



(21) 申請案號：105112320

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 20 日

(51) Int. Cl. : C25D3/38 (2006.01)

C07C279/12 (2006.01)

(30) 優先權：2015/04/20

歐洲專利局

15164344.2

(71) 申請人：德國艾托特克公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：布魯諾 海扣 BRUNNER, HEIKO (DE)；羅德 迪爾克 ROHDE, DIRK (DE)；波

利斯 曼紐 (DE)；魯克布勞德 斯帆 (DE)；達爾文 德斯理 DARWIN,

DESTHREE (ID)；尼曼 珊卓 NIEMANN, SANDRA (DE)；史坦伯格 吉哈德

STEINBERGER, GERHARD (AT)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：2 共 36 頁

(54) 名稱

電解銅電鍍浴組合物及其使用方法

ELECTROLYTIC COPPER PLATING BATH COMPOSITIONS AND A METHOD FOR THEIR USE

(57) 摘要

本發明係關於在製造用於電子應用之印刷電路板、IC 基板、半導體及玻璃裝置中用於銅及銅合金沈積的酸性水溶液電鍍浴。根據本發明之電鍍浴包含至少一種銅離子源、至少一種酸及至少一種胍化合物。該電鍍浴特別適用於以銅電鍍凹入型結構及堆積銅柱凸塊結構。

The present invention relates to aqueous acidic plating baths for copper and copper alloy deposition in the manufacture of printed circuit boards, IC sub-strates, semiconducting and glass devices for electronic applications. The plating bath according to the present invention comprises at least one source of copper ions, at least one acid and at least one guanidine compound. The plating bath is particularly useful for plating recessed structures with copper and build-up of copper pillar bump structures.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

電解銅電鍍浴組合物及其使用方法

ELECTROLYTIC COPPER PLATING BATH COMPOSITIONS
AND A METHOD FOR THEIR USE

【技術領域】

本發明係關於用於銅或銅合金之電沈積的電鍍浴組合物。該等電鍍浴組合物適合於製造印刷電路板、IC基板及其類似者，以及用於使半導體及玻璃基板金屬化。該等電鍍浴組合物尤其適用於形成銅柱凸塊。

【先前技術】

用於銅之電解沈積的酸性水溶液電鍍浴用於製造印刷電路板及IC基板，其中如溝槽、通孔(TH)、盲微孔(BMV)之精細結構需要填充有銅。變得更重要的另一應用為藉由電鍍使玻璃穿孔(亦即，玻璃基板中之孔及相關凹入型結構)填充有銅或銅合金。銅之此電解沈積的又一應用為填充例如矽穿孔(TSV)之凹入型結構，及雙鑲嵌電鍍或形成半導體基板中及上面之重佈層(RDL)及柱凸塊。對於重佈層(RDL)及柱凸塊，使用光阻遮罩來界定待用電解銅填充之微結構。RDL圖案之典型尺寸為襯墊100 μm 至300 μm 及接觸線5 μm 至30 μm ；銅厚度通常在3 μm 至8 μm 或在一些情況下至多達10 μm 之範圍內。微結構內之沈積物厚度均質性(輪廓內均一性=WIP)、晶片/晶粒面積內之沈積物厚度均質性(晶粒內均一性=WID)及晶圓內之沈積物厚度均質性(晶圓內均一性=WIW)為臨界準則。柱凸塊應用需要約10 μm 至100 μm 之銅層厚度。柱直徑通常在20 μm 至80 μm 之範圍內或甚至高達100 μm 。

小於10%的晶粒中不均一性值及凸塊內不均一性值為典型規格。

專利申請案EP 1 069 211 A2揭示包含銅離子源、酸、載劑添加劑、增亮劑添加劑及調平劑添加劑之酸性水溶液銅電鍍浴，該調平劑添加劑可為至少一個末端中含有有機結合的鹵原子(例如，共價C-Cl鍵)之聚[雙(2-氯乙基)醚-*alt*-1,3-雙[3-(二甲胺基)丙基]脲(CAS第68555-36-2號)。

自WO 2011/029781 A1之技術已知脲聚合物用於鋅之電解沈積。該等聚合物係藉由胺基脲衍生物與親核劑之加成聚合製得。自EP 2 735 627 A1進一步已知該等聚合物作為用於銅之電解沈積的調平劑。然而，使用該等聚合物作為銅柱形成中之添加劑導致晶粒上之較小的柱增長及不利的柱尺寸分佈(參見實例，表1)。不均勻的柱尺寸分佈可導致晶粒與晶粒組裝至之其他組件之間缺少接觸。

US 8,268,157 B2係關於包含二縮水甘油醚與含氮化合物之反應產物作為調平劑之銅電鍍浴組合物，該等含氮化合物例如胺、醯胺、脲、胍、芳族環狀氮化合物(例如咪唑、吡啶、苯并咪唑、四唑等)。環狀氮化合物優選地係根據此文件中之教示(第6欄，第51行)，甚至更佳地為含氮雜環(第6欄，第53-54行)。

聚伸乙亞胺廣泛用作銅電鍍浴中之調平劑，因為其相對地對流獨立。此對流獨立性在銅柱形成中特別重要。較高對流相依性導致不規則成形的支柱及不均勻的柱高度分佈。然而，聚伸乙亞胺作為調平劑導致用含有此等聚合物之銅電鍍浴形成的銅沈積物之有機雜質數量較多(參見表2)。此情形為半導體應用中非所要的，因為此導致銅或銅合金晶粒尺寸減小而具有更多空隙，其隨後導致所形成的銅或銅合金層之總傳導率降低。

發明目標

由此，本發明之目標為提供一種用於銅或銅合金之電解沈積的

酸性水溶液銅電鍍浴，該銅電鍍浴滿足上文所提及的印刷電路板及IC基板製造以及半導體基板之金屬化(如TSV填充、雙鑲嵌電鍍、重佈層或柱凸塊之沈積及玻璃穿孔之填充)領域中之應用的要求。

【發明內容】

此目標藉由使用包含銅離子源、酸及至少一種胍化合物之酸性水溶液銅電鍍浴解決。

可藉由自根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴沈積之銅電鍍諸如溝槽、盲微孔(BMV)、矽穿孔(TSV)及玻璃穿孔之凹入型結構。銅填充之凹入型結構為無空隙的且具有可接受的凹痕，亦即平坦或幾乎平坦的表面。此外，柱凸塊結構及重佈層之快速堆積係可實行的，且產生晶粒內之個別支柱的均勻尺寸分佈。

【圖式簡單說明】

圖1為用於應用實例1之晶粒的示意性佈局。用於分析結果之柱A及B經突出顯示為A及B。

圖2為用於應用實例2之晶粒的示意性佈局。用於分析結果之柱1至9由編號1至9突出顯示，且示意圖中之該等柱以粗體加以描繪。

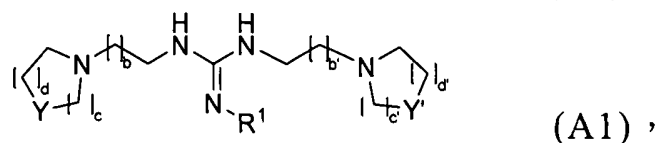
【實施方式】

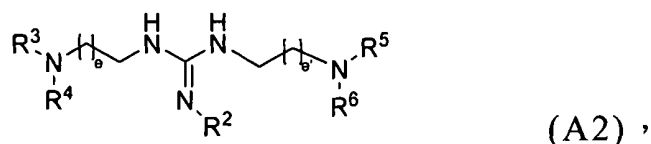
用於銅或銅合金之沈積的包含銅離子源及酸之酸性水溶液銅電鍍浴之特徵在於其進一步包含胍化合物，該胍化合物含有至少一個式

(I)單元



其中a為介於1至40，較佳地介於2至30，更佳地介於3至20範圍內之整數，且A表示自下式(A1)及/或(A2)之單體所衍生之單元





其中

- Y及Y'各自單獨地選自由CH₂、O及S組成之群；較佳地，Y與Y'相同；

- R¹為選自由氫、烷基、芳基及烷芳基組成之群的有機殘基，較佳地為選自由氫及烷基組成之群的有機殘基；

- R²為選自由氫、烷基、芳基及烷芳基組成之群的有機殘基，較佳地為選自由氫及烷基組成之群的有機殘基；

- R³、R⁴、R⁵及R⁶各自為彼此獨立地選自由氫、烷基、芳基及烷芳基組成之群的有機殘基；

- b及b'各自單獨且彼此獨立地為介於0至6，較佳地介於1至2範圍內之整數，

- c及c'各自單獨且彼此獨立地為介於1至6，較佳地介於1至3範圍內之整數；d及d'各自單獨且彼此獨立地為介於0至6，較佳地介於0至3範圍內之整數，c、c'、d及d'更佳地在以下限制條件下加以選擇：c + d及c' + d'之和各自介於1至9之範圍內，c + d及c' + d'之和甚至更佳地各自介於2至5之範圍內；

- e及e'各自單獨且彼此獨立地為介於0至6，較佳地介於1至2範圍內之整數；

- D為二價殘基且選自由-Z¹-[Z²-O]_g-Z³-、-[Z⁴-O]_h-Z⁵-及-CH₂-CH(OH)-Z⁶-[Z⁷-O]_i-Z⁸-CH(OH)-CH₂-組成之群，較佳地選自由-Z¹-[Z²-O]_g-Z³-及-[Z⁴-O]_h-Z⁵-組成之群

- 其中Z¹為具有1至6個碳原子，較佳地具有2至3個碳原子之伸烷基，Z¹更佳地選自由乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基組成之群；

- Z²係選自由具有1至6個碳原子之伸烷基、經芳基取代之伸烷基

(伸烷基從而包含1至6個碳原子)及前述各者之混合物組成之群， Z^2 較佳地選自由乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,2-二基、1-苯乙烷-1,2-二基及前述各者之混合物組成之群，更佳地選自由乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基及前述各者之混合物；

- Z^3 為具有1至3個碳原子，較佳地具有2至3個碳原子之伸烷基， Z^3 更佳地選自由乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基組成之群；

- Z^4 係選自由具有1至6個碳原子之伸烷基、經芳基取代之伸烷基(伸烷基從而包含1至6個碳原子)及前述各者之混合物組成之群， Z^4 較佳地選自由乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,2-二基、1-苯乙烷-1,2-二基及前述各者之混合物組成之群，更佳地選自由乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基及前述各者之混合物；

- Z^5 為具有1至3個碳原子，較佳地具有2至3個碳原子之伸烷基， Z^5 更佳地選自由乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基組成之群；

- Z^6 為具有1至6個碳原子，較佳地具有2至3個碳原子之伸烷基， Z^6 更佳地選自由甲烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基組成之群；

- Z^7 係選自由具有1至6個碳原子之伸烷基、經芳基取代之伸烷基(伸烷基從而包含1至6個碳原子)及前述各者之混合物組成之群， Z^7 較佳地選自由乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,2-二基、1-苯乙烷-1,2-二基及前述各者之混合物組成之群，更佳地選自由乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基及前述各者之混合物；

- Z^8 為具有1至3個碳原子之伸烷基， Z^8 較佳地選自由甲烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基及丙烷-1,3-二基組成之群；

- g為介於1至100，較佳地介於1至20或2至20範圍內之整數；

- h為介於1至100，較佳地介於1至20或2至20範圍內之整數；

- i為介於1至100，較佳地介於1至20或2至20範圍內之整數；

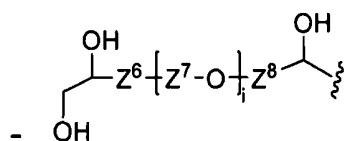
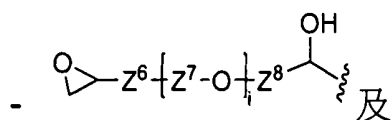
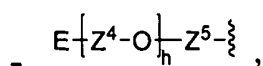
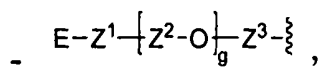
- 且

- 其中個別單元A及D可相同或不同，意謂個別單元A彼此獨立地加以選擇，且個別單元D彼此獨立地加以選擇。

胍化合物可為直鏈的或交聯的。意謂著胍化合物為直鏈的及/或交聯的。直鏈的及交聯的應理解為該化合物之部分為直鏈的，而其他部分為交聯的。

在 Z^2 、 Z^4 及 Z^7 的情況下，術語「前述各者之混合物」應理解為若 g 、 h 及/或 i 為2或更大，則根據本發明之胍化合物可包含來自將自其中選擇殘基之群組的殘基中之兩個或兩個以上。例示性地，此包括使用由環氧乙烷及環氧丙烷或諸如環氧丁烷及氧化苯乙烯之其他環氧烷製成的共聚物或三元共聚物。基團 Z^1 至 Z^8 可相同或不同(且由此彼此獨立地加以選擇)，整數 a 至 i 係彼此獨立地加以選擇(除非明確地提及限制條件)。

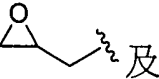
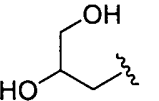
在本發明之一較佳實施例中，胍化合物包含一或多個式(I)單元及末端基團 P^1 中之一或多個及/或末端基團 P^2 中之一或多個，從而末端基團 P^1 可分別結合至式(I)單元中自式(A1)及/或(A2)之單體衍生的單元A，且末端基團 P^2 可分別結合至式(I)單元中之二價殘基D。末端基團 P^1 可選自由以下各者組成之群：



其中個別基團 Z^1 至 Z^8 以及 g 至 i 係選自上文所定義之基團，且E為脫離基且選自由以下各者組成之群：三氟甲磺酸根、九氟丁磺酸根、

烷基磺酸根(諸如甲烷磺酸根(在本文中亦被稱作甲磺酸根))、芳基磺酸根(諸如甲苯磺酸根)、對苯并磺酸根、對硝基苯并磺酸根、對溴苯并磺酸根及鹵素離子(諸如氯離子、溴離子及碘離子)。

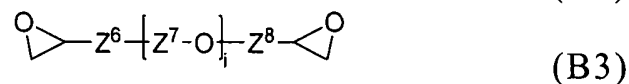
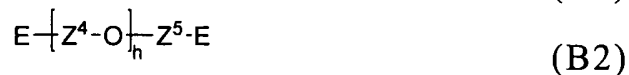
末端基團 P^2 可選自由以下各者組成之群：

- 羥基(-OH)，
- 自式(A1)及/或(A2)之單體衍生的單元，
- 脫離基E
-  及
- 

其中個別基團E及式(A1)及/或(A2)之單體係選自上文所定義之基團。

在本發明之一尤其較佳實施例中，根據本發明之胍化合物由式(I)單元及末端基團 P^1 及/或 P^2 組成。甚至更佳地，根據本發明之胍化合物由式(I)單元及末端基團 P^2 組成。最佳地，根據本發明之胍化合物由式(I)單元及自式(A1)及/或(A2)之單體衍生的末端基團 P^2 組成。

胍化合物可由式(A1)及/或(A2)之單體中的一或多者與式(B1)至(B3)之單體B(較佳地式(B1)至(B2)之單體B)中的一或多者反應獲得，



其中個別基團E、 Z^1 至 Z^8 以及g至i係選自上文所定義之基團。若將選擇來自一個群組之一個以上殘基，則其可經選擇為相同的或不同的。式(A1)及/或(A2)之單體可藉由此項技術中已知之方法(諸如DE 30 03 978及WO 2011/029781 A1中揭示之方法)合成。殘基 R^1 及/或 R^2 結合至胍部分之衍生物可藉由各別硫脲衍生物之胺化反應合成。式(A1)及

/或(A2)之單體與式(B1)至(B3)之單體的分子比較佳地介於1.0比1.5 (式(A1)及/或(A2)之單體的總當量數)至1 (式(B1)至(B3)之單體的總當量數)之範圍內。

可在作為反應介質的質子性及/或極性溶劑中進行式(A1)及/或(A2)之單體中的一或多者與式(B1)至(B3)之單體中的一或多者之此類反應。適合的溶劑為水、二醇及醇，水為較佳的。該反應在20°C至100°C範圍內之溫度下進行，或反應介質之沸點較佳地在30°C與90°C之間。該反應較佳地進行直至起始材料完全耗盡，或反應進行時間持續10分鐘至96小時，較佳地2小時至24小時。

必要時可藉由熟習此項技術者已知之任何手段純化胍化合物。此等方法包括(對產物或非所要雜質)進行沈澱、層析、蒸餾、萃取、浮選或前述方法中任一者之組合。待使用之純化方法取決於反應混合物中存在之各別化合物的物理性質，且必須針對每一個別情況加以選擇。在本發明之一較佳實施例中，純化包含選自由以下各者組成之群的以下方法中之至少一者：萃取、層析及沈澱。替代地，可在不經進一步純化的情況下使用根據本發明之胍化合物。

式(A1)及/或(A2)之單體與式(B1)至(B3)之單體之間的鍵經由四級銨基發生，該等鍵經形成從而鍵聯式(B1)至(B3)之二價單體與式(A1)及/或(A2)之單體的三級胺基及/或胍部分。在本發明之上下文中，該等四級銨基應理解為由單體A1及/或A2中存在之三級胺及/或胍部分形成。若胍化合物中存在的式(A1)及/或(A2)之所有單體結合至式(B1)至(B3)之一個或兩個單體，則呈現完全直鏈的胍化合物。若式(A1)及/或(A2)之一或多個單體結合至式(B1)至(B3)之三個或三個以上單體，則應理解為交聯的胍化合物。可由諸如胍化合物之NMR光譜及/或滴定方法之標準分析方法獲得交聯鍵的量以判定氮含量，以便區分一級胺至四級胺之不同胺類型。

若任何末端三級胺基可存在於式(I)之胍化合物中，則該等末端三級胺基可根據所要性質而藉由使用有機(擬)一鹵化物(諸如氯甲苯、氯化烯丙基、氯烷(諸如1-氯-己烷)或其對應的溴化物及甲磺酸酯)或藉由使用合適的無機酸(諸如氫氯酸、氫溴酸、氫碘酸或硫酸)四級胺化。根據本發明之胍化合物較佳地不含有任何有機結合的鹵素，諸如共價C-Cl部分。

根據本發明之胍化合物之重量平均分子量Mw較佳地為500 Da至50000 Da，更佳地為1000 Da至10000 Da，甚至更佳地為1100 Da至3000 Da，因為此避免了在所形成之銅柱上形成非所要節結之風險(參見應用實例2之表2，比較GC1與GC4)。

在本發明之另一實施例中，在製備根據本發明之胍化合物之後，充當根據本發明之帶正電荷的胍化合物之反離子的鹵素離子由陰離子置換，該等陰離子諸如甲烷磺酸根、氫氧根、硫酸根、氫硫酸根、碳酸根、氫碳酸根、烷基磺酸根(諸如甲烷磺酸根)、烷芳基磺酸根、芳基磺酸根、烷基羧酸根、烷芳基羧酸根、芳基羧酸根、磷酸根、磷酸氫根、二氫磷酸根及磷酸根。鹵素離子可例如由經由適合的離子交換樹脂交換之離子置換。最適合的離子交換樹脂為鹼性離子交換樹脂，諸如Amberlyst[®] A21。可接著藉由將含有所要陰離子之無機酸及/或有機酸添加至離子交換樹脂來置換鹵素離子。若根據本發明之胍化合物含有除鹵素離子以外的陰離子，則可避免酸性水溶液銅電鍍浴中之鹵素離子在使用期間增濃。

只要在本說明書及申請專利範圍中使用術語「烷基」，則其指代具有化學通式C_qH_{2q+1}之烴基，q為1至約24之整數，較佳地q介於1至12範圍內，更佳地介於1至8範圍內，甚至更佳地烷基係選自甲基、乙基及2-羥基-1-乙基。根據本發明之烷基殘基可為直鏈的及/或分支鏈的，且其可為飽和的及/或不飽和的。若烷基殘基為不飽和的，則必

須相應地調整對應的化學通式。C₁-C₈烷基例如包括(除其他之外)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、己基、庚基及辛基。可藉由在每一情況下由官能基置換個別氫原子而取代烷基，該官能基例如胺基、羥基、鹵離子(諸如氟離子、氯離子、溴離子、碘離子)、羰基、羧基、羧酸酯基等等。

只要在本說明書及申請專利範圍中使用術語「伸烷基」，則其指代具有化學通式C_rH_{2r}之烴雙基，r為1至約24之整數(除非另外說明)。根據本發明之伸烷基殘基可為直鏈的及/或分支鏈的，且其可為飽和的及/或不飽和的。若伸烷基殘基為不飽和的，則必須相應地調整對應的化學通式。C₁-C₄伸烷基例如包括(除其他之外)甲烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-2,3-二基。此外，鍵結至伸烷基化合物之個別氫原子在每一情況下可經官能基取代，該官能基諸如上文針對烷基所定義之彼等官能基。

只要在本說明書及申請專利範圍中使用術語「芳基」，則其指代芳環形烴基(例如苯基或萘基)，其中個別環碳原子可由N、O及/或S置換，例如苯并噁唑基或吡啶基。此外，結合至芳族化合物之個別氫原子在每一情況下可經官能基取代，該官能基諸如上文針對烷基所定義之彼等官能基。如此項技術中常見的，結合至其他分子實體之結合位點有時在本文中描繪為波浪線(⋯)。

只要在本說明書及申請專利範圍中使用術語「烷芳基」，則其指代包含至少一個芳基及至少一個烷基之烴基，諸如苯甲基及對甲苯基。此類烷芳基結合至其他部分可經由烷芳基之烷基或芳基發生。

根據本發明之胍化合物充當銅或銅合金電鍍浴中之調平劑。調

平功能及術語「調平劑」意謂以下含義：使用根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴及根據本發明之方法，有可能以極均一方式將銅沈積於待填充之結構(如凹處及凹陷處)中。特定言之，有可能完全地填充凹處及凹陷處，相比於凹陷處/凹處中之沈積減少銅在表面上之沈積，及避免任何空隙或凹痕或至少將空隙或凹痕減至最少。此保證形成幾乎不呈現變形的充分光滑的平坦銅表面。

本發明的酸性水溶液銅電鍍浴中之根據本發明的至少一種胍化合物之濃度較佳地介於0.01 mg/l至1000 mg/l之範圍內，更佳地介於0.1 mg/l至100 mg/l之範圍內，且甚至更佳地介於0.5 mg/l至50 mg/l之範圍內，且甚至仍更佳地介於1 mg/l或5 mg/l至20 mg/l之範圍內。若使用一種以上胍化合物，則所使用的所有胍化合物之總濃度較佳地在上文所定義之範圍中。

根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴為水溶液。術語「水溶液」意謂為在溶液中溶劑的主要液體介質為水。可添加可與水混溶的其他液體，例如醇及可與水混溶的其他極性有機液體。

可藉由將所有組分溶解於水性液體介質中(較佳地溶解於水中)來製備根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴。

根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴進一步含有至少一種銅離子源。適合的銅離子源可為任何可溶於水的銅鹽或銅錯合物。較佳地，銅離子源選自由硫酸銅、烷基磺酸銅(諸如甲烷磺酸銅)、氯化銅、乙酸銅、檸檬酸銅、氟硼酸銅、苯基磺酸銅及對甲苯磺酸銅組成之群，更佳地選自硫酸銅及甲烷磺酸銅。酸性水溶液銅電鍍浴中之銅離子濃度較佳地介於4 g/l至90 g/l之範圍內。

根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴進一步含有至少一種酸，該至少一種酸較佳地選自由硫酸、氟硼酸、磷酸及甲烷磺酸組成之群，且較佳地以10 g/l至400 g/l，更佳地以20 g/l至300 g/l之濃度添加。

根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴之pH值較佳地 ≤ 3 ，更佳地 ≤ 2 ，甚至更佳地 ≤ 1 。

根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴視情況進一步含有至少一種加速劑-增亮劑添加劑。只要在本說明書及申請專利範圍中使用術語「增亮劑」，則其指代在銅沈積過程期間發揮增亮及加速作用的物質。該至少一種視情況可選之加速劑-增亮劑添加劑選自由有機硫醇化物、硫化物、二硫化物及多硫化物組成之群。較佳的加速劑-增亮劑添加劑係選自由以下各者組成之群：3-(苯并噻唑基-2-硫基)-丙基磺酸、3-巰基丙烷-1-磺酸、乙二硫二丙基磺酸、雙-(對磺苯基)-二硫化物、雙-(ω -磺丁基)-二硫化物、雙-(ω -磺羥丙基)-二硫化物、雙-(ω -磺丙基)-二硫化物、雙-(ω -磺丙基)-硫化物、甲基-(ω -磺丙基)-二硫化物、甲基-(ω -磺丙基)-三硫化物、鄰-乙基-二硫碳酸-S-(ω -磺丙基)-酯、硫代乙醇酸、硫代磷酸-O-乙基-雙-(ω -磺丙基)-酯、3-N,N-二甲胺基二硫代胺甲醯基-1-丙烷磺酸、3,3'-硫代雙(1-丙烷磺酸)、硫代磷酸-三-(ω -磺丙基)-酯及其對應的鹽。視情況存在於酸性水溶液銅浴組合物中之所有加速劑-增亮劑添加劑之濃度較佳地介於0.01 mg/l至100 mg/l，更佳地介於0.05 mg/l至10 mg/l之範圍內。

酸性水溶液銅電鍍浴視情況進一步含有至少一種載劑-抑制劑添加劑。只要在本說明書及申請專利範圍中使用術語「載劑」，則其指代發揮(部分)抑制或阻滯銅沈積過程之作用的物質。此等載劑通常為有機化合物，特定而言為含有氧之高分子化合物，較佳地為聚伸烷二醇化合物。該至少一種視情況可選之載劑-抑制劑添加劑較佳地選自由以下各者組成之群：聚乙烯醇、羧甲基纖維素、聚乙二醇、聚丙二醇、硬脂酸聚二醇酯、烷氧基化萘酚、油酸聚二醇酯、硬脂醇聚二醇醚、壬基苯酚聚二醇醚、辛醇聚伸烷二醇醚、辛二醇-雙-(聚伸烷二醇醚)、聚(乙二醇-隨機-丙二醇)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚

(乙二醇)及聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)。更佳地，視情況可選之載劑-抑制劑添加劑選自由以下各者組成之群：聚乙二醇、聚丙二醇、聚(乙二醇-隨機-丙二醇)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)及聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)。該視情況可選之載劑-抑制劑添加劑之濃度較佳地介於0.005 g/l至20 g/l，更佳地介於0.01 g/l至5 g/l之範圍內。

視情況，除根據本發明之胍化合物之外，該酸性水溶液銅電鍍浴亦含有至少一種其他調平劑添加劑，該至少一種其他調平劑添加劑選自由以下各者組成之群：含氮有機化合物(諸如聚伸乙亞胺、烷氧基化聚伸乙亞胺、烷氧基化內醯胺及其聚合物)、二伸乙三胺及伸己四胺、有機染料(諸如Janus Green B、Bismarck Brown Y及Acid Violet 7)、含硫胺基酸(諸如半胱胺酸、啡鑰鹽及其衍生物)、含聚伸乙亞胺之肽、含聚伸乙亞胺之胺基酸、含聚乙烯醇之肽、含聚乙烯醇之胺基酸、含聚伸烷二醇之肽、含聚伸烷二醇之胺基酸、含胺基伸烷基之吡咯、含胺基伸烷基之吡啶及脲聚合物。EP 2 735 627 A1中已揭示適合的脲聚合物，EP 2 113 587 B9中公開該含聚伸烷二醇之胺基酸及肽，且EP 2 537 962 A1教示適合的含胺基伸烷基之吡咯及吡啶。較佳的另一種調平劑添加劑係選自含氮有機化合物及脲聚合物。該視情況可選之調平劑添加劑以0.1 mg/l至100 mg/l之量添加至酸性水溶液銅電鍍浴。

該酸性水溶液銅電鍍浴視情況進一步含有至少一種鹵素離子源，諸如氯離子、溴離子、碘離子及其混合物，較佳地含有氯離子，更佳地氯離子之量為20 mg/l至200 mg/l，更佳地為30 mg/l至60 mg/l或高達80 mg/l。適合的鹵素離子源為例如氫氯酸或鹼性鹵化物，諸如氯化鈉。

視情況，該酸性水溶液銅電鍍浴可含有至少一種濕潤劑。此等

濕潤劑在此項技術中亦被稱作界面活性劑。該至少一種濕潤劑可選自非離子、陽離子及/或陰離子界面活性劑之群，且以0.01 wt%至5 wt%之濃度加以使用。

在本發明之一個實施例中，該酸性水溶液銅電鍍浴包含鐵離子作為第二金屬離子源。適合的鐵離子源可為任何可溶於水的三價鐵、二價鐵鹽及/或鐵錯合物。較佳地，可採用鹵化亞鐵、硫酸亞鐵、硫酸亞鐵銨、硝酸亞鐵、鹵化鐵、硫酸鐵、硝酸鐵、其對應的水合物及前述各者之混合物作為鐵離子源。該酸性水溶液銅電鍍浴中之鐵離子濃度介於100 mg/l至10 g/l範圍內或介於100 mg/l至20 g/l範圍內。在本發明之又一實施例中，將氧化還原電對(諸如 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 離子)添加至電鍍浴。在反向脈衝電鍍與惰性陽極組合用於銅沈積的情況下，此類氧化還原電對係尤其適用的。舉例而言，US 5,976,341及US 6,099,711中揭示與反向脈衝電鍍及惰性陽極組合組合使用氧化還原電對來進行銅電鍍的適合製程。

視情況，該酸性水溶液銅電鍍浴包含至少一種其他可還原金屬離子源。在本發明之上下文中，可還原金屬離子理解為(在既定條件下)可與銅共同沈積以形成銅合金之彼等金屬離子。在本發明之上下文中，此等其他可還原金屬離子源較佳地選自由金離子源、錫離子源、銀離子源及鈮離子源組成之群，更佳地選自金離子源及銀離子源。適合的該等離子源為該等金屬之水溶性鹽及/或水溶性錯合物。一般來說，其他可還原金屬離子源之總量較佳地以相對於其中含有之銅離子量之至多50 wt%的量，更佳地以相對於銅離子量之至多10 wt%的量，甚至更佳地以相對於銅離子量之至多1 wt%，甚至仍更佳地以相對於銅離子量之至多0.1 wt%包含於酸性水溶液銅電鍍浴中。替代地及較佳地，根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴不含該等其他可還原金屬離子源。

本發明之酸性水溶液銅電鍍浴含有小於1 g/l之上文所提及的可還原金屬離子，甚至更佳地含有小於0.1 g/l之上文所提及的可還原金屬離子，甚至仍更佳地含有小於0.01 g/l之上文所提及的可還原金屬離子，最佳地其實質上不含上文所列的此等可還原金屬離子。

在一個較佳實施例中，沒有其他金屬添加至酸性水溶液銅電鍍浴，且由此沈積純銅(不考慮技術原材料中通常存在的任何微量雜質)。如上文所概述，在此較佳實施例中，沒有其他可還原金屬離子源(有意地)添加至該酸性水溶液銅電鍍浴，從而由此沈積純銅。純銅由於其較高傳導率而尤其適用於半導體工業。此意謂在本發明之上下文中，銅含量以在所形成之沈積物中全部金屬含量計為95 wt%以上，較佳地99 wt%以上，更佳地99.9 wt%以上，最佳地99.99 wt%以上。在一更佳實施例中，所形成沈積物由95 wt%銅、較佳地99 wt%以上銅、更佳地99.9 wt%以上銅、最佳地99.94 wt%以上銅組成。

一種用於將銅或銅合金沈積至基板上之方法，其包含按此次序的以下步驟

(i) 提供基板，

(ii) 使該基板與根據本發明之包含至少一種銅離子源、至少一種酸及至少一種胍化合物的酸性水溶液銅電鍍浴接觸，及

(iii) 在該基板與至少一個陽極之間施加電流，

且藉此將銅或銅合金沈積在基板之表面的至少一部分上。可藉由根據本發明之方法製得銅及銅合金沈積物。

該基板較佳地選自由印刷電路板、IC基板、電路載體、互連裝置、陶瓷、半導體晶圓及玻璃基板組成之群；更佳地，該基板選自由印刷電路板、IC基板、電路載體、互連裝置、半導體晶圓及玻璃基板組成之群。尤其較佳的為先前所提及之群的基板，其具有諸如溝槽、盲微孔、矽穿孔、玻璃穿孔之凹入型結構，特定言之具有可用於堆積

重佈層及銅柱(亦被稱作銅柱凸塊)之彼等凹入型結構。因此，使用本發明的方法允許將銅或銅合金沈積至凹入型結構中及堆積重佈層及銅柱。尤其較佳的為用本發明的方法形成銅柱。該等所形成銅柱之高度較佳地介於10 μm 至100 μm 範圍內。

較佳地，根據本發明之方法用於沈積純銅。在本發明之上下文中，純銅將意謂沈積物之銅含量為95 wt%以上，較佳地為99 wt%以上，更佳地為99.9 wt%以上，最佳地為99.94 wt%以上(參見應用實例1)。視情況，焊料頂蓋層(在此項技術中亦命名為焊料凸塊)，諸如包含錫、銀或其合金(較佳地錫及錫合金)之彼等焊料頂蓋層可根據US 2009/0127708之教示沈積在該等所形成銅柱之頂部部分上。銅柱可使用EP 2 711 977 A1中揭示之方法塗佈有貴金屬。該等銅柱及焊料頂蓋可接著經受熱處理(在此項技術中常常稱作「回焊處理」)，其使得形成銅錫或銅錫銀金屬間相。

藉由施加電流至基板及至少一個陽極，該酸性水溶液銅電鍍浴在根據本發明之方法中較佳地以15°C至50°C範圍內之溫度，更佳地以25°C至40°C範圍內之溫度操作。較佳地，施加0.05 A/dm²至50 A/dm²範圍內之陰極電流密度，更佳地施加0.1 A/dm²至30 A/dm²範圍內之陰極電流密度。

基板與酸性水溶液銅電鍍浴接觸持續沈積所要量的銅所需之任何時間長度。此時間長度較佳地介於1秒至6小時範圍內，更佳地持續5秒至120分鐘，甚至更佳地持續30秒至75分鐘。

可藉由此項技術中已知之任何手段使基板與酸性水溶液銅電鍍浴接觸。此尤其包括將基板浸沒至溶液中或使用其他電鍍設備。根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴可用於DC電鍍(直流電電鍍)、交流電電鍍及反向脈衝電鍍。在自根據本發明之電鍍浴沈積銅時，可利用惰性與可溶陽極兩者。

該酸性水溶液銅電鍍浴可用於習知垂直或水平電鍍設備。可藉助於噴塗、拭塗、浸漬、浸沒或藉由其他適合的方式使基板或其表面之至少一部分與根據本發明之酸性水溶液銅電鍍浴接觸。由此，在基板之表面的至少一部分上獲得銅或銅合金層。

較佳地，在電鍍過程(亦即，銅或銅合金之沈積)期間攪拌該酸性水溶液銅電鍍浴。攪拌可例如藉由本發明的酸性水溶液銅電鍍浴之機械移動(如搖晃、攪動或連續地抽汲液體)或藉由超音波處理、升高溫度或氣體饋入(諸如用空氣或諸如氫氣或氮氣之惰性氣體沖洗無電極電鍍浴)來實現。

根據本發明之方法可包含其他清潔、蝕刻、還原、漂洗、化學機械平坦化及/或乾燥步驟，所有該等步驟都為此項技術中已知的。

本發明之一優勢為，本發明的酸性水溶液銅電鍍浴允許形成具有極少有機雜質之銅或銅層(比較含有聚伸乙亞胺及胍化合物作為調平劑之酸性水溶液銅電鍍浴的所得有機雜質，參見表2)。此情形對於半導體應用為尤其所需的，因為此情形使得具有更少空隙之更大的銅或銅合金顆粒得以沈積，其轉而產生銅或銅合金層之更佳傳導率。有利地且較佳地，使用本發明的酸性水溶液銅電鍍浴及根據本發明之方法允許形成每公斤銅沈積物含有小於1000 mg有機雜質之銅沈積物，更有利地且更佳地，每公斤銅沈積物含有小於800 mg有機雜質，甚至更有利地且甚至更佳地，每公斤銅沈積物含有小於600 mg有機雜質。

有機雜質可例如自用於該酸性水溶液銅電鍍浴中之有機或聚合物添加劑併入至銅沈積物中，該等添加劑諸如調平劑、溶劑、界面活性劑/濕潤劑、增亮劑及載劑。典型地，發現該等添加劑為包含碳、氫、鹵、硫、氮及氧元素之有機或聚合化合物。

本發明之一優勢為，本發明的酸性水溶液銅電鍍浴產生所形成銅柱凸塊之均勻高度。有利地，藉由此類本發明的酸性水溶液銅電鍍

浴形成之個別柱的高度之最高點與最低點之差極小(在表1中被稱作「差距(spread)」)，且該等銅柱均勻地形成。由於使用本發明的酸性水溶液銅電鍍浴可實行高電流密度，故可獲得極高的電鍍速率。

現將參考以下非限制性實例說明本發明。術語銅柱及銅柱凸塊在本文中可互換使用。

實例

在25°C下以250 MHz記錄¹H-NMR光譜，其中光譜偏移為4300 Hz，掃描寬度為9542 Hz (Varian，NMR系統500)。所用溶劑為D₂O。

使用來自WGE-Dr. Bures之配備有Brookhaven之分子量分析儀BI-MwA的GPC設備、TSK Oligo +3000管柱及M_w = 400至22000 g/mol之Pullulan及PEG標準藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定胍化合物之重量平均分子量M_w。所用溶劑為具有0.5%乙酸及0.1 M Na₂SO₄之Millipore水。

胍化合物1 (GC 1)之製備

向配備有回流冷凝器之反應器中饋入溶於20.02 g水中之10.00 g (43.6 mmol，1.33當量) 1,3-雙-(3-(二甲胺基)-丙基)-胍。接著，在室溫下將10.02 g (32.7 mmol) 二甲烷磺酸(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(乙烷-2,1-二基)酯添加至此溶液。在80°C下攪動反應混合物5小時，且獲得含有50 wt%之胍化合物1的呈甲烷磺酸鹽形式之水溶液。

分析資料：GPC: M_w = 1800 g/mol，聚合度分佈性：1.9，NMR: δ = 1.63 (m, 2H)、1.76 (m, 4H)、1.99-2.09 (m, 11H)、2.19-2.23 (4個別s, 15H)、2.37 (m, 6H)、2.61, 2.70 (2 × t, 4H)、2.81 (s, 18H)、3.11 (q, 2H)、3.15-3.17 (3個別s, 29H)、3.22-3.29 (m, 12H)、3.44 (m, 11H)、3.59 (m, 10H)、3.71-3.75 (3 × s, 14H)、3.98 (m, 10H)。

胍化合物2 (GC 2)之製備

向配備有回流冷凝器之反應器中饋入溶於46.44 g水中之25.00 g

(109 mmol, 1.33當量) 1,3-雙-(3-(二甲胺基)-丙基)-胍。接著，在室溫下將10.02 g (82 mmol)二甲烷磺酸氧基雙(乙烷-2,1-二基)酯添加至此溶液。在80°C下攪動反應混合物5小時，且獲得含有50 wt%胍化合物2之呈甲烷磺酸鹽形式之水溶液。

分析資料：GPC: $M_w = 1700$ g/mol，聚合度分佈性：1.3，NMR: $\delta = 1.60-1.75$ (m, 6H)、1.76 (m, 4H)、1.92-2.07 (m, 10H)、2.19-2.21 (4個別s, 12H)、2.33-2.38 (m, 5H)、2.61, 2.70 (2 × t, 4H)、2.81 (s, 16H)、3.15-3.17 (3個別s, 29H)、3.22-3.29 (m, 12H)、3.42 (m, 10H)、3.64 (m, 10H)、3.98 (m, 10H)。

胍化合物3 (GC 3)之製備

遵循製備胍化合物1之程序，且使用配備有回流冷凝器之反應器，向其中饋入溶於56.65 g水中之25.00 g (109 mmol, 1.33當量) 1,3-雙-(3-(二甲胺基)-丙基)-胍。接著，在室溫下將28.65 g (82 mmol) 二甲烷磺酸((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基))雙(乙烷-2,1-二基)酯添加至此溶液。在80°C下攪動反應混合物5小時，且獲得含有50 wt%胍化合物3呈甲烷磺酸鹽形式之水溶液。

分析資料：GPC: $M_w = 2100$ g/mol，聚合度分佈性：1.5，NMR: $\delta = 1.63-1.76$ (m, 6H)、1.93-2.09 (m, 11H)、2.19-2.21 (4個別s, 12H)、2.35-2.40 (m, 5H)、2.61、2.70 (2 × t, 4H)、2.81 (s, 16H)、3.15-3.17 (3個別s, 29H)、3.22-3.31 (m, 10H)、3.44 (m, 10H)、3.59-3.73 (m, 34H)、3.97 (m, 10H)。

胍化合物4 (GC 4)之製備

向配備有回流冷凝器之反應器中饋入溶於16.24 g水中之10.00 g (43.6 mmol, 1.33當量) 1,3-雙-(3-(二甲胺基)-丙基)-胍。接著，在室溫下將6.24 g (32.7 mmol) 1,2-雙(2-氯乙氧基)乙烷添加至此溶液。在80°C下攪動反應混合物21小時，且獲得含有50 wt%胍化合物4之呈氯化物

鹽形式之水溶液。

分析資料：GPC: $M_w = 3100$ g/mol，聚合度分佈性：1.6，NMR: $\delta = 1.66$ (m, 2H)、1.76 (m, 4H)、1.99-2.13 (m, 8H)、2.21-2.24 (2個別 s, 12H)、2.37-2,41 (m, 4H)、2.69-2,722.70 (m, 4H)、3.16-3.22 (m, 28H)、3.34-348 (m, 12H)、3.60-3.75 (m, 19H)、3.98 (m, 8H)。

應用實例1

採用可溶銅陽極藉由來自Metrohm Deutschland股份有限公司之Autolab PGSTAT302N完成所有應用實驗。

在移除光阻劑之後，藉由來自Veeco Instruments公司之Dektak 8表面輪廓儀分析所獲得銅柱之輪廓。

為了分析所沈積銅之純度，採用飛行時間次級離子質譜裝置：來自IONTOF公司股份有限公司之TOF.SIMS 5。此外，使用由離子植入產生之標準。

柱試件(亦即，由經濺鍍銅晶種層覆蓋且藉由光阻柱凸塊測試遮罩圖案化之矽晶圓段)用於電鍍實驗。一個柱試件包含以 3×3 矩陣配置之九個晶粒。圖1及圖2中顯示一個晶粒之佈局。藉由黏著劑銅帶將柱試件附接及接觸至特定試件固持器，該固持器代替旋轉光盤電極使用。在絕緣帶的幫助下形成電鍍區域。在乾燥器中用銅清潔劑預處理柱試件且用去離子水澈底沖洗柱試件，然後進行電鍍實驗。僅評估中心晶粒。可在圖1中找到用於分析結果之柱A及B的確切位置。

過程參數按以下設定：試件旋轉=300 rpm，電流密度=1 A/dm²持續273 s及10 A/dm²持續378 s。

每一溶液包含50 g/l銅離子(添加以硫酸銅形式添加)、100 g/l硫酸、50 mg/l氯離子、10 ml/l Spherolyte Cu200增亮劑(Atotech Deutschland股份有限公司之產品)、12 ml/l Spherolyte載劑11(Atotech Deutschland股份有限公司之產品)及按以下所提供濃度中之一者的所

測試添加劑。

在應用實例1中測試三種添加劑：

a) 胍化合物1 (簡稱為GC1, 本發明)

b) 脲聚合物, 如EP 2735627中所揭示之製備實例8 (簡稱為UP, 對比)

c) 聚伸乙亞胺, 分支鏈的, M_w 為25000 g/mol (簡稱為PEI, 對比)

表1中概述含有1 mg/l添加劑之酸性水溶液銅電鍍浴的所獲得輪廓之結果。「差距」在本文中定義為柱之最大高度與最小高度的差。

表1：銅柱構成

添加劑	柱A			柱B		
	平均高度 [μm]	差距 [μm]	差距 [%]	平均高度 [μm]	差距 [μm]	差距 [%]
胍化合物1 (GC1)	17.8	3.3	18.5	18.3	3.7	20.2
脲聚合物(UP)	10.5	2.3	21.2	14.3	6.0	42.0
聚伸乙亞胺(PEI)	18.8	7.3	38.8	18.7	7.3	39.0

藉由含有該三種添加劑中之任一者的酸性水溶液銅電鍍浴形成銅柱。然而, 在含有脲聚合物之酸性水溶液銅電鍍浴的情況下, 個別銅柱之尺寸及其差距變化得更加劇烈。儘管由含有聚伸乙亞胺之酸性水溶液銅電鍍浴形成的銅柱之平均高度非常平均, 但其差距亦較高, 正好如同含有脲聚合物之酸性水溶液銅電鍍浴的情況。由含有胍化合物1之酸性水溶液銅電鍍浴形成的銅柱均勻地較高, 且展現相比於含有對比添加劑之酸性水溶液銅電鍍浴顯著減小的差距。同樣, 個別柱之高度係足夠的。

表2展示所獲得銅柱凸塊之雜質含量。藉助於深度大約1000 nm至1100 nm之深度分佈分析樣本, 其中大約每4 nm至5 nm獲得量測

值。針對元素C、O、N、S及Cl定量地記錄資料。

表2中提供之資料表示在600 nm至1000 nm範圍內之深度的平均值，該平均值表示所沈積銅之體積。平均值按百萬分率(本文中之ppm等於mg/kg)提供，且藉由用既定污染元素之濃度(以原子數/cm³為單位)除以1 cm³中銅原子之數目(8.49103E+22)及將此結果乘以1 000 000來計算。

量測高度純銅樣本，以便檢驗資料之一致性及識別逐日變化。所有資料具有高達2倍的誤差。

表2：銅柱凸塊中之有機雜質

添加劑	濃度 [mg/L]	C [mg/kg]	O [mg/kg]	S [mg/kg]	Cl [mg/kg]	N [mg/kg]	總計 [mg/kg]
GC 1	1	39	123	2	2	380	546
GC 1	10	19	54	1	1	128	203
PEI	0.1	354	241	14	20	438	1067
PEI	1	137	162	54	121	862	1336
PEI	10	447	307	201	430	2908	4293

如可看出，由含有胍化合物1 (GC 1)之酸性水溶液銅電鍍浴形成的銅柱相比於由含有聚伸乙亞胺之銅電鍍浴製得的彼等銅柱呈現較少的污染物。

應用實例2

如上文針對應用實例1所描述，在試件(亦即晶粒)上形成銅柱，且選擇每一試件之中心晶粒上的9個個別銅柱以用於分析銅柱構成品質(參見圖2)。

同樣，使用各自包含50 g/l銅離子(以硫酸銅形式添加)、100 g/l硫酸、50 mg/l氯離子、10 ml/l Spherolyte Cu200增亮劑(Atotech Deutschland股份有限公司之產品)、12 ml/l Spherolyte載劑11(Atotech Deutschland股份有限公司之產品)及按如下表3中所提供濃度的所測試

添加劑之溶液。在此應用實例中亦採用如應用實例1中所描述之條件及參數。

如下所述量測銅柱且使用用於評定銅柱構成品質之以下定義分析銅柱。

- WIP：輪廓內不均一性。藉由以下給定等式計算：

$$100 \times \frac{Z_{max}(柱) - Z_{min}(柱)}{2 \times Z_{av}(柱)}$$

- WID：晶粒內不均一性。藉由以下給定等式計算：

$$100 \times \frac{Z_{av}(柱)max - Z_{av}(柱)min}{2 \times Z_{av}(晶粒)}$$

在上文所定義式中，使用了以下縮寫：

$Z_{max}(柱)$ ：柱頂部上之最高點的高度。

$Z_{min}(柱)$ ：柱頂部上之最低點的高度。

$Z_{av}(柱)$ ：柱之平均高度。

$Z_{av}(柱)max$ ：所考慮晶粒之所有 $Z_{av}(柱)$ 值的最大值

$Z_{av}(柱)min$ ：所考慮晶粒之所有 $Z_{av}(柱)$ 值的最小值

$Z_{av}(晶粒)$ ：所考慮晶粒之所有 $Z_{av}(柱)$ 值的平均值

選擇圖2中所展示之中心晶粒的九個柱凸塊來計算表3中所顯示之平均高度、柱內(WIP)不均一性及晶粒內(WID)不均一性。藉助於來自德國Atos股份有限公司之白光干涉顯微鏡MIC-250測定柱凸塊之高度、Z、輪廓。根據此等結果計算平均值、最小值及最大值，以及WIP及WID不均一性。

結果概述於下表3中。

表3：銅柱品質

添加劑	濃度 [mg/L]	平均高度 [μm]	WIP [%]	WID [%]
GC 1 (本發明)	1	16.9	10.3	11.9
	5	14.7	6.2	3.6
	10	14.7	9.8	5.5
GC 2 (本發明)	1	17.0	9.9	7.4
	10	15.3	6.9	3.8
GC 3 (本發明)	1	16.8	9.0	13.0
	5	15.6	6.2	2.4
	10	15.6	6.9	3.8
GC 4 (本發明) *	1	18.3	11.9	3.7
	10	13.1	9.3	5.6
UP (對比) *	1	11.5	14.8	11.9
	10	10.2	10.2	2.3

* = 在採用10 mg/L之所測試添加劑時，此等樣本之試件在角落晶粒中顯現節結。

自表3中所列結果顯而易見，在酸性水溶液銅電鍍浴中作為添加劑的本發明胍化合物相比於先前技術中已知之脲聚合物展示更優良的銅柱構成。脲聚合物產生比本發明胍化合物中任一者更小的柱凸塊，此結果已指示關於總體試件之較差均一性。此外，脲聚合物呈現在角落晶粒上之明顯節結形成。本發明胍化合物中僅一者(亦即GC4)造成節結，該等節結相比於由脲聚合物獲得之節結顯著地較不明顯。相比於由本發明胍化合物形成之柱，由脲聚合物形成之柱因此在高度上不太均勻且不太均一地成形。此等條件為現今製造印刷電路板、IC基板及其類似物之重要前提。

考慮本文中所揭示之本發明之本說明書或實踐，熟習此項技術者將清楚本發明之其他實施例。說明書及實例意欲視為例示性的，其中本發明之真正範疇僅藉由以下申請專利範圍界定。

【符號說明】

1	柱
2	柱
3	柱
4	柱
5	柱
6	柱
7	柱
8	柱
9	柱
A	柱
B	柱

發明摘要

※ 申請案號：105112720

C25D 3/38 (2006.01)

※ 申請日：105. 4. 20

※IPC 分類：C07C 279/12 (2006.01)

【發明名稱】

電解銅電鍍浴組合物及其使用方法

ELECTROLYTIC COPPER PLATING BATH COMPOSITIONS

AND A METHOD FOR THEIR USE

●【中文】

本發明係關於在製造用於電子應用之印刷電路板、IC基板、半導體及玻璃裝置中用於銅及銅合金沈積的酸性水溶液電鍍浴。根據本發明之電鍍浴包含至少一種銅離子源、至少一種酸及至少一種胍化合物。該電鍍浴特別適用於以銅電鍍凹入型結構及堆積銅柱凸塊結構。

●【英文】

The present invention relates to aqueous acidic plating baths for copper and copper alloy deposition in the manufacture of printed circuit boards, IC substrates, semiconducting and glass devices for electronic applications. The plating bath according to the present invention comprises at least one source of copper ions, at least one acid and at least one guanidine compound. The plating bath is particularly useful for plating recessed structures with copper and build-up of copper pillar bump structures.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

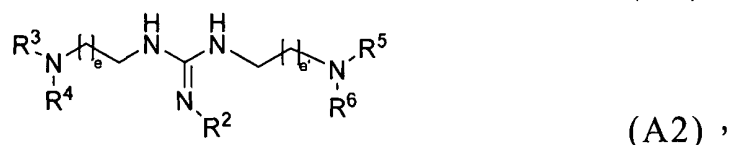
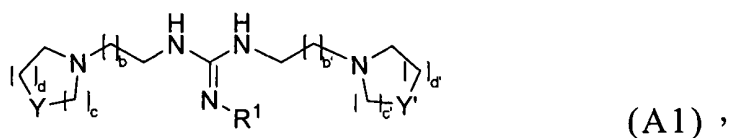
無

申請專利範圍

1. 一種用於銅或銅合金之沈積的酸性水溶液銅電鍍浴，其包含至少一種銅離子源及至少一種酸，其特徵在於其進一步包含至少一種含有至少一個式(I)單元之胍化合物



其中a為介於1至40範圍內之整數，且A表示自下式(A1)及/或(A2)之單體衍生的單元



其中

Y及Y'各自單獨地選自由CH₂、O及S組成之群；

R¹為選自由氫、烷基、芳基及烷芳基組成之群的有機殘基；

R²為選自由氫、烷基、芳基及烷芳基組成之群的有機殘基；

R³、R⁴、R⁵及R⁶各自為彼此獨立地選自由氫、烷基、芳基及烷芳基組成之群的有機殘基；

b及b'各自單獨且彼此獨立地為介於0至6範圍內之整數；

c及c'各自單獨且彼此獨立地為介於1至6範圍內之整數；

d及d'各自單獨且彼此獨立地為介於0至6範圍內之整數；

e及e'各自單獨且彼此獨立地為介於0至6範圍內之整數；

D為二價殘基且選自由-Z¹-[Z²-O]_g-Z³-、-[Z⁴-O]_h-Z⁵-、-CH₂-CH(OH)-Z⁶-[Z⁷-O]_i-Z⁸-CH(OH)-CH₂-組成之群；

其中

Z¹為具有1至6個碳原子之伸烷基；

Z^2 係選自由具有1至6個碳原子之伸烷基、經芳基取代之伸烷基(該伸烷基從而包含1至6個碳原子)及前述各者之混合物組成之群；

Z^3 為具有1至3個碳原子之伸烷基；

Z^4 係選自由具有1至6個碳原子之伸烷基、經芳基取代之伸烷基(該伸烷基從而包含1至6個碳原子)及前述各者之混合物組成之群；

Z^5 為具有1至3個碳原子之伸烷基；

Z^6 為具有1至6個碳原子之伸烷基；

Z^7 係選自由具有1至6個碳原子之伸烷基、經芳基取代之伸烷基(該伸烷基從而包含1至6個碳原子)及前述各者之混合物組成之群；

Z^8 為具有1至3個碳原子之伸烷基；

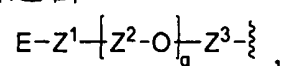
g 為介於1至100範圍內之整數；

h 為介於1至100範圍內之整數；

i 為介於1至100範圍內之整數；且

其中該等個別單元A彼此獨立地加以選擇，且該等個別單元D彼此獨立地加以選擇，且該胍化合物為直鏈的及/或交聯的。

2. 如請求項1之酸性水溶液銅電鍍浴，其中該胍化合物包含一或多個式(I)單元及末端基團 P^1 中之一或多者及/或末端基團 P^2 中之一或多者，從而末端基團 P^1 分別結合至該式(I)單元中自式(A1)及/或(A2)之單體衍生的單元A，且末端基團 P^2 分別結合至該式(I)單元中之二價殘基D，且其中該等末端基團 P^1 係選自由以下各者組成之群：



5. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中
 - Z¹為具有2至3個碳原子之伸烷基；
 - Z³為具有2至3個碳原子之伸烷基；
 - Z⁵為具有2至3個碳原子之伸烷基；
 - Z⁶為具有2至3個碳原子之伸烷基；
 - g為介於1至20範圍內之整數；
 - h為介於1至20範圍內之整數；或
 - i為介於1至20範圍內之整數。
6. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中D選自-Z¹-[Z²-O]_g-Z³-及-[Z⁴-O]_h-Z⁵-。
7. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中a為介於2至30範圍內之整數
 - b、b'、e及e'各自單獨且彼此獨立地為介於1至2範圍內之整數，
 - c及c'各自單獨且彼此獨立地為介於1至3範圍內之整數；
 - d及d'各自單獨地為介於0至3範圍內之整數，
 - c、c'、d及d'在以下限制條件下加以選擇：c + d之和及c' + d'之和各自介於2至5範圍內。
8. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中該等胍化合物之重量平均分子量M_w為500 Da至50000 Da。
9. 如請求項8之酸性水溶液銅電鍍浴，其中該等胍化合物之重量平均分子量M_w為1100 Da至3000 Da。
10. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中該酸性水溶液銅電鍍浴中之該至少一種胍化合物的濃度介於0.01 mg/l至1000 mg/l範圍內。
11. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中該酸性水溶液銅電

- 鍍浴中之該至少一種胍化合物的濃度介於0.1 mg/l至100 mg/l範圍內。
12. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中該酸性水溶液銅電鍍浴中之該至少一種胍化合物的濃度介於0.5 mg/l至50 mg/l範圍內。
 13. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中該酸性水溶液銅電鍍浴中之該至少一種胍化合物的濃度介於1 mg/l至20 mg/l範圍內。
 14. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中其包含至少一種其他可還原金屬離子源，該至少一種其他可還原金屬離子源選自由金離子源、錫離子源、銀離子源及鈮離子源組成之群。
 15. 如請求項14之酸性水溶液銅電鍍浴，其中其他可還原金屬離子源之總量較佳地包含相對於銅離子量之至多50 wt%的。
 16. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中其不含有意添加的鋅離子。
 17. 如請求項1或2之酸性水溶液銅電鍍浴，其中其不包含有意添加的其他可還原金屬離子源。
 18. 一種用於將銅或銅合金沈積至基板上之方法，其包含按此次序的以下步驟
 - a. 提供基板，
 - b. 使該基板與如請求項1至17中任一項之酸性水溶液銅電鍍浴接觸，及
 - c. 在該基板與至少一個陽極之間施加電流，
且藉此將銅或銅合金沈積在基板之表面的至少一部分上。
 19. 如請求項18之方法，其中沈積純銅。
 20. 如請求項18或19之方法，其中該基板選自由以下各者組成之

群：印刷電路板、IC基板、電路載體、互連裝置、半導體晶圓、陶瓷及玻璃基板。

21. 如請求項18或19之方法，其中形成銅柱。
22. 如請求項21之方法，其中焊料頂蓋層沈積在該等所形成銅柱之頂部部分上。
23. 如請求項18或19之方法，其中形成每公斤銅沈積物含有小於1000 mg有機雜質之銅沈積物。

圖式

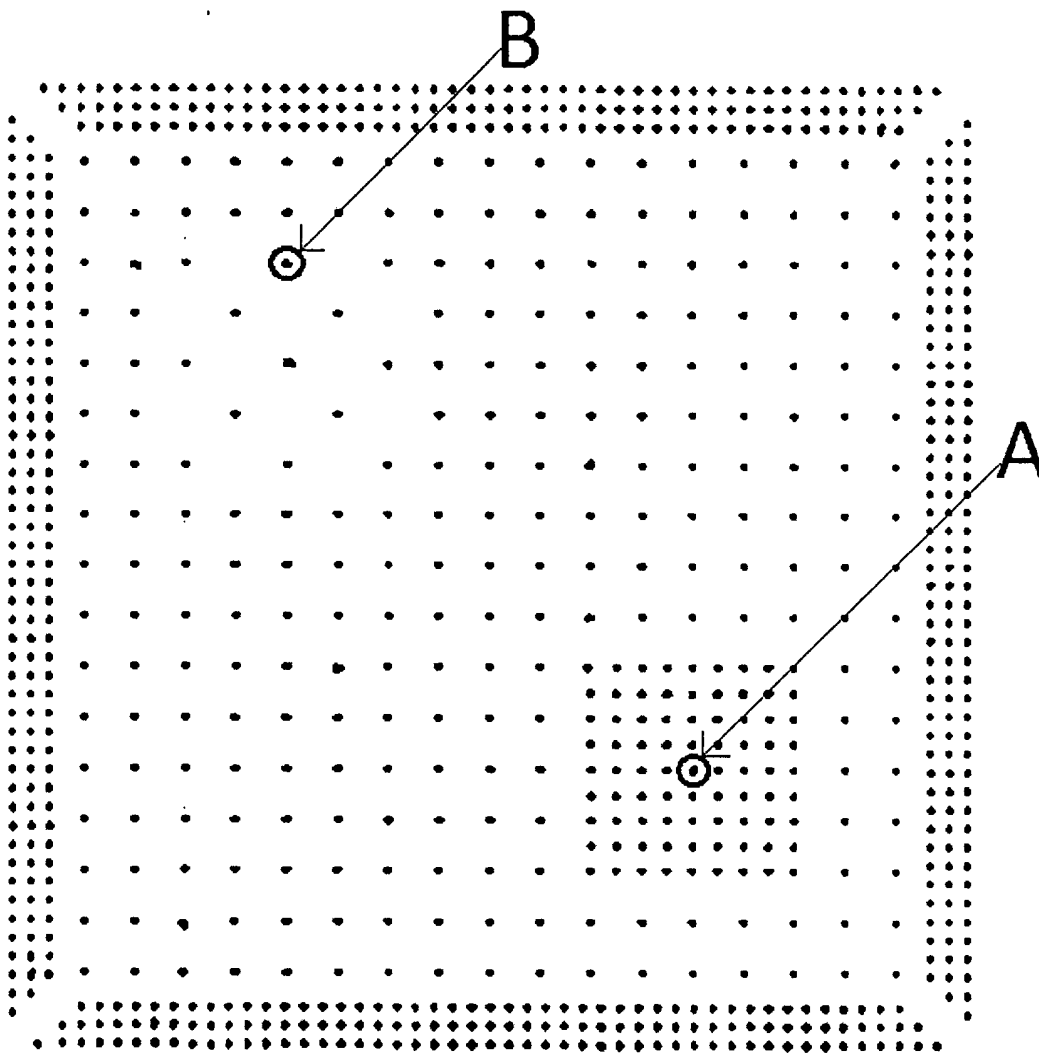


圖1

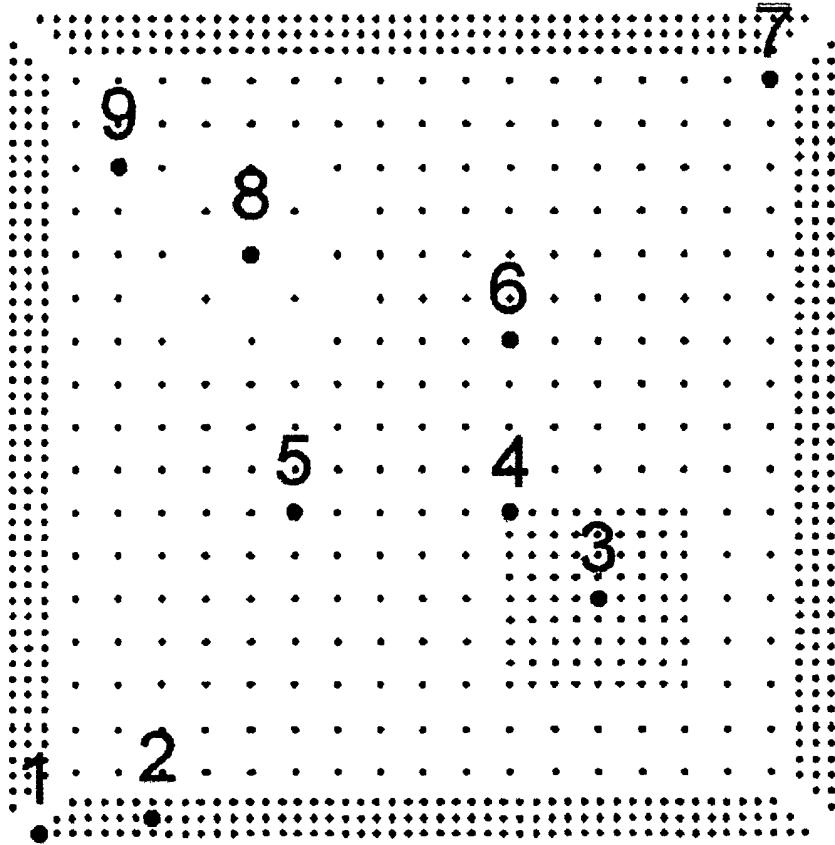


圖2