I835422

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I835422 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：111145030　(22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl.：　*C25D3/38　(2006.01)*　*C08G65/334　(2006.01)*

(30)優先權：2022/03/01　世界智慧財產權組織　PCT/JP2022/008580

(71)申請人：日商傑希優股份有限公司 (日本) JCU CORPORATION　(JP)

日本國東京都臺東區東上野 4 丁目 8 番 1 號

(72)發明人：岸本一喜 KISHIMOTO, KAZUKI (JP) ；樋口翔太 HIGUCHI, SHOTA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW　201704546A

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：5 項　圖式數：0　共 36 頁

(54)名稱

包含含有銃基之醚化合物之鍍敷液

(57)摘要

本發明提供一種通孔填充特性優異，可形成平坦之鍍敷表面之鍍敷液。

本發明係含有水溶性之金屬鹽、及含有銃基之醚化合物之鍍敷液。金屬鹽較佳為包含銅之鹽，含有銃基之醚化合物較佳為質量平均分子量 2,000 以上 10,000 以下之化合物。又，於鍍敷液中之含有銃基之醚化合物之濃度較佳為 0.1 mg/L ～ 1 g/L。

公告本

I835422

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含含有銃基之醚化合物之鍍敷液

【中文】

本發明提供一種通孔填充特性優異，可形成平坦之鍍敷表面之鍍敷液。

本發明係含有水溶性之金屬鹽、及含有銃基之醚化合物之鍍敷液。金屬鹽較佳為包含銅之鹽，含有銃基之醚化合物較佳為質量平均分子量2,000以上10,000以下之化合物。又，於鍍敷液中之含有銃基之醚化合物之濃度較佳為0.1 mg/L～1 g/L。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含含有銃基之醚化合物之鍍敷液

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種鍍敷液。更具體而言，係關於一種通孔填充特性優異，可形成平坦之鍍敷表面的包含含有銃基之醚化合物之鍍敷液。

【先前技術】

【0002】

於基材上鍍敷金屬之技術係用於電子材料之領域，應用於液晶顯示器、半導體裝置等電子機器等。例如，作為於細線線路等印刷電子線路或半導體用晶圓等各種部位應用金屬之技術，大多使用鍍敷處理。作為金屬，主要使用具有良好之電特性，可進行多種處理方法之銅。

【0003】

於印刷配線板之製造中，有時將配線間之間隙或通孔等孔以銅等金屬嵌埋。於半導體用晶圓之製造中，亦會進行將於晶圓表面所形成之微小通孔或溝槽等以金屬嵌埋之操作。特別是，於以增層法為代表之基板積層法中，大多使用所謂之通孔填充鍍敷，即填埋層間之連接孔(洞)(填充)。

【0004】

作為以此種通孔填充鍍敷為代表之金屬嵌埋技術，已知有電解鍍敷法，作為鍍敷液，例如使用酸性之硫酸銅鍍敷液或鹼性之氰系或焦磷酸系銅鍍敷液等。其中，就與鹼性之鍍敷液相比容易進行液體管理或電沈積速度控制等之方面而言，廣泛使用含有以硫酸銅為代表之強酸之金屬鹽的鍍

敷液。

【0005】

於嵌埋鍍敷處理中，通常使用如下組成之鍍敷液，其除金屬鹽以外，還含有稱為勻塗劑(整平劑)之有機物，進而含有酸及界面活性劑等。藉由含有勻塗劑，可控制鍍敷之電沈積性，將通孔或溝槽、配線間之間隙完全嵌埋，而可實現均勻性狀之鍍敷處理。

【0006】

例如，於專利文獻1中，揭示有一種含有勻塗劑之硫酸銅鍍敷液，該勻塗劑包含抑制電沈積反應之高分子界面活性劑、促進電沈積速度之二硫代雙烷磺酸等硫系飽和有機化合物、高分子胺化合物。於專利文獻2中，揭示有一種錫鍍敷液，其以具有苯基等之銃化合物作為勻塗劑，並進而含有非離子系界面活性劑。於專利文獻3中，揭示有一種三級胺化合物作為新穎之勻塗劑，該三級胺化合物係將使具有縮水甘油醚基之化合物與含氮雜環化合物反應而得到。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本專利特開2003-105584號公報

[專利文獻2]日本專利特開2016-183410號公報

[專利文獻3]國際公開第2011/135716號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0008】

於近年來之印刷配線板或半導體用晶圓之製造中，要求藉由鍍敷將間隙完全嵌埋，且高度地平坦化。專利文獻1所揭示之鍍敷液於此種高水準之平坦化上存在困難。於專利文獻2所記載之技術中，藉由添加特定之勻塗劑而改善了錫鍍敷表面之平滑性，該等勻塗劑於除錫以外之金屬鍍敷液中難以作為平滑劑發揮功能。此種課題雖由專利文獻3所揭示之胺系勻塗劑解決，但希望鍍敷表面進一步平坦化。根據用途，亦需要使鍍敷液不含氮成分。

【0009】

本發明係鑒於此種實際情況而完成者，其目的在於提供一種通孔填充特性優異，可形成平坦之鍍敷表面之鍍敷液。

[解決問題之技術手段]

【0010】

本發明人等發現，藉由於鍍敷液中包含含有銃基之醚化合物作為勻塗劑，而獲得平坦化性能優異之鍍敷液，從而完成本發明。

【0011】

(1)本發明之第1發明係含有：

水溶性之金屬鹽、及

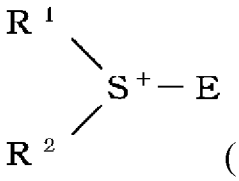
含有銃基之醚化合物之

鍍敷液。

【0012】

(2)本發明之第2發明係如第1發明之鍍敷液，其中上述含有銃基之醚化合物具有式1所示之結構：

[化1]



(式1)

(式1中，R^1及R^2分別獨立地為經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基，R^1與R^2亦可彼此鍵結而形成環狀結構；E為上述含有銃基之醚化合物中之醚部位、或上述醚部位所鍵結之經取代或未經取代之脂肪族或芳香族的烴基)。

【0013】

(3)本發明之第3發明係如第2發明之鍍敷液，其中上述含有銃基之醚化合物為具有上述R^1及上述R^2所示之基之有機硫化合物與具有反應性基之醚化合物的反應產物。

【0014】

(4)本發明之第4發明係如第1至第3發明中任一項之鍍敷液，其中上述含有銃基之醚化合物為質量平均分子量2,000以上10,000以下之化合物。

【0015】

(5)本發明之第5發明係如第1至第4發明中任一項之鍍敷液，其中上述金屬鹽為包含銅之鹽之鍍敷液。

【0016】

(6)本發明之第6發明係如第1至第5發明中任一項之鍍敷液，其以0.1 mg/L～1 g/L之濃度含有上述含有銃基之醚化合物。

[發明之效果]

【0017】

根據本發明，可提供一種通孔填充特性優異，可形成平坦之鍍敷表

面之鍍敷液。本發明之鍍敷液還能夠於需要無氫鍍敷液之用途中，代替先前之勻塗劑。

【實施方式】

【0018】

以下，對本發明之實施方式進行說明，但其等為例示性表示者，因此只要不脫離本發明之技術思想，則當然可進行各種變形。

【0019】

《1.鍍敷液》

本發明之鍍敷液含有：水溶性之金屬鹽、及含有硫基之醚化合物。

【0020】

[關於鍍敷液之構成]

(1)水溶性之金屬鹽

構成本發明之鍍敷液之水溶性之金屬鹽並無特別限制，包含銅(Cu)、錫(Sn)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鎳(Ni)、鈷(Co)、鋅(Zn)、銀(Ag)、金(Au)、鉑(Pt)、鈀(Pd)、銦(In)、鉬(Mo)、鎢(W)、鉛(Pb)、錸(Re)、銠(Rh)、釕(Ru)、鋨(Os)、銥(Ir)、鉍(Bi)、鋁(Al)等之水溶性金屬鹽，亦進而包含如鍺(Ge)或砷(As)、銻(Sb)之半金屬之水溶性鹽等任何用於鍍敷之鹽。亦可併用複數種金屬鹽，而製成青銅鍍敷或焊料鍍敷等複合鍍敷用之鍍敷液。

【0021】

再者，本發明中「含有水溶性之金屬鹽之鍍敷液」係指包含可自廣泛之液體中檢測出水溶性之金屬鹽之所有鍍敷液。即，只要為如上述之金屬離子化後溶解而成之鍍敷液，例如使不溶性之金屬酸化物溶解於酸中而

得到之金屬鹽等亦相當於本發明中之「水溶性之金屬鹽」。又，本發明之鍍敷液較佳為該等金屬鹽之水溶液，亦可含有：甲醇、乙醇等醇；四氫呋喃(THF)、二噁烷、各種乙二醇二甲醚等醚；碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯等碳酸酯；乙腈、二甲基甲醯胺(DMF)、吡咯啶酮等含氮溶劑；二甲基亞碸(DMSO)等含硫溶劑等有機溶劑。根據目的及要使用之金屬鹽，亦可將有機溶劑作為主溶劑。

【0022】

水溶性金屬鹽中與金屬之相對離子之種類亦無特別限制。例如可例舉：以硝酸、硫酸、鹽酸為代表之氫鹵酸，以磷酸、氯酸為代表之含氧酸等無機酸之陰離子；甲磺酸、丙磺酸等烷磺酸類、羥乙磺酸、丙醇磺酸等烷醇磺酸類，檸檬酸、酒石酸、甲酸等脂肪族或芳香族羧酸等有機酸之陰離子等，但並不限於其等。構成本發明之鍍敷液之金屬鹽可為如鉬酸鹽或氯鉑酸鹽般於陰離子中具有金屬元素之鹽，該情形時之相對陰離子亦可為鹼金屬離子或銨離子等任意者。又，例如亦可含有如鉬酸鎳之鹽，製成鎳-鉬合金鍍敷用之鍍敷液。

【0023】

如上所述，本發明之鍍敷液可含有任何金屬之鹽，若考慮到於電子材料領域之使用，則較佳為包含銅、金、鎳、錫等金屬之鹽。該等金屬大多用於製造印刷配線板或半導體用晶圓，又，若為含有此種金屬鹽之鍍敷液，則利用本發明之平坦化性能變得顯著。特佳為以硫酸銅或硝酸銅為代表之包含銅之鹽。

【0024】

本發明之鍍敷液中水溶性金屬鹽之濃度並無特別限制，可根據所含

有之金屬鹽或鍍敷對象而任意地設定。通常於電子材料領域之鍍敷中，採用以金屬離子之質量換算計為10～80 g/L、尤其是35～75 g/L左右之濃度，本發明之鍍敷液亦可設為此種離子濃度。

【0025】

再者，於上述中提及使金屬酸化物於酸溶解之實施方式，酸之含有亦具有容易進行鍍敷液之管理或電沈積速度之控制等之優點。於本發明中，即便於使用水溶性之金屬鹽作為原料之情形時，亦較佳為鍍敷液含有酸。此處所使用之酸並無特別限制，硫酸或硝酸等上述之無機酸及/或有機酸中之所需者可根據鍍敷液之組成或鍍敷對象來使用。例如，於水溶性金屬鹽為硫酸銅之情形時，較佳為鍍敷液含有硫酸作為酸。酸之濃度亦無限制，例如可設定為5～200 g/L、尤其是10～150 g/L左右。

【0026】

(2)含有銃基之醚化合物

本發明之鍍敷液含有上述水溶性之金屬鹽、以及含有銃基之醚化合物。藉此，可改善鍍敷液之通孔填充特性，形成平坦之鍍敷表面。

【0027】

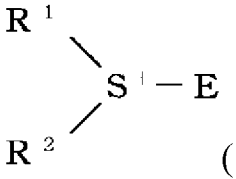
此處，含有銃基之醚化合物係指具有銃基(R_3S^+-基：R為氫原子或有機基)與醚鍵(-O-)之化合物，既為一種醚化合物，同時亦為一種銃化合物。本發明之鍍敷液可含有作為含有銃基之醚化合物之任何化合物，其種類並無特別限制。亦可併用複數種含有銃基之醚化合物。

【0028】

其中，特佳為鍍敷液所含有之含有銃基之醚化合物具有下述之式1所示之結構。若含有銃基之醚化合物具有式1之結構，則本發明之鍍敷液之

平坦化性能進一步優異。

[化2]



(式1)

【0029】

於上述式1中，R^1及R^2分別獨立地為經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基，R^1與R^2亦可彼此鍵結而形成環狀結構。此處，R^1及R^2中之至少一者較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基，尤其更佳為碳數1～3之烷基。若為此種結構，則本發明之鍍敷液更易發揮平坦化性能。又，於R^1與R^2彼此鍵結而形成環狀結構之情形時，較佳為R^1及R^2鍵結而成為伸烷基、尤其是碳數3～7之伸烷基，並與硫原子一同形成4員環～8員環。於R^1及/或R^2為芳香族烴基之情形時，該烴基較佳為經取代或未經取代之苯基。此處，苯基等芳香族烴基及脂肪族烴基上之取代基之種類、數量、及位置並無特別限制。關於本發明之鍍敷液所具有之平坦化性能，無論是於R^1及/或R^2之烴基、尤其是芳香族烴基具有如烷基或烷氧基之推電子基之情形時，還是於具有如鹵基或鹵代烴基之拉電子基之情形時，均不會有損。

【0030】

又，於上述式1中，E係如上述之含有銃基之醚化合物中之醚部位、或該醚部位所鍵結之經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基。此處，醚部位只要具有1個以上醚鍵(-O-)即可，其結構並無特別限制。例如可為以烷氧基或苯氧基為代表之各種氧基、具有此種氧基作為取代基之脂肪族或芳香族烴基、如聚氧乙烯基之具有複數個醚鍵之基、於側鏈具有如上述之氧基之胺基、醯胺基、醯基等。又，關於具有氧基作為取代基之脂肪族

或芳香族烴基，例如可為甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基、甲氧基苯基等式量較小之基，亦可為具有長鏈烷氧基之烴基、具有甲氧基或乙氧基之長鏈烷基或長鏈烯基等式量較大之基。聚氧乙烯基其碳數等亦無特別限制。

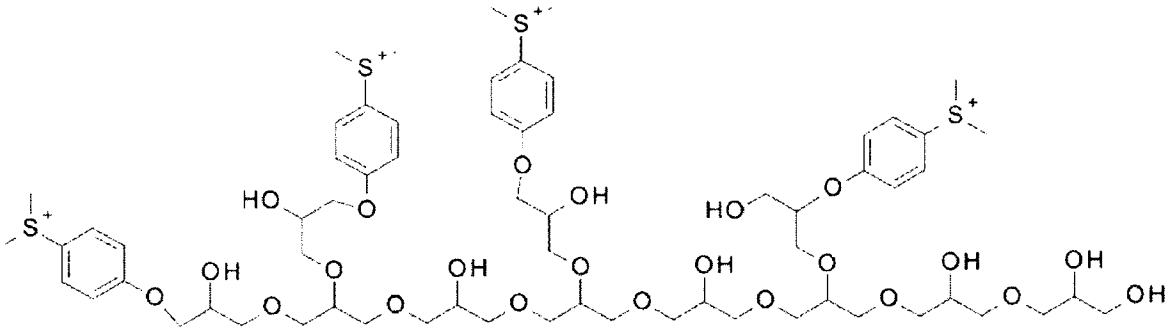
【0031】

上述之取代基E還可於末端及/或側鏈具有其他銨基。此處，「其他銨基」可與取代基E所鍵結之先前之銨基同種，亦可不同。含有銨基之醚化合物中之銨基的數量並無特別限制，藉由含有於分子中具有較佳為1～20個、尤其是2～10個銨基之醚化合物，可使鍍敷液之平坦化性能特別優異。

【0032】

含有銨基之醚化合物特佳為醚部位具有環氧烷結構，例如環氧乙烷結構，尤其是聚環氧乙烷結構。具有環氧烷結構之含有銨基之醚化合物由於通常水溶性良好，故於鍍敷液中可大量地含有。因此，可進一步改善鍍敷液之平坦化性能。又，如下所述，具有環氧烷結構之醚化合物可相對容易地進行製備。作為具有聚氧伸烷基結構之含有銨基之醚化合物的具體例，例如可例舉如下述式1-1之化合物。

[化3]



(式1-1)

【0033】

於式1-1之化合物中，相當於式1中之R^1及R^2之基均為甲基，相當於E之基為醚部位所鍵結之芳香族烴。通常芳香族磺醯基化合物較脂肪族磺醯基化合物穩定，因此於本發明所使用之含有銃基之醚化合物中，取代基R^1、R^2、及E之硫原子側位置亦較佳為經取代或未經取代之芳香族烴基，特佳為經取代或未經取代之苯基。然而，含有銃基之醚化合物並不限於此種結構。

【0034】

如上所述，含有銃基之醚化合物亦可為一定程度長之鏈長且分子量較大之化合物。含有銃基之醚化合物之分子量並無特別限制，質量平均分子量較佳為500以上100,000以下，其中較佳為1,000以上15,000以下，特佳為2,000以上10,000以下。亦如下述之實施例所示，含有此種分子量之含有銃基之醚化合物的鍍敷液顯示出優異之平坦化性能。特別是通孔填充性能，通常有鍍敷液中之含有銃基之醚化合物之分子量越大，則通孔填充性能變得越良好之傾向，含有質量平均分子量為2,000以上之含有銃基之醚化合物的鍍敷液特別良好。又，若含有銃基之醚化合物之質量平均分子量為10,000左右以下，則亦保證充分之水溶性，因此可於本發明之鍍敷液中更大量地含有，而能夠使平坦化性能進一步良好。再者，含有銃基之醚化合物之分子量例如可藉由凝膠滲透層析法(GPC)等，將單分散聚環氧乙烷或聚乙二醇等作為標準來測定。

【0035】

(含有銃基之醚化合物之製備)

作為含有銃基之醚化合物，例如可藉由有機硫化合物與具有反應性

基之醚化合物之反應而製備。於本發明之較佳之一實施方式中，含有銃基之醚化合物為具有上述R^1及R^2所示之基之有機硫化合物與具有反應性基之醚化合物的反應產物。

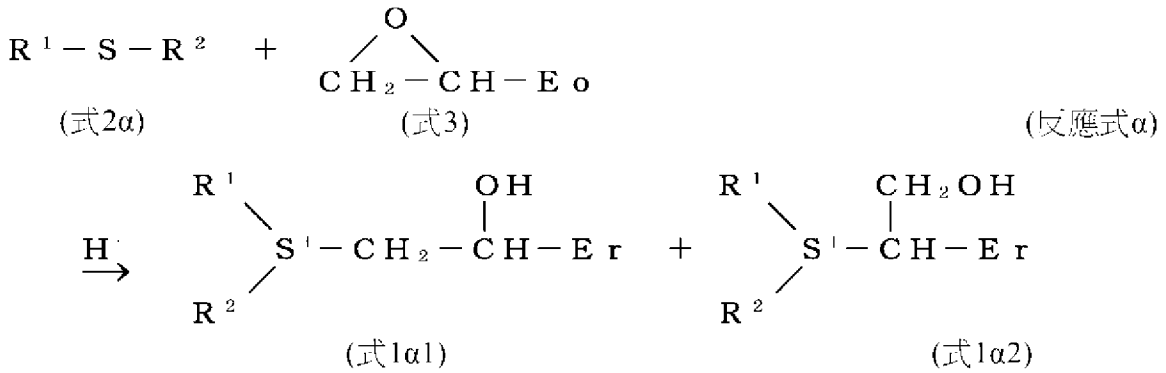
【0036】

此處，醚化合物上之反應性基並無特別限制，可自環氧基、磺醯基、磺醯氧基、羧基、胺基等各種反應性基中選擇所需之基。或者，亦可利用過氧化物等使具有烯丙基之醚化合物與含烯丙基之銃化合物鍵結而製備含有銃基之醚化合物。其中，就反應確實且迅速進行之方面而言，作為反應性基，較佳為環氧基或磺醯氧基，特佳為環氧基。

【0037】

於反應性基為環氧基之情形時，例如，可如下述之反應式α般，藉由使式2α所表示之有機硫化合物與式3所表示之含環氧基之醚化合物於甲磺酸等酸之存在下發生反應，而製備如式1α1及/或式1α2之含有銃基之醚化合物。

[化4]



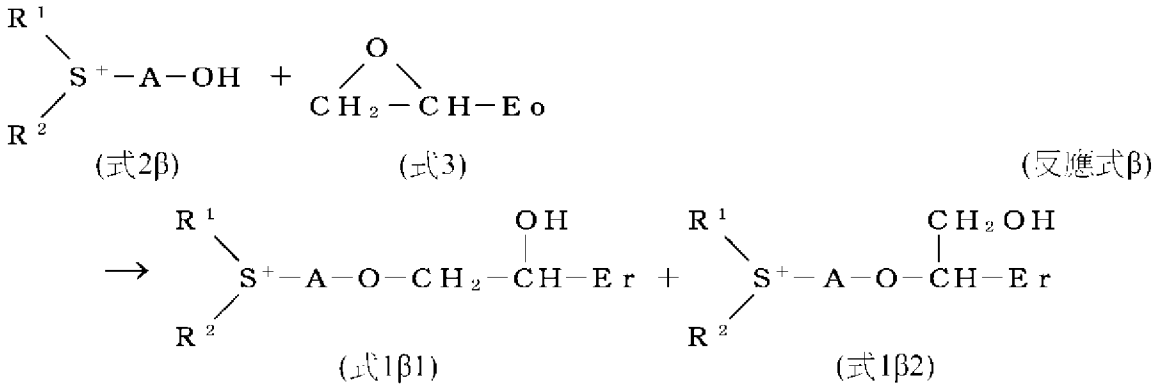
此處，R^1及R^2與上述式1中之R^1及R^2相同；Eo及Er為包含醚部位之基；$-CH_2-CH(OH)-Er$等為相當於式1中之-E，即式1所表示之含有銃基之醚化合物中之醚部位的基。再者，式1α1及式1α2中之基Er以與式3中之基

Eo不同之符號來表示，其原因在於有時Eo本身會發生反應而變化成其他基(例如Eo進而具有環氧基，將該等環氧基作為起點進行聚合等)。

【0038】

或者，例如亦可如下述之反應式β所示，藉由使如式2β所表示之具有羥基之銃化合物、與式3所表示之含環氧基之醚化合物於碳酸鉀等觸媒存在下發生反應，而製備如式1β1及/或式1β2之含有銃基之醚化合物。

[化5]

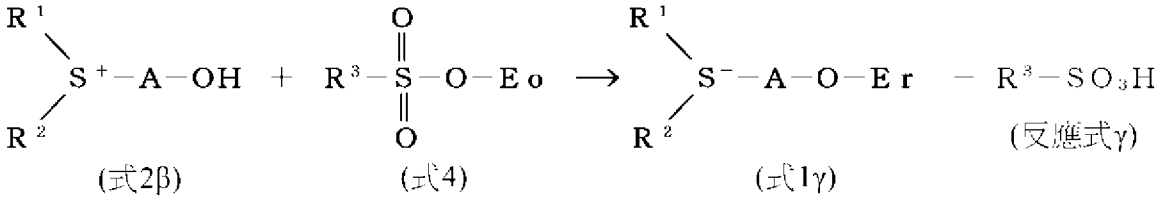


此處，R^1及R^2與上述式1中之R^1及R^2相同；A為經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之2價烴基；Eo及Er為包含醚部位之基；-A-O-CH_2-CH(OH)-Er等為相當於式1中之-E之基。式1β1及式1β2所表示之化合物相當於在式1所表示之含有銃基之醚化合物中，E為醚部位所鍵結之經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基的化合物。

【0039】

又，於反應性基為磺醯氧基之情形時，例如亦可如下述之反應式γ所示，藉由使如式2β所表示之具有羥基之銃化合物與式4所表示之含磺醯氧基之醚化合物於碳酸鉀等觸媒存在下發生反應，而製備如式1γ之含有銃基之醚化合物。

[化6]



此處，R^1及R^2、A、以及Eo及Er與上述反應式β中之取代基相同，R^3為經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基，例如為甲基。

【0040】

再者，於以反應式α為代表之反應中，亦可使用除甲磺酸以外之酸，例如硫酸、磷酸、乙酸等。以反應式β及γ為代表之反應中，亦可使用除碳酸鉀以外之觸媒，例如氫氧化鈉、三乙胺等。

【0041】

(2-1)有機硫化合物

又，含有銃基之醚化合物亦可自具有取代基R^1及R^2之任何有機硫化合物製備，較佳為使用上述之式2α所表示之有機硫化合物及/或式2β所表示之有機硫化合物。

【0042】

於式2α及2β所表示之有機硫化合物中，R^1及R^2彼此獨立地為經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基，亦可彼此鍵結而形成環狀結構。如關於式1之說明中所記載，R^1及R^2中之至少一者較佳為脂肪族烴基，更佳為烷基，尤其更佳為碳數1～3之烷基。又，於R^1與R^2彼此鍵結之情形時，較佳為R^1及R^2與硫原子一同形成4員環～7員環。於R^1及/或R^2為芳香族烴基之情形時，該烴基較佳為經取代或未經取代之苯基。

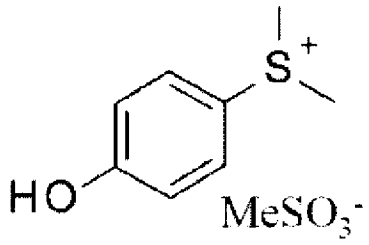
【0043】

於式2β所表示之有機硫化合物中，A可為經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之2價烴基，較佳為經取代或未經取代之芳香族烴基，更佳為經取代或未經取代之伸苯基。若為具有酚性羥基之有機硫化合物，則容易與醚化合物中之環氧基或磺醯氧基等反應性基發生反應。-A-OH基特佳為對羥基苯基。

【0044】

又，於式2β所表示之有機硫化合物中，R^1及R^2較佳為碳數1～6之烴基，其中較佳為碳數1～3之烷基。R^1及R^2這兩者特佳為甲基。式2β所表示之有機硫化合物的之特佳之一個實施方式為下述式2-1所表示之化合物。當然，除此以外之有機硫化合物亦可較佳地使用。

[化7]



(式2-1)

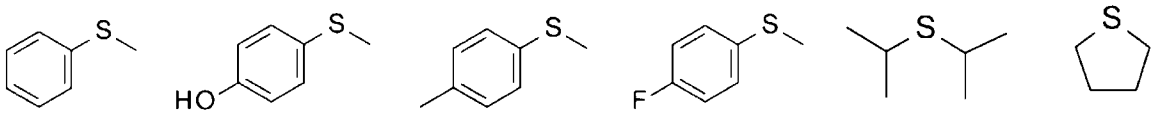
【0045】

再者，式2β所表示之有機銃化合物之相對陰離子並無特別限制，可為以甲磺酸根陰離子為代表之烷磺酸根陰離子、以四氟硼酸根陰離子為代表之硼酸系陰離子、以六氟磷酸根陰離子為代表之磷酸系陰離子、硫酸根陰離子、硝酸根陰離子、鹵化物離子等任何類型之陰離子。

【0046】

作為式2α所表示之有機硫化合物之特佳之實施方式，例如可例舉下述之式2-2～式2-7所表示之化合物。

[化8]



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

【0047】

當然，除式2-2～式2-7以外之有機硫化合物亦可較佳地使用。再者，式2-3所表示之化合物亦可通過分子中之羥基(酚性羥基)，而如反應式β所示與醚化合物發生反應。

【0048】

(2-2)具有反應性基之醚化合物

與有機硫化合物反應之醚化合物只要如上所述地具有反應性基，則可為任何者，較佳為含有環氧基或磺醯氧基作為反應性基。更佳為上述式3或式4所表示之醚化合物。式3及式4中之取代基Eo較佳為具有環氧烷結構，例如環氧乙烷結構，尤其是聚環氧乙烷結構。其分子量亦無特別限制，質量平均分子量較佳為50以上10,000以下，其中較佳為70以上5,000以下，特佳為100以上1,000以下。

【0049】

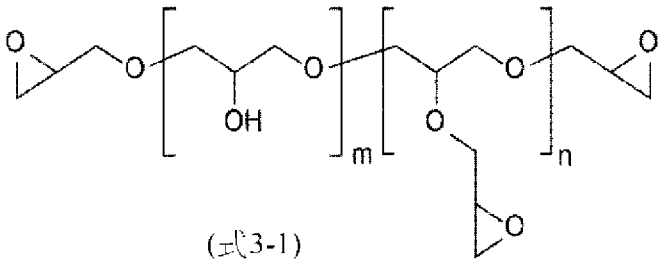
又，醚化合物較佳為於分子中具有2個以上環氧基。若環氧基有複數個，則在與有機硫化合物反應時，亦進行醚化合物彼此之聚合反應，而可生成具有聚氧伸烷基結構之含有銃基之醚化合物。其結果為，所得到之含有銃基之醚化合物為高分子量，同時水溶性亦變得良好，可使鍍敷液平坦化性能進一步優異。

【0050】

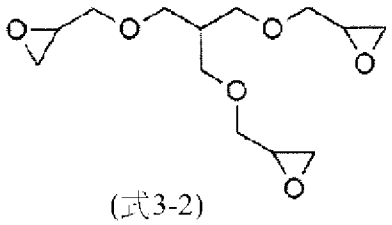
作為式3所表示之具有反應性基之醚化合物之特佳之實施方式，例如

可例舉下述之式3-1～式3-4所表示之化合物。

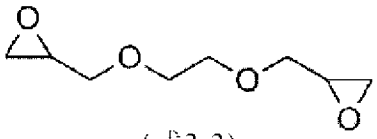
[化9]



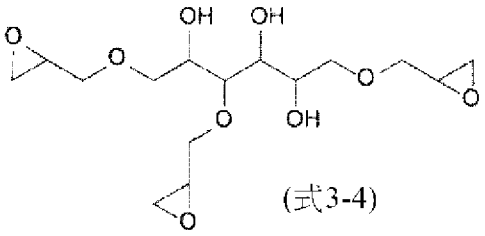
(式3-1)



(式3-2)



(式3-3)



(式3-4)

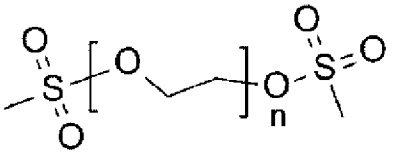
【0051】

當然，亦可將除上述以外之含環氧基之醚化合物用作式3之化合物。於式3-1中，m及n分別較佳為0～10之整數，特佳為1～6之整數；m＋n較佳為1～20，特佳為2～10。再者，亦可併用複數種式3-1所表示之化合物等。於該情形時、或式3-1所表示之化合物彼此聚合之情形時，m及n之平均值不一定為整數，但此種實施方式亦包含於本發明之範圍內。

【0052】

作為式4所表示之具有反應性基之醚化合物之特佳之實施方式，例如可例舉下述之式4-1所表示之化合物。

[化10]



(式4-1)

【0053】

當然，除此以外之含磺醯氧基之醚化合物亦可較佳地使用。再者，於式4-1中，n較佳為1～10,000之整數，特佳為2～1,000之整數。亦可併用複數種式4-1所表示之化合物等。於該情形時，n之平均值不一定為整數，此種實施方式亦包含於本發明之範圍內。

【0054】

藉由使該等醚化合物與上述之有機硫化合物反應，可合成含有銃基之醚化合物。例如，藉由依據反應式β使式2-1所表示之有機硫化合物與式3-1所表示之醚化合物反應，可製備上述之式1-1之化合物。再者，反應時之有機硫化合物與醚化合物中之反應性基的莫耳比不一定需要設為1：1左右，例如設為1：0.9～1：1.1左右。根據作為目標之含有銃基之醚化合物之結構或分子量，亦可將醚化合物中之反應性基：有機硫化合物之等量比設為例如1：0.1～1：0.9、尤其是1：0.2～1：0.8等，而使醚化合物彼此聚合。

【0055】

(含有銃基之醚化合物之含量)

於本發明之鍍敷液中，含有銃基之醚化合物之含量並無特別限制，可根據鍍敷對象或要使用之金屬鹽而任意地設定。例如可以0.1 mg/L～1 g/L左右之濃度包含含有銃基之醚化合物，其中更佳為以1～700 mg/L左右之濃度包含含有銃基之醚化合物，特佳為以1～500 mg/L左右之濃度包含含有銃基之醚化合物。若含有銃基之醚化合物之含量為0.1 mg/L左右以上，則鍍敷液表現出良好之平坦化性能，若含有銃基之醚化合物之含量為1 g/L左右以下，則於成本上有利。

【0056】

(3)添加劑

如上所述，本發明之鍍敷液含有：水溶性之金屬鹽及含有銃基之醚化合物。又，就容易進行鍍敷液之管理或電沈積速度之控制等方面而言，可視需要進而含有如上述之硫酸等酸。

【0057】

又，於本發明之鍍敷液中，根據需要，亦可含有鹵化物離子、以及光澤劑、界面活性劑、錯合劑、抗氧化劑、導電性鹽、濕潤劑類、酞菁化合物或以詹納斯綠為代表之色素等添加劑。以下，對該等添加劑中之若干添加劑進行說明，但本發明之鍍敷液可含有之添加劑並不限於其等。

【0058】

(鹵化物離子)

又，於通常之酸性金屬鍍敷液中，亦有時添加鹵化物離子，以進行光澤金屬鍍敷或整平。於本發明中，亦可於鍍敷液中視需要添加氯、溴、碘等鹵化物離子。特佳為氯化物離子(Cl^-)。該情形時之鹵化物離子之濃度以鍍敷液整體中之離子質量濃度計，例如可設為0.01～150 mg/L、較佳為10～100 mg/L左右。

【0059】

(光澤劑)

光澤劑不僅對鍍敷皮膜賦予光澤，還促進於凹部之金屬之析出，而可有助於鍍敷表面之平坦化。光澤劑之種類並無特別限制，可例舉：苯甲醛、鄰氯苯甲醛、2,4,6-三氯苯甲醛、間氯苯甲醛、對硝基苯甲醛、對羥基苯甲醛、糠醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛、2-羥基-1-萘甲醛、3-苊甲醛、亞

苄基丙酮、吡啶丙酮、糠基丙酮、桂皮醛、大茴香醛、柳醛、巴豆醛、丙烯醛、戊二醛、三聚乙醛、香草醛等各種醛；三吩、咪唑、吲哚、喹啉、2-乙烯基吡啶、苯胺、啡啉、新銅洛因、吡啶甲酸、硫脲類、N-(3-羥基亞丁基)對磺胺酸、N-亞丁基磺胺酸、N-苯亞烯丙基磺胺酸、2,4-二胺基-6-(2'-甲咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三吩、2,4-二胺基-6-(2'-乙基-4-甲基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三吩、2,4-二胺基-6-(2'-十一烷基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三吩、水楊酸苯、或苯并噻唑、2-巰苯并噻唑、2-甲基苯并噻唑、2-胺基苯并噻唑、2-胺基-6-甲氧基苯并噻唑、2-甲基-5-氯苯并噻唑、2-羥基苯并噻唑、2-胺基-6-甲基苯并噻唑、2-氯苯并噻唑、2,5-二甲基苯并噻唑、5-羥基-2-甲基苯并噻唑等苯并噻唑類；二硫化雙(3-磺丙基鈉)等硫化物類等。其等中，藉由含有硫化物系化合物作為光澤劑，可進一步改善本發明之鍍敷液之平坦化特性。特佳為二硫化雙(3-磺丙基鈉)。再者，於含有光澤劑之情形時，其濃度較佳為設為0.01 mg/L～50 mg/L左右、尤其是0.1 mg/L～10 mg/L左右。

【0060】

(界面活性劑)

作為界面活性劑，並無特別限制，可自通常之陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、非離子系界面活性劑、及兩性界面活性劑等中選擇所需者。於含有界面活性劑之情形時，其濃度較佳為設為10 mg/L～50 g/L左右、尤其是50 mg/L～500 mg/L左右。

【0061】

作為陰離子系界面活性劑，例如可例舉：聚氧乙烯壬基醚硫酸鈉等聚氧伸烷基烷基醚硫酸鹽、聚氧乙烯十二烷基苯基醚硫酸鈉等聚氧伸烷基

烷基苯基醚硫酸鹽、十二烷基苯磺酸鈉等烷基苯磺酸鹽、1-萘酚-4-磺酸鈉、2-萘酚-3,6-二磺酸二鈉等萘酚磺酸鹽、二異丙基萘磺酸鈉、二丁基萘磺酸鈉等(聚)烷基萘磺酸鹽、十二烷基硫酸鈉、油基硫酸鈉等烷基硫酸鹽等。

【0062】

作為陽離子系界面活性劑，例如可例舉：單～三烷胺鹽、二甲基二烷基銨鹽、三甲基烷基銨鹽、十二烷基三甲基銨鹽、十六烷基三甲基銨鹽、十八烷基三甲基銨鹽、十二烷基二甲基銨鹽、十八碳烯基二甲基乙基銨鹽、十二烷基二甲基苄基銨鹽、十六烷基二甲基苄基銨鹽、十八烷基二甲基苄基銨鹽、三甲基苄基銨鹽、三乙基苄基銨鹽、十六烷基吡啶鎓鹽、十二烷基吡啶鎓鹽、十二烷基甲基吡啶鎓鹽、十二烷基咪唑啉鎓鹽、油基咪唑啉鎓鹽、十八烷基胺乙酸酯、十二烷基胺乙酸酯等。

【0063】

作為非離子系界面活性劑，例如可例舉：糖酯、脂肪酸酯、烷氧基磷酸(鹽)、山梨糖醇酯、脂肪族醯胺等與環氧乙烷及/或環氧丙烷之加成縮合物；矽系聚氧乙烯醚、矽系聚氧乙烯酯、氟系聚氧乙烯醚、氟系聚氧乙烯酯、環氧乙烷及/或環氧丙烷與烷基胺或二胺之縮合產物之硫酸化或磺化加成物等。

【0064】

作為兩性界面活性劑，例如可例舉：甜菜鹼、羧基甜菜鹼、咪唑啉鎓甜菜鹼、磺基甜菜鹼、胺基羧酸等。

【0065】

(錯合劑)

錯合劑係可有助於鍍敷液中之金屬離子之穩定化或合金鍍敷中之析出合金組成之均勻化的添加劑。特別是於包含銀等貴金屬之鍍敷液中，通常使用羥基羧酸、多羧酸、單羧酸等錯合劑。於含有錯合劑之情形時，其濃度例如可設為0.1 g/L～500 g/L左右、尤其是1 g/L～100 g/L左右。作為錯合劑之具體例，可例舉：葡萄糖酸、檸檬酸、葡庚糖酸、葡萄糖酸內酯、葡庚糖酸內酯、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、抗壞血酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、二甘醇酸、硫代乙醇酸、硫代雙乙醇酸、硫甘醇、硫代雙乙醇、巰基琥珀酸、3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、3,6,9-三硫代癸烷-1,11-二磺酸、硫代雙(十二烷乙二醇)、二硫化二(6-甲基苯并噻唑)三磺酸、二硫化二(6-氯苯并噻唑)二磺酸、葡萄糖酸、檸檬酸、葡庚糖酸、葡萄糖酸內酯、葡庚糖酸內酯、二硫代二苯胺、二硫化二吡啶基、巰基琥珀酸、亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、乙二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙三胺五乙酸(DTPA)、氮基三乙酸(NTA)、亞胺基二乙酸(IDA)、亞胺基二丙酸(IDP)、羥乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、三乙四胺六乙酸(TTHA)、乙二氧基雙(乙基胺)-N,N,N',N'-四乙酸、甘胺酸類、氮基三甲基膦酸、或其等之鹽等。又，亦可含有硫脲類等含硫化合物、三(3-羥丙基)膦等。

【0066】

(抗氧化劑)

抗氧化劑由於可用以防止金屬鹽之氧化，故於錫鍍敷液等中較為重要。抗氧化劑例如可以0.1 g/L～500 g/L左右、尤其是1 g/L～100 g/L左右之濃度含有。作為抗氧化劑，例如可例舉：次磷酸類、抗壞血酸、苯酚磺酸、甲酚磺酸、對苯二酚磺酸、對苯二酚、α或β-萘酚、鄰苯二酚、間苯

二酚、間苯三酚、肼、苯酚磺酸、鄰苯二酚磺酸、羥基苯磺酸、萘酚磺酸、及其等之鹽等。

【0067】

[關於鍍敷液之製備]

本發明之鍍敷液可根據如上所述之成分，使用常法來製備，其詳細情況可考慮各成分之組成或調配量等來適當決定。

【0068】

《2.鍍敷處理》

如上所述，藉由使用本發明之鍍敷液進行鍍敷處理，而可使印刷配線板或半導體用晶圓等之空隙平坦化，形成平坦之鍍敷表面。

【0069】

(鍍敷對象)

本發明之鍍敷液可用於各種基板、晶圓等任意對象。根據本發明之鍍敷液，可形成平坦之鍍敷表面。本發明之鍍敷液之均勻電沈積性亦優異，又，亦可使自亞微米至數百微米之各種尺寸之空隙平坦化。進而本發明之鍍敷液之各向異性亦優異，而亦可僅主要鍍敷目標部位，因此可用於電子零件等之鍍敷。作為電子零件，可例舉：印刷基板、軟性印刷基板、膜載體、半導體積體線路、電阻、電容器、過濾器、電感器、熱阻器、石英晶體振子、開關、導線等，本發明之鍍敷液之對象並不限於其等。亦可如晶圓之凸塊電極等，將本發明之鍍敷液應用於電子零件之一部分而形成皮膜。

【0070】

於利用本發明之鍍敷液鍍敷基板之情形時，對象基板並無特別限

定。例如，可將於樹脂製等之基板上形成金屬等導電層並進行圖案化而成者、或於表面上設置有微細之線路圖案之矽晶圓等半導體基板、印刷基板等電子線路用基板等作為鍍敷對象。

【0071】

於該等基板中，盲孔、微細配線用之溝槽(槽)、貫通基板之穿孔等亦可混合存在。由於本發明之鍍敷液之通孔填充特性優異，故適合具有通孔或溝槽之基板之鍍敷。本發明之鍍敷液亦可用於基板之配線形成用。

【0072】

作為該等基板之具體例，可例舉：直接安裝IC(積體電路，integrated circuit)裸晶片之封裝基板等印刷基板；或直接安裝LSI(大規模積體電路，large scale integration)等之矽晶圓、進而以製造半導體晶片本身為目的之矽晶圓基板等。

【0073】

(鍍敷操作)

本發明之鍍敷液例如可藉由通常之鍍敷操作而鍍敷如上述之基板。以下，對使用本發明之鍍敷液之鍍敷操作的一實施方式進行說明，但本發明並不限於此種實施方式。

【0074】

例如對於鍍敷對象之基板，根據所需進行障壁層之形成等預處理，然後，對基板進行導電化處理，譬如形成作為饋電層之金屬晶種層等。該導電化處理可藉由通常之導電化處理方法來進行，例如可藉由利用無電解鍍敷進行之金屬(包含碳)被覆處理、利用碳或鈀等進行之所謂直接鍍敷處理法、濺鍍、蒸鍍或化學氣相蒸鍍法(Chemical Vapor Deposition：CVD)

等而進行。

【0075】

其次，將經導電化處理之基板利用本發明之鍍敷液進行鍍敷。此時之條件並無特別限定，按照通常之鍍敷條件即可。例如可於液溫20～30℃左右、陰極電流密度0.05～3 A/dm^{2}左右下進行鍍敷即可。又，鍍敷時間可根據鍍敷之目的而適當設定。進而，較佳為於該鍍敷時藉由空氣配給、泵循環、漿攪拌等進行液體攪拌。

【0076】

根據以上所說明之實施方式，可將位於上述基板之盲通孔、穿孔、溝槽、矽貫通電極等於表層鍍敷厚度(與盲通孔、穿孔、溝槽、矽貫通電極同時鍍敷之無其等之基板部分之鍍敷厚度)較薄之狀態下進行填埋。

【0077】

具體而言，例如為了進行圖案化，於具有直徑50 μm、深度30 μm之盲孔之基板進行鍍敷而完全地填埋通孔，亦可以1.5 A/dm^{2}之陰極電流密度進行30分鐘左右鍍敷。此時之表層鍍敷厚度例如可為10 μm左右。

【0078】

又，以半導體製造為目的，例如為了於具有直徑0.1～0.5 μm、深度0.2～1 μm之通孔或溝槽之矽晶圓等之基板進行鍍敷而完全地填埋通孔或溝槽，亦可以2 A/dm^{2}左右之陰極電流密度進行150秒左右鍍敷。此時之表層鍍敷厚度例如達到1 μm左右。

【0079】

進而，以三維封裝為目的，例如為了對直徑10 μm、深度20 μm之矽貫通電極進行填充鍍敷，亦可以2 A/dm^{2}之陰極電流密度進行10分鐘左右

鍍敷。此時之表層鍍敷厚度例如達到5 μm左右。又，例如為了對直徑20 μm、深度100 μm之矽貫通電極進行填充鍍敷，亦可以0.2 A/dm^{2}之陰極電流密度進行60分鐘左右鍍敷。此時之表層鍍敷厚度例如達到3 μm左右。

【0080】

使用本發明之鍍敷液之鍍敷方法中之操作及條件並不限於上述，本發明之鍍敷液可適用於各種鍍敷製程或裝置。

[實施例]

【0081】

以下，藉由實施例，對本發明進一步詳細地進行說明，但本發明並不受該等記載任何限制。

【0082】

《合成例1～11》

於製備本發明之鍍敷液之前，如下所述地合成各種含有銃基之醚化合物。再者，於下述合成例中，產物之結構係藉由^{1}H-NMR等分析，質量平均分子量係藉由GPC分析。GPC分析係將單分散聚環氧乙烷及聚乙二醇作為標準試樣，以示差折射率檢測器(RI)來進行。又，NMR測定係以400 MHz進行。

【0083】

<合成例1>

將式3-1(n＋m＝6)所表示之聚甘油聚縮水甘油醚2.87 g、純水5 g、式2-1所表示之4-羥基苯基二甲基銃甲磺酸鹽3.41 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、碳酸鉀1.76 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至70℃後，以70℃±5℃攪拌3小時。將反應溶液恢復至室溫，添加50%

硫酸4.34 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至40 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-1)為濃度157 g/L之水溶液。推定SE-1具有式1-1所表示之結構。於^{1}H-NMR(溶劑：重水)中，於原料之式2-1之化合物中於3.08 ppm處出現之來自甲基之峰於3.21 ppm附近以寬峰形式出現，於6.7及7.6 ppm附近出現之來自芳香環之峰於7.2～7.3及7.9 ppm附近以寬峰形式出現。又，利用GPC測定時，SE-1之質量平均分子量為7,800。

【0084】

<合成例2>

將甘油聚縮水甘油醚(式3-2)0.5 g、純水1 g、4-羥基苯基二甲基銃甲磺酸鹽(式2-1)0.47 g(相對於環氧基之反應基量0.5當量)、碳酸鉀0.24 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至70℃後，以70℃±5℃攪拌3小時。將反應溶液恢復至室溫，添加50%硫酸1.57 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至20 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-2)為濃度49 g/L之水溶液。藉由^{1}H-NMR確認到於反應後生成與原料不同之銃基。SE-2之質量平均分子量為4,120。

【0085】

<合成例3>

將乙二醇二縮水甘油醚(式3-3)3.24 g、純水3 g、4-羥基苯基二甲基銃甲磺酸鹽(式2-1)1.99 g(相對於環氧基之反應基量0.3當量)、碳酸鉀1.03 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至70℃後，以70℃±5℃攪拌3小時。將反應溶液恢復至室溫，添加50%硫酸3.9 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至40 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-3)為濃度131 g/L之水溶液。藉由^{1}H-NMR確認到於反應後生成與原料不同之銃

基。SE-3之質量平均分子量為2,710。

【0086】

<合成例4>

將聚乙二醇(分子量600)封端甲磺醯基化物(式4-1)1.17 g、純水2 g、4-羥基苯基二甲基銃甲磺酸鹽(式2-1)1.04 g(相對於環氧基之反應基量1.0當量)、碳酸鉀0.54 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至70℃後，以70℃±5℃攪拌3小時。將反應溶液恢復至室溫，添加約10 mL純水後，添加50%硫酸2.2 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至30 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-4)為濃度74 g/L之水溶液。藉由^{1}H-NMR確認到於反應後生成與原料不同之銃基。SE-4之質量平均分子量為3,160。

【0087】

<合成例5>

將聚甘油聚縮水甘油醚(式3-1：n＋m＝6)0.95 g、乙腈4 g、大茴香硫醚(式2-2)0.54 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、甲磺酸0.52 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至80℃後，以80℃±5℃攪拌4小時。將反應溶液恢復至室溫，添加純水5 g、50%硫酸2.35 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至50 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-5)為濃度30 g/L之水系溶液。再者，藉由NMR確認SE-5成為銃化合物。於^{1}H-NMR(溶劑：DMSO-d6)中，於原料之式2-2之化合物中出現於7.27～7.31 ppm之來自芳香環之峰出現於7.71～8.09 ppm。SE-5之質量平均分子量為7,020。

【0088】

<合成例6>

將山梨醇聚縮水甘油醚(式3-4)1.39 g、乙腈4 g、大茴香硫醚(式2-2)0.81 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、甲磺酸0.78 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至80℃後，以80℃±5℃攪拌4小時。將反應溶液恢復至室溫，添加純水5 g、50%硫酸2.35 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至50 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-6)為濃度44 g/L之水系溶液。再者，藉由^{1}H-NMR確認到SE-6成為銃化合物。SE-6之質量平均分子量為5,360。

【0089】

<合成例7>

將聚甘油聚縮水甘油醚(式3-1：n＋m＝6)0.88 g、乙腈4 g、4-(甲硫基)苯酚(式2-3)0.57 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、甲磺酸0.49 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至80℃後，以80℃±5℃攪拌4小時。將反應溶液恢復至室溫，添加純水5 g、50%硫酸2.35 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至50 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-7)為濃度29 g/L之水系溶液。再者，藉由^{1}H-NMR確認到SE-7成為銃化合物。SE-7之質量平均分子量為7,360。

【0090】

<合成例8>

將聚甘油聚縮水甘油醚(式3-1：n＋m＝6)2.01 g、乙腈7 g、4-(甲硫基)甲苯(式2-4)1.28 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、甲磺酸1.11 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至80℃後，以80℃±5℃攪拌4小時。將反應溶液恢復至室溫，添加純水5 g、50%硫酸2.35 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至250 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-

8)為濃度14 g/L之水系溶液。再者，藉由^{1}H-NMR確認到於反應後生成銨基。SE-8之質量平均分子量為6,360。

【0091】

<合成例9>

將聚甘油聚縮水甘油醚(式3-1：n＋m＝6)1.24 g、乙腈5 g、4-氟大茴香硫醚(式2-5)0.81 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、甲磺酸0.69 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至80℃後，以80℃±5℃攪拌4小時。將反應溶液恢復至室溫，添加純水5 g、50%硫酸2.35 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至100 mL，獲得含有銨基之醚化合物(SE-9)為濃度21 g/L之水系溶液。再者，藉由^{1}H-NMR確認到於反應後生成銨基。SE-9之質量平均分子量為6,520。

【0092】

<合成例10>

將聚甘油聚縮水甘油醚(式3-1：n＋m＝6)2.94 g、乙腈11 g、二異丙硫醚(式2-6)2.00 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、甲磺酸1.62 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至80℃後，以80℃±5℃攪拌4小時。將反應溶液恢復至室溫，添加純水5 g、50%硫酸2.35 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至70 mL，獲得含有銨基之醚化合物(SE-10)為濃度71 g/L之水系溶液。再者，藉由NMR確認到SE-10成為銨化合物。於^{1}H-NMR(溶劑：DMSO-d6)中，於原料之式2-6之化合物中於1.18～1.20 ppm處出現之來自甲基之峰於1.45～1.48 ppm處出現。SE-10之質量平均分子量為6,450。

【0093】

<合成例11>

將聚甘油聚縮水甘油醚(式3-1：n＋m＝6)2.98 g、乙腈11 g、四氫噻吩(式2-7)1.21 g(相對於環氧基之反應基量0.8當量)、甲磺酸1.64 g以記載之順序加入至反應容器中。將內溫升溫至80℃後，以80℃±5℃攪拌4小時。將反應溶液恢復至室溫，添加純水5 g、50%硫酸2.35 g而終止反應。利用水將整體之體積調整至40 mL，獲得含有銃基之醚化合物(SE-11)為濃度105 g/L之水系溶液。再者，藉由^{1}H-NMR確認到於反應後生成銃基。SE-11之質量平均分子量為7,460。

【0094】

《實施例1～11》

(硫酸銅鍍敷液之製備)

作為鍍敷液之勻塗劑，分別使用於合成例1～11所得到之含有銃基之醚化合物SE-1～SE-11，製備按照本發明之下述組成之硫酸銅鍍敷液。

<硫酸銅鍍敷液組成>

・硫酸銅五水合物：200 g/L(Cu^{2+}濃度：50 g/L)

・硫酸：100 g/L

・氯化物離子：40 mg/L(Cl^{-}之濃度，以鹽酸形式添加)

・聚乙二醇(分子量6000)(界面活性劑)：500 mg/L

・二硫化雙-(3-磺丙基鈉)(光澤劑)：1 mg/L(僅實施例7為2 mg/L)

・SE-1～SE-11(勻塗劑)：濃度記載於下述之表1

【0095】

(硫酸銅鍍敷)

將實施了無電解銅鍍敷之具有開口徑ϕ120 μm、深度75 μm之盲孔之

樹脂基板放入至上述硫酸銅鍍敷液各者中，根據以下之條件進行硫酸銅鍍敷。

<硫酸銅鍍敷條件>

・電流密度：1.5 A/dm^2

・時間：45分鐘

・浴量：500 mL

・攪拌：空氣配給1.5 L/min

【0096】

(通孔填充性之評價)

對上述鍍敷後之各基板測定凹陷量，評價通孔填充性。將評價結果與各鍍敷液之組成一同示於下述之表1。

【0097】

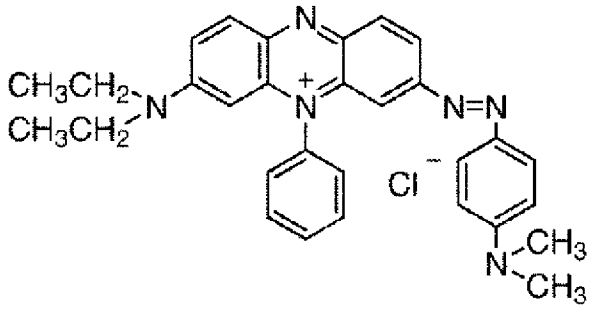
《比較例1～3》

除使用以下之化合物作為勻塗劑以外，進行與實施例1～11相同之操作，評價通孔填充性。將評價結果與各鍍敷液之組成一同示於下述之表1。

・比較例1～2：4-羥基苯基二甲基銃-甲磺酸鹽(式2-1)

・比較例3：詹納斯綠(JGB：通常用作硫酸銅鍍敷之勻塗劑之下述結構之化合物)

[化11]



【0098】

[表1]

[表1　各實施例所使用之勻塗劑與評價結果]

	勻塗劑之種類*				勻塗劑之濃度(mg/L)	凹陷(μm)
	化合物*1	銃*2	醚*3	分子量		
實施例1	SE-1	式2-1	式3-1	7800	15	21
實施例2	SE-2	式2-1	式3-2	4120	300	5
實施例3	SE-3	式2-1	式3-3	2710	300	0
實施例4	SE-4	式2-1	式4-1	3160	300	16
實施例5	SE-5	式2-2	式3-1	7020	5	8
實施例6	SE-6	式2-2	式3-4	5360	5	16
實施例7	SE-7	式2-3	式3-1	7360	1	16
實施例8	SE-8	式2-4	式3-1	6360	3	7
實施例9	SE-9	式2-5	式3-1	6520	5	8
實施例10	SE-10	式2-6	式3-1	6450	50	11
實施例11	SE-11	式2-7	式3-1	7460	20	21
比較例1	銃	式2-1	不含	1360	15	75
比較例2	銃	式2-1	不含	1360	300	75
比較例3	JGB	不含	不含	511	4	22

*各實施例、比較例中所使用之勻塗劑之符號名(*1)、結構(*2、*3)、及分子量
*1 實施例1～11為含有銃基之醚化合物，比較例1～2為銃化合物
*2 銃基之結構係由製備中所使用之有機硫化合物之式表示
*3 醚部位之結構係由製備中所使用之醚化合物之式表示

【0099】

根據表1所示之結果可知，根據按照本發明之含有水溶性之金屬鹽(硫酸銅)及含有銃基之醚化合物的鍍敷液，可使鍍敷後之基板極其平坦。另一方面，於使用不具有醚鍵之銃化合物之比較例1及2中，基板上之凹陷

於鍍敷後均幾乎未被填充。即使如比較例2般提高勻塗劑濃度，亦未發揮平坦化效果，從而顯示出包含含有銃基之醚化合物作為勻塗劑之重要性。又，與含有通常之勻塗劑即JGB之比較例3的鍍敷液相比，按照本發明之實施例1～11之鍍敷液皆顯示出優異之平坦化性能。

【發明申請專利範圍】

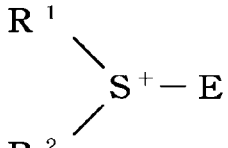
【請求項1】

一種鍍敷液，其含有：

水溶性之金屬鹽、及

具有式1所示之結構之含有銃基之醚化合物，

[化1]



(式1)

(式1中，R^1及R^2分別獨立地為經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基，R^1與R^2亦可彼此鍵結而形成環狀結構；E為上述含有銃基之醚化合物中之醚部位、或上述醚部位所鍵結之經取代或未經取代之脂肪族或芳香族之烴基)

上述金屬鹽為包含銅之鹽，

上述鍍敷液以金屬離子之質量換算計為10～80 g/L之濃度含有上述金屬鹽，

上述鍍敷液以0.1 mg/L～1 g/L之濃度含有上述含有銃基之醚化合物。

【請求項2】

如請求項1之鍍敷液，其中上述含有銃基之醚化合物為具有上述R^1及上述R^2所示之基之有機硫化合物與具有反應性基之醚化合物之反應產物。

【請求項3】

如請求項1或2之鍍敷液，其中上述含有銃基之醚化合物為質量平均分子量2,000以上10,000以下之化合物。

【請求項4】

如請求項1或2之鍍敷液，其進而以0.01 mg/L～50 mg/L之濃度含有光澤劑。

【請求項5】

如請求項1或2之鍍敷液，其進而以10 mg/L～50 g/L之濃度含有界面活性劑。