



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월13일
(11) 등록번호 10-2454558
(24) 등록일자 2022년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/30 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0153178
(22) 출원일자 2014년11월05일
심사청구일자 2019년10월08일
(65) 공개번호 10-2015-0051927
(43) 공개일자 2015년05월13일
(30) 우선권주장
14/071,679 2013년11월05일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP09302498 A*
JP2013167019 A*
US20100000873 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
베르틴크, 줄리아
미국 매사추세츠 01776 서드버리 린덴 로드 20
친, 이
미국 매사추세츠 01581 웨스트버러우 올드햄 로드 3
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 8 항

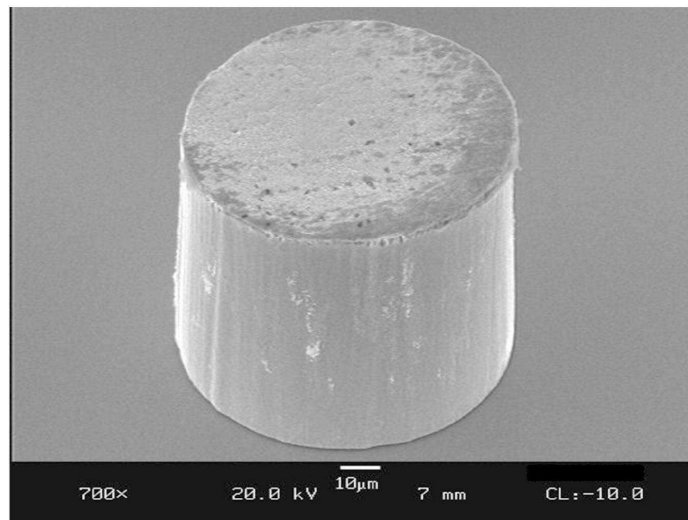
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **도금조 및 방법**

(57) 요약

특정 광택제 및 비이온성 계면활성제를 갖는 전기도금조는 우수한 형상, 감소된 보이드 형성 및 개선된 염료내 균일성을 갖는 주석-함유 슬더 집착을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

프랜지, 조나단 디.

미국 메사추세츠 01773 링컨 샌디 폰드 로드 225

로페즈 몬테시노스, 페드로 오.

미국 메사추세츠 말버러우 실버 리프 웨이 - 아파
트 34 115

명세서

청구범위

청구항 1

주석-함유 층의 전기도금 방법으로서,

복수의 전도성 결합 피처를 포함하는 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계;

상기 반도체 웨이퍼를 전기도금 조성물과 접촉시키는 단계; 및

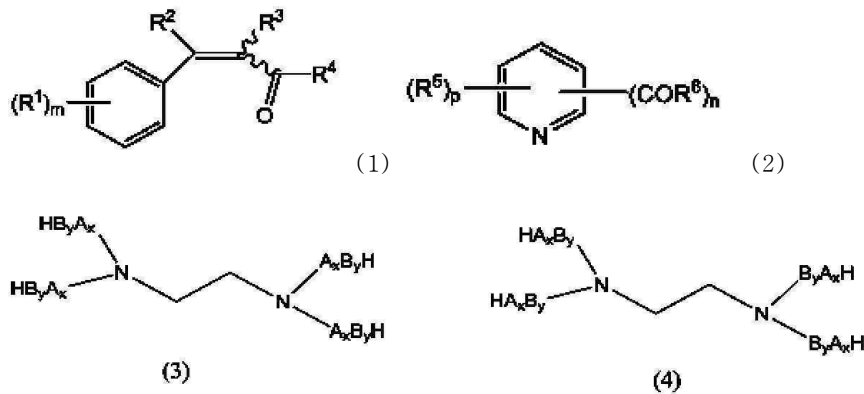
충분한 전류 밀도를 인가하여 상기 전도성 결합 피처 상에 주석-함유 층을 침착시키는 단계;를 포함하며,

상기 전기도금 조성물이, 주석 이온 공급원; 산 전해질; 0.0001 내지 0.075 g/L의 하기 식 (1) 또는 (2)의 입자 미세화제; 하기 식 (3) 또는 (4)의 비이온성 계면활성제; 및 물을 포함하고,

상기 결합 피처 상의 주석-함유 층이 리플로우 이후에 실질적으로 보이드가 없으며, 여기서 "실질적으로 보이드가 없음"이란 Cougar 미소초점 X-선 시스템을 사용하였을 때 직경이 3 μm 보다 큰 보이드가 보이지 않음을 의미하는 것이며,

상기 결합 피처 상의 주석-함유 층이 5% 이하의 다이-내 균일성을 갖는,

주석-함유 층의 전기도금 방법:



상기 식에서,

각 R¹은 독립적으로 (C₁₋₆)알킬, (C₁₋₆)알콕시, 하이드록시, 또는 할로이고;

R² 및 R³은 독립적으로 H 및 (C₁₋₆)알킬로부터 선택되고;

R⁴는 H, OH, (C₁₋₆)알킬 또는 O(C₁₋₆)알킬이고;

m은 0 내지 2의 정수이고;

각 R⁵는 독립적으로 (C₁₋₆)알킬이고;

각 R⁶는 독립적으로 H, OH, (C₁₋₆)알킬 또는 O(C₁₋₆)알킬로부터 선택되고;

n은 1 또는 2이고;

p는 0, 1 또는 2이고;

A 및 B는 상이한 알킬렌옥사이드 부위를 나타내고,

x 및 y는 각각 각 알킬렌옥사이드 반복단위의 수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, A 및 B는 독립적으로 (C₂₋₄)알킬렌옥사이드로부터 선택되는, 주석-함유 층의 전기도금 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, x 및 y는 독립적으로 1 내지 100의 정수인, 주석-함유 층의 전기도금 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 비이온성 계면활성제는 1000 내지 30000의 평균분자량을 갖는, 주석-함유 층의 전기도금 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 전기도금 조성물이 합금 금속 이온 공급원을 추가로 포함하는, 주석-함유 층의 전기도금 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 합금 금속 이온이 구리 이온, 은 이온, 금 이온, 비스무트 이온, 아연 이온, 인듐 이온 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 주석-함유 층의 전기도금 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 전기도금 조성물이 0 내지 6의 pH 값을 갖는, 주석-함유 층의 전기도금 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 입자 미세화제가 신남산, 신남알데히드, 벤질리덴 아세톤, 피콜린산, 피리딘디카복실산, 피리딘카복스알데히드, 피리딘디카복스알데히드 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 주석-함유 층의 전기도금 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전해 금속 도금 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 전해 주석 도금 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 및 금속-합금은, 특히 이들이 전기 접속부(contacts), 최종 마감재(finishes) 및 솔더(solders)로 종종 사용되는 전자 산업에서 상업적으로 중요하다. 한때 가장 보편적이었던 주석-합금 솔더인 주석-납의 사용은 납에 대한 규제와 증가로 인하여 감소되어 왔다. 납-무함유 솔더, 예컨대 주석, 주석-은, 주석-구리, 주석-비스무스, 주석-은-구리 등은 주석-납 솔더에 대한 보편적인 대체제이다. 이 솔더들은 종종 도금조, 예컨대 전기도금조를 사용하여 기관상에 침착된다.

[0003] 물품을 금속 코팅으로 전기도금하는 방법은 일반적으로, 도금 용액 내에서 두개의 전극 사이에 전류를 흘리는 것과 관련되며, 여기서 전극들 중 하나(전형적으로 환원전극(캐소드, cathode))는 도금될 물품이다. 전형적인 주석 도금 용액은 용해된 주석 이온, 물, 도금조에 전도도를 부여하기에 충분한 양의 메탄설폰산과 같은 산성 전해질, 산화방지제, 및 도금의 균일성과 금속 침착의 품질을 향상시키기 위한 특허 첨가제(proprietary additives)를 포함한다. 이러한 첨가제는, 다른 것들 중에서도 계면활성제 및 입자 미세화제(grain refiners)를

포함한다.

[0004] 납-무함유 솔더 도금을 위한 어떤 용도는 전자 산업에 도전을 제공한다. 예를 들어, 구리 필라(pillars) 상의 캡핑 층으로 사용되는 경우에는 상대적으로 적은 양의 납-무함유 솔더, 예컨대 주석-은 솔더가 구리 필라의 상단 위에 침착된다. 이렇게 적은 양의 솔더를 도금함에 있어서는, 다이(die) 내에서 및 웨이퍼를 가로질러, 각 필라의 상단 위에 솔더 조성물을 균일한 높이로 도금하기가 종종 어렵다. 통상적인 솔더 전기도금조의 사용은 또한 상대적으로 거친 표면 형상(morphology)을 갖는 침착물을 낳는데, 이는, 예를 들어, 광학적 프로파일 측정(optical profilometry)으로 측정시 평균 표면 조도(Ra)가 약 800 nm 이상이다. 이렇게 상대적으로 거친 표면 형상은 리플로우 후에 솔더 내에 공극이 형성되는 것과 종종 상관되는데, 이는 궁극적으로 솔더 접합부(joint) 신뢰성에 대한 우려를 야기한다. 따라서, 이 산업에는 상대적으로 거친 표면 형상의 문제를 피하고 향상된 다이 내 균일성을 제공하는 주석 또는 주석-합금 솔더 침착에 대한 관심이 존재한다.

[0005] 많은 통상의 주석 전기도금조가 알려져 있다. 광택나는 표면을 원한다면, 증백제(brighteners)(때로는 입자 미세화제(grain refiners)라고도 불림)가 전형적으로 주석 전기도금조에 사용된다. 통상의 증백제는 알데히드, 케톤, 카복시산, 카복시산 유도체, 아민 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 미국특허 제7,314,543호에는 설포프로필화 음이온성 계면활성제, 예컨대 식 $R(OCH_2CH_2)_nO(CH_2)_3SO_3X$ (여기서 R은 n-알킬이고, X는 양이온성 화학종(species)이다)의 것들 및 입자 미세화제, 예컨대 10 내지 30 ppm의 벤질리덴 아세톤을 함유하는 산성 주석 전기도금조로부터 침착된 주석 층이 6개월의 주위 저장(ambient storage) 후에 위스커(whiskers)를 나타내지 않는다고 보고되어 있다. 그러나, 설포프로필화 음이온성 계면활성제와 입자 미세화제로서 벤질리덴 아세톤을 함유하는 주석 또는 주석-합금 전기도금조를 사용하여 반도체 웨이퍼 상에 주석-함유 솔더 범프를 침착시키면, 그 솔더 범프는 안 좋은 형상 및 매우 안 좋은 다이-내(within-die (WID)) 균일성(일반적으로 >30% WID)에 시달린다.

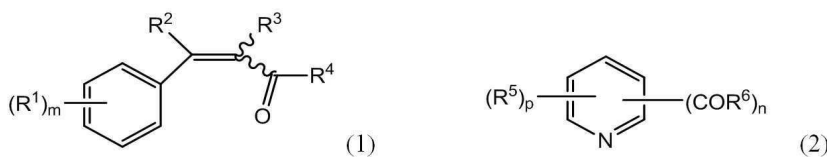
발명의 내용

해결하려는 과제

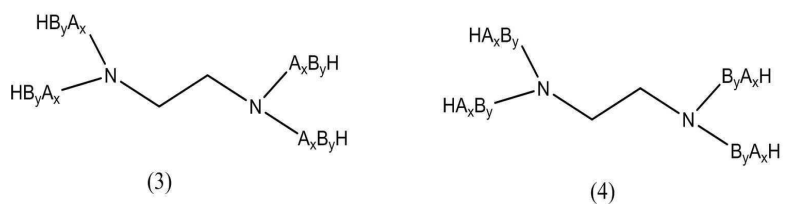
[0006] 따라서, 이 산업에는 허용가능한 형상 및 우수한 다이-내 균일성을 모두 갖는, 솔더 범프 또는 구리 필라 상의 캡과 같은 주석-함유 솔더 층을 침착하기 위한 전기도금조 및 방법에 대한 요구가 남아 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 주석 이온 공급원; 산 전해질; 0.0001 내지 0.075 g/L의, 하기 식 (1) 또는 (2)의 입자 미세화제; 하기 식 (3) 또는 (4)의 비이온성 계면활성제; 및 물을 포함하는 전기도금 조성물을 제공한다:



[0008] 여기서, 각 R^1 은 독립적으로 (C_{1-6}) 알킬, (C_{1-6}) 알콕시, 하이드록시, 또는 할로이고; R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 (C_{1-6}) 알킬로부터 선택되며; R^4 는 H, OH, (C_{1-6}) 알킬 또는 $O(C_{1-6})$ 알킬이고; m은 0 내지 2의 정수이며; 각 R^5 는 독립적으로 (C_{1-6}) 알킬이고; 각 R^6 은 독립적으로 H, OH, (C_{1-6}) 알킬, 및 $O(C_{1-6})$ 알킬로부터 선택되며; n은 1 또는 2이고; p는 0, 1 또는 2이다:



[0010] 여기서, A 및 B는 상이한 알킬렌옥사이드 부위들(moieties)을 나타내고, x 및 y는 각 알킬렌옥사이드의 반복

[0011]

단위의 수를 각각 나타낸다.

[0012] 본 발명은 또한, 복수의 전도성 결합 피쳐(conductive bonding feature)들을 포함하는 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계; 반도체 웨이퍼를 상기한 조성물과 접촉시키는 단계; 및 전도성 결합 피쳐 상에 주석-함유 층을 침착시키는 단계에 충분한 전류 밀도를 인가하는 단계를 포함하는, 반도체 기판 상에 주석-함유 층을 침착시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 우수한 형상, 감소된 공극 형성 및 향상된 다이-내 균일성을 갖는 주석-함유 솔더 침착물이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 전기도금조를 사용한 주석-은 솔더 침착물을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

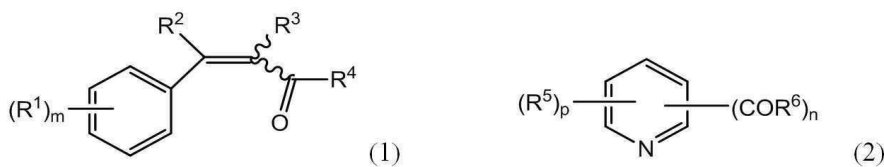
도 2는 비교 전기도금조를 사용한 주석-은 침착물을 보여주는 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

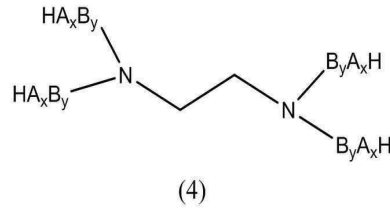
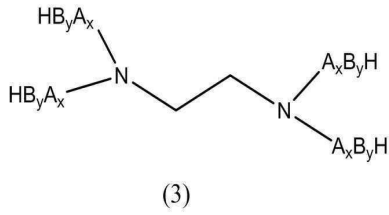
[0015] 본 명세서에 걸쳐, 문맥상 명확하게 달리 지시되지 않는 한, 하기 약어들은 하기 의미를 가질 것이다: ASD = A/dm² = 평방 데시미터당 암페어; °C = 섭씨 온도; g = 그램; mg = 밀리그램; L = 리터; Å = 앙스트롬; nm = 나노미터; μm = 마이크로미터 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; min = 분; DI = 탈이온된; mL = 밀리리터. 달리 표시되지 않는 한, 모든 함량은 중량 퍼센트("wt%")이고, 모든 비(ratio)는 중량비이다. 모든 수치 범위는 포괄적이며 어떠한 순서로도 조합가능하되, 단, 그러한 수치 범위의 합이 100%까지로 제한되는 경우는 예외로 한다.

[0016] 본 명세서에 걸쳐, 용어 "도금(plating)"은 금속 도금을 가리킨다. "침착(deposition)"과 "도금"은 본 명세서에 걸쳐 상호교환가능하도록 사용된다. "순수 주석"은 주석-합금이 아닌 주석 침착물(deposit)을 가리키지만, 그러한 침착물은 불순물을 5 원자%까지 함유할 수 있다. "할라이드"는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드를 가리킨다. "알킬"은 선형, 분지형 및 시클릭 알킬을 가리킨다. "아릴"은 방향족 카보사이클 및 방향족 헤테로사이클을 가리킨다. 용어 "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및 "메타크릴" 양자 모두를 가리킨다. 어느 요소가 다른 요소 "상에 침착"된다고 지칭될 때, 이는 그 다른 요소 상에 직접 침착될 수도 있고, 또는 그 사이에 개입(intervening) 요소가 존재할 수도 있다. 이와는 대조적으로, 어느 요소가 다른 요소 "상에 직접 침착"된다고 지칭될 때에는, 개입 요소는 존재하지 않는다. 본 명세서에 있어서, 용어 "및/또는"은 하나 이상의 열거된 관련 항목들의 임의의, 또한 모든 조합을 포함한다.

[0017] 본 발명의 조성물은 주석 이온 공급원; 산 전해질; 0.0001 내지 0.075 g/L의, 하기 식 (1) 또는 (2)의 입자 미세화제; 하기 식 (3) 또는 (4)의 비이온성 계면활성제; 및 물을 포함한다:



[0018] 여기서, 각 R¹은 독립적으로 (C₁₋₆)알킬, (C₁₋₆)알콕시, 하이드록시, 또는 할로이고; R² 및 R³은 독립적으로 H 및 (C₁₋₆)알킬로부터 선택되며; R⁴는 H, OH, (C₁₋₆)알킬 또는 O(C₁₋₆)알킬이고; m은 0 내지 2의 정수이며; 각 R⁵는 독립적으로 (C₁₋₆)알킬이고; 각 R⁶은 독립적으로 H, OH, (C₁₋₆)알킬, 및 O(C₁₋₆)알킬로부터 선택되며; n은 1 또는 2이고; p는 0, 1 또는 2이다:



[0020]

[0021]

여기에서, A 및 B는 상이한 알킬렌옥사이드 부위들을 나타내고, x 및 y는 각 알킬렌옥사이드의 반복단위의 수를 각각 나타낸다.

[0022]

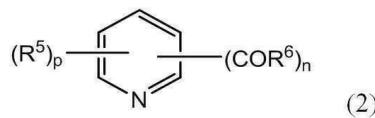
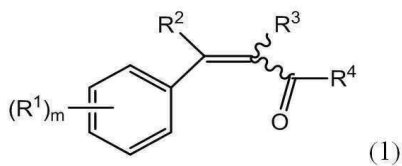
임의의 조(bath)-가용성 2가(divalent) 주석염이 주석 이온의 공급원으로서 적절하게 사용될 수 있다. 그러한 주석염의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 주석 옥사이드 및 염, 예컨대 주석 할라이드, 주석 설페이트, 주석 알칸 설포네이트, 예컨대 주석 메탄설포네이트 및 주석 에탄설포네이트, 주석 아릴설포네이트, 예컨대 주석 페닐설포네이트, 주석 페놀설포네이트, 주석 크레졸설포네이트, 및 주석 톨루엔설포네이트, 주석 알칸올설포네이트 등을 포함한다. 주석 할라이드가 사용되는 경우, 할라이드는 클로라이드인 것이 바람직하다. 주석 화합물은 주석 옥사이드, 주석 설페이트, 주석 클로라이드, 주석 알칸 설포네이트 또는 주석 아릴 설포네이트인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게, 주석염은 메탄설포산, 에탄설포산, 프로판설포산, 2-하이드록시에탄-1-설포산, 2-하이드록시프로판-1-설포산, 1-하이드록시프로판-2-설포산, 페닐설포산, 톨루엔설포산, 페놀설포산 또는 크레졸 설포산의 제1주석염(stannous salt)이고, 보다 더 바람직하게는, 메탄설포산, 페닐설포산 또는 페놀설포산의 제1주석염이다. 주석염의 혼합물이 사용가능하다. 일반적으로 본 발명에 유용한 주석 화합물은 다양한 공급처로부터 상업적으로 입수가능하며, 추가 정제 없이 사용될 수 있다. 또는, 본 발명에 유용한 주석 화합물은 문헌에 공지된 방법들에 의하여 제조될 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 조성물 내의 주석 이온 함량은 10 내지 300 g/L, 바람직하게는 20 내지 200 g/L, 더 바람직하게는 30 내지 100 g/L의 범위 내이다.

[0023]

조-가용성이고 전해질 조성물에 달리 악영향을 끼치지 않는 어떠한 산 전해질도 본 발명에서 사용될 수 있다. 적절한 산 전해질은, 이에 한정되는 것은 아니나, 알칸설포산, 예컨대 메탄설포산, 에탄설포산 및 프로판설포산; 아릴설포산, 예컨대 페닐설포산, 톨루엔설포산, 페놀설포산 및 크레졸설포산; 알칸올설포산; 황산; 설페산; 및 무기산(mineral acids), 예컨대 염산, 브롬산 및 플루오로붕산(fluoroboric acid)을 포함한다. 알칸설포산 및 아릴설포산이 바람직한 산 전해질이며, 알칸설포산이 더 바람직하다. 메탄설포산이 특히 바람직하다. 산 전해질의 혼합물이 특히 유용한데, 이에 한정되는 것은 아니나, 예컨대 알칸설포산과 황산의 혼합물이 그러하다. 따라서, 하나 보다 많은 산 전해질이 본 발명에서 유리하게 사용될 수 있다. 일반적으로 본 발명에 유용한 산 전해질은 상업적으로 입수가능하며, 추가 정제 없이 사용될 수 있다. 또는, 산 전해질은 문헌에 공지된 방법들에 의하여 제조될 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 조성물 내의 산 함량은 10 내지 1000 g/L, 바람직하게는 20 내지 750 g/L, 더 바람직하게는 30 내지 500 g/L의 범위 내이다.

[0024]

본 발명의 조성물은 하기 식 (1) 또는 (2)의 화합물로부터 선택된 입자 미세화제를 포함한다:



[0025]

[0026]

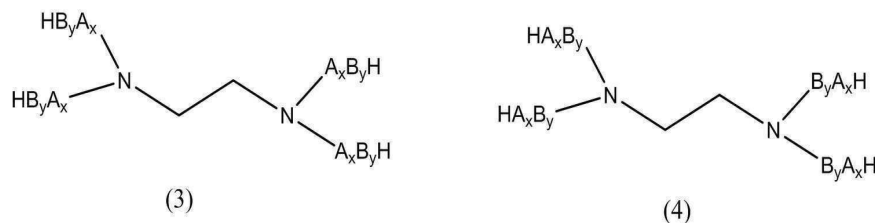
여기에서, 각 R¹은 독립적으로 (C₁₋₆)알킬, (C₁₋₆)알콕시, 하이드록시, 또는 할로이고; R² 및 R³은 독립적으로 H 및 (C₁₋₆)알킬로부터 선택되며; R⁴는 H, OH, (C₁₋₆)알킬 또는 O(C₁₋₆)알킬이고; m은 0 내지 2의 정수이며; 각 R⁵는 독립적으로 (C₁₋₆)알킬이고; 각 R⁶은 독립적으로 H, OH, (C₁₋₆)알킬, 및 O(C₁₋₆)알킬로부터 선택되며; n은 1 또는 2이고; p는 0, 1 또는 2이다. 바람직하게, 각 R¹은 독립적으로 (C₁₋₆)알킬, (C₁₋₃)알콕시, 또는 하이드록시이고, 더 바람직하게는 (C₁₋₄)알킬, (C₁₋₂)알콕시, 또는 하이드록시이다. R² 및 R³은 독립적으로 H 및 (C₁₋₃)알킬로부터 선택되는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 H 및 메틸로부터 선택된다. 바람직하게, R⁴는 H, OH, (C₁₋₄)알킬 또

는 $O(C_{1-4})$ 알킬이고, 더 바람직하게는 H, OH, 또는 (C_{1-4}) 알킬이다. R^5 는 (C_{1-4}) 알킬인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 (C_{1-3}) 알킬이다. 각 R^6 는 바람직하게 H, OH, 및 (C_{1-6}) 알킬로부터 선택되며, 더 바람직하게는 H, OH, 또는 (C_{1-3}) 알킬이며, 보다 더 바람직하게는 H 또는 OH이다. m은 0 또는 1인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 m이 0이다. 바람직하게, n = 1이다. p는 0 또는 1인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 p = 0이다. 입자 미세화제의 혼합물이 사용가능하며, 예컨대 식 (1)의 입자 미세화제 중 상이한 2종, 식 (2)의 입자 미세화제 중 상이한 2종, 또는 식 (1)의 입자 미세화제와 식 (2)의 입자 미세화제의 혼합물이 사용가능하다. 입자 미세화제는 식 (1)의 화합물인 것이 바람직하다.

[0027] 입자 미세화제로서 유용한 예시적 화합물은, 이에 한정되는 것은 아니나, 신남산, 신남알데히드, 벤질리덴 아세톤, 피콜린산, 피리딘디카복시산, 피리딘카복스알데히드, 피리딘디카복스알데히드, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 입자 미세화제는 신남산, 신남알데히드 및 벤질리덴 아세톤을 포함한다.

[0028] 본 발명의 도금조 내에 입자 미세화제는 0.0001 내지 0.045 g/L의 양으로 포함된다. 바람직하게, 입자 미세화제는 0.0001 내지 0.04 g/L, 더 바람직하게 0.0001 내지 0.035 g/L, 더욱 더 바람직하게 0.0001 내지 0.03 g/L의 양으로 존재한다. 일반적으로 입자 미세화제로서 유용한 화합물은 다양한 공급처로부터 상업적으로 입수가 가능하며, 그대로 사용될 수도 있고, 또는 추가로 정제될 수도 있다.

[0029] 상이한 알킬렌 옥사이드들을 에틸렌디아민 화합물에 부가하여 유도되는 4관능성 폴리에테르인 비이온성 계면활성제의 하나 이상이 본 발명의 조성물에 사용된다. 그러한 계면활성제는 식 (3) 또는 (4)를 갖는다:



[0030]

[0031] 여기에서, A 및 B는 상이한 알킬렌옥사이드 부위들을 나타내고, x 및 y는 각 알킬렌옥사이드의 반복단위의 수를 각각 나타낸다. 바람직하게, A 및 B는 (C_{2-4}) 알킬렌옥사이드로부터, 더 바람직하게는 프로필렌옥사이드(PO) 및 에틸렌옥사이드(EO)로부터 선택된다. 식 (3) 및 (4)의 화합물에서 알킬렌옥시 부위는 블록, 교대(alternating) 또는 랜덤 배열일 수 있으며, 바람직하게는 블록 배열이다. 식 (3) 및 (4)에서 x:y의 몰 비는 전형적으로 10:90 내지 90:10이고, 바람직하게는 10:90 내지 80:20이다. 이들 비이온성 계면활성제는 전형적으로 500 내지 40000, 바람직하게는 750 내지 35000, 더 바람직하게는 1000 내지 30000의 평균분자량을 갖는다. 일반적으로 이러한 4 관능성 폴리에테르는, 예컨대 BASF(Ludwigshafen, Germany)로부터 상품명 TETRONIC 하에 상업적으로 입수가 가능하며, 추가 정제 없이 그대로 사용될 수 있다. 이 비이온성 계면활성제는 전해질 조성물 내에, 조성물 중량 기준으로, 전형적으로 1 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 5 내지 10,000 ppm의 농도로 존재한다.

[0032] 일반적으로, 본 발명의 조성물은 물을 포함한다. 물은 넓은 범위의 함량으로 존재할 수 있다. 증류수, DI수 또는 수돗물과 같은 임의의 종류의 물이 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 조성물은 임의로 하나 이상의 첨가제, 예컨대 산화방지제, 유기 용제, 합금용 금속, 전도성 산, 2차 입자 미세화제, 제2 계면활성제, 착화제, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0034] 산화방지제는 임의로 본 발명의 조성물에 첨가되어 주석을 가용성 2가 상태로 유지하는 데에 도움을 줄 수 있다. 본 발명의 조성물에는 하나 이상의 산화방지제가 사용되는 것이 바람직하다. 예시적인 산화방지제는, 이에 한정되는 것은 아니나, 하이드로퀴논, 및 하이드록실화 방향족 화합물(그러한 방향족 화합물의 설포산 유도체 포함)을 포함하며, 바람직하게는: 하이드로퀴논; 메틸하이드로퀴논; 레졸시놀(resorcinol); 카테콜; 1,2,3-트리하이드록시벤젠; 1,2-디하이드록시벤젠-4-설포산; 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디설포산; 1,4-디하이드록시벤젠-2-설포산; 1,4-디하이드록시벤젠-2,5-디설포산; 및 2,4-디하이드록시벤젠 설포산이다. 이러한 산화방지제는 미국특허 제4,871,429호에 개시되어 있다. 다른 적절한 산화방지제 또는 환원제는, 이에 한정되는 것은 아니나, 바나듐 화합물, 예컨대 바나듐아세틸아세토네이트, 바나듐 트리아세틸아세토네이트, 바나듐 할라이드, 바나듐 옥시할라이드, 바나듐 알콕사이드 및 바나듐 알콕사이드를 포함한다. 이러한 환원제의 농도는 이 기술분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있으나, 전형적으로는 0.1 내지 10 g/L, 바람직하게는 1 내지 5 g/L의 범위 내이다.

일반적으로 이러한 산화방지제는 다양한 공급처로부터 상업적으로 입수가 가능하다.

- [0035] 본 발명의 주석 전기도금 조성물에는 임의의 유기 용제가 첨가될 수 있다. 본 발명의 조성물에 유용한 전형적인 용제는 지방족 알콜이다. 바람직한 유기 용제는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, 및 iso-부탄올이다. 본 발명의 주석 전기도금 조성물에서, 이러한 용제는 0.05 내지 15 g/L, 바람직하게는 0.05 내지 10 g/L의 양으로 사용될 수 있다.
- [0036] 임의로, 본 발명의 도금조는 하나 이상의 합금용(alloying) 금속 이온 공급원을 포함할 수 있다. 적절한 합금용 금속은, 제한 없이, 은, 금, 구리, 비스무스, 인듐, 아연, 안티몬, 망간 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 합금용 금속은 은, 구리, 비스무스, 인듐 및 이들의 혼합물이며, 더 바람직하게는 은이다. 본 발명의 조성물은 납을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 합금용 금속의 임의의 조-가용성 염이 합금용 금속 이온 공급원으로서 적절히 사용될 수 있다. 그러한 합금용 금속염의 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 금속 옥사이드; 금속 할라이드; 금속 플루오로보레이트; 금속 설페이트; 금속 알칸설포네이트, 예컨대 금속 메탄설포네이트, 금속 에탄설포네이트 및 금속 프로판설포네이트; 금속 아릴설포네이트, 예컨대 금속 페닐설포네이트, 금속 톨루엔설포네이트, 및 금속 페놀설포네이트; 금속 카복실레이트, 예컨대 금속 글루코네이트 및 금속 아세테이트; 등을 포함한다. 바람직한 합금용 금속염은 금속 설페이트; 금속 알칸설포네이트; 및 금속 아릴설포네이트이다. 하나의 합금용 금속이 본 발명의 조성물에 첨가되는 경우, 2원(binary) 합금 침착물이 달성된다. 2중, 3중 또는 그 이상의 상이한 합금용 금속이 본 발명의 조성물에 첨가되는 경우, 3원(tertiary), 4원(quaternary) 또는 그 이상 차수(order)의 합금 침착물이 달성된다. 본 발명의 조성물에 사용되는 이러한 합금용 금속의 양은 원하는 특정 주석-합금에 의존할 것이다. 합금용 금속의 그러한 양의 선택은 이 기술분야의 통상의 기술자의 능력 범위 내에 있다. 이 기술분야의 통상의 기술자는, 어떤 합금용 금속, 예컨대 은이 사용되는 경우, 추가의 착화제를 필요로 할 수 있음을 이해할 것이다. 그러한 착화제(omplexing agents 또는 complexers)는 이 기술분야에 잘 알려져 있으며, 임의의 적절한 양으로 사용될 수 있다.
- [0037] 전도성 산(conductivity acid)이 임의로 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 이러한 전도성 산은, 이에 한정되는 것은 아니나, 붕산(boric acid), 알카노산(alkanoic acid), 하이드록시알카노산, 및 수용성인 한도 내에서의 이들 산의 염을 포함한다. 바람직한 것은 포름산, 아세트산, 옥살산, 시트르산, 말산, 타르타르산, 글루콘산, 글루카르산, 글루쿠론산, 및 이들 산의 염이다. 사용시, 이러한 전도성 산 및 그 염은 통상적인 양으로 사용된다.
- [0038] 상기한 입자 미세화제 이외에, 본 발명의 조성물은 임의로 하나 이상의 2차 입자 미세화제를 포함할 수 있다. 그러한 2차 입자 미세화제의 다양한 종류들이 이 기술분야에 알려져 있고, 어느 것도 적절하며, 예컨대 미국특허 제4,582,576호에 개시된 것들이 그러하다. 본 발명의 조성물에 유용한 바람직한 2차 입자 미세화제는 α , β -불포화 지방족 카보닐 화합물이다(이에 한정되는 것은 아니나, α , β -불포화 카복시산, α , β -불포화 카복시산 에스테르, α , β -불포화 아미드, 및 α , β -불포화 알데히드를 포함한다). 바람직하게, 2차 입자 미세화제는 α , β -불포화 카복시산, α , β -불포화 카복시산 에스테르, 및 α , β -불포화 알데하이드로부터 선택되며, 더 바람직하게는 α , β -불포화 카복시산, 및 α , β -불포화 알데하이드로부터 선택된다. 예시적인 2차 입자 미세화제는 (메트)아크릴산, 크로톤산, (C₁₋₆)알킬 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, (C_{1-C6})알킬 크로토네이트, 크로톤아미드, 크로톤알데히드, (메트)아크릴알데히드, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 α , β -불포화 지방족 카보닐 화합물은 (메트)아크릴산, 크로톤산, 크로톤알데히드 또는 이들의 혼합물이다. 존재하는 경우, 2차 입자 미세화제는 전형적으로 0.005 내지 5 g/L의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 2차 입자 미세화제가 0.005 내지 0.5 g/L, 더 바람직하게는 0.005 내지 0.25 g/L, 보다 더 바람직하게는 0.01 to 0.25 g/L의 양으로 존재한다. 일반적으로 2차 입자 미세화제로서 유용한 화합물은 다양한 공급처로부터 상업적으로 입수가 가능하며, 그대로 사용될 수도 있고, 또는 추가로 정제될 수도 있다.
- [0039] 임의로, 하나 이상의 제2 계면활성제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 이러한 제2 계면활성제는, 음이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 양이온성일 수 있으며, 바람직하게는 비이온성이다. 제2 계면활성제는 전형적으로 평균분자량이 200 내지 100,000, 바람직하게는 500 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 500 내지 25,000, 및 더욱 더 바람직하게는 750 내지 15,000이다. 본 발명의 조성물에 사용되는 경우, 이러한 제2 계면활성제는 전형적으로 조성물의 총 중량에 기초해, 1 내지 10,000 ppm, 및 바람직하게는 5 내지 10,000 ppm의 농도로 존재한다. 바람직한 비이온성 계면활성제는 알킬렌옥사이드 함유 계면활성제, 특히 폴리알킬렌 글리콜, 및 (C₂₋₄)알킬렌옥사이드 축합 생성물이며, 이들은 적어도 하나의 하이드록시기 및 20개 이하의 탄소 원자를 가지는 유기 화합물, 또는 1중의 알킬렌옥사이드 또는 2 이상의 상이한 알킬렌옥사이드로 캡핑될 수 있다. 바람직한 알킬렌옥사이드

는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 및 이들의 혼합물이다.

[0040] 전형적으로, 제2 계면활성제로서 유용한 폴리알킬렌 글리콜은 평균분자량 범위가 200 내지 100,000, 및 바람직하게는 900 내지 20,000인 것이다. 바람직한 폴리알킬렌 글리콜은 폴리에틸렌 글리콜, 및 폴리프로필렌 글리콜이다. 이 폴리알킬렌 글리콜은 일반적으로 다양한 공급처로부터 상업적으로 입수할 수 있으며, 추가 정제없이 사용될 수 있다. 말단 수소의 하나 이상이 하이드로카빌로 대체된 캡핑된 폴리알킬렌 글리콜이 또한 적절히 사용될 수 있다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 예는 화학식 R-O-(CX₁YX'₁Y'₁O)_nR' (여기서, R 및 R'는 서로 독립적으로 H, (C₂-C₂₀)알킬기 및 (C₆-C₁₀)아릴기로부터 선택되고; X, Y, X' 및 Y'는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸 또는 프로필과 같은 알킬, 페닐과 같은 아릴, 또는 벤질과 같은 아르알킬로부터 선택되며; n은 5 내지 100,000의 정수임)의 것들이 있다. 전형적으로, X, Y, X' 및 Y' 중 하나 이상은 수소이다.

[0041] 특히 유용한 (C₂₋₄)알킬렌옥사이드 축합 생성물은 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드 ("EO/PO") 코폴리머이다. 적합한 EO/PO 코폴리머는 일반적으로 EO:PO의 중량비가 10:90 내지 90:10, 및 바람직하게는 10:90 내지 80:20이다. 이 EO/PO 코폴리머는 바람직하게는 평균분자량이 1000 내지 15,000이다. 바람직한 EO/PO 코폴리머는 EO/PO/EO 또는 PO/EO/PO의 구조를 가지는 블록 코폴리머이다. 이같은 EO/PO 코폴리머는 다양한 공급처로부터 상업적으로 입수할 수 있으며, 예컨대 BASF로부터 Pluronic 브랜드로 구입할 수 있는 것이다. 적어도 하나의 하이드록시기 및 20개 이하의 탄소 원자를 가지는 유기 화합물로 캡핑된 적합한 알킬렌옥사이드 축합 생성물로는 미국 특허 제5,174,887호에 기재된 바와 같이, 1 내지 7개의 탄소 원자를 가지는 지방족 탄화수소, 비치환된 방향족 화합물 또는 알킬 부분에 6개 이하의 탄소를 가지는 알킬화된 방향족 화합물을 들 수 있다. 지방족 알콜은 포화 또는 불포화될 수 있다. 적합한 방향족 화합물은 2개 이하의 방향족 고리를 가지는 것이다. 방향족 알콜은 에틸렌옥사이드로 유도체화전에 20개 이하의 탄소 원자를 가진다. 이러한 지방족 및 방향족 알콜은 예컨대 셀레이트 또는 설포네이트기로 추가 치환될 수 있다. 이러한 적합한 알킬렌 옥사이드 화합물로는 12 몰의 EO를 가지는 에톡실화된 폴리스티렌화 페놀, 5 몰의 EO를 가지는 에톡실화 부탄올, 16 몰의 EO를 가지는 에톡실화 부탄올, 8 몰의 EO를 가지는 에톡실화 부탄올, 12 몰의 EO를 가지는 에톡실화 옥탄올, 13 몰의 EO를 가지는 에톡실화 베타-나프톨, 10 몰의 EO를 가지는 에톡실화 비스페놀 A, 30 몰의 EO를 가지는 에톡실화된 셀레이트화 비스페놀 A 및 8 몰의 EO를 가지는 에톡실화 비스페놀 A를 들 수 있으나, 이들에 한정되지는 않는다.

[0042] 본 발명의 전기도금 조성물은 업계에 공지된 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다. 전형적으로, 이들은 산 전해질을 베슬에 첨가하고, 이어서 주석 화합물, 입자 미세화제(grain refiner), 계면활성제, 물 및 임의의 다른 임의적 성분들을 첨가하여 제조된다. 조성물 성분들을 다른 첨가 순서로 사용할 수도 있다. 일단 조성물이 제조되면, 임의의 바람직하지 않은 물질을 예컨대 여과로 제거하고, 물을 첨가하여 조성물의 최종 부피를 조정한다. 조성물은 속도를 증가시키기 위해, 임의의 공지 수단, 예컨대 조성물의 교반, 펌핑(pumping), 스파징(sparging) 또는 제팅에 의해 교반될 수 있다.

[0043] 본 발명의 도금조는 산성으로서, 즉 pH가 7 미만이다. 전형적으로, 본 발명의 도금조의 pH는 -1 내지 < 7, 바람직하게는 -1 내지 6.5, 더욱 바람직하게는 -1 내지 6, 및 더욱더 바람직하게는 -1 내지 2이다.

[0044] 본 발명의 전기도금 조성물은 순수한 주석층 또는 주석 함유층일 수 있는 주석-함유 층을 침착하기에 적합하다. 예시적인 주석 함유층은 주석-은, 주석-은-구리, 주석-은-구리-안티몬, 주석-은-구리-망간, 주석-은-비스무스, 주석-은-인듐, 주석-은-아연-구리, 및 주석-은-인듐-비스무스를 포함하나, 이에 한하지 않는다. 바람직하게, 본 발명의 전기도금 조성물은 순수한 주석, 주석-은, 주석-은-구리, 주석-은-비스무스, 주석-은-인듐 및 주석-은-인듐-비스무스, 더욱 바람직하게 순수한 주석, 주석-은 또는 주석-은-구리를 침착한다. 본 발명의 전기도금조로부터 침착되는 합금은 원자 흡수 분광법 (AAS), X-선 형광법 (XRF), 유도 결합 플라즈마 (ICP) 또는 시차주사 열량측정법 (DSC) 중 어느 하나로 측정되는 합금의 중량을 기준으로 0.01 내지 99.99 wt% 양의 주석, 및 99.99 내지 0.01 wt% 양의 하나 이상의 합금 금속을 함유한다. 바람직하게, 본 발명을 사용하여 침착되는 주석-은 합금은 75 내지 99.99 wt % 주석 및 0.01 내지 10 wt % 은 및 임의의 다른 합금 금속을 함유한다. 더욱 바람직하게, 주석-은 합금 침착물은 95 내지 99.9 wt % 주석 및 0.1 내지 5 wt % 은 및 임의의 다른 합금 금속을 함유한다. 주석-은 합금이 바람직한 침착물이고, 바람직하게 90 내지 99.9 wt% 주석 및 10 내지 0.1 wt%은을 함유한다. 더욱 바람직하게, 주석-은 합금 침착물은 95 내지 99.9 wt% 주석 및 5 내지 0.1 wt% 은을 함유한다. 많은 적용에 있어서, 합금의 공융(eutectic) 조성물이 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 침착되는 합금은 실질적으로 납이 존재하지 않고, 즉, 납 1 wt% 이하, 더욱 바람직하게 0.5 wt% 이하, 및 더욱 바람직하게 0.2 wt% 이하를 함유하며, 더욱더 바람직하게 납이 존재하지 않는다.

[0045] 본 발명의 도금 조성물은, 주석-함유층이 요망되고, 특히 다수의 전도성 결합 피처를 가지는 반도체 웨이퍼 상에 주석-함유 솔더층을 침착시키기 위한 다양한 도금 방법에 유용하다. 도금 방법은 수평 또는 수직 웨이퍼 도금, 배럴(barrel) 도금, 랙(rack) 도금, 릴-투-릴(reel-to-reel) 및 젯(jet) 도금과 같은 고속(high speed) 도금, 및 랙리스(rackless) 도금을 포함하나, 이에 한하지 않으며, 수평 또는 수직 웨이퍼 도금이 바람직하다. 다양한 기관이 본 발명에 따라 주석-함유 침착물로 도금될 수 있다. 도금될 기관은 전도성이며, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 니켈-철 함유 물질을 포함할 수 있다. 이러한 기관은 전자 소자, 예컨대 리드 프레임, 커넥터, 칩 캐퍼시터, 칩 레지스터, 및 반도체 패키지; 플라스틱, 예컨대 회로보드; 및 반도체 웨이퍼의 형태일 수 있으며, 반도체 웨이퍼의 형태가 바람직하다. 따라서, 본 발명은 또한 다수의 전도성 결합 피처들을 포함하는 반도체 웨이퍼를 제공하고; 반도체 웨이퍼를 상술된 조성물과 접촉시키고; 전도성 결합 피처 상에 주석-함유층이 침착하기에 충분한 전류밀도를 인가하는 것을 포함하는, 반도체 웨이퍼 상에 주석-함유층을 침착시키는 방법을 제공한다. 바람직하게는 전도성 결합 피처는 순수한 구리층, 구리 합금층 또는 구리를 포함하는 임의의 인터커넥트 구조의 형태일 수 있는 구리를 포함한다. 구리 필라(pillar)가 바람직한 전도성 결합 피처의 일례이다. 임의로, 구리 필라는 상부 금속층, 예컨대 니켈층을 포함할 수 있다. 전도성 결합 피처가 상부 금속층을 가지면, 순수한 주석 솔더층은 결합 피처의 상부 금속층 상에 침착된다. 전도성 결합 피처, 예컨대 결합 패드, 구리 필라 등은 업계에 주지이며, 예컨대 미국 특허 제7,781,325호, 및 미국 특허 공개 제2008/0054459호, 2008/0296761호, 및 2006/0094226호에 기술되어 있다.

[0046] 본원에서 사용되는 용어 "반도체 웨이퍼"에는 "전자 디바이스 기관", "반도체 기관", "반도체 디바이스" 및 예컨대, 단일-칩 웨이퍼, 다중-칩 웨이퍼, 다양한 레벨을 위한 패키지, 또는 솔더 커넥션을 필요로 하는 기타 어셈블리 등을 비롯한 다양한 레벨의 인터커넥션을 위한 다양한 패키지를 포함시키고자 한다. 특히 적절한 기관은 패턴화된 웨이퍼, 예컨대, 패턴화된 실리콘 웨이퍼, 패턴화된 사파이어 웨이퍼 및 패턴화된 갈륨-아르세나이드 웨이퍼이다. 이러한 웨이퍼는 임의의 적절한 크기일 수 있다. 바람직한 웨이퍼 직경은 200 mm 내지 300 mm이나, 보다 작거나 큰 직경을 갖는 웨이퍼도 본 발명에 따라서 전기도금될 수 있다. 본원에서 사용하는 용어 "반도체 성 기관"에는 반도체 디바이스의 활성 또는 작동성 부위를 포함하는 하나 이상의 반도체 층 또는 구조를 갖는 임의의 기관이 포함된다. 용어 "반도체 기관"은 반도체 물질, 이를 테면 이것들로 한정하는 것은 아니나, 벌크(bulk) 반도체 물질, 예컨대, 반도체 웨이퍼 단독 또는 그 위에 다른 물질을 포함하는 어셈블리, 및 반도체 물질 층 단독 또는 다른 물질을 포함하는 어셈블리를 포함하는 임의의 구조물을 의미하는 것으로 정의된다. 반도체 디바이스는 그 위에 적어도 하나의 마이크로전자 디바이스가 배치 제작(batch fabricate)되었거나 배치 제작될 반도체 기관을 말한다.

[0047] 기관은, 기관을 본 발명의 조성물과 접촉시키고, 기관 상에 주석-함유층을 침착시키기 위한 시간동안 전류 밀도를 인가하여 주석-함유층으로 도금된다. 이때 접촉은 도금될 기관을 도금조 조성물에 위치시키거나, 또는 도금조 조성물을 기관 상에 펌핑하는 것일 수 있다. 기관은 전도성이며 캐소드이다. 도금조는 용해성 또는 불용성일 수 있는 애노드를 함유한다. 전위는 전형적으로 캐소드에 인가된다. 충분한 전류 밀도가 인가되고, 도금은 기관 상에 소정 두께를 가지는 주석-함유층을 침착시키기기에 충분한 시간동안 행해진다. 다수의 전도성 결합 피처들을 포함하는 반도체 웨이퍼는 웨이퍼를 본 발명의 도금조와 접촉하고, 다수의 전도성 결합 피처 상에 주석-함유층을 침착시키기기에 충분한 시간동안 전류 밀도를 인가하여 전기도금된다. 반도체 웨이퍼는 캐소드로 작용한다.

[0048] 주석-함유층을 침착하는데 사용되는 특정 전류 밀도는 특정 도금 방법, 도금할 기관 및 순수한 주석이 침착되느냐, 주석 합금이 침착되느냐에 좌우된다. 적합한 전류 밀도는 0.1 내지 200 A/dm²이다. 바람직하게는 전류 밀도는 0.5 내지 100 A/dm², 더욱 바람직하게는 0.5 내지 30 A/dm², 더욱더 바람직하게는 0.5 내지 20 A/dm², 및 가장 바람직하게는 2 내지 20 A/dm²이다. 도금할 특정 결합 피처뿐 아니라, 당업자들에게 알려진 기타 고려사항에 따라 다른 전류 밀도가 유용할 수 있다. 이러한 전류 밀도는 당업자들 능력내에서 선택된다.

[0049] 주석-함유층은 10℃ 이상, 바람직하게 10 내지 66℃ 범위, 및 더욱 바람직하게 15 내지 40℃ 범위의 온도에서 침착될 수 있다. 일반적으로, 주어진 온도 및 전류 밀도에 대해 시간이 더 길어질수록 도금되는 기관은 더 두껍게 침착되는 반면, 시간이 더 짧아질수록 더 얇게 침착된다. 따라서, 도금 조성물 내에 기관을 두는 시간의 길이가 생성되는 주석-함유층 침착물의 두께를 조정하기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, 금속 침착 속도는 15 μm/분의 정도로 높을 수 있다. 전형적으로, 침착 속도는 0.5 내지 15 μm/분, 및 바람직하게 1 내지 10 μm/분의 범위일 수 있다.

[0050] 본 발명의 전해질 조성물은 상술된 바와 같이 다양한 적용에서 사용될 수 있지만, 예시적인 적용은 웨이퍼 수준

의 패키징을 위한 인터커넥트 범프(솔더 범프(solder bump)) 형성을 위한 것이다. 이 방법은 다수의 전도성 결합 피처(예컨대 인터커넥트 범프 패드)를 갖는 반도체 다이(die) (웨이퍼 다이)를 제공하는 단계, 결합 피처 위에 시드(seed) 층을 형성하는 단계, 본 발명의 전기도금 조성물과 반도체 다이를 접촉시킴으로써 결합 피처 위에 주석-함유층 인터커넥트 범프 층을 침착하는 단계 및 기판상에 주석-함유층 인터커넥트 범프 층을 침착하기 위해 전기도금 조성물을 통해 전류를 통과시킨 다음, 솔더 범프를 형성하기 위해 인터커넥트 범프 층을 리플로우(reflow)하는 단계를 수반한다. 전도성 인터커넥트 범프 패드는 전형적으로 물리적 증착(PVD), 예컨대 스퍼터링으로 형성되는 금속, 복합 금속 또는 금속 합금의 하나 이상의 층일 수 있다. 전형적인 전도성 결합 피처는 알루미늄, 구리, 질화티탄 및 이들의 합금을 제한없이 포함한다.

[0051] 부동화(passivation) 층이 결합 피처 위에 형성되고 결합 피처에 확장되어 있는 개구부(opening)가 에칭 처리, 전형적으로 건식 에칭(dry etching)에 의해 그 안에 형성된다. 부동화 층은 전형적으로 예를 들면, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 또는 실리콘 옥사이드, 예컨대 포스포실리케이트 글래스이다. 그러한 물질은 플라즈마 촉진 CVD와 같은 화학 증착법 (CVD) 처리에 의해 침착될 수 있다. 전형적으로 다수의 금속 또는 금속 합금층으로 형성된 범프하 금속화(under bump metalization) (UBM) 구조가 장치 위에 침착된다. UBM은 형성되는 인터커넥트 범프에 대한 접착층 및 전기 접촉 베이스(electrical contact base) (시드 층)로서 작용한다. UBM 구조를 형성하는 층은 스퍼터링 또는 증발과 같은 PVD, 또는 CVD 처리에 의해 침착될 수 있다. UBM 구조는 예를 들면, 바닥 크롬 층, 구리 층, 및 상부 주석 층 순서로 포함하는 복합 구조일 수 있으나, 이에 한하지 않는다. 니켈이 UBM 적용에 사용되는 금속의 일례이다.

[0052] 일반적으로, 포토레지스트 층이 반도체 웨이퍼에 적용되고, 이어서 안에 개구부 또는 비아 (도금 비아)를 갖는 패터화된 포토레지스트 층 (또는 도금 마스크)을 형성하기 위한 표준 포토리소그래피 노출 및 현상 기술이 적용된다. 도금 마스크의 치수(도금 마스크의 두께 및 패턴 내 개구부의 크기)는 I/O 패드 및 UBM 위에 침착된 주석-은 층의 크기 및 위치를 한정한다. 그러한 침착물의 직경은 전형적으로 5 내지 300 μm , 바람직하게 10 내지 150 μm 의 범위이다. 그러한 침착물의 높이는 전형적으로 10 내지 150 μm , 바람직하게 15 내지 150 μm , 및 더욱 바람직하게 20 내지 80 μm 의 범위이다. 적합한 포토레지스트 물질은 상업적으로 입수할 수 있고(예를 들면, 미국 메사추세츠 말보로우에 소재하는 Dow Electronic Materials사로부터), 당업계에 주지이다.

[0053] 인터커넥트 범프 물질은 상술된 전기도금 조성물을 사용하여 전기도금 처리에 의해서 디바이스 상에 침착된다. 인터커넥트 범프 물질은 예를 들면, 순수한 주석 또는 임의의 적합한 주석 합금을 포함한다. 예시적인 주석 합금은 상술된 바와 같다. 합금을 그의 공용 조성물 또는 임의의 다른 적합한 조성물로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 범프 물질은 도금 비아로 한정되는 영역 내에 전기침착된다. 이러한 목적으로, 수평 또는 수직 웨이퍼 도금 시스템, 예를 들면, 기반 도금 시스템이 전형적으로 직류 (DC) 또는 펄스(pulse)-도금 기술과 함께 사용된다. 도금 처리에서, 인터커넥트 범프 물질은 도금 마스크의 상부 표면의 일부 상 및 그를 넘어서 확장된 비아를 완전히 충전하여, 버섯 모양의 금속 침착을 일으킨다. 이것은 리플로우 후 충분한 부피의 인터커넥트 범프 물질이 원하는 볼(ball) 크기를 달성하도록 침착되게 한다. 비아 도금 처리에서, 포토레지스트는 적절한 부피의 인터커넥트 범프 물질이 도금 마스크 비아 내에 함유되는 정도로 충분한 두께를 가진다. 구리 또는 니켈 층은 인터커넥트 범프 물질의 도금 전 도금 비아 내에 전기침착될 수 있다. 그러한 층은 리플로우 시 인터커넥트 범프에 대한 습윤성(wettable) 기반으로 작용할 수 있다.

[0054] 인터커넥트 범프 물질의 침착 후, 도금 마스크를 적절한 용매 또는 다른 제거제(remover)를 사용하여 스트리핑한다. 이러한 제거제는 당업계에 주지이다. 그 다음, UBM 구조체를 공지 기술을 이용하여 선택적으로 에칭하여, 필드 영역(field area) 주변 및 인터커넥트 범프 사이로부터 모든 금속을 제거한다.

[0055] 대안적으로, 도금 비아가 포토레지스트층에 형성된 후, 금속 인터커넥트 구조, 예컨대 주석이 없는 필라를 결합 피처 상에 침착할 수 있다. 구리 필라는 통상의 것이다. 전형적으로, 이러한 금속 침착은 도금 비아가 완전히 충전되기 전에 중단될 것이다. 이어 상기의 인터커넥트 구조, 예컨대 구리 필라가 상술된 전기도금 조성물을 사용하여 전기도금 처리에 의해 주석-함유층으로 캡핑될 수 있다. 주석-함유층은 도금 비아로 한정된 영역에서 전기도금된다. 이를 위해, 수평 또는 수직 웨이퍼 도금 시스템, 예를 들면, 기반 도금 시스템이 전형적으로 직류 (DC) 또는 펄스(pulse)-도금 기술과 함께 사용된다. 주석-함유층의 도금 전에 상부 금속, 예컨대 니켈층이 구리 필라 상부 위의 도금 비아에서 전기도금될 수 있다. 이러한 상부 금속층은 순수한 주석 솔더층에 대한 습윤성 기반으로 작용하고/하거나, 배리어 층을 제공할 수 있다. 상기 주석-함유층의 높이는 20 내지 50 μm 일 수 있지만, 다른 높이도 적합할 수 있으며, 직경은 실질적으로 위에 침착이 이루어지는 인터커넥트 구조의 것과 같다. 주석-함유 솔더층의 침착후, 도금 마스크를 적절한 용매 또는 다른 제거를 사용하여 스트리핑한다. 이러한 제거제는 당업계에 주지이다. 그 다음, UBM 구조체를 공지 기술을 이용하여 선택적으로 에칭하여, 필드 영역 주변

및 인터커넥트 범프 사이로부터 모든 금속을 제거한다.

[0056] 그 다음으로, 웨이퍼를 임의로 플럭스(flux)하고, 주석-함유 솔더층이 녹아 절삭된(truncated) 실질적으로 구형으로 흐르는 온도까지 리플로우 오븐에서 가열한다. 가열 기술은 업계에 알려져 있고, 예를 들면, 적외선, 전도 및 컨벡션(convection) 기술, 및 이의 조합을 포함한다. 리플로우된 인터커넥트 범프는 일반적으로 UBM 구조의 엣지(edge)와 공존한다. 열 처리 단계는 인터커넥트 범프 물질의 특정 조성에 따라, 특정 처리 온도 및 시간으로 불용성 가스 분위기 또는 공기중에서 수행될 수 있다.

[0057] 본 발명의 조성물로부터 전기침착된 주석-함유 솔더는 침착(또는 도금) 시 보이드가 실질적으로 없으며, 바람직하게는 이들 솔더는 1회 리플로우 사이클 후, 및 바람직하게는 반복 리플로우 사이클, 예컨대 3회 리플로우 사이클, 및 더욱 바람직하게는 5회 리플로우 사이클 후 보이드가 실질적으로 없다. 적합한 리플로우 사이클은 Sikama International, Inc.사 제품으로 5개 가열 및 2개의 냉각 존을 구비한 Falcon 8500 툴을 140/190/230/230/260°C의 온도, 30초의 체류 시간, 약 100 cm/분의 전달 속도 및 40 feet³/시간의 질소 유속으로 이용한다. 알파 100-40 플럭스(Cookson Electronics, Jersey City, New Jersey, USA)가 본 리플로우 공정에 채용되는 적합한 플럭스이다. 본원에서 사용된 용어 "보이드"는 계면 보이드 및 벌크 주석-함유층 내 보이드를 모두 가리킨다. "보이드가 실질적으로 없다"는 것은 Cougar 미소초점 X-선 시스템(YXLON International GmbH, Hamburg, Germany)을 사용하여 3 μm, 바람직하게는 2 μm, 및 더욱 바람직하게는 1 μm 보다 큰 보이드를 볼 수 없음을 의미한다.

[0058] 솔더 범프의 균일성은 요소들을 웨이퍼에 적절하게 부착시키는 것을 보장하는 데에 결정적인 것이다. 염료 내(Within-die, WID) 균일성은 주어진 염료 내에서 주석-함유 침착물의 평균 높이의 균일성을 결정하는 데 사용된다. 웨이퍼 내(Within-wafer, WIW) 균일성은 반도체 웨이퍼 맞은 편의 주석 함유 침착물의 평균 높이의 균일성을 결정하는 데 사용된다. 본원 조성물을 이용한 반도체 웨이퍼 상의 주석-함유 솔더는, 75μm 직경을 통하여, 3개의 다른 피치 사이즈(150, 225 및 375μm), 3-20%의 도금될 수 있는 지역, 75μm의 네가티브 드라이 필름(negative dry film) 레지스트 높이, 및 1 kÅ Ti / 3 kÅ Cu의 시드(seed)를 갖는 패터화된 웨이퍼에 의해 테스트하였을 때, 매우 좋은 WID 및 WIW 균일성을 갖는다. 스타일러스 조면계(stylus profilometer, KLA-Tencor P-15 Surface Profiler, Milpitas, California, USA)를 이용하여 각 염료 상에서 11개의 범프의 높이를 측정하여 식 1에 의해 계산되는 WID 균일성(또는 평탄도)를 얻었다:

[0059]
$$\text{평탄도(\%)} = \frac{h_{\max} - h_{\min}}{2h_{\text{avg}}} \times 100 \quad (1)$$

[0060] 상기 h_{\max} 는 염료 내의 가장 높은 주석-함유 범프의 높이이고, h_{\min} 은 염료 내의 가장 낮은 주석-함유 범프의 높이이고, h_{avg} 는 주석-함유 솔더 범프의 평균 높이이다. 평탄도 값(또는 WID 균일성)이 작을수록, 주석-함유 솔더 범프는 더 균일하다. 본원의 전기도금 조성물은 ≤ 5%의 WID 균일성, 바람직하게는 ≤ 3%의 WID 균일성을 가져 매우 좋은 WID 균일성을 갖는다. 그러한 솔더 침착은 또한 매우 좋은 WIW 균일성을 갖는데, ≤ 5%의 WIW 균일성, 바람직하게는 ≤ 4.5%, 보다 바람직하게는 ≤ 4%의 WIW 균일성을 갖는다. 본원의 전기도금 조성물은 또한, 도금되었을 때 상대적으로 매끄러운 표면을 갖는 주석-함유 솔더 침착을 제공하는데, 즉 도금되었을 때의 표면이 광학 조면계(Leica DCM3D, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, 독일)를 이용하여 측정하였을 때 ≤ 200 nm의 평균 표면조도(R_a), 바람직하게는 ≤ 150 nm, 보다 바람직하게는 ≤ 100 nm의 평균 표면조도를 갖는다.

[0061] 실시예 1: 75 g/L 주석(주석 메탄설폰네이트 유래), 0.65 g/L 은(은 메탄설폰네이트 유래), 104 g/L 메탄설폰산, EO 및 PO를 순차적으로 첨가한 에틸렌디아민 비이온성 계면활성제(EO:PO는 대략 40:60인, Tetric 90R4)로부터 유도된 4작용성 블록 코폴리머 5 g/L, 제1 입자 미세화제로서 0.0166 g/L의 벤질리덴 아세톤, 제2 입자 미세화제로서 0.1 g/L의 메타크릴산, 제1 은 착화제로서 0.6 g/L의 디티아알킬디올, 제2 은 착화제로서 3.1 g/L의 머캅토테트라졸 유도체, 1.5 g/L의 알콜 용매, 1 g/L의 상업적 황산화제, 및 정제수(잔부)를 결합하여 주석-은 합금 침착을 위한 전기도금 조성물을 제조하였다. 조성물의 pH는 < 1 이었다.

[0062] 75 μm (직경) x 75 μm (깊이)로 패터화된 포토레지스트 및 구리 시드 층을 갖는 4 cm x 4 cm의 웨이퍼 세그먼트를 상기 전기도금 조성물에 침지시키고, 8 A/dm²의 전류밀도를 이용하여 주석-은 범프로 도금하였다. 욕조의 온도는 25°C였다. 용해되지 않는 백금을 입힌 티타늄 전극을 애노드로 사용하였다. 60μm의 범프가 도금될 때까지 전기도금을 실시하였다. 도 1은 도금된 주석-은 솔더 범프의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 1에서 보여지는 바와 같이, 결과로 나타난 주석-은 솔더 범프 침착은 평평하였고, 매끄러운 형태를 가졌다. 도금된 웨이퍼 세그

먼트는 도금되었을 때 매우 우수한 5%의 WID 균일성 및 Leica DCM3D 광학 조면계로 측정하였을 때 250 nm의 평균 표면조도를 가짐을 발견할 수 있었다. 5개의 가열 영역 및 2개의 냉각 영역을 갖는 Falcon 8500 tool (Sikama International, Inc.)를 이용하여, 140/190/230/230/260°C의 온도, 30초의 체류 시간(dwel time), ca. 100 cm/min의 컨베이어 레이트(conveyor rate), 40 세제곱 피트/시간의 질소 유량으로 주석-은 솔더 침착물을 리플로우하였다. 알과 100-40 플럭스를 이용하여 솔더 침착물을 플럭스(flux)하였다. 리플로우된 주석-은 침착을 Cougar 미소초점(microfocus) X-ray 시스템(YXLON International GmbH, Hamburg, 독일)을 이용하여 평가하였고, 보이드가 없는 것을 확인하였다.

[0063] 실시예 2: 75 g/L 주석(주석 메탄설포네이트 유래), 0.65 g/L 은(은 메탄설포네이트 유래), 104 g/L의 메탄설포산, EO 및 PO를 순차적으로 첨가한 에틸렌디아민 비이온성 계면활성제(EO:PO는 대략 40:60인, Tetronic 90R4)로부터 유도된 4작용성 블록 코폴리머 5 g/L, 입자 미세화제로서 0.0166 g/L의 벤질리덴 아세톤, 제1 은 착화제로서 0.6 g/L의 디티아알킬디올, 제2 은 착화제로서 3.1 g/L의 머캅토테트라졸 유도체, 1.5 g/L의 알콜 용매, 1 g/L의 상업적 황산화제, 및 정제수(잔부)를 결합하여 주석-은 합금 침착을 위한 전기도금 조성물을 제조하였다. 조성물의 pH는 < 1 이었다. 75 μm (직경) x 75 μm (깊이)로 패터닝된 포토레지스트 및 구리 시드 층을 갖는 웨이퍼 세그먼트(4 cm x 4 cm)를 상기 전기도금 조성물에 침지시키고, 실시예 1의 절차에 따라 주석-은 범프로 도금하였다. 결과로 나타난 주석-은 솔더 범프 침착물은 유사한 WID 균일성 및 형태를 나타내었으며, 범프는 리플로우 이후에 보이드가 없는 것으로 확인하였다.

[0064] 실시예 3: 75 g/L 주석(주석 메탄설포네이트 유래), 104 g/L의 메탄설포산, EO 및 PO를 순차적으로 첨가한 에틸렌디아민 비이온성 계면활성제(EO:PO는 대략 40:60인, Tetronic 90R4)로부터 유도된 4작용성 블록 코폴리머 5 g/L, 입자 미세화제로서 0.0166 g/L의 벤질리덴 아세톤, 제2 입자 미세화제로서 0.1 g/L의 메타크릴산, 1.5 g/L의 알콜 용매 및 1 g/L의 상업적 황산화제를 결합하여 순수한 주석 침착을 위한 전기도금 조성물을 제조하였다. 조성물의 pH는 < 1 이었다.

[0065] 75 μm (직경) x 75 μm (깊이)로 패터닝된 포토레지스트 및 미리 형성된 37μm 높이의 구리 필라를 갖는 웨이퍼 세그먼트(4 cm x 4 cm)를 상기 조성물을 포함하는 도금조에 침지시키고, 8 A/dm²의 전류밀도에서 순수한 주석층을 도금하였다. 욕조의 온도는 25°C였다. 용해되지 않는 백금을 입힌 티타늄 전극을 애노드로, 웨이퍼 세그먼트를 캐소드로 사용하였다. 구리 필라의 상부에 23μm 높이의 버섯 모양의 주석 캡이 도금될 때까지 전기도금을 수행하였다. 결과로 나타난 주석 층의 형상을 Hitachi S2460TM 주사전자현미경으로 관찰하여, 균일하고, 매끄럽고, 컴팩트하며, 노들(nodules)이 없음을 확인하였다.

[0066] 실시예 4: 실시예 1의 절차를 반복하여 다양한 주석-합금 전기도금 조성물을 제조하였고, 은 이온 공급원을 표 1에 나열된 금속 이온 공급원으로 교체하였다.

표 1

샘플	합금	합금 금속 이온 공급원
4-1	Sn-Bi	비스무트 메탄설포네이트 (10 g/L Bi)
4-2	Sn-Cu	구리 메탄설포네이트 (0.3 g/L Cu)
4-3	Sn-Ag-Cu	은 메탄설포네이트 (0.6 g/L Ag) 구리 메탄설포네이트 (0.2 g/L Cu)
4-4	Sn-In	인듐 메탄설포네이트 (50 g/L In)

[0068] 실시예 5: 실시예 1 또는 실시예 4의 절차를 반복하여 다양한 주석-합금 전기도금 조성물을 제조하였고, 비이온성 계면활성제 및 입자 미세화제를 표 2에 나열된 것으로 교체하였다. 비이온성 계면활성제는 식 3 또는 4 중 어느 하나이고, A = EO 이고 B = PO 이다.

표 2

샘플	입자 미세화제	비이온성 계면활성제	EO:PO	평균 Mol. Wt
6-1	신남알데히드 (0.022 g/L)	식 4 (6 g/L)	10:90	3600

6-2	신남알데히드 (0.008 g/L)	식 3 (5.5 g/L)	40:60	7240
6-3	벤질리덴 아세톤 (0.013 g/L)	식 4 (4.5 g/L)	70:30	15000
6-4	피롤린산 (0.015 g/L)	식 4 (5 g/L)	40:60	6700
6-5	피리딘카복스알데히드 (0.005 g/L)	식 4 (3.5 g/L)	40:60	3400
6-6	벤질리덴 아세톤 (0.022 g/L)	식 3 (5 g/L)	20:80	3400
6-7	신남산 (0.025 g/L)	식 3 (5.1 g/L)	20:80	5900
6-8	피리딘디카복실산 (0.0075 g/L)	식 4 (4.8 g/L)	40:60	5500
6-9	벤질리덴 아세톤 (0.005 g/L)	식 4 (4.5 g/L)	10:90	5300
6-10	벤질리덴 아세톤 (0.007 g/L)	식 3 (5.5 g/L)	40:60	1650

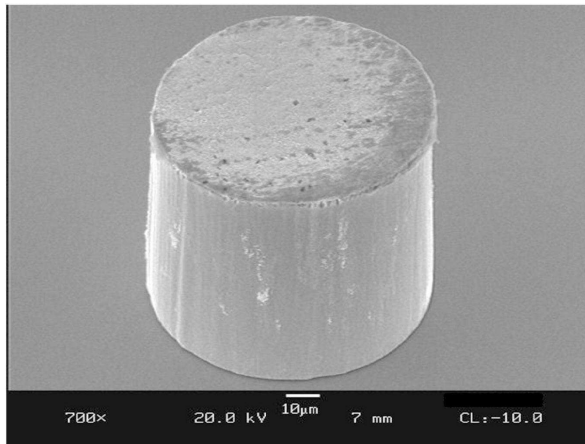
[0070] 비교예 1: 75 g/L 주석(주석 메탄설포네이트 유래), 0.5 g/L 은(은 메탄설포네이트 유래), 140 g/L 메탄설포산, 음이온 계면활성제로서 5 g/L의 폴리에틸렌글리콜 알파-(옥틸) 오메가-(3-설포프로필)디에테르, 포타슘 염(Raschig GmbH에서 구입할 수 있는 Ralufon EA 15-90), 입자 미세화제로서 0.0166 g/L의 벤질리덴 아세톤, 은 착화제로서 2.3 g/L의 디티아알킬디올, 1.5 g/L의 알콜 용매, 1 g/L의 상업적 황산화제, 및 정제수(잔부)를 결합하여 주석-은 합금 침착을 위한 전기도금 조성물을 제조하였다. 조성물의 pH는 < 1 이었다. 이 조성물은 본 발명의 비이온성 계면활성제를 포함하지 않았다. 75 μm (직경) x 75 μm (깊이)로 패터닝된 포토레지스트 및 구리 시드 층을 갖는 웨이퍼 세그먼트(4 cm x 4 cm)를 상기 전기도금 조성물에 침지시키고, 실시예 1의 절차에 따라 주석-은 범프로 도금하였다. 결과로 나타난 주석-은 솔더 범프는 WID 균일성 측정에 대해 너무 거칠게 침착되었다. 도 2는 전기도금 조성물을 이용하여 도금한 주석-은 솔더 침착물의 SEM이다.

[0071] 비교예 2: 75 g/L 주석(주석 메탄설포네이트 유래), 0.5 g/L 은(은 메탄설포네이트 유래), 140 g/L 메탄설포산, EO 및 PO를 순차적으로 첨가한 에틸렌디아민 비이온성 계면활성제(EO:PO는 대략 10:90인, Tetronic 701)로부터 유도된 4작용성 블록 코폴리머 5 g/L, 입자 미세화제로서 0.05 g/L의 2',3,4',5,7-펜타하이드록시플라본 및 은 착화제로서 2.3 g/L의 디티아알킬디올을 결합하여 주석-은 합금 침착을 위한 전기도금 조성물을 제조하였다. 조성물의 pH는 < 1 이었다. 이 조성물은 본 발명의 입자 미세화제를 포함하지 않았다. 75 μm (직경) x 75 μm (깊이)로 패터닝된 포토레지스트 및 구리 시드 층을 갖는 웨이퍼 세그먼트(4 cm x 4 cm)를 상기 전기도금 조성물에 침지시키고, 실시예 1의 절차에 따라 주석-은 범프로 도금하였다. 결과로 나타난 주석-은 솔더 범프 침착은 불량한 WID 균일성(11%)을 나타내었다.

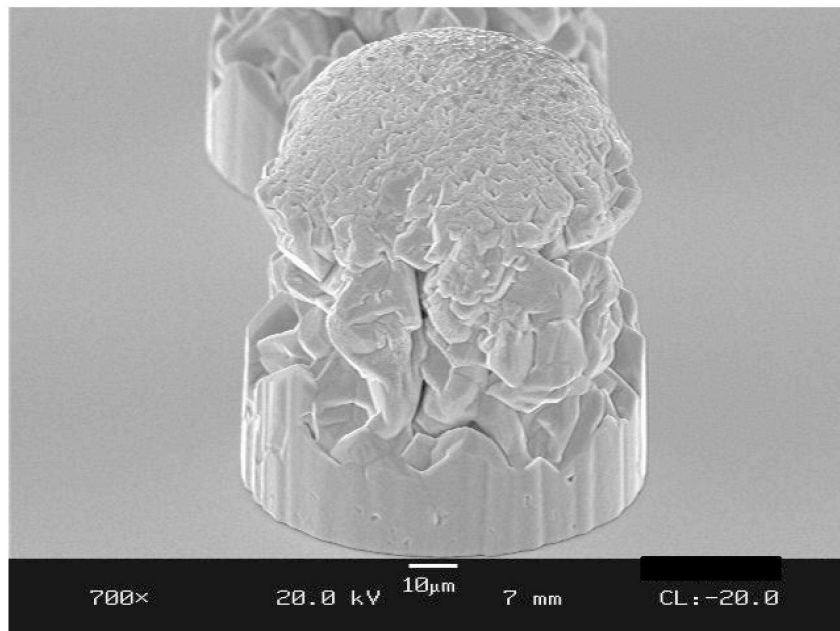
[0072] 비교예 3: 75 g/L 주석(주석 메탄설포네이트 유래), 0.65 g/L 은(은 메탄설포네이트 유래), 140 g/L 메탄설포산, EO 및 PO를 순차적으로 첨가한 에틸렌디아민 비이온성 계면활성제(EO:PO는 대략 40:60인, Tetronic 90R4)로부터 유도된 4작용성 블록 코폴리머 5 g/L, 은 착화제로서 0.6 g/L의 디티아알킬디올, 제2 은 착화제로서 3.1 g/L의 머캅토테트라졸 유도체, 1.5 g/L의 알콜 용매, 1 g/L의 상업적 황산화제, 및 정제수(잔부)를 결합하여 주석-은 합금 침착을 위한 전기도금 조성물을 제조하였다. 조성물의 pH는 < 1 이었다. 이 조성물은 입자 미세화제를 포함하지 않았다. 75 μm (직경) x 75 μm (깊이)로 패터닝된 포토레지스트 및 구리 시드 층을 갖는 웨이퍼 세그먼트(4 cm x 4 cm)를 상기 전기도금 조성물에 침지시키고, 실시예 1의 절차에 따라 주석-은 범프로 도금하였다. 결과로 나타난 주석-은 솔더 범프 침착은 불량한 WID 균일성(12%)을 나타내었다.

도면

도면1



도면2



선행 기술