



(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 I606139 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：103111227

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 26 日

(51) Int. Cl. : C23C18/40 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/27 歐洲專利局 13161330.9

(71) 申請人：亞托德克德國股份有限公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國

(72) 發明人：伯恩寧 法蘭克 BRUNING, FRANK (DE)；貝克 畢爾吉特 BECK, BIRGIT (DE)；蘭哈瑪 伊麗莎 LANGHAMMER, ELISA (DE)；瑪斯奇 麥可 MERSCHKY, MICHAEL (DE)；拉文斯基 克里斯汀 LOWINSKI, CHRISTIAN (DE)；休茲 喬格 SCHULZE, JORG (DE)；伊索恩 喬哈納 ETZKORN, JOHANNES (DE)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

US 4209331A

US 5733858A

US 2008/0038450A1

US 2009/0022885A1

審查人員：孫建文

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 50 頁

(54) 名稱

無電解銅電鍍液

ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION

(57) 摘要

本發明係關於一種無電解水性銅電鍍液，其包含：- 一銅離子源，- 一還原劑或是一還原劑源，以及- 一組合物，該組合物包含：i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸以及至少一聚胺基單琥珀酸之混合物，以及 ii) 一或多種擇自於由乙二胺四乙酸、N'-(2-羥乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸以及 N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺所構成之群組之化合物，作為錯合劑，以及關於一種利用該溶液而用於無電解銅電鍍的方法，以及使用該溶液用於電鍍基材的用途。

The invention relates to an electroless aqueous copper plating solution, comprising - a source of copper ions, - a reducing agent or a source of a reducing agent, and - a combination of i) at least one polyamino disuccinic acid, or at least one polyamino monosuccinic acid, or a mixture of at least one polyamino disuccinic acid and at least one polyamino monosuccinic acid, and ii) one or more of a compound which is selected from the group consisting of ethylenediamine tetraacetic acid, N'-(2-Hydroxyethyl)-ethylenediamine-N,N,N'-triacetic acid, and N,N,N',N'-Tetrakis (2-hydroxypropyl)ethylenediamine, as complexing agents, as well as to a method for electroless copper plating utilizing said solution and the use of the solution for the plating of substrates.

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)

無電解銅電鍍液

ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION

【技術領域】

[0001]本發明係關於一種無電解銅電鍍液，一種利用該溶液之用於無電解銅電鍍的方法以及該溶液使用於電鍍基材的用途。

【先前技術】

[0002]無電解電鍍係一種金屬連續膜之經控制之自催化沉積反應而不需一外來電子供應的協助。非金屬表面係經預處理以使得其可接受沉積或對沉積起催化反應。一表面之全部或是經選擇的部份係適於經預處理的。無電解銅浴之主要成份係銅鹽類、錯合劑、還原劑、以及作為可擇之組分，鹼性劑以及添加劑，例如：穩定劑。錯合劑係經使用於螯合該銅以被沉積且避免銅由溶液中沉澱出來(也就是：如同氫氧化物等等)。螯合該銅使得銅可以利用將銅離子轉換為金屬形式之還原劑。

[0003]US4,617,205專利揭露一用於銅無電解沉積之組成物，該組成物包含：銅離子、作為一還原劑之乙醛酸鹽，以及一錯合劑，例如：EDTA，其係可和銅形成一比銅草酸根錯合物來得強之錯合物。

[0004]US 7,220,296專利教示一無電解電鍍浴，其包含

一水溶性銅化合物乙醛酸以及一可以是EDTA之錯合劑。

[0005] US 20020064592 公開案揭露一無電解浴，其包含：一銅子源、乙醛酸或是甲醛作為還原劑，以及EDTA、酒石酸鹽或烷醇胺作為錯合劑。

[0006] US 20080223253 公開案揭露一無電解銅電鍍液，其包括：一銅鹽、一可擇自於由甲醛、三聚甲醛、乙醛酸、 NaBH_4 、 KBH_4 、 NaH_2PO_2 、聯胺、甲醛、如：葡萄糖之多醣以及其等之混合物所組成之群組的還原劑，以及一錯合劑，該錯合劑係擇自於由乙二胺四乙酸(EDTA)、 N' -(2-羥乙基)-乙二胺- $\text{N},\text{N},\text{N}'$ -三乙酸(HEDTA)、環己二胺四乙酸、二伸乙三胺五乙酸以及 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四(2-羥丙基)乙二胺(Quadrol)所組成之群組。

[0007] 一銅電鍍液之效能係難於預測且強大地視其組成成份，特別是錯合劑和還原劑，以及其組成成份的莫耳比而定。

【發明內容】

[0008] 本發明之一目的係提供一具有經改善效能之無電解銅電鍍液，特別是具有經改善之銅沉積率。

[0009] 本發明提供一無電解銅電鍍液，其包含：

- 一銅離子源，
- 一還原劑或是一還原劑源，以及
- 一組合物，該組合物包含：
 - i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸以

及至少一聚胺基單琥珀酸之混合物，以及
ii) 一或多種擇自於乙二胺四乙酸、N'-(2-羥乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸(HEDTA)以及N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺之化合物

作為錯合劑。

[0010] 乙二胺四乙酸於之後也被命名為「EDTA」。

[0011] N'-(2-羥乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸於之後也被命名為「HEDTA」。

[0012] N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺於之後也被命名為「Quadrol」，其係BASF公司之一商標。

[0013] 以上提及之一或多種目的係藉由依據請求項第1項之無電解銅電鍍液(之後簡稱為「溶液」)所達成，或是藉由如依附項請求項和敘述中所述之有利的實施態樣所達成。本發明之銅電鍍液顯示出經改善之銅沉積率。同時，可達到銅表面之低粗糙度，其對於特定電子裝置之效能而言是具決定性的。基於較高之沉積率，在相同之過程時間之後可達到銅層較高之厚度。

【圖式簡單說明】

[0014] 圖1係聚胺基二琥珀酸和一另外之錯合劑合併在一電鍍方法中對於銅厚度的效果；

圖2a-c係聚胺基二琥珀酸和二另外之錯合劑合併；添加聚胺基二琥珀酸在一電鍍方法中對於銅沉積率和銅層粗糙度之效果；

圖3係燒杯測試，聚胺基二琥珀酸和二另外之錯合劑合併；添加聚胺基二琥珀酸在一電鍍方法中對於銅的銅沉積率之效果；

圖4係水平線試驗，聚胺基二琥珀酸和二另外之錯合劑合併；添加聚胺基二琥珀酸在一電鍍方法中對於銅的銅沉積率之效果；

圖5係比較例，其它二錯合劑變化量之效果，不添加聚胺基二琥珀酸；

圖6係二錯合劑比例變化的結果；

圖7係銅對總錯合劑比例變化的結果。

【實施方式】

[0015]依據本發明之溶液以及依據本發明之方法係較佳被使用於塗覆經印刷之電路板、晶片載體以及半導體晶圓或是也用於任何其它電路載體和互連裝置。該溶液係特定被使用於經印刷之電路板和晶片載體，但也用於半導體晶圓，用於板體表面、溝槽、微盲孔、導通孔(通孔)以及具有銅之相似結構。

[0016]特定地，本發明之溶液或本發明之方法係被使用於沉積銅於表面上、於溝槽、微盲孔、導通孔以及在印刷電路板、晶片、載體、晶圓和各種其它互連裝置中之相對應的結構中。該用詞「導通孔」或是「通孔」，如本發明中所使用的，涵括所有種類的導通孔且包括在矽晶圓中所謂的「直通矽晶穿孔」。

[0017]另一種該溶液可被有利效能地使用之應用為平

滑之由玻璃、陶瓷或塑膠所製之基材的金屬化，較佳係具有大表面面積者。範例係任何種類的顯示器，例如：任何種類的TFT顯示器以及液晶顯示器(LCD)。如上所提及，一低粗糙度之銅表面可藉由本發明之溶液來達成。此效益對於顯示器應用係特別有利的，因為可達成一具有低厚度(此表示適於此類應用之厚度)且具有良好的傳導性之銅層。一以本發明之溶液所製成之銅表面的粗糙度較佳係5-40nm，更佳係10-30nm，仍更佳係15-30nm，表示為均方根粗糙度參數(RMS)。用於粗糙度量測和均方根粗糙度參數(RMS)之方法的解釋係在範例中說明。本發明一方面也關於經銅鍍之物件，具有一帶有粗糙度為5-40nm，更佳為10-30nm，仍更佳為15-30nm之銅層，表示為均方根粗糙度參數(RMS)。

[0018]本發明之無電解銅電鍍液可被有利地使用於沉積銅於一玻璃基材上，特別具有大表面面積，例如是玻璃面板。玻璃基材係被無限制地用於顯示器應用，如上所提及。利用如上所提及之溶液，濕式無電解銅沉積於一玻璃基材上相較於目前已被使用之金屬濺鍍方法係有利的。相較於濺鍍技術，其中利用濕式無電解沉積可被達成的益處係玻璃基材經降低之內應力以及經降低之彎曲，經降低之設備維持，有效之金屬使用，減少之材料浪費，降低之過程溫度。

[0019]無論如何，一般的濕式無電解沉積比上濺鍍方法通常產生較粗糙的金屬表面。在顯示器製造的實例中，此

造成拙劣的切換性能，特別是不適宜的延長切換時間。因此，對於顯示器製造，所需的是生成具有在濺鍍方法所能達成之範圍內的粗糙度。令人驚訝地，本發明之無電解銅電鍍液並不只是可以在較高之沉積率下生成金屬層，也同時具有在濺鍍方法所能達成之範圍內的低粗糙度。

[0020]此外，用於生成顯示器之基材係藉由金屬晶種層而被活化用以接續之金屬層沉積以建立必然的電路系統和切換元件。因此，該金屬晶種層已呈現出電路系統和切換元件之將來圖案，其包含小型及/或經隔離之經活化區域以及小型和較大經活化區域的合併。利用本發明之溶液達成在玻璃基材上一較高之銅沉積率，特別是在具有這些小型及/或經隔離之經活化區域的玻璃基材上。此外，本發明對之溶液也可以高沉積率同時沉積具有一致厚度之金屬層於小型及較大經活化區域之上。

[0021]本發明之溶液係一水性溶液。該用詞「水性溶液」表示該優勢液態基質，其係在該溶液中之溶劑，是水。另外的液體，其係可溶混於水的，例如醇類及其它極性有機液體可被添加。

[0022]本發明之溶液係藉由將所有之成份溶解於水性液體基質中而製備，較佳係於水中。

[0023]該溶液成一銅離子源，其係如任何水溶性銅鹽。舉例而言，不受限制的，銅可以被添加如硫酸銅、氯化銅、硝酸銅、醋酸銅、甲烷磺酸銅($(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2\text{Cu}$)、氫氧化銅，或是其等之水合物。

[0024]該還原劑作用於還原該銅離子以得到用於電鍍之金屬銅。舉例而言，不受限制的，可應用之還原劑係甲醛、乙醛酸、次亞磷酸鹽、聯胺以及硼氫化物。較佳之還原劑係甲醛和乙醛酸。

[0025]該用詞「還原劑源」表示一在該溶液中轉變為一還原劑之物質。舉例而言，該還原劑源係一轉變為還原劑之還原劑先質。以下所給範例係對於乙醛酸而言。

[0026]一特定較佳之還原劑係乙醛酸，因為其安全性、健康考量和環境需求。即使甲醛是通常無電解銅電鍍方法中一非常重要且已確立之還原劑，其係被分類為一可能的人類致癌物質。因此，在一實施態樣中該無電解水性銅電鍍液係包含乙醛酸或是一乙醛酸源。在此實施態樣中，本發明之溶液並不含有甲醛，或是，換句話說，依據此實施態樣之該溶液係沒有甲醛。

[0027]該用詞「乙醛酸源」涵括所有在水溶液中可以轉變為乙醛酸之化合物，如：先質。一較佳之先質係二氯乙酸。乙醛酸係用於將銅離子還原為元素銅的還原劑。在該溶液中，乙醛酸和乙醛酸根離子係存在的。如此處所使用的，該用詞「乙醛酸」係包括其鹽類。所存在之該等物種之確切本質，酸或鹽類，係視該溶液之Ph值而定。相同的考量係應用至其它弱酸和鹼類。

[0028]除了以上所提及之還原劑之外，一或多種額外之還原劑可被添加，例如：次亞磷酸、乙醇酸或是甲酸，或是上述酸類之鹽類。該額外之還原劑較佳係一作用為還原

劑但不能被使用為唯一還原劑之藥劑（比照，例如：於US 7,220,296，第4欄，第20-43及54-62行之揭露）。因此，在這種情況下，此類額外的還原劑也稱為「促進劑」。

[0029]使用上述還原劑之無電解銅浴較佳係使用高pH值，通常是在11及14之間，較佳係在12.5及13.5之間，且一般係由氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鋰(LiOH)、氫氧化銨或是四級氫氧化銨，如：氫氧化四甲基銨來調整。因此，該溶液係含有一氫氧化物離子源，舉例而言且不受限制的，一或多種以上所列之化合物。例如，如果所欲的是一鹼性pH溶液且如果藉由其它成份該pH值不是已經在鹼性範圍內則添加一氫氧化物源。

[0030]特佳的是用氫氧化鉀。氫氧化鉀係有優勢的，若使用乙醛酸作為還原劑，因為草酸鉀的溶解度高。草酸根陰離子係藉由乙醛酸氧化而形成於該溶液中。因此，氫氧化鉀係特別合意於本發明之溶液的穩定性。

[0031]聚胺基二琥珀酸係具有二或多個氮原子之化合物，其中該等氮中之二者係鍵結至一琥珀酸(或鹽)基團，較佳係只有二氮原子各自具有一連接至其之琥珀酸(或鹽)基團。如此處所使用的，該詞「琥珀酸」係包括其鹽類。該化合物具有至少2氮原子，且基於胺類的商業可利用性，較佳係具有不超過約10個氮原子，更佳係不超過約6個氮原子，最佳係不超過2個氮原子。不具有琥珀酸部份連接之氮原子最佳係以氫原子取代掉。更佳地，該琥珀酸基團係在尾端氮原子上，更佳地，各個該氮原子也具有一氫取代基。

在尾端係表示出現在該化合物中之第一或最後之氮原子，不管其它的取代基。另一尾端氮之定義係一級胺氮，在一琥珀酸部份連接之前。該尾端氮係經轉換為一二級胺氮，在一琥珀酸部份連接之後。因為在一氮上之二琥珀基團的立體阻礙，較佳的是各個具有一琥珀基團之氮係具有僅一個此基團。具有琥珀酸基團之氮上剩下的鍵位較佳係由氫或烷基或烯基基團(鏈狀、分枝狀或是包括連接多於一個氮原子或是單一氮原子之多於一個之鍵結之環狀結構的環狀，較佳係鏈狀)或是具有醚類或硫醚類連接之此類基團所填滿，所有較佳係自1至10個碳原子，更佳係自1至6個碳原子，最佳係自1至3個碳原子，但最佳係氫。更佳地，該氮原子係由烯基基團所連接，較佳係各自2至12個碳原子，更佳係自2至10個碳原子，仍更佳係自2至8個碳原子，最佳係自2至6個碳原子，命名為乙烯、丙烯、丁烯、戊烯或己烯。該聚胺基二琥珀酸化合物較佳係具有至少約10個碳原子且較佳具有至多約50個碳原子，更佳係具有至多約40個碳原子，最佳係具有至多約30個碳原子。該用詞「琥珀酸」係於此處用於該酸及其鹽類，該鹽類包括金屬陽離子(例如：鉀鹽、鈉鹽)以及銨或胺鹽。

[0032]在實施本發明中可使用之聚胺基二琥珀酸係未經取代(較佳地)或是經惰性取代，也就是以在一經選擇之應用中不會不合意地干擾該聚胺基二琥珀酸之反應性的基團來取代。此惰性取代基包括烷基(較佳係自1至6個碳原子)、芳香基團包括芳香基烷基和烷基芳香基(較佳係自6至12個

碳原子)，在其等中，烷基係較佳的，而在烷基中，甲基和乙基係較佳的。

[0033] 惰性取代基係適合於該分子之任何部份上，較佳係在碳原子上，更佳係於烯基上，例如：在氮原子之間或是在羧酸基團之間的烯基上，更佳係在氮基團之間的烯基上。

[0034] 較佳之聚胺基二琥珀酸包括乙烯二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)、二乙烯三胺-N,N''-二琥珀酸、三乙烯四胺-N,N'''-二琥珀酸、1,6環己烷二胺N,N'-二琥珀酸、四乙烯戊胺-N,N''''-二琥珀酸、2-羥基丙烯-1,3-二胺-N,N'-二琥珀酸、1,2丙烯二胺-N,N'-二琥珀酸、1,3-丙烯二胺-N,N''-二琥珀酸、順-環己烯二胺-N,N'-二琥珀酸、反-環己烯二胺-N,N'-二琥珀酸、以及乙二醇雙(2-氨基乙基醚)-N,N'-二琥珀酸。較佳之聚胺基二琥珀酸係乙烯二胺-N,N'-二琥珀酸。

[0035] 此類聚胺基二琥珀酸可藉由例如由Kezerian等人在美國第3,158,635號專利中所揭露之方法所製成，該專利係整體併入於此作為參考。Kezerian等人揭露將馬來酸酐(或酯或鹽)和對應於所欲之聚胺基二琥珀酸之多胺類在鹼性狀態下反應。該反應生成多種光學異構物，例如：乙烯二胺和馬來酸酐之反應生成[R,R]、[S,S]和[S,R]乙烯二胺二琥珀酸(EDDS)三種光學異構物之混合物，因為在乙烯二胺二琥珀酸中有二個不對稱碳原子。這些混合物係經使用為混合物或可擇地藉由發展中之科技之目前的技術而分離以得到所欲之異構體。可擇地，[S,S]異構體係藉由如L-天門

冬胺酸之酸和如1,2-二溴乙烷之化合物反應而製備，如同 Neal和Rose於「Stereospecific Ligands and Their Complexes of Ethylenediaminedisuccinic Acid」, Inorganic Chemistry, 第7冊, 1968年, 第2405-2412頁中所述。

[0036]聚胺基單琥珀酸係具有至少二氮原子而其中一琥珀酸(或鹽)部份係連接至該氮原子其中之一的化合物。較佳地,該化合物具有至少二氮原子,且基於胺類的商業可利用性,較佳係具有不超過約10個氮原子,更佳係不超過約6個氮原子,最佳係不超過2個氮原子。所剩的那些不具有一琥珀酸部份連接之氮原子最佳係以氫原子取代掉。雖然該琥珀酸部份係連接至任一胺,較佳地,該琥珀酸基團係連接至尾端氮原子上。在尾端,所表示的是出現在該化合物中之第一或最後之胺,不管其它的取代基。另一尾端氮之定義係一級胺氮,在一琥珀酸部份連接之前。該尾端氮係經轉換為二級胺氮,在一琥珀酸部份連接之後。具有一琥珀酸基團之氮上剩下的鍵位較佳係由氫或烷基或烯基基團(鏈狀、分枝狀或是包括連接多於一個氮原子或是單一氮原子之多於一個之鍵結之環狀結構的環狀,較佳係鏈狀)或是具有醚類或硫醚類連接之此類基團所填滿,所有較佳係自1至10個碳原子,更佳係自1至6個碳原子,最佳係自1至3個碳原子,但最佳係氫。一般而言,該氮原子係由烯基基團所連接,各個系自2至12個碳原子,較佳係自2至10個碳原子,更佳係自2至8個碳原子,且最佳係自2至6個碳原子,命名為乙烯、丙烯、丁烯、戊烯或己烯。該聚胺基單

琥珀酸化合物較佳係具有至少約6個碳原子且較佳具有至多約50個碳原子，更佳係具有至多約40個碳原子，且最佳係具有至多約30個碳原子。使用於實施本發明之聚胺基單琥珀酸係未經取代(較佳地)或是如以上對於聚胺基二琥珀酸之敘述般經惰性取代的。

[0037]較佳之聚胺基單琥珀酸包括乙烯二胺單琥珀酸、二乙烯三胺單琥珀酸、三乙烯四胺單琥珀酸、1,6環己烷二胺單琥珀酸、四乙烯戊胺單琥珀酸、2-羥基丙烯-1,3-二胺單琥珀酸、1,2丙烯二胺單琥珀酸、1,3-丙烯二胺單琥珀酸、順-環己烯二胺單琥珀酸、反-環己烯二胺單琥珀酸、以及乙二醇雙(2-氨基乙基醚)單琥珀酸。較佳之聚胺基單琥珀酸係乙烯二胺單琥珀酸。

[0038]此類聚胺基單琥珀酸可藉由例如由Bersworth等人在美國第2,761,874號專利中所揭露之方法(該專利係整體併入於此作為參考)和如同Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57,116,031中所揭露之方法所製成。一般地，Bersworth等人揭露將烯基二胺及二烯基三胺在緩和的狀態下(在一醇類中)和馬來酸酯反應以生成經N-烷基取代之天門冬胺酸的胺衍生物。該反應生成R和S異構物的混合物。

[0039]在一實施態樣中，當該溶液含有一聚胺基二琥珀酸和一聚胺基單琥珀酸的混合物時，較佳的是，該聚胺基二琥珀酸和該聚胺基單琥珀酸的聚胺基取代基係相同的。因此，作為範例，若該聚胺基二琥珀酸是乙烯二胺-N,N'-二琥珀酸，該聚胺基單琥珀酸則是乙烯二胺單琥珀酸。

[0040]在一較佳實施態樣中，乙烯二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)係被使用為錯合劑。EDDS係一較佳之錯合劑因為其高生物可分解性。EDDS係更佳的基於可非常有效地達成增加銅沉積率。此效應也被觀察到在除了EDDS之外之其它錯合劑存在於該浴中時。在本發明提出之前，已被觀察到的是增加金屬沉積率導致金屬表面粗糙度增加。在本發明中，可獲得高銅沉積率以及具有低粗糙度之銅表面。

[0041]沉積率的增加係和在浴中之聚胺基二琥珀酸及/或聚胺基單琥珀酸的濃度成正例，特別是在EDDS的實例中。因此，該沉積率可藉由聚胺基二琥珀酸及/或聚胺基單琥珀酸的濃度而被控制。此使得易於將無電解銅沉積方法整合至已經存在之方法中以製造印刷電路板(PCB)或是顯示器，且易於適應至已存在之生產工廠和其技術。

[0042]本發明之溶液係不具有有毒之共金屬。本發明之溶液係特別不具有鎳的。鎳比銅和此處所使用之錯合劑形成一更穩定之錯合物。因此其減少銅錯合率且負向性地影響或防礙銅沉積。此外，在該浴中鎳的存在將導致不想要的鎳沉積，其在顯示器製造中特別該被避免的。

[0043]該用詞「EDDS」係包括外消旋EDDS或是其光學活性異構物，例如：(S,S)-EDDS，以及其鹽類和衍生物。較佳地，該用詞係表示(S,S)-EDDS或是其鹽類。EDDS係藉由PCT/GB94/02397之方法而製備。在該溶液中，存在乙烯二胺二琥珀酸和乙烯二胺二琥珀酸根離子，依該溶液之pH值而定。

[0044]在本發明之溶液之一實施態樣中，該錯合劑，關於所有錯合劑之總莫耳數，相對於該銅離子之莫耳比是在1:1至10:1的範圍內，較佳係在1:1至8:1，更佳係在2:1至8:1，更佳係在2:1至5:1，仍更佳係2:1至4:1。在該範例中，該錯合劑的量也記為當量。一當量係一錯合劑和一特定量之銅離子完全螯合的量。在EDDS、EDTA、HEDTA和Quadrol之實例中，一當量之錯合劑相同於錯合劑對銅離子之莫耳比為1:1。在EDDS、EDTA、HEDTA和Quadrol之實例中，錯合劑對銅離子之莫耳比為1:1至10:1表示相對於銅1至10當量之錯合劑。

[0045]較少之錯合劑導致該浴之不穩定或沉積不開始發生。相較於銅，較多之錯合劑導致該浴之高密度，其也導致該浴減少壽命和不穩定。使用這些範圍導致高銅沉積率和低粗糙度的有利組合。

[0046]在另一實施態樣中，該錯合劑，其表示所有錯合劑之總量，相對於銅離子之莫耳比是在3:1至8:1的範圍內，較佳係在3:1至5:1，仍更佳係3:1至4:1。使用這些範圍導致高銅沉積率和低粗糙度的特別有利之組合。可獲得一非常具可再現性之性能，一非常具可再現性之銅沉積以及具有相當均勻厚度之銅層。

[0047]在一實施態樣中，錯合劑i)對於錯合劑ii)，關於所有錯合劑ii)之總莫耳數，之莫耳比是在1:0.1至1:30、1:0.5至1:25、1:1至1:20的範圍內，較佳係在1:1至1:15，更佳係在自1:1至1:10，且最佳係在自1:1至1:8。使用這些範圍導致

高銅沉積率和低粗糙度的有利組合。

[0048] 錯合劑之一特定的組合係一包含以下之組合：

- i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物，以及
- ii) N'-(2-羥基乙基)- 乙烯二胺 -N,N,N'- 三乙酸 (HEDTA)，

[0049] 錯合劑之另一特定組合係一包含以下之組合：

- i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物，以及
- ii) 乙二胺四乙酸(EDTA)。

[0050] 錯合劑之另一特定組合係一包含以下之組合：

- i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物，以及
- ii) N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺(Quadrol)。

[0051] 在一實施態樣中，該無電解水性銅電鍍液包含作為錯合劑之一組合，該組合包含：

- i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物，以及
- ii) N'-(2-羥基乙基)- 乙烯二胺 -N,N,N'- 三乙酸 (HEDTA)，以及

iii) N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺(Quadrol)。

在另一實施態樣中，該無電解水性銅電鍍液包含作為錯合劑之一組合，該組合包含：

- i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物，以及
- ii) N'-(2-羥基乙基)-乙烯二胺-N,N,N'-三乙酸(HEDTA)，以及
- iii) 乙二胺四乙酸(EDTA)。

在仍有之另一實施態樣中，該無電解水性銅電鍍液包含作為錯合劑之一組合，該組合包含：

- i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物，以及
- ii) N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺(Quadrol)以及
- iii) 乙二胺四乙酸(EDTA)。

[0052]在仍有之另一實施態樣中，至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物(成份i)係和EDTA、HEDTA和Quadrol合併。

[0053]在所有實施態樣中，一有利的錯合劑i)係EDDS。

[0054]在一實施態樣中之本發明之溶液含有以下種類之組成份具有以下濃度：

銅離子：1-5g/l，相當於0.016-0.079莫耳/l，較佳係

2.0–3.0g/l。

還原劑：0.027-0.270莫耳/l，較佳係乙醛酸：2-20g/l，或是甲醛：0.8–8.5g/l。

錯合劑(所有錯合劑之總量)：5-50g/l，較佳係20–40g/l。

[0055]本發明之溶液包含且並非必定要包含進一步的成份，例如：穩定劑、界面活性劑、添加劑，作為速率控制添加劑、晶粒細化添加劑、pH緩衝劑、pH調整劑以及促進劑。此類進一步的成份係於以下文件中舉例敘述，其等係整體併入於此作為參考：美國第4,617,205號專利(特別是於第6欄第17行至第7欄第25行之揭露內容)，美國第7,220,296號專利(特別是第4欄第63行至第6欄第26行)，早期公開案US 2008/0223253(參見特別是0033及0038段)。

[0056]穩定劑，也稱為安定劑，係穩定該無電解電鍍液對抗在該大量溶液中不想要之外鍍的化合物。該用詞「外鍍」係意指不想要之及/或不經控制之銅沉積，例如：在反應器皿之底部上或是在其它表面之上。穩定功能可由例如作用為催化劑毒物之物質(例如：硫或是其它含硫族元素之化合物)或是藉由形成亞銅(copper(I))複合物之化合物而完成，因此抑制了亞銅copper(I)氧化物的形成。

[0057]適用之穩定劑係，不受限制地，聯吡啶類(2,2'-聯吡啶、4,4'-聯吡啶)、啡啉、2-氫硫苯并噻唑、硫脲或是其衍生物、如NaCN、KCN、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 之氰化物、 $Na_2S_2O_3$ 、 $K_2S_2O_3$ 、硫氰酸鹽、碘化物、乙醇胺、如聚丙醯胺、聚丙醯酸樹脂、聚乙二醇或是聚丙二醇之聚合物以及其等之共

聚物。

[0058]在另一方面，本發明係關於一用於無電解銅電鍍之方法，該方法包含：使一基材和一如上所述之無電解銅電鍍液接觸。在該方法中，一銅層係經形成於該基材上，較佳係具有5-40nm之粗糙度，表示為均方根粗糙度參數(RMS)。

[0059]例如，該基材係被浸泡或是浸入本發明之溶液中。在該方法中，一基材之一整個表面係經銅所鍍上，或是只有經選擇之部份經銅所鍍上。

[0060]所欲的是，該溶液在使用期間係經攪拌的。特定地，使用機件及/或溶液攪拌。

[0061]該方法將被實行一足夠的時間以產生具所需厚度之沉積，其依次是依照特定的應用而定。

[0062]該方法之一假設的應用係製備經印刷的電路板。依據本發明之方法的無電解銅沉積可特定地被使用於經印刷電路板中之通孔、表面、溝槽、微盲孔之導通電鍍。雙側或是多層板(堅硬的或是具可撓性的)可用本發明而被電鍍。

[0063]本發明之方法係可使用於提供具有在0.05至10 μ m範圍內之厚度的無電解銅沉積。銅層之厚度係由白光干涉量度而決定，如範例中所述。

[0064]一般使用於印刷電路板製造之基材最常係環氧樹脂或是環氧玻璃複合物。但是其它物質也可被使用，尤其是酚樹脂、聚四氟乙烯(PTFE)、聚亞醯胺或是、聚苯醚

樹脂、BT樹脂(雙馬來醯亞胺-三氮雜苯樹脂)、氰酸酯以及聚矽類。

[0065]除了本方法在製造印刷電路板的應用之外，其被發現可使用於電鍍由玻璃、陶瓷或是塑膠所製成之基材，例如：ABS、聚碳酸酯、聚醯亞胺或是聚對苯二甲酸乙二酯。

[0066]在該方法之另一實施態樣中，該基材係一由玻璃、陶瓷或是塑膠所製成之基材，較佳係具有一大表面積。一大表面積表示較佳地係一面積至少為 1m^2 ，較佳係至少 3m^2 ，仍更佳係至少 5m^2 。在另一實施態樣中，一大表面積表示較佳地係一為 1m^2 至 9m^2 之面積，更佳係 3m^2 至 9m^2 ，仍更佳係 5m^2 至 9m^2 。該基材較佳係具有一平坦表面。該用詞「平坦」表示較佳地係具有少數奈米之粗糙度(Sq或是RMS)。較佳地，該粗糙度係5–30nm，表示為均方根粗糙度參數(RMS)。量測粗糙度之方法和「Sq」及「RMS」之解釋係於範例中提供。

[0067]在一特別的實施態樣中，該基材係一玻璃基材，較佳係一玻璃面板。該玻璃基材，特別是玻璃面板可被使用於TFT顯示器之應用，例如：液晶顯示器。因此，該玻璃基材係特定為滿足如同使用於顯示器生產規格之一類，例如：厚度和平坦度。一較佳之玻璃係沒有鹼，如：無鹼硼矽酸玻璃。

[0068]在本發明之方法實行之前，該玻璃基材係經預處理，例如：以金屬晶種處理，如以下進一步解釋。

[0069]在本發明之方法之一實施態樣中，該方法係於20–60°C範圍之溫度下實行，較佳係30–55°C。在本發明中已顯示出當至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸之混合物，特別是EDDS，係被使用為錯合劑時，合併另一錯合劑，可在比沒有此成份之情形較低之溫度下進行銅沉積。即使溫度是較低的，沉積率係比不含有至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸之混合物(特別是EDDS)的浴來得高。

[0070]該基材，也就是擬被銅所鍍上之基材的表面，特別是非金屬性表面係經由該技術領域中之技術預處理(例如美國第4,617,205號專利中第8欄所述)以使得其/其等更易於接受或是自動催化於銅沉積。一表面之所有的或是經選擇的部份係經預處理。然而，一預處理並非是在每一實例中所必須的且係基材和表面的種類所定。在該預處理中，在無電解銅沉積於基材上之前可能先使該基材致敏化。此可藉由吸附一催化金屬(例如一貴金屬，如：鈀)至該基材之表面上而達成。

[0071]一預處理方法係強烈地依據如基材、所欲之應用以及該銅表面所欲之特性的參數而定。

[0072]一示範性且非限制性之預處理方法，特別用於印刷電路板層合體和其它適用之基材，係包含以下步驟之一或多者：

- a) 可擇地清潔及調整該基材以增加吸附。利用一清潔劑，移除有機物或其它殘餘物。其也含有額外的物質(調整劑)使得該表面準備用於以下活化步驟，也是：增加催化劑的吸附且導致更均勻的表面，
- b) 蝕刻，以由該銅表面移除氧化物，特別是由孔洞中之內層。此係由以過硫酸鹽或是過氧化物為基礎的蝕刻系統完成，
- c) 和一預浸泡溶液觸，例如：一鹽酸溶液或一硫酸溶液，可擇地和一鹼金屬鹽，例如：氯化鈉，也在該預浸泡溶液中，
- d) 和一活化劑溶液接觸，其含有膠體或是離子催化作用金屬，例如：貴金屬，較佳係鈀，使得該表面成為具催化性的。

步驟c)中之該預浸泡使得保護該活化劑免於拖入以及污染，且可擇地，特別如果該活化劑含有離子性催化作用金屬，

- e) 和一還原劑接觸，其中離子性活化劑之金屬離子係經還原為元素金屬。
或是，如果該活化劑含有膠體催化作用金屬，
- f) 和一加速劑接觸，其中該膠體，例如一保護性膠體，之成份係自該催化作用金屬被移除。

[0073]在另外種類之預處理方法中，應用了過錳酸鹽蝕刻步驟。該所謂的無電鍍銅方法(Desmear process)係一多重階段方法，其等步驟係一膨潤步驟，一過錳酸鹽蝕刻步驟

以及一還原步驟。使用於該澎潤步驟中之澎潤劑係由有機溶劑之混合物所製。在此步驟期間，鑽頭污跡和其它雜質係自該基材之表面被移除。一60-80°C之高溫促進了該澎潤劑的滲透，其導致了經澎潤的表面。因此，在過錳酸鹽蝕刻步驟期間，接續地施用之過錳酸鹽溶液的較強烈的侵襲是可能的事。之後，還原步驟之還原溶液係自該表面移除了過錳酸鹽蝕刻步驟期間所產生之二氧化錳。該還原溶液含有一還原劑以及可擇地一調整劑。

[0074]該無電鍍銅方法係可和上述步驟合併。該無電鍍銅方法係可在上述預處理方法中之步驟a)之前執行或是該無電鍍銅方法可取代上述預處理方法中之步驟a)及b)而執行。

[0075]在一特別適合用於顯示器應用之金屬化及用於玻璃基材之金屬化之預處理方法中，一表面係僅和一預浸泡溶液和一活化劑溶液且接著和本發明之溶液接觸。在該預浸泡步驟之前，和一清潔溶液以及一附著增進劑接觸係可預先進行之可擇的步驟。

[0076]仍有另外的方法，其係常常用於玻璃基材，可在銅電鍍之前以以下步驟執行：一擬被電鍍之玻璃表面呈現金屬晶種層。該金屬晶種層係藉由濺鍍技術而被帶至該表面之上。示範性的晶種係由銅、鋁、鈦或是其等之混合物所組成的層。該經預處理之玻璃表面係和一含有離子性催化作用金屬(例如：貴金屬，較佳係鈀)之活化劑溶液接觸，使得該表面成為催化性的。該離子性催化作用金屬係被該

晶種金屬還原至該表面上。在此方法中，可省略添加進一步的還原劑。此方法係特別被使用於用於顯示器應用之玻璃基材的銅電鍍。

[0077]該示範性預處理方法，或是其單一步驟，係可合併至另擇之預處理方法，如果發現有需要的話。

[0078]在進一步之方面，本發明係關於使用如上述之無電解銅電鍍液用於電鍍印刷電路板、晶圓、積體電路基材、模製互連裝置(MID)組件、顯示器(例如：液晶或電漿顯示器)，特別是用於電子裝置或電視的顯示器、顯示器構件或是塑膠部件，例如用於功能性或裝飾性目的的塑膠部件之用途。

[0079]現藉由以下範例進一步詳細敘述本發明。這些範例係提出用以說明本發明，而非被解讀為限制本發明。

[0080]粗糙度量測方法：

ATOS GmbH(德國)公司之一光學輪廓儀/白光干涉儀(Optical profilometer / White light interferometer)，Model MIC - 520，係使用於量測該厚度(在基準面和經電鍍圖案之間的高度差)以及無電解電鍍銅層之表面粗糙度。白光干涉儀係該技術領域中具有通常知識者已知之光學顯微鏡學方法，其係將一樣品之目標區域投射至一CCD相機上。使用裝配有一內分光鏡之干擾物體，一高精確度之參考鏡也投射至一CCD相機上。基於二影像的重疊，遂建立一空間決定干涉圖，其係反應出在相當平坦參考鏡和該關注樣品之間的高度差。為了成像出具有大高度分佈之樣品，使用一

垂直掃描圖，也就是關注區域之干涉圖係成像為在不同樣品目標距離範圍內之一系列。由這些資料，匯編出一完整之三維圖像。使用此方法，在 $60\mu\text{m}\times 60\mu\text{m}$ 至 $1.2\text{mm}\times 1.2\text{mm}$ 範圍內之地形影像可以用在少數幾nm範圍內之垂直解析度被記錄。

[0081]該地形資料係被使用於計算表面粗糙度，表示為均方根粗糙度參數，縮寫為表面輪廓上之 R_q 或RMS(輪廓粗糙度參數)以及縮寫為表面地形上之 S_q (面積粗糙度參數)。 R_q 之意思是等同於RMS之意思。 R_q 或是RMS具有如在DIN EN ISO 4287(1998年之德文和英文版本，第4.2.2章)中所界定的意思而 S_q 且如2012年四月之ISO 25178-2(第4.1.1章)中所界定的意思。

[0082]除了地形資料係使用於計算電鍍銅層之厚度如同在基材表面(基準面)和經電鍍金屬圖案之表面之間的高度差。為了計算地形圖像，層厚度和表面粗糙度，ATOS GmbH(德國)公司之光學輪廓儀/白光干涉儀，Model MIC - 520，係經由Micromap公司裝配有電腦軟體Micromap 123，版本4.0。

[0083]量測之模式係Focus 560 M。該地形圖像係以一具10倍放大之物鏡以及一具2倍放大之目鏡來量測。該地形圖像係在 $312\mu\text{m}\times 312\mu\text{m}$ 範圍內被記錄且由 480×480 個點構成。

範例1：聚胺基二琥珀酸和另一錯合劑之組合

[0084]基材：無鹼硼矽酸玻璃，厚度0.7mm，經濺鍍銅晶種層。

[0085] 預處理

1. 鹼性清潔劑40°C /1分鐘
2. 以水潤洗'
3. 硫酸預浸泡溶液，室溫(RT)/20秒
4. 離子性Pd-活化劑(銅和鈮之間的交換反應)，RT/2分鐘
5. 以水潤洗

[0086] 無電解銅電鍍液係經製備。當應用EDDS/EDTA和EDDS/HEDTA錯合劑組合時，EDDS係經添加為分別是0g/l、4.5g/l和6.8g/l的量。Cu²⁺離子係經添加為CuSO₄*6H₂O，該促進劑H₂PO₂⁻係經添加為NaH₂PO₂*2H₂O，且一氰化物和硫化合物之混合物係經添加作為穩定劑。該浴之pH值在21°C下為13.2。

[0087] EDDS作為惟一的錯合劑，為不同的量，係應用為比較例。

[0088] 基材係如上述於55°C下和各別電鍍液接觸10分鐘。經沉積銅層之樣品係依據於量測模式「Focus 560 M」中所述之方法分析。結果係顯示於以下表1至4。圖1係顯示所得結果之曲線圖。

表1：EDDS/EDTA組合

	0 ml/l EDDS (比較例)	20 ml/l EDDS	30 ml/l EDDS
EDTA	23.1 g/l	23.1 g/l	23.1 g/l
EDTA當量	2.0	2.0	2.0
Cu ²⁺	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l
H ₂ PO ₂ ⁻	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l
KOH	10 g/l	10 g/l	10 g/l
乙醛酸	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l
穩定劑	10 mg/l	10 mg/l	10 mg/l
EDDS	0 g/l	4.5 g/l	6.8 g/l
EDDS當量	0	0.4	0.6
溫度[°C]	55	55	55
Cu厚度[μm]	0.50	1.13	1.47

表3：EDDS/HEDTA之組合

	0 ml/l EDDS (比較例)	20 ml/l EDDS	30 ml/l EDDS
HEDTA	22.1 g/l	22.1 g/l	22.1 g/l
EDTA當量	2.0	2.0	2.0
Cu ²⁺	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l
H ₂ PO ₂ ⁻	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l
KOH	10 g/l	10 g/l	10 g/l
乙醛酸	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l
穩定劑	10 mg/l	10 mg/l	10 mg/l
EDDS	0 g/l	4.5 g/l	6.8 g/l
EDDS當量	0	0.4	0.6
溫度[°C]	55	55	55
Cu厚度[μm]	1.31	2.28	3.18

表4：比較例，僅有不同量之EDDS

比較例	0 ml/l EDDS (比較例)	20 ml/l EDDS	30 ml/l EDDS
EDDS	28.4 g/l	28.4 g/l	28.4 g/l
EDDS 當量	2.0	2.0	2.0
Cu ²⁺	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l
H ₂ PO ₂ ⁻	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l
KOH	10 g/l	10 g/l	10 g/l
乙醛酸	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l
穩定劑	10 mg/l	10 mg/l	10 mg/l
EDDS	0 g/l	4.5 g/l	6.8 g/l
EDDS 當量	0	0.4	0.6
溫度[°C]	55	55	55
Cu 厚度[μm]	3.34	3.67	4.09

[0089]EDDS/EDTA之組合(表1，圖1左)相較於僅有EDTA導致增加之銅厚度，當選擇相同方法時間。銅厚度可以近乎3之係數增加，由0.5μm(沒有EDDS)增至1.47μm(6.8 g/l之EDDS)。

[0090]EDDS/EDTA之組合(表3，圖1中)相較於僅有HEDTA導致增加之銅厚度，當選擇相同方法時間。銅厚度可以近乎2.4之係數增加，由1.31μm(沒有EDDS)增至3.18μm(6.8 g/l之EDDS)。

[0091]觀察到的是，當增加作為惟一之錯合劑的EDDS的量時，對於銅厚度較少有強的影響(圖1，右側；表4)。28.4g/l之EDDS係用為基本量而添加0g/l、4.5g/l和6.8g/l，在其它之範例中。銅厚度係以近乎僅1.2之係數增加，由3.34μm(0 g/l額外的EDDS)增至4.09μm(6.8 g/l額外的

EDDS)。

範例 2：聚胺基二琥珀酸和另二錯合劑 (HEDTA 和 Quadrol) 之組合

[0092] 使用和範例 1 中相同的基材、預處理程序、浴的成份以及 pH 值。使用錯合劑 EDDS、HEDTA 和 N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺。N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺於之後係縮寫為「Quadrol」，其係 BASF 公司之商標。

[0093] 沉積率係由銅層之厚度(以白光干涉決定)和沉積時間所決定。

[0094] 該試驗準備和結果係如表 5 中所示。在實驗 1、2 及 3 中，使用不同量的乙醛酸。如沉積率和粗糙度(Sq)之結果也表示於圖 Fig 2a(來自表 5 之實驗 1A 及 1B)、圖 2b(來自表 5 之實驗 2A 及 2B) 以及圖 2c(來自表 5 之實驗 3A 及 3B)。停留時間(Dwell time)表示將基材和無電解銅電鍍液接觸的時間。

[0095] 該結果顯示添加 EDDS 增加沉積率且同時減少所沉積銅層的粗糙度。

表5：聚胺基二琥珀酸和另二錯合劑(HEDTA和Quadrol)之組合

編號	EDDS 含量	銅厚度 [μm]	Sq [nm]	停留時間 [分鐘]	沉積率 [$\mu\text{m}/10$ 分鐘]	Cu^{2+} [g/l]	乙醛酸 [g/l]	KOH [g/l]	H_2PO_2^- [g/l]	HEDTA [g/l]	Quadrol [g/l]	穩定劑 [mg/l]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1A	0 ml/l	1.88	39	22	0.85	2.5	3.4	8	9.1	32.1	1.7	10	52
1B	20 ml/l = 4.5 g/l = 0.4 Eq	1.96	27	20	0.98	2.5	3.4	8	9.1	32.1	1.7	10	50
2A	0 ml/l	1.02	36	22	0.46	2.5	4.5	10	9.1	32.1	1.7	10	55
2B	20 ml/l = 4.5 g/l = 0.4 Eq	0.98	20	10	0.98	2.5	3.4	8	9.1	32.1	1.7	10	50
3A	0 ml/l	1.01	42	22	0.46	2.5	4.5	10	9.1	32.1	1.7	10	55
3B	40 ml/l = 9.1 g/l = 0.8 Eq	0.96	25	9.5	1.01	2.5	4.2	8	9.1	32.1	1.7	10	49
										2.9 Eq	0.15 Eq		

Eq = 當量

範例3：聚胺基二琥珀酸和另二錯合劑(HEDTA和Quadrol)之組合

使用和範例1中相同的基材、預處理程序、浴的成份以及pH值。

3.1 燒杯測試

[0096] 實驗係於燒杯中進行。在表6中，顯示出浴組成物和實驗結果。

[0097] 在實驗編號4和編號5中，使用每當量銅對3當量之HEDTA/Quadrol。在實驗編號6中，每當量銅係添加2當量之EDDS。圖3顯示出錯合劑對沉積率之效果。添加EDDS至錯合劑HEDTA和Quadrol混合物中導致沉積率增加(實驗編號6)。如下方比較例3.3所示，進一步添加HEDTA/Quadrol並不會導致沉積率的增加。

表6：燒杯測試

	0 ml/l EDDS	0 ml/l EDDS	65 ml/l EDDS
實驗名稱	4	5	6
HEDTA	32.1 g/l	32.1 g/l	32.1 g/l
HEDTA當量	2.9	2.9	2.9
Quadrol	2.3 g/l	2.3 g/l	2.3 g/l
Quadrol當量	0.2	0.2	0.2
Cu ²⁺	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l
H ₂ PO ₂ ⁻	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l
KOH	10 g/l	10 g/l	10 g/l
乙醛酸	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l
穩定劑	10 mg/l	10 mg/l	10 mg/l
EDDS	0 g/l	0 g/l	23.3 g/l
EDDS當量	0	0	2.0
溫度[°C]	55	55	55
Cu沉積率[μm/10分鐘]	0.55	0.43	1.17

3.2 水平線測試

[0098] 實驗係於一水平運輸設備。在表7中，顯示實驗之浴組成物和結果。

[0099] 在實驗編號7 中，使用每當量銅對上三當量之 HEDTA/Quadrol。在實驗編號8中，添加EDDS作為額外之錯合劑。圖4顯示錯合劑對於沉積率之效果。將EDDS添加至錯合劑HEDTA及Quadrol之混合物導致沉積率的增加。如下方比較範3.3中所示，進一步添加HEDTA/Quadrol並不造成沉積率增加。

表7：水平線裝配

	0 ml/l EDDS	40 ml/l EDDS
實驗名稱	7	8
HEDTA	32.1 g/l	32.1 g/l
HEDTA 當量	2.9	2.9
Quadrol	2.3 g/l	2.3 g/l
Quadrol 當量	0.2	0.2
Cu ²⁺	2.5 g/l	2.5 g/l
H ₂ PO ₂ ⁻	9.1 g/l	9.1 g/l
KOH	10 g/l	10 g/l
乙醛酸	4.5 g/l	4.5 g/l
穩定劑	10 mg/l	10 mg/l
EDDS	0 g/l	14.3 g/l
EDDS 當量	0	1.2
溫度[°C]	55	55
平均銅沉積率[μm/10 分鐘]	0.62	0.95

3.3 比較例，僅有HEDTA和Quadrol

[0100] 實驗係於水平線裝配中進行。在表8中，顯示實

驗浴組成物和結果。

[0101]在實驗編號9及10中，使用每當量銅對3當量之HEDTA/Quadrol。

[0102]在實驗編號11之啓始，添加進一步增加量之HEDTA和Quadrol，直到每當量銅對總計6當量之HEDTA/Quadrol(實驗編號16)。

[0103]圖5顯示出錯合劑對沉積率之效果。由該結果可見，增加HEDTA和Quadrol之濃度並未導致沉積率增加。相反地，可觀察到較低沉積率之趨勢，當添加更多之HEDTA/Quadrol。

表8：水平線裝配

實驗名稱	9	10	11	12	13	14	15	16
HEDTA	32.1g/l	32.1g/l	32.1g/l	32.1g/l	32.1g/l	32.1g/l	32.1g/l	32.1g/l
Quadrol	2.3 g/l	2.3 g/l	2.3 g/l	2.3 g/l	2.3 g/l	2.3 g/l	2.3 g/l	2.3 g/l
Cu ²⁺	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l	2.5 g/l
H ₂ PO ₄ ⁻	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l	9.1 g/l
KOH	10 g/l	10 g/l	10 g/l	10 g/l	10 g/l	10 g/l	10 g/l	10 g/l
乙醛酸	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l	4.5 g/l
穩定劑	10mg/l	10mg/l	10mg/l	10mg/l	10mg/l	10mg/l	10mg/l	10mg/l
HEDTA (額外的)	0 g/l	0 g/l	6.6 g/l	12.1g/l	17.6g/l	23.1g/l	28.6g/l	34.1g/l
Quadrol (額外的)	0 g/l	0 g/l	0.5 g/l	0.9 g/l	1.3 g/l	1.7 g/l	2.1 g/l	2.4 g/l
溫度[°C]	55	55	55	55	55	55	55	55
銅沉積率 [µm/10 分鐘]	0.41	0.30	0.28	0.28	0.28	0.28	0.27	0.24

範例4：二錯合劑(EDDS和HEDTA)比例之變化

[0104]實驗係如範例1一般進行。

表9：

總錯合劑對銅之比例 (i+ii) : Cu	錯合劑比例 (i EDDS): (ii HEDTA)
3.1:1	1:31
3.1:1	1:8
3.1:1	1:4
3.1:1	1:0.05

浴組成物

Cu ²⁺	2.5 g/l
KOH	8 g/l
穩定劑	2 mg/l
乙醛酸	4.6 g/l
溫度	45°C

沉積時間：10分鐘

[0105] 實驗進一步細節和結果係提供於表10中。

表10

EDDS:HEDTA 比例	鍍合劑：銅	晶種層[μm]	銅厚度[μm]		粗糙度 Sq [nm]	附註
			平均	標準差		
1:31	3.1:1	0.344	0.196	0.01	7	
1:8	3.1:1	0.344	0.264	0.01	8	
1:4	3.1:1	0.344	0.266	0.04	8	
1:0.05	3.1:1	0.344	0.081	0.05	42	非均質沉積
1:4	0.5:1	0.344	-0.001	0.01	6	浴接近於不穩定，產生H ₂
1:4	3.1:1	0.344	0.266	0.04	8	
1:4	11:1	0.344	0.921	0.06	54	浴接近於不穩定，產生H ₂ ，不受控制的生成

[0106] 二錯合劑(EDDS和HEDTA)比例變化之結果係顯示於圖6中。最高的銅厚度係於EDDS對HEDTA之比例為1:8和1:4時到達。在比例為1:0.05時，銅厚度強大地減少且粗糙度強烈地增加。

範例5：銅對總錯合劑(EDDS和HEDTA)比例之變化

[0107] 實驗係如範例1一般進行。

表11

總錯合劑對銅之比例 (i+ii) : Cu	錯合劑之比例 (i EDDS): (ii HEDTA)
0.5:1	1:4
3.1:1	1:4
11:1	1:4

浴組成物

Cu ²⁺	2.5 g/l
KOH	8 g/l
穩定劑	2 mg/l
乙醛酸	4.6 g/l
溫度	45°C

沉積時間：10分鐘

[0108] 實驗進一步細節和結果係提供於表10中。

[0109] 銅對總錯合劑(EDDS和HEDTA)比例變化之結果係顯示於圖7中。增加總錯合劑對銅之比例同時也增加銅厚度和粗糙度。在總錯合劑對銅之比例為0.5:1和11:1時，銅浴是不穩定的，具比例為3.1:1時該浴是穩定的。

【符號說明】

(無)

發明摘要

※ 申請案號：103111227

※ 申請日：103.3.26

※ IPC 分類：C23C18/40 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

無電解銅電鍍液

ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION

【中文】

本發明係關於一種無電解水性銅電鍍液，其包含：

- 一銅離子源，
- 一還原劑或是一還原劑源，以及
- 一組合物，該組合物包含：
 - i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸以及至少一聚胺基單琥珀酸之混合物，以及
 - ii) 一或多種擇自於由乙二胺四乙酸、N'-(2-羥乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸以及 N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺所構成之群組之化合物，
 作為錯合劑，

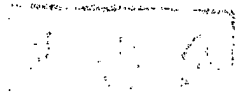
以及關於一種利用該溶液而用於無電解銅電鍍的方法，以及使用該溶液用於電鍍基材的用途。

【英文】

The invention relates to an electroless aqueous copper plating solution, comprising

- a source of copper ions,
- a reducing agent or a source of a reducing agent, and
- a combination of
 - i) at least one polyamino disuccinic acid, or at least one polyamino monosuccinic acid, or a mixture of at least one polyamino disuccinic acid and at least one polyamino monosuccinic acid, and
 - ii) one or more of a compound which is selected from the group consisting of ethylenediamine tetraacetic acid, N'-(2-Hydroxyethyl)-ethylenediamine-N,N,N'-triacetic acid, and N,N,N',N'-Tetrakis (2-hydroxypropyl)ethylenediamine,
 as complexing agents,

as well as to a method for electroless copper plating utilizing said solution and the use of the solution for the plating of substrates.



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。（無）

110.0005

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

申請專利範圍

1. 一種無電解水性銅電鍍液，其包含：
 - 一銅離子源，
 - 一還原劑或是一還原劑源，以及
 - 一組合物，該組合物包含：
 - i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸以及至少一聚胺基單琥珀酸之混合物，以及
 - ii) 一或多種擇自於由乙二胺四乙酸、N'-(2-羥乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸以及 N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺所構成之群組之化合物，
作為錯合劑。
2. 如請求項第1項之無電解水性銅電鍍液，其包含作為錯合劑之一組合物，該組合物包含：
 - i) 至少一聚胺基二琥珀酸，或是至少一聚胺基單琥珀酸，或是至少一聚胺基二琥珀酸和至少一聚胺基單琥珀酸的混合物，以及
 - ii) N'-(2-羥基乙基)-乙二胺-N,N,N'-三乙酸，以及
 - iii) N,N,N',N'-四(2-羥丙基)乙二胺。
3. 如請求項第1或2項之無電解水性銅電鍍液，其中該錯合劑i)係至少一聚胺基二琥珀酸。
4. 如請求項第1或2項之無電解水性銅電鍍液，其中該錯合劑i)係乙二胺二琥珀酸。

5. 如請求項第1或2項之無電解水性銅電鍍液，其中所有錯合劑i)+ii)或是i)+ii)+iii)相對於銅離子之莫耳比係在1:1至10:1的範圍內。
6. 如請求項第1或2項之無電解水性銅電鍍液，其中該還原劑係擇自於乙醛酸及甲醛。
7. 如請求項第1或2項之無電解水性銅電鍍液，其中該溶液進一步包含一或多種穩定劑。
8. 如請求項第7項之無電解水性銅電鍍液，其中該一或多種穩定劑係擇自於聯吡啶類、啡啉、氫硫苯并噻唑、硫脲或是其衍生物、氰化物、硫氰酸鹽、碘化物、乙醇胺、如聚丙醯胺、聚丙醯酸樹脂、聚乙二醇或是聚丙二醇之聚合物或是其等之共聚物。
9. 如請求項第1或2項之無電解水性銅電鍍液，其中該溶液進一步包含一氫氧根離子源。
10. 一種用於無電解銅電鍍之方法，該方法包含使一基材和如請求項1-9項中任一項之無電解銅電鍍液接觸。
11. 如請求項第10項之方法，其中該基材係一由玻璃、陶瓷或是塑膠所製成之基材，較佳係具有至少 1m^2 之表面積。
12. 如請求項第10或11項之方法，其中該基材係一玻璃基材，較佳係一玻璃面板。
13. 如請求項第10或11項之方法，其中在該基材上，形成有一具粗糙度為5-40nm之銅層，粗糙度表示為均方根粗糙度參數(RMS)。
14. 一種如請求項第1-9項中任一項之無電解銅電鍍液之用

途，其係用於電鍍印刷電路板、積體電路基材、晶圓、模製互連裝置、顯示器、顯示器構件或是塑膠部件。

15. 一種如請求項第1-9項中任一項之無電解銅電鍍液之用途，其係用於電鍍玻璃基材，特別是用於顯示器之玻璃面板。