



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월07일
(11) 등록번호 10-1776060
(24) 등록일자 2017년09월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 5/02 (2006.01) C07D 303/04 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) C25D 7/12 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25D 5/022 (2013.01)
C07D 303/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0095260
(22) 출원일자 2016년07월27일
심사청구일자 2016년08월16일
(65) 공개번호 10-2017-0017726
(43) 공개일자 2017년02월15일
(30) 우선권주장
62/201,853 2015년08월06일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20120043654 A1*
KR1020130045214 A*
KR1020110103894 A
US20130313011 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
매튜 토르세트
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
주호라 니아짐베토바
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 7 항

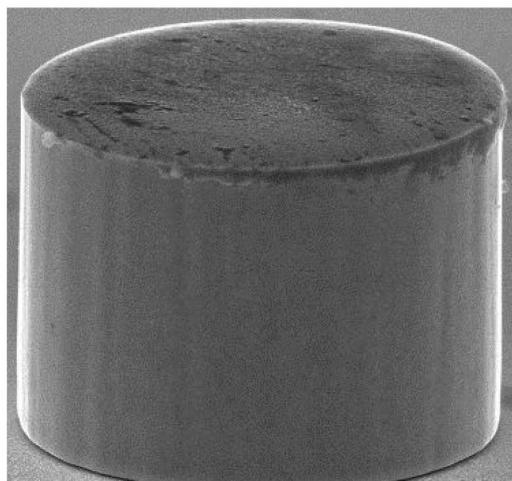
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 피리딜 알킬아민과 비스에폭사이드의 반응 생성물을 함유하는 구리 전기도금조로부터 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법

(57) 요약

전기도금 방법은 실질적으로 균일한 형태를 갖는 포토레지스트 한정된 피처의 도금을 가능하게 한다. 상기 전기도금 방법은 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하기 위해 피리딜 알킬아민과 비스에폭사이드의 반응 생성물을 포함하는 구리 전기도금조를 포함한다. 그와 같은 피처는 필러, 결합 패드 및 라인 공간 피처를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25D 3/38 (2013.01)
C25D 7/123 (2013.01)
G03F 7/0002 (2013.01)
H01L 21/0274 (2013.01)

(72) 발명자

이 친

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

줄리아 웨어팅크

미합중국 48674 미시간주 미드랜드 다운 센터 2040

조안나 치에비스체크

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

에릭 레딩턴

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

마크 르페브르

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

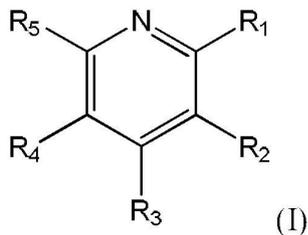
명세서

청구범위

청구항 1

- a) 복수의 개구를 포함하는 포토레지스트의 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계;
- b) 하기 식 (I)을 갖는 하나 이상의 피리딜 알킬아민과 하기 식 (II)를 갖는 하나 이상의 비스에폭사이드의 하나 이상의 반응 생성물; 전해질; 하나 이상의 가속제; 및 하나 이상의 억제제를 포함하는 구리 전기도금조를 제공하는 단계;
- c) 상기 복수의 개구를 포함하는 포토레지스트의 층을 포함하는 기판을 상기 구리 전기도금조에 함침시키는 단계; 및
- d) 상기 복수의 개구 내에 복수의 구리 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 단계;를 포함하며, 상기 복수의 포토레지스트 한정된 피처는 -5% 내지 +12%의 평균 %TIR을 포함하는,

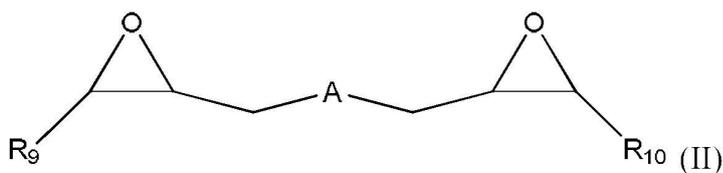
포토레지스트 한정된 피처(photoresist defined feature)를 전기도금하는 방법:



상기 식 (I)에서,

R₁은 R₆-NR₆R₇이고, 여기서 R₆ 및 R₇은 수소, (C₁-C₂)알킬 및 (C₁-C₂)알킬페닐로부터 독립적으로 선택되고, R₈은 (C₁-C₃)하이드로카르빌기이며;

R₂ 내지 R₅는 수소이고;



상기 식 (II)에서,

A는 O((CR₁₁R₁₂)_mO)_n 또는 (CH₂)_y이고, 여기서 R₁₁ 및 R₁₂는 수소, 메틸 및 하이드록실로부터 독립적으로 선택되고, m은 2 내지 4이며, n은 1 내지 10이고, y는 1 내지 4이며;

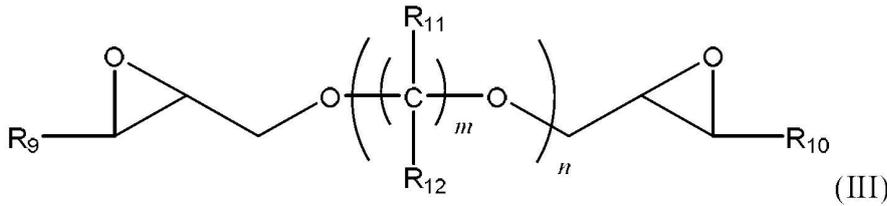
R₉ 및 R₁₀은 수소 및 (C₁-C₂)알킬로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 복수의 포토레지스트 한정된 피처의 %WID는 5% 내지 14%인, 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 비스에폭사이드는 하기 식 (III)을 갖는, 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법:



상기 식 (III)에서, R₉ 및 R₁₀은 수소이고; R₁₁ 및 R₁₂는 수소이며; m은 2 내지 4이고; n은 1이다.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 하나 이상의 반응 생성물은 상기 구리 전기도금조에서 0.25 ppm 내지 10 ppm의 양으로 존재하는, 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 하나 이상의 포토레지스트 한정된 피처는 필러(pillar), 결합 패드(bond pad) 및 라인 공간 피처로부터 선택되는, 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 전류 밀도는 0.25 ASD 내지 40 ASD인, 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법.

청구항 7

-5% 내지 +12%의 평균 %TIR 및 5% 내지 14%의 %WID를 포함하는, 기판 상에 포토레지스트 한정된 피처의 어레이(array).

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 피리딜 알킬아민 및 비스에폭사이드의 반응 생성물을 포함하는 구리 전기도금조로부터 포토레지스트 한정된 피처(photoresist defined feature)를 전기도금하는 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 피리딜 알킬아민 및 비스에폭사이드의 반응 생성물을 포함하는 구리 전기도금조로부터 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법에 관한 것이며, 여기서 상기 포토레지스트 한정된 피처는 실질적으로 균일한 표면 형태(morphology)를 갖는다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트 한정된 피처는 집적회로 칩 및 인쇄 회로 기판을 위한 구리 필러(pillar) 및 재배포선 층 배선(redistribution layer wiring) 예컨대 결합 패드(bond pad) 및 라인 공간 피처를 포함한다. 상기 피처는, 포토레지스트가 기판 예컨대 패키징 기술에서 다이(die)로도 흔히 불리는 반도체 웨이퍼 칩, 또는 에폭시/유리 인쇄 회로 기판에 적용되는 리소그래피 공정에 의해 형성된다. 일반적으로, 포토레지스트는 기판의 표면에 적용되고 패턴을 갖는 마스크는 포토레지스트에 적용된다. 마스크를 갖는 기판은 방사선 예컨대 UV 광에 노광된다. 전형적으로 방사선에 노광되는 포토레지스트의 섹션은 현상 제거되거나 기판의 표면을 노출시켜 제거된다. 마스크의 특정 패턴에 따라, 회로 라인 또는 개구의 아웃라인(outline)은, 회로 라인 패턴 또는 개구의 벽을 형성하는 기판 상에 노출되지 않은 포토레지스트를 남겨두면서 형성될 수 있다. 기판의 표면은 금속 씨드 층 또는 다른 전도성 금속 또는 금속 합금 물질을 포함하며, 이들은 기판 표면을 전도성이 되게 할 수 있다. 이후 패턴화된 포토레지스트를 갖는 기판을 금속 전기도금조, 전형적으로 구리 전기도금조에 액침시키고, 필러, 결합 패드 또

는 회로 라인, 즉, 라인 공간 피처와 같은 피처를 형성하도록 금속을 회로 라인 패턴 또는 개구에서 전기도금한다. 전기도금이 완료되면, 나머지의 포토레지스트는 스트리핑(striping) 용액을 사용하여 기관으로부터 스트리핑되고, 포토레지스트 한정된 피처를 갖는 기관은 추가로 가공된다.

[0003] 필러, 예컨대 구리 필러는 전형적으로 뿔납으로 캡핑되어 필러가 도금되는 반도체 칩과 기관 사이의 부착 뿐만 아니라 전기전도를 가능하게 한다. 그와 같은 배열은 진보적 패키징 기술에서 발견된다. 뿔납 캡핑된 구리 필러 구조물은, 뿔납 범핑(solder bumping) 단독과 비교하여 향상된 입력/출력 (I/O) 밀도로 인해 진보적 패키징 적용에서 급성장하는 세그먼트(segment)이다. 비-리플로우어블(non-reflowable) 구리 필러 및 리플로우어블(reflowable) 뿔납 캡의 구조를 갖는 구리 필러 범프(bump)는 하기 이점을 갖는다: (1) 구리는 낮은 전기 저항 및 높은 전류 밀도 능력을 가짐; (2) 구리의 열전도도는 뿔납 범프의 열전도도보다 3배 이상 더 높음; (3) 신뢰성 문제를 유발할 수 있는 전통적 BGA CTE (열 팽창의 볼 그리드 어레이(ball grid array) 계수) 부조화 문제를 개선할 수 있음; 및 (4) 구리 필러는 리플로우(reflow) 동안 붕괴되지 않으며, 이로써 스탠드-오프(stand-off) 높이를 손상시키지 않으면서 아주 미세한 피치를 가능하게 함.

[0004] 모든 구리 필러 범프 제작 공정 중, 전기도금이 단연코 가장 상업적으로 실행가능한 공정이다. 실제 산업적 생산에서, 비용 및 공정 조건을 고려하면, 전기도금은 대량 생산성을 제공하며, 구리 필러의 형성 후 구리 필러의 표면 형태를 변경시키는 폴리싱 또는 부식 공정이 존재하지 않는다. 따라서, 전기도금에 의해 평활면 형태를 수득하는 것은 특히 중요하다. 이상적인 구리 전기도금 화학 및 구리 필러를 전기도금하는 방법은 뿔납과 함께 리플로우 후 탁월한 균일성, 편평한 필러 형상 및 공극이 없는 금속간 인터페이스를 갖는 침착물을 산출하며, 하이 웨이퍼(high wafer)를 전체에 걸쳐 가능하게 하는 높은 증착 속도에서 도금할 수 있다. 그러나 그와 같은 도금 화학 및 방법의 개발은, 하나의 속성에서의 향상은 전형적으로 다른 하나의 희생을 가져오기 때문에 산업에서 하나의 도전이다. 구리 필러 기반 구조물은 소비자 예컨대 스마트폰 및 PC에서 사용하기 위해 다양한 제조자에 의해 이미 이용되고 있다. 웨이퍼 레벨 가공 (WLP)이 계속 진화하고 구리 필러 기술의 사용을 채용함으로써, 신뢰할 수 있는 구리 필러 구조물을 생산할 수 있는 능력이 진보된 구리 도금조 및 구리 도금 방법에 대한 요구가 점점 더 증가할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 유사한 형태 문제가 또한 재배선 층 배선의 금속 전기도금에서 발생한다. 결합 패드 및 라인 공간 피처의 형태에서의 결합은 또한 진보된 패키징 물품의 성능을 손상시킨다. 따라서, 피처가 실질적으로 균일한 표면 형태를 갖는 구리 포토레지스트 한정된 피처를 제공하는 구리 전기도금 방법 및 화학이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0006] 발명의 요약

[0007] 본 발명은 하기를 포함하는 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법에 관한 것이다: a) 포토레지스트 층을 포함하는 기관을 제공하는 단계로서, 상기 포토레지스트 층은 복수의 개구를 포함하는, 상기 기관 제공 단계; b) 하나 이상의 피리딜 알킬아민 및 하나 이상의 비스에폭사이드의 하나 이상의 반응 생성물; 전해질; 하나 이상의 가속제; 및 하나 이상의 억제제를 포함하는 구리 전기도금조를 제공하는 단계; c) 구리 전기도금조에 복수의 개구를 갖는 포토레지스트 층을 포함하는 기관을 함침시키는 단계; 및 d) 복수의 개구에서 복수의 구리 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 단계로서, 상기 복수의 포토레지스트 한정된 피처는 -5% 내지 +12%의 평균 %TIR을 포함하는, 상기 전기도금 단계.

[0008] 구리 전기도금조는, 하나 이상의 피리딜 알킬아민 및 하나 이상의 비스에폭사이드의 반응 생성물, 전해질, 하나 이상의 구리 이온 공급원, 하나 이상의 가속제 및 하나 이상의 억제제를, -5% 내지 +12%의 평균 %TIR을 갖는 구리 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하기에 충분한 양으로 포함한다.

[0009] 본 발명은 또한 -5% 내지 +12%의 평균 %TIR, 및 5% 내지 14%의 %WID를 포함하는 기관 상의 포토레지스트 한정된 피처의 어레이(array)에 관한 것이다.

[0010] 전기도금 방법 및 배스는 실질적으로 균일한 형태를 갖고 실질적으로 노들(nodule)이 없는 포토레지스트 한정된 피처를 제공한다. 필러 및 결합 패드는 실질적으로 편평한 프로파일을 갖는다. 구리 전기도금조 및 구리 전기도금 방법은 평균 %TIR이 원하는 형태를 달성하도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 2-(2-아미노에틸) 피리딘 및 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르의 반응 생성물을 함유하는 구리 전기도금 조로부터 전기도금된 구리 필러의 300 X에서의 SEM이다.
- 도 2는 2-(2-아미노에틸) 피리딘 및 1,2,7,8-디에폭시옥탄의 반응 생성물을 함유하는 구리 전기도금조로부터 전기도금된 구리 필러의 300 X에서의 SEM이다.
- 도 3은 2-메틸퀴놀린-4-아민, 2-(2-아미노에틸) 피리딘 및 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르의 반응 생성물인, 종래의 평활제 화합물을 함유하는 구리 전기도금조로부터 전기도금된 구리 필러의 300 X에서의 SEM이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 발명의 상세한 설명
- [0013] 하기 약어는, 본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 맥락상 다르게 명확히 명시되지 않으면 하기 의미를 가질 것이다: A = 암페어; A/dm² = 제곱 데시미터당 암페어 = ASD; °C = 섭씨온도; UV = 자외선 방사선; g = 그램; ppm = 백만분율 = mg/L; L = 리터, μm = 마이크론 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; cm = 센티미터; DI = 탈이온화된; mL = 밀리리터; mol = 몰; mmol = 밀리몰; Mw = 중량 평균 분자량; Mn = 수 평균 분자량; SEM = 스캐닝 전자현미경; FIB = 집속 이온 빔; WID = 다이 내(within-die); TIR = 총 명시된 런아웃(runout) = 총 인디케이터 판독 = 완전 인디케이터 운동 = FIM; RDL = 재배선 층; 및 Avg. = 평균.
- [0014] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 용어 "도금"은 금속 전기도금을 나타낸다. "침착" 및 "도금"은 본 명세서 전체에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. "가속제"는 전기도금조의 도금 속도를 증가시키는 유기 첨가제를 나타낸다. "억제제"는 전기도금 동안 금속의 도금 속도를 억제하는 유기 첨가제를 나타낸다. 용어 "어레이"는 정돈된 배열을 의미한다. 용어 "모이어티"는 하위구조물로서 전체의 작용기 또는 작용기의 일부를 포함할 수 있는 분자 또는 폴리머의 일부를 의미한다. 용어들 "모이어티" 및 "그룹"은 명세서 전체에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. 용어 "개구"는 구멍, 홈 또는 갭을 의미한다. 용어 "형태"는 물품의 형태, 형상 및 구조를 의미한다. 용어 "총 인디케이터 런아웃" 또는 "총 인디케이터 판독"은 다른 원통형 특징 또는 유사한 상태와 함께, 편평도, 환도 (원형도), 원통도, 중심도로부터 편차의 양을 보여주는, 파트의 평면, 원통형, 또는 콘투어드 (contoured) 표면에 대한 최대 및 최소 측정치, 즉, 인디케이터의 판독치들 간의 차이이다. 용어 "프로필로메트리(profilometry)"는 대상의 측정 및 프로파일링에서의 기술의 사용 또는 3차원 대상의 표면 측정을 수행하기 위한 레이저 또는 백색광 컴퓨터-발생된 투사의 사용을 의미한다. 용어 "피치(pitch)"는 기관상에서 서로에 대한 피치 위치의 빈도를 의미한다. 용어 "정규화(normalizing)"는 %TIR로서의 비와 같이 크기 변수에 대한 값에 도달하도록 하는 재척도화(rescaling)를 의미한다. 용어 "평균"은 파라미터의 중심 또는 전형적인 값을 나타내는 수를 의미한다. 용어 "파라미터"는 시스템을 한정하거나 그것의 작동 조건을 설정하는 세트 중 하나를 형성하는 수치적 또는 다른 측정가능한 인자를 의미한다. 부정관사("a" 및 "an")는 단수 및 복수를 나타낸다.
- [0015] 모든 수치 범위는, 그와 같은 수치 범위가 총 100%가 되도록 구속되는 것이 타당한 경우를 제외하고는, 포괄적이고 임의의 순서로 조합가능하다.
- [0016] 본 발명의 구리 포토레지스트 한정된 피처를 전기도금하는 방법 및 배스는 평균 %TIR을 갖는 포토레지스트 한정된 피처의 어레이를 가능하게 하며, 이로써, 상기 피처는 실질적으로 매끈하고, 노퍽이 없으며, 필러, 결합 패드 및 라인 공간 피처에 대해 실질적으로 편평한 프로파일을 갖는 형태를 갖는다. 본 발명의 포토레지스트 한정된 피처는 기관상에 남아있는 포토레지스트로 전기도금되고, 기관의 평면을 넘어서 확장된다. 이것은 전형적으로 기관의 평면을 넘어서 확장되는 피처를 한정하는 포토레지스트를 사용하지 않지만 기관에 인레이드 (inlaid)되는 이중 다마신(dual damascene) 및 인쇄 회로 기관 도금과 대조적이다. 포토레지스트 한정된 피처 및 다마신 및 인쇄 회로 기관 피처 사이의 중요한 차이는, 다마신 및 인쇄 회로 기관에 대해서는 측벽을 포함하는 도금 표면이 모두 전도성이라는 것이다. 이중 다마신 및 인쇄 회로 기관 도금조는 상향식(bottom-up) 또는 초등각(super-conformal) 충전을 제공하는 배스 제형을 가지며, 피처의 하부가 피처의 상부보다 더 빠르게 도금된다. 포토레지스트 한정된 피처에서, 측벽은 비-전도성 포토레지스트이며, 도금은 단지 전도성 씨드 층을 갖는 피처 바닥에서 일어나며, 어디의 침착이든 등각(conformal) 또는 동일한 도금 속도로 진행된다.
- [0017] 본 발명이 실질적으로 원형 형태를 갖는 구리 필러를 전기도금하는 방법에 대해 기재되어 있더라도, 본 발명은 또한 다른 포토레지스트 한정된 피처 예컨대 결합 패드 및 라인 공간 피처에도 적용된다. 일반적으로, 피처의

형상은 원형 또는 원통형 이외에, 예를 들면, 장타원형, 팔각형 및 직사각형일 수 있다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 구리 원통형 필터를 전기도금하기 위한 것이다.

[0018] 구리 전기도금 방법은 -5% 내지 +12%, 바람직하게는 -3% 내지 +10%의 평균 %TIR을 갖는, 구리 필터와 같은 구리 포토레지스트 한정된 피처의 어레이를 제공한다.

[0019] 일반적으로, 기관 상에 포토레지스트 한정된 피처의 어레이에 대한 평균 %TIR은 단일 기관 상의 피처의 어레이로부터 개별적인 피처의 %TIR을 측정하고 이들을 평균화하는 것을 포함한다. 전형적으로, 평균 %TIR은 기관 상의 더 큰 피치 또는 저밀도 영역의 개별적인 피처에 대한 %TIR, 및 기관 상의 더 작은 피치 또는 고밀도 영역의 개별적인 피처에 대한 %TIR을 측정하고 값들을 평균화함으로써 결정된다. 다양한 개별적인 피처의 %TIR을 측정함으로써, 평균 %TIR은 전체 기관을 대표하게 된다.

[0020] %TIR은 하기 방정식에 의해 결정될 수 있다:

[0021]
$$\%TIR = \frac{[\text{높이}_{\text{중심}} - \text{높이}_{\text{가장자리}}]}{\text{높이}_{\text{max}}} \times 100$$

[0022] 여기서, 높이_{중심}은 그것의 중심축을 따라 측정된 필터의 높이이고, 높이_{가장자리}는 가장자리 상의 최고 지점에서 그것의 가장자리를 따라 측정된 필터의 높이이다. 높이_{max}는 필터의 하부로부터 그것의 상부 상의 최고 지점까지의 높이이다. 높이_{max}는 정규화 인자이다.

[0023] 개별적인 피처 TIR은 하기 방정식에 의해 결정될 수 있다:

[0024]
$$TIR = \text{높이}_{\text{중심}} - \text{높이}_{\text{가장자리}},$$

[0025] 여기서, 높이_{중심} 및 높이_{가장자리}는 상기에서 정의된 바와 같다.

[0026] 또한, 구리 전기도금 방법 및 배스는 5% 내지 14%, 바람직하게는 5% 내지 9%의 %WID를 갖는 구리 포토레지스트 한정된 피처의 어레이를 제공할 수 있다. %WID 또는 다이 내는 하기 방정식에 의해 결정될 수 있다:

[0027]
$$\%WID = 1/2 \times \left[\frac{(\text{높이}_{\text{max}} - \text{높이}_{\text{min}})}{\text{높이}_{\text{avg}}} \right] \times 100$$

[0028] 여기서, 높이_{max}는 필터의 가장 높은 파트에서 측정된, 기관 상에 전기도금된 필터의 어레이 중 가장 높은 필터의 높이이다. 높이_{min}은 필터의 가장 낮은 파트에서 측정된, 기관 상에 전기도금된 필터의 어레이 중 가장 짧은 필터의 높이이다. 높이_{avg}는 기관 상에 전기도금된 모든 필터의 평균 높이이다.

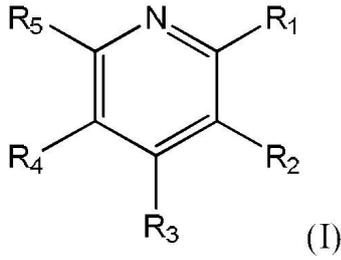
[0029] 가장 바람직하게는, 본 발명의 방법은, 평균 %TIR 및 %WID 사이에 균형이 존재하여 평균 %TIR은 -5% 내지 +12%의 범위에 있고 %WID는 5% 내지 14%의 범위에 있으며, 바람직한 범위는 상기 개시된 범위인, 기관 상에 포토레지스트 한정된 피처의 어레이를 제공한다.

[0030] TIR, %TIR 및 %WID를 측정하기 위한 필터의 파라미터는 광학적 프로필로메트리 예컨대 백색광 LEICA DCM 3D를 갖는 광학적 프로필로메트리 또는 유사한 장치를 사용하여 측정될 수 있다. 파라미터 예컨대 필터 높이 및 피치는 그와 같은 디바이스를 사용하여 측정될 수 있다.

[0031] 일반적으로, 구리 전기도금조로부터 전기도금된 구리 필터는 3:1 내지 1:1 또는 예컨대 2:1 내지 1:1의 중형비를 가질 수 있다. RDL 유형 구조물은 1:20 (높이:폭)과 같이 높은 중형비를 가질 수 있다.

[0032] 기관은, 비제한적으로, 반도체 웨이퍼 또는 다이, 에폭시 몰드 화합물 (epoxy mold compounds: EMCs)로부터 채구성된 웨이퍼 및 유기 적층된 보드를 포함한다.

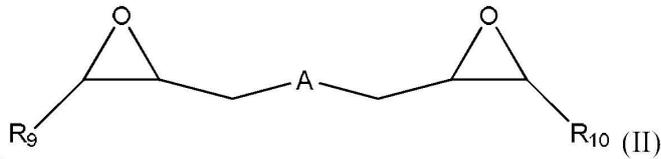
[0033] 바람직하게는 피리딘 알킬아민은 식 (I)의 화합물을 포함한다:



[0034]

[0035] 식 중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 수소, (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알킬(C₆-C₁₀)아릴, -NR₆R₇ 및 R₈-NR₆R₇로부터 독립적으로 선택되고, 단, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 중 적어도 하나는 R₈-NR₆R₇이고; R₈은 (C₁-C₁₀)하이드로카르빌 그룹이고; R₆ 및 R₇은 수소, (C₁-C₆)알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₁-C₆)알킬(C₆-C₁₀)아릴로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는 R₁은 R₈-NR₆R₇이고, R₈은 (C₁-C₃)하이드로카르빌 그룹이고, R₆ 및 R₇은 수소, (C₁-C₃)알킬 및 (C₁-C₃)알킬(C₆-C₁₀)아릴로부터 독립적으로 선택된다. 더 바람직하게는 R₁은 R₈-NR₆R₇이고, R₈은 (C₁-C₃)하이드로카르빌 그룹이고, R₆ 및 R₇은 수소, (C₁-C₃)알킬 및 (C₁-C₃)알킬페닐로부터 독립적으로 선택되고 R₂-R₅는 수소 및 (C₁-C₆)알킬로부터 독립적으로 선택된다. 더욱더 바람직하게는, R₁은 R₈-NR₆R₇이고, R₈은 (C₁-C₃)하이드로카르빌 그룹이고, R₆ 및 R₇은 수소, (C₁-C₂)알킬 및 (C₁-C₂)알킬페닐로부터 독립적으로 선택되고 R₂-R₅는 수소이다. 가장 바람직하게는 R₁은 R₈-NR₆R₇이고, R₈은 에틸이고, R₆ 및 R₇은 수소 및 메틸로부터 독립적으로 선택되고 R₂-R₅는 수소이다. 전술한 화합물의 예는 2-(2-아미노에틸)피리딘, 2-(2-메틸아미노에틸)피리딘 및 2-벤질아미노 피리딘이다.

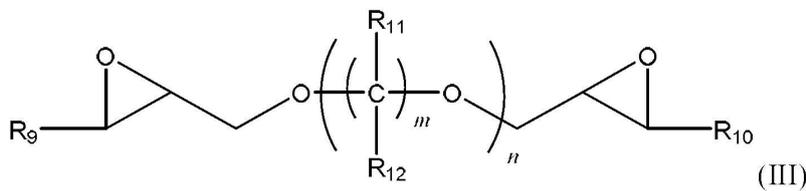
[0036] 바람직하게는 비스에폭사이드 화합물은 식 (II)의 화합물을 포함한다:



[0037]

[0038] 식 중, R₉ 및 R₁₀은 수소 및 (C₁-C₄)알킬로부터 독립적으로 선택되고, A = O((CR₁₁R₁₂)_mO)_n 또는 (CH₂)_y이고, 각각의 R₁₁ 및 R₁₂는 수소, 메틸, 또는 하이드록실로부터 독립적으로 선택되고, m = 1-6이고, n = 1-20이고, y = 0-6이다. R₉ 및 R₁₀은 바람직하게는 수소 및 (C₁-C₂)알킬로부터 독립적으로 선택된다. 더 바람직하게는 R₉ 및 R₁₀ 둘 모두는 수소이다. m = 2-4인 것이 바람직하다. 바람직하게는 n = 1-10이고, 더 바람직하게는 n = 1이다. 바람직하게는 y = 0-4이고, 더 바람직하게는 1-4이다. A = (CH₂)_y이고 y = 0인 경우, A는 화학 결합이다.

[0039] A = O((CR₁₁R₁₂)_mO)_n인 비스에폭사이드는 식 (III)을 갖는다:



[0040]

[0041] 식 중, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, m 및 n은 상기에서 정의된 바와 같다. 바람직하게는, R₉ 및 R₁₀은 수소이다. 바람직하게는 R₁₁ 및 R₁₂는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, 메틸 및 하이드록실로부터 선택된다. 더 바람직하게는 R₁₁은 수소이고, R₁₂는 수소 또는 하이드록실이며, R₁₂가 하이드록실이고 m이 2-4인 경우, R₁₂ 중 단 하나가 하이드록실이고, 나머지는 수소인 것이 바람직하다. 바람직하게는 m은 2-4의 정수이고, n은 1-2의 정수이다. 더 바람직하게는 m은 3-4이고, n은 1이다. m = 4이고 n = 1인 경우, R₁₁ 및 R₁₂가 수소인 것이 바람직하다.

[0042] 식 (II)의 화합물은, 비제한적으로, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(에

틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 1,2,7,8-디에폭시옥탄, 1,2,5,6-디에폭시헥산, 1,2,7,8-디에폭시옥탄, 1,3-부탄디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물 및 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물을 포함한다.

[0043] 식 (III)에 대한 구체적인 화합물은, 비제한적으로 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 1,3-부탄디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물 및 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물을 포함한다.

[0044] 추가의 바람직한 비스에폭사이드는 사이클릭 탄소 모이어티를 갖는 비스에폭사이드 예컨대 6개의 탄소 사이클릭 모이어티를 갖는 것들을 포함한다. 그와 같은 비스에폭사이드는, 비제한적으로 1,4-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르 및 레조르시놀 디글리시딜 에테르를 포함한다.

[0045] 반응 생성물 또는 본 발명은 당해기술에 공지된 다양한 공정에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 하나 이상의 피리딜 알킬아민 화합물을 탈이온수에 용해시키고 70-80 °C로 가열한 후 하나 이상의 비스에폭사이드를 적가한다. 이후 가열 배쓰의 온도를 대략 90 °C로 증가시킨다. 교반하면서 2-4 시간 동안 가열을 수행한다. 이후 가열 배쓰의 온도를 교반하면서 추가의 4-8 시간 동안 실온으로 감소시킨다. 각각의 성분의 양은 가변적일 수 있지만, 일반적으로, 피리딜 알킬아민으로부터의 모이어티 대 비스에폭사이드로부터의 모이어티의 몰비가 1:3 내지 3:1, 바람직하게는 1:2 내지 2:1 및 가장 바람직하게는 0.8:1 내지 1:0.8의 범위에 있는 생성물을 제공하기에 충분한 양의 각각의 반응물을 부가한다.

[0046] 적합한 구리 이온 공급원은 구리 염이고, 비제한적으로 하기를 포함한다: 구리 설페이트; 구리 할라이드 예컨대 구리 클로라이드; 구리 아세테이트; 구리 니트레이트; 구리 테트라플루오로보레이트; 구리 알킬설포네이트; 구리 아릴 설포네이트; 구리 설페이트; 구리 퍼클로레이트 및 구리 글루코네이트. 예시적인 구리 알칸 설포네이트는 구리 (C₁-C₆)알칸 설포네이트 및 더 바람직하게는 구리 (C₁-C₃)알칸 설포네이트를 포함한다. 바람직한 구리 알칸 설포네이트는 구리 메탄설포네이트, 구리 에탄설포네이트 및 구리 프로판설포네이트이다. 예시적인 구리 아릴설포네이트는, 비제한적으로, 구리 벤젠설포네이트 및 구리 p-톨루엔설포네이트를 포함한다. 구리 이온 공급원의 혼합물을 사용할 수 있다. 구리 이온 이외에 하나 이상의 금속 이온 염을 본 전기도금조에 부가할 수 있다. 바람직하게는, 구리 염은 도금 용액 중 30 내지 60 g/L의 구리 이온 양을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 더 바람직하게는 구리 이온의 양은 40 내지 50 g/L이다.

[0047] 본 발명에 유용한 전해질은 알칼리성 또는 산성일 수 있다. 바람직하게는 상기 전해질은 산성이다. 바람직하게는, 상기 전해질의 pH는 ≤ 2이다. 적합한 산성 전해질은, 비제한적으로, 황산, 아세트산, 플루오로붕산, 알칸설포닉산 예컨대 메탄설포닉산, 에탄설포닉산, 프로판설포닉산 및 트리플루오로메탄 설포닉산, 아릴 설포닉산 예컨대 벤젠설포닉산, p-톨루엔설포닉산, 설펜산, 염산, 브롬화수소산, 과염소산, 질산, 크롬산 및 인산을 포함한다. 산들의 혼합물을 유익하게는 본 금속 도금조에 사용할 수 있다. 바람직한 산은 황산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉산, 프로판설포닉산, 염산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 산은 1 내지 400 g/L의 범위의 양으로 존재할 수 있다. 전해질은 일반적으로 다양한 공급원으로부터 상업적으로 이용가능하고, 추가 정제 없이 사용될 수 있다.

[0048] 그와 같은 전해질은 임의로 할라이드 이온 공급원을 함유할 수 있다. 전형적으로 클로라이드 이온 또는 브로마이드 이온을 사용한다. 예시적인 클로라이드 이온 공급원은 구리 클로라이드, 주석 클로라이드, 나트륨 클로라이드, 칼륨 클로라이드 및 염산을 포함한다. 브로마이드 이온 공급원의 예는 나트륨 브로마이드, 칼륨 브로마이드 및 수소 브로마이드를 포함한다. 광범위한 할라이드 이온 농도를 본 발명에 사용할 수 있다. 전형적으로, 할라이드 이온 농도는 도금조를 기반으로 0 내지 100 ppm, 바람직하게는 50 ppm 내지 80 ppm의 범위 내에 있다. 그와 같은 할라이드 이온 공급원은 일반적으로 상업적으로 이용가능하고 추가 정제 없이 사용될 수 있다.

[0049] 도금 조성물은 전형적으로 가속제를 함유한다. 임의의 가속제 (또한 일명 광택제)는 본 발명에 사용하기에 적합하다. 그와 같은 가속제는 당해분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 가속제는, 비제한적으로, N,N-디메틸-디티오카바산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포닉산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포닉산 나트륨 염; 3-머캅토-1-프로판 설포닉산 칼륨 염과 함께 카본산, 디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포프로필 디설파이드; 비스-(나트륨 설포프로필)-디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)프로필 설포닉산 나트륨 염; 피리디늄 프로필 설포베타인; 1-나트륨-3-머캅토프로판-1-설포네이트; N,N-디메틸-디티오카바산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸 프로필설포닉산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-

에틸설포산 나트륨 염; 3-머캅토-1-에탄 설포산 칼륨 염과 함께 카본산-디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포에틸 디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)에틸 설포산 나트륨 염; 피리디늄 에틸 설포베타인; 및 1-나트륨-3-머캅토에탄-1-설포네이트를 포함한다. 가속제는 다양한 양으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 가속제는 0.1 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는 1 ppm 내지 50 ppm 및 더 바람직하게는 5 ppm 내지 20 ppm의 범위의 양으로 사용된다.

[0050] 금속 도금 속도를 억제할 수 있는 임의의 화합물은 본 전기도금 조성물에서 억제제로서 사용될 수 있다. 적합한 억제제는, 비제한적으로, 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 ("EO/PO") 코폴리머 및 부틸 알코올-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 코폴리머를 포함하는, 폴리프로필렌 글리콜 코폴리머 및 폴리에틸렌 글리콜 코폴리머를 포함한다. 억제제의 중량 평균 분자량은 800-15000, 바람직하게는 1000-15,000의 범위일 수 있다. 그와 같은 억제제가 사용되는 경우, 그것은 바람직하게는 조성물의 중량을 기반으로 0.5 g/L 내지 15 g/L의 범위, 더 바람직하게는 1 g/L 내지 5 g/L의 범위의 양으로 존재한다. 본 발명의 평활제는 또한 억제제로서 작용할 수 있는 작용기를 가질 수 있다.

[0051] 일반적으로, 반응 생성물은 수 평균 분자량 (Mn)이 200 내지 100,000, 전형적으로 300 내지 50,000, 바람직하게는 500 내지 30,000이지만, 다른 Mn 값을 갖는 반응 생성물이 사용될 수 있다. 그와 같은 반응 생성물은 중량 평균 분자량 (Mw) 값이 1000 내지 50,000, 전형적으로 5000 내지 30,000의 범위일 수 있지만, 다른 Mw 값이 사용될 수 있다.

[0052] 포토레지스트 한정된 피처, 바람직하게는 구리 필러를 도금하기 위한 구리 전기도금조에서 사용된 반응 생성물의 양은 상기 도금조의 총 중량을 기반으로, 0.25 ppm 내지 20 ppm, 바람직하게는 0.25 ppm 내지 10 ppm, 더 바람직하게는 0.25 ppm 내지 5 ppm의 범위일 수 있다.

[0053] 전기도금 조성물은 성분을 임의의 순서로 조합하여 제조될 수 있다. 무기 성분 예컨대 금속 이온 공급원, 물, 전해질 및 임의의 할라이드 이온 공급원을 우선 배쓰 용기에 부가하고, 그 다음 유기 성분 예컨대 반응 생성물, 가속제, 억제제, 및 임의의 다른 유기 성분을 부가하는 것이 바람직하다.

[0054] 구리 전기도금조는 임의로 종래의 평활제를 함유할 수 있지만, 단, 그와 같은 평활제는 구리 필러의 구조 및 기능을 실질적으로 손상시키지 않는다. 그와 같은 평활제는 스텝(Step) 등의 미국 특허 번호 6,610,192, 왕(Wang) 등의 미국 특허 번호 7,128,822, 하야시(Hayashi) 등의 미국 특허 번호 7,374,652, 및 하기와라(Hagiwara) 등의 미국 특허 번호 6,800,188에 개시된 것들을 포함할 수 있다. 그러나, 그와 같은 평활제는 배쓰로부터 배제되는 것이 바람직하다.

[0055] 전형적으로, 도금 조성물은 10 내지 65 °C 또는 그보다 높은 임의의 온도에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 도금 조성물의 온도는 15 내지 50 °C, 및 더 바람직하게는 20 내지 40 °C이다.

[0056] 일반적으로, 구리 전기도금조는 사용 동안 진탕된다. 임의의 적합한 진탕 방법이 사용될 수 있으며, 그와 같은 방법은 당해기술에 공지되어 있다. 적합한 진탕 방법은, 비제한적으로 하기를 포함한다: 공기 주입법, 워크 피스 진탕(work piece agitation), 및 충돌(impingement).

[0057] 전형적으로, 기관은, 상기 기관을 도금조와 접촉시켜 전기도금된다. 상기 기관은 전형적으로 캐소드로서 기능한다. 도금조는 가용성 또는 불용성일 수 있는 애노드를 함유한다. 포텐셜을 전극에 적용한다. 전류 밀도는 0.25 ASD 내지 40 ASD, 바람직하게는 1 ASD 내지 20 ASD, 더 바람직하게는 4 ASD 내지 18 ASD의 범위일 수 있다.

[0058] 본 발명의 방법이 포토레지스트 한정된 피처 예컨대 필러, 결합 패드 및 라인 공간 피처를 전기도금하는데 사용될 수 있지만, 본 방법은 본 발명의 바람직한 피처인, 구리 필러 도금의 맥락에서 기재된다. 전형적으로, 구리 필러는 우선 전도성 씨드 층을 기관 예컨대 반도체 칩 또는 다이 상에 침착시켜 형성될 수 있다. 이후 상기 기관을 포토레지스트 물질로 코팅하고, 포토레지스트 층을 방사선 예컨대 UV 방사선에 선택적으로 노광시켜 이미징한다. 상기 포토레지스트 층을 당해기술에 공지된 종래의 공정을 사용하여 반도체 칩의 표면에 적용할 수 있다. 상기 포토레지스트 층의 두께는 피처의 높이에 따라 가변적일 수 있다. 전형적으로 두께는 1 μm 내지 250 μm의 범위이다. 패턴화 마스크를 상기 포토레지스트 층의 표면에 적용한다. 상기 포토레지스트 층은 포지티브 또는 네가티브 작용 포토레지스트일 수 있다. 상기 포토레지스트가 포지티브 작용인 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 부분은 현상액 예컨대 알칼리성 현상액에 의해 제거된다. 다수의 개구 패턴은 기관 또는 다이 상의 씨드 층에 이르기까지 내내 도달하는 표면 상에 형성된다. 필러의 피치는 20 μm 내지 400 μm의 범위일 수 있다. 바람직하게는 상기 피치는 40 μm 내지 250 μm의 범위일 수 있다. 개구의 직경은 피처의 직경에 따라 가변적일 수 있다. 개구의 직경은 2 μm 내지 200 μm, 전형적으로 10 μm 내지 75 μm의 범위일 수 있다. 이후

하나 이상의 본 발명의 반응 생성물을 함유하는 구리 전기도금조에 전체 구조물을 넣을 수 있다. 전기도금은 각각의 개구의 적어도 일부를 실질적으로 편평한 상부를 갖는 구리 필러로 채우도록 수행된다. 전기도금은 수평식 도금 또는 초고충전(superfilling) 없이 수직식 충전이다. 이후 구리 필러를 갖는 전체 구조물은 뿔납, 예컨대 주석 뿔납 또는 주석 합금 뿔납 예컨대 주석/은 또는 주석/납 합금을 함유하는 배스로 이동되고, 뿔납 범프는 각각의 구리 필러의 실질적으로 편평한 표면 상에서 전기도금되어 개구 부분을 채운다. 나머지의 포토레지스트는 당해기술에 공지된 종래의 수단에 의해 다이 상의 뿔납 범프를 갖는 구리 필러의 아래에는 남겨두면서 제거된다. 필러에 의해 커버되지 않은 나머지의 씨드 층은 당해기술에서 잘 알려진 에칭 공정을 통해 제거된다. 뿔납 범프를 갖는 구리 필러는 기관 예컨대 인쇄 회로 기관, 또 하나의 웨이퍼 또는 다이, 또는 유기 라미네이트, 실리콘 또는 유리로 이루어질 수 있는 인터포저(interposer)의 금속 접촉면과 접촉하게 배치된다. 뿔납 범프는 뿔납의 리플로우를 위해 당해기술에 공지된 종래의 공정에 의해 가열하고, 구리 필러를 기관의 금속 접촉면에 연결시킨다. 뿔납 범프를 리플로잉(reflowing)하기 위한 종래의 리플로우 공정을 사용할 수 있다. 리플로우 오븐의 예는 5개의 가열 및 2개의 냉각 구역을 포함하는, 시키아마 인터내셔널, 인코포레이티드(Sikiama International, Inc.)로부터 입수된 팔콘(FALCON) 850 툴이다. 리플로우 사이클은 1-5회의 범위일 수 있다. 구리 필러 둘 모두는 기관의 금속 접촉면에 물리적으로 및 전기적으로 접촉된다. 이후 언더필(underfill) 물질을 주사하여 다이, 필러 및 기관 사이의 공간을 채울 수 있다. 당해기술에서 잘 알려진 종래의 언더필을 사용할 수 있다.

[0059] 도 1 및 2는 뿔납 범프의 전기도금을 위해 기저, 측면 및 실질적으로 편평한 상부를 갖는 원통형 형태를 갖는 본 발명의 구리 필러의 SEM이다. 리플로우 동안 평활면을 획득하도록 뿔납을 용융시킨다. 필러가 리플로우 동안 너무 반구형이 되는 경우, 뿔납을 용융시켜 필러의 측면으로 유출시킬 수 있으며, 이때 차후의 결합 단계에 충분한 뿔납이 필러의 상부에 존재하지 않는다. 필러가 도 3에서 보여주는 바와 같이 너무 오목한 경우, 상기 필러를 전기도금하는데 사용된 구리 배스로부터 남겨진 물질은 오목한 상부에 유지되어 뿔납 배스를 오염시키고, 이로써 뿔납 배스의 수명을 단축시킬 수 있다.

[0060] 필러의 전기도금 동안 구리 필러 및 반도체 다이 사이의 금속 접촉 및 부착을 제공하기 위해, 전형적으로 티타늄, 티타늄-텅스텐 또는 크로뮴과 같은 물질로 이루어진 언더범프(underbump) 금속화 층을 당해기술에 공지된 종래의 공정에 의해 다이 상에 침착시킨다. 대안적으로, 금속 씨드 층, 예컨대 구리 씨드 층은 구리 필러와 반도체 다이 사이의 금속 접촉면을 제공하도록 반도체 다이 상에 침착될 수 있다. 포토레지스트 층이 상기 다이로부터 제거된 후, 필러 아래쪽 부분을 제외한 모든 부분의 언더범프(underbump) 금속화 층 또는 씨드 층을 제거한다. 당해기술에 공지된 종래의 공정은 씨드 층을 제거하는데 사용될 수 있다.

[0061] 구리 필러의 높이가 가변적일 수 있더라도, 전형적으로 상기 높이는 1 μm 내지 200 μm, 바람직하게는 5 μm 내지 50 μm, 더 바람직하게는 15 μm 내지 50 μm 및 더욱더 바람직하게는 15 μm 내지 40 μm의 높이 범위에 이른다. 구리 필러의 직경도 또한 가변적일 수 있다. 전형적으로 구리 필러는 2 μm 내지 200 μm, 바람직하게는 10 μm 내지 75 μm, 더 바람직하게는 20 μm 내지 25 μm의 직경을 갖는다.

[0062] 구리 전기도금 방법 및 배스는 실질적으로 균일한 형태를 갖고, 실질적으로 노푼이 없는 구리 포토레지스트 한정된 피처를 제공한다. 구리 필러 및 결합 패드는 실질적으로 편평한 프로파일을 갖는다. 구리 전기도금조 및 구리 전기도금 방법은 평균 %TIR이 원하는 형태를 달성할 수 있게 할 뿐만 아니라 평균 %TIR 및 %WID 사이에 균형을 가능하게 한다.

[0063] 하기 예는 본 발명을 추가로 설명하고자 하지만 그것의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0064] 실시예 1

[0065] 콘텐서 및 온도계가 구비된 125 mL 등근바닥, 3-목 플라스크에, 100 mmol의 2-(2-아미노에틸)피리딘 및 20 mL의 탈이온수를 추가했다. 상기 혼합물을 80 °C로 가열한 후 100 mmol의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르를 적가했다. 수득한 혼합물을 90 °C로 설정된 오일 배스를 사용하여 약 4 시간 동안 가열한 후 추가의 4 시간 동안 실온에서 교반시켰다. 상기 반응 생성물 (반응 생성물 1) 용액을 추가 정제 없이 사용했다.

[0066] 실시예 2

[0067] 콘텐서 및 온도계가 구비된 125 mL 등근바닥, 3-목 플라스크에, 100 mmol의 2-(2-메틸아미노에틸)피리딘 및 20 mL의 탈이온수를 추가했다. 상기 혼합물을 80 °C로 가열한 후 100 mmol의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르를 적가했다. 수득한 혼합물을 90 °C로 설정된 오일 배스를 사용하여 약 4 시간 동안 가열한 후 추가의 4 시간 동안 실온에서 교반시켰다. 상기 반응 생성물을 물로 희석하고, 보관 용기로 옮기고, 추가 정제 없이 사용했다.

[0068] 실시예 3

[0069] 콘덴서 및 온도계가 구비된 125 mL 둥근바닥, 3-목 플라스크에서, 90 mmol의 2-벤질아미노피리딘, 10 mmol의 2-(2-아미노에틸)피리딘을 20 mL의 탈이온수 및 6 mL의 50% 황산의 혼합물에 부가했다. 수득한 혼합물을 80 °C로 가열한 후 100 mmol의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르를 적가했다. 상기 반응 혼합물을 90 °C로 설정된 오일 배쓰를 사용하여 약 4 시간 동안 가열한 후 추가의 4 시간 동안 실온에서 교반시켰다. 상기 반응 생성물 (반응 생성물 3) 용액을 추가 정제 없이 사용했다.

[0070] 실시예 4

[0071] 콘덴서 및 온도계가 구비된 125 mL 둥근바닥, 3-목 플라스크에, 100 mmol의 2-(2-아미노에틸)피리딘 및 20 mL의 탈이온수를 부가했다. 상기 혼합물을 70 °C로 가열한 후 80 mmol의 1,2,7,8-디에폭시옥탄을 적가했다. 수득한 혼합물을 80 °C로 설정된 오일 배쓰를 사용하여 약 4 시간 동안 가열한 후 추가의 4 시간 동안 실온에서 교반시켰다. 상기 반응 생성물 (반응 생성물 4)을 산성화된 물을 사용하여 희석하고 추가 정제 없이 사용했다.

[0072] 실시예 5

[0073] 수성 산 구리 전기도금조는, 구리 설페이트 펜타하이드레이트로부터의 40 g/L 구리 이온, 140 g/L 황산, 50 ppm 클로라이드 이온, 5 ppm의 가속제 및 2 g/L의 억제제를 조합하여 제조되었다. 상기 가속제는 비스(나트륨-설프로필)디설프아이드였다. 상기 억제제는 대략 1,000의 중량 평균 분자량 및 말단 하이드록실 그룹을 갖는 EO/PO 코폴리머였다. 전기도금조는 또한 실시예 1로부터의 1 ppm의 반응 생성물 1을 함유했다. 상기 배쓰의 pH는 1 미만이었다.

[0074] 50 μm 두께 및 복수의 개구를 갖는 패터화된 포토레지스트를 갖는 300 mm 실리콘 웨이퍼 세그먼트 (IMAT, Inc., Vancouver, WA로부터 입수가가능함)를 구리 전기도금조에 액침시켰다. 애노드는 가용성 구리 전극이었다. 상기 웨이퍼 및 상기 애노드를 정류기에 연결하고 구리 필터를 개구의 바닥에서 노출된 씨드 층 위에 전기도금했다. 개구 직경은 50 μm였다. 도금 동안 전류 밀도는 9 ASD였고, 구리 전기도금조의 온도는 25 °C였다. 전기도금 후 웨이퍼 상의 구리 필터의 어레이는 남겨두면서, 잔여 포토레지스트를 더 다우 케미칼 컴파니(the Dow Chemical Company)로부터 입수가가능한 BPR 광박리제(photostripper) 알칼리성 용액으로 스트리핑했다. 이후, 상기 구리 필터를 그것의 형태에 대해 분석했다. 상기 필터의 높이 및 TIR을 광학적 백색광 LEICA DCM 3D 현미경을 사용하여 측정했다.

[0075] %TIR은 하기 방정식에 의해 측정되었다:

[0076]
$$\%TIR = \frac{[높이_{중심} - 높이_{가장자리}]}{높이_{max}} \times 100,$$

[0077]
$$TIR = 높이_{중심} - 높이_{가장자리}$$

[0078] 8개의 필터의 평균 %TIR을 또한 표에서 보여주는 바와 같이 측정했다.

[0079] 표 1

필터 #	피치 (μm)	필터 높이 _{max} (μm)	필터 TIR (μm)	%TIR
1	100	32.1	1.2	3.7
2	100	29.9	1.7	5.7
3	100	30.0	2.5	8.3
4	100	30.6	2.7	8.8
5	100	32.1	2.9	9.0
6	250	34.8	2.7	7.6
7	250	35.1	3.0	8.5
8	250	34.3	3.4	9.9
평균	-----	32.4	2.5	7.7%

[0080]

[0081] 필터의 어레이에 대한 %WID는 광학적 백색광 LEICA DCM 3D 현미경 및 하기 방정식으로 결정되었다:

[0082]
$$\%WID = 1/2 \times \frac{[높이_{max} - 높이_{min}]}{높이_{avg}} \times 100$$

[0083] %WID는 7.9%였고, 평균 %TIR은 7.7%였다. 필터의 표면은 모두 매끄럽고 노들이 없는 것처럼 보였다. 반응 생성

물 1을 포함하는 구리 전기도금조는 우수한 구리 필러를 도금했다. 도 1은 씨드 층 상에 도금된 필러 중 하나의 300X AMRAY SEM 이미지이고, 광학 현미경으로 분석된다. 상기 필러의 표면 형태는 매끄럽고, 상기 필러는 실질적으로 편평한 표면을 가졌다. 상기 필러의 추정된 %TIR은 대략 0-5%였다.

[0084] 실시예 6

[0085] 50 μm 두께 및 복수의 개구를 갖는 패터화된 포토레지스트를 갖는 실리콘 웨이퍼 세그먼트 (IMAT, Inc., Vancouver, WA로부터 입수가가능함)를 실시예 5의 구리 전기도금조에 액침시켰다. 애노드는 가용성 구리 전극이었다. 웨이퍼 및 애노드를 정류기에 연결하고 구리 필러를 개구의 바닥에서 노출된 씨드 층 위에 전기도금했다. 도금 동안 전류 밀도는 9 ASD였고, 구리 전기도금조의 온도는 실온이었다.

[0086] 웨이퍼를 구리 필러로 도금한 후, 구리 필러의 상부를 SOLDERON™ BP TS6000 주석/은 전기도금 용액 (더 다우 케미칼 컴파니, Midland, MI로부터 입수가가능함)을 사용하여 주석-은 뱀납으로 전기도금했다. 상기 뱀납은 각각의 개구에서 최대 포토레지스트 수준까지 전기도금되었다. 이후 포토레지스트를 알칼리성 박리제를 사용하여 스트리핑했다. 이후 실리콘 웨이퍼를, 140/190/230/230/260 °C의 온도를 사용하는 5개의 가열 및 2개의 냉각 구역을 갖는, 시카마 인터내셔널, 인코포레이티드(Sikama International, Inc.)로부터 입수된 팔콘 8500 튜를 사용하여 리플로우시켰고, 이때 체류 시간은 30초였고, 컨베이어 속도는 100 cm/분이었고, 질소 유속은 40 큐빅 피트/시간 (대략 1.13 큐빅 미터/시간)이었다. ALPA 100-40 플럭스 (쿡슨 일렉트로닉스(Cookson Electronics), Jersey City, N.J., U.S.A)는 리플로우에 사용된 플럭스였다. 1회의 리플로우 사이클을 수행했다. 리플로우 후, 8개의 필러를 FIB-SEM을 사용하여 단면 절단하고 구리 필러와 뱀납 사이의 인터페이스를 공극에 대해 조사했다. 뱀납과 구리 필러 사이의 인터페이스에서는 공극이 관측되지 않았다.

[0087] 실시예 7

[0088] 실시예 5에 기재된 바와 같이 구리 필러 도금 공정을 반복했지만, 단, 실리콘 웨이퍼는 40 μm 두께, 및 20 μm 직경을 갖는 복수의 개구를 갖는 패터화된 포토레지스트 (IMAT, Inc., Vancouver, WA로부터 입수가가능함)를 가졌다. 반응 생성물 1을 10 ppm의 양으로 구리 전기도금조에 포함시켰고 도금을 4.5 ASD에서 수행했다. 구리 필러를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0089] 표 2

필러 #	피치 (μm)	필러 높이 _{max} (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	100	17.8	1.9	10.7
2	100	16.8	2.2	13.0
3	100	16.5	1.9	11.5
4	100	16.5	1.8	10.9
5	100	17.5	2.0	11.4
6	250	18.2	2.1	11.5
7	250	18.3	2.1	11.5
8	250	17.7	2.1	11.9
평균	-----	17.4	2.0	11.6%

[0090]

[0091] 필러의 어레이에 대한 %WID는 5%였고 평균 %TIR은 11.6%였다. 필러의 표면은 매끄럽고 노들이 없는 것처럼 보였다. 필러는 약간 반구형 모양이었지만 뱀납 범프를 수용하기에는 적합했다.

[0092] 실시예 8

[0093] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필러 도금 공정을 반복했지만, 단, 반응 생성물 1을 10 ppm의 양으로 구리 전기도금조에 포함시켰다. 8개의 필러를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0094] 표 3

필러 #	피치 (μm)	필러 높이 _{max} (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	100	34.1	3.3	9.7
2	100	32.2	2.3	7.1
3	100	31.6	2.4	7.6
4	100	32.1	2.5	7.8
5	100	34.3	2.7	7.9
6	250	37.5	1.7	4.5
7	250	37.8	2.4	6.3
8	250	36.4	2.3	6.3
평균	-----	34.5	2.5	7.1%

[0095]

[0096] %WID는 7.1%였고, 평균 %TIR은 7.1%였다. 필러의 표면은 매끄럽고 노들이 없는 것처럼 보였다. 필러는 땀납 범프를 수용하기에 충분히 편평한 상부를 가졌다.

[0097] 실시예 9

[0098] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필러 도금 공정을 반복했지만, 단, 반응 생성물 1을 0.25 ppm의 양으로 구리 전기도금조에 포함시켰고, 구리 전기도금조는 온도가 30 °C였고, 구리 도금을 14 ASD의 전류 밀도에서 수행했다. 하기 표 4는 300 mm 실리콘 웨이퍼 세그먼트의 분석으로부터 취득된 데이터를 개시한다.

[0099] 표 4

필러 #	피치 (μm)	필러 높이 _{max} (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	100	30.2	-0.6	-2.0
2	100	27.8	-0.5	-1.8
3	100	27.2	-0.5	-1.8
4	100	27.2	-0.3	-1.1
5	100	29.6	-0.7	-2.4
6	250	34.5	-1.9	-5.5
7	250	33.5	-1.6	-4.8
8	250	31.0	-0.9	-2.9
평균	-----	30.1	-0.9	-2.8%

[0100]

[0101] %WID는 12.2%인 것으로 측정되었고 평균 %TIR은 -2.8%였다. 필러의 형태는 매끄러운 것처럼 보였고 노들이 없었다.

[0102] 실시예 10

[0103] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필러 도금 공정을 반복했지만, 단, 실리콘 웨이퍼는 40 μm 두께, 및 20 μm의 직경을 갖는 복수의 개구를 갖는 패턴화된 포토레지스트 (IMAT, Inc., Vancouver, WA로부터 입수가능함)를 가졌다. 반응 생성물 2를 1 ppm의 양으로 구리 전기도금조에 포함시켰고, 도금을 4.5 ASD에서 수행했다. 8개의 구리 필러를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0104] 표 5

필러 #	피치 (μm)	필러 높이 _{max} (μm)	필러 TIR (μm)	%TIR
1	100	17.0	1.8	10.6
2	100	15.8	1.8	11.4
3	100	15.5	1.9	12.3
4	100	15.8	1.8	11.4
5	100	17.3	1.7	9.8
6	250	18.9	1.6	8.5
7	250	18.7	1.8	9.6
8	250	17.4	1.7	9.8
평균	-----	17.1	1.8	10.4%

[0105]

[0106] %WID는 9%였고, 평균 %TIR은 10.4%였다. 필터의 표면은 매끄럽고 노들이 없는 것처럼 보였다. 필터는 약간 반구 형이었지만 뿔뿔을 수용하기에 상부가 충분히 편평했다.

[0107] 실시예 11

[0108] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필터 도금 공정을 반복했지만, 단, 실리콘 웨이퍼는 50 μm 두께, 및 50 μm의 직경을 갖는 복수의 개구를 갖는 패터화된 포토레지스트 (IMAT, Inc., Vancouver, WA로부터 입수가능함)를 가졌고, 반응 생성물 3을 반응 생성물 1 대신 상기 배스에 포함시켰다. 반응 생성물 3을 10 ppm의 양으로 구리 전기도금조에 포함시켰고, 도금을 9 ASD에서 수행했다. 8개의 구리 필터를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0109] 표 6

필터 #	피치 (μm)	필터 높이 _{max} (μm)	필터 TIR (μm)	%TIR
1	100	31.9	2.8	8.8
2	100	30.4	3.2	10.5
3	100	30.2	3.0	9.9
4	100	30.6	2.7	8.8
5	100	32.5	1.8	5.5
6	250	35.5	1.6	4.5
7	250	34.1	1.8	5.3
8	250	33.2	2.0	6.0
평균	-----	32.3	2.7	7.4%

[0110]

[0111] %WID는 8.3%였고, 평균 %TIR은 7.4%였다. 필터의 표면은 매끄럽고 노들이 없는 것처럼 보였다. 필터의 상부는 뿔뿔 범프를 수용하기에 충분히 편평했다.

[0112] 실시예 12

[0113] 실시예 6의 방법을 반복했지만, 단, 구리 전기도금조 내의 반응 생성물은 상기 실시예 3의 반응 생성물 3이었다. 구리 필터의 상부를 SOLDERON™ BP TS6000 주석/은 전기도금 용액으로 도금한 후 실시예 6에 기재된 바와 같이 리플로우했다. 리플로우 후, 8개의 구리 필터를 FIB-SEM을 사용하여 단면 절단하고 구리 필터와 뿔뿔 사이의 인터페이스를 공극에 대해 조사했다. 뿔뿔과 구리 필터 사이의 인터페이스에서는 공극이 관측되지 않았다.

[0114] 실시예 13

[0115] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필터 도금 공정을 반복했지만, 단, 반응 생성물 4를 반응 생성물 1 대신 상기 배스에 포함시켰고, 구리 도금을 14 ASD에서 수행했다. 반응 생성물 4를 1 ppm의 양으로 상기 구리 배스에 추가했다. 8개의 필터를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0116] 표 7

필터 #	피치 (μm)	필터 높이 _{max} (μm)	필터 TIR (μm)	%TIR
1	100	29.2	-1.3	-4.5
2	100	25.8	-1.3	-5.0
3	100	25.0	-1.0	-4.0
4	100	24.9	-0.7	-2.8
5	100	27.3	-0.9	-3.3
6	250	32.9	-3.3	-10.0
7	250	31.5	-2.5	-7.9
8	250	28.3	-1.4	-4.9
평균	-----	28.1	-1.6	-5.3%

[0117]

[0118] %WID는 14.2%였고, 평균 %TIR은 -5.3%였다. 필터의 표면은 매끄럽고 노들이 없는 것처럼 보였다. 필터가 아주 약간 오목하더라도, 전반적으로 상부는 실질적으로 편평했다. 도 2는 전기도금된 필터 중 하나의 SEM이다.

[0119] 실시예 14

[0120] 실시예 6의 방법을 반복했지만, 단, 구리 전기도금조 중 반응 생성물은 상기 실시예 4의 반응 생성물 4였고, 구리 전기도금을 14 ASD에서 수행했다. 구리 필터의 상부를 SOLDERON™ BP TS6000 주석/은 전기도금 용액으로 도금한 후 실시예 6에 기재된 바와 같이 리플로우했다. 리플로우 후, 8개의 구리 필터를 FIB-SEM을 사용하여 단면 절단하고 구리 필터와 뿔납 사이의 인터페이스를 공극에 대해 조사했다. 뿔납과 구리 필터 사이의 인터페이스에서는 공극이 관측되지 않았다.

[0121] 실시예 15 (비교)

[0122] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필터 도금 공정을 반복했지만, 단, 실리콘 웨이퍼는 40 μm 두께, 및 20 μm의 직경을 갖는 복수의 개구를 갖는 패터화된 포토레지스트 (IMAT, Inc., Vancouver, WA로부터 입수가가능함)를 가졌고, 구리 배스에 반응 생성물을 포함하지 않았다. 구리 전기도금조는 하기 성분을 가졌다: 구리 설페이트 펜타하이드레이트로부터의 40 g/L 구리 이온, 140 g/L 황산, 50 ppm 클로라이드 이온, 5 ppm의 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드, 및 말단 하이드록실 그룹을 갖는, 중량 평균 분자량이 대략 1,000인 EO/PO 코폴리머 억제제 2 g/L. 상기 배스의 pH는 1 미만이었다. 물을 제외한 추가의 성분은 상기 배스에 포함되지 않았다. 구리 전기도금을 9 ASD에서 수행했다. 8개의 구리 필터를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0123] 표 8

필터 #	피치 (μm)	필터 높이 _{max} (μm)	필터 TIR (μm)	%TIR
1	100	18.7	2.5	13.4
2	100	16.1	2.7	17.0
3	100	15.8	2.7	17.1
4	100	15.8	2.8	17.7
5	100	17.5	2.5	14.3
6	250	21.8	2.6	12.0
7	250	22.0	2.7	12.3
8	250	19.4	2.6	13.4
평균	-----	18.4	2.7	14.6%

[0124]

[0125] 필터가 노들 없이 평활면을 갖는 것처럼 보일지라도, 전반적인 결과는 좋지 못했고, %WID는 17%를 초과했고, 평균 %TIR은 12%를 초과했다. 분석된 모든 필터는 심하게 반구형 상부를 나타냈다.

[0126] 실시예 16 (비교)

[0127] 콘덴서 및 온도계가 구비된 125 mL 둥근바닥, 3-목 플라스크에, 90 mmol의 2-메틸퀴놀린-4-아민, 10 mmol의 2-(2-아미노에틸)피리딘을 20 mL의 탈이온수 및 5 mL의 50% 황산의 혼합물에 추가했다. 상기 혼합물을 80 °C로 가열한 후 100 mmol의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르를 적가했다. 수득한 혼합물을 95 °C로 설정된 오일 배스를 사용하여 약 4 시간 동안 가열한 후 실온에서 추가의 8 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 생성물 (반응 생성물 5-비교용)을 산성화된 물을 사용하여 희석하고 추가 정제 없이 사용했다.

[0128] 실시예 17 (비교)

[0129] 콘덴서 및 온도계가 구비된 125 mL 둥근바닥, 3-목 플라스크에, 50 mmol의 2-(2-아미노에틸)피리딘 및 20 mL의 탈이온수를 추가했다. 상기 혼합물을 70 °C로 가열한 후 50 mmol의 에피클로로히드린을 적가했다. 수득한 혼합물을 80 °C로 설정된 오일 배스를 사용하여 약 4 시간 동안 가열한 후 실온에서 추가의 4 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 생성물 (반응 생성물 6-비교용)을 물로 희석하고, 추가 정제 없이 사용했다.

[0130] 실시예 18 (비교)

[0131] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필터 도금 공정을 반복했지만, 단, 실시예 16으로부터의 반응 생성물 5-비교용을 반응 생성물 1 대신 상기 배스에 포함시켰다. 구리 전기도금을 9 ASD에서 수행했다. 반응 생성물 5-비교용을 1 ppm의 양으로 상기 구리 배스에 추가했다. 8개의 필터를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0132] 많은 필터는 노들을 갖는 굴곡 표면을 가졌고, 모든 필터는 형상이 불규칙했으며, 다수가 도 3에서 보여주는 바와 같이 "싱크-홀(sink-hole)" 상부를 가졌다. %WID 및 %TIR은, 필터가 프로필로미터로 정확하게 판독되기에 너무 불량했기 때문에 측정되지 못했다.

[0133] 실시예 19 (비교)

[0134] 실시예 5의 방법을 반복했지만, 단, 반응 생성물-5 비교용을 반응 생성물 1 대신 10 ppm의 양으로 상기 구리 배스에 추가했다. 결과는 실시예 18에서와 실질적으로 동일했으며, 대부분의 필터는 굴곡 표면을 가졌고, 모두 오목하거나 싱크-홀 상부를 가졌다. 프로필로미터는 필터를 정확하게 판독할 수 없었다.

[0135] 실시예 20 (비교)

[0136] 실시예 5에 기재된 바와 같은 구리 필터 도금 공정을 반복했지만, 단, 실시예 17로부터의 반응 생성물 6-비교용을 반응 생성물 1 대신 상시 배스에 포함시켰다. 구리 전기도금을 14 ASD에서 수행했다. 반응 생성물 6-비교용을 10 ppm의 양으로 상기 구리 배스에 추가했다. 8개의 필터를 그것의 형태에 대해 분석했다.

[0137] 표 9

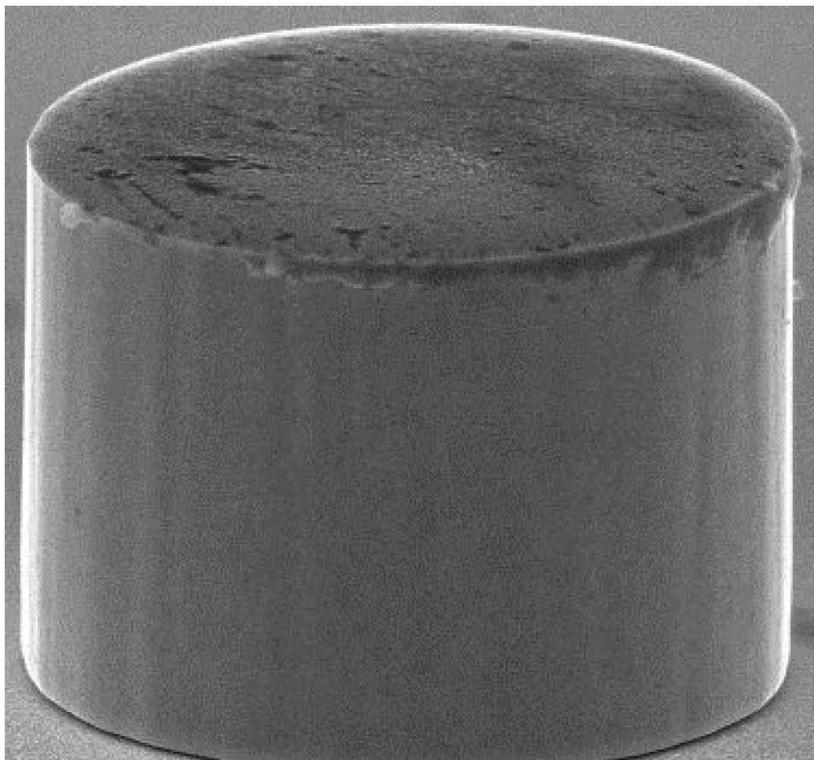
필터 #	피치 (μm)	필터 높이 _{max} (μm)	필터 TIR (μm)	%TIR
1	100	33.8	-4.4	-13.0
2	100	30.0	-4.1	-13.7
3	100	28.8	-4.0	-13.9
4	100	28.4	-3.5	-12.3
5	100	30.4	-2.4	-7.9
6	250	33.8	-2.6	-7.7
7	250	30.0	-1.8	-6.0
8	250	28.8	-4.5	-15.6
평균	-----	32.2	-3.4	-11.3%

[0138]

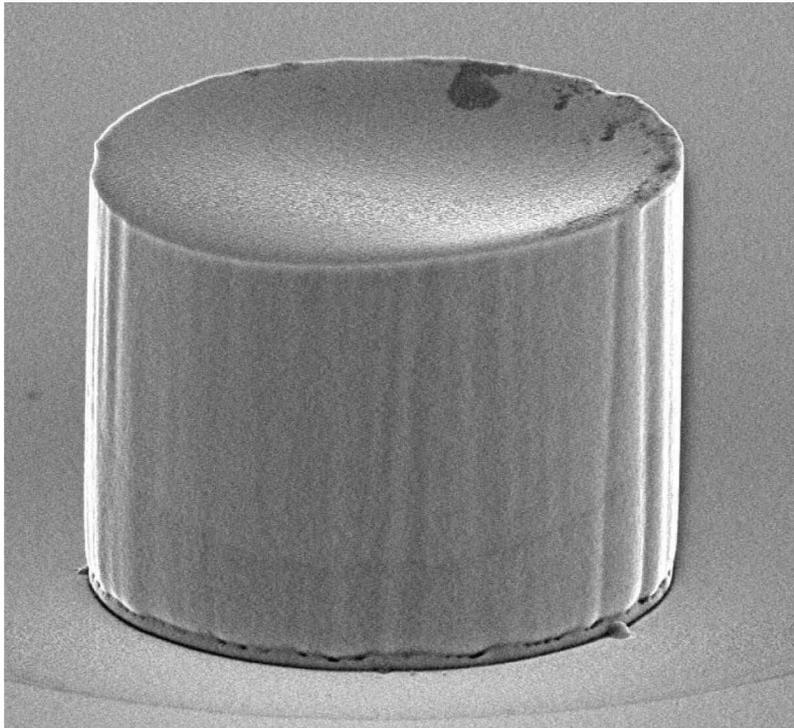
[0139] 필터는 평활면을 가졌다. %WID는 12.7%였고, 평균 %TIR은 -11.3%였다. 모든 필터는 심하게 오목한 상부를 가졌다.

도면

도면1



도면2



도면3

