

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B1)

(11)特許番号  
特許第7162162号  
(P7162162)

(45)発行日 令和4年10月27日(2022.10.27)

(24)登録日 令和4年10月19日(2022.10.19)

(51)国際特許分類		F I			
C 2 5 D	3/38 (2006.01)	C 2 5 D	3/38	1 0 1	
C 2 5 D	7/00 (2006.01)	C 2 5 D	7/00		G
C 2 5 D	7/12 (2006.01)	C 2 5 D	7/00		J
		C 2 5 D	7/12		

請求項の数 4 (全21頁)

(21)出願番号	特願2022-541302(P2022-541302)	(73)特許権者	000120386 株式会社 J C U 東京都台東区東上野四丁目 8 番 1 号
(86)(22)出願日	令和4年3月1日(2022.3.1)	(74)代理人	100120891 弁理士 林 一好
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/008580	(74)代理人	100150898 弁理士 祐成 篤哉
審査請求日	令和4年7月4日(2022.7.4)	(72)発明者	岸本 一喜 神奈川県川崎市麻生区栗木 2 - 4 - 3 株式会社 J C U 内
早期審査対象出願		(72)発明者	樋口 翔太 神奈川県川崎市麻生区栗木 2 - 4 - 3 株式会社 J C U 内
		審査官	松村 駿一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スルホニオ基含有エーテル化合物を含むめっき液

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

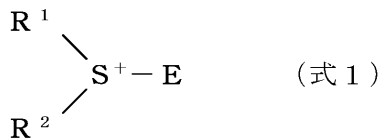
水溶性の金属塩、及び  
スルホニオ基含有エーテル化合物  
を含有し、

前記金属塩が銅を含む塩である、めっき液。

## 【請求項 2】

前記スルホニオ基含有エーテル化合物が、式 1 で示される構造を有する、請求項 1 記載のめっき液。

## 【化 1】



(式 1 中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して置換又は非置換の脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は互いに結合して環状構造を形成していてもよい；E は、前記スルホニオ基含有エーテル化合物中のエーテル部位、又は前記エーテル部位が結合した置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基である。)

## 【請求項 3】

前記スルホニオ基含有エーテル化合物が、質量平均分子量 2,000 以上 10,000 以下の化合物である、請求項 1 又は 2 に記載のめっき液。

## 【請求項 4】

前記スルホニオ基含有エーテル化合物を 0.1 mg/L ~ 1 g/L の濃度で含有する、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載のめっき液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、めっき液に関する。より具体的には、ビアフィリング特性に優れ、平坦なめっき表面を形成可能な、スルホニオ基含有エーテル化合物を含むめっき液に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

基材に金属をめっきする技術が、電子材料の分野で用いられており、液晶ディスプレイ、半導体装置等の電子機器等に應用されている。例えば、細線回路等のプリント電子回路や半導体用ウェハ等の様々な部位に金属を適用する技術として、めっき処理が多用されている。金属としては、良好な電気的特性を有し、多様な処理方法が可能な銅が、主に用いられている。

## 【0003】

プリント配線板の製造においては、配線間の間隙やビアホールなどの穴を、銅等の金属で埋め込むことがある。半導体用ウェハの製造においても、ウェハ表面に形成された微小なビアやトレンチなどを、金属で埋め込む操作が行われる。特に、ビルドアップ工法に代表される基板積層工法では、層間の接続穴（ホール）を埋める（フィリング）、いわゆるビアフィリングめっきが多用されるようになってきた。

20

## 【0004】

こうしたビアフィリングめっきに代表される金属埋め込み技術として、電解めっき法が知られており、めっき液として例えば酸性の硫酸銅めっき液やアルカリ性のシアン系又はピロリン酸系銅めっき液等が用いられている。中でも硫酸銅に代表される強酸の金属塩を含有するめっき液は、液管理や電着速度制御などがアルカリ性のものと比較して容易な点から、広く使用されている。

30

## 【0005】

埋め込みめっき処理においては、金属塩の他に、レベラー（レベリング剤）といわれる有機物、さらには酸及び界面活性剤等を含有する組成のめっき液が、一般に用いられている。レベラーを含有させることで、めっきの電着性を制御して、ビアやトレンチ、配線間の間隙を確実に埋め込むことができ、均一な性状のめっき処理が可能となる。

## 【0006】

例えば、特許文献 1 には、電着反応を抑制する高分子界面活性剤、電着速度を促進するジチオビスアルカンスルホン酸等の硫黄系飽和有機化合物、高分子アミン化合物からなるレベラーを含有する硫酸銅めっき液が開示されている。特許文献 2 には、フェニル基等を有するスルホニウム化合物をレベラーとし、さらにノニオン系界面活性剤を含有する錫めっき液が開示されている。特許文献 3 には、グリシジルエーテル基を有する化合物と含窒素複素環化合物とを反応させて得られる第 3 級アミン化合物が、新規なレベラーとして開示されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【文献】特開 2003 - 105584 号公報  
特開 2016 - 183410 号公報  
国際公開第 2011 / 135716 号パンフレット

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

昨今のプリント配線板や半導体用ウェハの製造においては、間隙をめっきによって完全に埋め込み、高度に平坦化することが求められる。特許文献1に開示されためっき液は、こうした高レベルな平坦化の上で難がある。特許文献2記載の技術では、特定のレベラーを添加することによって錫めっき表面の平滑性を改善しているが、これらレベラーは、錫以外の金属めっき液では平滑剤として機能し難い。こうした課題は、特許文献3に開示されたアミン系のレベラーでは解決されているものの、めっき表面のさらなる平坦化が希求される。用途によっては、めっき液を窒素分不含とすることも、求められている。

【0009】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、ピアフィリング特性に優れ、平坦なめっき表面を形成し得るめっき液を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、めっき液中に、レベラーとしてスルホニオ基含有エーテル化合物を含有させることにより、平坦化性能に優れためっき液が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

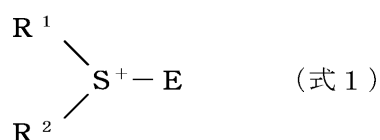
【0011】

(1) 本発明の第1の発明は、  
水溶性の金属塩、及び  
スルホニオ基含有エーテル化合物  
を含有するめっき液である。

【0012】

(2) 本発明の第2の発明は、第1の発明において、前記スルホニオ基含有エーテル化合物が、式1で示される構造を有する、めっき液である。

【化1】



(式1中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して置換又は非置換の脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環状構造を形成していてもよい；Eは、前記スルホニオ基含有エーテル化合物中のエーテル部位、又は前記エーテル部位が結合した置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基である。)

【0013】

(3) 本発明の第3の発明は、第2の発明において、前記スルホニオ基含有エーテル化合物が、前記 $R^1$ 及び前記 $R^2$ で示される基を有する有機硫黄化合物と、反応性基を有するエーテル化合物との反応生成物である、めっき液である。

【0014】

(4) 本発明の第4の発明は、第1から第3の発明のいずれかにおいて、前記スルホニオ基含有エーテル化合物が、質量平均分子量2,000以上10,000以下の化合物である、めっき液である。

【0015】

(5) 本発明の第5の発明は、第1から第4の発明のいずれかにおいて、前記金属塩が銅を含む塩である、めっき液である。

【0016】

(6) 本発明の第6の発明は、第1から第5の発明のいずれかにおいて、前記スルホニオ基含有エーテル化合物を0.1mg/L~1g/Lの濃度で含有する、めっき液である。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、ピアフィリング特性に優れ、平坦なめっき表面を形成し得るめっき液を提供することができる。本発明のめっき液はまた、窒素フリーのめっき液が求められる用途において、従来のレベラーを代替することも可能である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

以下に本発明の実施の形態を説明するが、これらは例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なのはいうまでもない。

## 【0019】

## 1. めっき液

本発明のめっき液は、水溶性の金属塩、及びスルホニオ基含有エーテル化合物を含有するものである。

## 【0020】

## [めっき液の構成について]

## (1) 水溶性の金属塩

本発明のめっき液を構成する水溶性の金属塩に特に制限はなく、銅(Cu)、錫(Sn)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、亜鉛(Zn)、銀(Ag)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、インジウム(In)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、鉛(Pb)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)、ビスマス(Bi)、アルミニウム(Al)等の水溶性金属塩、さらにはゲルマニウム(Ge)やヒ素(As)、アンチモン(Sb)のような半金属の水溶性塩等、めっきに使用されるどのような塩をも包含する。複数の金属塩を併用して、ブロンズめっきや半田めっき等の複合めっき用のめっき液とすることも可能である。

## 【0021】

なお、本発明において「水溶性の金属塩を含有するめっき液」とは、広く液中から水溶性の金属塩が検出され得るめっき液すべてを包含する。すなわち、上記のような金属がイオン化して溶解しためっき液であればよく、例えば不溶性の金属酸化物を酸に溶解させて得られる金属塩等も、本発明における「水溶性の金属塩」に相当する。また、本発明のめっき液はこれら金属塩の水溶液であることが好ましいが、メタノール、エタノール等のアルコール；テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、各種グライム等のエーテル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭酸エステル；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ピロリドン等の含窒素溶媒；ジメチルスルホキシド(DMSO)等の含硫黄溶媒などの有機溶媒を含んでいてもよい。目的及び使用する金属塩によっては、有機溶媒を主溶媒とすることもできる。

## 【0022】

水溶性金属塩における、金属との対イオンの種類にも、特に制限はない。例えば硝酸、硫酸、塩酸を始めとするハロゲン化水素酸、リン酸、塩素酸を始めとするオキソ酸等の無機酸のアニオン；メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸等のアルカンスルホン酸類、イセチオン酸、プロパノールスルホン酸等のアルカノールスルホン酸類、クエン酸、酒石酸、ギ酸などの脂肪族又は芳香族カルボン酸等の有機酸のアニオン等が挙げられるが、これらに限定されない。本発明のめっき液を構成する金属塩は、モリブデン酸塩や塩化白金酸塩のように、アニオン中に金属元素を有する塩であってもよく、その場合の対アニオンもアルカリ金属イオンやアンモニウムイオン等、任意のものとしてすることができる。また、例えばモリブデン酸ニッケルのような塩を含有させ、ニッケル-モリブデン合金めっき用のめっき液とすることも可能である。

## 【0023】

上記のように本発明のめっき液は、どのような金属の塩を含有するものであってもよい

10

20

30

40

50

が、電子材料分野での使用を考えると、銅、金、ニッケル、錫等の金属を含む塩であることが好ましい。これらの金属はプリント配線板や半導体用ウェハの製造において多用され、また、こうした金属塩を含有するめっき液では、本発明による平坦化性能が顕著となる。特に、硫酸銅や硝酸銅を始めとする、銅を含む塩が好ましい。

#### 【0024】

本発明のめっき液における、水溶性金属塩の濃度に特に制限はなく、含有する金属塩やめっき対象に応じて任意に設定することができる。一般に電子材料分野におけるめっきでは、金属イオンの質量換算で10～80g/L、特に35～75g/L程度の濃度が採用され、本発明のめっき液もこうしたイオン濃度とすることができる。

#### 【0025】

なお、上記で金属酸化物を酸に溶解させる実施形態について言及したが、酸の含有は、めっき液の管理や電着速度の制御等を容易にする利点も有する。本発明においても、たとえ原料として水溶性の金属塩を用いた場合でも、めっき液が酸を含有することが好ましい。ここで使用する酸に特に制限はなく、硫酸や硝酸等の上記した無機酸及び/又は有機酸の内の所望のものを、めっき液の組成やめっき対象に合わせて使用することができる。例えば、水溶性金属塩が硫酸銅である場合、めっき液は酸として硫酸を含有することが好ましい。酸の濃度にも制限はなく、例えば5～200g/L、特に10～150g/L程度に設定することが可能である。

#### 【0026】

##### (2) スルホニオ基含有エーテル化合物

本発明のめっき液は、上記した水溶性の金属塩と共に、スルホニオ基含有エーテル化合物を含有する。このことによって、めっき液のピアフィリング特性が改善され、平坦なめっき表面を形成することが可能となる。

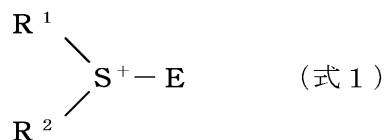
#### 【0027】

ここで、スルホニオ基含有エーテル化合物とは、スルホニオ基( $R_3S^+$ -基：Rは水素原子または有機基)とエーテル結合( $-O-$ )とを有する化合物であり、エーテル化合物の一種であると同時にスルホニウム化合物の一種である。本発明のめっき液は、スルホニオ基含有エーテル化合物としてどのような化合物を含有していてもよく、その種類に特に制限はない。複数種のスルホニオ基含有エーテル化合物を併用することも可能である。

#### 【0028】

その中でも特に、めっき液に含有されるスルホニオ基含有エーテル化合物が、下記の式1で示される構造を有するものであることが好ましい。スルホニオ基含有エーテル化合物が式1の構造を有するものであれば、本発明のめっき液は、さらに平坦化性能に優れたものとなる。

#### 【化2】



#### 【0029】

上記式1において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して置換又は非置換の脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで、 $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方は脂肪族炭化水素基であることが好ましく、アルキル基、特に炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましい。こうした構造であれば、本発明のめっき液は平坦化性能をより発揮し易くなる。また、 $R^1$ と $R^2$ とが互いに結合して環状構造を形成している場合、 $R^1$ 及び $R^2$ は結合してアルキレン基、特に炭素数3～7のアルキレン基として、硫黄原子と共に4員環～8員環を形成していることが好ましい。 $R^1$ 及び/又は $R^2$ が芳香族炭化水素基である場合は、当該炭化水素基は置換又

10

20

30

40

50

は非置換のフェニル基であることが好ましい。ここで、フェニル基等の芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基上の置換基の種類、数、及び位置に特に制限はない。本発明のめっき液が有する平坦化性能は、 $R^1$  及び  $R^2$  の炭化水素基、特に芳香族炭化水素基が、アルキル基やアルコキシ基のような電子供与性基を有している場合にも、また、ハロゲン基やハロゲン化炭化水素基のような電子吸引基を有している場合にも、損なわれることがない。

【0030】

また、上記式 1 において E は、上記のようなスルホニオ基含有エーテル化合物中のエーテル部位、又は当該エーテル部位が結合した置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基である。ここで、エーテル部位は、エーテル結合 ( - O - ) を 1 個以上有していればよく、その構造に特に制限はない。例えばアルコキシ基やフェノキシ基を始めとする各種オキシ基、そうしたオキシ基を置換基として有する脂肪族又は芳香族炭化水素基、ポリオキシエチレニル基のようなエーテル結合を複数個有する基、上記のようなオキシ基を側鎖に有するアミノ基、アミド基、アシル基等であってもよい。また、オキシ基を置換基として有する脂肪族又は芳香族炭化水素基は、例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシフェニル基等の比較的小さな基であってもよく、長鎖アルコキシ基を有する炭化水素基、メトキシ基やエトキシ基を有する長鎖アルキル基や長鎖アルケニル基等の式量の大きな基であってもよい。ポリオキシエチレニル基においても、その炭素数等に特に制限はない。

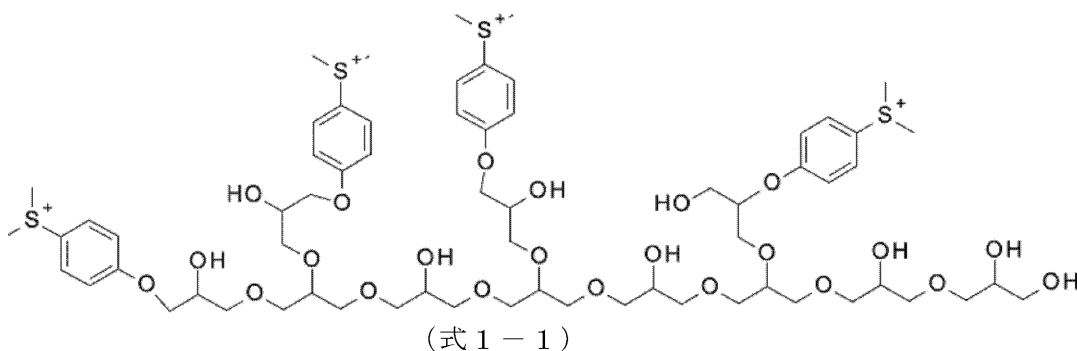
【0031】

上記の置換基 E はまた、末端及び  $\nu$  又は側鎖に、他のスルホニオ基を有していてもよい。ここで、「他のスルホニオ基」は、置換基 E が結合した先のスルホニオ基と同種であっても良く、異なってもよい。スルホニオ基含有エーテル化合物中のスルホニオ基の数に特に制限はないが、分子中に好ましくは 1 ~ 20 個、特に 2 ~ 10 個のスルホニオ基を有するエーテル化合物の含有により、めっき液の平坦化性能を特に優れたものとすることができる。

【0032】

スルホニオ基含有エーテル化合物は特に、エーテル部位が、アルキレンオキシド構造、例えばエチレンオキシド構造、特にポリエチレンオキシド構造を有することが好ましい。アルキレンオキシド構造を有するスルホニオ基含有エーテル化合物は、一般に水溶性が良好であるため、めっき液中に多量に含有させることができる。そのため、めっき液の平坦化性能をさらに改善することが可能となる。アルキレンオキシド構造を有するエーテル化合物はまた、後記するように比較的容易に調製することができる。ポリオキシアルキレン構造を有するスルホニオ基含有エーテル化合物の具体例として、例えば下記式 1 - 1 のような化合物を挙げることができる。

【化 3】



【0033】

式 1 - 1 の化合物においては、式 1 中の  $R^1$  及び  $R^2$  に相当する基がいずれもメチル基で、E に相当する基はエーテル部位が結合した芳香族炭化水素となっている。一般に芳香

族スルホニル化合物は、脂肪族スルホニル化合物に比べて安定であるため、本発明で使用するスルホニオ基含有エーテル化合物においても、置換基  $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $E$  の硫黄原子側サイトが、置換又は非置換の芳香族炭化水素基、特に置換又は非置換のフェニル基であることが好ましい。但し、スルホニオ基含有エーテル化合物は、こうした構造に限定されるものではない。

#### 【0034】

上記のように、スルホニオ基含有エーテル化合物は、ある程度鎖長が長い、分子量が比較的大きな化合物であってもよい。スルホニオ基含有エーテル化合物の分子量に特に制限はないが、質量平均分子量が500以上100,000以下、中でも1,000以上15,000以下、特に2,000以上10,000以下であることが好ましい。後記する実施例にも示すように、こうした分子量のスルホニオ基含有エーテル化合物を含有するめっき液は、優れた平坦化性能を示す。特にピアフィリング性能は、一般にめっき液中のスルホニオ基含有エーテル化合物の分子量が大きいほど良好となる傾向があり、質量平均分子量が2,000以上のスルホニオ基含有エーテル化合物を含有するめっき液で特に良好となる。また、スルホニオ基含有エーテル化合物は、質量平均分子量が10,000程度以下であれば、十分な水溶性も担保されるので、本発明のめっき液中により多量に含有させることができ、平坦化性能をさらに良好とすることが可能である。なお、スルホニオ基含有エーテル化合物の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)等により、単分散ポリエチレンオキサイドやポリエチレングリコール等を標準として測定することができる。

#### 【0035】

(スルホニオ基含有エーテル化合物の調製)

スルホニオ基含有エーテル化合物は、例えば、有機硫黄化合物と、反応性基を有するエーテル化合物との反応によって調製することができる。本発明の好ましい一実施形態において、スルホニオ基含有エーテル化合物は、上記の  $R^1$  及び  $R^2$  で示される基を有する有機硫黄化合物と、反応性基を有するエーテル化合物との反応生成物である。

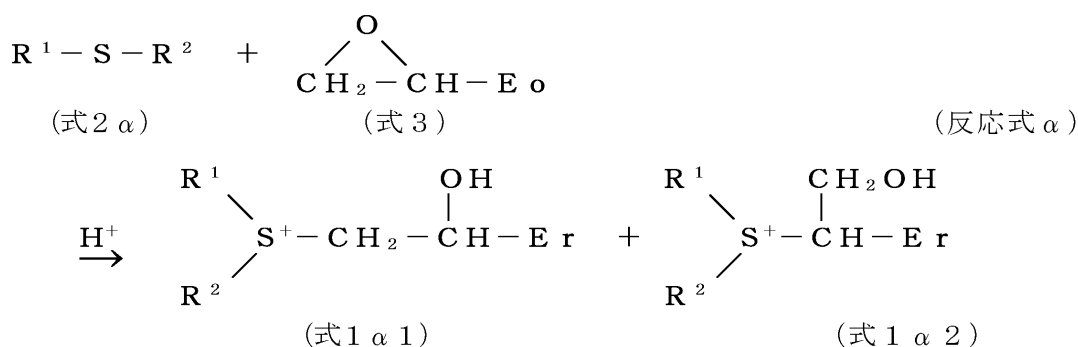
#### 【0036】

ここで、エーテル化合物上の反応性基に特に制限はなく、エポキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、カルボキシ基、アミノ基等、種々の反応性基から所望の基を選択することができる。あるいは、アリル基を有するエーテル化合物と、アリル基含有スルホニウム化合物とを、過酸化剤等で結合させてスルホニオ基含有エーテル化合物を調製することも可能である。その中でも、反応が確実かつ迅速に進行する点から、反応性基としてはエポキシ基又はスルホニルオキシ基が好ましく、特にエポキシ基が好ましい。

#### 【0037】

反応性基がエポキシ基である場合、例えば、下記の反応式のように、式2で表される有機硫黄化合物と、式3で表されるエポキシ基含有エーテル化合物とを、メタンスルホン酸等の酸の存在下で反応させることにより、式1-1及び/又は式1-2のようなスルホニオ基含有エーテル化合物を調製することができる。

#### 【化4】



10

20

30

40

50

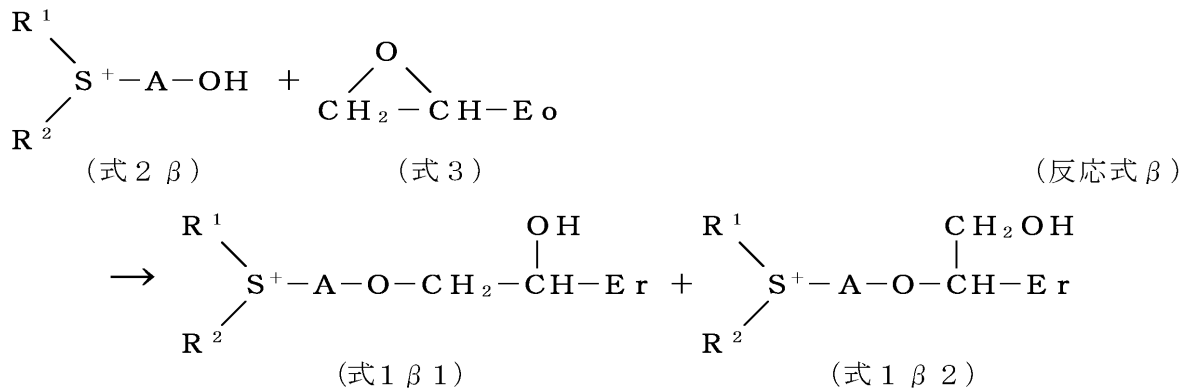
ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は、上記式 1 中の  $R^1$  及び  $R^2$  と同一であり； $E_o$  及び  $E_r$  はエーテル部位を含む基であって； $-CH_2-CH(OH)-E_r$  等は、式 1 中の  $-E$ 、すなわち式 1 で表されるスルホニオ基含有エーテル化合物中のエーテル部位に相当する基である。なお、式 1-1 及び式 1-2 中の基  $E_r$  が式 3 中の基  $E_o$  とは別の符号で表されているが、これは  $E_o$  自体が反応して他の基に変化する（例えば  $E_o$  がエポキシ基をさらに有し、それらエポキシ基を起点として重合する等）場合があるためである。

## 【0038】

あるいは、例えば下記の反応式のように、式 2 で表されるようなヒドロキシ基を有するスルホニウム化合物と、式 3 で表されるエポキシ基含有エーテル化合物とを、炭酸カリウム等の触媒存在下で反応させることにより、式 1-1 及び / 又は式 1-2 のようなスルホニオ基含有エーテル化合物を調製することも可能である。

10

## 【化 5】



20

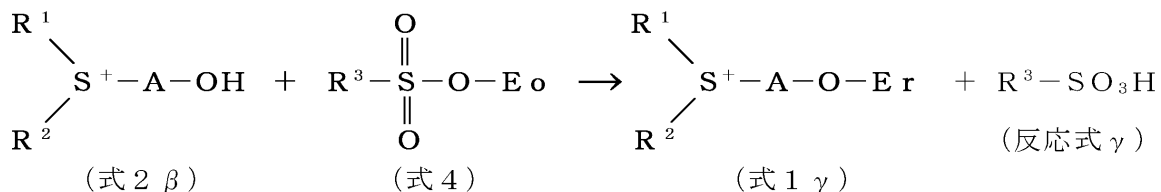
ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は、上記式 1 中の  $R^1$  及び  $R^2$  と同一であり； $A$  は置換又は非置換の脂肪族又は芳香族の 2 価の炭化水素基であり； $E_o$  及び  $E_r$  はエーテル部位を含む基であって； $-A-O-CH_2-CH(OH)-E_r$  等は、式 1 中の  $-E$  に相当する基である。式 1-1 及び式 1-2 で表される化合物は、式 1 で表されるスルホニオ基含有エーテル化合物において、 $E$  が、エーテル部位が結合した置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基である化合物に相当する。

30

## 【0039】

また、反応性基がスルホニルオキシ基である場合も、例えば、下記の反応式のように、式 2 で表されるようなヒドロキシ基を有するスルホニウム化合物と、式 4 で表されるスルホニルオキシ基含有エーテル化合物とを、炭酸カリウム等の触媒存在下で反応させることにより、式 1 のようなスルホニオ基含有エーテル化合物を調製することが可能である。

## 【化 6】



40

ここで、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $A$ 、並びに  $E_o$  及び  $E_r$  は、上記反応式 中の置換基と同一であり、 $R^3$  は置換又は非置換の脂肪族又は芳香族の炭化水素基、例えばメチル基である。

## 【0040】

なお、反応式 に代表される反応において、メタンスルホン酸以外の酸、例えば硫酸、リン酸、酢酸等を使用することも可能である。反応式 及び に代表される反応においても、炭酸カリウム以外の触媒、例えば水酸化ナトリウム、トリエチルアミン等を使用する

50

ことができる。

【0041】

(2-1) 有機硫黄化合物

また、スルホニオ基含有エーテル化合物は、置換基  $R^1$  及び  $R^2$  を有するどのような有機硫黄化合物からも調製することができるが、上記した式2 で表される有機硫黄化合物及び/又は式2 で表される有機硫黄化合物を使用することが好ましい。

【0042】

式2 及び2 で表される有機硫黄化合物において、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して置換又は非置換の脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式1 についての説明に記載したように、 $R^1$  及び  $R^2$  の少なくとも一方は脂肪族炭化水素基であることが好ましく、アルキル基、特に炭素数1~3のアルキル基であることがより好ましい。また、 $R^1$  と  $R^2$  とが互いに結合している場合、 $R^1$  及び  $R^2$  は硫黄原子と共に4員環~7員環を形成していることが好ましい。 $R^1$  及び/又は  $R^2$  が芳香族炭化水素基である場合は、当該炭化水素基は置換又は非置換のフェニル基であることが好ましい。

10

【0043】

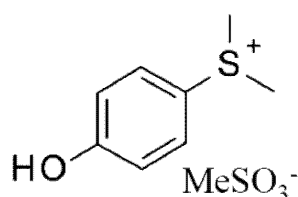
式2 で表される有機硫黄化合物において、A は置換又は非置換の脂肪族又は芳香族の2価の炭化水素基であればよいが、好ましくは置換又は非置換の芳香族炭化水素基であり、より好ましくは置換又は非置換のフェニレン基である。フェノール性水酸基を有する有機硫黄化合物であれば、エーテル化合物中のエポキシ基やスルホニルオキシ基等の反応性基と反応を起こし易い。-A-OH基は特に、p-ヒドロキシフェニル基であることが好ましい。

20

【0044】

式2 で表される有機硫黄化合物においてはまた、 $R^1$  及び  $R^2$  は炭素数1~6の炭化水素基、中でも炭素数1~3のアルキル基であることが好ましい。特に、 $R^1$  及び  $R^2$  の両者が、メチル基であることが好ましい。式2 で表される有機硫黄化合物の特に好ましい実施形態の一つは、下記の式2-1で表される化合物である。勿論、これ以外の有機硫黄化合物も、好ましく使用できる。

【化7】



(式2-1)

30

【0045】

なお、式2 で表される有機スルホニウム化合物の対アニオンに特に制限はなく、メチルスルホネートアニオンを始めとするアルキルスルホネートアニオン、テトラフロロボレートアニオンを始めとするホウ酸系アニオン、ヘキサフロロホスフェートアニオンを始めとするリン酸系アニオン、硫酸アニオン、硝酸アニオン、ハロゲン化物イオン等、どのようなタイプのアニオンであってもよい。

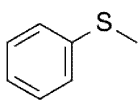
40

【0046】

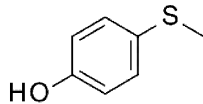
式2 で表される有機硫黄化合物の特に好ましい実施形態としては、例えば下記の式2-2~式2-7で表される化合物が挙げられる。

50

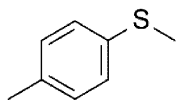
## 【化 8】



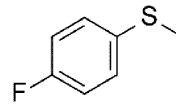
(式 2-2)



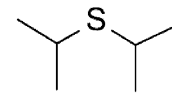
(式 2-3)



(式 2-4)



(式 2-5)



(式 2-6)



(式 2-7)

## 【 0 0 4 7 】

勿論、式 2 - 2 ~ 式 2 - 7 以外の有機硫黄化合物も、好ましく使用できる。なお、式 2 - 3 で表される化合物は、分子中のヒドロキシ基（フェノール性水酸基）を通じて、反応式 のようにしてエーテル化合物と反応することも可能である。

10

## 【 0 0 4 8 】

( 2 - 2 ) 反応性基を有するエーテル化合物

有機硫黄化合物と反応させるエーテル化合物は、上記したように反応性基を有する限りどのようなものであってもよいが、好ましくは反応性基としてエポキシ基又はスルホニルオキシ基を含有する。上記式 3 又は式 4 で表されるエーテル化合物が、より好ましい。特に、式 3 及び式 4 中の置換基 E o が、アルキレンオキシド構造、例えばエチレンオキシド構造、特にポリエチレンオキシド構造を有することが好ましい。その分子量にも特に制限はないが、質量平均分子量が 5 0 以上 1 0 , 0 0 0 以下、中でも 7 0 以上 5 , 0 0 0 以下、特に 1 0 0 以上 1 , 0 0 0 以下であることが好ましい。

20

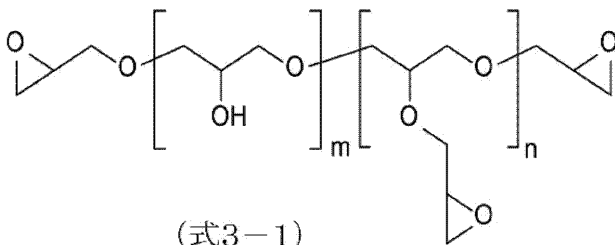
## 【 0 0 4 9 】

エーテル化合物はまた、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有することが好ましい。エポキシ基が複数あれば、有機硫黄化合物との反応時にエーテル化合物同士の重合反応も進行し、ポリオキシアルキレン構造を有するスルホニオ基含有エーテル化合物を生成し得る。その結果、得られるスルホニオ基含有エーテル化合物は高分子量であると同時に水溶性も良好なものとなり、めっき液をさらに平坦化性能に優れるものとすることができる。

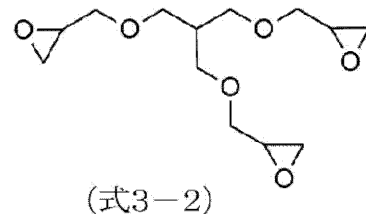
## 【 0 0 5 0 】

式 3 で表される反応性基を有するエーテル化合物の特に好ましい実施形態としては、例えば下記の式 3 - 1 ~ 式 3 - 4 で表される化合物が挙げられる。

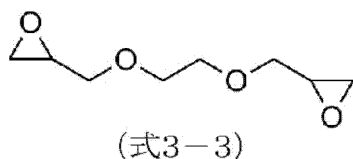
## 【化 9】



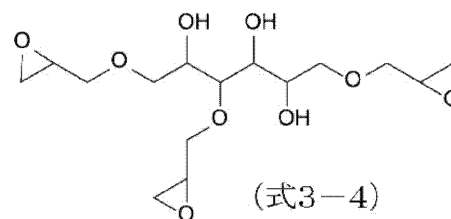
(式 3-1)



(式 3-2)



(式 3-3)



(式 3-4)

## 【 0 0 5 1 】

勿論、上記以外のエポキシ基含有エーテル化合物を、式 3 の化合物として使用することも可能である。式 3 - 1 において、m 及び n はそれぞれ 0 ~ 1 0、特に 1 ~ 6 の整数であ

40

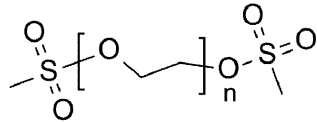
50

ることが好ましく； $m + n$ は好ましくは1～20、特に好ましくは2～10である。なお、式3-1で表される化合物等を、複数種併用することも可能である。その場合、あるいは式3-1で表される化合物同士が重合した場合、 $m$ 及び $n$ の平均値は必ずしも整数にはならないが、そうした実施形態も本発明の範囲内に包含される。

【0052】

式4で表される反応性基を有するエーテル化合物の特に好ましい実施形態としては、例えば下記の式4-1で表される化合物が挙げられる。

【化10】



(式4-1)

10

【0053】

勿論、これ以外のスルホニルオキシ基含有エーテル化合物も、好ましく使用できる。なお、式4-1において、 $n$ は1～10、000、特に2～1,000の整数であることが好ましい。式4-1で表される化合物等を、複数種併用することも可能である。その場合、 $n$ の平均値は必ずしも整数にはならないが、そうした実施形態も本発明の範囲内に包含される。

20

【0054】

これらのエーテル化合物を、上記した有機硫黄化合物と反応させることにより、スルホニオ基含有エーテル化合物を合成することができる。例えば、式2-1で表される有機硫黄化合物と、式3-1で表されるエーテル化合物とを、反応式に従って反応させることにより、上記した式1-1の化合物を調製することができる。なお、反応の際の有機硫黄化合物とエーテル化合物中の反応性基とのモル比は、必ずしも1:1程度、例えば1:0.9～1:1.1程度にする必要はない。目的とするスルホニオ基含有エーテル化合物の構造や分子量に応じて、エーテル化合物中の反応性基：有機硫黄化合物の等量比を、例えば1:0.1～1:0.9、特に1:0.2～1:0.8等として、エーテル化合物同士を重合させることも可能である。

30

【0055】

(スルホニオ基含有エーテル化合物の含有量)

本発明のめっき液において、スルホニオ基含有エーテル化合物の含有量に特に制限はなく、めっき対象や使用する金属塩に応じて任意に設定することができる。例えば、スルホニオ基含有エーテル化合物を0.1mg/L～1g/L程度の濃度で含有することができ、中でも1～700mg/L程度の濃度で含有することがより好ましく、1～500mg/L程度の濃度で含有することが特に好ましい。スルホニオ基含有エーテル化合物の含有量が0.1mg/L程度以上であれば、めっき液は良好な平坦化性能を発現し、同含有量が1g/L程度以下であれば、コスト的に有利である。

40

【0056】

(3) 添加剤

上記のように、本発明のめっき液は、水溶性の金属塩及びスルホニオ基含有エーテル化合物を含有する。また、めっき液の管理や電着速度の制御等を容易にする上で、所望により、上記のような硫酸等の酸をさらに含有することができる。

【0057】

また、本発明のめっき液には、所望により、ハロゲン化物イオン、さらには光沢剤、界面活性剤、錯化剤、酸化防止剤、導電性塩、湿潤剤類、フタロシアニン化合物やヤーヌス・グリーンを始めとする色素等の添加剤が含有されていてもよい。以下でこれら添加剤の幾つかについて説明するが、本発明のめっき液が含有し得る添加剤は、これらに限定され

50

るものではない。

【0058】

(ハロゲン化物イオン)

通常の酸性金属めっき液にはまた、光沢金属めっきやレベリングを行う目的からハロゲン化物イオンが添加される場合もある。本発明においても、めっき液中に必要に応じて塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン化物イオンを添加してもよい。特に、塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )が好ましい。この場合のハロゲン化物イオンの濃度は、めっき液全体中のイオン質量濃度で、例えば $0.01 \sim 150 \text{ mg/L}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mg/L}$ 程度とすることができる。

【0059】

(光沢剤)

光沢剤は、めっき皮膜に光沢を付与するだけでなく、凹部での金属の析出を促進し、めっき表面の平坦化に寄与し得る。光沢剤の種類に特に制限はなく、ベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、2,4,6-トリクロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、フルフラール、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、3-アセナフトアルデヒド、ベンジリデンアセトン、ピリジデンアセトン、フルフリルデンアセトン、シンナムアルデヒド、アニスアルデヒド、サリチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、グルタルアルデヒド、パラアルデヒド、パニリンなどの各種アルデヒド、トリアジン、イミダゾール、インドール、キノリン、2-ビニルピリジン、アニリン、フェナントロリン、ネオクプロイン、ピコリン酸、チオ尿素類、*N*-(3-ヒドロキシブチリデン)-*p*-スルファニル酸、*N*-ブチリデンスルファニル酸、*N*-シンナモイリデンスルファニル酸、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、サリチル酸フェニル、あるいは、ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾール、2-メチル-5-クロロベンゾチアゾール、2-ヒドロキシベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メチルベンゾチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2,5-ジメチルベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-2-メチルベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール類、ビス(3-ナトリウムスルホプロピル)ジスルフィド等のスルフィド類などが挙げられる。これらの内でも、スルフィド系化合物を光沢剤として含有することにより、本発明のめっき液の平坦化特性をさらに改善することができる。特に、ビス(3-ナトリウムスルホプロピル)ジスルフィドが好ましい。なお、光沢剤を含有する場合、その濃度は $0.01 \text{ mg/L} \sim 50 \text{ mg/L}$ 程度、特に $0.1 \text{ mg/L} \sim 10 \text{ mg/L}$ 程度とするのが好ましい。

【0060】

(界面活性剤)

界面活性剤としては、特に制限はなく、通常のアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、及び両性界面活性剤等から所望のものを選択することができる。界面活性剤を含有する場合、その濃度は $10 \text{ mg/L} \sim 50 \text{ g/L}$ 程度、特に $50 \text{ mg/L} \sim 500 \text{ mg/L}$ 程度とするのが好ましい。

【0061】

アニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンノニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、1-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ジナトリウム等のナフトールスルホン酸塩、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジ

10

20

30

40

50

ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等の（ポリ）アルキルナフタレンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩等が挙げられる。

【0062】

カチオン系界面活性剤としては、例えばモノ～トリアルキルアミン塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアルキルアンモニウム塩、ドデシルトリメチルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩、オクタデシルトリメチルアンモニウム塩、ドデシルジメチルアンモニウム塩、オクタデセニルジメチルエチルアンモニウム塩、ドデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、トリエチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルピリジニウム塩、ドデシルピリジニウム塩、ドデシルピコリニウム塩、ドデシルイミダゾリニウム塩、オレイルイミダゾリニウム塩、オクタデシルアミンアセテート、ドデシルアミンアセテート等が挙げられる。

10

【0063】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば糖エステル、脂肪酸エステル、アルコキシルリン酸（塩）、ソルビタンエステル、脂肪族アミド等とエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドとの付加縮合物、シリコン系ポリオキシエチレンエーテル、シリコン系ポリオキシエチレンエステル、フッ素系ポリオキシエチレンエーテル、フッ素系ポリオキシエチレンエステル、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドとアルキルアミン又はジアミンとの縮合生成物の硫酸化あるいはスルホン化付加物等が挙げられる。

【0064】

両性界面活性剤としては、例えばベタイン、カルボキシベタイン、イミダゾリニウムベタイン、スルホベタイン、アミノカルボン酸等が挙げられる。

20

【0065】

（錯化剤）

錯化剤は、めっき液中での金属イオンの安定化や、合金めっきにおける析出合金組成の均一化に寄与し得る添加剤である。特に銀等の貴金属を含むめっき液では、一般にオキシカルボン酸、ポリカルボン酸、モノカルボン酸等の錯化剤が用いられる。錯化剤を含有する場合、その濃度は例えば0.1 g/L～500 g/L程度、特に1 g/L～100 g/L程度とすることができる。錯化剤の具体例としては、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコヘプトラクトン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アスコルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、ジグリコール酸、チオグリコール酸、チオジグリコール酸、チオグリコール、チオジグリコール、メルカプトコハク酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール、3,6,9-トリチアデカン-1,11-ジスルホン酸、チオビス（ドデカエチレングリコール）、ジ（6-メチルベンゾチアゾリル）ジスルフィドトリスルホン酸、ジ（6-クロロベンゾチアゾリル）ジスルフィドジスルホン酸、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコヘプトラクトン、ジチオジアニン、ジピリジルジスルフィド、メルカプトコハク酸、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、ニトリロ三酢酸（NTA）、イミノジ酢酸（IDA）、イミノジプロピオン酸（IDP）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、トリエチレントトラミン六酢酸（TTHA）、エチレンジオキシビス（エチルアミン）-N,N,N',N'-テトラ酢酸、グリシン類、ニトリロトリメチルホスホン酸、あるいはこれらの塩などが挙げられる。また、チオ尿素類などの含イオウ化合物、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィン等を含有してもよい。

30

40

【0066】

（酸化防止剤）

酸化防止剤は、金属塩の酸化を防止するために用いられるもので、錫めっき液等では重要である。酸化防止剤は、例えば0.1 g/L～500 g/L程度、特に1 g/L～100 g/L程度の濃度で含有することができる。酸化防止剤としては、例えば次亜リン酸類、アスコルビン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ハイドロキノンスル

50

ホン酸、ヒドロキノン、又は - ナフトール、カテコール、レゾルシン、フロログルシン、ヒドラジン、フェノールスルホン酸、カテコールスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ナフトールスルホン酸、及びそれらの塩等が挙げられる。

【0067】

[めっき液の調製について]

本発明のめっき液は、上記のような成分から、常法を用いて調製することができ、その詳細は、各成分の組成や配合量等を考慮して適宜決定すればよい。

【0068】

2. めっき処理

上述したように、本発明のめっき液を用いてめっき処理を行うことにより、プリント配線板や半導体用ウェハ等の空隙を平坦化し、平坦なめっき表面を形成することができる。

10

【0069】

(めっき対象)

本発明のめっき液は、各種の基板、ウェハ等、任意の対象に使用することができる。本発明のめっき液によれば、平坦なめっき表面を形成することが可能である。本発明のめっき液は、均一電着性にも優れ、また、サブ $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ に亘る各種サイズの空隙を平坦化することもできる。本発明のめっき液はさらに、異方性にも優れ、主として目的とする箇所のみをめっきすることも可能であるので、電子部品等のめっきに有用である。電子部品としては、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フィルムキャリア、半導体集積回路、抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子、スイッチ、リード線などが挙げられるが、本発明のめっき液の対象はこれらに限定されない。ウェハのランプ電極等のように、電子部品の一部に本発明のめっき液を適用して皮膜を形成することもできる。

20

【0070】

本発明のめっき液で基板をめっきする場合にも、対象とする基板は特に限定されない。例えば、樹脂製の基板に金属等の導電層を形成し、パターンニングしたものや、表面に微細な回路パターンが設けられた、シリコンウェハ等の半導体基板、プリント基板等の電子回路用基板等を、めっき対象とすることができる。

【0071】

これらの基板には、ブラインドビアホール、微細配線用のトレンチ(溝)、基板を貫通するスルーホール等が混在していても良い。本発明のめっき液はビアフィリング特性に優れるので、ビアやトレンチを有する基板のめっきに好適である。本発明のめっき液を、基板の配線形成用にも使用することも可能である。

30

【0072】

これらの基板の具体的な例としては、ICチップが直接実装されるパッケージ基板などのプリント基板や、LSIなどが直接実装されるシリコンウェハ、更には半導体チップそのものの製造を目的としたシリコンウェハ基板等を挙げることができる。

【0073】

(めっき操作)

本発明のめっき液は、例えば上記のような基板を通常のめっき操作によってめっきすることができる。以下で本発明のめっき液を用いるめっき操作の、一実施形態について説明するが、本発明はこうした実施形態に限定されるものではない。

40

【0074】

例えばめっき対象の基板に、所望によりバリア層の形成等の前処理を行い、その後、基板に対して給電層となる金属シード層を形成する等の導電化処理を行う。この導電化処理は、通常の導電化処理方法により行うことができ、例えば無電解めっきによる金属(カーボンを含む)被覆処理、カーボンやパラジウム等によるいわゆるダイレクトめっき処理工法、スパッタリング、蒸着または化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition: CVD)等により行うことができる。

【0075】

50

導電化処理された基板を、次いで、本発明のめっき液でめっきする。その際の条件は特に限定されず、通常めっき条件に従えばよい。例えば液温 20 ~ 30 程度、陰極電流密度 0.05 ~ 3 A / dm<sup>2</sup> 程度でめっきを行えばよい。また、めっき時間はめっきの目的に合わせて適宜設定すればよい。更に、このめっきの際にはエアレーション、ポンプ循環、パドル攪拌等による液攪拌を行うことが好ましい。

【0076】

以上で説明した実施形態によれば、上記基板にあるブラインドビアホール、スルーホール、トレンチ、シリコン貫通電極等を、表層めっき厚（ブラインドビアホール、スルーホール、トレンチ、シリコン貫通電極と同時にめっきされる、それらのない基板部分のめっきの厚さ）が薄い状態で埋めることができる。

10

【0077】

具体的には、例えばパターニングされ、直径 50 μm、深さ 30 μm のブラインドビアホールを有する基板にめっきをしてビアホールを完全に埋めるために、1.5 A / dm<sup>2</sup> の陰極電流密度で 30 分程度めっきを行うこともできる。このときの表層めっき厚は、例えば 10 μm 程度となり得る。

【0078】

また、半導体製造を目的として、例えば直径 0.1 ~ 0.5 μm、深さ 0.2 ~ 1 μm のビアホールやトレンチを有するシリコンウェハなどの基板にめっきをしてビアホールやトレンチを完全に埋めるために、2 A / dm<sup>2</sup> 程度の陰極電流密度で 150 秒程度めっきすることもできる。この時の表層めっき厚は、例えば 1 μm 程度となる。

20

【0079】

さらに、3次元実装を目的として、例えば直径 10 μm、深さ 20 μm のシリコン貫通電極へのフィリングめっきするために、2 A / dm<sup>2</sup> の陰極電流密度で 10 分程度めっきすることもできる。この時の表層めっき厚は、例えば 5 μm 程度となる。また、例えば直径 20 μm、深さ 100 μm のシリコン貫通電極へのフィリングめっきのために、0.2 A / dm<sup>2</sup> の陰極電流密度で 60 分程度めっきすることもできる。この時の表層めっき厚は、例えば 3 μm 程度となる。

【0080】

本発明のめっき液を用いるめっき方法における操作及び条件は、上記に限定されず、本発明のめっき液は、種々のめっきプロセスあるいは装置に適用可能である。

30

【実施例】

【0081】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

【0082】

合成例 1 ~ 11

本発明のめっき液を調製するに先立ち、各種スルホニオ基含有エーテル化合物を、下記のようにして合成した。なお、下記合成例において、生成物の構造は<sup>1</sup>H-NMR等により、質量平均分子量はGPCにより分析した。GPC分析は、単分散ポリエチレンオキサイド及びポリエチレングリコールを標準試料として、示差屈折率検出器(RI)にて行った。また、NMR測定は400MHzにて行った。

40

【0083】

<合成例 1>

反応容器に、式 3 - 1 (n + m = 6) で表されるポリグリセロールポリグリシジルエーテル 2.87 g、純水 5 g、式 2 - 1 で表される 4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメタンスルホネート 3.41 g (エポキシ基に対する反応基量 0.8 当量)、炭酸カリウム 1.76 g を、記載の順番で入れた。内温を 70 に昇温後、70 ± 5 で 3 時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、50%硫酸 4.34 g を加えて反応を停止させた。水で全体の体積を 40 mL に調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物 (SE - 1) を濃度 157 g / L の水溶液として得た。SE - 1 は、式 1 - 1 で表される構造を有してい

50

ると推定される。<sup>1</sup>H-NMR (溶媒: 重水) において、原料の式 2 - 1 の化合物では 3 . 0 8 p p m に現れるメチル基由来のピークが 3 . 2 1 p p m に、6 . 7 及び 7 . 6 p p m 付近に現れる芳香環由来のピークが 7 . 2 ~ 7 . 3 及び 7 . 9 p p m 付近に、それぞれブロードなピークとして現れた。また、GPC で測定したところ、SE - 1 の質量平均分子量は 7 , 8 0 0 であった。

**【 0 0 8 4 】**

## &lt; 合成例 2 &gt;

反応容器に、グリセロールポリグリシジルエーテル (式 3 - 2) 0 . 5 g、純水 1 g、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメタンスルホネート (式 2 - 1) 0 . 4 7 g (エポキシ基に対する反応基量 0 . 5 当量)、炭酸カリウム 0 . 2 4 g を、記載の順番で入れた。内温を 7 0 に昇温後、7 0 ± 5 で 3 時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、5 0 % 硫酸 1 . 5 7 g を加え反応を停止させた。水で全体の体積を 2 0 m L に調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物 (SE - 2) を濃度 4 9 g / L の水溶液として得た。反応後に原料とは異なるスルホニオ基が生成していることは、<sup>1</sup>H-NMR により確認した。SE - 2 の質量平均分子量は、4 , 1 2 0 であった。

10

**【 0 0 8 5 】**

## &lt; 合成例 3 &gt;

反応容器に、エチレングリコールジグリシジルエーテル (式 3 - 3) 3 . 2 4 g、純水 3 g、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメタンスルホネート (式 2 - 1) 1 . 9 9 g (エポキシ基に対する反応基量 0 . 3 当量)、炭酸カリウム 1 . 0 3 g を、記載の順番で入れた。内温を 7 0 に昇温後、7 0 ± 5 で 3 時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、5 0 % 硫酸 3 . 9 g を加え反応を停止させた。水で全体の体積を 4 0 m L に調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物 (SE - 3) を濃度 1 3 1 g / L の水溶液として得た。反応後に原料とは異なるスルホニオ基が生成していることは、<sup>1</sup>H-NMR により確認した。SE - 3 の質量平均分子量は、2 , 7 1 0 であった。

20

**【 0 0 8 6 】**

## &lt; 合成例 4 &gt;

反応容器に、ポリエチレングリコール (分子量 6 0 0) 末端メタンスルホニル化物 (式 4 - 1) 1 . 1 7 g、純水 2 g、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメタンスルホネート (式 2 - 1) 1 . 0 4 g (エポキシ基に対する反応基量 1 . 0 当量)、炭酸カリウム 0 . 5 4 g を、記載の順番で入れた。内温を 7 0 に昇温後、7 0 ± 5 で 3 時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水を約 1 0 m L 加えた後、5 0 % 硫酸 2 . 2 g を加え反応を停止させた。水で全体の体積を 3 0 m L に調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物 (SE - 4) を濃度 7 4 g / L の水溶液として得た。反応後に原料とは異なるスルホニオ基が生成していることは、<sup>1</sup>H-NMR により確認した。SE - 4 の質量平均分子量は、3 , 1 6 0 であった。

30

**【 0 0 8 7 】**

## &lt; 合成例 5 &gt;

反応容器に、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル (式 3 - 1 : n + m = 6) 0 . 9 5 g、アセトニトリル 4 g、チオアニソール (式 2 - 2) 0 . 5 4 g (エポキシ基に対する反応基量 0 . 8 当量)、メタンスルホン酸 0 . 5 2 g を、記載の順番で入れた。内温を 8 0 に昇温後、8 0 ± 5 で 4 時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水 5 g、5 0 % 硫酸 2 . 3 5 g を加え反応を停止させた。水で全体の体積を 5 0 m L に調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物 (SE - 5) を濃度 3 0 g / L の水系溶液として得た。なお、SE - 5 がスルホニウム化合物になっていることは、NMR により確認した。<sup>1</sup>H-NMR (溶媒: DMSO - d 6) において、原料の式 2 - 2 の化合物では 7 . 2 7 ~ 7 . 3 1 p p m に現れる芳香環由来のピークが、7 . 7 1 ~ 8 . 0 9 p p m に現れた。SE - 5 の質量平均分子量は、7 , 0 2 0 であった。

40

**【 0 0 8 8 】**

## &lt; 合成例 6 &gt;

50

反応容器に、ソルビトールポリグリシジルエーテル(式3-4) 1.39 g、アセトニトリル 4 g、チオアニソール(式2-2) 0.81 g(エポキシ基に対する反応基量 0.8当量)、メタンスルホン酸 0.78 gを、記載の順番で入れた。内温を80 に昇温後、80 ±5 で4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水 5 g、50%硫酸 2.35 gを加え反応を停止させた。水で全体の体積を50 mLに調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物(SE-6)を濃度 44 g/Lの水系溶液として得た。なお、SE-6がスルホニウム化合物になっていることは、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。SE-6の質量平均分子量は、5,360であった。

【0089】

<合成例7>

反応容器に、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(式3-1: n+m=6) 0.88 g、アセトニトリル 4 g、4-(メチルチオ)フェノール(式2-3) 0.57 g(エポキシ基に対する反応基量 0.8当量)、メタンスルホン酸 0.49 gを、記載の順番で入れた。内温を80 に昇温後、80 ±5 で4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水 5 g、50%硫酸 2.35 gを加え反応を停止させた。水で全体の体積を 50 mLに調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物(SE-7)を濃度 29 g/Lの水系溶液として得た。なお、SE-7がスルホニウム化合物になっていることは、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。SE-7の質量平均分子量は、7,360であった。

【0090】

<合成例8>

反応容器に、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(式3-1: n+m=6) 2.01 g、アセトニトリル 7 g、4-(メチルチオ)トルエン(式2-4) 1.28 g(エポキシ基に対する反応基量 0.8当量)、メタンスルホン酸 1.11 gを、記載の順番で入れた。内温を80 に昇温後、80 ±5 で4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水 5 g、50%硫酸 2.35 gを加え反応を停止させた。水で全体の体積を250 mLに調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物(SE-8)を濃度 14 g/Lの水系溶液として得た。なお、反応後にスルホニオ基が生成していることは、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。SE-8の質量平均分子量は、6,360であった。

【0091】

<合成例9>

反応容器に、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(式3-1: n+m=6) 1.24 g、アセトニトリル 5 g、4-フルオロチオアニソール(式2-5) 0.81 g(エポキシ基に対する反応基量 0.8当量)、メタンスルホン酸 0.69 gを、記載の順番で入れた。内温を80 に昇温後、80 ±5 で4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水 5 g、50%硫酸 2.35 gを加え反応を停止させた。水で全体の体積を100 mLに調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物(SE-9)を濃度 21 g/Lの水系溶液として得た。なお、反応後にスルホニオ基が生成していることは、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。SE-9の質量平均分子量は、6,520であった。

【0092】

<合成例10>

反応容器に、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(式3-1: n+m=6) 2.94 g、アセトニトリル 11 g、イソプロピルスルフィド(式2-6) 2.00 g(エポキシ基に対する反応基量 0.8当量)、メタンスルホン酸 1.62 gを、記載の順番で入れた。内温を80 に昇温後、80 ±5 で4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水 5 g、50%硫酸 2.35 gを加え反応を停止させた。水で全体の体積を70 mLに調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物(SE-10)を濃度 71 g/Lの水系溶液として得た。なお、SE-10がスルホニウム化合物になっていることは、NMRにより確認した。<sup>1</sup>H-NMR(溶媒: DMSO-d<sub>6</sub>)において、原料の式2-6の化合物では1.18~1.20 ppmに現れるメチル基由来のピークが、1.45~1.48 ppmに現れた。SE-10の質量平均分子量は、6,450であった。

10

20

30

40

50

## 【0093】

<合成例11>

反応容器に、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(式3-1:  $n+m=6$ ) 2.98 g、アセトニトリル 1.1 g、テトラヒドロチオフェン(式2-7) 1.21 g(エポキシ基に対する反応基量 0.8当量)、メタンスルホン酸 1.64 gを、記載の順番で入れた。内温を 80 に昇温後、 $80 \pm 5$  で4時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、純水 5 g、50%硫酸 2.35 gを加え反応を停止させた。水で全体の体積を 40 mLに調整し、スルホニオ基含有エーテル化合物(SE-11)を濃度 105 g/Lの水系溶液として得た。なお、反応後にスルホニオ基が生成していることは、 $^1\text{H-NMR}$ により確認した。SE-11の質量平均分子量は、7,460であった。

10

## 【0094】

実施例1~11

(硫酸銅めっき液の調製)

めっき液のレベラーとして、合成例1~11で得られたスルホニオ基含有エーテル化合物SE-1~SE-11をそれぞれ使用し、本発明に従う下記組成の硫酸銅めっき液を調製した。

<硫酸銅めっき液組成>

- ・硫酸銅五水和物: 200 g/L ( $\text{Cu}^{2+}$ 濃度: 50 g/L)
- ・硫酸: 100 g/L
- ・塩化物イオン: 40 mg/L ( $\text{Cl}^-$ の濃度、塩酸として添加)
- ・ポリエチレングリコール(分子量 6000)(界面活性剤): 500 mg/L
- ・ビス-(3-ナトリウムスルホプロピル)ジスルフィド(光沢剤): 1 mg/L(実施例7のみ 2 mg/L)
- ・SE-1~SE-11(レベラー): 濃度は後記する表1に記載

20

## 【0095】

(硫酸銅めっき)

上記硫酸銅めっき液のそれぞれに、無電解銅めっきを施した開口径 120  $\mu\text{m}$ 、深さ 75  $\mu\text{m}$ のブラインドピアホールを有する樹脂基板を入れ、以下の条件で硫酸銅めっきを行った。

<硫酸銅めっき条件>

- ・電流密度: 1.5 A/dm<sup>2</sup>
- ・時間: 45分
- ・浴量: 500 mL
- ・攪拌: エアレーション 1.5 L/min

30

## 【0096】

(ピアフィリング性の評価)

上記めっき後の各基板について凹み量を測定し、ピアフィリング性を評価した。評価結果を、各めっき液の組成と共に、後記する表1に示す。

## 【0097】

比較例1~3

レベラーとして以下の化合物を用いた以外は、実施例1~11と同一の操作を行って、ピアフィリング性を評価した。評価結果を、各めっき液の組成と共に、後記する表1に示す。

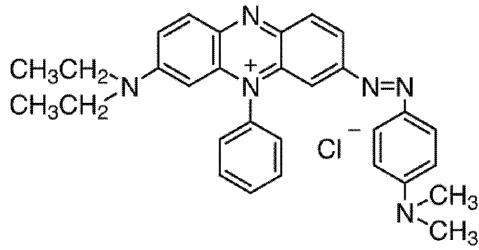
40

・比較例1~2: 4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム・メタンスルホネート(式2-1)

・比較例3: ヤーヌス・グリーン(JGB: 硫酸銅めっきのレベラーとして一般的に使用される、下記構造の化合物)

50

## 【化 1 1】



## 【0098】

## 【表 1】

[表 1 各実施例で用いたレベラーと評価結果]

	レベラーの種類*				レベラーの濃度(mg/L)	凹み(μm)
	化合物* <sup>1</sup>	スルホニオ* <sup>2</sup>	エーテル* <sup>3</sup>	分子量		
実施例1	SE-1	式2-1	式3-1	7800	15	21
実施例2	SE-2	式2-1	式3-2	4120	300	5
実施例3	SE-3	式2-1	式3-3	2710	300	0
実施例4	SE-4	式2-1	式4-1	3160	300	16
実施例5	SE-5	式2-2	式3-1	7020	5	8
実施例6	SE-6	式2-2	式3-4	5360	5	16
実施例7	SE-7	式2-3	式3-1	7360	1	16
実施例8	SE-8	式2-4	式3-1	6360	3	7
実施例9	SE-9	式2-5	式3-1	6520	5	8
実施例10	SE-10	式2-6	式3-1	6450	50	11
実施例11	SE-11	式2-7	式3-1	7460	20	21
比較例1	スルホニウム	式2-1	不含有	1360	15	75
比較例2	スルホニウム	式2-1	不含有	1360	300	75
比較例3	JGB	不含有	不含有	511	4	22

\* 各実施例・比較例で用いたレベラーの記号名(\*1)、構造(\*2,\*3)、及び分子量

\*1 実施例1~11はスルホニオ基含有エーテル化合物、比較例1~2はスルホニウム化合物

\*2 スルホニオ基の構造を、調製に用いた有機硫黄化合物の式で表記

\*3 エーテル部位の構造を、調製に用いたエーテル化合物の式で表記

## 【0099】

表1に示した結果から明らかなように、本発明に従い水溶性の金属塩（硫酸銅）及びスルホニオ基含有エーテル化合物を含有するめっき液によれば、めっき後の基板を極めて平坦なものとすることができた。一方、エーテル結合を有さないスルホニウム化合物を用いた比較例1及び2では、基板上の凹みはめっき後にも殆どフィリングされなかった。比較例2におけるようにレベラー濃度を高めても、平坦化効果は発揮されず、レベラーとしてスルホニオ基含有エーテル化合物を含有することの重要性が示された。また、本発明に従う実施例1~11のめっき液はいずれも、一般的なレベラーであるJGBを含有する比較例3のめっき液に比べ、優れた平坦化性能を示した。

10

20

30

40

50

**【要約】**

ピアフィリング特性に優れ、平坦なめっき表面を形成し得るめっき液を提供する。

水溶性の金属塩、及びスルホニオ基含有エーテル化合物を含有するめっき液。金属塩は銅を含む塩であることが好ましく、スルホニオ基含有エーテル化合物は、質量平均分子量 2,000 以上 10,000 以下の化合物であることが好ましい。また、めっき液中でのスルホニオ基含有エーテル化合物の濃度は、0.1 mg/L ~ 1 g/L であることが好ましい。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許第03000799 (US, A)  
特開2016-183410 (JP, A)  
特開2008-231033 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- |         |         |
|---------|---------|
| C 2 5 D | 3 / 3 8 |
| C 2 5 D | 7 / 0 0 |
| C 2 5 D | 7 / 1 2 |