



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월22일
(11) 등록번호 10-2125240
(24) 등록일자 2020년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/38 (2006.01) C25D 3/58 (2006.01)
C25D 7/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/38 (2013.01)
C25D 3/58 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7010819
(22) 출원일자(국제) 2018년10월08일
심사청구일자 2018년04월17일
(85) 번역문제출일자 2018년04월17일
(65) 공개번호 10-2018-0052752
(43) 공개일자 2018년05월18일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/091435
(87) 국제공개번호 WO 2017/059565
국제공개일자 2017년04월13일
(56) 선행기술조사문헌
EP02919265 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취. 에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
루, 웨이징
중국 홍콩 뉴 테리토리스 우 타이 스트리트 관링 6-8 우 타이 빌딩 블럭 제이 1층 플랫폼 에이
두안, 링글리
중국 201315 상하이 푸둥 디스트릭트 후난 로드 넘버 2688 빌딩 102 룸 102
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 아민과 폴리아크릴아미드와 설톤의 반응 생성물의 화합물을 함유하는 구리 전기도금욕

(57) 요약

구리 전기도금욕은 아민과 폴리아크릴아미드와 설톤의 반응 생성물을 포함한다. 반응 생성물은 평활제로서 작용하고, 높은 균일 전착성을 갖고, 감소된 노출을 갖는 구리 침착물을 제공하는 구리 전기도금욕을 가능하게 한다.

(52) CPC특허분류

C25D 7/12 (2013.01)

(72) 발명자

니아짐베토바, 주크호라

미국 01581 매사추세츠 웨스트보로우 유닛 비 힐크
웨스트 드라이브 1

첸, 첸

중국 200120 상하이 푸동 디스트릭트 이스트 니안
지아 뱅 로드 넘버 129 빌딩 31 룸 1002

르제즈니크, 마리아

미국 01545 매사추세츠 스류스버리 와추세트 서클
15

명세서

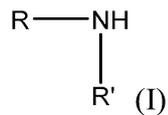
청구범위

청구항 1

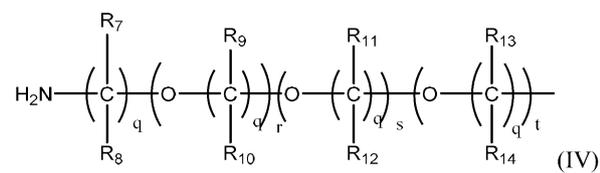
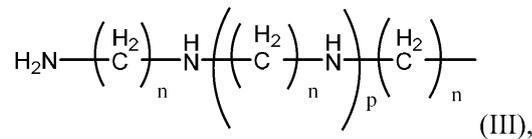
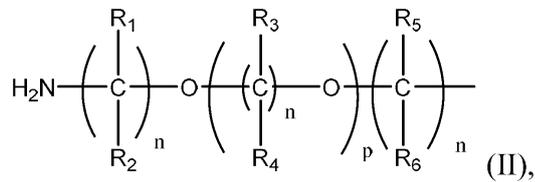
1종 이상의 구리 이온의 공급원; 1종 이상의 가속제; 1종 이상의 억제제; 1종 이상의 전해질; 및 설통(sulton e)과 아민과 아크릴아미드의 반응 생성물을 포함하는 1종 이상의 화합물;을 포함하며,

상기 아민은 하기 화학식 (I)을 갖고, 상기 아크릴아미드는 하기 화학식 (VI)를 가지며, 상기 설통은 하기 화학식 (XI) 및 화학식 (XII)을 갖는 1종 이상의 화합물로부터 선택되는,

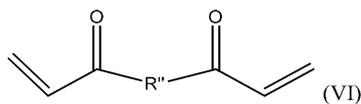
전기도금욕:



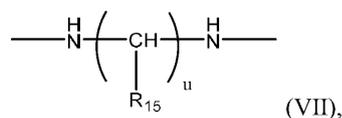
(상기 식 (I)에서, R'은 수소 또는 -CH₂-CH₂-를 포함하고; R은 H₂N-(CH₂)_m-, HO-(CH₂)_m-, -HN-CH₂-CH₂-, Q-(CH₂)_m-, 또는 하기 구조(II), (III) 또는 (IV)를 갖는 모이어티를 포함하고;

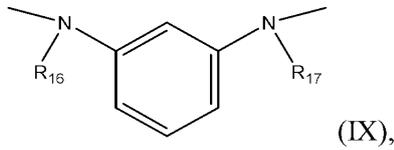
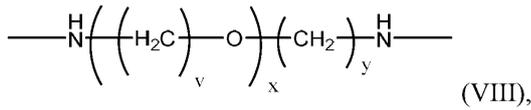


여기서, R₁ 내지 R₁₄는 수소 및 (C₁-C₃)알킬로부터 독립적으로 선택되고; m은 2 내지 12의 정수이고, n은 2 내지 10의 정수이고, p는 1 내지 10의 정수이고, q는 2 내지 10의 정수이고, r, s 및 t는 1 내지 10의 수이고; Q는 고리 중 1 또는 2개의 질소 원자를 갖는 5-6원 헤테로사이클릭 고리이거나 또는 Q는 벤젠 설통아미드 모이어티이고, 단 R'이 -CH₂-CH₂-인 경우에, R은 -HN-CH₂-CH₂-이고, R의 질소가 R'의 탄소 원자와 공유 결합을 형성하여 헤테로사이클릭 고리를 형성함);

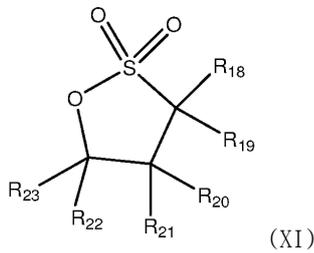


(상기 식 (VI)에서, R''은 하기 구조(VII), (VIII) 또는 (IX)를 갖는 모이어티, 또는 치환된 또는 비치환된 트리 아지난 고리 또는 피페리진 고리이고;

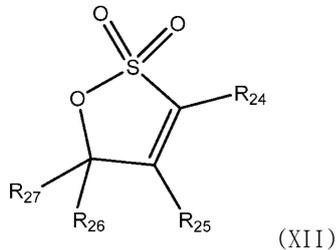




여기서, R₁₅는 수소 또는 하이드록실을 포함하고; u는 1 내지 2의 정수이고, v, x 및 y는 독립적으로 1 내지 10의 정수이고; R₁₆ 및 R₁₇은 수소 및 카보닐 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 단 R₁₆ 및 R₁₇이 카보닐 모이어티인 경우에, 상기 카보닐 모이어티는 화학식 (VI)의 비닐기의 탄소와 공유 결합을 형성하고, 이는 수소를 대체하여 5원 헤테로사이클릭 고리를 형성하기 위해 상기 비닐기의 상기 탄소와 상기 공유 결합을 형성함);



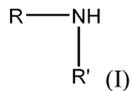
(상기 식 (XI)에서, R₁₈ 내지 R₂₃은 수소, (C₁-C₃)알킬, 하이드록실, 및 아세테이트 모이어티로부터 독립적으로 선택되나, 단, R₁₈ 내지 R₂₃의 적어도 하나는 하이드록실 및 아세테이트 모이어티로부터 선택됨);



(상기 식 (XII)에서, R₂₄ 내지 R₂₇은 수소, (C₁-C₃)알킬, 하이드록실, 및 아세테이트 모이어티로부터 독립적으로 선택됨).

청구항 2

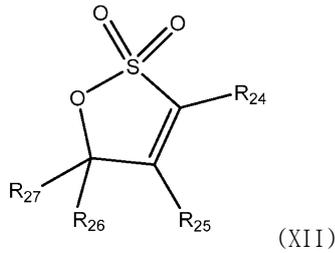
청구항 1에 있어서, 상기 아민은 하기 화학식 (I)을 갖는, 전기도금욕:



식 중, R'은 수소이고, R은 H₂N-(CH₂)_m-이고, m은 2 내지 3의 정수이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 설톤은 하기 화학식 (XII)을 갖는 1종 이상의 화합물로부터 선택되는, 전기도금욕:



여기서, R₂₄ 내지 R₂₇은 수소, (C₁-C₃)알킬, 하이드록실, 및 아세테이트 모이어티로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 1종 이상의 주석 이온의 공급원을 추가로 포함하는, 전기도금욕.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 설톤과 아민과 아크릴아미드의 반응 생성물을 포함하는 1종 이상의 화합물이 0.01 ppm 내지 1000 ppm의 양인, 전기도금욕.

청구항 6

- a) 기판을 제공하는 단계;
- b) 청구항 1 내지 5 중 어느 한 항의 전기도금욕에 상기 기판을 침지시키는 단계;
- c) 상기 기판과 상기 전기도금욕에 전류를 인가하는 단계; 및
- d) 상기 기판 상에 구리를 전기 도금하는 단계;를 포함하는, 전기도금 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 기판은 복수의 1종 이상의 스루-홀, 트렌치 및 비아를 포함하는, 전기도금 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아민과 폴리아크릴아미드와 설톤의 반응 생성물의 화합물을 포함하는 구리 전기도금욕에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 높은 균일 전착성 및 감소된 노즐을 갖는 구리 침착물을 갖는 아민과 폴리아크릴아미드와 설톤의 반응 생성물의 화합물을 포함하는 구리 전기도금욕에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 코팅을 갖는 물품의 전기도금 방법은 일반적으로 도금액 중의 2개의 전극 사이의 전류를 통과시키는 것을 수반하고, 여기서 전극 중 하나는 도금된 물품이다. 전형적인 산성 구리 전기도금액은 용해된 구리, 일반적으로 황산구리, 산 전해질 예컨대 도금욕에 전도성을 부여하기에 충분한 양의 황산, 할라이드의 공급원, 및 도금의 균일성 및 금속 침착물의 품질을 개선하기 위한 전매 첨가제를 포함한다. 이러한 첨가제는 무엇보다도 pH 조절제, 가속제 및 억제제를 포함한다.

[0003] 전해 구리 도금액은 다양한 산업 응용분야, 예컨대 장식용 및 부식방지 코팅 뿐만 아니라 특히 인쇄 회로 기판 및 반도체의 제조를 위한 전자장치 산업에서 사용된다. 회로 기판 제조를 위해, 전형적으로, 구리는 인쇄 회로

기판의 표면의 선택된 부분 상에, 블라인드 비아 및 트렌치 내에 그리고 회로 기판 기재의 표면들 사이를 통과하는 스루홀의 벽면 상에 전기도금된다. 구리가 이들 구멍의 표면에 전기도금되기 이전에, 블라인드 비아, 트렌치 및 스루홀의 노출된 표면, 즉 벽면 및 바닥은 우선 예컨대 무전해 금속화에 의해 전도성으로 제조된다. 도금된 스루홀은 하나의 기판 표면으로부터 다른 하나의 표면으로의 전도성 경로를 제공한다. 비아 및 트렌치는 회로 기판 내부층 사이에 전도성 경로를 제공한다. 반도체 제작을 위해, 구리는 다양한 피쳐 예컨대 비아, 트렌치 또는 이들의 조합을 포함하는 웨이퍼의 표면 상에 전기도금된다. 비아 및 트렌치는 금속화되어 반도체 소자의 다양한 층 사이에 전도성을 제공한다.

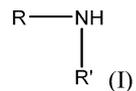
[0004] 도금의 특정 분야에서, 예컨대 인쇄 회로 기판 ("PCB")의 전기도금에서, 전기도금욕에서의 평활제의 사용은 기판 표면 상에 균일한 금속 증착을 달성하는데 중요할 수 있는 것으로 알려져 있다. 불규칙한 형상을 갖는 기판을 전기도금하는 것은 곤란할 수 있다. 전기도금 과정에서 전압 강하는 전형적으로 표면 중의 구멍 내에서 일어나고, 이는 표면과 구멍 사이의 불균일한 금속 증착을 초래할 수 있다. 전압 강하가 상대적으로 극단적인 경우, 즉, 구멍이 좁거나 긴 경우에 불균일한 것을 전기도금하는 것은 더욱 곤란해진다. 결과적으로, 실질적으로 균일한 두께의 금속층을 증착하는 것은 빈번하게 전자 소자의 제조시 도전적 단계에 해당된다. 평활제가 종종 구리 도금욕에 사용되어 전자 소자에서 실질적으로 균일한, 또는 평활한 구리층을 제공한다.

[0005] 전자 소자의 증가된 기능성과 조합되는 휴대성의 추세는 PCB의 소형화를 유도한다. 종래의 스루홀 인터커넥트를 갖는 다층 PCB는 항상 실용적 해결책은 아니다. 고밀도 인터커넥트에 대한 대안적인 방법은 예컨대 순차적 빌드업 기술을 개발하였고, 이는 블라인드 비아를 이용한다. 블라인드 비아를 사용하는 공정에서의 목적 중 하나는 비아와 기판 표면 사이에서의 구리 증착시 두께 변화를 최소화하면서 비아 충전을 최대화하는 것이다. PCB가 스루홀 및 블라인드 비아 모두를 포함하는 경우에 이는 특히 도전적인 것이다.

[0006] 평활제는 기판 표면에 걸쳐 침착물을 평활하게 하고, 전기도금욕의 균일 전착성을 개선하기 위해 구리 도금욕에서 사용된다. 균일 전착성은 스루홀 중심 구리 증착 두께 대 표면에서의 이의 두께의 비로서 정의된다. 스루홀 및 블라인드 비아 모두를 포함하는 보다 신규한 PCB가 제조되고 있다. 현재 도금욕 첨가제, 특히 현재 평활제는 항상 기판 표면과 충전된 스루홀 및 블라인드 비아 사이에 평활한 구리 침착물을 제공하는 것은 아니다. 비아 필(Via fill)은 충전된 비아 내의 구리와 표면 사이에서의 높이의 차이를 특징으로 한다. 따라서, 도금욕의 균일 전착성을 강화하면서 평활한 구리 침착물을 제공하는 PCB의 제조를 위해 금속 전기도금욕에 사용하기 위한 평활제에 대한 본 기술분야에서의 필요성이 존재한다.

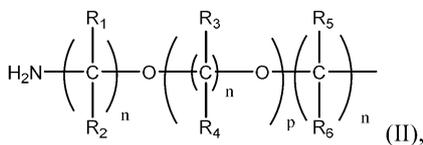
발명의 내용

[0007] 설통과 아민과 아크릴아미드의 반응 생성물을 포함하는 화합물로서, 상기 아민은 하기 화학식을 가진다:



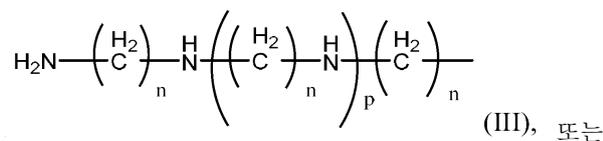
[0008]

[0009] 식 중, R'는 수소 또는 모이어티: -CH₂-CH₂-로부터 선택되고; R은 H₂N-(CH₂)_m-, HO-(CH₂)_m-, -HN-CH₂-CH₂-, Q-(CH₂)_m-, 하기 구조를 갖는 모이어티:



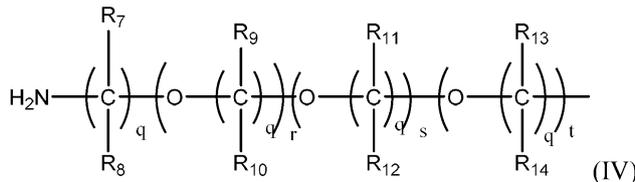
[0010]

[0011] 하기 구조를 갖는 모이어티:



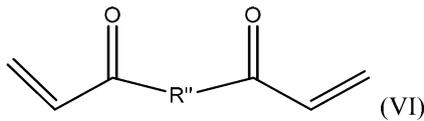
[0012]

[0013] 하기 구조를 갖는 모이어티:



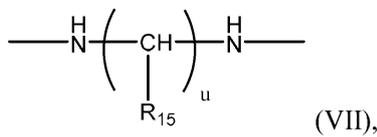
[0014] (IV)로부터 선택되고,

[0015] 식 중, R₁-R₁₄는 수소 및 (C₁-C₃)알킬로부터 독립적으로 선택되고; m은 2 내지 12의 정수이고, n은 2 내지 10의 정수이고, p는 1 내지 10의 정수이고, q는 2 내지 10의 정수이고, r, s 및 t는 1 내지 10의 수이고; Q는 고리 중의 1 또는 2개의 질소 원자를 갖는 5-6 원 헤테로사이클릭 고리이거나 또는 Q는 벤젠 설포아미드 모이어티이고; 및 단, R'가 -CH₂-CH₂-이고, R은 -HN-CH₂-CH₂-인 경우에, R의 질소는 R'의 탄소 원자와 공유 결합을 형성하여 헤테로사이클릭 고리를 형성하고; 아크릴아미드는 하기 식을 가지고:



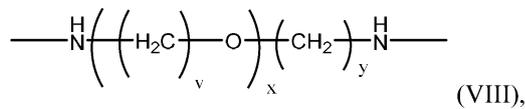
[0016] (VI)

[0017] 식 중, R''는 하기 구조를 갖는 모이어티:



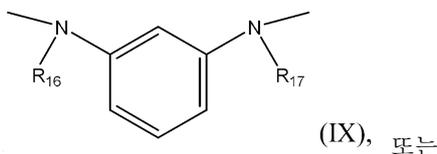
[0018] (VII),

[0019] 하기 구조를 갖는 모이어티:



[0020] (VIII),

[0021] 하기 구조를 갖는 모이어티:



[0022] (IX), 또는

[0023] 치환된 또는 비치환된 트리아지난 고리 또는 피페리진 고리로부터 선택되고, 식 중, R₁₅는 수소 또는 하이드록실로부터 선택되고; u는 1 내지 2의 정수이고, v, x 및 y는 독립적으로 1 내지 10의 정수이고; R₁₆ 및 R₁₇은 수소 및 카보닐 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 단 R₁₆ 및 R₁₇가 카보닐 모이어티인 경우에, 카보닐 모이어티는 화학식 (VI)의 비닐기의 탄소와 공유 결합을 형성하고, 이는 수소를 대체하여 5원 헤테로사이클릭 고리를 형성하기 위해 비닐기의 탄소와의 공유 결합을 형성한다.

[0024] 전기도금욕은 1종 이상의 구리 이온의 공급원, 1종 이상의 가속제, 1종 이상의 억제제, 1종 이상의 전해질 및 전술한 바와 같은 1종 이상의 화합물을 포함한다.

[0025] 전기도금의 방법은 기판을 제공하는 단계; 1종 이상의 구리 이온의 공급원, 1종 이상의 가속제, 1종 이상의 억제제, 1종 이상의 전해질 및 상기 개시된 1종 이상의 화합물을 포함하는 전기도금욕에 기판을 함침시키는 단계; 기판 및 전기도금욕에 전류를 인가하는 단계 및 기판 상에 구리를 전기도금하는 단계를 포함한다.

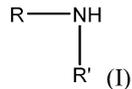
[0026] 화합물은 심지어 작은 피처를 갖는 기판 및 다양한 최소 배선편을 갖는 기판 상에 기판에 걸쳐 실질적으로 평활한 표면을 갖는 구리층을 제공한다. 전기도금 방법은 효과적으로 기판 상에 그리고 블라인드 비아 및 스루홀 내에 구리를 증착하고, 이로써 구리 도금욕은 높은 균일 전착성을 가진다. 또한, 구리 침착물은 감소된 노즐을 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

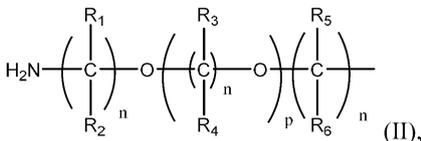
[0027] 본 명세서에 걸쳐 사용되는 바와 같이 하기 약어는 문맥상 달리 명확하게 나타내지 않는 한 하기 의미를 가질 것이다: A = 암페어; A/dm² = 제곱데시미터당 암페어; °C = 섭씨온도; g = 그램; ppm = 백만분율 = mg/L; L = 리터, μm = 마이크로론 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; cm = 센티미터; DI = 탈이온화된; mL = 밀리리터; mol = 몰; mmol = 밀리몰; Mw = 중량 평균 분자량; Mn = 수평균 분자량;  = -CH₂-CH₂-; 및 PCB = 인쇄 회로 기판. 모든 수치 범위는 포괄적이고, 임의의 순서로 조합되나, 단 이러한 수치 범위가 최대 100%로 더해지는 것으로 제한되는 것은 분명한 것이다.

[0028] 본 명세서에 걸쳐 사용되는 바와 같은 "피쳐"는 기판 상의 기하학적 구조를 지칭한다. "피쳐"는 스루홀 및 블라인드 비아를 포함하는 오목한 피쳐를 지칭한다. 본 명세서에 걸쳐 사용되는 바와 같은 용어 "도금"은 전기도금을 지칭한다. "증착" 및 "도금"은 본 명세서에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. "평활제"는 실질적으로 평활하거나 또는 평면의 금속층을 제공할 수 있는 유기 화합물 또는 이의 염에 관한 것이다. 용어 "레벨러(leveler)" 및 "평활제(leveling agent)"는 본 명세서에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. "가속제"는 전기도금속의 도금 속도를 증가시키는 유기 첨가제에 관한 것이다. "억제제"는 전기도금 과정에 금속의 도금 속도를 억제하는 유기 첨가제를 지칭한다. 용어 "인쇄 회로 기판" 및 "인쇄 배선판"은 본 명세서에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. 용어 "모이어티"는 하위구조로서 전체의 작용기 또는 작용기의 일부를 포함할 수 있는 분자 또는 폴리머의 일부를 의미한다. 용어 "모이어티" 및 "기"는 본 명세서에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. 부정관사("a" 및 "an")는 단수 및 복수를 지칭한다.

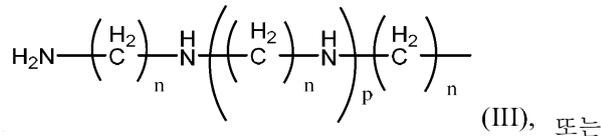
[0029] 화합물은 설통과 아민과 아크릴아미드의 반응 생성물을 포함한다. 본 발명의 아민은 하기 화학식을 가진다:



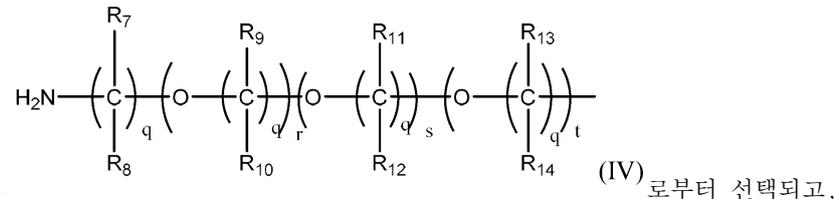
[0030] 식 중, R'는 수소 또는 모이어티 -CH₂-CH₂-로부터 선택되고; R'는 수소이고; R은 H₂N-(CH₂)_m-, HO-(CH₂)_m-, -HN-CH₂-CH₂-, Q-(CH₂)_m-, 하기 구조를 갖는 모이어티:



[0033] 하기 구조를 갖는 모이어티:

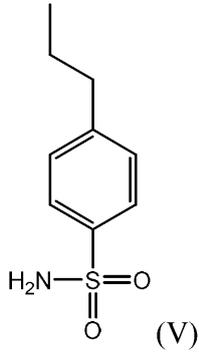


[0035] 하기 구조를 갖는 모이어티:



[0037] 식 중, R₁-R₁₄는 수소 및 (C₁-C₃)알킬로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R₁-R₆는 수소 및 메틸로부터 독립적으로 선택되고, 더 바람직하게는 R₁-R₆는 수소로부터 선택되고; 바람직하게는 R₇-R₁₄는 수소 및 메틸로부터 선택되고; m은 2 내지 12의 정수, 바람직하게는 2 내지 3의 정수이고, n은 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 5의 정수이고, p는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 더 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, q는 2 내지 10의 정수

수이고, r, s 및 t는 독립적으로 1 내지 10의 수이고; Q는 고리 예컨대 이미다졸 또는 피리딘 모이어티 중의 1 또는 2개의 질소 원자를 갖는 5-6 원 헤테로사이클릭 고리이거나, 또는 Q는 하기 구조(V)를 갖는 벤젠 설포아미드 모이어티이고, 단, R'가 -CH₂-CH₂-인 경우, R은 -HN-CH₂-CH₂-이고, R의 질소는 R'의 탄소와의 공유결합을 형성하여 헤테로사이클릭 고리 예컨대 피페리진 고리를 형성한다. 가장 바람직한 아민은 R'가 수소이고 R이 H₂N-(CH₂)_m-인 아민이다.



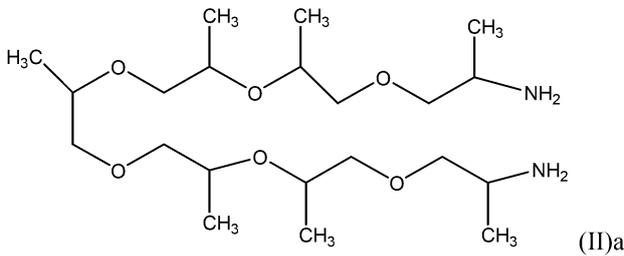
[0038]

[0039]

화학식 (I)을 갖는 아민은 비제한적으로 에틸렌 디아민, 아미노에탄-1-올, 2,2'-(에틸렌디옥시)비스(에틸아민), 3,3'-(부탄-1,4-디히비스(옥시))비스(프로판-1-아민), 폴리(1-(2-((3-(2-아미노프로폭시)부탄-2-일)옥시)에톡시)프로판-2-아민) 및 4-(2-아미노에틸)벤젠 설포아미드를 포함한다.

[0040]

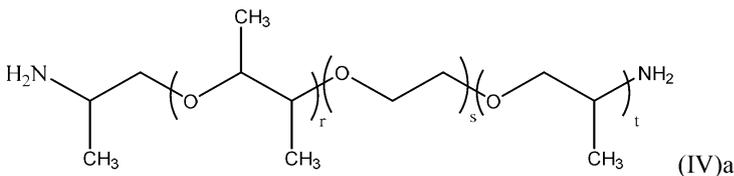
n이 2이고 p가 5인 경우, 모이어티 (II)를 갖는 바람직한 화합물은 하기 구조를 갖는 6,8,11,15,17-펜타메틸-4,7,10,13,16,19-헥사옥사도코산-2,21-디아민이다:



[0041]

[0042]

모이어티 (IV)를 갖는 바람직한 화합물은 하기 구조를 가진다:



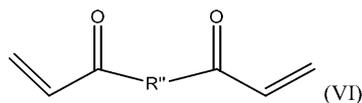
[0043]

[0044]

여기서, 변수 r, s 및 t가 상기와 같이 정의된다. 바람직하게는 Mw는 200 g/몰 내지 2000 g/몰의 범위이다.

[0045]

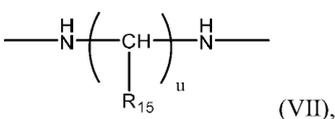
아크릴아미드는 하기 화학식을 갖는 화합물을 포함한다:



[0046]

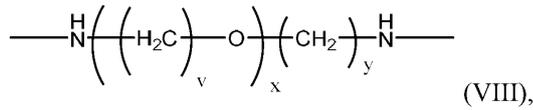
[0047]

R''는 하기 구조를 갖는 모이어티:



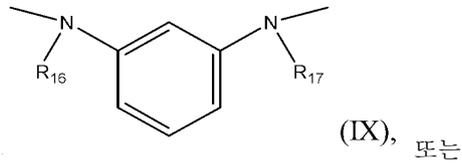
[0048]

[0049] 하기 구조를 갖는 모이어티:



[0050]

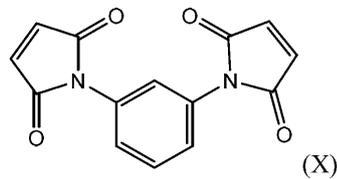
[0051] 하기 구조를 갖는 모이어티:



[0052]

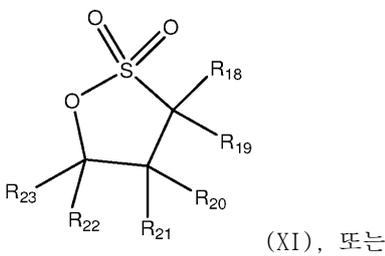
[0053] 치환된 또는 비치환된 트리아지난 고리 또는 피페리딘 고리이고, 여기서 R₁₅는 수소 또는 하이드록실로부터 선택되고, 바람직하게는 R₁₅는 수소이고; u는 1 내지 2, 바람직하게는 1의 정수이고, v, x 및 y는 독립적으로 1 내지 10의 정수이고; R₁₆ 및 R₁₇은 수소 및 카보닐 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 단 R₁₆ 및 R₁₇이 카보닐 모이어티인 경우에, 카보닐 모이어티는 화학식 (VI)의 비닐기의 탄소와 공유 결합을 형성하고, 이는 수소를 대체하여 비닐기의 탄소와 공유 결합을 형성하고 하기 구조를 갖는 5원 헤테로사이클릭 고리를 형성한다.

[0054]

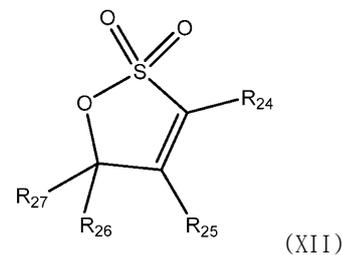


[0055] 하나 이상의 설톤 세 번째 반응물로서 포함된다. 설톤은 사이클릭 술폰산 에스테르이다. 바람직하게는, 이러한 설톤은 비제한적으로 하기 화학식 (XI) 또는 (XII)를 갖는 화합물이다:

[0056]



[0057]



[0058] 식 중, R₁₈ 내지 R₂₇은 수소, (C₁-C₃)알킬, 하이드록실, 및 아세테이트 모이어티로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는 R₁₈ 내지 R₂₇은 수소, 메틸, 에틸 및 하이드록실로부터 독립적으로 선택된다. 보다 바람직하게는 R₁₈, R₁₉, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₆ 및 R₂₇은 수소이고 R₂₀ 및 R₂₅은 수소 및 하이드록실로부터 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는 R₁₈ 내지 R₂₇은 수소이다. 바람직하게는 설톤은 R₁₈ 내지 R₂₃이 수소인 구조(XI)이다.

[0059] 구조(XI)의 화합물은 1,3-프로판 설톤, 2-하이드록시-1,3-프로판설톤 및 2-아세톡시-1,3-프로판설톤을 포함하고 구조(XII)의 화합물은 1,3-프로펜설톤을 포함한다.

[0060] 본 발명의 반응 생성물은 마이클 첨가(Michael addition)에 의해 제조될 수 있다. 종래의 마이클 첨가 과정은

본 발명의 반응 생성물을 제조하기 위해 후속될 수 있다. 아민은 마이클 첨가 공여체로서 역할을 하고, 아크릴아미드는 마이클 첨가 수용체이다. 일반적으로, 충분한 양의 아크릴아미드는 반응 용기에 첨가되고, 그 다음 충분한 양의 용매 예컨대 에탄올, 디클로로메탄, 아세트산에틸, 아세톤, 물 또는 이들의 혼합물을 첨가가 후속된다. 충분한 양의 아민은 이후 반응 용기에 첨가된다. 반응은 18내지 24 시간 또는 4 내지 6 시간 동안 실온 내지 110℃, 또는 예컨대 실온 내지 60℃에서 실시될 수 있다. 그 다음 설톤은 반응 혼합물에 첨가된다. 혼합물의 온도는 80℃ 내지 95℃에서 유지될 수 있다. 교반하면서 1 시간 내지 4 시간 동안 가열한다. 아민과 아크릴아미드와 설톤의 몰비는 전형적으로 1:1:1이나 이 몰비는 사용된 특정 반응 생성물에 따라 다를 수 있다. 주어진 반응물의 적절한 몰비를 결정하기 위해 약간의 실험이 수행될 수 있다.

[0061] 하나 이상의 반응 생성물을 포함하는 도금욕 및 방법은 기관, 예컨대 인쇄 회로 기관 또는 반도체 칩 상에 실질적으로 평활한 도금된 금속층을 제공하는데 유용하다. 또한, 도금욕 및 방법은 금속으로 기관 내의 구멍을 충전하는데 유용하다. 구리 침착물은 양호한 균일 전착성 및 감소된 노즐 형성을 가진다.

[0062] 그 위에 구리가 전기도금될 수 있는 임의의 기관은 반응 생성물을 포함한 구리 도금욕을 가진 기관으로서 사용될 수 있다. 이러한 기관은 비제한적으로 인쇄 배선판, 집적회로, 반도체 패키지, 리드 프레임 및 인터커넥터를 포함한다. 집적회로 기관은 이중 다마신 제조 공정에서 사용되는 웨이퍼일 수 있다. 이러한 기관은 전형적으로 수많은 피처, 특히 다양한 크기를 갖는 구멍을 포함한다. PCB 내의 스루홀은 다양한 직경, 예컨대 직경에 있어서 50 μm 내지 350 μm를 가질 수 있다. 이러한 스루홀은 예컨대 0.8 mm 내지 10 mm로 깊이가 변화될 수 있다. PCB는 예컨대 최대 200 μm의 직경 및 150 μm 깊이 또는 그 이상으로 다양한 크기를 갖는 블라인드 비아를 포함할 수 있다.

[0063] 구리 도금욕은 구리 이온의 공급원, 전해질 및 평활제를 포함하고, 여기서 평활제는 상기 기재된 바와 같이 아민과 아크릴아미드와 설톤의 반응 생성물이다. 구리 도금욕은 할라이드 이온의 공급원, 가속제 및 억제제를 포함한다. 임의로, 구리 이외에, 전기도금욕은 구리/주석 합금을 전기도금하기 위한 1종 이상의 주석의 공급원을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 전기도금욕은 구리 전기도금욕이다.

[0064] 적합한 구리 이온 공급원은 구리염이고, 비제한적으로 하기를 포함한다: 황산구리; 구리 할라이드 예컨대 염화구리; 아세트산구리; 질산구리; 구리 테트라플루오로보레이트; 구리 알킬설포네이트; 구리 아릴 설포네이트; 구리 설페이트; 구리 퍼클로레이트 및 구리 글루코네이트. 예시적인 구리 알칸 설포네이트는 구리 (C₁-C₆)알칸 설포네이트 및 더 바람직하게는 구리 (C₁-C₃)알칸 설포네이트를 포함한다. 바람직한 구리 알칸 설포네이트는 구리 메탄설포네이트, 구리 에탄설포네이트 및 구리 프로판설포네이트이다. 예시적인 구리 아릴설포네이트는 비제한적으로, 구리 벤젠설포네이트 및 구리 p-톨루엔설포네이트를 포함한다. 구리 이온 공급원의 혼합물이 사용될 수 있다. 구리 이온 이외의 금속 이온의 하나 이상의 염이 본 발명의 전기도금욕에 첨가될 수 있다. 전형적으로, 구리 염은 10 내지 400 g/L의 도금액의 구리 금속의 양을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

[0065] 적합한 주석 화합물은 비제한적으로 염, 예컨대 주석 할라이드, 주석 설페이트, 주석 알칸 설포네이트 예컨대 주석 메탄 설포네이트, 주석 아릴 설포네이트 예컨대 주석 벤젠설포네이트 및 주석 p-톨루엔설포네이트를 포함한다. 이러한 전해질 조성물에서의 주석 화합물의 양은 전형적으로 5 내지 150 g/L의 범위의 주석 함량을 제공하는 양이다. 주석 화합물의 혼합물은 상기 기재된 바와 같은 양으로 사용될 수 있다.

[0066] 본 발명에서 유용한 전해질은 산성이다. 바람직하게는, 전해질의 pH는 2 이하이다. 적합한 산성 전해질은 비제한적으로, 황산, 아세트산, 플루오로붕산, 알칸설포닉산 예컨대 메탄설포닉산, 에탄설포닉산, 프로판설포닉산 및 트리플루오로메탄 설포닉산, 아릴 설포닉산 예컨대 벤젠설포닉산, p-톨루엔설포닉산, 설팜산, 염산, 브롬화수소산, 과염소산, 질산, 크롬산 및 인산을 포함한다. 산의 혼합물이 유리하게는 본 금속 도금욕에 사용될 수 있다. 바람직한 산은 황산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉산, 프로판설포닉산, 염산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 산은 1 내지 400 g/L의 범위의 양으로 존재할 수 있다. 전해질은 일반적으로 다양한 공급처로부터 상업적으로 이용가능하고, 추가의 정제 없이 사용될 수 있다.

[0067] 이러한 전해질은 임의로 할라이드 이온의 공급원을 포함할 수 있다. 전형적으로 염화물 이온이 사용된다. 예시적인 염화물 이온 공급원은 염화구리, 염화주석, 염화나트륨, 염화칼륨 및 염산을 포함한다. 광범위한 할라이드 이온 농도가 본 발명에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 할라이드 이온 농도는 도금욕 기준으로 0 내지 100 ppm의 범위이다. 이러한 할라이드 이온 공급원은 일반적으로 상업적으로 이용가능하고, 추가의 정제 없이 사용될 수 있다.

[0068] 도금욕은 전형적으로 가속제를 포함한다. 임의의 가속제(또한 증백제(brightening agent)로도 지칭됨)는 본 발

명에 사용하기에 적합하다. 이러한 가속제는 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 가속제는 비제한적으로, N,N-디메틸-디티오카바산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포산-(3-설포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필설포산 나트륨염; 3-머캅토-1-프로판 설포산 칼륨염과의 카본산, 디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포프로필 디설파이드; 비스-(나트륨 설포프로필)-디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)프로필 설포산 나트륨염; 피리디늄 프로필 설포베타인; 1-나트륨-3-머캅토프로판-1-설포네이트; N,N-디메틸-디티오카바산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸 프로필설포산-(3-설포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸설포산 나트륨염; 3-머캅토-1-에탄 설포산 칼륨염과의 카본산-디티오-0-에틸에스테르-S-에스테르; 비스-설포에틸 디설파이드; 3-(벤조티아졸릴-S-티오)에틸 설포산 나트륨염; 피리디늄 에틸 설포베타인; 및 1-나트륨-3-머캅토포에탄-1-설포네이트를 포함한다. 가속제는 다양한 양으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 가속제는 0.1 ppm 내지 1000 ppm의 범위의 양으로 사용된다.

[0069] 금속 도금 속도를 억제할 수 있는 임의의 화합물은 본 전기도금 조성물에서 억제제로서 사용될 수 있다. 적합한 억제제는 비제한적으로 산화에틸렌-산화프로필렌 ("EO/PO") 코폴리머 및 부틸 알코올-산화에틸렌-산화프로필렌 코폴리머를 포함하는 폴리프로필렌 글리콜 코폴리머 및 폴리에틸렌 글리콜 코폴리머를 포함한다. 적합한 부틸 알코올-산화에틸렌-산화프로필렌 코폴리머는 100 내지 100,000 g/몰, 바람직하게는 500 내지 10,000 g/몰의 중량 평균 분자량을 갖는 것이다. 이러한 억제제가 사용되는 경우에, 이는 조성물의 중량 기준으로 1 내지 10,000 ppm, 더욱 전형적으로 5 내지 10,000 ppm의 범위의 양으로 존재한다. 본 발명의 평활제는 또한 억제제로서 작용할 수 있는 작용기를 가질 수 있다.

[0070] 일반적으로, 반응 생성물은 200 내지 100,000 g/몰, 전형적으로 300 내지 50,000 g/몰, 바람직하게는 500 내지 30,000 g/몰의 수평균 분자량 (Mn)을 가지고, 한편 다른 Mn 값을 갖는 반응 생성물이 사용될 수 있다. 이러한 반응 생성물은 1000 내지 50,000 g/몰, 전형적으로 5000 내지 30,000 g/몰의 범위의 중량 평균 분자량 (Mw) 값을 가질 수 있고, 한편 다른 Mw 값이 사용될 수 있다.

[0071] 전기도금욕에 사용되는 반응 생성물, 즉, 평활제의 양은 선택되는 특정 평활제, 전기도금욕에서의 금속 이온의 농도, 사용되는 특정 전해질, 전해질의 농도 및 인가되는 전류 밀도에 좌우된다. 일반적으로, 전기도금욕에서의 평활제의 총량은 도금욕의 총 중량 기준으로 0.01 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는 0.1 ppm 내지 250 ppm, 보다 바람직하게는 1 ppm 내지 100 ppm, 가장 바람직하게는 5 ppm 내지 50 ppm의 범위이고, 한편 더 많거나 더 적은 양이 사용될 수 있다.

[0072] 전기도금욕은 임의의 순서로 성분을 회합시켜 제조될 수 있다. 무기 성분 예컨대 금속 이온의 공급원, 물, 전해질 및 임의의 할라이드 이온 공급원의 우선 도금욕 용기에 첨가되고, 이후 유기 성분 예컨대 평활제, 가속제, 억제제, 및 임의의 다른 유기 성분이 후속되는 것이 바람직하다.

[0073] 전기도금욕은 임의로 적어도 하나의 추가적인 평활제를 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 평활제는 본 발명의 또 다른 평활제일 수 있거나 또는 대안적으로 임의의 종래의 평활제일 수 있다. 본 발명의 평활제와 함께 사용될 수 있는 적합한 종래의 평활제는 비제한적으로 Step 등의 미국특허 제6,610,192호, Wang 등의 제7,128,822호, Hayashi 등의 제7,374,652호 및 Hagiwara 등의 제6,800,188호에 개시된 것을 포함한다. 평활제의 이러한 조합은 평활 능력 및 균일 전착성을 포함하는 도금욕의 특성을 조정하기 위해 사용될 수 있다.

[0074] 전형적으로, 도금욕은 10 내지 65°C 또는 그 이상의 임의의 온도로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 도금욕의 온도는 10 내지 35°C, 더 바람직하게는 15 내지 30°C이다.

[0075] 일반적으로, 전기도금욕은 사용 과정에서 진탕된다. 임의의 적합한 진탕 방법이 사용될 수 있고, 이와 같은 방법은 당해 기술에 공지되어 있다. 적합한 진탕 방법은 비제한적으로 공기 주입법(air sparging), 워크 피스 진탕(work piece agitation), 및 충돌법(impingement)을 포함한다.

[0076] 전형적으로, 기관은 기관을 도금욕과 접촉시킴으로써 전기도금된다. 기관은 전형적으로 캐소드로서 작용한다. 도금욕은 애노드를 포함하고, 이는 가용성 또는 불용성일 수 있다. 전형적으로 전위가 전극에 인가된다. 충분한 전류 밀도가 인가되고, 도금이 기관 상에 원하는 두께를 갖는 금속층을 증착시키고, 블라인드 비아, 트렌치 및 스루홀을 충전시키거나 또는 균일하게 스루홀을 도금하기에 충분한 일정한 기간 동안 수행된다. 전류 밀도는 0.05 내지 10 A/dm²의 범위일 수 있고, 한편 더 높은 그리고 더 낮은 전류 밀도가 사용될 수 있다. 특정 전류 밀도는 부분적으로 도금되는 기관, 도금욕의 조성 및 원하는 표면 금속 두께에 좌우된다. 이러한 전류 밀도 선택은 당해 분야의 숙련가의 능력 범위 내의 것이다.

[0077] 본 발명의 장점은 PCB 상에서 실질적으로 평활한 금속 침착물이 얻어진다는 것이다. PCB 내의 스루홀, 블라인드

비아 또는 이들의 조합이 실질적으로 충전되거나 또는 스루홀은 바람직한 균일 전착성으로 균일하게 도금된다. 본 발명의 추가의 장점은 넓은 범위의 구멍 및 구멍 크기가 충전되거나 또는 바람직한 균일 전착성으로 균일하게 도금될 수 있다는 것이다.

[0078] 균일 전착성은 PCB 샘플의 표면에서 도금되는 평균 두께와 비교되는 스루홀의 중심에서 도금되는 평균 두께의 비로서 정의되고, 백분율로서 기록된다. 균일 전착성이 높을수록, 도금욕이 스루홀을 더 우수하게 균일하게 도금할 수 있다. 본 발명의 금속 도금 조성물은 $\geq 45\%$, 바람직하게는 $\geq 50\%$ 의 균일 전착성을 가진다.

[0079] 반응 생성물은 기관, 심지어 작은 피처를 갖는 기관 및 다양한 피처 크기를 갖는 기관에 걸쳐 실질적으로 평활한 표면을 갖는 구리 및 구리/주석층을 제공한다. 도금 방법은 효과적으로 스루홀에서 금속을 증착시키고 이로써 전기도금욕은 양호한 균일 전착성을 가진다.

[0080] 본 발명의 방법이 일반적으로 인쇄 회로 기관 제조와 관련하여 기재되어 있는 한편, 본 발명이 본질적으로 평활하거나 또는 평면의 구리 또는 구리/주석이 증착 및 충전되거나 또는 균일한 도금된 구멍이 바람직한 임의의 전해 공정에서 유용할 수 있는 것으로 이해된다. 이러한 공정은 반도체 패키징 및 인터커넥트 제조를 포함한다.

[0081] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하는 것으로 의도되나 이의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0082] 실시예 1

[0083] 3구 플라스크로 30 mmol의 N,N' 메틸렌비스아크릴아미드를 첨가하였다. 10mL의 디클로로메탄과 20 mL의 에탄올을 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물이 흐려 보이고, 그 다음 30 mmol의 에틸렌디아민을 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 19시간 동안 유지하였다. 많은 양의 고체가 반응 혼합물에 형성되었다. 30 mmol의 1,3-프로판설통을 반응 혼합물에 첨가하였고 또 다른 5 mL의 에탄올을 첨가하였다. 그 다음 반응 온도를 1시간 동안 90°C로 상승시키고, 반응 혼합물을 다시 탁하게 하였다. 모든 용매를 진공 증발로 제거하였고 반응 생성물 1은 물에 대한 용해도가 양호한 백색 포말 고체였다.

[0084] 실시예 2

[0085] 황산구리 5수화물로서 75 g/L의 구리, 240 g/L의 황산, 60 ppm의 염화물 이온, 1 ppm의 가속제 및 1.5 g/L의 억제제를 혼합시켜 복수개의 구리 전기도금욕을 제조하였다. 가속제는 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드이었다. 억제제는 <5,000 미만의 중량 평균 분자량 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 코폴리머이었다. 각각의 전기도금욕은 또한 하기 실시예 3에서의 표에 나타난 바와 같이 5 ppm, 10 ppm 또는 20 ppm의 양으로 실시예1의 반응 생성물을 함유하였다. 반응 생성물을 정제 없이 사용하였다.

[0086] 실시예 3

[0087] 복수개의 스루홀을 갖는 3.2 mm 두께의 이중면 FR4 PCB, 5 cm x 9.5 cm의 샘플을 실시예 2의 구리 전기도금욕을 사용하는 하링 셀에서 구리로 전기도금하였다. 샘플은 0.25 mm 직경의 스루홀을 가졌다. 각각의 도금욕의 온도는 25°C이었다. 3 A/dm²의 전류 밀도를 40분 동안 샘플에 인가하였다. 구리 도금된 샘플을 분석하여 도금욕의 균일 전착성("TP") 및 구리 침착물 상의 노출의 수를 결정하였다.

[0088] PCB 샘플의 표면에서 도금된 구리의 평균 두께와 비교되는 스루홀의 중심에서 도금된 구리의 평균 두께의 비를 결정함으로써 균일 전착성을 계산하였다. 균일 전착성을 백분율로서 기록하였다.

반응 생성물	평활제(ppm)	%TP	노출
1	5	47	0
	10	54	0
	20	66	0

[0089] 그 결과는 균일 전착성이 45%를 초과하는 것을 나타내었고, 이는 반응 생성물에 대한 양호한 균일 전착성 성능을 나타내는 것이다. 또한 노출은 구리 침착물의 어디에도 관찰되지 않았다.

[0091] 실시예 4

[0092] 반응 혼합물에 첨가된 설통이 30 mmol의 2-하이드록시-1,3-프로판설통인 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 반응 생성물 2를 정제 없이 사용하였다.

[0093] 그 다음, 황산구리 5수화물로서 75 g/L의 구리, 240 g/L의 황산, 60 ppm의 염화물이온, 1 ppm의 가속제 및 1.5

g/L의 억제제를 조합함으로써 복수의 구리 전기도금욕이 제조되었다. 가속제는 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드이다. 억제제는 <5,000 미만의 중량 평균 분자량 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 코폴리머이다. 각 전기도금욕은 또한 5 ppm, 10 ppm 또는 20 ppm의 양으로 반응 생성물 2를 함유한다.

[0094] 복수개의 스루홀을 갖는 3.2 mm 두께의 이중면 FR4 PCB, 5 cm x 9.5 cm의 샘플을 구리 전기도금욕을 사용하는 하링 셀에서 구리로 전기도금하였다. 샘플은 0.25 mm 직경의 스루홀을 갖는다. 각각의 도금욕의 온도는 25°C이다. 3 A/dm²의 전류 밀도를 40분 동안 샘플에 인가하였다. 상기 실시예 3에 기재된 바와 같이, 구리 도금된 샘플을 분석하여 도금욕의 균일 전착성 ("TP") 및 구리 침착물 상의 노출의 수를 결정하였다. 각 도금욕의 %TP는 45% 초과 될 것으로 예상되고, 구리 침착물에는 노출이 보이지 않을 것으로 예상된다.

[0095] 실시예 5

[0096] 반응 혼합물에 첨가된 설톤이 30 mmol의 2-아세톡시-1,3-프로판설통인 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 반응 생성물 3을 정제 없이 사용하였다.

[0097] 그 다음, 황산구리 5수화물로서 75 g/L의 구리, 240 g/L 황산, 60 ppm 염화물 이온, 1 ppm의 가속제 및 1.5 g/L의 억제제를 조합함으로써 복수의 구리 전기도금욕이 제조되었다. 가속제는 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드이다. 억제제는 <5,000 미만의 중량 평균 분자량 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 코폴리머이다. 각 전기도금욕은 또한 5 ppm, 10 ppm 또는 20 ppm의 양으로 반응 생성물 3을 함유한다.

[0098] 복수개의 스루홀을 갖는 3.2 mm 두께의 이중면 FR4 PCB, 5 cm x 9.5 cm의 샘플을 구리 전기도금욕을 사용하는 하링 셀에서 구리로 전기도금하였다. 샘플은 0.25 mm 직경의 스루홀을 가졌다. 각각의 도금욕의 온도는 25°C이었다. 3 A/dm²의 전류 밀도를 40분 동안 샘플에 인가하였다. 상기 실시예 3에 기재된 바와 같이, 구리 도금된 샘플을 분석하여 도금욕의 균일 전착성 ("TP") 및 구리 침착물 상의 노출의 수를 결정하였다. 각 도금욕의 %TP는 45% 초과 될 것으로 예상되고, 구리 침착물에는 노출이 보이지 않을 것으로 예상된다.

[0099] 실시예 6

[0100] 반응 혼합물에 첨가된 설톤이 30 mmol의 1,3-프로펜설통인 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 반응 생성물 4를 정제 없이 사용하였다.

[0101] 그 다음, 황산구리 5수화물로서 75 g/L의 구리, 240 g/L의 황산, 60 ppm의 염화물 이온, 1 ppm의 가속제 및 1.5 g/L의 억제제를 조합함으로써 복수의 구리 전기도금욕이 제조되었다. 가속제는 비스(나트륨-설포프로필)디설파이드이다. 억제제는 <5,000 g/mole의 중량 평균 분자량 및 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 코폴리머이다. 각 전기도금욕은 또한 5 ppm, 10 ppm 또는 20 ppm의 양으로 반응 생성물 4를 함유한다.

[0102] 복수개의 스루홀을 갖는 3.2 mm 두께의 이중면 FR4 PCB, 5 cm x 9.5 cm의 샘플을 구리 전기도금욕을 사용하는 하링 셀에서 구리로 전기도금하였다. 샘플은 0.25 mm 직경의 스루홀을 가졌다. 각각의 도금욕의 온도는 25°C이었다. 3 A/dm²의 전류 밀도를 40분 동안 샘플에 인가하였다. 상기 실시예 3에 기재된 바와 같이, 구리 도금된 샘플을 분석하여 도금욕의 균일 전착성 ("TP") 및 구리 침착물 상의 노출의 수를 결정하였다. 각 도금욕의 %TP는 45% 초과 될 것으로 예상되고, 구리 침착물에는 노출이 보이지 않을 것으로 예상된다.