

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018 년 4 월 26 일 (26.04.2018) WIPO | PCT

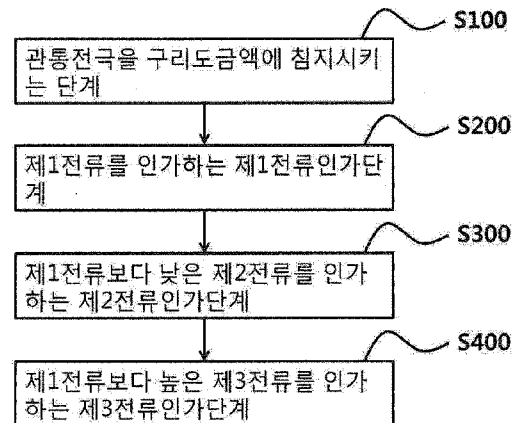
WO 2018/074883 A1

- (51) 국제특허분류: C25D 7/12 (2006.01) C25D 21/12 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/011656
- (22) 국제출원일: 2017 년 10 월 20 일 (20.10.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0136592 2016 년 10 월 20 일 (20.10.2016) 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, 202동 106호 (연수동, 주공아파트), Incheon (KR). 진상훈 (JIN, Sang Hoon); 21658 인천시 남동구 논고개로176번길 42(논현동), 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, 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: SILICON THROUGH-ELECTRODE VOID-FREE FILLING METHOD AND COPPER PLATING SOLUTION USED IN FILLING METHOD

(54) 발명의 명칭: 실리콘 관통전극의 무결함 충전방법 및 충전방법에 사용되는 구리 도금액

[도1]



S100 ... Step of immersing through-electrode in copper plating solution

S200 ... First current applying step of applying first current

S300 ... Second current applying step of applying second current, magnitude of which is lower than that of first current

S400 ... Third current applying step of applying third current, magnitude of which is higher than that of first current

(57) Abstract: An embodiment of the present invention provides a through-electrode filling method comprising: a step of immersing a through-electrode including a via in a copper plating solution having a leveler and a copper electrolyte; a first current applying step of applying a first current to coat an upper side surface of a via of the through-electrode in the leveler; a second current applying step of applying a second current, the magnitude of which is lower than that of the first current, to form a plating film of the copper electrolyte on the bottom of the via; and a third current applying step of applying a third current, the magnitude of which is higher than that of the first current, to fill with the copper electrolyte in a part from a surface of the plating film of the copper electrolyte to an opening of the via.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/074883 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 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 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시 예에 있어서, 평탄제 및 구리전해질을 포함하는 구리도금액 내에 비아를 구비하는 관통전극을 침지시키는 단계; 상기 평탄제가 상기 관통전극의 비아의 측면 상부에 코팅되도록 하기 위해 제1전류를 인가하는 제1전류인가단계; 상기 제1전류보다 낮은 제2전류를 인가하여, 상기 비아의 바닥에 상기 구리전해질의 도금막을 형성하는 제2전류인가단계; 상기 제1전류보다 높은 제3전류를 인가하여, 상기 구리전해질의 도금막 위에서부터, 상기 비아의 입구까지 상기 구리전해질이 충전되는 제3전류인가단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 실리콘 관통전극의 무결합 충전방법 및 충전방법에 사용되는 구리 도금액

기술분야

- [1] 본 발명은 실리콘 관통전극의 전해 도금 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 평탄제를 포함한 도금액을 이용하여 실리콘 관통전극을 충전함에 있어서 결함(void) 없이 충전할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 초기의 스택 패키지는 금속와이어를 통하여 전기적인 신호 교환이 이루어지기 때문에, 동작속도가 느리며, 많은 수의 와이어가 사용되는 것으로 인해 스택된 각 칩의 전기적 특성 열화가 발생하는 취약점을 가지고 있다. 또한, 스택 패키지는 금속와이어의 연결을 위해 기판에 추가 면적이 요구되는 것으로 인해 전체 크기가 크며, 스택된 반도체 칩들 간에 와이어 본딩을 하기 위한 갭(Gap)이 요구되므로 전체 두께가 두껍다.
- [3] 이에, 상기 금속와이어를 이용한 스택 패키지의 문제를 극복함과 동시에 전기적인 특성 열화 방지 및 소형화가 가능하도록 관통전극(Through electrode)을 이용한 스택 패키지 구조가 제안되었다. 이러한 웨이퍼는 하나 이상의 큰 직경의 비아(via)를 포함하도록 설계될 수 있다. 이러한 종류의 비아 구조는 "실리콘 관통전극 비아(through silicon via, TSV)"로 알려져 있다. TSV를 구비하면, 3차원적 웨이퍼 적층 내에서 서로 결합된 2개 이상의 웨이퍼 간의 전기 상호 접속을 가능하게 한다. 따라서, TSV는 3차원적 집적 회로의 매우 중요한 구성요소이며, RF 장치, MEMS, CMOS 이미지 센서, Flash 메모리, DRAM, SRAM, 아날로그 장치, 및 로직 장치에서 발견될 수 있다. 이러한 TSV를 충전하는 방법으로 주로 전해도금이 사용된다.
- [4] 이에, 실리콘 기판에 관통전극을 형성하는 방법에 관한 것으로 대한민국 공개특허공보 제 10-2015-0099392 호(이하 인용문헌 1이라 한다)에 따르면, 무전해 도금법에 의해 구리에 대한 확산 방지층을 형성한 후 구리 시드층을 적층하는 방법이 제안되었는데, 상기 인용문헌 1의 방법인 무전해 도금법을 이용하여 TSV를 충전하기 위해서는 관통전극을 형성하는 시간이 오래 걸리고, 도금 공정에서 완전하게 도금이 이뤄지지 않아, 결함이 생기는 문제점이 있어서, 전원공급 방법을 조정할 필요가 있었다.
- [5] 전해 도금이란, 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.

- [6] 금속 코팅으로 제품을 전해 도금하는 방법은 일반적으로 도금액 중의 두 전극 사이에 전류를 통과시키는 것을 포함하며, 이 때 전극 중 하나는 도금되는 제품이다. 대표적인 산 구리 도금액은 용해된 구리(일반적으로 황산구리), 조에 전도성을 부여하기에 충분한 양의 황산과 같은 산 전해질이 포함된다. 더하여 금속 침착물(deposit)의 품질 및 도금의 균일성을 향상시키기 위한 독점적 첨가제를 포함한다. 여기에서 첨가제로는 가속제, 평탄제, 계면활성제, 억제제 등이 포함된다.

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제 10-2015-0099392 호

발명의 상세한 설명

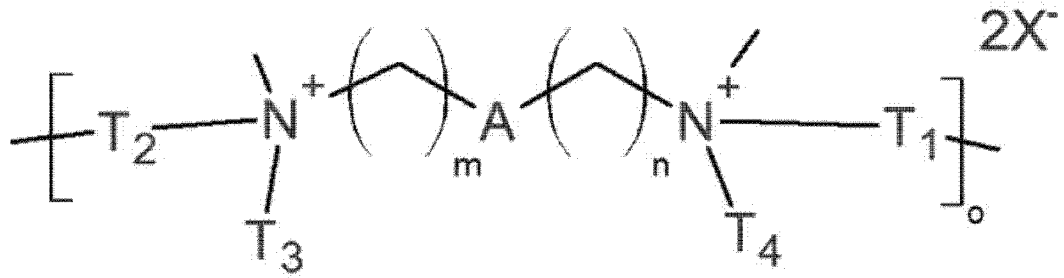
기술적 과제

- [10] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 관통전극의 무결함 충전방법 및 도금액 개발에 관한 것으로, 종횡비가 큰 TSV 패턴 내부에 구리 충전 시 무결함으로 충전하는 방법을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 평탄제 및 구리전해질을 포함하는 구리도금액 내에 비아를 구비하는 관통전극을 침지시키는 단계; 상기 평탄제가 상기 관통전극의 비아의 측면 상부에 코팅되도록 하기 위해 제1전류를 인가하는 제1전류인가단계; 상기 제1전류보다 낮은 제2전류를 인가하여, 상기 비아의 바닥에 상기 구리전해질의 도금막을 형성하는 제2전류인가단계; 상기 제1전류보다 높은 제3전류를 인가하여, 상기 구리전해질의 도금막 위에서부터, 상기 비아의 입구까지 상기 구리전해질이 충전되는 제3전류인가단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법을 제공한다.
- [13] 본 발명의 일 실시 예에 있어서, 상기 평탄제는
- [14] [화학식 1]

[15]



[16] 상기의 화학식 1로 표현되는 구조를 가진 화합물을 포함할 수 있다.

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

[18] T₁과 T₂는 단독으로 수소를 포함하거나, 에테르 작용기를 포함하는 1개 내

[19] 지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 에테르 작용기를 포함하는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[20] T₃와 T₄는 단독으로 수소를 포함하거나, 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[21] m과 n의 합은 1 내지 50까지의 정수이고,

[22] o는 1 내지 100까지의 정수이고,

[23] q와 r의 합은 1 내지 300까지의 정수이고,

[24] X는 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 질산염(NO₃), 황산염(SO₄), 탄산염(CO₃), 및 수산기(OH)로 이루어진 이온 군 중 하나 이상을 포함함)[25] 본 발명의 다른 실시 예에 있어서, 상기 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 가지형 구조의 알킬이고, m과 n의 합은 5 내지 10의 정수이고, o는 2 내지 30의 정수이고, X는 할로젠 이온 중에 하나일 수 있다.

[26] 본 발명의 다른 실시 예에 있어서, 상기 평탄제는 100 g/mol 내지 500,000 g/mol 범위의 분자량을 가질 수 있다.

[27] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 구리도금액은 억제제 및 가속제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[28] 본 발명의 일 실시 예에 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 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [29] 본 발명의 다른 실시 예에 있어서, 상기 가속제는, (O-Ethylthiocarbonato)-S-(3-sulfopropyl)-ester, 3-[(Aminoiminomethyl)-thiol]-1-propanesulfonic acid, 3-(Benzothiazolyl-2-mercapto)-propyl-sulfonic acid, sodium bis-(sulfopropyl)-disulfide, N,N-Dimethyldithiocarbamylpropyl 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 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시 예에 있어서, 상기 가속제 및 상기 억제제는 각각 100 g/mol 내지 100,000 g/mol 범위의 분자량을 각각 가질 수 있다.
- [31] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 제1전류인가단계의 상기 제1전류의 전류밀도는 0.5ASD 내지 2.0ASD, 전류인가시간은 1초 내지 60초로 할 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시 예에 있어서, 상기 제2전류의 전류밀도는 0.1ASD 내지 0.5ASD, 전류인가시간은 1분 내지 30분으로 하는 것일 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시 예에 있어서, 상기 제3 전류의 전류밀도는 0.5ASD 내지 8.0ASD, 전류인가시간은 5분 내지 60분인 것일 수 있다.
- [34] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 충전방법에 따라 충전된 관통전극을 제공한다.

발명의 효과

- [35] 반도체가 고집적화 되고 다층화 되면서 구리배선도 높은 종횡비(high aspect ratio)를 가지는 비아를 채워야 할 필요가 있다.
- [36] 따라서, 본 발명의 실시 예에 따르면, 전류를 인가하는 공정에서 첫 단계에서 강하게 전류를 인가하여, 전하를 띄는 평탄제가 우선적으로 관통전극의 비아의 측면 상부에 집중적으로 코팅될 수 있도록 하여, 결함 없이 관통전극의 비아를 충전하는 방법 및 그 방법에 의하여 충전된 관통전극을 제공할 수 있다.
- [37] 나아가, 기존에 관통전극 충전 시 사용되는 전류인가조건에서 강한 전류를 인가하는 제1전류단계를 추가한 3단계의 전류인가 방식으로 나누어, 비아를

바텀업(bottom up)방식으로 충전하여 결함을 줄이고, 충전시간 또한 단축시켜, 제조된 관통전극의 신뢰도를 향상시킬 수 있고, 공정 운영시간을 줄일 수 있고 비용을 절감하는 효과가 있다.

- [38] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [39] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 관통전극 충전방법에 대한 순서도이다.
 [40] 도 2 내지 도 5는 본 발명의 비교 예 및 실시 예에 따른 충전 공정 후 비아를 구비하는 관통전극의 단면도이다.
 [41] 도 6은 비교 예2(점선)와 제조 예1(실선)의 제2단계와 제3단계 전류인가방식에 대한 포텐셜-시간 그래프이다.

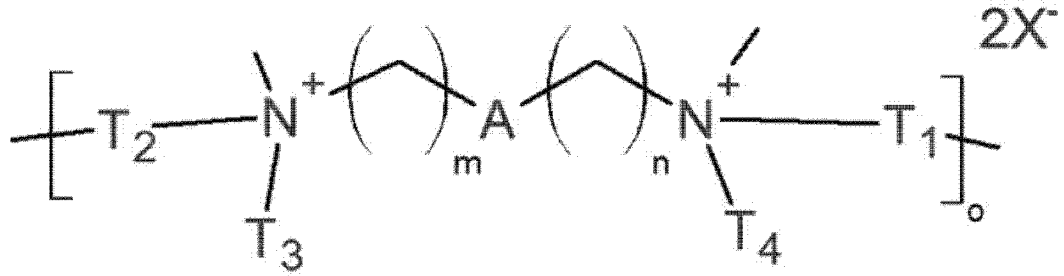
발명의 실시를 위한 형태

- [42] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [43] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [44] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [45]
- [46] 먼저, 본 발명에 따른 관통전극의 충전방법에 대하여 설명한다. 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시 예를 상세히 설명하기로 한다.
- [47] 도 1은 본 발명인 관통전극 충전방법에 대한 순서도이다.
- [48] 도 1에 따르면, 본 발명의 일 실시 예에 있어서, 평탄제 및 구리전해질을 포함하는 구리도금액 내에 비아를 구비하는 관통전극을 침지시키는 단계(S100);

상기 평탄제가 상기 관통전극의 비아의 측면 상부에 코팅되도록 제1전류를 인가하는 제1전류인가단계(S200); 상기 제1전류보다 낮은 제2전류를 인가하여, 상기 비아의 바닥에 상기 구리전해질의 도금막을 형성하는 제2전류인가단계(S300); 상기 제1전류보다 높은 제3전류를 인가하여, 상기 구리전해질의 도금막 위에서부터, 상기 비아의 입구까지 상기 구리전해질이 충전되는 제3전류인가단계(S400)를 포함하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법을 제공한다.

- [49] 평탄제 및 구리전해질을 포함하는 구리도금액 내에 비아를 구비하는 관통전극을 침지하는 단계(S100)는 전해 도금 방식에 따른 준비단계에 해당한다.
- [50] 전해 도금이란, 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 패튼이 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.
- [51] 금속 코팅으로 제품을 전해 도금하는 방법은 일반적으로 도금액 중의 두 전극 사이에 전류를 통과시키는 것을 포함하며, 이 때 전극 중 하나는 도금되는 제품이다. 대표적인 산 구리 도금액은 용해된 구리(일반적으로 황산구리), 조에 전도성을 부여하기에 충분한 양의 황산과 같은 산 전해질이 포함된다. 더하여 금속 침착물(deposit)의 품질 및 도금의 균일성을 향상시키기 위한 독점적 첨가제를 포함한다. 여기에서 첨가제로는 가속제, 평탄제, 계면활성제, 억제제 등이 포함된다.
- [52] 전해도금을 하기 위해 사용되는 구리도금액은 평탄제 및 구리전해질을 포함한다.
- [53] 평탄제란, 전해도금에서 평활화 작용을 가지고 있는 첨가제의 일종을 의미하며, 레벨러(leveler)라고도 부른다. 평활화는 작은 요철이나 조흔 등을 도금과정에서 평평하게 처리하는 것을 의미한다.
- [54] 이때, 상기 구리도금액에 구리전해질의 저항을 낮추기 위하여 황산을 더 포함할 수 있고, 평탄제의 흡착성을 개선하기 위하여 염소 이온을 더 포함할 수 있다.
- [55] 본 발명에 있어서의 평탄제는 하기 [화학식 1]로 표현된다.
- [56]
- [57] [화학식 1]

[58]



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

[60] T₁과 T₂는 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,

[61] T₃과 T₄는 단독으로 수소를 포함하거나, 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

[62] m과 n의 합은 1 내지 50까지의 정수이고,

[63] o는 1 내지 100까지의 정수이고,

[64] q와 r의 합은 1 내지 300까지의 정수이고,

[65] X는 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 질산염(NO₃), 황산염(SO₄), 탄산염(CO₃), 및 수산기(OH)로 이루어진 이온 군 중 하나 이상을 포함함)

[66] 상기 평탄제에 있어서, 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 가지형 구조의 알킬이고, m과 n의 합은 5 내지 10의 정수이고, o는 2 내지 30의 정수이고, X는 할로젠 이온 중에 하나일 수 있다.

[67] 상기 평탄제는 100 g/mol 내지 500,000 g/mol 범위의 분자량을 가질 수 있다.

[68] 관통전극을 평탄제를 포함하는 구리 도금액에 침지시킨 이후, 상기 평탄제가 상기 관통전극의 비아의 측면 상부에 코팅되도록 제1전류를 인가하는 제1전류를 인가한다(S200).

[69] 상기 [화학식 1]에 따르면, 평탄제는 N⁺를 포함하고 있어서, 전류밀도에 민감하게 반응한다. 따라서, 본 도금 공정에서는 구리전해질보다도 더 전류에 민감한 평탄제의 전기적, 구조적 특성을 이용하여, 제1전류인가단계에서 구리전해질이 도금되기 이전에 비아의 측면 상부에 평탄제가 먼저 코팅될 수 있을 정도의 강한 전류를 선택적으로 인가하여, 전류밀도에 민감한 평탄제가 비아의 측면 상부에 구리 전해질 보다 먼저 코팅될 수 있도록 할 수 있다. 나아가, 평탄제는 비아의 측면 상부는 물론, 웨이퍼의 표면에도 코팅될 수 있다.

[70]

[71] 일반적으로 충전 공정에서는 전류밀도를 처음에는 낮게 인가하였다가 다음 단계에서 높게 인가하는 2단계 전류인가방식을 사용한다. 그러나, 본 발명에서는 총 3단계의 전류인가단계를 거친 전류인가방식을 사용한다. 기존의 2단계에서 3단계로 나누어 전류인가방식을 사용하는 것은 충전과정에서 입구가 우선적으로 충전되는 경우, 또는 전극의 비아의 양 측면 입구에 먼저 충전되어 비아의 바닥 부분이 충전되지 않음에 따른 결함의 발생을 줄이기 위함이다.

[72] 제1 전류인가단계는 강한 전류를 짧은 시간 동안 인가하는 단계이다. 상기 제1전류인가단계를 거치는 것은 구리도금액에 포함되어 있는 평탄제를 비아의 양 측면 입구를 빠르게 코팅시키기 위함이다.

[73]

[74] 상기 제1전류를 인가한 후, 제1전류 보다 낮은 제2전류를 인가하여, 상기 비아의 바닥에 상기 구리전해질의 도금막을 형성한다(S300).

[75] 상기 제1전류인가단계 이후, 전류인가 조건을 달리하여, 제2전류를 인가할 수 있다.

[76] 일반적인 TSV 도금 공정에 있어서도, 전류밀도를 낮게 인가하는 경우에는 전류밀도의 차이가 크지 않기 때문에, 균일한 두께의 도금막을 형성할 수 있다.

[77] 그런데 본 발명에서는 제1전류인가단계에서 비아의 측면 상부에 이미, 평탄제가 코팅되어 있어서, 2단계로 전류를 인가하는 경우와 비교할 때, 더 적은 시간을 사용하면서도, 충전하기 전 결함이 생기지 않을 수 있을 정도의 두께로 비아의 바닥에 구리전해질로 도금막을 형성할 수 있다.

[78]

[79] 상기 제2전류인가단계를 거쳐 상기 비아의 바닥에 도금막을 형성한 후, 제3전류인가조건으로 상기 구리전해질의 도금막 위에서부터, 상기 비아의 입구까지 상기 구리전해질을 충전한다(S400).

[80] 상기 제3전류인가단계는 상기 제1, 2전류인가단계의 전류인가조건보다 더 높은 전류밀도를 인가한다. 이는 상대적으로 높은 전류밀도에 의하여 평탄제가 비아의 측면 상부에 코팅되므로, 상기 구리전해질이 상기 비아의 바닥에서부터 차오르기 전에 비아의 입구가 먼저 코팅되는 경우를 방지하여 결함이 발생하는 것을 방지한다.

[81]

[82] 상기 구리도금액은 억제제 및 가속제를 더 포함할 수 있다.

[83] 일반적으로 구리 충전 TSV를 제조하기 위한 구리 도금액에는 첨가제가 포함되는데, 이러한 첨가제는 상기 전술한 평탄제, 가속제, 및 억제제 등이 존재한다.

[84] 상기 억제제로서는, Polyoxyalkylene glycol, Carboxymethylcellulose, N-nonylphenolpoly glycol ether, Octandiobis 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. 다만, 상기의 실시 예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실험 예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

- [85] 상기 가속제는, (O-Ethylthiocarbonato)-S-(3-sulfopropyl)-ester, 3-[(Aminoiminomethyl)-thiol]-1-propanesulfonic acid, 3-(Benzothiazolyl-2-mercapto)-propyl-sulfonic acid, sodium bis-(sulfopropyl)-disulfide, N,N-Dimethyldithiocarbamylpropyl 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 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 다만, 상기의 실시 예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실험 예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [86] 상기 억제제 및 상기 가속제는 100 g/mol 내지 100,000 g/mol 범위의 분자량을 각각 갖고, 상기 도금액 1 리터당 0.1 mg 내지 1000 mg 범위의 농도로 각각 첨가될 수 있다.
- [87]
- [88] 이하, 도 2 내지 도 5를 기초로 하여, 본 발명의 구체적인 비교 예와 제조 예(실시 예)에 대해 설명한다.
- [89] 도 2 내지 도 5는 본 발명의 비교 예 및 실시 예에 따른 충전 공정 후 비아를 구비하는 관통전극의 단면도를 나타낸다.
- [90]
- [91] **[비교 예 1]**
- [92] 실리콘 웨이퍼에 직경 10 μm , 깊이 50 μm 인 중형비 5:1의 비아를 가공한다. 패터닝 된 실리콘 웨이퍼에 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 공정으로 SiO_2 절연막을 생성하고, 그 후에 구리의 확산을 방지하기 위하여 barrier층을 형성한다. barrier층 위에 물리기상증착(Physical Vapor Deposition, PVD)공정으로 씨앗층(seed layer)을 형성한 뒤 하기 표 1에 따른 전류인가 조건으로 실리콘 관통전극의 충전 실험을 진행하였다.

[93]

[94] [표1]

비교 예 1의 전류 인가조건:

조건	전류밀도(ASD)	전류인가시간(second, s)
제1전류인가	0.2	300
제2전류인가	1.1	855

[95] (ASD= Ampere per Square Deci-meter, A/dm²)

[96] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이 제2전류인가시간(두 번째 단계의 시간)을 855초로 제1전류인가시간(첫 번째 단계의 시간)보다 더 충분히 인가하여 관통 전극을 충전하였음을 확인할 수 있다. 상술한 비교예 1의 조건을 통해 도금된 비아의 단면을 하기 도 2에 나타내었다. 하기 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 비아에 결함 없이 충전이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

[97]

[98] **[비교 예 2]**

[99] 관통전극 내 비아의 충전시간을 단축시키기 위해 비교 예1의 조건에서 전류인가조건만 바꾸어 하기 표 2에 따른 전류인가 조건으로 충전 실험을 진행하였다. 첫 번째 단계의 시간을 300초에서 100초로 감소시켰으며 대신 두 번째 단계의 시간이 45초 늘려 비교 예1과 비교 예2에서 소모되는 전류량은 같게 하였다.

[100]

[101] [표2]

비교 예 2의 전류인가조건:

조건	전류밀도(ASD)	전류인가시간(second, s)
제1전류인가	0.2	100
제2전류인가	1.1	900

[102] (ASD= Ampere per Square Deci-meter, A/dm²)

[103] 상술한 조건을 통해 도금된 비아의 단면을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기의 조건에서는 관통전극의 비아 내부에 도금이 완료되기 전에 비아의 측면 상부에 도금이 되어, 입구가 막히므로 관통전극의 충전이 제대로 이루어지지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

[104]

[105] **[비교 예 3]**

[106] 관통전극의 충전시간을 단축시키기 위하여 이번에는 하기 표 3에 따라 두 번째 단계에서의 전류밀도를 1.5 ASD로 증가시키고 시간을 630초로 감소시켰다. 따라서 비교 예1과 비교 예3에서 소모되는 전류량은 같다.

[107]

[108] [표3]

비교 예 3의 전류인가조건:

조건	전류밀도(ASD)	전류인가시간(second, s)
제1전류인가	0.2	300
제2전류인가	1.5	630

[109] (ASD= Ampere per Square Deci-meter, A/dm²)

[110] 상술한 조건을 통해 도금된 비아의 단면을 도 4에 나타내었다. 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기의 조건에서는 비아의 충전이 제대로 이루어지지 않았다. 두 번째 단계의 전류밀도가 1.5 ASD로 증가하였기 때문에 1.1 ASD였을 때보다 패턴의 입구에 전류밀도가 더 강하게 집중되어 비아 측면 상부에 도금이 되어, 입구가 막히고 결함을 형성한다.

[111]

[112] **[제조 예 1]**

[113] 비교 예1의 조건에서 전류인가조건만 바꾸어 하기 표 4에 따른 전류인가 조건으로 충전실험을 진행하였다. 비교 예1과 제조 예1에서 소모되는 전류량은 같다.

[114]

[115] [표4]

제조 예 1의 전류인가조건:

조건	전류밀도(ASD)	전류인가시간(second, s)
제1전류인가	1.1	30
제2전류인가	0.2	200
제3전류인가	1.5	620

[116] (ASD= Ampere per Square Deci-meter, A/dm²)

[117]

[118] 상술한 조건을 통해 도금된 비아의 단면을 도 5에 나타내었다. 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이 3단계 전류인가방식일 때, 관통전극에 결함 없이 비아의 충전이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

[119] 나아가, 비교예 1과 제조예 1을 비교해볼 때, 도금 시작 단계에서 전류를 짧은 시간 동안 강하게 인가하여 주는 것만으로 그 후속 단계에서 도금시간을 상당히 줄일 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[120] 그런데 비교 예3과 제조 예1에서 마지막 단계의 전류밀도가 같음에도 불구하고 비교 예3에서는 입구가 막히고 제조 예1에서 결함이 없이 충전될 수 있다.

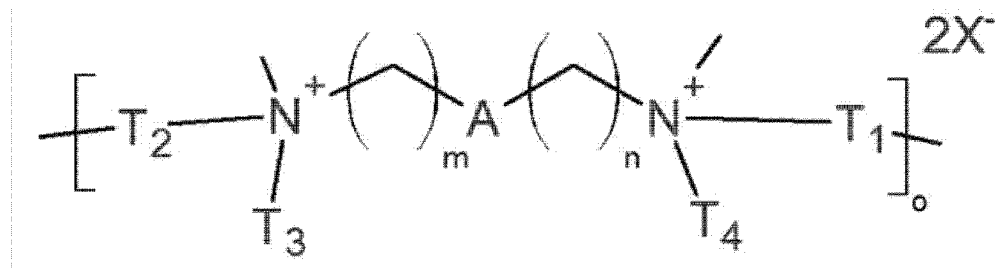
[121] 제조 예 1의 첫 번째 단계에서 높은 전류밀도를 짧게 가하여 비아의 측면 상부에 평탄제를 집중시켰기 때문에 이후 낮은 전류밀도에서 비아의 측면

상부에 도금이 되는 것을 억제할 수 있다.

- [122] 비아의 측면 상부에서의 도금이 억제되므로 두 번째 단계의 시간이 더 짧아도 비아 내부에 도금이 더욱 잘되어, 비아의 내부에 도금이 균일하게 이루어질 수 있다.
- [123] 따라서 마지막 단계에서 1.5 ASD를 인가하여도 비아의 측면 상부가 먼저 도금되어 발생할 수 있는 결함이 발생하지 않고, 빠르게 도금되어 차오를 수 있기 때문에 도 5에서처럼 TSV 패턴이 결함 없이 충전될 수 있다.
- [124]
- [125] 도 6은 비교 예2의 전류인가 방식과 제조 예1의 전류인가방식을 포텐셜-시간 축으로 비교한 그래프이다. 그래프 상에서 점선은 비교 예2의 전류인가방식이며 실선은 제조 예1의 전류인가방식이다.
- [126] 두 조건 모두 TSV 패턴의 충전이 이루어졌으나, 본 비교조건에서 제조 예1의 조건이 약 15 %의 공정시간을 단축하는 것을 확인할 수 있었다.
- [127] 즉, 상기 제1전류인가단계의 상기 제1전류의 전류밀도는 0.5ASD 내지 2.0ASD, 전류인가시간은 1초 내지 60초로 할 수 있다.
- [128] 상기 제2전류의 전류밀도는 0.1 내지 0.5ASD, 전류인가시간은 1분 내지 30분으로 할 수 있다.
- [129] 상기 제3 전류의 전류밀도는 0.5ASD 내지 8.0ASD, 전류인가시간은 5분 내지 60분으로 할 수 있다.
- [130] 이에 따라, 상기 충전방법에 기초하여 충전된 관통전극을 제공할 수 있다.
- [131]
- [132] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [133] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 비아를 구비하는 관통전극을 평탄제 및 구리전해질을 포함하는 구리도금액에 침지시키는 단계;
 상기 평탄제가 상기 관통전극의 비아의 측면 상부에 코팅되도록 제1전류를 인가하는 제1전류인가단계;
 상기 제1전류보다 낮은 제2전류를 인가하여, 상기 비아의 바닥에 상기 구리전해질의 도금막을 형성하는 제2전류인가단계; 및
 상기 제1전류보다 높은 제3전류를 인가하여, 상기 구리전해질의 도금막 위에서부터, 상기 비아의 입구까지 상기 구리전해질이 충전되는 제3전류인가단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 평탄제는,
 [화학식 1]



상기의 화학식 1로 표현되는 구조를 가진 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법:

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

T₁과 T₂는 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,

T₃과 T₄는 단독으로 수소를 포함하거나, 1개 내지 10개 사이의 탄소를 갖는 선형 구조의 알킬이거나, 또는 5개 내지 20개 사이의 탄소를 갖는 가지형 구조의 알킬이고,

m과 n의 합은 1내지 50까지의 정수이고,

o는 1내지 100까지의 정수이고,

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 3] 제2항에 있어서,
 상기 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 가지형
구조의 알킬이고, m과 n의 합은 5 내지 10의 정수이고, o는 2 내지 30의
정수이고, X는 할로젠 이온 중에 하나인 것을 특징으로 하는 관통전극의
충전방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 평탄제는 100 g/mol 내지 500,000 g/mol 범위의 분자량을 갖는 것을
특징으로 하는 관통전극의 충전방법.

[청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 구리도금액은 억제제 및 가속제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는
관통전극의 충전방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 억제제는,
Polyoxyalkylene glycol, Carboxymethylcellulose, N-nonylphenolpoly glycol
ether, Octandiobis 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 것을 특징으로 하는
관통전극의 충전방법.

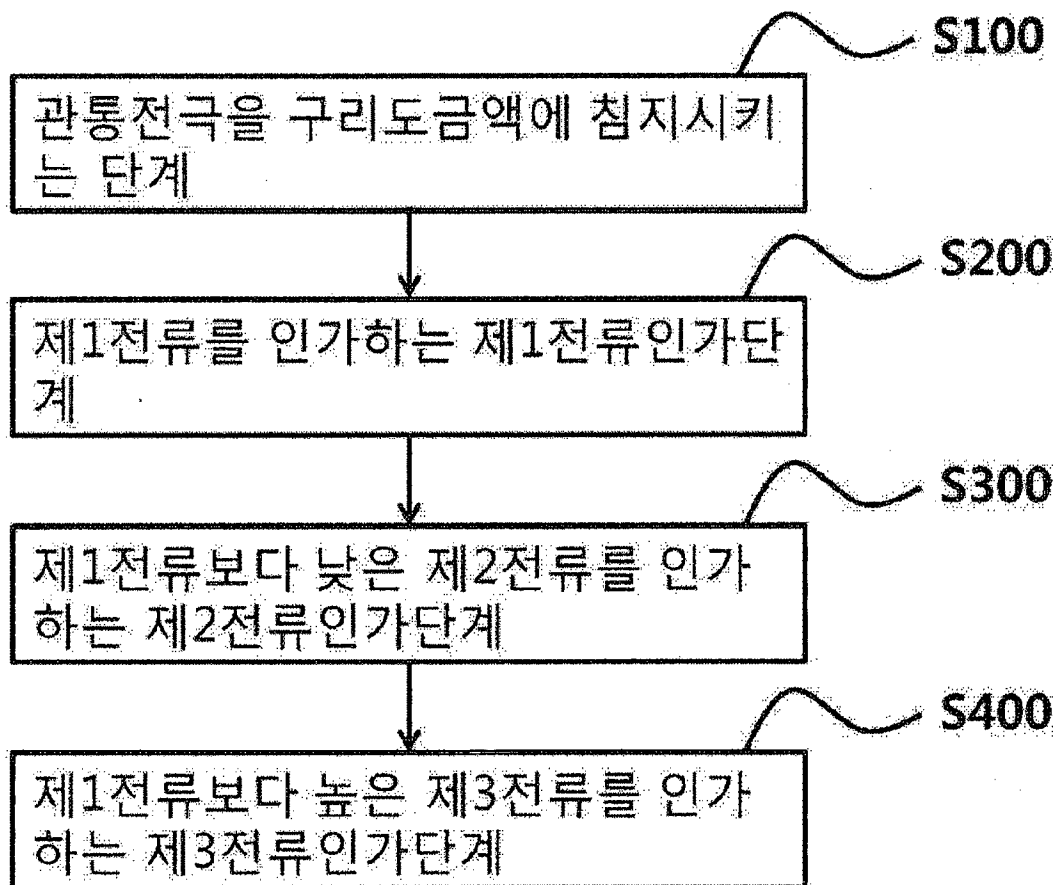
[청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 가속제는,
(O-Ethylthiocarbonato)-S-(3-sulfopropyl)-ester,
3-[(Aminoiminomethyl)-thiol]-1-propanesulfonic acid,
3-(Benzothiazolyl-2-mercapto)-propyl-sulfonic acid, sodium
bis-(sulfopropyl)-disulfide, N,N-Dimethyldithiocarbamylpropyl sulfonic acid,
3,3-Thiobis(1-propanesulfonic acid), 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

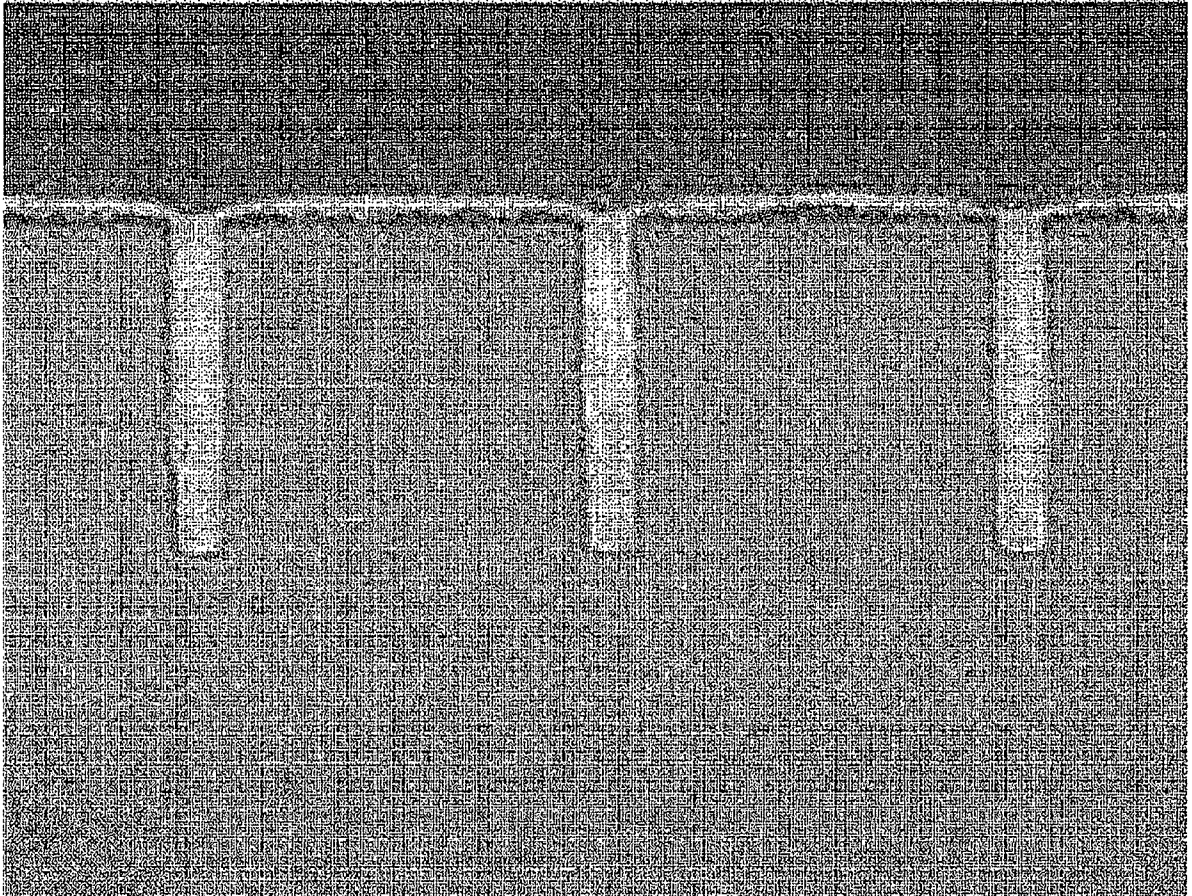
5-Mercapto-1H-tetrazole-1-methanesulfonic acid로 이루어진 물질 군 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법.

- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 가속제 및 상기 억제제는 각각 100 g/mol 내지 100,000 g/mol 범위의 분자량을 각각 갖는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제1전류인가단계의 상기 제1전류의 전류밀도는 0.5ASD 내지 2.0ASD, 전류인가시간은 1초 내지 60초로 하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 제2전류의 전류밀도는 0.1ASD 내지 0.5ASD, 전류인가시간은 1분 내지 30분으로 하는 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 제3 전류의 전류밀도는 0.5ASD 내지 8.0ASD, 전류인가시간은 5분 내지 60분인 것을 특징으로 하는 관통전극의 충전방법.
- [청구항 12] 제1항의 충전방법에 따라 충전된 관통전극.

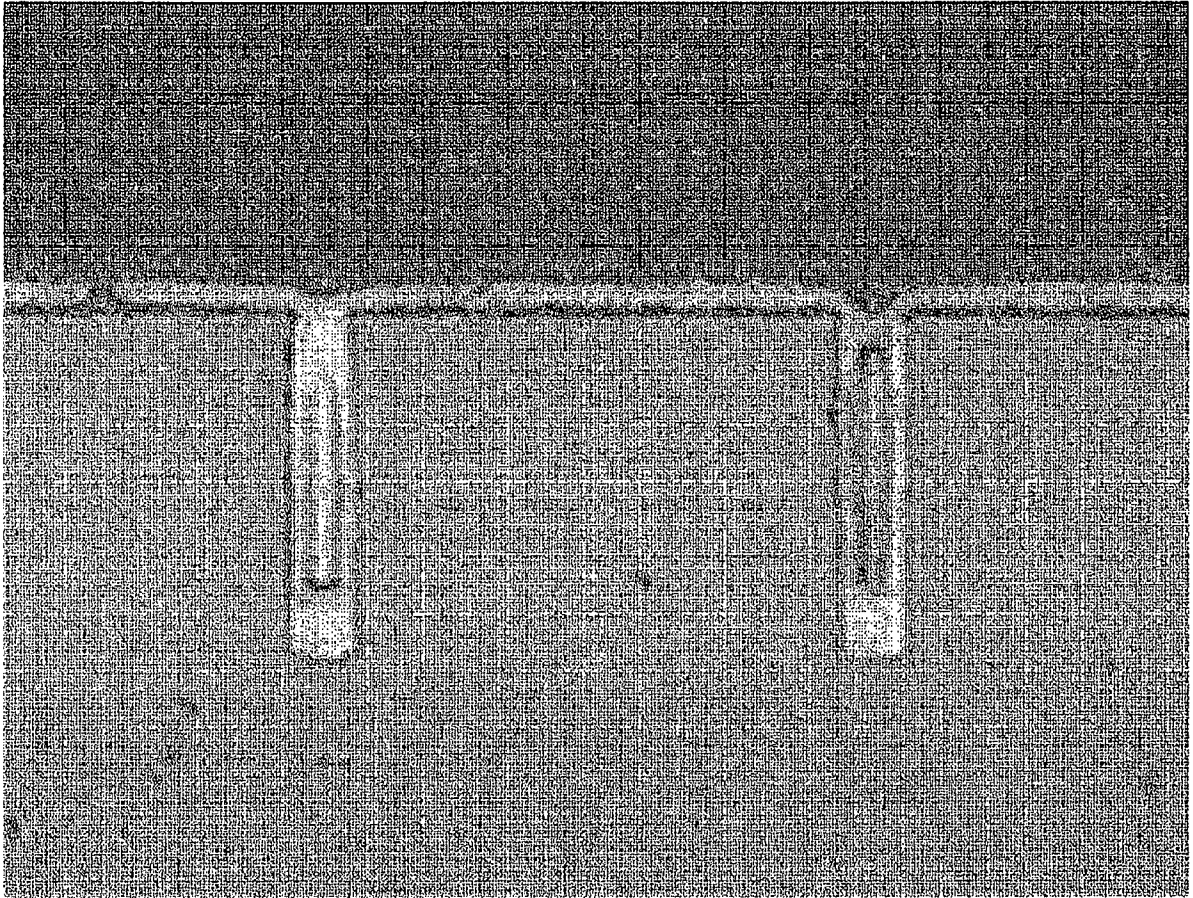
[도1]



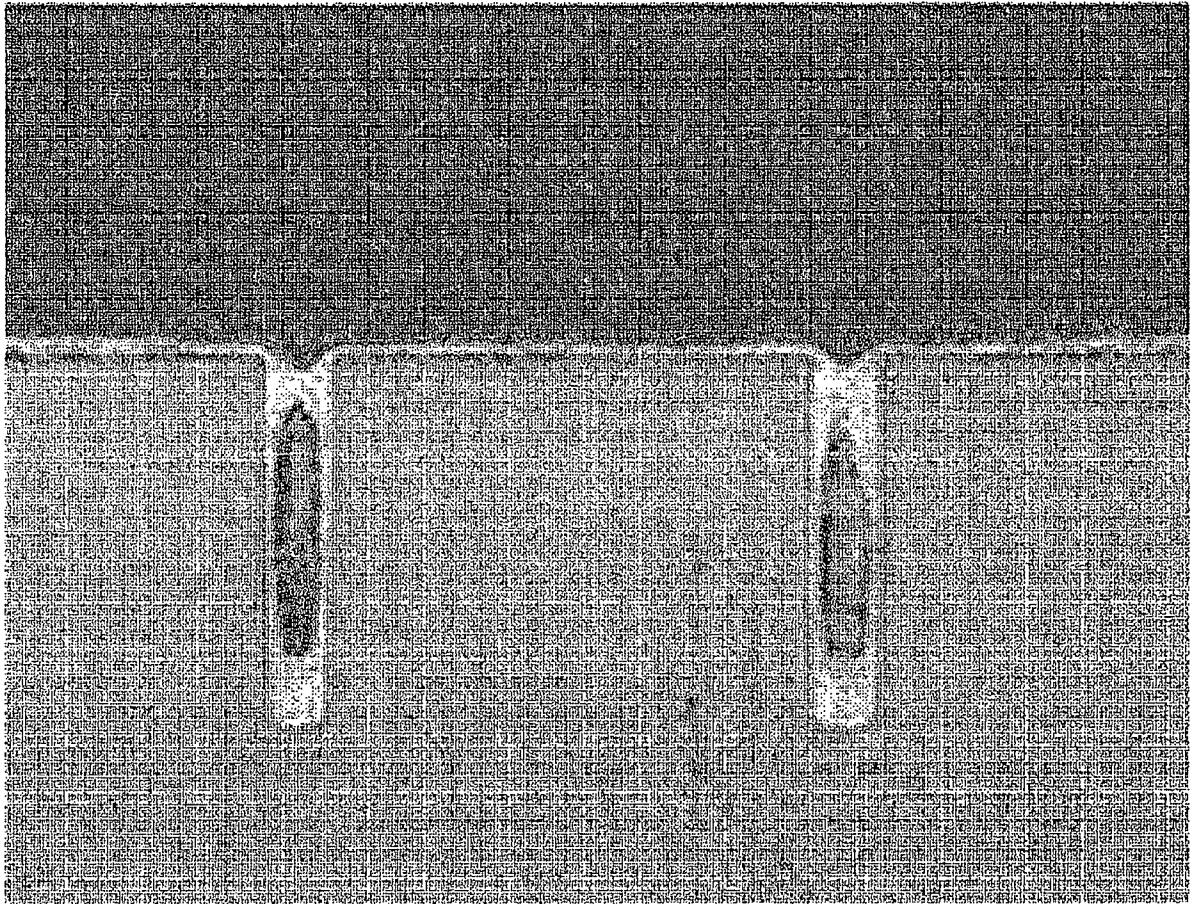
[도2]



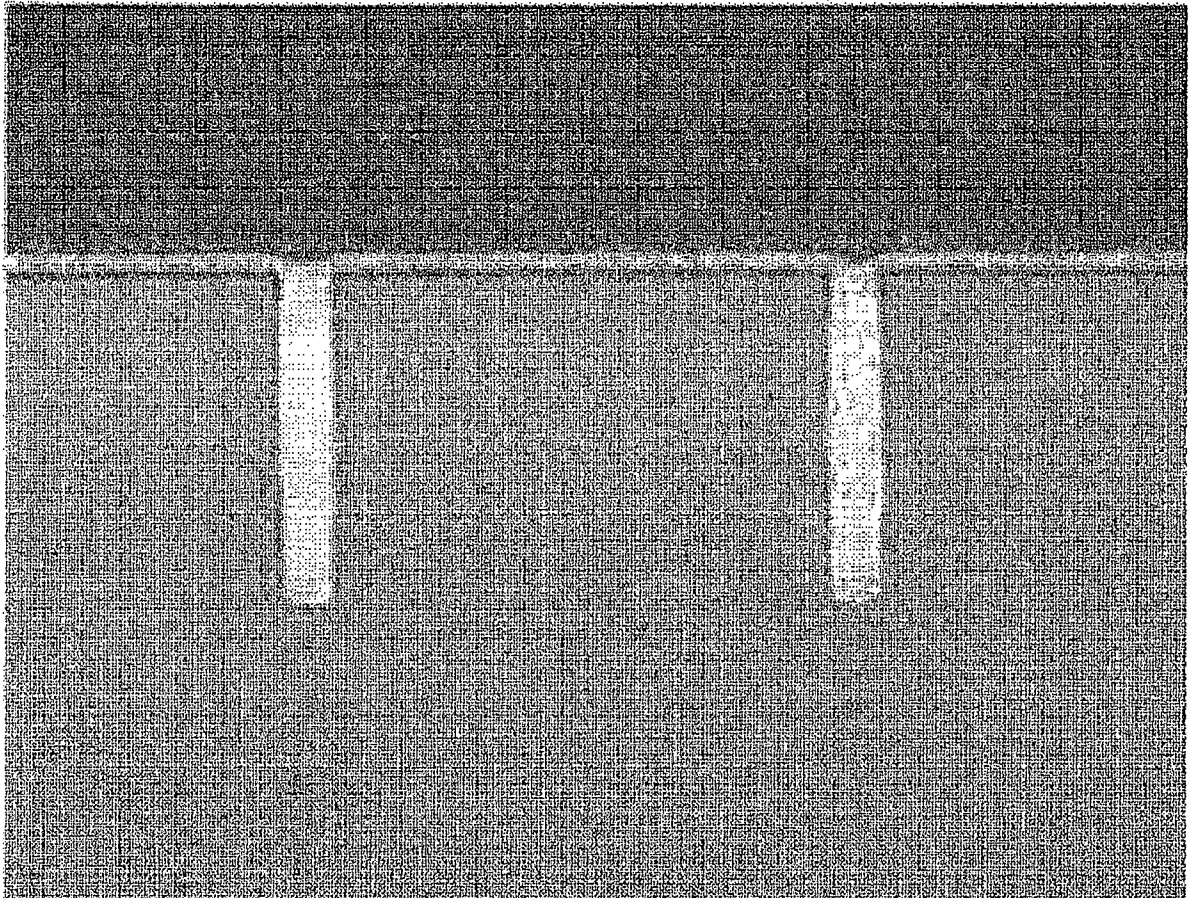
[도3]



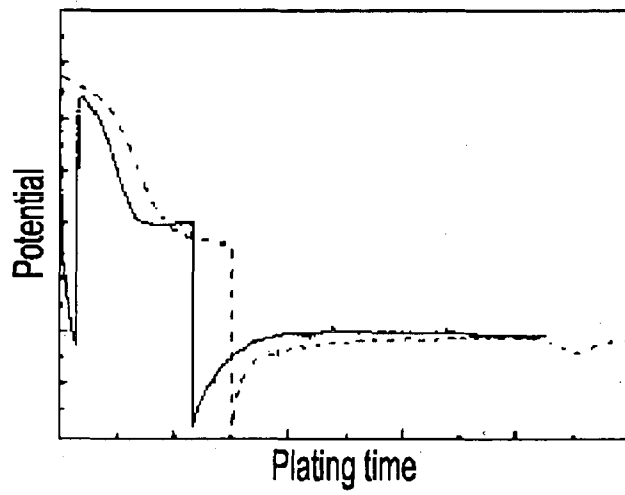
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011656**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C25D 7/12(2006.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, C25D 21/12(2006.01)i, H01L 21/768(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 7/12; C25D 3/38; C07C 211/62; C25D 5/18; C25D 17/00; C25D 21/12; H01L 21/768

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: through electrode, leveler, copper plating solution, via, current applying step, copper electrolyte, charge

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0095225 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 28 August 2012 See paragraphs [0156]-[0165]; claims 1, 8-9; and figures 1, 2a-2b, 3a-3h.	1-12
Y	KR 10-2007-0048211 A (EBARA-UDYLITE CO., LTD.) 08 May 2007 See paragraphs [0091]-[0092]; claim 1; and figure 2.	1-12
Y	KR 10-1657675 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 22 September 2016 See paragraphs [0072]-[0075]; claims 2-10; and figures 1a-1b, 2a-2b, 3a-3b.	2-8
A	JP 2012-122097 A (EBARA CORP.) 28 June 2012 See claims 1-6; and figures 4-18.	1-12
A	JP 5518925 B2 (ROHM AND HASS ELECTRONIC MATERIALS LLC.) 11 June 2014 See claims 1-5; and figures 1A-1B, 2A-2B, 3A-3B, 4A-4B.	1-12



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

01 FEBRUARY 2018 (01.02.2018)

Date of mailing of the international search report

01 FEBRUARY 2018 (01.02.2018)

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/KR2017/011656

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0095225 A	28/08/2012	CN 102644095 A	22/08/2012
		CN 102644095 B	08/06/2016
		JP 2012-172264 A	10/09/2012
		JP 5893914 B2	23/03/2016
		US 2012-0211369 A1	23/08/2012
		US 8795505 B2	05/08/2014
KR 10-2007-0048211 A	08/05/2007	CN 1997776 A	11/07/2007
		KR 10-1134610 B1	09/04/2012
		US 2008-0087549 A1	17/04/2008
		WO 2006-018872 A1	23/02/2006
KR 10-1657675 B1	22/09/2016	WO 2017-052002 A1	30/03/2017
JP 2012-122097 A	28/06/2012	TW 201229328 A	16/07/2012
		TW 1541388 B	11/07/2016
		US 2012-0145552 A1	14/06/2012
JP 5518925 B2	11/06/2014	CN 1733978 A	15/02/2006
		CN 1733978 B	14/09/2011
		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 1321167 B	01/03/2010
		US 2006-0016693 A1	26/01/2006
		US 2009-0139873 A1	04/06/2009
		US 7510639 B2	31/03/2009
		US 7662981 B2	16/02/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25D 7/12(2006.01)i, C25D 3/38(2006.01)i, C25D 21/12(2006.01)i, H01L 21/768(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25D 7/12; C25D 3/38; C07C 211/62; C25D 5/18; C25D 17/00; C25D 21/12; H01L 21/768

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: 관통전극, 평탄제, 구리도금액, 비아, 전류인가단계, 구리전해질, 충전

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0095225 A (삼성전자주식회사 등) 2012.08.28 단락 [0156]-[0165]; 청구항 1, 8-9; 및 도면 1, 2a-2b, 3a-3h 참조.	1-12
Y	KR 10-2007-0048211 A (에바라 유지라이토 코포레이션 리미티드) 2007.05.08 단락 [0091]-[0092]; 청구항 1; 및 도면 2 참조.	1-12
Y	KR 10-1657675 B1 (한국생산기술연구원) 2016.09.22 단락 [0072]-[0075]; 청구항 2-10; 및 도면 1a-1b, 2a-2b, 3a-3b 참조.	2-8
A	JP 2012-122097 A (EBARA CORP.) 2012.06.28 청구항 1-6; 및 도면 4-18 참조.	1-12
A	JP 5518925 B2 (ROHM AND HASS ELECTRONIC MATERIALS LLC.) 2014.06.11 청구항 1-5; 및 도면 1A-1B, 2A-2B, 3A-3B, 4A-4B 참조.	1-12

☐ 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

2018년 02월 01일 (01.02.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 02월 01일 (01.02.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김진호

전화번호 +82-42-481-8699



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0095225 A	2012/08/28	CN 102644095 A CN 102644095 B JP 2012-172264 A JP 5893914 B2 US 2012-0211369 A1 US 8795505 B2	2012/08/22 2016/06/08 2012/09/10 2016/03/23 2012/08/23 2014/08/05
KR 10-2007-0048211 A	2007/05/08	CN 1997776 A KR 10-1134610 B1 US 2008-0087549 A1 WO 2006-018872 A1	2007/07/11 2012/04/09 2008/04/17 2006/02/23
KR 10-1657675 B1	2016/09/22	WO 2017-052002 A1	2017/03/30
JP 2012-122097 A	2012/06/28	TW 201229328 A TW I541388 B US 2012-0145552 A1	2012/07/16 2016/07/11 2012/06/14
JP 5518925 B2	2014/06/11	CN 1733978 A CN 1733978 B 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 2009-0139873 A1 US 7510639 B2 US 7662981 B2	2006/02/15 2011/09/14 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 2009/06/04 2009/03/31 2010/02/16