I481745

(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 I481745 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：102114950 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C25D1/00 (2006.01)* *C25D3/38 (2006.01)*

(30)優先權：2012/05/25 美國 13/480,887

(71)申請人：麥克達米德尖端股份有限公司 (美國) MACDERMID ACUMEN, INC. (US)
美國

(72)發明人：皮爾遜 特雷弗 PEARSON, TREVOR (GB)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 200710285A TW 201211321A1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

製造低氧含量之銅電沈積物的添加劑

ADDITIVES FOR PRODUCING COPPER ELECTRODEPOSITS HAVING LOW OXYGEN CONTENT

(57)摘要

本發明揭示一種用以製造銅電沈積物的銅電鍍浴。該銅電鍍浴包含(a)可溶的銅鹽、(b)包含一種以上的酸之電解質、及(c)包含烷基、芳基或烷基芳基二胺之晶粒細化添加劑。該銅電鍍浴可使用來製造具有低氧含量的電鑄銅沈積物(electroformed copper deposits)。

A copper electroplating bath for producing copper electrodeposits is described. The copper electroplating bath comprises (a) a soluble copper salt, (b) an electrolyte comprising one or more acids, and (c) a grain refining additive comprising an alkyl, aryl or alkylaryl diamine. The copper electroplating bath can be used for producing electroformed copper deposits having low oxygen content.

I481745

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102114850 C25D3/50 (2006.01)
※ 申請日：102.4.26 ※IPC 分類：3/38 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造低氧含量之銅電沈積物的添加劑
ADDITIVES FOR PRODUCING COPPER ELECTRODEPOSITS HAVING LOW OXYGEN CONTENT

【中文】

本發明揭示一種用以製造銅電沈積物的銅電鍍浴。該銅電鍍浴包含(a)可溶的銅鹽、(b)包含一種以上的酸之電解質、及(c)包含烷基、芳基或烷基芳基二胺之晶粒細化添加劑。該銅電鍍浴可使用來製造具有低氧含量的電鑄銅沈積物(electroformed copper deposits)。

【英文】

A copper electroplating bath for producing copper electrodeposits is described. The copper electroplating bath comprises (a) a soluble copper salt, (b) an electrolyte comprising one or more acids, and (c) a grain refining additive comprising an alkyl, aryl or alkylaryl diamine. The copper electroplating bath can be used for producing electroformed copper deposits having low oxygen content.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

製造低氧含量之銅電沈積物的添加劑
ADDITIVES FOR PRODUCING COPPER ELECTRODEPOSITS HAVING LOW OXYGEN CONTENT

【技術領域】

【0001】 本發明大致上關於一種用以製造低氧含量之電鑄銅沈積物之電鍍浴。

【先前技術】

【0002】 以銅來電鍍基材在技藝中普遍熟知。電鍍方法包括在一電鍍溶液中讓一電流通過二個電極間，其中一個電極係欲電鍍的物件。常見的電鍍溶液係一種酸銅電鍍溶液，其包含(1)一已溶解的銅鹽(諸如硫酸銅)；(2)一酸性電解質(諸如硫酸)，其量足以對該浴授予導電度；及(3)多種添加劑，諸如界面活性劑、上光劑、調平劑及抑止劑，以提高該浴的效率。

【0003】 「電鑄法(electroforming)」指爲在心軸上電沈積金屬(諸如銅)製造出一獨立、機械可實行的金屬物件之方法，其中該物件當與該心軸分離時可獨立。多種金屬可進行電鑄，包括例如銅、鎳、鐵及其多種合金。使該金屬電沈積在心軸上至所欲的厚度，然後移除心軸以從該心軸分離出該經電鑄的構件。

【0004】 雖然在電鑄法中所使用的浴化學(bath

chemistry) 非常類似於電鍍化學 (electroplating chemistry)，但其設備及製程需求可差異相當大。雖然使用電沈積物來提高金屬或非導體基材的表面性質，但電鑄物典型爲以各自獨立的物體使用且典型在電沈積後與該心軸基材分離。雖然良好的附著力在電鍍應用中係必要性，但電鑄物與該心軸基材的可分離性對於在成功的電鑄中亦是必要的，及電鑄物對其心軸基材之機械或冶金性黏合將使該方法的目的無效。

【0005】 電鑄法能夠讓使用者以低單位成本製造出複雜形狀及表面，且提供在金屬中不可能或不能實際模鑄製得的形狀之能力。電鑄法包括對一三維形狀施加一塗層，其能夠在機器成形或製造的心軸上電鑄具有非常複雜的內部形狀之項目，諸如分歧管(tubing manifolds)、伸縮管(bellows)及模具凹處。可藉由電鑄法重覆地形成無縫物體和複雜形狀，其經濟地挑戰機器成形。此外，產生自電鑄方法之幾乎完美的表面再現性使得該方法對尺寸精確的應用係理想，包括例如鏡片模型製造、凹印輪轉印刷板、全像壓花(holographic embossing)板，及尤其是，最理想的記憶碟模腔(optimal memory disc mold cavities)。

【0006】 電鑄的「心軸」係該新的電鑄物將在該方法中取得之基材或形狀或形式。該心軸經設計能與該電鑄物分離及再次使用在該製造方法中，且典型由耐用的金屬諸如鎳、不銹鋼或黃銅製得。

【0007】 電鑄銅的一個應用爲銅圓柱之製造，其中以

一足夠自撐的層厚度將銅電鍍到轉動的不銹鋼或其它合適的圓柱狀心軸上，然後從該心軸分離而形成成品圓柱。

【0008】 有數種可能用於銅電鑄物之製造的電解質，包括氰化銅、焦磷酸銅及酸銅電解質(諸如硫酸及氟硼酸銅電解質)。最通常地，酸銅電解質係較佳及硫酸銅/硫酸電解質係最廣泛使用。

【0009】 爲了製造合適厚度的電鑄物，需要在該電鍍電解質中包含添加劑以防止沈積物結核(deposit nodulation)，此將造成該電沈積銅的機械性質降低。在硫酸鹽及氟硼酸鹽電解質的情況中，該等添加劑典型已包括於氯離子存在下磺丙基硫醚與聚醚分子之組合，如描述例如在 Kardos 等人的美國專利案號 4,009,087 及 Dahms 等人的美國專利案號 3,778,357 中，其每個技術內容全文於此以參考方式併入本文。此外，亦可加入其它化合物作爲「調平(leveling)」劑，以提供電鍍的銅沈積物具有電解質刮傷掩蔽性質。

【0010】 本發明者們已發現氧在銅中會不利地影響銅固有的高延展性、高導電及導熱度、當在還原條件下加熱時之抗變質性、高衝擊強度、強氧化皮附著力、蠕變抗性(creep resistance)、可熔接性及在高真空下之低揮發性。此外，銅電鑄物有用於需要製造某些熔接的應用。於此例子中，銅電鑄物的氧含量必需低，典型低於 10ppm。但是，在轉動式圓柱心軸上製造的銅電鑄物經常具有高氧含量(最高約 500ppm 的氧)。

【0011】 本發明者們相信氧係經由二個分別的機制併

入沈積物中。首先，該銅溶液包括溶解的氧，及該轉動式圓柱心軸經常僅部分沈浸在電鍍電解質中。因此，氣體氧係與該圓柱接觸且可受到電化學還原而形成氧化亞銅，其可能共沈積在根據下列反應而生長的電鑄物之晶界中：

$$2Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Cu^+$$
$$2Cu^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow Cu_2O$$

【0012】 氧可併入沈積物中的其它機制係經由含氧添加劑併入沈積物中。添加劑係藉由吸附機制在生長位置處修飾沈積銅的結構，如此從添加劑併入某些程度的氧係不可避免。

【0013】 已有數年試圖減低在銅沈積物中的氧程度。先述技藝之減低銅的氧含量之方法之一係使用在經控制的還原氣體環境下重熔步驟來製造出低氧銅。此方法具有難以控制的缺點。另一種方法包括藉由加入還原材料諸如磷、硼或鋰對熔融的電精煉銅除氧，而產生該金屬之氧化物及低氧銅。此方法具有在銅中遺留已溶解的還原金屬之缺點，其可不利地影響銅的性質。另一種方法包括從包含木材諸如阿利根尼(Alleghany)白橡木的無機酸浴來電鑄低氧銅。此方法具有僅可在低電流密度下操作的缺點。又另一種方法包括將五碳糖，諸如木糖、阿拉伯糖、核糖或來蘇糖加入電鍍浴，如描述例如在Denchfield的美國專利案號3,616,330中，其技術內容全文於此以參考方式併入本文。

【0014】 但是，在技藝中對於不包含明顯量的氧之銅電鍍浴用的晶粒細化添加劑及對於能製造出具有低氧含

量的電鑄銅沈積物之改良的銅電鍍浴仍然有需求。

【發明內容】

【0015】 本發明的目標爲提供一種能製造電鑄銅沈積物之銅電鍍浴。

【0016】 本發明的另一個目標爲提供一種能製造出具有低氧含量的電鑄銅沈積物之銅電鍍浴。

【0017】 本發明的又另一個目標爲提供一種包含晶粒細化添加劑之銅電鍍浴，其中該添加劑不包含明顯量的氧。

【0018】 爲此目的，在一個具體實例中，本發明大致上關於一種用以製造銅電沈積物的銅電鍍浴，該銅電鍍浴包含：

a)可溶的銅鹽；

b)包含一種以上的酸之電解質；及

c)包含烷基、芳基或烷基芳基二胺之晶粒細化添加劑。

【0019】 在另一個具體實例中，本發明大致上關於一種製造銅電鑄物的方法，該方法包括下列步驟：

a)從酸性銅電鍍浴將銅電沈積到心軸上，其中該酸性銅電鍍浴包含：

i)可溶的銅鹽；

ii)包含一種以上的酸之電解質；及

iii)包含烷基、芳基或烷基芳基二胺的晶粒細化添加劑；及

b)分離該電沈積銅與該心軸。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0020】 本發明大致上關於一種用以製造銅電沈積物的銅電鍍浴，該銅電鍍浴包含：

a)可溶的銅鹽；

b)包含一種以上的酸之電解質；及

c)包含烷基、芳基或烷基芳基二胺之晶粒細化添加劑。

【0021】 根據本發明之電鍍溶液通常包括至少一種可溶的銅鹽及一酸性電解質。該電鍍溶液亦包括一種以上的添加劑，諸如鹵化物、加速劑或上光劑、抑止劑、調平劑、晶粒細化劑、潤溼劑、界面活性劑及其類似物。

【0022】 在較佳的具體實例中，該可溶的銅鹽係選自由硫酸銅、氟硼酸銅及胺基磺酸銅所組成之群組。在一個具體實例中，該可溶的銅鹽包含硫酸銅。此外，該一種以上的酸可選自由下列所組成之群組：硫酸、氟硼酸、磷酸、硝酸、胺磺酸及前述一種以上之組合。在一個具體實例中，該一種以上的酸包含硫酸。

【0023】 更特別的是，該水性酸性電解質可係硫酸鹽型式，典型包含約 180 至約 250g/L 的硫酸銅及約 30 至約 80g/L 的硫酸。再者，該水性酸性電解質可係氟硼酸鹽浴，其典型包含約 200 至約 600g/L 的氟硼酸銅及最高約 60g/L 的氟硼酸。硝酸銅及胺基磺酸銅亦可以與硫酸銅大約相等比例使用，及該電解質可使用相等量的磷酸、硝酸、胺磺酸或硫酸來酸化。該銅電鍍浴亦可包括

其它合金元素的量，諸如錫或鋅，以實施例說明之且並不限制。因此，該銅電鍍浴可沈積銅或銅合金。

【0024】 本發明之發明者已發現在電鍍浴中使用烷基、芳基或烷基芳基二胺可置換在酸銅電鍍電解質中典型使用作爲添加劑的聚醚分子之功能，因此顯著減低電鍍沈積物的氧含量。這些添加劑以與聚醚分子類似的方式與磺丙基硫醚協同作用，且其亦可與調平添加劑組合著使用。此外，亦可使用工程技術來對電解質除氣及在電鍍浴上維持氮(或其它惰性氣體)氣體環境。這些添加劑可使用來製造具有低氧含量之細晶粒明亮的銅電鑄物。

【0025】 本發明的添加劑較佳包含具有下列結構之一的烷基、芳基及烷基芳基二胺：

【0026】 (1)R_1-R_2-N-R_3-N-R_4-R_5，

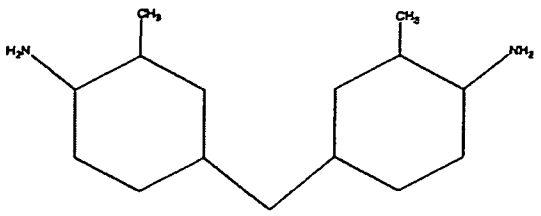
其中 R_1、R_2、R_4 及 R_5 係氫或 C_1-C_4 烷基及 R_3 係 C_4-C_{14} 烷基。在較佳的具體實例中，R_1、R_2、R_4 及 R_5 係氫及 R_3 係 C_{10}-C_{14} 烷基。

【0027】 (2)R_1-R_2-N-R_3-R_4-R_5-N-R_6-R_7，

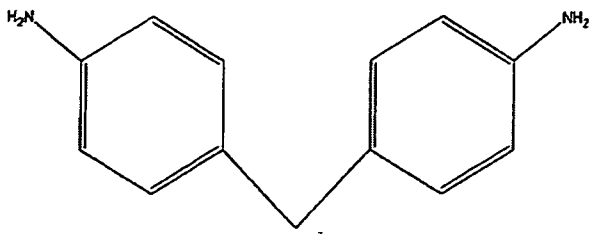
其中 R_1、R_2、R_4、R_6 及 R_7 係氫或 C_1-C_4 烷基、及 R_3 與 R_5 係芳基、環己基、經取代的芳基或經取代的環己基。

【0028】 在一個具體實例中，本發明之添加劑的較佳實施例具有下列結構之一：

【0029】 (a)具有下列結構之 4,4-二胺基-2,2-二甲基雙環己基甲烷：



【0030】 (b)具有下列結構之 4,4-二胺基二苯基甲烷：



【0031】 這些添加劑可以在約 10ppm 至 10g/L 間之濃度使用於銅電鍍浴中，更佳範圍係約 100 至約 1000ppm。於本文所述的添加劑當與上光劑(或加速劑)組合使用在銅電鍍浴中時特別有效。

【0032】 典型的上光劑包含一個以上的硫原子且具有分子量約 1000 以下。具有硫醚及/或磺酸基的上光劑化合物係通常較佳。在一個具體實例中，已發現下列結構的磺烷基碸(sulfoalkyl sulfones)係特別有效：

【0033】 (3)XSO_3-R_1-S-S-R_1-SO_3X，其中 X 係氫離子或鹼金屬離子，及 R_1 係 C_3 烷基、C_2 烷基或 CH_2CHOH 部分。

【0034】 (4)XSO_3-R_1-SH，其中 X 係氫離子或鹼金屬離子，及 R_1 係 C_3 烷基、C_2 烷基或 CH_2CHOH 部分。

【0035】 (5)R_1-R_2-N-CS_2-R_3-SO_3X，其中 X 係氫離子或鹼金屬離子，及 R_1 與 R_2 係 C_1-C_2 烷基及 R_3 係 C_3 烷基、

C_2烷基或CH_2CHOH部分。

【0036】 來自這些基團的添加劑典型以在約 1 至約 40ppm 間之濃度與上述添加劑組合使用。這些化合物的實施例包括 n,n-二甲基-二硫胺甲酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基丙基磺酸(鈉鹽)、具有 3-巯基-1-丙烷磺酸(鉀鹽)之碳酸-二硫基-o-乙基酯-s-酯、雙磺丙基二硫醚(bissulfopropyl disulfide)、3-(苯并噻唑基-s-硫基)丙基磺酸(鈉鹽)、吡啶丙基磺基甜菜鹼(pyridinium propyl sulfobetaine)、1-鈉-3-巯基丙烷-1-磺酸鹽;在美國專利案號 3,778,357 所述的磺烷基硫醚化合物,此技術內容其全文於此以參考方式併入本文;二烷基胺基-硫代-甲基-硫烷磺酸的過氧化物氧化產物;及前述一種以上之組合。額外的上光劑係描述在美國專利案號 3,770,598、4,374,709、4,376,685、4,555,315 及 4,673,469 中,每個技術內容其全文於此併入本文。

【0037】 亦可在本發明之組成物中使用其它添加劑來晶粒細化、抑制樹枝狀生長(dendritic growth)及改良覆蓋及電鍍能力。可使用大量種類的添加劑來對銅沈積物提供所欲的表面潤飾,包括加速劑、抑止劑及調平劑。此外,讓本文所述的添加劑與調平劑組合使用係可能的。可使用多種調平劑,包括例如經取代的硫脲衍生物、啡吩染料、聚合性啡吩染料及酚藏花紅(phenosafranine)染料,以實施例說明之且並不限制。

【0038】 此外,可將一種以上的鹵化物加入至該酸性電鍍浴以提高其它浴添加劑的功能。氯化物及溴化物係

較佳的鹵化物，且氯化物係最佳。若使用時，鹵離子的濃度範圍在約 1 至約 100ppm 係較佳，更佳爲約 10 至約 50ppm。該鹵化物可以相應的鹵化氫酸或如爲合適的鹽加入。

【0039】 本發明亦大致上關於一種製造銅電鑄物之方法，該方法包括以下步驟：

a)從酸性銅電鍍浴將銅電沈積到心軸上，其中該酸性銅電鍍浴包含：

i)可溶的銅鹽；及

ii)包含一種以上的酸之電解質；及

iii)包含烷基、芳基或烷基芳基二胺的晶粒細化添加劑；及

b)分離該電沈積銅與該心軸。

【0040】 本發明之電解質組成物及由彼製造的電鍍浴典型係酸性，具有 pH 小於 7。若想要特別 pH 的組成物時，可藉由加入鹼或藉由使用較少量的酸性電解質來適當調整 pH。

【0041】 根據本發明的電鍍浴以在室溫或高於室溫下使用爲較佳。在較佳的具體實例中，該電鍍浴係將溫度維持在約室溫至約 150°F 間。

【0042】 電鍍以在電流範圍 10 至 500 ASF 下進行爲較佳，依欲使用的特別電鍍方法及心軸基材(substrate mandrel)的特徵而定。電鍍時間範圍可係約 5 分鐘至數日或更多，依工件的複雜性及所欲的銅沈積物厚度而定。

【0043】 對對稱性心軸而言，電鑄厚度的均勻性可藉

由在浴中轉動心軸(陰極)而提高，其對相關於陽極連續重新定位陰極具有效應，因此消除電流密度在一個方向上的影響。此外，該電鍍浴可經攪拌以增進高速沈積，諸如藉由空氣噴氣器、工件攪動、衝擊或其它合適的方法。

比較例 1：

【0044】 使用實驗規模的凹印輪轉機槽(rotogravure cell)(20 升貯池(sump)，在不銹鋼圓柱心軸上製造 100 微米厚度的銅箔。將下列參數用於實驗：圓柱的沈浸深度係 33%及旋轉速度等於線性速度 75 公尺/分鐘，使用平均 6 安培/平方公寸的電流密度(在沈浸區域上的實際電鍍電流密度係 18 安培/平方公寸)90 分鐘。使用 20ppm 的 Raschig SPS(上述結構 3 的磺丙基硫醚，其中 R_1 係 C_3 及 X 係鈉)及 100ppm 聚乙二醇/聚丙二醇無規共聚物(50%PEG-Mw 大約 50,000)，在包含 200g/L 硫酸銅及 60g/L 硫酸的電解質中電鍍箔。藉由輝光放電技術來分析所產生的箔之氧含量且其經測量係 124 ppm。

實施例 1：

【0045】 使用如與比較例 1 相同的實驗設定來電鍍箔，但是該電解質包含 500 ppm 的 4,4-二胺基-2,2-二甲基雙環己基甲烷(相對於上述結構 1)取代在比較例 1 中所使用的聚醚分子。於此情況中，分析沈積物的氧含量及實測係 78ppm，其幾乎少於存在於比較例 1 的沈積物中之氧含量 50%。

【0046】 當利用本文所述的添加劑與從電鍍槽排除氧

的技術組合時，可能製造出具有非常低氧含量的銅沈積物。如上所述，從電鍍槽排除氧的技術包括將該電解質除氣，且可使用在該電鍍上維持惰性氣體環境。因此，使用本文所述的添加劑(其單獨或與從電鍍槽排除氧的技術組合)製造出具有氧含量少於約 80 ppm 的銅沈積物，更佳爲少於約 50 ppm，及最佳爲少於約 10 ppm。

【符號說明】

無。

修正本
(2015年1月9日)

申請專利範圍

104年1月9日修正替換頁(本)

1.一種用以製造銅電沈積物的銅電鍍浴，該銅電鍍浴包含：

a)可溶的銅鹽；

b)包含一種以上的酸之電解質；及

c)包含二胺的晶粒細化添加劑，其中該二胺具有下列結構：

(1)R_1-R_2-N-R_3-N-R_4-R_5，

其中 R_1 及 R_5 係氫或 C_1-C_4 烷基，R_2 及 R_4 係 C_1-C_4 烷基，及 R_3 係 C_4-C_{14} 烷基；或

(2)R_1-R_2-N-R_3-R_4-R_5-N-R_6-R_7，

其中 R_1、R_2、R_4、R_6 及 R_7 係氫或 C_1-C_4 烷基；及 R_3 與 R_5 係芳基、環己基、經取代的芳基或經取代的環己基。

2.如請求項 1 之銅電鍍浴，其中該可溶的銅鹽係選自由硫酸銅、氟硼酸銅及胺基磺酸銅所組成之群組。

3.如請求項 2 之銅電鍍浴，其中該可溶的銅鹽包含硫酸銅。

4.如請求項 1 之銅電鍍浴，其中該一種以上的酸係選自由下列所組成之群組：硫酸、氟硼酸、磷酸、硝酸、胺磺酸及前述一種以上之組合。

5.如請求項 4 之銅電鍍浴，其中該一種以上的酸包含硫酸。

6.如請求項 1 之銅電鍍浴，其中該二胺包含 4,4-二胺基-2,2-二甲基雙環己基甲烷及 4,4-二胺基-二苯基甲烷之

104年1月9日修正替換頁(本)

至少一種。

7.如請求項1之銅電鍍浴，其中該二胺在該電鍍浴中之濃度係在約10ppm至約10g/L之間。

8.如請求項7之銅電鍍浴，其中該二胺在該電鍍浴中之濃度係在約100ppm至約1000ppm之間。

9.如請求項1之銅電鍍浴，其包含一含一個以上的硫原子之上光劑。

10.如請求項9之銅電鍍浴，其中該上光劑包含磺烷基碸(sulfoalkyl sulfone)化合物。

11.如請求項9之銅電鍍浴，其中該上光劑係選自由下列所組成之群組：n,n-二甲基-二硫胺甲酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸(鈉鹽)、具有3-巯基-1-丙烷磺酸(鉀鹽)之碳酸-二硫基-o-乙基酯-s-酯、雙磺丙基二硫醚(bissulfopropyl disulfide)；3-(苯并噻唑基-s-硫基)丙基磺酸(鈉鹽)、吡啶丙基磺基甜菜鹼(pyridinium propyl sulfobetaine)、1-鈉-3-巯基丙烷-1-磺酸鹽、二烷基胺基-硫代-甲基-硫烷磺酸的過氧化物氧化產物、及前述一種以上之組合。

12.如請求項9之銅電鍍浴，其中該磺丙基硫醚(sulfopropyl sulfide)係以在約1ppm至約40ppm間之濃度存在於該電解質中。

13.如請求項1之銅電鍍浴，其包含調平劑。

14.一種製造銅電鑄物(copper electroform)之方法，該方法包括以下步驟：

a)從酸性銅電鍍浴將銅電沈積到心軸(mandrel)上，其

104年1月9日修正劃線頁(本)

中該酸性銅電鍍浴包含：

i)可溶的銅鹽；

ii)包含一種以上的酸之電解質；及

iii)包含二胺的晶粒細化添加劑；及

b)分離該電沈積銅與該心軸，

其中該二胺具有下列結構：

(1)R_1-R_2-N-R_3-N-R_4-R_5，

其中 R_1 及 R_5 係氫或 C_1-C_4 烷基，R_2 及 R_4 係 C_1-C_4 烷基，及 R_3 係 C_4-C_{14} 烷基；或

(2)R_1-R_2-N-R_3-R_4-R_5-N-R_6-R_7，

其中 R_1、R_2、R_4、R_6 及 R_7 係氫或 C_1-C_4 烷基；及 R_3 與 R_5 係芳基、環己基、經取代的芳基或經取代的環己基。

15.如請求項 14 之方法，其中該可溶的銅鹽係選自由硫酸銅、氟硼酸銅及胺基磺酸銅所組成之群組。

16.如請求項 15 之方法，其中該可溶的銅鹽包含硫酸銅。

17.如請求項 14 之方法，其中該一種以上的酸係選自由下列所組成之群組：硫酸、氟硼酸、磷酸、硝酸、胺磺酸及前述一種以上之組合。

18.如請求項 17 之方法，其中該一種以上的酸包含硫酸。

19.如請求項 14 之方法，其中該二胺包含 4,4-二胺基-2,2-二甲基雙環己基甲烷及 4,4-二胺基-二苯基甲烷之至少一種。

20.如請求項 14 之方法，其中該二胺在該電鍍浴中之濃度係在約 10ppm 至約 10g/L 之間。

21.如請求項 14 之方法，其包含一含一個以上的硫原子之上光劑。

22.如請求項 21 之方法，其中該上光劑包含磺烷基碸化合物。

23.如請求項 21 之方法，其中該上光劑係選自由下列所組成之群組：N,N-二甲基-二硫胺甲酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸(鈉鹽)、碳酸-二硫基-o-乙基酯-s-酯與 3-巯基-1-丙烷磺酸(鉀鹽)、雙磺丙基二硫醚；3-(苯并噻唑基-s-硫基)丙基磺酸(鈉鹽)、吡啶丙基磺基甜菜鹼、1-鈉-3-巯基丙烷-1-磺酸鹽、二烷基胺基-硫代-甲基-硫烷磺酸的過氧化物氧化產物、及前述一種以上之組合。

24.如請求項 21 之方法，其中該磺丙基硫醚係以在約 1ppm 至約 40ppm 間之濃度存在於該電解質中。

25.如請求項 14 之方法，其中該沈積物的氧含量係少於約 80ppm。

26.如請求項 25 之方法，其中該沈積物的氧含量係少於約 50ppm。

27.如請求項 26 之方法，其中該沈積物的氧含量係少於約 10ppm。

28.如請求項 14 之方法，其中該電沈積銅係在電流密度於約 10 至約 500 ASF 之間進行。

29.如請求項 14 之方法，其中該銅電鍍浴係維持在溫度於約室溫至 150°F 之間。

30.如請求項 14 之方法，其中該銅電鍍浴在使用期間進

104年1月9日修正劃線頁(本)

行攪拌。

31.如請求項 14 之方法，其中氧係藉由將該銅電鍍浴除氣及在銅電鍍浴上維持惰性氣體環境之至少一種從該銅電鍍浴中排除。

32.如請求項 14 之方法，其中該心軸係完全浸入該酸性銅電鍍浴中。