

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年11月27日 (27.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/142770 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060364
- (22) 国際出願日: 2007年5月21日 (21.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 上村工業株式会社 (C. UYEMURA & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町三丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯野 敏久 (ISONO, Toshihisa) [JP/JP]; 〒5730065 大阪府枚方市出口一丁目5番1号 上村工業株式会社 中央研究所内 Osaka (JP). 立花 真司 (TACHIBANA, Shinji) [JP/JP]; 〒5730065 大阪府枚方市出口一丁目5番1号 上村工業株式会社 中央研究所内 Osaka (JP). 川瀬 智弘 (KAWASE, Tomohiro) [JP/JP]; 〒5730065 大阪府枚方市出口一丁目5番1号 上村工業株式会社 中央研究所内 Osaka (JP). 大村 直之 (OMURA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒5730065 大阪府枚方市出口一丁目5番1号 上村工業株式会社 中央研究所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル 2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: COPPER ELECTROPLATING BATH

(54) 発明の名称: 電気銅めっき浴

(57) Abstract: A copper electroplating bath useful in filling non-through holes formed on a substrate which contains a water-soluble copper salt, sulfuric acid, and chloride ions and further contains a brightener, a carrier, and a leveller as additives, wherein the leveller contains at least one water-soluble polymer containing quaternary nitrogen, tertiary nitrogen, or both which are cationizable in a solution. In the copper electroplating bath, the filling power for non-through holes formed on a substrate can be easily controlled so as to fit to the size of the holes only by changing the quaternary nitrogen to tertiary nitrogen ratio of the water-soluble polymer to be used as the leveller, which enables copper electroplating of non-through holes of various sizes with a good fit to the sizes.

(57) 要約: 基板上に形成された未貫通穴を銅で充填するために用いる電気銅めっき浴であって、水溶性銅塩、硫酸、塩化物イオン及び添加剤としてブライトナー、キャリアー及びレベラーを含有し、上記レベラーが、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーを1種以上含む電気銅めっき浴。基板上に形成された未貫通穴を銅めっきにより充填するための電気銅めっき浴の銅めっき充填性を、レベラーである水溶性ポリマーの4級窒素と3級窒素との比率を変更するだけで、未貫通穴のサイズに合わせて簡単に調整でき、様々なサイズの未貫通穴に合わせて電気銅めっきすることができる。

WO 2008/142770 A1

明 細 書

電気銅めっき浴

技術分野

[0001] 本発明は、基板上に形成された未貫通穴の銅めっき充填性を未貫通穴のサイズに合わせて最適化できる電気銅めっき浴に関する。

背景技術

[0002] 電子部品の小型化が進み、集積度を高くする要求に伴って、パッケージも周辺端子実装、エリア端子実装から三次元実装へと移行している。このため、半導体チップやインターポザーも貫通電極による導通や接合が実用化に向けて研究されている。貫通電極は銅ダマシシやプリント配線板のビアフィリングと同様に電気銅めっきによりビアホールを銅めっき皮膜で充填することが求められている。また、プリント配線板においても、ビアフィリングとスルーホールめっきを同時に実施することが必要となってきた。

[0003] ビアフィルめっき工法において用いられる硫酸銅めっき浴には、添加剤として硫黄含有有機物であるブライトナーと呼ばれるめっき促進剤と、ポリエーテル化合物であるキャリアー、窒素含有化合物であるレベラーと呼ばれるめっき抑制剤とが用いられている。通常、ブライトナーは拡散速度が速く、それに比べてキャリアー、レベラーは拡散速度が遅い。従来、ビアフィル用の硫酸銅めっき浴には、レベラーの中でも特に拡散速度の遅いものを用いることで、ビアホール基板表面側(ビアホール側面上端部)へのめっきの析出を抑制し、これによりビアホール内部を銅めっきで充填する手法が採られてきた。

[0004] このような手法により開口径が小さいビアホールや深いビアホールを銅めっきで充填する場合、ビアホールの基板表面側と底部では電位の差が大きくなるため、ビアホール内部の電流分布が悪くなる。このため、添加剤の効果が無い場合には表面付近の析出が底部の析出より多くなるためボイドが発生し、銅めっきで充填することはできない。また、めっき浴の拡散により生じる濃度勾配の差、即ち拡散層の厚さにおいてはビアホールの開口径が小さい場合や深い場合、ビアホール表面付近と底部ではそ

の差は大きくなり、ビア底が厚くなる。

[0005] ビアフィルめっきは、レベラー及びブライタナーの拡散速度の違いを利用してビアホールへの銅めっき充填を行っている。レベラーの拡散速度は、ブライタナーの拡散速度に比べて遅く、それにより拡散層の薄い表面やビアホール表面側にはレベラーが供給されて抑制作用が働くが、拡散層の厚いビアホール底面側ではレベラーがブライタナー供給に追いつかず、促進作用が支配的となり、ビアホール底面側からの皮膜が優位に成長し、ビアホールが銅めっきで充填される。

[0006] このレベラーの作用を利用する手法においては、レベラーに求められるビアホール表面側及び底面側での拡散速度の差の最適値は、ビアホールのサイズ、即ち、開口部の径や深さ、アスペクト比によって異なるため、ビアホール毎に数多くのレベラーを試して、良好なめっき充填性を示すレベラーを見つけ出す必要があった。

[0007] このように、銅めっきを充填する際にボイド等のめっき不良を発生させないためには、レベラーの拡散速度の最適化が必要であるが、基板毎に多種多様なサイズのビアホールが存在するため、基板に形成されるビアホールの径やアスペクト比に合わせて簡便に拡散速度の調整が可能な電気銅めっき浴が求められている。

[0008] なお、この発明に関する先行技術文献情報としては以下のものがある。

[0009] 特許文献1:特開2003-253490号公報

特許文献2:特開2004-43957号公報

特許文献3:米国特許第6024857号明細書

特許文献4:特公昭51-18894号公報

特許文献5:特公昭57-27190号公報

特許文献6:特公昭58-21035号公報

特許文献7:特開平5-230687号公報

特許文献8:特開2001-73182号公報

特許文献9:特開2005-29818号公報

非特許文献1:萩原秀樹、他2名、「ビルドアップ基板用硫酸銅ビアフィリングめっき液の実用化」、表面技術協会 第101回講演大会要旨集, 21D-5, p. 232-233

非特許文献2:松浪卓史、他3名、「ビアフィリング対応の硫酸銅めっき添加剤」、ME

S2000(第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウム)論文集, 2000年11月, p. 39
-42

非特許文献3:山川統広、他3名,「ビア導通めっきの形状制御」, MES1999(第9回
マイクロエレクトロニクスシンポジウム)論文集, 1999年10月, p. 209-212

非特許文献4:小林健、他4名,「電気銅めっきによるビアフィリング性に及ぼす浴組
成の検討」, エレクトロニクス実装学会誌, 2000年, 第3巻, 第4号, p. 324-329

非特許文献5:「硫酸銅めっきの現状と将来展望」, 第60回表面技術アカデミック研
究討論会テキスト 社団法人表面技術協会, 平成13年11月, p. 2

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、基板上に形成された未貫通穴の銅めっき充填性を未貫通穴のサイズに合わせて簡便に調整して最適化できる電気銅めっき浴を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、水溶性銅塩、硫酸、塩化物イオン及び添加剤としてブライナー、キャリアー及びレベラーを含有し、上記レベラーが、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーを1種以上含む電気銅めっき浴により基板上に形成された未貫通穴を銅で充填することができ、レベラーである水溶性ポリマーの4級窒素と3級窒素との比率を変更するだけで、未貫通穴のサイズ、例えば、アスペクト比の高い未貫通穴からアスペクト比の低い未貫通穴まで、様々なサイズの未貫通穴に合わせて電気銅めっきによる充填めっきが可能となることを見出し、本発明をなすに至った。

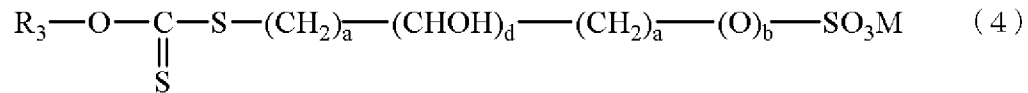
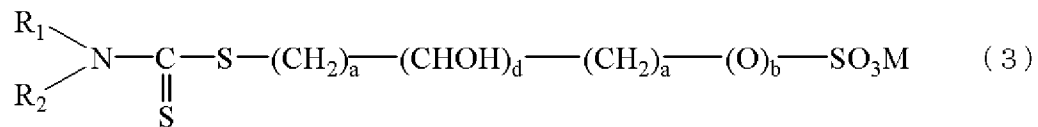
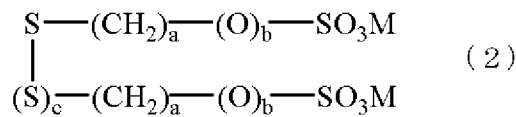
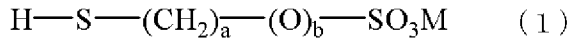
- [0012] 従って、本発明は、以下の電気銅めっき浴を提供する。

[1] 基板上に形成された未貫通穴を銅で充填するために用いる電気銅めっき浴であって、水溶性銅塩、硫酸、塩化物イオン及び添加剤としてブライナー、キャリアー及びレベラーを含有し、上記レベラーが、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーを1種以上含むことを特徴とする電気銅めっき浴。

[2] 対象とする未貫通穴の穴径及びアスペクト比(穴深さ/穴径)によって、上記水溶性ポリマー中の4級窒素と3級窒素との比を調整してなることを特徴とする[1]記載の電気銅めっき浴。

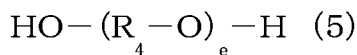
[3] 上記ブライトナーが、下記式(1)乃至(4)

[化1]



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々炭素数1~5のアルキル基、Mは水素原子又はアルカリ金属、aは1~8の整数、b、c及びdは各々0又は1を示す)

から選ばれるイオウ系添加物であり、上記キャリアーが、下記式(5)



(式中、 R は炭素数2又は3のアルキレン基、eは4以上の整数を示す)

で示されるポリアルキレングリコールであることを特徴とする[1]又は[2]記載の電気銅めっき浴。

[4] 上記キャリアーがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はエチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体であることを特徴とする[3]記載の電気銅めっき浴。

[5] 上記未貫通穴の穴径が1~100 μm 、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.5~5であり、上記水溶性ポリマーが、(A)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマーであることを特徴とする[1]乃至[4]のいずれかに記載の電気銅めっき浴。

[6] 上記未貫通穴の穴径が1~150 μm 、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3~1

. 5であり、上記水溶性ポリマーが、(B)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーであることを特徴とする[1]乃至[4]のいずれかに記載の電気銅めっき浴。

[7] 上記未貫通穴の穴径が1~200 μ m、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3~0.6であり、上記水溶性ポリマーが、(C)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する3級窒素を有し4級窒素を有さないホモポリマー及び/又はコポリマーであることを特徴とする[1]乃至[4]のいずれかに記載の電気銅めっき浴。

[8] 上記未貫通穴の穴径が1~150 μ m、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3~1.5であり、上記水溶性ポリマーが、(A)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマー及び/又は(B)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーと、(C)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する3級窒素を有し4級窒素を有さないホモポリマー及び/又はコポリマーとの混合物であることを特徴とする[1]乃至[4]のいずれかに記載の電気銅めっき浴。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、基板上に形成された未貫通穴を銅めっきにより充填するための電気銅めっき浴の銅めっき充填性を、レベラーである水溶性ポリマーの4級窒素と3級窒素との比率を変更するだけで、未貫通穴のサイズに合わせて簡便に調整でき、様々なサイズの未貫通穴に合わせて電気銅めっきすることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例において、ボイドが発生したビアホールを分類するためのビアホールの概念縦断面図である。

[図2]実施例において測定したビアホールを充填しためっき上方の窪み量の説明図である。

[図3]実施例において測定したビアホールを充填しためっき上方の窪み量の説明図である。

[図4]実施例においてビッカース硬度を測定した位置を説明する図である。

[図5]実施例において測定した基板表面上に形成されためっき皮膜の厚さxと、スル

一ホール側面上端に形成されためっき皮膜の厚さ y の説明図である。

[図6]実施例において皮膜物性を測定した試験片の形状及びサイズを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明の電気銅めっき浴は、基板上に形成された未貫通穴を銅で充填するために用いる電気銅めっき浴であり、水溶性銅塩、硫酸、塩化物イオン及び添加剤としてブライトナー、キャリアー及びレベラーを含有し、上記レベラーが、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーを1種以上含むものである。

[0016] 本発明の電気銅めっき浴は、レベラーを含有するものであるが、分子内に3級窒素(即ち、炭素原子が3つ結合した窒素)と4級窒素(即ち、炭素原子が4つ結合した窒素)とを含む水溶性ポリマーをレベラーとして用いている。これにより、レベラー分子内の3級窒素と4級窒素の比率を変えることにより、電気銅めっき時のレベラーの拡散速度の微妙な調整が可能である。

[0017] レベラーと呼ばれる含窒素化合物は、酸性浴中でカチオンとして働き、電荷の高い部分に電氣的に集中してめっき皮膜の析出を抑える。この含窒素化合物の作用は4級窒素であつても3級窒素であつても望めるが、正の電荷を帯びている4級窒素の方がより強いめっき抑制作用があると考えられている。

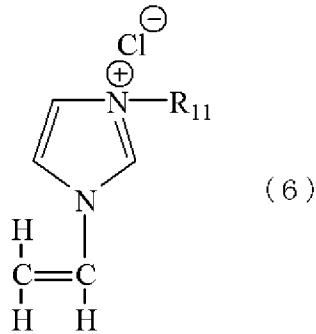
[0018] そのため、4級窒素と3級窒素の比率を調整することにより、ビアホール等の未貫通穴のサイズに合った最適な電気銅めっき充填性を示す電気めっき浴が提供でき、これにより効率のよいめっき選定が可能となり、また、ボイド等の欠陥を発生させない優れためっき充填性を有する電気銅めっき浴を未貫通穴のサイズ毎に提供することができる。

[0019] このような溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーとしては、(A)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマーを挙げることができ、例えば、エチレン性二重結合を有する(即ち、 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ (Rは水素原子又は炭化水素基を示す)で示される構造

を含む基、例えばビニル基、アリル基などを有する)と共に溶液中でカチオン化する4級窒素、好ましくは溶液中でカチオン化する4級窒素と共に、3級窒素を含む含窒素化合物のホモポリマーが挙げられる。

[0020] 具体的には、下記式(6)

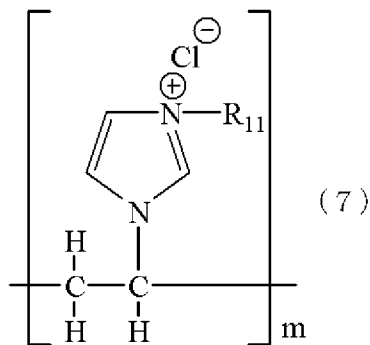
[化2]



(式中、 R_{11} はアルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基を示す)

で示されるビニルイミダゾリウム4級化物などの、環内に溶液中でカチオン化する4級窒素と共に、3級窒素を含む単環の窒素含有複素環基を有する含窒素化合物の下記式(7)

[化3]



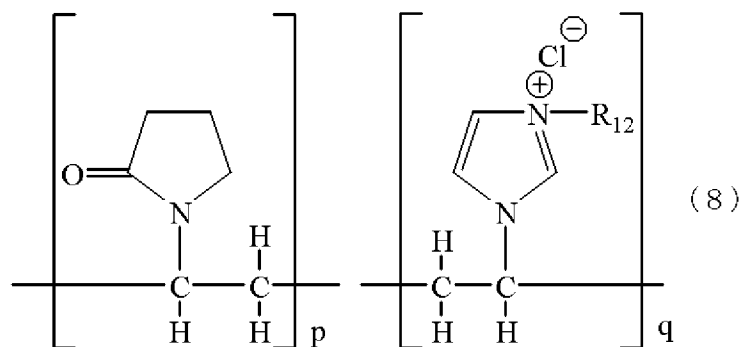
(式中、 R_{11} は上記と同じであり、 m は2以上の整数を示す)

で示されるホモポリマーを好適に例示することができる。

[0021] この場合、水溶性ポリマーはビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)の連鎖によって形成された炭化水素主鎖を有し、炭化水素主鎖に単環の窒素含有複素環基が、その3級窒素と上記主鎖の炭素とで結合した構造を有するホモポリマーとなる。

- [0022] このようなホモポリマーは、主鎖がビニル基由来のポリマーであることから、モノマーとは異なり、フレキシブルな直鎖が立体障害の影響を緩和して、スムーズにビアホール側面に到達し、リジッドな側鎖のイミダゾールの4級窒素(カチオン)が電荷の高い部分に集中して、レベラーとして強いめつき抑制作用を与えることができる。
- [0023] このような炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマーを用いた場合、穴径が1~100 μm 、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.5~5の未貫通穴の充填めつきに好適な電気銅めつき浴となる。
- [0024] また、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーとしては、(B)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーを挙げることができ、例えば、エチレン性二重結合を有すると共に溶液中でカチオン化する4級窒素、好ましくは溶液中でカチオン化する4級窒素と共に、3級窒素を含む含窒素化合物と、エチレン性二重結合を有すると共に3級窒素を含み4級窒素を含まない含窒素化合物とのコポリマーが挙げられる。
- [0025] 具体的には、上記式(6)で示されるビニルイミダゾリウム4級化物などの、環内に溶液中でカチオン化する4級窒素と共に、3級窒素を含む単環の窒素含有複素環基を有する含窒素化合物と、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタムなどの3級窒素を含み4級窒素を含まない含窒素化合物とのコポリマーが挙げられ、特に、下記式(8)

[化4]



(式中、 R_{12} はアルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基を示し、 p , q は各々1以上、好ましくは10~1000の整数を示す)

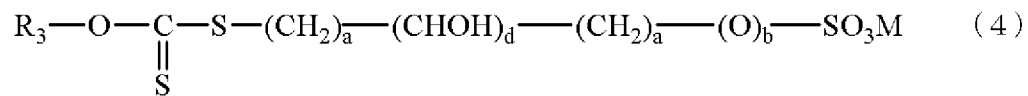
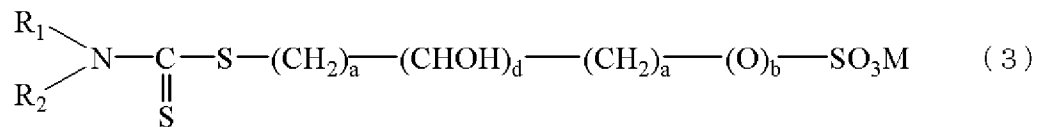
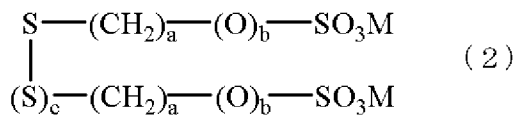
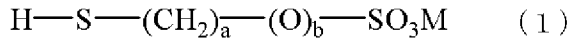
- [0029] このような炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーを用いた場合、穴径が1～150 μm 、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3～1.5の未貫通穴の充填めっきに好適な電気銅めっき浴となる。
- [0030] 更に、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーとしては、(C)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する3級窒素を有し4級窒素を有さないホモポリマー及び/又はコポリマーを挙げることができ、例えば、エチレン性二重結合を有すると共に3級窒素を含み4級窒素を含まない含窒素化合物のホモポリマー及び/又はコポリマーが挙げられる。
- [0031] 具体的には、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタムなどの3級窒素を含み4級窒素を含まない含窒素化合物の1種からなるホモポリマー又は2種以上からなるコポリマーが挙げられる。
- [0032] この場合、水溶性ポリマーはビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)の連鎖によって形成された炭化水素主鎖を有し、炭化水素主鎖に単環の窒素含有複素環基が、その3級窒素と上記主鎖の炭素とで結合した構造を有するホモポリマー又はコポリマーとなる。
- [0033] このような炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する3級窒素を有し4級窒素を有さないホモポリマー及び/又はコポリマーを用いた場合、穴径が1～200 μm 、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3～0.6の未貫通穴の充填めっきに好適な電気銅めっき浴となる。
- [0034] また更に、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーを、上記(A)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマー及び/又は上記(B)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーと、上記(C)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する3級窒素を有し4級窒素を有さないホモポリマー及び/又はコポリマーとの混合物とすることもでき、上記(A)のホモポリマー及び/又は上記(B)のコポリマーと、上記(C)のホモポリマー及び/又はコポリマーとの混合比率を変えることにより、電気銅めっき時のレベラーの拡散速度の調整が可能である。
- [0035] この場合、穴径が1～150 μm 、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3～1.5の未貫

通穴の充填めっきに好適な電気銅めっき浴となる。

- [0036] また、ビアホール等の未貫通穴と、スルーホール等の貫通孔との両方を有する基板に、このめっき浴を用いて未貫通穴の銅めっき充填と貫通穴めっきを同時に行うことは大変有効である。
- [0037] 特に、上述した炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマー、又は炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーをレベラーとして含有する電気銅めっき浴は、ビアホールより拡散層の厚みが一定であるスルーホールにおいてもホール内部全体にレベラーが供給され、通常のめっき工程でビアホールの銅めっき充填と同時にスルーホールめっきを行ってもスルーホール肩部の膜厚が薄くならず、膜厚が均一で優れた皮膜が比較的短時間で形成できる。
- [0038] 更に、このような水溶性ポリマーをレベラーとして含有する電気銅めっき浴は、ビアホールへの銅めっきの充填と共に基板上に形成される皮膜の物性も良好で、特に、硬度や抗張力が小さく、柔軟性に富んだ皮膜を形成することができる点で有利である。更に、パターンめっきにおいてもめっき皮膜のレジストと接する部分と中央部分との膜厚の差が小さく、皮膜全体の膜厚均一性が高い膜を形成することができ、エッチング特性を低下させない点で有利である。
- [0039] なお、本発明において対象とする未貫通穴の形状は特に限定されず、開口が円形状、楕円形状、四角形等の多角形状のものを対象とし得るが、アスペクト比を規定する場合の径は、開口面の重心を通り、開口の外周上の任意の2点を結ぶ直線のうち最短のもの長さの対象とする。
- [0040] 本発明において、電気銅めっき浴中のレベラーの濃度は0.01~1000mg/L、特に0.1~100mg/L、とりわけ0.1~50mg/Lであることが好ましい。
- [0041] 一方、本発明において、電気銅めっき浴中には、銅ソースとして硫酸銅等の水溶性銅塩が含まれ、その濃度は、例えば、硫酸銅の場合、硫酸銅5水塩として30~300g/Lに相当する濃度である。また、本発明の電気銅めっき浴には、硫酸及び塩化物イオンが含まれ、硫酸濃度は30~300g/L、塩化物イオン濃度は20~150mg/L、好ましくは30~100mg/Lであることが好ましい。

[0042] 更に、本発明においては、電気銅めっき浴にビア底からの析出を効率よく行うため、核発生の促進剤であるブライトナー及び核成長の抑制剤であるキャリアーを添加する。ブライトナーは下記式(1)乃至(4)で示されるイオウ系添加物から選ばれる1種又は2種以上を含有していることが好ましい。

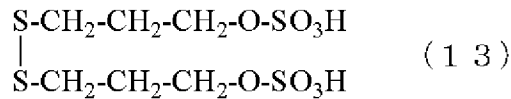
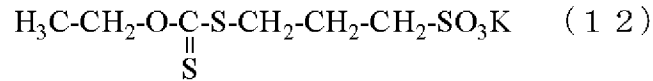
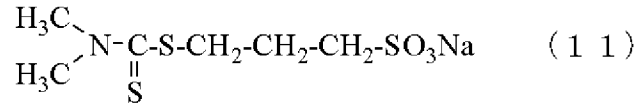
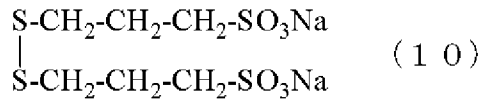
[0043] [化6]



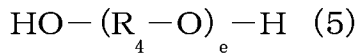
(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々炭素数1～5のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基であり、 R_1 、 R_2 及び R_3 の各々は同一であっても異なってもよく、また、Mは水素原子又はナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、aは1～8の整数、好ましくは1～5の整数、特に好ましくは3であり、b、c及びdは各々0又は1を示す)

[0044] このブライトナーとして具体的には、下記式(10)～(13)で示されるものが挙げられる。

[化7]



[0045] また、キャリアーは、下記式(5)で示されるポリアルキレングリコールを含有していることが好ましい。



(式中、R₄は炭素数2又は3のアルキレン基(エチレン基又はプロピレン基)であり、R₄は同一であっても異なってもよく、また、eは4以上、好ましくは10~250の整数を示す)

[0046] なお、上記アルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はエチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体のいずれでもよく、平均分子量(重量平均分子量)が200以上、特に500~15000のものが好ましい。

[0047] レベラーと、ブライナー及びキャリアーとを併用すると、レベラーによるビアホール基板表面側(ビアホール側面上端部)からビアホール中央部のめっき抑制作用との相乗作用により、ビアホール底面側からのめっき成長が優先的に進行し、これにより比較的短時間でボイドを発生させることなく確実にビアホールを銅めっきで充填することができる。更に、ビアホールを充填しためっき上方に形成される窪み量を少なくできることから、基板表面(被めっき面)の膜厚を薄くすることができる。また、高電流密度でのめっきが可能となり、作業時間の短縮も期待できる。

[0048] なお、本発明の電気銅めっき浴中のブライナーの濃度は0.01~100mg/L、特に0.1~30mg/Lであることが好ましい。

[0049] また、本発明の電気銅めっき浴中のキャリアーの濃度は0.001～2000mg/L、特に50～500mg/Lであることが望ましい。

[0050] 本発明においては、電気めっき条件としては、従来公知の条件が適用し得るが、陰極電流密度は0.05～5A/dm²、特に0.5～3A/dm²とすることが好ましい。また、攪拌は、一般的に用いられている手法、例えば、エアレーション、噴流、スキージ等を用いることが可能である。また、陽極は公知のものでよく、銅板等の可溶性アノードも不溶性アノードも用いることができ、また、めっき温度は15～35℃、特に22～28℃とすることができる。

実施例

[0051] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0052] [実施例1～8]

表1に示される電気銅めっき浴を用い、以下のめっきを実施してそのめっき特性を評価した。

[0053] [表1]

	硫酸銅 5水塩 (g/L)	硫酸 (g/L)	塩素 (mg/L)	添加剤(mg/L)												
				ブライトナー	キャリアー				レベラー							
				SPS	PEG	PPG	PO-EO	A	B	C	D	E	F	種類	窒素	
実施例1	200	50	50	1			300	5							A	4級
実施例2	200	50	50	1		300		2		3					A+C	3級+4級 (混合)
実施例3	200	50	50	1	300					5					B	3級+4級
実施例4	200	50	50	1	300						5				C	3級
実施例5	200	50	50	1		300						5			D	4級
実施例6	200	50	50	1			300					2	2	2	D+E+F	3級+4級 (混合)
実施例7	200	50	50	1	300								5		E	3級+4級
実施例8	200	50	50	1			300							5	F	3級

SPS: ビス-(3-ナトリウムスルホプロピル)ジスルフィド

PEG: ポリエチレングリコール(分子量7500)

PPG: ポリプロピレングリコール(分子量900)

PO-EO: プロピレングリコール-エチレングリコールブロックコポリマー(分子量1500)

レベラーA: ポリ(N-ビニル-N'-メチルイミダゾリウムクロライド)

レベラーB: ビニルピロリドンとビニルイミダゾリウム4級化物のコポリマー

レベラーC: ポリ(N-ビニルピロリドン)

レベラーD: ポリ(ジアルルジメチルアンモニウムクロライド)

レベラーE: ジアルルジメチルアンモニウムクロライドとN-メチルジアルルアミンのコポリマー

レベラーF: ポリ(N-メチルジアルルアミン)

[0054] なお、表1中のレベラーAは、ポリ(N-ビニル-N'-メチルイミダゾリウムクロライド)、レベラーBは、ビニルピロリドンとビニルイミダゾリウム4級化物とのコポリマーであり、レベラーCは、ポリ(N-ビニルピロリドン)である。また、レベラーDは、ポリ(ジアルルジメチルアンモニウムクロライド)、レベラーEは、ジアルルジメチルアンモニウムクロライドとN-メチルジアルルアミンとのコポリマーであり、レベラーFは、ポリ(N-メチルジアルルアミン)である。

[0055] (i) パターンめっき

開口60 μm φ、深さ60 μmのビアホールを有する基板に化学銅めっき後、電気めっきレジストを膜厚35 μmで施し、更に、幅200 μmのレジスト非被覆部分(Pad形成部:深さ35 μm)を形成し、2A/dm²、45minで電気銅めっきを行った。

[0056] 次に、ビアホールへのめっき充填状態を評価するため、ビアホール開口を切出し、この断面を鏡面研磨して、ボイドの有無を観察した。ボイドが発生していたものについては、その断面形状を図1(a)~(c)に示される3種の形状に分類した。なお、図1中

、11は樹脂層、12はビアホール、13は銅層、14は銅(めっき皮膜)、15はボイドである。

[0057] 一方、ボイドが発生していなかったものについては、ビアホールを充填しためっき上方の窪み量をレーザー顕微鏡にて測定した。なお、窪み量は、図2に示す量であり、図2中、11は樹脂層、12はビアホール、13は銅層、14は銅(めっき皮膜)、16は窪みである。結果を表2に示す。

[0058] また、Pad形成部に成膜された銅めっき皮膜(Pad)の中心部の膜厚x、及びレジスト際の膜厚yを測定して膜厚の均一性を評価した。結果を表2に示す。

[0059] [表2]

	ビアホール		Pad析出性	
	窪み量 (μm)	ボイド	x	y
実施例1	15	なし	20	20
実施例2	5	なし	19	20
実施例3	-	c	19	23
実施例4	-	b	18	25
実施例5	17	なし	20	20
実施例6	6	なし	19	21
実施例7	-	c	18	22
実施例8	-	b	17	25

[0060] (ii) スルーホール混在めっき

開口 $140\mu\text{m}\phi$ 、深さ $70\mu\text{m}$ のビアホールと、開口 $0.3\text{mm}\phi$ 、長さ 0.6mm のスルーホールとが混在する基板に化学銅めっき後、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 、 56min で電気銅めっきを行った。

[0061] 次に、ビアホールへのめっき充填状態を評価するため、断面を切出し、この断面を鏡面研磨して、ビアホールを充填しためっき上方の窪み量を測定した。なお、窪み量は、図3に示す量である。また、図4に示される各位置におけるビッカース硬度を測定した。図3、4中、101は樹脂層、102はビアホール、103は銅層、104は銅(めっき皮膜)、106は窪みである。結果を表3に示す。

[0062] また、スルーホールへのめっき状態を評価するため、スルーホールの開口の中心を通る縦断面を切出し、この縦断面を鏡面研磨して、図5に示される基板表面上に形

成されためっき皮膜の厚さ x と、スルーホール側面上端(縦断面における基板コーナー)に形成されためっき皮膜の厚さ(スルーホール側面に対して 135° の位置における厚さ) y とを測定しそれらの比(y/x)を算出した。結果を表3に示す。なお、図5中、111は樹脂層、112は銅層、113は銅(めっき皮膜)、117はスルーホールである。

[0063] [表3]

	ビアホール							スルーホール
	窪み量 (μm)	ポイド	硬度(kgf/mm^2)					y/x
			①	②	③	④	⑤	
実施例1	45	なし	89	87	-	-	93	0.90
実施例2	15	なし	92	100	-	90	89	0.90
実施例3	7	なし	98	92	99	86	95	0.85
実施例4	5	なし	142	131	101	100	95	0.61
実施例5	52	なし	92	90	-	-	89	0.95
実施例6	16	なし	98	92	-	90	92	0.93
実施例7	8	なし	91	90	90	89	90	0.90
実施例8	5	なし	100	105	92	93	93	0.88

[0064] (iii)めっき皮膜物性

更に、めっき皮膜の物性を以下の方法で評価した。結果を表3に示す。

皮膜物性

SUS板を研磨材(スコッチブライト:3M社製)で軽く研磨した後、酸洗浄処理して $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、150minで電気銅めっきを行った。めっき後、めっき皮膜をSUS板より剥がし、 120°C で2時間熱処理した。皮膜を図6に示されるサイズのダンベル形状の試験片に打ち抜き、蛍光X線膜厚計で膜厚を測定し、オートグラフによりチャック間距離40mm、引っ張り速度 $4\text{mm}/\text{min}$ として、皮膜が破断するまでの伸び率と抗張力を以下の式により算出して評価した。

$$T[\text{kgf}/\text{mm}^2] = F[\text{kgf}] / (10[\text{mm}] \times d[\text{mm}])$$

T:抗張力 F:最大引張応力 d:試験片中央部の膜厚

$$E[\%] = \Delta L[\text{mm}] / 20[\text{mm}]$$

E:伸び率 ΔL :皮膜が破断するまでに伸びた長さ

結果を表4に示す。

[0065] [表4]

	物性	
	抗張力 (kgf/mm ²)	伸び率 (%)
実施例1	33	34
実施例2	32	31
実施例3	33	31
実施例4	37	21
実施例5	32	32
実施例6	33	32
実施例7	33	31
実施例8	35	27

[0066] これらの結果から、以下の傾向が示された。

ビアホールめっき

4級窒素が多いものほどボイドが発生しにくく、窪み量が大きくなる。

Padめっき

4級窒素が多いものほど、Padの膜厚の均一性が向上する。

スルーホールめっき

4級窒素が多いものほど、コーナー部の析出が厚く、均一にめっきされる。

皮膜物性

4級窒素が多いものほど、硬度、特にビアホールコーナー部の硬度が軟らかく、伸び率が高く、抗張力が小さくなる。

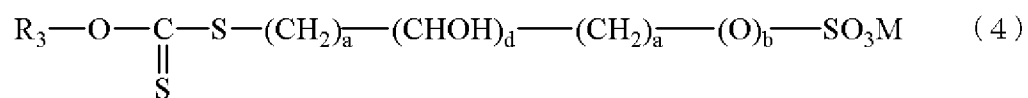
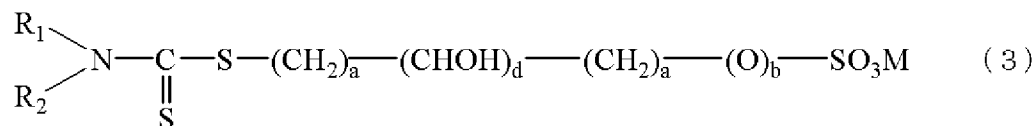
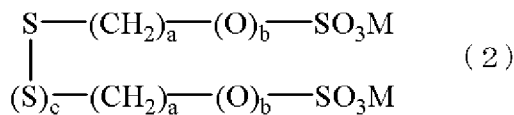
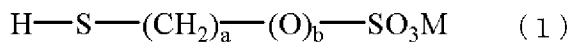
請求の範囲

[1] 基板上に形成された未貫通穴を銅で充填するために用いる電気銅めっき浴であつて、水溶性銅塩、硫酸、塩化物イオン及び添加剤としてブライトナー、キャリアー及びレベラーを含有し、上記レベラーが、溶液中でカチオン化する4級窒素、3級窒素又はそれら両方を含有する水溶性ポリマーを1種以上含むことを特徴とする電気銅めっき浴。

[2] 対象とする未貫通穴の穴径及びアスペクト比(穴深さ/穴径)によって、上記水溶性ポリマー中の4級窒素と3級窒素との比を調整してなることを特徴とする請求項1記載の電気銅めっき浴。

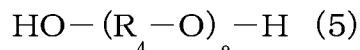
[3] 上記ブライトナーが、下記式(1)乃至(4)

[化1]



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々炭素数1~5のアルキル基、 M は水素原子又はアルカリ金属、 a は1~8の整数、 b 、 c 及び d は各々0又は1を示す)

から選ばれるイオウ系添加物であり、上記キャリアーが、下記式(5)



(式中、 R_4 は炭素数2又は3のアルキレン基、 e は4以上の整数を示す)

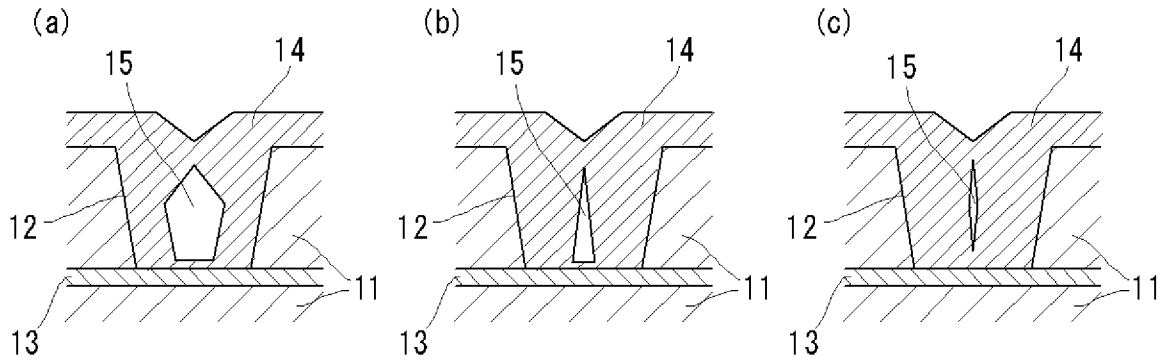
で示されるポリアルキレングリコールであることを特徴とする請求項1又は2記載の電気銅めっき浴。

[4] 上記キャリアーがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はエチレン

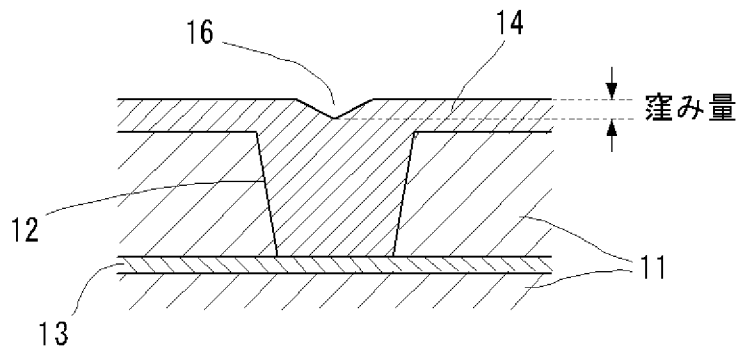
グリコールとプロピレングリコールとの共重合体であることを特徴とする請求項3記載の電気銅めっき浴。

- [5] 上記未貫通穴の穴径が1~100 μ m、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.5~5であり、上記水溶性ポリマーが、(A)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマーであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の電気銅めっき浴。
- [6] 上記未貫通穴の穴径が1~150 μ m、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3~1.5であり、上記水溶性ポリマーが、(B)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の電気銅めっき浴。
- [7] 上記未貫通穴の穴径が1~200 μ m、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3~0.6であり、上記水溶性ポリマーが、(C)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する3級窒素を有し4級窒素を有さないホモポリマー及び/又はコポリマーであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の電気銅めっき浴。
- [8] 上記未貫通穴の穴径が1~150 μ m、アスペクト比(穴深さ/穴径)が0.3~1.5であり、上記水溶性ポリマーが、(A)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素を有するホモポリマー及び/又は(B)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する4級窒素及び3級窒素を有するコポリマーと、(C)炭素主鎖を有し、かつ側鎖に溶液中でカチオン化する3級窒素を有し4級窒素を有さないホモポリマー及び/又はコポリマーとの混合物であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の電気銅めっき浴。

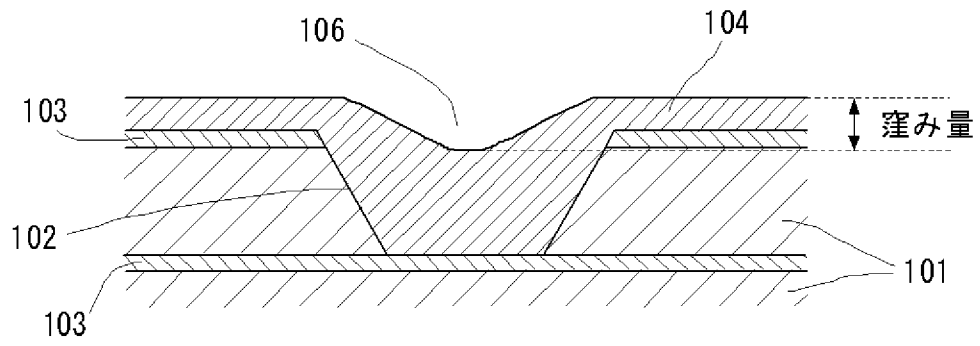
[図1]



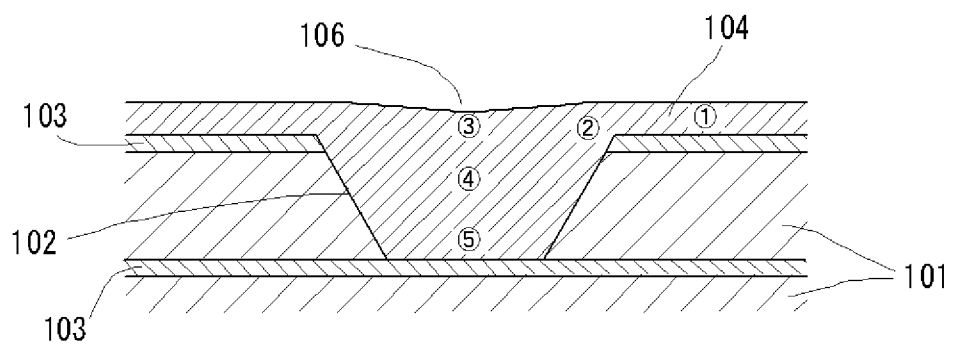
[図2]



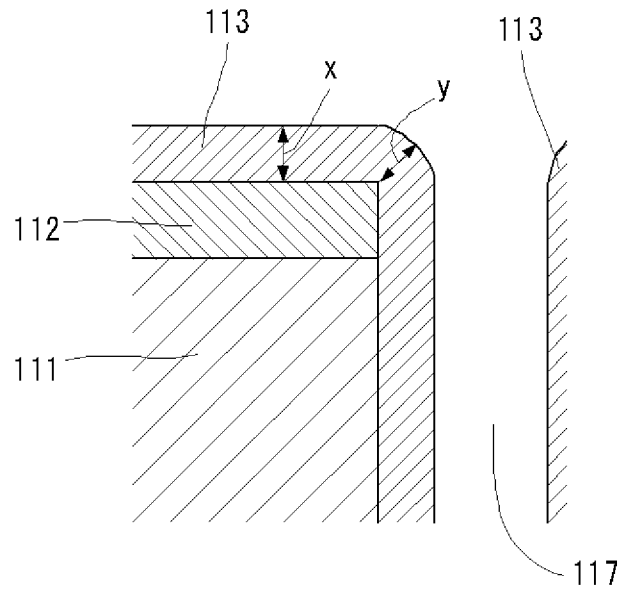
[図3]



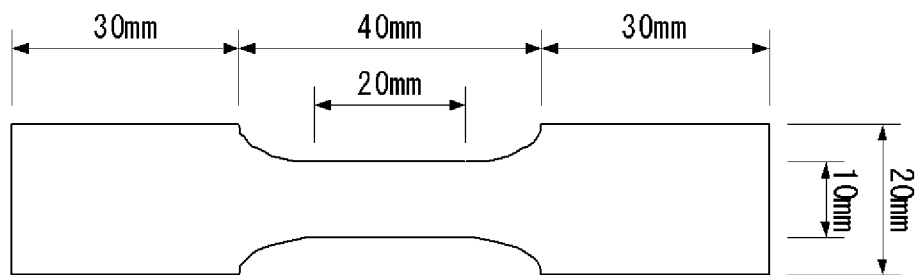
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/38 (2006.01) i

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)

C25D3/38

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-057177 A (Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 March, 2006 (02.03.06), Full text & US 2006/207886 A1 & KR 2006053951 A & US 7220347 B2 & CN 1900377 A	1-6 8
X Y	JP 2005-029818 A (Ebara Corp.), 03 February, 2005 (03.02.05), Claims 7, 8; Par. No. [0025] & US 2005/045486 A1	1, 3-5, 7 8
X Y	JP 2004-068088 A (Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 March, 2004 (04.03.04), Full text (Family: none)	1, 3-5 8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2007 (14.08.07)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2007 (28.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060364

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-073182 A (The BOC Group, Inc.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claim 5; Par. Nos. [0030], [0031] & EP 1069211 A2 & KR 2001015342 A & US 2004/187731 A1	1-7 8
A	JP 57-114685 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 July, 1982 (16.07.82), Claims; example 11	1-8
E,X	JP 2007-138265 A (Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 June, 2007 (07.06.07), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25D3/38(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25D3/38			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2006-057177 A (上村工業株式会社) 2006.03.02, 全文 & US 2006/207886 A1 & KR 2006053951 A & US 7220347 B2 & CN 1900377 A	1-6 8	
X Y	JP 2005-029818 A (株式会社荏原製作所) 2005.02.03, 請求項7、8、【0025】 & US 2005/045486 A1	1, 3-5, 7 8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14.08.2007		国際調査報告の発送日 28.08.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 瀧口 博史	4E 3032
		電話番号 03-3581-1101	内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-068088 A (上村工業株式会社) 2004. 03. 04, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-5 8
X Y	JP 2001-073182 A (ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポレー テッド) 2001. 03. 21, 請求項 5、【0030】、【0031】 & EP 1069211 A2 & KR 2001015342 A & US 2004/187731 A1	1-7 8
A	JP 57-114685 A (株式会社クラレ) 1982. 07. 16, 特許請求の範囲、実施例 1 1	1-8
E, X	JP 2007-138265 A (上村工業株式会社) 2007. 06. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-8