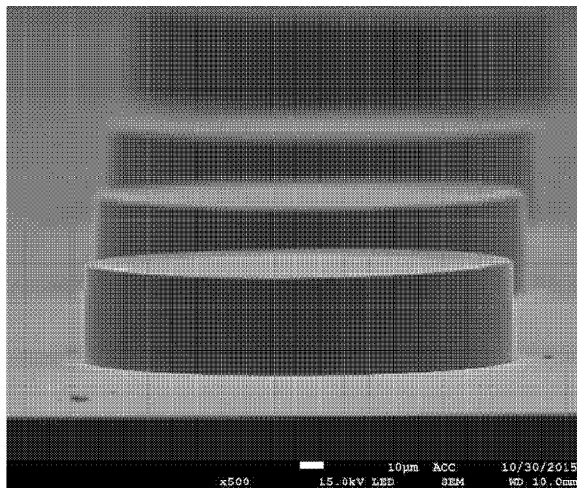
[도4a]



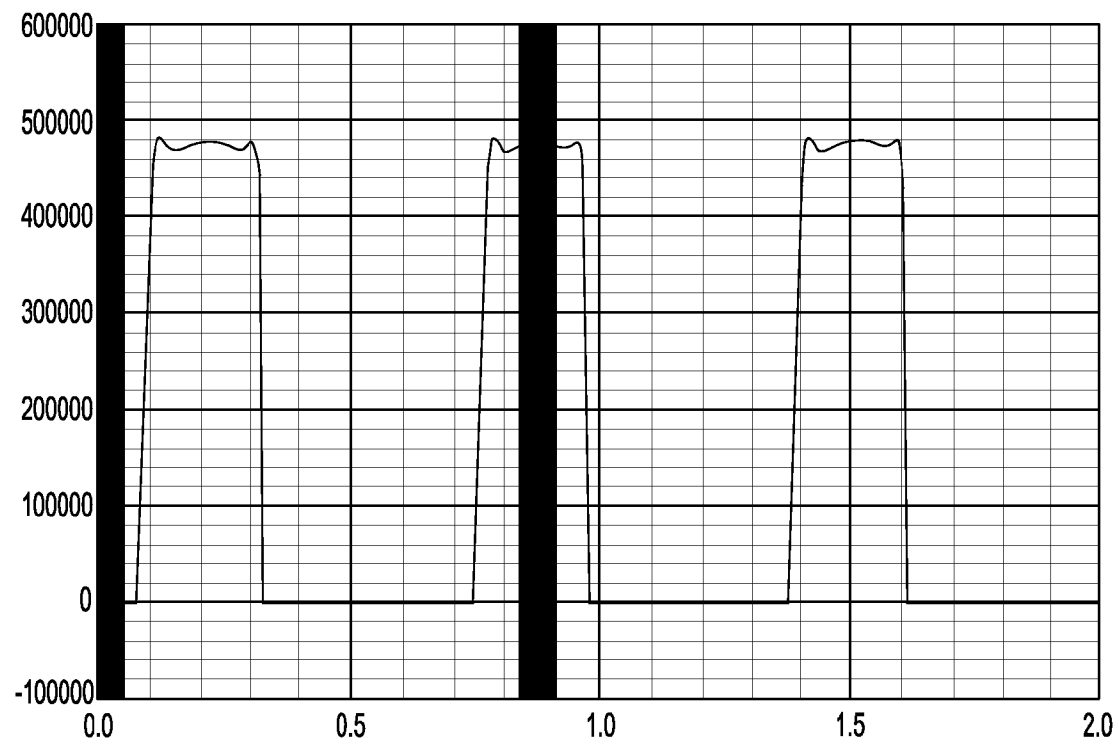
[도4b]



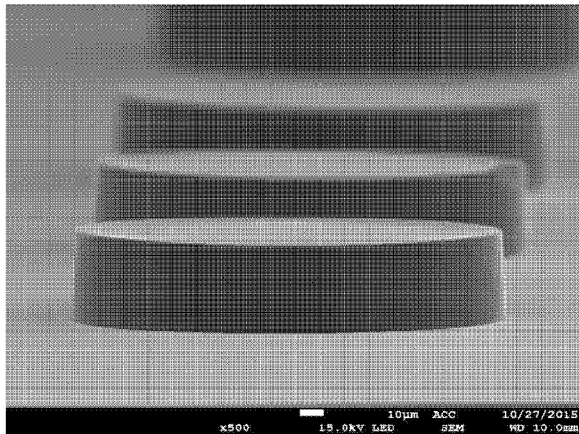
[도5a]



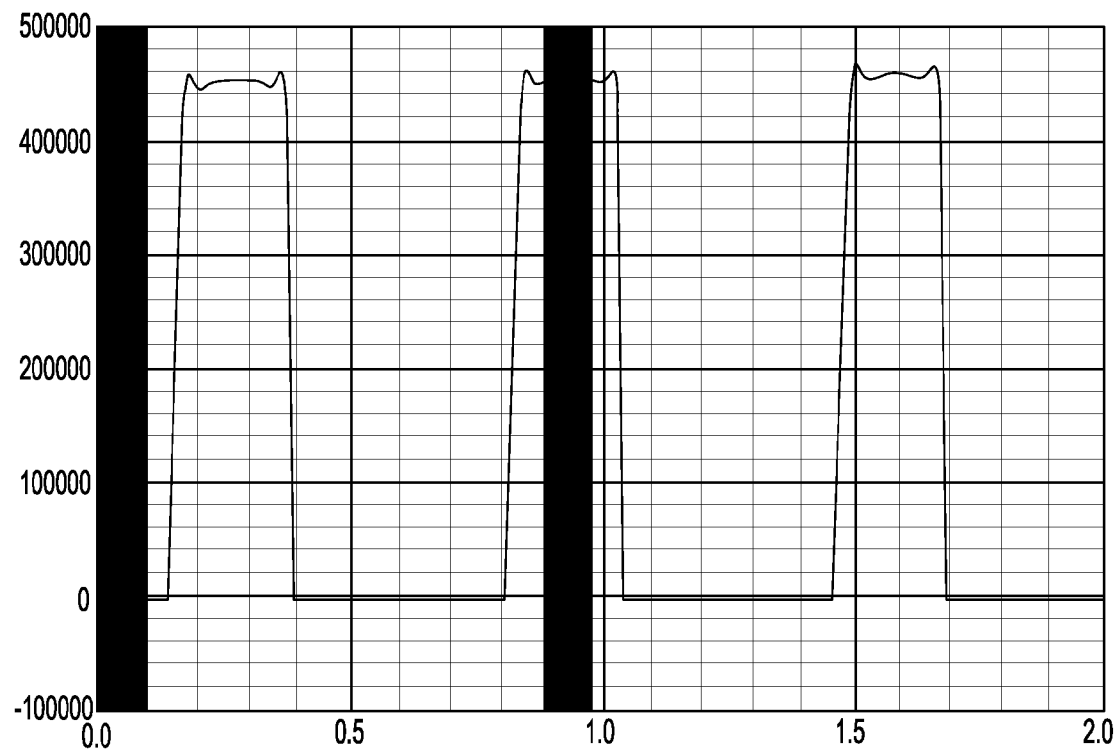
[도5b]



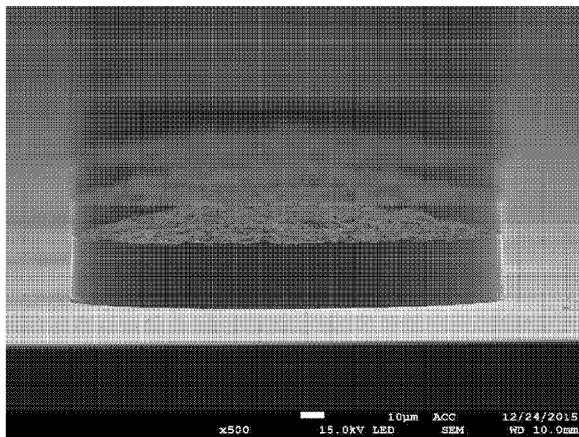
[도6a]



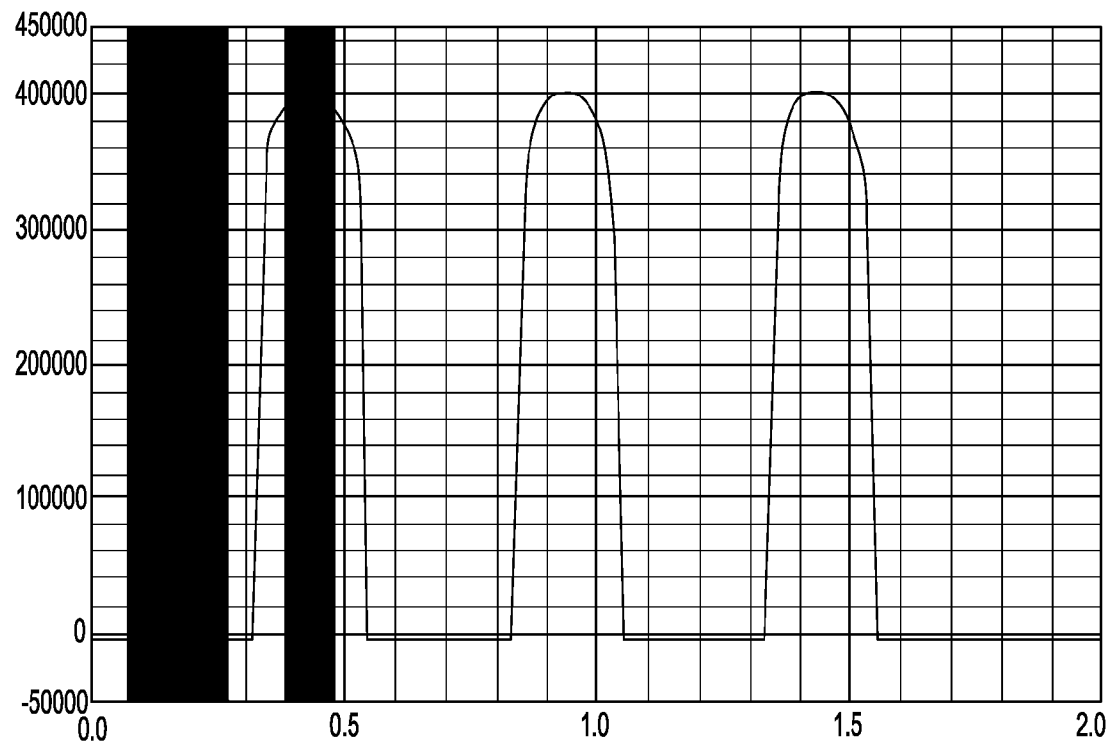
[도6b]



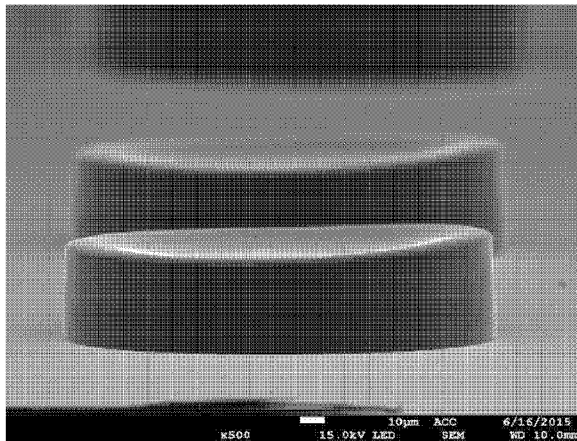
[도7a]



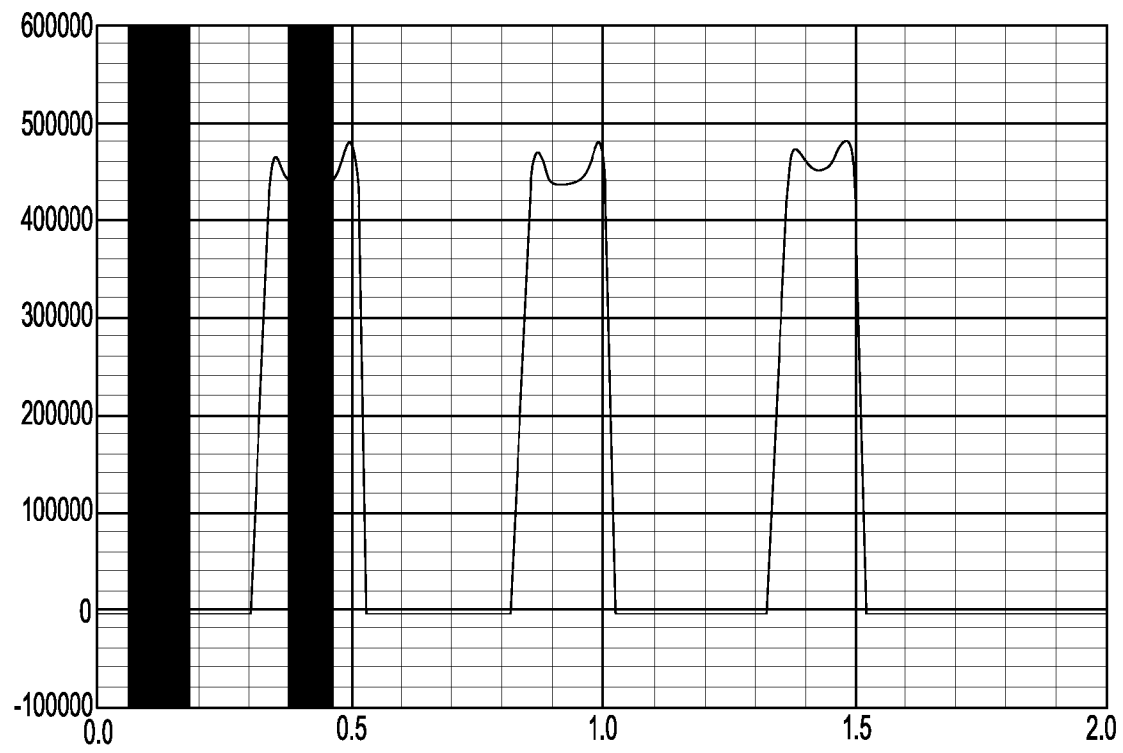
[도7b]



[도8a]



[도8b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 3/38(2006.01)i, C25D 5/02(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)

C25D 3/38; C25D 3/22; C07C 211/62; C08L 39/00; C25D 1/04; B24D 3/06; B24D 11/00; C08L 23/08; C25D 5/02

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: electrodeposition, copper plating, leveler, flatness, organic additive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5518925 B2 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC.) 11 June 2014 See paragraphs [0008], [0013], [0020], [0031]-[0034], [0055], [0061].	1,2,5,8
A		3,4,6,7,9-16
A	JP 4538049 B2 (JAPAN FINE STEEL CO., LTD.) 08 September 2010 See claims 1-3.	1-16
A	JP 2009-541580 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH.) 26 November 2009 See claims 1-35.	1-16
A	KR 10-2007-0037349 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC.) 04 April 2007 See claims 1-11	1-16
A	KR 10-2009-0016421 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC.) 13 February 2009 See claims 1-9.	1-16
PX	KR 10-1657675 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 22 September 2016 See claims 2, 4, 6-10, 12, 14, 16-19.	1-16



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 MARCH 2017 (08.03.2017)

Date of mailing of the international search report

09 MARCH 2017 (09.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-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/KR2016/014337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 5518925 B2	11/06/2014	CN 1733978 A	15/02/2006
		CN 1733978 B	14/09/2011
		CN 1733978 C	15/02/2006
		EP 1619274 A2	25/01/2006
		EP 1619274 A3	11/08/2010
		EP 1619274 B1	23/11/2011
		EP 2327814 A1	01/06/2011
		EP 2327814 B1	20/03/2013
		JP 2006-037232 A	09/02/2006
		JP 2012-149351 A	09/08/2012
		JP 5020486 B2	05/09/2012
		KR 10-1203217 B1	20/11/2012
		KR 10-2006-0053908 A	22/05/2006
		TW 200613586 A	01/05/2006
		TW I321167 B	01/03/2010
		US 2006-0016693 A1	26/01/2006
		US 7510639 B2	31/03/2009
JP 4538049 B2	08/09/2010	AT 428527 T	15/05/2009
		CN 101090804 A	19/12/2007
		EP 1886753 A1	13/02/2008
		EP 1886753 A4	13/02/2008
		EP 1886753 B1	15/04/2009
		TW I291389 B	21/12/2007
		US 2008-0261499 A1	23/10/2008
		US 8206472 B2	26/06/2012
		WO 2007-039934 A1	12/04/2007
JP 2009-541580 A	26/11/2009	BR P10713489 A2	23/10/2012
		BR P10713500 A2	24/01/2012
		EP 1870495 A1	26/12/2007
		EP 2032742 A2	11/03/2009
		EP 2038453 A2	25/03/2009
		JP 2009-541581 A	26/11/2009
		US 2010-0155257 A1	24/06/2010
		US 2010-0236936 A1	23/09/2010
		WO 2007-147603 A2	27/12/2007
		WO 2007-147603 A3	15/05/2008
		WO 2007-147604 A2	27/12/2007
		WO 2007-147604 A3	29/05/2008
		WO 2007-147605 A2	27/12/2007
		WO 2007-147605 A3	22/05/2008
KR 10-2007-0037349 A	04/04/2007	CN 1940146 B	12/05/2010
		CN 1940146 C	04/04/2007
		EP 1798314 A1	20/06/2007
		EP 1798314 B1	24/08/2011
		JP 2007-146285 A	14/06/2007
		JP 4812582 B2	09/11/2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/014337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0016421 A	13/02/2009	KR 10-1295196 B1	12/08/2013
		TW I328622 B	11/08/2010
		US 2007-0084732 A1	19/04/2007
		US 2013-0001088 A1	03/01/2013
		US 8262891 B2	11/09/2012
		US 8506788 B2	13/08/2013
		CN 101435099 A	20/05/2009
		CN 101435099 B	08/06/2011
		EP 2025778 A2	18/02/2009
		EP 2025778 A3	22/06/2011
		EP 2025778 B1	22/08/2012
		JP 2009-041097 A	26/02/2009
		KR 10-1576162 B1	10/12/2015
		KR 10-2015-0039731 A	13/04/2015
		TW 200925337 A	16/06/2009
KR 10-1657675 B1	22/09/2016	TW I391536 B	01/04/2013
		US 2009-0038949 A1	12/02/2009
		US 7857960 B2	28/12/2010
		NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25D 3/38(2006.01)i, C25D 5/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25D 3/38; C25D 3/22; C07C 211/62; C08L 39/00; C25D 1/04; B24D 3/06; B24D 11/00; C08L 23/08; C25D 5/02

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: 전해 도금, 구리 도금, 평탄제, 평탄도, 유기첨가제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 5518925 B2 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 2014.06.11 단락 [0008], [0013], [0020], [0031]-[0034], [0055], [0061] 참조.	1,2,5,8
A		3,4,6,7,9-16
A	JP 4538049 B2 (JAPAN FINE STEEL CO., LTD.) 2010.09.08 청구항 1-3 참조.	1-16
A	JP 2009-541580 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH) 2009.11.26 청구항 1-35 참조.	1-16
A	KR 10-2007-0037349 A (룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.) 2007.04.04 청구항 1-11 참조.	1-16
A	KR 10-2009-0016421 A (룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.) 2009.02.13 청구항 1-9 참조.	1-16
PX	KR 10-1657675 B1 (한국생산기술연구원) 2016.09.22 청구항 2, 4, 6-10, 12, 14, 16-19 참조.	1-16

☐ 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 03월 08일 (08.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 09일 (09.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

배근태

전화번호 +82-42-481-3547



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 5518925 B2	2014/06/11	CN 1733978 A CN 1733978 B CN 1733978 C EP 1619274 A2 EP 1619274 A3 EP 1619274 B1 EP 2327814 A1 EP 2327814 B1 JP 2006-037232 A JP 2012-149351 A JP 5020486 B2 KR 10-1203217 B1 KR 10-2006-0053908 A TW 200613586 A TW I321167 B US 2006-0016693 A1 US 7510639 B2	2006/02/15 2011/09/14 2006/02/15 2006/01/25 2010/08/11 2011/11/23 2011/06/01 2013/03/20 2006/02/09 2012/08/09 2012/09/05 2012/11/20 2006/05/22 2006/05/01 2010/03/01 2006/01/26 2009/03/31
JP 4538049 B2	2010/09/08	AT 428527 T CN 101090804 A EP 1886753 A1 EP 1886753 A4 EP 1886753 B1 TW I291389 B US 2008-0261499 A1 US 8206472 B2 WO 2007-039934 A1	2009/05/15 2007/12/19 2008/02/13 2008/02/13 2009/04/15 2007/12/21 2008/10/23 2012/06/26 2007/04/12
JP 2009-541580 A	2009/11/26	BR PI0713489 A2 BR PI0713500 A2 EP 1870495 A1 EP 2032742 A2 EP 2038453 A2 JP 2009-541581 A US 2010-0155257 A1 US 2010-0236936 A1 WO 2007-147603 A2 WO 2007-147603 A3 WO 2007-147604 A2 WO 2007-147604 A3 WO 2007-147605 A2 WO 2007-147605 A3	2012/10/23 2012/01/24 2007/12/26 2009/03/11 2009/03/25 2009/11/26 2010/06/24 2010/09/23 2007/12/27 2008/05/15 2007/12/27 2008/05/29 2007/12/27 2008/05/22
KR 10-2007-0037349 A	2007/04/04	CN 1940146 B CN 1940146 C EP 1798314 A1 EP 1798314 B1 JP 2007-146285 A JP 4812582 B2	2010/05/12 2007/04/04 2007/06/20 2011/08/24 2007/06/14 2011/11/09

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-1295196 B1 TW I328622 B US 2007-0084732 A1 US 2013-0001088 A1 US 8262891 B2 US 8506788 B2	2013/08/12 2010/08/11 2007/04/19 2013/01/03 2012/09/11 2013/08/13
KR 10-2009-0016421 A	2009/02/13	CN 101435099 A CN 101435099 B EP 2025778 A2 EP 2025778 A3 EP 2025778 B1 JP 2009-041097 A KR 10-1576162 B1 KR 10-2015-0039731 A TW 200925337 A TW I391536 B US 2009-0038949 A1 US 7857960 B2	2009/05/20 2011/06/08 2009/02/18 2011/06/22 2012/08/22 2009/02/26 2015/12/10 2015/04/13 2009/06/16 2013/04/01 2009/02/12 2010/12/28
KR 10-1657675 B1	2016/09/22	없음	