(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044913
(43) 공개일자 2020년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7008844
(22) 출원일자(국제) 2018년08월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/031139
(87) 국제공개번호 WO 2019/044651
국제공개일자 2019년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-166424 2017년08월31일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
다나카 신이치
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키가이샤 아데카 나이
도요다 쇼우헤이
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키가이샤 아데카 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

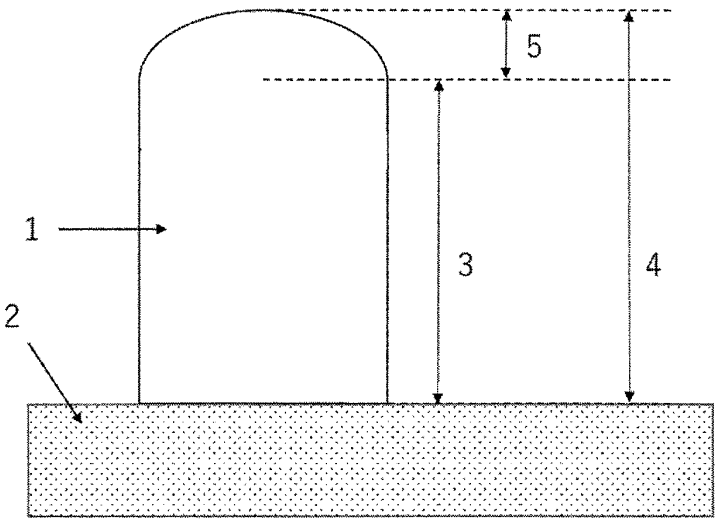
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **전해 도금액용 첨가제, 그 전해 도금액용 첨가제를 함유하는 전해 도금액 및 그 전해 도금액을 사용한 전해 도금 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 표면 평탄성이 우수한 금속층을 형성 가능한 전해 도금액용 첨가제, 그 전해 도금액용 첨가제를 함유하는 전해 도금액 및 그 전해 도금액을 사용한 전해 도금 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 본 명세서에 기재된 화학식 (1) ~ (4) 로 나타내는 화합물에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 전해 도금액용 첨가제이다. 또, 본 발명은, 그 전해 도금액용 첨가제를 함유하는 전해 도금액이다. 또한, 본 발명은, 그 전해 도금액을 사용한 전해 도금 방법이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이시와타 신야

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고 가부시키가이샤 아데카 나이

다카하시 다쿠야

전라북도 완주군 봉동읍 완주산단2로 70

김 용균

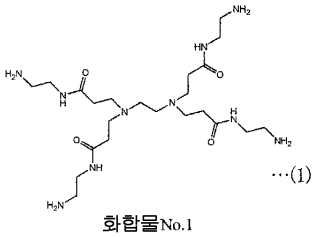
전라북도 완주군 봉동읍 완주산단2로 70

명 세 서

청구범위

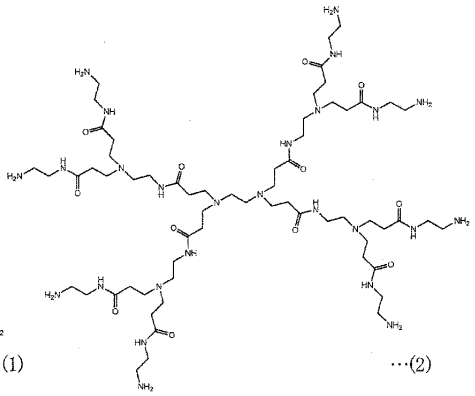
청구항 1

화학식 (1) ~ (4) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 전해 도금액용 첨가제.



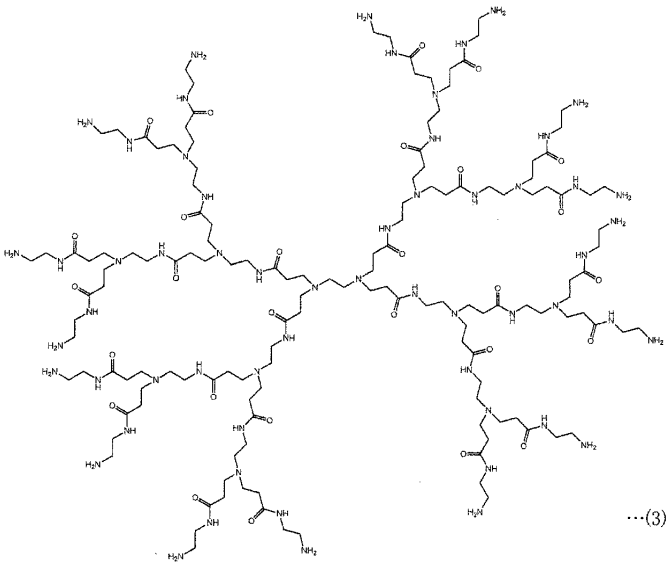
…(1)

화합물No.1



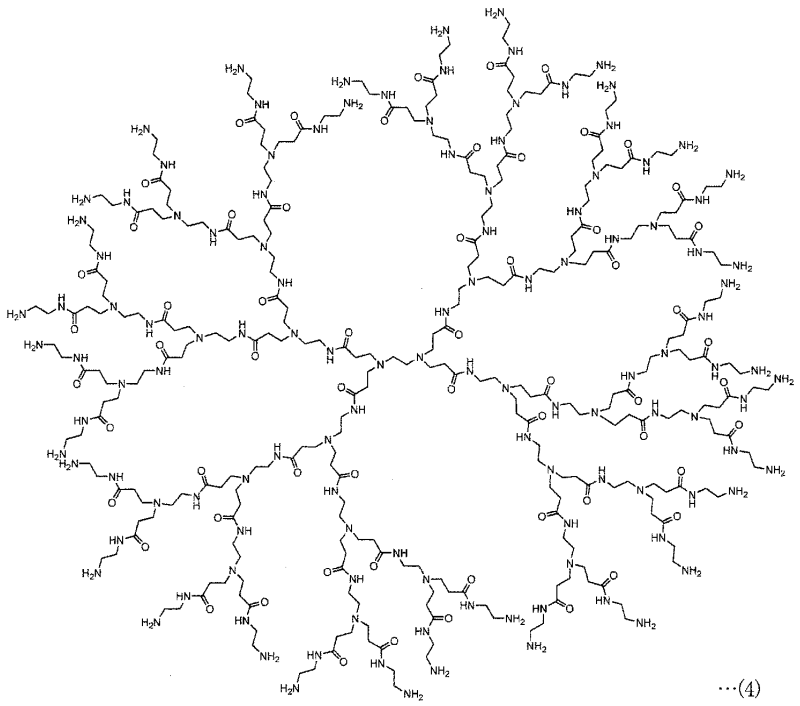
…(2)

화합물No.2



…(3)

화합물No.3



…(4)

화합물No.4

청구항 2

제 1 항에 있어서,

메탄올, 에탄올, n-프로판올, 및 이소프로판올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 알코올 화합물을 함유하는 전해 도금액용 첨가제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 전해 도금액용 첨가제는, 전해 구리 도금액용 첨가제인 전해 도금액용 첨가제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 전해 도금액용 첨가제를 함유하는 전해 도금액.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

금속염과, 전해질을 함유하는 전해 도금액.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속염이 구리염인 전해 도금액.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 금속염이 황산구리이고, 상기 전해질이 황산인 전해 도금액.

청구항 8

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

염화물 이온원을 함유하는 전해 도금액.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 염화물 이온원이 염화수소인 전해 도금액.

청구항 10

제 4 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 전해 도금액을 사용하는 전해 도금 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 특정한 구조를 갖는 화합물을 함유하는 전해 도금액용 첨가제, 그 전해 도금액용 첨가제를 함유하는 전해 도금액 및 그 전해 도금액을 사용한 전해 도금 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 고집적화 전자 회로에 있어서의 미세 배선이나 TSV, 범프의 형성에서는, 홈이나 구멍 등의 패턴에 대해 금속을 매립하는 수법이 사용된다. 전해 도금은 금속을 매립하는 대표적인 방법 중 하나이고, 그 중에서도, 금속으로서 구리를 매립하는 전해 구리 도금이 널리 알려져 있다. 종래의 전해 구리 도금에서는, 매립된 구리층의 표면 평탄성이 나쁨으로써, 회로의 접속 불량이 야기되는 것이 문제가 되고 있었다. 그 해결법으로서, 전해 구리 도금액 중에 평활제 등의 첨가제를 도입하고, 그 작용에 의해 표면 평탄성이 양호하게 구리를 매립하는 수단 등이 검토되어 왔다.

[0003] 전해 도금액에 사용되는 일반적인 평활제로는, 폴리에틸렌이민, 폴리아닐린, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드 등이 있다. 예를 들어 특허문헌 1 에는, 미세 구리 배선 매립용 전기 구리 도금 수용액에 사용되는 평활제로서, 폴리비닐피롤리돈이 개시되어 있다. 또, 특허문헌 2 에는, 구리 피막 형성용 구리 도금액에 사용되는 평활제로서, 폴리에틸렌이민이 개시되어 있다. 또, 특허문헌 3 에는, 비시안계의 산성 은 도금욕에 사용되는 평활제로서, 폴리에틸렌이민이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5809055호 명세서

(특허문헌 0002) 일본 특허 제6142165호 명세서

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-327127호

발명의 내용

해결하려는 과제

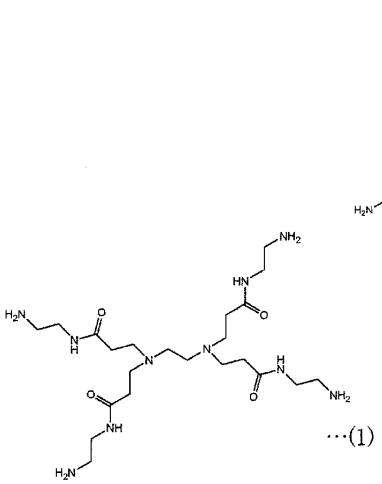
[0005] 그러나, 상기 특허문헌 1 ~ 3 에 기재되어 있는 평활제를 함유한 전해 도금액을 사용하여 전해 도금 방법에 의해 금속층을 형성한 경우, 금속층의 표면 평탄성은 충분하지 않았다. 따라서, 전해 도금 방법에 의해 표면 평탄성이 우수한 금속층을 형성 가능한 전해 도금액용 첨가제가 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 검토를 거듭한 결과, 특정한 구조를 갖는 화합물을 함유하는 전해 도금액용 첨가제, 그 전해 도금액용 첨가제를 함유하는 전해 도금액 및 그 전해 도금액을 사용한 전해 도금 방법에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 지견하여, 본 발명에 도달하였다.

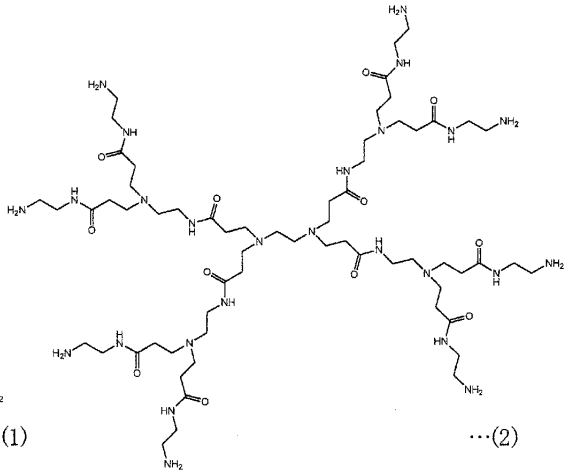
[0007] 즉, 본 발명은, 화학식 (1) ~ (4) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 전해 도금액용 첨가제이다.

[0008] [화학식 1]



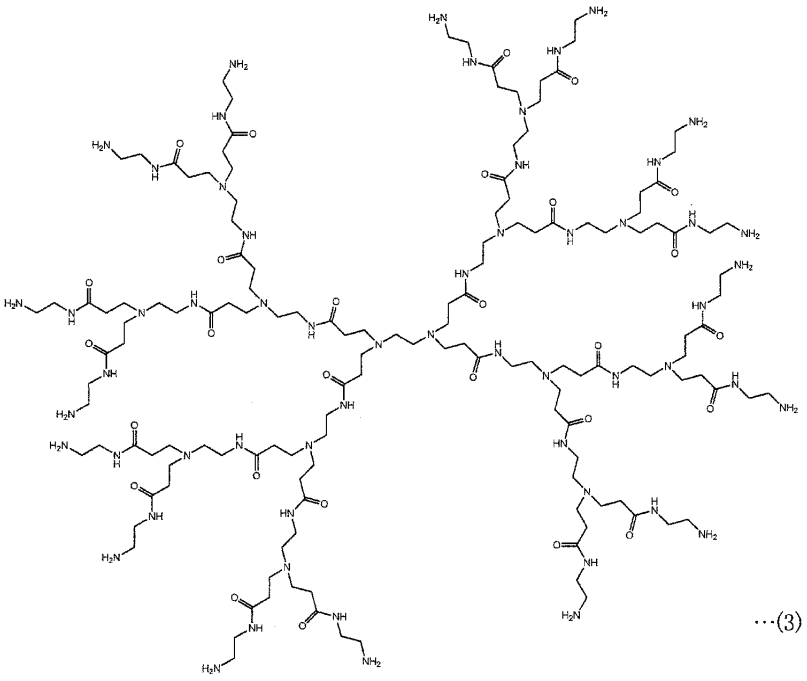
…(1)

화합물No.1



…(2)

화합물No.2

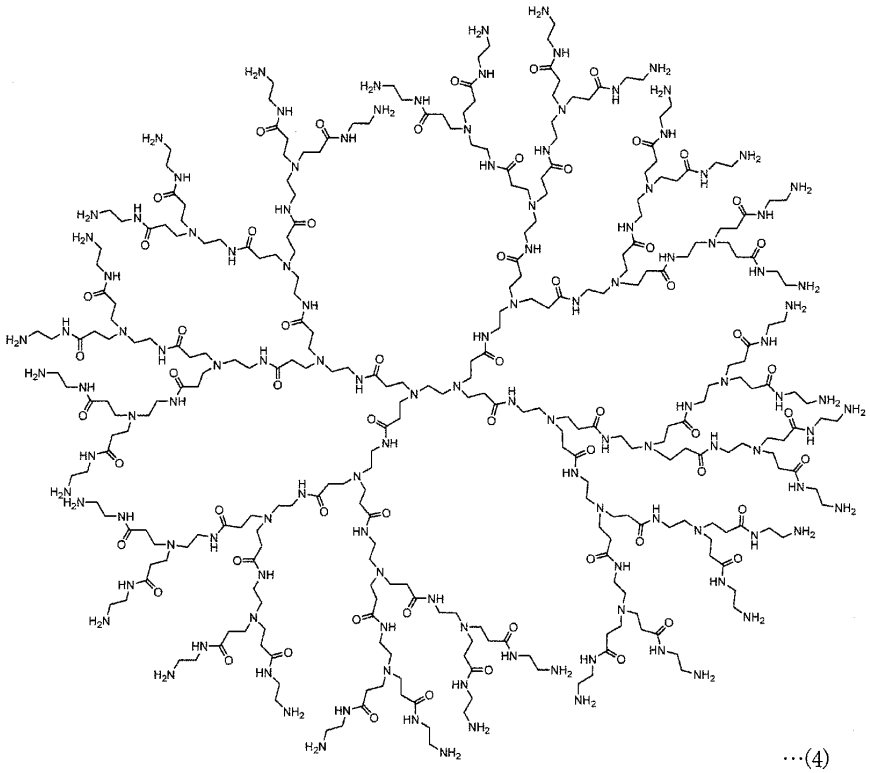


…(3)

화합물No.3

[0009]

[0010] [화학식 2]



…(4)

[0011] **화합물** No.4

[0012] 또, 본 발명은, 상기 전해 도금액용 첨가제를 함유하는 전해 도금액을 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명은, 상기 전해 도금액을 사용한 전해 도금 방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 전해 도금액용 첨가제를 필수의 유효 성분으로서 함유하는 전해 도금액을 사용하여 전해 도금 방법에 의해 기체 상에 금속층을 형성하는 공정을 실시하는 경우에, 기체의 표면이 미세한 구조를 갖고 있어도 홈이나 구멍에 금속을 표면 평탄성이 양호하게 매립할 수 있고, 표면 평탄성이 우수한 금속층을 형성할 수 있다. 또, 본 발명의 전해 도금액용 첨가제는, 전해 구리 도금액에 첨가한 경우에, 얻어지는 구리층의 표면 평탄성이 매우 양호한 점에서, 전해 구리 도금액용 첨가제로서 특별히 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 은, 평가 시험에 있어서, 기체의 표면에 전해 도금 방법에 의해 구리층을 형성한 후의 피도금 기체 단면의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] <전해 도금액용 첨가제>

[0017] 본 발명의 전해 도금액용 첨가제는, 상기 화학식 (1) ~ (4) 로 나타내는 화합물 No.1 (상품명 : PAMAM 덴드리머, 에틸렌디아민 코어, 0.0 세대, Aldrich 사 제조), No.2 (상품명 : PAMAM 덴드리머, 에틸렌디아민 코어, 1.0 세대, Aldrich 사 제조), No.3 (상품명 : PAMAM 덴드리머, 에틸렌디아민 코어, 2.0 세대, Aldrich 사 제조), No.4 (상품명 : PAMAM 덴드리머, 에틸렌디아민 코어, 3.0 세대, Aldrich 사 제조) 에서 선택되는 적어도 1 종을 함유한다.

[0018] 상기 화합물을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 첨가한 전해 도금액을 사용하여, 전해 도금 방법에 의해 금속층을 형성한 경우에, 표면 평탄성이 우수한 금속층을 형성할 수 있다. 그 중에서도 상기 화합물 No.1 을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 사용한 전해 도금액을 사용한 경우에는, 보다 표면 평탄성이 우수한 금속층을 형성할 수 있다.

[0019] 또, 상기 화합물 No.1 ~ 4 에서 선택되는 적어도 1 종과 특정한 알코올 화합물을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 사용한 전해 도금액은, 전해 도금 방법에 의해 금속층을 형성하면, 보다 우수한 표면 평탄성을 나타내기 때문에 바람직하다. 상기 특정한 알코올 화합물로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 및 이소프로판올이다.

그 중에서도 메탄올을 사용한 경우에는, 표면 평탄성이 특히 우수한 금속층을 형성할 수 있기 때문에 더욱 바람직하다. 이들은, 1 g 의 상기 화합물 No.1 ~ 4 에 대해, 바람직하게는 0.1 g ~ 100 g, 보다 바람직하게는 1 g ~ 10 g 배합하여 사용된다.

[0020] <전해 도금액>

[0021] 다음으로, 본 발명의 전해 도금액에 대해 설명한다. 본 발명의 전해 도금액은, 상기의 화합물 No.1 ~ 4 에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 필수의 유효 성분으로서 함유하는 수용액이다.

본 발명의 효과를 보다 현저하게 얻는 관점에서 그 바람직한 농도는, 0.1 mg/ℓ ~ 100 mg/ℓ, 보다 바람직하게는 0.5 mg/ℓ ~ 50 mg/ℓ, 더욱 바람직하게는 1 mg/ℓ ~ 30 mg/ℓ 이다.

[0022] 본 발명의 전해 도금액은, 상기 전해 도금액용 첨가제 이외의 성분으로서, 종래 공지된 전해 도금액과 마찬가지로, 금속의 공급원인 금속염, 전해질 외에, 염화물 이온원, 도금 촉진제 및 도금 억제제 등을 함유해도 된다.

[0023] 본 발명의 전해 도금액에 사용되는 금속염의 금속으로는, 전해 도금 방법에 의해 성막이 가능한 금속이면 특별히 한정되지 않고, 구리, 주석, 은 등을 들 수 있다. 특히, 본 발명의 전해 도금액용 첨가제를 전해 구리 도금액에 사용한 경우에는, 얻어지는 구리층의 표면 평탄성이 우수하기 때문에, 바람직하다. 전해 구리 도금액에 배합되는 구리염으로는, 황산구리, 아세트산구리, 플루오로붕산구리, 질산구리 등을 들 수 있다.

[0024] 또, 본 발명의 전해 도금액에 사용되는 전해질인 무기산으로는, 황산, 인산, 질산, 할로겐화수소, 술팜산, 붕산, 플루오로붕산 등을 들 수 있다.

[0025] 본 발명의 전해 도금액은, 특히, 황산구리 및 황산을 베이스로 하는 구리 도금액은 얻어지는 구리층의 표면 평탄성이 매우 양호한 점에서, 바람직하다. 이 경우, 황산구리 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 로서) 를 10 g/ℓ ~ 300 g/ℓ, 바람직하게는 100 g/ℓ ~ 250 g/ℓ, 황산을 20 g/ℓ ~ 400 g/ℓ, 바람직하게는 30 g/ℓ ~ 150 g/ℓ 의 범위내로 하는 것이, 도금 속도의 관점에서 효율적이다.

[0026] 또, 본 발명의 전해 도금액에는, 균일하고 평활한 금속층을 형성하기 위하여, 염화물 이온원을 사용할 수 있다.

염화물 이온원은, 전해 도금액 중에 5 mg/ℓ ~ 200 mg/ℓ 가 되도록 배합하는 것이 바람직하고, 20 mg/ℓ ~ 150 mg/ℓ 가 되도록 배합하는 것이 보다 바람직하다. 염화물 이온원은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 NaCl 나 HCl 등을 사용할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 전해 도금액에는, 황 원소를 함유하는 유기 화합물 및 그 염 화합물 등의 도금 촉진제 (광택제) 를 배합할 수도 있다. 도금 촉진제로는, 하기 일반식 (1) ~ (3) 으로 나타내는 화합물이 있다.

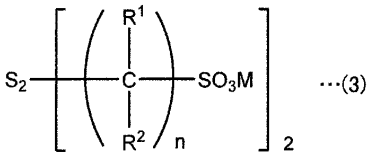
[0028] [화학식 3]

$$XO_3S-R-SH \quad \cdots(1)$$

[0029] $$XO_3-Ar-S-S-Ar-SO_3X \quad \cdots(2)$$

[0030] (일반식 (1), (2) 의 식에 있어서, R 은, 임의로 치환해도 되는 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 4 의 알킬기이고 ; Ar 은, 임의로 치환해도 되는 아릴기이고, 예를 들어 임의로 치환해도 되는 페닐기 또는 나프틸기이고 ; X 는, 카운터 이온이고, 예를 들어 나트륨 또는 칼륨 등이다)

[0031] [화학식 4]

[0032] 

…(3)

[0033] (식 중, R^1 및 R^2 는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬 또는 분기 사슬의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 ~ 9 의 시클로알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 3 의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기이고, M 은, 알칼리 금속, 암모늄 또는 1 가의 유기 암모늄을 나타내고, n 은, 1 ~ 7 의 수를 나타낸다)

[0034] 상기 서술한 것 중에서도 도금 촉진제로는, 3,3'-디티오비스(1-프로판술폰산)나트륨 (이하, SPS 로 나타내는 경우도 있다) 은, 금속층의 형성을 촉진하는 높은 효과를 갖기 때문에 바람직하다.

[0035] 이들 도금 촉진제의 농도는, 전해 도금액 중에 있어서, 바람직하게는 0.1 ㎎/ℓ ~ 100 ㎎/ℓ, 보다 바람직하게는 0.5 ㎎/ℓ ~ 50 ㎎/ℓ, 더욱 바람직하게는 1 ㎎/ℓ ~ 30 ㎎/ℓ 이다.

[0036] 또한, 본 발명의 전해 도금액에는, 도금 억제제를 배합하는 것이 바람직하다. 도금 억제제로는, 예를 들어 산소 함유 고분자 유기 화합물을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 랜덤 코폴리머, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머 등을 들 수 있고, 그 중에서도 폴리에틸렌글리콜이 바람직하다. 본 발명의 효과를 현저하게 얻는 관점에서 이들 산소 함유 고분자 유기 화합물의 분자량은, 바람직하게는 500 ~ 100,000, 보다 바람직하게는 1,000 ~ 10,000 이다.
특히, 분자량 1,000 ~ 10,000 의 폴리에틸렌글리콜이 가장 바람직하다. 동일한 관점에서 산소 함유 고분자 유기 화합물의 농도는, 전해 도금액 중에 있어서, 바람직하게는 20 ㎎/ℓ ~ 5,000 ㎎/ℓ, 보다 바람직하게는 50 ㎎/ℓ ~ 3,000 ㎎/ℓ 이다.

[0037] 본 발명의 전해 도금액에는, 도금액에 첨가할 수 있는 것이 알려져 있는 그 밖의 첨가제를, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서 임의로 사용할 수 있다.

[0038] 그 밖의 첨가제로는, 안트라퀴논 유도체, 카티온성 계면 활성제, 논이온성 계면 활성제, 아니온성 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제, 알칸술폰산, 알칸술폰산염, 알칸술폰산에스테르, 하이드록시알칸술폰산, 하이드록시알칸술폰산염, 하이드록시알칸술폰산에스테르, 하이드록시알칸술폰산 유기산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들의 첨가제의 농도는, 전해 도금액 중에 있어서, 바람직하게는 0.1 ㎎/ℓ ~ 500 ㎎/ℓ, 보다 바람직하게는 0.5 ㎎/ℓ ~ 100 ㎎/ℓ 이다.

[0039] <전해 도금 방법>

[0040] 다음으로, 본 발명의 전해 도금액을 사용한 전해 도금 방법에 대해 설명한다.

[0041] 본 발명의 전해 도금 방법은, 전해 도금액으로서 본 발명의 전해 도금액을 사용하는 것 외에는 종래의 전해 도금 방법과 마찬가지로 실시하면 된다. 여기서는, 피도금 기체 상에 구리층을 형성하는 전해 구리 도금 방법에 대해 설명한다.

[0042] 전해 도금 장치로는, 예를 들어 패들 교반식 도금 장치를 사용하여, 도금조에 본 발명의 전해 구리 도금액을 충전한 전해 구리 도금욕 중에, 피도금 기체를 침지한다. 피도금 기체는, 예를 들어, 구리 시트층 부착 Si 기판 상에, 포토레지스트를 사용하여, 레지스트 패턴이 형성된 것으로 한다.

[0043] 이 때, 예를 들어, 전해 구리 도금욕의 온도는, 10 ℃ ~ 70 ℃, 바람직하게는 20 ℃ ~ 50 ℃ 이고, 전류 밀도는, 1 A/dm^2 ~ 70 A/dm^2, 바람직하게는 2 A/dm^2 ~ 50 A/dm^2, 보다 바람직하게는 5 A/dm^2 ~ 30 A/dm^2 의 범위 내이다. 또, 전해 도금액의 교반 방법은, 공기 교반, 급속 액류 교반, 교반 날개 등에 의한 기계 교반 등을 사용할 수 있다.

[0044] 상기 서술한 바와 같은 조건 하에서, 상기 레지스트 패턴의 개구부에 구리를 매립함으로써, 피도금 기체 상에 표면 평탄성이 우수한 구리층을 형성할 수 있다.

[0045] 본 발명의 전해 도금 방법을 사용하여 제조되는, 도금이 실시된 제품은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 자동차 공업 재료 (히트 싱크, 카뷰레터 부품, 연료 주입기, 실린더, 각종 밸브, 엔진 내부 등), 전자 공업 재료 (접점, 회로, 반도체 패키지, 프린트 기판, 박막 저항체, 콘덴서, 하드 디스크, 자성체, 리드 프레임, 너트, 마그넷, 저항체, 스템, 컴퓨터 부품, 전자 부품, 레이저 발진 소자, 광메모리 소자, 광파이버, 필터, 서미스터, 발열체, 고온용 발열체, 바리스터, 자기 헤드, 각종 센서 (가스, 온도, 습도, 광, 속도 등), MEMS 등), 정밀 기기 (복사기 부품, 광학 기기 부품, 시계 부품 등), 항공·선박 재료 (수압계 기기, 스크루, 엔진, 터빈 등), 화학 공업 재료 (볼, 게이트, 플러그, 체크 등), 각종 금형, 공작 기계 부품, 진공 기기 부품 등, 광범위한 것을 들 수 있다. 본 발명의 전해 도금 방법은, 특히 미세한 패턴이 요구되는 전자 공업 재료에 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, TSV 형성, 범프 형성 등으로 대표되는 반도체 패키지, 프린트 기판의 제조에 있어서

사용하는 것이 보다 바람직하고, 그 반도체 패키지가 가장 바람직하다.

[0046] 실시예

[0047] 이하, 실시예 및 비교예로 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하의 실시예 등에 의해 전혀 제한을 받는 것이 아니다.

[0048] [실시예 1]

[0049] 평활제로서 화합물 No.1 과 메탄올을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 사용하여, 표 1 에 나타내는 조성으로 전해 구리 도금액을 조제하였다. 또한, 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1, 2 에 있어서, 전해 구리 도금액의 용매는 물이고, 각 성분의 농도는 물로 조정하였다. 또, 실시예 및 비교예에서 사용하는 폴리에틸렌글리콜의 중량 평균 분자량은 3,600 ~ 4,400 이다. 또한, 중량 평균 분자량은, 표준 시료로서 폴리스티렌을 사용하고, 용매로서 테트라하이드로푸란을 사용한 겔 침투 크로마토그래피 분석에 의해 측정하였다.

[0050] [실시예 2]

[0051] 평활제로서 화합물 No.1 을 사용하고, 메탄올을 함유하지 않는 전해 도금액용 첨가제를 사용하여, 표 1 에 나타내는 조성으로 전해 구리 도금액을 조제하였다.

[0052] [실시예 3]

[0053] 평활제로서 화합물 No.4 와 메탄올을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 사용하여, 표 1 에 나타내는 조성으로 전해 구리 도금액을 조제하였다.

표 1

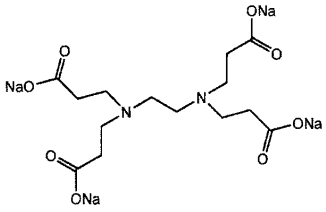
[0054]

전해 구리 도금액	실시예1	실시예2	실시예3
평활제 화합물 (농도)	화합물Ｎｏ．１ (5ｍｇ／Ｌ)	화합물Ｎｏ．１ (5ｍｇ／Ｌ)	화합물Ｎｏ．４ (5ｍｇ／Ｌ)
메탄올 (ｍｇ／Ｌ)	20	0	20
황산구리・５수화물 (ｇ／Ｌ)	160	160	160
황산 (ｇ／Ｌ)	140	140	140
염화수소 (ｍｇ／Ｌ)	50	50	50
ＳＰＳ (ｍｇ／Ｌ)	10	10	10
폴리에틸렌글리콜 (ｇ／Ｌ)	1	1	1

[0055] [비교예 1]

[0056] 평활제로서 하기에 나타내는 비교 화합물 1 과 메탄올을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 사용하여, 표 2 에 나타내는 조성으로 전해 구리 도금액을 조제하였다.

[0057] [화학식 5]

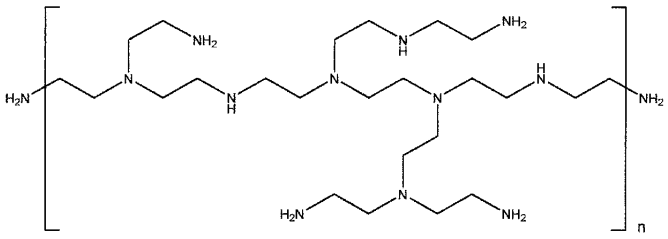


[0058] 비교 화합물1

[0059] [비교예 2]

[0060] 평활제로서 하기에 나타내는 비교 화합물 2 (Aldrich 사 제조의 폴리에틸렌이민 (에틸렌디아민 지상, M_w ~ 800) 과 메탄올을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 사용하여, 표 2 에 나타내는 조성으로 전해 구리 도금액을 조제하였다.

[0061] [화학식 6]



[0062] 비교 화합물2

표 2

전해 구리 도금액	비교예 1	비교예 2
평활제 화합물 (농도)	비교 화합물 1 (5mg／L)	비교 화합물 2 (5mg／L)
메탄올 (mg／L)	20	20
황산구리・5 수화물 (g／L)	160	160
황산 (g／L)	140	140
염화수소 (mg／L)	50	50
SPS (mg／L)	10	10
폴리에틸렌글리콜 (g／L)	1	1

[0063]

[0064] [제조예 1]

[0065] 전해 도금 장치로서, 패들 교반식 도금 장치를 사용하여, 도금조에 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1, 2 의 전해 구리 도금액을 각각 충전한 전해 구리 도금욕 중에, 피도금 기체를 침지하였다. 피도금 기체에는, 구리 시트층 부착 Si 기판 상에, 포토레지스트를 사용하여, 레지스트 패턴 (형상 : 단면 원형상의 개구부를 갖는, 개구 직경 : 20 ㎛, 30 ㎛ 및 50 ㎛) 을 형성한 것을 사용하였다. 이어서, 하기 도금 조건에서 각각 전해 구리 도금

방법에 의해, 레지스트 개구부에 구리를 매립하고, 피도금 기체 상에 구리층을 형성하였다.

[0066] (도금 조건)

[0067] (1) 홀 직경 (㎛) : 20, 30, 50

[0068] (2) 전류 밀도 (A/dm^2) : 12, 16, 18

[0069] (3) 욕온 : 35 ℃

[0070] (4) 도금 시간 : 도금된 구리층의 최소 높이 (L_{min}) 가 40 ㎛ 가 될 때까지의 시간

[0071] [평가예 1]

[0072] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 제조예 1 에 의해 피도금 기체 (2) 의 표면에 형성된 구리층 (1) 의 단면을 레이저 현미경 (키엔스사 제조, 형번 : VK-9700) 으로 관찰함으로써, 구리층 (1) 의 최소 높이 (L_{min}) 와 최대 높이 (L_{Max}) 를 측정하였다. 또, 이하의 식에 의해 ΔL 을 산출하였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0073] $\Delta L = L_{Max} - L_{min}$

표 3

[0074]

	전해 구리 도금액	홀 직경 (㎛)	전류 밀도 (A/dm^2)	L_{min}	L_{Max}	ΔL
평가예1-1	실시예1	50	18	40.1	41.5	1.4
평가예1-2		30	16	40.4	41.8	1.4
평가예1-3		20	12	39.8	41.0	1.2
평가예1-4	실시예2	50	18	40.5	43.6	3.1
평가예1-5		30	16	39.7	42.7	3.0
평가예1-6		20	12	40.2	41.9	1.7
평가예1-7	실시예3	50	18	39.5	42.7	3.2
평가예1-8		30	16	40.6	43.2	2.6
평가예1-9		20	12	39.7	41.5	1.8
비교 평가예1	비교예1	50	18	40.3	51.4	11.1
비교 평가예2		30	16	40.6	48.6	8.0
비교 평가예3		20	12	40.1	45.2	5.1
비교 평가예4	비교예2	50	18	(형상 변형 때문에 산출 불가)		
비교 평가예5		30	16	(형상 변형 때문에 산출 불가)		
비교 평가예6		20	12	(형상 변형 때문에 산출 불가)		

[0075] 표 3 에 있어서, ΔL 의 값이 작을수록, 표면 평탄성이 우수한 구리층을 형성할 수 있던 것을 나타낸다. 표 3 의 결과로부터, 실시예 1 ~ 3 에서 조제한 전해 구리 도금액을 사용하여, 전해 도금 방법에 의해 구리층을 형성한 경우에는, 비교예 1 에서 조제한 전해 구리 도금액을 사용한 경우보다, ΔL 의 값이 작은 점에서, 표면 평탄성이 우수한 구리층을 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 비교예 2 의 전해 구리 도금액을 사용한 경우에는, 형성된 구리층의 표면 형상에 변형이 있어, ΔL 을 산출할 수 없었다.

[0076] 또, 화합물 No.1 을 함유하는 실시예 1 의 전해 도금액을 사용한 경우 (평가예 1-1 ~ 1-3) 와, 화합물 No.4 를 함유하는 실시예 3 의 전해 도금액을 사용한 경우 (평가예 1-7 ~ 1-9) 를 비교하면, 평가예 1-1 ~ 1-3 쪽이, ΔL 의 값이 작은 점에서, 화합물 No.1 을 함유하는 전해 도금액용 첨가제를 전해 구리 도금액에 첨가한 쪽이, 표면 평탄성이 보다 우수한 구리층을 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0077] 또한, 화합물 No.1 과 메탄올을 함유하는 실시예 1 의 전해 도금액을 사용한 평가예 1-1 ~ 1-3 은, 화합물 No.1 을 함유하고, 메탄올을 함유하지 않는 실시예 2 의 전해 도금액을 사용한 평가예 1-4 ~ 1-6 과 비교하여, ΔL 의 값이 작고, 전해 도금액용 첨가제가 메탄올을 함유함으로써, 보다 우수한 구리층의 표면 평탄성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0078] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 전해 구리 도금욕용 첨가제를 사용한 전해 도금액을 사용하여 전해 도금 방법에 의해, 피도금 기체 상에 구리층을 형성한 경우에는, 표면 평탄성이 우수한 구리층을 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다. 그 중에서도, 화합물 No.1 과 메탄올을 함유하는 전해 구리 도금액용 첨가제를 사용한 경우에는, 특히 표면 평탄성이 우수한 구리층을 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

[0079] 1 : 구리층

2 : 피도금 기체

3 : 최소 높이 (L_{min})

4 : 최대 높이 (L_{Max})

5 : ΔL

도면

도면1

