



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102276796 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201110121339. 3

C25D 3/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 15

H05K 3/18 (2006. 01)

H05K 3/42 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/661, 312 2010. 03. 15 US

(56) 对比文件

US 5026872 A, 1991. 06. 25,

CN 1908240 A, 2007. 02. 07,

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

审查员 王远洋

(72) 发明人 Z·I·尼亚齐比托瓦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

C08G 59/50 (2006. 01)

C08G 59/40 (2006. 01)

C08G 59/24 (2006. 01)

C08G 59/22 (2006. 01)

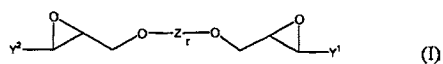
权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

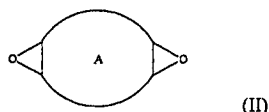
镀液及镀覆方法

(57) 摘要

提供在导体层的表面上沉积铜的铜电镀液, 其含有整平剂, 该整平剂是某些咪唑与某些环氧化合物的反应产物。还公开了使用这种铜电镀液沉积铜的方法。提供了一种或多种含氮化合物与一种或多种如结构式 (I) 或 (II) 所示的含环氧的化合物的反应产物, 其中 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_4) 烷基; Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、 Cy 、 $R^{12}CyR^{12}$ 或者 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$; $r = 1-4$; $Ar = (C_6-C_{18})$ 芳基; $Cy = (C_5-C_{12})$ 环烷基; 每个 R^{12} 表示 (C_1-C_8) 烷基; 每个 R^{13} 表示 (C_2-C_6) 亚烷基氧基; 每个 $a = 1-10$; 并且 A 表示 C_5-C_{12} 环烷基。

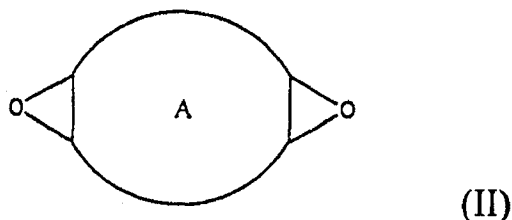
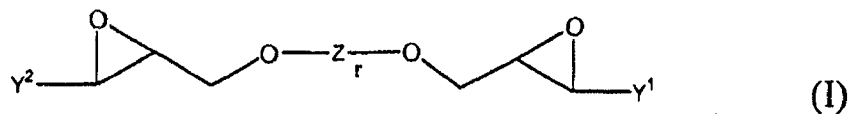


(I)



(II)

1. 一种铜电镀液,所述铜电镀液包括:铜离子源,电解质和作为整平剂的一种或多种含氮化合物与一种或多种式(I)或(II)表示的含环氧的化合物的反应产物:



其中 Y^1 和 Y^2 分别选自H和 (C_1-C_4) 烷基; Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、 Cy 、 $R^{12}CyR^{12}$ 或者 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$; $r = 1-4$; $Ar = (C_6-C_{18})$ 芳基; $Cy = (C_5-C_{12})$ 环烷基;每个 R^{12} 表示 (C_1-C_8) 烷基;每个 R^{13} 表示 (C_2-C_6) 亚烷基氧基;每个 $a = 1-10$;并且 A 表示 C_5-G_{12} 环烷基。

2. 根据权利要求1所述的铜电镀液,进一步包括第二整平剂。

3. 根据权利要求1所述的铜电镀液,其中含氮化合物选自胺、酰胺、脲、胍、尿嘧啶、硫脲嘧啶、吡咯烷、咪唑、三唑、四唑、苯并咪唑、苯并三唑、哌啶、吗啉、哌嗪、吡啶、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉和异喹啉。

4. 根据权利要求1所述的铜电镀液,其中 Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 或 $R^{12}CyR^{12}$ 。

5. 根据权利要求1所述的铜电镀液,其中 A 表示 (C_8-C_{10}) 环烷基。

6. 根据权利要求1所述的铜电镀液,其中 Y^1 和 Y^2 都是H。

7. 一种在基板上沉积铜的方法,所述方法包括:使基板与权利要求6的铜电镀液相接触,并且在足以在基板上沉积铜层的一段时间内施加电流密度。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述基板是印刷电路板。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述印刷电路板包括贯通孔。

镀液及镀覆方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀金属领域。特别地,本发明涉及电镀铜领域。

发明背景

[0002] 电镀具有金属涂层的工件的方法通常涉及在镀液内两电极间流通电流,其中工件作为电极中的一个被镀覆。典型的酸性铜镀覆液包括溶解的铜(通常是硫酸铜)、浓度足以给予镀液足够的电导率的酸性电解质如硫酸以和促进镀覆均匀性和金属沉积质量的适当添加剂。这种添加剂包括促进剂、整平剂和抑制剂等。

[0003] 铜电镀液用于不同的工业用途中,例如装饰性和防腐蚀性的涂层,以及电子工业,特别是印刷电路板和半导体制造。对于印刷电路板,铜被电镀于印刷电路板表面的选择部分上、盲孔之中和穿过电路板基体材料表面之间的通孔的壁上。在铜被电镀于通孔的壁上之前,首先通过例如化学镀金属沉积对通孔的壁进行导电处理。镀覆的通孔提供从一个板表面到另一个表面的导电路径。对于半导体的生产,铜被电镀于包含如通孔、沟槽或其结合的各种功能元件的晶片表面上。通孔和沟槽的金属化用以使半导体设备的不同层之间具有导电性。

[0004] 在镀覆的特定领域内,如印刷电路板(“PCBs”)的电镀,公知的是在电镀液中使用促进剂和/或整平剂以在基板表面上形成均匀的金属层是至关重要的。电镀具有不规则表面状况的基板是特别困难的。在电镀过程中沿着不规则的表面通常会发生电压降变化,这将导致不均匀的金属沉积。电压降变化(voltage drop variation)相对较大的地方镀层不规则的程度越大,也就是说,表面的不规则程度越明显。结果在这种不规则的表面上观察到较厚的金属沉积,称做过镀(overplating)。因此,大体上厚度均匀的金属层通常是电子设备生产中的具有挑战性的步骤。通常在铜电镀液中使用整平剂以使得电子设备上的铜层大体上均匀或平整。

[0005] 加强电子设备的功能性与便携性相结合的趋势带动了 PCB 的小型化。传统的具有贯通孔互连通孔的多层 PCB 并不总是实际的解决办法。另一种方式是开发使用盲孔的高密度互连,例如顺序内建技术。使用盲孔的方法的一个目的是孔填充的最大化,同时横过(across)基板表面的铜沉积物厚度的变化最小。当 PCB 既有贯通孔又有盲孔的时候是特别具有挑战性的。

[0006] 通常,在铜镀覆液中使用的整平剂使在基板表面的沉积物具有更好的均匀性,但是会使电镀液的分散能力(throwing power)变差。分散能力定义为铜层在孔中心的厚度与其在表面的厚度的比值。生产出的较新型 PCB 包括贯通孔和盲孔。目前的镀液添加剂(特别是目前的整平剂)不能使在基板上提供平整的铜沉积并且有效地填充贯通孔和/或盲孔。

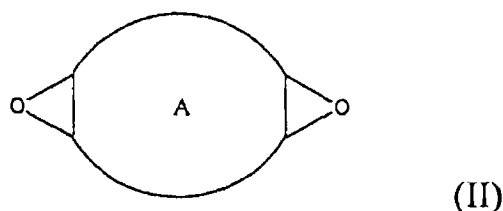
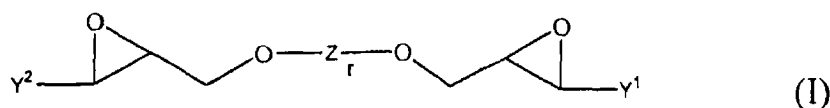
[0007] 例如,美国专利 US7,374,625(Hayashi 等人)公开了一种通过由含有整平剂的铜电镀液电镀铜制备平整铜沉积物的方法,其中整平剂是特定未取代杂环胺与包含亚烷氧基(alkylenoxy)键的聚环氧化物(polyepoxide)化合物的反应产物。即使使用了这种整平

剂,并不总能制备得到基板表面上以及填充贯通孔或盲孔上的平整且无结节的铜沉积物。因此,本领域需要在用于 PCB 生产过程中加入铜电镀液中的能够实现均匀铜沉积物而不会明显影响镀液分散能力的整平剂,也就是说,镀液有效地填充盲孔和贯通孔。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种或多种含氮化合物与一种或多种如结构式 (I) 或 (II) 所示的含环氧的化合物的反应产物

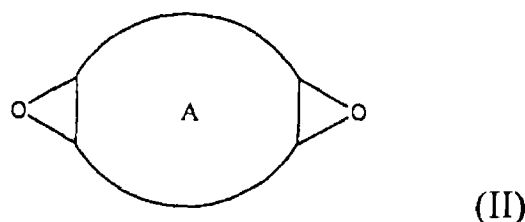
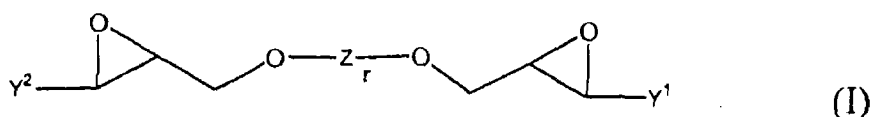
[0009]



[0010] 其中 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_4) 烷基; Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、 Cy 、 $R^{12}CyR^{12}$ 或者 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$; $r = 1-4$; $Ar = (C_6-C_{18})$ 芳基; $Cy = (C_5-C_{12})$ 环烷基; 每个 R^{12} 表示 (C_1-C_8) 烷基; 每个 R^{13} 表示 (C_2-C_6) 亚烷基氧基 (alkyleneoxy); 每个 $a = 1-10$; 并且 A 表示 (C_5-C_{12}) 环烷基。

[0011] 本发明还提供了一种铜电镀液,它包括:铜离子源,电解质和整平剂,其中整平剂是一种或多种含氮化合物与一种或多种如结构式 (I) 或 (II) 的含环氧的化合物的反应产物

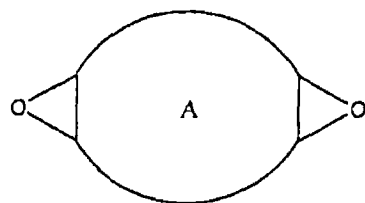
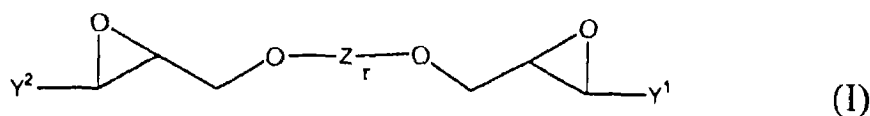
[0012]



[0013] 其中 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_4) 烷基; Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、 Cy 、 $R^{12}CyR^{12}$ 或者 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$; $r = 1-4$; $Ar = (C_6-C_{18})$ 芳基; $Cy = (C_5-C_{12})$ 环烷基; 每个 R^{12} 表示 (C_1-C_8) 烷基; 每个 R^{13} 表示 (C_2-C_6) 亚烷基氧基; 每个 $a = 1-10$; 并且 A 表示 (C_5-C_{12}) 环烷基。

[0014] 本发明还提供了一种在基板上沉积铜的方法,所述方法包括:将要被镀铜的基板放入铜电镀液中,铜电镀液包括:铜离子源,电解质和整平剂,其中整平剂是一种或多种含氮化合物与一种或多种如结构式 (I) 或 (II) 的含环氧的化合物的反应产物

[0015]



[0016] 其中 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_4) 烷基；Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、 Cy 、 $R^{12}CyR^{12}$ 或者 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$ ； $r = 1-4$ ； $Ar = (C_6-C_{18})$ 芳基； $Cy = (C_5-C_{12})$ 环烷基；每个 R^{12} 表示 (C_1-C_8) 烷基；每个 R^{13} 表示 (C_2-C_6) 亚烷基氧基；每个 $a = 1-10$ ；并且 A 表示 (C_5-C_{12}) 环烷基；并且在一定时间内施加足以在基板上沉积铜层的电流密度。

[0017] 令人惊奇地发现，即使在具有非常小的结构以及不同特征尺寸的基板上，本发明所提供的铜镀层在 PCB 基板上也具有大体上平整 (level) 的表面。与使用传统整平剂电镀液中沉积的铜相比，按照本发明的方法所沉积的铜层缺陷如结节明显减少了。另外，本发明在通孔和盲孔内有效地沉积了铜，也就是说本发明的铜电镀液具有良好的分散能力。

具体实施方式

[0018] 除非另有定义，在本发明的说明书中，下列缩写表示以下意思：A = 安培； A/dm^2 = 安培每平方分米； $^{\circ}C$ = 摄氏度；g = 克；mg = 毫克；L = 升，L/m = 升每分钟；ppm = 百万分率； μm = 微米；mm = 毫米；cm = 厘米；DI = 去离子；和 mL = 毫升。除非另有说明，所有的含量为重量百分比以及所有的比例是摩尔比。所有的数值范围是包含式的并且以任何顺序结合，除非很明显地该数值范围相加超出 100%。

[0019] 在本发明的说明书中，“功能元件”是指基板上的几何体。“孔”是指凹入的功能元件，包括贯通孔和盲孔。在本发明的说明书中，术语“镀”是指金属电镀。“沉积”和“镀”在本说明书中交互使用。“卤化物”是指氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。类似地，“卤素”是指氟、氯、溴和碘。术语“烷基”包括直线型、支链型和环烷基。“促进剂”是指能够提高电镀液镀速的有机添加剂。“抑制剂”是指能够在电镀过程中抑制金属电镀速率的有机添加剂。“均化整平剂 (leveler)”是指能够使金属层大体上平整 (或平坦) 的有机化合物。术语“剂”和“整平剂”在本说明书中交互使用。术语“印刷电路板”和“印刷线路板”在本说明书中交互使用。冠词“a”和“an”是指单数和复数。

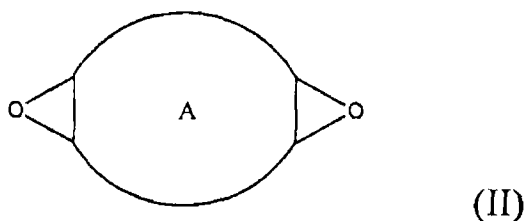
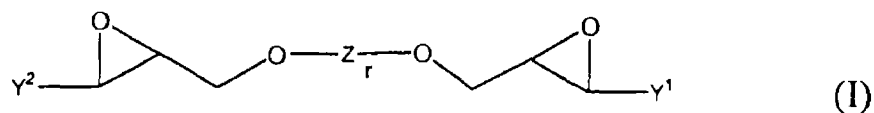
[0020] 本发明的电镀液和电镀方法用于在如印刷电路板的基板上提供大体上平整的铜镀层。同时，本发明用于以铜来填充基板中的孔。这些被填充的孔大体上是无空隙的。同时，本发明的铜沉积物大体上是无结节的，也就是说，其含有 ≤ 15 结节 / $95cm^2$ 表面积。

[0021] 任何一种可以在其上电镀铜的基板都是本发明可以使用的。这些基板包括但不限于电子设备诸如印刷线路板、集成电路、半导体封装、引线框架和互连。优选的基板是 PCB 或集成电路。在一个实施例中，集成电路板是用于双道金属镶嵌法生产工艺中的晶片。这种基板典型地含有许多具有不同尺寸的功能元件，特别是孔。PCB 中的贯通孔可能具有不同的直径，例如直径为 $50 \mu m-150 \mu m$ 。这些贯通孔的深度可能也会不同，例如 $35 \mu m-100 \mu m$ 。

PCB 可以包括宽度不同的盲孔,例如最高达到 200 μm ,或更大。本发明特别适于填充不同纵横比的孔,如低纵横比孔和高纵横比孔。所谓“低纵横比”是指纵横比在 0.1 : 1-4 : 1。所谓“高纵横比”是指纵横比大于 4 : 1,例如 10 : 1 或 20 : 1。

[0022] 本发明还提供了一种铜镀覆液,它包括:铜离子源,电解质和整平剂,其中整平剂是一种或多种含氮化合物与一种或多种如结构式 (I) 或 (II) 所示的含环氧的化合物的反应产物

[0023]



[0024] 其中 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_4) 烷基; Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、 Cy 、 $R^{12}CyR^{12}$ 或者 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$; $r = 1-4$; $Ar = (C_6-C_{18})$ 芳基; $Cy = (C_5-C_{12})$ 环烷基; 每个 R^{12} 表示 (C_1-C_8) 烷基; 每个 R^{13} 表示 (C_2-C_6) 亚烷基氧基; 每个 $a = 1-10$; 并且 A 表示 (C_5-C_{12}) 环烷基。该铜镀覆液还典型地包括卤化物离子源、促进剂和抑制剂。

[0025] 至少部分溶解在电镀液中的任意一种铜离子源是适用的。优选,铜离子源在镀液中是可溶的。适合的铜离子源是铜盐,包括但不限于:硫酸铜;如氯化铜的铜卤化物;醋酸铜;硝酸铜;氟硼酸铜;烷基磺酸铜;芳基磺酸铜;氨基磺酸铜(copper sulfamate);和葡萄糖酸铜。示例性的烷基磺酸铜包括 (C_1-C_6) 烷基磺酸铜和更优选的 (C_1-C_3) 烷基磺酸铜。优选的烷基磺酸铜是甲磺酸铜、乙磺酸铜和丙磺酸铜。示例性的芳基磺酸铜包括但不限于苯基磺酸铜、苯酚磺酸铜和对苯甲磺酸铜。硫酸铜和甲磺酸铜是优选的。也可以使用混合的铜离子源。对于本领域技术人员来说知晓除铜离子之外本发明的电镀液中还可以加入一种或多种金属离子的盐。加入的其它金属离子源用于铜合金的沉积。这些铜离子盐是商业上可得的并且可以不用进一步纯化。

[0026] 本发明镀液中的铜盐可以以任意量使用,只要能够提供足够的铜离子浓度以在基板上电镀铜。优选,本发明镀液中铜盐的量足以使镀液中金属铜的量在 10-180g/L。按照本发明可以进行良好的电镀合金,如铜-锡,例如,含有最高达 2% 重量的锡的铜。其它适合的铜合金包括但不限于铜-银、锡-铜-银和锡-铜-铋。混合物中的每种金属盐的量要根据所要电镀的具体的合金来选择并且是本领域技术人员所公知的。

[0027] 本发明所用的电解质可以是碱性的或酸性的。适合的酸性电解质包括但不限于,硫酸,醋酸,氟硼酸,如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸和三氟甲磺酸的烷磺酸,如苯磺酸、苯酚磺酸和甲苯磺酸的芳基磺酸,氨基磺酸(sulfamic acid),盐酸和磷酸。混合酸可用于本发明的金属电镀液中。优选的酸包括硫酸、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸及其混合物。酸的量优选在 1-300g/L,更优选在 5-250g/L,更进一步优选在 10-225g/L。电解质通常由不同渠道商业上可得到的并且不需要进一步纯化。

[0028] 电解质可任选包括卤离子源。氯离子是优选的卤离子。示例性的氯离子源包括氯化铜和盐酸。本发明所使用的卤离子浓度范围较宽。典型地,基于电镀液卤离子浓度在 0-100ppm 范围内,优选 10-100ppm。优选的卤离子的量为 20-75ppm。卤离子源是商业上可得到的并且不需要进一步纯化。

[0029] 本发明的电镀液典型地包括促进剂。任何一种促进剂(也指作为光亮剂)是适合用于本发明的。促进剂是本领域技术人员所公知的。典型的促进剂包括一个或多个硫原子并且具有 1000 或更小的分子量。优选具有硫化物和/或磺酸基的促进剂化合物,具体的化合物包括结构式为 $R'-S-R-SO_3X$ 的基团,其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的杂烷基,任选取代的芳基或任选取代的杂环基;X 是如钠或钾的反离子;R' 是氢或化学键。典型地,烷基是 (C_1-C_{16}) 烷基及优选 (C_3-C_{12}) 烷基。杂烷基典型地在烷基链中具有一个或多个杂原子,如氮、硫或氧。适合的芳基包括但不限于苯基、苯甲基、联苯基和萘基。适合的杂环基典型地含有 1-3 个杂原子,如氮、硫或氧,并且 1-3 个独立或稠合的环结构。杂环基团可以是芳香的或非芳香的。本发明优选使用的具体促进剂包括但不限于, N, N-二甲基-氨基二硫代羧酸(dithiocarbamic)-(3-磺丙基)酯;3-巯基-丙烷磺酸-(3-磺丙基)酯;3-巯基-丙烷磺酸钠盐;碳酸-联巯基(dithio)-o-乙酯-s-酯及 3-巯基-1-丙烷磺酸钾盐;双-磺丙基二硫化物;3-(苯并噻唑基-s-硫代)丙烷磺酸钠盐;丙烷磺酸甜菜碱吡啶噻吩盐;1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸盐;N, N-二甲基-氨基二硫代羧酸-(3-磺乙基)酯;3-巯基-乙基丙烷磺酸-(3-磺乙基)酯;3-巯基乙烷磺酸钠盐;碳酸-联巯基-o-乙酯-s-酯及 3-巯基-1-乙烷磺酸钾盐;双-磺乙基二硫化物;3-(苯并噻唑基-s-硫代)乙烷磺酸钠盐;乙烷磺酸甜菜碱吡啶噻吩盐;1-钠-3-巯基乙烷-1-磺酸盐。

[0030] 促进剂可以以多种用量使用。通常,基于镀液促进剂的用量至少为 0.01mg/L,优选至少 0.5mg/L,更为优选至少 1mg/L。例如,本发明促进剂的用量为 0.1mg/L 至 200mg/L。促进剂具体的用量需要根据具体的应用,如高纵横比、通孔填充和填孔应用。本发明优选使用促进剂的量至少为 0.5mg/L,更为优选至少 1mg/L。促进剂浓度的优选范围为 0.1 至 10mg/L。

[0031] 任何一种能够抑制铜镀覆速率的化合物都可以作为本发明电镀液中的抑制剂使用。适合的抑制剂包括但不限于聚合物材料,优选是那些具有杂原子取代的,更为优选是氧原子取代的。示例性的抑制剂是高分子量聚醚,如结构式为 $R-O-(CX_1YX'_1Y'_1O)_nR'$ 的那些,其中 R 和 R' 分别选自 H, (C_2-C_{20}) 烷基和 (C_6-C_{10}) 芳基;每个 X、Y、X'、Y' 分别选自氢,如甲基,乙基或丙基的烷基,如苯基的芳基,或如苯甲基的芳烷基;以及 n 为 3-10000 的整数。优选,一个或多个 X、Y、X'、Y' 是氢。优选抑制剂包括商业上可得到的聚丙二醇共聚物和聚乙二醇共聚物,包括环氧乙烷-环氧丙烷("EO/PO")共聚物和丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷共聚物。适合的丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷共聚物具有 500 至 10000 的重均分子量,优选 1000-10000。当使用抑制剂时,基于镀液的量其典型的用量为 1 至 10000ppm,优选 5 至 10000ppm。

[0032] 本发明的反应产物包括至少一种含氮化合物与如结构式(I)或(II)所示的含环氧的化合物反应的产物。该含氮化合物可以是脂肪族的或环状的。优选地,含氮化合物是环状的。更为优选地,氮包含在环状基团中,也就是说,含氮化合物更为优选的是含氮杂环化合物。适合的含氮化合物包括但不限于胺、酰胺、脲、胍、尿嘧啶、硫脲嘧啶、吡咯烷、咪唑、

三唑、四唑、苯并咪唑、苯并三唑、哌啶、吗啉、哌嗪、吡啶、恶唑、苯并恶唑、噻啶、喹啉和异喹啉。所述含氮化合物可以含有一个或多个氮原子。

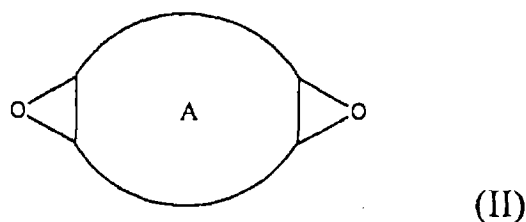
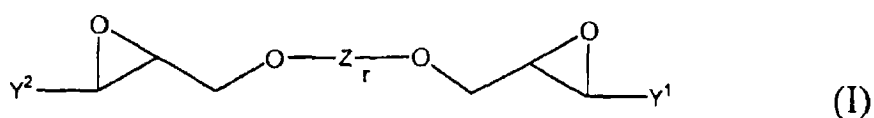
[0033] 本发明所用适合的胺包括伯胺、仲胺和叔胺。优选地,该胺的化合物为仲胺和叔胺。胺可以为一元胺、二元胺、三元胺等。一元胺和二元胺是优选的。适合的胺可以是脂肪族胺或环状胺。示例性的脂肪族胺的结构式是 $R^1R^2R^3N$, 其中 R^1 和 R^2 分别选自 H、 (C_1-C_6) 烷基、芳基 (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 烷基 NR^4R^5 , 和芳基; R^3 选自 (C_1-C_6) 烷基、芳基 (C_1-C_6) 烷基和芳基。 R^4 和 R^5 分别选自 H 和 (C_1-C_6) 烷基。芳基可以为单取代基或多取代基, 如卤素、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基和羟基。适合制备本发明整平剂的脂肪族 (acyclic) 胺包括但不限于二 (C_1-C_6) 烷基胺、三 (C_1-C_6) 烷基胺、亚烷基 (alkylene) 二胺、亚烷基二胺的烷基化物、芳基 (C_1-C_6) 烷基胺、芳基二 (C_1-C_6) 烷基胺和二芳基胺。脂肪族胺包括二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、三丙基胺、乙二胺、N, N, N, N' - 四甲基乙二胺、丙二胺、环戊基胺、环戊基甲基胺、环己基胺、环己基甲基胺、环己基双 (甲基胺)、苯胺、N- 甲基苯胺、N, N- 二甲基苯胺、二苯基胺、苯甲基胺和二苯甲基胺。

[0034] 可以使用任何一种适合的环状 - 含氮化合物来制备本发明的反应产物。示例性的环胺化合物系列包括但不限于吡咯烷、咪唑、三唑、四唑、苯并咪唑、苯并三唑、哌啶、吗啉、哌嗪、吡啶、恶唑、苯并恶唑、噻啶、喹啉和异喹啉。本领域技术人员能够知道的是上述环胺化合物每种系列包括未取代的环胺化合物和取代的环胺化合物。例如, 咪唑系列包括其本身和各种不同的取代的咪唑。取代的环胺化合物是指一个或多个氢原子被一个或多个如卤素、氰基、 (C_1-C_4) 烷基、羟基 (C_1-C_4) 烷基、芳基和芳基 (C_1-C_4) 烷基的取代基所替代。芳基可以是取代或未取代的。示例性的取代基包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、甲苯基、二甲苯基、苯甲基和苯乙基。优选的环胺化合物系列包括咪唑和吡啶。优选的环胺化合物包括: 咪唑; 4- 甲基咪唑; 4- 苯基咪唑; 5- 苯基咪唑, 4, 5- 二甲基咪唑; 2- 苯基咪唑; 2- 甲基咪唑; 2- 丁基 - 4- 羟甲基咪唑; 4, 5- 二氰基咪唑; 2- 乙基咪唑; 4- 乙基咪唑; 2- 异丙基咪唑; 4- 羟甲基咪唑; 4- 羟乙基咪唑; 4, 5- 二氯咪唑; 2- (萘基甲基) 咪唑; 2- 乙基 - 4- 甲基咪唑; 苯并咪唑; 2- 羟基苯并咪唑; 2- 甲基苯并咪唑; 吡啶; 2, 6- 吡啶二甲醇; 3- 吡啶丙醇; 2- 甲基吡啶; 4- 甲基吡啶; 2, 4- 二甲基吡啶; 吡咯烷; N- 甲基吡咯烷; 三唑; 苯并三唑和四唑。

[0035] 本发明所使用的胺化合物通常是从各种途径商业上可得到的, 例如西格玛 - 阿尔德里奇公司 (Sigma-Aldrich) (密苏里州的圣路易斯市) 或可以由文献方法来制备。

[0036] 本发明反应产物中使用的环氧化合物的结构式如 (I) 或 (II)

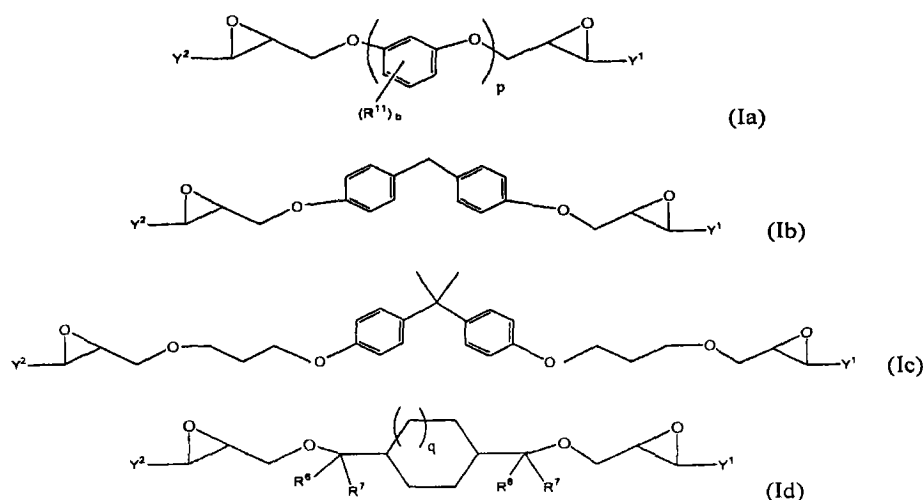
[0037]



[0038] 其中 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_4) 烷基; Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 、 Cy 、 $R^{12}CyR^{12}$ 或者 $(R^{13}O)_aCy(OR^{13})_a$; $r = 1-4$; $Ar = (C_6-C_{18})$ 芳基; $Cy = (C_5-C_{12})$ 环烷基; 每个 R^{12} 表示 (C_1-C_8) 烷基; 每个 R^{13} 表示 (C_2-C_6) 亚烷基氧基; 每个 $a = 1-10$; 并且 A 表示 (C_5-C_{12}) 环烷基。优选地, Z 是 Ar 、 $R^{12}OArOR^{12}$ 、 $(R^{13}O)_aAr(OR^{13})_a$ 或 $R^{12}CyR^{12}$ 。优选地, $r = 1-3$, 更优选为 $1-2$ 。每个 Ar 基团可以任选地用取代基例如但不限于 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基和卤素取代一个或多个氢。 Ar 优选 (C_6-C_{15}) 芳基。示例性的芳基包括但不限于苯基、甲苯基、萘基, 吡啶基、二苯基甲烷和 2,2-二苯基-丙烷。优选 Cy 是 (C_6-C_8) 环烷基。 (C_5-C_{12}) 环烷基表示的 A 可以为单环、螺环、稠环和 / 或双环。优选地, A 表示 (C_8-C_{10}) 环烷基, 以及更优选环辛基。每个 R^{12} 优选为 (C_1-C_6) 烷基并且更优选为 (C_1-C_4) 烷基。每个 R^{13} 优选为 (C_2-C_4) 亚烷基氧基。优选 $a = 1-8$, 更为优选 $1-6$, 进一步优选 $1-4$ 。

[0039] 结构式 (I) 的示例性的反应产物包括但不限于, 结构式 Ia, Ib, Ic 和 Id 的化合物:

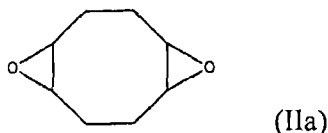
[0040]



[0041] 其中 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_4) 烷基; 每个 R^6 和 R^7 分别选自 H、 CH_3 和 OH; 每个 R^{11} 表示 (C_1-C_4) 烷基或 (C_1-C_4) 烷氧基; $b = 0-4$; $p = 1-6$; 和 $q = 0$ 或 1 。优选 Y^1 和 Y^2 分别选自 H 和 (C_1-C_2) 烷基。更优选地, Y^1 和 Y^2 都为 H。优选 $p = 1-4$, 更优选 $1-3$, 进一步优选 $1-2$ 。当 $q = 0$ 时, 环结构是 5 元碳环, 当 $q = 1$ 时, 环结构是 6 元碳环。示例性的结构式 Id 化合物是 1,2-环己烷二甲醇二环氧甘油 (diglycidyl) 醚和 1,4-环己烷二甲醇二环氧甘油醚, 并且优选 1,4-环己烷二甲醇二环氧甘油醚。

[0042] 结构式 (II) 的示例性的反应产物包括但不限于结构式 IIa 的化合物:

[0043]



[0044] 其它优选的结构式 IIa 的化合物包括二环戊二烯二氧化物和 1,6-二环氧-环癸烷。

[0045] 所述用于本发明的含环氧的化合物可以通过商业渠道获得, 例如西格玛-阿尔德里奇公司 (Sigma-Aldrich), 或者通过本领域公知的文献方法制备得到。

[0046] 本发明的反应产物可以通过上述一种或多种胺化合物与上述一种或多种含环氧的化合物反应制备得到。典型地, 在反应瓶中加入所需量的咪唑和含环氧的化合物, 之后加

入水。得到的混合物加热至大约 75–95℃ 反应 4 至 6 小时。在室温下额外搅拌 6–12 小时后,得到的反应产物用水稀释。得到的反应产物可以以水溶液的形式使用,可以根据需要纯化或分离。

[0047] 通常,本发明的反应产物具有 500–10000 的数均分子量 (M_n),虽然也可以使用其它 M_n 值的反应产物。反应产物具有的重均分子量 (M_w) 值在 1000–50000 范围内,虽然其它 M_w 值也是可以使用的。典型地, M_w 从 1000–20000。在一个实施例中, M_w 是 1500–5000。在另一个实施例中, M_w 是 5000–15000。

[0048] 典型地,一种或多种胺化合物与一种或多种含环氧的化合物的比例是 0.1 : 10 至 10 : 0.1。优选,比例为 0.5 : 5 至 5 : 0.5 和更为优选 0.5 : 1 至 1 : 0.5。也可以使用其它胺化合物与含环氧的化合物的比例制备本发明的整平剂。

[0049] 本领域技术人员能够知道本发明的反应产物可以具有作为抑制剂的功能。该化合物可以是双重功能的,例如其可以作为整平剂和抑制剂。

[0050] 用于金属电镀液的反应产物(整平剂)的用量根据具体选择的整平剂、电镀液中的金属离子浓度、具体使用的电解质、电解质浓度和施加的电流密度来选择。通常,基于电镀液的总量,电镀液中整平剂的总量在 0.01ppm 至 5000ppm,虽然更大或更小的用量也是可以的。优选地,整平剂的总量在 0.5 至 5000ppm,更优选 0.5 至 1000ppm,进一步优选 0.5 至 100ppm。

[0051] 本发明的整平剂可以具有任何适宜的分子量多分散性。本发明的整平剂具有宽泛的分子量多分散性的工作范围。

[0052] 本发明的电镀液典型地为水溶液。除非另有说明,所有化合物的浓度是在水溶液体系中的。本发明优选作为电镀液的组合物中包括可溶性铜盐、酸性电解质、促进剂、抑制剂、卤离子和上述作为整平剂的反应产物。更优选地,合适的组分包括作为铜金属的 10–220g/L 的可溶性铜盐、5–250g/L 的酸性电解质、1–50mg/L 的促进剂、1–10000ppm 的抑制剂、10–100ppm 的卤离子和 0.25–5000ppm 的上述的作为整平剂的反应产物。

[0053] 本发明的电镀液可以以任意顺序混合组份来制备。优选无机组份如铜离子源、水、电解质和任选的卤离子源首先加入镀槽中,之后加入有机组份,如整平剂、促进剂、抑制剂和任意其它的有机组分。

[0054] 本发明的电镀液可以选择性地含有第二整平剂。该第二整平剂可以是本发明的另一种整平剂,或着也可以是任何一种传统的整平剂。适合与本申请整平剂结合使用的传统整平剂包括但不限于那些被美国专利 US6610192(等人), US7128822(Wang 等人), US7374652(Hayashi 等人), 和 US6800188(Hagiwara 等人)公开的。这种整平剂的结合用来满足镀液的特性,包括整平能力、分散能力和结节减少。

[0055] 典型地,本发明的镀液可以在 10–65℃ 或更高的温度下使用。优选地,本发明的镀液在 10–35℃ 以及更优选 15–30℃ 下使用。

[0056] 通常,本发明的铜电镀液在使用过程中进行搅拌。本发明可以使用任何适当的搅拌方法并且这些方法是本领域公知的。适合的搅拌方法包括但不限于空气鼓泡,工件搅拌和冲击。

[0057] 典型地,通过使基板接触本发明的镀液电镀基板。所述基板通常作为阴极。电镀槽包括阳极,其可以是可溶的或不可溶的。电压通常作用于阴极。施加足够的电流密度并

进行电镀一段时间以在基板上沉积具有所需厚度的铜层,同时填充盲孔和 / 或贯通孔。适宜的电流密度包括但不限于 0.05 至 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 虽然更高或更低的电流密度也是可以使用的。根据被镀的基板和整平剂的选择来选择具体的电流密度。对电流密度的选择是本领域技术人员能力范围内的。

[0058] 本申请用于在不同基板上沉积铜层,特别是那些具有不同尺寸的孔的结构 of 的基板上。相应地,本发明提供一种在基板上沉积铜层的方法,其步骤包括:使待镀覆铜的基板接触上述铜镀液;之后再一段时间内施加足以在基板上沉积铜层电流密度。例如,本发明特别适于在具有盲孔和贯通孔的印刷电路板上沉积铜。

[0059] 按照本发明,铜沉积于孔内并且在金属沉积物内大体上没有形成空隙。术语“大体上没有形成空隙”是指镀孔的 $> 95\%$ 是无空隙的。优选,镀孔是无空隙的。同时,铜在贯通孔和高纵横比贯通孔上均匀沉积并且改善分散能力、表面分布和热稳定性。

[0060] 虽然本申请的方法通常是以印刷电路板做参考描述的,但是可以理解的是本发明可以用于任何电子加工,实现基本上平整或平坦的铜沉积以及所期望的大体上无空隙的填充孔。该加工包括半导体封装和连接器制造。

[0061] 本发明的优点之一是在 PCB 上获得大体上平整的铜沉积物。“大体上平整”铜层是指梯段高度 (step height) (例如密集的非常小孔的区域和无孔或大体上无孔的区域之间的差别) 小于 $5\mu\text{m}$, 优选小于 $1\mu\text{m}$ 。PCB 中的被填充的贯通孔和 / 或盲孔大体上无空隙形成。另外,与传统的镀铜加工相比,本申请的铜镀层形成的结节更少。本发明的另一个优点是在大体上不抑制局部电镀的情况下在单独基板内可以填充不同尺寸和大量的孔。因此,本发明特别适合填充印刷电路板上的盲孔和 / 或贯通孔,其中盲孔和贯通孔大体上没有附加的缺陷。“大体上没有附加的缺陷”是指与不含有整平剂的镀液相比,在填充的孔中该整平剂不会增加如空隙的缺陷数量或尺寸。本发明的另一个优点是在具有非均匀尺寸孔的 PCB 上大体上能够沉积平坦的铜层。“非均匀尺寸孔”是指在同一 PCB 中孔具有不同的尺寸。

[0062] 分散能力被定义为镀覆在贯通孔中央的金属的平均厚度与镀覆在 PCB 样品表面上的金属的平均厚度之比并且以百分率来表示。分散能力越高,镀液填充孔的能力越好。本发明的铜镀液具有 $\geq 70\%$, 优选 $\geq 75\%$, 以及更优选 $\geq 80\%$ 的分散能力。与传统的铜镀液相比,本发明的铜镀液还显示出了在镀铜基板上结节形成减少的优点。优选地,本发明铜镀液提供的铜沉积具有 ≤ 15 结节每 95cm^2 表面积,更优选 ≤ 10 结节每 95cm^2 表面区域,以及进一步优选 ≤ 8 结节每 95cm^2 表面积。分散能力、形成结节的数量和裂纹百分率都在实施例 7 中测定。

[0063] 实施例 1

[0064] 室温下在置于热浴器中的圆底反应瓶中加入间苯二酚二缩水甘油醚 (resorcinol diglycidyl ether) (94.5mmol)、 150mmol 咪唑和 10mL 二甘醇。接着在反应瓶中加入 40mL DI 水。热浴器的温度设置到 98°C 。随着反应温度的提高最初形成的白色悬浮液最终溶解并且形成透明的琥珀色溶液。反应混合物之后被加热 5 小时并且在室温下另外搅拌放置 8 小时。不进行纯化的情况下使用反应产物 (反应产物 1)。该反应产物的特征参数显示于表 1 中。以水作为溶剂制备该产物的储备溶液。

[0065] 实施例 2

[0066] 室温下在置于热浴器的圆底反应瓶中加入 2,4-二甲基咪唑 (100mmol),

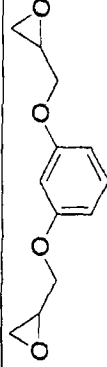
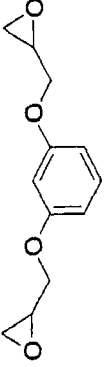
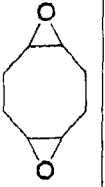
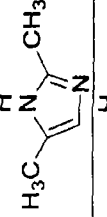
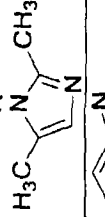
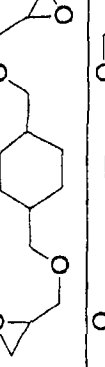
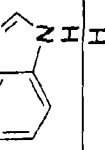
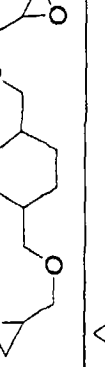
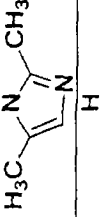
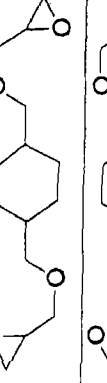
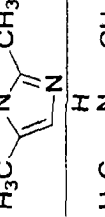
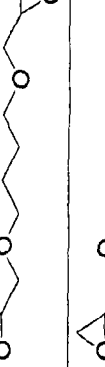
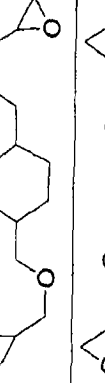
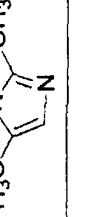
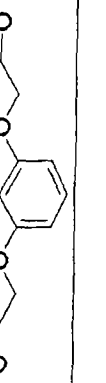
56.7mmol 1,4-丁二醇二缩水甘油醚和 6.3mL 间苯二酚二缩水甘油醚。接着反应瓶中加入 15mL DI 水。热浴器的温度设置到 95℃。应混合物之后被加热 6 小时并且在室温下另外搅拌放置 8 小时。不进行纯化的情况下使用反应产物（琥珀色）（反应产物 9）。该反应产物的特征参数显示于表 1 中。以 DI 水作为溶剂制备该产物的储备溶液。

[0067] 实施例 3

[0068] 按照实施例 1 或 2 的步骤制备反应产物 2-8。组分的摩尔比例和特征参数显示于表 1 中。在水中使用 Agilent 8453 分光光度计测量反应产物的紫外吸收光谱并且在下列表格中记录 $\lambda_{\max}$ (nm)。

[0069]

表1

反应产物	单体1	单体2	单体3	摩尔比 M1:M2:M3	$\lambda_{\max}$ (nm)
1				1 : 0.63	198, 218, 272, 278
2				1 : 0.81	198, 218, 273, 278
3				1 : 0.63	210
4				1 : 0.63	214
5				1 : 0.80	218
6				1 : 0.80	255, 262, 269, 275
7				1 : 0.57 : 0.06	217
8				1 : 0.32 : 0.32	217
9				1 : 0.57 : 0.06	198, 202, 217, 273, 279

[0070] 实施例 4

[0071] 表 2 中的反应产物是按照实施例 1 或 2 的方法制备的。表 2 中使用下列缩写：t-Bu = 叔丁基；Me = 甲基；Et = 乙基；以及 Ph = 苯基。

[0072] 实施例 5

[0073] 使用咪唑作为胺化合物和表氯醇作为含环氧的化合物以 1 : 2 的摩尔比按照实施

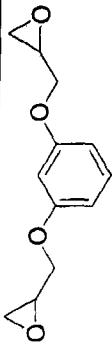
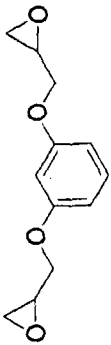
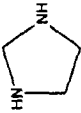
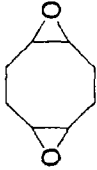
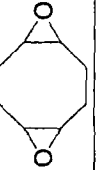
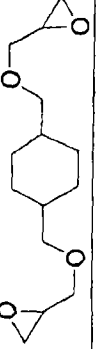
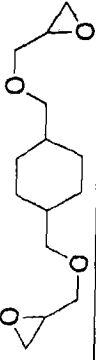
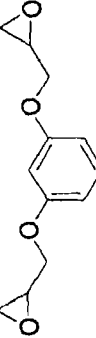
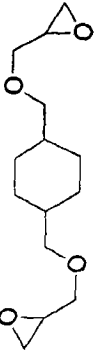
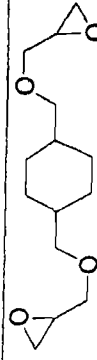
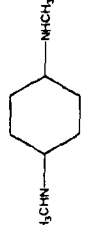
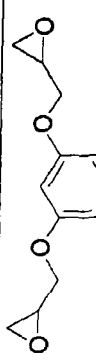
例 1 的方法制备传统的整平剂、用于比较的反应产物 C-1。

[0074] 实施例 6

[0075] 通过混合 75g/L 铜如五水硫酸铜, 240g/L 的硫酸, 60ppm 的氯离子, 1-3ppm 的促进剂和 1.5g/L 的抑制剂制备各种铜镀液。促进剂是具有磺酸基的二硫化物并且分子量 < 1000。抑制剂是分子量 < 5000 具有端醚基团的 EO/PO 共聚物。每种镀液还包含按照表 3 所示量的如实施例 1、2、3 或 5 的反应产物。每种镀液中促进剂的具体用量 (“ACC”) 也在表 3 中显示。

[0076]

表2

反应产物	单体1	单体2	单体3	摩尔比 M1:M2:M3
10		Pr_3N		3:1:2.5
11	$t\text{-Bu}_2\text{NH}$			1:0.63
12				1:0.50
13	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$			1:0.80
14	Ph_2NH			1:0.63
15	Ph_2NH	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		1:0.3:0.80
16				1:0.57:0.06
17	$\text{PhN}(\text{Me})\text{H}$			1:0.32:0.32
9				1:0.25:0.40

[0077] 实施例 7

[0078] 按照实施例 6 使用铜镀液在哈林槽中电镀具有贯通孔的双面 FR4PCB(5×9.5cm) 试样 (厚 3.2mm 或 1.6mm)。厚 3.2mm 试样具有直径 0.3mm 的贯通孔而厚 1.6mm 试样具有直径 0.25mm 的贯通孔。每种镀液的温度为 25℃。作用于每种镀液的电流密度为 2.16A/dm²(20A/ft²) 或者为 3.24A/dm²(30A/ft²) 进行 80 分钟。按照下列方法分析镀铜试样确定镀液的分散能力 (“TP”)、结节构成和裂纹百分率。结果记录于表 3。

[0079] 通过测量所镀金属在孔中央平均厚度与其在 PCB 表面的平均厚度的比值来计算

分散能力并将结果记录于表 3。

[0080] 通过视觉观测和使用 Reddington 触觉测试 (“RTT”) 来测量结节构成。视觉观测显示结节的存在而使用 RTT 来测量结节的数量。RTT 是使用人的手指对指定的镀层表面感觉结节数量,在本实施例中是 PCB 试样的两侧 (总区域 95cm^2)。

[0081] 按照工业标准方法,IPC-TM-650-2.6.8. Thermal Stress, Plated ThroughHoles, IPC 出版 (Northbrook, Illinois, USA) 2004 年 5 月,修订本 E 来测量裂纹的数量 (在表 3 中以百分率记录)。

[0082] 从数据中可以看出,与传统的整平剂 (C-1) 相比,本发明的整平剂能够大幅减少结节形成并且显示了非常好的分散能力。

[0083] 表 3

[0084]

反应产物	ppm	试样厚度 (mm)	A/dm ²	Acc. (ppm)	TP (%)	结节	裂纹 (%)
C-1	1	3.2	2.16	1	77	多至无法 计数	5-8
	5	3.2	2.16	1	67		5-8
	5	1.6	3.24	1	72	多至无法 计数	5-8
1	0.25	3.2	2.16	1	67	0	10
	0.5	3.2	2.16	1	71		96
	0.25	3.2	2.16	3	61		44
2	0.5	3.2	2.16	1	65	0	44
	1	3.2	2.16	1	59		94
	1	3.2	2.16	3	75		100
3	1	3.2	2.16	1	47	0	0
	5	3.2	2.16	1	53		0
	10	3.2	2.16	1	45		0
4	5	3.2	2.16	1	60	0	0
	10	3.2	2.16	1	55		0
5	1	1.6	3.24	1	83	0	0
6	1	3.2	2.16	2	82	0	46
	5	3.2	2.16	2	101		100
7	1	1.6	3.24	1	78	0-3	0
	5	1.6	3.24	1	82	0-3	0
	10	1.6	3.24	1	79	0-3	0
8	1	1.6	3.24	1	83	0	0
	5	1.6	3.24	1	75	4	0
	10	1.6	3.24	1	79	2	0
9	1	1.6	3.24	1	81	0	0
	5	1.6	3.24	1	79		0