

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6054594号
(P6054594)

(45) 発行日 平成28年12月27日 (2016.12.27)

(24) 登録日 平成28年12月9日 (2016.12.9)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 5 D 3/38 (2006.01)	C 2 5 D 3/38
C 2 5 D 7/00 (2006.01)	C 2 5 D 7/00 J

請求項の数 8 外国語出願 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2011-55905 (P2011-55905)	(73) 特許権者	591016862
(22) 出願日	平成23年3月14日 (2011.3.14)		ローム アンド ハース エレクトロニク マテリアルズ エルエルシー
(65) 公開番号	特開2011-190260 (P2011-190260A)		Rohm and Haas Elect ronic Materials LLC
(43) 公開日	平成23年9月29日 (2011.9.29)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 1 7 5 2、マールボロ、フォレスト・ストリ ート 4 5 5
審査請求日	平成26年3月13日 (2014.3.13)	(74) 代理人	110000589
(31) 優先権主張番号	12/661301		特許業務法人センダ国際特許事務所
(32) 優先日	平成22年3月15日 (2010.3.15)	(72) 発明者	ズクフラ・アイ. ニアジンベトバ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ州・O 1 5 8 1、ウェストバロ、ヒルクレスト・ ドライブ・1、ユニット・ビー
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 めっき浴および方法

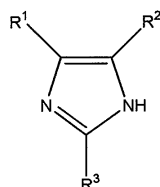
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅イオン源、電解質および平滑化剤を含む銅電気めっき浴であって；

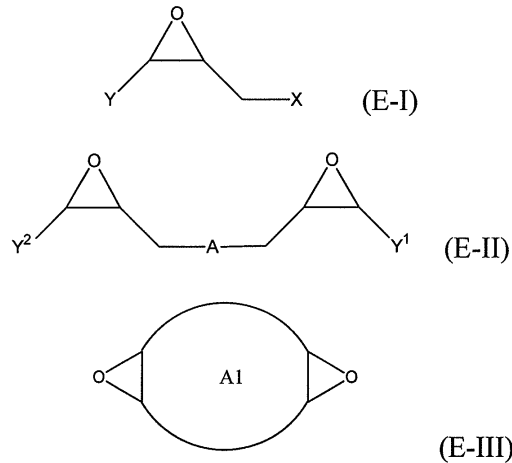
平滑化剤が1種以上のイミダゾール化合物と1種以上のエポキシド含有化合物との付加
反応生成物であって；少なくとも1種のイミダゾール化合物が式：

【化 1】



(式中、R¹、R²およびR³は独立して、H、(C₁-C₁₂)アルキル、(C₂-C₁₂)アルケニルおよびアリアルから選択され、ただしR¹およびR²は両方ともHであることはない)を有し；前記エポキシド含有化合物が、下記式：

【化 2】



10

(式中、Y、Y¹およびY²は独立してHおよび(C₁-C₄)アルキルから選択され；X=ハロゲン；A=OR⁴もしくはR⁵；R⁴=(C(R⁶R⁷)_mO)_n、(アリーール-O)_p、CR⁶R⁷-Z-CR⁶R⁷OもしくはZ¹_tO；R⁵=(CH₂)_y；A₁は(C₅-C₁₂)シクロアルキルであり；Z=5員環もしくは6員環；Z¹はR¹²O-アリーレン-OR¹²、(R¹³O)_a-アリーレン-(OR¹³)_a、もしくは(R¹³O)_aCy(OR¹³)_a；Cy=(C₅-C₁₂)シクロアルキル；各R⁶およびR⁷は独立して、H、CH₃およびOHから選択され；各R¹²は(C₁-C₈)アルキルを表し；各R¹³は(C₂-C₆)アルキレンオキシを表し；各a=1~10；m=1~6；n=1~20；p=1~6；q=1~6；r=0~4；t=1~4；およびy=0~6であり；式中、YおよびY¹は一緒になって(C₈-C₁₂)環式化合物を形成することができる)

20

の化合物から選択される、
銅電気めっき浴。

【請求項 2】

付加反応生成物の数平均分子量が500~10,000である、請求項1に記載の銅電気めっき浴。

30

【請求項 3】

R¹およびR²の少なくとも一方が、(C₁-C₈)アルキル、(C₃-C₇)アルケニルおよびアリーールから選択される、請求項1又は2に記載の銅電気めっき浴。

【請求項 4】

R³がHである、請求項3に記載の銅電気めっき浴。

【請求項 5】

請求項1~4のいずれか一項に記載の銅電気めっき浴中の銅と、めっきされる基体とを接触させ；並びに、

基体上に銅層を堆積させるのに十分な時間にわたって電流密度を適用することを含む、基体上に銅を堆積する方法。

40

【請求項 6】

基体がブラインドパイアおよび/またはスルーホールを有するプリント回路板である請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

前記平滑化剤が、0.5:5~5:0.5のイミダゾール化合物：エポキシド含有化合物のモル比を有する、請求項1に記載の銅電気めっき浴。

【請求項 8】

前記1種以上のエポキシド含有化合物が1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル、380~8000の数平均分子量を有するポリ(エチレングリコール)ジグリシ

50

ジルエーテル化合物、グリセロールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、380～8000の数平均分子量を有するポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物、1,2-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1,5-ジエポキシヘキサン、1,7-ジエポキシオクタン、1,9-ジエポキシデカン、1,5-ジエポキシ-シクロオクタン、1,6-ジエポキシ-シクロデカンおよびジシクロペンタジエンジオキシドから選択される、請求項1に記載の銅電気めっき浴。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は概して電解金属めっきの分野に関する。特に本発明は電解銅めっきの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

物品を金属コーティングで電気めっきする方法は概してめっき液中の2つの電極間に電流を通過させることを伴い、その電極の一方がめっきされるべき物品である。典型的な酸銅めっき液は溶解した銅（通常、硫酸銅）、浴に導電性をもたすのに十分な量の酸電解質、例えば、硫酸、並びにめっきの均一性および金属堆積物の品質を向上させる有標の添加剤を含む。このような添加剤には促進剤、平滑化剤および抑制剤などが挙げられる。

20

【0003】

装飾、腐蝕抑制コーティングなどの様々な産業用途において、並びにエレクトロニクス産業において、特に、プリント回路板および半導体の製造のために、電解銅めっき液が使用される。回路板製造のためには、銅はプリント回路板の表面の選択された部分上に、ブラインドバイア内に、および回路板ベース材料の表面間を貫通するスルーホールの壁上に電気めっきされる。スルーホールの壁は、銅がスルーホールの壁上に電気めっきされる前に、例えば、無電解金属堆積によって最初に導電性にされる。めっきされたスルーホールは板の一方の表面から他方の表面への導電径路を提供する。半導体製造については、様々なフィーチャ、例えば、バイア、溝、またはこれらの組み合わせを含むウェハの表面上に銅が電気めっきされる。バイアおよび溝は金属化されて、半導体デバイスの様々な層間の導電性を提供する。

30

【0004】

プリント回路板（PCB）の電気めっきにおけるようなめっきの特定の領域において、基体表面上への均一な金属堆積物を達成するのに電気めっき浴中の促進剤および/または平滑化剤の使用が重要である場合があることがよく知られている。不規則な形状を有する基体をめっきすることは特別な困難をもたらす。電気めっき中の電圧降下変動は典型的には不規則な表面に沿って存在するであろうし、このことは結果的に不均一な金属堆積物をもたらす。不規則なものをめっきすることは電圧降下変動が比較的過度である場合に、すなわち、表面の不規則性が実質的である場合に悪化する。その結果、そのような表面の不規則なものの上に、オーバープレーティングと称される厚い金属堆積物が観察される。その結果、実質的に均一な厚みの金属層は多くの場合、電子デバイスの製造において困難な工程である。電子デバイスにおいて実質的に均一もしくは平滑な銅層を提供するために、銅めっき浴において平滑化剤が多くの場合使用される。

40

【0005】

電子デバイスの増大した機能性と一緒にされた携帯性の傾向はPCBの小型化を推し進めてきた。スルーホール内部接続バイアを有する従来の多層PCBは常に実際の解決策であるわけではない。ブラインドバイアを利用する逐次ビルトアップ技術のような、高密度内部接続のための別の試みが開発されてきた。ブラインドバイアを使用するプロセスにおける目的の1つは、基体表面にわたる銅堆積物の厚み変動を最小限にしつつビアフィリングを最大化することである。これは、PCBがスルーホールおよびブラインドバイアの

50

双方を含む場合に特に困難である。

【 0 0 0 6 】

一般的に、銅めっき浴に使用される平滑化剤は基体表面にわたる堆積物の良好な平滑化をもたらすが、電気めっき浴の均一電着性を悪化させる傾向がある。均一電着性はホール中央の銅堆積物の厚みの、その表面における銅堆積物の厚みに対する比率として定義される。スルーホールおよびブラインドバイアの双方を含む新しいPCBが製造されている。現在の浴添加剤、特に現在の平滑化剤は、基体表面上に平滑な銅堆積物を提供せず、かつ効果的にスルーホールを充填せず、および/または効果的にブラインドバイアを充填しない。

【 0 0 0 7 】

例えば、米国特許第7,374,652号(ハヤシラ)は、特定の非置換複素環式アミンとアルキレンオキシ結合を含むポリエポキシド化合物との反応生成物である平滑化剤を含む銅めっき浴から、銅を電気めっきすることにより平滑な銅堆積物を生じさせる方法を開示する。そのような平滑化剤を用いてさえ、基体表面上の平滑で滑らかな銅堆積物、および充填されたスルーホールもしくはブラインドバイアが常に製造される訳ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】米国特許第7,374,652号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

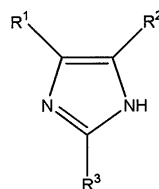
当該技術分野において、浴の均一電着性に有意な影響を及ぼさずに、すなわち、浴が効果的にブラインドバイアおよびスルーホールを充填しつつ、平滑な銅堆積物を提供する、PCBの製造に使用される銅電気めっき浴における使用のための平滑化剤についての必要性が存在している。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は、1種以上のイミダゾール化合物と1種以上のエポキシド含有化合物との反応生成物を提供し、ここで、少なくとも1種のイミダゾール化合物は式：

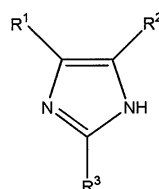
【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は独立して、H、(C₁-C₁₂)アルキル、(C₂-C₁₂)アルケニルおよびアリールから選択され、ただしR¹およびR²は両方ともHであることはない)を有する。このような反応生成物は銅めっき浴のための平滑化剤として特に有用である。

本発明は、銅イオン源、電解質および平滑化剤を含む銅電気めっき浴であって、平滑化剤が1種以上のイミダゾール化合物と1種以上のエポキシド含有化合物との反応生成物であって、少なくとも1種のイミダゾール化合物が式：

【化2】

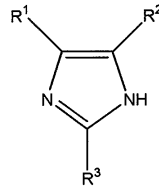


(式中、R¹、R²およびR³は独立して、H、(C₁-C₁₂)アルキル、(C₂-C

_{1 2}) アルケニルおよびアリールから選択され、ただし R¹ および R² は両方とも H であることはない) を有する、銅電気めっき浴も提供する。

本発明は、銅イオン源、電解質および平滑化剤を含む銅電気めっき浴であって、平滑化剤が 1 種以上のイミダゾール化合物と 1 種以上のエポキシド含有化合物との反応生成物であって、少なくとも 1 種のイミダゾール化合物が式：

【化 3】



10

(式中、R¹、R² および R³ は独立して、H、(C₁ - C₁₂) アルキル、(C₂ - C₁₂) アルケニルおよびアリールから選択され、ただし R¹ および R² は両方とも H であることはない) を有する、銅電気めっき浴中の銅とめっきされる基体とを接触させ；並びに、基体上に銅層を堆積させるのに十分な時間にわたって電流密度を適用する：ことを含む、基体上に銅を堆積する方法をさらに提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明は PCB 基体にわたって、非常に小さなフィーチャを有する基体上でさえ、および様々なフィーチャサイズを有する基体上でさえ、実質的に平滑な表面を有する銅層を提供することが驚くべきことに見いだされた。本方法に従って堆積される銅層は、従来の平滑化剤を使用する電気めっき浴からの銅堆積物と比較して、ノジュールのような欠陥を有意に低減させた。さらに、本発明は、スルーホールおよびブラインドバイアホール内に銅を効果的に堆積させ、すなわち、本発明の銅めっき浴は良好な均一電着性を有する。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書を通じて使用される場合、文脈が明らかに他のことを示さない限りは、以下の略語は以下の意味を有するものとする：A = アンペア；A / dm² = アンペア / 平方デシメートル；° = 摂氏度；g = グラム；mg = ミリグラム；L = リットル；L / m = リットル / 分；ppm = 100 万あたりの部；μm = ミクロン = マイクロメートル；mm = ミリメートル；cm = センチメートル；DI = 脱イオン；および、mL = ミリリットル。他に示されない限りは、全ての量は重量パーセントであり、全ての比率はモル比である。全ての数値範囲は包括的であり、かつこのような数値範囲が合計で 100 % となることに制約されるのが明らかである場合を除いて任意に組み合わせ可能である。

30

【0013】

本明細書を通じて使用される場合、「フィーチャ」とは基体上の形状をいう。「アパーチャ (aperture)」とはスルーホールおよびブラインドバイアをはじめとする窪んだフィーチャをいう。本明細書を通じて使用される場合、用語「めっき」とは金属電気めっきをいう。「堆積」および「めっき」は本明細書を通じて交換可能に使用される。「ハライド」とはフルオリド、クロリド、ブロミドおよびヨードをいう。同様に、「ハロ」とは、フルオロ、クロロ、プロモおよびヨードをいう。用語「アルキル」は線状、分岐および環式アルキルを含む。「促進剤」とは、電気めっき浴のめっき速度を増大させる有機添加剤をいう。「抑制剤」とは、電気めっき中に金属のめっき速度を抑制する有機添加剤をいう。「平滑化剤」とは、実質的に平滑 (または、平坦) な金属層を提供することができる有機化合物をいう。用語「レベラー」および「平滑化剤」は本明細書を通じて交換可能に使用される。用語「プリント回路板」および「プリント配線板」は、本明細書を通じて交換可能に使用される。

40

【0014】

本発明のめっき浴および方法は、プリント回路板のような基体上に実質的に平滑なめっきされた銅層を提供するのに有用である。また、本発明は、基体におけるアパーチャを銅

50

で充填するのに有用である。このような充填されたアパーチャは実質的に空隙を含まない。また、本発明からの銅堆積物はノジュールを実質的に含まず、すなわち、銅堆積物は 15 ノジュール以下 / 95 cm^2 しか含まない。

【0015】

基体上に銅が電気めっきされうるあらゆる基体が発明において有用である。このような基体には、これに限定されないが、プリント配線板、集積回路、半導体パッケージ、リードフレームおよび内部接続のような電子デバイスが挙げられる。基体が PCB または集積回路であるのが好ましい。ある実施形態においては、集積回路基体はデュアルダマシン製造プロセスに使用されるウェハである。このような基体は典型的には、様々なサイズを有する多数のフィーチャ、特にアパーチャを含む。PCB におけるスルーホールは様々な直径、例えば、 $50 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ の直径を有することができる。このようなスルーホールは、 $35 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ のように深さが変化することができる。PCB は様々なサイズ、例えば、 $200 \mu\text{m}$ 以下、もしくはそれより大きいサイズを有するブラインドパイアを含むことができる。本発明は、様々なアスペクト比の、例えば、低アスペクト比パイアおよび高アスペクト比アパーチャのようなアパーチャを充填するのに特に好適である。「低アスペクト比」とは、 $0.1 : 1 \sim 4 : 1$ のアスペクト比を意味する。用語「高アスペクト比」とは、 $4 : 1$ より大きいアスペクト比、例えば、 $10 : 1$ または $20 : 1$ をいう。

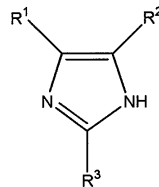
10

【0016】

本発明の銅めっき浴は銅イオン源、電解質および平滑化剤を含み、この平滑化剤は 1 種以上のイミダゾール化合物と 1 種以上のエポキシド含有化合物との反応生成物であり、少なくとも 1 種のイミダゾール化合物は式：

20

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は独立して、 H 、 $(C_1 - C_8)$ アルキル、 $(C_2 - C_8)$ アルケニルおよびアリールから選択され、ただし R^1 および R^2 は両方とも H であることはない) を有する。銅めっき浴は、典型的には、ハライドイオン源、促進剤および抑制剤も含む。

30

【0017】

電解めっき浴中に少なくとも部分的に可溶性であるあらゆる銅イオン源が好適である。好ましくは、銅イオン源はめっき浴に可溶性である。好適な銅イオン源は銅塩であり、そして、限定されないが、硫酸銅；ハロゲン化銅、例えば、塩化銅；酢酸銅；硝酸銅；ホウフッ化銅；アルキルスルホン酸銅；アリールスルホン酸銅；スルファミン酸銅；およびグルコン酸銅が挙げられる。典型的なアルキルスルホン酸銅には、 $(C_1 - C_6)$ アルキルスルホン酸銅、より好ましくは、 $(C_1 - C_3)$ アルキルスルホン酸銅が挙げられる。好ましいアルキルスルホン酸銅はメタンスルホン酸銅、エタンスルホン酸銅およびプロパンスルホン酸銅である。典型的なアリールスルホン酸銅には、限定されないが、フェニルスルホン酸銅、フェノールスルホン酸銅、および p -トルエンスルホン酸銅が挙げられる。硫酸銅五水和物、およびメタンスルホン酸銅が好ましい。銅イオン源の混合物が使用されうる。銅イオン以外の金属イオンの塩の 1 種以上が本電気めっき浴に有利に添加されることが当業者に理解されるであろう。このような他の金属イオン源の添加は銅合金の堆積に有用である。このような銅塩は概して市販されており、さらなる精製なしに使用されうる。

40

【0018】

銅塩は、基体上に銅を電気めっきするのに十分な銅イオン濃度を提供する濃度で本めっき浴に使用されうる。典型的には、銅塩は、めっき液の $10 \sim 180 \text{ g/L}$ の銅金属の量

50

を提供するのに十分な量で存在する。銅 - スズ、例えば、2重量%までのスズを有する銅のような合金は、本発明に従って有利にめっきされうる。他の好適な銅合金には、これに限定されないが、銅 - 銀、スズ - 銅 - 銀、およびスズ - 銅 - ビスマスが挙げられる。このような混合物中の金属塩のそれぞれの量は、めっきされる具体的な合金に応じて決定され、そしてその量は当業者に周知である。

【0019】

本発明に有用な電解質はアルカリ性または酸性でありうる。好適な酸性電解質には、これに限定されないが、硫酸、酢酸、フルオロホウ酸、アルカンサルホン酸、例えば、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、アリールスルホン酸、例えば、フェニルスルホン酸、フェノールスルホン酸およびトルエンスルホン酸、スルファミン酸、塩酸およびリン酸が挙げられる。酸の混合物が本金属めっき浴において有利に使用されうる。好ましい酸には、硫酸、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、およびこれらの混合物が挙げられる。酸は典型的には、1 ~ 300 g / L、好ましくは5 ~ 250 g / L、より好ましくは10 ~ 225 g / Lの範囲の量で存在する。電解質は概して様々なソースから市販されており、さらなる精製なしに使用されうる。

【0020】

このような電解質は、場合によっては、ハライドイオン源を含むことができる。クロリドイオンが好ましいハライドイオンである。典型的なクロリドイオン源には、塩化銅および塩酸が挙げられる。本発明において広範囲のハライドイオン濃度が使用されうる。典型的には、ハライドイオン濃度は、めっき浴を基準にして0 ~ 100 ppm、好ましくは10 ~ 100 ppmの範囲である。ハライドイオンのより好ましい量は20 ~ 75 ppmである。このようなハライドイオン源は概して市販されており、さらなる精製なしに使用されうる。

【0021】

本めっき浴は典型的には促進剤を含む。(光沢剤とも称される)あらゆる促進剤が本発明における使用に好適である。このような促進剤は当業者に周知である。典型的な促進剤は1以上の硫黄原子を含み、かつ1000以下の分子量を有する。スルフィドおよび/またはスルホン酸基を有する促進剤化合物が一般的に好ましく、特に、式： $R' - S - R - SO_3 X$ (式中、Rは場合によって置換されたアルキル、場合によって置換されたヘテロアルキル、場合によって置換されたアリールまたは場合によって置換された複素環式基；Xは対イオン、例えば、ナトリウムもしくはカリウム；並びに、R'は水素もしくは化学結合である)のグループを含む化合物が好ましい。典型的には、アルキル基は($C_1 - C_{16}$)アルキルおよび好ましくは($C_3 - C_{12}$)アルキルである。ヘテロアルキル基は、典型的には、1以上のヘテロ原子、例えば、窒素、硫黄もしくは酸素をアルキル鎖内に有する。好適なアリール基には、これに限定されないが、フェニル、ベンジル、ピフェニルおよびナフチルが挙げられる。好適な複素環式基は、典型的には、1 ~ 3個のヘテロ原子、例えば、窒素、硫黄もしくは酸素を含み、1 ~ 3つの別々のもしくは縮合した環システムを含む。このような複素環式基は芳香族もしくは非芳香族であることができる。好ましい促進剤には、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；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；3 - メルカプト - プロピルスルホン酸ナトリウム塩；3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸カリウム塩との炭酸 - ジチオ - o - エチルエステル - s - エステル；ビス - スルホプロピルジスルフィド；3 - (ベンゾチアゾリル - s - チオ) プロピルスルホン酸ナトリウム塩；ピリジニウムプロピルスルホベタイン；1 - ナトリウム - 3 - メルカプトプロパン - 1 - スルホナート；N, N - ジメチル - ジチオカルバミン酸 - (3 - スルホエチル) エステル；3 - メルカプト - エチルプロピルスルホン酸 - (3 - スルホエチル) エステル；3 - メルカプト - エチルスルホン酸ナトリウム塩；3 - メルカプト - 1 - エタンスルホン酸カリウム塩との炭酸 - ジチオ - o - エチルエステル - s - エステル；ビス - スルホエチルジスルフィド；3 - (ベンゾチアゾリル - s - チオ) エチルスルホン酸ナトリウム塩；ピリ

ジニウムエチルスルホベタイン；および、1 - ナトリウム - 3 - メルカプトエタン - 1 - スルホナートが挙げられる。

【0022】

このような促進剤は様々な量で使用されうる。一般的に、促進剤は、浴を基準にして少なくとも 0.01 mg/L 、好ましくは少なくとも 0.5 mg/L 、より好ましくは少なくとも 1 mg/L の量で使用される。例えば、促進剤は $0.1 \text{ mg/L} \sim 200 \text{ mg/L}$ の量で存在する。促進剤の具体的な量は、高アスペクト比、スルーホール充填、およびバリア充填用途のような具体的な用途に応じて決定されるであろう。促進剤の好ましい量は少なくとも 0.5 mg/L 、より好ましくは少なくとも 1 mg/L である。このような促進剤濃度の好ましい範囲は $0.1 \sim 10 \text{ mg/L (ppm)}$ である。

10

【0023】

銅めっき速度を抑制することができる何らかの化合物が本電気めっき浴中の抑制剤として使用されうる。好適な抑制剤には、これに限定されないが、ポリマー物質、特に、ヘテロ原子置換を有するもの、より好ましくは酸素置換を有するものが挙げられる。典型的な抑制剤は高分子量ポリエーテル、例えば、式： $R-O-(CXCY'X'Y'O)_nR'$ （式中、RおよびR'は独立して、H、 (C_2-C_{20}) アルキル基および (C_6-C_{10}) アリール基から選択され；X、Y、X'およびY'のそれぞれは独立して、水素、アルキル、例えば、メチル、エチルもしくはプロピル、アリール、例えば、フェニル、もしくはアルアルキル、例えば、ベンジルから選択され；nは $5 \sim 100,000$ の整数である）のものである。典型的には、X、Y、X'およびY'の1以上は水素である。好ましい抑制剤には、市販のポリプロピレングリコールコポリマー、およびポリエチレングリコールコポリマー、例えば、エチレンオキシド - プロピレンオキシド (EO/PO) コポリマー、およびブチルアルコール - エチレンオキシド - プロピレンオキシドコポリマーが挙げられる。好適なブチルアルコール - エチレンオキシド - プロピレンオキシドコポリマーは、 $500 \sim 10,000$ 、好ましくは $1000 \sim 10,000$ の重量平均分子量を有するものである。このような抑制剤が使用される場合、抑制剤は典型的には、浴の重量を基準にして $1 \sim 10,000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $5 \sim 10,000 \text{ ppm}$ の範囲の量で存在する。

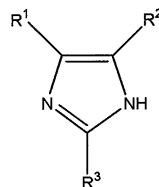
20

【0024】

本発明の反応生成物は、式：

30

【化5】



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は独立して、H、 (C_1-C_{12}) アルキル、 (C_2-C_{12}) アルケニルおよびアリールから選択され、ただし R^1 および R^2 は両方ともHであることはない）の少なくとも1種のイミダゾール化合物を含む。すなわち、反応生成物は R^1 および R^2 の少なくとも一方が (C_1-C_{12}) アルキル、 (C_2-C_{12}) アルケニルもしくはアリールである、少なくとも1種のイミダゾールを含む。このようなイミダゾール化合物は、4 - 位置および/または5 - 位置で、 (C_1-C_{12}) アルキル、 (C_2-C_{12}) アルケニルもしくはアリールで置換される。好ましくは、 R^1 、 R^2 および R^3 は独立して、H、 (C_1-C_8) アルキル、 (C_2-C_7) アルケニルおよびアリール、より好ましくはH、 (C_1-C_6) アルキル、 (C_3-C_7) アルケニルおよびアリール、さらにより好ましくはH、 (C_1-C_4) アルキル、 (C_3-C_6) アルケニルおよびアリールから選択される。 (C_1-C_{12}) アルキル基および (C_2-C_{12}) アルケニル基は、それぞれ場合によって、ヒドロキシル基、ハロゲンおよびアリール基の1種以上で置換されうる。好ましくは、置換 (C_1-C_{12}) アルキル基はアリール置換 (C_1-C_{12}) アルキル基、より好ましくはアリール (C_1-C_4) アルキルである。典型

40

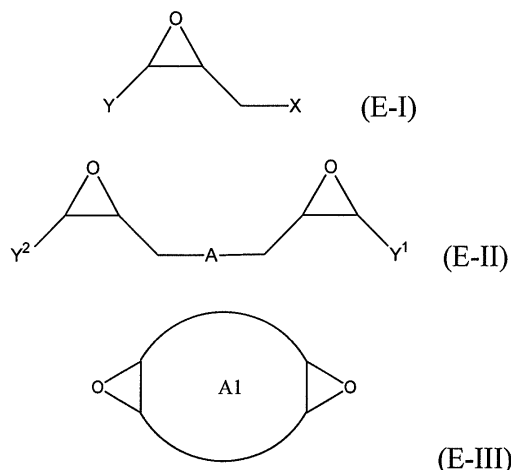
50

的には、アリール ($C_1 - C_4$) アルキル基には、限定されないが、ベンジル、フェネチルおよびメチルナフチルが挙げられる。あるいは、($C_1 - C_{12}$) アルキル基および ($C_2 - C_{12}$) アルケニル基のそれぞれは、それぞれ、アリール基と縮合した環式アルキル基もしくはアリール基と縮合した環式アルケニル基を含むことができる。本明細書において使用される場合、用語「アリール」とは、水素原子を除去することにより芳香族もしくはヘテロ芳香族部分から生じる有機基をいう。好ましくはアリール基は6～12個の炭素原子を含む。本発明においてはアリール基は場合によっては、($C_1 - C_4$) アルキルおよびヒドロキシルの1以上で置換されうる。典型的なアリール基には、限定されないが、フェニル、トリル、キシリル、ヒドロキシトリル、フェノリル、ナフチル、フラニルおよびチオフェニルが挙げられる。アリール基は好ましくはフェニル、キシリル、もしくはナフチルである。典型的には($C_1 - C_{12}$) アルキル基および置換($C_1 - C_{12}$) アルキル基には、限定されないが、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-(2-メチル)ブチル、2-(2,3-ジメチル)ブチル、2-(2-メチル)ペンチル、ネオペンチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、シクロペンチル、ヒドロキシシクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、テトラヒドロナフタレニル、テトラヒドロナフチルメチルなどが挙げられる。典型的な($C_2 - C_8$) アルケニル基には、これに限定されないが、アリル、スチレニル、シクロペンテニル、シクロペンチルメチル、シクロペンテニルエチル、シクロヘキセニル、シクロヘキセニルメチル、インデニルなどが挙げられる。好ましくは、少なくとも1種のイミダゾール化合物は、4-位置もしくは5-位置で、($C_1 - C_8$) アルキル、($C_3 - C_7$) アルケニルもしくはアリールで置換されている。より好ましくは、少なくとも1種のイミダゾールは、4-位置もしくは5-位置で、($C_1 - C_6$) アルキル、($C_3 - C_7$) アルケニルもしくはアリールで置換されている。さらにより好ましくは、少なくとも1種のイミダゾールはメチル、エチル、プロピル、ブチル、アリルもしくはアリールで4-位置もしくは5-位置で置換されている。本発明において有用なイミダゾール化合物は概して様々なソース、例えば、シグマ-アルドリッチ(ミズーリ州、セントルイス)から市販されており、または文献の方法から製造されうる。

【0025】

本発明の反応生成物を製造するために、好適なエポキシド含有化合物が使用されうる。このようなエポキシド含有化合物は1つ以上のエポキシド基、典型的には、1、2もしくは3つのエポキシド基、好ましくは1もしくは2つのエポキシド基を含むことができる。本発明において有用な好適なエポキシド含有化合物は、下記式E-I、E-IIまたはE-IIIの化合物であり、

【化6】



式中、Y、 Y^1 および Y^2 は独立してHおよび($C_1 - C_4$) アルキルから選択され；X

= ハロゲン; $A = OR^4$ もしくは R^5 ; $R^4 = ((CR^6R^7)_mO)_n$ 、(アリール - O) $_p$ 、 $CR^6R^7 - Z - CR^6R^7O$ もしくは $Z^{1+t}O$; $R^5 = (CH_2)_y$; A は $(C_5 - C_{12})$ シクロアルキルであり; Z = 5 員環もしくは 6 員環; Z^1 は $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、もしくは $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$; $Cy = (C_5 - C_{12})$ シクロアルキル; 各 R^6 および R^7 は独立して、 H 、 CH_3 および OH から選択され; 各 R^{11} は $(C_1 - C_4)$ アルキルもしくは $(C_1 - C_4)$ アルコキシを表し; 各 R^{12} は $(C_1 - C_8)$ アルキルを表し; 各 R^{13} は $(C_2 - C_6)$ アルキレンオキシを表し; 各 $a = 1 \sim 10$; $m = 1 \sim 6$; $n = 1 \sim 20$; $p = 1 \sim 6$; $q = 1 \sim 6$; $r = 0 \sim 4$; $t = 1 \sim 4$; および $y = 0 \sim 6$ であり; 式中、 Y および Y^1 は一緒になって $(C_8 - C_{12})$ 環式化合物を形成することができる。好ましくは、 $Y = H$ および $X = Cl$ もしくは Br 、より好ましくは、 $X = Cl$ である。 Y^1 および Y^2 は好ましくは独立して H 、および $(C_1 - C_2)$ アルキルから選択される。 Y^1 および Y^2 が一緒にならずに環式化合物を形成していない場合には、 Y^1 および Y^2 が両方とも H であるのが好ましい。 Y^1 および Y^2 が一緒になって環式化合物を形成している場合には、 A が R^5 もしくは化学結合であり、かつ $(C_8 - C_{10})$ 炭素環式環が形成されるのが好ましい。 $m = 2 \sim 4$ であるのが好ましい。好ましくは $n = 1 \sim 10$ である。 $n = 1 \sim 10$ の場合に $m = 2 \sim 4$ であるのがさらに好ましい。フェニル - O は、 R^4 のために好ましいアリール - O 基である。 $p = 1 \sim 4$ 、より好ましくは $1 \sim 3$ 、さらにより好ましくは $1 \sim 2$ が好ましい。 Z は好ましくは 5 員もしくは 6 員炭素環式環であり、より好ましくは、 Z は 6 員炭素環式環である。好ましくは、 $y = 0 \sim 4$ 、より好ましくは $1 \sim 4$ である。 $A = R^5$ および $y = 0$ の場合には、 A は化学結合である。好ましくは、 $m = 1 \sim 6$ 、より好ましくは $1 \sim 4$ である。 $q = 1 \sim 4$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 3$ 、さらにより好ましくは $1 \sim 2$ である。好ましくは $r = 0$ および $q = 1$ 、より好ましくは Y^1 および $Y^2 = H$ 、 $r = 0$ 、および $q = 1$ である。好ましくは、 $Z^1 = R^{12}OArOR^{12}$ 、または $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ である。各 R^{12} は好ましくは $(C_1 - C_6)$ アルキル、より好ましくは $(C_1 - C_4)$ アルキルである。各 R^{13} は好ましくは $(C_2 - C_4)$ アルキレンオキシである。 $t = 1 \sim 2$ が好ましい。好ましくは $a = 1 \sim 8$ 、より好ましくは $1 \sim 6$ 、さらにより好ましくは $1 \sim 4$ である。

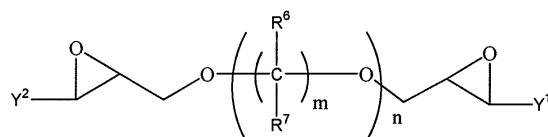
【0026】

典型的には、式 E - I のエポキシド含有化合物はエピハロヒドリンである。好ましくは、エポキシド含有化合物はエピクロロヒドリンもしくはエピブromoヒドリンであり、より好ましくはエピクロロヒドリンである。

【0027】

$R^4 = ((CR^6R^7)_mO)_n$ である式 E - II の好適な化合物は下記式の化合物である:

【化7】



(E-IIa)

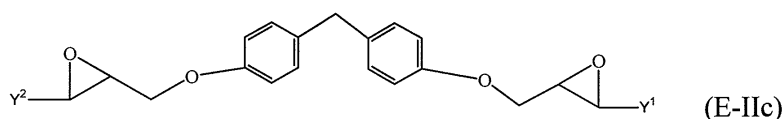
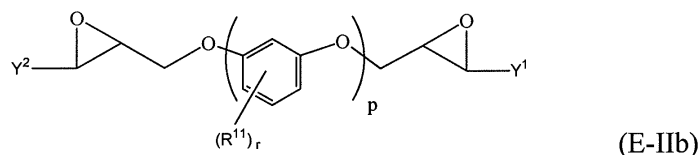
式中、 Y^1 、 Y^2 、 R^6 、 R^7 、 n および m は上述の通りである。好ましくは、 Y^1 および Y^2 は両方とも H である。 $m = 2$ の場合には、各 R^6 は H であり、 R^7 は H および CH_3 から選択され、並びに $n = 1 \sim 10$ であるのが好ましい。 $m = 3$ の場合には、少なくとも 1 つの R^7 が CH_3 および OH から選択され、並びに $n = 1$ であるのが好ましい。 $m = 4$ の場合には、 R^6 および R^7 が両方とも H であり、並びに $n = 1$ であるのが好ましい。式 E - II a の典型的な化合物には、これに限定されないが、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル化合物、グリセロールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジ(プロピレングリコール)ジグリシジルエ

ーテルおよびポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物が挙げられる。式 E - I I a のポリ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物は、各 R^6 および $R^7 = H$ 、 $m = 2$ 、並びに $n = 3 \sim 20$ 、好ましくは、 $n = 3 \sim 15$ 、より好ましくは、 $n = 3 \sim 12$ 、さらにより好ましくは、 $n = 3 \sim 10$ である化合物である。典型的には、ポリ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物には、トリ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、テトラ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、ペンタ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、ヘキサ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、ノナ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、デカ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、およびドデカ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテルが挙げられる。式 E - I I a のポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物は各 $R^6 = H$ 、および R^7 の 1 つ $= CH_3$ 、 $m = 2$ 、並びに $n = 3 \sim 20$ 、好ましくは $n = 3 \sim 15$ 、より好ましくは $n = 3 \sim 12$ 、さらにより好ましくは $n = 3 \sim 10$ の化合物である。典型的なポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物には、トリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、テトラ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、ペンタ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、ヘキサ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、ノナ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、デカ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、およびドデカ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテルが挙げられる。好適なポリ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物およびポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル化合物には、350 ~ 10000、好ましくは 380 ~ 8000 の数平均分子量を有する化合物が挙げられる。

【0028】

$R^4 = (\text{アリール} - O)_p$ である式 E - I I の好適な化合物は、下記式 E - I I b および E - I I c を有する化合物である：

【化8】

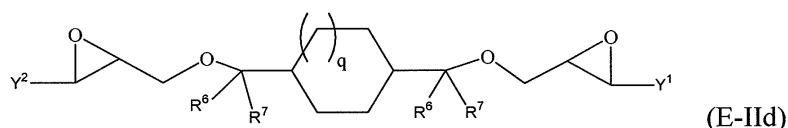


式中、 Y^1 、 Y^2 および p は上述の通りであり、各 R^{11} は ($C_1 - C_4$) アルキルもしくは ($C_1 - C_4$) アルコキシ、並びに $r = 0 \sim 4$ である。好ましくは、 $r = 0$ および $p = 1$ 、より好ましくは Y^1 および $Y^2 = H$ 、 $r = 0$ 並びに $p = 1$ である。

【0029】

$R^4 = CR^6R^7 - Z - CR^6R^7O$ である式 E - I I の化合物においては、 Z は 5 員環もしくは 6 員環を表す。このような環構造においては、 CR^6R^7 基は任意の位置に、例えば、環の隣り合う原子に、または環のいずれか他の原子に結合されうる。 $R^4 = CR^6R^7 - Z - CR^6R^7O$ である式 E - I I の特に好適な化合物は、下記式を有する化合物である：

【化9】



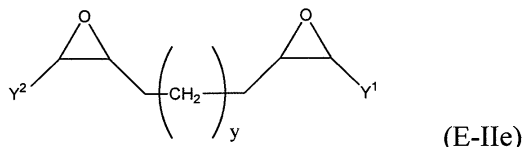
式中、 Y^1 、 Y^2 、 R^6 および R^7 は上述の通りであり、並びに $q = 0$ もしくは 1 である。 $q = 0$ の場合には、環構造は 5 員炭素環式環であり、 $q = 1$ の場合には、環構造は 6 員炭素環式環である。好ましくは、 Y^1 および $Y^2 = H$ である。より好ましくは、 Y^1 およ

び $Y^2 = H$ 、並びに $q = 1$ である。 $R^4 = CR^6R^7 - Z - CR^6R^7O$ である式 E - I I の好ましい化合物は、1, 2 - シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルおよび 1, 4 - シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルである。

【0030】

$A = R^5$ の場合には、式 E - I I の好適な化合物は下記式を有する化合物である：

【化10】



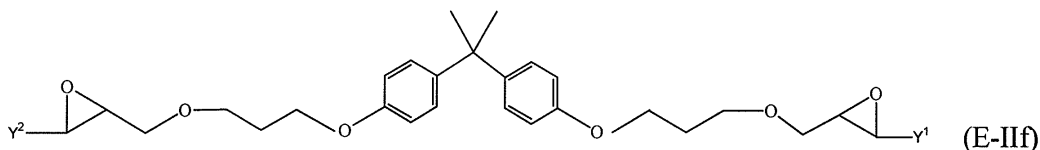
10

式中、 Y^1 、 Y^2 および y は上述の通りである。 $y = 0 \sim 4$ であるのが好ましく、より好ましくは、 $y = 1 \sim 4$ 、 $y = 2 \sim 4$ である。式 E - I I e の典型的な化合物には、限定されないが、1, 5 - ジエポキシヘキサン、1, 7 - ジエポキシオクタンおよび 1, 9 - ジエポキシデカンが挙げられる。

【0031】

$A = OZ^1_tO$ である式 I I の化合物においては、好ましい化合物は下記式の化合物である：

【化11】



20

式中、 Y^1 および Y^2 は上述の通りである。

【0032】

式 E - I I I の好適なエポキシ含有化合物は単環式、スピロ環式、縮合および/または二環式環であることができる。好ましい式 E - I I I のエポキシド含有化合物には、1, 5 - ジエポキシ - シクロオクタン、1, 6 - ジエポキシ - シクロデカンおよびジシクロペンタジエンジオキシドが挙げられる。

【0033】

本発明において有用なエポキシド含有化合物は様々な商業的ソース、例えば、シグマ - アルドリッチから入手可能であり、または当該技術分野において知られている様々な文献記載の方法を用いて製造されうる。

30

【0034】

本発明の反応生成物は上述の 1 種以上のベンゾイミダゾール化合物と上述の 1 種以上のエポキシド含有化合物とを反応させることにより製造されうる。典型的には、所望の量のベンゾイミダゾールおよびエポキシ含有化合物が反応フラスコに入れられ、次いで、水が添加される。得られる混合物は、約 75 ~ 95 で、4 ~ 6 時間加熱される。室温でのさらなる 6 ~ 12 時間の攪拌の後で、得られた反応生成物は水で希釈される。この反応生成物はそのまま水溶液において使用されることができ、精製されることができ、または所望の場合には単離されることができる。

40

【0035】

一般的には、本平滑化剤は 500 ~ 10,000 の数平均分子量 (M_n) を有するが、他の M_n 値を有する反応生成物が使用されてもよい。このような反応生成物は 1000 ~ 50,000 の範囲の重量平均分子量 (M_w) 値を有することができるが、他の M_w 値が使用されてもよい。典型的には、 M_w は 1000 ~ 20,000 である。ある実施形態においては、 M_w は 1500 ~ 5000 である。別の実施形態においては、 M_w は 5000 ~ 15,000 である。

【0036】

典型的には、イミダゾール化合物：エポキシド含有化合物の比率は 0.1 : 10 ~ 10 : 0.1 である。好ましくは、この比率は 0.5 : 5 ~ 5 : 0.5、より好ましくは 0.

50

5 : 1 ~ 1 : 0 . 5 である。本平滑化剤を製造するために、イミダゾール化合物 : エポキシド含有化合物の他の好適な比率が使用されても良い。

【 0 0 3 7 】

本発明の平滑化剤は抑制剤として機能しうる機能性を有することもできることが当業者によって理解されるであろう。このような化合物は二重機能性であることができ、すなわち、それらは平滑化剤としてかつ抑制剤として機能することができる。

【 0 0 3 8 】

金属電気めっき浴に使用される平滑化剤の量は、選択される具体的な平滑化剤、電気めっき浴中の金属イオンの濃度、使用される具体的な電解質、電解質の濃度および適用される電流密度に応じて決定されるであろう。一般的に、電気めっき浴中の平滑化剤の合計量は、めっき浴の全重量を基準にして、0 . 0 1 p p m ~ 5 0 0 0 p p m であるが、それより多いもしくはそれより少ない量が使用されても良い。好ましくは、平滑化剤の合計量は 0 . 2 5 ~ 5 0 0 0 p p m、より典型的には 0 . 2 5 ~ 1 0 0 0 p p m、さらにより好ましくは 0 . 2 5 ~ 1 0 0 p p m である。

【 0 0 3 9 】

本発明の平滑化剤は何らかの好適な分子量多分散度を有することができる。本平滑化剤は様々な分子量多分散度範囲にわたって機能する。

【 0 0 4 0 】

本発明の電気めっき浴は典型的には水性である。他に特定されない限りは、成分の全ての濃度は水性系におけるものである。本発明における電気めっき浴として有用な特に好適な組成物は、可溶性銅塩、酸電解質、促進剤、抑制剤、ハライドイオン、並びに平滑化剤として上述した反応生成物を含む。より好ましくは、好適な組成物は、銅金属として 1 0 ~ 2 2 0 g / L の可溶性銅塩、5 ~ 2 5 0 g / L の酸電解質、1 ~ 5 0 m g / L の促進剤、1 ~ 1 0 , 0 0 0 p p m の抑制剤、1 0 ~ 1 0 0 p p m のハライドイオン、並びに 0 . 2 5 ~ 5 0 0 0 p p m の平滑化剤として上述した反応生成物を含む。

【 0 0 4 1 】

本発明の電気めっき浴は、任意の順に成分を一緒にすることによって製造されうる。銅イオン源、水、電解質、および任意のハライドイオン源のような無機成分が最初に浴容器に入れられ、次いで、平滑化剤、促進剤、抑制剤および何らかの他の有機成分のような有機成分が添加される。

【 0 0 4 2 】

本電気めっき浴は場合によっては第二の平滑化剤を含むことができる。この第二の平滑化剤は本発明の別の平滑化剤であることができ、あるいは何らかの従来の平滑化剤であることができる。本平滑化剤と組み合わせて使用されうる好適な従来の平滑化剤には、限定されないが、米国特許第 6 , 6 1 0 , 1 9 2 号 (ステップラ)、第 7 , 1 2 8 , 8 2 2 号 (ワンラ)、第 7 , 3 7 4 , 6 5 2 号 (ハヤシラ) および第 6 , 8 0 0 , 1 8 8 号 (ハギワララ) に開示されたものが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

本発明のめっき浴は好適な温度、例えば、1 0 ~ 6 5 、またはそれより高い温度で使用されうる。好ましくは、めっき浴の温度は 1 0 ~ 3 5 、より好ましくは 1 5 ~ 3 0 である。

【 0 0 4 4 】

一般的に、本銅電気めっき浴は使用中に攪拌される。何らかの好適な攪拌方法が本発明について使用されることができ、このような方法は当該技術分野において周知である。好適な攪拌方法には、これに限定されないが、エアスパーキング、ワークピース攪拌、および衝突が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

典型的には、基体を本発明のめっき浴と接触させることにより基体が電気めっきされる。基体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収容し、アノードは可溶性または不溶性であり得る。電位は典型的にはカソードに印加される。基体上に所望

10

20

30

40

50

の厚みを有する銅層を堆積させるのに、並びにブラインドバイアおよび/またはスルーホールを充填するのに十分な時間にわたって十分な電流密度が適用され、めっきが行われる。好適な電流密度には、これに限定されないが、 $0.05 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の範囲が挙げられるが、より高いおよびより低い電流密度が使用されても良い。具体的な電流密度は、めっきされる基体および選択される平滑化剤に部分的に応じて決定される。このような電流密度の選択は当業者の能力の範囲内のことである。

【0046】

本発明は、様々な基体、特に様々なサイズのアパーチャを有する基体上に銅層を堆積させるために有用である。よって、本発明は、銅でめっきされる基体と、上述の銅めっき浴とを接触させる工程；次いで、基体上に銅層を堆積させるのに十分な時間にわたって電流密度を適用する工程：を含む、基体上に銅層を堆積させる方法を提供する。例えば、本発明は、ブラインドバイアおよびスルーホールを有するプリント回路板上に銅を堆積させるのに特に好適である。

10

【0047】

本発明に従って、金属堆積物内に空隙を実質的に形成することなく、アパーチャ内に銅が堆積される。「空隙を実質的に形成することなく」という用語は、めっきされたアパーチャの95%超が空隙を含まないことを意味する。めっきされたアパーチャが空隙を含まないことが好ましい。また、銅は、スルーホール内に、および高アスペクト比スルーホール内に、向上した均一電着性、表面分布および熱信頼性を伴って、均一に堆積される。

【0048】

20

プリント回路板製造に関連して本発明の方法が一般的に記載されたが、本質的に平滑もしくは平坦な銅堆積物および空隙を実質的に含まない充填されたアパーチャが望まれるあらゆる電解プロセスに、本発明が有用であり得ることが認識されるであろう。このようなプロセスには、半導体パッケージングおよび内部接続(interconnect)製造が挙げられる。

【0049】

本発明の利点は実質的に平滑な銅堆積物がPCB上に得られることである。「実質的に平滑」な銅層とは、ステップ高さ、すなわち、非常に小さなアパーチャが密になった領域と、アパーチャを有しないかまたは実質的に有しない領域との間の差が、 $5 \mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 未満であることを意味する。PCBにおけるスルーホールおよび/またはブラインドバイアは実質的に空隙形成なしに充填される。本発明のさらなる利点は、単一の基体内で広範囲のアパーチャおよびアパーチャサイズが、部分めっきを実質的に抑制することなく充填されうることである。よって、本発明は、プリント回路板におけるブラインドバイアおよび/またはスルーホールを充填するのに特に好適であり、このようなブラインドバイアおよびスルーホールは追加の欠陥を実質的に有しない。「追加の欠陥を実質的に有しない」とは、平滑化剤が、充填アパーチャにおける空隙のような欠陥の数もしくはサイズを、このような平滑化剤を含まない対照のめっき浴と比較して増大させないことをいう。本発明のさらなる利点は、不均一なサイズのアパーチャを有するPCB上に実質的に平坦な銅層が堆積されうることである。「不均一なサイズのアパーチャ」とは、同じPCBにおける様々なサイズを有するアパーチャをいう。

30

40

【実施例】

【0050】

実施例1

凝縮器および温度計を備えた250 mLの三首丸底フラスコに、100 mmolの2,4-ジメチルイミダゾールおよび12 mLの脱イオン(DI)水が入れられ、次いで、63 mmolの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを添加した。得られた混合物を、95℃に設定された油浴を用いて約5時間加熱し、次いで、さらに8時間室温で攪拌し続けた。アンバーレッド色の粘稠な反応生成物が200 mL容量フラスコに移され、DI水ですすがれ、200 mLの印まで調節された。この反応生成物(反応生成物1)溶液は、さらに精製することなく使用された。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz 、 $\text{CH}_3\text{OH}-d$

50

6) による反応生成物 1 の分析は、構造を確認する次のピークを示した： ppm：7.55 - 6.52 (m, 1H, H_{arom})；4.35 - 3.26 (m, 10H, 4CH₂-O、2CH-OH、2CH₂-N)；2.35 - 2.09 (m, 6H, 3CH₃)；および 1.75 - 1.56 (m, 2.88H, 2CH₂)。

【0051】

実施例 2

凝縮器、温度計を備えた 250 mL の三首丸底フラスコに、100 mmol の 2, 4 - ジメチルイミダゾールおよび 10 mL の DI 水が入れた。次いで、56.7 mmol の 1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテルおよび 6.3 mmol の 1, 4 - シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルをフラスコに添加し、次いで、追加の 5 mL の DI 水を添加した。この溶液を 95 °C の油浴を用いて 5 時間加熱した。加熱後、反応混合物は攪拌しつつ一晩冷却させられた。次の日、アンバーレッド色の粘稠な反応生成物が水溶液として得られた。この反応生成物 (反応生成物 2) 溶液は、さらに精製することなく使用された。

【0052】

実施例 3

1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル (63 mmol)、25 mmol のイミダゾールおよび 75 mmol の 4 - フェニルイミダゾールが室温で、丸底反応フラスコに入れられた。次いで、30 mL の DI 水がこのフラスコに添加された。最初に形成された白色懸濁物は、反応温度が上昇するにつれて徐々に消失し、相分離した混合物になった。この反応混合物は、98 °C に設定された油浴を用いて 2 時間加熱された。2 mL の濃硫酸を反応フラスコに添加した後で、溶液は淡黄色で透明になった。この混合物をさらに 3 時間加熱し、さらに 8 時間室温で攪拌し続けた。得られた琥珀色の反応生成物は容量フラスコに移され、0.5 ~ 1 % の硫酸ですすがれ、希釈された。この反応生成物 (反応生成物 3) 溶液は、さらに精製することなく使用された。¹H NMR (500 MHz、DMSO-d₆) による反応生成物 3 の分析は、構造を確認する次のピークを示した： ppm：9.22 - 7.22 (m, 24H, H_{arom})；4.52 - 3.00 (m, 37.2H (2.65 × 14H), 4CH₂-O、2CH-OH、2CH₂-N)；および 1.74 - 1.24 (m, 10.6H (2.653 × 4H), 2CH₂)。

【0053】

実施例 4

実施例 1、2 または 3 の一般的手順を用いて、表 1 の反応生成物が製造された。反応生成物の UV - 吸収は、アジレント (Agilent) 8453 分光光度計を用いて水中で測定され、そして λ_{max} (nm) は以下の表に報告される。

【0054】

実施例 5

銅めっき浴は、75 g/L 銅 (硫酸銅五水和物として)、240 g/L の硫酸、50 ppm のクロリドイオン、0.5 ppm の促進剤および 1.5 g/L の抑制剤を一緒にすることにより製造された。促進剤は、スルホン酸基および 1000 未満の分子量を有するジスルフィド化合物であった。抑制剤は、5,000 未満の分子量および末端ヒドロキシル基を有する EO/PO コポリマーであった。めっき浴は、実施例 1 からの反応生成物 10 mL/L も含んでいた。

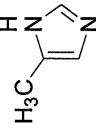

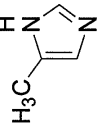
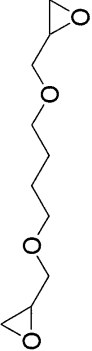
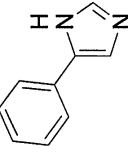

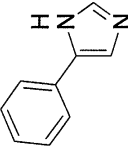
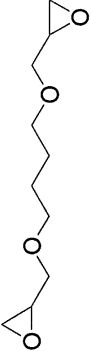
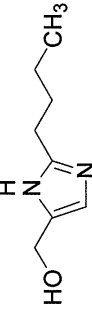

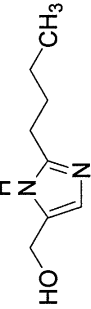
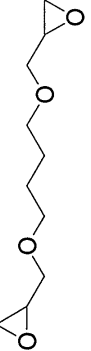
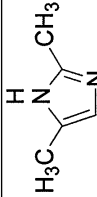

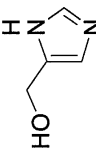
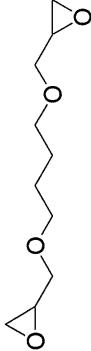
【0055】

実施例 6

実施例 2 ~ 4 の反応生成物のそれぞれが使用されたことを除いて、概して実施例 5 に従って様々な銅めっき浴が製造された。

【0056】

【表 1】

反応 生成物	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3	モル比 M1:M2:M3	λ_{\max} (nm)
4				1:2	221
5				1:0.63	218
6				1:2	199, 229
7				1:0.63	200, 249
8				1:2	216
9				1:0.63	216
10				1:2	220
11				1:0.63	211

【 0 0 5 7 】

10

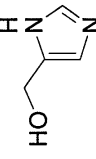

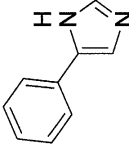
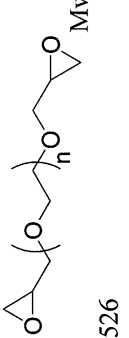

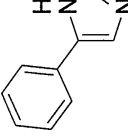
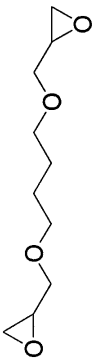

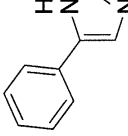
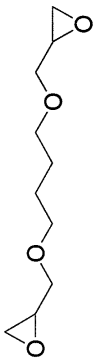
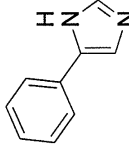
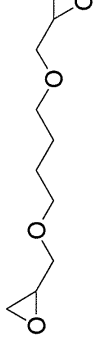
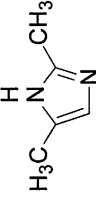
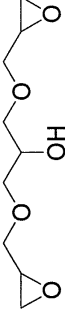
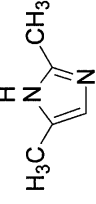
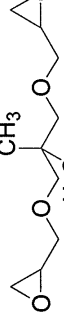
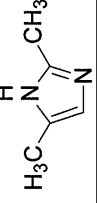
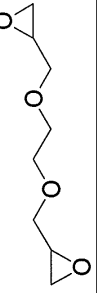
20

30

40

【表 2】

(表1のつづき)

反応 生成物	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3	モル比 M1:M2:M3	λ_{max} (nm)
12				1:2	216
13				1:0.63	199, 249
14				1:1:1.3	200, 249
15				3:1:2.6	203, 249
16				1:1	199, 251
17				1:0.63	216
18				1:0.63	217
19				1:0.63	217

【 0 0 5 8 】

10

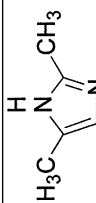
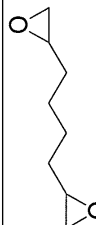
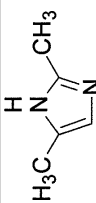
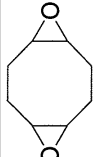
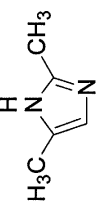
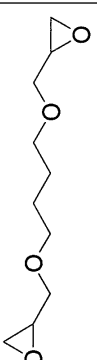
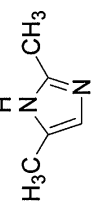
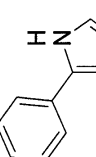
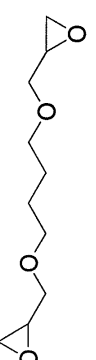
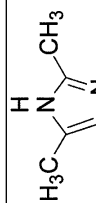
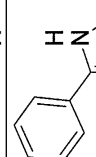
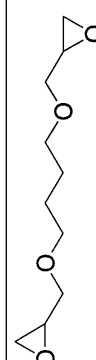

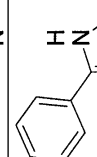
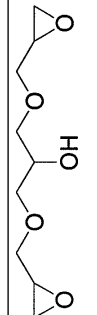

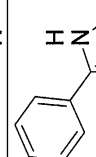
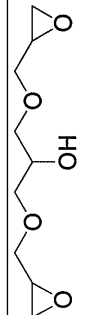
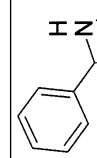
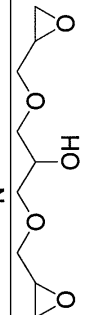
20

30

40

【表 3】

(表1のつづき)

反応生成物	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3	モル比 M1:M2:M3	λ_{max} (nm)
20				1: 0.63	216
21				1: 0.63	214
22				1: 0.63	216
23				3: 1: 2.4	203, 218, 252
24				1: 1: 1.2	204, 252
25				3: 1: 2.4	203, 250
26				1: 3: 2.4	196, 250
27				1: 0.63	202, 247

【 0 0 5 9 】

10

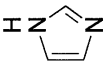
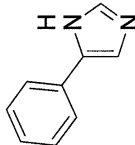
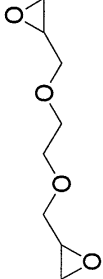
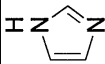
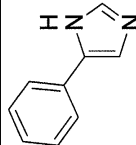
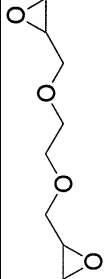
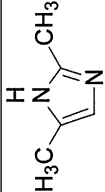
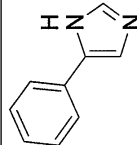
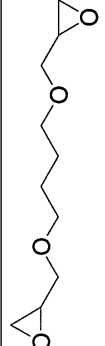
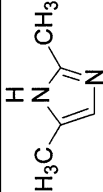
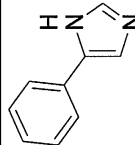
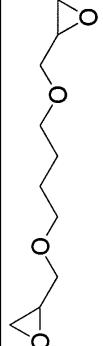
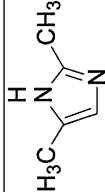
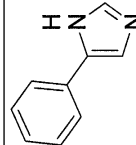
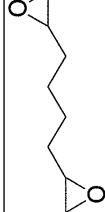
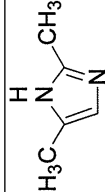
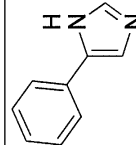
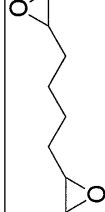
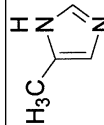
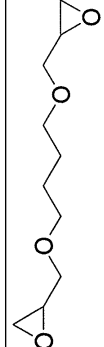
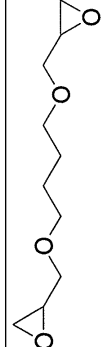
20

30

40

【表 4】

(表1のつづき)

反応生成物	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3	モル比 M1:M2:M3	λ_{max} (nm)
28				3: 1: 2.4	198, 259
29				1:1:1.2	203, 273
30				1: 0.05: 0.66	214, 258
31				1: 0.1: 0.69	218, 249
32				1: 0.05: 0.66	216, 259
33				1: 0.1: 0.69	217, 253
34				1 : 0.63	218

【 0 0 6 0 】

10

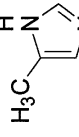

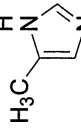
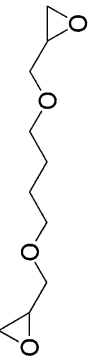
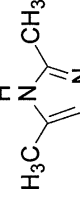
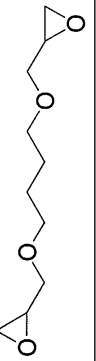

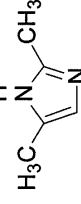
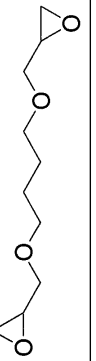

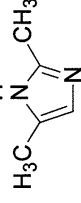
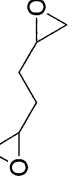
20

30

40

【表 5】

(表1のつづき)

反応 生成物	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3	モル比 M1:M2:M3	λ_{max} (nm)
35				1 : 0.57	218
36				1 : 0.5	218
37				1 : 0.05 : 0.66	217
38				1 : 0.32 : 0.32	217
39				1 : 0.63	215

【 0 0 6 1 】

実施例 7

スルーホールを有する両面FR4 PCB (5 × 9 . 5 c m) のサンプル (厚み 3 . 2 mm または 1 . 6 mm のいずれか) が、実施例 6 に従った銅めっき浴を使用するハーリングセル内でめっきされた。3 . 2 mm 厚のサンプルは直径 0 . 3 mm のスルーホールを有しており、1 . 6 mm 厚のサンプルは直径 0 . 2 5 mm のスルーホールを有していた。それぞれの浴の温度は 2 5 であつた。2 . 1 6 A / d m ² (2 0 A / f t ²) の電流密度が 3 . 2 mm のサンプルに適用され、3 . 2 4 A / d m ² (3 0 A / f t ²) の電流密度

10

20

30

40

50

が 1.6 mm のサンプルに適用され、それぞれの場合において、めっきは 80 分間にわたって行われた。銅めっきされたサンプルは分析されて、以下の方法に従って、めっき浴の均一電着性 (TP)、ノジュール形成、およびクラッキングパーセントを決定した。各反応生成物 (平滑化剤) および促進剤 (ACC) の量、並びにめっきデータが表 3 に示される。

【0062】

均一電着性は、PCB サンプルの表面におけるめっきされた金属の平均厚みに対する、スルーホール中央にめっきされた金属の平均厚みの比率を決定することによって計算され、パーセンテージとして表 3 に報告される。

【0063】

ノジュール形成は、目視検査により、およびレディントン触覚試験 (Reddington Tactile Test; RTT) を用いることにより決定された。目視検査はノジュールの存在を示し、一方で、ノジュールの数を決定するために RTT が使用された。RTT は人の指を使用して、めっきされた表面の所定の領域のノジュールの数を感じ取り、この所定の領域は、この実施例においては、PCB サンプルの両面であった (合計面積 95 cm^2)。

【0064】

産業界の標準的手順である IPC-TM-650-2.6.8 熱応力、めっきされたスルーホール (Thermal Stress, Plated-Through Holes) IPC (米国、イリノイ州、ノースブルック) により出版、2004 年 5 月、改訂 E に従って、クラッキングパーセントが決定された。クラッキングのパーセンテージが低いほど、試験されためっき浴はより良好である。

【0065】

10

20

【表 6】

表3

反応生成物	ppm	サンプル厚 (mm)	ACC. (ppm)	TP (%)	ノジュール	クラッキング (%)
2	1	3.2	1	66	1	0
	5	“	1	71	3	0
	1	1.6	1	78	0	0
	5	“	1	82	3	0
3	2.5	3.2	1	88	0	0
	5	3.2	1	94	“	0
8	10	3.2	1	74	0	0
9	5	3.2	3	73	1	0
	10	3.2	3	75	0	0
10	1	3.2	1	52	0	0
	5	“	1	54	“	0
	1	“	3	51	“	1
	5	1.6	1	82	3	0
	10	“	1	86	7	0
11	5	3.2	1	75	4	0
	10	3.2	1	73	5	0
12	1	3.2	3	70	2	0
	5	3.2	3	65	2	0
14	5	3.2	1	81	0	0
	10	“	“	77	2	0
	25	“	“	79	5	0
15	5	3.2	1	78	4	0
	10	3.2	1	67	1	0
17	1	3.2	1	79	3	9
	5	3.2	1	74	24	9
18	10	3.2	1	86	1	0
	15	“	“	78	0	0
	25	“	“	82	3	0

10

20

30

40

【表 7】

(表3のつづき)

19	1	3.2	1	72	1	0
	5	“	“	68	15	0
	15	“	“	71	12	0
20	10	3.2	0.5	72	8	0
	15	“	0.5	78	0	0
	10	“	1	75	2	0
23	5	3.2	1	79	1	0
	10	“	1	84	8	0
	5	“	2	75	0	0
	10	“	2	78	2	0
24	5	3.2	2	79	1	0
	10	“	2	80	0	0
	5	“	3	75	0	0
	10	“	3	81	1	0
32	5	3.2	0.5	76	1	0
	10	“	0.5	75	2	0
	15	“	0.5	79	1	0
33	10	3.2	1	75	4	0
	15	“	1	76	4	0
	25	“	1	75	1	0

10

20

【 0 0 6 6 】

例 8 (比較)

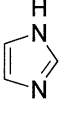
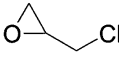
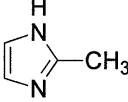
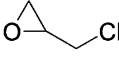
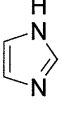
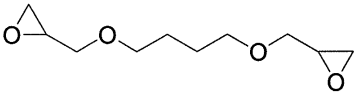
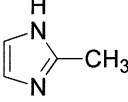
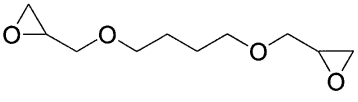
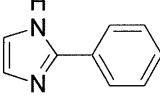
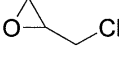
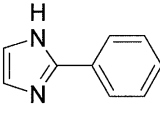
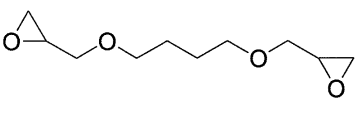
30

実施例 1 ~ 3 の手順に概して従って、表 4 の比較反応生成物が製造された。

【 0 0 6 7 】

【表 8】

表4

比較反応生成物	モノマー 1 (M1)	モノマー 2 (M2)	モル比 M1 : M2
C-1			1 : 2
C-2			1 : 2
C-3			1 : 0.63
C-4			1 : 0.63
C-5			1 : 2
C-6			1 : 0.63

【 0 0 6 8 】

例 9 (比較)

平滑化剤として表 5 に示される量の実施例 1、4 または 8 からの反応生成物を含む銅めっき浴が製造された。銅めっき浴は硫酸銅五水和物として 7 5 g / L の銅、2 4 0 g / L の硫酸、6 0 p p m のクロリドイオン、0 . 5 ~ 3 p p m の促進剤 (A C C) および 1 . 5 g / L の抑制剤も含んでいた。促進剤の具体的な量は表 5 に報告される。比較反応生成物 C - 2 および C - 4 を含む銅めっき浴は、6 0 p p m の代わりに 5 0 p p m のクロリドイオンを含んでいた。促進剤は、スルホン酸基を有し、1 0 0 0 未満の分子量を有するジスルフィド化合物であった。抑制剤は、5 , 0 0 0 未満の分子量および末端ブチル基を有する E O / P O コポリマーであった。

【 0 0 6 9 】

3 . 2 m m の厚みを有しかつ直径 0 . 3 m m のスルーホールを有する P C B サンプル (両面 F R 4、5 × 9 . 5 c m) 上に銅の層を堆積させるために、上記めっき浴のそれぞれが使用された。P C B サンプルはめっき浴中に沈められ、2 . 2 A / d m ² (2 0 A / f t ²) の電流密度が 8 0 分間適用された。実施例 7 における方法に従って、銅めっきされたサンプルは分析されて、このめっき浴の均一電着性 (T P)、およびノジュール形成を決定した。結果は表 5 に報告される。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

【表 9】

表5

反応生成物	ppm	ACC. (ppm)	TP %	ノジュール
C-1	1	1	77	多数
	5	1	67	“
	1	3	68	“
C-2	1	1	56	なし
	5	1	56	“
	1	3	67	“
4	1	1	80	0
	5	1	69	4
	1	3	76	0
C-3	5	1	66	0
	10	1	72	“
	5	3	58	“
C-4	5	1	58	0
	10	1	54	“
	5	3	46	“
1	5	1	78	6
	10	1	75	0
	5	3	70	3

10

20

【表 10】

(表5のつづき)

5	5	0.5	73	0
	10	0.5	75	“
	5	1	68	“
C-5	0.1	1	63	0
	0.5	1	68	“
	0.1	3	57	“
6	0.1	1	72	0
	0.5	1	62	“
	0.1	3	69	“
C-6	5	1	72	9
	10	1	72	13
	5	3	77	0
7	5	1	119	0
	10	1	102	“
	5	3	112	“

【0071】

これらのデータから認められうるように、4 - 位置もしくは5 - 位置に置換基を有するイミダゾールを含む平滑化剤を含有する本発明のめっき浴は、2 - 位置に同じ置換基を有するイミダゾールを含む平滑化剤を含有するめっき浴と比較して、より良好な均一電着性を有し、かつ低減されたノジュール形成を示す。

【0072】

実施例 10

それぞれが60ppmのクロリドイオンおよび1ppmの促進剤を含んでいたことを除いて、実施例5の手順に従って、2種類の銅めっき浴が製造された。平滑化剤として、浴10-1は1ppmの反応生成物38を含んでおり、浴10-2は5ppmの反応生成物38を含んでいた。

【0073】

スルーホール（直径0.25mm）を有する両面FR4PCB（5×9.5cm）のサンプル（1.6mm厚）が、ハーリングセル内で銅めっき浴10-1および10-2を用いてめっきされた。浴の温度は25℃であった。3.24A/dm²（30A/ft²）の電流密度が80分間にわたってそれぞれの浴に適用された。実施例7の方法に従って、銅めっきされたサンプルは分析されて、めっき浴の均一電着性（TP）、ノジュール形成およびクラッキングパーセンテージを決定した。データは以下に示される。

【0074】

【表 11】

浴	ノジュールの数	TP (%)	クラッキング (%)
10-1	1	75	0
10-2	3	80	0

フロントページの続き

- (72)発明者 イーリ・エイチ・ナジャー
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・02062，ノーウッド，フィリップス・アベニュー・4
7ビー
- (72)発明者 マリア・アンナ・ルゼズニク
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・01545，シュルーズベリー，ワチューセット・サーク
ル・15
- (72)発明者 エリック・レディントン
アメリカ合衆国，マサチューセッツ州・01721，アシュランド，アネッタ・ロード・24

審査官 早乙女 智美

- (56)参考文献 特開2011-207878(JP,A)
特開平11-171978(JP,A)
特開2004-059497(JP,A)
米国特許第05607570(US,A)
米国特許第06610192(US,B1)
中国特許出願公開第1931889(CN,A)
特開2004-250777(JP,A)
特開昭61-286369(JP,A)
国際公開第2005/095486(WO,A1)
特開平10-030015(JP,A)
特開昭59-138228(JP,A)
特開昭52-151681(JP,A)
欧州特許出願公開第00024119(EP,A1)
特公昭51-005040(JP,B1)
英国特許出願公告第01279207(GB,A)
特開平04-221370(JP,A)
特開昭60-127134(JP,A)
特開昭60-004524(JP,A)
特開2006-037232(JP,A)
特開2007-031834(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D
C25D 3/38
H05K
CAplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)