(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0155294
(43) 공개일자 2024년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/38 (2006.01) *C25D 7/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/38 (2013.01)
C25D 7/12 (2023.05)
(21) 출원번호 10-2024-7031812
(22) 출원일자(국제) 2022년03월01일
심사청구일자 2024년09월24일
(85) 번역문제출일자 2024년09월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/008580
(87) 국제공개번호 WO 2023/166552
국제공개일자 2023년09월07일

(71) 출원인
가부시끼가이샤 제이씨유
일본국 도쿄도 다이토쿠 히가시우에노 4-8-1
(72) 발명자
기시모토 가즈키
일본국 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기 2-4-3 가부시끼가이샤 제이씨유 소고겐큐쇼 내
히구치 쇼타
일본국 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기 2-4-3 가부시끼가이샤 제이씨유 소고겐큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **설포니오기 함유 에테르 화합물을 포함하는 도금액**

(57) 요 약

비아 필링 특성이 뛰어나고, 평탄한 도금 표면을 형성할 수 있는 도금액을 제공한다.

수용성의 금속염, 및 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유하는 도금액. 금속염은 구리를 포함하는 염인 것이 바람직하고, 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 질량 평균 분자량 2,000 이상 10,000 이하의 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 도금액 중에서의 설포니오기 함유 에테르 화합물의 농도는, 0.1mg/L~1g/L인 것이 바람직하다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

수용성의 금속염, 및

설포니오기 함유 에테르 화합물

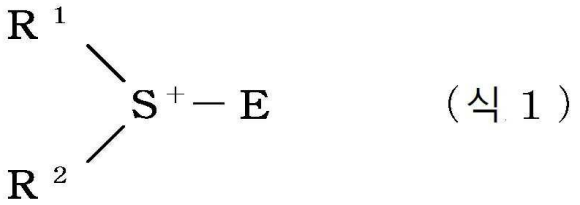
을 함유하는 도금액.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 설포니오기 함유 에테르 화합물이, 식 1로 나타내는 구조를 가지는, 도금액.

[화 1]



(식 1)

(식 1 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기이며, R^1과 R^2는 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되고; E는, 상기 설포니오기 함유 에테르 화합물 중의 에테르 부위, 또는 상기 에테르 부위가 결합한 치환 혹은 비치환의 지방족 혹은 방향족의 탄화수소기이다.)

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 설포니오기 함유 에테르 화합물이, 상기 R^1 및 R^2로 나타내는 기를 가지는 유기 황 화합물과, 반응성기를 가지는 에테르 화합물과의 반응 생성물인, 도금액.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설포니오기 함유 에테르 화합물이, 질량 평균 분자량 2,000 이상 10,000 이하의 화합물인, 도금액.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속염이 구리를 포함하는 염인, 도금액.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설포니오기 함유 에테르 화합물을 0.1mg/L~1g/L의 농도로 함유하는, 도금액.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 도금액에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 비아 필링 특성이 뛰어나고, 평탄한 도금 표면을 형성 가능한, 설포니오기 함유 에테르 화합물을 포함하는 도금액에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기재에 금속을 도금하는 기술이, 전자 재료의 분야에서 이용되고 있고, 액정 디스플레이, 반도체 장치 등의 전자 기기 등에 응용되고 있다. 예를 들면, 세선(細線) 회로 등의 프린트 전자 회로나 반도체용 웨이퍼 등의 여러 가지 부위에 금속을 적용하는 기술로서, 도금 처리가 다용(多用)되고 있다. 금속으로서는, 양호한 전기적 특성을 갖고, 다양한 처리 방법이 가능한 구리가, 주로 이용되고 있다.

[0003] 프린트 배선판의 제조에 있어서는, 배선간의 간극이나 비아 홀 등의 구멍을, 구리 등의 금속으로 매립하는 경우가 있다. 반도체용 웨이퍼의 제조에 있어서도, 웨이퍼 표면에 형성된 미소한 비아나 트렌치 등을, 금속으로 매립하는 조작을 수행한다. 특히, 빌드업 공법으로 대표되는 기판 적층 공법에서는, 층간의 접속 구멍(홀)을 메우는(필링), 이른바 비아 필링 도금이 다용되어 왔다.

[0004] 이러한 비아 필링 도금으로 대표되는 금속 매립 기술로서, 전해 도금법이 알려져 있고, 도금액으로서 예를 들면 산성의 황산 구리 도금액이나 알칼리성의 시안계 또는 피롤린산계 구리 도금액 등이 이용되고 있다. 그 중에서도 황산 구리로 대표되는 강산의 금속염을 함유하는 도금액은, 액 관리나 전착 속도 제어 등이 알칼리성의 것과 비교하여 용이한 점으로부터, 널리 사용되고 있다.

[0005] 매립 도금 처리에 있어서는, 금속염 외에, 레벨러(레벨링제)라고 하는 유기물, 추가로는 산 및 계면활성제 등을 함유하는 조성의 도금액이, 일반적으로 이용되고 있다. 레벨러를 함유시킴으로써, 도금의 전착성을 제어하고, 비아나 트렌치, 배선간의 간극을 확실히 매립할 수 있어, 균일한 성상의 도금 처리가 가능해진다.

[0006] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 전착 반응을 억제하는 고분자 계면활성제, 전착 속도를 촉진하는 디티오비스알칸설폰산 등의 황계 포화 유기 화합물, 고분자 아민 화합물로 이루어지는 레벨러를 함유하는 황산 구리 도금액이 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 페닐기 등을 가지는 설포늄 화합물을 레벨러로 하고, 추가로 비이온계 계면활성제를 함유하는 주석 도금액이 개시되어 있다. 특허문헌 3에는, 글리시딜 에테르기를 가지는 화합물과 함질소 복소환 화합물을 반응시켜 얻어지는 제3급 아민 화합물이, 신규한 레벨러로서 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌1: 일본 특개 2003-105584호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌2: 일본 특개 2016-183410호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌3: 국제 공개 제2011/135716호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 작금의 프린트 배선판이나 반도체용 웨이퍼의 제조에 있어서는, 간극을 도금에 의해서 완전하게 매립하여, 고도로 평탄화하는 것이 요구된다. 특허문헌 1에 개시된 도금액은, 이러한 고레벨인 평탄화의 점에 어려움이 있다. 특허문헌 2 기재된 기술에서는, 특정의 레벨러를 첨가하는 것에 의해서 주석 도금 표면의 평활성을 개선하고 있지만, 이들 레벨러는, 주석 이외의 금속 도금액에서는 평활제로서 기능하기 어렵다. 이러한 과제는, 특허문헌 3에 개시된 아민계의 레벨러에서는 해결되어 있지만, 도금 표면의 한층 더 평탄화가 희구된다. 용도에 따라서는, 도금액을 질소분 불포함으로 하는 것도, 요구되고 있다.

[0009] 본 발명은, 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 비아 필링 특성이 뛰어나고, 평탄한 도금 표면을 형성할 수 있는 도금액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 도금액 중에, 레벨러로서 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유시키는 것에 의해, 평탄화 성능이 뛰어난 도금액을 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] (1) 본 발명의 제1의 발명은,

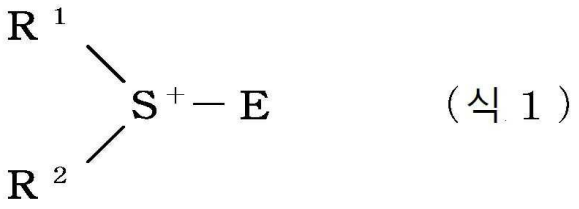
[0012] 수용성의 금속염, 및

[0013] 설포니오기 함유 에테르 화합물

[0014] 을 함유하는 도금액이다.

[0015] (2) 본 발명의 제2의 발명은, 제1의 발명에 있어서, 상기 설포니오기 함유 에테르 화합물이, 식 1로 나타내는 구조를 가지는, 도금액이다.

화학식 1

[0016] 

(식 1)

[0017] (식 1 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기이며, R^1과 R^2는 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되고; E는, 상기 설포니오기 함유 에테르 화합물 중의 에테르 부위, 또는 상기 에테르 부위가 결합한 치환 혹은 비치환의 지방족 혹은 방향족의 탄화수소기이다.)

[0018] (3) 본 발명의 제3의 발명은, 제2의 발명에 있어서, 상기 설포니오기 함유 에테르 화합물이, 상기 R^1 및 상기 R^2로 나타내는 기를 가지는 유기 황 화합물과, 반응성기를 가지는 에테르 화합물과의 반응 생성물인, 도금액이다.

[0019] (4) 본 발명의 제4의 발명은, 제1부터 제3의 발명의 어느 하나에 있어서, 상기 설포니오기 함유 에테르 화합물이, 질량 평균 분자량 2,000 이상 10,000 이하의 화합물인, 도금액이다.

[0020] (5) 본 발명의 제5의 발명은, 제1부터 제4의 발명의 어느 하나에 있어서, 상기 금속염이 구리를 포함하는 염인, 도금액이다.

[0021] (6) 본 발명의 제6의 발명은, 제1부터 제5의 발명의 어느 하나에 있어서, 상기 설포니오기 함유 에테르 화합물을 0.1mg/L~1g/L의 농도로 함유하는, 도금액이다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 비아 필링 특성이 뛰어나고, 평탄한 도금 표면을 형성할 수 있는 도금액을 제공할 수 있다. 본 발명의 도금액은 또한, 질소-프리의 도금액이 요구되는 용도에 있어서, 종래의 레벨러를 대체하는 것도 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에 본 발명의 실시의 형태를 설명하지만, 이들은 예시적으로 나타내는 것으로, 본 발명의 기술 사상으로부터 일탈하지 않는 한 여러 가지의 변형이 가능한 것은 말할 것도 없다.

[0024] ≪1. 도금액≫

[0025] 본 발명의 도금액은, 수용성의 금속염, 및 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유하는 것이다.

[0026] [도금액의 구성에 대하여]

[0027] (1) 수용성의 금속염

[0028] 본 발명의 도금액을 구성하는 수용성의 금속염에 특별히 제한은 없고, 구리(Cu), 주석(Sn), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 아연(Zn), 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 인듐(In), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 납(Pb), 레늄(Re), 로듐(Rh), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 비스무스(Bi), 알루미늄(Al) 등의 수용성 금속염, 추가로는 게르마늄(Ge)이나 비소(As), 안티몬(Sb)과 같은 반금속의 수용성 염 등, 도금에 사용되는 어떤 염도 포함한다. 복수의 금속염을 병용하여, 브론즈 도금이나 납땜 도금 등의 복합

도금용의 도금액으로 하는 것도 가능하다.

[0029] 덧붙여, 본 발명에 있어서 「수용성의 금속염을 함유하는 도금액」이란, 널리 액 중으로부터 수용성의 금속염이 검출될 수 있는 도금액 모두를 포함한다. 즉, 상기와 같은 금속이 이온화하고 용해한 도금액이면 되고, 예를 들면 불용성의 금속 산화물을 산에 용해시켜 얻어지는 금속염 등도, 본 발명에 있어서의 「수용성의 금속염」에 상당한다. 또한, 본 발명의 도금액은 이들 금속염의 수용액인 것이 바람직하지만, 메탄올, 에탄올 등의 알코올; 테트라히드로퓨란(THF), 디옥산, 각종 글라임 등의 에테르; 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 등의 탄산 에스테르; 아세토니트릴, 디메틸 포름아미드(DMF), 피롤리돈 등의 함질소 용매; 디메틸설폭시드(DMSO) 등의 함황 용매 등의 유기 용매를 포함하고 있어도 된다. 목적 및 사용하는 금속염에 따라서는, 유기 용매를 주용매로 할 수도 있다.

[0030] 수용성 금속염에 있어서의, 금속과의 짝(對)이온의 종류에도, 특별히 제한은 없다. 예를 들면 질산, 황산, 염산을 기원으로 하는 할로겐화 수소산, 인산, 염소산을 기원으로 하는 옥소산 등의 무기산의 음이온; 메탄 설폰산, 프로판 설폰산 등의 알칸 설폰산류, 이세티온산, 프로판올 설폰산 등의 알칸올 설폰산류, 구연산, 주석산, 포름산 등의 지방족 또는 방향족 카르복시산 등의 유기산의 음이온 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 본 발명의 도금액을 구성하는 금속염은, 몰리브덴산염이나 염화 백금산염과 같이, 음이온 중에 금속 원소를 가지는 염이어도 되고, 그 경우의 짝음이온도 알칼리 금속 이온이나 암모늄 이온 등, 임의의 것으로 할 수 있다. 또한, 예를 들면 몰리브덴산 니켈과 같은 염을 함유시켜, 니켈-몰리브덴 합금 도금용의 도금액으로 하는 것도 가능하다.

[0031] 상기와 같이 본 발명의 도금액은, 어떠한 금속의 염을 함유하는 것이어도 되지만, 전자 재료 분야에서의 사용을 생각하면, 구리, 금, 니켈, 주석 등의 금속을 포함하는 염인 것이 바람직하다. 이들 금속은 프린트 배선판이나 반도체용 웨이퍼의 제조에 있어서 다용되고, 또한, 이러한 금속염을 함유하는 도금액에서는, 본 발명에 의한 평탄화 성능이 현저해진다. 특히, 황산 구리나 질산 구리를 기원으로 하는, 구리를 포함하는 염이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 도금액에 있어서의, 수용성 금속염의 농도에 특별히 제한은 없고, 함유하는 금속염이나 도금 대상으로 따라 임의로 설정할 수 있다. 일반적으로 전자 재료 분야에 있어서의 도금에서는, 금속 이온의 질량 환산으로 10~80 g/L, 특히 35~75 g/L 정도의 농도가 채용되고, 본 발명의 도금액도 이러한 이온 농도로 할 수 있다.

[0033] 덧붙여, 상기에서 금속 산화물을 산에 용해시키는 실시 형태에 대하여 언급했지만, 산의 함유는, 도금액의 관리나 전착 속도의 제어 등을 용이하게 하는 이점도 가진다. 본 발명에 있어서도, 비록 원료로서 수용성의 금속염을 이용한 경우에서도, 도금액이 산을 함유하는 것이 바람직하다. 여기서 사용하는 산에 특별히 제한은 없고, 황산이나 질산 등의 상기한 무기산 및/또는 유기산 중의 소망의 것을, 도금액의 조성이나 도금 대상에 맞추어 사용할 수 있다. 예를 들면, 수용성 금속염이 황산 구리인 경우, 도금액은 산으로서 황산을 함유하는 것이 바람직하다. 산의 농도에도 제한은 없고, 예를 들면 5~200 g/L, 특히 10~150 g/L 정도로 설정하는 것이 가능하다.

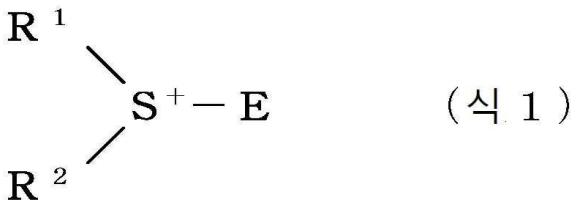
[0034] (2) 설포니오기 함유 에테르 화합물

[0035] 본 발명의 도금액은, 상기한 수용성의 금속염과 함께, 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유한다. 이것에 의해서, 도금액의 비아 필링 특성이 개선되어, 평탄한 도금 표면을 형성하는 것이 가능해진다.

[0036] 여기서, 설포니오기 함유 에테르 화합물이란, 설포니오기(R_3S^+-기: R은 수소 원자 또는 유기기)와 에테르 결합(-O-)을 가지는 화합물이며, 에테르 화합물의 1종인 것과 동시에 설포늄 화합물의 1종이다. 본 발명의 도금액은, 설포니오기 함유 에테르 화합물로서 어떠한 화합물을 함유하고 있어도 되고, 그 종류에 특별히 제한은 없다. 복수종의 설포니오기 함유 에테르 화합물을 병용하는 것도 가능하다.

[0037] 그 중에서도 특히, 도금액에 함유되는 설포니오기 함유 에테르 화합물이, 하기의 식 1로 나타내는 구조를 가지는 것인 것이 바람직하다. 설포니오기 함유 에테르 화합물이 식 1의 구조를 가지는 것이면, 본 발명의 도금액은, 추가로 평탄화 성능이 뛰어난 것이 된다.

화학식 2



(식 1)

[0038]

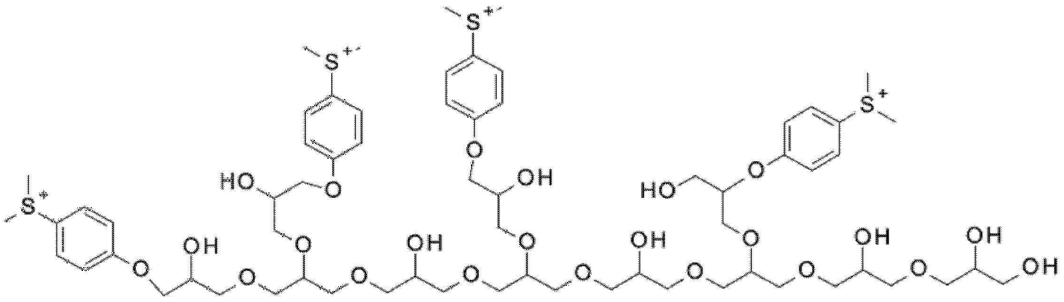
[0039] 상기 식 1에 있어서, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기이며, R^1과 R^2는 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 여기서, R^1 및 R^2의 적어도 한쪽은 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 알킬기, 특히 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 이러한 구조이면, 본 발명의 도금액은 평탄화 성능을 보다 발휘하기 쉬워진다. 또한, R^1과 R^2가 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있는 경우, R^1 및 R^2는 결합하여 알킬렌기, 특히 탄소수 3~7의 알킬렌기로서, 황 원자와 함께 4원환~8원환을 형성하고 있는 것이 바람직하다. R^1 및/또는 R^2가 방향족 탄화수소기인 경우는, 당해 탄화수소기는 치환 또는 비치환의 페닐기인 것이 바람직하다. 여기서, 페닐기 등의 방향족 탄화수소기 및 지방족 탄화수소기 상의 치환기의 종류, 수, 및 위치에 특별히 제한은 없다. 본 발명의 도금액이 가지는 평탄화 성능은, R^1 및/또는 R^2의 탄화수소기, 특히 방향족 탄화수소기가, 알킬기나 알콕시기와 같은 전자 공여성기를 가지고 있는 경우에도, 또한, 할로겐기나 할로겐화 탄화수소기와 같은 전자 흡인기를 가지고 있는 경우에도, 손상되는 것이 아니다.

[0040] 또한, 상기 식 1에 있어서 E는, 상기와 같은 설포니오기 함유 에테르 화합물 중의 에테르 부위, 또는 당해 에테르 부위가 결합한 치환 혹은 비치환의 지방족 혹은 방향족의 탄화수소기이다. 여기서, 에테르 부위는, 에테르 결합(-O-)을 1개 이상 가지고 있으면 되고, 그 구조에 특별히 제한은 없다. 예를 들면 알콕시기나 페녹시기를 기원으로 하는 각종 옥시기, 그러한 옥시기를 치환기로서 가지는 지방족 또는 방향족 탄화수소기, 폴리옥시에틸렌일기와 같은 에테르 결합을 복수개 가지는 기, 상기와 같은 옥시기를 측쇄에 가지는 아미노기, 아미드기, 아실기 등이어도 된다. 또한, 옥시기를 치환기로서 가지는 지방족 또는 방향족 탄화수소기는, 예를 들면 메톡시메틸기, 메톡시 에틸기, 에톡시 에틸기, 메톡시 프로필기, 메톡시 페닐기 등의 비교적 작은 기이어도 되고, 장쇄 알콕시기를 가지는 탄화수소기, 메톡시기나 에톡시기를 가지는 장쇄 알킬기나 장쇄 알케닐기 등의 식량(式量)이 큰 기이어도 된다. 폴리옥시에틸렌일기에 있어서도, 그 탄소수 등에 특별히 제한은 없다.

[0041] 상기의 치환기 E는 또한, 말단 및/또는 측쇄에, 다른 설포니오기를 가지고 있어도 된다. 여기서, 「다른 설포니오기」는, 치환기 E가 결합한 앞의 설포니오기와 동종이어도 되고, 상이해도 된다. 설포니오기 함유 에테르 화합물 중의 설포니오기의 수에 특별히 제한은 없지만, 분자 중에 바람직하게는 1~20개, 특히 2~10개의 설포니오기를 가지는 에테르 화합물의 함유에 의해, 도금액의 평탄화 성능을 특별히 뛰어난 것으로 할 수 있다.

[0042] 설포니오기 함유 에테르 화합물은 특히, 에테르 부위가, 알킬렌옥시드 구조, 예를 들면 에틸렌옥시드 구조, 특히 폴리에틸렌옥시드 구조를 가지는 것이 바람직하다. 알킬렌옥시드 구조를 가지는 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 일반적으로 수용성이 양호하기 때문에, 도금액 중에 다량으로 함유시킬 수 있다. 그 때문에, 도금액의 평탄화 성능을 추가로 개선하는 것이 가능해진다. 알킬렌옥시드 구조를 가지는 에테르 화합물은 또한, 후술하듯이 비교적 용이하게 조제할 수 있다. 폴리옥시알킬렌 구조를 가지는 설포니오기 함유 에테르 화합물의 구체예로서, 예를 들면 하기 식 1-1과 같은 화합물을 들 수 있다.

화학식 3



(식 1 - 1)

[0043]

[0044] 식 1-1의 화합물에 있어서는, 식 1 중의 R^1 및 R^2에 상당하는 기가 모두 메틸기로, E에 상당하는 기는 에테르 부위가 결합한 방향족 탄화수소가 되어 있다. 일반적으로 방향족 설포닐 화합물은, 지방족 설포닐 화합물에 비하여 안정하기 때문에, 본 발명에서 사용하는 설포니오기 함유 에테르 화합물에 있어서도, 치환기 R^1, R^2, 및 E의 황 원자측 사이트가, 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기, 특히 치환 또는 비치환의 페닐기인 것이 바람직하다. 단, 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 이러한 구조로 한정되는 것은 아니다.

[0045] 상기와 같이, 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 어느 정도 쇄장이 긴, 분자량이 비교적 큰 화합물이어도 된다. 설포니오기 함유 에테르 화합물의 분자량에 특별히 제한은 없지만, 질량 평균 분자량이 500 이상 100,000 이하, 중에서도 1,000 이상 15,000 이하, 특히 2,000 이상 10,000 이하인 것이 바람직하다. 후술하는 실시예에도 나타내는 바와 같이, 이러한 분자량의 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유하는 도금액은, 뛰어난 평탄화 성능을 나타낸다. 특히 비아 필링 성능은, 일반적으로 도금액 중의 설포니오기 함유 에테르 화합물의 분자량이 클수록 양호해지는 경향이 있고, 질량 평균 분자량이 2,000 이상의 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유하는 도금액에서 특별히 양호해진다. 또한, 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 질량 평균 분자량이 10,000 정도 이하이면, 충분한 수용성도 담보되므로, 본 발명의 도금액 중에 의해 다량으로 함유시킬 수 있어, 평탄화 성능을 추가로 양호로 하는 것이 가능하다. 덧붙여, 설포니오기 함유 에테르 화합물의 분자량은, 예를 들면 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 등에 의해, 단분산 폴리에틸렌옥사이드나 폴리에틸렌글리콜 등을 표준으로 하여 측정할 수 있다.

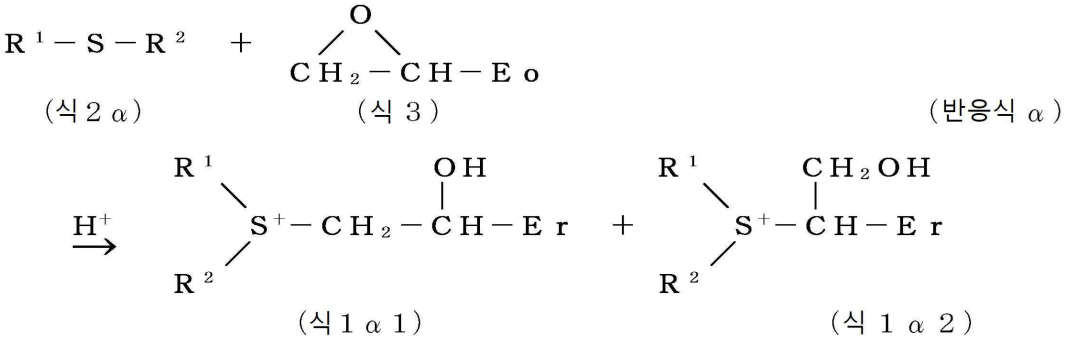
[0046] (설포니오기 함유 에테르 화합물의 조제)

[0047] 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 예를 들면, 유기 황 화합물과, 반응성기를 가지는 에테르 화합물과의 반응에 의해서 조제할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일 실시 형태에 있어서, 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 상기의 R^1 및 R^2로 나타내는 기를 가지는 유기 황 화합물과, 반응성기를 가지는 에테르 화합물과의 반응 생성물이다.

[0048] 여기서, 에테르 화합물 상의 반응성기에 특별히 제한은 없고, 에폭시기, 설포닐기, 설포닐옥시기, 카르복시기, 아미노기 등, 여러 가지의 반응성기로부터 소망의 기를 선택할 수 있다. 혹은, 알릴기를 가지는 에테르 화합물과, 알릴기 함유 설포늄 화합물을, 과산화물 등으로 결합시켜 설포니오기 함유 에테르 화합물을 조제하는 것도 가능하다. 그 중에서도, 반응이 확실하고 신속히 진행하는 점으로부터, 반응성기로서는 에폭시기 또는 설포닐옥시기가 바람직하고, 특히 에폭시기가 바람직하다.

[0049] 반응성기가 에폭시기인 경우, 예를 들면, 하기의 반응식 α과 같이, 식 2α로 나타내는 유기 황 화합물과, 식 3으로 나타내는 에폭시기 함유 에테르 화합물을, 메탄 설폰산 등의 산의 존재 하에서 반응시키는 것에 의해, 식 1α1 및/또는 식 1α2와 같은 설포니오기 함유 에테르 화합물을 조제할 수 있다.

화학식 4



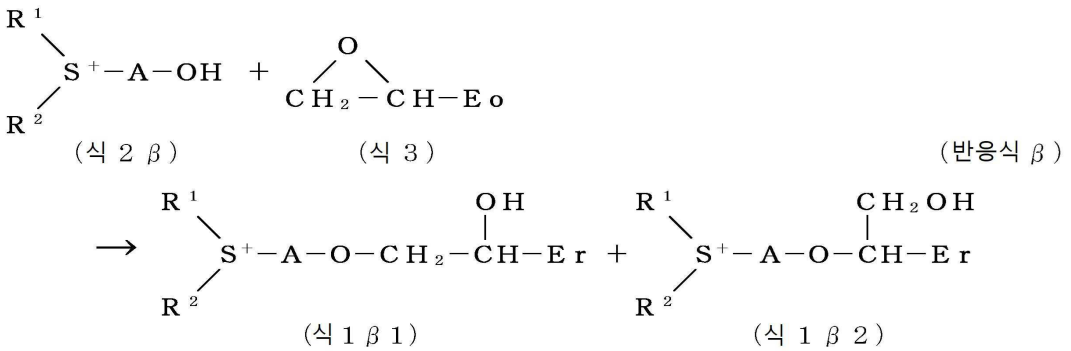
(식 2 α) (식 3) (반응식 α)

[0050]

[0051] 여기서, R^1 및 R^2는, 상기 식 1 중의 R^1 및 R^2와 동일하고; Eo 및 Er은 에테르 부위를 포함하는 기이고; $CH_2CH(OH)Er$ 등은, 식 1 중의 -E, 즉 식 1로 나타내는 설포니오기 함유 에테르 화합물 중의 에테르 부위에 상당하는 기이다. 덧붙여, 식 1α1 및 식 1α2 중의 기 Er가 식 3 중의 기 Eo와는 다른 부호로 나타내지고 있지만, 이것은 Eo 자체가 반응하여 다른 기로 변화하는(예를 들면 Eo가 에폭시기를 추가로 갖고, 그들 에폭시기를 기점으로 하여 중합하는 등) 경우가 있기 때문이다.

[0052] 혹은, 예를 들면 하기의 반응식 β와 같이, 식 2β로 나타내는 바와 같은 히드록시기를 가지는 설포늄 화합물과, 식 3으로 나타내는 에폭시기 함유 에테르 화합물을, 탄산칼륨 등의 촉매 존재 하에서 반응시키는 것에 의해, 식 1β1 및/또는 식 1β2와 같은 설포니오기 함유 에테르 화합물을 조제하는 것도 가능하다.

화학식 5



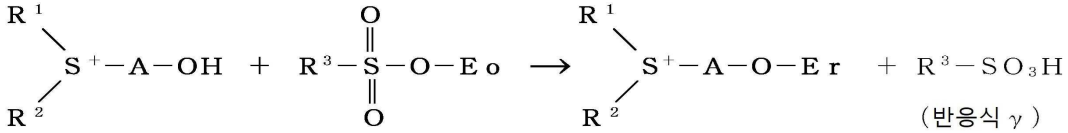
(식 2 β) (식 3) (반응식 β)

[0053]

[0054] 여기서, R^1 및 R^2는, 상기 식 1 중의 R^1 및 R^2와 동일하고; A는 치환 또는 비치환의 지방족 또는 방향족의 2가의 탄화수소기이며; Eo 및 Er은 에테르 부위를 포함하는 기이고; $-A-O-CH_2-CH(OH)-Er$ 등은, 식 1 중의 -E에 상당하는 기이다. 식 1β1 및 식 1β2로 나타내는 화합물은, 식 1로 나타내는 설포니오기 함유 에테르 화합물에 있어서, E가, 에테르 부위가 결합한 치환 혹은 비치환의 지방족 혹은 방향족의 탄화수소기인 화합물에 상당한다.

[0055] 또한, 반응성기가 설포닐옥시기인 경우도, 예를 들면, 하기의 반응식 γ와 같이, 식 2β로 나타내는 바와 같은 히드록시기를 가지는 설포늄 화합물과, 식 4로 나타내는 설포닐옥시기 함유 에테르 화합물을, 탄산칼륨 등의 촉매 존재 하에서 반응시키는 것에 의해, 식 1γ와 같은 설포니오기 함유 에테르 화합물을 조제하는 것이 가능하다.

화학식 6

[0056] 

(식 2 β) (식 4) (식 1 γ)

[0057] 여기서, R^1 및 R^2, A, 및 Eo 및 Er은, 상기 반응식 β 중의 치환기와 동일하고, R^3은 치환 또는 비치환의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기, 예를 들면 메틸기이다.

[0058] 덧붙여, 반응식 α로 대표되는 반응에 있어서, 메탄 설폰산 이외의 산, 예를 들면 황산, 인산, 아세트산 등을 사용하는 것도 가능하다. 반응식 β 및 γ로 대표되는 반응에 있어서도, 탄산칼륨 이외의 촉매, 예를 들면 수산화 나트륨, 트리에틸아민 등을 사용할 수 있다.

[0059] (2-1) 유기 황 화합물

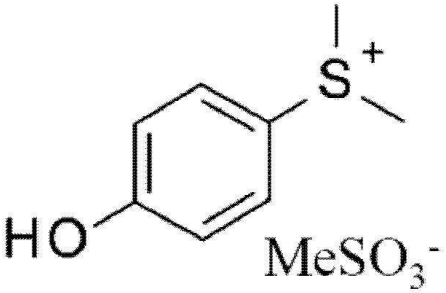
[0060] 또한, 설포니오기 함유 에테르 화합물은, 치환기 R^1 및 R^2를 가지는 어떠한 유기 황 화합물로부터도 조제할 수 있지만, 상기한 식 2α로 나타내는 유기 황 화합물 및/또는 식 2β로 나타내는 유기 황 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] 식 2α 및 2β로 나타내는 유기 황 화합물에 있어서, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기이며, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 식 1에 대한 설명에서 기재한 바와 같이, R^1 및 R^2의 적어도 한쪽은 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 알킬기, 특히 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 또한, R^1과 R^2가 서로 결합하고 있는 경우, R^1 및 R^2는 황 원자와 함께 4원환~7원환을 형성하고 있는 것이 바람직하다. R^1 및/또는 R^2가 방향족 탄화수소기인 경우는, 당해 탄화수소기는 치환 또는 비치환의 페닐기인 것이 바람직하다.

[0062] 식 2β로 나타내는 유기 황 화합물에 있어서, A는 치환 또는 비치환의 지방족 또는 방향족의 2가의 탄화수소기이면 되지만, 바람직하게는 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이며, 보다 바람직하게는 치환 또는 비치환의 페닐렌기이다. 페놀성 수산기를 가지는 유기 황 화합물이면, 에테르 화합물 중의 에폭시기나 설포닐옥시기 등의 반응성기와 반응을 일으키기 쉽다. -A-OH기는 특히, p-히드록시페닐기인 것이 바람직하다.

[0063] 식 2β로 나타내는 유기 황 화합물에 있어서 또한, R^1 및 R^2는 탄소수 1~6의 탄화수소기, 중에서도 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 바람직하다. 특히, R^1 및 R^2의 양자가, 메틸기인 것이 바람직하다. 식 2β로 나타내는 유기 황 화합물의 특히 바람직한 실시 형태의 하나는, 하기의 식 2-1로 나타내는 화합물이다. 물론, 이들 이외의 유기 황 화합물도, 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 7

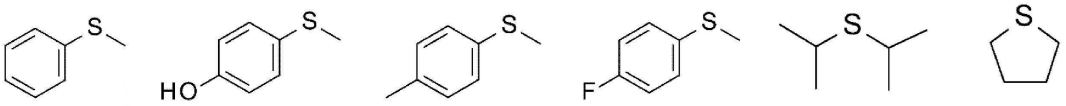
[0064] 

(식 2 − 1)

[0065] 덧붙여, 식 2β로 나타내는 유기 설포늄 화합물의 짝음이온에 특별히 제한은 없고, 메틸설포네이트 음이온을 기원으로 하는 알킬설포네이트 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온을 기원으로 하는 붕산계 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온을 기원으로 하는 인산계 음이온, 황산 음이온, 질산 음이온, 할로겐화물 이온 등, 어떠한 타입의 음이온이어도 된다.

[0066] 식 2α로 나타내는 유기 황 화합물의 특히 바람직한 실시 형태로서는, 예를 들면 하기의 식 2-2~식 2-7로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 8

[0067] 

(식2－2) (식2－3) (식2－4) (식2－5) (식2－6) (식2－7)

[0068] 물론, 식 2-2~식 2-7 이외의 유기 황 화합물도, 바람직하게 사용할 수 있다. 덧붙여, 식 2-3으로 나타내는 화합물은, 분자 중의 히드록시기(페놀성 수산기)를 통해서, 반응식 β과 같이 하여 에테르 화합물과 반응하는 것도 가능하다.

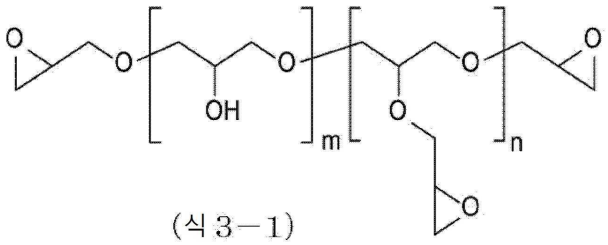
[0069] (2-2) 반응성기를 가지는 에테르 화합물

[0070] 유기 황 화합물과 반응시키는 에테르 화합물은, 상기한 바와 같이 반응성기를 가지는 한 어떠한 것이어도 되지만, 바람직하게는 반응성기로서 에폭시기 또는 설포닐옥시기를 함유한다. 상기 식 3 또는 식 4로 나타내는 에테르 화합물이, 보다 바람직하다. 특히, 식 3 및 식 4 중의 치환기 Eo가, 알킬렌옥시드 구조, 예를 들면 에틸렌옥시드 구조, 특히 폴리에틸렌옥시드 구조를 가지는 것이 바람직하다. 그 분자량에도 특별히 제한은 없지만, 질량평균 분자량이 50 이상 10,000 이하, 중에서도 70 이상 5,000 이하, 특히 100 이상 1,000 이하인 것이 바람직하다.

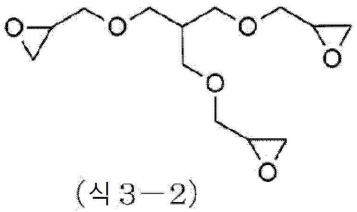
[0071] 에테르 화합물은 또한, 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 가지는 것이 바람직하다. 에폭시기가 다수 있으면, 유기 황 화합물과의 반응시에 에테르 화합물끼리의 중합 반응도 진행하여, 폴리옥시알킬렌 구조를 가지는 설포니오기 함유 에테르 화합물을 생성할 수 있다. 그 결과, 얻어지는 설포니오기 함유 에테르 화합물은 고분자량인 것과 동시에 수용성도 양호한 것이 되어, 도금액을 추가로 평탄화 성능이 뛰어난 것으로 할 수 있다.

[0072] 식 3으로 나타내는 반응성기를 가지는 에테르 화합물의 특히 바람직한 실시 형태로서는, 예를 들면 하기의 식 3-1~식 3-4로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

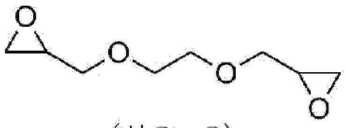
화학식 9



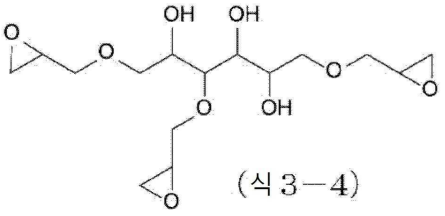
(식 3-1)



(식 3-2)



(식 3-3)



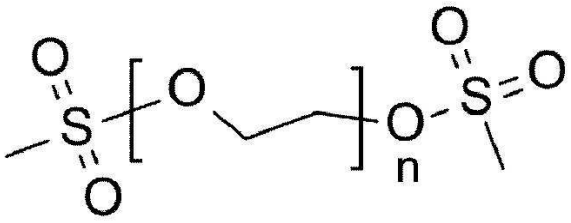
(식 3-4)

[0073]

[0074] 물론, 상기 이외의 에폭시기 함유 에테르 화합물을, 식 3의 화합물로서 사용하는 것도 가능하다. 식 3-1에 있어서, m 및 n은 각각 0~10, 특히 1~6의 정수인 것이 바람직하고; m+n은 바람직하게는 1~20, 특히 바람직하게는 2~10이다. 덧붙여, 식 3-1로 나타내는 화합물 등을, 복수종 병용하는 것도 가능하다. 그 경우, 혹은 식 3-1로 나타내는 화합물끼리 중합한 경우, m 및 n의 평균치는 반드시 정수로는 되지 않지만, 그러한 실시 형태도 본 발명의 범위 내에 포함된다.

[0075] 식 4로 나타내는 반응성기를 가지는 에테르 화합물의 특히 바람직한 실시 형태로서는, 예를 들면 하기의 식 4-1로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 10



(식 4 - 1)

[0076]

[0077] 물론, 이들 이외의 설포닐옥시기 함유 에테르 화합물도, 바람직하게 사용할 수 있다. 덧붙여, 식 4-1에 있어서, n은 1~10,000, 특히 2~1,000의 정수인 것이 바람직하다. 식 4-1로 나타내는 화합물 등을, 복수종 병용하는 것도 가능하다. 그 경우, n의 평균치는 반드시 정수로는 되지 않지만, 그러한 실시 형태도 본 발명의 범위 내에 포함된다.

[0078] 이들 에테르 화합물을, 상기한 유기 황 화합물과 반응시키는 것에 의해, 설포니오기 함유 에테르 화합물을 합성할 수 있다. 예를 들면, 식 2-1로 나타내는 유기 황 화합물과, 식 3-1로 나타내는 에테르 화합물을, 반응식 β에 따라서 반응시키는 것에 의해, 상기한 식 1-1의 화합물을 조제할 수 있다. 덧붙여, 반응 때의 유기 황 화합물과 에테르 화합물 중의 반응성기와의 몰비는, 반드시 1:1 정도, 예를 들면 1:0.9~1:1.1 정도로 할 필요는 없다. 목적으로 하는 설포니오기 함유 에테르 화합물의 구조나 분자량에 따라서, 에테르 화합물 중의 반응성기:유기 황 화합물의 등량비를, 예를 들면 1:0.1~1:0.9, 특히 1:0.2~1:0.8 등으로 하고, 에테르 화합물끼리를 중합시키는 것도 가능하다.

[0079] (설포니오기 함유 에테르 화합물의 함유량)

[0080] 본 발명의 도금액에 있어서, 설포니오기 함유 에테르 화합물의 함유량에 특별히 제한은 없고, 도금 대상이나 사용하는 금속염에 따라 임의로 설정할 수 있다. 예를 들면, 설포니오기 함유 에테르 화합물을 0.1mg/L~1g/L 정도의 농도로 함유할 수 있고, 중에서도 1~700 mg/L 정도의 농도로 함유하는 것이 보다 바람직하고, 1~500 mg/L 정도의 농도로 함유하는 것이 특히 바람직하다. 설포니오기 함유 에테르 화합물의 함유량이 0.1mg/L 정도 이상이면, 도금액은 양호한 평탄화 성능을 발현하고, 상기 함유량이 1g/L 정도 이하이면, 코스트적으로 유리하다.

[0081] (3) 첨가제

[0082] 상기와 같이, 본 발명의 도금액은, 수용성의 금속염 및 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유한다. 또한, 도금액의 관리나 전착 속도의 제어 등을 용이하게 하는 데다가, 소망에 의해, 상기와 같은 황산 등의 산을 추가로 함유할 수 있다.

[0083] 또한, 본 발명의 도금액에는, 소망에 의해, 할로겐화물 이온, 추가로는 광택제, 계면활성제, 착화제, 산화 방지제, 도전성염, 습윤제류, 프탈로시아닌 화합물이나 야누스 그린을 비롯한 색소 등의 첨가제가 함유되어 있어도 된다. 이하에서 이들 첨가제의 몇 개에 대하여 설명하지만, 본 발명의 도금액이 함유할 수 있는 첨가제는, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0084] (할로겐화물 이온)

[0085] 통상의 산성 금속 도금액에는 또한, 광택 금속 도금이나 레벨링을 수행하는 목적으로부터 할로겐화물 이온이 첨가되는 경우도 있다. 본 발명에 있어서도, 도금액 중에 필요에 따라서 염소, 브롬, 요오드 등의 할로겐화물 이온을 첨가해도 된다. 특히, 염화물 이온(Cl^-)이 바람직하다. 이 경우의 할로겐화물 이온의 농도는, 도금액 전체 중의 이온 질량 농도로, 예를 들면 0.01~150 mg/L, 바람직하게는 10~100 mg/L 정도로 할 수 있다.

[0086] (광택제)

[0087] 광택제는, 도금 피막에 광택을 부여할 뿐만 아니라, 오목(凹)부로의 금속의 석출을 촉진하고, 도금 표면의 평탄화에 기여할 수 있다. 광택제의 종류에 특별히 제한은 없고, 벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, 2,4,6-트리클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-니트로벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, 푸르푸랄, 1-나프토알데히드, 2-나프토알데히드, 2-히드록시-1-나프토알데히드, 3-아세나프토알데히드, 벤질리덴 아세톤, 피리디덴 아세톤, 푸르푸릴리덴 아세톤, 신남알데히드, 아니스알데히드, 살리실알데히드, 크로톤알데히드, 아크로레인, 글루타르알데히드, 파라알데히드, 바닐린 등의 각종 알데히드, 트리아진, 이미다졸, 인돌, 퀴놀린, 2-비닐피리딘, 아닐린, 페난트로린, 네오크프로인, 피콜인산, 티오우레아류, N-(3-히드록시부틸리덴)-p-설파닐산, N-부틸리덴 설파닐산, N-신나모일리덴 설파닐산, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸일(1')) 에틸-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-에틸-4 메틸이미다졸일(1')) 에틸-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2' 운데실이미다졸일(1')) 에틸-1,3,5-트리아진, 살리실산 페닐, 혹은, 벤조티아졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-메틸벤조티아졸, 2-아미노벤조티아졸, 2-아미노-6-메톡시벤조티아졸, 2-메틸-5-클로로벤조티아졸, 2-히드록시벤조티아졸, 2-아미노-6-메틸벤조티아졸, 2-클로로벤조티아졸, 2,5-디메틸벤조티아졸, 5-히드록시-2-메틸벤조티아졸 등의 벤조티아졸류, 비스(3-나트륨 설포프로필) 디설피드 등의 설피드류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 설피드계 화합물을 광택제로서 함유하는 것에 의해, 본 발명의 도금액의 평탄화 특성을 추가로 개선할 수 있다. 특히, 비스(3-나트륨 설포프로필) 디설피드가 바람직하다. 덧붙여, 광택제를 함유하는 경우, 그 농도는 0.01 mg/L~50 mg/L 정도, 특히 0.1mg/L~10 mg/L 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0088] (계면활성제)

[0089] 계면활성제로서는, 특별히 제한은 없고, 통상의 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 및 양성 계면활성제 등으로부터 소망의 것을 선택할 수 있다. 계면활성제를 함유하는 경우, 그 농도는 10 mg/L~50 g/L 정도, 특히 50 mg/L~500 mg/L 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0090] 음이온계 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌 노닐 에테르 황산 나트륨 등의 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 황산염, 폴리옥시에틸렌 도데실 페닐 에테르 황산 나트륨 등의 폴리옥시알킬렌 알킬 페닐 에테르 황산염, 도데실벤젠 설폰산 나트륨 등의 알킬벤젠 설폰산염, 1-나프톨-4-설폰산 나트륨, 2-나프톨-3,6-디설폰산 디나트륨 등의 나프톨설폰산염, 디이소프로필나프탈렌 설폰산 나트륨, 디부틸나프탈렌 설폰산 나트륨 등의 (폴리)알킬나프탈렌 설폰산염, 도데실 황산 나트륨, 올레일 황산 나트륨 등의 알킬 황산염 등을 들 수 있다.

[0091] 양이온계 계면활성제로서는, 예를 들면 모노~트리알킬 아민염, 디메틸 디알킬 암모늄염, 트리메틸 알킬 암모늄염, 도데실 트리메틸 암모늄염, 헥사데실 트리메틸 암모늄염, 옥타데실 트리메틸 암모늄염, 도데실 디메틸 암모늄염, 옥타데세닐 디메틸에틸 암모늄염, 도데실 디메틸 벤질 암모늄염, 헥사데실 디메틸 벤질 암모늄염, 옥타데실 디메틸 벤질 암모늄염, 트리메틸 벤질 암모늄염, 트리에틸 벤질 암모늄염, 헥사데실 피리디늄염, 도데실 피리디늄염, 도데실 피콜리늄염, 도데실 이미다졸리늄염, 올레일 이미다졸리늄염, 옥타데실 아민 아세테이트, 도데실 아민 아세테이트 등을 들 수 있다.

[0092] 비이온계 계면활성제로서는, 예를 들면 당 에스테르, 지방산 에스테르, 알콕실 인산(염), 소르비탄 에스테르, 지방족 아미드 등과 에틸렌옥시드 및/또는 프로필렌옥시드와의 부가 축합물, 실리콘계 폴리옥시에틸렌 에테르, 실리콘계 폴리옥시에틸렌 에스테르, 불소계 폴리옥시에틸렌 에테르, 불소계 폴리옥시에틸렌 에스테르, 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드와 알킬아민 또는 디아민과의 축합 생성물의 황산화 혹은 설폰화 부가물 등을 들 수 있다.

[0093] 양성 계면활성제로서는, 예를 들면 베타인, 카르복시 베타인, 이미다졸리늄 베타인, 설포 베타인, 아미노 카르복시산 등을 들 수 있다.

[0094] (착화제)

[0095] 착화제는, 도금액 중에서의 금속 이온의 안정화나, 합금 도금에 있어서의 석출 합금 조성의 균일화에 기여할 수 있는 첨가제이다. 특히 은(銀) 등의 귀금속을 포함하는 도금액에서는, 일반적으로 옥시카르복시산, 폴리카르복시산, 모노카르복시산 등의 착화제가 이용할 수 있다. 착화제를 함유하는 경우, 그 농도는 예를 들면 0.1g/L~500 g/L 정도, 특히 1g/L~100 g/L 정도로 할 수 있다. 착화제의 구체예로서는, 글루콘산, 구연산, 글루코헵톤산, 글루코노락톤, 글루코헵토락톤, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부틸산, 아스코르빈산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글리콜산, 사과산, 주석산, 디글리콜산, 티오글리콜산, 티오디글리콜산, 티오글리콜, 티오디글리콜, 머캅토 숙신산, 3,6-디티아-1,8-옥탄디올, 3,6,9-트리티아데칸-1,11-디설폰산, 티오비스(도데카에틸렌글리콜) , 디(6-메틸벤조티아졸일) 디설피드 트리설폰산, 디(6-클로로벤조티아졸일) 디설피드 디설폰산, 글루콘산, 구연산, 글루코헵톤산, 글루코노락톤, 글루코헵토락톤, 디티오디아닐린, 디피리딜 디설피드 , 머캅토 숙신산, 아황산염, 티오 황산염, 에틸렌디아민, 에틸렌디아민 4아세트산(EDTA), 디에틸렌 트리아민 5아세트산(DTPA), 니트릴로 3아세트산(NTA), 이미노 디아세트산(IDA), 이미노 디프로피온산(IDP), 히드록시에틸에틸렌디아민 3아세트산(HEDTA), 트리에틸렌테트라민 6아세트산(TTHA), 에틸렌디옥시 비스(에틸아민)-N,N,N',N'-테트라아세트산, 글리신류, 니트릴로트리메틸포스폰산, 혹은 이들의 염 등을 들 수 있다. 또한, 티오우레아류 등의 함황 화합물, 트리스(3-히드록시프로필) 포스핀 등을 함유해도 된다.

[0096] (산화 방지제)

[0097] 산화 방지제는, 금속염의 산화를 방지하기 위해서 이용되는 것으로, 주석 도금액 등에서는 중요하다. 산화 방지제는, 예를 들면 0.1g/L~500 g/L 정도, 특히 1g/L~100 g/L 정도의 농도로 함유할 수 있다. 산화 방지제로서는, 예를 들면 차아인산류, 아스코르빈산, 페놀 설폰산, 크레졸 설폰산, 하이드로퀴논 설폰산, 하이드로퀴논, α 또는 β-나프톨, 카테콜, 레조르신, 플로로글루신, 히드라진, 페놀 설폰산, 카테콜 설폰산, 히드록시벤젠 설폰산, 나프톨 설폰산, 및 그들의 염 등을 들 수 있다.

[0098] [도금액의 조제에 대하여]

[0099] 본 발명의 도금액은, 상기와 같은 성분으로부터, 상법을 이용하여 조제할 수 있고, 그 상세는, 각 성분의 조성이나 배합량 등을 고려하여 적절히 결정하면 된다.

[0100] ≪2. 도금 처리≫

[0101] 상술한 것처럼, 본 발명의 도금액을 이용하여 도금 처리를 수행하는 것에 의해, 프린트 배선판이나 반도체용 웨이퍼 등의 공극을 평탄화하여, 평탄한 도금 표면을 형성할 수 있다.

[0102] (도금 대상)

[0103] 본 발명의 도금액은, 각종의 기판, 웨이퍼 등, 임의의 대상에 사용할 수 있다. 본 발명의 도금액에 의하면, 평탄한 도금 표면을 형성하는 것이 가능하다. 본 발명의 도금액은, 균일 전착성에도 뛰어나고, 또한, 서브 ㎛~수백 ㎛에 이르는 각종 사이즈의 공극을 평탄화할 수도 있다. 본 발명의 도금액은 추가로, 이방성에도 뛰어나고, 주로 목적으로 하는 개소만을 도금하는 것도 가능하므로, 전자 부품 등의 도금에 유용하다. 전자 부품으로서는, 프린트 기판, 플렉서블 프린트 기판, 필름 캐리어, 반도체 집적 회로, 저항, 콘덴서, 필터, 인덕터, 서미스터,

수정 진동자, 스위치, 리드선 등을 들 수 있지만, 본 발명의 도금액의 대상은 이들로 한정되지 않는다. 웨이퍼의 범프 전극 등과 같이, 전자 부품의 일부에 본 발명의 도금액을 적용하여 피막을 형성할 수도 있다.

[0104] 본 발명의 도금액으로 기판을 도금하는 경우에도, 대상으로 하는 기판은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 수지제 등의 기판에 금속 등의 도전층을 형성하고, 패터닝한 것이나, 표면에 미세한 회로 패턴이 설치된, 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기판, 프린트 기판 등의 전자 회로용 기판 등을, 도금 대상으로 할 수 있다.

[0105] 이들 기판에는, 블라인드 비아 홀, 미세 배선용의 트렌치(홈), 기판을 관통하는 스루홀 등이 혼재하고 있어도 된다. 본 발명의 도금액은 비아 필링 특성이 뛰어나므로, 비아나 트렌치를 가지는 기판의 도금에 적합하다. 본 발명의 도금액을, 기판의 배선 형성용으로 사용하는 것도 가능하다.

[0106] 이들 기판의 구체적인 예로서는, IC 베어칩이 직접 실장되는 패키지 기판 등의 프린트 기판이나, LSI 등이 직접 실장되는 실리콘 웨이퍼, 추가로는 반도체 칩 그것의 제조를 목적으로 한 실리콘 웨이퍼 기판 등을 들 수 있다.

[0107] (도금 조작)

[0108] 본 발명의 도금액은, 예를 들면 상기와 같은 기판을 통상의 도금 조작에 의해서 도금할 수 있다. 이하에서 본 발명의 도금액을 이용하는 도금 조작의, 일 실시 형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0109] 예를 들면 도금 대상의 기판에, 소망에 의해 배리어층의 형성 등의 전처리를 수행하고, 그 후, 기판에 대하여 급전층이 되는 금속 시드층을 형성하는 등의 도전화 처리를 수행한다. 이 도전화 처리는, 통상의 도전화 처리 방법에 의해 수행할 수 있고, 예를 들면 무전해 도금에 의한 금속(카본을 포함한다) 피복 처리, 카본이나 팔라듐 등에 의한 이른바 다이렉트 도금 처리 공법, 스퍼터링, 증착 또는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition: CVD) 등에 의해 수행할 수 있다.

[0110] 도전화 처리된 기판을, 그 다음에, 본 발명의 도금액으로 도금한다. 그 때의 조건은 특별히 한정되지 않고, 통상의 도금 조건에 따르면 된다. 예를 들면 액온 20~30℃ 정도, 음극 전류 밀도 0.05~3 A/dm^2 정도로 도금을 수행하면 된다. 또한, 도금 시간은 도금의 목적에 맞추어 적절히 설정하면 된다. 또한, 이 도금 시에는 에어레이션, 펌프 순환, 패들 교반 등에 의한 액 교반을 수행하는 것이 바람직하다.

[0111] 이상에서 설명한 실시 형태에 의하면, 상기 기판에 있는 블라인드 비아 홀, 스루홀, 트렌치, 실리콘 관통 전극 등을, 표층 도금 두께(블라인드 비아 홀, 스루홀, 트렌치, 실리콘 관통 전극과 동시에 도금되는, 이들이 없는 기판 부분의 도금의 두께)가 얇은 상태로 메울 수 있다.

[0112] 구체적으로는, 예를 들면 패터닝되고, 직경 50㎛, 깊이 30㎛의 블라인드 비아 홀을 가지는 기판에 도금을 하여 비아 홀을 완전하게 메우기 위해서, 1.5A/dm^2의 음극 전류 밀도로 30분 정도 도금을 수행할 수도 있다. 이 때의 표층 도금 두께는, 예를 들면 10㎛ 정도가 될 수 있다.

[0113] 또한, 반도체 제조를 목적으로 하고, 예를 들면 직경 0.1~0.5㎛, 깊이 0.2~1㎛의 비아 홀이나 트렌치를 가지는 실리콘 웨이퍼 등의 기판에 도금을 하여 비아 홀이나 트렌치를 완전하게 메우기 위해서, 2 A/dm^2 정도의 음극 전류 밀도로 150초 정도 도금할 수도 있다. 이 때의 표층 도금 두께는, 예를 들면 1㎛ 정도가 된다.

[0114] 추가로, 3 차원 실장을 목적으로 하고, 예를 들면 직경 10㎛, 깊이 20㎛의 실리콘 관통 전극에의 필링 도금하기 위해서, 2 A/dm^2의 음극 전류 밀도로 10분 정도 도금할 수도 있다. 이 때의 표층 도금 두께는, 예를 들면 5㎛ 정도가 된다. 또한, 예를 들면 직경 20㎛, 깊이 100㎛의 실리콘 관통 전극에의 필링 도금을 위해서, 0.2A/dm^2의 음극 전류 밀도로 60분 정도 도금할 수도 있다. 이 때의 표층 도금 두께는, 예를 들면 3㎛ 정도가 된다.

[0115] 본 발명의 도금액을 이용하는 도금 방법에 있어서의 조작 및 조건은, 상기로 한정되지 않고, 본 발명의 도금액은, 여러 가지의 도금 프로세스 혹은 장치에 적용 가능하다.

[0116] **[실시예]**

[0117] 이하, 실시예에 의해, 본 발명을 추가로 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 기재로 어떠한 제한을 받는 것은 아니다.

[0118] ≪합성예 1~11≫

[0119] 본 발명의 도금액을 조제함에 앞서, 각종 설포니오기 함유 에테르 화합물을, 하기와 같이 하여 합성했다. 덧붙여, 하기 합성예에 있어서, 생성물의 구조는 ^{1}H-NMR 등에 의해, 질량 평균 분자량은 GPC에 의해 분석했다. GPC 분석은, 단분산 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리에틸렌글리콜을 표준 시료로 하고, 시차 굴절률 검출기(RI)로 수행했다. 또한, NMR 측정은 400 MHz에서 수행했다.

[0120] <합성예 1>

[0121] 반응 용기에, 식 3-1(n+m=6)로 나타내는 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르 2.87 g, 순수 5 g, 식 2-1로 나타내는 4-히드록시페닐디메틸설포늄 메탄설포네이트 3.41g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 탄산칼륨 1.76 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 70℃로 승온 후, 70℃±5℃에서 3시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 50% 황산 4.34 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 40 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-1)을 농도 157 g/L의 수용액으로서 얻었다. SE-1은, 식 1-1로 나타내는 구조를 가지고 있다고 추정된다. ^{1}H-NMR(용매: 중수)에 있어서, 원료의 식 2-1의 화합물에서는 3.08 ppm에 나타내는 메틸기 유래의 피크가 3.21 ppm에, 6.7 및 7.6 ppm 부근에 나타내는 방향환 유래의 피크가 7.2~7.3 및 7.9 ppm 부근에, 각각 브로드한 피크로서 나타났다. 또한, GPC로 측정했는데, SE-1의 질량 평균 분자량은 7,800이었다.

[0122] <합성예 2>

[0123] 반응 용기에, 글리세롤 폴리글리시딜에테르(식 3-2) 0.5 g, 순수 1g, 4-히드록시페닐디메틸설포늄 메탄설포네이트(식 2-1) 0.47 g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.5 당량), 탄산칼륨 0.24 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 70℃로 승온 후, 70℃±5℃에서 3시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 50% 황산 1.57 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 20 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-2)을 농도 49 g/L의 수용액으로서 얻었다. 반응 후에 원료와는 상이한 설포니오기가 생성하고 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-2의 질량 평균 분자량은, 4,120이었다.

[0124] <합성예 3>

[0125] 반응 용기에, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(식 3-3) 3.24 g, 순수 3 g, 4-히드록시페닐디메틸설포늄 메탄설포네이트(식 2-1) 1.99 g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.3 당량), 탄산칼륨 1.03 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 70℃로 승온 후, 70℃±5℃에서 3시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 50% 황산 3.9 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 40 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-3)을 농도 131g/L의 수용액으로서 얻었다. 반응 후에 원료와는 상이한 설포니오기가 생성하고 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-3의 질량 평균 분자량은, 2,710이었다.

[0126] <합성예 4>

[0127] 반응 용기에, 폴리에틸렌글리콜(분자량 600) 말단 메탄설포닐화물(식 4-1) 1.17 g, 순수 2 g, 4-히드록시페닐디메틸설포늄 메탄설포네이트(식 2-1) 1.04 g(에폭시기에 대한 반응기 양 1.0 당량), 탄산칼륨 0.54 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 70℃로 승온 후, 70℃±5℃에서 3시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수를 약 10 mL 더한 후, 50% 황산 2.2 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 30 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-4)을 농도 74 g/L의 수용액으로서 얻었다. 반응 후에 원료와는 상이한 설포니오기가 생성하고 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-4의 질량 평균 분자량은, 3,160이었다.

[0128] <합성예 5>

[0129] 반응 용기에, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르(식 3-1: n+m = 6) 0.95 g, 아세토니트릴 4 g, 티오아니솔(식 2-2) 0.54 g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 메탄 설폰산 0.52 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 80℃로 승온 후, 80℃±5℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수 5 g, 50% 황산 2.35 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 50 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-5)을 농도 30 g/L의 수계 용액으로서 얻었다. 덧붙여, SE-5가 설포늄 화합물로 되어 있는 것은, NMR에 의해 확인했다. ^{1}H-NMR(용매: DMSO-d6)에 있어서, 원료의 식 2-2의 화합물에서는 7.27~7.31 ppm에 나타내는 방향환 유래의 피크가, 7.71~8.09 ppm에 나타났다. SE-5의 질량 평균 분자량은, 7,020이었다.

[0130] <합성예 6>

[0131] 반응 용기에, 소르비톨 폴리글리시딜에테르(식 3-4) 1.39 g, 아세토니트릴 4 g, 티오아니솔(식 2-2) 0.81g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 메탄 설폰산 0.78 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 80℃로 승온 후, 80℃±5℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수 5 g, 50% 황산 2.35 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 50 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-6)을 농도 44 g/L의 수계 용액으로서 얻었다. 덧붙여, SE-6이 설포늄 화합물로 되어 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-6의 질량 평균 분자량은, 5,360이었다.

[0132] <합성예 7>

[0133] 반응 용기에, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르(식 3-1: n+m = 6) 0.88 g, 아세토니트릴 4 g, 4-(메틸티오) 페놀(식 2-3) 0.57 g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 메탄 설폰산 0.49 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 80℃로 승온 후, 80℃±5℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수 5 g, 50% 황산 2.35 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 50 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-7)을 농도 29 g/L의 수계 용액으로서 얻었다. 덧붙여, SE-7이 설포늄 화합물로 되어 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-7의 질량 평균 분자량은, 7,360이었다.

[0134] <합성예 8>

[0135] 반응 용기에, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르(식 3-1: n+m = 6) 2.01g, 아세토니트릴 7 g, 4-(메틸티오) 톨루엔(식 2-4) 1.28 g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 메탄 설폰산 1.11g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 80℃로 승온 후, 80℃±5℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수 5 g, 50% 황산 2.35 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 250 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-8)을 농도 14 g/L의 수계 용액으로서 얻었다. 덧붙여, 반응 후에 설포니오기가 생성하고 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-8의 질량 평균 분자량은, 6,360이었다.

[0136] <합성예 9>

[0137] 반응 용기에, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르(식 3-1: n+m = 6) 1.24 g, 아세토니트릴 5 g, 4-플루오로티오아니솔(식 2-5) 0.81g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 메탄 설폰산 0.69 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 80℃로 승온 후, 80℃±5℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수 5 g, 50% 황산 2.35 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 100 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-9)을 농도 21g/L의 수계 용액으로서 얻었다. 덧붙여, 반응 후에 설포니오기가 생성하고 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-9의 질량 평균 분자량은, 6,520이었다.

[0138] <합성예 10>

[0139] 반응 용기에, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르(식 3-1: n+m = 6) 2.94 g, 아세토니트릴 11g, 이소프로필설피드(식 2-6) 2.00 g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 메탄 설폰산 1.62 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 80℃로 승온 후, 80℃±5℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수 5 g, 50% 황산 2.35 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 70 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-10)을 농도 71g/L의 수계 용액으로서 얻었다. 덧붙여, SE-10이 설포늄 화합물로 되어 있는 것은, NMR에 의해 확인했다. ^{1}H-NMR(용매: DMSO-d6)에 있어서, 원료의 식 2-6의 화합물에서는 1.18~1.20 ppm에 나타내는 메틸기 유래의 피크가, 1.45~1.48 ppm에 나타났다. SE-10의 질량 평균 분자량은, 6,450이었다.

[0140] <합성예 11>

[0141] 반응 용기에, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르(식 3-1: n+m = 6) 2.98 g, 아세토니트릴 11g, 테트라히드로티오펜(식 2-7) 1.21g(에폭시기에 대한 반응기 양 0.8 당량), 메탄 설폰산 1.64 g을, 기재된 차례로 넣었다. 내온을 80℃로 승온 후, 80℃±5℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 순수 5 g, 50% 황산 2.35 g을 더하여 반응을 정지시켰다. 물로 전체의 체적을 40 mL로 조정하여, 설포니오기 함유 에테르 화합물(SE-11)을 농도 105 g/L의 수계 용액으로서 얻었다. 덧붙여, 반응 후에 설포니오기가 생성하고 있는 것은, ^{1}H-NMR에 의해 확인했다. SE-11의 질량 평균 분자량은, 7,460이었다.

[0142] ≪실시예 1~11≫

[0143] (황산 구리 도금액의 조제)

[0144] 도금액의 레벨러로서, 합성예 1~11에서 얻어진 설포니오기 함유 에테르 화합물 SE-1~SE-11을 각각 사용하여, 본 발명에 따른 하기 조성의 황산 구리 도금액을 조제했다.

[0145] <황산 구리 도금액 조성>

[0146] · 황산 구리 5수화물: 200g/L(Cu^{2+} 농도: 50g/L)

[0147] · 황산: 100g/L

[0148] · 염화물 이온: 40mg/L(Cl^-의 농도, 염산으로서 첨가)

[0149] · 폴리에틸렌글리콜(분자량 6000)(계면활성제): 500mg/L

[0150] · 비스-(3-나트륨설포프로필) 디설피드(광택제): 1mg/L (실시예 7만 2 mg/L)

[0151] · SE-1~SE-11(레벨러): 농도는 후술하는 표 1에 기재

[0152] (황산 구리 도금)

[0153] 상기 황산 구리 도금액의 각각에, 무전해 구리 도금을 베푼 개구 지름 φ 120㎛, 깊이 75㎛의 블라인드 비아 홀을 가지는 수지 기판을 넣고, 이하의 조건으로 황산 구리 도금을 수행했다.

[0154] <황산 구리 도금 조건>

[0155] · 전류 밀도: 1.5A/dm^2

[0156] · 시간: 45분

[0157] · 욕량(浴量): 500mL

[0158] · 교반: 에어레이션 1.5L/min

[0159] (비아 필링성의 평가)

[0160] 상기 도금 후의 각 기판에 대하여 함몰(凹)량을 측정하여, 비아 필링성을 평가했다. 평가 결과를, 각 도금액의 조성과 함께, 후술하는 표 1에 나타낸다.

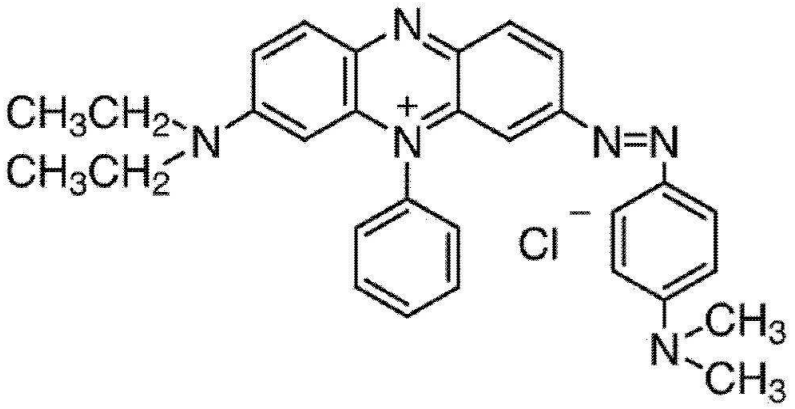
[0161] ≪비교예 1~3≫

[0162] 레벨러로서 이하의 화합물을 이용한 이외는, 실시예 1~11과 동일한 조작을 수행하여, 비아 필링성을 평가했다. 평가 결과를, 각 도금액의 조성과 함께, 후술하는 표 1에 나타낸다.

[0163] · 비교예 1~2: 4-히드록시페닐디메틸설포늄 · 메탄설포네이트(식 2-1)

[0164] · 비교예 3: 야누스 · 그린(JGB: 황산 구리 도금의 레벨러로서 일반적으로 사용되는, 하기 구조의 화합물)

화학식 11



[0165]

표 1

[표 1 각 실시예에서 이용한 레벨러와 평가 결과]

	레벨러의 종류 *				레벨러의 농도 (mg/L)	함몰 (μm)
	화합물 *1	설포니오 *2	에테르 *3	분자량		
실시예 1	SE-1	식 2-1	식 3-1	7800	15	21
실시예 2	SE-2	식 2-1	식 3-2	4120	300	5
실시예 3	SE-3	식 2-1	식 3-3	2710	300	0
실시예 4	SE-4	식 2-1	식 4-1	3160	300	16
실시예 5	SE-5	식 2-1	식 3-1	7020	5	8
실시예 6	SE-6	식 2-1	식 3-4	5360	5	16
실시예 7	SE-7	식 2-1	식 3-1	7360	1	16
실시예 8	SE-8	식 2-1	식 3-1	6360	3	7
실시예 9	SE-9	식 2-1	식 3-1	6520	5	8
실시예 10	SE-10	식 2-1	식 3-1	6450	50	11
실시예 11	SE-11	식 2-1	식 3-1	7460	20	21
비교예 1	설포늄	식 2-1	불포함	1360	15	75
비교예 2	설포늄	식 2-1	불포함	1360	300	75
비교예 3	JGB	불포함	불포함	511	4	22

* 각 실시예·비교예에서 이용한 레벨러의 기호 각(*1), 구조(*2, *3), 및 분자량

*1 실시예 1~11은 설포니오기 함유 에테르 화합물, 비교예 1~2는 설포늄 화합물

*2 설포니오기의 구조를, 조제에 이용한 유기 황 화합물의 식으로 기재

*3 에테르 부분의 구조를, 조제에 이용한 유기 황 화합물의 식으로 기재

[0166]

[0167] 표 1에 나타낸 결과로부터 분명한 것과 같이, 본 발명에 따라 수용성의 금속염(황산 구리) 및 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유하는 도금액에 의하면, 도금 후의 기판을 매우 평탄한 것으로 할 수 있었다. 한편, 에테르 결합을 갖지 않는 설포늄 화합물을 이용한 비교예 1 및 2에서는, 기판 상의 함몰은 도금 후에도 대부분 필링되지 않았다. 비교예 2에 있어서와 같이 레벨러 농도를 높여도, 평탄화 효과는 발휘되지 않고, 레벨러로서 설포니오기 함유 에테르 화합물을 함유하는 것의 중요성이 나타났다. 또한, 본 발명에 따른 실시예 1~11의 도금액은 모두, 일반적인 레벨러인 JGB를 함유하는 비교예 3의 도금액에 비하여, 뛰어난 평탄화 성능을 나타냈다.