

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5933532号
(P5933532)

(45) 発行日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.

C25D 3/38 (2006.01)

F 1

C25D 3/38 101

請求項の数 17 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-513029 (P2013-513029)
 (86) (22) 出願日 平成23年5月31日 (2011.5.31)
 (65) 公表番号 特表2013-527325 (P2013-527325A)
 (43) 公表日 平成25年6月27日 (2013.6.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2011/052385
 (87) 國際公開番号 WO2011/151785
 (87) 國際公開日 平成23年12月8日 (2011.12.8)
 審査請求日 平成26年5月29日 (2014.5.29)
 (31) 優先権主張番号 61/350,045
 (32) 優先日 平成22年6月1日 (2010.6.1)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 n, Germany
 (74) 復代理人 100188123
 弁理士 永井 友子
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 ズィーマー, ミヒャエル
 ドイツ、68159、マンハイム、2、テ
 ー、3

最終頁に続く

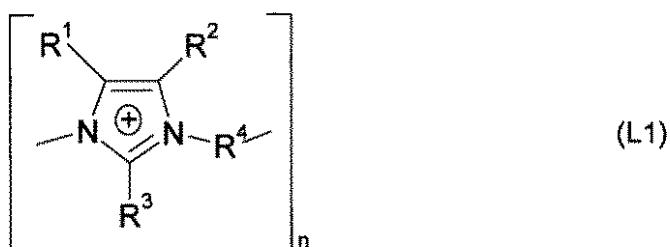
(54) 【発明の名称】 レベリング剤を含有する金属電解めつき用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅イオン源と、式L1の構造単位を含む直鎖状又は分岐状のポリマーのイミダゾリウム化合物を含む少なくとも一種の添加物と、を含み、

【化1】



10

(式中、

R¹とR²とR³は、それぞれ独立して、H原子及び1~20個の炭素原子をもつ有機基から選ばれ、

R⁴は、イミダゾール環の窒素原子に対して又は位となる位置にヒドロキシリル基を含まない二価、三価または多価の有機基であり、

nは2~6000の整数である。)

前記イミダゾリウム化合物の質量平均分子量Mwは、500g/mol~100000

20

0 g / mol である、

組成物。

【請求項 2】

R¹ と R² が H 原子である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

R³ が H 原子である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

R⁴ が置換又は非置換の C₂ ~ C₂₀ アルカンジイルである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

R⁴ がヒドロキシル基を含まない請求項 4 に記載の組成物。

10

【請求項 6】

前記少なくとも一種の添加物が対イオン Y^{o -} (式中 o は整数である) を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記対イオン Y^{o -} が、クロリド、スルフェートまたはアセテートである請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記ポリマーのイミダゾリウム化合物の、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した数平均分子量 M_n が 500 g / mol より大きい請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 9】

前記ポリマーのイミダゾリウム化合物が、80 重量 % より多い式 L 1 の構造単位を含む請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

さらに一種以上の加速剤を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

さらに一種以上の抑制剤を含む請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の組成物を製造する方法であって、

30

- ジカルボニル化合物 R¹ - CO - CO - R² 、

アルデヒド R³ - CHO 、

少なくとも一種のアミノ化合物 (NH₂ -)_m R⁴ 、

プロトン酸 (H⁺)_o Y^{o -} 、

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、Y 及び o は上記の意味を持ち、m は 2 以上の整数である) を反応させることにより、前記添加物を製造する製造方法。

【請求項 13】

前記アミノ化合物が、脂肪族または芳香族のジアミン、トリアミン、マルチアミン、またはこれらの混合物である請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】

40

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に定義された添加物の銅含有層析用の浴での使用。

【請求項 15】

a) 請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物又は請求項 12 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法で製造された組成物を含む金属メッキ浴を基材と接触させ、

b) 前記基材上に金属層を析出させるのに充分な時間、前記基材に電流密度を印加することにより基材上に金属層を析出させる方法。

【請求項 16】

前記基材が、マイクロメータまたはサブマイクロメータのサイズの開口を含み、マイクロメータまたはサブマイクロメータのサイズの開口の充填のために前記析出が行われる請求項 15 に記載の方法。

50

【請求項 17】

前記マイクロメータまたはサブマイクロメータのサイズの開口の大きさが 1 ~ 1 0 0 0 nm である及び / 又はアスペクト比が 4 以上である請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、レベリング剤を含有する電解めっき組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

小形状構造の、例えばビアや溝の銅電解めっきによる充填が、半導体製造プロセスでは必須である。電解めっき浴中に添加物として有機物質が存在することが、支持体表面上に均一に金属を析出させて銅ライン内にボイドやかぶりなどの欠陥を防止するのに極めて重要であることはよく知られている。 10

【0003】

添加物の一種が、いわゆるレベラーである。レベラーは、充填される形状構造の上に実質的に平面的な表面を与えるのに使用される。文献にはいろいろな異なるレベリング化合物が記載されている。多くの場合、レベリング化合物は、Nを含有する、必要なら置換及び / 又は四級化されたポリマーであり、具体的にはポリエチレンイミンやポリグリシン、ポリ(アリルアミン)、ポリアニリン(スルホン化物)、ポリウレア、ポリアクリルアミド、ポリ(メラミン - コ - ホルムアルデヒド)、ポリアミノアミド、ポリアルカノールアミンである。 20

【0004】

また、ポリビニルピリジン (EP 1 0 6 9 2 1 1 A 2、WO 2 0 0 5 / 0 6 6 3 9 1 A 1) やポリビニルイミダゾール (US 2 0 0 6 2 0 7 8 8 6 A 1、US 2 0 0 3 / 0 1 6 8 3 4 3 A 1)、ポリビニルピロリドン (US 6 0 2 4 8 5 7)、またはビニルイミダゾールのコポリマー、ビニルピロリドン (US 2 0 0 6 / 2 0 7 8 8 6 A 1、US 2 0 0 6 / 1 1 8 4 2 2 A 1)などの複素芳香族の繰返単位を含む高分子化合物の使用も記載されている。しかしながら、これらは全て、複素芳香環に結合しているビニル基の重合によるものであり、複素芳香環が結合したアルカン鎖が形成されている。 30

【0005】

分散剤としてのポリイミダゾリウム化合物は一般的には既知である。したがって、例えば US 6 4 1 6 7 7 0 B 1 には、ポリマーのイミダゾリウム化合物とその化粧用組成物中の利用が記載されている。相当する化合物とこれらの相間移動触媒としての利用も、Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007)、pages 608 ~ 611 から公知である。JP 2 0 0 4 2 1 7 5 6 5 と Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 77, No. 6, June 1988 には、ポリマーのイミダゾリウム化合物を与えるイミダゾール誘導体とエピクロロヒドリンの反応とそのイオン交換樹脂としての利用が開示されている。 40

【0006】

US 6 6 1 0 1 9 2 B 1 には、イミダゾールなどの複素環式アミン化合物をエピハロヒドリンと反応させて製造される、電解めっきで使用するためのレベリング剤が開示されている。US 2 0 0 4 2 4 9 1 7 7 と US 2 0 0 6 0 0 1 6 6 9 3 A 1 には、イミダゾールなどのアミン化合物をエピクロロヒドリンとグリコール化合物と反応させて製造される電解めっき用のレベリング剤が開示されている。EP 1 6 1 9 2 7 4 A 2 には、イミダゾールなどのアミン化合物を 1, 4 - ブタンジオールジグリシルエーテルなどのポリエポキシド化合物と反応させて製造されるレベラーが開示されている。これらの反応は全て、ポリイミダゾリウム - ポリアルコール化合物を与える。

【0007】

未公開国際特許出願 PCT / EP 2 0 0 9 / 0 6 6 7 8 1 には、グリオキサールとホル

50

マリンと酸と第一級マルチアミンから出発する新しいポリイミダゾリウム塩の製造方法が記載されている。この合成経路により、例えば使用するマルチアミンによって、多数の新たなポリマーのイミダゾリウム化合物の製造が可能となる。

【0008】

ポリイミダゾリウム化合物が、幅が40nm以下の非常に小さな形状構造を含めているいろいろな幅の形状構造上に均一で平面的な金属析出物を与える非常に高効率なレベリング剤であることが今回明らかとなった。レベリング剤としてのイミダゾールとアルキレンオキシドの反応生成物と比較すると、ポリイミダゾリウム化合物は、特に幅が100nm以下のビアや溝中の実質的に無欠陥での間隙充填（あるいは無ボイド間隙充填）を可能とする。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】E P 1 0 6 9 2 1 1 A 2

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、優れたレベリング特性をもつ銅電解めっき添加物、特に、実質的に平面的な銅層を与え、実質的に欠陥（特に限定されないが、例えばボイド）なしに金属電解めっき浴、好ましくは銅電解めっき浴でナノメーター及びマイクロメータスケールの充填形状構造を充填できるレベリング剤を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

驚くべきことに、無ヒドロキシル官能化ポリイミダゾリウム化合物およびその誘導体が、改善されたレベリング性能をもち、特に30nm未満の空隙をもつ基材上に過充填を起こすことのない、金属めっき浴用、特に銅電解めっき浴用のレベリング添加物として使用できることが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1a】銅層2aが設けられた誘電体基材1を示す図である。

30

【図1b】電着により銅層2'が誘電体基材1上に析出された図である。

【図1c】銅2bの過負荷が化学機械研磨（CMP）で除かれた図である。

【図2a】レベリング剤の効果を示す図である。

【図2b】レベリング剤の効果を示す図である。

【図3a】16～37nm巾の溝を持つ基材を示す図である。

【図3b】本発明のレベラー1を含むめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

。

【図3c】レベラーを含まないめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

【図4a】100nm巾の溝をもつ基材を示す図である。

【図4b】本発明のレベラー1を含むめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である

40

【図4c】比較用レベラーを含むめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

【図4d】比較用レベラーを含むめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

【図4e】比較用レベラーを含むめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

【図4f】比較用レベラーを含むめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

【図5a】レベラー2をレベル化剤とするめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

【図5b】レベル化剤を含まないめっき浴溶液を用いてめっき試験を行った図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

50

本発明は、アスペクト比が4:1以上の、例えば11:1以上の高アスペクト比の形状構造を銅で充填して、ビアや溝が実質的にボイドを含まない、好ましくはまったくボイドを含まないようにするのに特に好適である。本発明は、100nmより大きな形状構造の充填に好適であり、また特に幅が100nm以下の形状構造の充填に好適である。

【0014】

本発明のレベリング剤／添加物は、シリコン貫通ビア(TSV)中の銅の電解めっきにさらに好ましく用いることができる。このようなビアは、数μmから100μmの幅を持ち、少なくとも4である、しばしば10を越える大きなアスペクト比をもつ。

【0015】

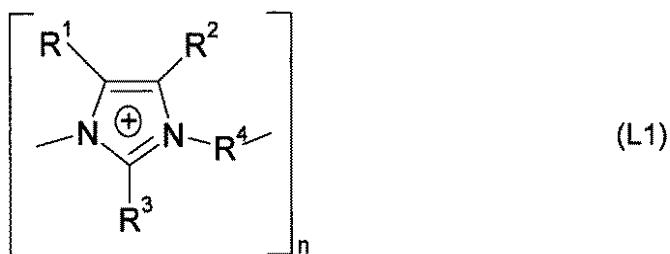
また、本発明のレベリング剤／添加物は、通常50～100μmの高さと幅の銅支柱を製造形成するバンプ形成プロセス用のボンディング技術において、マイクロビアめっきまたはスルーホール技術を用いてプリント基板上に高密度インタコネクトを製造するなどの回路基板技術において、あるいは他の電子的回路の実装プロセスにおいて有利に使用できる。

【0016】

本発明は、金属イオン源と、式L1の構造単位を含む直鎖状又は分岐状のポリマーのイミダゾリウム化合物を含む少なくとも一種の添加物と、を含む組成物を提供する。

【0017】

【化1】



10

20

【0018】

式中、

30

R¹とR²とR³は、それぞれ独立して、H原子及び1～20個の炭素原子をもつ有機基から選ばれ、

R⁴は、イミダゾール環の窒素原子に対してまたは位となる位置にヒドロキシル基を含まない二価、三価または多価の有機基であり、

nは整数である。

【0019】

本発明の組成物を電解めっきに使用すると、過めっきの少ない、特に隆起の少ない析出金属層を、特に銅層を得ることができることが明らかとなった。非常に広い範囲のいろいろな空隙径の空隙をもつ基材上であっても、本発明により得られる金属層は実質的に平面的である(スケール：130nm～2μm)。また、本発明は、形状構造中に実質的に他の欠陥(例えば、ボイド)のない金属層を与えることが分った。

40

【0020】

このレベリング効果のもう一つの大きな利点は、析出後の作業で除く材料の量が低下することである。例えば、下層にある形状構造を露出させるのに化学機械研磨(CMP)が用いられる。本発明の析出がより平面的となると、析出に必要な金属量が低下し、このため、後でCMPで除かれる量が低下する。剥がしとられる金属の量が低下するとともに、さらに重要なことにはCMP作業に必要な時間が短縮される。材料除去作業をより温と実施できるため、所要時間の短縮とあいまって、材料除去作業中の欠陥の発生頻度が低下する。

【0021】

50

先行技術のレベリング剤とは対照的に、本発明の添加物は、複素芳香族系がポリマー主鎖中に取り込まれていて、イミダゾール環の窒素原子に対して または 位となる位置にヒドロキシル基を持たないポリイミダゾリウム化合物である。

【0022】

一般的に、R¹とR²は、H原子であっても、1～20個の炭素原子をもつ有機基であってもよい。これらの基は、枝分かれしていてもしていなくてもよく、あるいは例えばこのポリマーのイミダゾリウム化合物のさらなる架橋に寄与する官能基を持っていてもよい。好ましくは、R¹とR²は、それぞれ相互に独立して、水素原子または1～6個の炭素原子をもつ炭化水素基である。最も好ましくは、R¹とR²がH原子である。

【0023】

一般的には、R³は、H原子であるか1～20個の炭素原子をもつ有機基である。好ましくは、R³はH原子である。

【0024】

一般的には、R⁴はいずれかのm価の有機基であってもよい。このm価の有機基は、ポリマー基、例えば上記ポリビニルアミン基であってよく、したがって高分子量をもつ。

【0025】

有機基R⁴は、炭素と水素だけでなく、酸素、窒素、硫黄またはハロゲンなどのヘテロ原子を、例えばヒドロキシル基、エーテル基、アミド基、芳香族複素環、第一級、第二級または第三級アミノ基またはイミノ基などの官能基の形でもつことができる。

【0026】

有機基R⁴は、特に、ヘテロ原子、特にエーテル基を含む官能基で置換されても、あるいはこの基で割り込まれていてもよい二価の炭化水素基であってもよい。置換されている場合、R⁴がまったくヒドロキシル基を含まないことが好ましい。

【0027】

R⁴は、純粹な炭化水素基であるか、エーテル基、二級アミノ基または第三級アミノ基が割り込んだあるいはこれで置換された炭化水素基であることが好ましい。ある特定の実施様態においては、R⁴は純粹な炭化水素基であり、いずれの官能基も含まない。最も好ましくは、R⁴は直鎖又は分岐鎖のC₂～C₁₀のアルカンジイル基、特に線状のC₂～C₆アルカンジイル基である。

【0028】

この炭化水素基は脂肪族基であっても芳香族基であってもよく、あるいは芳香族基と脂肪族基の両方を含んでいてもよい。

【0029】

nは、一般的には、2～約6000の整数であり、好ましくは約5～約3000、さらに好ましくは約8～約1000、さらに好ましくは約10～約300、さらに好ましくは約15～約250、最も好ましくは約25～約150の整数である。

【0030】

その質量平均分子量M_wは、一般的には500g/mol～1000000g/molであってよく、好ましくは1000g/mol～500000g/mol、より好ましくは1500g/mol～100000g/mol、さらに好ましくは2000g/mol～50000g/mol、さらに好ましくは3000g/mol～40000g/mol、最も好ましくは5000g/mol～25000g/molであってよい。

【0031】

好ましくは、上記の少なくとも一種の添加物が対イオンY^{o-}（式中、oは整数）を含んでいてもよい。この対イオンY^{o-}がクロリド、スルフェートまたはアセテートであることが最も好ましい。

【0032】

このポリマーのイミダゾリウム化合物の、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した数平均分子量M_nが500g/molより大きいことが好ましい。

【0033】

10

20

30

40

50

このポリマーのイミダゾリウム化合物が、80重量%を越える量の式L1の構造単位を含んでいることが好ましい。

【0034】

上記請求項のいずれか一項に記載の組成物において、添加物が、以下のものを反応させて製造されることが好ましい。

- ジカルボニル化合物 $R^1 - CO - CO - R^2$ 、
- アルデヒド $R^3 - CHO$ 、
- 少なくとも一種のアミノ化合物 ($NH_2 -)_m R^4$
- プロトン酸 (H^+)。 $Y^\circ -$ 、

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 及び \circ は、上記の意味を持つ。

10

【0035】

このアミノ化合物が、脂肪族または芳香族のジアミン、トリアミン、マルチアミン、またはこれらの混合物であることが好ましい。

【0036】

この金属イオンが銅イオンを含むことが好ましい。

【0037】

この組成物が、好ましくは一種以上の加速剤及び/又は一種以上の抑制剤を含むことが好ましい。

【0038】

本発明の他の実施様態では、本明細書に記載の添加物が金属含有層析用の浴中で使用される。

20

【0039】

もう一つの本発明の実施様態は、本明細書記載のメッキ液を基材と接触させ、基材上に金属層を析出させる基材に電流を印加することにより支持体上に金属の層を析出させる方法である。この方法は、マイクロメータ及び/又はサブマイクロメータのサイズの形状構造を含む基材上に金属層を、特に銅層を析出させるのに特に有用である。この基材がマイクロメータまたはサブマイクロメータのサイズの形状構造を含み、これらのマイクロメータまたはサブマイクロメータのサイズの形状構造を充填するのにこの析出が行われることが好ましい。このマイクロメータまたはサブマイクロメータのサイズの形状構造の大きさが1~1000nmであり及び/又はアスペクト比が4以上であることが最も好ましい。

30

【0040】

本明細書において、「形状構造」は、特に限定されるのでなく、例えば溝やビアなどの支持体上の形状である。「空隙」は、ビアや溝などの窪んだ形状構造をさす。本明細書においては、特記しない場合には、「めっき」は金属電解めっきをさす。「析出」と「めっき」は、本明細書において相互交換可能な状態で用いられる。「アルキル」はC₁~C₃アルキルを意味し、線状や分岐状、環状アルキルを含む。「置換アルキル」は、アルキル基上の1個以上の水素が、他の置換基（特に限定されず、例えば、シアノ、ヒドロキシ、ハロー、(C₁~C₆)アルコキシ、(C₁~C₆)アルキルチオ、チオール、ニトロ等）で置換されていることを意味する。本明細書において、「アリール」は、脂環式系と複素芳香族系（特に限定されず例えば、フェニル、ナフチルなど）を含む。「置換アリール」は、アリール環上の1個以上の水素が1個以上の置換基（特に限定されず、例えばシアノやヒドロキシ、ハロー、(C₁~C₆)アルコキシ、(C₁~C₆)アルキル、(C₂~C₆)アルケニル、(C₁~C₆)アルキルチオ、チオール、ニトロ等）で置換されていることを意味する。本明細書において、「アルクアリール」は、アルキル置換された脂環式系及び複素芳香族系（特に限定されず、例えば、ベンジル、ナフチルメチルなど）を含む。本明細書において、「ポリマー」は、一般的には少なくとも2個のモノマー単位を含むいずれかの化合物を意味する。即ち、ポリマーは、二量体、三量体等や、オリゴマー、高分子量ポリマーを含む。

40

【0041】

本明細書において、「促進剤」は、基材の少なくとも一部の上での電解めっき浴のめつ

50

き速度を増加させる有機化合物をさす。「促進剤」と「加速剤」は、本明細書において相互交換可能な状態で用いられる。文献中では、この促進剤成分がしばしば、「光沢剤」、「光沢改善剤」または「アンチサプレッサ」と命名されている。「サプレッサ」は、基材の少なくとも一部上での電解めっき浴のめっき速度を低下させる有機化合物をさす。「サプレッサ」と「抑制剤」は、本明細書において相互交換可能な状態で用いられる。「レベラー」は、実質的に平面的な金属層を与えることのできる有機化合物をさす。「レベラー」と「レベリング剤」と「レベリング添加物」は、本明細書において相互交換可能な状態で用いられる。

【0042】

本発明の添加物はサブミクロンのサイズの形状構造の電解めっきにおいて強いレベリング特性を示すが、本発明の添加物の用途と性能は、このレベリング特性に限定されるのではなく、シリコン貫通ビア（TSV）の析出などの他の金属メッキ用途やさらに他の目的にも有利に使用できる。10

【0043】

本発明は、ナノメーター及び/又はマイクロメータスケールの形状構造をもつ支持体上に金属めっき層、特に銅めっき層を与える。この金属層は過めっきが少なく、全ての形状構造が新たに形成されたボイドをほとんど含まず、好ましくは実質的にボイドを含まない。「過めっき」は、形状構造が存在しない領域あるいは少なくとも形状構造が比較的少ない領域と比較して、形状構造が密集する領域上で起こる厚い金属析出をいう。「形状構造が密集した領域」は、比較的大きな距離で空隙を含む領域と較べて隣接する形状構造間の距離が短い領域をさす。「距離が短い」は、 $2 \mu\text{m}$ 未満の距離を意味し、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 未満、さらに好ましくは 500 nm 未満の距離を意味する。このような、形状構造がない領域または形状構造が比較的少ない領域上のめっき厚と形状構造が密集した領域上のめっき厚の差を、「ステップ高」または「隆起」と呼ぶ。電子機器の製造、例えば集積回路の製造において適当な基材が用いられる。このような基材は通常、多数の様々な大きさの形状構造、特に空隙を含んでいる。特に好適な基材は、ナノメータースケールの空隙またはマイクロメータスケールの空隙を持つものである。20

【0044】

本発明は、実質的に平面的な銅層を与え、実質的に欠陥（特に限定されないが、例えばボイド）を形成することなくナノメーター及びマイクロメータスケールの充填形状構造を充填することのできる一種以上の添加物を、金属電解めっき浴に、好ましくは銅電解めっき浴に混合することで達成される。30

【0045】

本発明の添加物は、いずれの製造方法で製造してもよい。

【0046】

好ましい製造方法は、未公開国際特許出願PCT/EP2009/066781に記載のように（なお、本文献の内容を引用として本明細書に組み込む）、（a）-ジカルボニル化合物と、（b）アルデヒドと、（c）少なくとも2個の一級アミノ基をもつ少なくとも一種のアミノ化合物と（d）プロトン酸とを相互に反応させて行われる。上記の化合物は、官能基の含量で定義される。例えばある化合物が1個の酸官能基と、例えば二個の一級アミノ基またはアルデヒド基を持つ場合、上記化合物の二つが同じであってもよい。40

【0047】

この反応は重縮合である。重縮合では、低分子化合物、例えば水またはアルコールが除かれながら重合が進行する。

【0048】

この場合、水が除かれる。-ジカルボニル化合物のカルボニル基が全てまたは部分的にケタールとして存在する場合及び/又はアルデヒドのアルデヒド基がアセタールまたはヘミアセタールとして存在する場合、アルコールが、水の代わり除かれることとなる。

-ジカルボニル化合物（a）は、好ましくは式L2aの化合物である。



【0049】

この化合物はグリオキサールであることが特に好ましい。

【0050】

- ジカルボニル化合物のカルボニル基は、またケタールまたはヘミケタールとして、好ましくは低級アルコール、例えばC₁ - C₁₀ - アルカノールのヘミケタールまたはケタールとして存在できる。この場合、後の縮合反応でこのアルコールが除かれる。

【0051】

- ジカルボニル化合物のカルボニル基は、ヘミケタールまたはケタールとして存在しないことが好ましい。

10

【0052】

アルデヒド化合物(b)は、いずれの少なくとも一種のアルデヒド基をもつ化合物であってよい。このアルデヒドは、特に式L 2 bのアルデヒドである。



【0053】

このアルデヒドのアルデヒド基は、またヘミアセタールまたはアセタールとして存在でき、好ましくは低級アルコール、例えばC₁ - C₁₀ - アルカノールのヘミアセタールまたはアセタールとして存在できる。この場合、後の縮合反応でこのアルコールが除かれる。

20

【0054】

このアルデヒド基はヘミアセタールまたはアセタールとして存在しないことが好ましい。

【0055】

アミノ化合物(c)は、少なくとも2個の一級アミノ基をもつ化合物である。

【0056】

このアミノ化合物は、一般式L 2 cで表すことができる。



【0057】

30

式中、mは2以上の整数であり、アミノ基の数を示す。mは非常に大きな整数であってよく、例えばmは2~10000、特に2~5000の整数であってよい。例えばポリビニルアミンまたはポリエチレンイミンなどのポリアミンを使用する場合、非常に大きな値のmが存在することとなる。

【0058】

反応でm=2の化合物(ジアミン)を使用する場合、線状のポリマーのイミダゾリウム化合物が生成するが、2個を越える一級アミノ基をもつアミンの場合には分岐ポリマーが生成する。

【0059】

ある好ましい実施様態においては、mは2~6の整数であり、特に2~4の整数である。m=2(ジアミン)またはm=3(トリアミン)であることが極めて好ましい。m=2であることが極めて好ましい。

40

【0060】

ある好ましい実施様態においては、このアミノ化合物が、多くてもエーテル基と二級または三級アミノ基をもつのみであり、これら以外に他の官能基をもたない。例えばポリエーテルアミンをあげることができる。R⁴は、したがって、純粋な炭化水素基、またはエーテル基、第二級のアミノ基または第三級アミノ基で割り込まれたあるいは置換された炭化水素基であることが好ましい。ある特定の実施様態においては、R⁴は純粋な炭化水素基であり、いずれの官能基ももたない。この炭化水素基は脂肪族であっても、芳香族であっても、あるいは芳香族基と脂肪族基の両方を含んでいてもよい。

50

【0061】

可能なアミノ化合物は、アミノ化合物、好ましくはジアミンであって、その一級アミノ基が、脂肪族炭化水素基に、好ましくは2～50個の炭素原子をもつ脂肪族炭化水素基、特に好ましくは3～40個の脂肪族炭化水素基に結合しているものである。

【0062】

他の可能なアミノ化合物は、アミノ化合物、好ましくはジアミンであって、その一級アミノ基が直接芳香族環システム、例えばフェニレンまたはナフチレン基に結合しているもの、またはその一級アミノ基が芳香族環系のアルキル置換基として脂肪族基に結合しているアミノ化合物である。

【0063】

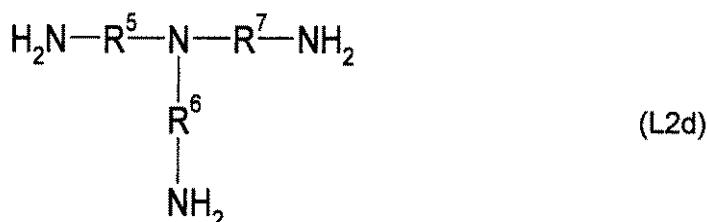
あげることのできるジアミンは、特にC₂-C₂₀-アルキレンジアミン、たとえば1,4-ブチレンジアミンまたは1,6-ヘキシレンジアミンである。

【0064】

可能なトリアミンは、例えば、式L2dの脂肪族化合物である。

【0065】

【化2】



10

20

【0066】

式中、R⁵とR⁶とR⁷は、それぞれ相互に独立して、C₁-C₁₀アルキレン基、特に好ましくはC₂-C₆-アルキレン基である。

【0067】

最も単純な場合、基R⁵とR⁶とR⁷が同じ意味を持つ。あげることのできる一例は、アミノエチルアミン(R⁵=R⁶=R⁷=エタンジイル)である。

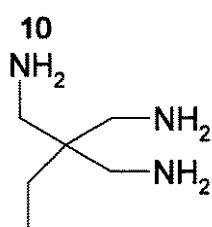
【0068】

以下に示す構造有する化合物を使用してもよい。

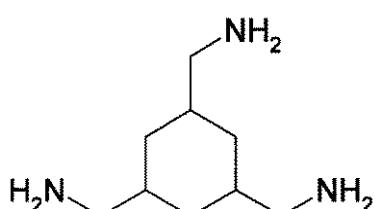
【0069】

【化3】

30



40



50

【0070】

特に本発明の方法でアミノ化合物の混合物を使用することもできる。このようにして、イミダゾール環の間に異なる分子基を有するポリマーのイミダゾリウム化合物が得られる。このような混合物の使用で、所望の性能（例えばレベリング効率）を自在に設定できる。

【0071】

このアミノ化合物混合物として、例えばいろいろな脂肪族アミノ化合物の混合物、またはいろいろな芳香族アミノ化合物の混合物、また脂肪族と芳香族アミノ化合物の混合物を使用することができる。これらの混合物中のアミノ化合物は、異なる数の一級アミノ基をもつアミノ化合物の混合物であってもよい。本発明の方法でジアミンを用いると線状ポリマーが得られる。3個以上の一級アミノ基をもつアミノ化合物を使用する場合、架橋構造及び／又は分岐構造が形成される。2個を越える数の一級アミノ基をもつアミノ化合物、例えばトリアミンとの混合物中でのジアミンを使用すると、トリアミンの比率により所望の程度の架橋度または分岐度に設定することができる。

10

【0072】

一つの一級アミノ基の位にヒドロキシル基をもつアミノ化合物を、アミノ化合物として用いることもできる。この場合、先行技術ではイミダゾール誘導体とエピクロロヒドリンまたは他のエポキシ化合物（上を参照）との反応で得ることのできるポリマーのイミダゾリウム化合物を、本発明の方法で得ることもできる。しかしながら、このような化合物の使用は本発明の目的に必須であるのではなく、これらを使用しなくてもよい。

20

【0073】

ある好ましい実施様態においては、このアミノ化合物の分子量は、10000 g / mol 未満であり、特に好ましくは5000 g / mol 未満、極めて好ましくは1000 g / mol 未満、最も好ましくは500 g / mol 未満である。

【0074】

可能なジアミンとトリアミンは、特に分子量が60～500 g / mol である化合物、あるいは60～250 g / mol である化合物である。

【0075】

本発明の添加物の製造方法においては、例えばポリマーに特定の末端基を導入するか他の官能基でさらに架橋をさせるために、明確な性質を与えるために、あるいは後の可能な時点で得られたポリマー上で他の反応（ポリマー類似反応）をさせるために、他の化合物を使用することができる。

30

【0076】

したがって必要なら、ポリマーのイミダゾリウム化合物の分子量に影響を与えるために、例えば一個のみの一級アミノ基をもつ化合物を併用することができる。この一個のみの一級アミノ基をもつ化合物は鎖停止を起こし、そのポリマーの末端基を形成する。この一個のみの一級アミノ基をもつ化合物の比率が大きいほど、分子量が小さい。ある好ましい実施様態では、100 mol の少なくとも2個の一級アミノ基をもつアミノ化合物に対して、例えば0～10 mol の一個のみの一級基をもつ化合物を使用することができる。

【0077】

プロトン酸(d)は、式 $Y^{\circ -} (H^+)$ で表すことができる。なお式中、 \circ は整数である。これは、ポリマー状プロトン酸、例えばポリアクリル酸であってもよい；この場合、 \circ は非常に大きな値となる。ポリマー状プロトン酸としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸または(メタ)アクリル酸やマレイン酸、フマル酸またはイタコン酸の、いずれか他のモノマー（例えば(メタ)アクリレート、ビニルエステルとのコポリマー、スチレンなどの芳香族モノマーとのコポリマー、または他の複数のカルボキシル基をもつポリマーがあげられる。

40

【0078】

ある好ましい実施様態においては、 \circ は1～4の整数であり、特に好ましくは1または2である。ある特定の実施様態においては、 \circ は1である。

50

【0079】

このプロトン酸のアニオン $\text{Y}^{\circ -}$ は、ポリマーのイミダゾリウム化合物のイミダゾリウムカチオンに対して対イオンを形成する。

【0080】

このプロトン酸のアニオンは、例えば、 F^- と Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、スルフェート基やスルファイト基、スルホネート基（例えば、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 $\text{H}_3\text{COSO}_3^-$ 、 H_3CSO_3^- 、フェニルスルホネート、p-トリルスルホネート）、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、アルコキシド基やアリールオキシド基（例えば、 H_3CO^- 、 $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}^-$ ）、ホスフェート基やホスホネート、ホスフィネート、ホスフィット、ホスホナイト、ホスフィナイト（例えば、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 PO_3^{3-} 、 HPO_3^{2-} 、 H_2PO_3^- ）、カルボキシレート基（例えば、ホルメートやアセテート）、ハロゲン化炭化水素基（例えば、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{N}^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ ）から選ばれる。
10

【0081】

所望の対イオンを持たせるために、このようにして得た生成物を、析出またはアニオン交換樹脂により典型的なアニオン交換にかけてもよい。これらの出発化合物の反応は、水中、水混和性溶媒またはこれらの混合物中で行うことが好ましい。

【0082】

水混和性の溶媒は、特にプロトン性溶媒であり、好ましくは4個より大きな数の炭素原子をもつ脂肪族アルコールまたはエーテル、例えばメタノール、エタノール、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフランである。好適なプロトン性溶媒は、いずれの比率でも水と混和する（1 bar、21）。
20

【0083】

この反応は、水中で行うことが、あるいは水と上記プロトン性溶媒の混合物中で行うことが好ましい。この反応を水中で行うことが特に好ましい。

【0084】

これらの出発成分の反応は、例えば0.1～10 barの圧力、特に大気圧で、例えば5～100の温度、特に5～50、特に好ましくは10～40の温度で行うことができる。

【0085】

これらの出発成分をどの順で混合してもよい。
30

【0086】

この反応は、回分的に行っても、半連續的あるいは連続的に行なってもよい。半連續的に運転する場合、例えば少なくとも一種の出発化合物を先ず投入した後、他の出発成分を加えてもよい。

【0087】

連続的な運転方法の場合、出発成分を連続的に投入し、生成物混合物を連続的に排出する。これらの出発成分は、個別に、あるいは全部または一部の出発成分の混合物として供給できる。ある特定の実施様態においては、アミンと酸を前もって混合して一つの流体として供給するが、他の成分は個別にあるいは同様に混合物（第二の流体）として供給される。
40

【0088】

他の特定の実施様態においては、カルボニル基をもつ全ての出発成分（即ち、-ジカルボニル化合物、アルデヒド、アニオンXのプロトン酸（もしアニオンがカルボキシレートの場合））が前もって混合されて一つの流体として一緒に供給され、残りのアミノ化合物が次いで別個に供給される。

【0089】

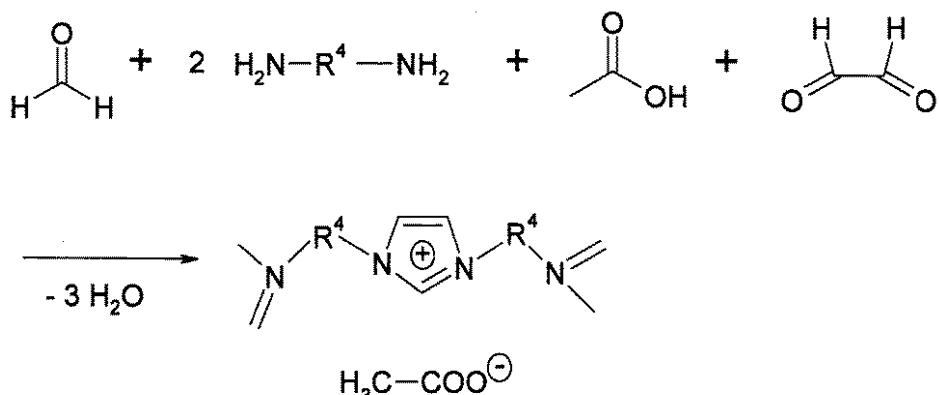
この連続的な製造を、いずれの反応容器に行っても、即ち攪拌容器に行ってもよい。直列に連結した攪拌容器中で、例えば2～4個の直列に連結した攪拌装置中で行うか、一つのチューブ反応器で行うことが好ましい。
50

【0090】

この反応は、原理的には以下の反応式で進行する。

【0091】

【化4】



【0092】

CH_3COO^- に代えて、上記のいずれの他のアニオンを使用してもよいし、 CH_3COO^- を析出またはアニオン交換樹脂によるアニオン交換にかけて、所望の対イオンとしてもよい。

【0093】

なお、1モルのジカルボニル化合物あたり、1モルのアルデヒドと2モルの一级アミノ基と1モルのプロトン酸の酸基(H^+)が必要である。得られるポリマー中では、イミダゾリウム基が交互にジアミンで結合している。

【0094】

上記の当量で化合物を用いると高分子量とすることができます。当業界の熟練者には明らかなように、複数のレベリング剤を使用できる。二種以上のレベリング剤を使用する場合、少なくとも一種のレベリング剤は、上述のポリイミダゾリウム化合物またはその誘導体である。

【0095】

上記めっき浴組成物中では一種のみのポリイミダゾリウムレベリング剤を使用することが好ましい。

【0096】

適当な他のレベリング剤には、特に限定されず、例えば、ポリアミノアミドおよびその誘導体や、ポリアルカルノールアミンおよびその誘導体、ポリエチレンイミンおよびその誘導体、四級化ポリエチレンイミン、ポリグリシン、ポリ(アリルアミン)、ポリアニリン、ポリウレア、ポリアクリルアミド、ポリ(メラミン-コ-ホルムアルデヒド)、アミンとエピクロロヒドリンの反応生成物、アミンとエピクロロヒドリンとポリアルキレンオキシドの反応生成物、アミンとポリエポキシド、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピロリドン、またはそのコポリマーとの反応生成物、ニグロシン、ペンタメチル-パラ-ローザニリンヒドロハライド、ヘキサメチル-パラローザニリンヒドロハライド、または式 $\text{N}-\text{R}-\text{S}$ の官能基を持つ化合物(式中、Rは置換アルキル、無置換アルキル、置換アリールまたは無置換アリールである)化合物が含まれる。通常、上記のアルキル基は(C_1-C_6)アルキルであり、好ましくは(C_1-C_4)アルキルである。一般に、上記のアリール基は(C_6-C_{20})アリールを含み、好ましくは(C_6-C_{10})アリールを含む。このようなアリール基は、さらに硫黄や窒素、酸素などのヘテロ原子を含んでいてもよい。このアリール基がフェニルまたはナフチルであることが好ましい。式 $\text{N}-\text{R}-\text{S}$ の官能基を持つ化合物は、一般的には公知であり、一般的には市販されており、さらに精製することなく使用できる。

【0097】

20

30

40

50

このようなN - R - S 官能基を持つ化合物中では、硫黄（“S”）及び／又は窒素（“N”）が、これらの化合物に単結合または二重結合で結合していてもよい。硫黄がこれらの化合物に単結合で結合している場合、この硫黄は他の置換基を持ち、特に限定されるのではないが、例えば水素、(C₁ - C_{1,2})アルキル、(C₂ - C_{1,2})アルケニル、(C₆ - C_{2,0})アリール、(C₁ - C_{1,2})アルキルチオ、(C₂ - C_{1,2})アルケニルチオ、(C₆ - C_{2,0})アリールチオなどを持っている。同様に、この窒素は一種以上の置換基を持ち、特に限定されるのではないが、例えば水素、(C₁ - C_{1,2})アルキル、(C₂ - C_{1,2})アルケニル、(C₇ - C_{1,0})アリール等を持っている。このN - R - S 官能基は非環状であっても環状であってもよい。環状N - R - S 官能基をもつ化合物には、環系に窒素または硫黄または窒素と硫黄の両方を含むものが含まれる。

10

【0098】

他のレベリング剤は、未公開国際特許出願PCT/EP2009/066581に記載のトリエタノールアミン縮合物である。

【0099】

一般に電解めっき浴中のレベリング剤の総量は、めっき浴の総重量に対して0.5 ppm～10000 ppmである。本発明のレベリング剤は、通常、めっき浴の総重量に対して約0.1 ppm～約1000 ppmの総量で使用され、より通常には1～100 ppmで使用されるが、これより多くあるいは少なく使われることもある。本発明の電解めっき浴は一種以上の任意の添加物を含んでいてもよい。このような任意の添加物としては、特に限定されず、例えば、促進剤、サプレッサ、界面活性剤などが挙げられる。このようなサプレッサや促進剤は一般的には公知である。どのようなサプレッサ及び／又は促進剤をどのような量で使用するかは当業界の熟練者には明らかである。

20

【0100】

通常、Cuメッキ金属に所望の表面仕上げをもたらすために、この浴中で極めていろいろな添加物を使用可能である。通常、それぞれ所望の機能をもつ複数の添加物が用いられる。これらの電解めっき浴が、一種以上の促進剤やサプレッサ、ハライドイオン源、結晶微細化剤、またこれらの混合物を含むことが好ましい。この電解めっき浴が、本発明のレベリング剤に加えて促進剤とサプレッサの両方を含むことが最も好ましい。この電解めっき浴中で他の添加物も適宜使用できる。

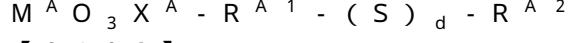
30

【0101】

本発明においては、いずれの促進剤も好ましく使用できる。本発明において有用な促進剤は、特に限定されず、例えば、一個以上の硫黄原子と一個のスルホン酸／ホスホン酸をもつ化合物、またはこれらの塩である。

【0102】

一般的に好ましい促進剤は、次の一般構造をとる。



【0103】

なお、

- M^A は、水素あるいはアルカリ金属（好ましくはNaまたはK）である

40

- X^A はPまたはSである

- d = 1～6

- R^{A,1} は、C₁ - C₈ アルキル基またはヘテロアルキル基、アリール基または複素芳香族基から選ばれる。ヘテロアルキル基は、一個以上のヘテロ原子（N、S、O）と1～12個の炭素をもつ。脂環式アリール基は、フェニルやナフチルなどの典型的なアリール基である。複素芳香族基はまた、一個以上のN、OまたはS原子と1～3個の独立したあるいは縮環した環をもつアリール基であることが好ましい。

【0104】

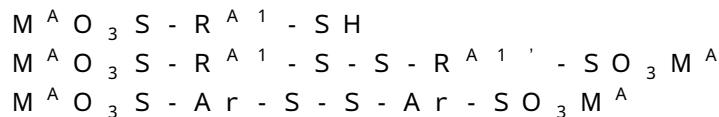
- R^{A,2} は、Hまたは(-S - R^{A,1} ' X O₃ M^A ')から選ばれ、R^{A,1} ' は、R^A₁ から選択され、R^{A,1} ' は、R^{A,1} と同じでも異なっていてもよく、M^A ' はM^A から

50

選択され、 $M^{A'}$ は M^A と同じでも異なっていてもよい。

【0105】

より具体的には、有用な促進剤は、以下の式の化合物を含む：



【0106】

なお、 $R^{A'}$ と M^A は上の定義どおりであり、Ar はアリールである。

【0107】

特に好ましい加速剤は、次の通りである：

- SPS : ビス - (3 - スルホプロピル) - ジスルフィド・ニナトリウム塩
- MPS : 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸・ナトリウム塩

単独あるいは混合物中で用いられる促進剤の他の例には、特に限定されないが、MES (2 - メルカプトエタンスルホン酸・ナトリウム塩) ; DPS (N, N - ジメチルジチオカルバミン酸 (3 - スルホプロピルエステル)、ナトリウム塩) ; UPS (3 - [(アミノ - イミノメチル) - チオ] - 1 - プロピルスルホン酸) ; ZPS (3 - (2 - ベンズチアゾリルチオ) - 1 - プロパンスルホン酸・ナトリウム塩) ; 3 - メルカプト - プロピルスルホン酸 - (3 - スルホプロピル) エステル；メチル - (コ - スルホプロピル) - ジスルフィド・ニナトリウム塩；メチル - (コ - スルホプロピル) - トリスルフィド・ニナトリウム塩が含まれる。

【0108】

これらの促進剤は、通常めっき浴の総重量に対して約 0.1 ppm ~ 約 3000 ppm の量で使用される。本発明において特に好適な促進剤の量は 1 ~ 500 ppm であり、さらに 2 ~ 100 ppm である。

【0109】

本発明でいずれの抑制剤も好ましく用いられる。本発明において有用な抑制剤は、特に限定されず、例えば、高分子材料であり、特にヘテロ原子置換をもつもの、また特に酸素置換をもつものである。この抑制剤はポリアルキレンオキシドであることが好ましい。適当な抑制剤には、ポリエチレングリコールコポリマーが含まれ、特にポリエチレングリコールポリプロピレングリコールコポリマーが含まれる。好適なサプレッサ中のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの配列は、ブロックであっても、勾配であっても、ランダムであってもよい。このポリアルキレングリコールは、他のアルキレンオキシド形成ブロックを、例えばブチレンオキシドを含んでいてもよい。好適なサプレッサの平均分子量が約 2000 g/mol より大きいことが好ましい。好適なポリアルキレングリコールの出発分子は、メタノールやエタノール、プロパノール、n - ブタノールなどのアルキルアルコール、フェノールやビスフェノールなどのアリールアルコール、ベンジルアルコールなどのアルクアリールアルコール、グリコールやグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのポリオール出発物質、サッカロースなどの炭水化物、アルキルアミンやアリールアミン等（具体的には、アニリンやトリエタノールアミン、エチレンジアミン等）のアミンやオリゴアミン、アミド、ラクタム、イミダゾールなどの複素環式アミン、カルボン酸である。必要なら、ポリアルキレングリコールサプレッサは、スルフェートやスルホネート、アンモニウム等のイオン性基で官能化されていてもよい。本発明のレベラーとの組み合わせで特に有用な抑制剤は次の通りである：

【0110】

(a) 欧州特許出願 9157540 . 7 に記載の、少なくとも 3 個の活性アミノ官能基をもつアミン化合物を、エチレンオキシドと C₃ 及び C₄ アルキレンオキシドから選ばれる少なくとも一種の化合物の混合物と反応させて得られる抑制剤。

【0111】

好ましくは、このアミン化合物は、ジエチレントリアミンと、3 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルアミン、3, 3' - イミノジ (プロピルアミン)、N, N - ビス (3 -

10

20

30

40

50

アミノプロピル)メチルアミン、ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、トリエチレンテトラアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンから選ばれる。

【0112】

(b) 欧州特許出願09157542.3に記載の、活性アミノ官能基をもつアミン化合物を、エチレンオキシドとC₃及びC₄アルキレンオキシドから選ばれる少なくとも一種の化合物の混合物と反応させて得られる抑制剤であって、分子量M_wが6000g/mo1以上であり、エチレンC₃及び/又はC₄アルキレンランダムコポリマーを形成するもの。

【0113】

(c) 欧州特許出願09157543に記載の、少なくとも3個の活性アミノ官能基をもつアミン化合物を、エチレンオキシドとC₃及びC₄アルキレンオキシドから選ばれる少なくとも一種の化合物と、混合物としてあるいは個別に反応させて得られる抑制剤で、分子量M_wが6000g/mo1以上のもの。

【0114】

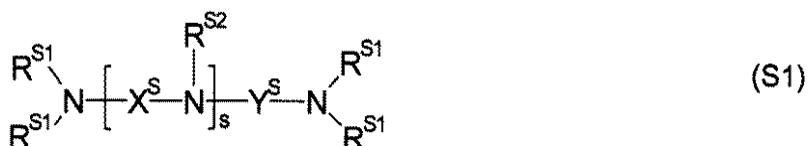
好ましくはこのアミン化合物が、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、ネオペントンジアミン、イソホロンジアミン、4,9-ジオキサデカン-1,12-ジアミン、4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ジアミン、トリエチレングリコールジアミン、ジエチレントリアミン、(3-(2-アミノエチル)アミノプロピルアミン、3,3'-イミノジ(プロピルアミン)、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、トリエチレンテトラアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンから選ばれる。

【0115】

(d) 欧州特許出願09005106.1に記載の、式S1の化合物から選ばれる抑制剤

【0116】

【化5】



【0117】

式中、R^{S1}基は、それぞれ独立して、エチレンオキシドと少なくとも一種の他のC₃～C₄アルキレンオキシドのコポリマーで、ランダムコポリマーであるものから選ばれる。(なお、R^{S2}基は、それぞれ独立して、R^{S1}またはアルキルから選ばれ、X^SとY^Sは、独立してスペーサー基であり、各繰返単位のX^Sは、独立してC₂～C₆アルキレンとZ^S-(O-Z^S)^tから選ばれ(なお、Z^S基はそれぞれ独立して、C₂～C₆アルキレンから選ばれる)、sは0以上の整数であり、tは1以上の整数である)。

【0118】

好ましくはスペーサー基X^SとY^Sは独立して、また各繰返単位のX^Sは独立してC₂～C₄アルキレンから選ばれる。最も好ましくは、X^SとY^Sは独立して、また各繰返単位のXは独立して、エチレン(-C₂H₄-)またはプロピレン(-C₃H₆-)から選ばれる。

【0119】

好ましくは、Z^SはC₂～C₄アルキレンから選ばれ、最も好ましくはエチレンまたはプロピレンから選ばれる。

好ましくは、sは1～10の整数であり、より好ましくは1～5、最も好ましくは1～

10

20

30

40

50

3の整数である。好ましくは、tは1～10の整数であり、より好ましくは1～5、最も好ましくは1～3の整数である。

【0120】

もう一つ的好ましい実施様態においては、C₃～C₄アルキレンオキシドがプロピレンオキシド(PO)から選ばれる。この場合には、EO/POコポリマー側鎖が活性アミノ官能基から出発して生成する。

【0121】

エチレンオキシドと他のC₃及びC₄アルキレンオキシドとのコポリマー中のエチレンオキシド含量は、一般的には約5重量%～約95重量%であり、好ましくは約30重量%～約70重量%、特に好ましくは約35重量%～約65重量%である。

10

【0122】

式(S1)の化合物は、アミン化合物を一種以上のアルキレンオキシドと反応させて製造され、好ましくはこのアミン化合物は、エチレンジアミンと1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、ネオペンタンジアミン、イソホロンジアミン、4,9-ジオキサデカン-1,12-ジアミン、4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ジアミン、トリエチレングリコールジアミン、ジエチレントリアミン、(3-(2-アミノエチル)アミノ)プロピルアミン、3,3'-イミノジ(プロピルアミン)、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、トリエチレンテトラアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンから選ばれる。

20

【0123】

式S1の抑制剤の分子量Mwは約500g/mol～約30000g/molであってよい。好ましくはこの分子量Mwが約6000g/mol以上であり、好ましくは約6000g/mol～約20000g/mol、より好ましくは約7000g/mol～約19000g/mol、最も好ましくは約9000g/mol～約18000g/molである。抑制剤中の好ましいアルキレンオキシド単位の総量は約120～約360であり、好ましくは約140～約340、最も好ましくは約180～約300である。

【0124】

抑制剤中の典型的なアルキレンオキシド単位の総量は、約110エチレンオキシド単位(EO)と10プロピレンオキシド単位(PO)であり、あるいは約100EOと20PO、約90EOと30PO、約80EOと40PO、約70EOと50PO、約60EOと60PO、約50EOと70PO、約40EOと80PO、約30EOと90PO、約100EOと10ブチレンオキシド(BuO)単位、約90EOと20BO、約80EOと30BO、約70EOと40BO、約60EOと50BO、約40EOと60BO、約330EOと30PO単位、約300EOと60PO、約270EOと90PO、約240EOと120PO、約210EOと150PO、約180EOと180PO、約150EOと210PO、約120EOと240PO、約90EOと270PO、約300EOと30ブチレンオキシド(BuO)単位、約270EOと60BO、約240EOと90BO、約210EOと120BO、約180EOと150BO、あるいは約120EOと180BOである。

30

【0125】

(e) U.S. 仮出願61/229803に記載の、少なくとも一種の式(S2)X^s(OH)_uのポリアルコールに由来する多価アルコール縮合物化合物を少なくとも一種のアルキレンオキシドと縮合反応させてポリオキシアルキレン側鎖をもつ多価アルコール縮合物として得られる抑制剤(式中、uは3～6の整数であり、X^sは、u価の3～10個の炭素原子をもつ直鎖又は分岐鎖の脂肪族または脂環式基で、置換していても非置換であつてもよい)。

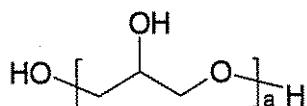
40

【0126】

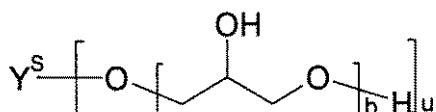
好ましいポリアルコール縮合物は次式の化合物から選ばれる。

【0127】

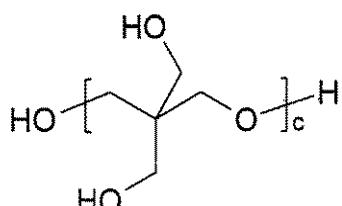
50



(S2a)



(S2b)



(S2c)

10

20

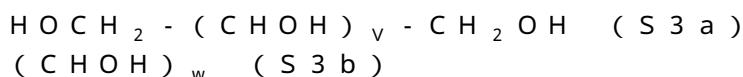
【0128】

式中、 Y^S は、 u 値の 1 ~ 10 個の炭素原子をもつ直鎖又は分岐鎖の脂肪族または脂環式基であって、置換しても非置換であってもよいものであり、 a は 2 ~ 50 の整数であり、 b は、同一であるかポリマーアーム u でそれぞれ異なって、1 ~ 30 の整数であり、 c は 2 ~ 3 の整数であり、 u は 1 ~ 6 の整数である。最も好ましいポリアルコールは、グリセロール縮合物及び / 又はペンタエリスリトール縮合物である。

【0129】

(f) U S 仮出願 61 / 229809 に記載の、少なくとも 5 個のヒドロキシル官能基をもつ多価アルコールを少なくとも一種のアルキレンオキシドと反応させてポリオキシアリケン側鎖をもつ多価アルコールとして得られる抑制剤。好ましいポリアルコールは、式 (S3a) または (S3b) で表わされる鎖状または環状の单糖アルコールである。

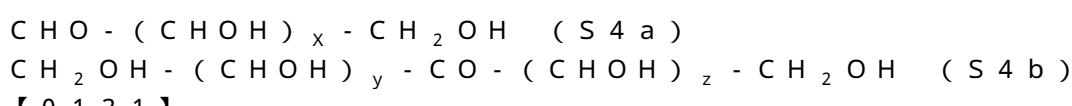
30



【0130】

式中、 v は 3 ~ 8 の整数であり、 w は 5 ~ 10 の整数である。最も好ましい单糖アルコールは、ソルビトールとマンニトール、キシリトール、リビトール、イノシトールである。他の好ましいポリアルコールは、式 (S4a) または (S4b) の单糖である。

40



【0131】

式中、 x は 4 ~ 5 の整数であり、 y と z は整数で、 $y + z$ は 3 または 4 である。最も好ましい单糖アルコールは、アルドース（例えば、アロースやアルトロース、ガラクトース、グルコース、グロース、イドース、マンノース、タロース、グルコヘプトース、マンノヘプトース）またはケトース（例えば、フルクトースやブシコース、ソルボース、タガトース、マンノヘプツロース、セドヘプツロース、タロヘプツロース、アロヘプツロース）から選ばれる。

【0132】

50

これらは、充填部の過めっきの問題に対応でき、異なる充填部であっても実質的に無欠陥の充填を行うことのできる特に効果で強力な抑制剤である。

【0133】

サプレッサを使用する場合、これらは通常、浴重量に対して約1～約10,000ppmの範囲の量で、好ましくは約5～約10,000ppmの量で存在する。

【0134】

金属イオン源は、電解めっき浴中で十分な量の金属イオンを析出させることのできる、即ち電解めっき浴中に少なくとも部分的に可溶であるいずれの化合物であってもよい。この金属イオン源はめっき浴中に可溶であることが好ましい。適当な金属イオン源は金属塩であり、特に限定されず、例えば、金属硫酸塩、ハロゲン化金属、金属酢酸塩、金属硝酸塩、金属フルオロホウ酸塩、金属アルキルスルホン酸塩、金属アリールスルホン酸塩、金属スルファミン酸塩、金属グルコン酸塩などである。この金属は銅であることが好ましい。この金属イオン源が、硫酸銅や塩化銅、酢酸銅、クエン酸銅、硝酸銅、フルオロホウ酸銅、メタンスルホン酸銅、フェニルスルホン酸銅、p-トルエンスルホン酸銅であることがさらに好ましい。硫酸銅・五水和物とメタンスルホン酸銅が特に好ましい。このような金属塩は一般的には市販されており、さらに精製することなく使用できる。10

【0135】

これらの組成物は、金属電解めっきに加えて、金属含有層の無電解めっきに使用できる。これらの組成物は、特にNi、Co、Mo、W及び/又はReを含むバリアー層の析出で使用できる。この場合、金属イオンに加えて、他のIII族及びV族の元素、特にBとPが無電解めっき用組成物中に存在してよく、このためこれら元素が上記金属とともに共析出してもよい。20

【0136】

この金属イオン源は、本発明において、めっき支持体上に十分な量の電解用金属イオンを与えるいずれかの量で使用される。適当な金属イオン金属源は、特に限定されず、例えば、スズ塩や銅塩等があげられる。この金属が銅である場合、銅塩が通常約1～約300g/l-メッキ液の範囲の量で存在する。もちろん金属塩の混合物を、本発明により電気めっきすることもできる。したがって本発明により、合金を、例えば最大約2重量%のスズを含む銅スズ合金を好ましくメッキに用いることができる。このような混合物中のそれぞれの金属塩の量は、メッキに使用される具体的な合金に依存し、当業界の熟練者には既知である。30

【0137】

一般に、金属イオン源と少なくとも一種のレベリング剤（ポリイミダゾリウム化合物とも呼ばれる）に加えて、この金属電解めっき組成物は、電解質、即ち酸性またはアルカリ性の電解質と、一種以上の金属イオン源、必要ならハライドイオン、また必要なら促進剤及び/又はサプレッサなどを含むことが好ましい。このような浴は通常水性である。この水は、広範囲の量で存在しうる。いずれの種類の水も使用でき、例えば蒸留水や脱イオン水、水道水が使用できる。

【0138】

これらの成分をいかなる順序で混合して本発明の電解めっき浴を製造してもよい。金属塩や水、電解質、任意のハライドイオン源などの無機成分を先ず浴容器に添加し、次いでレベリング剤や促進剤、サプレッサ、界面活性剤などの有機成分を添加することが好ましい。40

【0139】

通常、本発明のめっき浴は10～65のいずれの温度でも使用でき、あるいはこれ以上の温度でも使用できる。めっき浴の温度は10～35が好ましく、より好ましくは15～30である。

【0140】

適当な電解質には、特に限定されず例えば、硫酸、酢酸、ホウフッ素酸、メタンスルホン酸やエタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのア50

ルキルスルホン酸、フェニルスルホン酸やトルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸、スルファミン酸、塩酸、リン酸、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。酸は、通常約1～約300g/lの範囲の量で存在し、アルカリ性電解質は、通常約0.1～約20g/lの量で、あるいはpHをそれぞれ8～13とする量で、通常pHを9～12とする量で存在する。

【0141】

このような電解質は、必要ならハライドイオン源を含んでいてもよく、例えば塩素イオン源として塩化銅または塩酸を含んでいてもよい。例えば約0～約500ppmと広範囲のハライドイオン濃度が、本発明において使用可能である。通常このハライドイオン濃度は、めっき浴に対して約10～約100ppmの範囲である。電解質が硫酸またはメタンスルホン酸であることが好ましく、硫酸またはメタンスルホン酸と塩素イオン源の混合物であることが好ましい。本発明において有用な酸とハライドイオン源は一般的に市販されており、さらに精製することなく使用できる。10

【0142】

半導体集積回路基材上への銅電着の一般的なプロセスを図1と図2に示すが、これは本発明を制限するものではない。

【0143】

図1aは、銅層2aが設けられた誘電体基材1を示す。図1bに示すように、電着により銅層2'がこの誘電体基材1上に析出される。基材1の溝2cが充填され、銅2bの過めっき（「過負荷」とも称す）が全体の構造性基材上に形成される。図1cに示すように、このプロセスの間に、必要なら熱処理の後で、この銅2bの過負荷が化学機械研磨（CMP）で除かれる。20

【0144】

レベリング剤の効果は、一般的には図2aと図2bに記載されている。レベリング剤がないと、この析出で、高いa/b比(>>1)が得られ、いわゆる隆起が発生する。これに対して、目標はこのa/b比を1にできる限り近い値とすることである。

【0145】

本発明の大きな利点は、過めっきが、特に隆起が減少する、あるいは実質的になくなることである。このような過めっきの減少は、続く化学機械研磨（CMP）プロセスで、特に半導体製造におけるCMPプロセスで、銅などの金属の除去に必要な時間と作業が減少することを意味する。本発明の他の利点は、単一基材中の広範囲の空隙サイズが充填され、a/b比が1.5以下である、好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.1以下である実質的に平坦な表面が得られることである。したがって、本発明は、基材中のいろいろな開口サイズ、例えば0.01μm～100μmの、またはこれ以上のサイズの空隙を均一に充填するのに特に好適である。30

【0146】

このレベリング効果の他の大きな利点は、析出後の作業で材料の除去量が減少することである。例えば、下層の形状構造を露出させるのに化学機械研磨（CMP）が用いられる。本発明の析出物がより平坦となると、析出に必要な金属の量が減少し、したがってCMPで除去する量が減少する。除去する金属の量が減少し、さらに有意義なことには、CMP運転に必要な時間が短縮される。この材料除去作業もまたより温和となり、所要時間の短縮とあいまって、材料除去作業での欠陥発生頻度が低下する。40

【0147】

本発明により、実質的に金属析出物中にボイドを形成することなく金属、特に銅を空隙中に充填することができる。「実質的にボイドを形成することなく」は、メッキ処理を施した空隙の95%にボイドがないことを意味する。このメッキ処理を施した空隙が無ボイドであることが好ましい。

【0148】

通常、基材を本発明のめっき浴に接触させて基材が電気めっきされる。この基材は、通50

常カソードとして働く。めっき浴はアノードを含み、このアノードは可溶であっても不溶であってもよい。必要ならカソードとアノードを膜で分離してもよい。通常、このカソードに電位が印加される。十分な電流密度が印加され、基材上に所望の厚みの金属層、例えば銅層が析出するのに充分な時間、めっきが施される。適当な電流密度は、特に限定されないが、例えば $1 \sim 250 \text{ mA/cm}^2$ の範囲である。集積回路の製造において銅の析出に用いる場合、この電流密度は通常、 $1 \sim 60 \text{ mA/cm}^2$ の範囲である。具体的な電流密度は、めっきされる基材や選択されたレベリングなどにより決まる。このような電流密度の選択は当業界の熟練者なら容易に実施できる。印加される電流は直流(DC)であっても、パルス流(PCM)、パルス逆流(PCR)、あるいは他の適当な電流であってもよい。

10

【0149】

一般に本発明を集積回路製造用のウエハなどの支持体上に金属を析出させるのに用いる場合、めっき浴は使用中に攪拌される。いずれか適当な攪拌方法が本発明で使用でき、このような方法は公知である。適当な攪拌方法としては、特に限定されず、例えば、不活性ガスまたは空気でのスパージ、工作物の攪拌、衝突などがあげられる。このような方法は当業界の熟練者には既知である。本発明をウエハなどの集積回路基材のめっきに用いる場合、このウエハを $1 \sim 150 \text{ RPM}$ で回転させ、ポンプでまたは吹き付けでメッキ液をこの回転するウエハに接触させてもよい。あるいは、めっき浴の流動が所望の金属析出物を与えるのに充分なら、このウエハを回転させなくてもよい。

【0150】

20

これまで本発明の方法を半導体製造を参照しながら説明してきたが、本発明が、高反射率を示し、実質的に高さがそろったまたは平面的な銅析出物が望ましい電解プロセスと、過めっきが少なく、実質的に無ボイドの金属充填小型形状構造が望ましい電解プロセスのいずれにも有用であることは明らかであろう。これらのプロセスにはプリント基板の製造も含まれる。例えば、このめっき浴は、プリント基板上のビア、パッドまたはトレースのめっきに、またウエハ上でのバンプめっきに有用であろう。他の適当なプロセスは、実装とインタコネクトの製造である。したがって、適当な基材にはリードフレームやインタコネクト、プリント基板等が含まれる。

【0151】

30

半導体基材めっき用のめっき装置はよく知られている。めっき装置は、適当な材料からなる、例えば電解メッキ溶液に不活性のプラスチックまたは他の材料からなるCu電解質保持用の電解めっきタンクをもっている。特にウエハのめっきのためにこのタンクが円筒形であってもよい。カソードはタンク上部に水平に設けられるが、これは溝やバイア孔などの開口部をもついずれかの種類の基材、例えばシリコンウエハであってもよい。このウエハ基材は、通常Cuまたは他の金属からなるシード層で覆われており、この上でめっきが始まるようになっている。Cuシード層を、化学蒸着(CVD)で形成しても、真空下での物理蒸着(PVD)等で形成してもよい。ウエハのめっきのためにはアノードもまた丸型であることが好ましく、タンク下部で水平に設置されてアノードとカソードの間に空間が形成されていることが好ましい。このアノードは通常、可溶性アノードである。

【0152】

40

いろいろなツール製造業者で開発中の膜技術と組み合わせるとこれらの浴添加物が有用となる。このシステムでは、膜によりアノードが有機浴添加物から分離される。アノードと有機浴添加物を分離する目的は、有機浴添加物の酸化を最小限にするためである。

【0153】

カソード基材とアノードは配線で電気的に連結されており、またそれぞれが整流器(電源)に連結されている。直流またはパルス流用のカソード基材は、正味で負電荷を持つ。

【0154】

このため溶液中のCuイオンがカソード基材で還元され、カソード表面にCu金属めっきを形成する。アノードでは酸化反応が起こる。タンク中でカソードとアノードを水平に

50

設置しても垂直に設置してもよい。

【0155】

本発明は、金属層、特に銅層をいろいろな基材上に、特にいろいろなサイズの空隙を持つ基材上に形成するのに有用である。例えば、本発明は、小径のビアや溝などの空隙をもつ半導体装置等の集積回路基材上に銅を析出させるのに特に好適である。ある実施様態においては、本発明により半導体装置がめっきされる。このような半導体装置としては、特に限定されず、例えば集積回路の製造に用いられるウエハがあげられる。

【0156】

これまで半導体の製造について本発明の方法を一般的に説明してきたが、本発明は、高反射率を示す、実質的に高さの揃ったあるいは平面的な銅層が求められるいずれの電解プロセスでも有用であることは明らかであろう。したがって、適当な基材には、リードフレームやインタコネクト、プリント配線基板等が含まれる。

10

【0157】

特記しない場合、全ての%やppmなどの値は、それぞれの組成物の総重量に対する重量を意味する。全ての引用文書を、参考文献として採用する。

【0158】

本発明を以下の実施例により説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

【0159】

実施例

20

実施例1

レベラーの製造

レベラー1

1molのホルマリンと1molのグリオキサールと1molの冰酢酸を反応容器に入れる。1molの1,4-ブタンジアミン(ヘアドライヤーで溶融、融点：25-28)を室温で滴下する(発熱、氷浴冷却)。混合物を一夜、室温で攪拌する。黒褐色混合物をロータリーエバボレータで最高で70(1mbar)で蒸発させる(発泡、EtOH/トルエンと共に蒸留)。得られる生成物を、さらに精製することなく用いた。必要であれば標準的な方法で精製しても、あるいはアニオン交換にかけてもよい。

【0160】

30

レベラー2

比較用レベラー2は、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルとイミダゾールの反応生成物である。レベラー2は、欧州特許出願EP1619274A2の実施例6に記載のようにして製造した。

【0161】

レベラー3

比較用レベラー3は、ラシビ社から購入した市販製品のラルプレートIMEである。ラルプレートIMEは、エピクロロヒドリンとイミダゾールの反応生成物である。

【0162】

サプレッサ1

40

サプレッサ1は、分子量が<13000g/molで末端ヒドロキシル基をもつEO/POコポリマーである。

【0163】

サプレッサ2

サプレッサ2は、分子量が<5000g/molで末端ヒドロキシル基をもつEO/POコポリマーである。

【0164】

100nm巾の溝をもつ基材での(図4a)と本発明のレベラー1(図4b)または比較用レベラー3(図4dと4eと4f)を含むめっき浴溶液を用いるめっき試験の結果、本発明により、無欠陥で、特に無ボイドでの、効率的に高さがそろった間隙充填が可能で

50

あり、レベラー3をレベル化剤とするめっき試験では、100nmの溝中にかなりのボイドが形成されることが分った。レベラー3の場合、図4fに示すようにレベル化剤の濃度の減少は、レベリング効率を低下させ、ボイド形成を防止することがなかった。めっき浴溶液中でいずれのレベル化剤も使用せずに行った比較試験(図4c)では溝の上にバンプが形成され、したがって本発明が優れたレベリング効率をもち無欠陥のCu析出物を与えることを示している。

【0165】

130nm幅の空隙をもつ基材とレベラー2をレベル化剤とするめっき浴溶液を用いて、他のめっき試験を行った。さらなる比較のため、いずれのレベル化剤をも含まないめっき浴溶液を用いた。得られたSEM像を、それぞれ図5bと図5aに示す。図5aと図5bから、比較用レベラー2が、レベラーを含まない浴と較べて、空隙アレイ上のバンプ形成をほんの少ししか減らすことができないことが明らかである。
10

【0166】

16~37nm巾の溝を持つ基材(図3a)と本発明のレベラー1を含むめっき浴溶液(図3b)またはレベラーを含まないめっき浴溶液(図3c)を用いてさらなるめっき試験を行った。図3bに示すSEM像から、レベラー1が、めっき浴溶液中にいずれのレベル化剤も含まずしてめっきした基材(図3c)で見つかったのと同様の無欠陥(即ち無ボイド)の間隙充填を可能とすることがわかる。

【0167】

本発明のポリイミダゾリウム化合物をレベル化剤として使用すると、ボイド生成につながるボトムアップ充填の干渉を引き起こすことなく優れたレベリング効率を与えることができる。
20

【0168】

比較例2

脱イオン水と40g/lの銅(硫酸銅)、10g/lの硫酸、0.050g/lの塩素イオン(HCl)、0.028g/lのSPS、2.00mL/lの5.3重量%のサブレッサー1の脱イオン水水溶液を混合してめっき浴を調整した。

【0169】

図3aに示す形状構造サイズをもつ、銅シード層を備えたウエハ基材(16~37nm溝幅、173~176nm溝深さ)上に、該ウエハ基材を上記のめっき浴に25で接触させ、-5mA/cm²の直流を6秒間印加して銅層を電気めっきした。この電気めっき銅層を切断し断面をSEMで検査した。
30

【0170】

その結果を図3cに示すが、この図は、ボイドまたはかぶりなどの欠陥をまったく含まない完全充填溝のSEM像を示している。

【0171】

実施例3

実施例1で調整した1重量%のポリイミダゾリウム化合物レベラー1の0.3125mL/lの水溶液をめっき浴に加えた以外は、実施例2の方法を繰り返した。

【0172】

実施例2に記載のウエハ基材上に、電気めっきで銅層を形成した。この電気めっき銅層を切断しその断面をSEMで検査した。
40

【0173】

実施例1で調整したレベラー1を含むめっき浴を用いて得た結果を図3bに示す。16~37nm巾の溝がボイドまたはかぶりなどの欠陥がまったくなく完全に充填され、このレベリング剤で間隙充填の干渉がまったくないことを示している。

【0174】

比較例4

実施例2に記載のめっき浴を調整した。

【0175】

50

図4 aに示す形状構造サイズ(100nm溝幅)で、銅シード層を備えたウエハ基材上に、-5mA/cm²の直流を27秒間、次いで-10mA/cm²の直流を27秒間印加しながら、該ウエハ基材を上記のめっき浴に25で接触させて、電気めっきで銅層を形成した。このようにして得られた電気めっき銅層を切断しその断面をSEMで検査した。

【0176】

その結果を図4 cに示すが、この図は、ボイドまたはかぶりなどの欠陥をまったく持たない完全充填溝のSEM像を示している。図4 cは明らかに、100nm溝の上でのバンプ形成を示している。

【0177】

実施例5

1重量%のレベラー1の水溶液を0.625mL/lでめっき浴に添加した以外は、実施例2のめっき浴を使用した。

【0178】

図4 aに示す形状構造サイズ(100nm溝幅)で、銅シード層を備えたウエハ基材上に、-5mA/cm²の直流を27秒間、次いで-10mA/cm²の直流を27秒間印加しながら、該ウエハ基材を上記のめっき浴に25で接触させて、電気めっきで銅層を形成した。このようにして得られた電気めっき銅層を切断しその断面をSEMで検査した。

【0179】

その結果を図4 bに示すが、この図は、ボイドまたはかぶりなどの欠陥をまったく含まない効率的にバンプ成形が防がれた完全充填溝のSEM像を示している。

【0180】

比較例6

1重量%レベラー3の水溶液を1.25mL/lでめっき浴に添加した以外は、実施例2のめっき浴を使用した。

【0181】

図4 aに示す形状構造サイズ(100nm溝幅)で、銅シード層を備えたウエハ基材上に、-5mA/cm²の直流を27秒間、次いで-10mA/cm²の直流を27秒間印加しながら、該ウエハ基材を上記のめっき浴に25で接触させて、電気めっきで銅層を形成した。このようにして得られた電気めっき銅層を切断しその断面をSEMで検査した。

【0182】

比較用化合物L3をレベリング剤として用いるめっき浴での結果を図4 dに示す。図4 dは、溝中での強いボイド形成を示している。

【0183】

比較例7

-5mA/cm²の直流を27秒間印加した以外は実施例6を繰り返した。このようにして得られた電気めっき銅層を切断しその断面をSEMで検査した。

【0184】

比較用レベラー3をレベリング剤として用いるめっき浴で100nm巾の溝を部分充填した結果を図4 eに示す。図4 eから、溝中でのCu析出が、図4 eに示される溝側壁へのCu析出で示されるようにかなりの等角的であり、その結果として図4 dに示すかぶりやボイドの形成が起こっていることがわかる。

【0185】

比較例8

1重量%の比較用レベラー3の水溶液を0.625mL/lでめっき浴に添加した以外は、実施例6を繰り返した。

【0186】

この結果を図4 fに示す。図4 fは、低濃度のレベラー3のレベリング効率が低いため

10

20

30

40

50

Cu析出物の表面が荒れていることを示している。ポイドの形成が明白であり、ボトムアップ充填での析出ではなく、主に等角的なCu成長が起こっていることを示している。

【0187】

比較例9

脱イオン水と40g/lの銅(硫酸銅)、10g/l硫酸、0.050g/l塩素イオノン(HCl)、0.028g/lのSPS、0.100g/lのサプレッサ2を混合してめっき浴を調整した。

【0188】

形状構造サイズが130nmで銅シード層を備えたウエハ基材上に、ウエハ基材を上記のめっき浴に25で接触させ、-5mA/cm²の直流を2分間、次いで-10mA/cm²の直流を1分間印加しながら、銅層を電気めっきで形成した。このようにして得られた電気めっき銅層を切断しその断面をSEMで検査した。

10

【0189】

その結果を図4cに示すが、この図は完全充填溝のSEM像を示している。メッキ液中にレベラーが存在しないため、形状構造が密集する領域(左側)では、形状構造のない領域(右)と較べて高い隆起がある。

【0190】

比較例10

10重量%の比較用レベラー2の水溶液を0.02mL/lでめっき浴に添加した以外は、実施例9の方法を繰り返した。

20

【0191】

その結果を図5bに示すが、この図は完全充填溝のSEM像を示している。図5aと較べると大きなレベリング効果は認められない。

Fig.1a

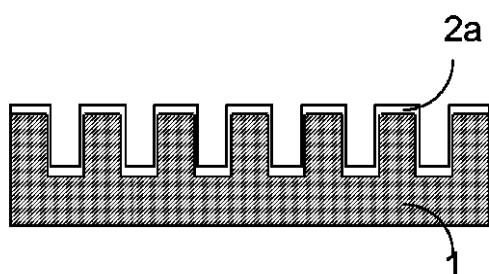


Fig. 1b

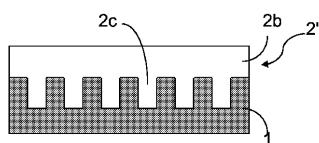


Fig. 1c

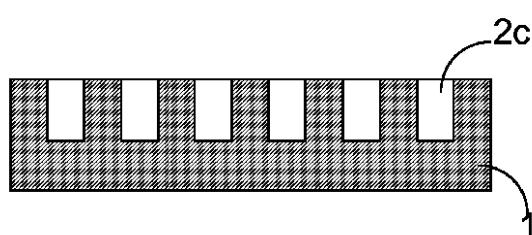


Fig. 2a

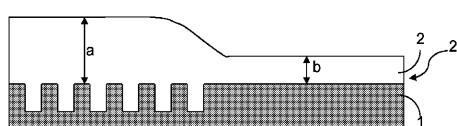


Fig. 2b

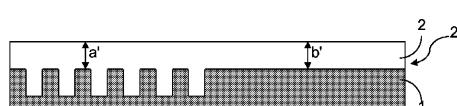


Fig. 3a

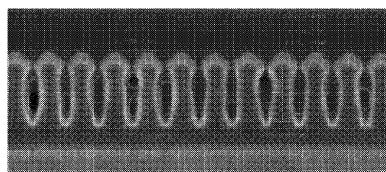


Fig. 3b

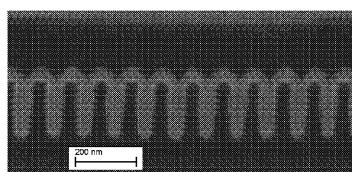


Fig. 4a

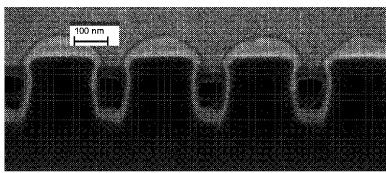
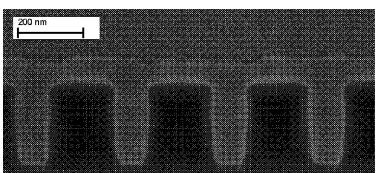
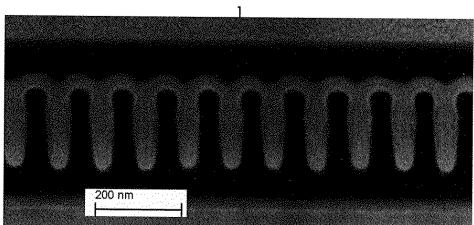


Fig. 4b



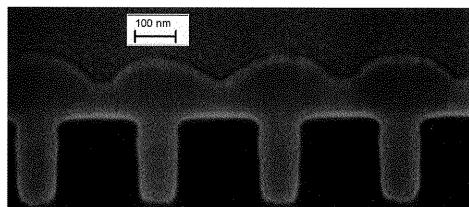
【図 3】

図 3c (比較例)



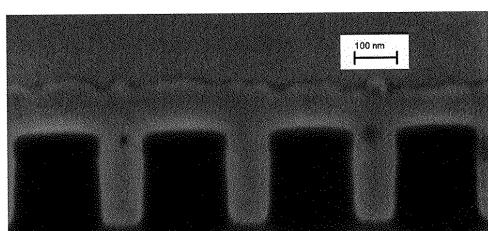
【図 4 c】

図 4c (比較例)



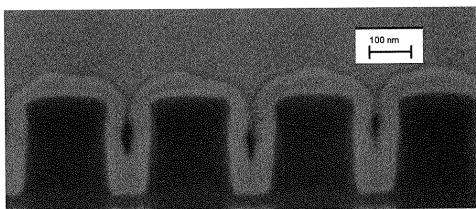
【図 4 d】

図 4d (比較例)



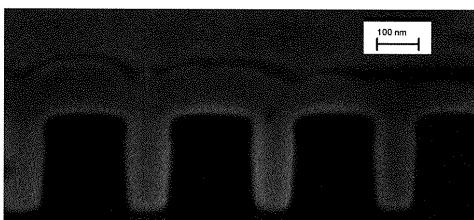
【図 4 e】

図 4e (比較例)



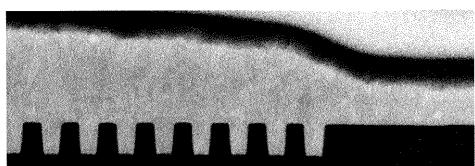
【図 4 f】

図 4f (比較例)



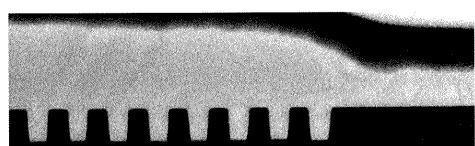
【図 5 a】

図 5a (比較例)



【図 5 b】

図 5b (比較例)



フロントページの続き

- (72)発明者 レーガー - ゲプフェルト , コルネリア
　　ドイツ、6 8 7 2 3、シュヴェツィンゲン、カスター＝ニエンヴェーケ、4 9 - 5 1
- (72)発明者 マイア , ニコレ
　　ドイツ、6 8 3 0 7、マンハイム、カルトルーストシュトラーセ、1 3
- (72)発明者 レター , ロマーン , ベネディクト
　　ドイツ、6 7 3 4 6、シュパイア、カール - シャルク - シュトラーセ、2 7
- (72)発明者 アルノルト , マルコ
　　ドイツ、6 9 1 1 5、ハイデルベルク、ゾフィーンシュトラーセ、2 3
- (72)発明者 エムネット , シャルロッテ
　　ドイツ、7 0 5 9 7、シュトゥットガルト、ゾネンピュール、9
- (72)発明者 マイア , ディーター
　　ドイツ、6 4 2 9 7、ダルムシュタット、ツェルニンシュトラーセ、1 5、エー
- (72)発明者 フリューゲル , アレクサンダー
　　ドイツ、6 7 0 9 8、バート、デュルクハイム、イム、ザルツブルネン、3

審査官 向井 佑

- (56)参考文献 特開2 0 0 6 - 0 5 7 1 7 7 (J P , A)
　　特開2 0 0 6 - 0 3 7 2 3 2 (J P , A)
　　特開2 0 0 4 - 0 4 3 9 5 7 (J P , A)
　　特表2 0 0 7 - 5 2 8 9 3 2 (J P , A)
　　特開平0 9 - 2 7 2 9 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 2 5 D 3 / 0 0 ~ 7 / 1 2