



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0092626  
(43) 공개일자 2014년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25D 3/38 (2006.01) C25D 7/12 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0004909  
(22) 출원일자 2013년01월16일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
삼성전자주식회사  
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)  
가부시킴가이사 아데카  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고  
(72) 발명자  
박명범  
경기도 화성시 동탄반석로 71 (반송동, 동탄솔빛 마을 쌍용예가) 442동 101호  
강윤덕  
경기도 화성시 동탄반석로 207 (반송동, 동탄시 범한빛마을 삼부르네상스) 205동 1104호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
박영우

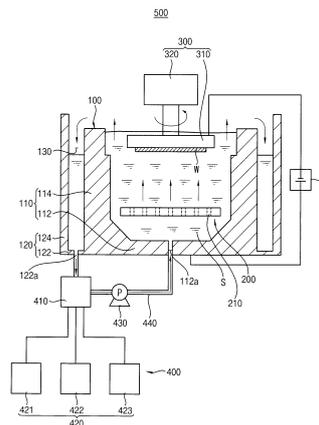
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 구리 전해 도금액, 구리 도금 장치 및 이를 이용한 구리 범프 형성 방법

(57) 요약

구리 도금액, 도금 장치 및 구리 범프 형성방법에 있어서, 구리 도금액은 수용성 구리염, 황화물 이온(sulfide ions) 및 염화물 이온(chloride ions)을 포함하는 전해질 수용액, 황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하는 가속제, 폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 억제하는 억제제 및 전해질 수용액에서 양이온으로 용해되는 질소를 구비하는 수용성 폴리머를 함유하는 레벨러를 포함한다. 도금과정에서 레벨러는 질소 양이온을 공급하여 국부적인 전류밀도 상승을 억제한다. 구리범프의 평탄도 손상없이 도금속도를 높일 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**김기현**

서울특별시 광진구 동일로52길 11-9 (군자동) 4층

**조윤정**

경기도 화성시 동탄반석로 71 (반송동, 동탄솔빛마을 쌍용예가) 454동 605호

**최정식**

경기도 성남시 분당구 금곡로 233 (금곡동, 청솔마을동아아파트) 1003동 703호

**아리에토모코**

일본 1168554, 도쿄, 아라카와구, 히가시오구 7쵸메, 2반 35고

**모리시마유지**

전라북도 완주군 봉동읍 완주산단2로 70

**우선아**

전라북도 완주군 봉동읍 완주산단2로 70

**토요다쇼헤이**

전라북도 완주군 봉동읍 완주산단2로 70

**김범준**

전라북도 완주군 봉동읍 완주산단2로 70

**즈시타케히로**

일본 1168554, 도쿄, 아라카와구, 히가시오구 7쵸메 2반 35고

**요시이타카히로**

일본 1168554, 도쿄, 아라카와구, 히가시오구 7쵸메, 2반 35고

**타나카신이치**

전라북도 완주군 봉동읍 완주산단2로 70

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

수용성 구리염, 황화물 이온(sulfide ions) 및 염화물 이온(chloride ions)을 포함하는 전해질 수용액;

황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하는 가속제;

폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 억제하는 억제제; 및

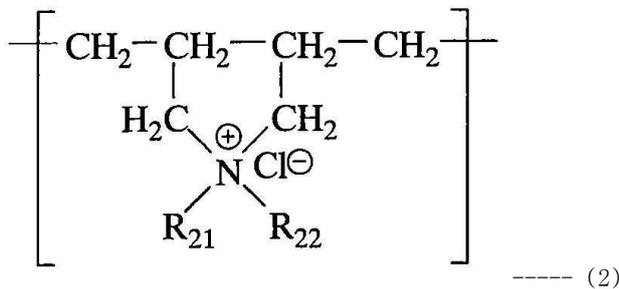
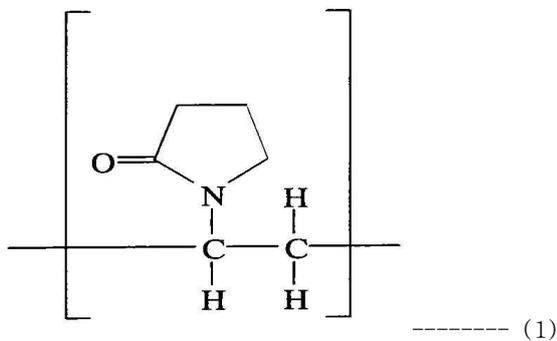
상기 전해질 수용액에서 양이온으로 용해되는 질소를 구비하는 수용성 폴리머를 함유하는 레벨러를 포함하는 것을 특징으로 하는 함유하는 구리 전해 도금액.

**청구항 2**

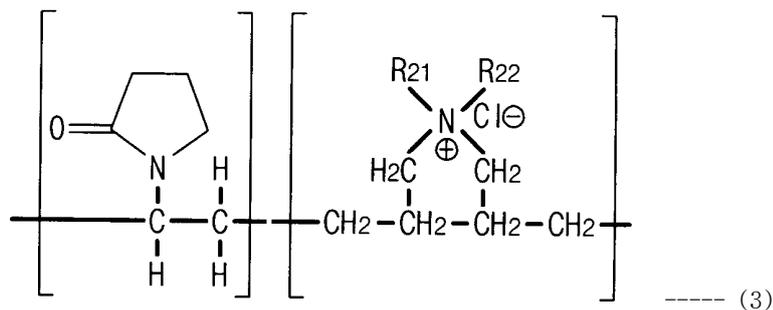
제1항에 있어서, 상기 전해질 수용액에 포함된 구리이온은 10g/L 내지 200g/L의 농도를 갖고, 상기 황화물 이온은 5g/L 내지 50g/L의 농도를 가지며 상기 염화물 이온은 10g/L 내지 100g/L의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 구리 전해 도금액.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 레벨러는 0.1g/L 내지 10g/L의 농도를 갖고 화학 구조식 (1) 내지 (3) 중의 어느 하나를 포함하는 유기 화합물인 것을 특징으로 하는 구리 전해 도금액.



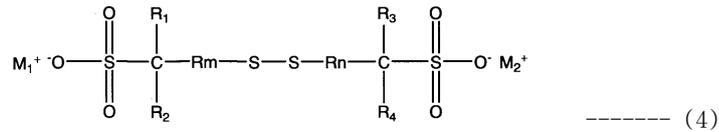
(구조식 (2)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)



(구조식 (3)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 가속제는 3 내지 100g/L의 농도를 갖고 구조식 (4)로 표시되는 디설파이드 화합물을 포함하고,



(상기 구조식 (4)에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소이며, R<sub>m</sub>과 R<sub>n</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 시클로알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 탄화수소이고, M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>2</sub><sup>+</sup>는 서로 독립적으로 수소 이온, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온),

상기 억제제는 10 내지 500g/L의 농도를 갖고 분자량이 300 내지 10,000이며, 에틸렌옥사이드 함유량(EO%)이 1 내지 99%(w/w)인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 삼블록 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 전해 도금액.

**청구항 5**

수용성 구리염, 황화물 이온(sulfide ions) 및 염화물 이온(chloride ions)을 포함하는 전해질 수용액, 황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하는 가속제, 폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 억제하는 억제제 및 상기 전해질 수용액에서 양이온으로 용해되는 질소를 구비하는 수용성 폴리머를 함유하는 레벨러의 혼합물인 구리 도금액이 저장되는 도금챔버;

상기 도금액에 용해되어 구리이온을 생성하고 상기 도금챔버의 내부에서 상기 도금액을 균일하게 분산하는 분산판;

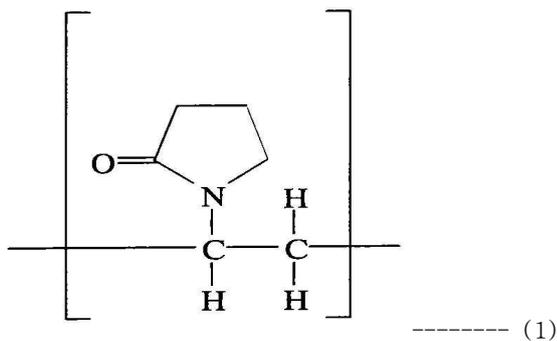
상기 분산판과 전기적으로 연결되어 외부전원에 의해 전기회로를 형성하고 도금대상 기판이 고정되는 기판 고정부; 및

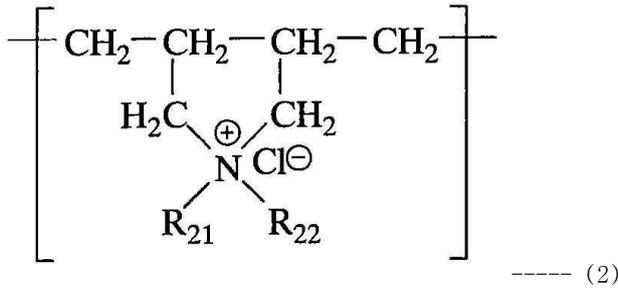
상기 도금챔버의 내부로 상기 도금액을 공급하는 도금액 공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 전해 도금장치.

**청구항 6**

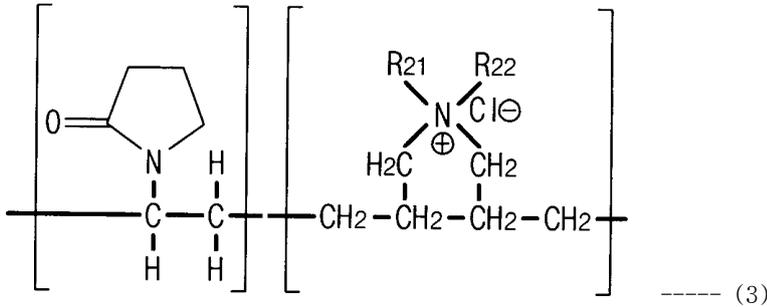
제5항에 있어서, 상기 전해질 수용액에 포함된 구리이온은 10g/L 내지 200g/L의 농도를 갖고, 상기 황화물 이온은 5g/L 내지 50g/L의 농도를 가지며 상기 염화물 이온은 10g/L 내지 100g/L의 농도를 갖고,

상기 레벨러는 0.1g/L 내지 10g/L의 농도를 갖고 화학 구조식 (1) 내지 (3) 중의 어느 하나를 구비하는 유기 화합물을 포함하며,



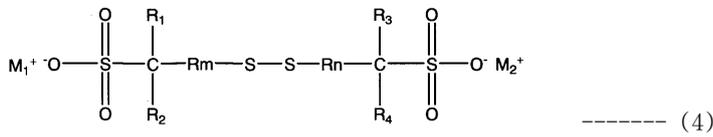


(구조식 (2)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)



(구조식 (3)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기),

상기 가속제는 3 내지 100g/L의 농도를 갖고 구조식 4로 표시되는 디설파이드 화합물을 포함하고,



(상기 구조식 (4)에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소이며, R<sub>m</sub>과 R<sub>n</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 시클로알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 탄화수소이고, M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>2</sub><sup>+</sup>는 서로 독립적으로 수소 이온, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온),

상기 억제제는 10 내지 500g/L의 농도를 갖고 분자량이 300 내지 10,000이며, 에틸렌옥사이드 함유량(E0%)이 1 내지 99%(w/w)인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 삼블록 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 전해 도금장치.

**청구항 7**

전극패턴이 구비된 반도체 칩의 상면에 상기 전극패턴을 부분적으로 노출하는 관통 홀을 구비하는 절연막 패턴을 형성하는 단계;

상기 절연막 패턴 상에 상기 관통 홀의 형상 프로파일을 따라 예비 금속 기저막을 형성하는 단계;

상기 예비 금속 기저막 상에 상기 관통 홀과 연통하고 상기 관통 홀의 내부 및 상기 관통 홀과 인접한 상기 예비 금속 기저막을 노출하는 개구를 구비하는 마스크 패턴을 형성하는 단계;

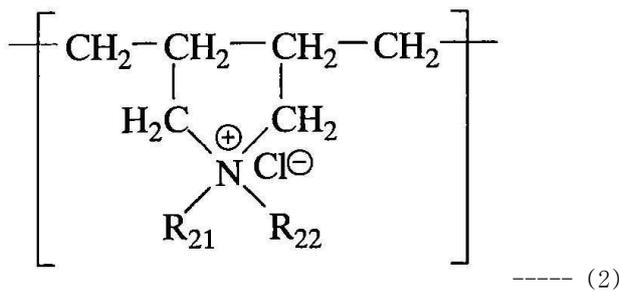
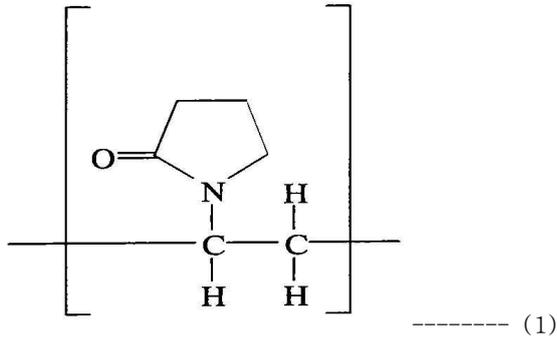
구리염을 포함하는 전해질 수용액과 3 내지 100g/L의 농도를 갖는 가속제, 10 내지 500g/L의 농도를 갖고 분자량이 300 내지 10,000인 억제제 및 0.1g/L 내지 10g/L의 농도를 갖는 레벨러를 혼합한 도금액을 이용하는 전해 도금 공정으로 상기 개구를 매립하여 노출된 상기 예비 금속 기저막 상에 예비 구리 범프를 형성하는 단계;

상기 마스크 패턴을 제거하고 상기 예비 구리 범프에 대하여 리플로우 공정을 수행하여 구리 범프를 형성하는 단계; 및

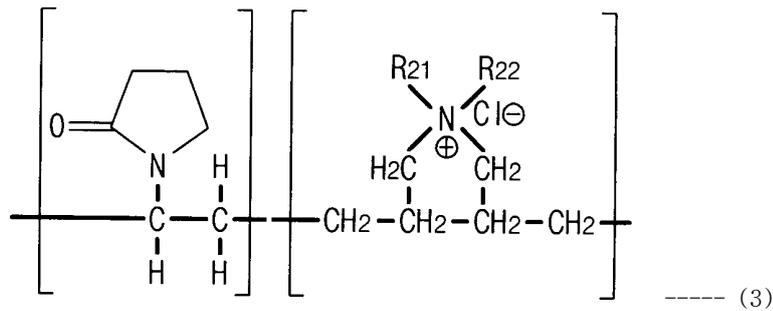
상기 구리 범프를 식각 마스크로 하여 상기 절연막 패턴 상에 형성된 상기 예비 금속 기저막을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 범프 형성방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전해질 수용액에 포함된 구리이온은 10g/L 내지 200g/L의 농도를 갖고, 상기 황화물 이온은 5g/L 내지 50g/L의 농도를 가지며 상기 염화물 이온은 10g/L 내지 100g/L의 농도를 갖고, 상기 레벨러는 화학 구조식 (1) 내지 (3) 중의 어느 하나를 구비하는 유기 화합물을 포함하며,

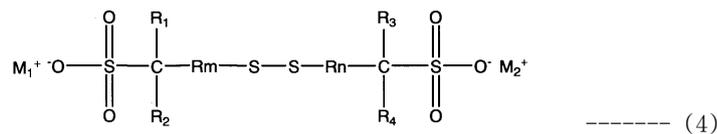


(구조식 (2)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)



(구조식 (3)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기),

상기 가속제는 구조식 4로 표시되는 디설파이드 화합물을 포함하고,



(상기 구조식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소이며, R<sub>m</sub>과 R<sub>n</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 시클로알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 탄화수소이고, M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>2</sub><sup>+</sup>는 서로 독립적으로 수소 이온, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온),

상기 억제제는 에틸렌옥사이드 함유량(EO%)이 1 내지 99%(w/w)인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 삼블록 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 범프 형성방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 예비 구리 범프를 형성하는 단계는

상기 전해질 수용액, 상기 가속제, 상기 억제제 및 상기 레벨러를 혼합하여 상기 도금액을 형성하는 단계;

상기 반도체 칩을 기판 고정부에 고정하여 도금챔버로 로딩하는 단계;

상기 반도체 칩이 잠길 때까지 상기 도금챔버로 상기 도금액을 공급하는 단계;

상기 도금액에서 구리이온을 생성하는 분산판과 상기 기판 고정부를 연결하는 전기회로에 전원을 공급하여 상기 관통 홀 및 상기 개구를 통하여 노출된 상기 예비 금속 기저막 상에 구리막을 형성하는 단계; 및

상기 반도체 칩을 상기 기판 고정부로부터 분리하고 상기 도금챔버로부터 언로딩하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 범프 형성방법.

### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 구리막을 형성하는 단계는 4.5 $\mu\text{m}/\text{min}$  내지 5.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 도금속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 범프 형성방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 구리 전해 도금 용액, 구리 도금 장치 및 이를 이용한 구리 범프 형성방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 플립 칩에 구리 범프를 형성하기 위한 구리 도금용액과 구리 도금 장치 및 이를 이용한 구리 범프 형성방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 반도체 패키지 구조물 또는 인쇄회로기판과 같은 패키지용 기판 구조물은 일반적으로 솔더 범프 또는 솔더볼과 같이 외부와 전기적 신호를 교환하기 위한 접속단자를 구비한다. 따라서, 상기 패키지 구조물이나 기판 구조물의 생산효율은 접속단자의 생산효율에 큰 영향을 받는다.

[0003] 특히, 웨이퍼와 같은 반도체 기판 상에 배치된 집적회로 칩에 접속수단인 솔더 범프를 결합하여 칩 단위로 절단(sewing)한 칩 스케일 패키지(CSP)는 전자제품의 소형화 경향을 반영하기 위한 소형 패키지로 널리 이용되고 있다. 예를 들면, 상기 솔더 범프가 집적회로 칩의 비활성면에 배치되는 플립 칩으로 제공되고 상기 솔더 범프와 회로기판의 접속패드를 결합함으로써 반도체 패키지를 용이하게 형성할 수 있다.

[0004] 일반적으로 플립 칩에 부착된 솔더 범프는 구리(Cu), 니켈(Ni), 주석 합금(SnPb, SnAg)과 같은 도전성 금속물질을 반도체 칩의 접속패드 상에 도금하고 상기 도금된 박막을 리플로우 공정을 통하여 상기 접속패드에 접착시킴으로써 완성된다. 이때, 칩 스케일 패키지와 회로기판의 접촉 안정성을 높이기 위해 솔더 범프의 균일도 및 도금속도를 높이기 위하여 다양한 도금용액들이 사용되고 있다.

[0005] 그러나, 상기 솔더범프의 균일도와 도금속도는 서로 상충관계(trade-off)에 있다. 도금공정의 도금속도는 도금액에 인가되는 전류밀도(current density)에 비례하지만, 전류밀도가 높을 경우 기판의 표면에서의 금속 석출과정이 국지적으로 정상상태에서 벗어나게 되어 도금되는 금속막이 부분적으로 과도하게 성장하거나 충분한 성장이 이루어지지 않는 이상 성장(abnormal growth) 불량을 유발한다. 이에 따라, 솔더범프의 표면 평탄도가 저하되어 외부 접속체와의 사이에 충분한 접촉면적을 제공하지 못하는 문제점이 있다.

[0006] 솔더 범프로 널리 이용되는 구리 범프에 대하여 다양한 도금액이 알려져 있지만, 솔더범프의 표면 평탄도를 훼손하지 않으면서 만족할만한 도금속도를 확보할 수 있는 도금액은 알려져 있지 않다.

[0007] 따라서, 표면 평탄도를 훼손하지 않으면서 도금속도를 높일 수 있는 새로운 구리 도금액 및 이를 이용한 구리 도금장치와 상기 구리 도금장치를 이용하여 공정효율을 높일 수 있는 구리 범프 형성공정이 요구되고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 실시예들은 상기의 문제점을 해결하고자 제안된 것으로서, 솔더범프의 표면 평탄도를 저하시키지 않

으면서 도금속도를 높일 수 있는 구리 도금액을 제공한다.

[0009] 본 발명의 다른 실시예들은 상기 구리 도금액을 이용하여 구리 도금을 수행하는 구리 도금 장치를 제공한다.

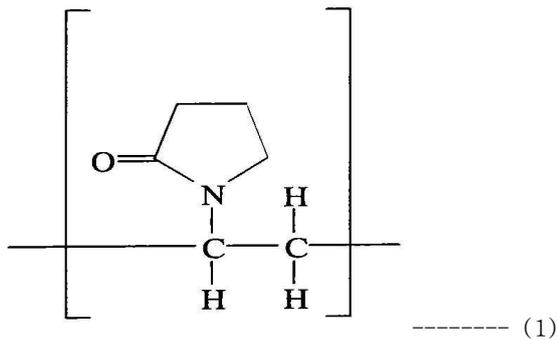
[0010] 본 발명의 다른 실시예들은 상기 구리 도금장치를 이용하여 구리 범프를 형성하는 방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

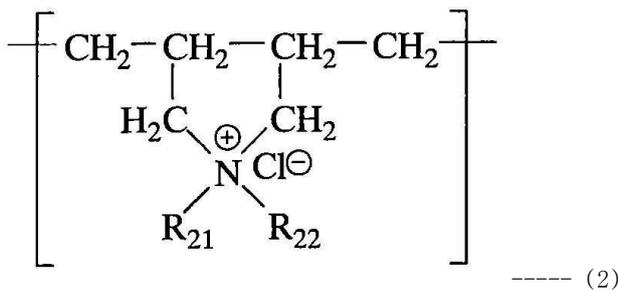
[0011] 본 발명의 일 목적을 달성하기 위한 실시예들에 의한 구리 도금 용액은 수용성 구리염, 황화물 이온(sulfide ions) 및 염화물 이온(chloride ions)을 포함하는 전해질 수용액, 황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하는 가속제, 폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 억제하는 억제제 및 상기 전해질 수용액에서 양이온으로 용해되는 질소를 구비하는 수용성 폴리머를 함유하는 레벨러를 포함한다.

[0012] 일실시예로서, 상기 전해질 수용액에 포함된 구리이온은 10g/L 내지 200g/L의 농도를 갖고, 상기 황화물 이온은 5g/L 내지 50g/L의 농도를 가지며 상기 염화물 이온은 10g/L 내지 100g/L의 농도를 갖는다.

[0013] 일실시예로서, 상기 레벨러는 0.1g/L 내지 10g/L의 농도를 갖고 화학 구조식 (1) 내지 (3) 중의 어느 하나를 포함하는 유기 화합물을 포함한다.



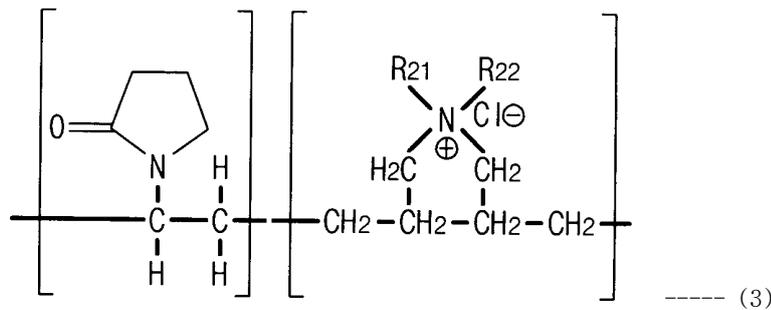
[0014]



[0015]

[0016] (구조식 (2)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)

[0016]



[0017]

[0018] (구조식 (3)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)

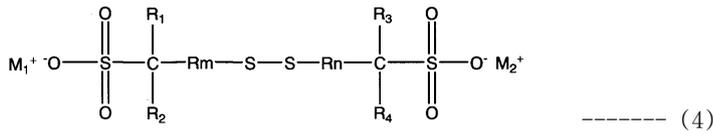
[0018]

[0019] 일실시예로서, 상기 레벨러는 상기 구조식 (1) 내지 (3)으로 표시된 유기 화합물의 공중합체를 포함할 수 있다.

[0019]

[0020] 일실시예로서, 상기 가속제는 3 내지 100g/L의 농도를 갖고 구조식 (4)로 표시되는 디설파이드 화합물을 포함하고,

[0020]



[0021]

[0022]

(상기 구조식 (4)에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소이며, R<sub>m</sub>과 R<sub>n</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 시클로알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 탄화수소이고, M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>2</sub><sup>+</sup>는 서로 독립적으로 수소 이온, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온),

[0023]

상기 억제제는 10 내지 500g/L의 농도를 갖고 분자량이 300 내지 10,000이며, 에틸렌옥사이드 함유량(EO%)이 1 내지 99%(w/w)인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 삼블록 공중합체를 포함한다.

[0024]

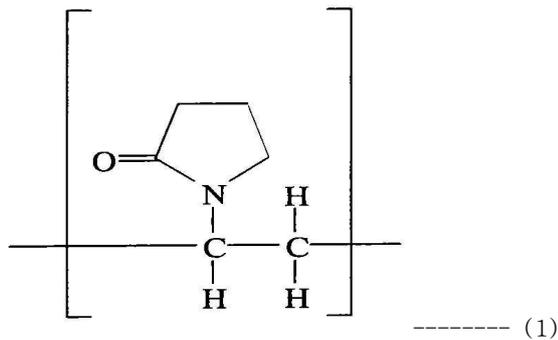
본 발명의 일 목적을 달성하기 위한 실시예들에 의한 구리 도금 장치는 수용성 구리염, 황화물 이온(sulfide ions) 및 염화물 이온(chloride ions)을 포함하는 전해질 수용액, 황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하는 가속제, 폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 억제하는 억제제 및 상기 전해질 수용액에서 양이온으로 용해되는 질소를 구비하는 수용성 폴리머를 함유하는 레벨러의 혼합물인 구리 도금액이 저장되는 도금챔버, 상기 도금액에 용해되어 구리이온을 생성하고 상기 도금챔버의 내부에서 상기 도금액을 균일하게 분산하는 분산판, 상기 분산판과 전기적으로 연결되어 외부전원에 의해 전기회로를 형성하고 도금대상 기판이 고정되는 기판 고정부, 및 상기 도금챔버의 내부로 상기 도금액을 공급하는 도금액 공급부를 포함한다.

[0025]

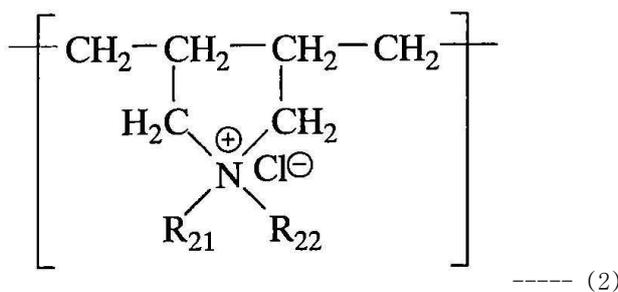
일 실시예로서, 상기 전해질 수용액에 포함된 구리이온은 10g/L 내지 200g/L의 농도를 갖고, 상기 황화물 이온은 5g/L 내지 50g/L의 농도를 가지며 상기 염화물 이온은 10g/L 내지 100g/L의 농도를 갖고,

[0026]

상기 레벨러는 0.1g/L 내지 10g/L의 농도를 갖고 화학 구조식 (1) 내지 (3) 중의 어느 하나를 구비하는 유기 화합물을 포함하며,



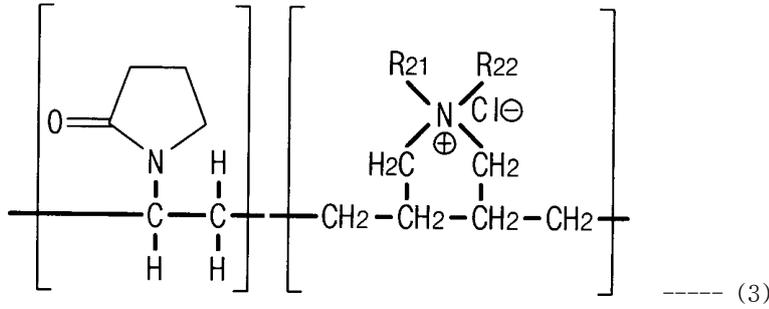
[0027]



[0028]

[0029]

(구조식 (2)에서 R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)



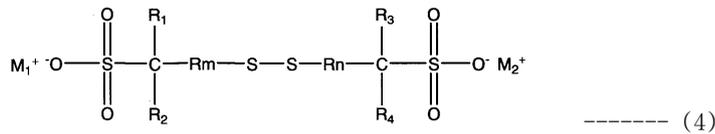
[0030]

[0031]

[0032]

(구조식 (3)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기),

상기 가속제는 3 내지 100g/L의 농도를 갖고 구조식 4로 표시되는 디설파이드 화합물을 포함하고,



[0033]

[0034]

(상기 구조식 (4)에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소이며, R<sub>m</sub>과 R<sub>n</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 시클로알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 탄화수소이고, M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>2</sub><sup>+</sup>는 서로 독립적으로 수소 이온, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온),

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

상기 억제제는 10 내지 500g/L의 농도를 갖고 분자량이 300 내지 10,000이며, 에틸렌옥사이드 함유량(E0%)이 1 내지 99%(w/w)인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 삼블록 공중합체를 포함한다.

일실시예로서, 상기 분산판은 상기 전해질 수용액에 용해된 이온들과의 전자 친화도의 차이에 의해 구리 평판을 포함하여 상기 전기회로의 양극으로 기능하고 상기 기관 고정부는 상기 분산판으로부터 전달된 전자가 집속되는 도전성 평판을 포함하여 상기 전기회로의 음극으로 기능한다.

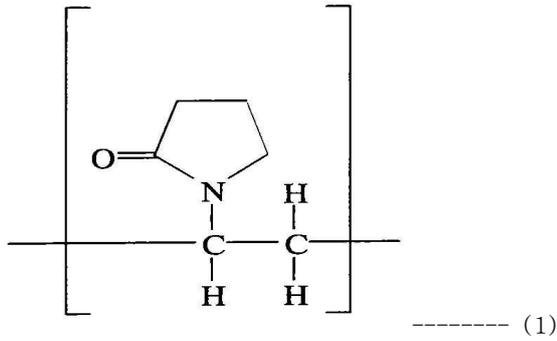
일실시예로서, 상기 외부전원은 상기 기관의 도금표면에 대하여 0.1mA/cm<sup>2</sup> 내지 300mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 갖도록 전류를 공급한다.

일실시예로서, 상기 도금액 공급부는 상기 전해질 수용액 및 상기 가속제, 상기 억제제 및 상기 레벨러를 포함하는 첨가제를 혼합하여 상기 구리 도금액을 형성하는 도금액 혼합기, 상기 도금액 혼합기와 연결되고 상기 첨가제를 상기 도금액 혼합기로 공급하는 첨가제 저장조, 상기 도금액 혼합기와 상기 도금챔버 사이에 연결되어 상기 구리 도금액이 유동하는 유동라인 및 상기 유동 라인 상에 배치되어 상기 도금액 혼합기로부터 상기 구리 도금액을 배출하는 배출펌프를 포함한다.

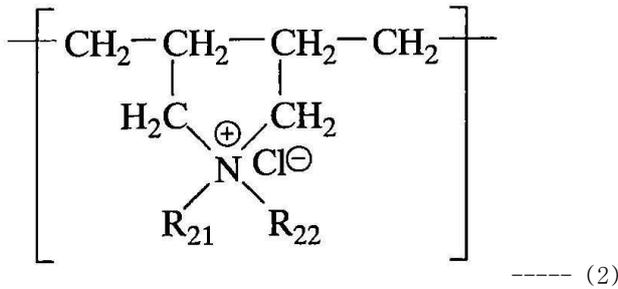
본 발명의 일 목적을 달성하기 위한 실시예들에 의한 구리 범프의 형성방법이 개시된다. 전극패턴이 구비된 반도체 칩의 상면에 상기 전극패턴을 부분적으로 노출하는 관통 홀을 구비하는 절연막 패턴을 형성한다. 상기 절연막 패턴 상에 상기 관통 홀의 형상 프로파일을 따라 예비 금속 기저막을 형성한다. 상기 예비 금속 기저막 상에 상기 관통 홀과 연통하고 상기 관통 홀의 내부 및 상기 관통 홀과 인접한 상기 예비 금속 기저막을 노출하는 개구를 구비하는 마스크 패턴을 형성한다. 구리염을 포함하는 전해질 수용액과 3 내지 100g/L의 농도를 갖는 가속제, 10 내지 500g/L의 농도를 갖고 분자량이 300 내지 10,000인 억제제 및 0.1g/L 내지 10g/L의 농도를 갖는 레벨러를 혼합한 도금액을 이용하는 전해 도금 공정으로 상기 개구를 매립하여 노출된 상기 예비 금속 기저막 상에 예비 구리 범프를 형성한다. 상기 마스크 패턴을 제거하고 상기 예비 구리 범프에 대하여 리플로우 공정을 수행하여 구리 범프를 형성한다. 상기 구리 범프를 식각 마스크로 하여 상기 절연막 패턴 상에 형성된 상기 예비 금속 기저막을 제거한다.

일실시예로서, 상기 전해질 수용액에 포함된 구리이온은 10g/L 내지 200g/L의 농도를 갖고, 상기 황화물 이온은 5g/L 내지 50g/L의 농도를 가지며 상기 염화물 이온은 10g/L 내지 100g/L의 농도를 갖고,

상기 레벨러는 화학 구조식 (1) 내지 (3) 중의 어느 하나를 구비하는 유기 화합물을 포함하며,

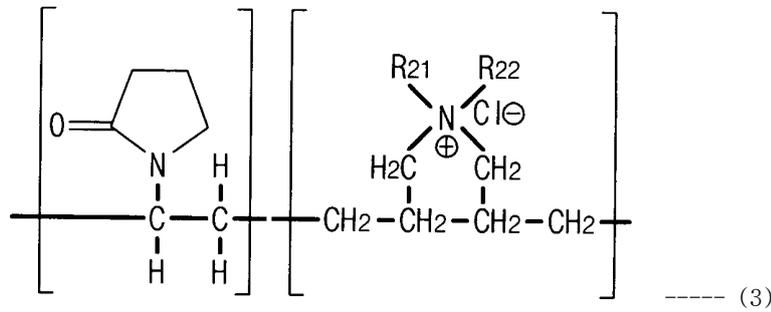


[0042]



[0043]

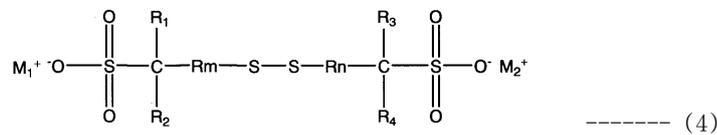
[0044] (구조식 (2)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)



[0045]

[0046] (구조식 (3)에서 R21, R22는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기),

[0047] 상기 가속제는 구조식 4로 표시되는 디설파이드 화합물을 포함하고,



[0048]

[0049] (상기 구조식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소이며, R<sub>m</sub>과 R<sub>n</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 시클로알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 탄화수소이고, M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>2</sub><sup>+</sup>는 서로 독립적으로 수소 이온, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온),

[0050] 상기 억제제는 에틸렌옥사이드 함유량(EO%)이 1 내지 99%(w/w)인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 삼블록 공중합체를 포함한다.

[0051] 일실시예로서, 상기 예비 구리 범프를 형성하는 단계는 다음과 같은 단계를 포함할 수 있다. 상기 전해질 수용액, 상기 가속제, 상기 억제제 및 상기 레벨러를 혼합하여 상기 도금액을 형성한다. 상기 반도체 칩을 기판 고정부에 고정하여 도금챔버로 로딩한다. 상기 반도체 칩이 잠길 때까지 상기 도금챔버로 상기 도금액을 공급한다. 상기 도금액에서 구리이온을 생성하는 분산관과 상기 기판 고정부를 연결하는 전기회로에 전원을 공급하여 상기 관통 홀 및 상기 개구를 통하여 노출된 상기 예비 금속 기저막 상에 구리막을 형성한다. 상기 반도체

체 칩을 상기 기판 고정부로부터 분리하고 상기 도금챔버로부터 언로딩한다.

[0052] 일실시예로서, 상기 도금액은 0.1 l/min 내지 300 l/min의 속도와 20℃ 내지 50℃의 온도로 상기 도금챔버로 공급된다.

[0053] 일실시예로서, 상기 구리막을 형성하는 단계는 4.5μm/min 내지 5.0μm/min의 도금속도로 수행된다.

**발명의 효과**

[0054] 상기와 같은 본 발명의 실시예들에 따르면, 전해질 수용액에서 질소 양이온을 생성할 수 있는 공중합체를 도금액의 레벨러로서 첨가시킨다. 이에 따라, 높은 전류 밀도에서도 구리의 이상석출을 효과적으로 억제함으로써 구리 범프의 표면 평탄도를 손상시키지 않으면서 도금속도를 증가시킬 수 있다. 이에 따라, 구리 도금공정의 효율을 높일 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0055] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 구리 도금 장치를 나타내는 개략적인 구성도이다.

도 2 내지 도 7은 도 1에 도시된 구리 도금장치를 이용하여 집적회로 칩의 배면에 구리 범프를 형성하는 단계를 나타내는 공정 단면도들이다.

도 8은 도 1에 도시된 구리 도금장치를 이용하여 도 5에 도시된 예비 구리 범프를 형성하는 단계를 나타내는 흐름도이다.

도 9는 종래의 도금액을 이용하여 형성한 구리 범프의 SEM 사진이다.

도 10은 실시예에 의한 도금액을 이용하여 형성한 구리 범프의 SEM사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0056] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다.

[0057] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0058] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0059] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0060] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

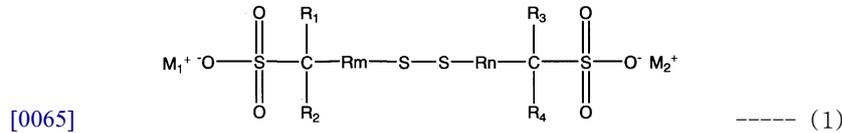
**[0061] 구리 도금액(Copper electroplating solution)**

[0062] 본 발명의 일실시예에 의한 구리 도금액은 수용성 구리염을 구비하는 전해질 수용액, 황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하는 가속제(accelerator), 폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 선택적으로 억제하는 억제제(suppressor) 및 질소 분자를 함유하는 수용성 폴리머로서 전하밀도가 높은 곳에서 국부적으로 구리의 환

원반응을 억제하는 레벨러(leveler)를 포함한다.

[0063] 상기 전해질 수용액은 탈이온수(deionized water, DI)에 용해된 수용성 구리염, 황화물 이온 및 염화물 이온을 포함한다. 상기 구리염은 상기 탈이온수에 용해된 구리 알킬 술포네이트(Cu Alkyl Sulfonate)나 황산구리 오수화물(CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O)을 포함하며 상기 황화물 이온은 상기 탈이온수에 용해된 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 또는 알킬 술포산(Alkyl Sulfonic Acid)을 포함한다. 상기 염화물 이온은 탈이온수에 용해된 염산(HCl)을 포함한다. 본 실시예의 경우, 상기 전해질 수용액에서 상기 구리염은 약 10g/L 내지 약 200g/L의 농도를 갖고 상기 황화물 이온은 약 5g/L 내지 약 50g/L의 농도를 갖는다. 또한, 상기 염화물 이온은 약 10mg/L 내지 약 100mg/L의 농도를 갖는다.

[0064] 상기 가속제는 하기 구조식 (1)로 표시되는 디설파이드 화합물을 포함한다.



[0066] (상기 구조식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸 또는 트리메틸실릴이며, R<sub>m</sub>과 R<sub>n</sub>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬렌, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 시클로알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 탄화수소이고, M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>2</sub><sup>+</sup>는 서로 독립적으로 수소 이온, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온이다)

[0067] 상기 디설파이드 화합물의 예로는 비스-(3-술포-3-메틸프로필) 디설파이드 염, 비스-(3-술포-3-에틸프로필) 디설파이드 염, 비스-(3-술포-3-이소프로필프로필) 디설파이드 염, 비스-(3-술포-3-t-부틸프로필) 디설파이드 염, 비스-(3-술포-3-트리메틸실릴프로필) 디설파이드 염, 비스-(3-술포-3,3-디메틸프로필) 디설파이드 염, 비스-(3-술포-3,3-디에틸프로필) 디설파이드 염, 비스-(2-술포-2-메틸에틸) 디설파이드 염, 비스-(2-술포-2-에틸에틸) 디설파이드 염, 비스-(4-술포-4-메틸부틸) 디설파이드 염, 비스-(4-술포-4-에틸부틸) 디설파이드 염, 비스-(5-술포-5-메틸펜틸) 디설파이드 염, 비스-(6-술포-6-메틸헥실) 디설파이드 염, 3-술포-3-메틸프로필 4-술포-4-메틸부틸 디설파이드 염, 2-술포-2-메틸프로필 3-술포-3-메틸프로필 디설파이드 염 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

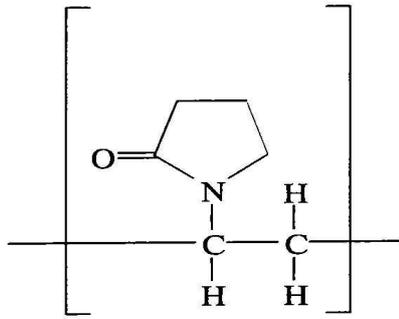
[0068] 일 실시예에 있어서, 상기 디설파이드 화합물은 약 3g/L 내지 100g/L의 농도를 가질 수 있다. 상기 디설파이드 화합물의 농도가 3g/L 미만일 경우에는 형성되는 도금막 표면의 균일도가 저하되고 100g/L을 초과할 경우에는 상기 도금액의 비용이 증가하여 도금 생산성이 저하된다.

[0069] 상기 억제제로 폴리에틸렌옥사이드(PEO)와 폴리프로필렌옥사이드(PPO)의 공중합체를 포함한다. 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO)와 폴리프로필렌옥사이드(PPO)의 공중합체의 예로는, PEO-PPO-PEO의 삼블록 공중합체, PPO-PEO-PPO의 삼블록 공중합체, PEO/PPO-PPO/PEO-PEO/PPO의 사블록 공중합체, PPO/PEO-PEO/PPO-PPO/PEO의 사블록 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 억제제는 약 10 내지 약 100,000의 분자량을 가질 수 있다.

[0070] 일 실시예에 있어서, 상기 PEO-PPO-PEO의 삼블록 공중합체는 분자량이 약 300 내지 약 10,000이고, 에틸렌옥사이드 함유량(EO%)이 약 1 내지 약 99%(w/w)의 범위일 수 있다. 다른 실시예에 있어서, 상기 PEO-PPO-PEO의 삼블록 공중합체는 분자량이 2,500 내지 5,000이고, 에틸렌옥사이드 함유량(EO%)이 30 내지 60%(w/w)의 범위일 수 있다.

[0071] 일 실시예에 있어서, 상기 PEO-PPO-PEO의 삼블록 공중합체는 약 10g/L 내지 약 500g/L의 농도로 사용될 수 있다. 상기 PEO-PPO-PEO의 삼블록 공중합체의 농도가 10g/L 미만일 경우에는 표면 거칠기가 증가하고 500g/L을 초과할 경우에는 억제효과가 과도하게 커져서 도금속도를 저하시킬 수 있다.

[0072] 상기 레벨러는 하기 구조식 (2)에 표시되는 바와 같은 N-비닐피롤리돈, 구조식 (3)에 표시된 바와 같은 디알릴 디알킬 암모늄 클로라이드(Diallyldimethyl ammonium chloride, DADMAC) 공중합체(co-polymer) 및 하기 구조식 (4)에 표시된 N-비닐피롤리돈과 DADMAC의 공중합체 및 이들의 합성물 중의 어느 하나를 포함한다.

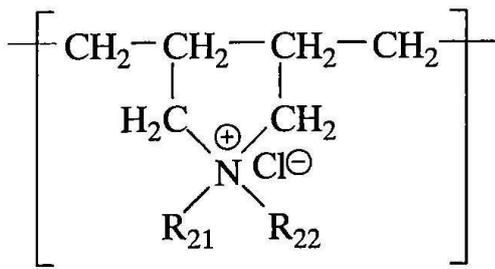


----- (2)

[0073]

[0074]

상기 구조식 (2)에 표시된 바와 같은 N-비닐피롤리돈은 비닐기(CH<sub>2</sub>=CH-)의 연쇄에 의해 형성된 탄화수소 주쇄(hydrocarbon main chain)를 갖고 탄화수소 주쇄의 탄소와 단환의 합질소 복소환기(single hetero-cyclic group substituted with nitrogen ion)의 3차 질소가 서로 결합한다. 상기 N-비닐피롤리돈에 포함된 3차 질소는 산성용액인 상기 전해질 수용액에서 양이온으로 용해된다.



----- (3)

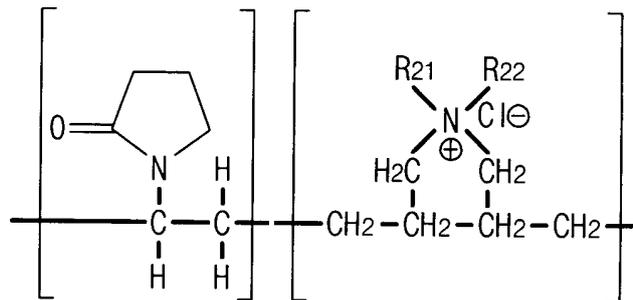
[0075]

[0076]

(구조식 (3)에서 R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)

[0077]

구조식 (3)에 표시된 바와 같은 DADMAC은 2개의 알릴기(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)를 포함하는 단량체가 상기 알릴기의 축합 및 연쇄에 의해 형성되는 공중합체이다. 예를 들면, 상기 R<sub>21</sub> 및 R<sub>22</sub>는 메틸기 및/또는 에틸기를 포함할 수 있다. 상기 DADMAC의 4차 질소는 산성용액인 상기 전해질 수용액에서 양이온으로 용해된다.



----- (4)

[0078]

[0079]

(구조식 (3)에서 R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>는 각각 탄소수 1-4의 비치환 알킬기)

[0080]

상기 구조식 (4)에 표시된 바와 같은 수용성 폴리머는 N-비닐피롤리돈의 비닐기(CH<sub>2</sub>=CH-)와 DADMAC의 알릴기(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)가 서로 결합한 공중합체를 포함한다. 따라서, 상기 구조식 (4)에 포함된 3차 질소 또는 4차 질소는 각각 산성용액인 상기 전해질 수용액에서 양이온으로 용해된다.

[0081]

따라서, 본 발명의 일실시예에 의한 레벨러가 상기 전해질 수용액에 첨가되는 경우, 상기 3차 질소 또는 4차 질소가 양이온으로 용해되어 전해질 수용액 내에 양이온의 농도를 증가시킨다. 상기 양이온들은 기관의 표면에서 국부적으로 전하밀도가 높아지는 고전류밀도 영역으로 집중되어 고전류 밀도영역 표면에서의 구리 석출을 억제한다.

[0082]

이에 따라, 도금속도를 높이기 위해 전류밀도를 높이는 경우, 기관 표면에서의 부분적인 전하밀도의 상승에 의해 구리 석출량이 증가하는 것을 방지할 수 있다. 비록 도금표면을 통하여 전류밀도는 국부적으로 달라질 수 있지만, 상기 질소 양이온들이 고전류밀도 영역에 집중됨으로써 도금표면의 전면을 통하여 구리석출에 소요되는 전자의 밀도는 균일하게 유지할 수 있다. 이에 따라, 전류밀도를 높이면서 도금표면에서 두께가 균일한 구리막

을 형성할 수 있다.

- [0083] 따라서, 상기 레벨러의 농도는 기관의 표면에서 국부적으로 상승하는 전하밀도를 상기 기관에 대한 평균 전류밀도에 대응하는 수준으로 낮추기에 소요되는 양이온의 농도에 따라 달라질 수 있다. 산성용액인 상기 전해질 수용액에서 단위 농도를 갖는 레벨러로부터 발생하는 양이온의 양은 레벨러의 이온화도에 따라 상이할 수 있으므로 레벨러를 구성하는 유기물질의 종류와 상기 유기물질로부터 3차 질소 또는 4차 질소가 용해되는 이온화도에 따라 달라질 수 있다. 특히, 상기 레벨러가 구조식 (3) 또는 (4)에 도시된 바와 같이 공중합체 구조를 갖는 경우, 결합된 단량체의 수에 따라 3차 질소 또는 4차 질소의 양이 상이할 수 있다.
- [0084] 상기 전해질 수용액 내의 양이온 농도가 과도하게 많은 경우, 도금막의 내부로 침투하여 막질의 취성을 증가시키거나 기관의 표면에서 구리의 환원반응을 과도하게 억제하여 도금속도를 감소시킬 수도 있다. 따라서, 상기 레벨러는 기관 표면에서의 전하밀도를 고려하여 적절한 질소 양이온 농도를 갖도록 조절된다.
- [0085] 본 실시예의 경우, DADMAC을 레벨러로 이용하는 경우 분자량이 약 100 내지 500,000의 범위를 갖도록 단량체의 수를 조절할 수 있다. 또한, 상기 도금액에서 약 0.1g/L 내지 약 10g/L의 농도를 갖도록 구성한다. 상기 레벨러의 농도가 0.1g/L 이하인 경우에는 질소 양이온의 양이 충분하지 않아 전하밀도를 낮추는데 적절하지 않으며 10g/L를 초과하면 질소 양이온의 양이 과도하여 구리석출을 방해하게 된다.
- [0086] 본 실시예에서, 상기 구조식 (2)는 3차 질소를 구비하는 유기물질을 예시적으로 개시한 것이고 구조식 (3)은 4차 질소를 구비하는 유기물질을 예시적으로 개시한 것이며, 구조식 (4)는 3차 질소와 4차 질소를 구비하는 유기물질을 예시적으로 개시하는 것이다. 따라서, 본 실시예의 레벨러가 상기 N-비닐피롤리돈, 상기 DADMAC 및 N-비닐피롤리돈과 DADMAC의 공중합체에 한정되지 않으며 전해질 수용액에서 양이온으로 용해되는 질소를 포함한다면 다양한 유기물질이 포함될 수 있다.
- [0087] 예를 들면, 상기 N-비닐피롤리돈을 대신하여 N-비닐이미다졸 및 N-비닐카프로락탐을 상기 3차 질소를 구비하는 유기물로 이용할 수 있다. 또한, 상기 3차 질소를 구비하는 유기물들의 공중합체, 상기 4차 질소를 구비하는 유기물질의 공중합체를 상기 레벨러로 이용할 수 있다.
- [0088] 상술한 바와 같은 구리 도금액에 의하면, 도금속도를 높이기 위해 전류밀도를 증가시킨다 할지라도 기관의 표면에서 국부적으로 전하밀도가 증가하는 고전류밀도 영역으로 레벨러로부터 용해된 양이온이 집중되어 전하밀도를 기관의 평균 전류밀도에 근접하도록 저하시킨다. 이에 따라, 기관의 전표면을 통하여 전류밀도를 균일하게 유지할 수 있고 석출되는 구리의 양을 균일하게 유지할 수 있다. 따라서, 도금되는 구리막의 표면 균일도를 훼손하지 않으면서 도금속도를 증가시킬 수 있다.

[0089] **구리 도금 장치(Copper electroplating apparatus)**

- [0090] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 구리 도금 장치를 나타내는 개략적인 구성도이다.
- [0091] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 의한 구리 도금 장치(100)는 도금액(S)이 저장되는 도금챔버(100), 상기 도금액(S)에 침잠되어 구리이온으로 용해되고 상기 도금액(S)을 도금대상 기관(w)의 표면으로 균일하게 분산시키는 분산판(200), 상기 분산판(200)과 전기적으로 연결되어 외부 전원에 의해 전기회로를 형성하고 상기 도금대상 기관(w)이 고정되는 기관 고정부(300) 및 상기 도금 챔버(100)의 내부로 상기 도금액(S)을 공급하는 도금액 공급부(400)를 포함한다.
- [0092] 상기 도금챔버(100)는 상기 도금액(S)을 저장하는 저장공간을 구비하는 내부 몸체(110) 및 상기 내부 몸체(110)와의 사이에 상기 저장공간과 연통되어 상기 저장공간으로부터 넘치는 도금액(S)을 상기 도금액 공급부(400)로 회수하는 회수경로(130)를 제공하는 외부 몸체(120)를 포함한다.
- [0093] 예를 들면, 상기 내부 몸체(110)는 제1 바닥부(112)와 상기 제1 바닥부(112)로부터 연장하여 상기 도금액(S)이 저장되는 저장 공간을 감싸는 제1 측벽(114)을 포함한다. 따라서, 상기 저장공간은 상기 제1 바닥부(112)와 상기 제1 측벽(114)에 의해 한정된다. 상기 제1 바닥부(112)에는 제1 개구(112a)가 배치되어 상기 저장공간과 상기 도금액(S)이 형성되는 도금액 혼합기(410)가 서로 연통된다.
- [0094] 상기 외부 몸체(120)는 상기 제1 바닥부(112)로부터 연장된 제2 바닥부(122)와 상기 제2 바닥부(122)로부터 연장되고 상기 제1 측벽(114)으로 소정의 이격거리만큼 이격되어 배치되는 제2 측벽(124)을 포함한다. 상기 제2 바닥부(122)에는 제2 개구(122a)가 배치되어 상기 제1 측벽(114)과 제2 측벽(124) 사이의 이격공간은 상기 도금

액 혼합기(410)가 연통된다. 상기 내부 몸체(110)의 저장공간으로부터 넘치는 도금액(S)은 상기 제1 측벽(114)과 제2 측벽(124) 사이의 이격공간으로 모여서 상기 제2 개구(122a)를 통하여 다시 상기 도금액 혼합기(410)로 회수된다. 따라서, 상기 제1 측벽(114)과 제2 측벽(124) 사이의 이격공간은 도금액 공급부(400)에서 공급된 도금액(S)을 다시 도금액 공급부(400)로 회수하는 회수경로(130)로 제공된다.

- [0095] 상기 도금액(S)은 구리이온을 포함하는 전해질 수용액 속에 황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하는 가속제(accelerator), 폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 선택적으로 억제하는 억제제(suppressor) 및 질소 분자를 함유하는 수용성 폴리머로서 전하밀도가 높은 곳에서 국부적으로 구리의 환원반응을 억제하는 레벨러(levelor)가 용해된 수용액을 포함한다. 특히, 상기 레벨러는 상기 구조식 (2)와 같이 표시되는 N-비닐피롤리돈, 상기 구조식 (3)과 표시되는 DADMAC 공중합체, 상기 구조식 (4)와 같이 표시되는 N-비닐피롤리돈과 DADMAC의 공중합체 및 이들의 화합물 중의 어느 하나를 포함한다. 상기 도금액(S)은 약 20℃ 내지 약 50℃ 온도로 상기 저장공간 내부에 저장된다.
- [0096] 이에 따라, 상기 기관(W)의 표면에 인가되는 전류의 밀도가 높은 경우에도 도금된 구리막의 표면 평탄도가 저하되지 않는다. 따라서, 구리막의 표면 평탄도를 훼손하지 않으면서 도금속도를 충분히 높일 수 있다. 상기 도금액(S)은 상술한 바와 같은 구리 도금액과 실질적으로 동일한 조성을 가지므로 더 이상의 상세한 설명은 생략한다.
- [0097] 상기 분산판(200)은 상기 내부 몸체(110)의 제1 개구(112a)와 인접하게 배치되는 평판 형상으로 제공되고 균일하게 분포된 다수의 관통 홀(210)들을 구비한다.
- [0098] 상기 제1 개구(112a)를 통하여 상기 저장공간으로 공급된 도금액(S)은 상기 관통홀(210)들을 통과하면서 상기 저장공간의 내부에 균일하게 분산된다. 이에 따라, 상기 기관(w)이 도금액(S)으로 침잠되는 경우 기관의 표면을 따라 상기 도금액(S)은 균일하게 분포한다.
- [0099] 특히, 상기 분산판(200)은 상기 도금액(S)에 용해된 이온과의 전자 친화도 차이에 의해 구리이온을 용해시키는 산화반응이 일어난다. 따라서, 상기 분산판(200)은 구리이온을 용해시킬 수 있는 물질로 구성된다. 본 실시예의 경우, 상기 분산판(200)으로서 구리 평판을 이용한다. 그러나, 도금액에 용해된 이온과 전자친화도 차이를 갖고 구리이온을 용해할 수 있다면 다양한 물질의 평판이 이용될 수 있음은 자명하다.
- [0100] 상기 기관 고정부(300)는 하면에 상기 도금대상 기관(w)을 고정하고 상기 분산판(200)과 전기적으로 연결되어 외부 전원(V)에 의해 전기회로를 구성한다.
- [0101] 일실시예로서, 상기 기관 고정부(300)는 상기 기관(w)을 고정하고 분산판(200)과 전기적으로 연결되는 도전성 평판(310) 및 상기 도전성 평판(310)을 구동하는 구동기(320)를 포함한다.
- [0102] 전자 친화도의 차이에 의해 상기 전해질 수용액으로 구리이온이 용해되면 상기 분산판(200)의 내부에는 전자가 축적된다. 외부전원(V)에 의해 상기 분산판(200)과 상기 기관 고정부(300) 사이에 일정한 전압이 걸리면 상기 분산판(200)을 음극으로 하고 상기 도전성 평판(310)을 양극으로 하는 전기회로가 형성되고 양극에서 음극으로 전류가 흐르게 된다, 즉, 분산판(200)에 축적된 전자들은 상기 전기회로를 따라 상기 도전성 평판(310)으로 이동하여 상기 기관(w)의 표면으로 전달된다. 기관(w)의 표면에서 전자들은 전해질 수용액 속의 구리이온과 결합하여 구리원자로 석출되어 기관의 표면을 따라 구리막을 형성한다.
- [0103] 이때, 상기 기관(w)은 상기 구동기(320)에 의해 회전되어 기관의 전면에 균일한 두께를 갖는 구리막을 형성한다. 본 실시예의 경우, 상기 기관(w)은 도금이 수행될 기관의 표면 형상에 따라 약 0.1rpm 내지 약 3000rpm의 속도로 회전할 수 있다.
- [0104] 기관(w)의 표면에 석출되는 구리원자의 양은 기관에 인가되는 전류에 비례한다. 전류가 셀수록 상기 분산판(200)에서 도전성 평판(310)으로 이동하는 전자의 수가 많아지고 전자의 수가 많을수록 기관의 표면에서 구리이온과 결합하는 석출반응의 세기가 증가한다. 따라서, 전류가 클수록 석출되는 구리의 양이 증가하고 도금속도를 높일 수 있다.
- [0105] 기관(w) 표면에는 반도체 제조공정에 의해 형성된 다양한 구조물이 배치되어 있으므로, 상기 도전성 평판(310)으로 인가되는 전류는 모든 기관의 표면에 대하여 동일한 전류밀도로 분포되지는 않는다. 즉, 기관의 표면 프러파일에 따라 국부적으로 전류밀도가 높아질 수 있다. 인가되는 전류가 클수록 표면 프로파일에 의한 전류밀도 불균일성은 증가한다. 전류가 집중되는 곳에서는 석출반응이 격렬하게 일어나서 상대적으로 두꺼운 구리막이 형성된다. 이에 따라, 기관의 전표면을 통한 구리막의 균일도 및 표면 평탄도는 악화될 수 있다.

- [0106] 그러나, 본 발명에 의한 도금액에 포함된 레벨러는 상기 전해질 수용액에 충분한 질소 양이온을 포함하여 국부적으로 전류밀도가 높아지는 고전류밀도 영역으로 상기 질소 양이온이 집중되어 석출반응에 관여하는 전자의 수를 줄일 수 있다. 즉, 고전류밀도 영역으로 집중된 전자는 구리이온뿐만 아니라 질소 양이온과도 반응하므로 석출반응에 관여하는 전자의 양을 줄일 수 있다. 이에 따라, 고전류밀도 영역에서 구리와 반응하는 전자의 양을 기관의 표면에 대한 평균적인 전류밀도에서 구리와 반응하는 전자의 양에 근사시킬 수 있다. 따라서, 기관에 인가되는 전류가 높다 할지라도 기관의 전표면에서 형성되는 구리막의 표면 평탄도와 두께는 균일하게 유지될 수 있다. 즉, 인가되는 전류의 세기를 증가시킴으로써 구리막의 표면 평탄도는 훼손시키지 않으면서 도금속도를 충분히 높일 수 있다.
- [0107] 본 실시예의 경우, 상기 구리막의 평탄도는 10% 이하로 유지하면서 도금속도는 약 4.5 $\mu\text{m}/\text{min}$  내지 약 5.0 $\mu\text{m}/\text{min}$  까지 높일 수 있다.
- [0108] 도금공정을 수행하기 위해 인가되는 전류의 세기는 도금이 수행될 기관 표면의 형상 프로파일에 따라 달라진다. 집적회로 칩의 접속패드와 접촉하는 구리범프를 형성하는 경우에는 상기 기관의 표면에 대하여 평균적으로 약 0.1mA/cm<sup>2</sup> 내지 약 300mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 갖도록 전원을 공급할 수 있다. 그러나, 집적회로 소자의 배선 구조물을 구성하는 플러그, 비아 및 콘택과 같은 접속체를 형성하는 매립공정의 경우에는 콘택 홀의 중형비가 훨씬 크기 때문에 표면 형상변화로 인한 국부적인 전류밀도 상승이 더 크게 발생할 수 있다. 한편, 리세스나 돌출부가 평탄한 표면에 구리도금을 수행하는 증착공정의 경우에는 표면 형상 변화에 의한 국부적인 전류밀도 상승 가능성은 상대적으로 낮기 때문에 더 큰 전류를 인가할 수 있다. 매립공정의 경우, 상기 기관의 표면에 대하여 평균적으로 약 0.1mA/cm<sup>2</sup> 내지 약 100mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 갖도록 전원을 공급하고 증착공정의 경우에는 상기 기관의 표면에 대하여 평균적으로 약 1mA/cm<sup>2</sup> 내지 약 300mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 갖도록 전원을 공급할 수 있다. 구리범프를 형성하기 위한 도금공정뿐만 아니라 매립공정이나 증착공정에서도 본원발명의 도금액은 구리막의 평탄도를 저해시키지 않으면서 도금속도를 충분히 높일 수 있다.
- [0109] 상기 도금액 공급부(400)는 상기 전해질 수용액 및 상기 가속제, 억제제 및 레벨러와 같은 첨가제를 혼합하여 상기 도금액(S)을 형성하는 도금액 혼합기(410), 상기 도금액 혼합기(410)와 연결되고 개별적인 도금공정의 유형에 따라 필요한 첨가제를 공급하는 첨가제 저장소(420) 및 상기 도금액 혼합기(410)로부터 상기 도금챔버(100)로 구리 도금액(S)을 배출하는 배출펌프(430) 및 상기 도금챔버(100)와 도금액 혼합기(410)를 연결하는 유동라인(440)을 포함한다.
- [0110] 상기 도금액 혼합기(410)는 상기 수용성 구리염을 구비하는 전해질 수용액이 저장되고 상기 첨가제 저장소(420)는 가속제 저장소(421), 억제제 저장소(422) 및 레벨러 저장소(423)를 포함한다. 도금액 혼합기(410)에 저장된 전해질 수용액에 상기 가속제, 억제제 및 레벨러 중의 전부 또는 일부를 공급한다. 바람직하게는, 상기 각 저장소와 도금액 혼합기(410) 사이에 유량 조절기를 배치하여 상기 도금액 내에 포함되는 억제제, 가속제 및 레벨러의 농도를 조절할 수 있다.
- [0111] 상기 도금액 혼합기(410)에 저장되는 전해질 수용액에서 구리염과 황화물 이온은 약 0.1g/L 내지 약 1,000g/L의 농도를 갖고, 염화물 이온은 약 1,000mg/L이하의 농도를 갖는다. 또한, 상기 디설파이드 화합물은 약 0.1mg/L 내지 10g/L의 농도로 상기 가속제 저장소(421)에 저장되고 상기 PEO-PPO-PEO의 삼블록 공중합체는 약 1mg/L 내지 약 500g/L의 농도로 상기 억제제 저장소(422)에 저장된다. 상기 레벨러는 약 0.1mg/L 내지 약 10g/L의 농도로 상기 레벨러 저장소(423)에 저장된다. 특히, 상기 레벨러로서 DADMAC을 이용하는 경우 분자량이 약 100 내지 500,000의 범위를 갖도록 단량체의 수가 조절된다.
- [0112] 상술한 바와 같은 첨가제 저장소로부터 도금공정에 필요한 첨가제를 상기 도금액 혼합기(410)로 공급하여 도금액(S) 혼합물로 형성한 후 상기 배출펌프(430)를 통하여 도금챔버(100)의 내측챔버(110)에 형성된 저장공간으로 공급한다. 도금액 혼합기(410)에서 혼합되어 도금챔버(100)로 공급되는 도금액 혼합물은 본 발명의 실시예로서 이미 기술한 바와 같은 구리 도금액과 실질적으로 동일한 조성을 가지므로 더 이상의 상세한 설명은 생략한다.
- [0113] 이때, 상기 배출펌프(430)의 내부나 상기 유동라인(440) 상에 유량 제어기를 배치하여 상기 저장공간으로 공급되는 도금액(S)의 유량을 조절할 수 있다. 본 실시예의 경우, 상기 배출펌프(430)에 유량 제어기가 구비되어 약 0.1LPM 내지 약 300LPM으로 상기 도금액을 배출할 수 있다.
- [0114] 상기 저장공간으로 공급된 도금액(S)은 저장공간의 상부에 배치된 기관 고정부(300)를 침잠시키도록 저장공간으로 공급된다. 따라서, 상기 기관(w)은 저장공간의 내부에서 상기 도금액(S)에 잠긴다.

- [0115] 기관 고정부(300)을 침잠시킨 도금액(S)은 상기 저장공간으로부터 넘치고 상기 회수경로(130)로 수집되어 다시 도금액 혼합기(410)로 회수된다. 상기 회수경로(130)와 도금액 혼합기(410)는 유동라인(450)에 의해 서로 연결된다.
- [0116] 상술한 바와 같은 구리 도금 장치에 의하면, 도금속도를 높이기 위해 전류밀도를 증가시킨다 할지라도 기관(w)의 표면에서 국부적으로 전하밀도가 증가하는 고전류밀도 영역으로 레벨러로부터 용해된 양이온이 집중되어 전하밀도를 기관의 평균 전류밀도에 근접하도록 저하시킨다. 이에 따라, 기관의 전표면을 통하여 전류밀도를 균일하게 유지할 수 있고 석출되는 구리의 양을 일정하게 유지할 수 있다. 따라서, 도금되는 구리막의 표면 균일도를 훼손하지 않으면서 도금속도를 증가시킬 수 있다.
- [0117] **구리범프의 형성방법**
- [0118] 도 2 내지 도 7은 도 1에 도시된 구리 도금장치를 이용하여 집적회로 칩의 배면에 구리 범프를 형성하는 단계를 나타내는 공정 단면도들이다.
- [0119] 도 2를 참조하면, 접속패드(1020)가 노출된 반도체 칩을 준비한다.
- [0120] 상기 반도체 칩은 웨이퍼와 같은 반도체 기관(1010) 상에 다수의 미세 고집적 트랜지스터 구조물(미도시) 및 상기 트랜지스터 구조물의 상부에 적층되어 층간절연막(미도시)에 의해 전기적으로 구분되고 상기 층간절연막을 관통하여 트랜지스터 구조물과 연결되는 배선 구조물(미도시)이 배치되고 상기 접속 패드(1100)는 상기 배선 구조물과 접촉하도록 상기 기관(1010) 상에 형성된다.
- [0121] 상기 접속패드(1020)를 노출하는 페시베이션 패턴(1040)을 형성하고 상기 페시베이션 패턴(1040)의 상부에 절연막 패턴(1030)이 형성된다. 따라서, 상기 접속패드(1020)는 상기 페시베이션 패턴(1040)과 절연막 패턴(1030)을 관통하는 관통 홀(1050)에 의해 외부로 노출된다.
- [0122] 상기 페시베이션 막(1040)은 구리 범프의 무게 및 후속 리플로우 과정에서 발생하는 스트레스를 완화시키기 위한 완충층(buffer layer)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 완충층은 폴리머와 같은 유기 물질막을 포함할 수 있다.
- [0123] 도 3을 참조하면, 상기 전극패드(1020)가 노출된 관통 홀(1050)의 형상 프로파일을 따라 상기 전극패드(1020) 및 절연막 패턴(1030)의 상면에 스퍼터링 공정을 통하여 예비 금속기저막(under barrier metal layer, 1070)을 형성한다.
- [0124] 상기 예비 금속 기저막(1070)은 하부에 배치된 전극패드(1020)와 후속공정에 의해 형성될 구리 범프(1320)의 접착력을 높이고 리플로우 과정에서 구리가 전극패드(1020)로 확산되는 것을 방지하는 장벽층으로 기능한다. 특히, 구리 전해도금을 수행하는 경우 상기 예비 금속 기저막(1070)이 시드막으로 기능할 수 있다. 본 실시예의 경우, 상기 예비 금속 기저막(1070)은 확산을 방지하도록 크롬이나 티타늄을 포함하는 1차 박막과 접착력 향상을 위한 구리나 텅스텐과 같은 2차 박막이 적층된 복합막으로 형성될 수 있다.
- [0125] 도 4를 참조하면, 마스크막(미도시)을 상기 반도체 칩의 표면에 형성하고 상기 전극패드(1020)에 대응하는 예비 금속 기저막(1070)을 노출하는 개구(1210)를 구비하는 마스크 패턴(1200)을 형성한다.
- [0126] 예를 들면, 상기 반도체 칩의 표면에 포토레지스트 막을 형성하고 노광 및 현상에 의해 상기 전극패드(1020)의 상부에 위치하는 포토 레지스트막을 부분적으로 제거하여 상기 개구(1210)를 형성함으로써 형성된다. 본 실시예의 경우, 상기 개구(1210)는 상기 관통 홀(1050)과 연통되고 상기 관통 홀(1050)의 주변부에 형성된 상기 예비 금속 기저막(1070)을 노출하도록 상기 관통 홀(1050)보다 큰 사이즈를 갖도록 형성할 수 있다. 이에 따라, 상기 접속패드(1020)를 노출하는 관통 홀(1050)과 상기 개구(1210)의 정렬오차를 충분히 크게 유지할 수 있다.
- [0127] 도 5를 참조하면, 상기 개구(1210) 및 상기 관통 홀(1050)을 통하여 노출되는 예비 금속 기저막(1070)의 상면에 구리도금을 수행하여 예비 구리 범프(1300)를 형성한다.
- [0128] 상기 예비 구리 범프(1300)는 상기 마스크 패턴(1200)이 형성된 반도체 칩을 도 1에 도시된 구리 도금장치(500)로 로딩하고 상기 도금액(S)에 침지시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0129] 도 8은 도 1에 도시된 구리 도금장치를 이용하여 도 5에 도시된 예비 구리 범프를 형성하는 단계를 나타내는 흐름도이다.

- [0130] 도 8을 참조하면, 먼저 구리염을 포함하는 전해질 수용액에 가속제, 억제제 및 레벨러를 혼합시켜 도금액을 형성한다(단계 S100).
- [0131] 상기 전해질 수용액은 탈이온수(deionized water, DI)에 용해된 수용성 구리염, 황화물 이온 및 염화물 이온을 포함한다. 예를 들면, 상기 전해질 수용액에서 구리염은 약 10g/L 내지 약 200g/L의 농도를 갖고 상기 황화물 이온은 약 5g/L 내지 약 50g/L의 농도를 가지며 상기 염화물 이온은 약 10mg/L 내지 약 100mg/L의 농도를 갖는다. 이때, 상기 전해질 수용액은 상기 도금액 혼합기(410)에 저장될 수도 있고 별도의 저장조로부터 상기 도금액 혼합기(410)로 공급될 수도 있다.
- [0132] 이어서, 상기 첨가제 저장조(420)로부터 상기 도금액 혼합기(410)로 가속제, 억제제 및 레벨러를 각각 공급하여 상기 전해질 수용액과 혼합한다. 상기 가속제는 황을 함유하는 유기물로서 구리 환원반응을 촉진하고 상기 억제제는 폴리에테르 화합물로서 구리 환원반응을 선택적으로 억제한다. 상기 레벨러는 질소 분자를 함유하는 수용성 폴리머로서 전하밀도가 높은 곳에서 국부적으로 구리의 환원반응을 억제한다.
- [0133] 상기 가속제, 억제제 및 레벨러는 본 발명의 일실시예로서 이미 언급된 구리 도금액과 실질적으로 동일한 조성을 갖는다. 따라서, 상기 첨가제는 상술한 바와 같은 구리 도금액의 첨가제와 동일한 조성을 갖도록 첨가제 저장조(420)로부터 도금액 혼합기(410)로 공급된다. 상기 도금액(C)의 조성에 대해서는 더 이상의 상세한 설명은 생략한다.
- [0134] 특히, 상기 레벨러로서 3차 질소 또는 4차 질소를 포함하는 N-비닐피롤리돈 및 이의 공중합체, DADMAC 공중합체 및 이들의 합성물 중의 어느 하나를 포함한다. 이에 따라, 도금공정에서 도금속도를 높이기 위해 높은 전류를 인가하는 경우, 상기 반도체 칩의 표면에 국부적으로 높은 전하밀도가 형성된다 할지라도 상기 레벨러로부터 용해된 질소 양이온에 의해 전하밀도를 저하시킬 수 있다. 이에 따라, 반도체 칩의 표면에서 국부적으로 구리막이 두껍게 석출되는 것을 방지함으로써 도금되는 구리막의 평탄도 및 두께의 균일도 손상을 방지할 수 있다. 즉, 도금되는 구리막의 평탄도 및 두께의 균일도 손상 없이 도금속도를 충분히 높일 수 있다.
- [0135] 이어서, 상기 반도체 칩을 기판 고정부(300)에 고정하여 도금챔버(100)로 로딩한다(단계 S200). 상기 반도체 칩은 이송수단에 의해 상기 도전성 평판(310)에 고정하고 상기 도전성 평판은 상기 구동기(320)에 의해 상기 내부 몸체(110)의 저장 공간으로 이동된다. 상기 도전성 평판(310)이 상기 저장공간의 내부에 위치하면, 상기 구동기(320)는 도전성 평판(310)을 일정한 속도로 회전시키면서 상기 반도체 칩의 표면 온도를 도금공정에 적합한 온도로 조절한다. 예를 들면, 상기 구동기는 상기 도전성 평판(310)을 약 2 내지 약 100rpm으로 회전시키고 상기 반도체 칩의 표면온도를 약 20℃ 내지 약 50℃로 유지한다. 한다. 이에 따라, 반도체 칩으로 공급되는 도금액이 반도체 칩의 전면으로 균일하게 공급될 수 있다.
- [0136] 이어서, 상기 도금액(S)은 상기 도금액 혼합기(410)로부터 상기 도금챔버(100)의 저장 공간으로 공급된다(단계 S300).
- [0137] 예를 들면, 상기 배출펌프(430)를 통하여 약 0.1 내지 약 300 l/min의 속도로 상기 유동라인(440)을 통하여 상기 저장 공간으로 공급된다. 이때, 상기 유동라인(440)은 상기 도금액(S)의 온도저하를 방지하도록 약 20℃ 내지 약 50℃의 온도로 유지된다. 이때, 반도체 칩의 표면 온도 역시 약 20℃ 내지 약 50℃로 유지되고 반도체 칩은 약 2 내지 100rpm의 속도로 회전하여 반도체 칩의 표면에서 상기 도금액의 불균일한 유동을 막는다.
- [0138] 특히, 상기 제1 개구(112a)를 통하여 공급된 도금액(S)은 상기 분산판(200)의 관통 홀(210)을 경유함으로써 상기 저장 공간의 상부를 향하여 균일하게 유동한다.
- [0139] 저장 공간의 상부로 유동하는 도금액(S)이 상기 반도체 칩의 표면을 덮고 상기 외부전원(V)에 의해 상기 분산판(200)으로부터 상기 도전성 평판(310)으로 전류가 인가되면, 도금용 시드막을 포함하는 금속 기저막(1070)의 표면에 구리가 석출된다. 이에 따라, 상기 관통 홀(1050) 및 개구(1210)를 통하여 노출된 상기 금속 기저막(1070)의 표면으로부터 도금공정에 의해 구리막이 성장하여 상기 개구(1210) 및 관통 홀(1050)을 매립한다(단계 S400).
- [0140] 예를 들면, 상기 분산판(200)은 구리이온을 방출할 수 있도록 구리평판으로 구성되고 상기 구리평판으로부터 구리이온은 전해질 수용액으로 용해되고 전자는 외부전원(V)에 의해 상기 도전성 평판(310)으로 이송된다. 이에 따라, 상기 도전성 평판(310)에 고정된 반도체 칩이 상기 전해질 수용액에 침지되면, 전해질 수용액에 용해된 구리이온과 도전성 평판으로 이동한 전자가 반도체 칩의 금속 기저막 표면에서 결합하여 구리로 석출된다.
- [0141] 이때, 상기 외부전원(V)은 상기 금속 기저막(1070)의 표면에 대하여 약 0.1 내지 약 300mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 갖

도록 전류를 공급하여 단위 시간당 석출되는 구리의 양을 충분히 증가시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 구리막을 형성하기 위한 도금속도를 약 4.5 $\mu\text{m}/\text{min}$  내지 약 5.0 $\mu\text{m}/\text{min}$  까지 높일 수 있다. 높은 전류 밀도에도 불구하고 상기 레벨러로부터 용해된 질소 양이온에 의해 국부적인 이상 성장을 방지함으로써 구리막의 평탄도를 충분히 낮게 유지할 수 있다. 본 실시예의 경우, 상기 구리막의 평탄도는 10% 이하로 유지된다.

[0142] 상기와 같은 구리 도금공정을 수행하여 상기 관통 홀(1050) 및 개구(120)를 구리막으로 매립하여 상기 반도체 칩의 접속패드(1020)과 접촉하는 예비 구리 범프(1300)를 형성한다.

[0143] 이때, 상기 제1 개구(112a)를 통하여 저장 공간으로 연속적으로 공급되는 도금액(S)은 저장공간의 상부로부터 넘쳐서 상기 유동경로(130)로 모이게 된다. 유동경로(130)로 넘친 도금액(S)은 제2 개구(122a)를 통하여 다시 도금액 혼합기(410)로 유입된다. 따라서, 상기 도금공정이 진행되는 동안 상기 도금액(S)은 저장공간과 도금액 혼합기(410) 사이를 순환하게 된다.

[0144] 상기 예비 구리 범프(1300)를 형성하게 되면 상기 반도체 칩을 도전성 평판(310)으로부터 분리하고 도금 챔버(100)로부터 언로딩 시킨다(단계 S500). 도금챔버(100)로부터 언로딩된 반도체 칩은 상기 예비 구리 범프(1300)에 대한 리플로우 공정을 수행하기 위한 챔버로 이송된다.

[0145] 도 6을 참조하면, 스트립 공정에 의해 반도체 칩으로부터 상기 마스크 패턴(1200)을 제거하고 구리의 녹는점 보다 높은 온도로 반도체 칩을 순간적으로 가열하는 리플로우 공정을 수행한다. 이에 따라, 상기 예비 구리 범프(1300)는 상기 반도체 칩의 접속패드(1020)와 접촉하는 구형의 구리 범프(1320)로 형성된다.

[0146] 도 7을 참조하면, 상기 구리 범프(1320)를 식각 마스크로 이용한 식각 공정에 의해 상기 반도체 칩의 표면으로부터 상기 예비 금속 기저막(1070)을 제거한다. 이에 따라, 상기 예비 금속 기저막(1070)은 상기 구리 범프(1320)와 전극패드(1020) 사이에 배치되는 금속 기저막(1080)으로 형성된다.

[0147] 본 발명의 일실시예에 의한 구리 범프 형성방법에 의하면, 구리 도금액에 3차 질소 또는 4차 질소를 포함하는 N-비닐피롤리돈 및 이의 공중합체, DADMAC 공중합체 및 이들의 합성물을 레벨러로 첨가함으로써 반도체 칩의 전극패드와 접촉하는 구리 범프를 평탄도 손상 없이 빠른 속도로 형성할 수 있다. 이에 따라, 구리 범프용 도금공정의 효율을 현저하게 높일 수 있다.

[0148] **구리 범프의 도금속도 및 평탄도에 관한 실험예**

[0149] 전해도금의 구리 도금액을 실시예 및 비교예와 같이 준비하였다.

[0150] 실시예

[0151] 황산구리 오수화물( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )을 이용하여 구리 약 60g/L, 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 약 50g/L 및 염산(HCl) 약 50g/L의 농도로 포함하는 구리염 전해질 수용액을 준비하였다. 상기 구리염 전해질 수용액에 가속제로 작용하는 디설파이드 화합물을 약 3g/L의 농도로, 억제제로 작용하는 폴리에틸렌옥사이드(PEO)-폴리프로필렌옥사이드(PPO)-폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 삼블록 공중합체를 약 0.75g/L의 농도로 첨가한 후, 혼합물을 충분히 교반하여 고속도금용 조성물을 제조하였다. 레벨러로서 분자량 약 3,000인 DADMAC 공중합체를 약 1.35g/L의 농도로 첨가하였다. 디설파이드 화합물로는 비스-(3-술포-3-메틸프로필) 디설파이드 디포타슘염(bis-(3-sulfo-3-methylpropyl) disulfide dipotassium salt, Me-SPS)을 사용하였다.

[0152] 비교예

[0153] 실시예와 동일한 구리염 전해질 수용액과 동일한 농도를 갖는 가속제 및 억제제를 혼합한 후, 레벨러로서 일반적으로 사용되는 물질인 아릴레이티드 폴리에틸렌아민(arylated PEI)을 약 3,000의 분자량을 갖도록 조절한 후 약 1.35g/L의 농도로 첨가하였다.

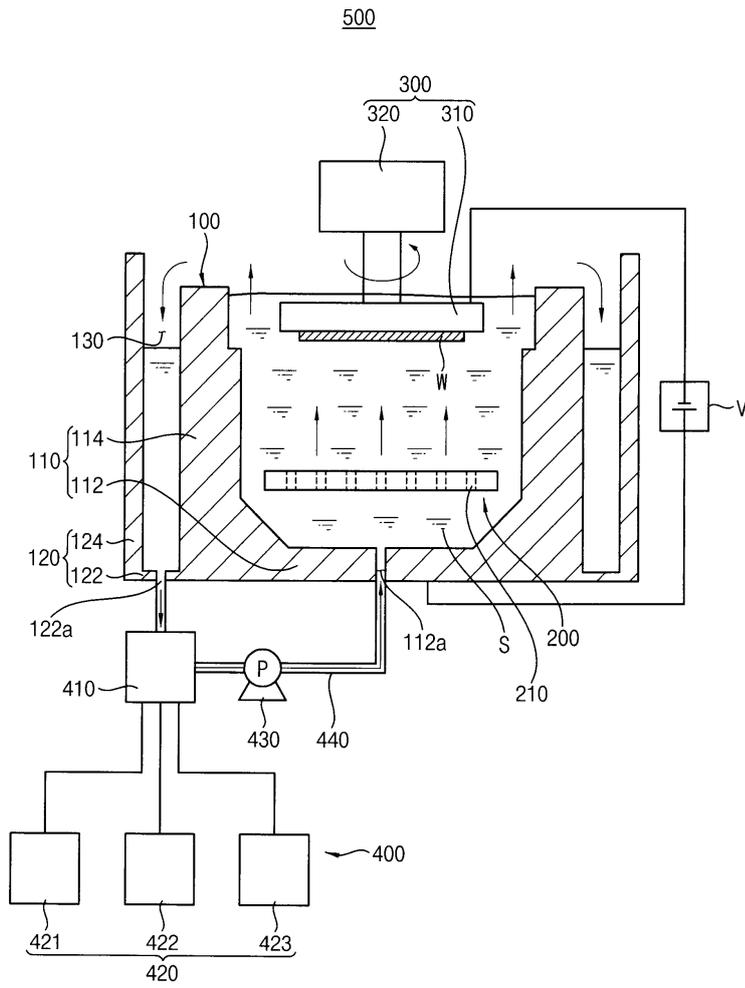
[0154] 실시예 및 비교예에서 제조된 구리 도금액을 사용하여 전해 도금 공정으로 구리 범프를 제조하였다. 반도체 기판 상에 전극 패드를 수용하는 실리콘 산화막을 형성하고 실리콘 산화막의 상에 전극 패드를 노출시키는 개구를 갖는 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 개구의 바닥 및 측벽 상에 구리 티타늄 질화막과 구리 시드막을 순차적으로 형성하였다. 상기 비교예 및 실시예에서 제조된 구리 도금액이 저장된 도금챔버를 각각 준비하고 상기 기판을 각 도금 챔버에 투입시킨 후 구리 도금 공정을 수행하였다. 구리 전해도금 공정은 상온에서 수행하였으며

기관의 회전속도는 약 30rpm이었다. 이에 따라, 상기 개구를 매립하는 구리 도금막을 형성한 후 구리 범프로 제조하였다. 각 도금챔버에 공급된 전류밀도는 모두 약 21mA/cm<sup>2</sup>로 유지하였다.

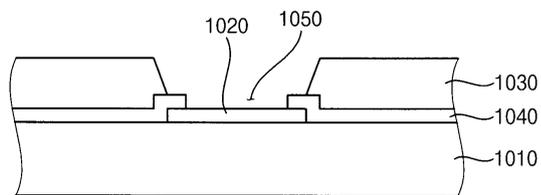
- [0155] 도 9는 비교예에 의한 도금액을 이용하여 형성한 구리 범프의 SEM 사진이며 도 10은 실시예에 의한 도금액을 이용하여 형성한 구리 범프의 SEM사진이다.
- [0156] 도 9 및 도 10을 참조하면, 동일한 전류밀도에 대하여 비교예에 의한 도금액을 사용한 경우에는 표면 평탄도가 약 20%로 측정되었으며 동일한 조건에서 실시예에 의한 도금액을 사용한 경우에는 표면 평탄도가 약 10%로 측정되었다. 특히, 실시예에 의한 도금액을 사용한 경우에는 도금속도가 약 5 $\mu$ m/min으로 측정된 반면, 비교예에 의한 도금액을 사용한 경우에는 4.7 $\mu$ m/min으로 측정되었다.
- [0157] 즉, 도금액에 첨가되는 레벨러로서 아릴레이티드 폴리에틸렌이민(arylated PEI)을 대신하여 DADMAC으로 이용한 경우, 동일한 전류밀도에서 표면 평탄도가 약 50% 정도 개선되었다. 이는 DADMAC으로부터 용해된 질소 양이온에 의해 국부적인 전류밀도 상승이 현저하게 저하되었음을 나타낸다. 특히, 도금속도는 오히려 증가했음에도 불구하고 구리 범프의 표면 평탄도는 오히려 개선되었으므로 실시예에 의한 도금액은 구리 범프의 평탄도와 도금속도가 모두 개선되었음을 알 수 있다.
- [0158] 본 발명의 일실시예에 의한 구리 도금액 및 이를 이용한 구리 범프 형성방법에 의하면, 전해질 수용액에서 질소 양이온을 생성할 수 있는 공중합체를 도금액의 레벨러로서 첨가시킨다. 이에 따라, 높은 전류 밀도에서도 구리의 이상석출을 효과적으로 억제함으로써 구리 범프의 표면 평탄도를 손상시키지 않으면서 도금속도를 증가시킬 수 있다. 이에 따라, 구리 도금공정의 효율을 높일 수 있다.
- [0159] 본 발명은 집적회로 소자를 응용하는 통신 장치나 저장 장치 등의 전자 제품을 생산하는 제조업 등 산업 전반에 걸쳐 널리 유용하게 채택되어 이용될 수 있다. 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

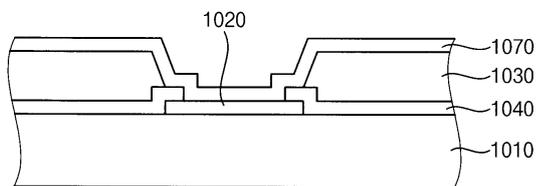
도면1



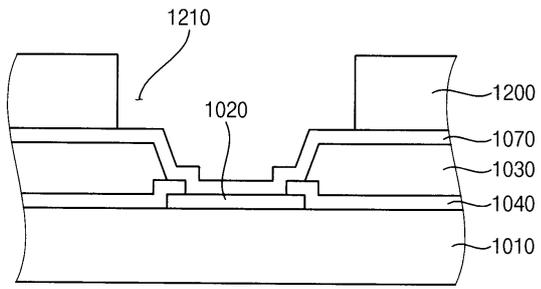
도면2



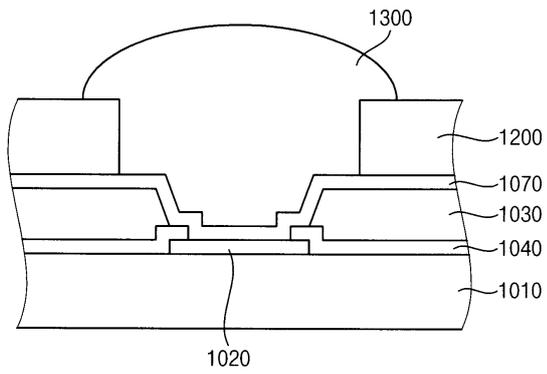
도면3



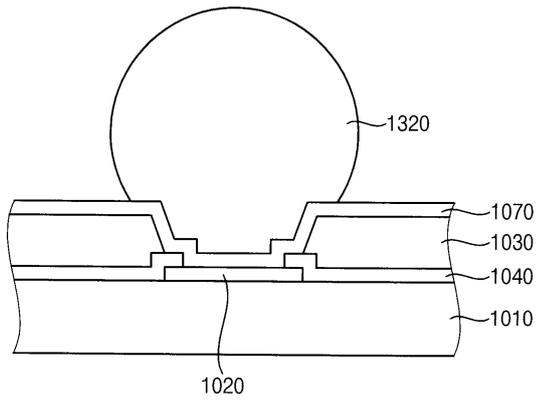
도면4



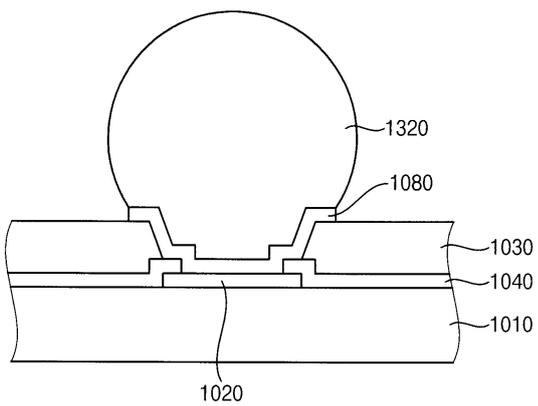
도면5



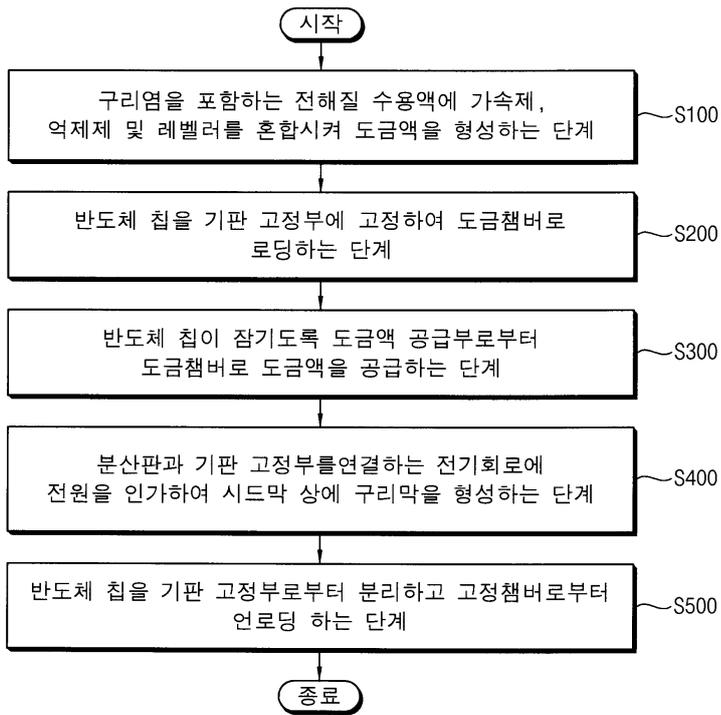
도면6



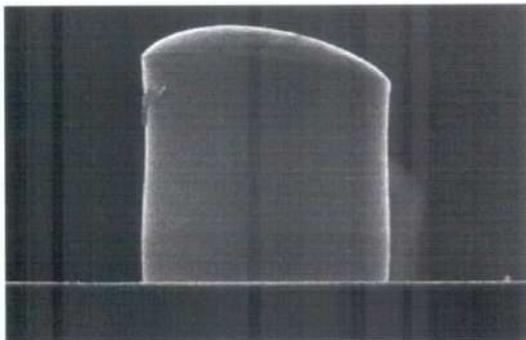
도면7



도면8



도면9



도면10

