



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104040026 B

(45)授权公告日 2019.01.01

(21)申请号 201280049015.6

(22)申请日 2012.10.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104040026 A

(43)申请公布日 2014.09.10

(30)优先权数据

11183991.6 2011.10.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/069388 2012.10.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/050332 EN 2013.04.11

(73)专利权人 埃托特克德国有限公司

地址 德国柏林

(72)发明人 E·施泰因豪泽 S·勒泽勒

S·维泽 T·C·L·阮

L·施坦普

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张海涛 于辉

(51)Int.Cl.

G23C 18/40(2006.01)

(56)对比文件

CN 101104929 A, 2008.01.16, 说明书第3页
最后一段-第4页第6段, 第5页第5段, 第6页第2
段-第7页第1段.

US 5741555 A, 1998.04.21, 第8栏第26行-
第9栏第18行.

US 5846925 A, 1998.12.08, 第3栏第35-45
行, 第6栏第55行-第7栏第45行.

US 6660071 B2, 2003.12.09, 第2栏第45-55
行, 第60行-第3栏第68行.

US 7220296 B1, 2007.05.22, 全文.

US 4617205, 1986.10.14, 全文.

CN 1867697 A, 2006.11.22, 全文.

CN 102191491 A, 2011.09.21, 全文.

审查员 王姗

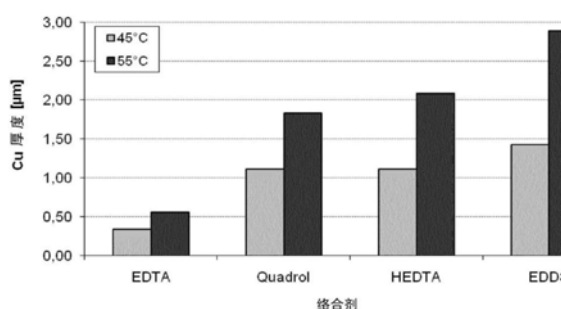
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

不含甲醛的化学镀铜溶液

(57)摘要

本发明涉及一种化学镀铜水溶液, 其包含铜离子来源, 作为还原剂的乙醛酸来源, 及至少一种聚氨基二丁二酸或至少一种聚氨基单丁二酸、或至少一种聚氨基二丁二酸与至少一种聚氨基单丁二酸的混合物作为络合剂, 本发明还涉及一种利用该溶液进行化学镀铜的方法及该溶液用于镀基板的用途。



1. 一种化学镀铜水溶液,其包含铜离子来源,
作为还原剂的乙醛酸来源,和
作为络合剂的至少一种聚氨基二丁二酸、或至少一种聚氨基单丁二酸、或至少一种聚氨基二丁二酸与至少一种聚氨基单丁二酸的混合物,
其中该络合剂与铜离子的摩尔比是在1.1:1至5:1的范围内,其中乙醛酸与络合剂的摩尔比为2:1至3.6:1,其中铜离子浓度为0.031-0.047mol/l,乙醛酸浓度为0.027-0.270mol/l,络合剂浓度为0.034-0.171mol/l,
所述化学镀铜水溶液不含有硫代羧酸。
2. 如权利要求1的化学镀铜水溶液,其中该络合剂与铜离子的摩尔比是在1.5:1至5:1的范围内。
3. 如权利要求1的化学镀铜水溶液,其中该络合剂为至少一种聚氨基二丁二酸。
4. 如权利要求1的化学镀铜水溶液,其中该络合剂为乙二胺-N,N'-二丁二酸(EDDS)。
5. 如权利要求1的化学镀铜水溶液,其中该溶液进一步包含一种或多种稳定剂。
6. 如权利要求5的化学镀铜水溶液,其中该稳定剂选自联吡啶、菲咯啉、巯基-苯并噻唑、硫脲或其衍生物、氰化物、硫氰酸盐、碘化物、乙醇胺、巯基-苯并三唑、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、聚合物聚丙烯酰胺类、聚丙烯酸酯类、聚乙二醇类或聚丙二醇类。
7. 如权利要求5的化学镀铜水溶液,其中该稳定剂选自聚丙烯酰胺类的共聚物、聚丙烯酸酯类的共聚物、聚乙二醇类的共聚物、或聚丙二醇类的共聚物。
8. 如权利要求1的化学镀铜水溶液,其中该溶液进一步包含氢氧根离子来源。
9. 如权利要求1的化学镀铜水溶液,其中该溶液除含乙醛酸外还包含第二还原剂。
10. 如权利要求9的化学镀铜水溶液,其中该第二还原剂选自连二磷酸、乙醇酸、甲酸及这些酸的盐。
11. 一种用于化学镀铜的方法,该方法包括使基板与如权利要求1至10中任一项的化学镀铜水溶液接触。
12. 如权利要求11的方法,其是在20-60℃的范围内的温度下进行。
13. 一种如权利要求1至10中任一项的化学镀铜水溶液的用途,其用于印刷电路板、集成电路基板、晶片、模塑互连器件、显示器或塑料零件的镀覆。
14. 一种如权利要求1至10中任一项的化学镀铜水溶液的用途,其用于玻璃基板的镀覆。
15. 如权利要求14的用途,其用于显示器的玻璃基板的镀覆。

不含甲醛的化学镀铜溶液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学镀铜溶液、利用该溶液进行化学镀铜的方法及该溶液用于镀基板的用途。

背景技术

[0002] 化学镀为在无外部电子供应的帮助下连续金属膜的受控自催化沉积。可预处理非金属表面以使其对沉积具有接受性或催化性。表面的全部或所选部分宜经预处理。化学镀铜浴的主要组分为铜盐、络合剂、还原剂及作为视情况选用的成分的碱，及添加剂，例如稳定剂。络合剂用于整合所沉积的铜且防止铜自溶液中沉淀（也即呈氢氧化物及其类似物形式）。将铜整合使得铜可被还原剂利用，该还原剂将铜离子转化为金属形式。

[0003] 常见的化学镀铜浴使用甲醛作为还原剂。甲醛为常见化学镀铜方法的最重要且公认的还原剂。1987年，美国环境保护局（U.S. Environmental Protection Agency）将甲醛分类为可能的人类致癌物。2004年6月，国际癌症研究机构（International Agency for Research on Cancer; IARC）将甲醛分类为人类致癌物。因此，已开发出不含甲醛的化学镀铜浴来满足安全性及职业健康要求。

[0004] US4,617,205揭示了一种用于铜的化学镀沉积的组合物，其包含铜离子、作为还原剂的乙醛酸盐，及络合剂，例如EDTA，其能够与铜形成强于乙二酸铜络合物的络合物。

[0005] US7,220,296教导了一种化学镀浴，其包含水溶性的铜化合物、乙醛酸及络合剂（可为EDTA）。

[0006] US20020064592揭示了一种化学镀浴，其包含铜离子来源、作为还原剂的乙醛酸或甲醛，及作为络合剂的EDTA、酒石酸盐或烷醇胺。

[0007] US20080223253揭示了一种化学镀铜溶液，其包括铜盐、可选自甲醛、多聚甲醛、乙醛酸、 NaBH_4 、 KBH_4 、 NaH_2PO_2 、肼、福尔马林、多醚（诸如葡萄糖）及其混合物的还原剂，及可选自乙二胺四乙酸（EDTA）、羟乙基乙二胺三乙酸（HEDTA）、环己烷二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸及四（2-羟丙基）乙二胺（下文也称为“Quadrol”，其为BASF公司的商标）的络合剂。

[0008] EDTA、HEDTA、四（2-羟丙基）乙二胺及其它相关络合剂的缺陷在于缺乏生物降解性。

[0009] 镀铜溶液的性能一般不可预测且主要视其组分（尤其是络合剂及还原剂）及其组分的摩尔比而定。

发明内容

[0010] 本发明的一目标为提供不含甲醛的化学镀铜溶液。

[0011] 另一目标在于提供具有改善性能（例如改善的铜沉积速率）的化学镀铜溶液。

[0012] 本发明的另一目标在于采用铜的生物可降解络合剂的化学镀铜溶液。

[0013] 又一目标在于不含甲醛的镀铜溶液必须达到甲醛化学镀铜浴的标准。其应适合应用于水平过程与垂直过程，其中最终产品例如用于高端技术，如HDI（高密度互连）PCB及IC

基板(IC=集成电路,PCB=印刷电路板)。该溶液也应适于制造显示器。

[0014] 本发明提供一种化学镀铜溶液,其包含

[0015] -铜离子来源,

[0016] -作为还原剂的乙醛酸来源,及

[0017] -至少一种聚氨基二丁二酸或至少一种聚氨基单丁二酸,或至少一种聚氨基二丁二酸与至少一种聚氨基单丁二酸的混合物作为络合剂,

[0018] 其中络合剂与铜离子的摩尔比在1.1:1至5:1的范围内。

[0019] 一个或多个上述目标通过如权利要求1的化学镀铜溶液(下文缩写为“溶液”)或通过如从属权利要求及说明书中所述的有利的实施方式来完成。

[0020] 权利要求1的溶液不含甲醛且显示出改善的铜沉积速率。可达到0.15-1.0 $\mu\text{m}/10\text{min}$ 、0.15-1.5 $\mu\text{m}/10\text{min}$ 或甚至0.15-2.0 $\mu\text{m}/10\text{min}$ 的沉积速率。

[0021] 此新颖且不含甲醛的铜浴的优势在于良好的浴性能、浴稳定性、良好的覆盖性、高沉积速度及低鼓泡趋势。关键的浴组分甲醛以无毒还原剂替代。

[0022] 络合剂聚氨基二丁二酸或聚氨基单丁二酸与铜离子的摩尔比导致镀液的有利性质,即氢氧化铜沉淀受到抑制、浴稳定性及镀铜过程中气泡形成受到抑制,如下文及工作实例中进一步解释。

[0023] 在本发明的一个实施方式中,乙醛酸与络合剂的摩尔比为<4.6:1。本发明中显示,就例如覆盖性、背光及钝化而论,此摩尔比对铜沉积于基板上的质量具有有利影响。乙醛酸与络合剂(具体而言为EDDS)的进一步有利摩尔比为 $\leq 4.5:1$ 、 $\leq 4.2:1$ 、 $\leq 4.0:1$ 、 $\leq 3.8:1$ 、 $\leq 3.6:1$ 。乙醛酸与络合剂(具体而言为EDDS)的摩尔比的优选下限为0.45:1或0.7:1、1:1或2:1。因此,乙醛酸与络合剂(具体而言为EDDS)的摩尔比的优选范围为0.45:1至4.5:1、0.45:1至4.2:1、0.45:1至4.0:1、0.45:1至3.8:1或0.45:1至3.6:1。其它优选范围为1:1至4.5:1、1:1至4.2:1、1:1至4.0:1、1:1至3.8:1或1:1至3.6:1。乙醛酸与络合剂(具体而言为EDDS)的摩尔比的其它优选范围为2:1至4.5:1、2:1至4.2:1、2:1至4.0:1、2:1至3.8:1或2:1至3.6:1。该比率与络合剂的摩尔浓度量有关,若使用一种以上络合剂,则就此而论意谓络合剂的总摩尔浓度量。乙醛酸的摩尔浓度优选地至少高达溶液中铜的摩尔浓度,更优选地更高。因此,乙醛酸与Cu的摩尔比优选 $\geq 1:1$ 、优选 $\geq 1.5:1$ 、更优选 $\geq 2:1$ 。

[0024] 聚氨基二丁二酸及聚氨基单丁二酸显示出极好或甚至高的生物降解性。本发明的镀液不含乙二胺四乙酸(EDTA)、N'-(2-羟乙基)-乙二胺-N,N'-三乙酸(HEDTA)及四(2-羟丙基)乙二胺。

[0025] 本发明的溶液及本发明的方法程优选用于涂布印刷电路板、芯片载体(chip carrier)及半导体晶片或也用于涂布任何其它电路载体及互连装置。该溶液具体而言用于印刷电路板及芯片载体,以及半导体晶片,以将表面、沟槽、微盲孔(blind micro vias)、通孔道(through hole vias)(通孔)及类似结构镀铜。

[0026] 具体而言,本发明的溶液或本发明的方法程可用于在印刷电路板、芯片、载体、晶片及各种其它互连装置的表面上、沟槽、微盲孔、通孔及相当结构中沉积铜。如本发明中所用,术语“通孔道”或“通孔”涵盖所有种类的通孔通道且包括硅晶片中所谓的“穿硅孔(through silicon via)”。

[0027] 对溶液设想的另一应用为显示器应用的金属化。就此而言,将铜特别地沉积于玻

璃基板上,特别是在平板玻璃表面上。与至今使用的金属溅镀方法相比,玻璃基板上的湿式化学镀铜沉积为有利的。与溅镀技术相比,可用湿式化学镀沉积实现的益处尤其在于玻璃基板的内应力减小及弯曲减小、设备维护减少、金属的有效使用、材料废料减少。此外,用本发明的溶液达到玻璃基板上的高的铜沉积速率,尤其在用相对较少金属晶种预处理的玻璃基板上。

[0028] 本发明的溶液为水溶液。术语“水溶液”意谓主要的液体介质(其为溶液中的溶剂)为水。可添加其它可与水混溶的液体,例如醇及其它极性有机液体,其可与水混溶。

[0029] 本发明的溶液可通过将所有组分溶解于水性液体介质中,优选于水中来制备。

[0030] 该溶液含有铜离子来源,其可例如为任何水溶性铜盐。铜可例如且不限于以硫酸铜、氯化铜、硝酸铜、乙酸铜、甲烷磺酸铜($(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2\text{Cu}$)、氢氧化铜;或其水合物形式添加。

[0031] 使用上述还原剂的化学镀铜浴优选采用相对较高pH值,通常在11与14或12.5与14之间,优选在12.5与13.5之间或12.8与13.3之间。pH值一般通过氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化锂(LiOH)、氢氧化铵或氢氧化四甲铵(TMAH)来调节。因此,溶液可含有氢氧根离子来源,例如且不限于一或多种上文所列化合物。若需要溶液碱性pH值且若pH值尚未通过其它组分而处于碱性范围内,则例如添加氢氧化物来源。

[0032] 因为乙二酸钾的溶解性较高,所以尤其优选为使用氢氧化钾。通过氧化用作还原剂的乙醛酸而在溶液中形成乙二酸根阴离子。

[0033] 乙醛酸为用于将铜离子还原为元素铜的还原剂。如本文所用,术语“乙醛酸”包括未解离乙醛酸以及乙醛酸根离子。在溶液中,可存在未解离乙醛酸及乙醛酸根离子。所存在的物质(酸或盐)的确切性质将视溶液pH值而定。相同考虑适用于其它弱酸及弱碱。

[0034] 术语“乙醛酸来源”涵盖乙醛酸及所有可在水溶液中转化为乙醛酸的化合物。在水溶液中,含醛的酸与其水合物平衡。乙醛酸的适合来源为二卤乙酸,诸如二氯乙酸,其将在含水介质中水解为乙醛酸水合物。乙醛酸的替代性来源为亚硫酸氢盐加合物,如为可水解酯或其它酸衍生物。亚硫酸氢盐加合物可添加至组合物中或当场形成。亚硫酸氢盐加合物可由乙醛酸盐及亚硫酸氢盐、亚硫酸盐或偏亚硫酸氢盐制得。

[0035] 必要时可添加一种或多种其它还原剂,例如连二磷酸、乙醇酸或甲酸,或上述酸的盐。然而,本发明的溶液不含甲醛。因此,该溶液不含甲醛。其它还原剂优选为充当还原剂,但不能作为唯一还原剂使用的试剂(参看US7,220,296第4栏第20-43行及第54-62行)。在此意义上,另一还原剂也称为“增强剂”。

[0036] 聚氨基二丁二酸为具有两个或两个以上氮原子的化合物,其中2个氮键结于丁二酸(或盐)基团,优选仅两个氮原子各自连接有一个丁二酸(或盐)基团。如本文所用,术语丁二酸包括其盐。该化合物具有至少2个氮原子,且由于胺的商业可获得性,优选具有不超过约10个氮原子,更优选不超过约6个氮原子、最优选2个氮原子。未连接有丁二酸部分的氮原子最优选经氢原子取代。丁二酸基团更优选在末端氮原子上,最优选地,该氮各自也具有氢取代基。末端意谓存在于化合物中的第一个或最后一个氮原子,而不论其它取代基为何。末端氮的另一定义为在连接丁二酸部分之前的一级胺氮。在连接丁二酸部分之后,末端氮转移至二级胺氮。因为一个氮上的两个丁二酸基团的位阻,所以具有丁二酸基团的各氮优选仅具有一个这种基团。具有丁二酸基团的氮上的其余键优选由氢或烷基或亚烷基(直链、支化或环状,包括接合一个以上氮原子或接合单个氮原子的一个以上键的环状结构,优选为

直链)或具有醚或硫醚键接的这种基团(均优选具有1至10个碳原子、更优选1至6个、最优选1至3个碳原子,但最优选为氢)填补。优选烷基为甲基、乙基及丙基。氮原子更优选由亚烷基键联,该亚烷基优选各自具有2至12个碳原子、更优选2至10个碳原子、甚至更优选2至8个、最优选2至6个碳原子,也即为亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基。聚氨基二丁二酸化合物优选具有至少约10个碳原子且优选具有至多约50个、更优选至多约40个、最优选至多约30个碳原子。术语“丁二酸”在本文中用于酸及其盐;盐包括金属阳离子(例如钾、钠)及铵或胺盐。

[0037] 适用于实践本发明的聚氨基二丁二酸为未经取代(优选地)或经惰性取代,也即经不会不期望地干扰所选应用中聚氨基二丁二酸的活性的基团取代。这种惰性取代基包括烷基(优选具有1至6个碳原子);芳基,包括芳基烷基及烷基芳基(优选具有6至12个碳原子),其中烷基为优选且烷基中甲基及乙基为优选。

[0038] 惰性取代基宜在分子的任何部分上,优选在碳原子上,更优选在亚烷基(例如在氮原子之间或在羧酸基团之间的亚烷基)上,最优选在氮基团之间的亚烷基上。

[0039] 优选的聚氨基二丁二酸包括乙二胺-N,N'-二丁二酸(EDDS)、二亚乙基三胺-N,N''-二丁二酸、三亚乙基四胺-N,N'''-二丁二酸、1,6己二胺-N,N'-二丁二酸、四亚乙基五胺-N,N''''-二丁二酸、2-羟基亚丙基-1,3-二胺-N,N'-二丁二酸、1,2丙二胺-N,N'-二丁二酸、1,3-丙二胺-N,N''-二丁二酸、顺式环己烷二胺-N,N'-二丁二酸、反式环己烷二胺-N,N'-二丁二酸及乙二醇双(2-氨基乙基醚)-N,N'-二丁二酸(ethylenebis(oxyethylenenitrilo)-N,N'-disuccinic acid)。优选的聚氨基二丁二酸为乙二胺-N,N'-二丁二酸。

[0040] 这种聚氨基二丁二酸可例如通过Kezerian等人于U.S.专利3,158,635(以全文引用的方式并入本文中)中揭示的过程制备。Kezerian等人揭示使顺丁烯二酸酐(或酯或盐)与对应于所需聚氨基二丁二酸的多元胺在碱性条件下反应。该反应得到许多光学异构体,例如因为乙二胺二丁二酸中存在两个不对称碳原子,所以乙二胺与顺丁烯二酸酐的反应得到三种光学异构体[R,R]、[S,S]及[S,R]乙二胺二丁二酸(EDDS)的混合物。这些混合物以混合物形式使用,或者通过目前现有技术中的方法分离以获得所需异构体。或者,[S,S]异构体通过诸如L-天冬氨酸的酸与诸如1,2-二溴乙烷的化合物反应来制备,如Neal及Rose,“Stereospecific Ligands and Their Complexes of Ethylenediaminedisuccinic Acid”,Inorganic Chemistry,第7卷,(1968),第2405-2412页所述。

[0041] 聚氨基单丁二酸为具有至少两个氮原子且丁二酸(或盐)部分连接于一个氮原子的化合物。该化合物优选具有至少2个氮原子且由于胺的商业可获得性,优选具有不超过约10个氮原子、更优选不超过约6个,最优选2个氮原子。其余氮原子(即未连接有丁二酸部分的原子)优选经氢原子取代。尽管丁二酸部分可连接于任何胺,但丁二酸基团优选连接于末端氮原子。末端意谓化合物中存在的第一个或最后一个胺,而不论其它取代基如何。末端氮的另一定义为一级胺氮,随后连接丁二酸部分。在连接丁二酸部分之后,末端氮转移至二级胺的氮。具有丁二酸基团的氮上的其余键优选由氢或烷基或亚烷基(直链、支化或环状,包括接合一个以上氮原子或接合单个氮原子的一个以上键的环状结构,优选为直链)或具有醚或硫醚键联的这种基团(均优选具有1至10个碳原子、更优选1至6个、最优选1至3个碳原子,但最优选为氢)填充。优选烷基为甲基、乙基及丙基。氮原子一般由亚烷基键联,这种亚烷基各自具有2至12个碳原子、优选2至10个碳原子、更优选2至8个且最优选2至6个碳原子,

也即为亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基。聚氨基单丁二酸化合物优选具有至少约6个碳原子且优选具有至多约50个、更优选至多约40个且最优选至多约30个碳原子。适用于实践本发明的聚氨基单丁二酸为未经取代(优选地)或如上文关于聚氨基二丁二酸化合物所述经惰性取代。

[0042] 优选的聚氨基单丁二酸包括乙二胺单丁二酸、二亚乙基三胺单丁二酸、三亚乙基四胺单丁二酸、1,6-己二胺单丁二酸、四亚乙基五胺单丁二酸、2-羟基亚丙基-1,3-二胺单丁二酸、1,2-丙二胺单丁二酸、1,3-丙二胺单丁二酸、顺式环己烷二胺单丁二酸、反式环己烷二胺单丁二酸及乙二醇双(2-氨基乙基醚)单丁二酸。优选的聚氨基单丁二酸为乙二胺单丁二酸。

[0043] 这种聚氨基单丁二酸可例如通过Bersworth等人于U.S. 专利2,761,874(其揭示内容以引用的方式并入本文中)中及如Jpn.Kokai Tokyo Koho JP57,116,031中揭示的方法来制备。一般而言,Bersworth等人揭示使在温和条件下的亚烷基二胺及二亚烷基三胺与在温和条件下(于醇)中的顺丁烯二酸酯反应,得到N-烷基取代的天冬氨酸的胺基衍生物。该反应得到R异构体与S异构体的混合物。

[0044] 在一个实施方式中,当溶液含有聚氨基二丁二酸与聚氨基单丁二酸的混合物时,聚氨基二丁二酸与聚氨基单丁二酸的聚氨基取代基优选相同。因此举例而言,若聚氨基二丁二酸为乙二胺-N,N'-二丁二酸,则多元胺单丁二酸为乙二胺单丁二酸。

[0045] 在一优选实施方式中,将乙二胺-N,N'-二丁二酸(EDDS)用作络合剂。EDDS因为其高生物降解性而为优选络合剂。含生物可降解络合剂(如酒石酸盐)的其它化学镀铜浴通常使用毒性共金属镍。已发现可在本发明中避免毒性共金属。因此,本发明的溶液不含毒性共金属。本发明的溶液优选无镍。

[0046] 本发明的发明人已发现在包含乙醛酸及EDDS的本发明溶液中获得显著改善的铜沉积速率。因为在采用甲醛的比较例中,当将甲醛-EDDS组合与甲醛-EDTA相比时,铜沉积未改善或仅稍有改善,所以此为出乎意料的结果。

[0047] 术语“EDDS”包括外消旋EDDS或其所有光学活性异构体,诸如(S,S)-EDDS,及其盐及衍生物。该术语优选意谓(S,S)-EDDS或其盐。EDDS可通过PCT/GB94/02397的方法来制备。在溶液中,视溶液pH值而定,可存在乙二胺二丁二酸及乙二胺二丁二酸根离子。

[0048] 在一个实施方式中,本发明的溶液含有以下浓度的铜离子、络合剂(优选为EDDS)及乙醛酸:

[0049] Cu离子: 1-5 g/l 对应于 0.016-0.079mol/l

[0050] 络合剂: 5-50g/l 对应于 0.034-0.171mol/l

[0051] 乙醛酸: 2-20g/l 对应于 0.027-0.270mol/l

[0052] 本发明的溶液更优选含有以下浓度的铜离子、络合剂(优选为EDDS)及乙醛酸:

[0053] Cu离子: 2-3g/l 对应于 0.031-0.047mol/l

[0054] 络合剂: 20-40g/l 对应于 0.068-0.137mol/l

[0055] 乙醛酸: 2-20g/l 对应于 0.027-0.270mol/l

[0056] 在本发明中,络合剂(就此而论意谓络合剂总量,也即若使用一种以上络合剂,则为所有络合剂的摩尔数之和)与铜离子的摩尔比处于1.1:1至5:1,更优选1.5:1至5:1的范围内。已显示当使用此摩尔比时,也即当络合剂(具体而言为EDDS)以相对于铜过量的摩尔

浓度使用时,本发明的溶液具有更好的性能。在本发明中,当将乙醛酸用作还原剂时,显示出络合剂(具体而言为EDDS)与铜至少1.1:1的摩尔比为络合铜离子所必需。摩尔比<1:1引起氢氧化铜沉淀且可能不发生镀铜。另一方面,>5:1的摩尔比会在镀铜过程中引起浴不稳定性及在基板表面上的高气泡形成。

[0057] 在另一实施方式中,络合剂(就此而论意谓络合剂总量)与铜离子的摩尔比为2:1至5:1,更优选为3:1至5:1。若在沉积期间搅动铜浴,优选使用空气搅动,且当除乙醛酸外还使用另一还原剂(也称为“增强剂”)时,其中该另一还原剂优选选自乙醇酸、连二磷酸或甲酸,最优选为乙醇酸,则此实例为尤其有利的。

[0058] 本发明的溶液可包含且不一定包含其它组分,例如稳定剂、表面活性剂、添加剂(作为速率控制添加剂)、晶粒微化添加剂、pH值缓冲剂、pH值调节剂及增强剂。这种其它组分例如描述于以下文献(以全文引用的方式并入)中:US4,617,205(具体而言为第6栏第17行至第7栏第25行的揭示内容)、US7,220,296(具体而言为第4栏第63行至第6栏第26行)、US2008/0223253(具体而言参看段落0033及0038)。

[0059] 稳定剂为针对本体溶液中不期望的外镀(outplating)使化学镀溶液稳定的化合物。术语“外镀”意谓非特定及/或不受控制的铜沉积。铜(II)的还原应仅在所需基板表面上发生而非在整个浴中是不特定的。稳定化功能可例如通过充当催化剂毒物的物质(例如含有硫或其它硫族化物的化合物)或通过形成铜(I)络合物、由此抑制形成氧化铜(I)的化合物来实现。

[0060] 适合的稳定剂为(不限于)联吡啶(2,2'-联吡啶、4,4'联吡啶)、菲咯啉、巯基-苯并噻唑、硫脲或其衍生物(如二乙基硫脲)、氰化物(如NaCN、KCN、 $K_4[Fe(CN)_6]$)、硫氰酸盐、碘化物、乙醇胺、巯基-苯并三唑、 $Na_2S_2O_3$ 、聚合物(如聚丙烯酰胺类、聚丙烯酸酯类、聚乙二醇类或聚丙二醇类及其共聚物),其中2,2'-联吡啶(缩写为“DP”)、二乙基-硫脲、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 、NaCN及巯基-苯并噻唑为尤其适合的。

[0061] 在一个实施方式中,主要由于环境及职业健康原因,稳定剂选自无氰化物的稳定剂。因此,本发明的溶液优选无氰化物。就此而论,2,2'-联吡啶为优选的稳定剂。联吡啶优选以1-10mg/l的量添加。

[0062] 欧洲申请EP1876262揭示一种化学镀铜浴,其含有一或多种硫代羧酸作为必需组分。EP1876262中提及的硫代化合物包括具有式 $HS-(CX_1)_r-(CHX_2)_s-COOH$ 的化合物,其中 X_1 为-H或-COOH; X_2 为-H或-SH; r 及 s 为正整数,其中 r 为0至2,或0或1;且 s 为1或2。EP1876262中提及的硫代化合物的特定实例为硫代乙醇酸、硫代丙酸、硫代苹果酸及二硫代二丁二酸。根据EP1876262,这种硫代羧酸与乙醛酸及其盐可兼容且通过防止形成氧化铜来使化学镀的铜组合物稳定化。根据EP1876262,硫代化合物的必需最少量为0.01ppm。在本发明中,显示出当EP1876262中一般地及特定地提及的硫代羧酸组分免于使用或至少低于EP1876262中提及的限度时,化学镀铜浴的性能较好。可存在痕量的如EP1876262中一般地及特定地提及的硫代羧酸,前提为该量低于0.01ppm。然而,优选不将硫代羧酸添加至本发明的溶液中,也即该浴不含有EP1876262中一般地及特定地提及的任何硫代羧酸。

[0063] 在另一方面中,本发明涉及一种化学镀铜方法,该方法包含使基板与如上所述的化学镀铜溶液接触。

[0064] 举例而言,基板可浸渍或浸没于本发明的溶液中。在该方法中,可将基板的整个表

面或仅所选部分镀铜。

[0065] 优选在使用期间搅动溶液。具体而言,可使用工作搅动及/或溶液搅动。优选搅动种类为溶液的空气搅动。空气搅动可通过将空气鼓泡经过使用中的溶液来实现。

[0066] 该方法将进行一段充足时间以得到所需厚度的沉积物,所需厚度又将视特定应用而定。

[0067] 所设想的本发明的一个应用将尤其适用于制备印刷电路板。根据本发明方法的铜的化学镀沉积尤其可用于印刷电路板中的孔、表面、沟槽、盲微通道的穿镀(through-plating)。双侧或多层板(刚性或挠性的)可借助于本发明来镀覆。

[0068] 本发明的方法可适用于提供厚度在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的范围内,优选在 $0.25\mu\text{m}$ 与 $3\mu\text{m}$ 之间的化学镀的铜沉积物。

[0069] 一般用于印刷电路板制造的基板最经常为环氧树脂或环氧玻璃复合物。但可使用其它物质,特别为酚醛树脂、聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺、聚苯醚、双顺丁烯二酸三嗪-树脂(bismalein triazine-resins, BT树脂)、氰酸酯及聚砜。

[0070] 除在印刷电路板制造中应用该方法外,也可发现该方法一般适用于镀非导电性基板,包括塑料,诸如丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)及聚碳酸酯;陶瓷及玻璃。

[0071] 在本发明方法的一个实施方式中,该方法在 $20-60^{\circ}\text{C}$ 、优选 $20-55^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $20-50^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $20-45^{\circ}\text{C}$ 且最优选 $20-40^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下进行。因为使用目前技术的基于甲醛的溶液,对于良好电镀效能,尤其对于足够铜沉积速率,必需有较高温度,所以此实施方式极为有利。

[0072] 欲镀铜的基板的表面,也即基板表面,尤其是非金属表面,可通过本领域范围内的方法来预处理(例如US4,617,205第8栏中所述),以使其针对铜沉积具有更高可接受性或自催化性。表面的全部或所选部分可经预处理。然而,并非在每一情况下均必需预处理且视基板及表面的种类而定。在预处理中,可使基板敏化,随后在其上沉积化学镀铜。此举可通过使催化金属(诸如贵金属,例如钯)吸附于基板表面上来实现。

[0073] 预处理过程主要视参数(如基板、所需应用及铜表面的所需性质)而定。

[0074] 尤其用于印刷电路板层合物及其它适合基板的例示性及非限制性预处理过程可包含以下步骤:

[0075] a) 使基板与活化剂溶液接触,该溶液含有胶态或离子性催化金属,诸如贵金属,优选为钯,使得基板表面变得具催化性,

[0076] 及视情况,尤其若活化剂含有离子催化金属,则

[0077] b) 使基板与还原剂接触,其中离子活化剂的金属离子被还原为元素金属,

[0078] 或者,若活化剂含有胶态催化金属,则

[0079] c) 使基板与加速剂接触,其中将胶体(例如保护性胶体)的组分自催化金属移除。

[0080] 优选在上述步骤a)之前可视情况以任何组合执行的其它步骤为:

[0081] i. 清洁及调节基板以增加吸附。用清洁剂移除有机物及其它残余物。清洁剂也可含有使表面准备用于活化步骤,也即增强催化剂吸附并产生更均匀的活化表面的其它物质(调节剂)。

[0082] ii. 蚀刻该基板以自铜表面、尤其自孔的内层移除氧化物。这可通过基于过硫酸盐或过氧化物的蚀刻系统来进行。

[0083] iii.使基板与预浸渍溶液(诸如盐酸溶液或硫酸溶液)接触,该预浸渍溶液中视情况含有碱金属盐(诸如氯化钠)。预浸渍液用以保护活化剂免于带入(drag-in)及污染。

[0084] 在另一种类的预处理过程中,采用高锰酸盐蚀刻步骤。随附实例中描述了使用高锰酸盐蚀刻步骤的所谓去污过程(Desmear process)。去污过程可与上述步骤组合。具体而言,去污过程可在上述预处理过程的步骤a)之前,或在执行步骤i)-iii)中一步或多步的情况下在上述步骤i)-iii)之前执行。也可执行去污过程来替代步骤i)及ii)。

[0085] 在尤其适于显示器应用的金属化及玻璃基板的金属化的预处理过程中,仅使表面与预浸渍溶液及活化剂溶液接触,接着与本发明的溶液接触。在预浸渍步骤之前与清洁液及粘合增强剂接触为视情况选用的步骤,其可预先进行。

[0086] 可在镀铜之前以下列步骤进行经常用于玻璃基板的另一过程:欲镀的玻璃表面展现作为晶种的金属粒子。金属粒子可通过溅镀技术带至表面上。例示性晶种为由以下构成的粒子:铜、钛、钼、锆、铝、铬、钨、铌、钽或其混合物或合金。另一晶种可为金属氧化物,或混合金属氧化物,例如氧化铟锡。此过程也可用于塑料基板,例如由聚对苯二甲酸乙二酯制得的基板。

[0087] 使该经预处理的玻璃表面与含有离子催化金属(诸如贵金属,优选为钯)的活化剂溶液接触,使得表面变得具催化性。通过晶种金属使离子催化金属还原于表面上。在此过程中,可省略添加另一还原剂。此过程尤其用于针对显示器应用的玻璃基板的镀铜中。

[0088] 例示性预处理过程或其单一步骤必要时可组合成替代性预处理过程。

[0089] 在另一方面中,本发明涉及如上所述的化学镀铜溶液用于镀覆以下各物的用途:印刷电路板、晶片、集成电路基板、MID(模塑互连器件,molded interconnect device)组件、显示器(诸如液晶显示器、TFT显示器、等离子体显示器、电致发光显示器(ELD)及电铬显示器(ECD),具体而言用于以下各物的显示器:电子装置或TV、显示组件、平板传感器,诸如X射线成像装置),或塑料零件,诸如用于功能性或装饰性目的的塑料零件。

[0090] 现通过以下实例更详细地描述本发明。阐述这种实例以说明本发明,但不应视为限制本发明。

附图说明

[0091] 图1用于清洁表面的去污多级过程的步骤。

[0092] 图2用于活化的通孔镀覆(through hole)过程的步骤。

[0093] 图3针对背光测量的参考样本,显示D1至D10的结果。

[0094] 图4使用具有不同络合剂的浴时玻璃基板上的铜厚度。

[0095] 实例

[0096] 方法

[0097] 背光方法:

[0098] 在通孔中的化学镀铜的覆盖性可使用工业标准背光测试(Backlight Test)来评估,其中将化学镀的试片切开,以便当经强光源检视时不完全覆盖的区域经检测为亮点[US2008/0038450A1]。

[0099] 铜沉积物的质量由在常规光学显微镜下观察到的光量来测定。

[0100] 背光测量的结果以D1至D10标度给出,其中D1意谓最差结果且D10意谓最佳选结

果。图3展示显示D1至D10结果的参考样本。

[0101] 1. 实例

[0102] 浴组成

[0103] 构成表

[0104]

浴组分	每1l的浓度
铜离子 (Cu^{2+})	2-3g
生物可降解的络合剂 (EDDS)	20-25g
碱 (KOH)	20-40g
稳定剂 (联吡啶)	0.001-0.005g
还原剂 (乙醛酸)	6.4-24g

[0105] 操作温度: 38-50°C

[0106] 沉积速率: 约0.6 μm /10min。

[0107] 工作说明

[0108] 在此实例中, 在常见去污过程中处理测试样本以清洁孔壁表面及内层铜表面。另外, 使树脂表面粗糙化以达到良好的铜粘合性。

[0109] 去污过程为多级过程, 其步骤展示于图1中。

[0110] 膨胀剂由有机溶剂混合物制成。在此步骤期间, 移除钻污迹 (drill smear) 及其它杂质。60-80°C 的高温促进膨胀剂渗透, 从而产生膨胀的表面。因此, 随后施加的高锰酸盐溶液可产生较强侵蚀。之后, 还原溶液 (反应调节剂) 自表面移除在高锰酸盐步骤期间产生的二氧化锰。

[0111] 在PTH (镀通孔, plating through hole) 过程中, 准备了不导电材料用于铜沉积。图2展示PTH过程的活化步骤。

[0112] 清洁剂用以移除有机物且调节表面以用于后续活化步骤。

[0113] 蚀刻清洁剂自孔中铜内层的表面移除氧化物。用作蚀刻清洁剂的物质选自硫酸与过氧化氢的混合物, 或选自过氧二硫酸盐或选自过氧单硫酸盐。蚀刻清洁液除含蚀刻组分外还可含有添加剂和/或稳定剂。

[0114] 以钯活化面板及孔表面是在含有胶态或离子性催化金属 (诸如贵金属, 优选为钯) 的活化剂中进行, 使得表面变得具催化性。在一个可能的配置中, 活化剂含有由有机配位体络合的钯离子。有前缀的预浸渍液 (Predip) 应保护活化剂以免带入及污染。

[0115] 活化过程的最后步骤为还原剂 (Reducer)。在此处, 钯离子被还原为具有高催化活性的元素钯。在还原剂步骤之后, 用本发明的溶液进行化学镀铜沉积。还原剂与离子金属化合物组合用作活化剂。其采用如次磷酸盐、硼氢化物、胺基氢硼化物的还原剂。

[0116] 对于化学镀铜沉积, 通过以表1中概述的顺序将浴组分添加至适量水中来产生浴构成。使用空气搅动。操作温度在38-50°C 之间变化。而且, 沉积时间经设定为10-60分钟以达到所需铜厚度。

[0117] 浴特征

[0118] 沉积速度 (对FR4材料 (例如Matsushita MC100EX) 所测量): 约0.6 μm /10min。

[0119] 鼓泡趋势 (测试材料: 来自Ajinomoto的ABF GX-92): 低或无

[0120] 覆盖性 (FR4与GX-92) :良好

[0121] 颜色 (FR4与GX-92) :橙红色

[0122] 对覆盖铜具有通孔的FR4测试背光。

[0123] 镀覆实例

[0124] 使测试面板经历整个去污过程(下表)。

[0125] 去污过程

[0126]

去污步骤	浸没时间[分钟]
膨胀剂	5
高锰酸盐	10
还原调节剂	5

[0127] 基于离子活化剂系统的活化过程:

[0128] 活化过程

[0129]

活化剂步骤	浸没时间[分钟]
清洁剂	4
蚀刻清洁剂	1
预浸渍液	1
活化剂	4
还原剂	3

[0130] 下表中描述铜浴的构成实例。

[0131] 浴构成的实例

[0132]

浴组分	每1l的浓度
铜离子 (Cu^{2+})	3g (0.047mol)
生物可降解的络合剂: (S,S)-EDDS	25g (0.085mol)
碱:KOH	23g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.003g
还原剂:乙醛酸	10g (0.135mol)

[0133] 操作温度:38℃

[0134] 沉积速率:0.6 μm /10min。

[0135] 鼓泡趋势:无

[0136] 覆盖性:良好

[0137] 背光D8

[0138] 颜色:橙红色

[0139] 2.比较例:乙醛酸与HEDTA或乙醛酸与若干生物可降解的络合剂比较例2.1:HEDTA (N'-(2-羟乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸)

[0140] 浴组成

[0141]

浴组分	每1l的浓度
铜离子 (Cu^{2+})	2g
络合剂:HEDTA	15g
碱:KOH	11.2g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.006g
还原剂:乙醛酸	7.4g

[0142] 操作温度:45℃

[0143] 沉积速率:0.5 μm /10min

[0144] 背光:D7

[0145] 浴稳定性:良好

[0146] 覆盖性:良好

[0147] 颜色:橙红色

[0148] 缺点:非生物可降解的络合剂

[0149] 比较例2.2:生物可降解的山梨糖醇

[0150] 浴组成

[0151]

浴组分	每1l的浓度
铜离子 (Cu^{2+})	3g
生物可降解的络合剂:山梨糖醇	25g
碱:KOH	11.2g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.004g
还原剂:乙醛酸	6.7g

[0152] 操作温度:60℃

[0153] 沉积速率:0.3 μm /10min

[0154] 背光:D8

[0155] 浴稳定性:低

[0156] 覆盖性:良好

[0157] 颜色:橙红色

[0158] 缺点:低沉积速率

[0159] 比较例2.3:生物可降解的酒石酸钾钠

[0160] 浴组成

[0161]

浴组分	每1l的浓度
铜离子 (Cu^{2+})	2.5g
生物可降解的络合剂:酒石酸钾钠	90g
碱:KOH	6g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.004g
还原剂:乙醛酸	5g

- [0162] 操作温度:38℃
 [0163] 沉积速率:0.3μm/10min
 [0164] 背光:D8-D9
 [0165] 浴稳定性:低
 [0166] 鼓泡趋势:低
 [0167] 覆盖性:良好
 [0168] 颜色:橙红色
 [0169] 缺点:需要高络合剂浓度且沉积速率低
 [0170] 比较例2.4:生物可降解的葡萄糖酸
 [0171] 浴组成
 [0172]

浴组分	每1l的浓度
铜离子(Cu ²⁺)	1.5g
生物可降解的络合剂:葡萄糖酸	18g
碱:KOH	16g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.008g
还原剂:乙醛酸	7.4g

- [0173] 操作温度:50℃
 [0174] 沉积速率:0.4μm/10min
 [0175] 背光:D4-D5
 [0176] 浴稳定性:极低
 [0177] 覆盖性:不良
 [0178] 颜色:微深橙红色
 [0179] 缺点:不良的铜沉积及极低的浴活性
 [0180] 概述:

[0181] 当将乙醛酸用作还原剂时,常见生物可降解的络合剂(如酒石酸盐)不能再满足浴要求。上文测试的含乙醛酸的比较性生物可降解络合剂显示低沉积速率和/或需要高络合剂浓度。所测试的其它生物可降解络合剂根本未显示铜沉积或关于覆盖性、沉积速度及鼓泡趋势显示出不良结果。相反,(S,S)-乙二胺-N,N'-二丁二酸((S,S)-EDDS)为生物可降解的且满足电镀工业的要求。含有EDDS的本发明溶液的特征在于其良好浴效能、良好覆盖性、高沉积速度及低鼓泡趋势。由于EDDS的强络合性质,本发明的铜浴的稳定性比用其它生物可降解络合剂好得多。

- [0182] 3.实例:EDDS与EDTA含不同还原剂的比较
 [0183] 3.1含乙醛酸作为还原剂的实例
 [0184] 3.1.1浴组成1:含乙醛酸/EDDS的本发明溶液
 [0185]

浴组分	每1l的浓度
铜离子(Cu ²⁺)	3g
络合剂:EDDS	30g

碱:KOH	7.2g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.003g
还原剂:乙醛酸	8g (约0.1mol/l)

[0186] 操作温度:38℃

[0187] 沉积速率:0.8μm/10min

[0188] 背光:D6

[0189] 浴稳定性:良好

[0190] 覆盖性:良好

[0191] 颜色:橙红色

[0192] 鼓泡:无气泡

[0193] 3.1.2浴组成2:含乙醛酸/EDTA的比较例

[0194]

浴组分	每1l的浓度
铜离子(Cu ²⁺)	3g
络合剂:EDTA	20g
碱:KOH	7.2g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.003g
还原剂:乙醛酸	8g (约0.1mol/l)

[0195] 操作温度:38℃

[0196] 沉积速率:0.4μm/10min

[0197] 背光:D4

[0198] 浴稳定性:良好

[0199] 覆盖性:不良,可观察到钝化

[0200] 颜色:微深橙红色

[0201] 鼓泡:无

[0202] 结果:

[0203] 当比较例子3.1.1与3.1.2时,关于在相同镀覆条件下的铜沉积速率,含有EDDS的镀铜浴比含有EDTA的浴快两倍。此外,用EDDS达到优选覆盖性。

[0204] 3.2以甲醛作为还原剂的比较例

[0205] 3.2.1浴组成3:含甲醛/EDDS的比较例

[0206]

浴组分	每1l的浓度
铜离子(Cu ²⁺)	3g
络合剂:EDDS	30g
碱:KOH	7.2g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.003g
还原剂:甲醛	5g (约0.1mol/l)

[0207] 操作温度:38℃

[0208] 沉积速率:1.1μm/10min

- [0209] 背光:D7
 [0210] 浴稳定性:良好
 [0211] 覆盖性:良好
 [0212] 颜色:橙红色
 [0213] 鼓泡:无气泡
 [0214] 3.2.2浴组成4:含甲醛/EDTA的比较例
 [0215]

浴组分	每1l的浓度
铜离子 (Cu^{2+})	3g
络合剂:EDTA	20g
碱:KOH	7.2g
稳定剂:2,2'-联吡啶	0.003g
还原剂:甲醛	5g (约0.1mol/l)

- [0216] 操作温度:38℃
 [0217] 沉积速率:0.9 μm /10min
 [0218] 背光:D6
 [0219] 浴稳定性:低
 [0220] 覆盖性:不良、轻微钝化
 [0221] 颜色:微深橙红色
 [0222] 鼓泡:是
 [0223] 结果:
 [0224] 含EDDS/甲醛的浴显示出比含EDTA/甲醛的浴略高的沉积速率。但当EDTA由EDDS替代时(参看实例3.1.1及3.1.2),沉积速率的增大比用乙醛酸低得多。因此,在含甲醛的浴中,EDDS可相当于或稍微优于EDTA。然而,以乙醛酸作为还原剂,EDDS显示比EDTA好得多的结果(沉积速率增大约100%),这无法鉴于背景技术来预见。
 [0225] 4.实例:使用不同浓度的络合剂EDDS及铜的实验
 [0226] 摩尔比EDDS:Cu的变化

浴编号	EDDS:Cu	Cu [mol/L]	EDDS [mol/L]
1	0.7:1	0.047	0.033
2	0.9:1	0.047	0.042
3	1.1:1	0.047	0.052
4	2.1:1	0.047	0.099
5	5:1	0.047	0.235
6	6:1	0.047	0.282

浴 构 成

铜	3.0 g/L
络合剂：EDDS	12-101 g/L
[0228] 碱：KOH	7.2 g/L
稳定剂：2,2'-联吡啶	0.004 g/L
还原剂：乙醛酸	8 g/L
操作温度：36℃	

[0229] 测试结果

[0230]

浴编号	EDDS:Cu	浴稳定性		背光	覆盖性	ABS上的 气泡
		构成之后	镀覆之后			
1	0.7:1	氢氧化铜	---	---	---	---
2	0.9:1	沉淀	---	---	---	---
3	1.1:1	良好	良好	D7	橙红色	否
4	2.1:1	良好	良好	D8	橙红色	否
5	5:1	良好	良好	D7	微深橙红色	否
6	6:1	良好	低	D6	深橙红色	是

[0231] 沉积速率:0.6μm/10min

[0232] 至少必需1.1:1的摩尔比EDDS:Cu以络合碱性溶液中的铜离子。摩尔比<1.1:1引起氢氧化铜沉淀。因此,可能无镀铜。

[0233] 摩尔比>5:1引起浴不稳定性及PCB材料上的高鼓泡趋势。沉积颜色为深橙红色且背光是在D7的所需值下。

[0234] 可在用浴6 (摩尔比为6:1的EDDS:Cu) 化学镀铜后发现烧杯上不受控制的铜沉积。浴稳定性不够。

[0235] 5. 实例:具有不同的乙醛酸:EDDS摩尔比的镀覆溶液

[0236] 测试化学镀铜浴中EDDS与乙醛酸的不同摩尔比,如以下各表中所示。

[0237] 浴构成:

[0238] Cu、络合剂及还原剂的摩尔浓度及质量

[0239]

浴编号	A	B	C	D
Cu ²⁺	3 g/l 0.047 mol/l	3 g/l 0.047 mol/l	3 g/l 0.047 mol/l	3 g/l 0.047 mol/l
EDDS	13.4 g/l 0.046 mol/l	11.1 g/l 0.038 mol/l	9.1 g/l 0.031 mol/l	6.7 g/l 0.023 mol/l
乙醛酸	12.14 g/l 0.164 mol/l	12.84 g/l 0.174 mol/l	13.53 g/l 0.183 mol/l	14.22 g/l 0.192 mol/l
NaH ₂ PO ₂ × H ₂ O	5.4 g/l	5.4 g/l	5.4 g/l	5.4 g/l
2,2'-联吡啶	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l
二乙基-硫脲	0.3 mg/l	0.3 mg/l	0.3 mg/l	0.3 mg/l
KOH	7.4 g/l	7.4 g/l	7.4 g/l	7.4 g/l
乙醛酸: EDDS的摩尔比	3.6:1	4.6:1	5.9:1	8.3:1

[0240] 测试面板经历整个去污过程(表2)及基于离子活化剂系统的活化过程(表

[0241] 3),如实例1中所述。

[0242] 以下参数应用于化学镀铜浴中的化学镀:

[0243] -T=38°C

[0244] -虚设镀覆(Dummy plating):10-15分钟

[0245] -曝露时间:10分钟

[0246] -测试材料:除了实例1中已描述的GX-92(短去污:2',4',4')及FR4外,也使用由以下材料制成的测试面板。

[0247] ABS(短去污:2',4',2')用于测试覆盖性及钝化;

[0248] R1755C(去污:5',10',5')用于背光测试。

[0249] 在下表中,展示沉积测试的结果。

[0250]

浴编号	A	B	C	D
浴稳定性(持续一日)	稳定	稳定	稳定	稳定
覆盖性	100%	50%	0%	0%
背光	D7-D8	D8-D9	n/a	n/a
钝化	否	轻微	强	强

[0251] 在所有浴中,浴稳定性均在一日后降低。次日,氢氧化铜沉淀发生。为提高浴稳定性,推荐至少1.1:1的EDDS:铜比率。但本发明的实验显示乙醛酸:EDDS摩尔比对基板上的铜沉积质量的影响。

[0252] 测试显示出铜沉积质量随着乙醛酸浓度提高而降低。化学镀铜浴中的乙醛酸浓度较高时,铜-乙醛酸络合物可能与Cu-EDDS络合物竞争形成且乙醛酸也起到络合剂而非还原剂的作用。

[0253] 尽管乙醛酸浓度足够高以致起到两种作用(络合剂与还原剂),但用铜-乙醛酸络

合物的还原过程似乎受到限制。形成铜-乙醛酸络合物会引起浴不稳定性以及镀铜材料的钝化。此处,钝化意谓铜表面变得对化学镀铜过程无活性;化学镀铜过程在钝化表面上终止。当乙醛酸:EDDS的摩尔比为4.6:1或4.6:1以上时,铜沉积质量降低。初始反应性、铜覆盖性及钝化视乙醛酸:EDDS的摩尔比而定。

[0254] 络合剂在化学镀铜过程中起重要作用。并非每一种络合剂均可用于还原过程。络合剂EDDS与铜形成可轻易被还原的络合物。在低于4.6:1的乙醛酸:EDDS比率下,具体而言在3.6:1或低于3.6:1下,沉积品质(覆盖性、背光)极好。

[0255] 6.实例:使用硫代羧酸的实验

[0256] 含/不含硫代羧酸的EDTA与EDDS的比较

[0257] 在实验中将硫代乙醇酸用作硫代羧酸。

[0258] 使用不同浴构成的测试清单

[0259]

浴编号	1	2	3	4
CuSO ₄ ·5H ₂ O	5 g	5 g	5 g	5 g
乙醛酸	5 g	5 g	5 g	5 g
氢氧化钾	10 g	10 g	10 g	10 g
EDTA	36 g (0.123 mol/L)	36 g (0.123 mol/L)	---	---
EDDS	---	---	44 g (0.123 mol/L)	44 g (0.123 mol/L)
硫代乙醇酸	15 ppm	---	15 ppm	---
2,2'-联吡啶	12 ppm	12 ppm	12 ppm	12 ppm
水	至一公升			

[0260] 操作温度:55℃

[0261] 测试结果

[0262]

浴编号	沉积速率 [μm/10 min]	背光 [D1-D10]	沉积颜色	ABS上的覆盖性
1	0.15	D2	深橙红色	极差, 接近无覆盖
2	0.61	D5	橙红色	良好
3	0.48	D5	微深橙红色	差
4	0.71	D6-7	橙红色	良好

[0263] 硫代乙醇酸引起化学镀铜沉积的深色。沉积速率因在化学镀铜浴中使用硫代乙醇酸而降低。

[0264] 7.实例:使用含不同络合剂的铜浴时玻璃基板上的铜沉积样本:溅镀有Ti/Cu晶种的玻璃

[0265]

络合剂	EDTA		Quadrol		HEDTA		EDDS	
	23.2 g/l		23.2 g/l		22.1 g/l		23.2 g/l	
Cu ²⁺	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l
KOH	8 g/l	8 g/l	8 g/l	8 g/l	8 g/l	8 g/l	8 g/l	8 g/l
乙醛酸	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l
温度[°C]	45	55	45	55	45	55	45	55
停留时间[分钟]	20	20	20	20	20	20	20	20
Cu厚度[μm]	0.34	0.56	1.11	1.83	1.11	2.08	1.43	2.89

[0266] 预处理：

[0267]	化学	温度/°C	停留时间
	碱性清洁剂	40°C	1分钟
	洗液	室温	未规定
	酸预浸渍液	室温	20秒
	离子Pd活化剂	室温	2分钟
	洗液	室温	未规定

[0268] 图4展示针对不同络合剂所获得的铜厚度的结果。

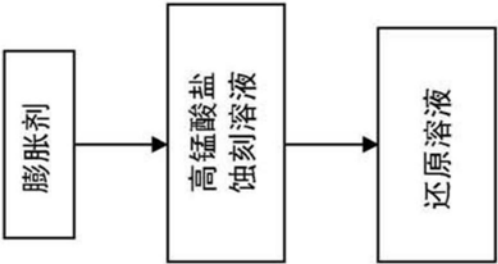


图1

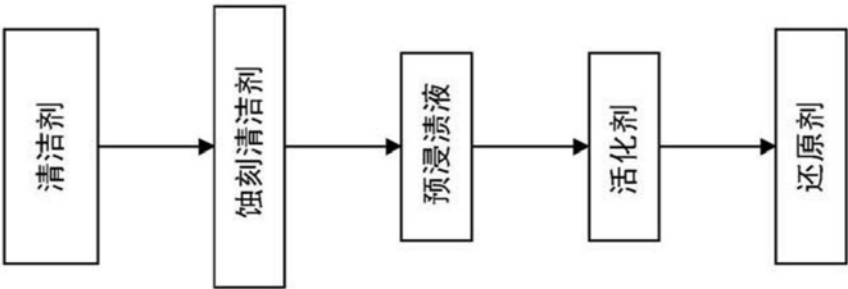


图2

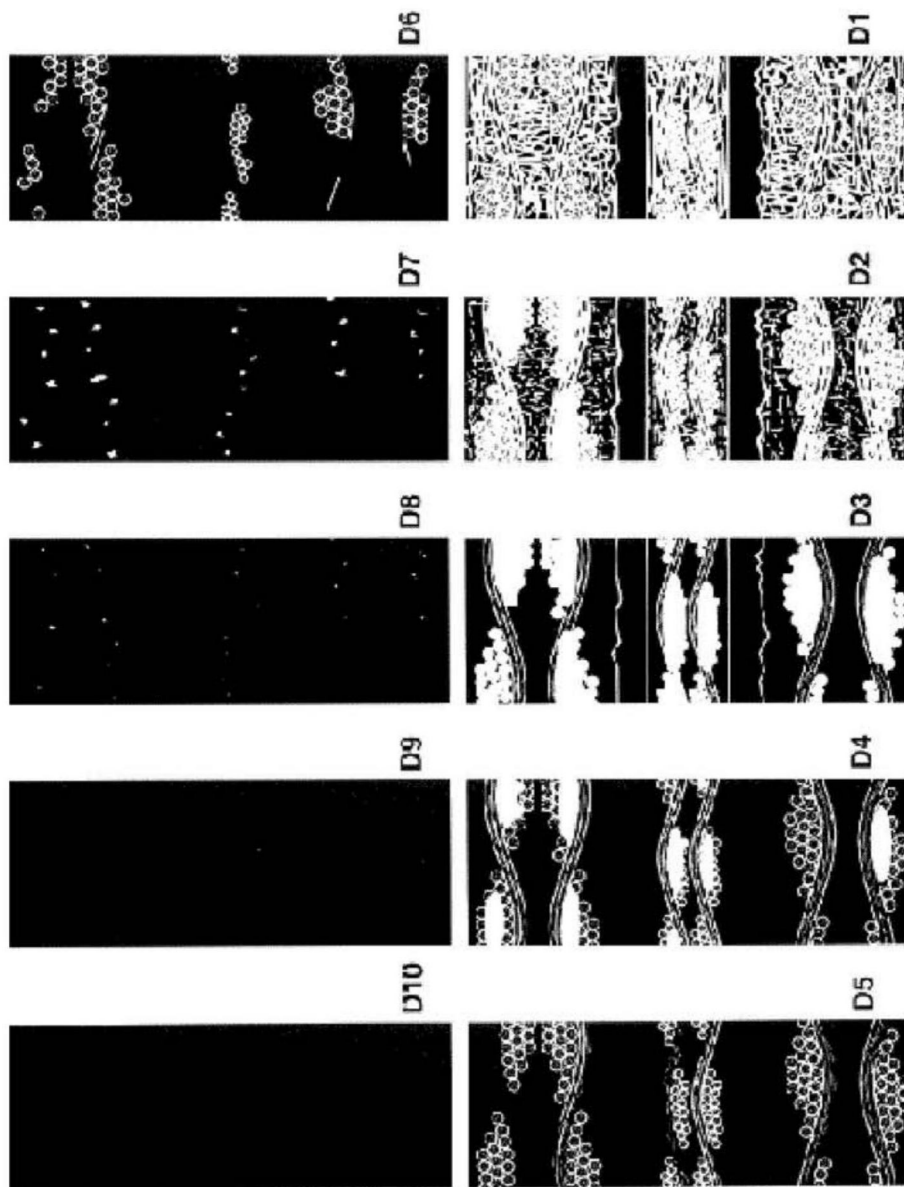


图3

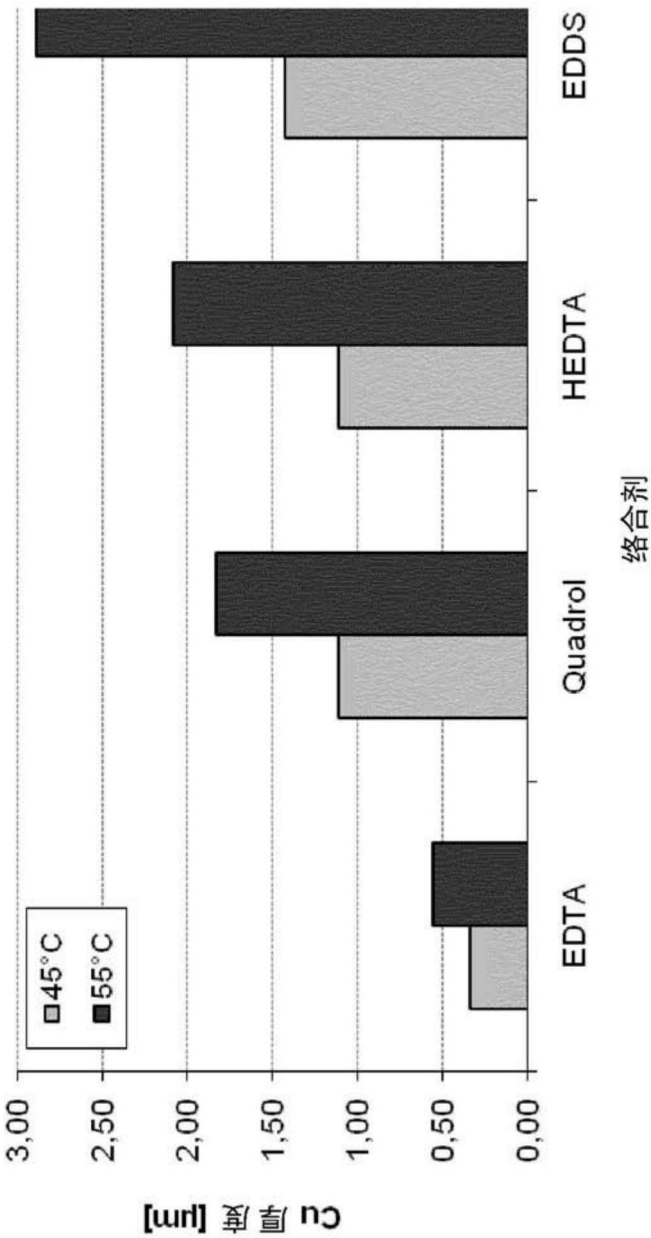


图4