



(10) 授权公告号 CN 112400036 B

(45) 授权公告日 2023.02.21

(21) 申请号 201980045418.5

(22) 申请日 2019.06.05

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112400036 A

(43) 申请公布日 2021.02.23

(30) 优先权数据  
18176836.7 2018.06.08 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.01.05

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/064616 2019.06.05

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/234085 EN 2019.12.12

(73) 专利权人 德国艾托特克公司  
地址 德国柏林

(72) 发明人 R-D·库尔克 S·扎韦尔  
K·克拉登 A·彼得 B·贝克

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限  
责任公司 11287  
专利代理师 林斯凯

(51) Int.Cl.  
G23C 18/40 (2006.01)  
G23C 18/48 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103397316 A, 2013.11.20  
US 7297190 B1, 2007.11.20  
US 2015060132 A1, 2015.03.05  
CN 104968835 A, 2015.10.07

审查员 刘化然

权利要求书3页 说明书18页

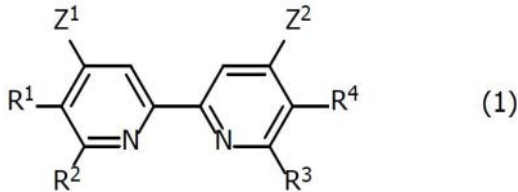
(54) 发明名称

无电铜或铜合金镀浴和用于镀覆的方法

(57) 摘要

本发明涉及无电铜或铜合金镀浴和用于镀覆的方法。具体地讲,本发明涉及一种用于在衬底的表面上沉积铜或铜合金层的无电铜镀浴。本发明进一步涉及一种用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法、层系统以及用于提供本发明的无电铜镀浴的多部分试剂盒。从本发明的无电铜镀浴获得的铜或铜合金层为极有光泽的且显示优良的光泽度。

1. 一种用于在衬底的表面上沉积铜或铜合金层的无电铜镀浴,其包括
- a) 铜离子;
  - b) 适用于还原铜离子为金属铜的至少一种还原剂;以及
  - c) 至少一种用于铜离子的络合剂;
- 其特征在于所述无电铜镀浴包括
- d) 至少一种根据式 (1) 的化合物:



其中

$Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、被取代或未被取代的羧酰胺基、腈基、硝基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基、被取代或未被取代的2-乙烯基羧酸盐基、被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基、被取代或未被取代的羟肟酸基以及被取代或未被取代的肟基;

前提是 $Z^1$ 和 $Z^2$ 中的至少一个不为氢;

且其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 定义如下:

- i.  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 为氢;或
- ii.  $R^1$ 与 $R^2$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分, $R^3$ 和 $R^4$ 为氢;或
- iii.  $R^3$ 与 $R^4$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分, $R^1$ 和 $R^2$ 为氢;或
- iv.  $R^1$ 与 $R^2$ 以及 $R^3$ 与 $R^4$ 分别一起形成被取代或未被取代的芳环部分;

其中所述无电铜镀浴具有12.5到14的pH值。

2. 根据权利要求1所述的无电铜镀浴,其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、腈基、硝基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基以及被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基。

3. 根据权利要求2所述的无电铜镀浴,其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基以及被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基。

4. 根据权利要求3所述的无电铜镀浴,其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基以及磺酸盐基。

5. 根据权利要求4所述的无电铜镀浴,其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基以及羧酸盐基。

6. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的无电铜镀浴,其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 相同。

7. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的无电铜镀浴,其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 均不为氢。

8. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的无电铜镀浴,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 为氢。

9. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的无电铜镀浴,其中根据式 (1) 的所述至少一种化合物的浓度介于 $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L到 $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L的范围内。

10. 根据权利要求9所述的无电铜镀浴,其中根据式 (1) 的所述至少一种化合物的浓度

介于 $4.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 到 $4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的范围内。

11. 根据权利要求10所述的无电铜镀浴,其中根据式(1)的所述至少一种化合物的浓度介于 $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 到 $6.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的范围内。

12. 一种用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法,其以此次序包括以下方法步骤:

(i) 提供具有所述表面的所述衬底;

(ii) 使所述衬底的所述表面的至少一部分与根据权利要求1到11中任一权利要求所述的无电铜镀浴接触;

且借此沉积铜或铜合金层到所述衬底的所述表面的所述至少一部分上。

13. 根据权利要求12所述的用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法,其中于方法步骤(ii)之后包括另一方法步骤(iii),其定义如下:

(iii) 从电解铜镀浴中沉积铜或铜合金层。

14. 一种层系统,其包括:

- 具有表面的衬底;以及

- 从根据权利要求1到11中任一权利要求所述的无电铜镀浴中沉积于所述衬底的所述表面上的铜或铜合金层。

15. 根据权利要求14所述的层系统,其还包括从电解铜镀浴沉积于从所述无电铜镀浴所沉积的所述铜或铜合金层的顶部上的铜或铜合金层。

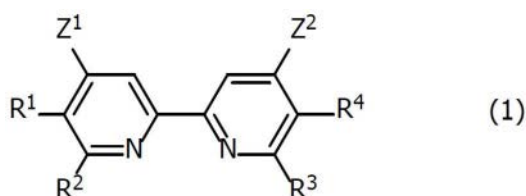
16. 一种用于提供根据权利要求1至11中任一权利要求所述的无电铜镀浴的多部分试剂盒,其包括以下部分A)到D):

A) 包括铜离子的溶液;

B) 包括适合于还原铜离子为金属铜的至少一种还原剂的溶液;

C) 包括至少一种用于铜离子的络合剂的溶液;以及

D) 包括至少一种根据式(1)的化合物的溶液:



其中

$Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、被取代或未被取代的羧酰胺基、腈基、硝基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基、被取代或未被取代的2-乙烯基羧酸盐基、被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基、被取代或未被取代的羟肟酸基以及被取代或未被取代的肟基;

前提是 $Z^1$ 和 $Z^2$ 中的至少一个不为氢;

且其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 定义如下:

i.  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 为氢;或

ii.  $R^1$ 与 $R^2$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分, $R^3$ 和 $R^4$ 为氢;或

iii.  $R^3$ 与 $R^4$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分, $R^1$ 和 $R^2$ 为氢;或

iv.  $R^1$ 与 $R^2$ 以及 $R^3$ 与 $R^4$ 分别一起形成被取代或未被取代的芳环部分;

其中所述无电铜镀浴具有12.5到14的pH值。

## 无电铜或铜合金镀浴和用于镀覆的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的无电铜镀浴、一种使用所述无电镀浴在衬底的表面的上沉积至少一个铜或铜合金层的方法、一种包括从本发明的无电铜镀浴所沉积的铜或铜合金层的层系统以及一种用于提供本发明的无电铜镀浴的多部分试剂盒。

### 背景技术

[0002] 在表面上的金属层的湿化学沉积在所属领域中具有悠久传统。这种湿化学沉积可借助于金属的电解或无电解镀达成。这些方法在电子工业中具有高度重要性，且用于印刷电路板、半导体装置以及类似物品的制造中。就此来说，最重要的金属为铜，因为其用于构建在所述物品中形成电路的传导线。

[0003] 金属的湿化学沉积可粗略地划分为电解和无电解镀方法。无电解镀为无需外部电子供应协助的连续金属薄膜的受控制自催化沉积。与其相反，电解镀需要这类外部电子供应。非金属表面可进行预处理以使得其对沉积更具有接受性或催化性。可适合地预处理表面的全部或所选择的部分。无电铜镀浴的主要组分为铜盐、络合剂、还原剂以及例如稳定剂的任选地选用的成分。络合剂(在所属领域中也称为螯合剂)用于螯合所沉积的金属且避免金属从溶液沉淀(即，如氢氧化物和其类似物)。螯合金属使得金属可供还原剂使用，所述还原剂将金属离子转化成其金属形式。金属沉积的另一形式为浸镀。浸镀为无需外部电子供应协助和无需化学还原剂的另一种金属的沉积。机制依赖于来自底层衬底的金属对存在于浸镀溶液中的金属离子的取代。由于这种机制，在惰性比待沉积的金属低的金属层的上仅可获得极薄的金属层。在本发明的上下文中，无电解镀应理解为借助于化学还原剂(在本文中称为“还原剂”)的自催化沉积。

[0004] 即使这些镀覆技术已经用了数十年，但仍存在诸多未能解决的技术难题。在所属领域中，首先通过无电解镀工艺形成铜或铜合金层，随后通过电解铜镀覆厚化所述层为常见程序。本发明人发现，在无电解铜或铜合金层上随后所形成的电解铜或铜合金层的特性大部分受后者影响。在无电解铜镀覆的所属领域中的一未解决难题为具有较高光泽的沉积物的形成，所述沉积物显示极小断裂和破裂的倾向性(当施加机械应力时)。且此外，极大地关注且仍未令人满意地解决的是，随后形成的电解层(在无电解沉积的铜或铜合金层上)具有较高抗断裂或破裂的机械稳定性，且显示高光泽。当柔性材料用作衬底时，这个问题甚至更为明显，且当材料弯曲时，机械应力快速转移到铜管线。从现有技术解决方案形成的诸多铜或铜合金层呈现不佳的机械柔性，且当受到机械应力时断裂过快，可能使含有这种受损层的整个产品功能异常。

[0005] 与上文所概述的问题相关联的另一方面也涉及在镀浴中的稳定剂(stabilizing agents)(在所属领域中也称为稳定剂(stabilizer))。稳定剂为使镀浴在主体溶液中抵抗不合需要的镀出(也称为“外镀”)而稳定化的化合物。术语“镀出(plate-out)”意指铜在例如反应容器的底部上或在其它表面上的不合需要和/或不可控的沉积。大体来说，在无稳定

剂的情况下,无电铜镀浴缺乏足够的稳定性且其过快地变得功能异常而不具有商业用途,尽管从这些未稳定溶液所获得的铜层可极其具有光泽。虽然在所属领域中已知诸多稳定剂用于无电铜镀浴,但是其均具有某些不希望的副作用。举例来说,严重的健康和环境问题归因于硫脲和其衍生物以及氰化物。诸多含有氮的稳定剂允许极小工作浓度窗口,这使得所述稳定剂难以进行使用,且甚至更为不利的是,所述稳定剂倾向于减少铜或铜合金层(无电解沉积的铜或铜合金层和在首先提及层上所形成的随后涂覆的电解铜或铜合金层两个)的光泽度和平滑度,尤其当以在允许溶液具有足够的使用期限的溶液中的浓度使用时。由于多个原因,在电子工业中这为极其难以解决的。略举数例,用于制造工艺中的自动光学检测被调整到极其有光泽的铜层。如果铜或铜合金层过于暗淡或在每一情况下可能需要对检测系统进行极繁琐的调适,那么可因此导致废料产生。此外,平滑层为期望的,因为暗淡的表面可能导致弱表面分布、叠层之后的分层缺陷以及通过光刻构建之后的短路。这可大幅度减少产品产量。由于这些原因,无电铜镀浴需要新稳定剂。

[0006] US 2004/0154929 A1公开一种用于改进无电解铜的沉积镀覆速率的方法和组合物。组合物包括铜离子、 $\text{Cu}^{++}$ 离子的络合剂、 $\text{Cu}^+$ 离子的络合剂、能够将铜离子还原为金属铜的还原剂以及到至少10的pH的氢氧根离子。

[0007] US 2005/0175780 A1涉及一种用于通过电荷转移反应而进行银沉积的酸性溶液和一种用于通过电荷转移反应而在金属表面上进行银层沉积的方法,更特定地说所述银层沉积是用于制造印刷电路板和其它电路载体。溶液包括银离子和至少一种Cu(I)络合剂。

[0008] US 7,297,190 B1涉及一种无电解铜镀溶液,其包括水性铜盐组分、水性钴盐组分、基于多胺的络合剂、化学增亮剂组分、卤素组分以及呈足以使无电解铜镀溶液呈酸性的量的pH调节物质。

[0009] 本发明的目的

[0010] 因此,本发明的目的为克服现有技术的缺点。本发明的另一基础目的为提供一种包括已改进稳定剂的无电铜镀浴。

[0011] 本发明的又一目的为提供一种允许有光泽的铜或铜合金层的无电铜镀浴。在一个方面中,这种光泽度需求也适用于在来自无电解溶液的层上的电解沉积铜或铜合金层。

[0012] 本发明的另一目的为提供一种例如抵抗例如外镀的不合需要的分解具有足够使用期限的无电铜镀浴。在此上下文中,足够的使用期限优选地意指镀浴至少7天将为稳定的且具有功能性(即,适合于镀覆目的)。

[0013] 本发明的又另一目的为提供一种允许与底层衬底具有足够粘合性的铜或铜合金层的无电铜镀浴。

## 发明内容

[0014] 本发明的基础目的通过本发明的第一方面解决,所述第一方面为一种用于在衬底的表面上沉积铜或铜合金层的根据本发明的无电铜镀浴,其包括

[0015] a) 铜离子;

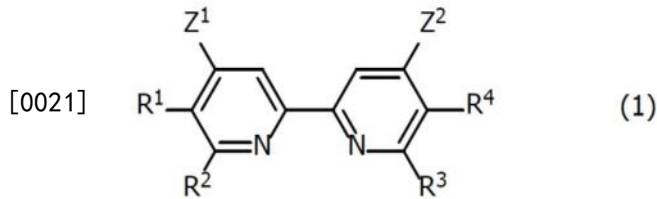
[0016] b) 适用于还原铜离子为金属铜的至少一种还原剂;以及

[0017] c) 至少一种用于铜离子的络合剂;

[0018] 其特征在于

[0019] 所述无电铜镀浴包括

[0020] d) 至少一种根据式(1)的化合物:



[0022] 其中

[0023]  $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、被取代或未被取代的羧酰胺基、腈基、硝基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基、被取代或未被取代的2-乙烯基羧酸盐基、被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基、被取代或未被取代的羟肟酸基以及被取代或未被取代的肟基;

[0024] 前提是 $Z^1$ 和 $Z^2$ 中的至少一个不为氢;

[0025] 且

[0026] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 定义如下:

[0027] i.  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 为氢;或

[0028] ii.  $R^1$ 与 $R^2$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分, $R^3$ 和 $R^4$ 为氢;或

[0029] iii.  $R^3$ 与 $R^4$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分, $R^1$ 和 $R^2$ 为氢;或

[0030] iv.  $R^1$ 与 $R^2$ 以及 $R^3$ 与 $R^4$ 分别一起形成被取代或未被取代的芳环部分。

[0031] 本发明的基础目的通过本发明的第二方面进一步解决,所述第二方面为一种根据本发明的用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法,其以这个次序包括以下方法步骤:

[0032] (i) 提供具有所述表面的所述衬底;

[0033] (ii) 使所述衬底的表面的至少一部分与本发明的无电铜镀浴接触;

[0034] 且借此沉积铜或铜合金层到所述衬底的所述表面的所述至少一部分的上。

[0035] 在一第三方面中,本发明涉及一种其优选的方法,其中在方法步骤(ii)之后包括另一方法步骤(iii),其定义如下:

[0036] (iii) 从电解铜镀浴沉积铜或铜合金层(如技术方案13中描述)。

[0037] 在一第四方面中,本发明涉及一种如技术方案14中所定义的系统。

[0038] 在一第五方面中,本发明涉及一种用于提供如技术方案15中所定义的本发明的无电铜镀浴的多部分试剂盒。

[0039] 本发明的优选实施例描述于其它附属技术方案和下文的说明书中。

## 具体实施方式

[0040] 除非另有说明,否则贯穿本说明书的百分比为重量百分比(wt%)。除非另有说明,否则本说明书中所给出的浓度是指全部溶液/组合物中的体积或质量。术语“沉积”与“镀覆”在本文中可互换使用。此外,“层”与“沉积物”也在本说明书中以同义使用。术语“取代”与“官能化”在本说明书中可互换使用。

[0041] 根据本发明的术语“烷基”包括分支或未分支烷基,所述烷基包括环状和/或非环

状结构组件,其中烷基的环状结构组件天然地需要至少三个碳原子。本说明书中和权利要求书中的C1-CX烷基是指具有1到X个碳原子(X为整数)的烷基。其中,C1-C8烷基例如包含甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、己基、庚基以及辛基。被取代烷基理论上可通过官能团置换至少一个氢来获得。除非另有说明,否则烷基优选地选自被取代或未被取代的C1-C8烷基,更优选地选自被取代或未被取代的C1-C4烷基,这是由于其改进的水溶性。

[0042] 根据本发明的术语“芳基”是指环形芳香族氢-碳残基,例如苯基或萘基,其中个别环碳原子可通过N、O和/或S置换,例如在苯并噻唑基中。此外,芳香基任选地通过在各情况下用官能团置换氢原子而被取代。术语C5-CX芳基是指在环形芳香族基中具有5到X个碳原子(其中一或多个碳原子任选地通过N、O和/或S(无需改变量目5到X)置换且X为整数)的芳基。除非另有说明,否则芳基优选地选自被取代或未被取代的C5-C10芳基,更优选地选自被取代或未被取代的C5-C6芳基,这是由于其改进的水溶性。当然,C5芳基需要用能够供予电子的例如氮、硫或氧的杂原子置换至少一个碳原子。

[0043] 根据本发明的术语“烷基与芳基的组合”是指包括至少一个烷基和至少一个芳基的部分,例如甲苯基(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)和苯甲基(-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)。

[0044] 除非另有说明,否则上文所定义的基团为被取代或未被取代的。如取代基的官能团优选是选自由以下组成的群组:氧代基(=O)、羟基(-OH)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、羰基(-CHO)以及羧基(-CO<sub>2</sub>H),以提高相关化合物在例如水的极性溶剂中的溶解度,取代基更优选为羟基。在本发明的一个实施例中,除非在下文中另有说明,否则基团优选地未被取代。氧代基不应误认为通常为醚部分的氧原子(且由此放置于两个碳原子之间)的氧基(-O- )。

[0045] 除非在本文中另有说明,否则如果多于一个取代基将选自特定群,那么各取代基是彼此独立地进行选择。除非这在技术上为不可实行的或特定地排除,否则可在无限制的情况下组合下文中所描述的实施例。除非在本文中另外说明,否则针对本发明的一个方面所描述的优选实施例在细节上作必要修改后可适用于本发明的所有其它方面。

[0046] 本发明的无电铜镀浴包括铜离子。通过任何(水溶性)铜盐或适合于在例如水溶液的液体介质中释放铜离子的其它(水溶性)铜化合物,铜离子可包括在本发明的无电铜镀浴中。优选地,铜离子以硫酸铜、氯化铜、硝酸铜、乙酸铜、甲磺酸铜((CH<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Cu)、前述中一个的任一个的一或多种水合物或前述的混合物的形式添加。在本发明的无电铜镀浴中的铜离子的浓度优选地介于0.1到20g/L、更优选地1到10g/L、甚至更优选地2到5g/L的范围内。

[0047] 本发明的无电铜镀浴包括至少一种适合于还原铜离子为金属铜的还原剂。所述至少一种还原剂由此能够将存在于本发明的无电铜镀浴中的铜(I)离子和/或铜(II)离子转化为元素铜。还原剂优选是选自由以下组成的群组:甲醛、多聚甲醛、乙醛酸、乙醛酸的源、氨基硼烷(例如二甲基氨基硼烷)、碱性硼氢化物(例如NaBH<sub>4</sub>、KBH<sub>4</sub>)、肼、多糖、糖(例如葡萄糖)、低磷酸、乙醇酸、甲酸、抗坏血酸、前述中一个的任一个的盐和混合物。如果本发明的无电铜镀浴含有多于一种还原剂,那么优选地是,另一还原剂为充当还原剂但不可用作唯一还原剂的试剂(参见US 7,220,296,第4栏,第20-43行以及第54-62行)。这种另一还原剂在这个意义上也称为“增强剂(enhancer)”。

[0048] 术语“乙醛酸的源(source of glyoxylic acid)”包括乙醛酸以及可在例如水溶液的液体介质中转化为乙醛酸的所有化合物。在水溶液中,含醛酸与其水合物平衡。合适的

乙醛酸的源为例如二氯乙酸的二卤乙酸,其将在例如水性介质的液体介质中水解为乙醛酸的水合物。替代性乙醛酸的源为亚硫酸氢盐加合物。亚硫酸氢盐加合物可添加到组合物或原位形成。亚硫酸氢盐加合物可由乙醛酸盐抑或亚硫酸氢盐、亚硫酸盐或偏亚硫酸氢盐制备。

[0049] 本发明的无电铜镀浴中的至少一种还原剂的浓度优选地介于0.02到0.3mol/L、更优选地0.054到0.2mol/L、甚至更优选0.1到0.2mol/L的范围内。倘如果多于一种还原剂包括于本发明的无电铜镀浴中,那么所有还原剂的浓度总和在以上范围中。

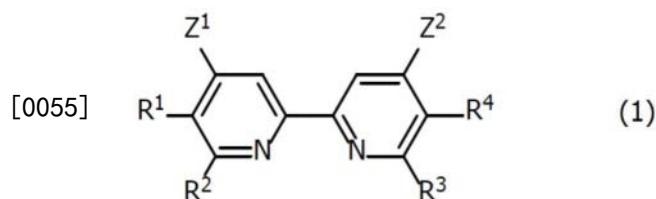
[0050] 本发明的无电铜镀浴包括至少一种用于铜离子的络合剂。这种络合剂在所属领域中有时称为螯合剂。所述至少一种络合剂能够与存在于本发明的无电铜镀浴中的铜(I)离子和/或铜(II)离子形成配位化合物。优选络合剂为糖醇,例如木糖醇、甘露醇以及山梨醇;烷醇胺,例如三乙醇胺;羟基羧酸,例如乳酸、柠檬酸以及酒石酸;氨基膦酸和氨基多膦酸,例如氨基三(甲基膦酸);氨基羧酸,例如寡氨基单琥珀酸、多氨基单琥珀酸、多氨基二琥珀酸(包含寡氨基二琥珀酸,如乙二胺-N,N'-二琥珀酸);氨基多羧酸,例如氨基三乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、N'-(2-羟基乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸(HEDTA)、环己二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和四-(2-羟丙基)-乙二胺以及N,N,N',N'-四(2-羟基乙基)乙二胺;前述中一个的任一个的盐和混合物。

[0051] 所述至少一种络合剂更优选地是选自由以下组成的群组:木糖醇、酒石酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、N'-(2-羟基乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸(HEDTA)、四-(2-羟丙基)-乙二胺、前述中一个的任一个的盐和混合物。

[0052] 本发明的无电解铜镀中的至少一种络合剂的浓度优选地介于0.004mol/L到1.5mol/L、更优选地0.02mol/L到0.6mol/L、甚至更优选0.04mol/L到0.4mol/L的范围内。倘如果使用多于一种络合剂,那么所有络合剂的浓度优选地处于上文所定义的范围中。

[0053] 在本发明的一个实施例中,所述至少一种络合剂(就此来说,其意指所有络合剂的总量)与铜离子的摩尔比介于1.3:1到5:1,更优选为2:1到5:1的范围内。当在沉积期间搅动本发明的无电铜镀浴,优选地与例如空气的气体一起搅动时,和/或当另一还原剂(也称为“增强剂”)用于添加到例如乙醛酸或甲醛的第一还原剂时,这个实施例为尤其有利的,其中另一还原剂优选是选自乙醇酸、低磷酸或甲酸,最优选为乙醇酸。

[0054] 本发明的无电铜镀浴包括至少一种根据式(1)的化合物:



[0056] 根据式(1)的化合物包括相对于在环中的氮原子,分别在2-与2'-位中彼此键结的两个吡啶环。至少一种根据式(1)的化合物尤其在本发明的无电铜镀浴中充当稳定剂。通过减少溶液分解和/或外镀的风险,由此改进溶液的使用期限。其进一步充当光泽度改进试剂且尤其改进从无电铜镀浴形成的铜或铜合金层的光泽度(例如与其它已知稳定剂相比),且也有益地影响在首先提及层上所形成的随后涂覆的电解铜或铜合金层的光泽度。

[0057] 本发明的另一优点为,根据式(1)的化合物表达出低毒性或根本无毒性。由此有可能调配与在所属领域中诸多已知溶液相比较少毒性的无电铜镀浴。

[0058] 在根据式(1)的化合物中, $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:

[0059] • 氢(-H);

[0060] • 羧酸基(-CO<sub>2</sub>H);

[0061] • 羧酸盐基(-CO<sub>2</sub>M<sup>1</sup>,其中M<sup>1</sup>为除氢外合适的相对离子,例如金属离子(包含碱金属离子、碱土金属离子)以及例如铵的基团形成的阳离子;优选地,M<sup>1</sup>为例如锂、钠或钾的碱金属离子);

[0062] • 磺酸基(-SO<sub>3</sub>H);

[0063] • 磺酸盐基(-SO<sub>3</sub>M<sup>2</sup>,其中M<sup>2</sup>为除氢外的合适的相对离子,例如金属离子(包含碱金属离子、碱土金属离子)以及例如铵的基团形成的阳离子;优选地,M<sup>2</sup>为例如锂、钠或钾的碱金属离子);

[0064] • 被取代或未被取代的羧酰胺基(-CO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub><sup>2</sup>,其中每一R<sup>1</sup>独立地为被取代或未被取代的烷基或氢,优选地为氢);

[0065] • 腈基(-C≡N);

[0066] • 硝基(-NO<sub>2</sub>);

[0067] • 被取代或未被取代的三烷基铵基(-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub><sup>2</sup>,其中每一R<sup>2</sup>独立地为被取代或未被取代的烷基;优选地,每一R<sup>2</sup>为C1-C4烷基;更优选地,每一R<sup>2</sup>为C1-C2烷基);

[0068] • 被取代或未被取代的2-羧基乙烯基(-C(R<sup>3</sup>)=C(R<sup>4</sup>)-CO<sub>2</sub>H,其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地为被取代或未被取代的烷基或氢,优选地为氢);

[0069] • 被取代或未被取代的2-乙烯基羧酸盐基(-C(R<sup>5</sup>)=C(R<sup>6</sup>)-CO<sub>2</sub>M<sup>3</sup>,其中M<sup>3</sup>为除氢外合适的相对离子,例如金属离子(包含碱金属离子、碱土金属离子)以及例如铵的从由基形成的阳离子;优选地,M<sup>3</sup>为例如锂、钠或钾的碱金属离子;且其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地为被取代或未被取代的烷基或氢,优选地为氢);

[0070] • 被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基(-C(R<sup>7</sup>)=C(R<sup>8</sup>)-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub><sup>9</sup>,其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地为被取代或未被取代的烷基或氢,优选地为氢;且每一R<sup>9</sup>独立地为烷基;优选地,每一R<sup>9</sup>为C1-C4烷基;更优选地,每一R<sup>9</sup>为C1-C2烷基);

[0071] • 被取代或未被取代的羟肟酸基(-C(O)-N(R<sup>10</sup>)-OH,其中R<sup>10</sup>是选自由以下组成的群组:烷基、芳基和其组合);以及

[0072] • 被取代或未被取代的肟基(-C(R<sup>11</sup>)=N-OH,其中R<sup>11</sup>是选自由以下组成的群组:氢、烷基、芳基以及烷基和芳基的组合)

[0073] 前提是 $Z^1$ 和 $Z^2$ 中的至少一个不为氢。本发明人已发现,如果 $Z^1$ 和 $Z^2$ 两个均为氢,那么铜层的光泽度受损,衬底用铜镀覆的覆盖率和溶液的镀覆速率降低(参见表2到4)。

[0074] 上文基团的优选取代基在上文特别描述。在本发明的一个实施例中,所提及的基团为未被取代的。

[0075] 本发明人发现, $Z^1$ 和 $Z^2$ 的其它理论上可适用的残基(例如卤基、烷基以及烷氧基)显著减少无电镀浴的镀覆速率且使所形成的沉积物的光泽度受损。

[0076] 优选地, $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、腈基、硝基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基以及被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基。

[0077] 更优选地,  $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基以及被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基。

[0078] 甚至更优选地,  $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组:氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基以及磺酸盐基。

[0079] 又甚至更优选地,  $Z^1$ 和 $Z^2$ 独立地是选自由以下组成的群组:氢、羧酸基以及羧酸盐基。

[0080] 在本发明的一个实施例中,  $Z^1$ 与 $Z^2$ 相同。

[0081] 在本发明的一个实施例中,  $Z^1$ 和 $Z^2$ 两个均不为氢。

[0082] 对选择 $Z^1$ 和 $Z^2$ 所概述的偏好是基于本发明人的以下发现,当使用上文所概述的优选选择例如形成有光泽沉积物,从本发明的无电铜镀浴直接形成的沉积物和所形成的随后涂覆的电解铜或铜合金层的两个时,本发明的基础目的尤其很好解决。此外,可获得足够高的镀覆速率。

[0083]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 定义如下:

[0084] i.  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 为氢;或

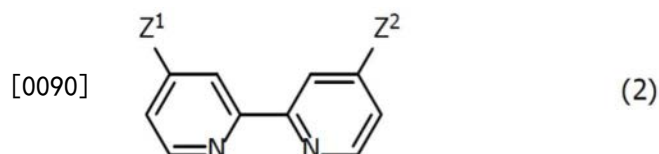
[0085] ii.  $R^1$ 与 $R^2$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分,  $R^3$ 和 $R^4$ 为氢;或

[0086] iii.  $R^3$ 与 $R^4$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分,  $R^1$ 和 $R^2$ 为氢;或

[0087] iv.  $R^1$ 与 $R^2$ 以及 $R^3$ 与 $R^4$ 分别一起形成被取代或未被取代的芳环部分。

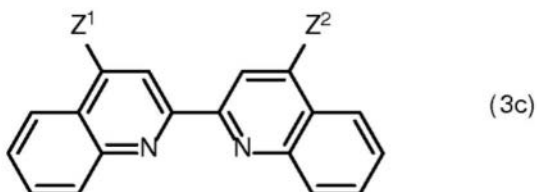
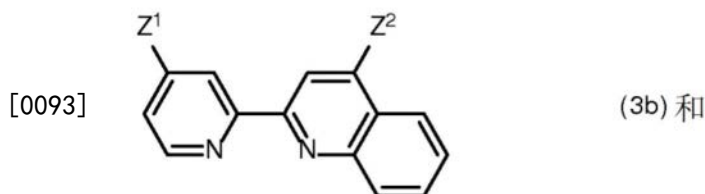
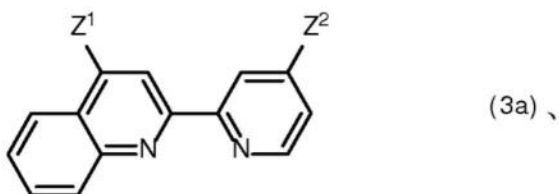
[0088] 这种芳环部分例如为邻亚苯基(苯-1,2-二基)。也有可能的是,形成芳环的碳原子中的一或多者可被例如氧、氮或硫的杂原子取代。在 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 的ii、iii或iv的情况下,芳环部分分别在相对于吡啶环的氮原子的5-和6-位和/或5'-和6'-位中与根据式(1)的化合物的相应吡啶环成环。此外,两个吡啶环包括分别在相对于氮原子的4-和4'-位中的 $Z^1$ 和 $Z^2$ 。

[0089] 在本发明的一个实施例中,根据式(1)的化合物由式(2)表示。



[0091] 其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 是选自在上文中所概述的群。在这个实施例中,根据式(1)的化合物均不包括被取代或未被取代的芳环部分(除所描绘的吡啶环之外)。所有残基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 均为氢(情况i)。

[0092] 在 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 的情况ii、iii或iv中的一个中,根据式(1)的化合物优选地由式(3a)到(3c)表示:



[0094] 其中 $Z^1$ 和 $Z^2$ 是选自在上文中所概述的群。

[0095] 在本发明的无电铜镀浴中的至少一种根据式(1)的化合物的浓度优选地介于 $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L (1 $\mu$ mol/L) 到 $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L (5mmol/L)、更优选地 $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L (4 $\mu$ mol/L) 到 $4 \times 10^{-3}$  mol/L (4mmol/L)、甚至更优选地 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L (20 $\mu$ mol/L) 到 $6.5 \times 10^{-4}$  mol/L (650 $\mu$ mol/L) 的范围内。如果本发明的无电铜镀浴包括多于一种根据式(1)的化合物,那么根据式(1)的所有化合物的浓度介于上文所定义的范围內。

[0096] 本发明的无电铜镀浴的pH值不受特别限制。本发明的无电铜镀浴优选地使用7或更高、更优选地在11与14或12.5与14之间、甚至更优选地在12.5与13.5或12.8与 13.3之间的pH值。

[0097] 本发明的无电铜镀浴任选地包括另一稳定剂(除充当这种稳定剂的根据式(1)的化合物之外)。任选地选用的另一稳定剂可进一步延长本发明的无电铜镀浴的使用期限,且可有助于避免其不合需要的分解。稳定剂(stabilizing agent)在所属领域中也称为稳定剂(stabilizer)。两个术语在本文中可互换地使用。铜(II)的还原应仅在衬底的所需表面上发生而不在镀浴中非特异性地发生。例如通过充当催化剂毒物(例如硫或其它含有硫属的化合物)的物质,或通过形成铜(I)-络合物的化合物由此抑制铜(I)氧化物的形成,可实现稳定功能。优选的另一稳定剂是选自由以下组成的群组:二吡啶类(2,2'-二吡啶基,4,4'-二吡啶基);啡啉;苯并三唑;巯基苯并噻唑;硫醇,例如二硫苏糖醇;硫醚,例如2,2-硫代二乙醇;硫脲或其衍生物(如二乙基硫脲);氰化物,如NaCN,KCN;亚铁氰化物,例如 $K_4[Fe(CN)_6]$ ;硫氰酸盐;硒氰酸盐;碘化物;乙醇胺;巯基苯并三唑;亚硫酸盐,例如 $Na_2S_2O_3$ ;聚合物,如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、聚乙二醇、聚丙二醇以及其共聚物;以及前述的混合物。此外,通过将稳定空气流穿过铜电解质的,分子氧经常用作稳定剂添加剂(ASM手册(ASM Handbook),第5卷:表面工程(Surface Engineering),第311-312页)。在一个实施例中,主要出于环境和职业健康状态原因,稳定剂选自不含氰化物的另一种稳定剂。因此,本发明的

无电铜镀浴优选地不含氰化物。合适的任选地选用的稳定剂为所属领域中已知的,且例如可见于WO 2014/154702 A1(第8页第30行到第9页第14行)以及EP 3 034 650 B1(第39和40段)中,所述文献以引用的方式并入本文中。

[0098] 在本发明的一个实施例中,除上文所提及的成分之外,本发明的无电铜镀浴包括除铜离子之外的另一可还原金属离子。除铜离子之外的另一可还原金属离子为例如镍离子和钴离子。除铜离子之外的另一可还原金属离子可以(水溶性)盐或例如适合于释放离子于液体介质中的金属的其它(水溶性)化合物形式提供。优选的镍盐是选自由以下组成的群组:氯化镍、硫酸镍、醋酸镍、甲磺酸镍以及碳酸镍。优选的钴盐是选自由以下组成的群组:氯化钴、硫酸钴以及其相应水合物。倘如果除铜离子之外的另一可还原金属离子包括于本发明的无电铜镀浴中,在镀覆工艺中获得铜的与另一金属二级合金(或更高阶)。这种二级合金为例如铜镍合金或铜钴合金。适合于还原铜离子为金属铜的还原剂通常也能够还原除铜离子之外的另一可还原金属离子为其相应金属状态。如果有需要,那么所属领域的技术人员可通过常规实验选择合适试剂。

[0099] 本发明的无电铜镀浴中的除铜离子之外的另一可还原金属离子的浓度优选地介于1 mg/L到5g/L、更优选地10mg/L到2g/L、甚至更优选地50mg/L到1g/L的范围内。在本发明的一个实施例中,除铜离子之外的另一可还原金属离子的浓度足以达到在所沉积的铜合金中除铜之外的另一金属的0.1到2wt%的浓度。在多于一种除铜离子之外的另一可还原金属离子的类型包括于本发明的无电铜镀浴中的情况下,除铜离子之外的另一可还原金属离子的所有类型的整体浓度优选地在上文所定义的范围内。

[0100] 本发明的无电铜镀浴任选地包括另外组分,例如表面活性剂、湿润剂、颗粒细化添加剂以及pH缓冲液。这类另外组分例如描述于以全文引用的方式并入的以下文档中:US 4,617,205(尤其,参见第6行第17列到第7行第25列)、US 7,220,296(尤其,参见第4行第63列到第6行第26列)、US 2008/0223253(尤其参见第0033到0038段)。

[0101] 在本发明的一个优选实施例中,无电铜镀浴包括

[0102] a) 铜离子;

[0103] b) 甲醛或乙醛酸作为至少一种还原剂;

[0104] c) 以下中的一或多种作为至少一种络合剂:多氨基二琥珀酸、多氨基单琥珀酸、至少一种多氨基二琥珀酸与至少一种多氨基单琥珀酸的混合物、酒石酸盐、木糖醇、N,N,N',N'-四-(2-羟丙基)-乙二胺与N'-(2-羟基乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸的混合物、N,N,N',N'-四-(2-羟丙基)-乙二胺与乙二胺-四乙酸(EDTA)的混合物或前述中一个的任一个的盐;

[0105] d) 至少一种根据式(1)的化合物;

[0106] 以及,任选地,选自钴离子、镍离子和其混合物的除铜离子之外的另一可还原金属离子。

[0107] 本发明的无电铜镀浴优选地为水溶液。术语“水溶液”意指为主要液体介质(其为溶液中的溶剂)为水。可添加可与水混溶的其它液体,例如醇类,例如C1-C4醇(例如,甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇以及其区位异构体)和可与水混溶的其它极性有机液体。优选地,由于其生态良性特性,至少90.0wt%、更优选地99.0wt%或更多的液体介质为水。

[0108] 由于诸多工业目的,本发明的无电铜镀浴适宜地提供足够高的镀覆速率。期望更

高的镀覆速率,这是因为其减少形成特定层厚度所需要的时间,尤其产生成本优点。所需要的镀覆速率尤其取决于镀浴的所期望的用途和应用所述镀浴的行业。举例来说,对于印刷电路板的(持续)生产,电子工业中优选的最低镀覆速率为(近似地)3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

[0109] 可通过将所有成分溶解在液体介质中,或优选地通过将下文所描述的多部分试剂盒中的个别试剂混合和任选地用液体介质稀释所述个别试剂,来制备本发明的无电铜镀浴。

[0110] 在本发明的一个方面中,本发明的无电铜镀浴用以在衬底的表面上沉积铜或铜合金层。

[0111] 用于在衬底的表面上沉积至少铜或铜合金层的本发明方法包括方法步骤(i)和(ii)。步骤按给定次序实施但不必立即连续实施。其它步骤可包括在所提及步骤之前、之间或之后。

[0112] 在用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的本发明方法的步骤(i)中,提供具有表面的衬底。

[0113] 待用于本发明的上下文中的衬底优选是选自由以下组成的群组:非导电衬底、导电衬底以及前述的混合物。非导电衬底例如塑料,例如在下文所描述的那些;玻璃;硅衬底,例如半导体晶片;以及介电衬底,例如由环氧树脂和环氧玻璃复合材料构成的那些。更优选地使用用于例如印刷电路板、芯片载体、IC衬底或电路载体和互连装置以及显示装置的电子行业中的衬底。导电性衬底为金属衬底且尤其为铜衬底。铜衬底可从产生例如轧制退火铜和铜箔的不同铜制造工艺获得。衬底可包括由上述物质构成的一或多个表面或所述衬底可由所提及物质组成。

[0114] 用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的本发明方法优选地用于在印刷电路板(的表面)、芯片载体、IC衬底和半导体晶片(也称为半导体衬底)或电路载体以及互连装置上沉积。特定地说,用于在衬底的表面上沉积铜或铜合金层的本发明方法用于镀覆上文中所概述的衬底上的表面、沟槽、微盲孔、通孔(through hole via/through hole)以及其具有铜和合金的类似结构。如本发明中所用,术语“通孔(through hole via/through hole)”涵盖通孔的所有类型且包含在硅晶片中所谓的“硅通孔(through silicon via)”。沟槽、微盲孔、通孔以及相当的结构在本文中概要地命名为凹陷结构。

[0115] 用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法任选地包括一或多个其它步骤(i.a):

[0116] (i.a) 预处理衬底。

[0117] 优选地,所述一或多个步骤(i.a)在步骤(i)与(ii)之间执行。适合的预处理步骤为所属领域中已知的且示例性的但非限制性地在下文描述。所属领域的技术人员已知,衬底有时与来自工艺、人类接触或环境的残余物(例如滑脂、氧化产物或蜡残余物)混杂。这些残余物可不利于镀覆。因此,为了获得理想镀覆结果,在那些情况中通常宜有一或多个预处理步骤。适合的预处理步骤包括去污、膨胀、蚀刻、还原或清洁步骤。这些步骤尤其包含利用有机溶剂、酸性或碱性水溶液或包括表面活性剂、还原剂和/或氧化剂的溶液或利用高度反应性气体(等离子体工艺)去除上述残余物。为了获得预处理衬底,也有可能在本发明的范围内组合前述步骤。也有可能包含在这些预处理步骤之前、之间或之后的其它清洁步骤。有时,蚀刻步骤包括于衬底的预处理中以增加其表面积。通常通过用包括如硫酸的强酸和/或

如过氧化氢的氧化剂处理衬底,或通过使用如氢氧化钾的强碱性介质和/或如高锰酸钾的氧化剂,来实现这个蚀刻步骤。

[0118] 待与本发明的无电镀浴接触的非导电衬底,尤其非金属表面,可通过所属领域中的手段(例如描述于US 4,617,205,第8行中)进一步预处理,以使其(更为)易于接受或自催化金属或金属合金的沉积。这个预处理步骤称为活化。表面的全部或选定部分可被活化。在步骤(i)与(ii)之间,通过催化金属(例如铜、银、金、钯、铂、铑、钴、钨、铋、导电聚合物或导电性碳黑)、优选地通过催化金属、更优选通过钯、钨以及钴中的一个,执行例如玻璃衬底、硅衬底以及塑料衬底的非导电衬底的这种活化。用催化金属进行的这种活化通常不产生离散金属层但在衬底的表面上产生具有金属点的岛状类结构。在活化内,有可能在其上沉积金属或金属合金之前敏化衬底。这可通过将催化金属吸收在衬底的表面上的达成。

[0119] 在活化之前,塑料衬底经常(但未必)需要进行氧化处理。这些方法也为所属领域中熟知的。这种处理的实例包含通过包括其它氧化剂的酸性或碱性溶液(所述氧化剂例如铬酸、硫酸、过氧化氢、高锰酸、高碘酸盐、铋酸盐、卤素氧化化合物(例如亚氯酸盐、亚氯酸、氯酸盐、过氯酸盐、其相应盐或相应溴和碘衍生物))粗糙化衬底的表面。这类蚀刻溶液的实例例如在EP 2 009 142 B1、EP 1 001 052 A2以及US 4,629,636中公开。后者也公开一种预处理包含活化步骤的塑料表面的方法(其中的实例I和II)。在本发明的上下文中的塑料衬底优选地是选自由以下组成的群组:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 共聚物)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(PI)、聚对苯二甲酸亚乙酯(PET)、液晶聚合物(LCP)、环烯烃共聚物(COC)或制备光可成像介电质的塑料以及前述的混合物。更优选地,塑料衬底是选自由以下组成的群组:聚酰亚胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、环烯烃共聚物(COC)、聚对苯二甲酸亚乙酯(PET)、制备光可成像介电质的塑料以及前述的混合物。

[0120] 尤其用于印刷电路板层压板和其它适合的衬底的示范性且非限制性预处理工艺可包括以下步骤中的一或多个者:

[0121] α) 任选地清洁和任选地调节衬底以提高其吸收。利用清洁剂,去除有机物和其它残余物。其也可含有使表面准备用于以下活化步骤(即增强催化剂的吸收且产生更为均匀的活化表面)的额外物质(调节剂);

[0122] β) 蚀刻衬底的表面,以从其去除氧化物,尤其从通孔中的内部层。这可通过基于过硫酸盐或过氧化物的蚀刻溶液进行;

[0123] x) 与预浸渍溶液(例如通过酸性溶液,例如盐酸溶液或硫酸溶液)接触,任选地与例如氯化钠的碱金属盐、或任选地与额外表面活性剂接触;

[0124] δ) 使衬底的表面与活化剂溶液接触,所述活化剂溶液含有胶态或离子催化金属,从而使衬底的表面对铜或铜合金沉积具有催化性。在步骤x)中预浸渍用以保护活化剂免受吸入和污染,且任选地,尤其优选地,如果活化剂含有离子催化金属,则:

[0125] ε) 任选地,使衬底的表面与还原剂接触,其中离子活化剂的催化金属离子被还原为元素金属;

[0126] 或,如果活化剂含有胶态催化金属,则:

[0127] φ) 任选地,使衬底的表面与加速剂接触,其中从催化金属去除胶体的组分,例如保护性胶体;

[0128] γ) 任选地,使衬底的表面与增强剂接触,所述增强剂由在无电铜镀浴中用作还原

剂的组分组成。

[0129] 在用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的本发明方法的步骤(ii)中,使衬底的表面的至少一部分与本发明的无电铜镀浴接触;且由此铜或铜合金层沉积于衬底的表面的至少一部分上。

[0130] 在步骤(ii)期间,本发明的无电铜镀浴优选地保持在介于20到80°C、更优选地25到60°C且甚至更优选为28到45°C范围内的温度下。

[0131] 在步骤(ii)期间,衬底优选地与本发明的无电铜镀浴接触0.5到30min、更优选地1到25min且甚至更优选为2到20min的镀覆时间。

[0132] 衬底或其表面的至少一部分可与根据本发明的无电镀浴接触。此接触可借助于喷施、擦拭、浸渍、浸没或通过其它适合的方式实现。在铜或铜合金沉积到例如印刷电路板、IC衬底或半导体衬底的衬底的凹陷结构中的情况下,获得由铜或铜合金构成的一或多个电路。如果衬底的表面包括导电材料或由导电材料组成,那么优选在步骤(ii)开始时施加负电位用以改进镀覆工艺的起始。

[0133] 优选在镀覆工艺,即沉积铜或铜合金层期间,搅动本发明的无电铜镀浴。搅动可例如通过本发明的无电镀浴的机械移动(如摇晃、搅拌或连续地抽吸液体)或通过超声波处理、升高温度或气体馈入(例如用空气或例如氩气或氮气的惰性气体吹扫无电镀浴)实现。

[0134] 用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的本发明方法任选地包括其它清洁、蚀刻、还原、冲洗和/或干燥步骤,所述步骤均为所属领域中已知的。用于清洁、还原和蚀刻的适合的方法取决于待使用的衬底且上文已针对可选的预处理步骤(i.a)进行描述。衬底的干燥可通过使衬底经受高温和/或减压和/或气流而实现。

[0135] 在用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的本发明方法中的步骤(ii)尤其可使用水平、卷对轴、竖直与竖直传送带化的镀覆设备来执行。可用于进行根据本发明的方法的尤其适合的镀覆工具公开于US 2012/0213914 A1中。

[0136] 优选在方法步骤(ii)之后包括另一方法步骤(iii),其定义为如下:

[0137] (iii)从电解铜镀浴中沉积铜或铜合金层。

[0138] 出于这个目的的电解铜镀浴为所属领域中所熟知的。其通常包括铜离子、电解质(典型地强酸,例如硫酸、氟硼酸或甲磺酸)、氯离子、任选地一或多个调平剂、任选地一或多个增亮剂以及任选地一或多个载体。这些化合物为所属领域中已知的且公开于例如 WO 2017/037040 A1(第21页第1列到第22页第27列)中。随后在形成于步骤(ii)中的铜或铜合金层的上(直接地)执行电解铜镀覆。因此,在无电解沉积的铜或铜合金层(在步骤(ii)中)上电解(直接地)形成铜或铜合金层。在本发明的一个实施例中,电解铜或铜合金层直接形成于无电解沉积的铜或铜合金层上。

[0139] 如果需要较厚沉积物,那么在用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法中包含步骤(iii)为尤其有利的,这是因为与纯粹的无电解沉积工艺相比,任选地选用的步骤(iii)允许在更短时间段内获得更厚的铜或铜合金层。因此这个步骤在本文中和在所属领域中称为“电解增厚(electrolytic thickening)”。

[0140] 在本发明的一个实施例中,用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法以这个次序包括以下方法步骤:

[0141] (i)提供具有表面的衬底;

[0142] (i.a) 任选地预处理衬底；

[0143] (ii) 使衬底的表面的至少一部分与本发明的无电铜镀浴接触以在衬底的表面上沉积无电解铜或铜合金层；以及

[0144] (iii) 从电解铜电镀浴沉积另一铜或铜合金层以(直接地)在无电解铜或铜合金层上沉积电解铜或铜合金层。

[0145] 在另一方面中,本发明涉及从本发明的无电铜镀浴获得的铜或铜合金层。因此获得的铜或铜合金层优选地具有介于10nm到5 $\mu$ m、更优选地100nm到3 $\mu$ m、甚至更优选地150nm到2.5 $\mu$ m的范围内的厚度。

[0146] 利用用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的本发明方法和从本发明的无电铜镀浴所形成的铜或铜合金层,显示优于现有技术中的已知溶液的多种优点:

[0147] -铜或铜合金层为极有光泽且呈现高光学反射性,尤其在电解增厚之后;

[0148] -铜或铜合金层为极平滑的,尤其在电解增厚之后;

[0149] -本发明的发明人发现,随后从电解镀工艺所沉积的铜或铜合金层的光滑度和光泽度很大程度取决于底层衬底的特性,即在从本发明的无电铜镀浴形成的铜或铜合金层的当前情况下。因此,本发明也允许改进随后从电解镀工艺所沉积的铜或铜合金层的光滑度和光泽度。

[0150] 本发明人将上述优点归因于从本发明的无电铜镀浴获得的铜或铜合金层通常包括至少一种根据式(1)的化合物的实情。通常,所述化合物的量足以达成上文所概述的优点。

[0151] 在本发明的一个实施例中,本发明涉及一种层系统,其包括:

[0152] -具有表面的衬底;

[0153] -在衬底的表面上的从本发明的无电铜镀浴所沉积的铜或铜合金层。

[0154] 在一优选实施例中,本发明涉及一种层系统,其包括:

[0155] -具有表面的衬底;

[0156] -在衬底的表面上的从本发明的无电铜镀浴所沉积的铜或铜合金层;以及

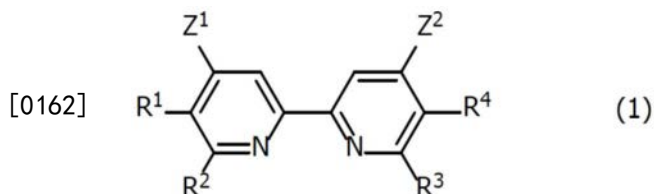
[0157] -在从无电铜镀浴所沉积的所述铜或铜合金层的顶部上的从电解铜电镀浴所沉积的铜或铜合金层。

[0158] 由本发明的无电铜镀浴(用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法的步骤(ii))和电解铜镀浴(用于在衬底的表面上沉积至少一个铜或铜合金层的方法的步骤(iii))形成的层的组合的层厚度优选地介于2 $\mu$ m到80 $\mu$ m、更优选地5 $\mu$ m到40 $\mu$ m、甚至更优选地5 $\mu$ m到25 $\mu$ m的范围内。

[0159] 在另一方面中,本发明涉及一种用于稳定(常规的)无电铜镀浴的方法,所述无电铜镀浴包括铜离子、适合于还原铜离子为金属铜的至少一种还原剂以及至少一种用于铜离子的络合剂,所述方法以这个次序包括以下方法步骤:

[0160] I) 提供无电铜镀浴;以及

[0161] II) 添加至少一种根据式(1)的化合物:



[0163] 其中

[0164]  $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组：氢、羧酸基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、被取代或未被取代的羧酰胺基、腈基、硝基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基、被取代或未被取代的2-乙烯基羧酸盐基、被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基、被取代或未被取代的羟肟酸基以及被取代或未被取代的肟基；

[0165] 前提是 $Z^1$ 和 $Z^2$ 中的至少一个不为氢；

[0166] 且

[0167] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 定义如下：

[0168] i.  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 为氢；或

[0169] ii.  $R^1$ 与 $R^2$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分， $R^3$ 和 $R^4$ 为氢；或

[0170] iii.  $R^3$ 与 $R^4$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分， $R^1$ 和 $R^2$ 为氢；或

[0171] iv.  $R^1$ 与 $R^2$ 以及 $R^3$ 与 $R^4$ 分别一起形成被取代或未被取代的芳环部分。

[0172] 步骤按给定次序实施但不必立即连续实施。其它步骤可包括在所提及步骤之前、之间或之后。

[0173] 在用于稳定(常规的)无电铜镀浴的方法的步骤I)中,提供无电铜镀浴,其包括铜离子、适合于还原铜离子为金属铜的至少一种还原剂以及至少一种用于铜离子的络合剂。这种溶液可为任何已知的常规镀浴。常规的无电铜镀浴为包括所述组分但不包括至少一种根据式(1)的化合物的溶液。

[0174] 在用于稳定(常规的)无电铜镀浴的方法的步骤II)中,将至少一种根据式(1)的化合物添加到所述溶液。通过添加根据式(1)的化合物到(常规的)无电铜镀浴,稳定所述溶液。因此,在其它益处之中,提高其使用期限改进且减小外镀的风险。通过用于稳定无电铜镀浴的方法改进的常规的无电铜镀浴享有在本说明书中所概述的本发明的无电铜镀浴的优点和益处。因此获得的稳定的无电铜镀浴可在用于在衬底的表面上沉积铜或铜合金层的本发明方法中使用。

[0175] 上文所描述的优选实施例和细节进行必要修改后适用于用于稳定(常规的)无电铜镀浴的方法。因此,在本发明的一个方面中,至少一种根据式(1)的化合物可在(常规的)无电铜镀浴中用作稳定剂。

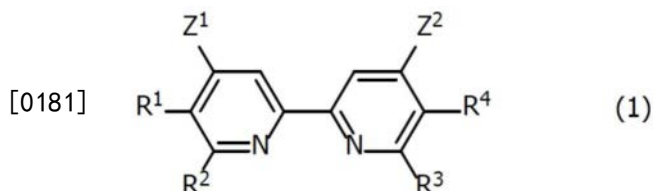
[0176] 在另一方面中,本发明涉及一种用于提供本发明的无电铜镀浴的多部分试剂盒,其包括以下部分A)到D):

[0177] A) 溶液,优选为水溶液,其包括铜离子;

[0178] B) 溶液,优选为水溶液,其包括适合于还原铜离子为金属铜的至少一种还原剂;

[0179] C) 溶液,优选为水溶液,其包括至少一种用于铜离子的络合剂;以及

[0180] D) 溶液,优选为水溶液,其包括至少一种根据式(1)的化合物:



[0182] 其中

[0183]  $Z^1$ 和 $Z^2$ 是独立地选自由以下组成的群组：氢、羧基、羧酸盐基、磺酸基、磺酸盐基、被取代或未被取代的羧酰胺基、腈基、硝基、被取代或未被取代的三烷基铵基、被取代或未被取代的2-羧基乙烯基、被取代或未被取代的2-乙烯基羧酸盐基、被取代或未被取代的2-(三烷基铵)乙烯基、被取代或未被取代的羟肟酸基以及被取代或未被取代的肟基；

[0184] 前提是 $Z^1$ 和 $Z^2$ 中的至少一个不为氢；

[0185] 且

[0186] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 定义如下：

[0187] i.  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 以及 $R^4$ 为氢；或

[0188] ii.  $R^1$ 与 $R^2$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分， $R^3$ 和 $R^4$ 为氢；或

[0189] iii.  $R^3$ 与 $R^4$ 一起形成被取代或未被取代的芳环部分， $R^1$ 和 $R^2$ 为氢；或

[0190] iv.  $R^1$ 与 $R^2$ 以及 $R^3$ 与 $R^4$ 分别一起形成被取代或未被取代的芳环部分。

[0191] 本发明的多部分试剂盒可用于调配本发明的无电铜镀浴，例如通过将部分A) 到D) 混合。为这个目的，以任何适合的比率将部分A) 到D) 混合。因此，由于稀释效应，有可能的是，本发明的多部分试剂盒的个别试剂的浓度可偏离本发明的无电铜镀浴的优选实施例所描述的那些浓度。由于上文所阐述的原因，部分A) 到D) 的溶液优选为水溶液。关于本发明的多部分试剂盒的术语“水溶液 (aqueous solution)”与关于本发明的无电铜镀浴的术语的含义相同。

[0192] 在本发明的一个实施例中，本发明的多部分试剂盒的一或多种个别组分进一步包括例如上文所描述的那些组分，和/或本发明的多部分试剂盒任选地包括例如含有这类组分的水溶液的其它部分。

[0193] 在本发明的一优选实施例中，用于提供本发明的无电铜镀浴的本发明的多部分试剂盒包括以下部分A) 到D)：

[0194] A) 包括浓度介于1g/L到470g/L、优选10g/L到250g/L、更优选地20g/L到80g/L 范围内的铜离子的水溶液；

[0195] B) 包括浓度介于50g/L到600g/L、优选100g/L到450g/L、更优选地100g/L到 400g/L范围内的适合于还原铜离子为金属铜的至少一种还原剂的水溶液；

[0196] C) 包括浓度介于0.18mol/L到2.9mol/L、优选自0.3mol/L到2.0mol/L、更优选地从0.7mol/L到1.5mol/L范围内的至少一种用于铜离子的络合剂的水溶液；以及

[0197] D) 包括浓度介于0.01g/L到150g/L、优选0.05g/L到50g/L、更优选地0.1g/L到25g/L范围内的至少一种根据式(1)的化合物的水溶液。

[0198] 由于上文所阐述的原因，上文所描述的优选实施例和细节进行必要修改后适用于除优选浓度之外的本发明的多部分试剂盒。

[0199] 本发明的多部分试剂盒的一个优点为本发明的无电铜镀浴的制备为便利的。与纯化学品(当处理粉末等时较低浓度，无粉剂)相比，处理(水性)溶液更容易且较安全。此外，

本发明的多部分试剂盒的个别部分的使用期限比本发明的无电铜镀浴的使用期限长得多，这是因为可与彼此反应的组分(例如还原剂和铜离子)仍不彼此接触。

[0200] 也有可能混合所述个别部分之前或之后，进一步稀释本发明的多部分试剂盒的个别部分以与液体介质，优选与水一起制备本发明的无电铜镀浴。

[0201] 与从现有技术已知的无电铜镀浴相比，本发明的另一优点为铜对衬底的表面的覆盖提高。通过所谓的背光测试，这为可测量的。

[0202] 本发明的另一独特的优点为，铜或铜合金层可沉积于例如玻璃光纤和聚酰亚胺箔的柔性材料上，且很好地粘着到那些材料而无任何实质性分层风险。

[0203] 工业实用性

[0204] 本发明尤其适用于电子行业中，且可用于印刷电路板和集成电路(IC)衬底的制造中。

[0205] 实例

[0206] 现将参考以下非限制性实例说明本发明。

[0207] 除非另有说明，否则如在提交本说明书之日可获得的技术数据表中所述使用商业产物。Securiganth<sup>®</sup> 902清洁剂ULS、pH校正溶液、Neoganth<sup>®</sup> B PreDip、Neoganth<sup>®</sup> U 活化剂、Neoganth<sup>®</sup> 还原剂P-WA、Cuparacid<sup>®</sup> AC调平剂以及Cuparacid<sup>®</sup> AC增亮剂为德国安美特(Atotech Deutschland GmbH)生产且发行的产品。除非在本文中另有说明，否则根据在提交之日可获得的说明书中的技术数据表使用这些产品。

[0208] 衬底

[0209] 对于沉积测试，使用裸层压FR-4衬底(来自松下(Panasonic)的MC10EX)。对于通孔覆盖的评估，使用基于材料IS410(来自伊索拉(Isola))、158TC(来自联茂电子(ITEQ))、R-1755C(来自松下(Matsushita/Panasonic))、NP140(来自南亚(Nan Ya))、S1141(来自晟营(Shengy))的试样。试样中的孔直径为1mm。如果需要，那么对衬底进行所属领域中已知的去污处理。对于光泽度测量，使用具有环氧树脂内核材料且具有已轧制和已退火(RA-Cu)或已热退火(HA-Cu, BH-HA-Cu)的铜的层压板。通过利用佳能(Canon) C5535i 进行的全色300x300dpi扫描，将图像导入到适当的图像分析工具(例如Olympus Stream Enterprise)且通过使用关注区域(ROI)工具其中调节通道红色0-150、绿色0-128、蓝色 0-128分析扫描，来评估表面的光泽度(也称为闪亮度)。

[0210] 背光方法：在凹陷结构中的表面的铜或铜合金层覆盖的研究

[0211] 在方法中的具有铜或铜合金的凹陷结构的表面的覆盖可使用在其中分割镀覆试样的工业标准背光测试评定，从而当在强光源上观察时，允许不完全覆盖的区域检测为亮点[授予US 2008/0038450 A1，以全文引用的方式并入本文中]。铜或铜合金沉积物的性质通过在常规的光学显微镜的下观测到的光的量确定。

[0212] 背光测量的结果以D1到D10的标度给出，其中D1意指最不利的结果且D10意指最好结果。显示来自D1到D10的结果的参考样本显示于W0 2013/050332 A1(以引用的方式并入本文中)的图3中。

[0213] 铜或铜合金层厚度测量

[0214] 在测试面板的每一侧上的10个铜垫处测量沉积物厚度。所选铜垫具有不同大小且通过XRF使用XRF仪器Fischerscope X-RAY XDV- $\mu$ (德国翰慕菲希尔(Helmut Fischer

GmbH), 德国 (Germany)) 用以确定层厚度。通过假定沉积物的层状结构, 可从这类XRF 数据计算层厚度。通过所获得的层厚度除以获得所述层厚度所必需的时间计算镀覆速率。

[0215] 衬底上的铜的沉积

[0216] 在衬底的表面上沉积铜之前, 如表1中所描述预处理衬底 (步骤 (i. a))。

[0217] 表1: 镀覆之前的衬底的预处理步骤。

工艺步骤	化合物/产品	浓度	温度 [°C]	时间 [s]
清洁步骤	Securiganth 902 清洁剂 ULS	40 mL/L	45	60
	pH 校正溶液	50 mL/L		
蚀刻步骤	过硫酸钠	150 g/L	30	60
	50 wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq.)	35 mL/L		
预浸渍步骤	Neoganth B PreDip	10 mL/L	40	20
离子活化	Neoganth U 活化剂	225 mL/L	45	35
	pH 校正溶液	1 mL/L		
	pH 值调节到 10			
还原步骤	Neoganth 还原剂 P-WA	3 mL/L	35	35

[0219] 随后, 通过在制备之后将以下组分溶解于具有0.450dm<sup>3</sup>的每一最终体积的水中制备无电接铜镀浴:

[0220] 作为铜离子源的硫酸铜 (1.91g 铜离子)、作为铜离子的络合剂的酒石酸盐 (20.3g)、作为pH调节剂以调节pH到13的NaOH和硫酸、作为适合于还原铜离子为金属铜的还原剂的甲醛 (2.12g) 以及下文给出的量的根据式 (1) 的化合物的0.115wt%溶液, 其中Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>各自为CO<sub>2</sub>H的钾盐, 且其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>以及R<sup>4</sup>为氢 (1mL到20mL)。后一化合物在下文称为“化合物A”。

[0221] 衬底浸入于无电铜镀浴中360s。当镀覆 (步骤 (ii)) 时, 无电铜镀浴具有34°C的温度。

[0222] 且最后, 使用包括CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (86g/L)、98wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq., 245g/L)、NaCl (100 mg/L)、Cuparacid AC调平剂 (15mL/L) 以及Cuparacid AC增亮剂 (4.5mL/L) 的铜镀浴, 对衬底进行电解铜沉积 (电解增厚) 的步骤。在空气注入下, 在20°C下使用0.5A进行沉积900s (步骤 (iii))。

[0223] 作为比较例, 分别以下文给出的浓度使用不具有根据式 (1) 的化合物的无电铜镀浴、具有2,2-联吡啶和4,4-二甲基-2,2-联吡啶的无电铜镀浴。结果概述于下表中:

[0224] 表2: 无电解铜沉积的镀覆速率。

条目	体积添加物溶液 [mL]	镀覆速率 [ $\mu\text{m}/0.1\text{h}$ ]
1	0mL*	0.54
2	1mL化合物A	0.55
3	5mL化合物A	0.48
4	10mL化合物A	0.65
5	20mL化合物A	0.70
6	11mL 2,2-联吡啶* <sup>b</sup>	0.36

7	5mL 4,4-二甲基-2,2-联吡啶* <sup>c</sup>	0.31
---	-----------------------------------	------

[0226] \*比较实例;<sup>b</sup>与条目4相当的在镀浴中的2,2-联吡啶的浓度;<sup>c</sup>使用4,4-二甲基-2,2-联吡啶的0.115wt%溶液。

[0227] 与从比较镀浴获得的铜或铜合金层相比,在电解铜加强之后,从本发明的无电铜镀浴获得的铜或铜合金层为极有光泽的且显示优良的光泽度(参见表3)。此外,在这些情况下,本发明的铜层系统允许获得与比较酮相比优良的光泽度值。不具有任何稳定剂的比较无电铜镀浴快速显示大量外镀,使这类溶液对于商业目的无用。与具有稳定剂的比较实例相比,本发明实例的镀覆速率也为极高的。

[0228] 表3:闪亮度的定量。

编号	体积添加物溶液	RA-Cu	HA-Cu	BH-HA-Cu
1	0mL*	98%	71%	85%
2	1mL化合物A	99%	65%	84%
3	5mL化合物A	97%	68%	77%
4	10mL化合物A	94%	58%	91%
5	20mL化合物A	63%	59%	86%
6	11mL 2,2-联吡啶* <sup>b</sup>	58%	17%	66%
7	5mL 4,4-二甲基-2,2-联吡啶* <sup>c</sup>	30%	--	
8	10mL 4,4-二甲基-2,2-联吡啶* <sup>c</sup>	29%	--	

[0230] \*比较实例;<sup>b</sup>与条目4相当的在镀浴中的2,2-联吡啶的浓度;<sup>c</sup>使用4,4-二甲基-2,2-联吡啶的0.115wt%溶液。

[0231] 包括根据式(1)的化合物的本发明的无电铜镀浴允许比具有稳定剂的比较镀浴大多许多的光泽度。此外,在步骤(iii)中,这为在更广的应用电流密度下可达成的。

[0232] 表4:背光测试。

	体积添加物溶液[mL]	NP140 (南亚)	IS 410 (伊索拉)	R-1755C (松下)	
[0233]	1	20 mL 化合物 A	D7.5	D9.5	D8.5
	2	11 mL 2,2-联吡啶*	D7	D5.5	D6.5

[0234] \*比较实例

[0235] 在无电解沉积之后,执行背光测试。显而易见,与包括2,2-联吡啶和4,4-二甲基-2,2-联吡啶而非根据式(1)的化合物的镀浴相比,本发明的无电铜镀浴允许改进覆盖。

[0236] 总体来说,仅本发明的实例显示溶液的充分地高的镀覆速率和稳定性以及高光泽度和沉积物覆盖。考虑本文中所公开的本发明的本说明书或实践,所属领域的技术人员将清楚本发明的其它实施例。打算说明书和实例仅视为示范性的,其中本发明的真正范围仅通过以下权利要求书定义。