

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-502370

(P2020-502370A)

(43) 公表日 令和2年1月23日 (2020.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C25D 3/38 (2006.01)	C25D 3/38 101	4J002
C08L 71/02 (2006.01)	C08L 71/02	4J005
C08K 3/08 (2006.01)	C08K 3/08	4K023
C08G 65/26 (2006.01)	C08G 65/26	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 59 頁)

(21) 出願番号	特願2019-533638 (P2019-533638)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成29年12月19日 (2017.12.19)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	令和1年8月13日 (2019.8.13)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/083603		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・シュトラッセ 38
(87) 国際公開番号	W02018/114985		Carl-Bosch-Strasse
(87) 国際公開日	平成30年6月28日 (2018.6.28)		38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(31) 優先権主張番号	16205553.7	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成28年12月20日 (2016.12.20)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボイドフリーでの埋め込みのための抑制剤を含む金属めっきのための組成物

(57) 【要約】

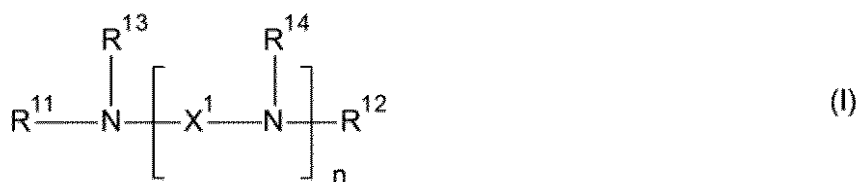
本発明は、特に、極小の隙間サイズおよび／または高アスペクト比を有する形状を埋め込むために使用する場合に、並外れたスーパーフィリング特性を示す、アルキレンオキシドと反応する前に分枝基が抑制剤に導入された化合物との反応によって変性される、ポリアミン系または多価アルコール系抑制剤に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属イオンおよび式 I

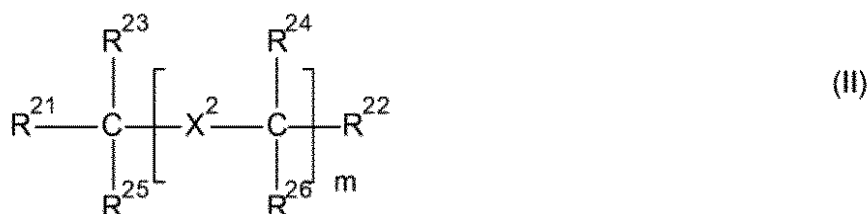
【化 1】



10

または式 I I

【化 2】



20

〔式中、

X^1 は、置換されていても非置換であってもよく、O、Sまたは NR^{40} によって任意に中断されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され；

X^2 は、(a)化学結合、または(b)置換されていても非置換であってもよく、OもしくはSによって任意に中断されていてもよい、直鎖状もしくは分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され；

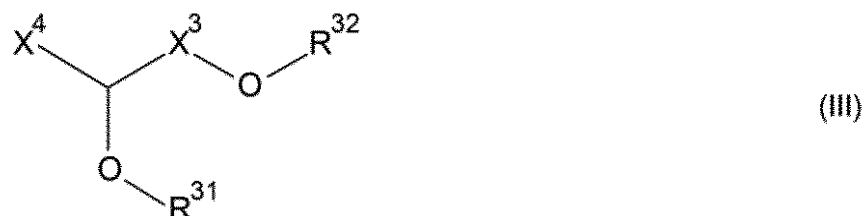
R^{11} は、Z、 X^5-Z および $X^4-N(Z)_2$ から選択され；

R^{21} は、O-Z、O- X^5-Z および X^4-O-Z から選択され；

Zは、式 I I I

30

【化 3】



の分枝基であり；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、(a)H、 R^{11} 、 R^{40} から選択されるか、または(b) R^{13} および隣接基である R^{14} 、もしくは $n > 2$ である場合、2個の隣接基である R^{14} が、一緒になって、二価の基である X^{13} を形成してもよく；

40

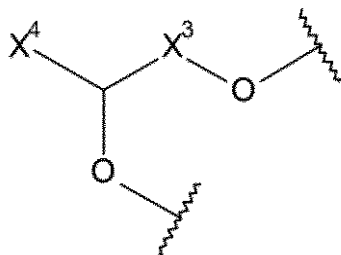
R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は、H、 R^{21} 、 X^4-R^{21} 、O- R^{40} 、 X^4-O-R^{40} および R^{40} から選択され；

R^{25} 、 R^{26} は、H、 R^{21} 、 X^4-R^{21} 、O- R^{40} 、 X^4-O-R^{40} および R^{40} から選択され；

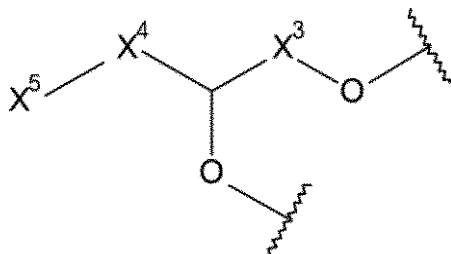
R^{31} 、 R^{32} は、独立して、(a)一価の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基、または(b)多分枝基である $(Z^p)_p(R^{31}R^{32})_{2p}$ を形成するさらなる分枝基から選択され；

Z^p は、

【化 4】



または



10

から選択され；

R^{40} は、(a) ヒドロキシル、アルコキシもしくはアルコキシカルボニルによって任意に置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、および (b) ヒドロキシル、アルコキシもしくはアルコキシカルボニルによって任意に置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{20}$ アルケニルから選択され；

20

X^3 は、O および S 原子によって中断されていてもよく、または $O - R^{31}$ によって置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルであり；

X^4 は、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルであり；

X^5 は、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレンから選択される二価の基であり；

X^{13} は、O、S もしくは NR^{40} によって任意に中断されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され；

n は、1 ~ 6 の整数であり；

30

m は、0 ~ 6 の整数であり；

p は、2 ~ 4 の整数である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む水性組成物。

【請求項 2】

X^1 および X^2 が、 $C_1 \sim C_6$ アルカンジイル、好ましくはメタンジイル、エタンジイルまたはプロパンジイル、および $-(CH_2)_q - [Q - (CH_2)_r]_s -$ (式中、 Q は、O、S または NR^{40} から選択され、 $q + r + s$ は、 X^1 における C 原子の総数である) から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

R^{31} および R^{32} が、独立して、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基、好ましくはエチレンオキシドおよび少なくとも 1 種のさらなる $C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシドのコポリマーから選択される一価の基であり、

40

X^5 が、独立して、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基、好ましくはエチレンオキシドおよび少なくとも 1 種のさらなる $C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシドのコポリマーから選択される二価の基である、

請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

X^3 および X^4 が、独立して、メタンジイル、エタンジイル、プロパンジイルおよびブタンジイルから選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

50

式 I において、

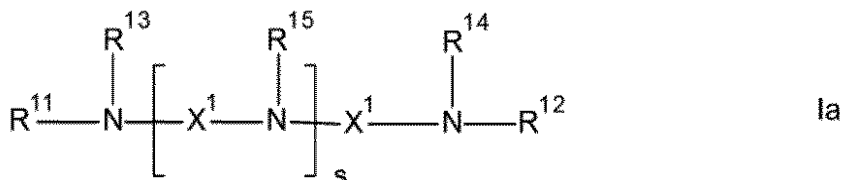
n が、0 であり；

R^{11} 、 R^{12} および R^{13} が、独立して、 $X^4 - N(Z)_2$ から選択される、
請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

式 I a

【化 5】



10

[式中、

s は、0、1、2 または 3、好ましくは 0 または 1 であり；

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、 Z から選択され；

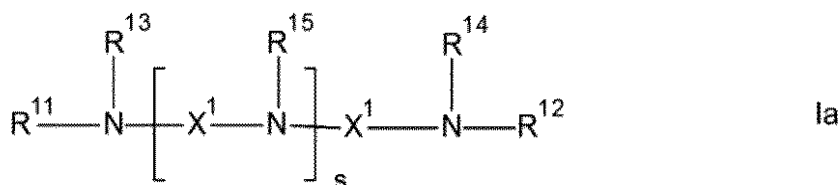
R^{15} は、 R^{11} および R^{14} から選択される]

の化合物を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

式 I a

【化 6】



20

[式中、

s は、0、1、2 または 3、好ましくは 0 もしくは 1 であり；

R^{11} および R^{12} は、 Z から選択され；

R^{13} および R^{14} は、 R^{15} から選択され；

R^{15} は、 R^{11} および R^{14} から選択されるか；

または

s は、0、1、2 または 3、好ましくは 0 もしくは 1 であり；

R^{11} および R^{13} は、 Z から選択され；

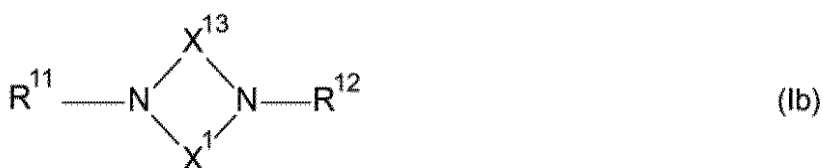
R^{12} 、 R^{14} および R^{15} は、 R^{15} から選択される]

の化合物を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

式 1 b

【化 7】

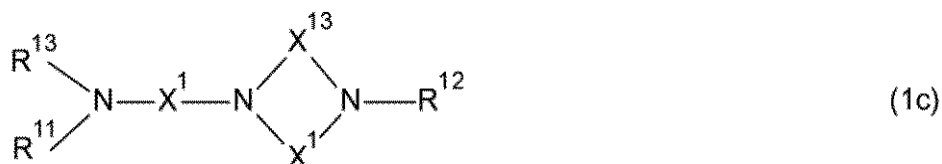


30

40

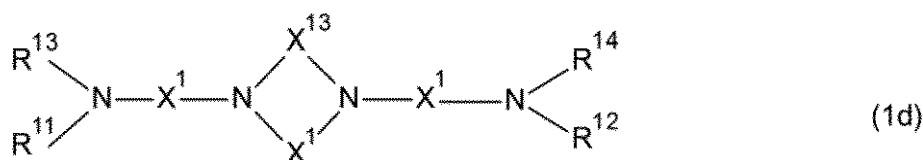
の化合物または式 1 c

【化 8】



の化合物または式 1 d

【化 9】



10

の化合物を含み、式中、

R^{11} は、Z から選択され；

R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、 R^{11} または R^{40} 、好ましくは R^{11} から選択される、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 9】

式 I において、

n が、0 であり；

R^{11} 、 R^{12} および R^{13} が、独立して、Z から選択される、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

式 II において、

m が、0、1、2 または 3 であり；

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} が、独立して、 $X^4 - O - Z$ から選択される、

30

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

式 II において、

m が、0、1 または 2、好ましくは 1 であり；

X^2 が、化学結合または $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、好ましくは化学結合またはメタンジイル、最も好ましくは化学結合であり；

R^{21} 、 R^{22} 、ならびに R^{31} もしくは R^{32} 、または R^{31} および R^{32} の両方が、多分枝基である $(Z^p)_p$ ($R^{31} R^{32}$)_{2p} を形成するさらなる分枝基である、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 12】

式 I において、

n が、1、2 または 3 であり；

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} が、 $X^5 - Z$ である、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

式 II において、

m が、1、2 または 3 であり；

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} が、 $X^5 - Z$ である、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

50

【請求項 14】

金属が、銅を含み、好ましくは銅からなる、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

R¹、該当する場合は R² および R³ におけるエチレンオキシドの含有量が、25～70 質量%、好ましくは 30～65 質量%である、請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

金属が、スズを含み、好ましくはスズまたはスズおよび銀からなる、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

R¹、該当する場合は R² および R³ におけるエチレンオキシドの含有量が、5～30 質量%、好ましくは 6～25 質量%である、請求項 16 に記載の組成物。

10

【請求項 18】

請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の組成物を含む金属めっき浴を使用する方法であって、30 ナノメートル以下の隙間サイズを有する形状を含む基材上に銅を析出させるための、方法。

【請求項 19】

請求項 1～13、16 および 17 のいずれか一項に記載の組成物を含む金属めっき浴を使用する方法であって、1～200 μm の隙間サイズを有する形状を含む基材上にスズまたはスズ合金を析出させるための、方法。

20

【請求項 20】

a) 請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の組成物を、基材と接触させること、および

b) 基材上に金属層を析出させるのに十分な時間、基材に電流を通すこと
によって、マイクロメートルまたはナノメートルサイズの形状を含む基材上に金属層を析出させるための方法であって、

基材が、ナノメートルサイズの形状を含み、析出が、マイクロメートルまたはナノメートルサイズの形状を埋め込むように行われる、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、金属イオンおよび抑制剤を含む、金属めっき、特に、銅電気めっきのための組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

金属、特に、銅の電気めっきによる、ビアおよびトレンチなどの小さな形状の埋め込みは、半導体製造プロセスの主要部分である。銅電気めっき浴中における添加剤としての有機物質の存在が、基板表面上への均一な金属の析出の実現において、ならびに銅線内のボイドおよびシームなどの欠陥の回避において、極めて重要であり得ることは周知である。

【0003】

1 つの種類の添加剤は、いわゆる、サプレッサー、抑制剤、または単に界面活性剤である。サプレッサーは、ビアまたはトレンチのような小さな形状の実質的にボトムアップでの埋め込みを提供するために使用される。形状が小さくなると、ボイドおよびシームを回避するために、添加剤はより高性能でなければならない。文献では、様々な異なる抑制化合物が記載されている。最もよく使用される種類のサプレッサーは、ポリグリコールのようなポリエーテル化合物、またはエチレンオキシドプロピレンオキシドコポリマーのようなポリアルキレンオキシドである。

40

【0004】

米国特許第 6,444,110 B2 号は、界面活性剤と呼ばれる多様な添加剤以外に、エトキシ化アミン、ポリオキシアルキレンアミン、アルカノールアミン、TETRONIC (登録商標) という商標で BASF によって供給されているもののようなアミドのよう

50

な、窒素含有添加剤を含んでいてもよい、電気めっき溶液を開示している。

【0005】

米国特許出願公開第2002/0043467A1号、米国特許出願公開第2002/0127847A1号および米国特許第4,347,108A号は、サブレッサーとして、TETRONIC（登録商標）またはPLURONIC（登録商標）という商標でBASFによって供給されている化合物を開示している。

【0006】

国際公開第2006/053242A1号は、アミン系ポリオキシアルキレンサブレッサーを開示している。アミンは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノプロパン、ジエチレングリコールジアミンまたはトリエチレングリコールジアミンであり得る。コポリマーは、ブロック、交互またはランダム構造を有していてもよい。そのすべてが、エチレンジアミンのEO/POブロックコポリマーであり、5500g/molまでの分子量を有する、TETRONIC（登録商標）という商標でBASFによって供給されている化合物が、好ましいものとして記載されている。EOおよびPOのブロックコポリマーは、実施例において使用されている。

10

【0007】

米国特許出願公開第2012/018310A1号、米国特許出願公開第2012/027948A1号、米国特許出願公開第2012/024711A1号、および未公開の欧州特許出願番号第16194900.3号は、特に、アミン開始ポリアルコキシアルキレンコポリマー系のサブレッサーを含む組成物を開示している。

20

【0008】

ビアまたはトレンチのような形状の隙間サイズを、それぞれ、30ナノメートル未満、さらには10ナノメートル未満の寸法にさらに減少させると、銅による相互連結部の埋め込みが、特に難しくなり、また、銅電着の前の銅シードの析出は、不均一性および不適合性を示す可能性があるので、したがって、特に、隙間の上部の隙間サイズが、さらに減少する。特に、上部の開口部にシード突出を有する形状または凸型の形状の隙間は、埋め込むのが難しく、形状の側壁および隙間の開口部で、特に、効果的な銅の成長抑制が必要になる。

30

【0009】

コバルトのような他の金属が、銅の代替として検討されている。

【0010】

一方、金属および金属合金は、特に、これらが、電気接点、最終仕上げおよびはんだとして、しばしば使用される、エレクトロニクス産業において、商業的に重要である。無鉛はんだめっきのための特定の適用では、エレクトロニクス産業における課題が存在する。例えば、銅ピラー上のキャッピング層として使用される場合、スズまたはスズ-銀はんだなどの比較的少量の無鉛はんだが、銅ピラーの上部に析出する。このような少量のはんだのめっきにおいて、ダイ内部およびウエハー全体の両方で、それぞれのピラーの上部にはんだ組成物を均一な高さでめっきすることは、多くの場合、難しい。公知のはんだ電気めっき浴の使用も、比較的粗い表面形態を有する析出をもたらす。滑らかな表面および均一な（同一平面上の）高さを有する、はんだバンプまたはマイクロバンプのようなより大きな形状の欠陥のない埋め込みのための、金属、特に、スズまたはスズ合金電気めっき浴を提供する必要性もある。

40

【0011】

多くの種類のアミン開始ポリアルコキシアルキレンコポリマーのサブレッサーが存在していても、依然として、15nm、特に、10nm以下の隙間サイズを有する形状の埋め込みが可能な、サブレッサーについての必要性が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

50

- 【特許文献1】米国特許第6,444,110B2号
【特許文献2】米国特許出願公開第2002/0043467A1号
【特許文献3】米国特許出願公開第2002/0127847A1号
【特許文献4】米国特許第4,347,108A号
【特許文献5】国際公開第2006/053242A1号
【特許文献6】米国特許出願公開第2012/018310A1号
【特許文献7】米国特許出願公開第2012/027948A1号
【特許文献8】米国特許出願公開第2012/024711A1号
【特許文献9】欧州特許出願番号第16194900.3号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

したがって、本発明の目的は、金属電気めっき添加剤、特に、金属電気めっき浴、好ましくは銅、スズまたはスズ合金電気めっき浴を用いて、ナノメートルおよびマイクロメートルスケールで、実質的に、ボイドレスおよびシームレスの形状の埋め込みを提供することが可能な抑制剤を提供することである。

【0014】

本発明のさらなる目的は、凸型の形状を有する形状の、実質的に、ボイドレスおよびシームレスの埋め込みを提供することが可能な金属電気めっき添加剤を提供することである。本発明のさらなる目的は、特に、200nmまでの隙間サイズを有する形状に、ボトムアップの埋込能を提供する抑制剤を提供することである。さらにまた、広範囲の銅および酸濃度、特に、低銅および/または低酸の電気めっき組成物に適合する、サブレッサーを提供することは重要である。

20

【0015】

本発明のさらなる目的は、良好な形態、特に、低い粗さを示す金属の析出を提供し、限定されるものではないが、ボイドなどの欠陥を実質的に形成することなく、マイクロメートルスケールで、形状を埋め込むことが可能な、金属、特に、スズまたはスズ合金の電気めっき組成物を提供することである。さらに、本発明の目的は、特に、1マイクロメートル~200マイクロメートルの幅の形状において、均一かつ平面的なスズまたはスズ合金の析出を提供する、スズまたはスズ合金電気めっき浴を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

驚くべきことに、特に、極小の隙間サイズおよび/または高アスペクト比を有する形状を埋め込むために使用する場合に、並外れたスーパーフィリング特性を示す、アルキレンオキシドと反応する前に分枝基が抑制剤に導入された、限定されるものではないが、グリシドールまたはグリセロールカーボネートなどの化合物との反応によって変性される、ポリアミン系または多価アルコール系抑制剤を使用する方法を見出した。本発明は、シード突出の問題を対処し、非等角の金属シードにもかかわらず、実質的に欠陥のないトレンチの埋め込みを提供する、新たな種類の非常に効果的で強力な抑制剤を提供する。

【0017】

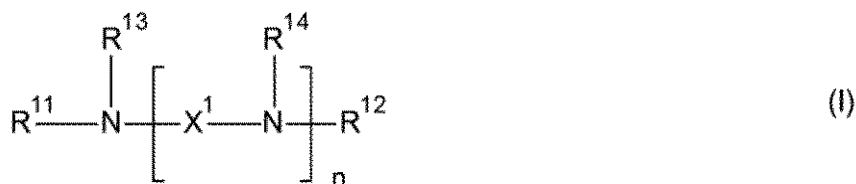
40

さらにまた、抑制剤の抑制効果に起因して、樹状突起成長は阻止され、より小さな粒子サイズおよびより滑らかな表面が、改善された共平面性とともにも得られる。

【0018】

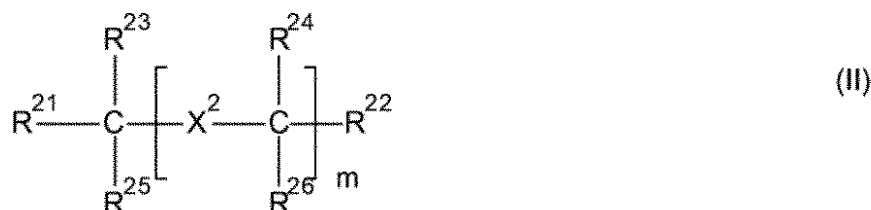
したがって、本発明は、金属イオンおよび式I

【化 1】



または式 I I

【化 2】



10

[式中、

X^1 は、置換されていても非置換であってもよく、O、Sまたは NR^{40} によって任意に中断されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され；

20

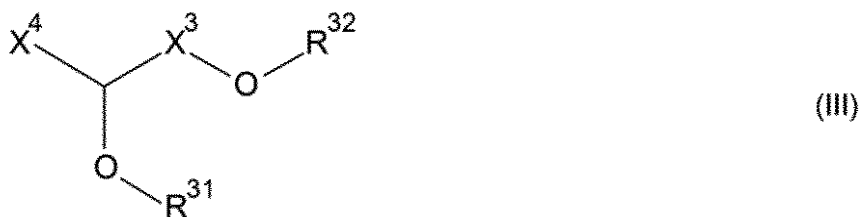
X^2 は、(a) 化学結合、または(b) 置換されていても非置換であってもよく、OもしくはSによって任意に中断されていてもよい、直鎖状もしくは分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され；

R^{11} は、Z、 X^5-Z および $X^4-N(Z)_2$ から選択され；

R^{21} は、O-Z、O- X^5-Z および X^4-O-Z から選択され；

Zは、式 I I I

【化 3】



30

の分枝基であり；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、(a) H、 R^{11} 、 R^{40} から選択されるか、または(b) R^{13} および隣接基である R^{14} 、もしくは $n > 2$ である場合、2個の隣接基である R^{14} が、一緒になって、二価の基である X^{13} を形成してもよく；

R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は、H、 R^{21} 、 X^4-R^{21} 、O- R^{40} 、 X^4-O-R^{40} および R^{40} から選択され；

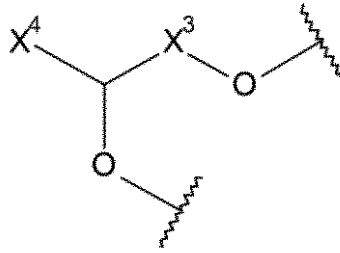
40

R^{25} 、 R^{26} は、H、 R^{21} 、 X^4-R^{21} 、O- R^{40} 、 X^4-O-R^{40} および R^{40} から選択され；

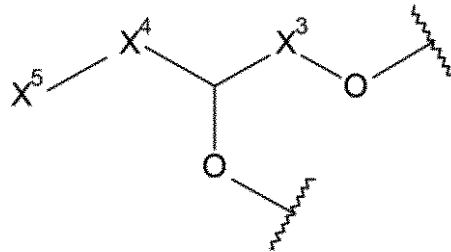
R^{31} 、 R^{32} は、独立して、(a) 一価の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基、(b) 多分枝基である $(Z^p)_p (R^{31} R^{32})_{2p}$ を形成するさらなる分枝基、または(c) X^5-Z から選択され；

Z^p は、

【化 4】



または



10

から選択され；

R^{40} は、(a) ヒドロキシル、アルコキシもしくはアルコシカルボニルによって任意に置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、および (b) ヒドロキシル、アルコキシもしくはアルコシカルボニルによって任意に置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{20}$ アルケニルから選択され；

20

X^3 は、O および S 原子によって中断されていてもよく、または $O - R^{31}$ によって置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルであり；

X^4 は、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルであり；

X^5 は、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレンから選択される二価の基であり；

X^{13} は、O、S もしくは NR^{40} によって任意に中断されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され；

30

n は、1 ~ 6 の整数であり；

m は、0 ~ 6 の整数であり；

p は、2 ~ 4 の整数である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む水性組成物を提供する。

【0019】

本発明は、さらに、本明細書に定義される組成物を含む金属めっき浴を使用する方法であって、30 ナノメートル以下、特に、20 nm 以下、15 nm 以下、もしくはさらに 10 nm 以下の隙間サイズおよび / または 4 以上のアスペクト比を有する形状を含む基板 (基材) 上に、金属、特に、銅を析出させるための、方法に関する。

【0020】

40

本発明は、さらに、本明細書に定義される組成物を含む金属めっき浴を使用する方法であって、500 nm ~ 500 μ m、特に、1 ~ 200 μ m の隙間サイズ有する形状を含む基板上に、金属、特に、スズまたはスズ合金を析出させるための、方法に関する。

【0021】

本発明は、さらに、

a) 本明細書に定義される組成物を、基板 (基材) と接触させること、および

b) 基板上に金属層を析出させるのに十分な時間、基板に電流を通すこと

によって、ナノメートルサイズの形状を含む基板上に金属層を析出させるための方法であって、

基板が、ナノメートルサイズの形状を含み、析出が、マイクロメートルまたはナノメー

50

トルサイズの形状を埋め込むように行われる、方法に関する。

【0022】

この方法において、並外れて明白なボトムアップでの金属の埋め込み、特に、側壁の金属の成長を完全に抑制しながら、銅の成長をもたらす抑制剤が提供され、平坦な成長面、したがって、実質的に欠陥のないトレンチまたはビアの埋め込みの提供の両方をもたらす。本発明の強力な側壁の金属の成長の抑制は、実質的にボイドフリーで埋め込まれる、非等角の金属シード形状を可能にする。また、本発明は、隙間のない形状の領域の隣接した形状における、全体的に均一なボトムアップでの埋め込みを提供する。

【0023】

本発明による抑制剤は、小さな凹型の形状、特に、30ナノメートル以下の隙間サイズを有する凹型の形状の埋め込みのために、特に有用である。

【0024】

本発明による抑制剤はまた、500nm~500μmの隙間サイズを有する凹型の形状、特に、1~200μmの隙間サイズを有する凹型の形状の埋め込みのために、特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例B1による銅電気めっき後、部分的に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図2】実施例B2による銅電気めっき後、部分的に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図3】実施例B3による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図4】実施例B4による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図5】実施例B5による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図6】実施例B6による銅電気めっき後、部分的小および完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図7】実施例B7による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図8】実施例B8による銅電気めっき後、部分的小および完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図9】実施例B9による銅電気めっき後、部分的小および完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図10】実施例B10による銅電気めっき後、部分的小および完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図11】実施例B11による銅電気めっき後、部分的小および完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す

【図12】実施例B12による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図13】実施例B13による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図14】実施例B14による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図15】実施例B15による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図16】実施例B16による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画像を示す図である。

【図17】実施例B17による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチのSEM画

10

20

30

40

50

像を示す図である。

【図 18】実施例 B 18 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 19】実施例 B 19 による銅電気めっき後、部分的および完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 20】実施例 B 20 による銅電気めっき後、部分的および完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 21】実施例 B 21 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 22】実施例 B 22 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 23】実施例 B 23 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 24】実施例 B 24 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 25】実施例 B 25 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 26】実施例 B 26 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 27】実施例 B 27 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 28】実施例 B 28 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【図 29】実施例 B 29 による銅電気めっき後、完全に埋め込まれたトレンチの SEM 画像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

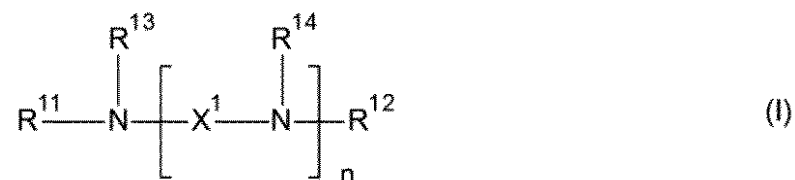
本発明によるサプレッサー

下記に記載する少なくとも 1 種の抑制剤を含む本発明による金属電気めっきのための組成物が、マイクロメートルまたはナノメートルサイズの形状の埋め込みにおいて、並外れた性能を示すことを見出した。

【0027】

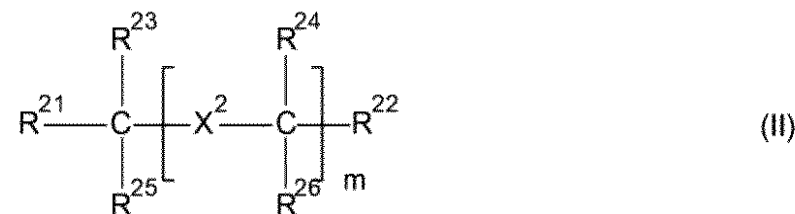
金属イオン以外に、本発明による水性組成物は、式 I

【化 5】



または式 II

【化 6】



少なくとも 1 種の化合物を含む。

【 0 0 2 8 】

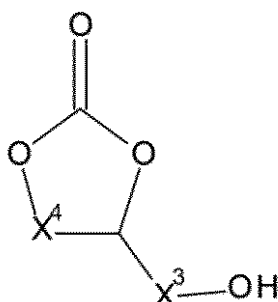
$R^{11} = Z$ である式 I の化合物は、2 工程で製造することができる。最初に、マルチアミンを、限定されるものではないが、エポキシド

【 化 7 】



または、式

【 化 8 】



10

20

のカーボネートエステルなどの分枝基を導入する化合物（さらに「分枝剤」とも称する）と反応させる。

【 0 0 2 9 】

第 2 工程において、反応生成物を、1 種または複数のアルキレンオキシドと反応させて、本発明によるそれぞれのアミン系抑制剤を形成する。

【 0 0 3 0 】

R^{11} が、 $X^5 - Z$ である場合、3 工程のプロセスが必要である。第 1 工程において、アミンスターターを、アルキレンオキシドの第 1 の部分と反応させ、続いて、分枝基を導入する化合物と反応させ、その後、再び、上記に記載のアルキレンオキシドの第 2 の部分と反応させる。

30

【 0 0 3 1 】

式 II の化合物は、2 または 3 工程で製造することもできる。最初に、多価アルコールスターターを、エポキシドまたはカーボネートエステルと反応させ、次いで、これを、アルキレンオキシドと反応させて、本発明によるそれぞれのアルコール系抑制剤を形成する。このような反応は、一般に、本技術分野において公知であり、実施形態および実施例において、さらに記載する。ここで、 $R^{21} = X^5 - O - Z$ でもある場合、スターターを、最初に、アルキレンオキシドの第 1 の部分と反応させ、続いて、分枝基を導入する化合物と反応させ、その後、上記に記載のアルキレンオキシドの第 2 の部分と反応させる。

40

【 0 0 3 2 】

一般に、 n は、1 ~ 6 の整数であり得る。好ましくは、 n は、0 ~ 4 の整数であり、最も好ましくは、 n は、0、1 または 2 である。

【 0 0 3 3 】

一般に、 m は、0 ~ 6 の整数であり得る。式 II において、 $n = 0$ である場合、 R^{21} は、安定な多価アルコールから開始するために、 $O - Z$ であってはならない。好ましくは、 m は、0 ~ 4 の整数であり、最も好ましくは、 m は、0、1、2 または 3 である。

【 0 0 3 4 】

X^1 は、ポリアミンスターター内のスペーサー基である。これは、置換されていても非置換であってもよく、好ましくは非置換の、直鎖状または分枝状の $C_{1 \sim 12}$ アルカンジールであり得る。このようなアルカンジールスペーサーは、O、S または NR^{40} によ

50

って任意に中断されていてもよい。第1の好ましい実施形態において、 X^1 は、 $C_1 \sim C_6$ アルカンジイル、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、最も好ましくはメタンジイル、エタンジイルまたはプロパンジイルである。第2の好ましい実施形態において、ヘテロ原子が存在し、 X^1 が、 $-(CH_2)_q-[Q-(CH_2)_r]_s-$ （式中、Qは、O、Sまたは NR^{40} から選択され、 $q+r+s$ は、スパーサーにおけるC原子の数である）であり得る。Q = O、 $p=r=1$ または2、かつ $r=1$ であるスパーサーが特に好ましい。

【0035】

X^2 は、化学結合、または多価アルコールスターター内のスパーサー基である。スパーサーは、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルであり得る。このようなアルカンジイルスパーサーは、O、Sまたは NR^{40} によって任意に中断されていてもよい。第1の好ましい実施形態において、 X^1 は、 $C_1 \sim C_6$ アルカンジイル、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、最も好ましくはメタンジイル、エタンジイルまたはプロパンジイルである。第2の好ましい実施形態において、ヘテロ原子が存在し、 X^1 が、 $-(CH_2)_q-[Q-(CH_2)_r]_s-$ （式中、Qは、O、Sまたは NR^{40} から選択され、 $q+r+s$ は、スパーサーにおけるC原子の数である）であり得る。Q = O、 $p=r=1$ または2、かつ $r=1$ であるスパーサーが特に好ましい。

10

【0036】

好ましい実施形態において、 X^1 および X^2 は、塩素(Cl)置換基を含まない。

20

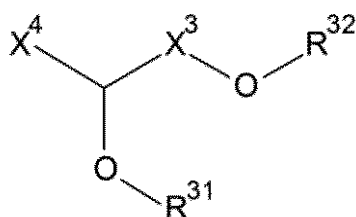
【0037】

本明細書で使用される場合、「化学結合」は、それぞれの部分は存在しないが、これらの隣接部分の間に直接化学結合を形成するように、隣接部分が架橋することを意味する。例として、 $X-Y-Z$ において、部分Yが化学結合である場合、その結果、隣接部分のXおよびZは、一緒になって基 $X-Z$ を形成する。

【0038】

一般に、 R^{11} および R^{21} は、独立して、Z、または X^5-Z 、または $X^4-N(Z)_2$ （式中、Zは、式II I

【化9】



(III)

30

の分枝基である）から選択される。

【0039】

好ましくは、 R^{11} は、Zから選択される。 R^{11} が、 X^5-Z から選択される場合、好ましくは、 X^5 は、1~100、より好ましくは2~70のアルコキシ化度を有する。 R^{11} および R^{21} が、 $X^4-N(Z)_2$ から選択される場合、 X^4 は、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル基または $(CH_2)_p-O-(CH_2)_r$ （式中、pおよびrは、独立して、1、2または3、好ましくは1または2から選択される）から選択される。最も好ましくは、pは、rと同じである。

40

【0040】

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、いずれも、H、 R^{11} 、 R^{40} または R^{13} から選択され、隣接基である R^{14} 、または $n > 2$ である場合、2個の隣接基である R^{14} は、一緒になって、二価の基である X^{13} を形成してもよい。後者の場合において、 X^{13} は、O、Sもしくは NR^{40} によって任意に中断されていてもよく、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択される。好ましくは、 X^{13} は、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_6$ アルカンジイルから、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルカンジイルから、最も好ま

50

しくはメチルまたはエチルまたはプロピルから選択される。この場合において、 X^1 は、好ましくは、5または6員の環系を形成するように選択される。

【0041】

R^{21} は、 $O-Z$ 、 $O-X^5-Z$ および X^4-O-Z から選択される。好ましくは、 R^{21} は、 $O-Z$ から選択される。 R^{21} が、 $O-X^5-Z$ から選択される場合、好ましくは、 X^5 は、1~100、より好ましくは2~70のアルコキシ化度を有する。 R^{11} および R^{21} が、 $X^4-N(Z)_2$ から選択される場合、 X^4 は、好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル基または $(CH_2)_p-O-(CH_2)_r$ （式中、 p および r は、独立して、1、2または3、好ましくは1または2から選択される）から選択される。最も好ましくは、 p は、 r と同じである。

10

【0042】

R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は、 H 、 R^{21} 、 X^4-R^{21} 、 $O-R^{40}$ 、 X^4-O-R^{40} および R^{40} から選択される。 R^{25} 、 R^{26} は、 H 、 R^{21} 、 X^4-R^{21} 、 $O-R^{40}$ 、 X^4-O-R^{40} および R^{40} から選択される。

【0043】

第1の実施形態において、 R^{31} および R^{32} は、独立して、少なくとも1種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基（本明細書の以下で、ポリアルキレンオキシドとも称する）から選択される一価の基である。 $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基は、それぞれのアルキレンオキシドから製造することができる。好ましくは、少なくとも1種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基は、ポリオキシエチレン（エチレンオキシドから製造される）、ポリオキシプロピレン（プロピレンオキシドから製造される）、およびポリオキシブチレン（ブチレンオキシドから製造される）から選択される。より好ましくは、 R^{31} 、 R^{32} におけるポリオキシアルキレン基は、エチレンオキシドおよび少なくとも1種のさらなる $C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシドのコポリマーである。さらなるアルキレンオキシドは、好ましくは、プロピレンオキシドおよび1,2-ブチレンオキシド、またはこれらの任意の異性体から選択される。別の好ましい実施形態において、 $C_3 \sim C_4$ アルキレンオキシドは、プロピレンオキシド（PO）から選択される。この場合において、EO/POコポリマーの側鎖は、出発分子から生じる。このようなエチレンオキシドおよび少なくとも1種のさらなるアルキレンオキシドのコポリマーは、ランダム、ブロック、交互、または任意の他の配列を有していてもよい。

20

30

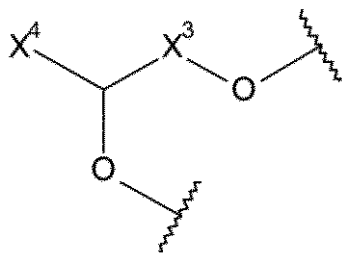
【0044】

第2の実施形態において、さらなる分枝が必要な場合、さらなる分枝基は、 R^{31} および/または R^{32} に存在して、多分枝基である $(Z^p)_p(R^{31}R^{32})_{2p}$ を形成してもよい。

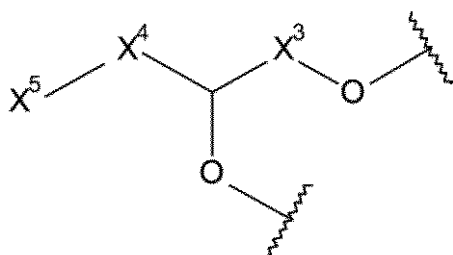
【0045】

ここで、 Z^p は、両方ともZの3価のフラグメントである、

【化 10】



または



10

のいずれかから選択される。ここで、 p は、2 ~ 4 の整数であり、これは、2、3 または 4 個の Z のフラグメントが、スターター中の NH 基または OH 基あたり、4、6 または 8 個の分枝を確立するために、サプレッサー中に組み込まれ得ることを意味する。好ましくは、 p は、2 または 3、最も好ましくは 2 である。第 1 の代替において、このような化合物は、モルアクセスの分枝化合物を、それぞれのポリアミンまたは多価アルコールのスターターと反応させることによって、製造することができる。この場合において、分枝基は、互いに隣接している。これは、 p の量まで、分枝基が繰り返されていてもよい。第 2 の代替において、このような化合物は、第 1 工程において、等モル量までの分枝剤を反応させ、次いで、再び、第 2 工程において、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ アルキレンオキシドを付与された生成物を反応させて、 X^5 基を形成し、次いで、第 2 工程で付与された生成物を、分枝基と反応させ、続いて、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ アルキレンオキシドと反応させて、 R^{31} および R^{32} 基を形成する。これはまた、 p の量まで、分枝基が繰り返されていてもよい。ここで、「等モル」とは、すべての NH 基または OH 基が、分枝剤と反応することを意味する。

20

30

【0046】

1 つの実施形態において、 R^{40} は、ヒドロキシル、アルコキシもしくはアルコシカルボニルによって任意に置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルから選択される。別の実施形態において、 R^{40} は、ヒドロキシル、アルコキシもしくはアルコシカルボニルによって任意に置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{20}$ アルケニルから選択される。好ましくは、 R^{40} は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、さらにより好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、最も好ましくはメチル、エチルまたはプロピルである。

40

【0047】

X^3 は、O および S 原子によって中断されていてもよく、または O - R^{31} によって置換されていてもよい、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルである。好ましくは、 X^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルカンジイル、より好ましくはメタンジイル、エタンジイル、プロパンジイルまたはブタンジイル、最も好ましくはメタンジイルまたはエタンジイルである。

【0048】

X^4 は、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルである。好ましくは、 X^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルカンジイル、より好ましくはメタンジイル、エタンジイル、プロパンジイルまたはブタンジイル、最も好ましくはメタンジイルまたはエタンジイルである。

【0049】

50

X^5 は、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基（本明細書の以下で、ポリアルキレンオキシドとも称する）から選択される二価の基である。 $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基は、それぞれのアルキレンオキシドから製造することができる。好ましくは、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基は、ポリオキシエチレン（エチレンオキシドから製造される）、ポリオキシプロピレン（プロピレンオキシドから製造される）、およびポリオキシブチレン（ブチレンオキシドから製造される）から選択される。より好ましくは、 X^5 におけるポリオキシアルキレン基は、エチレンオキシドおよび少なくとも 1 種のさらなる $C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシドのコポリマーである。さらなるアルキレンオキシドは、好ましくは、プロピレンオキシドおよび 1, 2 - ブチレンオキシド、またはこれらの任意の異性体から選択される。別の好ましい実施形態において、 $C_3 \sim C_4$ アルキレンオキシドは、プロピレンオキシド（PO）から選択される。この場合において、EO/PO コポリマーの側鎖は、出発分子から生じる。このようなエチレンオキシドおよび少なくとも 1 種のさらなるアルキレンオキシドのコポリマーは、ランダム、ブロック、交互、または任意の他の配列を有していてもよい。

10

【0050】

本明細書で使用される場合、「ランダム」とは、コモノマーが、混合物から重合し、したがって、それらの共重合パラメーターに応じて、統計的方法で配列することを意味する。

【0051】

本明細書で使用される場合、「ブロック」とは、コモノマーが互いに重合した後、それぞれのコモノマーのブロックが、任意の所定の順序で形成されることを意味する。例として、EO およびプロピレンオキシド（PO）コモノマーについて、このようなブロックは、限定されるものではないが、 $-EO_x-PO_y$ 、 $-PO_x-EO_y$ 、 $-EO_x-PO_y-EO_x$ 、 $-PO_x-EO_y-PO_x$ などであり得る。好ましいブロック型アルキレンオキシドは、 $-PO_x-EO_y$ および $-EO_x-PO_y-EO_z$ （式中、 x は、2 ~ 300 の範囲内であり、 y は、2 ~ 300 の範囲内であり、 z は、2 ~ 300 の範囲内である）である。

20

【0052】

銅またはコバルト電気めっきのためには、 R^{31} 、 R^{32} および X^5 において、アルキレンオキシドコポリマー中のエチレンオキシドの含有量は、一般に、5 ~ 95 質量%であり得る。好ましくは、 R^{31} 、 R^{32} および X^5 におけるエチレンオキシドの含有量は、添加剤中のアルキレンオキシドの総量のすべてに対して（すなわち、ポリアミンまたは多価アルコールのスターター、および分枝剤によるさらなる変性物なしで）、20 ~ 80 質量%、さらにより好ましくは 25 ~ 75 質量%、最も好ましくは 30 ~ 60 質量%である。

30

【0053】

スズまたはスズ合金電気めっきのためには、 R^{31} 、 R^{32} および X^5 において、エチレンオキシドの含有量は、一般に、3 ~ 95 質量%であり得る。好ましくは、EO 含有量は、5 ~ 80 質量%、より好ましくは 5 ~ 60 質量%、さらにより好ましくは 50 質量%未満、さらにより好ましくは 40 質量%未満、さらにより好ましくは 5 ~ 40 質量%、さらにより好ましくは 5 ~ 30 質量%、さらにより好ましくは 6 ~ 25 質量%、最も好ましくは 8 ~ 20 質量%である。

40

【0054】

一般に、抑制剤の分子量 M_w は、約 500 ~ 約 25000 g/mol、好ましくは 2000 ~ 15000 g/mol であり得る。1つの実施形態において、抑制剤の分子量 M_w は、約 500 ~ 約 8000 g/mol、好ましくは約 1000 ~ 約 6000 g/mol、最も好ましくは約 1500 ~ 約 3500 g/mol である。別の好ましい実施形態において、抑制剤の分子量 M_w は、約 5000 ~ 約 20000 g/mol、特に、約 6000 ~ 約 15000 g/mol である。

【0055】

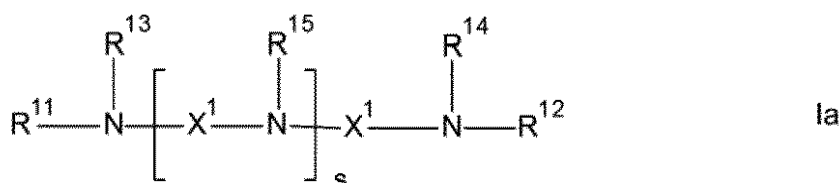
50

第1の好ましい実施形態において、 n が、0であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} が、独立して、 $X^4 - N(Z)_2$ から選択される、式Iの化合物が使用される。好ましくは、 X^4 は、メタンジイル、エタンジイルまたはプロパンジイルから選択される。最も好ましくは、 X^4 は、エタンジイルである。好ましくは、 X^4 は、 $C_1 \sim C_6$ アルカンジイル、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、最も好ましくはメタンジイル、エタンジイルおよびプロパンジイルから選択される。このような化合物は、限定されるものではないが、トリス(アミノメチル)アミン、トリス(アミノエチル)アミン、トリス(アミノプロピル)アミンなどのトリス(アミノアルキル)アミンから出発することによって、製造することができる。

【0056】

第2の好ましい実施形態において、 s が、0、1、2または3、最も好ましくは、0または1であり； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} が、 Z から選択され； R^{15} が、 R^{11} および R^{12} から選択される、式Ia

【化11】



の化合物が使用される。このような化合物は、限定されるものではないが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントトラミン、メチルジエチレントリアミン、ジメチルトリエチレントトラミンなどの、対称な、アルキレンジアミン、ジアルキレントリアミンまたはトリアルキレントトラミンから出発することによって、製造することができる。

【0057】

第3の好ましい実施形態において、 s が、0、1、2または3、好ましくは0または1、最も好ましくは1であり； R^{11} および R^{12} が、 Z から選択され； R^{13} および R^{14} が、 R^{11} および R^{12} から選択され； R^{15} が、 R^{11} および R^{12} から選択される、式Iaの化合物が使用される。このような化合物は、限定されるものではないが、 N,N -ジメチルエチレンジアミン、 N,N -ジエチルエチレンジアミン、 N,N -ジプロピルエチレンジアミン、 N,N,N -トリメチルジエチレントリアミンなどの、対称な、 $C_1 \sim C_6$ アルキル置換のアルキレンジアミン、ジアルキレントリアミンまたはトリアルキレントトラミンから出発することによって、製造することができる。

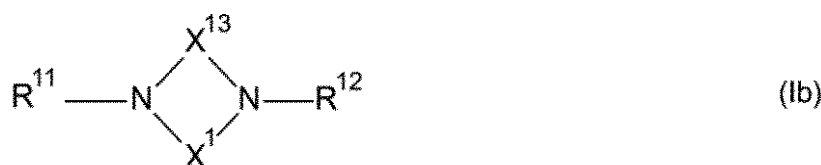
【0058】

第4の好ましい実施形態において、 s が、0、1、2または3、好ましくは0または1、最も好ましくは0であり； R^{11} および R^{13} が、 Z から選択され； R^{12} 、 R^{14} および R^{15} が、 R^{11} および R^{13} から選択される、式Iaの化合物が使用される。このような化合物は、限定されるものではないが、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノブチルアミン、トリメチルジエチレントリアミンなどの、非対称の、アルキレンジアミン、ジアルキレントリアミンまたはトリアルキレントトラミンから出発することによって、製造することができる。

【0059】

第5の好ましい実施形態において、 R^{11} が、 Z から選択され； R^{12} が、 R^{11} または R^{13} から選択される、式Ib

【化 1 2】



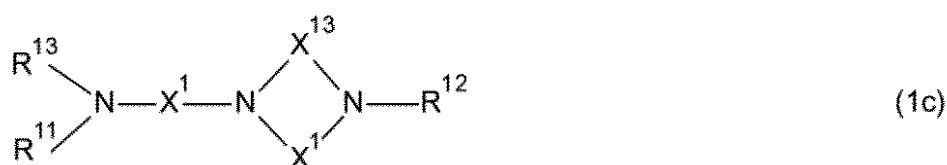
の化合物が使用される。このような化合物は、限定されるものではないが、ピペラジン、メチルピペラジン、エチルピペラジン、プロピルピペラジン、ブチルピペラジンなどの、環状アミンから出発することによって、製造することができる。

10

【0060】

第6の好ましい実施形態において、 R^{11} が、Zから選択され； R^{12} 、 R^{13} および R^{14} が、 R^{11} または R^{40} 、好ましくは R^{11} から選択される、式Ic ($n = 2$)

【化 1 3】

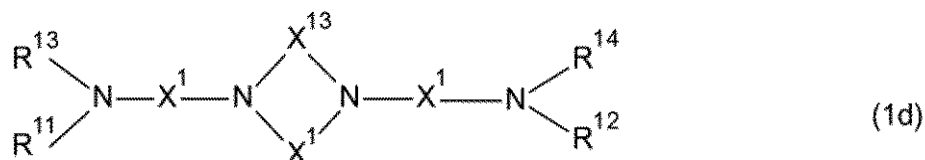


または

式 1 d ($n = 3$)

20

【化 1 4】



の化合物が使用される。このような化合物は、限定されるものではないが、ビスアミノエチルピペラジン、ビスアミノプロピルピペラジン、ビスアミノブチルピペラジンなどの、アミノアルキル化された環状アミンから出発することによって、製造することができる。

30

【0061】

第7の好ましい実施形態において、 n が、0であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} が、独立して、Zから選択される、式Iの化合物が使用される。好ましくは、 X^4 は、 $C_1 \sim C_6$ アルカンジイル、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、最も好ましくはメタンジイル、エタンジイルおよびプロパンジイルから選択される。このような化合物は、限定されるものではないが、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどのトリアルカノールアミンから出発することによって、製造することができる。

40

【0062】

第8の好ましい実施形態において、 m が、0、1、2または3であり、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} が、独立して、 $X^4 - O - Z$ から選択される、式IIの化合物が使用される。好ましくは、 X^4 は、 $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、より好ましくはメタンジイル、エタンジイルまたはプロパンジイル、最も好ましくはメタンジイルから選択される。 $m = 1$ 、2または3に関して、好ましくは、 X^2 は、 $(CH_2)_p - O - (CH_2)_r$ (式中、 p および r は、独立して、1、2または3、好ましくは1または2から選択される)から選択される。最も好ましくは、 p は、 r と同じである。このような化合物は、ペンタエリスリトール ($m = 0$)、ビスペンタエリスリトール ($m = 1$) またはトリスペンタエリスリトール ($m = 2$) などから出発することによって、製造することができる。

50

【 0 0 6 3 】

第 9 の好ましい実施形態において、 m が、0、1 または 2、好ましくは 1 であり； X^2 が、化学結合または $C_1 \sim C_4$ アルカンジイル、好ましくは化学結合またはメタンジイル、最も好ましくは化学結合であり； R^{21} 、 R^{22} 、ならびに R^{31} もしくは R^{32} 、または R^{31} および R^{32} の両方が、多分枝基である $(Z^p)_p (R^{31} R^{32})_{2p}$ を形成するさらなる分枝基である、式 I I の化合物が使用される。このような化合物は、限定されるものではないが、グリコールまたはグリセロールなどの多価アルコールから出発することによって、製造することができ、これは、アクセスの分枝剤と反応させ、次いで、これをアルキレンオキシドと反応させて、最終の抑制剤を形成する。多価アルコールおよび分枝剤の間のモル比は、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 20、最も好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 15 である。

10

【 0 0 6 4 】

第 10 の好ましい実施形態において、 n が、1、2 または 3 であり； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} が、 $X^5 - Z$ である、式 I の化合物が使用される。好ましくは、 X^5 および Z は、独立して、エチレンオキシドと、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはこれらの組み合わせとのコポリマーから選択される。好ましくは、 X^5 および Z は、2 ~ 100、より好ましくは、4 ~ 70 のアルコキシ化度を有する。好ましくは、 X^5 および Z の全体のアルコキシ化度は、4 ~ 200、より好ましくは 10 ~ 140 である。このような化合物は、ポリアミンスターターを、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドの第 1 の部分と最初に反応させて、第 1 のオキシアルキレン基 X^5 を形成することによって、製造することができる。第 2 工程において、生成物を、分枝剤と反応させ、続いて、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドの第 2 の部分とさらに反応させて、第 2 および第 3 のオキシアルキレン基 R^{31} および R^{32} を形成する。少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドの第 1 の部分および第 2 の部分は、同一または異なる組成を有していてもよい。好ましくは、 R^{31} 、 R^{32} および X^5 は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはこれらの組み合わせから製造される。1 つの代替において、第 1 の部分は、エチレンオキシドから製造され、第 2 の部分は、プロピレンオキシドから製造される。別の代替において、第 1 の部分は、プロピレンオキシドから製造され、第 2 の部分は、エチレンオキシドから製造される。さらに別の代替において、第 1 の部分は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの組み合わせから製造され、第 2 の部分は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの組み合わせから製造される。このような化合物は、上記に記載の任意のポリアミンスターターから出発することによって、製造することができる。

20

30

【 0 0 6 5 】

第 11 の好ましい実施形態において、 m が、1、2 または 3 であり； R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} が、 $X^5 - Z$ である、式 I I の化合物が使用される。好ましくは、 X^5 および Z は、独立して、エチレンオキシドと、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはこれらの組み合わせとのコポリマーから選択される。好ましくは、 X^5 および Z は、2 ~ 100、より好ましくは 4 ~ 70 のアルコキシ化度を有する。好ましくは、 X^5 および Z の全体のアルコキシ化度は、4 ~ 200、より好ましくは 10 ~ 140 である。このような化合物は、多価アルコールスターターを、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドの第 1 の部分と最初に反応させて、第 1 のオキシアルキレン基 X^5 を形成することによって、製造することができる。第 2 工程において、生成物を、分枝剤と反応させ、続いて、少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドの第 2 の部分とさらに反応させて、第 2 および第 3 のオキシアルキレン基 R^{31} および R^{32} を形成する。少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドの第 1 の部分および第 2 の部分は、同一または異なる組成を有していてもよい。好ましくは、 R^{31} 、 R^{32} および X^5 は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはこれらの組み合わせから製造される。1 つの代替において、第 1 の部分は、エチレンオキシドから製造され、第 2 の部分は、プロピレンオキシドから製造される。別の代替において、第 1 の部分は、プロピレンオキシ

40

50

ドから製造され、第2の部分は、エチレンオキシドから製造される。さらに別の代替において、第1の部分は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの組み合わせから製造され、第2の部分は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの組み合わせから製造される。第1および第2の部分における1種または複数のアルキレンオキシドの任意の他の組み合わせが、有利に使用され得る。このような化合物は、上記に記載の任意の多価アルコールスターターから出発することによって、製造することができる。

【0066】

さらに有用なポリアミンスターターは、未公開の欧州特許出願番号第16194900.3号に記載されており、これは、参照によって、本明細書に組み込まれる。

【0067】

めっき浴

多種多様な金属めっき浴を、本発明で使用するすることができる。金属電気めっき浴は、典型的には、金属イオン源、電解液および抑制剤を含有する。

【0068】

めっき浴は、典型的には、水性である。「水性」という用語は、めっき浴が、水ベースであることを意味する。水は、広い範囲の量で存在していてもよい。蒸留水、脱イオン水または水道水などの、任意の種類の水を使用することができる。好ましくは、めっき浴は、本明細書に記載の化合物の水溶液である。好ましくは、水は、電子グレードの脱イオン水である。

【0069】

金属イオン源は、析出させる金属イオンを、電気めっき浴中に十分な量で放出することができ、すなわち、電気めっき浴中に少なくとも部分的に可溶性である、任意の化合物であり得る。適切な金属イオンとしては、限定されるものではないが、スズ、銀（任意に、スズと組み合わせ）、銅およびコバルトが挙げられる。好ましい実施形態において、金属は、銅もしくはコバルトを含むか、または銅もしくはコバルトからなる。特に好ましい金属は、銅を含むか、銅からなる。他の好ましい実施形態において、金属は、銅を含み、スズを、0.1 g/l未満、好ましくは0.01 g/l未満の量で含み、最も好ましくはスズを含まない。

【0070】

金属イオン源は、めっき浴に可溶性で、金属イオンを100%放出することが好ましい。適切な金属イオン源は、金属塩であり、限定されるものではないが、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物、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が挙げられる。金属は、銅であることが好ましい。銅イオン源が、硫酸銅、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。硫酸銅五水和物および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、一般に市販されており、さらに精製することなく使用することができる。

【0071】

金属電気めっき以外に、本組成物は、金属含有層の無電解めっきにおいて使用することができる。本組成物は、特に、Ni、Co、Mo、Wおよび/またはReを含有するバリ層の析出において使用することができる。この場合において、金属イオン以外に、II族およびV族のさらなる元素、特に、BおよびPが、無電解めっき用の組成物中に存在して、金属と共に析出してよい。

【0072】

金属イオン源は、基板上における電気めっきのための十分な金属イオンを提供する任意の量で、本発明において、使用することができる。

【0073】

金属が銅である場合、これは、典型的には、めっき溶液の約1~約300 g/lの範囲の量で存在する。一般に、サブレッサーは、低銅、中銅、高銅の浴において、有用である

10

20

30

40

50

。低銅とは、約 1 ~ 約 20 g / l の銅濃度を意味する。

【0074】

金属がスズである場合、スズ塩は、典型的には、めっき溶液の約 1 ~ 約 300 g / l の範囲の量で存在する。好ましい実施形態において、めっき溶液は、無鉛であり、すなわち、めっき溶液は、1 質量%の鉛、より好ましくは 0.5 質量%未満の鉛、さらにより好ましくは 0.2 質量%未満の鉛を含有し、なおより好ましくは無鉛である。別の好ましい実施形態において、めっき溶液は、実質的に無銅であり、すなわち、めっき溶液は、1 質量%の銅、より好ましくは 0.1 質量%未満の銅、さらにより好ましくは 0.01 質量%未満の銅を含有し、なおより好ましくは無銅である。任意に、スズめっき浴は、1 種または複数の合金化する金属イオンを含有していてもよい。適切な合金化する金属としては、限定されないが、銀、金、銅、ビスマス、インジウム、亜鉛、アンチモン、マンガンおよびこれらの混合物が挙げられる。好ましい合金化する金属は、銀、銅、ビスマス、インジウムおよびこれらの混合物であり、最も好ましくは銀である。

10

【0075】

金属塩の混合物も、本発明に従って、電気めっきすることができる。したがって、約 2 質量%までのスズを有する銅 - スズなどの合金は、本発明に従って、有利に、めっきすることができる。このような混合物中のそれぞれの金属塩の量は、めっきされる特定の合金により変わり、当業者に周知である。

【0076】

一般に、金属イオンおよび本発明による少なくとも 1 種の抑制剤以外に、本発明の金属電気めっき組成物は、好ましくは、電解液、すなわち、酸性またはアルカリ性の電解液、1 種または複数の金属イオン源、任意にハロゲン化物イオン、および任意に、アクセラレーターおよび / またはレベラーのような他の添加剤を含む。

20

【0077】

本発明の電気めっき浴は、任意の順序で、成分を混合することによって、製造することができる。金属塩、水、電解液、および任意のハロゲン化物イオン源などの無機成分を、最初に浴容器に加え、続いて、レベリング剤、アクセラレーター、サプレッサー、界面活性剤などの有機成分を加えることが好ましい。

【0078】

典型的には、本発明のめっき浴は、10 ~ 65 °C、またはこれより高い任意の温度で、使用することができる。めっき浴の温度は、10 ~ 35 °C、より好ましくは 15 ~ 30 °C であることが好ましい。

30

【0079】

適切な電解液としては、限定されるものではないが、硫酸、酢酸、フルオロホウ酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸およびトリフルオロメタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、フェニルスルホン酸および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、水酸化テトラアルキルアンモニウム、好ましくは水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。特定の実施形態において、電解液は、ピロリン酸を含まない。酸は、典型的には、約 1 ~ 約 300 g / l の範囲の量で存在する。めっき浴は、高酸、中酸、または低酸の浴であってもよい。低酸の浴は、通常、15 g / l 未満の濃度で、1 種または複数の酸を含む。酸性めっき浴の pH は、通常、5 未満、好ましくは 4 未満、さらにより好ましくは 3 未満、最も好ましくは 2 未満である。アルカリ性電解液は、典型的には、約 0.1 ~ 約 20 g / l の量で存在するか、または、それぞれ、8 ~ 13 の pH をもたらし、より典型的には、9 ~ 12 の pH をもたらし。

40

【0080】

このような電解質は、任意に、金属塩化物、好ましくは、塩化銅または塩酸のような塩化物イオンなどのハロゲン化物イオンの供給源を含有していてもよい。約 0 ~ 約 500 ppm などの、広い範囲のハロゲン化物イオン濃度を、本発明において使用することができる。典型的には、ハロゲン化物イオン濃度は、めっき浴に対して、約 10 ~ 約 100 ppm

50

mの範囲である。電解液は、硫酸またはメタンスルホン酸、好ましくは硫酸またはメタンスルホン酸および塩化物イオンの供給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およびハロゲン化物イオンの供給源は、一般に市販されており、さらに精製することなく使用することができる。

【0081】

特定の実施形態において、本発明のサプレッサーは、典型的には、約20g/l未満の銅イオンを、典型的には、約2~15g/lの硫酸のような酸、および典型的には、質量で約10~400ppmの範囲のハロゲン化物イオン、好ましくは塩化物イオンと組み合わせる、低銅電解質組成で使用する事ができる。

【0082】

特に、銅電気めっきのための他の添加剤

本発明による電気めっき浴は、1種または複数の任意の添加剤を含んでもよい。このような任意の添加剤としては、限定されるものではないが、アクセラレーター、他のサプレッサー、レベラー、界面活性剤などが挙げられる。

【0083】

任意のアクセラレーターを、本発明によるめっき浴において、有利に使用することができる。本発明において有用なアクセラレーターとしては、限定されるものではないが、1個または複数の硫黄原子を含む化合物および硫酸/リン酸またはこれらの塩が挙げられる。好ましくは、本組成物は、少なくとも1種の促進剤をさらに含む。

【0084】

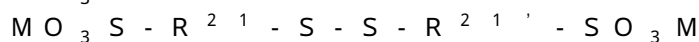
好ましいアクセラレーターは、一般構造 $MO_3X - R^{21} - (S)_n - R^{22}$ を有する。ここで、

- Mは、水素またはアルカリ金属（好ましくは、NaまたはK）である。
- Xは、PまたはSである。
- $n = 1 \sim 6$
- R^{21} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基またはヘテロアルキル基、アリール基またはヘテロ芳香族基から選択される。ヘテロアルキル基は、1個または複数のヘテロ原子（N、S、O）および1~12個の炭素を有する。炭素環式のアリール基は、典型的には、フェニル、ナフチルなどの、アリール基である。ヘテロ芳香族基は、適切なアリール基でもあり、1個または複数のN、OまたはS原子、ならびに1~3個の別々の環または縮合環を含む。

- R^{22} は、Hまたは $(-S - R^{21'} - XO_3M)$ （式中、 $R^{21'}$ は、 R^{21} と同一または異なる）から選択される。

【0085】

より具体的には、有用なアクセラレーターとしては、以下の式：



（式中、 R^{21} は、上記の定義の通りであり、Arはアリールである）

のものが挙げられる。

【0086】

特に好ましい促進剤は、

- SPS：ビス-（3-スルホプロピル）-ジスルフィド二ナトリウム塩
- MPS：3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩

である。

【0087】

単独または混合物で使用されるアクセラレーターの他の例としては、限定されるものではないが、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-（

10

20

30

40

50

2 - ベンゾチアゾリルチオ) - 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 - (- スルホプロピル) - ジスルフィド、二ナトリウム塩 ; メチル - (- スルホプロピル) - トリスルフィド、二ナトリウム塩が挙げられる。

【0088】

このようなアクセラレーターは、典型的には、めっき浴の総質量に対して、約 0 . 1 p p m ~ 約 3 0 0 0 p p m の量で使用される。本発明において有用なアクセラレーターの特に適切な量は、1 ~ 5 0 0 p p m、より特に、2 ~ 1 0 0 p p m である。

【0089】

任意の追加のサブレッサーを、本発明において、有利に使用することができる。本発明における有用なサブレッサーとしては、限定されるものではないが、ポリマー物質、特に、ヘテロ原子置換、より特に、酸素置換を有するものが挙げられる。サブレッサーは、ポリアルキレンオキシドであることが好ましい。適切なサブレッサーとしては、ポリエチレングリコールコポリマー、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挙げられる。適切なサブレッサーのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの配列は、ブロック、交互、勾配またはランダムであり得る。ポリアルキレングリコールは、ブチレンオキシドなどのさらなるアルキレンオキシドのビルディングブロックを含んでいてもよい。好ましくは、適切なサブレッサーの平均分子量は、約 2 0 0 0 g / m o l を超える。適切なポリアルキレングリコールの出発分子は、メタノール、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、フェノールおよびビスフェノールなどのアリアルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルカリルアルコール、グリコール、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スターター、サッカロースなどの炭水化物、アルキルアミン、アニリンなどのアリアルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミンなどのアミンおよびオリゴアミン、アミド、ラクタム、イミダゾールなどの複素環アミン、ならびにカルボン酸であり得る。任意に、ポリアルキレングリコールサブレッサーは、サルフェート、スルホネート、アンモニウムなどのイオン性基によって官能化されていてもよい。

【0090】

さらなるサブレッサーが使用される場合、これらは、典型的には、浴の質量に対して、約 1 ~ 1 0 , 0 0 0 p p m、好ましくは約 5 ~ 約 1 0 , 0 0 0 p p m の範囲の量で存在する。

【0091】

レベリング剤を、本発明による金属めっき浴において、有利に使用することができる。「レベリング剤」および「レベラー」という用語は、本明細書において、同義語として使用される。好ましくは、本組成物は、少なくとも 1 種のレベリング剤をさらに含む。

【0092】

適切なレベリング剤としては、限定されるものではないが、1 種または複数のポリエチレンイミンおよびこれらの誘導体、四級化ポリエチレンイミン、ポリグリシン、ポリ(アリアルアミン)、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 - c o - 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、エピクロロヒドリンおよび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の反応生成物、ポリビニルピリジン、例えば、国際公開第 1 1 / 1 5 1 7 8 5 A 1 号に記載のポリビニルイミダゾール、ポリビニルピロリドン、例えば、国際公開第 1 1 / 0 6 4 1 5 4 A 2 号および国際公開第 1 4 / 0 7 2 8 8 5 A 2 号に記載のポリアミノアミドまたはこれらのコポリマー、ニグロシン、ペンタメチル - パラ - ローザニリンハロゲン化水素塩、ヘキサメチル - パラローザニリンハロゲン化水素塩、国際公開第 2 0 1 0 / 0 6 9 8 1 0 号に記載のジまたはトリ - アルカノールアミンおよびこれらの誘導体、ならびに国際公開第 1 2 / 0 8 5 8 1 1 A 1 号に記載のビグアニドが挙げられる。

【0093】

さらにまた、式 N - R - S の官能基を含有する化合物を、レベリング剤として使用して

10

20

30

40

50

もよく、ここで、Rは、置換アルキル、非置換アルキル、置換アリールまたは非置換アリールである。典型的には、アルキル基は、(C₁ ~ C₆)アルキル、好ましくは(C₁ ~ C₄)アルキルである。一般に、アリール基としては、(C₆ ~ C₂₀)アリール、好ましくは(C₆ ~ C₁₀)アリールが挙げられる。このようなアリール基は、硫黄、窒素および酸素などのヘテロ原子を、さらに含んでもよい。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましい。式N-R-Sの官能基を含有する化合物は、一般に公知であり、一般に市販されており、さらに精製することなく使用することができる。N-R-Sの官能基を含有するこのような化合物において、硫黄(「S」)および/または窒素(「N」)は、単結合または二重結合で、このような化合物と結合していてもよい。硫黄が、単結合でこのような化合物に結合している場合、硫黄は、限定されるものではないが、水素、(C₁ ~ C₁₂)アルキル、(C₂ ~ C₁₂)アルケニル、(C₆ ~ C₂₀)アリール、(C₁ ~ C₁₂)アルキルチオ、(C₂ ~ C₁₂)アルケニルチオ、(C₆ ~ C₂₀)アリールチオなどの別の置換基を有する。同様に、窒素は、限定されるものではないが、水素、(C₁ ~ C₁₂)アルキル、(C₂ ~ C₁₂)アルケニル、(C₇ ~ C₁₀)アリールなどの1個または複数の置換基を有する。N-R-Sの官能基は、非環式または環式であってもよい。環式のN-R-Sの官能基を含有する化合物としては、窒素もしくは硫黄のいずれか、または窒素および硫黄の両方を、環系内に有するものが挙げられる。

10

【0094】

一般に、電気めっき浴中のレベリング剤の総量は、めっき浴の総質量に対して、0.5 ppm ~ 10000 ppmである。本発明によるレベリング剤は、典型的には、めっき浴の総質量に対して、約0.1 ppm ~ 1000 ppm、より典型的には、1 ~ 100 ppmの総量で使用されるが、より多くの量またはより少ない量を使用してもよい。

20

【0095】

多種多様なさらなる添加剤を、典型的には、浴中で使用して、Cuめっき方法のための所望の表面仕上げを提供することができる。通常、2種以上の添加剤が、所望の機能を生じるそれぞれの添加剤とともに使用される。有利には、電気めっき浴は、1種または複数の、アクセラレーター、レベラー、ハロゲン化物イオンの供給源、結晶成長抑制剤、およびこれらの混合物を含有し得る。最も好ましくは、電気めっき浴は、本発明によるサプレッサーに加えて、アクセラレーターおよびレベラーの両方を含有する。他の添加剤も、本発明の電気めっき浴において、適切に使用され得る。

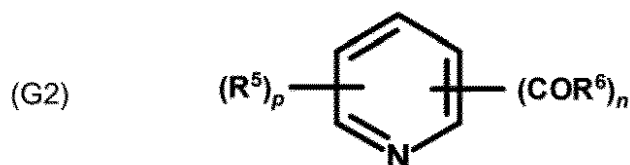
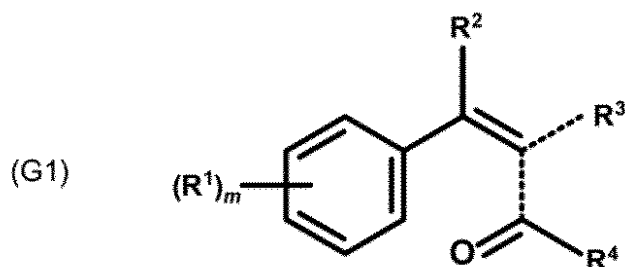
30

【0096】

特に、スズまたはスズ合金電気めっきのための他の添加剤

スズまたはスズ合金電気めっき浴は、結晶成長抑制剤をさらに含有していてもよい。結晶成長抑制剤は、式G1またはG2

【化 1 5】



10

20

30

40

50

[式中、それぞれの R^1 は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ヒドロキシまたはハロゲンであり； R^2 および R^3 は、独立して、 H および $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され； R^4 は、 H 、 OH 、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ アルコキシであり； m は、 $0 \sim 2$ の整数であり；それぞれの R^5 は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；それぞれの R^6 は、独立して、 H 、 OH 、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択され； n は、 1 または 2 であり； p は、 0 、 1 または 2 である] の化合物から選択することができる。

【0097】

好ましくは、それぞれの R^1 は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシまたはヒドロキシ、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシまたはヒドロキシである。 R^2 および R^3 は、独立して、 H および $C_1 \sim C_3$ アルキル、より好ましくは H およびメチルから選択されることが好ましい。好ましくは、 R^4 は、 H 、 OH 、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、より好ましくは H 、 OH または $C_1 \sim C_4$ アルキルである。 R^5 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルであることが好ましい。それぞれの R^6 は、好ましくは H 、 OH 、または $C_1 \sim C_6$ アルキル、より好ましくは H 、 OH または $C_1 \sim C_3$ アルキル、さらにより好ましくは H または OH から選択される。 m は、 0 または 1 であり、より好ましくは m は 0 であることが好ましい。好ましくは、 n は 1 である。 p は、 0 または 1 であり、より好ましくは p は 0 であることが好ましい。2 種の異なる式 1 の結晶成長抑制剤、2 種の異なる式 2 の結晶成長抑制剤、または式 1 の結晶成長抑制剤および式 2 の結晶成長抑制剤の混合物などの、結晶成長抑制剤の混合物を使用してもよい。

【0098】

このような結晶成長抑制剤として有用な化合物の例としては、限定されるものではないが、ケイ皮酸、シナムアルデヒド、ベンジリデンアセトン、ピコリン酸、ピリジンジカルボン酸、ピリジンカルボキシアルデヒド、ピリジンジカルボキシアルデヒド、またはこれらの混合物が挙げられる。好ましい結晶成長抑制剤としては、ベンザルアセトン、4 - メトキシベンズアルデヒド、ベンジルピリジン - 3 - カルボキシレートおよび 1, 10 - フェナントロリンが挙げられる。

【0099】

さらなる結晶成長抑制剤を、
 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物から選択してもよい。
 適切な
 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物としては、限定されるものではないが、
 - 不飽和カルボン酸、
 - 不飽和カルボン酸エステル、
 - 不飽和アミドおよび
 - 不飽和アルデヒドが挙げられる。好ましくは、このような結晶成長抑制剤は、
 - 不飽和カルボン酸、
 - 不飽和カルボン酸エステルおよび
 - 不飽和アルデヒドから、より好ましくは
 - 不飽和カルボン酸および
 - 不飽和ア

ルデヒドから選択される。 , - 不飽和脂肪族カルボニル化合物の例として、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 $C \sim C_6$ アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、 $C_1 \sim C_6$ アルキルクロトネート、クロトンアミド、クロトンアルデヒド、(メタ)アクロレイン、またはこれらの混合物が挙げられる。好ましい , - 不飽和脂肪族カルボニル化合物は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、クロトンアルデヒド、(メタ)アクリルアルデヒド、またはこれらの混合物である。

【0100】

1つの実施形態において、結晶成長抑制剤は、 $0.0001 \sim 0.045 \text{ g/l}$ の量で、めっき浴中に存在していてもよい。好ましくは、結晶成長抑制剤は、 $0.0001 \sim 0.04 \text{ g/l}$ の量、より好ましくは $0.0001 \sim 0.035 \text{ g/l}$ の量、さらにより好ましくは $0.0001 \sim 0.03 \text{ g/l}$ の量で存在する。結晶成長抑制剤として有用な化合物は、一般に、様々な供給業者から市販されており、そのまま使用してもよく、またはさらに精製してもよい。

10

【0101】

別のより好ましい実施形態において、スズまたはスズ合金電気めっきのための組成物は、単一の結晶成長抑制剤、より好ましくは、 , - 不飽和脂肪族カルボニル化合物ではない単一の結晶成長抑制剤を含み、最も好ましくは、実質的に結晶成長抑制剤なし、または全く血漿成長抑制剤なしである。驚くべきことに、特に、 $50 \mu\text{m}$ 未満の隙間サイズを有する凹型の形状を埋め込むために、任意の結晶成長抑制剤も使用する必要はないが、抑制剤は、任意の結晶成長抑制剤を使用しなくても良好な共平面性をもたらすことを見出した。

20

【0102】

本組成物は、抗酸化剤、有機溶媒、錯化剤、およびこれらの混合物などのさらなる添加剤を、任意に含んでもよい。

【0103】

抗酸化剤は、金属、特に、スズを溶解した二価の状態に保つのを助けるために、本組成物に、任意に添加されてもよい。1種または複数の抗酸化剤を、本組成物において使用することが好ましい。抗酸化剤の例としては、限定されるものではないが、ヒドロキノン、および芳香族化合物のスルホン酸誘導体を含む、ヒドロキシ化および/またはアルコキシ化芳香族化合物が挙げられ、好ましくは以下のものである：ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸、1,4-ジヒドロキシベンゼン-2-スルホン酸、1,4-ジヒドロキシベンゼン-2,5-ジスルホン酸、2,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸およびp-メトキシフェノール。このような抗酸化剤は、米国特許第4,871,429号に開示されている。他の適切な抗酸化剤または還元剤としては、限定されるものではないが、バナジルアセチルアセトネート、バナジウムトリアセチルアセトネート、ハロゲン化バナジウム、オキシハロゲン化バナジウム、バナジウムアルコキシドおよびバナジルアルコキシドなどのバナジウム化合物が挙げられる。このような還元剤の濃度は、当業者に周知であるが、典型的には、 $0.1 \sim 10 \text{ g/l}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \text{ g/l}$ の範囲である。このような抗酸化剤は、一般に、様々な供給業者から市販されている。

30

40

【0104】

スズまたはスズ合金電気めっき浴は、スズおよび/または組成物中に存在する任意の他の金属を錯化するための錯化剤を、さらに含有していてもよい。典型的な錯化剤は、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールである。典型的な錯化剤は、ポリオキシモノカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ラクトン化合物、およびこれらの塩である。他の錯化剤は、米国特許第7628903号、日本特許第4296358B2号、欧州特許出願公開第0854206A号および米国特許第8980077B2号に開示されている、チオウレア、チオールまたはチオエーテルのような有機チオ化合物である。

【0105】

50

プロセス

本発明の1つの実施形態によれば、上記に記載の組成物を含む金属めっき浴は、30ナノメートル以下の隙間サイズを有する形状を含む基板上に金属を析出させるために使用される。

【0106】

本発明のさらなる実施形態は、

a) 本発明による組成物を含む金属めっき浴を、基板と接触させること、および

b) 基板上に金属層を析出させるのに十分な時間、基板に電流を通すこと

によって、基板上に金属層を析出させるための方法である。

【0107】

本発明は、様々な基板、特に、サブミクロンおよび各種のサイズの隙間を有するものの上に、金属層、特に、銅層を析出させるために有用である。例えば、本発明は、小さな直径のビア、トレンチまたは他の隙間を有する半導体デバイスなどの集積回路基板上に、銅を析出させるために、特に適切である。1つの実施形態において、半導体デバイスは、本発明に従ってめっきされる。このような半導体デバイスとしては、限定されるものではないが、集積回路の製造において使用されるウエハーが挙げられる。

【0108】

好ましくは、基板は、サブミクロンサイズの形状を含み、析出は、サブミクロンサイズの形状を埋め込むように行われる。最も好ましくは、サブミクロンサイズの形状は、1~30ナノメートルの(有効)隙間サイズおよび/または4以上のアスペクト比を有する。より好ましくは、形状は、25ナノメートル以下、最も好ましくは20ナノメートル以下の隙間サイズを有する。

【0109】

本発明による隙間サイズは、めっきの前、すなわち、銅シード析出の後、形状の最小直径または自由距離を意味する。「隙間(aperture)」および「開口部(opening)」は、本明細書において、同意語として使用される。凸型の形状は、めっき前の形状の最大直径または自由距離よりも、少なくとも25%、好ましくは30%、最も好ましくは50%小さい、隙間サイズを有する形状である。

【0110】

本発明による剤/添加剤は、さらに、シリコンビア(TSV)を通した銅の電気めっきのために、有利に使用することができる。このようなビアは、通常、数マイクロメートル~100マイクロメートルの直径、および少なくとも4、しばしば10を上回る大きなアスペクト比を有する。

【0111】

さらにまた、本発明による剤/添加剤は、典型的には、バンピングプロセスのための50~100マイクロメートルの高さおよび直径の、銅ピラーまたはスズもしくはスズ/銀はんだパンプの製造など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めっきスルーホール技術を使用するプリント回路基板上的高密度相互接続の製造のような回路基板技術において、または電子回路のための他の包装プロセスにおいて、有利に使用することができる。

【0112】

典型的には、基板は、基板を本発明のめっき浴と接触させることによって、電気めっきされる。基板は、典型的には、カソードとして機能する。めっき浴は、アノードを含有し、これは、可溶性または不溶性であってもよい。任意に、カソードおよびアノードは、膜によって隔てられていてもよい。電位は、典型的には、カソードに適用される。十分な電流密度が適用され、めっきは、基板上に所望の厚さを有する銅層などの金属層が析出するのに十分な時間、行われる。適切な電流密度としては、限定されるものではないが、1~250mA/cm²の範囲が挙げられる。典型的には、電流密度は、集積回路の製造において銅を析出させるために使用される場合、1~60mA/cm²の範囲である。具体的な電流密度は、めっきされる基板、選択されるレベリング剤などによって変わる。このよ

10

20

30

40

50

うな電流密度の選択は、当業者の能力の範囲内である。適用される電流は、直流（DC）、パルス電流（PC）、パルス逆電流（PRC）または他の適切な電流であり得る。

【0113】

一般に、本発明が、集積回路の製造において使用されるウエハーなどの基板上に金属を析出させるために使用される場合、めっき浴は、使用の間、攪拌される。任意の適切な攪拌方法が、本発明で使用されてもよく、このような方法は、本技術分野において周知である。適切な攪拌方法としては、限定されるものではないが、不活性ガスまたは空気のスパーキング、ワークピースの攪拌、衝撃などが挙げられる。このような方法は、当業者に公知である。本発明が、ウエハーなどの集積回路基板にめっきするために使用される場合、ウエハーは、1～150RPMなどで回転させ、めっき溶液を、例えば、ポンプまたはスプレーによって、回転しているウエハーに接触させてもよい。代替では、めっき浴の流れが、所望の金属の析出を提供するのに十分である場合、ウエハーを回転させる必要はない。

10

【0114】

金属、特に、銅、スズおよびコバルトは、金属析出物中に、実質的にボイドを形成することなく、本発明による隙間に析出する。「実質的にボイドを形成することなく」という用語に関して、これは、めっきされた隙間の95%が、ボイドフリーであることを意味する。めっきされた隙間の98%がボイドフリーであることが好ましく、めっきされた隙間のすべてがボイドフリーであることが最も好ましい。

【0115】

20

本発明の方法を、一般に、半導体の製造を参照して説明してきたが、本発明が、金属を実質的にボイドフリーで小さな形状を埋め込むことが望まれる、任意の電解プロセスにおいて有用であり得ることは明らかであろう。このようなプロセスとしては、プリント配線板の製造が挙げられる。例えば、本発明のめっき浴は、プリント配線板上のビア、パッドまたはトレースのめっきのため、およびウエハー上のパンプめっきのために有用であり得る。他の適切なプロセスとしては、包装および相互接続の製造が挙げられる。したがって、適切な基板としては、リードフレーム、相互接続、プリント配線板などが挙げられる。

【0116】

半導体基板をめっきするためのめっき装置は周知である。めっき装置は、プラスチックなどの適切な材料、または電解めっき溶液に不活性な他の材料で作成されたCu電解液を保持する電気めっきタンクを含む。タンクは、特に、ウエハーをめっきするために、円筒状であってもよい。カソードは、タンクの上部に水平に配置され、トレンチおよびビアなどの開口部を有するシリコンウエハーなどの任意の種類の基板であり得る。ウエハー基板は、典型的には、Cuもしくは他の金属のシード層で、またはその上でめっきを開始するための金属含有層で、被覆される。Cuシード層は、化学蒸着（CVD）、物理的蒸着（PVD）、原子層蒸着（ALD）などによって、適用され得る。アノードはまた、ウエハーのめっきのためには、円形であることが好ましく、タンクの下部に水平に配置され、アノードおよびカソードの間に空間を形成する。アノードは、典型的には、可溶性アノードである。

30

【0117】

40

これらの浴の添加剤は、様々なツールの製造業者によって開発されている膜技術との組み合わせにおいて、有用である。この系において、アノードは、膜によって、有機浴添加剤から分離され得る。アノードおよび有機浴添加剤の分離の目的は、有機浴添加剤の酸化を最小化するためである。

【0118】

カソード基板およびアノードは、配線によって、それぞれ整流器（電源）に、電氣的に接続される。直流またはパルス電流のためのカソード基板は、溶液中のCuイオンが、カソード表面上でめっきされたCu金属を形成するカソード基板で還元されるように、正味で負の電荷を有する。酸化反応は、アノードで起こる。カソードおよびアノードは、タンク中で水平または垂直に配置してもよい。

50

【0119】

金属、特に、銅は、金属析出物中に、実質的にボイドを形成することなく、本発明による隙間に析出する。「実質的にボイドを形成することなく」という用語に関して、これは、めっきされた隙間の95%が、ボイドフリーであることを意味する。めっきされた隙間は、ボイドフリーであることが好ましい。

【0120】

好ましくは、基板は、ナノメートルサイズの形状を含み、析出は、マイクロメートルまたはナノメートルサイズの形状、特に、1~30nmの隙間サイズおよび/または4以上のアスペクト比を有する形状を埋め込むように行われる。サブレッサーは、15nm、特に10nm以下の隙間サイズ、および4以上のアスペクト比を有する形状をボイドフリーで埋め込むこともさらに可能である。

10

【0121】

一般に、スズまたはスズ合金バンプを製造するために、フォトレジスト層が、半導体ウエハーに適用され、続いて、標準的なフォトリソグラフィ曝露および現像技術を行って、そこに開口部またはビアを有するパターン化フォトレジスト層（またはめっきマスク）を形成する。めっきマスクの寸法（めっきマスクの厚さおよびパターンの開口部のサイズ）は、I/OパッドおよびUBM上に析出するスズまたはスズ合金層のサイズおよび位置を規定する。このような析出物の直径は、典型的には、1~300μmの範囲、好ましくは2~100μmの範囲である。

【0122】

20

本発明の方法を、一般に、半導体の製造を参照して説明してきたが、本発明が、実質的にボイドフリーの銅の析出が望まれる、任意の電解プロセスにおいて有用であり得ることは明らかであろう。したがって、適切な基板としては、リードフレーム、相互接続、プリント配線板などが挙げられる。

【0123】

すべてのパーセント、ppmまたは相当する値は、他に指示がなければ、それぞれの組成物の総質量に対する質量を指す。すべての引用した文献は、参照によって、本明細書に組み込まれる。

【0124】

以下の実施例は、本発明の範囲を限定することなく、本発明をさらに説明するものである。

30

【0125】

分析方法

抑制剤の分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によって決定した。ポリスチレンを標準として使用し、溶出液としてテトラヒドロフランを使用した。カラムの温度は30℃であり、注入量は30μL（μリットル）であり、流速は1.0mL/分であった。サブレッサーの、質量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）および多分散指数PDI（ M_w/M_n ）を決定した。

【0126】

アミン数は、DIN 53176に従い、酢酸中のポリマーの溶液を過塩素酸で滴定することによって、決定した。

40

【0127】

共平面性および形態（粗さ）は、レーザー走査顕微鏡によって基板の高さを測定することによって、決定した。

【0128】

パターン化されたフォトレジストは、8μmの直径および15μmの深さのビア、ならびに予め形成された5μmの高さの銅のマイクロバンプを含有していた。分離した（iso）領域は、中心と中心の距離（ピッチ）が32μmで、ピラーの3×6の配列からなる。高密度領域は、中心と中心の距離（ピッチ）が16μmで、ピラーの8×16の配列からなる。ダイ内部の共平面性の計算のために、iso領域の3個のバンプおよび高密度領

50

域の中心から 3 個のバンプを取る。

【 0 1 2 9 】

ダイ内部 (W I D) の共平面性 (C O P) を、式

$$COP = (H_{iso} - H_{dense}) / H_{Av}$$

を使用することによって、決定した。

【 0 1 3 0 】

ここで、 H_{iso} および H_{dense} は、 iso 領域 / 高密度領域におけるバンプの平均高さであり、 H_{Av} は、上記に記載の iso 領域および高密度領域におけるすべてのバンプの全体の平均高さである。

【 0 1 3 1 】

平均粗さ R_a を、式

【数 1】

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |H_i - H_{mean}|$$

を使用することによって、計算した。

【 0 1 3 2 】

ここで、 H_i は、ある特定のバンプ上の位置 i の高さである。1 個のバンプの表面のレーザースキャンの間に、 n 個の位置の高さを決定する。 H_{mean} は、1 個のバンプの n 個の位置すべての平均高さである。

【実施例】

【 0 1 3 3 】

いくつかのサブレッサーを、それぞれのアミンまたはアルコールスターターのポリアルコキシ化によって、合成した。

【 0 1 3 4 】

[実施例 A]

サブレッサーの合成

[実施例 A 1]

サブレッサー 1 の合成

グリセリン (30 g) およびカリウム *tert* - ブトキシド (5 . 5 g) を、窒素雰囲気下、500 mL の四つ口フラスコに入れ、160 °C まで加熱した。次いで、グリセリンカーボネート (346 . 2 g) を 45 分間にわたって添加した。混合物を、5 時間、後反応させた。暗褐色の粘性の中間生成物 (246 . 9 g) を得た。

【 0 1 3 5 】

その後、中間生成物 (87 . 5 g) およびカリウム *tert* - ブトキシド (0 . 6 g) を 3 . 5 l のオートクレープに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 bar に調整し、混合物を 130 °C で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (576 . 2 g) およびエチレンオキシド (247 . 2 g) を 130 °C で 4 時間にわたって添加し、7 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 bar の圧力で、130 °C で 15 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 °C に下げ、揮発性化合物を真空中 80 °C で除去した。

【 0 1 3 6 】

サブレッサー 1 を透明な茶色油状物 (914 . 5 g) として得た。

【 0 1 3 7 】

[実施例 A 2]

サブレッサー 2 の合成

キシロールに溶解したトリスペンタエリスリトール (60 g) およびカリウム *tert*

10

20

30

40

50

- ブトキシド (0 . 6 g) を 3 . 5 l のオートクレープに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (4 0 3 . 5 g) およびエチレンオキシド (1 7 3 . 2 g) を 1 3 0 で 4 時間にわたって添加し、7 b a r の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 b a r の圧力で、1 3 0 で 1 5 時間、後反応させた。次いで、温度を 8 0 に下げ、揮発性化合物を真空中 8 0 で除去した。

【 0 1 3 8 】

粘性の黄色がかった生成物 A (6 3 3 . 3 g) を得た。

【 0 1 3 9 】

中間生成物 A (3 0 0 g) およびカリウム t e r t - ブトキシド (0 . 6 g) を、窒素雰囲気下、1 0 0 0 m L の四つ口フラスコに入れ、1 6 0 まで加熱した。次いで、グリセリンカーボネート (7 1 . 7 g) を 3 0 分間にわたって添加した。混合物を、2 0 時間、後反応させた。ベージュ色の中間生成物 B (3 4 2 . 2 g) を得た。

10

【 0 1 4 0 】

その後、中間生成物 B (3 0 5 . 5 g) およびカリウム t e r t - ブトキシド (0 . 8 g) を 3 . 5 l のオートクレープに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (1 7 7 . 7 g) およびエチレンオキシド (7 5 . 7 g) を 1 3 0 で 4 時間にわたって添加し、7 b a r の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 b a r の圧力で、1 3 0 で 4 時間、後反応させた。次いで、温度を 8 0 に下げ、揮発性化合物を真空中 8 0 で除去した。

20

【 0 1 4 1 】

サプレッサー 2 を透明な茶色油状物 (5 4 9 . 7 g) として得た。

【 0 1 4 2 】

[実施例 A 3]

サプレッサー 3 の合成

水 (1 0 g) に溶解したジエチレントリアミン (2 0 2 . 8 g) を 3 . 5 l のオートクレープに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、エチレンオキシド (4 3 2 . 8 g) を 9 0 で 5 時間にわたって添加し、5 b a r の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、5 b a r の圧力で、1 3 0 で 1 0 時間、後反応させた。次いで、温度を下げ、揮発性化合物を真空中 1 0 0 で除去した。黄色の粘性の中間生成物 A を得た (6 3 1 g) 。

30

【 0 1 4 3 】

その後、中間生成物 A (6 0 g) および水酸化カリウム (0 . 9 g) を 3 . 5 l のオートクレープに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (5 9 2 . 7 g) およびエチレンオキシド (4 0 8 . 6 g) を 1 3 0 で 4 時間にわたって添加し、7 b a r の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 b a r の圧力で、1 3 0 で 1 0 時間、後反応させた。次いで、温度を 8 0 に下げ、揮発性化合物を真空中 8 0 で除去した。

40

【 0 1 4 4 】

わずかに粘性の中間生成物 B を得た (1 0 2 4 . 1 g) 。

【 0 1 4 5 】

中間生成物 B (1 5 0 g) およびカリウム t e r t - ブトキシド (0 . 1 g) を、窒素雰囲気下、2 5 0 m L の四つ口フラスコに入れ、1 6 0 まで加熱した。次いで、グリセリンカーボネート (1 5 . 5 g) を 1 0 分間にわたって添加した。混合物を、2 0 時間、後反応させた。ベージュ色の中間生成物 C (1 5 7 . 3 g) を得た。

【 0 1 4 6 】

その後、中間生成物 C (1 1 5 . 2 g) およびカリウム t e r t - ブトキシド (0 . 0 5 g) を 3 . 5 l のオートクレープに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (7 3 . 2

50

g) およびエチレンオキシド (5 5 . 4 g) を 1 3 0 で 4 時間にわたって添加し、7 b a r の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 b a r の圧力で、1 3 0 で 4 時間、後反応させた。次いで、温度を 8 0 に下げ、揮発性化合物を真空中 8 0 で除去した。濾過後、サプレッサー 3 を、茶色液体 (2 3 9 . 8 g) として得た。

【 0 1 4 7 】

[実施例 A 4]

サプレッサー 4 の合成

水 (5 2 . 3 g) に溶解したジエチレントリアミン (5 0 g) を、窒素雰囲気下、1 L の四つ口フラスコに入れ、1 2 0 まで加熱した。次いで、グリシドール (1 8 6 . 9 g) を 1 . 5 時間にわたって添加した。混合物を、1 2 0 で 4 時間、後反応させた。茶色の粘性の中間生成物 (2 2 2 . 8 g) を得た。

10

【 0 1 4 8 】

中間生成物 (5 3 g) および水酸化カリウム (0 . 8 g) を 3 . 5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (7 8 0 g) およびエチレンオキシド (5 9 1 . 5 g) を 1 3 0 で 5 時間にわたって添加し、7 b a r の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 b a r の圧力で、1 3 0 で 2 0 時間、後反応させた。次いで、温度を 8 0 に下げ、揮発性化合物を真空中 8 0 で除去した。

【 0 1 4 9 】

サプレッサー 4 を、茶色の生成物 (1 3 5 9 . 8 g) として得た。

20

【 0 1 5 0 】

[実施例 A 5]

サプレッサー 5 の合成

水 (4 7 . 9 g) に溶解したエチレンジアミン (4 0 g) を、窒素雰囲気下、5 0 0 m L の四つ口フラスコに入れ、1 0 0 まで加熱した。次いで、グリシドール (2 0 5 . 4 g) を 2 時間にわたって添加した。混合物を、1 0 0 で 4 時間、後反応させた。茶色の粘性の中間生成物 A (2 4 4 g) を得た。

【 0 1 5 1 】

その後、中間生成物 B (5 9 . 6 g) およびカリウム t e r t - ブトキシド (1 . 1 g) を 3 . 5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (7 6 1 . 4 g) およびエチレンオキシド (3 2 6 . 3 g) を 1 3 0 で 4 時間にわたって添加し、7 b a r の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 b a r の一定圧力で、1 3 0 で 1 5 時間、後反応させた。次いで、温度を 8 0 に下げ、揮発性化合物を真空中 8 0 で除去した。

30

【 0 1 5 2 】

サプレッサー 5 を黄色がかったわずかに粘性の液体 (1 1 4 0 . 2 g) として得た。

【 0 1 5 3 】

[実施例 A 6]

サプレッサー 6 の合成

トリエタノールアミン (1 0 0 g) およびカリウム t e r t - ブトキシド (3 . 8 g) を、窒素雰囲気下、5 0 0 m L の四つ口フラスコに入れ、1 0 0 まで加熱した。次いで、グリシドール (2 4 8 . 3 g) を 1 時間にわたって添加した。混合物を、1 0 7 で 4 時間、後反応させた。粘性の黄色がかった中間生成物 (3 4 8 . 5 g) を得た。

40

【 0 1 5 4 】

その後、中間生成物 (1 0 0 g) およびカリウム t e r t - ブトキシド (1 . 1 g) を 3 . 5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1 . 0 b a r に調整し、混合物を 1 3 0 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (7 2 6 . 6 g) を 1 3 0 で 1 0 時間にわたって添加し、7 . 2 b a r の最高圧力に達した。混合物を、2 b a r の一定圧力で 1 4 時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド (5 5 1 . 1 g

50

を 130 で 10 時間にわたって添加し、5 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、3 bar の一定圧力で、130 で 6 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。

【0155】

サプレッサー 6 を、0.15 mmol / g のアミン数を有する黄色がかった粘性液体 (1370.4 g) として得た。

【0156】

[実施例 A 7]

サプレッサー 7 の合成

ピペラジン (100 g) を、窒素雰囲気下、500 mL の四つ口フラスコに入れ、110 まで加熱した。次いで、グリシドール (172 g) を 1 時間にわたって添加した。混合物を、120 で 4 時間、後反応させた。8.34 mmol / g のアミン数を有するオレンジ色液体 (268.7 g) をプレ生成物として得た。

10

【0157】

得られたプレ生成物 (198 g) およびカリウム tert - ブトキシド (1.8 g) を 3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.5 bar に調整し、混合物を 130 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (737 g) を 130 で 10 時間にわたって添加し、7 bar の最高圧力に達した。混合物を、6 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。

20

【0158】

中間生成物をオレンジ色油状物 (941 g) として得た。

【0159】

その後、中間生成物 (200 g) およびカリウム tert - ブトキシド (2.4 g) を 3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.5 bar に調整し、混合物を 130 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (525.5 g) を 130 で 10 時間にわたって添加し、7 bar の最高圧力に達した。混合物を、6 時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド (518.2 g) を 130 で 8 時間にわたって添加し、5 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、3 bar の一定圧力で、130 で 6 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。

30

【0160】

サプレッサー 7 を、0.29 mmol / g のアミン数を有する黄色がかった油状物 (1252 g) として得た。

【0161】

[実施例 A 8]

サプレッサー 8 の合成

N - (2 - アミノエチル) ピペラジン (85 g) を、窒素雰囲気下、500 mL の四つ口フラスコに入れ、100 まで加熱した。次いで、グリシドール (125.7 g) を 1 時間にわたって添加した。混合物を、4 時間、後反応させた。8.2 mmol / g のアミン数を有する黄色の中間生成物 (203 g) を得た。

40

【0162】

中間生成物 (66.5 g) およびカリウム tert - ブトキシド (1.1 g) を、3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.0 bar に調整し、混合物を 130 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (311.1 g) を 130 で 6 時間にわたって添加し、7.5 bar の最高圧力に達した。混合物を、6 時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド (236 g) を 130 で 3 時間にわたって添加し、5 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130 で 6 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。

【0163】

50

サブレッサー 8 を、 0.88 mmol/g のアミン数を有するオレンジ色液体 (600 g) として得た。

【0164】

[実施例 A 9]

サブレッサー 9 の合成

N - (2 - アミノエチル) ピペラジン (81.6 g) を、窒素雰囲気下、 500 mL の四つ口フラスコに入れ、 100°C まで加熱した。次いで、グリシドール (120.7 g) を 1 時間にわたって添加した。混合物を、4 時間、後反応させた。 7.85 mmol/g のアミン数を有する黄色の中間生成物 (180 g) を得た。

【0165】

中間生成物 (111 g) およびカリウム *tert* - ブトキシド (1.2 g) を、 3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.0 bar に調整し、混合物を 130°C で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (469.9 g) を 130°C で 10 時間にわたって添加し、 7.2 bar の最高圧力に達した。混合物を、10 時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド (201.8 g) を 130°C で 6 時間にわたって添加し、 5 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、 130°C で 6 時間、後反応させた。次いで、温度を 80°C に下げ、揮発性化合物を真空中 80°C で除去した。

【0166】

サブレッサー 9 を、 1.16 mmol/g のアミン数を有するオレンジ色液体 (774.4 g) として得た。

【0167】

[実施例 A 10]

サブレッサー 10 の合成

トリス (2 - アミノエチル) アミン (30 g) を、窒素雰囲気下、 250 mL の四つ口フラスコに入れ、 100°C まで加熱した。次いで、グリシドール (91.2 g) を 1 時間 45 分にわたって添加した。混合物を、6.5 時間、後反応させた。 5.18 mmol/g のアミン数を有する黄色の中間生成物 (119.8 g) を得た。

【0168】

中間生成物 (59.1 g) およびカリウム *tert* - ブトキシド (1.1 g) を、 3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.0 bar に調整し、混合物を 130°C で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (493 g) を 130°C で 6 時間にわたって添加し、 7 bar の最高圧力に達した。混合物を、12 時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド (198 g) を 130°C で 6 時間にわたって添加し、 4.4 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、 130°C で 14 時間、後反応させた。次いで、温度を 80°C に下げ、揮発性化合物を真空中 80°C で除去した。

【0169】

サブレッサー 10 を、 0.16 mmol/g のアミン数を有する茶色がかった生成物 (750.3 g) として得た。

【0170】

[実施例 A 11]

サブレッサー 11 の合成

1 - メチルピペラジン (126.4 g) を、窒素雰囲気下、 500 mL の四つ口フラスコに入れ、 100°C まで加熱した。次いで、グリシドール (93.5 g) を 45 分にわたって添加した。混合物を、3 時間、後反応させた。 11.35 mmol/g のアミン数を有する黄色固体の中間生成物 (193.4 g) を得た。

【0171】

中間生成物 (66.4 g) およびカリウム *tert* - ブトキシド (1.9 g) を、 3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 2.0 bar に調整し、混合物を 1

10

20

30

40

50

30 で1時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(642 g)を130で10時間にわたって添加し、5 barの最高圧力に達した。混合物を、10時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(492 g)を130で8時間にわたって添加し、5 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130で6時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物を真空中80で除去した。

【0172】

サプレッサー11を、0.63 mmol/gのアミン数を有する茶色液体(1221 g)として得た。

【0173】

10

[実施例A12]

サプレッサー12の合成

メチルジプロピレントリアミン(50 g)を、窒素雰囲気下、500 mLの四つ口フラスコに入れ、100まで加熱した。次いで、グリシドール(102.2 g)を110分にわたって添加した。混合物を、90で10時間、後反応させた。6.9 mmol/gのアミン数を有する固体の中間生成物(144.7 g)を得た。

【0174】

キシロールに溶解した中間生成物(49 g)およびカリウムtert-ブトキシド(1.7 g)を、3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.0 barに調整し、混合物を130で1時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(418.9 g)を130で13時間にわたって添加し、7 barの最高圧力に達した。混合物を、6時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(317.8 g)を130で11時間にわたって添加し、6 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130で6時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物を真空中80で除去した。

20

【0175】

サプレッサー12を、0.44 mmol/gのアミン数を有する黄色がかった液体(708 g)として得た。

【0176】

30

[実施例A13]

サプレッサー13の合成

N-(2-アミノエチル)ピペラジン(306 g)を2 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、混合物を80まで加熱した。次いで、グリシドール(453.4 g)を5時間15分にわたって添加した。混合物を、6時間、後反応させた。8.0 mmol/gのアミン数を有する粘性の黄色の中間生成物(738 g)を得た。

【0177】

中間生成物(64.6 g)およびカリウムtert-ブトキシド(1.5 g)を2 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.0 barに調整し、混合物を130で1時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(604 g)を130で10時間にわたって添加し、7.5 barの最高圧力に達した。混合物を、10時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(257.7 g)を130で6時間にわたって添加し、4.5 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130で6時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物を真空中80で除去した。

40

【0178】

サプレッサー13を、0.59 mmol/gのアミン数を有する黄色液体(927.4 g)として得た。

【0179】

[実施例A14]

サプレッサー14の合成

50

トリス(2-アミノエチル)アミン(33 g)を、窒素雰囲気下、250 mLの四つ口フラスコに入れ、100℃まで加熱した。次いで、グリシドール(100.3 g)を2時間にわたって添加した。混合物を、6時間、後反応させた。5.1 mmol/gのアミン数を有する粘性の黄色の中間生成物(130.2 g)を得た。

【0180】

中間生成物(66.8 g)およびカリウムtert-ブトキシド(0.7 g)を、3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.0 barに調整し、混合物を130℃で1時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(249.6 g)を130℃で7時間にわたって添加し、7.5 barの最高圧力に達した。混合物を、10時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(106.6 g)を130℃で3時間にわたって添加し、5 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130℃で10時間、後反応させた。次いで、温度を80℃に下げ、揮発性化合物を真空中80℃で除去した。

10

【0181】

サプレッサー14を、0.9 mmol/gのアミン数を有する黄色液体(413.2 g)として得た。

【0182】

[実施例A15]

サプレッサー15の合成

150 mLのキシロールに溶解したジエチレントリアミン(100 g)を2 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、混合物を110℃まで加熱した。次いで、グリシドール(359 g)を7時間15分にわたって添加した。混合物を、10時間、後反応させた。6.3 mmol/gのアミン数を有する黄色の中間生成物(473.6 g)を得た。

20

【0183】

中間生成物(94.7 g)およびカリウムtert-ブトキシド(0.9 g)を、3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.0 barに調整し、混合物を130℃で1時間ホモジナイズした。次いで、エチレンオキシド(153.3 g)を130℃で6時間にわたって添加し、7.5 barの最高圧力に達した。混合物を、6時間、後反応させた。その後、プロピレンオキシド(357.8 g)を130℃で3時間にわたって添加し、5 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130℃で6時間、後反応させた。次いで、温度を80℃に下げ、揮発性化合物を真空中80℃で除去した。

30

【0184】

サプレッサー15を、0.9 mmol/gのアミン数を有する黄色がかった生成物(413.2 g)として得た。

【0185】

[実施例A16]

サプレッサー16の合成

ピペラジン(58.1 g)を、窒素雰囲気下、500 mLの四つ口フラスコに入れ、115℃まで加熱した。次いで、グリシドール(100 g)を110分にわたって添加した。混合物を、120℃で5時間、後反応させた。8.3 mmol/gのアミン数を有するベージュ色の中間生成物(151 g)を得た。

40

【0186】

その後、中間生成物(117 g)およびカリウムtert-ブトキシド(1.9 g)を3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.0 barに調整し、混合物を130℃で1時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(290 g)を130℃で6時間にわたって添加し、5 barの最高圧力に達した。その後、エチレンオキシド(220 g)を130℃で5時間にわたって添加し、4 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130℃で8時間、後反応させた。次いで、温度を80℃に下げ、揮発性化合物を真空中80℃で除去した。

50

【0187】

サブレッサー16を、1.54 mmol / gのアミン数を有する暗褐色液体(618.6 g)として得た。

【0188】

[実施例A17]

サブレッサー17の合成

エチレンジアミン(97 g)を3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、混合物を80℃まで加熱した。次いで、グリシドール(478.3 g)を22時間にわたって添加した。混合物を、8時間、後反応させた。5.26 mmol / gのアミン数を有する高粘性の茶色の中間生成物(556.6 g)を得た。

10

【0189】

中間生成物(123 g)およびカリウムtert-ブトキシド(1.5 g)を、3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.0 barに調整し、混合物を130℃で1時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(741.6 g)を130℃で14時間にわたって添加し、7 barの最高圧力に達した。混合物を、6時間、後反応させた。次いで、温度を80℃に下げ、揮発性化合物を真空中80℃で除去した。

【0190】

サブレッサー17を、0.78 mmol / gのアミン数を有する暗褐色液体(859.3 g)として得た。

20

【0191】

[実施例A18]

サブレッサー18の合成

グリセリン(40 g)およびカリウムtert-ブトキシド(0.07 g)を、窒素雰囲気下、250 mLの四つ口フラスコに入れ、100℃まで加熱した。次いで、グリシドール(100 g)を2時間にわたって添加した。混合物を、4時間、後反応させた。黄色の高粘性の中間体生成物(314.3 g)を得た。

【0192】

中間生成物(94.3 g)およびカリウムtert-ブトキシド(1.1 g)を3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.5 barに調整し、混合物を130℃で1時間、ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(446.1 g)を130℃で6時間にわたって添加し、4.5 barの最高圧力に達した。混合物を、6時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(469.1 g)を130℃で8時間にわたって添加し、4.5 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130℃で6時間、後反応させた。次いで、温度を80℃に下げ、揮発性化合物を真空中80℃で除去した。

30

【0193】

サブレッサー18を黄色の粘性の生成物(991.2 g)として得た。

【0194】

[実施例A19]

サブレッサー19の合成

グリセリン(40 g)およびカリウムtert-ブトキシド(0.07 g)を、窒素雰囲気下、250 mLの四つ口フラスコに入れ、100℃まで加熱した。次いで、グリシドール(100 g)を2時間にわたって添加した。混合物を、4時間、後反応させた。黄色の高粘性の中間生成物(314.3 g)を得た。

40

【0195】

中間生成物(78.6 g)およびカリウムtert-ブトキシド(1.04 g)を3.5 lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.5 barに調整し、混合物を130℃で1時間、ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(392 g)を130℃で6時間にわたって添加し、6.5 barの最高圧力に達した。混合物を、6時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(220.3 g)を130℃で6時間にわたって

50

添加し、4.2 barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130で14時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物を真空中80で除去した。

【0196】

サブレッサー19を黄色の粘性の生成物(659.2g)として得た。

【0197】

[実施例A20]

サブレッサー20の合成

60mlのキシロールに溶解したペンタエリスリトール(45g)を、窒素雰囲気下、250mlの四つ口フラスコに入れた。カリウムtert-ブトキシド(0.07g)を70で添加した。その後、グリシドールを2時間にわたって滴下添加した。混合物を、1.5時間、後反応させた。揮発性化合物を真空中80で除去した。黄色のわずかに粘性の中間生成物(119.5g)を得た。

10

【0198】

中間生成物(64.9g)および水酸化カリウム(5.3g)を3.5lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.5barに調整し、混合物を130で1時間、ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(566.3g)を130で12時間にわたって添加し、7.5barの最高圧力に達した。混合物を、12時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(429.5g)を130で6時間にわたって添加し、4.5barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130で12時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物を真空中80で除去した。

20

【0199】

サブレッサー20を、茶色がかった生成物(956.2g)として得た。

【0200】

[実施例A21]

サブレッサー21の合成

1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン(81.1g)を3.5lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.5barに調整した。次いで、グリシドール(119.9g)を100で2.5時間にわたって添加し、108の最高温度に達した。反応を完了させるために、混合物を、100で4時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物を真空中80で除去した。448.5mg KOH/gのアミン数を有する黄色がかった中間生成物を得た(201.1g)。

30

【0201】

中間生成物(101.5g)およびカリウムtert-ブトキシド(1.1g)を、3.5lのオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を1.0barに調整し、混合物を130で1時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド(491.4g)を130で6時間にわたって添加し、5barの最高圧力に達した。混合物を、12時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド(122.4g)を130で3時間にわたって添加し、5barの最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130で6時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物を真空中80で除去した。61.2mg KOH/gのアミン数を有する界面活性剤21を得た(715.1g)。

40

【0202】

[実施例A22]

サブレッサー22の合成

トリスアミノエチルアミン(33g)を、窒素雰囲気下、500mlの四つ口フラスコに入れ、100まで加熱した。次いで、グリシドール(100g)を100で2.5時間にわたって添加し、104の最高温度に達した。反応を完了させるために、混合物を、100で3.5時間、後反応させた。次いで、温度を80に下げ、揮発性化合物

50

を真空中 80 で除去した。388.2 mg KOH / g のアミン数を有する黄色がかった中間生成物を得た (133.3 g)。

【0203】

中間生成物 (80 g) およびカリウム *tert*-ブトキシド (0.6 g) を、3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.0 bar に調整し、混合物を 130 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (204.5 g) を 130 で 7 時間にわたって添加し、5 bar の最高圧力に達した。混合物を、12 時間、後反応させる。その後、エチレンオキシド (86.5 g) を 130 で 7 時間にわたって添加し、5 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130 で 10 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。98.9 mg KOH / g のアミン数を有する界面活性剤 22 を得た (244.1 g)。

10

【0204】

[実施例 A 23]

サプレッサー 23 の合成

1, 4 - ビス (3 - アミノプロピル) ピペラジン (274 g) を 3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.5 bar に調整した。次いで、グリシドール (406 g) を 100 で 15 時間にわたって添加し、110 の最高温度に達した。反応を完了させるために、混合物を、100 で 6 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。452.4 mg KOH / g のアミン数を有する粘性の黄色がかった中間生成物を得た (680.4 g)。

20

【0205】

中間生成物 (125 g) およびカリウム *tert*-ブトキシド (0.6 g) を、3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.0 bar に調整し、混合物を 130 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (340.6 g) を 130 で 6 時間にわたって添加し、5 bar の最高圧力に達した。混合物を、10 時間、後反応させた。その後、エチレンオキシド (37.7 g) を 130 で 1.5 時間にわたって添加し、5 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、130 で 6 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。109.4 mg KOH / g のアミン数を有する界面活性剤 23 を得た (503.1 g)。

30

【0206】

[実施例 A 24]

サプレッサー 24 の合成

150 ml のキシロールに溶解したジエチレントリアミン (100 g) を 2 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、反応器を 100 まで加熱した。その後、グリシドールを 7 時間にわたって滴下添加し、110 の最高温度に達した。混合物を、10 時間、後反応させた。揮発性化合物を真空中 80 で除去した。355.4 mg KOH / g のアミン数を有する中間生成物を得た (459 g)。

【0207】

40

中間生成物 (125 g) およびカリウム *tert*-ブトキシド (1.0 g) を、3.5 l のオートクレーブに入れた。窒素中和後、圧力を 1.0 bar に調整し、混合物を 130 で 1 時間ホモジナイズした。次いで、プロピレンオキシド (413.9 g) およびエチレンオキシド (174.4 g) を 130 で 12 時間にわたって添加し、4.5 bar の最高圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を、7 bar の圧力で、130 で 15 時間、後反応させた。次いで、温度を 80 に下げ、揮発性化合物を真空中 80 で除去した。65.1 mg KOH / g のアミン数を有する界面活性剤 24 を得た (713.4 g)。

【0208】

[実施例 B]

50

銅電気めっき実験

[実施例 B 1]

サプレッサー 1 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 3 . 5 0 m l / l の、実施例 A 1 で製造したサプレッサー 1 の 4 . 5 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【 0 2 0 9 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3 mA/cm^2 の直流を 3 . 4 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

10

【 0 2 1 0 】

銅で埋め込まれたトレンチの S E M 画像を提示する結果を図 1 に示す。隣接するトレンチは、図 1 に示すように、3 . 4 秒のめっき後に、ほぼ完全に埋め込まれたトレンチにおいてボイドまたはシームを示すことなく、均等に埋め込まれている。

【 0 2 1 1 】

[実施例 B 2]

サプレッサー 2 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 3 . 5 0 m l / l の、実施例 A 2 で製造したサプレッサー 2 の 4 . 5 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

20

【 0 2 1 2 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3 mA/cm^2 の直流を 3 . 4 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

【 0 2 1 3 】

結果を図 2 に示す。図 2 は、開口形状での C u 析出の明確な抑制を伴うボトムアップでの埋め込みを示す、部分的に埋め込まれたトレンチの S E M 画像を提示する。隣接するトレンチは、図 2 に表されるように、ボイドまたはシームを示すことなく、ほぼ均等に埋め込まれている。トレンチが部分的に埋め込まれている、小さな開口形状が明確に認められ、かつ閉塞していないことから、トレンチの側壁における強い抑制効果を明確に見ることができる。

30

【 0 2 1 4 】

[実施例 B 3]

サプレッサー 3 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 5 . 5 0 m l / l の、実施例 A 3 で製造したサプレッサー 3 の 4 . 6 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

40

【 0 2 1 5 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3 mA/cm^2 の直流を 3 . 4 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

【 0 2 1 6 】

図 3 は、得られた電気めっきされた銅層の S E M 画像を示す。画像は、ボイドまたはシームのような欠陥がない完全に埋め込まれたトレンチを示す。

50

【0217】

[実施例B4]

サプレッサー4を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および5.50ml/lの、実施例A4で製造したサプレッサー4の4.6質量%のDI水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【0218】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を3.4秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

10

【0219】

結果を、3.4秒間のめっき後に、任意のボイドまたはシームがない完全に埋め込まれたトレンチを示す、図4に示す。

【0220】

[実施例B5]

サプレッサー5を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および3.00ml/lの、実施例A5で製造したサプレッサー5の4.6質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

20

【0221】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を7秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0222】

得られたSEM画像を図5に示す。7秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、銅で完全に埋め込まれている。

30

【0223】

[実施例B6]

サプレッサー6を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および3.00ml/lの、実施例A6で製造したサプレッサー6の4.8質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【0224】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を、それぞれ3.4秒間または10秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

40

【0225】

得られたSEM画像を図6aおよび6bに示す。図6aに示すように、3.4秒後に部分的に埋め込まれたトレンチは、トレンチの側壁における銅の成長の強い抑制、したがって、明白なボトムアップでの埋め込みを示す。すべての開口形状は、開口したままである。図6bに示すように、10秒の析出時間後、トレンチは、完全に埋め込まれ、一部の形状の側壁で、いくつかの小さいがそれでも許容される欠陥を示す。このような側壁の欠陥は、薄く、したがって、弱い銅シード層から生じる。

【0226】

50

[実施例 B 7]

サブレッサー 7 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 3 . 0 0 m l / l の、実施例 A 7 で製造したサブレッサー 7 の 4 . 6 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【 0 2 2 7 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 $-3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の直流を 1 0 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

10

【 0 2 2 8 】

得られた S E M 画像を図 7 に示す。1 0 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、銅で完全に埋め込まれている。

【 0 2 2 9 】

[実施例 B 8]

サブレッサー 8 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 8 . 0 0 m l / l の、実施例 A 8 で製造したサブレッサー 8 の 1 . 1 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

20

【 0 2 3 0 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 $-3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の直流を、3 . 4 秒間または 2 7 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

【 0 2 3 1 】

得られた S E M 画像を図 8 a および 8 b に示す。図 8 a に示すように、3 . 4 秒後に部分的に埋め込まれたトレンチは、トレンチの側壁における銅の成長の強い抑制、したがって、明白なボトムアップでの埋め込みを示す。すべての開口形状は、開口したままである。図 8 b に示すように、2 7 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

30

【 0 2 3 2 】

[実施例 B 9]

サブレッサー 8 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 5 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 8 . 0 0 m l / l の、実施例 A 8 で製造したサブレッサー 8 の 1 . 1 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【 0 2 3 3 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 $-3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の直流を、3 . 4 秒間または 1 0 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

40

【 0 2 3 4 】

得られた S E M 画像を図 9 a および 9 b に示す。図 9 a に示すように、3 . 4 秒後に部分的に埋め込まれたトレンチは、トレンチの側壁における銅の成長の強い抑制、したがって、明白なボトムアップでの埋め込みを示す。すべての開口形状は、開口したままである。図 9 b に示すように、1 0 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

50

【 0 2 3 5 】

[実施例 B 1 0]

サプレッサー 9 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 4 0 g / l の銅、1 0 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 8 . 0 0 m l / l の、実施例 A 9 で製造したサプレッサー 9 の 1 . 1 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【 0 2 3 6 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、3 . 4 秒間または 2 7 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

10

【 0 2 3 7 】

得られた S E M 画像を図 1 0 a および 1 0 b に示す。図 1 0 a に示すように、3 . 4 秒後に部分的に埋め込まれたトレンチは、トレンチの側壁における銅の成長の強い抑制、したがって、明白なボトムアップでの埋め込みを示す。すべての開口形状は、開口したままである。図 1 0 b に示すように、2 7 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【 0 2 3 8 】

[実施例 B 1 1]

サプレッサー 9 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 5 g / l の銅、1 0 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 8 . 0 0 m l / l の、実施例 A 9 で製造したサプレッサー 9 の 1 . 1 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

20

【 0 2 3 9 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、3 . 4 秒間または 1 0 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

30

【 0 2 4 0 】

得られた S E M 画像を図 1 1 a および 1 1 b に示す。図 1 1 a に示すように、3 . 4 秒後に部分的に埋め込まれたトレンチは、トレンチの側壁における銅の成長の強い抑制、したがって、明白なボトムアップでの埋め込みを示す。すべての開口形状は、開口したままである。図 1 1 b に示すように、1 0 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【 0 2 4 1 】

[実施例 B 1 2]

サプレッサー 1 0 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 4 0 g / l の銅、1 0 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 3 . 5 0 m l / l の、実施例 A 1 0 で製造したサプレッサー 1 0 の 4 . 3 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

40

【 0 2 4 2 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を 2 7 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

【 0 2 4 3 】

得られた S E M 画像を図 1 2 に示す。2 7 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたは

50

シームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0244】

[実施例B13]

サブレッサー11を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および1.50ml/lの、実施例A11で製造したサブレッサー11の4.3質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【0245】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を10秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

10

【0246】

得られたSEM画像を図13に示す。10秒の析出時間後、トレンチは、完全に埋め込まれ、一部の形状の側壁で、いくつかの小さいがそれでも許容される欠陥を示す。このような側壁の欠陥は、薄く、したがって、弱い銅シード層から生じる。

【0247】

[実施例B14]

サブレッサー11を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として5g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および5.00ml/lの、実施例A11で製造したサブレッサー11の4.3質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

20

【0248】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0249】

得られたSEM画像を図14に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

30

【0250】

[実施例B15]

サブレッサー12を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として5g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および3.00ml/lの、実施例A12で製造したサブレッサー12の4.7質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【0251】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

40

【0252】

得られたSEM画像を図15に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0253】

[実施例B16]

サブレッサー13を用いる電気めっき

50

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 3 . 0 0 m l / l の、実施例 A 1 3 で製造したサプレッサー 1 3 の 4 . 7 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【 0 2 5 4 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3 mA/cm^2 の直流を 2 7 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

【 0 2 5 5 】

得られた S E M 画像を図 1 6 に示す。2 7 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【 0 2 5 6 】

[実施例 B 1 7]

サプレッサー 1 3 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 5 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 3 . 0 0 m l / l の、実施例 A 1 3 で製造したサプレッサー 1 3 の 4 . 7 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【 0 2 5 7 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3 mA/cm^2 の直流を 2 7 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

【 0 2 5 8 】

得られた S E M 画像を図 1 7 に示す。2 7 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【 0 2 5 9 】

[実施例 B 1 8]

サプレッサー 1 4 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 2 . 0 0 m l / l の、実施例 A 1 4 で製造したサプレッサー 1 4 の 5 . 0 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【 0 2 6 0 】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と 2 5 で接触させ、 -3 mA/cm^2 の直流を 2 7 秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層を S E M 検査によって調べた。

【 0 2 6 1 】

得られた S E M 画像を図 1 8 に示す。2 7 秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【 0 2 6 2 】

[実施例 B 1 9]

サプレッサー 1 5 を用いる電気めっき

めっき浴を、D I 水、硫酸銅として 40 g / l の銅、10 g / l の硫酸、H C l として 0 . 0 5 0 g / l の塩化物イオン、0 . 0 2 8 g / l の S P S、および 2 . 5 0 m l / l の、実施例 A 1 5 で製造したサプレッサー 1 5 の 4 . 0 質量 % の D I 水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【 0 2 6 3 】

10

20

30

40

50

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、それぞれ3.4秒間または27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0264】

得られたSEM画像を図19aおよび19bに示す。図19aに示すように、3.4秒後に部分的に埋め込まれたトレンチは、トレンチの側壁における銅の成長の強い抑制、したがって、明白なボトムアップでの埋め込みを示す。すべての開口形状は、開口したままである。図19bに示すように、27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

10

【0265】

[実施例B20]

サプレッサー15を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として5g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および2.50ml/lの、実施例A15で製造したサプレッサー15の4.0質量%のDI水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【0266】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、それぞれ3.4秒間または27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

20

【0267】

得られたSEM画像を図20aおよび20bに示す。図20aに示すように、3.4秒後に部分的に埋め込まれたトレンチは、トレンチの側壁における銅の成長の強い抑制、したがって、明白なボトムアップでの埋め込みを示す。すべての開口形状は、開口したままである。図20bに示すように、27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0268】

[実施例B21]

サプレッサー16を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および8.00ml/lの、実施例A16で製造したサプレッサー16の1.1質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

30

【0269】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

40

【0270】

得られたSEM画像を図21に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0271】

[実施例B22]

サプレッサー17を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および8.00ml/lの、実施例A17で製造したサプレッサー17の1.1質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

50

【0272】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0273】

得られたSEM画像を図22に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0274】

[実施例B23]

サプレッサー18を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として5g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および4.00ml/lの、実施例A18で製造したサプレッサー18の1.1質量%のDI水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【0275】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0276】

得られたSEM画像を図23に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0277】

[実施例B24]

サプレッサー18を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および8.00ml/lの、実施例A18で製造したサプレッサー18の1.1質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【0278】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0279】

得られたSEM画像を図24に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、完全に埋め込まれ、一部の形状の側壁で、いくつかの小さいがそれでも許容される欠陥を示す。このような側壁の欠陥は、薄く、したがって、弱い銅シード層から生じる。

【0280】

[実施例B25]

サプレッサー19を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として5g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および4.00ml/lの、実施例A19で製造したサプレッサー19の1.1質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【0281】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査に

10

20

30

40

50

よって調べた。

【0282】

得られたSEM画像を図25に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0283】

[実施例B26]

サプレッサー19を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および4.00ml/lの、実施例A19で製造したサプレッサー19の1.1質量%のDI水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

10

【0284】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0285】

得られたSEM画像を図26に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、完全に埋め込まれ、一部の形状の側壁で、いくつかの小さいがそれでも許容される欠陥を示す。このような側壁の欠陥は、薄く、したがって、弱い銅シード層から生じる。

20

【0286】

[実施例B27]

サプレッサー20を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として2.5g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および8.00ml/lの、実施例A20で製造したサプレッサー20の1.8質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

【0287】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

30

【0288】

得られたSEM画像を図27に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0289】

[実施例B28]

サプレッサー20を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として5.0g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および8.00ml/lの、実施例A20で製造したサプレッサー20の1.8質量%のDI水溶液を混ぜ合わせることによって、製造した。

40

【0290】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 -3mA/cm^2 の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

【0291】

得られたSEM画像を図28に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

50

【0292】

[実施例B29]

サプレッサー20を用いる電気めっき

めっき浴を、DI水、硫酸銅として40.0g/lの銅、10g/lの硫酸、HClとして0.050g/lの塩化物イオン、0.028g/lのSPS、および12.00ml/lの、実施例A20で製造したサプレッサー20の1.8質量%のDI水溶液を混ぜ合わせるによって、製造した。

【0293】

ウエハー基板を上記に記載のめっき浴と25で接触させ、 $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を、それぞれ27秒間適用することによって、銅層を、銅シード層が施された形状を有するウエハー基板上に電気めっきした。このようにして電気めっきされた銅層をSEM検査によって調べた。

10

【0294】

得られたSEM画像を図29に示す。27秒の析出時間後、トレンチは、ボイドまたはシームのような任意の欠陥を示すことなく、完全に埋め込まれている。

【0295】

[実施例C]

スズ電気めっき実験

本出願のサプレッサーが、通常、スズ電気めっきにおいて界面活性剤と称されるとしても、「サプレッサー」という専門用語も、明解さのために、以下の実施例において使用する。

20

【0296】

[比較例C1]

先行技術のサプレッサーを用いるスズ電気めっき

メタンスルホン酸スズとして40g/lのスズ、165g/lのメタンスルホン酸、1g/lの市販の抗酸化剤、および1g/lのLugavan(登録商標)BNO12(スズめっき用の本技術分野のサプレッサーの一般的な状態、BASFから入手可能)を含有するスズめっき浴を製造した。Lugavan(登録商標)BNO12は、 α -ナフトール1モルあたり12モルのエチレンオキシドでエトキシ化された α -ナフトールである。

30

【0297】

5 μm のスズを、銅マイクロバンプで被覆されたニッケル上に電気めっきした。銅マイクロバンプは、8 μm の直径および5 μm の高さを有していた。ニッケル層は、1 μm の厚さであった。15 μm の厚さのパターン化フォトリソ層を有する2cm \times 2cmの大きな切り出しウエハーを、上記に記載のめっき浴に浸漬し、16ASDの直流を25で37秒間適用した。

【0298】

めっきされたスズバンプをレーザー走査顕微鏡(LSM)で調べた。0.4 μm の平均粗さ(R_a)および4%の共平面性(COP)を決定した。結果を表1にまとめる。

【0299】

Lugavan BNO12は、粗い表面のめっきされたスズバンプをもたらす。

40

【0300】

[比較例C2]

先行技術のサプレッサーおよび結晶成長抑制剤を用いるスズ電気めっき

追加で0.02g/lのベンザルアセトンおよび10ml/lのイソプロパノールを含有する、比較例C1に記載のスズめっき浴を製造した。

【0301】

めっき手順は比較例C1に記載のものであった。めっきされたスズバンプをレーザー走査顕微鏡(LSM)で調べた。0.12 μm の平均粗さ(R_a)および1.1%の共平面性(COP)を決定した。結果を表1にまとめる。

50

【0302】

比較例 C 1 のめっき浴へのベンザルアセトンの添加は、より滑らかな表面をもたらすが、しかしながら、比較例 C 1 と比較して劣った共平面性（均一さが劣るめっき高さは高 COP 数によって示される）が同時に生じた。

【0303】

[実施例 C 3]

サブレッサー 2 1 を用いるスズ電気めっき

L u g a l v a n B N O 1 2 に代えて 1 g / l のサブレッサー 2 1 を含有する比較例 C 1 に記載のスズめっき浴を使用した。

【0304】

めっき手順は比較例 C 1 に記載のものであった。めっきされたスズバンプをレーザー走査顕微鏡（LSM）で調べた。0.18 μm の平均粗さ（ R_a ）および 2 % の共平面性（COP）を決定した。結果を表 1 にまとめる。

【0305】

比較例 C 1 において使用した参照の界面活性剤による粗さ R_a と比較して、サブレッサー 2 1 を使用する場合、スズ電気めっきは、非常に滑らかな表面をもたらす。さらにまた、比較例 C 2 において使用したベンザルアセトンと組み合わせた参照のサブレッサーとサブレッサー 2 1 との比較は、サブレッサー 2 1 が非常に良好な共平面性をもたらすことを示す。

【0306】

[実施例 C 4]

サブレッサー 2 2 を用いるスズ電気めっき

L u g a l v a n B N O 1 2 に代えて 1 g / l のサブレッサー 2 2 を含有する比較例 C 1 に記載のスズめっき浴を使用した。

【0307】

めっき手順は比較例 C 1 に記載のものであった。めっきされたスズバンプをレーザー走査顕微鏡（LSM）で調べた。0.19 μm の平均粗さ（ R_a ）および 2 % の共平面性（COP）を決定した。結果を表 1 にまとめる。

【0308】

比較例 C 1 において使用した参照の界面活性剤による粗さ R_a と比較して、サブレッサー 2 2 を使用する場合、スズ電気めっきは、非常に滑らかな表面をもたらす。さらにまた、比較例 C 2 において使用したベンザルアセトンと組み合わせた参照のサブレッサーとサブレッサー 2 2 との比較は、サブレッサー 2 2 が非常に良好な共平面性をもたらすことを示す。

【0309】

[実施例 C 5]

サブレッサー 2 3 を用いるスズ電気めっき

L u g a l v a n B N O 1 2 に代えて 1 g / l のサブレッサー 2 3 を含有する比較例 C 1 に記載のスズめっき浴を使用した。

【0310】

めっき手順は比較例 C 1 に記載のものであった。めっきされたスズバンプをレーザー走査顕微鏡（LSM）で調べた。0.14 μm の平均粗さ（ R_a ）および 1 % の共平面性（COP）を決定した。結果を表 1 にまとめる。

【0311】

比較例 C 1 において使用した参照の界面活性剤による粗さ R_a と比較して、サブレッサー 2 3 を使用する場合、スズ電気めっきは、非常に滑らかな表面をもたらす。さらにまた、比較例 C 2 において使用したベンザルアセトンと組み合わせた参照のサブレッサーとサブレッサー 2 3 との比較は、サブレッサー 2 3 が非常に良好な共平面性をもたらすことを示す。

【0312】

[実施例 C 6]

サブレッサー 24 を用いるスズ電気めっき

Lugalvan BNO 12 に代えて 1 g / l のサブレッサー 24 を含有する比較例 C 1 に記載のスズめっき浴を使用した。

【 0 3 1 3 】

めっき手順は比較例 C 1 に記載のものであった。めっきされたスズバンプをレーザー走査顕微鏡 (L S M) で調べた。0 . 2 μ m の平均粗さ (R_a) および 1 % の共平面性 (C O P) を決定した。結果を表 1 にまとめる。

【 0 3 1 4 】

比較例 C 1 において使用した参照の界面活性剤による粗さ R_a と比較して、サブレッサー 24 を使用する場合、スズ電気めっきは、非常に滑らかな表面をもたらす。さらにまた、比較例 C 2 において使用したベンザルアセトンと組み合わせた参照のサブレッサーとサブレッサー 24 との比較は、サブレッサー 24 が非常に良好な共平面性をもたらすことを示す。

【 0 3 1 5 】

【 表 1 】

表 1

実施例	サブレッサー(結晶成長抑制剤)	M [g/mol]	EO [%]	Ra [μ m]	COP [%]
C1	Lugalvan BNO 12	672	100	0.40	4
C2	Lugalvan BNO 12 (ベンザルアセトン)	672	100	0.12	-11
C3	21	3488	20	0.18	2
C4	22	2736	30	0.19	-2
C5	23	2000	10	0.14	1
C6	24	2739	29	0.20	1

10

20

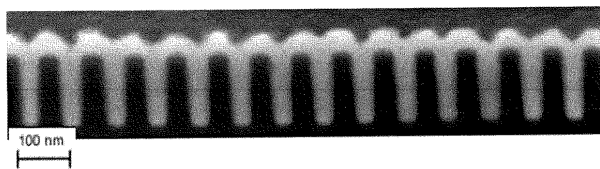
【図 1】



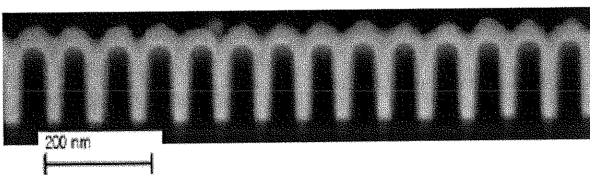
【図 2】



【図 3】

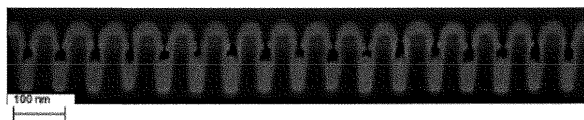


【図 4】

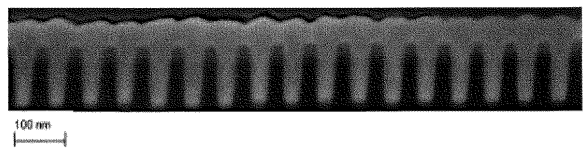


【図 8】

【図 8 a】



【図 8 b】



【図 9】

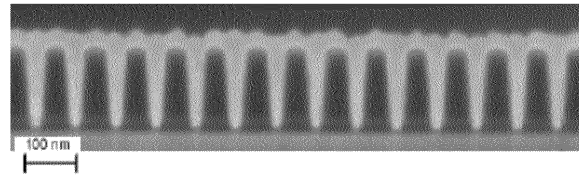
【図 9 a】



【図 9 b】

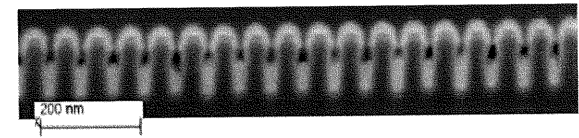


【図 5】

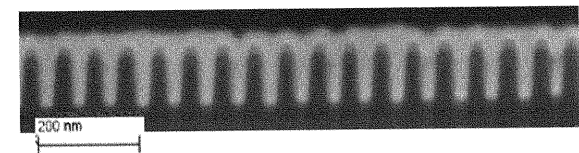


【図 6】

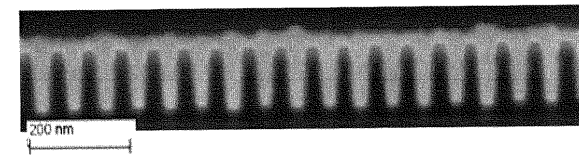
【図 6 a】



【図 6 b】

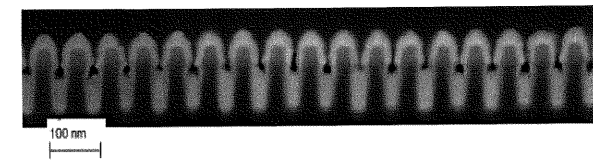


【図 7】

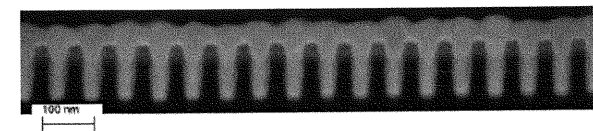


【図 10】

【図 10 a】



【図 10 b】




【図 11】

【図 11 a】




【図 11 b】





A cross-sectional transmission electron micrograph (TEM) showing the periodic structure of the SiO₂/Si₃N₄ multilayer. The image displays alternating light and dark horizontal bands, representing the different layers. A scale bar at the bottom left indicates 100 nm.

【図 19 a】



This SEM image shows a series of periodic, rounded protrusions on a surface. A scale bar at the bottom left indicates a length of 100 nm.

【図 20 a】

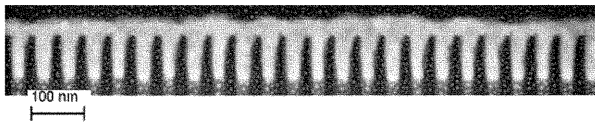
A cross-sectional transmission electron micrograph (TEM) showing the multilayer structure of the SiO₂/Si₃N₄ film. The image displays alternating dark and light horizontal bands, representing the different layers. A scale bar at the bottom left indicates 100 nm.

A cross-sectional transmission electron micrograph (TEM) showing the periodic structure of the SiO₂/Si₃N₄ multilayer. The image displays alternating dark and light horizontal bands, representing the different layers. A scale bar at the bottom left indicates 100 nm.

【図 2 5】



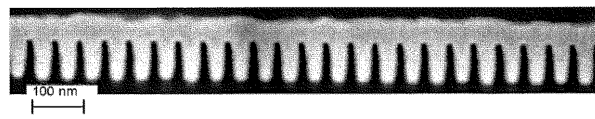
【図 2 6】



【図 2 7】



【図 2 8】



【図 2 9】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/083603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25D3/02 C25D3/38 C25D7/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/128888 A1 (ROEGER-GOEPFERT CORNELIA [DE] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24) paragraphs [0009] - [0017], [0065] - [0068], [00135] - [0138] -----	1-20
A	US 2014/097092 A1 (ROEGER-GOEPFERT CORNELIA [DE] ET AL) 10 April 2014 (2014-04-10) paragraphs [0014] - [0021], [0123] - [0127], [0167] - [0168] -----	1-20
A	WO 2010/069810 A1 (BASF SE [DE]; ROEGER CORNELIA [DE]; RAETHER ROMAN BENEDIKT [DE]; EBERT) 24 June 2010 (2010-06-24) cited in the application example 5 ----- -/-	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2018

Date of mailing of the international search report

16/03/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Crottaz, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/083603

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 146 442 A (MCFARLAND CHARLES W) 27 March 1979 (1979-03-27) example 8 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/083603

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012128888 A1	24-05-2012	CN 102597329 A EP 2459778 A2 IL 217536 A JP 5714581 B2 JP 2013500394 A KR 20120051721 A MY 157126 A RU 2012107133 A SG 177685 A1 SG 10201404394Q A TW 201109477 A US 2012128888 A1 WO 2011012462 A2	18-07-2012 06-06-2012 31-05-2016 07-05-2015 07-01-2013 22-05-2012 13-05-2016 10-09-2013 28-02-2012 30-10-2014 16-03-2011 24-05-2012 03-02-2011
US 2014097092 A1	10-04-2014	CN 103547631 A EP 2714807 A1 IL 229465 A JP 6062425 B2 JP 2014523477 A KR 20140038484 A RU 2013158459 A SG 194983 A1 SG 10201604395T A TW 201303089 A US 2014097092 A1 WO 2012164509 A1	29-01-2014 09-04-2014 28-02-2018 18-01-2017 11-09-2014 28-03-2014 20-07-2015 30-12-2013 28-07-2016 16-01-2013 10-04-2014 06-12-2012
WO 2010069810 A1	24-06-2010	CN 102257035 A EP 2199315 A1 IL 213251 A JP 5788804 B2 JP 2012512957 A KR 20110104505 A MY 155370 A RU 2011129439 A SG 171904 A1 TW 201033409 A US 2011290659 A1 WO 2010069810 A1	23-11-2011 23-06-2010 29-10-2015 07-10-2015 07-06-2012 22-09-2011 15-10-2015 27-01-2013 28-07-2011 16-09-2010 01-12-2011 24-06-2010
US 4146442 A	27-03-1979	GB 1602584 A US 4146442 A	11-11-1981 27-03-1979

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 キーンレ, マルセル パトリク

ドイツ、67117 リムブルガーホーフ、シュイパイアラー シュトラーセ 2

(72)発明者 マイアー, ディーター

ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 38

(72)発明者 アルノルト, マルコ

ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 38

(72)発明者 ハーグ, アレクサンドラ

ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 38

(72)発明者 エムネ, シャルロット

ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 38

(72)発明者 フリュージェル, アレクサンダー

ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 38

F ターム(参考) 4J002 CH021 DA076 DA086 DA116 GH01 HA04

4J005 AA04 AA12 AA14 BB02

4K023 AA17 AA19 BA06 BA29 CB32 CB36 EA01