



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I467063 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101139045

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 23 日

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

C25D7/12 (2006.01)

H05K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/24 美國

13/280,135

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

(72)發明人：尼亞柏特佛 蘇瑞 I NIAZIMBETOVA, ZUHRA I. (US)；齊尼克 瑪莉亞 安娜 RZEZNIK, MARIA ANNA (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW I326721

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

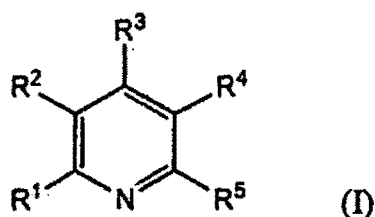
鍍覆浴及方法

PLATING BATH AND METHOD

(57)摘要

本發明提供一種含有整平劑的銅鍍覆浴，該整平劑為一種或多種特定之吡啶化合物中與一種或多種含環氧基化合物之反應產物，該浴係將銅沉積於傳導層表面上。此種鍍覆浴在一電解質濃度之範圍將實質上平坦之銅層沉積在基板表面上。本發明亦揭示使用此等銅鍍覆浴沉積銅層之方法。

Copper plating baths containing a leveling agent that is a reaction product of one or more of certain pyridine compounds with one or more epoxide-containing compounds, that deposit copper on the surface of a conductive layer are provided. Such plating baths deposit a copper layer that is substantially planar on a substrate surface across a range of electrolyte concentrations. Methods of depositing copper layers using such copper plating baths are also disclosed.



發明摘要

※ 申請案號：101139045

※ 申請日：101.10.23

※ IPC 分類：C25D 3/38 (2006.01)
H05K 3/12 (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鍍覆浴及方法

PLATING BATH AND METHOD

【中文】

本發明提供一種含有整平劑的銅鍍覆浴，該整平劑為一種或多種特定之吡啶化合物中與一種或多種含環氧基化合物之反應產物，該浴係將銅沉積於傳導層表面上。此種鍍覆浴在一電解質濃度之範圍將實質上平坦之銅層沉積在基板表面上。本發明亦揭示使用此等銅鍍覆浴沉積銅層之方法。

【英文】

Copper plating baths containing a leveling agent that is a reaction product of one or more of certain pyridine compounds with one or more epoxide-containing compounds, that deposit copper on the surface of a conductive layer are provided. Such plating baths deposit a copper layer that is substantially planar on a substrate surface across a range of electrolyte concentrations. Methods of depositing copper layers using such copper plating baths are also disclosed.

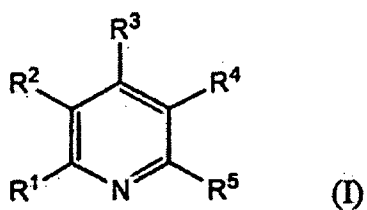
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

本案無圖式

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



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】(中文/英文)

鍍覆浴及方法

PLATING BATH AND METHOD

【技術領域】

本發明通常係有關於電解金屬鍍覆領域。更明確言之，本發明係有關於電解鍍覆銅。

【先前技術】

以金屬塗層電鍍物件之方法通常係包括，於鍍覆溶液中之兩個電極之間通電流，其中，該電極之一係待鍍覆之物件。典型銅鍍覆浴包含溶解的銅、其量足夠賦予該浴導電的電解質、及適當之添加物諸如加速劑(accelerator)、整平劑、及/或抑制劑來改良該銅沉積物的均勻度及品質。

電解性銅鍍覆液係用在多項工業應用，特別係用在印刷電路板(PCB)及半導體的製造。用於 PCB 的製造，銅係電解鍍覆在 PCB 表面的擇定部分上、盲孔內、及穿通於電路板基材表面之間的通孔的壁上。於將銅電鍍於該通孔壁上之前，首先藉由諸如無電金屬沉積使該通孔壁變得導電。經鍍覆之通孔提供自板之一個表面至另一表面的導電通路。對於半導體製造來說，係將銅電解鍍覆於含有各種特徵如孔(via)、溝槽或其組合之晶圓的表面上。該等孔及溝槽係經金屬化以提供該半導體裝置之各層間的導電性。

鍍覆具有不規則形貌之基板尤其可能面臨困難。於電鍍過程中，沿著不規則之表面典型存在電壓降之改變，其可導致不均一

(uneven)之金屬沉積，於此等表面不規則處上觀察到較厚之金屬沉積。一般將整平劑用於銅鍍覆浴中，以於電子裝置中提供本質上均勻或整平之銅層。積積。近期已經發展出利用盲孔的用於高密度互連體的辦法。期望最大化孔的填補，同時最小化跨基板表面銅沉積物的厚度變異。當 PCB 含有通孔及盲孔二者時此點尤具挑戰性。

美國專利案第 4,038,161 號(Eckles 等人)揭示一種酸性銅電解鍍覆浴，其可包括環氧鹵丙烷(epihalohydrin)與特定吡啶化合物之反應產物。環氧鹵丙烷可為環氧氯丙烷或環氧溴丙烷。該專利案並未揭示其它環氧化合物。

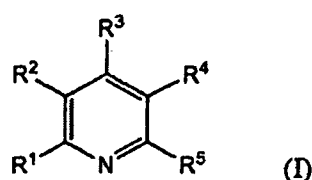
美國專利申請公開案第 2010/0126872 號(Paneccasio 等人)揭示一種酸性銅電解鍍覆浴，其含有二吡啶基化合物與烷化劑之反應產物作為整平劑化合物。烷化劑可為在環氧基的 α 碳上具有離去基的環氧化合物。適當離去基為氯陰離子、溴陰離子、碘陰離子、甲苯磺醯基、三氟甲磺酸根、磺酸根、甲磺酸根、甲基硫酸根、氟磺酸根、甲基甲苯磺酸根、溴苯磺酸根、硝基苯磺酸根。唯一舉例說明之環氧基化合物烷化劑為經 α -離去基取代的環氧丙烷，諸如環氧鹵丙烷。

大致言之，用在銅鍍覆浴的離去基提供於基板表面的沉積物更佳的整平性，但傾向於造成電解鍍覆浴的均勻鍍覆能力(throwing power)的惡化。均勻鍍覆能力係定義為孔中心銅沉積物厚度對其表面厚度之比。較新型的 PCB 常含有通孔及盲孔二者。習知整平劑，諸如吡啶與烷化劑環氧基化合物(諸如環氧鹵丙烷)之反應產物，無法在基板表面上提供充分整平的銅沉積物以及有

效地填補通孔及/或填補盲孔。技術領域中仍然需要有銅電解鍍覆浴用之整平劑，用在電子裝置的製造上以提供充分整平的銅沉積物，同時維持該浴的足夠均勻鍍覆能力而有效地填補孔隙(諸如盲孔及通孔)。

【發明內容】

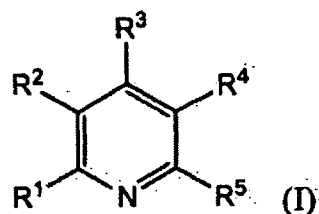
本發明提供一種銅電解鍍覆浴，包含：銅離子源；電解質；及包含式(I)之吡啶化合物與含環氧基化合物之反應產物之整平劑，



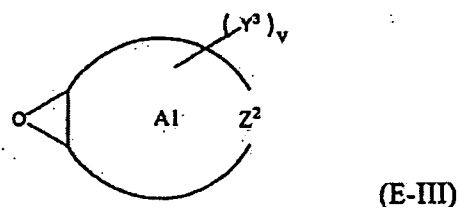
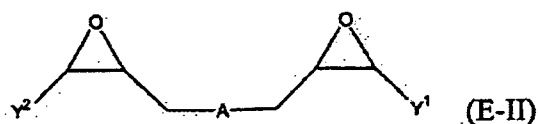
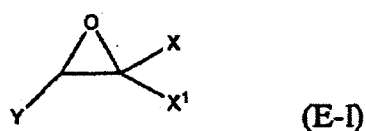
其中 R^1 、 R^3 及 R^5 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、 NR^7R^8 、及 $R^6-NR^7R^8$ ； Cy^1 為 5 至 6 員環； R^2 及 R^4 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、及 (C_6-C_{12}) 芳基； R^2 可與 R^1 或 R^3 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^4 可與 R^3 或 R^5 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^6 為 (C_1-C_{10}) 烴基； R^7 及 R^8 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_6-C_{10}) 芳基、 (C_1-C_6) 烷基 (C_6-C_{10}) 芳基、及 (C_2-C_6) 烯基 (C_6-C_{10}) 芳基； R^7 與 R^8 可一起結合形成 5 至 6 員雜環；及 R^7 與 R^4 可連同其附接的原子一起形成 5 至 6 員稠合含氮環；但當該含環氧基化合物在環氧基的 α 碳上具有離去基時， R^1 、 R^3 及 R^5 中之至少一者為 NR^7R^8 。

本發明進一步提供一種將銅沉積至基板上之方法包含讓欲鍍覆之基板與如前述之銅電解鍍覆浴接觸；及以一段足以於該基板上沉積銅層之時間施用電流密度。

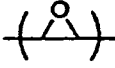
本發明也提供一種或多種吡啶化合物與一種或多種含環氧基化合物之反應產物；其中該吡啶化合物係具有式(I)：



其中 R^1 、 R^3 及 R^5 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、 NR^7R^8 、及 $R^6-NR^7R^8$ ； Cy^1 為 5 至 6 員環； R^2 及 R^4 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、及 (C_6-C_{12}) 芳基； R^2 可與 R^1 或 R^3 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^4 可與 R^3 或 R^5 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^6 為 (C_1-C_{10}) 烴基； R^7 及 R^8 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_6-C_{10}) 芳基、 (C_1-C_6) 烷基 (C_6-C_{10}) 芳基、及 (C_2-C_6) 烯基 (C_6-C_{10}) 芳基； R^7 與 R^8 可一起結合形成 5 至 6 員雜環；及 R^7 與 R^4 可連同其附接的原子一起形成 5 至 6 員稠合含氮環；及其中該至少一種含環氧基化合物具有下式：



其中 Y 、 Y^1 及 Y^2 係獨立地選自 H 及 (C_1-C_4) 烷基；各個 Y^3 係獨立地選自 H、環氧基及 (C_1-C_6) 烷基； X 為 CH_2X^2 或 (C_2-C_6) 烯基； X^1 為 H 或 (C_1-C_5) 烷基； X 為鹵原子、 $O(C_1-C_3)$ 烷基或 $O(C_1-C_3)$ 鹵烷基； A

爲 OR^{11} 或 R^{12} ； R^{11} 爲 $((CR^{13}R^{14})_mO)_n$ 、(芳基-O)_p、 $CR^{13}R^{14}$ -Z- $CR^{13}R^{14}O$ 或 OZ^1O ； R^{12} 爲 $(CH_2)_y$ ； $A1$ 爲 (C_5-C_{12}) 環烷基環或 5 至 6 員環狀砜環； Z 爲 5 或 6 員環； Z^1 爲 $R^{15}OArOR^{15}$ 、 $(R^{16}O)_aAr(OR^{16})_a$ 、或 $(R^{16}O)_aCy^2(OR^{16})_a$ ； Z^2 爲 SO_2 或 ； Cy^2 爲 (C_5-C_{12}) 環烷基；各個 R^{13} 及 R^{14} 係獨立地選自 H、 CH_3 及 OH；各個 R^{15} 表示 (C_1-C_8) 烷基；各個 R^{16} 表示 (C_2-C_6) 伸烷基氧基；各個 a 爲 1 至 10； m 爲 1 至 6； n 爲 1 至 20； p 爲 1 至 6； q 爲 1 至 6； r 爲 0 至 4； t 爲 1 至 4； v 爲 0 至 3；及 y 爲 0 至 6；其中 Y^1 與 Y^2 係一起形成 (C_8-C_{12}) 環狀化合物；但當該含環氧基化合物具有式(E-I)， X 爲 CH_2X^2 及 X^2 爲鹵原子時， R^1 、 R^3 及 R^5 中之至少一者爲 NR^7R^8 。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

如本說明書全文使用，除非內文另行明白指示，否則下列縮寫將具有下列定義： A/dm^2 =每平方分米安培數； $^{\circ}C$ = 攝氏度； g =公克； mg =毫克； L =升； ppm =每百萬份之份數； μm =微米； mm =毫米； cm =厘米； DI =去離子； $mmol$ =毫莫耳；及 mL =毫升。除非另行註明，否則全部數量皆爲重量百分比且全部比值皆爲莫耳比。全部數值範圍係包括邊值且可以任何順序組合，除了此等數值範圍明確受限於其和至高爲 100%。

如全文本說明書使用，「特徵」一詞係指基板上的幾何形狀。「孔隙」係指凹陷的特徵包括通孔、盲孔及溝槽。如本說明書全文使用，「鍍覆」一詞係指電解鍍覆。「沉積」及「鍍覆」係互換

使用。「鹵陰離子(halide)」係指氟陰離子、氯陰離子、溴陰離子及碘陰離子。「烷基」係包括直鏈、分支鏈及環狀烷基。「烯基」包括直鏈、分支及環狀烯基。「加速劑」係指提高電解鍍覆浴的鍍覆速率之有機添加劑。「抑制劑」係指抑制鍍覆速率的有機添加劑。「整平劑」係指可提供實質上整平(或均勻)金屬層的有機化合物。「整平劑」及「整平作用劑」等詞於全文說明書中互換使用。「印刷電路板」及「印刷線路板」於此處係互換使用。冠詞「一(a)」及「一(an)」係指單數及複數。

本發明之銅鍍覆浴包含銅離子源、電解質、及整平劑，整平劑包含一種或多種特定吡啶化合物與一種或多種含環氧基化合物之反應產物。銅鍍覆浴可額外包含一種或多種其它添加劑諸如鹵陰離子、加速劑、抑制劑、或額外的整平劑。本發明之鍍覆浴及方法可用在於鍍覆在基板(諸如印刷電路板或半導體基板上)提供實質上整平銅層。又，本發明可用於以銅填補基板內的孔隙(aperture)。此等經填補的孔隙為實質上不含空隙(void)。得自本發明之銅沉積物為實質上不含結節(nod)，換言之，具有 ≤ 15 結節/95 平方厘米之表面積，及較佳為 ≤ 10 結節/95 平方厘米。

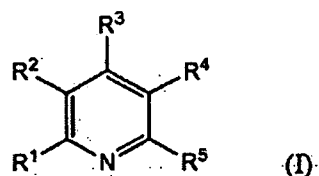
銅離子源較適合為至少部分可溶性，且較佳為可溶解於鍍覆浴者。適當銅離子源為銅鹽且包括但非限於：硫酸銅；鹵化銅諸如氯化銅；乙酸銅；硝酸銅；氟硼酸銅；烷基磺酸銅類；芳基磺酸銅類；胺基磺酸銅類；及葡萄糖酸銅。烷基磺酸銅類之實例包括(C₁-C₆)烷基磺酸銅及更佳為(C₁-C₃)烷基磺酸銅。較佳烷基磺酸銅類為甲烷磺酸銅、乙烷磺酸銅及丙烷磺酸銅。芳基磺酸銅類之實例包括但非限於苯基磺酸銅、酚磺酸銅及對甲苯磺酸銅。以硫酸

銅五水合物及甲烷磺銅為較佳。可使用銅離子源之混合物。此等銅鹽通常為市面上可得且可未經進一步純化即供使用。該等銅鹽可以任何提供足夠之銅離子濃度以供將銅電鍍於基板上之量用於本發明之鍍覆浴中。銅鹽可以任何數量用在本鍍覆浴，針對電解鍍覆銅於基板上提供足夠的銅離子濃度。典型地，銅鹽係以足夠於鍍覆液中提供 10 至 180g/L 銅(呈金屬或呈離子)之量存在。

須瞭解當期望沉積銅合金時，一種或多種銅離子以外之金屬離子的可溶性鹽可有利地添加至本電解鍍覆浴。可依據本發明有利地沉積合金諸如含至多 2%重量比錫的銅-錫。其它適當銅合金包括但非限於銅-銀、錫-銅-銀、及錫-銅-鉍。於此種混合物中金屬鹽各自之濃度係取決於欲鍍覆的特定合金且為發明領域中具通常知識者眾所周知。

本發明有用之電解質可為鹼性或酸性且較佳為酸性。適當酸性電解質包括但非限於，硫酸、乙酸、氟硼酸、烷磺酸類諸如甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸及三氟甲烷磺、芳基磺酸類諸如苯磺酸、酚磺酸及甲苯磺酸、胺基磺酸、鹽酸、及磷酸。可有利地使用酸之混合物。較佳酸為硫酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、及其混合物。酸典型地係以 1 至 300g/L，較佳 5 至 250g/L，及更佳 10 至 225g/L 範圍之量存在。電解質可得自市面上多種來源且可未經進一步純化即使用。

本發明中用作為整平劑之反應產物含有至少一種式(I)之吡啶化合物



其中 R^1 、 R^3 及 R^5 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、 NR^7R^8 、及 $R^6-NR^7R^8$ ； Cy^1 為 5 至 6 員環； R^2 及 R^4 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、及 (C_6-C_{12}) 芳基； R^2 可與 R^1 或 R^3 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^4 可與 R^3 或 R^5 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^6 為 (C_1-C_{10}) 烴基； R^7 及 R^8 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_6-C_{10}) 芳基、 (C_1-C_6) 烷基 (C_6-C_{10}) 芳基、及 (C_2-C_6) 烯基 (C_6-C_{10}) 芳基； R^7 與 R^8 可一起結合形成 5 至 6 員雜環；及 R^7 與 R^4 可連同其附接的原子一起形成 5 至 6 員稠合含氮環。較佳為 R^1 、 R^3 及 R^5 係獨立地選自 H、 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、 NR^7R^8 、及 $R^6-NR^7R^8$ ，及更佳為 R^1 、 R^3 及 R^5 係獨立地選自 H、 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、及 NR^7R^8 。更佳 R^1 、 R^3 及 R^5 中之至少一者非為 H，及更佳為 R^1 、 R^3 及 R^5 中之至少一者係獨立地選自 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、及 NR^7R^8 。當 R^1 、 R^3 及 R^5 中之任一者係獨立地為 (C_1-C_6) 烷基時，此種基團較佳為 (C_1-C_3) 烷基。 Cy^1 可為任一種 5 員至 6 員環，包括碳環及雜環，可為飽和環、不飽和環或芳香環。較佳 R^2 及 R^4 係獨立地選自 H、 (C_1-C_3) 烷基、及 (C_6-C_{10}) 芳基，及更佳為 H、甲基、乙基、丙基、苯基、苯甲基、及苯乙基，及最佳為 H。 R^6 之 (C_1-C_{12}) 烴基可為 (C_1-C_{10}) 伸烷基、 (C_2-C_{10}) 伸烯基、 (C_2-C_{10}) 伸炔基、 (C_6-C_{10}) 伸芳基、及 (C_1-C_4) 伸烯基 (C_6-C_{10}) 伸芳基。較佳為， R^6 係選自 (C_1-C_6) 伸烷基、 (C_2-C_6) 伸烯基、伸苯基、及 $-CH_2C_6H_4CH_2-$ ，及更佳係選自 (C_1-C_4) 伸烷基及 (C_2-C_4) 伸烯基，及又更佳係選自 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH=CH)-$ 、及

-(CH₂-CH=CH-CH₂)-。R⁷及 R⁸較佳係獨立地選自 H、(C₁-C₃)烷基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₁-C₆)烷基(C₆-C₁₀)芳基、及(C₂-C₆)烯基(C₆-C₁₀)芳基，更佳為 H、(C₁-C₃)烷基、苯基、苯甲基、及苯乙基，及又更佳為 H、甲基、乙基、苯基及苯甲基。更佳 R⁷及 R⁸中之至少一者非為 H，及又更佳 R⁷及 R⁸皆非為 H。R¹至 R⁸中之任一者可視需要地經選自於羥基、(C₁-C₆)烷氧基、及酮基中之一個或多個基團取代。「經取代」一詞表示 1 或多個氫原子係以一或多個取代基置換。以酮基為例，兩個氫原子係以一個氧置換。

[018]Cy¹之實例包括嗎啉、哌啶、吡咯啶、吡啶、咪唑、吡咯、吡咩、環戊烷、環己烷、環戊烯、及環己烯。較佳為 Cy¹基團包括嗎啉、哌啶、吡咯啶、吡啶、及咪唑，更佳為嗎啉、哌啶、吡咯啶、及吡啶，及最佳為嗎啉、哌啶、及吡咯啶。

[019]當 R²係與 R¹或 R³連同其附接的原子一起，及/或 R⁴係與 R³或 R⁵連同其附接之原子一起形成稠合 5 至 6 員環時，此種稠合環可為飽和環、不飽和環、雜環、或芳香環。此種稠合環可視需要地經取代，諸如以羥基、(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、胺基、(C₁-C₆)烷基胺基及二(C₁-C₆)烷基胺基取代。此種稠合環也可稠合至一個或多個其它環，該等環可為飽和環、不飽和環或芳香環。具有此等稠合環之吡啶化合物之實例包括：2H-吡啶并[3,2-b][1,4]嘔咩-3(4H)-酮(2H-pyrido[3,2-b][1,4]oxazin-3(4H)-ketone)；喹啉；異喹啉；4-胺基喹啉；4-(二甲基胺基)-喹啉；2-(二甲基胺基)喹啉；2-甲基喹啉-4-胺；1,10-啡啉；1,5-喹啶(naphthyridine)；1,8-喹啶；2,8-二甲基喹啉；及 2-(2-吡啶基)喹啉。

當 R⁷及 R⁸一起形成 5 或 6 員雜環時，此等雜環可為飽和環、

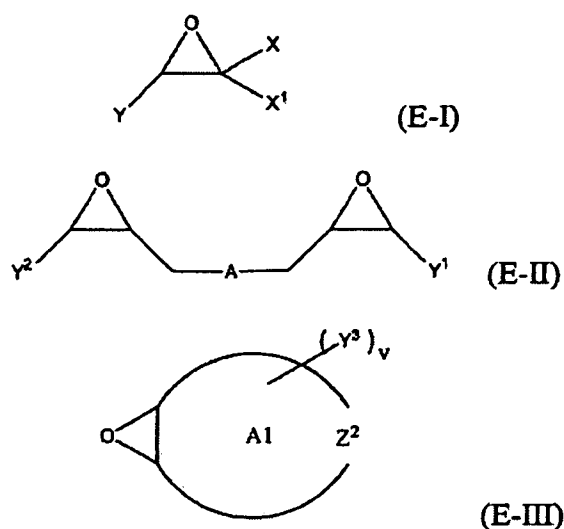
不飽和環或芳香環。此種雜環含有 1 個氮原子且可含有 1 或多個諸如氧或硫之雜原子。較佳地，此等雜環含有氮及/或氧作為僅有之雜原子。此種雜環可視需要地經取代諸如以羥基、(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、胺基、(C₁-C₆)烷基胺基及二(C₁-C₆)烷基胺基取代。雜環之實例包括吡啶、哌啶、嗎啉、及吡咯啶。

[021]較佳之吡啶化合物為：2-胺基吡啶；4-胺基吡啶；2-(二甲基胺基)吡啶；4-(二甲基胺基)吡啶；2-(二乙基胺基)吡啶；4-(二乙基胺基)吡啶；2-(苯甲基胺基)吡啶；喹啉；異喹啉；4-胺基喹啉；4-(二甲基胺基)喹啉；2-(二甲基胺基)喹啉；2-甲基喹啉-4-胺；1,10-啡啉；1,5-噻啶；1,8-噻啶；2,2'-二吡啶基胺；2,2'-聯吡啶；4,4'-聯吡啶；2,3-二-2-吡啶基-2,3-丁二醇；二-2-吡啶基酮；2-(哌啶-1-基)吡啶；4-(吡啶-2-基)嗎啉；4-(吡啶-4-基)嗎啉；4-(吡咯啶-1-基)吡啶；6-甲基-2,2'-聯吡啶；1,2-二(吡啶-4-基)乙烷；1,3-二(吡啶-4-基)丙烷；1,2-二(吡啶-4-基)乙烯；1,2-二(吡啶-2-基)乙烯；2-(2-(吡啶-4-基)乙烯基)吡啶；2H-吡啶并[3,2-b][1,4]嘔啡-3(4H)-酮；2-(2-甲基胺基乙基)吡啶；4-(乙基胺基甲基)吡啶；N,N,2-三甲基吡啶-4-胺；2,8-二甲基喹啉；及 2-(2-吡啶基)喹啉。

本發明有用的吡啶化合物通常可得自市面上多種來源，諸如希格瑪-亞利胥(Sigma-Aldrich)(密蘇里州聖路易)或得自參考文獻之方法。此等化合物可就此使用，或可在與一種或多種含環氧基化合物反應前純化。

任一種適當含環氧基化合物皆可用來製造本發明之反應產物，但當該含環氧基化合物在環氧基的 α 碳上具有離去基時，R¹、R³及 R⁵中之至少一者為 NR⁷R⁸。「環氧基之 α 碳」係指鍵結至

環氧基碳中之一者的碳原子。此種離去基為氯陰離子、溴陰離子、碘陰離子、甲苯磺醯基、三氟甲烷磺酸根、磺酸根、甲烷磺酸根、甲基硫酸根、氟磺酸根、甲基甲苯磺酸根、溴苯磺酸根、硝基苯磺酸根。較佳該含環氧基化合物在各個環氧基的各個 α 碳上係不含離去基。本含環氧基化合物可含有 1 或多個環氧基，典型地含有 1、2 或 3 個環氧基，及較佳為含有 1 或 2 個環氧基，及更佳為 2 個環氧基。本發明有用的適當之含環氧基化合物為式 E-I、E-II、或 E-III：



其中 Y、Y¹ 及 Y² 係獨立地選自 H 及 (C₁-C₄) 烷基；各個 Y³ 係獨立地選自 H、環氧基及 (C₁-C₆) 烷基；X 為 CH₂X² 或 (C₂-C₆) 烯基；X¹ 為 H 或 (C₁-C₅) 烷基；X 為鹵原子、O(C₁-C₃) 烷基或 O(C₁-C₃) 鹵烷基；A 為 OR¹¹ 或 R¹²；R¹¹ 為 ((CR¹³R¹⁴)_mO)_n、(芳基-O)_p、CR¹³R¹⁴-Z-CR¹³R¹⁴O 或 OZ¹O；R¹² 為 (CH₂)_y；A1 為 (C₅-C₁₂) 環烷基環或 5 至 6 員環狀醚環；Z 為 5 或 6 員環；Z¹ 為 R¹⁵OArOR¹⁵、(R¹⁶O)_aAr(OR¹⁶)_a、或

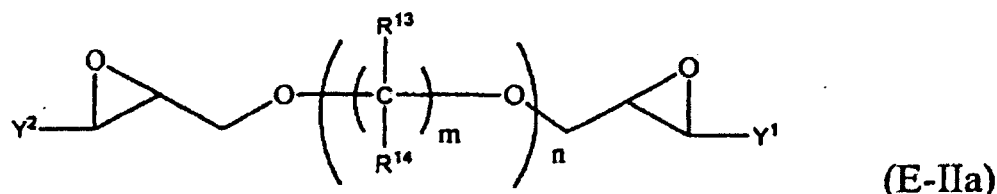
(R¹⁶O)_aCy²(OR¹⁶)_a；Z² 為 SO₂ 或 ；Cy² 為 (C₅-C₁₂) 環烷基；各個 R¹³ 及 R¹⁴ 係獨立地選自 H、CH₃ 及 OH；各個 R¹⁵ 表示 (C₁-C₈) 烷基；

各個 R^{16} 表示 (C_2-C_6) 伸烷基氧基；各個 a 為 1 至 10； m 為 1 至 6； n 為 1 至 20； p 為 1 至 6； q 為 1 至 6； r 為 0 至 4； t 為 1 至 4； v 為 0 至 3；及 y 為 0 至 6；其中 Y^1 與 Y^2 係可一起形成 (C_3-C_{12}) 環狀化合物。較佳為 Y 為 H 。更佳為 X^1 為 H 。較佳為 X 為 CH_2X^2 。又更佳為 X^2 為鹵原子或 $O(C_1-C_3)$ 氟烷基。甚至更佳為式 E-I 化合物，其中 Y 與 X^1 為 H ， X 為 CH_2X^2 及 X^2 為 $O(C_1$ 至 $C_3)$ 烷基。 Y^1 及 Y^2 較佳係獨立地選自 H 及 $(C_1$ 至 $C_2)$ 烷基。當 Y^1 及 Y^2 並未接合而形成環狀化合物時，較佳為 Y^1 及 Y^2 皆為 H 。當 Y^1 及 Y^2 接合而形成環狀化合物時，較佳 A 為 R^{12} 或化學鍵及形成 $(C_8$ 至 $C_{10})$ 碳環。較佳為 m 為 2 至 4。較佳為 n 為 1 至 10。又更佳當 n 為 1 至 10 時 m 為 2 至 4。 R^{11} 之苯基-O 較佳為芳基-O 基。較佳為 p 為 1 至 4，更佳為 1 至 3，及又更佳為 1 至 2。 Z 較佳為 5 或 6 員碳環，及更佳為 Z 為 6 員碳環。較佳 Z^2 為 $\left(\begin{smallmatrix} \bigtriangleup \\ \bigcirc \end{smallmatrix}\right)$ 。較佳 v 為 0 至 2。較佳為 y 為 0 至 4，及更佳為 1 至 4。當 A 為 R^{12} 及 y 為 0 時， A 為化學鍵。較佳為 m 為 1 至 6，及更佳為 1 至 4。較佳為 q 為 1 至 4，更佳為 1 至 3，及又更佳為 1 至 2。較佳為 r 為 0 及 q 為 1，及更佳 Y^1 及 Y^2 為 H ， r 為 0 及 q 為 1。較佳 Z^1 為 $R^{15}OArOR^{15}$ 或 $(R^{16}O)_aAr(OR^{16})_a$ 。各個 R^{15} 較佳為 $(C_1$ 至 $C_6)$ 烷基及更佳為 $(C_1$ 至 $C_4)$ 烷基。各個 R^{16} 較佳為 $(C_2$ 至 $C_4)$ 伸烷基氧基。較佳為 t 為 1 至 2。較佳為 a 為 1 至 8，更佳為 1 至 6 及又更佳為 1 至 4。當 Z^2 為 $\left(\begin{smallmatrix} \bigtriangleup \\ \bigcirc \end{smallmatrix}\right)$ 時，較佳為 $A1$ 為 6 至 10 員碳環及更佳為 6 至 8 員碳環。

式 E-I 之含環氧基化合物之實例包括但非限於環氧鹵丙烷、

1,2-環氧基-5-己烯、2-甲基-2-乙基環氧乙烷及縮水甘油基 1,1,2,2-四氟乙基醚。較佳之含環氧基化合物為環氧氯丙烷或環氧溴丙烷，及更佳為環氧氯丙烷。

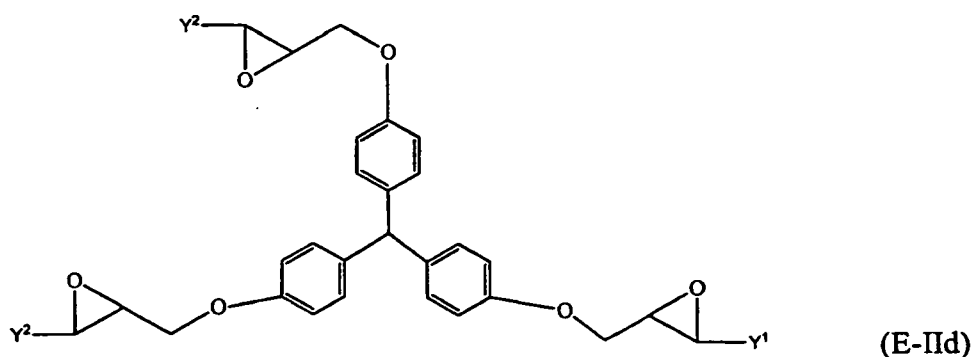
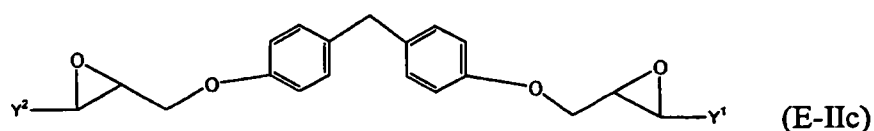
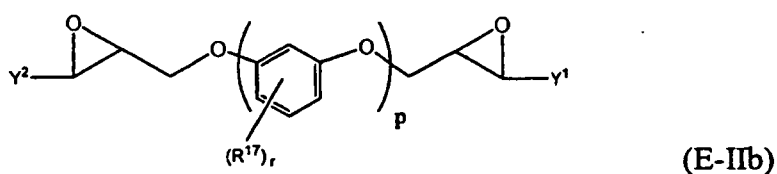
式 E-II，其中 R^{11} 為 $((CR^{13}R^{14})_mO)_n$ 之適當之化合物為下式化合物：



其中 Y^1 、 Y^2 、 R^{13} 、 R^{14} 、 n 及 m 係如前文定義。較佳為 Y^1 及 Y^2 皆為 H。當 m 為 2 時，較佳各個 R^{13} 為 H， R^{14} 係選自 H 及 CH_3 及 n 為 1 至 10。當 m 為 3 時，較佳至少一個 R^{14} 係選自 CH_3 及 OH，及 n 為 1。當 m 為 4 時，較佳 R^{13} 及 R^{14} 皆為 H，及 n 為 1。式 E-IIa 之化合物實例包括但非限於：1,4-丁二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、二(乙二醇)二縮水甘油醚、聚(乙二醇)二縮水甘油醚化合物、甘油二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、二(丙二醇)二縮水甘油醚、及聚(丙二醇)二縮水甘油醚化合物。式 E-IIa 之聚(乙二醇)二縮水甘油醚為該等其中各個 R^{13} 及 R^{14} 為 H、 m 為 2、及 n 為 3 至 20 之化合物，及較佳其中 n 為 3 至 15，更佳 n 為 3 至 12，及又更佳 n 為 3 至 10。聚(乙二醇)二縮水甘油醚化合物之實例包括三(乙二醇)二縮水甘油醚、四(乙二醇)二縮水甘油醚、五(乙二醇)二縮水甘油醚、六(乙二醇)二縮水甘油醚、九(乙二醇)二縮水甘油醚、十(乙二醇)二縮水甘油醚、及十二(乙二醇)二縮水甘油醚。式 E-IIa 之聚(丙二醇)二縮水甘油醚化合物為該等其中各個 R^{13} 為 H 及 R^{14} 中之一者為 CH_3 ， m 為 2 及 n 為

3 至 20 之化合物，及較佳 n 為 3 至 15，更佳 n 為 3 至 12，及又更佳 n 為 3 至 10。聚(丙二醇)二縮水甘油醚化合物之實例包括三(丙二醇)二縮水甘油醚、四(丙二醇)二縮水甘油醚、五(丙二醇)二縮水甘油醚、六(丙二醇)二縮水甘油醚、九(丙二醇)二縮水甘油醚、十(丙二醇)二縮水甘油醚及十二(丙二醇)二縮水甘油醚。適當聚(乙二醇)二縮水甘油醚化合物及聚(丙二醇)二縮水甘油醚化合物為具有 200 至 10000，及較佳 350 至 8000 之數目平均分子量的化合物。

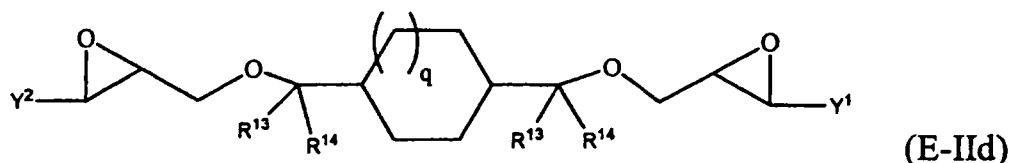
式 E-II 化合物，其中 R^{11} 為(芳基-O)_p之適當者為具有式 E-IIb、E-IIc 或 E-IId 之化合物：



其中 Y^1 、 Y^2 及 p 係如前文定義，及各個 R^{17} 表示(C₁-C₄)烷基或(C₁-C₄)烷氧基，及 r 為 0 至 4。較佳 r 為 0 及 p 為 1，及更佳 Y^1 及 Y^2 為 H， r 為 0 及 p 為 1。化合物之實例包括但非限於參(4-羥基苯基)甲烷三縮水甘油醚，雙(4-羥基苯基)甲烷二縮水甘油醚，及間苯二酚二

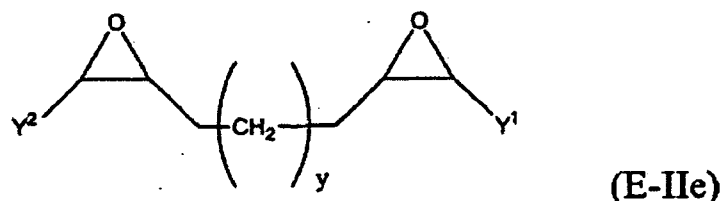
縮水甘油醚。

於式 E-II 化合物中，其中 R^{11} 為 $CR^{13}R^{14}-Z-CR^{13}R^{14}O$ 者，Z 表示 5 或 6 員環。於此種環狀結構中， $CR^{13}R^{14}$ 基可附接於任何位置，諸如附接於環的相鄰原子或環的任何其它原子。特別適當的式 E-II 化合物，其中 R^{11} 為 $CR^{13}R^{14}-Z-CR^{13}R^{14}O$ 者為具有下式之化合物



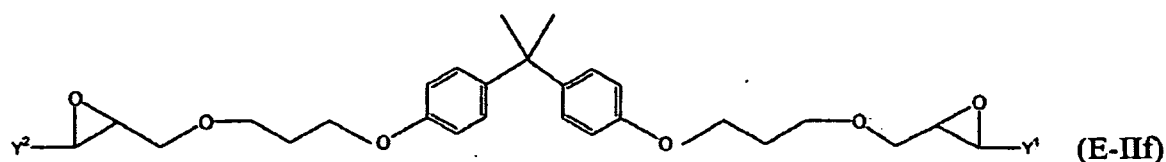
其中 Y^1 、 Y^2 、 R^{13} 及 R^{14} 係如前文定義及 q 為 0 或 1。當 q 為 0 時，該環結構為 5 員碳環，及當 q 為 1 時，該環結構為 6 員碳環。較佳為 Y^1 及 Y^2 為 H。更佳為 Y^1 及 Y^2 為 H 及 q 為 1。較佳式 E-II 化合物，其中 R^{11} 為 $CR^{13}R^{14}-Z-CR^{13}R^{14}O$ 者為 1,2-環己烷二甲醇二縮水甘油醚及 1,4-環己烷二甲醇二縮水甘油醚。

當 A 為 R^{12} 時，適當之式 E-II 化合物為具有下式之化合物：



其中 Y^1 、 Y^2 及 y 係如前文定義。較佳 y 為 0 至 4，更佳 y 為 1 至 4，及 y 為 2 至 4。式 E-IIe 之實例包括但非限於：1,2,5,6-二環氧基己烷；1,2,7,8-二環氧基辛烷；及 1,2,9,10-二環氧基癸烷。

於式 II 化合物中，其中 A 為 OZ^1O 者，較佳化合物為下式之化合物



其中 Y^1 、 Y^2 係如前文定義。

適當之式 E-III 之含環氧基化合物可為單環、螺環、稠合環及/或雙環。較佳之式 E-III 含環氧基化合物包括 1,2,5,6-二環氧基-環辛烷、1,2,6,7-二環氧基-環癸烷、二氧化二環戊二烯、3,4-環氧基四氫噻吩-1,1-二氧化物、氧化環戊烯、氧化環己烯、及二氧化乙烷基環己烯。

本發明有用的含環氧基化合物可得自多種商業來源，諸如希格瑪-亞利胥(Sigma-Aldrich)，或可使用技術領域中已知之多種參考文獻方法製備。可使用含環氧基化合物之混合物。

本發明之反應產物可經由如前文定義之一種或多種吡啶化合物與如前文定義之一種或多種含環氧基化合物反應而製備。典型地，將所欲量之吡啶化合物及含環氧基化合物添加至反應瓶內，接著添加水。所得混合物於約 75 至 95°C 加熱 4 至 6 小時。於室溫再攪拌 6 至 12 小時後，所得反應產物以水稀釋。反應產物可就此呈水溶液使用，或可經純化或可依所需分離。

概略言之，本發明之整平劑具有 500 至 10,000 的數目平均分子量(M_n)，但可使用更高或更低的 M_n 值。此等反應產物可具有於 1000 至 50,000 之範圍的重量平均分子量(M_w)值，但可使用其它 M_w 值。 M_w 值係使用尺寸篩除層析術(size-exclusion chromatography)及得自維瑞恩公司(Varian, Inc)之 PL 水凝膠(Aquagel)-OH 8 微米，300x7.5 毫米管柱，以及得自聚合物標準服務-美國公司(Polymer Standards Service-USA, Inc)之聚乙二醇校準套組標準品測定。典型地， M_w 為 1000 至 20,000，較佳為 1000 至 15,000，及更佳 M_w 為 1500 至 5000。本發明之整平劑可具有任何

適當分子量多分散度且可於寬廣分子量多分散度範圍發揮作用。

典型地，吡啶化合物對含環氧基化合物之比為 0.1:10 至 10:0.1。較佳該比例為 0.5:5 至 5:0.5 及更佳為 0.5:1 至 1:0.5。其它適當吡啶化合物對含環氧基化合物之比可用於製備本發明之整平劑。吡啶化合物之混合物可用於本發明，且吡啶化合物與其它含氮化合物之混合物也可用於本發明。

發明領域中具通常知識者須瞭解本發明之整平劑也可具有可用作為抑制劑的功能。此等化合物可為雙重功能，亦即可作為整平劑以及作為抑制劑之功能。

本電解鍍覆浴可視需要地含有第二整平劑。第二整平劑可為另一個本發明之整平劑，或可為任何習知之整平劑。可用來與本整平劑組合的適當習知整平劑包括但非限於美國專利案號 6,610,192(Step 等人)、7,128,822(Wang 等人)、7,374,652 (Hayashi 等人)、及 6,800,188(Hagiwara 等人)、及美國專利申請案公開號 2011/0220512(Niazimbetova 等人)、2011/0220513 (Niazimbetova 等人)、及 2011/0220514 (Niazimbetova)。

銅電解鍍覆浴中整平劑的用量將取決於所選用的特定整平劑、電解鍍覆浴中銅離子濃度、所使用的特定電解質及其濃度、及所施加的電流密度。概略言之，電解鍍覆浴中整平劑的總量以鍍覆浴總重為基準計為 0.01 ppm 至 5000 ppm，但可使用更大量或更小量。較佳為，整平劑總量為 0.25 至 5000 ppm，更佳為 0.25 至 1000 ppm 及又更佳為 0.25 至 100 ppm。

可視需要地添加鹵陰離子至鍍覆浴。氯陰離子係較佳之鹵陰離子。氯陰離子來源之實例包括氯化銅及鹽酸。於本發明可用寬

廣範圍之鹵陰離子濃度，諸如以鍍覆浴為基準計由 0 至 100 ppm 及較佳由 10 至 100 ppm。鹵陰離子之更佳用量為 20 至 75 ppm。此等鹵陰離子來源通常為市面上可得且可未經進一步純化即供使用。

本發明之鍍覆浴可視需要地含有，或較佳確實含有加速劑。任一種加速劑(也稱作為增亮劑)皆適合用於本發明且為技術領域中眾所周知。典型加速劑含有一或多個硫原子及具有 1000 或以下之分子量。具有硫陰離子及/或磺酸基的加速劑化合物通常為較佳，特佳為化合物包括式 $R'-S-R-SO_3X$ 基團，其中 R 為視需要地經取代之烷基、視需要地經取代之雜烷基、視需要地經取代之芳基、或視需要地經取代之雜環基；X 為相對離子諸如鈉或鉀；及 R' 為氫或化學鍵。典型地，烷基為(C₁-C₁₆)烷基及較佳為(C₃-C₁₂)烷基。雜烷基典型地具有一或多個雜原子(諸如氮、硫或氧)於烷基鏈。芳基之實例包括苯基、苯甲基、聯苯基及萘基。雜環基可為芳香族或非芳香族。較佳之加速劑包括：N,N-二甲基-二硫代胺基甲酸-(3-磺基丙基)酯；3-巯基-丙基磺酸-(3-磺基丙基)酯；3-巯基-丙基磺酸 Na⁺鹽；碳酸-二硫基-o-乙基酯-s-酯與 3-巯基-1-丙烷磺酸 K⁺鹽；雙-磺基丙基二硫化物；3-(苯并噻唑基-s-硫基)丙基磺酸 Na⁺鹽；丙基磺基甜菜鹼吡啶鎓；1-鈉-3-巯基丙烷-1-磺酸鹽；N,N-二甲基-二硫代胺基甲酸-(3-磺基乙基)酯；3-巯基-乙基丙基-磺酸-(3-磺基乙基)酯；3-巯基乙基磺酸 Na⁺鹽；碳酸-二硫基-o-乙基酯-s-酯與 3-巯基-1-乙烷磺酸 K⁺鹽；雙-磺基乙基二硫化物；3-(苯并噻唑-s-硫基)乙基磺酸 Na⁺鹽；乙基磺基甜菜鹼吡啶鎓；及 1-鈉-3-巯基乙烷-1-磺酸鹽。

加速劑可以各種量使用。通常，以浴為基準計，加速劑之用量至少為 0.01 mg /L，較佳為至少 0.5 mg/L，及更佳至少為 1 mg/L。加速劑之存在量為 0.1 至 200 mg/L。加速劑之具體量將取決於具體應用，諸如高深寬比(aspect ratio)、通孔填補、孔填補、及晶圓鍍覆應用。加速劑之較佳用量為至少 0.5 mg/L，及更佳至少為 1 mg/L。加速劑濃度之較佳範圍為 0.1 至 10 mg/L(ppm)。加速劑之選擇及用量為發明領域中具通常知識者眾所周知。

在本電解鍍覆浴中可視需要地使用抑制銅鍍覆速率之任一種化合物作為抑制劑。抑制劑之實例包括聚醚類，諸如式 $R-O-(CXYCX'Y'O)_nR'$ ，其中 R 及 R' 獨立地選自 H、(C₂-C₂₀) 烷基及 (C₆-C₁₀) 芳基；各個 X、Y、X' 及 Y' 獨立選自氫、烷基(諸如甲基、乙基或丙基)、芳基(諸如苯基)、或芳烷基(諸如苯甲基)；及 n 為 5 至 100,000 之整數。典型地，X、Y、X' 及 Y' 中之一或多者為氫。較佳抑制劑包括聚丙二醇共聚物、聚乙二醇共聚物、環氧乙烷-環氧丙烷(「EO/PO」)共聚物及經封蓋之 EO/PO 共聚物，諸如丁基醇-EO/PO 共聚物。此等 EO/PO 共聚物可為嵌段、交錯或隨機。適當 EO/PO 共聚物為以普隆尼克(PLURONIC)品牌名稱出售者(巴斯夫公司(BASF))。另一種抑制劑為衍生自胺核心(諸如乙烯二胺)的 EO/PO 共聚物，及包括以特崇尼克(TETRONIC)品牌名稱獲得者(巴斯夫公司)。典型地，抑制劑具有 500 至 10,000，及較佳 1000 至 10,000 的重量平均分子量。當使用此等抑制劑時，以浴重量為基準計，典型之存在量為 1 至 10,000 ppm，及較佳為 5 至 10,000 ppm。

本發明之電解鍍覆浴典型為水性。除非另行載明，否則全部

成分濃度皆指於水性系統中者。特別適合的可用作為本發明之電解鍍覆浴之組成物包括適當銅鹽、酸電解質、加速劑、抑制劑、鹵陰離子及前述作為整平劑之反應產物。更佳，適當組成物包括 10 至 220g/L 可溶性銅鹽作為銅金屬，5 至 250g/L 酸電解質，1 至 50mg/L 加速劑，1 至 10,000 ppm 抑制劑，10 至 100 ppm 鹵陰離子，及 0.25 至 5000 ppm 前述作為整平劑的反應產物。

本發明之電解鍍覆浴可經由以任一個順序組合該等成分而製備。較佳係首先將無機成分諸如銅離子源、水、電解質及視需要之鹵陰離子來源添加至浴容器，接著添加整平劑及其它有機成分諸如加速劑及抑制劑加入。

本發明之鍍覆浴可於任何適當溫度，諸如 10°C 至 65°C 或更高溫使用。較佳地，鍍覆浴溫度為 10°C 至 35°C 及更佳為 15°C 至 30°C。通常，本銅電解鍍覆浴係於使用期間攪動。任何適當攪動方法皆可用於本發明，此等方法為技術領域中眾所周知。適當攪動方法包括但非限於空氣噴攪、工作件攪動、及撞擊。

本發明可用於將銅層沉積於各種基板上，特別為具有各種尺寸的孔隙者。其上可電鍍銅的任一種基板皆可用於本發明。此等基板包括但非限於電子裝置諸如印刷線路板、積體電路(「IC」)基板包括 IC 封裝體、導線架及互連體。較佳基板為 PCB 基板或 IC 基板。於一個實施例中，IC 基板為用於雙重鑲嵌製法的晶圓。此等基板典型含有多個特徵，特別為具有各種大小的孔隙。於 PCB 的通孔可具有多種直徑諸如 50 微米(μm)至 2 毫米(mm)或更大的直徑。此等通孔的深度可有變化，諸如 35 微米至 15 毫米或以上。PCB 可含有具有廣泛多種大小的盲孔，諸如高達 200 微米或以上

之大小。本發明特別適合用於填補具有各種深寬比的孔隙，諸如低深寬比孔及高深寬比孔隙。「低深寬比」表示 0.1:1 至 4:1 的深寬比。「高深寬比」表示大於 4:1 諸如 10:1 或 20:1 的深寬比。

典型地，基板係藉接觸本發明之鍍覆浴而電解鍍覆。基板典型係作為陰極。鍍覆浴含有陽極，該陽極可為可溶性或不可溶性。典型施加電位至陰極。充分電流密度經施加及進行鍍覆一段足夠沉積具有期望厚度的銅層在基板上以及填補盲孔及/或通孔之時間。適當電流密度包括但非限於 0.05 至 10 安培/平方分米，但可使用更高及更低的電流密度。具體電流密度係部分取決於期望鍍覆的基板及所選用的整平劑。此等電流密度的選擇係在發明領域中具通常知識者的能力範圍內。

本發明可用於在多種基板上沉積銅層，特別是於基板上具有極小特徵或具有各種尺寸之孔穴者本發明提供跨基板表面(甚至在具有非常小型特徵結構的基板上及具有各種特徵大小的基板上)具有實質上整平表面之銅層。相較於從使用習知整平劑之電解鍍覆浴所得的銅沉積，依據本方法所沉積的銅層具有顯著減少的缺陷(如結節)。此外，本發明有效地將銅沉積於通孔及盲孔中，換言之本銅鍍覆浴具有極佳的均勻鍍覆能力。依據本發明於孔隙內沉積銅而不會在金屬沉積物內部實質上形成空隙。「不會實質上形成空隙」一詞表示>95%的鍍覆孔隙為不含空隙。較佳鍍覆孔隙為不含空隙。銅亦被均勻地沉積於通孔中以及高深寬比通孔中，具有經提升之均勻鍍覆能力、表面分佈及熱可靠性。

本發明之優點為於 PCB 上獲得實質上整平的銅沉積物。「實質上整平」銅層一詞表示階高(step height)(亦即緊密且極為小型孔

隙區與不含或實質上不含孔隙區間之差異)係小於 5 微米，及較佳小於 1 微米。本發明之進一步優點為廣泛範圍之孔隙及孔隙大小可在單一基板內部以實質上無經抑制之局部鍍覆之方法予以填充。本發明之進一步優點為實質上平面銅層可沉積於具有不均勻大小孔隙的 PCB 上。「不均勻大小孔隙」表示在同一片 PCB 上的孔隙有各種大小。

雖然大致上已經參考印刷電路板製造說明本發明方法，但須瞭解本發明可用於任何期望有大致上整平或平坦的銅沉積物及實質上不含空隙的經填補的孔隙之電解方法。此等方法包括 IC 基板、半導體封裝體及互連體裝置。

實施例 1

於裝配有冷凝器及溫度計的 100 毫升圓底三頸瓶內加入 100 毫莫耳 4-(二甲基氨基)吡啶及 20 毫升去離子水，接著添加 63 毫莫耳 1,4-丁二醇二縮水甘油醚。所得混合物使用設定於 95°C 之油浴加熱約 5 小時，然後於室溫又攪拌 8 小時。將琥珀色之非極為黏稠的反應產物移轉入 200 毫升定量瓶內，以去離子水清洗及調整至 200 毫升記號處。反應產物(反應產物 1)溶液係未經進一步純化即供使用。產物 1 藉 ^1H NMR (500 MHz, $\text{CH}_3\text{OH}-d_6$)分析顯示下列峰，證實結構式：

δ ppm: 8.12-7.80 (m, 2H, 2 x H_{arom}); 6.98-6.42 (m, 2H, 2 x H_{arom}); 4.16-3.02 (m, 14.82H (14H x 0.63 mole), 4 x $\text{CH}_2\text{-O}$, 2 x CH-OH , 2 x $\text{CH}_2\text{-N}$; 6H, 2 x $\text{CH}_3\text{-N}$); 1.72-1.54 (m, 2.52H (4H x 0.63 mole), 2 x CH_2).

實施例 2

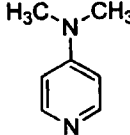
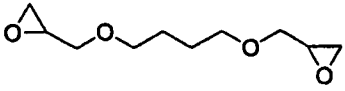
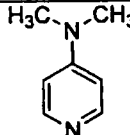
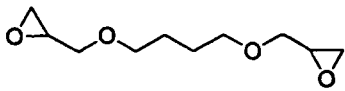
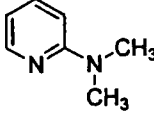
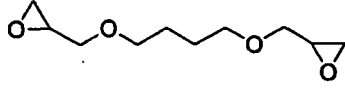
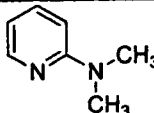
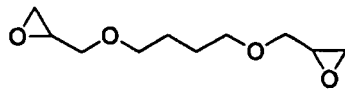
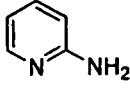
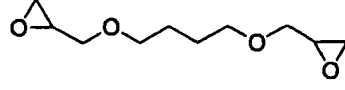
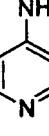
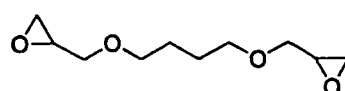
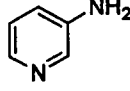
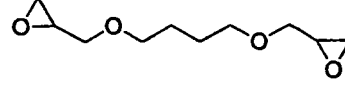
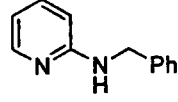
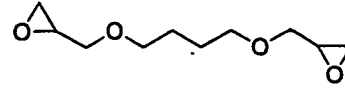
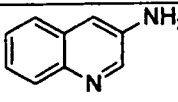
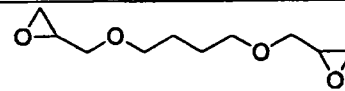
1,4-丁二醇二縮水甘油醚(100 毫莫耳)及 100 毫莫耳 2-(苯甲基氨基)-吡啶於室溫添加至圓底反應瓶。其次添加 20 毫升去離子水

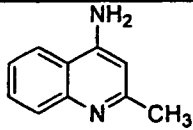
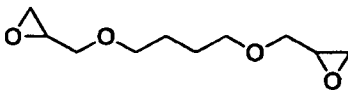
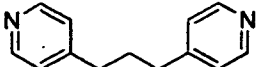
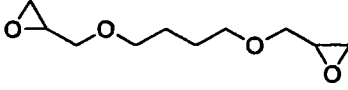
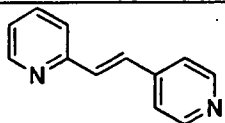
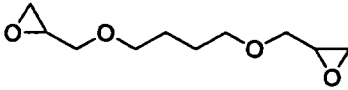
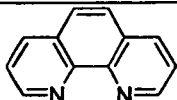
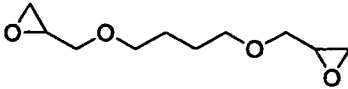
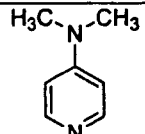
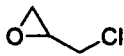
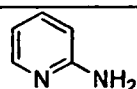
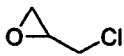
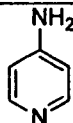
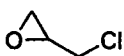
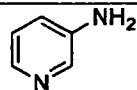
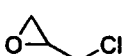
至瓶內。初步形成的白色懸浮液隨著反應溫度的升高最終消失而轉成相分離混合物。反應混合物使用設定於 95°C 之油浴加熱 2 小時。添加 6 毫升 50% 硫酸至反應瓶內後，溶液變成透明具淡黃色。反應混合物又加熱 3 小時，及於室溫又攪拌 8 小時。所得琥珀色反應產物轉移入定量瓶內，以 0.5 至 1% 硫酸清洗及稀釋。反應產物(反應產物 8)溶液係未經進一步純化即供使用。

實施例 3

表 1 中之反應產物係使用實施例 1 或 2 之通用程序製備。反應產物 C-1、C-2 及 C-3 為比較性產物。反應產物之 UV 吸收率係於水中測定，吸光率的 $\lambda_{\max}$ (nm)亦報告於表 1。

表 1

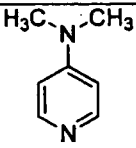
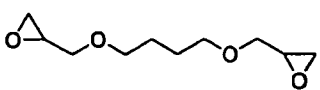
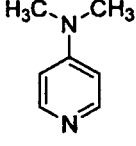
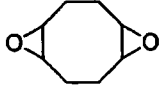
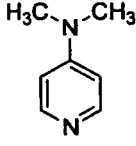
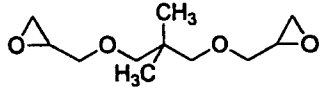
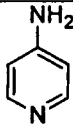
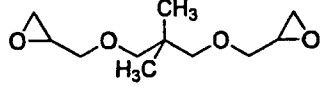
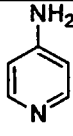
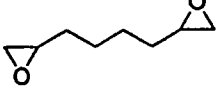
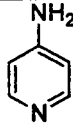
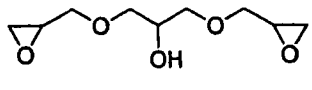
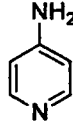
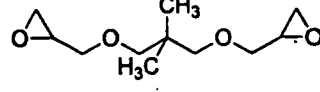
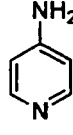
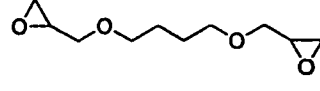
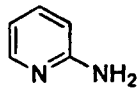
反應產物	吡啶化合物 (M1)	含環氧基化合物(M2)	M1:M2莫耳比	$\lambda_{\max}$ (nm)
1			1: 0.63	206, 266, 288
2			1: 1	206, 266, 288
3			1: 0.63	242, 315
4			1: 1	242, 315
5			1: 1	235, 310
6			1: 1	205, 269
7			1: 1	219, 248, 322
8			1: 1	236, 316
9			1: 1	336

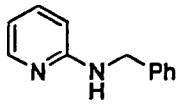
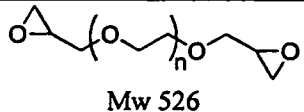
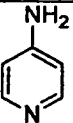
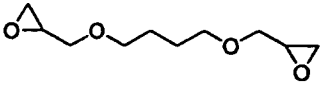
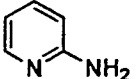
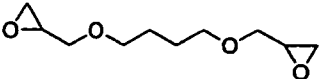
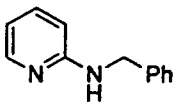
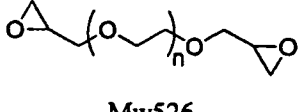
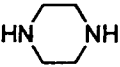
反應產物	吡啶化合物 (M1)	含環氧基化合物(M2)	M1:M2莫耳比	λ_{max} (nm)
10			1: 0.63	217, 236, 320, 330
11			1: 0.63	231, 256, 301
12			1: 0.63	Gelled
13			1: 0.63	221, 270
14			1: 1	214, 291
C-1			1: 1	238, 312
C-2			1: 1	210, 275
C-3			1: 1	219, 255, 331

實施例 4

重複實施例 1 或 2 之通用程序，但以表 2 列舉之比例使用下列吡啶化合物及含環氧基單體。

表 2

反應產物	吡啶化合物 (M1)	含環氧基化合物(M2)	單體3(M3)	M1:M2:M3 莫耳比
15				1 : 0.7 : 0.3
16				1 : 1
17				1 : 1
18				1 : 1
19				1 : 1
20				1 : 1
21				1 : 0.5 : 0.5
22				1 : 2 : 1

23		 Mw 526		1 : 1
24				1 : 2 : 1
25				1 : 2 : 1
26		 Mw526		1 : 2 : 1

實施例 5

經由組合 75 克/升(g/L)銅(為硫酸銅五水合物)、240g/L 硫酸、60 ppm 氯陰離子、1 ppm 加速劑及 1.5g/L 抑制劑而製備銅鍍覆浴。加速劑為具有磺酸基及分子量小於 1000 之二硫化物化合物。抑制劑為具有分子量小於 5,000 及終端羥基之 EO/PO 共聚物。鍍覆浴亦含有 3mL/L 得自實施例 1 之反應產物之母溶液。

實施例 6

大致上依據實施例 5 製備各種銅鍍覆浴，但實施例 2 至 3 之反應產物各自之用量為 0.2 至 4.0mL/L，及於表 3 指示不同之加速劑。

實施例 7

於哈林槽(Haring cell)內使用實施例 4 之銅鍍覆浴鍍覆具有通孔之雙面 FR4 PCB(5x9.5 厘米)試樣(厚 1.6 毫米)。試樣具有 0.25 毫米(mm)直徑通孔。各浴溫度為 25°C。3.24 安培(A)/平方分米(dm²)(30 安培/平方英呎)之電流密度至試樣歷時 44 分鐘。依據下

列方法鍍銅試樣經分析來決定鍍覆浴之均勻鍍覆能力(「TP」)、結節形成程度、及裂痕百分比。各鍍覆浴中之加速劑含量為 1 ppm。各鍍覆浴中整平劑之用量及鍍覆數據顯示於表 3。

藉決定於通孔中心之鍍覆金屬平均厚度比較在 PCB 試樣表面鍍覆金屬平均厚度之比，求出均勻鍍覆能力，且以百分比報告於表 3。

結節之形成係藉目測觀察及使用雷丁騰拉張測試(Reddington Tactile Test,「RTT」)測定。目測觀察顯示結節的存在，而 RTT 係用來決定結節數目。RTT 採用人類指頭感覺鍍覆表面一個給定面積的結節數目，於本實例為 PCB 試樣兩面(總面積 95 平方厘米(cm^2))。

裂痕百分比係根據工業標準 IPC-TM-650-2.6.8 熱應力，鍍覆通孔，IPC(美國伊利諾州諾斯布魯克)出版，2004 年 5 月 E 版決定。

鍍覆浴效能係藉均勻鍍覆能力、結節數目及裂痕數目評估。均勻鍍覆能力愈高(較佳 $\geq 70\%$)，結節數目愈少及裂痕數目愈少，則鍍覆浴表現愈佳。由數據可知，藉增或減鍍覆浴中的整平劑量可調整鍍覆浴效能。

表 3

反應產物	ppm	TP (%)	結節	裂痕 (%)
1	1	74	0	0
	5	85	2	0
	10	87	3	0
	20	88	5	0
2	1	83	0	0
	5	82	3	0
	10	66	7	0
	20	78	4	0
3	1	72	0	0
	5	78	0	0
	10	73	0	0
	20	72	0	0
4	1	73	0	0
	5	74	1	0
	10	75	2	0
	20	77	1	0
5	1	81	1	0
	5	83	8	0
	10	73	11	0
	20	72	7	0
6	1	84	1	0
	5	82	22	0
	10	81	15	0
	20	76	25	0
7	1	71	1	5
	5	69	14	100
	10	69	10	100
	20	69	35	100
8	1	77	0	0
	5	101	0	100
	10	105	0	100
	20	87	1	100
9	1	66	0	100
	5	51	2	100
	10	53	3	100
10	0.5	77	0	5
	1	82	0	11
	5	82	3	19
	1*	80	0	15
	5*	78	0	0
	1**	74	0	2
	5**	80	0	0

11	0.5	71	2	60
	1	62	1	75
	5	61	17	100
	1*	68	7	69
	5*	75	5	98
	1**	73	0	52
	5**	78	6	47
13	1	83	0	4
	5	85	0	78
	10	77	0	88
	20	75	20	100
14	1	77	0	0
	5	83	2	0
	10	84	2	0
	20	92	0	0
C-1	1	71	1	0
	5	-	0	0
	10	69	0	0
	20	61	0	0
C-2	1	71	2	100
	5	67	35	100
	10	67	75	100
	20	67	120	100
C-3	1	62	1	9
	5	69	7	64
	10	67	14	100
	20	67	45	100

*使用 2 ppm 加速劑

**使用 3 ppm 加速劑

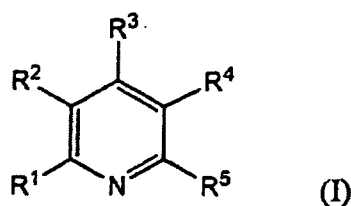
比較例 C-1、C-2 及 C-3 具有比較相對應本發明反應產物(分別為反應產物 5、6 及 7)更低的均勻鍍覆能力、更多個結節及更多裂痕。環氧氯丙烷係用作為試樣 C-1、C-2 及 C-3 之含環氧基化合物，而相對應反應產物 5、6 及 7 係使用在環氧基的 α 碳上不含離去基的含環氧基化合物。

【符號說明】

無

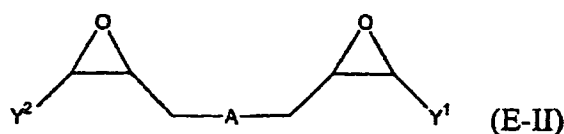
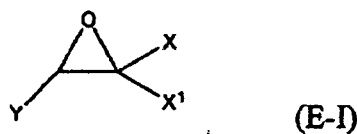
申請專利範圍

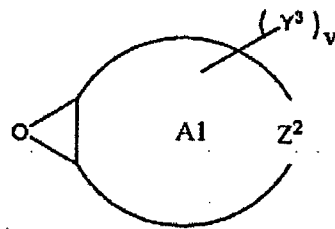
1. 一種銅電解鍍覆浴，其係包括：銅離子源；電解質；及整平劑；其中該整平劑係包括式(I)之吡啶化合物與含環氧基化合物之反應產物，



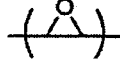
其中 R^1 、 R^3 及 R^5 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、 NR^7R^8 、及 $R^6-NR^7R^8$ ； Cy^1 為 5 至 6 員環； R^2 及 R^4 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、及 (C_6-C_{12}) 芳基； R^2 可與 R^1 或 R^3 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^4 可與 R^3 或 R^5 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^6 為 (C_1-C_{10}) 烴基； R^7 及 R^8 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_6-C_{10}) 芳基、 (C_1-C_6) 烷基 (C_6-C_{10}) 芳基、及 (C_2-C_6) 烯基 (C_6-C_{10}) 芳基； R^7 與 R^8 可一起形成 5 至 6 員雜環；及 R^7 與 R^4 可連同其附接的原子一起形成 5 至 6 員稠合含氮環；但 R^1 、 R^3 及 R^5 中之至少一者為 NR^7R^8 或 $R^6-NR^7R^8$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之銅電解鍍覆浴，其中該含環氧基化合物係包括 1 至 3 個環氧基。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之銅電解鍍覆浴，其中該含環氧基化合物係選自下式化合物：



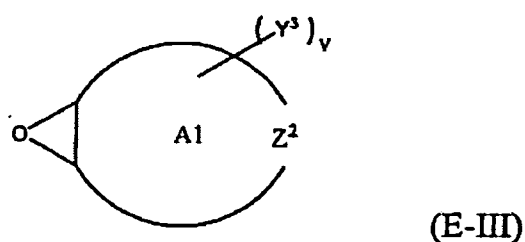
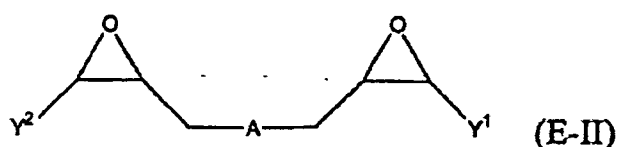
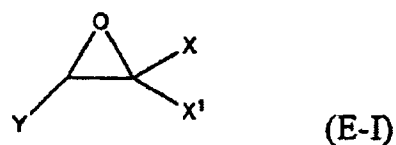


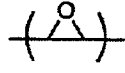
(E-III)

其中 Y 、 Y^1 及 Y^2 係獨立地選自 H 及 (C_1-C_4) 烷基；各個 Y^3 係獨立地選自 H 、環氧基及 (C_1-C_6) 烷基； X 為 CH_2X^2 或 (C_2-C_6) 烯基； X^1 為 H 或 (C_1-C_5) 烷基； X 為鹵原子、 $O(C_1-C_3)$ 烷基或 $O(C_1-C_3)$ 鹵烷基； A 為 OR^{11} 或 R^{12} ； R^{11} 為 $((CR^{13}R^{14})_mO)_n$ 、 $(\text{芳基}-O)_p$ 、 $CR^{13}R^{14}-Z-CR^{13}R^{14}O$ 或 OZ^1O ； R^{12} 為 $(CH_2)_y$ ； $A1$ 為 (C_5-C_{12}) 環烷基環或 5 至 6 員環狀砜環； Z 為 5 或 6 員環； Z^1 為 $R^{15}OArOR^{15}$ 、 $(R^{16}O)_aAr(OR^{16})_a$ 、或 $(R^{16}O)_aCy^2(OR^{16})_a$ ； Z^2 為 SO_2 或 ； Cy^2 為 (C_5-C_{12}) 環烷基；各個 R^{13} 及 R^{14} 係獨立地選自 H 、 CH_3 及 OH ；各個 R^{15} 表示 (C_1-C_8) 烷基；各個 R^{16} 表示 (C_2-C_6) 伸烷基氧基；各個 a 為 1 至 10； m 為 1 至 6； n 為 1 至 20； p 為 1 至 6； q 為 1 至 6； r 為 0 至 4； t 為 1 至 4； v 為 0 至 3；及 y 為 0 至 6；其中 Y^1 與 Y^2 係可一起形成 (C_8-C_{12}) 環狀化合物。

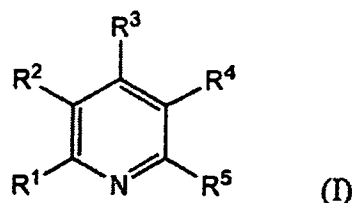
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之銅電解鍍覆浴，其中該離去基係選自氯陰離子、溴陰離子、碘陰離子、甲苯磺醯基、三氟甲烷磺酸根、磺酸根、甲烷磺酸根、甲基硫酸根、氟磺酸根、甲基甲苯磺酸根、溴苯磺酸根、硝基苯磺酸根。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之銅電解鍍覆浴，其中該含環氧基化合物係在各個環氧基的各個 α 碳上不含離去基。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之銅電解鍍覆浴，其中該吡啶化合

- 物係選自 2-胺基吡啶；4-胺基吡啶；2-(二甲基胺基)吡啶；4-(二甲基胺基)吡啶；2-(二乙基胺基)吡啶；4-(二乙基胺基)吡啶；2-(苯甲基胺基)吡啶；4-胺基喹啉；4-(二甲基胺基)喹啉；2-(二甲基胺基)喹啉；2-甲基喹啉-4-胺；1,5-噻啶；1,8-噻啶；2,2'-二吡啶基胺；2,2'-聯吡啶；4,4'-聯吡啶；2,3-二-2-吡啶基-2,3-丁二醇；二-2-吡啶基酮；2-(哌啶-1-基)吡啶；4-(吡啶-2-基)嗎啉；4-(吡啶-4-基)嗎啉；4-(吡咯啶-1-基)吡啶；6-甲基-2,2'-聯吡啶；1,2-二(吡啶-4-基)乙烷；1,3-二(吡啶-4-基)丙烷；1,2-二(吡啶-4-基)乙烯；1,2-二(吡啶-2-基)乙烯；2-(2-(吡啶-4-基)乙烯基)吡啶；2H-吡啶并[3,2-b][1,4]嘔啡-3(4H)-酮；2-(2-甲基胺基乙基)吡啶；4-(乙基胺基甲基)吡啶；N,N,2-三甲基吡啶-4-胺；及 2-(2-吡啶基)喹啉。
7. 一種將銅沉積至基板上之方法，該方法係包括：讓欲鍍覆之基板與如申請專利範圍第 1 項所述之銅電解鍍覆浴接觸；及以一段足以於該基板上沉積銅層之時間施用電流密度。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該含環氧基化合物係選自於下式化合物



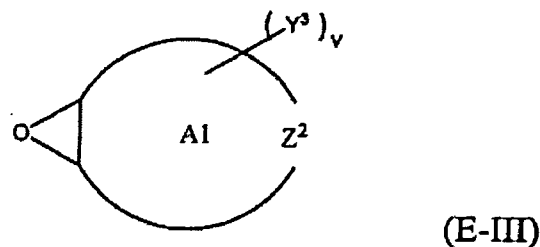
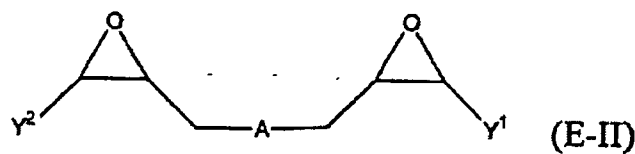
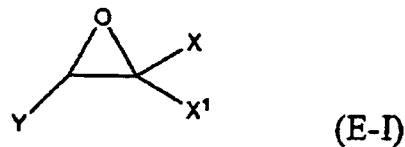
其中 Y 、 Y^1 及 Y^2 係獨立地選自 H 及 (C_1-C_4) 烷基；各個 Y^3 係獨立地選自 H 、環氧基及 (C_1-C_6) 烷基； X 為 CH_2X^2 或 (C_2-C_6) 烯基； X^1 為 H 或 (C_1-C_5) 烷基； X 為鹵原子、 $O(C_1-C_3)$ 烷基或 $O(C_1-C_3)$ 鹵烷基； A 為 OR^{11} 或 R^{12} ； R^{11} 為 $((CR^{13}R^{14})_mO)_n$ 、 $(\text{芳基}-O)_p$ 、 $CR^{13}R^{14}-Z-CR^{13}R^{14}O$ 或 OZ^1O ； R^{12} 為 $(CH_2)_y$ ； $A1$ 為 (C_5-C_{12}) 環烷基環或 5 至 6 員環狀砜環； Z 為 5 或 6 員環； Z^1 為 $R^{15}OArOR^{15}$ 、 $(R^{16}O)_aAr(OR^{16})_a$ 、或 $(R^{16}O)_aCy^2(OR^{16})_a$ ； Z^2 為 SO_2 或 ； Cy^2 為 (C_5-C_{12}) 環烷基；各個 R^{13} 及 R^{14} 係獨立地選自 H 、 CH_3 及 OH ；各個 R^{15} 表示 (C_1-C_8) 烷基；各個 R^{16} 表示 (C_2-C_6) 伸烷基氧基；各個 a 為 1 至 10； m 為 1 至 6； n 為 1 至 20； p 為 1 至 6； q 為 1 至 6； r 為 0 至 4； t 為 1 至 4； v 為 0 至 3；及 y 為 0 至 6；其中 Y^1 與 Y^2 係可一起形成 (C_8-C_{12}) 環狀化合物。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該銅電解鍍覆浴係進一步包括加速劑。
10. 一種包括吡啶化合物與一種或多種含環氧基化合物之反應產物的組成物；其中該吡啶化合物係具有式(I)：



其中 R^1 、 R^3 及 R^5 係獨立地選自 H 、 (C_1-C_6) 烷基、 Cy^1 、 R^6-Cy^1 、 NR^7R^8 、及 $R^6-NR^7R^8$ ； Cy^1 為 5 至 6 員環； R^2 及 R^4 係獨立地選自 H 、 (C_1-C_6) 烷基、及 (C_6-C_{12}) 芳基； R^2 可與 R^1 或 R^3 連同其附接的原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^4 可與 R^3 或 R^5 連同其附接的

原子一起形成稠合 5 至 6 員環； R^6 為 (C_1-C_{10}) 烴基； R^7 及 R^8 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_6-C_{10}) 芳基、 (C_1-C_6) 烷基 (C_6-C_{10}) 芳基、及 (C_2-C_6) 烯基 (C_6-C_{10}) 芳基； R^7 與 R^8 可一起結合形成 5 至 6 員雜環；及 R^7 與 R^4 可連同其附接的原子一起形成 5 至 6 員稠合含氮環；及其中該含環氧基化合物具有下式：



其中 Y、 Y^1 及 Y^2 係獨立地選自 H 及 (C_1-C_4) 烷基；各個 Y^3 係獨立地選自 H、環氧基及 (C_1-C_6) 烷基；X 為 CH_2X^2 或 (C_2-C_6) 烯基； X^1 為 H 或 (C_1-C_5) 烷基；X 為鹵原子、 $O(C_1-C_3)$ 烷基或 $O(C_1-C_3)$ 鹵烷基；A 為 OR^{11} 或 R^{12} ； R^{11} 為 $((CR^{13}R^{14})_mO)_n$ 、 $(芳基-O)_p$ 、 $CR^{13}R^{14}-Z-CR^{13}R^{14}O$ 或 OZ^1O ； R^{12} 為 $(CH_2)_q$ ；A1 為 (C_5-C_{12}) 環烷基環或 5 至 6 員環狀砜環；Z 為 5 或 6 員環； Z^1 為 $R^{15}OArOR^{15}$ 、 $(R^{16}O)_aAr(OR^{16})_a$ 、或 $(R^{16}O)_aCy^2(OR^{16})_a$ ； Z^2 為 SO_2 或 ； Cy^2 為 (C_5-C_{12}) 環烷基；各個 R^{13} 及 R^{14} 係獨立地選自 H、 CH_3 及 OH；各個 R^{15} 表示 (C_1-C_8) 烷基；各個 R^{16} 表示 (C_2-C_6) 伸烷基氧基；各個 a 為 1 至 10；m 為 1 至 6；n 為 1 至 20；p 為 1 至 6；q 為 1

至 6； r 為 0 至 4； t 為 1 至 4； v 為 0 至 3；及 y 為 0 至 6；其中 Y^1 與 Y^2 係可一起形成 (C_8-C_{12}) 環狀化合物；但 R^1 、 R^3 及 R^5 中之至少一者為 NR^7R^8 或 $R^6-NR^7R^8$ 。