

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6538116号
(P6538116)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int.Cl.			F I		
C 2 5 D	3/38	(2006.01)	C 2 5 D	3/38	1 0 1
C 2 5 D	5/02	(2006.01)	C 2 5 D	5/02	E
H O 1 L	21/288	(2006.01)	H O 1 L	21/288	E

請求項の数 4 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-123821 (P2017-123821)
(22) 出願日	平成29年6月26日 (2017.6.26)
(65) 公開番号	特開2018-12885 (P2018-12885A)
(43) 公開日	平成30年1月25日 (2018.1.25)
審査請求日	平成29年6月26日 (2017.6.26)
(31) 優先権主張番号	62/354, 972
(32) 優先日	平成28年6月27日 (2016.6.27)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	591016862 ローム アンド ハース エレクトロニク ク マテリアルズ エルエルシー Rohm and Haas Elect ronic Materials LLC アメリカ合衆国、マサチューセツ ット 01 752、マールボロ、フォレスト・ストリ ート 455
(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピラゾール化合物とビスエポキシドとの反応生成物を含有する電気銅めっき浴からフォトレジスト画定フィーチャを電気めっきする方法

(57) 【特許請求の範囲】

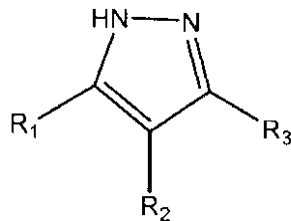
【請求項 1】

方法であって、

a) フォトレジストの層を備える基板を提供することであって、前記フォトレジストの層は複数の開口部を備える、フォトレジストの層を備える基板を提供することと、

b) 式 (I) :

【化 1】

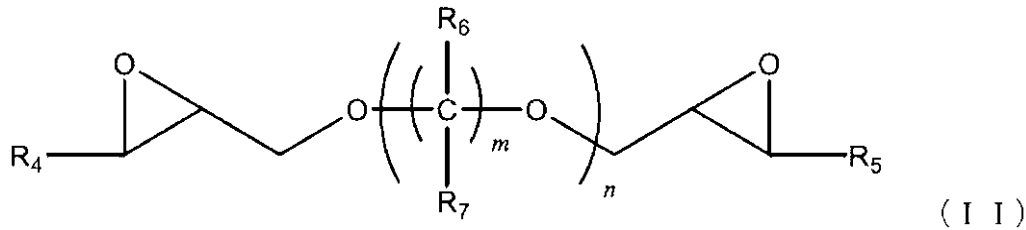


(I)

(式 (I) 中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 - C_{10}$) アルキル、ヒドロキシル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 - C_{10}$) アルコキシ、直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖アルコキシ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖、カルボキシ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖アミノ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、及び置換もしくは非置換フェニルから独立して選択される) を有する 1 つ以上のピラゾール化合物と、

式 (I I) :

【化 2】



(式 (I I) 中、 R_4 及び R_5 は、同じまたは異なってもよく、水素及び ($C_1 - C_4$) アルキルから選択され、 R_6 及び R_7 は、同じまたは異なってもよく、水素、メチル、及びヒドロキシルから選択され、 $m = 1 - 6$ であり、 $n = 1 - 20$ である) を有する 1 つ以上のビスエポキシドとの 1 つ以上の反応生成物、電解質、1 つ以上の促進剤、及び 1 つ以上の抑制剤を含む電気銅めっき浴を提供することと、

10

c) 前記複数の開口部を有する前記フォトレジストの層を備える前記基板を前記電気銅めっき浴に浸漬することと、

d) 複数の銅/フォトレジスト画定フィーチャを前記複数の開口部に電気めっきすることと、を含み、前記複数の銅/フォトレジスト画定フィーチャは、0% ~ 10% の平均% T I R を含み、% T I R は、下記方程式：

【数 1】

$$\%TIR = [\text{高さ}_{center} - \text{高さ}_{edge}] / \text{高さ}_{max} \times 100$$

20

(式中、高さ $center$ は、その中心軸に沿って測定されるフィーチャの高さであり、高さ $edge$ は、エッジ上の最も高い点でそのエッジに沿って測定されるフィーチャの高さであり、高さ max は、フィーチャの底部からその上部の最も高い点までの高さである) によって決定され、電気めっきを 20 ASD ~ 40 ASD の電流密度で行う、方法。

【請求項 2】

前記複数の銅/フォトレジスト画定フィーチャの% W I D は、0% ~ 10% であり、% W I D が下記方程式：

【数 2】

$$\%WID = 1/2 \times [(\text{高さ}_{max} - \text{高さ}_{min}) / \text{高さ}_{avg}] \times 100$$

30

(式中、高さ max は、フィーチャの最も高い部分で測定される、基板上に電気めっきされたフィーチャのアレイの最も高いフィーチャの高さであり、高さ min は、フィーチャの最も高い部分で測定される、基板上に電気めっきされたフィーチャのアレイの最も短いフィーチャの高さであり、高さ avg は、基板上に電気めっきされた全てのフィーチャの平均高さである) によって決定される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応生成物は、0.25 ppm ~ 1,000 ppm の量である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

40

【請求項 4】

前記複数の銅/フォトレジスト画定フィーチャは、ピラー、ボンドパッド、または線間フィーチャである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピラゾール化合物とビスエポキシドとの反応生成物を含む電気銅めっき浴からフォトレジスト画定フィーチャを電気めっきする方法を対象とする。より具体的には、本発明は、フォトレジスト画定フィーチャが実質的に均一な表面形態を有する、ピラゾール化合物とビスエポキシドとの反応生成物を含む電気銅めっき浴からフォトレジスト画定

50

フィーチャを電気めっきする方法を対象とする。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト画定フィーチャは、集積回路チップ及びプリント回路板用の銅ピラー及び再配線層の配線、例えば、ボンドパッド及び線間フィーチャ(line space feature)等を含む。フィーチャは、パッケージング技術においてしばしばダイと称される半導体ウエハチップ、またはエポキシ/ガラスプリント回路板等の基板にフォトレジストが塗布されるリソグラフィのプロセスによって形成される。概して、フォトレジストが基板の表面に塗布され、パターンを有するマスクがフォトレジストに適用される。マスクを有する基板が、紫外線等の放射線に露光される。典型的には、放射線に露光されたフォトレジストの部分は、現像により取り除かれるかまたは除去され、基板の表面が露出される。マスクの特定のパターンに依存して、回路線または開口部の輪郭が形成され得、露出されなかったフォトレジストが基板に残り、回路線パターンまたは開口部の壁を形成する。基板の表面は、金属シード層または他の導電性材料または基板の表面を導電性にすることができる金属合金材料を含む。パターン化されたフォトレジストを有する基板は、次いで、金属電気めっき浴、典型的には電気銅めっき浴に浸漬され、金属が回路線パターンまたは開口部に電気めっきされ、ピラー、ボンドパッド、または回路線、すなわち、線間フィーチャ等のフィーチャが形成される。電気めっきが完了すると、剥離液によってフォトレジストの残りが基板から剥離され、フォトレジスト画定フィーチャを有する基板がさらに処理される。

10

20

【0003】

銅ピラー等のピラーは、典型的には、ピラーがめっきされる半導体チップと基板との間の接着及び電気伝導を可能にするように頂上はんだで覆われる。そのような構成は、高度なパッケージング技術に見られる。頂上はんだで覆われた銅ピラーのアーキテクチャは、はんだバンピング単独と比較して改善された入出力(I/O)密度に起因して、高度なパッケージング用途において急成長している分野である。リフロー不可能な銅ピラー及びリフロー可能なはんだキャップの構造を有する銅ピラーバンプは、以下の利点を有する：(1)銅が低い電気抵抗及び高い電流密度性能を有する、(2)銅の熱伝導率のはんだバンプの熱伝導率の3倍以上を提供する、(3)信頼性の問題を引き起こし得る従来のBGA CTE(熱膨張のポールグリッドアレ係数)ミスマッチの問題を改善することができる、及び(4)リフロー中に銅ピラーが崩壊しないため、絶縁体の高さを妥協することなく非常に細かいピッチを可能にする。

30

【0004】

全ての銅ピラーバンプ製造プロセスの中で、電気めっきは、圧倒的に最も商業的に実現可能なプロセスである。コスト及びプロセス条件が考慮される実際の工業生産において、電気めっきは、大量生産性を提供し、銅ピラーの形成後に銅ピラーの表面形態を変化させるための研磨または腐食プロセスが存在しない。したがって、電気めっきによって平滑な表面形態を得ることが特に重要である。銅ピラーを電気めっきするための理想的な電気銅めっきの化学及び方法は、優れた均一性の析出物、平坦なピラー形状、及びはんだによるリフロー後にボイドフリーの金属間界面をもたらす、全体を通して高いウエハを可能にするように高い析出速度でめっきすることが可能である。しかしながら、1つの属性における改善は、通常、別の属性の犠牲を伴うため、そのようなめっきの化学及び方法の開発は産業にとっての挑戦である。銅ピラーに基づく構造は、スマートフォン及びPC等の消費者製品において使用するために種々の製造業者によって既に用いられている。ウエハレベル工程(WLP)が進化し続け、銅ピラー技術の使用を導入するのであれば、信頼性のある銅ピラー構造を生成することができる高度な能力を有する銅めっき浴及び方法の需要が増加するであろう。

40

【0005】

再配線層の配線の金属電気めっきも、形態に関する同様の問題に直面している。ボンドパッド及び線間フィーチャの形態における欠陥も、高度なパッケージング物品の性能を損

50

なわせる。したがって、フィーチャが実質的に均一な表面形態を有する銅/フォトレジスト画定フィーチャを提供する電気銅めっきの方法及び化学の必要性が存在する。

【発明の概要】

【0006】

a) フォトレジストの層を備える基板を提供することであって、フォトレジストの層は複数の開口部を含む基板を提供することと、b) 1つ以上のピラゾール化合物と1つ以上のビスエポキシドとの1つ以上の反応生成物、電解質、1つ以上の促進剤、及び1つ以上の抑制剤を含む電気銅めっき浴を提供することと、c) 複数の開口部を有するフォトレジストの層を備える基板を電気銅めっき浴に浸漬することと、d) 複数の銅/フォトレジスト画定フィーチャを複数の開口部に電気めっきすることと、を含み、複数のフォトレジスト画定フィーチャは、0%~10%の平均%TIRを含む、方法。

10

【0007】

電気銅めっき浴は、1つ以上のピラゾール化合物と1つ以上のビスエポキシドとの反応生成物、電解質、1つ以上の銅イオンの源、1つ以上の促進剤、及び1つ以上の抑制剤を、0%~10%の平均%TIRを有する銅/フォトレジスト画定フィーチャを電気めっきするのに十分な量で含む。

【0008】

本発明はまた、0%~10%の平均%TIR及び0%~10%の%WIDを有する基板上のフォトレジスト画定フィーチャのアレイも対象とする。

【0009】

電気銅めっきの方法及び浴は、実質的に均一な形態を有し、また実質的にノジュールが存在しない、銅/フォトレジスト画定フィーチャを提供する。銅ピラー及びボンドパッドは、実質的に平坦なプロファイルを有する。電気銅めっき浴及び方法は、所望の形態を達成するための平均%TIRを可能にする。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】3,5-ジメチルピラゾールとグリセロールジグリシジルエーテルとの反応生成物を含む電気銅めっき浴から電気めっきされた銅ピラーのSEMである。

【図2】3,5-ジメチルピラゾールとネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルとの反応生成物を含む電気銅めっき浴から電気めっきされた銅ピラーの3D画像である。

30

【図3】2-メチルキノリン-4-アミンと、2-(2-アミノエチル)ピリジンと、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルとの反応生成物である従来のレベラー化合物を含む電気銅めっき浴から電気めっきされた銅ピラーのSEMである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書を通して使用される場合、文脈上明確に別途示されない限り、以下の略語は以下の意味を有するものとする：A = アンペア； A/dm^2 = アンペア/平方デシメートル = ASD； $^{\circ}C$ = セ氏温度；UV = 紫外線放射；g = グラム；ppm = 100万分率 = mg/L；L = リットル、 μm = ミクロン = マイクロメートル；mm = ミリメートル；cm = センチメートル；DI = 脱イオン化；mL = ミリリットル；mol = モル；mmol = ミリモル；Mw = 重量平均分子量；Mn = 数平均分子量；SEM = 走査型電子顕微鏡；FIB = 集束イオンビーム；WID = ダイ内；TIR = 全振れ量 = 軸偏心量 = 読みの最大差 = FIM；RDL = 再配線層；及びAvg. = 平均。

40

【0012】

本明細書を通して使用される場合、「めっき」という用語は金属電気めっきを指す。「析出」及び「めっき」は、本明細書を通して同義に使用される。「促進剤」は、電気めっき浴のめっき速度を増大させる有機添加剤を指す。「抑制剤」は、電気めっき中に金属のめっき速度を抑制する有機添加剤を指す。「アレイ」という用語は、順序付けられた構成を意味する。「部分」という用語は、官能基全体または官能基の一部のいずれかを基礎構

50

造として含み得る分子またはポリマーの一部を意味する。「部分」及び「基」という用語は、本明細書を通して同義に使用される。「開口部」という用語は、開放、穴、または間隙を意味する。「形態」という用語は、物品の形、形状、及び構造を意味する。「全振れ量」または「軸偏心量」という用語は、最大測定値と最小測定値との差であり、すなわち、他の円筒状のフィーチャまたは同様の状態との平坦度、真円度（円形度）、円筒度、同心度からの偏差の量を示す、ある部分の平面状、円筒状、または曲線状の表面上の指示器の読み取り値である。「形状測定法」という用語は、物体の測定及びプロファイリングにおける技術の使用、または三次元物体の表面測定を行うためのレーザーもしくはコンピュータ生成白色光画像の使用を意味する。「ピッチ」という用語は、基板上でフィーチャが互いから位置する頻度を意味する。「正規化する」という用語は、% T I Rとしての割合等のサイズ変数に対する値に到達するために縮尺変更することを意味する。「平均」という用語は、パラメータの中心となるまたは典型的な値を表す数を意味する。「パラメータ」という用語は、システムを定義するかまたはその動作の条件を設定するセットのうちの1つを形成する、数因子または他の測定可能な因子を意味する。冠詞「a」及び「an」は、単数形及び複数形を指す。

10

【0013】

全ての数の範囲は、そのような数の範囲が合計で100%となることを余儀なくされることが明らかである場合を除いて、包括的であり、また任意の順序で組み合わせ可能である。

【0014】

本発明の銅/フォトレジスト画定フィーチャを電気めっきするための方法及び浴は、フィーチャが、実質的に平滑で、ノジュールが存在せず、ピラー、ボンドパッド、及び線間フィーチャに関して、実質的に平坦なプロファイルを有する形態を有するように、フォトレジスト画定フィーチャのアレイが平均% T I Rを有することを可能にする。本発明のフォトレジスト画定フィーチャは、基板上に残ったフォトレジストで電気めっきされ、基板の平面を超えて延在する。これは、基板の平面を超えて延在するが、基板内に嵌め込まれたフィーチャを画定するためにフォトレジストを使用しない、デュアルダマシン及びプリント回路板のめっきとは対照的である。フォトレジスト画定フィーチャとダマシン及びプリント回路板のフィーチャとの重要な違いは、ダマシン及びプリント回路板に関して、側壁を含むめっき表面が全て導電性であるということである。デュアルダマシン及びプリント回路板のめっき浴は、ボトムアップフィリングまたはスーパーコンフォーマルフィリングを提供する浴配合を有し、フィーチャの底部が、フィーチャの上部よりも迅速にめっきされる。フォトレジスト画定フィーチャにおいて、側壁は非導電性フォトレジストであり、めっきは導電性のシード層を有するフィーチャの底部でのみ生じ、どこで析出しようともコンフォーマルなまたは同じめっき速度で進行する。

20

30

【0015】

本発明は、実質的に、環状形態を有する銅ピラーを電気めっきする方法に関して記載されるが、本発明は、ボンドパッド及び線間フィーチャ等の他のフォトレジスト画定フィーチャにも適用される。概して、フィーチャの形状は、円形または円筒状に加えて、例えば、楕円形、八角形、及び長方形であり得る。本発明の方法は、好ましくは銅の円筒状ピラーを電気めっきするためのものである。

40

【0016】

電気銅めっき法は、0%~10%、好ましくは4%~9%の平均% T I Rを有する、銅ピラー等の銅/フォトレジスト画定フィーチャのアレイを提供する。

【0017】

概して、基板上的フォトレジスト画定フィーチャのアレイの平均% T I Rは、単一基板上的フィーチャのアレイから個々のフィーチャの% T I Rを決定し、それらを平均化することを含む。典型的には、平均% T I Rは、基板上的低密度またはより大きなピッチの領域の個々のフィーチャの% T I R、及び高密度またはより小さなピッチの領域の個々のフィーチャの% T I Rを決定し、その値を平均化することによって決定される。様々な個々

50

のフィーチャの%TIRを測定することによって、平均%TIRは、基板全体の代表値となる。

【0018】

%TIRは、以下の方程式によって決定され得、

【0019】

【数1】

$$\%TIR = [\text{高さ}_{center} - \text{高さ}_{edge}] / \text{高さ}_{max} \times 100$$

【0020】

式中、高さ_{center}は、その中心軸に沿って測定されるピラーの高さであり、高さ_{edge}は、エッジ上の最も高い点でそのエッジに沿って測定されるピラーの高さである。高さ_{max}は、ピラーの底部からその上部の最も高い点までの高さである。高さ_{max}は、正規化因子である。

10

【0021】

個々のフィーチャのTIRは、以下の方程式によって決定され得、

【0022】

【数2】

$$TIR = \text{高さ}_{center} - \text{高さ}_{edge}$$

20

【0023】

式中、高さ_{center}及び高さ_{edge}は、上で定義した通りである。

【0024】

さらに、電気銅めっきの方法及び浴は、0%~10%、好ましくは3%~5%の%WIDを有する銅/フォトレジスト画定フィーチャのアレイを提供し得る。%WIDまたはダイ内%は、以下の方程式によって決定され得、

【0025】

【数3】

$$\%WID = 1 / 2 \times [(\text{高さ}_{max} - \text{高さ}_{min}) / \text{高さ}_{avg}] \times 100$$

30

【0026】

式中、高さ_{max}は、ピラーの最も高い部分で測定される、基板上に電気めっきされたピラーのアレイの最も高いピラーの高さである。高さ_{min}は、ピラーの最も高い部分で測定される、基板上に電気めっきされたピラーのアレイの最も短いピラーの高さである。高さ_{avg}は、基板上に電気めっきされた全てのピラーの平均高さである。

【0027】

最も好ましくは、本発明の方法は、平均%TIRが0%~10%の範囲であり、%WIDが0%~10%の範囲であり、好ましい範囲は上で開示した通りであるように、平均%TIRと%WIDとの間に均衡が存在する基板上のフォトレジスト画定フィーチャのアレイを提供する。

40

【0028】

TIR、%TIR、及び%WIDを決定するためのピラーのパラメータは、白色光LEICA DCM 3Dまたは同様の装置を用いる等、光学的形状測定法を使用して測定され得る。ピラー高さ及びピッチ等のパラメータは、そのようなデバイスを使用して測定され得る。

【0029】

概して、電気銅めっき浴から電気めっきされた銅ピラーは、3:1~1:1、または2:1~1:1等のアスペクト比を有し得る。RDL型構造は、1:20(高さ:幅)の大きさのアスペクト比を有し得る。

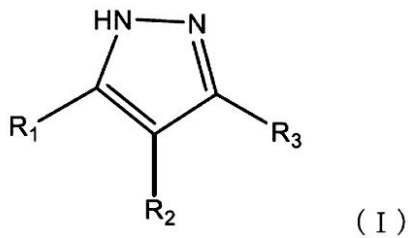
50

【0030】

好ましくは、ピラゾール化合物は、以下の式：

【0031】

【化1】



10

【0032】

(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 - C_{10}$)アルキル、ヒドロキシル、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 - C_{10}$)アルコキシ、直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシ($C_1 - C_{10}$)アルキル、直鎖若しくは分岐鎖アルコキシ($C_1 - C_{10}$)アルキル、直鎖若しくは分岐鎖、カルボキシ($C_1 - C_{10}$)アルキル、直鎖若しくは分岐鎖アミノ($C_1 - C_{10}$)アルキル、置換もしくは非置換フェニルから独立して選択され、置換基は、ヒドロキシル、ヒドロキシ($C_1 - C_3$)アルキル、または($C_1 - C_3$)アルキルであり得る)を有する。好ましくは、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 - C_5$)アルキル、ヒドロキシル、直鎖若しくは分岐鎖ヒドロキシ($C_1 - C_5$)アルキル、及び直鎖若しくは分岐鎖アミノ($C_1 - C_5$)アルキルから独立して選択される。より好ましくは、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素、ならびにメチル、エチル、及びプロピル部分等の($C_1 - C_3$)アルキルから独立して選択される。さらにより好ましくは、 R_1 及び R_3 は、水素、メチル、及びエチルから独立して選択され、 R_2 は、水素である。最も好ましくは、 R_1 及び R_3 は、メチル及びエチルから独立して選択され、 R_2 は、水素である。そのような化合物の例は、ピラゾール、3-メチルピラゾール、4-メチルピラゾール、3,4-ジメチルピラゾール、及び3,5-ジメチルピラゾールである。

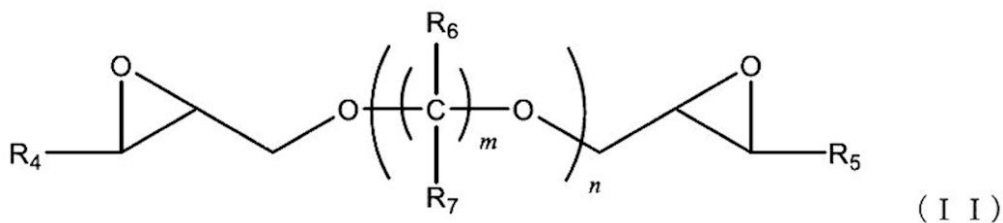
20

【0033】

好ましくは、ビスエポキシドは、式：

【0034】

【化2】



30

【0035】

(式中、 R_4 及び R_5 は、水素及び($C_1 - C_4$)アルキルから独立して選択され、 R_6 及び R_7 は、水素、メチル、及びヒドロキシルから独立して選択され、 $m = 1 - 6$ であり、 $n = 1 - 20$ である)を有する。好ましくは、 R_4 及び R_5 は、水素である。好ましくは、 R_6 及び R_7 は、水素、メチル、及びヒドロキシルから独立して選択される。より好ましくは、 R_6 は、水素またはヒドロキシルであり、 R_7 は、水素である。好ましくは、 $m = 2 - 4$ であり、 $n = 1 - 2$ である。より好ましくは、 $m = 3 - 4$ であり、 $n = 1$ である。 $m = 3$ であり、かつ $n = 1$ であるとき、 R_6 の少なくとも1つはヒドロキシルであることが最も好ましい。 $m = 4$ であり、かつ $n = 1$ であるとき、 R_6 は水素であることが最も好ましい。

40

【0036】

50

式(II)の化合物は、限定されないが、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3-ブタンジオールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジ(プロピレングリコール)ジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル化合物、及びポリ(プロピレングリコール)ジグリシジルエーテル化合物を含む。式(II)の好ましい化合物の例は、グリセロールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルである。

【0037】

本発明の反応生成物は、当該技術分野で周知の従来の方法によって調製することができる。ピラゾール化合物とビスエポキシドとの反応生成物を調製するための方法の例は、US 8,747,643に開示されている。

10

【0038】

水性電気銅めっき浴は、金属イオン源、電解質、及び1つ以上のピラゾール化合物と1つ以上のビスエポキシドとの反応生成物を含む。水性電気銅めっき浴はまた、促進剤、抑制剤、及び任意選択的にハロゲン化物イオンの源を含む。銅ピラーを形成するように、浴から電気めっきされ得る金属は、銅及び銅/錫合金を含む。好ましくは、銅金属が電気めっきされる。

【0039】

好適な銅イオン源は銅塩であり、限定されないが、硫酸銅；塩化銅等の銅ハロゲン化物；酢酸銅；硝酸銅；テトラフルオロホウ酸銅；アルキルスルホン酸銅；アリールスルホン酸銅；スルファミン酸銅；過塩素酸銅、及びグルコン酸銅を含む。例示的なアルキルスルホン酸銅は、(C₁-C₆)アルカンスルホン酸銅、またより好ましくは(C₁-C₃)アルカンスルホン酸銅を含む。好ましいアルキルスルホン酸銅は、メタンスルホン酸銅、エタンスルホン酸銅、及びプロパンスルホン酸銅である。例示的なアリールスルホン酸銅は、限定されないが、ベンゼンスルホン酸銅及びp-トルエンスルホン酸銅を含む。銅イオン源の混合物が用いられてもよい。銅イオン以外の1つ以上の金属イオンの塩が、本発明の電気めっき浴に加えられてもよい。好ましくは、銅塩は、めっき液の30~70g/Lの銅イオンの量を提供するのに十分な量で存在する。より好ましくは、銅イオンの量は、40~60g/Lである。

20

30

【0040】

本発明において有用な電解質は、アルカリ性または酸性であり得る。好ましくは、電解質は酸性である。好ましくは、電解質のpHは、2である。好適な酸性電解質は、限定されないが、硫酸、酢酸、フルオロホウ酸、アルカンスルホン酸、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、及びトリフルオロメタンスルホン酸等、アリールスルホン酸、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、スルファミン酸、塩酸、臭化水素酸、過塩素酸、硝酸、クロム酸、及びリン酸を含む。酸の混合物は、本発明の金属めっき浴に有利に用いられ得る。好ましい酸は、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、塩酸、及びそれらの混合物を含む。酸は、1~400g/Lの範囲の量で存在し得る。電解質は、一般的に、様々な供給源から商業的に入手可能であり、さらに精製することなく使用され得る。

40

【0041】

そのような電解質は、任意選択的にハロゲン化物イオンの源を含む。典型的には、塩化物イオン及び臭化物イオンが用いられる。例示的な塩化物イオン源は、塩化銅、塩化錫、塩化ナトリウム、塩化カリウム、及び塩酸を含む。臭化物イオンの源は、臭化ナトリウム、臭化カリウム、及び臭化水素を含む。広範なハロゲン化物イオン濃度が本発明に用いられ得る。典型的には、ハロゲン化物イオン濃度は、めっき浴を基準として0~200ppmの範囲であり、好ましくは50ppm~80ppmである。そのようなハロゲン化物イオン源は、一般的に商業的に入手可能であり、さらに精製することなく使用され得る。

50

【 0 0 4 2 】

めっき組成物は、典型的には促進剤を含有する。任意の促進剤（光沢剤とも称される）が、本発明における使用に好適である。そのような促進剤は、当業者に周知である。促進剤は、限定されないが、N, N - ジメチル - ジチオカルバミン酸 - (3 - スルホプロピル) エステル ; 3 - メルカプト - プロピルスルホン酸 - (3 - スルホプロピル) エステル ; 3 - メルカプト - プロピルスルホン酸ナトリウム塩 ; カルボン酸、ジチオ - O - エチルエステル - S - エステル及び3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸カリウム塩 ; ビス - スルホプロピルジスルフィド ; ビス - (ナトリウムスルホプロピル) - ジスルフィド ; 3 - (ベンゾチアゾリル - S - チオ) プロピルスルホン酸ナトリウム塩 ; ピリジニウムプロピルスルホベタイン ; 1 - ナトリウム - 3 - メルカプトプロパン - 1 - スルホネート ; N, N - ジメチル - ジチオカルバミン酸 - (3 - スルホエチル) エステル ; 3 - メルカプト - エチルプロピルスルホン酸 - (3 - スルホエチル) エステル ; 3 - メルカプト - エチルスルホン酸ナトリウム塩 ; カルボン酸 - ジチオ - O - エチルエステル - S - エステル及び3 - メルカプト - 1 - エタンスルホン酸カリウム塩 ; ビス - スルホエチルジスルフィド ; 3 - (ベンゾチアゾリル - S - チオ) エチルスルホン酸ナトリウム塩 ; ピリジニウムエチルスルホベタイン ; 及び1 - ナトリウム - 3 - メルカプトエタン - 1 - スルホネートを含む。促進剤は、様々な量で使用され得る。概して、促進剤は、0 . 1 p p m ~ 1 , 0 0 0 p p mの範囲の量で使用される。

10

【 0 0 4 3 】

好適な抑制剤は、限定されないが、エチレンオキシド - プロピレンオキシド (「 E O / P O 」) コポリマー及びブチルアルコール - エチレンオキシド - プロピレンオキシドコポリマーを含む、ポリプロピレングリコールコポリマー及びポリエチレングリコールコポリマーを含む。抑制剤の重量平均分子量は、8 0 0 - 1 5 , 0 0 0、好ましくは1 , 0 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0の範囲であり得る。そのような抑制剤が使用される場合、それらは、好ましくは組成物の重量を基準にして0 . 5 g / L ~ 1 5 g / L、より好ましくは1 g / L ~ 5 g / Lの範囲で存在する。

20

【 0 0 4 4 】

概して、反応生成物は、2 0 0 ~ 1 2 5 , 0 0 0、典型的には1 , 0 0 0 ~ 7 5 , 0 0 0、好ましくは1 , 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0の数平均分子量 (M n) を有するが、他のM n を有する反応生成物を使用されてもよい。そのような反応生成物は、1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0、典型的には1 0 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0の範囲の重量平均分子量 (M w) 値を有し得るが、他のM w 値が使用されてもよい。

30

【 0 0 4 5 】

フォトレジスト画定フィーチャ、好ましくは銅ピラーをめっきするための電気銅めっき浴中に使用される反応生成物の量は、めっき浴の全重量を基準にして、0 . 2 5 p p m ~ 1 , 0 0 0 p p m、好ましくは0 . 2 5 p p m ~ 5 0 0 p p m、より好ましくは5 p p m ~ 5 0 0 p p mの範囲であり得る。

【 0 0 4 6 】

電気めっき浴は、任意の順序で構成成分を組み合わせることによって調製され得る。金属イオンの源、水、電解質、及び任意選択的なハロゲン化物イオン源等の無機構成成分が、最初に浴容器に加えられ、その後、レベリング剤、促進剤、抑制剤、及び任意の他の有機構成成分等の有機構成成分が加えられることが好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

水性電気銅めっき浴は、任意選択的に従来のレベリング剤を含有し得るが、但し、そのようなレベリング剤は、銅フィーチャの形態を実質的に損なわないものとする。そのようなレベリング剤は、Stepらに対する米国特許第6, 610, 192号、Wangらに対する第7, 128, 822号、Hayashiらに対する第7, 374, 652号、及びHagiiwaraらに対する第6, 800, 188号に開示されるものを含み得る。しかしながら、そのようなレベリング剤は、浴中に含まれないことが好ましい。

【 0 0 4 8 】

50

典型的には、めっき浴は、10～65 またはそれ以上の任意の温度で使用され得る。好ましくは、めっき組成物の温度は、15～50 であり、またより好ましくは20～40 である。

【0049】

概して、電気銅めっき浴は使用中に攪拌される。任意の好適な攪拌方法が使用され得、またそのような方法は、当該技術分野で周知である。好適な攪拌方法は、限定されないが、エアスパーキング、ワークピースアジテーション、及びインピンジメントを含む。

【0050】

典型的には、基板をめっき浴と接触させることによって基板が電気めっきされる。基板は、典型的には、陰極として機能する。めっき浴は、可溶性または不溶性であり得る陽極を含む。電位が電極に印加される。電流密度は、0.25 ASD～40 ASD、好ましくは1 ASD～30 ASD、より好ましくは10 ASD～30 ASDの範囲であり得る。

【0051】

本発明の方法は、ピラー、ボンディングパッド、及び線間フィーチャ等のフォトレジスト画定フィーチャを電気めっきするために使用され得るが、本方法は、本発明の好ましいフィーチャである銅ピラーをめっきするという状況において説明される。典型的には、銅ピラーは、最初に導電性シード層を半導体チップまたはダイ等の基板上に析出させることによって形成され得る。基板は、次いでフォトレジスト材料で被覆され、フォトレジスト層を紫外線等の放射線に選択的に露光するために画像化される。フォトレジスト層は、当該技術分野で既知の従来のプロセスによって半導体チップの表面に塗布され得る。フォトレジスト層の厚さは、フィーチャの高さに依存して異なり得る。典型的には、厚さは、1 μm～250 μmの範囲である。パターン化されたマスクがフォトレジスト層の表面に適用される。フォトレジスト層は、ポジ型またはネガ型フォトレジストであり得る。フォトレジストがポジ型である場合、放射線に露光されたフォトレジストの部分が、アルカリ現像液等の現像液で除去される。基板またはダイ上のシード層まで貫通する、複数のビア等の開口部のパターンが表面上に形成される。ピラーのピッチは、20 μm～400 μmの範囲であり得る。好ましくは、ピッチは、100 μm～350 μmの範囲であり得る。ビアの直径は、フィーチャの直径に依存して異なり得る。ビアの直径は、2 μm～300 μm、典型的には50 μm～225 μmの範囲であり得る。次いで、構造全体が、本発明の反応生成物のうちの1つ以上を含有する電気銅めっき浴中に配置され得る。電気めっきは、各ビアの少なくとも一部を実質的に平坦な上部を有する銅ピラーで充填するために行われる。電気めっきは、どこで析出しようとも、スーパーコンフォーマルまたはスーパーフィリングではなく、コンフォーマルなまたは同じめっき速度である。次いで、銅ピラーを含む構造全体が、錫はんだまたは錫合金はんだ、例えば、錫/銀または錫/鉛合金等のはんだを含有する浴に移され、各銅ピラーの実質的に平坦な表面上にはんだバンプが電気めっきされてビアの部分を充填する。残りのフォトレジストは、当該技術分野で既知の従来の手段によって除去され、ダイ上にはんだバンプを有する銅ピラーのアレイが残される。ピラーで覆われていないシード層の残りは、当該技術分野で周知のエッチングプロセスを通して除去される。はんだバンプを有する銅ピラーは、有機積層体、シリコン、またはガラスでできていてもよい、プリント回路板、別のウエハもしくはダイ、またはインターポザー等の基板の金属接点と接触するように配置される。はんだをリフローさせ、銅ピラーを基板の金属接点に接合するように、当該技術分野で既知の従来のプロセスによってはんだバンプが加熱される。はんだバンプをリフローさせるための従来のリフロープロセスが用いられ得る。リフローオープンの一例は、5つの加熱ゾーン及び2つの冷却ゾーンを含むS i k i a m a I n t e r n a t i o n a l , I n cのF A L C O N 8500ツールである。リフローサイクルは、1-5回の範囲であり得る。銅ピラーは、物理的及び電氣的の両方で基板の金属接点と接触している。次いで、アンダーフィル材料が、ダイ、ピラー、及び基板の間の空間を充填するために注入され得る。当該技術分野で周知の従来のアンダーフィル材料が使用され得る。

【0052】

10

20

30

40

50

図1及び2は、基部、及びはんだバンプを電気めっきするために十分に平坦な上部を有する、円筒状の形態を有する本発明の銅ピラーのSEMである。リフロー中、平滑な平面を得るためにははんだが溶解される。リフロー中にピラーが過度にドーム型である場合、はんだが溶解してピラーの側面に流れ落ちる可能性があり、その結果、ピラーの上には後続の結合ステップのために十分なはんだが存在しなくなる。図3に示すように、ピラーが過度に皿状である場合、ピラーを電気めっきするために使用された銅浴から残った材料が、皿状の上部に溜まり、はんだ浴を汚染し、ひいてははんだ浴の寿命を短縮する可能性がある。

【0053】

ピラーの電気めっき中に、銅ピラーと半導体ダイとの間に金属接点及び接着を提供するために、典型的には、チタン、チタン-タングステン、またはクロム等の材料からなるアンダーバンプメタライゼーション層が、ダイ上に析出される。代替として、銅ピラーと半導体ダイとの間に金属接点を提供するために、銅シード層等の金属シード層が半導体ダイ上に析出されてもよい。ダイから感光層が除去された後、ピラーの下側の部分を除く、アンダーバンプメタライゼーション層またはシード層の全ての部分が除去される。当該技術分野で周知の従来のプロセスが使用され得る。

10

【0054】

銅ピラーの高さは異なってもよいが、典型的には、それらは、 $1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $20\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\ \mu\text{m} \sim 225\ \mu\text{m}$ の高さの範囲である。また、銅ピラーの直径も異なり得る。典型的には、銅ピラーは、 $2\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $20\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\ \mu\text{m} \sim 225\ \mu\text{m}$ の直径を有する。

20

【0055】

電気銅めっきの方法及び浴は、実質的に均一な形態を有し、また実質的にノジュールが存在しない、銅/フォトレジスト画定フィーチャを提供する。銅ピラー及びボンドパッドは、実質的に平坦なプロファイルを有する。電気銅めっき浴及び方法は、所望の形態を達成するための平均%TIR、及び平均%TIRと%WIDとの間の均衡を可能にする。

【0056】

以下の実施例は、本発明をさらに例示することを意図するが、その範囲を制限することを意図するものではない。

30

【0057】

実施例1

3,5-ジメチルピラゾール(0.1mol)及び脱イオン水(20mL)を、磁気攪拌機及び温度計を備える丸底フラスコに添加した。反応フラスコを、95に設定した加熱浴に定置した。内部温度が80に到達したとき、添加漏斗を使用して、グリセロールジグリシジルエーテル(0.063mol)を滴下添加した。添加を完了した後、反応混合物を、110に設定した油浴で2時間、攪拌した。5.6gの50%硫酸を添加して、エマルジョンを浄化した。反応混合物をさらに3時間攪拌し、次いで、室温まで冷却した。最終生成物を、保存容器に移した。反応生成物1は、さらなる精製を行わずに使用した。

40

【0058】

実施例2

硫酸銅五水和物からの60g/L銅イオン、60g/L硫酸、90ppm塩化物イオン、12ppmの促進剤、及び2g/Lの抑制剤を組み合わせることによって、水性酸電気銅めっき浴を調製した。促進剤は、ビス(ナトリウム-スルホプロピル)ジスルフィドであった。抑制剤は、1,000の重量平均分子量及び末端ヒドロキシル基を有するEO/POコポリマーであった。電気めっき浴はまた、実施例1からの100ppmの反応生成物1も含有していた。浴のpHは、1未満であった。

【0059】

厚さ $240\ \mu\text{m}$ のパターン化されたフォトレジスト及び複数の開口部を有する $300\ \text{m}$

50

mシリコンウエハセグメント (IMAT, Inc., Vancouver, WAから入手可能) を、電気銅めっき浴に浸漬した。陽極は、可溶性銅電極であった。ウエハ及び陽極を整流器に接続し、開口部の底部の露出されたシード層上に銅ピラーを電気めっきした。開口部の直径は、200 μmであった。めっき中の平均電流密度は27 ASDであり、電気銅めっき浴の温度は45 °Cであった。残りのフォトレジストを電気めっきした後、次いで、Dow Chemical Companyから入手可能なBPRフォトレジスト用ストリッパー溶液で剥離し、ウエハ上に銅ピラーのアレイを残した。次いで、8つの銅ピラーをそれらの形態について分析した。ピラーの高さ及びTIRは、白色光LEICA DCM 3D光学顕微鏡を使用して測定した。%TIRは、以下の方程式によって決定した：

10

【0060】
【数4】

$$\%TIR = \frac{[高さ_{center} - 高さ_{edge}]}{高さ_{max}} \times 100、$$

$$TIR = 高さ_{center} - 高さ_{edge}$$

【0061】

8つのピラーの平均%TIRも、表に示すように決定した。

【0062】

【表1】

20

表1

	ピッチ (μm)	ピラー高さ _{max} (μm)	ピラー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
平均	----- ----- -	214.0	10.2	4.8%

30

【0063】

ピラーのアレイの%WIDは、白色光LEICA DCM 3D光学顕微鏡、及び以下の方程式によって決定した：

【0064】

【数5】

40

$$\%WID = 1 / 2 \times [(高さ_{max} - 高さ_{min}) / 高さ_{avg}] \times 100$$

【0065】

%WIDは3.5%であり、平均%TIRは4.8%であった。ピラーの表面は、全て平滑で、ノジュールは存在しないように見えた。反応生成物1を含む電気銅めっき浴は、非常に良好に銅ピラーをめっきした。図1は、シード層上にめっきされたピラーのうちの1つの300倍AMRAY SEM画像であり、光学顕微鏡を用いて分析した。表面形態は平滑であり、はんだを受容するのに十分に上部が平坦であった。

【0066】

実施例3

50

3, 5 - ジメチルピラゾール (0 . 1 m o l) 及び脱イオン水 (2 0 m L) を、磁気攪拌機及び温度計を備える丸底フラスコに添加した。反応フラスコを、95 に設定した加熱浴に定置した。内部温度が80 に到達したとき、添加漏斗を使用して、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル (0 . 1 m o l) を滴下添加した。添加を完了した後、反応混合物を、110 に設定した油浴で2時間、攪拌した。5 . 6 g の50%硫酸を添加して、エマルジョンを浄化した。反応混合物をさらに3時間攪拌し、次いで、室温まで冷却した。最終生成物を、保存容器に移した。反応生成物2は、さらなる精製を行わずに使用した。

【0067】

実施例4

硫酸銅五水和物からの50 g / L銅イオン、120 g / L硫酸、50 ppm塩化物イオン、60 ppmの促進剤、及び0 . 5 g / Lの抑制剤を組み合わせることによって、水性酸電気銅めっき浴を調製した。促進剤は、ビス(ナトリウム - スルホプロピル)ジスルフィドであった。抑制剤は、1,000の重量平均分子量及び末端ヒドロキシル基を有するEO / POコポリマーであった。電気めっき浴はまた、実施例3からの200 ppmの反応生成物2も含有していた。浴のpHは、1未満であった。

【0068】

厚さ50 μmのパターン化されたフォトレジスト及び複数の開口部とともに、2つの異なるピッチである、それぞれ100 μm及び250 μmの高密度領域及び疎領域有する300 mmシリコンウエハセグメント (I M A T , I n c . , V a n c o u v e r , W A から入手可能) を、電気銅めっき浴に浸漬した。陽極は、可溶性銅電極であった。ウエハ及び陽極を整流器に接続し、開口部の底部の露出されたシード層上に銅ピラーを電気めっきした。開口部の直径は、50 μmであった。めっき中の平均電流密度は20 ASDであり、電気銅めっき浴の温度は25 であった。残りのフォトレジストを電気めっきした後、次いで、Dow Chemical Companyから入手可能なBPRフォトレジスト用ストリッパー溶液で剥離し、ウエハ上に銅ピラーのアレイを残した。次いで、各ピッチに対する8つの銅ピラーを、それらの形態について分析した。TIR及び%WIDの両方に関するデータを、3つ全てのピッチにわたって収集した。ピラーの高さ及びTIRは、KEYENCE 3D Laser Scanning Confocal Microscope VK - X Seriesを使用して測定した。%TIRは、以下の方程式によって決定した：

【0069】

【数6】

$$\%TIR = [高さ_{center} - 高さ_{edge}] / 高さ_{max} \times 100、$$

$$TIR = 高さ_{center} - 高さ_{edge}$$

【0070】

8つのピラーの平均%TIRも、表に示すように決定した。

【0071】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

ピラー番号	可変ピッチ (μ m)	ピラー高さ _{max} (μ m)	ピラーTIR (μ m)	%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
平均	----- ----- —	32.4	2.9	8.9%

【0072】

ピラーのアレイの%WIDは、KEYENCE 3D Laser Scanning Confocal Microscope VK-X Series及び以下の方程式で決定した：

【0073】

【数7】

$$\%WID = 1 / 2 \times [(高さ_{max} - 高さ_{min}) / 高さ_{avg}] \times 100$$

【0074】

%WIDは4.5%であり、平均%TIRは8.9%であった。ピラーの表面は、全て平滑で、ノジュールは存在しないように見えた。反応生成物2を含む電気銅めっき浴は、非常に良好に銅ピラーをめっきした。図2は、シード層上にメッキされ、かつKEYENCE 3D Laser Scanning Confocal Microscope VK-X Seriesを使用して収集された3D画像を使用して分析された、ピラーのうちの1つの画像である。表面形態は平滑であり、はんだを受容するのに十分に上部が平坦であった。

【0075】

実施例5(比較例)

凝縮器及び温度計を装備した125mL三口丸底フラスコ内で、90mmolの2-メチルキノリン-4-アミン、10mmolの2-(2-アミノエチル)ピリジンを、20mLの脱イオン水及び5mLの50%硫酸の混合物に加えた。混合物を80℃まで加熱した後、100mmolの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを滴下添加した。得られた混合物を、95℃に設定した油浴を用いて約4時間加熱し、次いで、さらに8時間室温で撹拌した。酸性水を用いて反応生成物(反応生成物3-比較例)を希釈し、さらに精製することなく使用した。

【0076】

実施例6(比較例)

反応生成物3-比較例を反応生成物1に代用したことを除き、実施例2に説明される方法を、同じ電気銅めっき浴、ウエハ、及びめっきパラメータで繰り返した。反応生成物3-比較例は、1ppmの量で電気銅めっき浴に含まれた。ウエハをピラーでめっきした後、フォトレジストを剥離し、シリコンウエハ上に銅ピラーのアレイを残した。ピラーは粗く見え、多くが、図3に示されるように「陥没穴」の中心を有した。%WID及び平均%TIRは、計算しなかった。ピラーは非常に不完全であり、このため、プロフィロメータは、それらを正確に読み取ることができなかった。

10

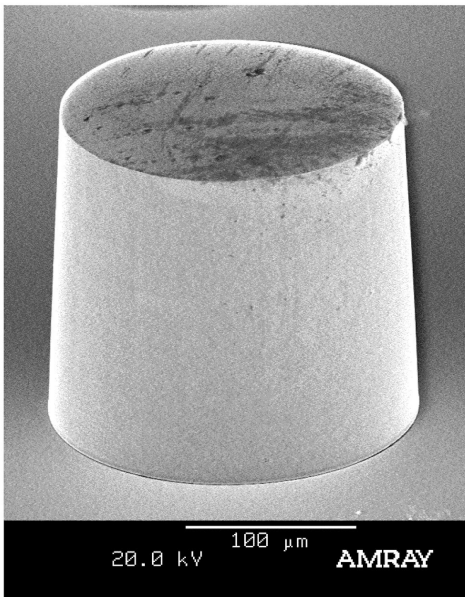
20

30

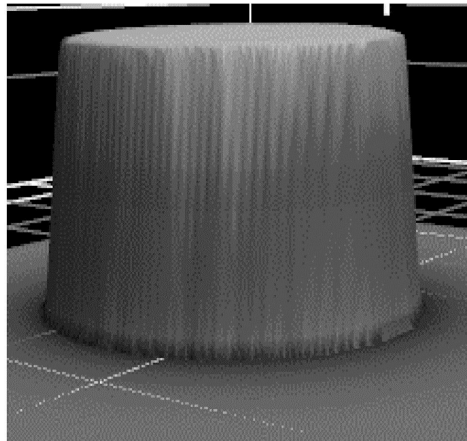
40

50

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ラヴィ・ポークレル
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 マシュー・ソアセス
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ジェームス・バイネス
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 マーク・スカリシ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 スーラ・ニアジンヴェトワ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ジョアンナ・ディウィジック
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

審査官 北澤 健一

- (56)参考文献 特開2017-036499(JP, A)
 特開2017-036500(JP, A)
 特開2017-036502(JP, A)
 特開2013-049922(JP, A)
 米国特許出願公開第2013/0313011(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 1/00-3/66
 C25D 5/00-7/12