(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114761621 A
(43)申请公布日 2022.07.15

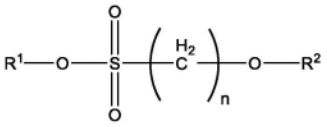
(21)申请号 202080084097.2
(22)申请日 2020.11.24
(30)优先权数据
2019-219370 2019.12.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/043577 2020.11.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/111919 JA 2021.06.10
(71)申请人 株式会社ADEKA
地址 日本东京
(72)发明人 高桥拓也 石渡伸哉 廿日出朋子
(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 吕琳 朴秀玉
(51)Int.Cl.
*C25D 3/38*(2006.01)
*C25D 7/12*(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

# 电解镀铜液、其制造方法以及电解镀铜方法

(57)摘要

本发明提供一种电解镀铜液、其制造方法以及使用该电解镀铜液的电解镀铜方法，所述电解镀铜液含有：(A)硫酸根离子、(B)下述通式(1)所示的化合物、以及(C)铜离子，相对于所述(A)成分的含量100质量份，所述(B)成分的含量为0.3～50质量份，所述(C)成分的含量为5～50质量份。 (1)(式中，$R^1$和$R^2$各自独立地表示氢原子、钠原子、钾原子或碳原子数1～5的烷基，n表示1或2)。

CN 114761621 A

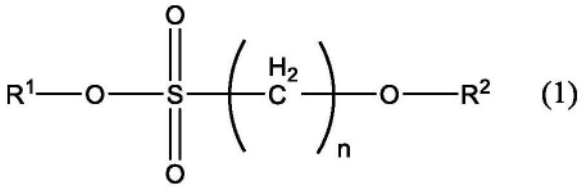
1.一种电解镀铜液,其含有:

(A)硫酸根离子,

(B)下述通式(1)所示的化合物,以及

(C)铜离子,

相对于所述(A)成分的含量100质量份,所述(B)成分的含量为0.3～50质量份,所述(C)成分的含量为5～50质量份,



(1)

式中,$R^1$和$R^2$各自独立地表示氢原子、钠原子、钾原子或碳原子数1～5的烷基,n表示1或2。

2.根据权利要求1所述的电解镀铜液,其中,

所述$R^1$为氢原子、钠原子或钾原子,$R^2$为氢原子。

3.根据权利要求1或2所述的电解镀铜液,其中,

还含有氯离子。

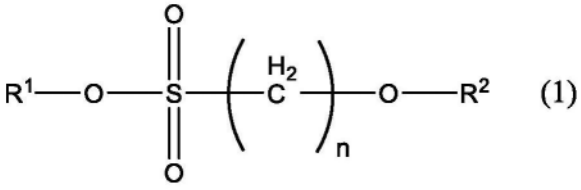
4.根据权利要求1～3中任一项所述的电解镀铜液,其中,

在电解镀铜液1L中含有10g～500g的所述(A)成分。

5.一种电解镀铜方法,其包括:使用如权利要求1～4中任一项所述的电解镀铜液的步骤。

6.一种制造电解镀铜液的方法,其包括:将硫酸根离子供给源、下述通式(1)所示的化合物、铜离子供给源以及溶剂混合的步骤,

在所述电解镀铜液中,相对于硫酸根离子的含量100质量份,所述通式(1)所示的化合物的含量为0.3～50质量份,铜离子的含量为5～50质量份,



(1)

式中,$R^1$和$R^2$各自独立地表示氢原子、钠原子、钾原子或碳原子数1～5的烷基,n表示1或2。

7.根据权利要求6所述的制造电解镀铜液的方法,其中,

所述$R^1$为氢原子、钠原子或钾原子,$R^2$为氢原子。

8.根据权利要求6或7所述的制造电解镀铜液的方法,其中,

在电解镀铜液1L中含有10g～500g的所述(A)成分。

# 电解镀铜液、其制造方法以及电解镀铜方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及含有硫酸和具有特定的结构的化合物的电解镀铜液、其制造方法以及使用该电解镀铜液的电解镀铜方法。

## 背景技术

[0002] 以往，在高集成化电子电路中的微细布线、硅贯通电极(Through Silicon Via：TSV)以及凸块的形成中，使用对槽、孔等的图案嵌入金属的方法。电解镀铜是嵌入金属的代表性方法之一。其中，作为金属而嵌入铜的电解镀铜广泛被使用。在利用电解镀铜形成电路时，为了得到高的连接可靠性，要求形成高纯度且表面的平坦性良好的铜层。

[0003] 作为以往公知的电解镀铜液，例如，专利文献1中公开了含有硫酸铜0.8M、含有羟乙磺酸0.5M的镀铜浴。此外，专利文献2中公开了含有氧化铜和羟乙磺酸的镀铜浴，专利文献3中公开了含有硫酸铜五水合物、硫酸、盐酸以及微量的羟乙磺酸的镀铜浴。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开2006－199994号公报

[0007] 专利文献2：日本特开2006－265632号公报

[0008] 专利文献3：日本特开2007－016264号公报

## 发明内容

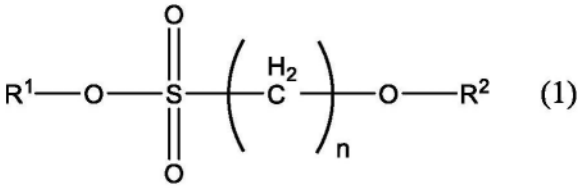
[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 然而，当使用上述专利文献1～3所记载的电解镀铜液进行电解镀铜时，存在如下问题：无法得到表面平坦性优异的铜层，而且得到的铜层的纯度低。因此，本发明的目的在于提供一种能得到高纯度且表面平坦性优异的铜层的电解镀铜液。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等反复进行研究，结果发现，通过使用按一定的配合比含有硫酸根离子、铜离子以及具有特定的结构的化合物的电解镀铜液，能实现上述目的，从而完成本发明。

[0013] 即，根据本发明，提供一种电解镀铜液，其含有：(A)硫酸根离子、(B)下述通式(1)所示的化合物、以及(C)铜离子，相对于所述(A)成分的含量100质量份，所述(B)成分的含量为0.3～50质量份，所述(C)成分的含量为5～50质量份。

[0014] 

(1)

[0015] (式中，$R^1$和$R^2$各自独立地表示氢原子、钠原子、钾原子或碳原子数1～5的烷基，n表示1或2。)

[0016] 此外，根据本发明，提供使用上述电解镀铜液的电解镀铜方法。

[0017] 发明效果

[0018] 通过本发明的电解镀铜液，能得到高纯度且表面平坦性优异的铜层。

## 附图说明

[0019] 图1是在评价试验中在被镀基体的表面通过电解镀铜方法形成铜层后的被镀基体的示意剖视图。

## 具体实施方式

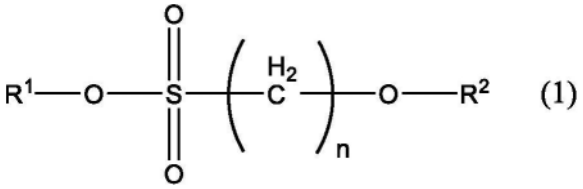
[0020] 以下，对本发明的实施方式进行详细说明。

[0021] ＜电解镀铜液＞

[0022] 本发明的电解镀铜液是作为必需成分而含有(A)硫酸根离子(以下，也记作“(A)成分”)、(B)上述通式(1)所示的化合物(以下，也记作“(B)成分”)、以及(C)铜离子(以下，也记作“(C)成分”)的电解镀铜液。

[0023] 作为(A)成分(硫酸根离子)的供给源，没有特别限定，例如，可以使用选自由硫酸、硫酸铜、硫酸铁(iron sulfate)、硫酸铅、硫酸银、硫酸钙、硫酸钾、硫酸钠、硫酸钡、硫酸镁、硫酸铝、硫酸镍及它们的混合物、以及它们的水合物构成的组中的至少一种。可以单独使用一种(A)成分的供给源或组合两种以上使用。从能得到更高纯度且表面平坦性优异的铜层的方面考虑，作为(A)成分的供给源，优选使用硫酸、硫酸铜或硫酸铜五水合物中的至少一种，更优选将硫酸和、硫酸铜或硫酸铜五水合物组合而使用。

[0024] (B)成分为下述通式(1)所示的化合物。

[0025] 

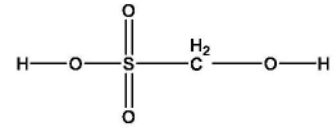
(1)

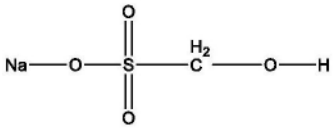
[0026] (式中，$R^1$和$R^2$各自独立地表示氢原子、钠原子、钾原子或碳原子数1～5的烷基，n表示1或2。)

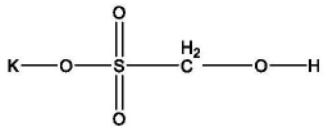
[0027] 在上述通式(1)中，$R^1$和$R^2$各自独立地表示氢原子、钠原子、钾原子或碳原子数1～5的烷基。作为$R^1$和$R^2$所示的碳原子数1～5的烷基，可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基等。从能得到表面平坦性更优异的铜层的方面考虑，$R^1$优选为氢原子或钠原子，更优选为氢原子。$R^2$优选为氢原子。

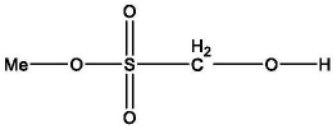
[0028] 在上述通式(1)中，n表示1或2。从能得到表面平坦性更优异的铜层的方面考虑，n优选为2。

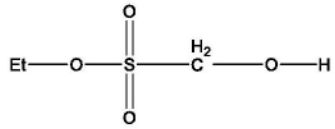
[0029] 作为上述通式(1)所示的化合物的优选的具体例子，例如，可列举出下述化合物No.1～No.12。需要说明的是，下述化合物中的“Me”表示甲基，“Et”表示乙基，“iPr”表示异丙基。

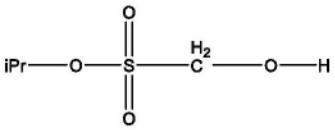

No.1


No.2

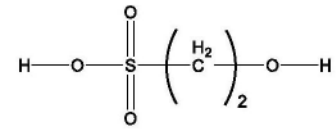

No.3

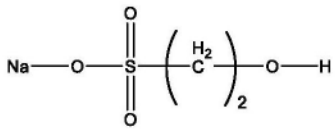

No.4

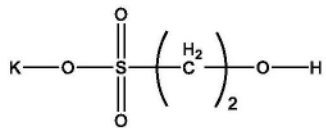

No.5

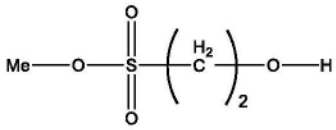

No.6

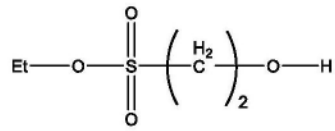
[0030]

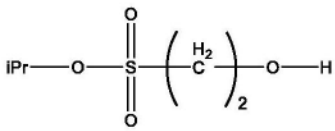

No.7


No.8


No.9


No.10


No.11


No.12

[0031] 上述化合物中，优选化合物No.2、No.7以及No.8，更优选化合物No.7。

[0032] 作为(C)成分(铜离子)的供给源，没有特别限定，例如，可以使用选自由硫酸铜、氯化铜、溴化铜、氢氧化铜及它们的混合物、以及它们的水合物构成的组中的至少一种。可以单独使用一种(C)成分的供给源或组合两种以上而使用。从能得到更高纯度且表面平坦性优异的铜层的方面考虑，作为(C)成分的供给源，优选使用硫酸铜或硫酸铜五水合物。

[0033] 电解镀铜液中的、(B)成分的含量相对于所述(A)成分的含量100质量份为0.3～50质量份。从能得到表面平坦性更优异的铜层的方面考虑，(B)成分的含量相对于所述(A)成分的含量100质量份而优选为1～30质量份，更优选为3～20质量份。

[0034] 电解镀铜液中的、(C)成分的含量相对于所述(A)成分的含量100质量份为5～50质量份。从能得到更高纯度且表面平坦性优异的铜层的方面考虑，(C)成分的含量相对于所述(A)成分的含量100质量份而优选为10～40质量份，更优选为20～30质量份。从能得到更高纯度且表面平坦性优异的铜层的方面考虑，(B)成分的含量相对于所述(C)成分的含量100质量份而优选为1～200质量份，更优选为5～100质量份，最优选为10～70质量份。

[0035] (A)成分(硫酸根离子)在电解镀铜液中的浓度没有特别限定，通常为10g/L～500g/L，优选为50g/L～350g/L，更优选为100g/L～250g/L，进一步优选为110g/L～200g/L。

[0036] (B)成分在电解镀铜液中的浓度没有特别限定，通常为0.3g/L～80g/L，优选为1g/L～60g/L，更优选为5g/L～40g/L，进一步优选为5g/L～35g/L。

[0037] (C)成分在电解镀铜液中的浓度没有特别限定，通常为5g/L～250g/L，优选为10g/L～150g/L，更优选为20g/L～80g/L，进一步优选为25g/L～70g/L。

[0038] 作为除了上述(A)～(C)成分以外的成分，本发明的电解镀铜液也可以含有氯离子(chloride ion)源、镀敷促进剂、镀敷抑制剂等。

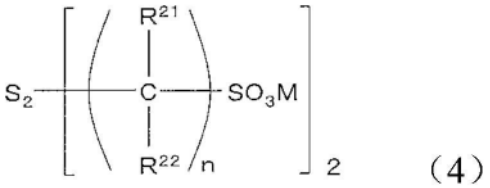
[0039] 作为氯离子源，没有特别限定，可列举出氯化氢、氯化钠等。在电解镀铜液中，氯离子源的浓度优选为5mg/L～200mg/L，更优选为20mg/L～150mg/L。

[0040] 作为镀敷促进剂，没有特别限定，可列举出下述通式(2)～(4)所示的化合物。

[0041] $XO_3S-R-SH$ (2)

[0042] $XO_3-Ar-S-S-Ar-SO_3X$ (3)

[0043] (在上述通式(2)和(3)中，R为取代或非取代烷基，优选为碳原子数1～6的烷基，进一步优选为碳原子数1～4的烷基，Ar为取代或非取代芳基，例如为取代或非取代的苯基或萘基，X为平衡离子(counter ion)，例如为钠或钾。)

[0044] 

(4)

[0045] (在上述通式(4)中，$R^{21}$和$R^{22}$为氢原子、碳原子数1～6的直链或支链的烷基、任选地具有碳原子数1～3的取代基的碳原子数5～9的环烷基、或任选地具有碳原子数1～3的取代基的芳基，M表示碱金属、铵或一价有机铵，n表示1～7的数。)

[0046] 在上述中，从促进铜层形成的效果高的观点考虑，作为镀敷促进剂，优选3,3'－二硫代双(1－丙磺酸)二钠(以下，有时简记为SPS)。

[0047] 在电解镀铜液中，这些镀敷促进剂的浓度优选为0.1mg/L～100mg/L，更优选为0.5mg/L～50mg/L，最优选为1mg/L～30mg/L。

[0048] 作为镀敷抑制剂，例如可以使用含氧原子的高分子有机化合物，具体而言，可列举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯－聚氧丙烯无规共聚物、聚氧乙烯－聚氧丙烯嵌段共聚物等。其中，优选聚乙二醇。从进一步提高本发明的效果的观点考虑，这些含氧原子的高分子有机化合物的分子量优选为500～100000，更优选为1000～10000。特别是，最优选具有1000～10000的分子量的聚乙二醇。从相同的观点考虑，在电解镀铜液中，含氧原子的高分子有机化合物的浓度优选为50mg/L～5000mg/L，更优选为100mg/L～3000mg/L。

[0049] 在本发明中，作为电解镀铜液的溶剂，可以使用周知的溶剂。作为该溶剂，例如可列举出：水；甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等醇类；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基乙酯等乙酸酯类；四氢呋喃、四氢吡喃、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二丁基醚、二噁烷等醚类；甲基丁基酮、甲基异丁基酮、乙基丁基酮、二丙基酮、二异丁基酮、甲基戊基酮、环己酮、甲基环己酮等酮类；己烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷、乙基环己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯等烃类。可以单独使用这些溶剂，也可以组合两种以上使用。

[0050] 上述的溶剂中，优选水和醇类，更优选水。

[0051] 在本发明的电解镀铜液中，可以在不阻碍本发明的效果的范围内任意使用已知能在镀液中添加的其他添加剂。

[0052] 作为其他添加剂，可列举出：蒽醌衍生物、阳离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、两性表面活性剂、链烷磺酸(Alkane sulfonic acid)、链烷磺酸盐、链烷磺酸酯、羟基链烷磺酸酯、羟基链烷磺酸有机酸酯等(不过，相当于本发明的(B)成分的化合物除外)。在电解镀铜液中，这些其他添加剂的浓度优选为0.1mg/L～500mg/L，更优选为0.5mg/L～100mg/L。

[0053] 电解镀铜液的pH没有特别限定，通常为4以下的酸性条件，优选为3以下的酸性条件，更优选为2以下的强酸性条件。pH的测定可以使用HORIBA公司制的pH计LAQUA F－70等。测定pH时的温度为室温左右即可。

[0054] ＜电解镀铜方法＞

[0055] 接着，对使用了本发明的电解镀铜液的电解镀铜方法进行说明。对于本发明的电解镀铜方法，将本发明的电解镀铜液用作电解镀铜液，除此以外，可以与现有的电解镀铜方法同样地进行。在此，对在被镀基体上形成铜层的电解镀铜方法进行说明。

[0056] 作为电解镀铜装置，例如使用桨搅拌式镀敷装置即可。在电解镀铜装置的镀槽中填充本发明的电解镀铜液，将被镀基体浸渍于电解镀铜液中。就被镀基体而言，例如可以使用在具有铜种子层(Copper seed layer)的Si基板上使用光致抗蚀剂形成抗蚀剂图案(Resist pattern)的基体。

[0057] 这时，例如，电解镀铜液的温度为10℃～70℃，优选为20℃～60℃，电流密度在1A/$dm^2$～70A/$dm^2$的范围内，优选在5A/$dm^2$～50A/$dm^2$的范围内，更优选在15A/$dm^2$～35A/$dm^2$的范围内。此外，电解镀铜液的搅拌方法可以使用空气搅拌、急速液流搅拌、利用搅拌叶片等的机械搅拌等。

[0058] 通过在如上的条件下，在上述抗蚀剂图案的开口部嵌入铜，能在被镀基体上形成高纯度且表面平坦性优异的铜层。

[0059] 使用本发明的电解镀铜方法而制造的、实施了镀敷的制品没有特别限定，例如可列举出：汽车工业材料(散热器、化油器零部件、燃料注入器、汽缸、各种阀、发动机内部等)；电子工业材料(接点、电路、半导体封装、印刷基板、薄膜电阻器、电容器、硬盘、磁性体、引线框架、螺母、磁铁、电阻器、电子管心柱(stem)、计算机零部件、电子零部件、激光振荡元件、光存储元件、光纤、滤波器、热敏电阻、发热体、高温用发热体、可变电阻、磁头、各种传感器(气体、温度、湿度、光、速度等)、MEMS等)；精密设备(复印机零件、光学设备零件、时钟零件等)；航空/船舶材料(水压系设备、螺杆、发动机、涡轮等)；化学工业材料(球、门(gate)、插头、阀等)；各种模具、工作机械零件、真空设备零件等广泛的制品。本发明的电解镀铜方法特别优选用于要求微细的图案的电子工业材料，其中，更优选在以TSV形成、凸块形成等为代表的半导体封装、印刷基板的制造中使用，最优选在半导体封装中使用。

[0060] 实施例

[0061] 以下，通过实施例和比较例对本发明进一步进行详细说明。然而，本发明不受以下的实施例等的任何限制。

[0062] [实施例1～9]

[0063] 以成为表1所示的组成的方式，将硫酸、(B)成分、硫酸铜五水合物、盐酸、SPS、PEG4000以及水混合，得到了实施例镀铜液1～9。需要说明的是，表1所示的镀铜液的组成中的剩余部分为水，各成分的浓度通过水来调整。此外，实施例中使用的SPS(东京化成工业公司制)为3,3’－二硫代双(1－丙磺酸)二钠，PEG4000(ADEKA公司制)为具有3600～4400的重均分子量的聚乙二醇。

[0064] 需要说明的是，下述表1和表2所记载的实施例和比较例的镀浴的pH全部为0～1。

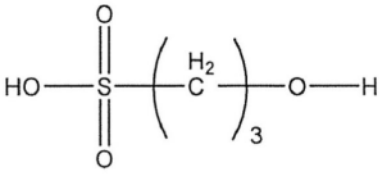
[0065] [表1]

[0066]

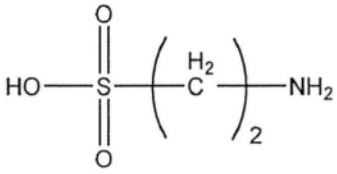
| 实施例镀铜浴 | （A）成分（g／L） | （B）成分（浓度） | （C）成分（g／L） | 氯化氢（mg／L） | SPS（mg／L） | PEG4000（mg／L） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 实施例1 | 180 | 化合物No．7（10g／L） | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 实施例2 | 180 | 化合物No．7（30g／L） | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 实施例3 | 180 | 化合物No．7（50g／L） | 50 | 70 | 10 | 1000 |
| 实施例4 | 180 | 化合物No．7（3g／L） | 30 | 50 | 10 | 1000 |
| 实施例5 | 130 | 化合物No．7（25g／L） | 50 | 30 | 10 | 1000 |
| 实施例6 | 130 | 化合物No．7（5g／L） | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 实施例7 | 130 | 化合物No．7（1.5g／L） | 60 | 50 | 10 | 1000 |
| 实施例8 | 180 | 化合物No．8（30g／L） | 50 | 30 | 10 | 1000 |
| 实施例9 | 180 | 化合物No．2（10g／L） | 50 | 50 | 10 | 1000 |

[0067] [比较例1～8]

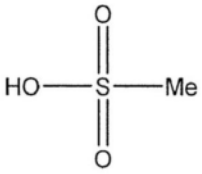
[0068] 以成为表2所示的组成的方式，将硫酸、(B)成分或其他成分、硫酸铜五水合物、盐酸、SPS、PEG4000以及水混合，得到了比较镀铜液1～8。需要说明的是，表2所示的镀铜液的组成中的剩余部分为水，各成分的浓度通过水调整。此外，比较例中使用的SPS为3,3’－二硫代双(1－丙磺酸)二钠，PEG4000为具有3600～4400的重均分子量的聚乙二醇。作为其他成分而使用的比较化合物1～5为下述所示的化合物。



比较化合物1

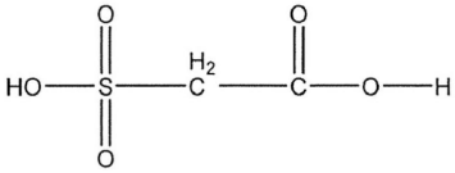


比较化合物2

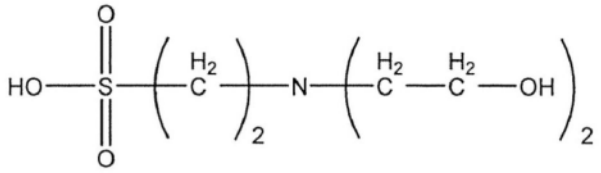


比较化合物3

[0069]



比较化合物4



比较化合物5

[0070] [表2]

[0071]

| 比较镀铜浴 | (A)成分(g/L) | (B)成分(浓度) | (C)成分(g/L) | 氯化氢(mg/L) | SPS(mg/L) | PEG4000(mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 比较例1 | 180 | 化合物No.7(0.1g/L) | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 比较例2 | 180 | 化合物No.7(100g/L) | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 比较例3 | 180 | 比较化合物1(10g/L) | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 比较例4 | 130 | 比较化合物2(10g/L) | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 比较例5 | 180 | 比较化合物3(5g/L) | 50 | 30 | 10 | 1000 |
| 比较例6 | 180 | 比较化合物4(10g/L) | 70 | 50 | 10 | 1000 |
| 比较例7 | 180 | 比较化合物5(10g/L) | 50 | 50 | 10 | 1000 |
| 比较例8 | 180 | 无 | 50 | 50 | 10 | 1000 |

[0072] [评价例1～9、比较评价例1～8]

[0073] 作为电解镀铜装置使用桨搅拌式镀敷装置,在桨搅拌式镀敷装置的镀槽中分别填充实施例1～9和比较例1～8的电解镀铜液。将被镀基体分别浸渍于各电解镀铜液中。被镀基体使用在具有铜种子层的Si基板上使用光致抗蚀剂形成抗蚀剂图案(形状:具有截面圆形状的开口部,开口径:75μm)的基体。接着,在下述镀敷条件下分别通过电解镀铜方法,在抗蚀剂开口部嵌入铜,在被镀基体上形成铜层。

[0074] (镀敷条件)

[0075] (1)孔径:75μm。

[0076] (2)电流密度:18A/$dm^2$。

[0077] (3)液温:35℃。

[0078] (4)镀敷时间:直到铜层的最小高度($L_{Min}$)成为40μm的时间

[0079] 如图1所示,利用激光显微镜(Keyence公司制,型号:VK－9700)观察通过评价例1～9和比较评价例1～8在被镀基体2的表面形成的铜层1的剖面,由此测定铜层1的最小高度3($L_{Min}$)和最大高度4($L_{Max}$),通过以下算式计算出ΔL。此外,通过二次离子质谱法测定出所得到的铜层中的有机残渣的含量。

[0080] $\Delta L = L_{Max} - L_{Min}$

[0081] [表3]

[0082]

| | 电解镀铜浴 | ΔL (μm) | 有机残渣 (ppm) |
|---|---|---|---|
| 评价例1 | 实施例1 | 2 | 未检测出 |
| 评价例2 | 实施例2 | 2 | 未检测出 |
| 评价例3 | 实施例3 | 5 | 未检测出 |
| 评价例4 | 实施例4 | 4 | 未检测出 |
| 评价例5 | 实施例5 | 5 | 未检测出 |
| 评价例6 | 实施例6 | 3 | 未检测出 |
| 评价例7 | 实施例7 | 5 | 未检测出 |
| 评价例8 | 实施例8 | 6 | 未检测出 |
| 评价例9 | 实施例9 | 3 | 未检测出 |
| 比较评价例1 | 比较例1 | 15 | 15 |
| 比较评价例2 | 比较例2 | 14 | 15 |
| 比较评价例3 | 比较例3 | 14 | 20 |
| 比较评价例4 | 比较例4 | 16 | 15 |
| 比较评价例5 | 比较例5 | 14 | 25 |
| 比较评价例6 | 比较例6 | 17 | 20 |
| 比较评价例7 | 比较例7 | 15 | 15 |
| 比较评价例8 | 比较例8 | 20 | 未检测出 |

[0083] 在表3中，ΔL的值越小，表示能形成表面平坦性越优异的铜层。此外，有机残渣的值越小，表示能形成纯度越高的铜层。根据表3的结果可知，与比较评价例1～7相比，在评价例1～9中，有机残渣的含量少，能形成表面平坦性优异的铜层。特别是，可知在评价例1和评价例2中，能形成表面平坦性特别优异的铜层。需要说明的是，在比较评价例8中，虽然未检测出有机残渣，但是ΔL的值大，无法形成表面平坦性优异的铜层。

[0084] 由上可知，通过使用本发明的电解镀铜液的电解镀铜方法在被镀基体上形成铜层的情况下，能形成高纯度且表面平坦性优异的铜层。

[0085] 附图标记说明

[0086] 1：铜层；2：被镀基体；3：最小高度($L_{Min}$)；4：最大高度($L_{Max}$)；5：ΔL。

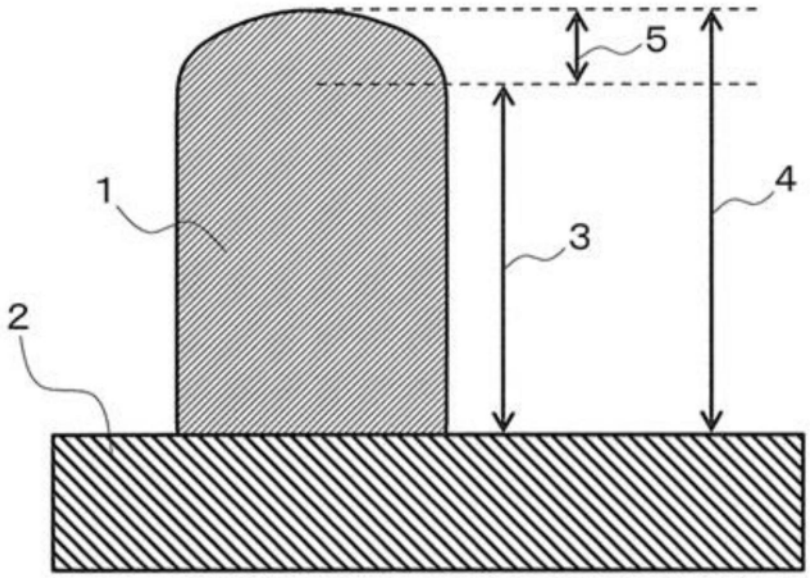



图1