



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월24일
 (11) 등록번호 10-1739413
 (24) 등록일자 2017년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/38 (2006.01) *C07D 235/08* (2006.01)
H05K 3/42 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0023055
 (22) 출원일자 2011년03월15일
 심사청구일자 2016년03월10일
 (65) 공개번호 10-2011-0103893
 (43) 공개일자 2011년09월21일
 (30) 우선권주장
 12/661,311 2010년03월15일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2003068142 A2*
 JP2006037232 A*
 KR1019960037768 A
 JP1986064719 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
 (72) 발명자
니아짐베토바 주크라 아이.
 미국 매사추세츠 01581 웨스트보로 힐크레스트 드라이브 - 유니트 비 1
르제즈닉 마리아 애너
 미국 매사추세츠 01545 슈루즈버리 와추셋 씨클 15
 (74) 대리인
특허법인한성, 이은선

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **도금조 및 방법**

(57) 요약

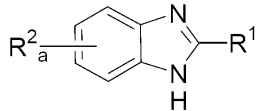
특정 벤즈이미다졸과 특정 에폭사이드-함유 화합물의 반응 생성물인 도막평활제를 함유하는, 전도성층의 표면에 구리를 침착시키는 구리 도금조가 제공된다. 상기와 같은 도금조는 전해질 농도 범위에 걸쳐 기판 표면에 실질적으로 평평한 구리층을 침착시킨다. 상기와 같은 구리 도금조를 사용하여 구리층을 침착시키는 방법이 또한 기재된다.

명세서

청구범위

청구항 1

구리 이온 공급원, 전해질, 및 도막평활제를 포함하고, 여기서 도막평활제는 벤즈이미다졸 1종 이상과 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상과의 반응 생성물이며, 상기 벤즈이미다졸 화합물 중 하나는 하기 화학식의 화합물인, 구리 전기도금조:



상기 식에서

R¹은 H, (C₁-C₃)알킬, 아르(C₁-C₃)알킬, 하이드록시(C₁-C₃)알킬 및 하이드록시로부터 선택되고;

R²는 서로 독립적으로 (C₆-C₁₈)아릴, (C₁-C₃)알킬, 아르(C₁-C₃)알킬, 하이드록시(C₁-C₃)알킬 및 하이드록시로부터 선택되며;

a는 0 내지 4인데, 단, R¹이 H일 경우, a > 0이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R¹이 H, (C₁-C₃)알킬, 아르(C₁-C₃)알킬 및 하이드록시(C₁-C₃)알킬로부터 선택되는 것인, 구리 전기도금조.

청구항 3

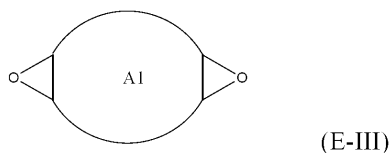
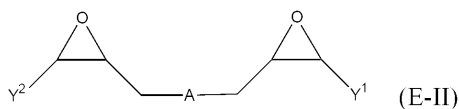
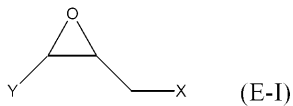
제1항에 있어서, R²가 (C₆-C₁₈)아릴, (C₁-C₃)알킬, 아르(C₁-C₃)알킬 및 하이드록시(C₁-C₃)알킬로부터 선택되는 것인, 구리 전기도금조.

청구항 4

제1항에 있어서, a가 0 내지 3이되, 단, R¹이 H일 경우, a > 0인, 구리 전기도금조.

청구항 5

제1항에 있어서, 에폭사이드-함유 화합물이 화학식 E-I, E-II 및 E-III의 화합물로부터 선택되는 것인, 구리 전기도금조:



상기 식에서,

Y , Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H 및 (C₁-C₄)알킬로부터 선택되고;

X는 할로겐이며;

A는 OR⁴ 또는 R⁵이고;

R⁴는 ((CR⁶R⁷)_mO)_n, (아릴-O)_p, CR⁶R⁷-Z-CR⁶R⁷O 또는 OZ¹_tO이며;

R⁵는 (CH₂)_y이고;

A1은 (C₅-C₁₂)사이클로알킬이며;

Z는 5- 또는 6-원 환이고;

Z¹은 R¹²OArOR¹², (R¹³O)_aAr(OR¹³)_a 또는 (R¹³O)_aCy(OR¹³)_a이며;

Cy는 (C₅-C₁₂)사이클로알킬이고;

R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 H, CH₃ 및 OH로부터 선택되며;

R¹¹은 각각 (C₁-C₄)알킬 또는 (C₁-C₄)알콕시이고;

R¹²는 각각 (C₁-C₈)알킬이며;

R¹³은 각각 (C₂-C₆)알킬렌옥시이고;

a는 1 내지 10이며;

m은 1 내지 6이고;

n은 1 내지 20이며;

p는 1 내지 6이고;

q는 1 내지 6이며;

r은 0 내지 4이고;

t는 1 내지 4이며;

y는 0 내지 6이고;

Y와 Y¹은 함께 (C₈-C₁₂)사이클릭 화합물을 형성할 수 있다.

청구항 6

제1항에 있어서, 에폭사이드-함유 화합물이 1 내지 3개의 에폭시기를 포함하는 것인, 구리 전기도금조.

청구항 7

제1항에 있어서, 제2의 도막평활제를 추가로 포함하는 구리 전기도금조.

청구항 8

도금할 기판을 제1항의 구리 전기도금조에서 구리와 접촉시키고; 기판상에 구리층이 침착되기에 충분한 시간 동안 전류 밀도를 인가함을 특징으로 하여, 기판상에 구리를 침착시키는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 기관이 인쇄 회로 기관인, 방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전해 금속 도금 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 전해 구리 도금 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 코팅제로 물건을 전기도금하는 방법은 일반적으로 도금액 중 2개의 전극 사이로 전류를 통과시키는 것으로, 여기서 전극 중 하나가 도금할 물건이다. 전형적인 산 구리 도금액은 용해된 구리 (통상적으로, 황산 구리), 도금조에 전도성을 부여하기에 충분한 양의 황산과 같은 산 전해질, 및 금속 침착물의 도금 균질성과 품질을 향상시키기 위한 특정 첨가물을 포함한다. 그러한 첨가물로는 촉진제, 레벨러 (levelers), 및 억제제 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 전해 구리 도금액은 장식용 및 부식방지용 코팅제와 같이, 다양한 산업적 용도, 뿐만 아니라 전자 산업, 특히 인쇄 회로 기관 및 반도체의 조립용으로 사용된다. 회로 기관 조립의 경우, 구리를 인쇄 회로 기관 표면의 선택 부위 상의 블라인드 바이아 (blind via) 및 회로 기관 기재 물질의 표면 사이를 통과하는 관통홀의 벽상을 전기도금한다. 구리를 관통홀의 벽에 전기도금하기 전에, 관통홀의 벽을 먼저, 예를 들어 무전해 금속 침착법으로 전도성으로 만든다. 도금된 관통홀은 하나의 기관 표면에서 다른 표면으로의 전도성 경로를 제공한다. 반도체 조립의 경우, 바이아, 트렌치 또는 이들의 조합과 같이 다양한 피쳐 (features)를 갖는 웨이퍼 표면상에 구리를 전기도금한다. 바이아와 트렌치를 금속화하여 반도체 소자의 여러 층 사이에 전도성을 제공한다.

[0004] 특정 분야의 도금, 예를 들어 인쇄 회로 기관 ("PCBs")의 전기도금에 있어, 전기도금조에 촉진제 및(또는) 레벨러를 사용하는 것이 기관 표면에 금속을 균질하게 침착시키는데 있어서 결정적일 수 있다는 것은 숙지되어 있다. 불규칙한 토포그래피 (topography)를 갖는 기관을 도금할 경우 특별한 어려움에 빠질 수 있다. 전기도금하는 중에 전압 강하 변이는 전형적으로 불규칙한 토포그래피를 따라 존재하는데, 이는 금속이 불균질하게 침착되게 할 수 있다. 도금 불규칙성은 전압 강하 변이가 상대적으로 큰 경우, 즉, 표면 불규칙성이 상당한 곳에서 악화된다. 그 결과, 과도금 (overplating)이라 칭하는, 두꺼운 금속 침착물이 그러한 불규칙한 표면상에서 관찰된다. 따라서, 실질적으로 균일한 두께의 금속층은 전자 소자 제조에 있어서 빈번하게 겪게 되는 단계이다. 도막평활제는 종종 구리 도금조에 사용되어 전자 소자에 실질적으로 균일한, 또는 평탄한 구리층을 제공한다.

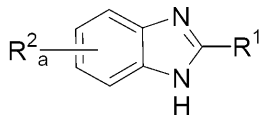
[0005] 전자 소자의 기능성 증가와 함께 휴대가능성을 합하는 트렌드는 PCBs의 소형화를 가져왔다. 관통홀 인터코넥트 바이아를 갖는 통상의 다층 PCBs가 항상 실용적인 해결책은 아니다. 시퀀셜 빌드업 (sequential build up) 기술과 같은, 고밀도 인터코넥트에 대한 대안이 개발되었는데, 이는 블라인드 바이아를 이용한다. 블라인드 바이아를 사용하는 공정에서의 목적 중 하나는 바이아 충전은 최대화하면서 기관 표면을 가로질러 구리 침착물에서의 두께 변이를 최소화하는 것이다. 이는 PCB가 관통홀과 블라인드 바이아를 둘 다 포함하는 경우 특히 요구된다.

[0006] 일반적으로, 구리 도금조에 사용되는 도막평활제는 기관 표면을 가로질러 침착물이 더 잘 평활되도록 하지만, 전기도금조의 균일전착성은 악화시키는 경향이 있다. 균일전착성은 홀 센터 구리 침착물 두께 대 표면에서의 이의 두께의 비로 정의된다. 더 새로운 PCBs는 관통홀과 블라인드 바이아를 둘 다 포함하도록 제작된다. 현재의 조 첨가제 (bath additives), 특히 도막평활제는 기관 표면에 균질한 구리 침착물을 제공하지 못하며 관통홀을 충전하고(충진하거나) 바이아를 효과적으로 충전한다.

[0007] 예를 들어, 미국 특허 제7,374,652호 (Hayashi et al.)에는 특정의 비치환 헤테로사이클릭 아민과 알킬렌옥시 결합을 함유하는 폴리에폭사이드 화합물과의 반응 생성물인 도막평활제를 함유하는 구리 도금조로부터 구리를 전기도금하여 평활한 구리 침착물을 생산하는 방법이 개시되어 있다. 그러한 도막평활제를 사용하는 경우라도, 기관 표면에 평활하고 노듈이 없는 (nodule-free) 구리 침착물과 충전된 관통홀 또는 블라인드 바이아가 항상 생산되는 것은 아니다. 도금조의 균일전착성에 현격한 영향을 주지않으면서, 즉, 도금조가 블라인드 바이아와 관통홀을 효과적으로 충전하면서 평활한 구리 침착물을 제공하는 PCBs의 제조에 사용되는 구리 전기도금조에 사용하기위한 도막평활제에 대한 필요성이 당해 분야에 남아 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 벤즈이미다졸 화합물 1종 이상과 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상과의 반응 생성물로, 여기서 벤즈 이미다졸 화합물 하나 이상은 하기 화학식의 화합물인 반응 생성물을 제공한다:



[0009]

[0010] 상기 식에서

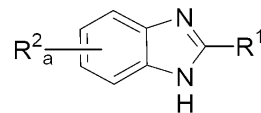
[0011] R¹은 H, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되고;

[0012] R²는 서로 독립적으로 (C₆-C₁₈)아릴, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되며;

[0013] a는 0 내지 4인데, 단, R¹이 H일 경우, a > 0이다.

[0014] 상기 반응 생성물은 구리 도금조용 도막평활제로서 특히 유용하다.

[0015] 본 발명은 또한 구리 이온 공급원, 전해질, 및 도막평활제를 포함하는 구리 전기도금조를 제공하며, 여기서 도막평활제는 벤즈이미다졸 화합물 1종 이상과 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상과의 반응 생성물로, 벤즈이미다졸 화합물 하나 이상이 하기 화학식의 화합물이다:



[0016]

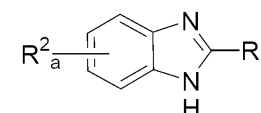
[0017] 상기 식에서

[0018] R¹은 H, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되고;

[0019] R²는 서로 독립적으로 (C₆-C₁₈)아릴, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되며;

[0020] a는 0 내지 4인데, 단, R¹이 H일 경우, a > 0이다.

[0021] 본 발명은 또한 도금할 기관을 구리 이온 공급원, 전해질, 및 도막평활제를 포함하는 구리 전기도금조 중에서 구리와 접촉시키는 단계; 및 기관상에 구리층이 침착되기에 충분한 시간 동안 전류 밀도를 인가하는 단계를 포함하는, 기관 상에 구리를 도금하는 방법을 제공하는데, 여기서 도막평활제는 벤즈이미다졸 화합물 1종 이상과 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상과의 반응 생성물인데, 이때 벤즈이미다졸 화합물 중 하나 이상이 하기 화학식의 화합물이다:



[0022]

- [0023] 상기 식에서
- [0024] R^1 은 H, (C_1-C_6) 알킬, 아르 (C_1-C_6) 알킬, 하이드록시 (C_1-C_6) 알킬 및 하이드록시로부터 선택되고;
- [0025] R^2 는 서로 독립적으로 (C_6-C_{18}) 아릴, (C_1-C_6) 알킬, 아르 (C_1-C_6) 알킬, 하이드록시 (C_1-C_6) 알킬 및 하이드록시로부터 선택되며;
- [0026] a는 0 내지 4인데, 단, R^1 이 H일 경우, $a > 0$ 이다.

발명의 효과

[0027] 놀랍게도, 본 발명이 PCB 기판상에, 심지어 매우 작은 피처 (feature)가 있는 기판 및 피처 크기가 다양한 기판 상에도 실질적으로 평활한 표면을 갖는 구리층을 제공함을 발견하였다. 본 발명의 방법에 따라서 침착된 구리 층은 통상의 도막평활제를 사용하는 전기도금조로부터의 구리 침착물과 비교시, 노들과 같은 결함이 확실히 감소되었다. 또한, 본 발명은 관통홀과 블라인드 바이아 홀에 구리를 효과적으로 침착시킨다. 즉, 본 발명의 구리 도금조는 양호한 균일전착력을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 명세서를 통하여 사용되는 다음과 같은 약어는 달리 명백하게 표시되지 않는 한, 하기와 같은 의미를 갖는다: A = 암페어; A/dm² = 제곱 데시미터 당 암페어; °C = 센티그레이드 도; g = 그램; mg = 밀리그램; L = 리터; L/m = 분 당 리터; ppm = 백만부; μm = 마이크로 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; cm = 센티미터; DI = 탈이온; 및 mL = 밀리리터. 달리 표시되지 않는 한, 모든 양은 중량%이고 모든 비는 몰비이다. 모든 숫자 범위는 숫자 범위를 100% 까지로 한정하는 것과 같이 명백한 경우를 제외하고, 어떤 차수로든 포함하며 함할 수 있다.

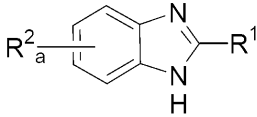
[0029] 본 명세서를 통하여 사용되는 바와 같은, "피처 (feature)"는 기판상의 지오메트리를 언급한다. "틈 (apertures)"는 관통홀 및 블라인드 바이아를 포함한 움푹 들어간 피처를 언급한다. 본 명세서를 통하여 사용되는 바와 같은 용어 "도금"은 금속의 전기도금을 언급한다. "침착" 및 "도금"은 본 명세서를 통하여 상호교환되어 사용될 수 있다. "할라이드"는 불화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물을 언급한다. 마찬가지로, "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 언급한다. 용어 "알킬"은 직쇄, 측쇄 및 고리상 알킬을 포함한다. "촉진제"는 전기도금조의 도금 속도를 증가시키는 유기 첨가물을 언급한다. "억제제"는 전기도금 중 금속 속의 도금 속도를 억제하는 유기 첨가물을 언급한다. "레벨러"는 실질적으로 평활한 (또는 평평한) 금속층을 제공할 수 있는 유기 화합물을 언급한다. 용어 "레벨러"와 "도막평활제"는 본 명세서를 통하여 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "인쇄 회로 기판" 및 "인쇄 와이어 기판 (printed wiring boards)"은 본 명세서를 통하여 상호교환적으로 사용될 수 있다. 관사 "a" 및 "an"은 단수 및 복수를 언급한다.

[0030] 본 발명의 도금조 및 방법은 기판, 예를 들어, 인쇄 회로 기판상에 실질적으로 평활하게 도금된 구리층을 제공하는데 유용하다. 또한, 본 발명은 기판에 있는 틈을 구리로 충전하는데 유용하다. 상기와 같이 충전된 틈은 실질적으로 보이드 (void)가 없다. 또한, 본 발명으로부터의 구리 침착물은 실질적으로 노들이 없다. 즉, 이들은 ≤15 노들/95 cm² 표면적을 함유한다.

[0031] 구리를 전기도금할 수 있는 것이라면 어느 기판이라도 본 발명에서 유용하다. 그러한 기판으로는, 비제한적으로, 인쇄 회로 기판, 집적 회로, 반도체 패키지, 리드 프레임 (lead frames) 및 인터코넥트 (interconnects)와 같은 전자 소자가 있다. 기판이 PCB 또는 집적 회로인 것이 바람직하다. 하나의 양태로, 집적 회로 기판이 듀얼 다마신 제조 공정에서 사용되는 웨이퍼이다. 그러한 기판은 전형적으로 수많은 피처, 특히 다양한 크기의 틈을 포함한다. PCB 중 관통홀은 직경의 크기가 50 μm 내지 150 μm로 다양할 수 있다. 그러한 관통홀은 깊이가 35 μm 내지 100 μm로 다양할 수 있다. PCBs는 폭의 크기가 200 μm 이하, 또는 그 이상인 다양한 블라인드 바이아를 포함한다. 본 발명은 중형비가 낮은 바이아 및 중형비가 높은 틈과 같이, 중형비가 다양한 틈을 충전하는데 특히 적합하다. "낮은 중형비"란 0.1:1 내지 4:1의 중형비를 의미한다. 용어 "높은 중형비"는 10:1 또는 20:1과 같이, 4:1 이상의 중형비를 언급한다.

[0032] 본 발명의 구리 도금조는 구리 이온 공급원, 전해질, 및 도막평활제를 함유하며, 여기서 도막평활제는 벤즈이미다졸 화합물 1종 이상과 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상과의 반응 생성물인데, 여기서 이미다졸 화합물 중 하

나 이상은 하기 화학식의 화합물이다:



[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

상기 식에서

R¹은 H, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되고;

R²는 서로 독립적으로 (C₆-C₁₈)아릴, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되며;

a는 0 내지 4인데, 단, R¹이 H일 경우, a > 0이다.

본 발명의 구리 도금조는 또한 전형적으로 할라이드 이온의 공급원, 촉진제 및 억제제를 함유한다.

적어도 부분적으로 전기도금조에 가용성인 구리 이온 공급원이 적합하다. 바람직하게는, 구리 이온 공급원이 도금조에 가용성이다. 적합한 구리 이온 공급원은 구리 염이며 비제한적으로 다음과 같다: 황산구리; 구리 할로겐화물, 예를 들어, 염화구리; 구리 아세테이트; 구리 니트레이트; 구리 플루오로보레이트; 구리 알킬술포네이트; 구리 아릴술포네이트; 구리 술포메이트; 및 구리 글루코네이트. 구리 알킬술포네이트의 예로는 구리 (C₁-C₆)알킬술포네이트가 있으며, 더욱 바람직하게는 구리 (C₁-C₃)알킬술포네이트이다. 바람직한 구리 알킬술포네이트는 구리 메탄술포네이트, 구리 에탄술포네이트 및 구리 프로판술포네이트이다. 구리 아릴술포네이트의 예로는, 비제한적으로, 구리 페닐 술포네이트, 구리 페놀 술포네이트 및 구리 p-톨루엔 술포네이트가 있다. 구리 술포이트 오수화물 및 구리 메탈술포산이 바람직하다. 구리 이온 공급원의 혼합물을 사용할 수 있다. 당해 분야의 숙련가는 구리 이온 이외의 금속 이온의 염 1종 이상을 본 발명의 전기도금조에 가하는 것이 유용할 수 있다는 것을 알고 있다. 그러한 다른 금속 이온 공급원의 첨가는 구리 합금의 침착에 유용하다. 그러한 구리염은 일반적으로 상업적으로 입수가 가능하며 추가 정제 없이 사용할 수 있다.

구리염은 기판상에 구리를 전기도금 하기에 충분한 구리 이온 농도를 제공하는 양으로 본 발명의 도금조에 사용될 수 있다. 전형적으로, 구리염은 10 내지 180 g/도금액 L의 구리 금속 양을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 구리-주석, 예를 들어, 주석을 2 중량% 이하로 함유하는 구리와 같은 합금이 본 발명에 따라서 유용하게 도금될 수 있다. 기타 적합한 구리 합금으로는, 비제한적으로, 구리-은, 주석-구리-은, 및 주석-구리-비스무트가 있다. 그러한 혼합물 중 각각의 금속염의 양은 도금할 특정 합금에 따르며 당해 분야의 숙련가에게 숙지되어 있다.

본 발명에서 유용한 전해질은 알칼리성 또는 산성일 수 있다. 적합한 산성 전해질로는, 비제한적으로, 황산, 아세트산, 플루오로보릭산, 알칸술포산 (예; 메탄술포산, 에탄술포산, 프로판술포산 및 트리플루오로메탄 술포산), 아릴술포산 (예; 페닐 술포산, 페놀 술포산 및 톨루엔 술포산), 술포산, 염산, 및 인산이 있다. 산 혼합물이 본 발명의 금속 도금조에 유리하게 사용될 수 있다. 바람직한 산은 황산, 메탄술포산, 에탄술포산, 프로판술포산, 및 이의 혼합물이다. 산은 전형적으로 1 내지 300 g/L, 더욱 전형적으로는 5 내지 250 g/L, 더더욱 전형적으로는 10 내지 250 g/L의 양으로 존재한다. 전해질은 일반적으로 다양한 공급원으로부터 상업적으로 입수가 가능하며 추가 정제 없이 사용할 수 있다.

상기와 같은 전해질은 임의로 할라이드 이온의 공급원을 함유할 수 있다. 클로라이드 이온이 바람직한 할라이드 이온이다. 클로라이드 이온 공급원의 예로는 염화구리 및 염산이 있다. 넓은 범위의 할라이드 이온 농도가 본 발명에 사용될 수 있다. 전형적으로, 할라이드 이온 농도 범위는 도금조 기준으로 0 내지 100 ppm, 바람직하게는 10 내지 100 ppm이다. 특히 유용한 양의 할라이드 이온은 20 내지 75 ppm이다. 그러한 할라이드 이온 공급원은 일반적으로 상업적으로 입수가 가능하며 추가 정제 없이 사용할 수 있다.

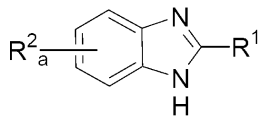
본 발명의 도금조는 전형적으로 촉진제를 함유한다. 어떠한 촉진제 (형광증백제로도 언급)라도 본 발명에 사용하기에 적합하다. 그러한 촉진제는 당해 분야의 숙련가에게 숙지되어 있다. 전형적인 촉진제는 황 원자를 1개 이상 함유하며 분자량이 1000 이하이다. 술포이드 및(또는) 술포산기를 갖는 촉진제 화합물이 일반적으로 바람직하며, 특히 식 R'-S-R-SO₃X (여기서, R은 임의 치환된 알킬, 임의 치환된 헤테로알킬, 임의 치환된 아릴, 또

는 임의 치환된 헤테로사이클릭이고; X는 나트륨 또는 칼륨과 같은 카운터 이온이며; R'는 수소 또는 화학 결합 임의의 기를 포함하는 화합물이다. 전형적으로, 알킬기는 (C₁-C₁₆)알킬이며, (C₃-C₁₂)알킬이 바람직하다. 헤테로 알킬기는 전형적으로 알킬쇄중에 질소, 황 또는 산소와 같은 헤테로원자를 1개 이상 갖는다. 적합한 아릴기로는 비제한적으로, 페닐, 벤질, 비페닐 및 나프틸이 있다. 적합한 헤테로사이클릭기는 전형적으로 질소, 황 또는 산소와 같은 헤테로원자 1 내지 3개, 및 별개의 또는 융합된 환 시스템을 1 내지 3개 함유한다. 그러한 헤테로사이클릭기는 방향족 또는 비-방향족일 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 촉진제는 다음과 같다: N,N-디메틸-디티오카르복산-(3-술포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필술포산-(3-술포프로필)에스테르; 3-머캅토-프로필술포산 나트륨염; 3-머캅토-1-프로판 술포산 칼륨염과의 카르복산-디티오-o-에틸에스테르-s-에스테르; 비스-술포프로필 디술포아이드; 3-(벤조티아졸릴-s-티오)프로필 술포산 나트륨염; 피리디늄 프로필 술포베타인; 1-나트륨-3-머캅토프로판-1-술포네이트; N,N-디메틸-디티오카르복산-(3-술포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸프로필술포산-(3-술포에틸)에스테르; 3-머캅토-에틸술포산 나트륨염; 3-머캅토-1-에탄 술포산 칼륨염과의 카르복산-디티오-o-에틸에스테르-s-에스테르; 비스-술포에틸 디술포아이드; 3-(벤조티아졸릴-s-티오)에틸 술포산 나트륨염; 피리디늄 에틸 술포베타인; 및 1-나트륨-3-머캅토폐에탄-1-술포네이트.

[0044] 상기와 같은 촉진제는 다양한 양으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 촉진제는 도금조를 기준으로 하여, 0.01 mg/L 이상, 바람직하게는 0.5 mg/L 이상, 더욱 바람직하게는 1 mg/L 이상의 양으로 사용된다. 예를 들어, 촉진제가 0.1 mg/L 내지 200 mg/L의 양으로 존재한다. 촉진제의 특정 양은 예를 들면, 높은 중형비, 관통홀 충전, 및 바이아 충전용과 같은 특이적 용도에 따른다. 본 발명에서 유용한 촉진제의 바람직한 양은 0.5 mg/L 이상, 더욱 바람직하게는 1 mg/L 이상이다. 바람직한 범위의 촉진제 농도는 0.1 내지 10 mg/L (ppm)이다.

[0045] 구리 도금 속도를 억제할 수 있는 화합물이 본 발명의 전기도금조에서 억제제로 사용될 수 있다. 적합한 억제제는, 비제한적으로, 중합체 물질, 특히 헤테로원자로 치환된 것, 더욱 특히 산소 치환된 것이다. 억제제의 예로는 고분자량 폴리에테르, 예를 들어, 식 R-O-(CX₁CX₂'Y'O)_nR' (여기서, R 및 R'는 서로 독립적으로 H, (C₂-C₂₀)알킬기 및 (C₆-C₁₀)아릴기로부터 선택되고; X, Y, X' 및 Y'는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸 또는 프로필과 같은 알킬, 페닐과 같은 아릴, 또는 벤질과 같은 아르알킬로부터 선택되며; n은 3 내지 10,000의 정수임)의 것들이 있다. 전형적으로, X, Y, X' 및 Y' 중 하나 이상은 수소이다. 바람직한 억제제로는 상업적으로 입수가 가능한 폴리프로필렌 글리콜 공중합체 및 폴리에틸렌 글리콜 공중합체들로, 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 ("EO/PO") 공중합체 및 부틸 알코올-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체가 있다. 적합한 부틸 알코올-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체는 중량 평균 분자량이 500 내지 10,000인 것들이다. 상기와 같은 억제제를 사용할 때, 이들은 전형적으로 도금액의 중량을 기준으로하여 1 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 5 내지 10,000 ppm 범위의 양으로 존재한다.

[0046] 본 발명의 반응 생성물은 하기 화학식의 벤즈이미다졸 화합물을 하나 이상 함유한다:



[0047]

[0048] 상기 식에서

[0049] R¹은 H, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되고;

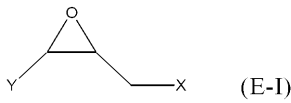
[0050] R²는 서로 독립적으로 (C₆-C₁₈)아릴, (C₁-C₆)알킬, 아르(C₁-C₆)알킬, 하이드록시(C₁-C₆)알킬 및 하이드록시로부터 선택되며;

[0051] a는 0 내지 4인데, 단, R¹이 H일 경우, a > 0이다.

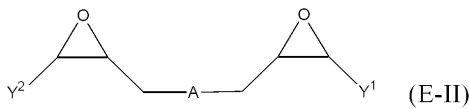
[0052] 바람직하게는, R¹이 H, (C₁-C₄)알킬, 아르(C₁-C₄)알킬, 및 하이드록시(C₁-C₄)알킬, 더욱 바람직하게는 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 벤질, 하이드록시메틸 및 하이드록시에틸로부터 선택된다. R²는 바람직하게는 (C₆-C₁₈)아릴, (C₁-C₄)알킬, 아르(C₁-C₄)알킬, 및 하이드록시(C₁-C₄)알킬로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R²가 페닐, 톨릴, 자일릴, 나프틸, 에틸페닐, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 벤질, 펜에틸, 나프틸메틸, 하이드록시

메틸 및 하이드록시에틸로부터 선택된다. R^2 가 페닐, 톨릴, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 벤질, 펜에틸, 및 하이드록시메틸로부터 선택되는 것이 또한 바람직하다. a 가 0 내지 3인 것이 바람직하며, a 가 0 내지 2인 것이 더욱 바람직하고, a 가 1 내지 2인 것이 더더욱 바람직하다. 특히 바람직한 벤즈이미다졸은 R^1 이 H, 메틸, 에틸, 부틸, 벤질, 및 하이드록시메틸로부터 선택되고; R^2 가 메틸, 에틸, 부틸, 페닐, 벤질 및 하이드록시메틸로부터 선택되며; a 가 0 내지 2인 것이다. 당해 분야의 숙련가는 본 벤즈이미다졸 화합물이 치환되는 것, 즉, 이들이 벤즈이미다졸 자체는 배제시킨다는 것은 인지할 것이다. 본 발명에서 유용한 벤즈이미다졸 화합물은 일반적으로 다양한 공급원, 예를 들면, Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri)으로부터 상업적으로 입수가 가능하거나 문헌의 방법으로 제조할 수 있다.

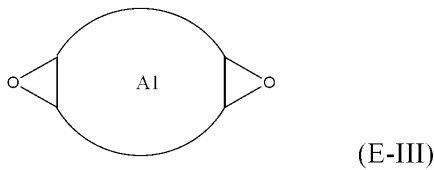
[0053] 적합한 에폭사이드-함유 화합물을 사용하여 본 발명의 반응 생성물을 만들 수 있다. 그러한 에폭사이드-함유 화합물은 에폭사이드기를 1개 이상, 전형적으로는 1, 2 또는 3개의 에폭사이드기를 함유하며, 바람직하게는 1 또는 2개의 에폭사이드기를 함유한다. 본 발명에서 유용한 적합한 에폭사이드-함유 화합물은 화학식 E-I, E-II, 또는 E-III의 화합물이다:



[0054]



[0055]



[0056]

[0057] 상기 식에서,

[0058] Y , Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로, H 및 (C_1-C_4) 알킬로부터 선택되고;

[0059] X 는 할로젠이며;

[0060] A 는 OR^4 또는 R^5 이고;

[0061] R^4 는 $((CR^6R^7)_mO)_n$, (아릴- O) $_p$, $CR^6R^7-Z-CR^6R^7O$ 또는 OZ^1O 이며;

[0062] R^5 는 $(CH_2)_y$ 이고;

[0063] $A1$ 은 (C_5-C_{12}) 사이클로알킬이며;

[0064] Z 는 5- 또는 6-원 환이고;

[0065] Z^1 은 $R^{12}OArOR^{12}$, $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$, 또는 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$ 이며;

[0066] Cy 는 (C_5-C_{12}) 사이클로알킬이고;

[0067] R^6 및 R^7 은 서로 독립적으로 H, CH_3 및 OH로부터 선택되며;

[0068] R^{11} 은 각각 (C_1-C_4) 알킬 또는 (C_1-C_4) 알콕시이고;

[0069] R^{12} 는 각각 (C_1-C_8) 알킬이며;

[0070] R¹³은 각각 (C₂-C₆)알킬렌옥시이고;

[0071] a는 1 내지 10이며;

[0072] m은 1 내지 6이고;

[0073] n은 1 내지 20이며;

[0074] p는 1 내지 6이고;

[0075] q는 1 내지 6이며;

[0076] r은 0 내지 4이고;

[0077] t는 1 내지 4이며;

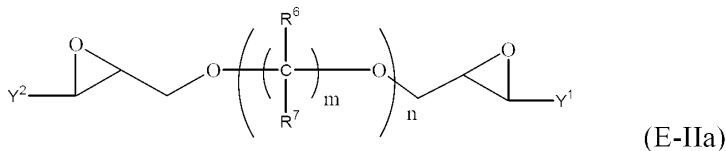
[0078] y는 0 내지 6이고; 여기서,

[0079] Y와 Y¹은 함께 (C₈-C₁₂)사이클릭 화합물을 형성할 수 있다.

[0080] 바람직하게는, Y가 H이고 X가 Cl 또는 Br이며, 더욱 바람직하게는, X가 Cl이다. Y¹과 Y²는 바람직하게는 서로 독립적으로 H와 (C₁-C₂)알킬로부터 선택된다. Y¹과 Y²가 함께 사이클릭 화합물을 형성하지 않는 경우, Y¹과 Y²는 둘 다 H인 것이 바람직하다. Y¹과 Y²가 함께 사이클릭 화합물을 형성하는 경우, A가 R⁵ 또는 화학 결합이고 (C₈-C₁₀)카르보사이클릭 환이 형성되는 것이 바람직하다. m이 2 내지 4인 것이 바람직하다. n이 1 내지 10인 것이 바람직하다. n이 1 내지 10인 경우, m이 2 내지 4인 것이 또한 바람직하다. 페닐-0는 R⁴의 경우 바람직한 아릴-0 기이다. 바람직하게는 p가 1 내지 4, 더욱 바람직하게는 1 내지 3, 더더욱 바람직하게는 1 내지 2이다. Z는 바람직하게는 5- 또는 6-원 카르보사이클릭 환이고, 더욱 바람직하게는, Z가 6-원 카르보사이클릭 환이다. 바람직하게는, y가 0 내지 4, 더욱 바람직하게는, 1 내지 4이다. A가 R⁵이고 y가 0인 경우, A는 화학 결합이다. 바람직하게는, m이 1 내지 6이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 4이다. 바람직하게는, q가 1 내지 4이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 3, 더더욱 바람직하게는 1 내지 2이다. 바람직하게는, r이 0이고 q가 1이며, 더욱 바람직하게는 Y¹과 Y²가 H이고, r이 0이며 q가 1이다. 바람직하게는, Z¹이 R¹²OArOR¹² 또는 (R¹³O)_aAr(OR¹³)_a이다. R¹²는 각각 바람직하게는 (C₁-C₆)알킬이고 더욱 바람직하게는 (C₁-C₄)알킬이다. R¹³은 각각 바람직하게는 (C₂-C₄)알킬렌옥시이다. t가 1 내지 2인 것이 바람직하다. 바람직하게는, a가 1 내지 8이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 6, 더더욱 바람직하게는 1 내지 4이다.

[0081] 화학식 E-I의 에폭사이드-함유 화합물의 예로는 에피할로히드린이 있다. 바람직하게는, 에폭사이드-함유 화합물이 에피클로로히드린 또는 에피브로모히드린이고, 더욱 바람직하게는, 에피클로로히드린이다.

[0082] R⁴가 ((CR⁶R⁷)_mO)_n인 화학식 E-II의 적합한 화합물은 하기 화학식 E-IIa의 화합물이다:

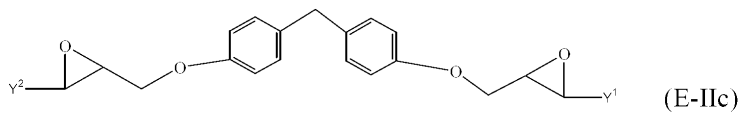
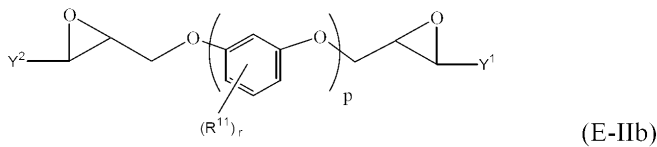


[0083] 상기 식에서, Y¹, Y², R⁶, R⁷, n 및 m은 상기 정의된 바와 같다.

[0085] 바람직하게는, Y¹과 Y²가 둘 다 H이다. m이 2인 경우, 각각의 R⁶은 H이고, R⁷은 H 및 CH₃으로부터 선택되며, n이 1 내지 10인 것이 바람직하다. m이 4인 경우, R⁶ 및 R⁷이 둘 다 H이고, n이 1인 것이 바람직하다. 화학식 E-IIa의 화합물의 예는 비제한적으로, 다음과 같다: 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(에틸렌 글리콜)디글리시딜 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜)디글리시딜 에테르 화합물, 글리세롤 디글리

시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디(프로필렌 글리콜)디글리시딜 에테르, 및 폴리(프로필렌 글리콜)디글리시딜 에테르 화합물. 화학식 E-IIa의 폴리(에틸렌 글리콜)디글리시딜 에테르 화합물은 R^6 과 R^7 이 각각 H이고, m 이 2이며, n 이 3 내지 20, 바람직하게는 n 이 3 내지 15, 더욱 바람직하게는 n 이 3 내지 12, 더더욱 바람직하게는 n 이 3 내지 10인 화합물이다. 폴리(에틸렌 글리콜)디글리시딜 에테르 화합물의 예로는 트리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 테트라(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 펜타(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 헥사(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 노나(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 데카(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 및 도데카(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르가 있다. 화학식 E-IIa의 폴리(프로필렌 글리콜)디글리시딜 에테르 화합물은 R^6 이 H이고 R^7 이 CH_3 이며, m 이 2이고, n 이 3 내지 20, 바람직하게는 n 이 3 내지 15, 더욱 바람직하게는 n 이 3 내지 12, 더더욱 바람직하게는 n 이 3 내지 10인 화합물이다. 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물의 예로는 트리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 테트라(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 펜타(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 헥사(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 노나(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 데카(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르, 및 도데카(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르가 있다. 적합한 폴리(에틸렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물 및 폴리(프로필렌 글리콜) 디글리시딜 에테르 화합물은 수평균 분자량이 350 내지 10000, 바람직하게는 380 내지 8000인 화합물이다.

[0086] R^4 가 (아릴-O)_p인 화학식 E-II의 적합한 화합물은 하기 화학식 E-IIb 및 E-IIc의 화합물이다:



[0087]

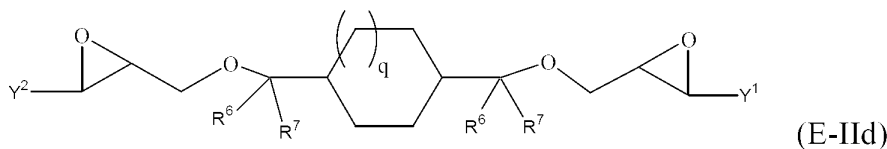
[0088] 상기 식에서, Y^1 , Y^2 및 p 는 상기 정의된 바와 같고,

[0089] R^{11} 은 각각 (C₁-C₄)알킬 또는 (C₁-C₄)알콕시이며,

[0090] r 은 0 내지 4이다.

[0091] 바람직하게는, r 이 0이고 p 가 1이며, 더욱 바람직하게는 Y^1 과 Y^2 가 H이고, r 이 0이며 p 가 1이다.

[0092] R^4 가 $CR^6R^7-Z-CR^6R^7O$ 인 화학식 E-II의 화합물에서, Z 는 5- 또는 6-원 환이다. 그러한 환 구조에서, CR^6R^7 기는 환의 인접한 원자 또는 환의 다른 원자와 같은 위치에 부착될 수 있다. R^4 가 $CR^6R^7-Z-CR^6R^7O$ 인 화학식 E-II의 특히 적합한 화합물은 화학식 E-IId의 화합물이다:



[0093]

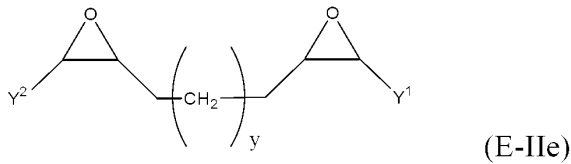
[0094] 상기 식에서, Y^1 , Y^2 , R^6 및 R^7 은 상기 정의된 바와 같고,

[0095] q 는 0 또는 1이다.

[0096] q 가 0인 경우, 상기 환 구조는 5-원 카르보사이클릭 환이고 q 가 1인 경우, 상기 환 구조는 6-원 카르보사이클릭 환이다. 바람직하게는, Y^1 과 Y^2 가 H이다. 더욱 바람직하게는, Y^1 과 Y^2 가 H이고 q 가 1이다. R^4 가 $CR^6R^7-Z-CR^6R^7O$ 인 화학식 E-II의 바람직한 화합물은 1,2-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르 및 1,4-사이클로헥산디메탄

올 디글리시딜 에테르이다.

[0097] A가 R⁵인 경우, 화학식 E-II의 적합한 화합물은 하기 화학식 E-IIe의 화합물이다:

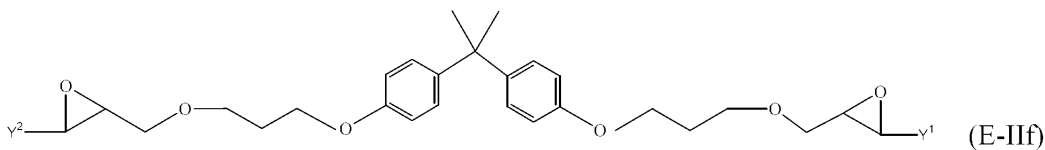


[0098]

상기 식에서, Y¹, Y², 및 y는 상기 정의된 바와 같다.

[0100] 바람직하게는, y가 0 내지 4이고, 더욱 바람직하게는 y가 1 내지 4, 더더욱 바람직하게는 y가 2 내지 4이다. 화학식 E-IIe의 화합물의 예로는 제한없이, 1,5-디에폭시헥산, 1,7-디에폭시옥탄, 및 1,9-디에폭시데칸이 있다.

[0101] A가 OZ¹인 화학식 II의 화합물에서, 바람직한 화합물은 화학식 E-IIf의 화합물이다:



[0102]

상기 식에서, Y¹ 및 Y²는 상기 정의된 바와 같다.

[0104] 적합한 화학식 E-III의 에폭시-함유 화합물은 모노사이클릭, 스피로사이클릭, 융합된 및(또는) 비사이클릭 환일 수 있다. 화학식 E-III의 바람직한 에폭사이드-함유 화합물은 1,5-디에폭시-사이클로옥탄, 1,6-디에폭시-사이클로데칸 및 디사이클로펜타디엔 디옥사이드이다.

[0105] 본 발명에서 유용한 에폭사이드-함유 화합물은 Sigma-Aldrich와 같은 다양한 상업적 공급원으로부터 입수할 구 있거나, 당해 분야에 공지된 다양한 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

[0106] 본 발명의 반응 생성물은 상기한 바와 같은 벤즈이미다졸 화합물 1종 이상과 상기한 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상을 반응시켜 제조할 수 있다. 전형적으로, 바람직한 양의 벤즈이미다졸과 에폭시-함유 화합물을 반응 플라스크에 가한 다음, 물을 가한다. 생성된 혼합물을 대략 75 내지 95 °C로 4 내지 6시간 동안 가열한다. 실온에서 추가로 6 내지 12시간 동안 교반시킨 후, 생성된 반응 생성물을 물로 희석한다. 반응 생성물은 수용액 그대로 사용할 수 있으며, 원하는 경우, 정제 또는 분리시킬 수 있다.

[0107] 일반적으로, 본 발명의 반응 생성물은 수평균 분자량 (Mn)이 500 내지 10,000이지만, 다른 Mn 수치를 갖는 반응 생성물도 사용될 수 있다. 그러한 반응 생성물의 중량 평균 분자량 (Mw)의 범위는 1000 내지 50,000일 수 있지만, 다른 Mw 수치의 반응 생성물이 사용될 수 있다. 전형적으로, Mw는 1000 내지 20,000이다. 하나의 양태로, Mw가 1500 내지 5000이다. 다른 양태로, Mw가 5000 내지 15,000이다.

[0108] 전형적으로, 벤즈이미다졸 1종 이상 대 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상의 비율은 0.1:10 내지 10:0.1이다. 바람직하게는, 상기 비가 0.5:5 내지 5:0.5, 더욱 바람직하게는 0.5:1 내지 1:0.5이다. 벤즈이미다졸 1종 이상 대 에폭사이드-함유 화합물 1종 이상의 다른 적합한 비율을 사용하여 본 발명의 도막평활제를 제조할 수 있다.

[0109] 당해 분야의 숙련가는 본 발명의 반응 생성물이 억제제로서 작용할 수 있는 기능을 또한 가질 수 있다는 것을 인지할 것이다. 그러한 화합물은 이중-기능성, 즉, 도막평활제 및 억제제로서 작용할 수 있다.

[0110] 금속 전기도금조에 사용되는 반응 생성물 (도막평활제)의 양은 선택되는 특정 도막평활제, 전기도금조 중 금속 이온의 농도, 사용되는 특정 전해질, 전해질의 농도 및 인가되는 전류 밀도에 따른다. 일반적으로, 전기도금조 중 도막평활제의 총량은 도금조의 총량을 기준으로 하여, 0.01 ppm 내지 5000 ppm이며, 그 이상 또는 그 이하의 양도 사용할 수 있다. 바람직하게는, 도막평활제의 총량이 0.25 내지 5000 ppm, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 1000 ppm, 더더욱 바람직하게는 0.25 내지 100 ppm이다.

[0111] 본 발명의 도막평활제는 적합한 분자량 다분산성을 가질 수 있다. 본 발명의 도막평활제는 넓은 분자량 다분산

성 범위에 걸쳐서 작용한다.

- [0112] 본 발명의 전기도금조는 전형적으로 수성이다. 달리 명시되지 않는 한, 성분의 모든 농도는 수성 시스템에서의 농도이다. 본 발명에서 전기도금조로서 유용한 특히 적합한 조성물은 가용성 구리염, 산 전해질, 촉진제, 억제제, 할라이드 이온 및 도막평활제로서 상기한 바와 같은 반응 생성물을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 적합한 조성물이 구리 금속으로서 가용성 구리염 10 내지 220 g/L, 산 전해질 5 내지 250 g/L, 촉진제 1 내지 50 mg/L, 억제제 1 내지 10,000 ppm, 할라이드 이온 10 내지 100 ppm 및 도막평활제로서 상기한 바와 같은 반응 생성물 0.25 내지 5000 ppm을 포함한다.
- [0113] 본 발명의 전기도금조는 성분들을 어떠한 순서로든 합하여 제조할 수 있다. 구리 이온과 같은 무기 성분, 물, 전해질 및 임의의 할라이드 이온 공급원을 먼저 도금조 용기에 가한 다음, 도막평활제, 촉진제, 및 기타 유기 성분과 같은 유기 성분을 가하는 것이 바람직하다.
- [0114] 본 발명의 전기도금조는 임의로 제2의 도막평활제를 함유할 수 있다. 그러한 제2의 도막평활제는 본 발명의 다른 도막평활제일 수 있거나, 달리, 통상의 도막평활제일 수 있다. 본 발명의 도막평활제와 함께 사용할 수 있는 적합한 통상의 도막평활제로는, 제한 없이, 미국 특허 제6,610,192호 (Step et al.), 제7,128,822호 (Wang et al.), 제7,374,652호 (Hayashi et al.), 및 제6,800,188호 (Hagiwara et al.)에 기재되어 있는 것들이다. 그러한 도막평활제의 조합물을 사용하여 평활 능력, 균일전착성 및 노들 제거를 포함한, 도금조의 특성을 제한할 수 있다.
- [0115] 본 발명의 도금조는 10 내지 65 °C 또는 그 이상과 같은 적합한 온도에서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 도금조의 온도가 10 내지 35 °C, 더더욱 바람직하게는 15 내지 30 °C이다.
- [0116] 일반적으로, 본 발명의 구리 전기도금조는 사용시 교반시킨다. 본 발명에 대해 적합한 교반법을 사용할 수 있으며, 그러한 방법은 당해 분야에 숙지되어 있다. 적합한 교반법으로는, 비제한적으로, 에어 스파징 (air sparging), 워크 피스 교반법 (work piece agitation), 및 충돌법 (impingement)이 있다.
- [0117] 전형적으로, 기관을 본 발명의 도금조와 접촉시켜 기관을 전기도금시킨다. 기관은 전형적으로 양극으로 작용한다. 도금조는 가용성 또는 불용성일 수 있는 음극을 함유한다. 전위는 전형적으로 양극에 인가된다. 충분한 전류 밀도를 인가하고 기관상에 목적하는 두께의 구리층을 침착시킬 뿐만 아니라 블라인드 바이아 및(또는) 관통홀을 충전하기에 충분한 기간 동안 도금을 수행한다. 적합한 전류 밀도는 비제한적으로, 0.05 내지 10 A/dm² 범위이지만, 더 높거나 더 낮은 전류 밀도를 사용할 수 있다. 특정 전류 밀도는 도금할 기관 및 선택되는 도막평활제에 따른다. 전류 밀도의 선택은 당해 분야의 숙련가의 능력내에 있다.
- [0118] 본 발명은 다양한 기관, 특히 다양한 크기의 틈이 있는 기관상에 구리층을 침착시키는데 유용하다. 따라서, 본 발명은 도금할 기관을 상기한 구리 도금조와 접촉시키는 단계; 및 이어서 기관상에 구리층을 침착시키기에 충분한 시간 동안 전류 밀도를 인가하는 단계를 포함하는, 기관상에 구리층을 침착시키는 방법을 제공한다. 예를 들어, 본 발명은 블라인드 바이아 및 관통홀이 있는 인쇄 회로 기관상에 구리를 침착시키는데 특히 적합하다.
- [0119] 금속 침착물내에 보이드를 실질적으로 형성시키지 않고 본 발명에 따라서 틈에 구리를 침착시킬 수 있다. 용어 "보이드를 실질적으로 형성시키지 않고"는 도금된 틈의 >95%가 보이드가 없는 것을 의미한다. 향상된 균일전착성, 표면 분산성 및 열신뢰성으로 관통홀 및 높은 중형비 관통홀에 구리를 균일하게 침착시킨다.
- [0120] 본 발명의 공정이 일반적으로 인쇄 회로 기관 제조를 참고로 하여 기술되었지만, 보이드가 실질적으로 없는, 필수적으로 평활하거나 평평한 구리 침착물 및 적층된 틈을 목적으로하는 전해질 공정에도 본 발명이 유용할 수 있음을 인지할 것이다. 그러한 공정으로 반도체 패키징 및 인터코넥트 제작 공정이 있다.
- [0121] 본 발명의 장점은 PCB상에 실질적으로 평활한 구리 침착물이 수득된다는 것이다. "실질적으로 평활한" 구리층은 스텝 높이, 즉, 조밀하고 매우 작은 틈의 영역과 틈이 없거나 실질적으로 없는 영역간의 차가 5 μm 미만, 바람직하게는 1 μm 미만인 것을 의미한다. PCB 중 관통홀 및(또는) 블라인드 바이아는 보이드가 실질적으로 형성되지 않고 실질적으로 충전된다. 본 발명의 다른 장점은 넓은 범위의 틈과 틈 크기를 억제된 국소적 도금이 실질적으로 없도록 하면서 단일 기관내에서 충전시킬 수 있다는 것이다. 따라서, 본 발명은 인쇄 회로 기관내의 블라인드 바이아 및(또는) 관통홀을 충전하는데 특히 적합하며, 여기서 블라인드 바이아와 관통홀은 부가된 결합이 실질적으로 없다. "부가된 결합이 실질적으로 없는"이란 본 발명의 도막평활제를 함유하지 않는 대조용 도금조과 비교시 충전된 틈내에 보이드와 같은 결합의 수 또는 크기를 증가시키지않는 도막평활제를 의미한다. 본 발명의 또 다른 장점은 실질적으로 평평한 구리층을 비-균일 크기의 틈이 있는 PCB 상에 침착시킬 수 있다는

것이다.

[0122] 균일전착성은 PCB 샘플의 표면에서 도금된 금속의 평균 두께와 비교된 관통홀 중앙에 도금된 금속의 평균 두께의 비율로 정의되며 퍼센트(%)로 보고된다. 균일전착성이 높으면 높을수록, 도금조는 관통홀을 더 잘 충전시킬 수 있다. 본 발명의 구리 도금조의 균일전착성은 $\geq 70\%$, 바람직하게는 $\geq 75\%$, 더욱 바람직하게는 $\geq 80\%$ 이다. 본 발명의 구리 도금조는 또한 통상의 구리 도금조와 비교하여 구리 도금된 기관상에 노들 형성이 감소된다. 바람직하게는, 본 발명의 구리 도금액이 표면적 95 cm² 당 노들 15개 이하, 더욱 바람직하게는 95 cm² 당 노들 10개 이하, 더더욱 바람직하게는 95 cm² 당 노들 8개 이하인 구리 침착물을 제공한다. 또한, 본 발명의 구리 도금조는 크래킹이 감소된 구리 침착물을 제공한다. 바람직하게는, 본 발명의 구리 도금조는 크래킹이 10% 이하, 더욱 바람직하게는 크래킹이 8% 이하, 더더욱 바람직하게는 크래킹이 5% 이하인 구리 침착물을 제공한다. 균일전착성, 형성된 노들의 양 및 크래킹%는 모두 실시예 5에 기재된 바와 같이 측정한다.

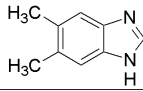
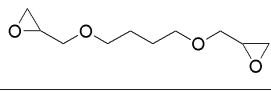
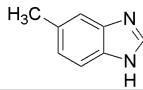
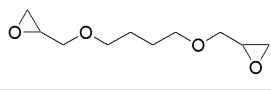
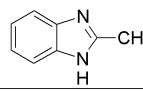
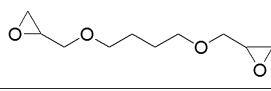
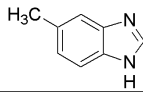
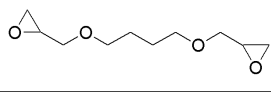
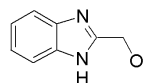
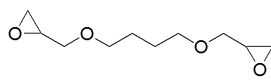
[0123] 실시예 1

[0124] 2-메틸벤즈이미다졸 (150 mmol) 및 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 94.5 mmol을 실온에서 콘텐서, 온도계가 장착되어있는 환저 반응 플라스크에 가하여 가열욕에 넣는다. 이어서, DI 물 30 mL을 플라스크에 가한다. 초기에 형성된 백색 현탁액은 반응 온도가 증가됨에 따라 중국에는 사라지며 상 분리된 혼합물로 된다. 98 °C로 맞춘 오일욕을 사용하여 반응 혼합물을 1.5시간 동안 가열한다. 농황산 2 mL를 반응 플라스크에 가한 후, 용액이 담황색의 투명한 상태로 된다. 혼합물을 추가로 4시간 동안 가열하고 실온에서 다시 8시간 동안 교반시킨다. 농황산 (2 mL)를 생성된 백색 고체 반응 생성물에 가하여 메스 플라스크로 옮긴 다음, 세정하고 0.5 내지 1% 황산으로 희석시키면 밝은 베이지색 용액이 형성된다. 반응 생성물 (반응 생성물 3, 표 1 참고) 용액은 추가 정제 없이 사용한다.

[0125] 실시예 2

[0126] 표 1에 명기된 벤즈이미다졸을 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 각 반응 생성물에 대한 벤즈이미다졸 화합물 대 에폭사이드-함유 화합물의 몰비는 1:0.63 이다. 반응 생성물의 UV-흡수는 Agilent 8453 분광광도계를 사용하여 측정하며 λ_{max} (nm)로 하기 표에 보고되어 있다.

[0127] 표 1

반응 생성물	벤즈이미다졸 화합물	에폭사이드-함유 화합물	λ_{max} (nm)
1			195, 278, 286
2			194, 257, 275, 283
3			243, 269, 276
4			196, 246, 276, 283
5			200, 255, 269, 276

[0128]

[0129] 실시예 3

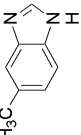

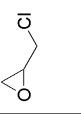
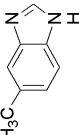
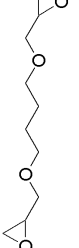
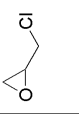
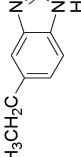
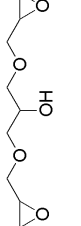

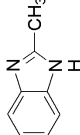
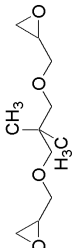

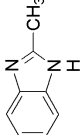


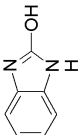
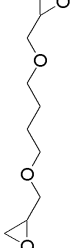

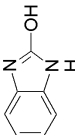
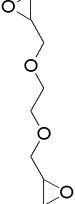

[0130] 표 2에 명기된 벤즈이미다졸과 에폭사이드-함유 화합물을 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 목적하는 반응 생성물중 벤즈이미다졸 화합물 대 에폭사이드-함유 화합물의 몰비 또한 표 2에 제시되어 있다.

[0131] 실시예 4

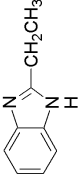
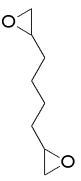
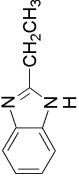
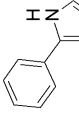
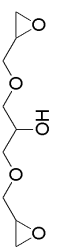
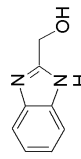

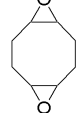
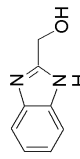

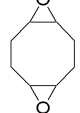
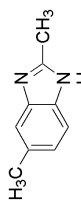
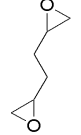
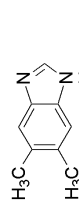
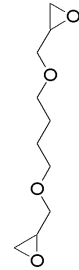

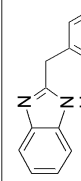
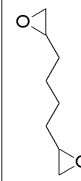
[0132] 황산구리 오수화물로서 구리 75 g/L, 황산 240 g/L, 클로라이드 이온 60 ppm, 촉진제 1 내지 2 ppm 및 억제제 1.5 g/L를 합하여 여러 가지 구리 도금조를 제조한다. 촉진제는 황산기를 가지며 분자량이 <1000인 디술폰아이드 화합물이다. 억제제는 분자량이 <5,000이며 말단 하이드록실기를 갖는 EO/PO 공중합체이다. 각각의 도금조는 또한 실시예 1 또는 2의 반응 생성물을 1 내지 15 ppm 함유한다.

[0133] 실시예 5

[0134] 관통홀 (직경 0.3 mm)이 있는 이중면 FR4 PCB (5 x 9.5 cm) 샘플 (두께 3.2 mm)을 Haring cell에서 실시예 4에 따른 구리 도금조를 사용하여 도금한다. 도금액의 온도는 25 °C이다. 2.2 A/dm² (2.2 A/ft²)의 전류 밀도를 각각의 도금조에 80분간 인가한다. 구리 도금된 샘플을 분석하여 도금조의 균일전착성 ("TP"), 노들 형성, 및 크래킹을 다음 방법에 따라서 측정한다. 샘플에 대한 분석으로 각 각의 반응 생성물 1 내지 5를 사용한 구리 도금조의 균일전착성이 매우 우수하며 (>70%) 노들의 수가 작은 것으로 밝혀졌다.

반응 생성물	단량체 1	단량체 2	단량체 3	몰비 M1:M2:M3
6				1: 1: 1.2
7				2: 1: 1.2
8				1: 0.63
9				1: 0.5
10				1: 2
11				1: 0.63
12				1: 0.75

[0135]


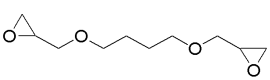
반응 생성물	단량체 1	단량체 2	단량체 3	몰비 M1:M2:M3
13				1: 0.63
14				3: 1: 2.4
15				1: 3: 2.6
16				1: 1: 2.6
17				1: 1
18				1: 0.5: 0.6
19				1: 0.63

[0136]

[0137] 실시예 6 (비교)

[0138] 표 3에 나타난, 통상의 도막평활제인, 비교용 반응 생성물 C-1을 실시예 1의 공정에 따라서 제조한다.

[0139] 표 3

비교용 반응 생성물	단량체 1 (M1)	단량체 2 (M2)	몰비 M1 : M2
C-1			1: 0.63

[0140]

[0141] 실시예 7

[0142] 촉진제 2 ppm을 사용하는 점을 제외하고는 실시예 4에 따라서 구리 도금조를 제조한다. 반응 생성물 3, 4 및 C-1 5 또는 10 ppm을 도막평활제로 사용한다. 관통홀 (직경 0.3 mm)이 있는 이중면 FR4 PCB (5 x 9.5 cm) 샘플 (두께 3.2 mm)을 Haring cell에서 이들 구리 도금조를 사용하여 도금한다. 도금조의 온도는 25 °C이다. 2.2 A/dm² (2.2 A/ft²)의 전류 밀도를 각각의 도금조에 80분간 인가한다. 구리 도금된 샘플을 분석하여 도금조의 균일전착성 ("TP"), 노들 형성, 및 크래킹%를 다음 방법에 따라서 측정한다. 데이터는 표 4에 보고되어 있다.

[0143] 균일전착성은 PCB 샘플의 표면에서 도금된 금속의 평균 두께와 비교된 관통홀 중앙에 도금된 금속의 평균 두께

의 비율을 측정하여 계산하며 표 4에 퍼센트(%)로 보고되어 있다.

[0144] 노들 형성은 시각적 검사 및 Reddington Tactile Test ("RTT")를 사용하여 측정한다. 시각적 검사는 노들의 존재를 밝히는 반면, RTT는 노들의 수를 측정하는데 사용한다. RTT는 도금된 표면 (본 실시예에서는 양면의 PCB 샘플로, 총면적은 95 cm²이다) 중 주어진 면적에 대한 노들의 갯수를 알기 위하여 사람의 손가락을 사용한다.

[0145] 크래킹의 양 (표 4에 %로 보고됨)은 산업 표준 공정, IPC-TM-650-2.6.8. Thermal Stress, Plated-Through Holes, published by IPC (Northbrook, Illinois, USA), dated May, 2004, revision E에 따라서 측정한다.

[0146] 표 4

반응 생성물	도막평활제 (ppm)	TP %	노들	크래킹 (%)
C-1	5	86	0	8
	10	80	9	8
3	5	76	1	0
	10	82	1	0
4	5	73	3	0
	10	65	0	0

[0147]

[0148] 이들 데이터로부터, 치환된 벤즈이미다졸을 포함하는 본 발명의 반응 생성물이, 도막평활제로서 사용되는 통상의 반응 생성물과 비교하여 균일전착성이 매우 우수한 구리 도금조를 제공하며 노들 형성이 감소되고 크래킹이 감소된 구리 침착물을 제공함을 알 수 있다.