

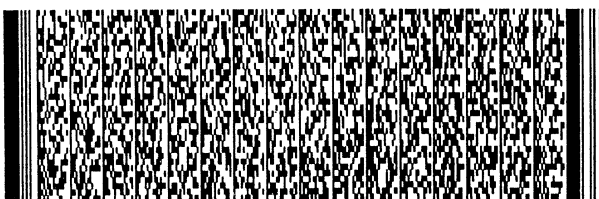
申請日期： 91. 6. 5	案號： 91112064
類別： C25D 17%	

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	銅電鍍方法
	英文	ELECTROLYTIC COPPER PLATING METHOD
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 土田英樹 2. 日下大
	姓名 (英文)	1. HIDEKI TSUCHIDA 2. MASARU KUSAKA
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國埼玉縣蓮田市見沼町15-26 15-26, Minuma-cho, Hasuda-shi, Saitama, Japan 2. 日本國埼玉縣北足立郡稻町小室5484-13 5484-13, Komuro, Inamachi, Kitaadachi-gun, Saitama, Japan
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 希普列公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. SHIPLEY COMPANY, L. L. C.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國·麻州01752·馬爾柏洛·森林街455號 455 Forest Street, Marlborough, Massachusetts 01752, USA
	代表人 姓名 (中文)	1. 達瑞爾·P·弗里基
	代表人 姓名 (英文)	1. DARRYL P. FRICKEY



申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	3. 林慎二郎
	姓 名 (英文)	3. SHINJIRO HAYASHI
	國 籍	3. 日本
	住、居所	3. 日本國埼玉縣埼玉市1丁目大和田町350-10美爾塔克思宿舍內 C/O dormitory of Meltex, 350-10, Oowada-cho, 1-chome, Saitama-shi, Saitama, Japan
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2001/06/07 特願2001-172312

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

[發明背景]

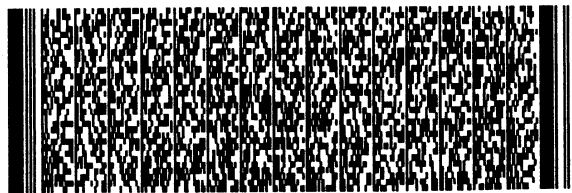
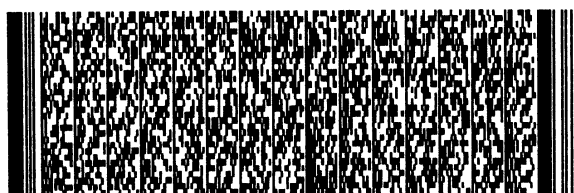
本發明係有關一種銅電鍍方法，尤其，本發明係有關一種不損及鍍銅外觀且應用於形成填充之通路孔洞的銅電鍍方法。

在產業上有使印刷電路板更薄且更高密度以達成高性能，使電子裝置微小化的強烈需求，起始於個人電腦。達成此種需求之一方法係使用利用在各層上形成圖樣再連續層合各層之組裝技術所製造之多層印刷電路板（組裝印刷電路板）。

近年來，已發展一種稱為“通路填充”之方法用於填充此種具有導體且電氣地連接鄰近組裝印刷電路板之印刷電路板的整個通路孔洞（或通路）。此方法藉由能夠增加印刷電路板的有效表面積，且與藉由習知技藝方法僅能電鍍通路內壁相較下即使是小直徑通路亦獲得適當的電氣連接而有效使印刷電路板微小化且增加密度。

公開的通路填充方法包含藉由印刷法以導電糊膏填充通路的方法，僅活化通路底材上之導電層且累積無電銅鍍層之方法，及使用銅電鍍之方法。

然而，因為導電糊膏為銅與有機物質的混合物，其比金屬銅具有更低的導電率，使得其在小直徑通路中難以達成適當的電氣連接，而此無法被視為使印刷電路板微小化及增加密度的有效方法。再者，藉由印刷法填充需以黏稠糊膏填充小直徑，非連通之孔洞，而糊膏的黏度使其難以完全地予以填充不留下空氣孔隙。在通路填充物質為高度



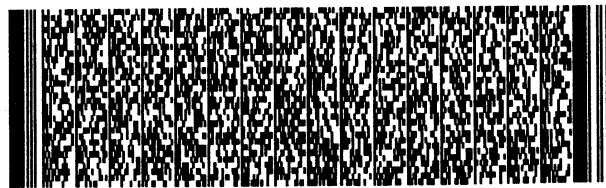
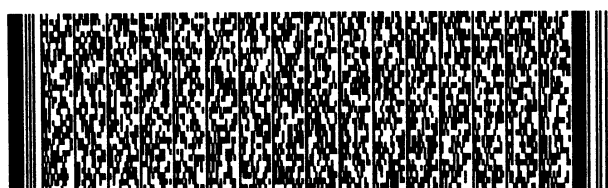
五、發明說明 (2)

導電金屬銅鍍物之點上使用無電鍍銅之方法優於導電糊膏法，但具有鍍物之電鍍速度慢之生產率問題。使用高速度無電銅電鍍浴的鍍物電鍍速度為約 $3\mu\text{m/hr}$ ，但當使用於利用銅電鍍填充直徑 $100\mu\text{m}$ 且深度 $100\mu\text{m}$ 之一般盲通路時，此耗費30小時或更長而具有極差的生產率。

相對地，銅電鍍具有 10 至 $50\mu\text{m/hr}$ 之快速電鍍速度，而與無電銅電鍍相較下可大大地縮短時間。結果，預期應用銅電鍍於通路。然而，當電鍍銅在整個通路內壁上時，為了適當地填充通路不留下空氣孔隙，接近底材內部通路的電鍍速度必須比在開口處的電鍍速度快。若接近底材的電鍍速度與開口處的電鍍速度相同或更慢，則無法適當地填充，或在以電鍍銅填充通路完成前阻塞開口處，在內部留下空氣。任一情況在實務上皆無法維持。因此，為了適當地填充通路，必須小心地調整電鍍條件使得可適當地電鍍金屬。

通常，使用含有特定硫酸鹽化合物之銅電鍍溶液（以亮光劑起始）製造印刷電路板，且一般而言，電解條件為使用可溶陽極如磷酸鹽銅陽極之直流電電解。然而，藉由可溶陽極之電鍍具有問題如在電解期間及停止電解後銅電鍍浴不穩定，而在之後使用時，銅電鍍溶液在形成銅電鍍物期間產生團塊，損及電鍍物外觀且使通路填充不穩定。

於改良通路填充之一方法中，由日本未審查專利申請案第2000-68651號所揭露之使用含有特定硫酸鹽化合物之銅電鍍溶液及PPR（脈衝周期反流）電流之銅電鍍方法藉由



五、發明說明 (3)

使用 PPR 電流控制特定之硫酸鹽化合物對基板的吸附和解吸，但並未解決由使用可溶陽極所造成之上述問題。

改良通路填充之另一方法為使用不可溶陽極之銅電鍍方法。然而，此方法具有所使用之所有陽極皆為不可溶陽極，且因其昂貴，而使不可溶陽極提昇整個系統成本的問題。使用不可溶陽極亦需重新補充所用之電鍍浴所消耗之鹼式碳酸銅及氧化銅，而此導致雜質如含於重新補充之銅鹽中之氯、鐵、或鎳混合至電鍍浴中的問題。

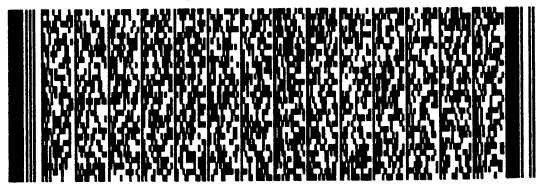
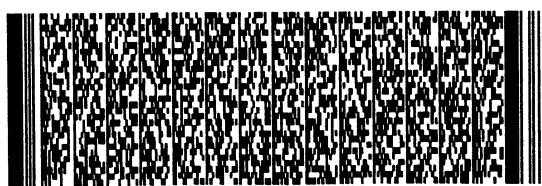
[發明概述]

反映此種情況，本發明之目的係提供一種在基板上電鍍銅的方法，其係使用銅電鍍溶液，特別是含有特定硫酸鹽化合物之銅電鍍溶液，並使用不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解，由而使用該銅電鍍溶液藉由連續銅電鍍所電鍍出之銅形成精細電鍍膜，且此電鍍物具有令人滿意之外觀及令人滿意之通路填充性質。

本發明係有關一種銅電鍍方法，其中將銅電鍍應用於基板，且使用不可溶陽極對供給予該銅電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解。

本發明亦有關一種銅電鍍方法，其中於保有銅電鍍溶液且具有該可溶陽極或具有該可溶陽極及不可溶陽極之銅電鍍浴中使用可溶陽極將銅電鍍應用於基板，在該電鍍後，使用該不可溶陽極對使用於上述銅電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解。

再者，本發明係有關一種銅電鍍方法，其中，在包括



五、發明說明 (4)

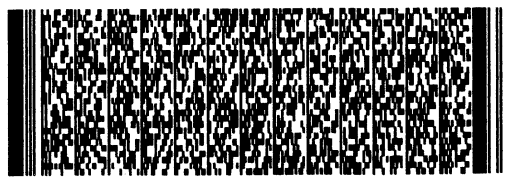
具有可溶陽極之主浴，具有不可溶陽極之仿真電解浴，及連接該主浴與該仿真電解浴以使銅電鍍溶液循環之循環導管之多浴銅電鍍裝置中，上述之銅電鍍溶液係貯存在該主浴及該仿真電解浴中，且使用該可溶陽極於該主浴中將銅電鍍應用於基板，而在經由該循環導管在該主浴與該仿真電解浴間循環上述之銅電鍍溶液時使用該不可溶陽極於該仿真電解浴中同時對銅電鍍溶液施加仿真電解，或者在該電鍍後使用該不可溶陽極於該仿真電解浴中施加仿真電解。

本發明亦提供一種鍍銅的方法，包括下述步驟：使欲電鍍之基板與銅電鍍溶液接觸，將電流密度施加於銅電鍍溶液以在基板上鍍銅，及使用不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解。

於另一方面，本發明係提供一種鍍銅的方法，包括下述步驟：使用包括銅電鍍溶液及可溶陽極之銅電鍍浴在基板上電鍍銅；在銅電鍍後以不可溶陽極取代可溶陽極；及使用不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解。

於又一方面，本發明係提供一種鍍銅的方法，包括下述步驟：藉由將電流密度施加於可溶陽極使用包括銅電鍍溶液，可溶陽極和不可溶陽極之銅電鍍浴在基板上電鍍銅；然後使用不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解。

本發明之另一具體實例為鍍銅的方法，包括下述步驟：提供包括具有可溶陽極之主浴，具有不可溶陽極之仿真電解浴，及連接主浴與仿真電解浴之循環導管（此循環導管使主浴與仿真電解浴間之流體連通）之多浴銅電鍍裝



五、發明說明 (5)

置；提供銅電鍍溶液予主浴及仿真電解浴；使欲電鍍之基板與銅電鍍溶液在主浴中接觸；在經由循環導管使銅電鍍溶液在主浴與仿真電解浴間循環時施加電流密度於可溶陽極及不可溶陽極。

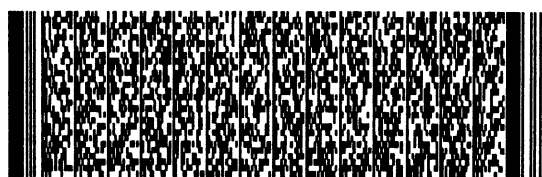
本發明又提供一種鍍銅的方法，包括下述步驟：提供包括具有可溶陽極之主浴，具有不可溶陽極之仿真電解浴，及連接主浴與仿真電解浴之循環導管（此循環導管使主浴與仿真電解浴間之流體連通）之多浴銅電鍍裝置；提供銅電鍍溶液予主浴；使欲電鍍之基板與銅電鍍溶液在主浴中接觸；施加電流密度於可溶陽極以在基板上鍍銅；使用循環導管將銅電鍍溶液自主浴餵入至仿真電解浴；對銅電鍍溶液施加仿真電解；然後使用循環導管將銅電鍍溶液自仿真電解浴餵入至主浴。

[發明之詳細說明]

本發明之一模式為銅電鍍方法，其中對基板施加銅電鍍，且使用不可溶陽極對供給予該銅電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解。

於此方法中，首先，對基板施加銅電鍍。“銅電鍍”係指於銅電鍍浴中在陽極存在下電鍍欲施加銅電鍍之基板，而將銅鍍在該基板上。應用於本發明之銅電鍍方法可為任何所要之標準方法沒有特別限制。

使用於銅電鍍之陽極可為不可溶陽極或可溶陽極。通常，當使用可溶電極在基板上施加電鍍銅時，基於以下所解釋的原因而使電鍍浴經常變得不穩定。因為本發明之銅



五、發明說明 (7)

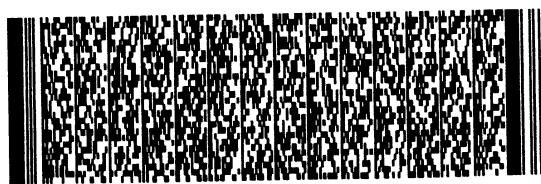
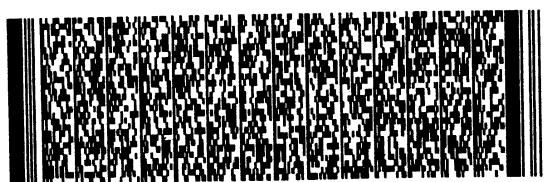
後以不可溶陽極取代可溶陽極。此處“取代”係指將不可溶陽極設定為具有仿真電解中之陽極的功能。此可溶陽極可保留在銅電鍍溶液中只要其不作為仿真電解中之陽極即可，或者其可自銅電鍍溶液予以移除。

本發明之另一模式為使用保有銅電鍍溶液且具有該可溶陽極及不可溶陽極之銅電鍍浴中之可溶陽極將銅電鍍在基板上，及在該電鍍後，使用該不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解之銅電鍍方法。

於此模式中，使用具有可溶陽極及不可溶陽極之銅電鍍浴。該種銅電鍍浴可為任何所要之型式只要其具有可溶陽極及不可溶陽極且可保有銅電鍍溶液即可，而且不施以任何特別限制如尺寸或形狀只要其提供本發明之功效即可。由於此電鍍浴具有可溶陽極及不可溶陽極，此模式具有雖然自銅電鍍轉換電解，但可藉由轉換經充電之陽極而予以簡單地轉換之優點。

本發明之另一種模式為一種銅電鍍方法，其中在包括具有可溶陽極之主浴，具有不可溶陽極之仿真電解浴，及連接該主浴與該仿真電解浴以使銅電鍍溶液循環之循環導管之多浴銅電鍍裝置中，銅電鍍溶液係貯存在該主浴及該仿真電解浴中，及使用該可溶陽極在該主浴中將銅電鍍在基板上，而且在經由該循環導管使銅電鍍溶液在該主浴與該仿真電解浴間循環時使用該不可溶陽極在該仿真電解浴中進行仿真電解。

此模式的特徵為使用多浴銅電鍍裝置。該多浴銅電鍍



五、發明說明 (8)

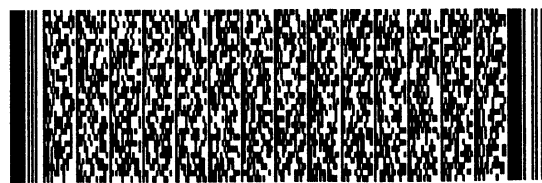
裝置包括具有可溶陽極之主浴，具有不可溶陽極之仿真電解浴，及連接該主浴與該仿真電解浴以使銅電鍍溶液循環之循環導管。主浴及仿真電解浴並不施以任何特別限制如尺寸或形狀只要兩者可保有銅電鍍溶液且前者可電鍍銅而後者可仿真電解即可。此外，循環導管可為任何所要之型式只要其可在主浴與仿真電解浴間循環銅電鍍溶液即可。例如，該導管可為具有設置之原使得其可餵入溶液之型式。

主浴與仿真電解浴係藉由循環導管予以連接，但為完全地或實質地電氣絕緣者。因此，主浴與仿真電解浴可裝配前者為電鍍銅及後者為仿真電解之不同陽極。

此外，本發明之多浴銅電鍍裝置必須具有主浴及仿真電解浴各至少一個，但浴的數目並無特別限制，且此裝置可具有各超過一個。

由於在此模式中銅電鍍溶液係在主浴與仿真電解浴間循環，故可同時進行銅電鍍及仿真電解。例如，可在中斷或不中斷銅電鍍時施加仿真電解，及可在中斷銅電鍍時僅視需要間歇地施加仿真電解。循環導管中之銅電鍍溶液的流動速率可為恆定或適當變化，而且銅電鍍溶液可間歇地予以循環。

本發明之另一模式為一種銅電鍍方法，其中在包括具有可溶陽極之主浴，具有不可溶陽極之仿真電解浴，及連接該主浴與該仿真電解浴以使銅電鍍溶液循環之循環導管之多浴銅電鍍裝置中，銅電鍍溶液係貯存在該主浴中，使



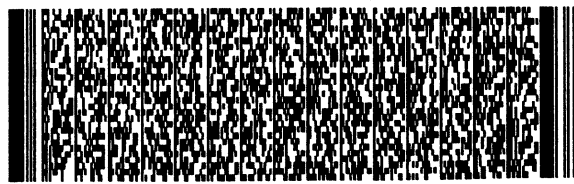
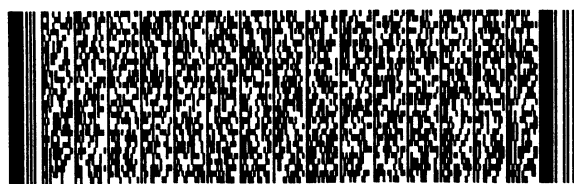
五、發明說明 (9)

用該可溶陽極於該主浴中將銅電鍍在基板上，然後經由該循環導管將使用於該電鍍之銅電鍍溶液餵入該仿真電解浴中，使用該不可溶陽極於該仿真電解浴中對使用於該電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解，在該仿真電解後，經由該循環導管將銅電鍍溶液餵入該主浴中。

此模式使用如上述之多浴銅電鍍裝置，但特徵為在主浴中電鍍銅後施加仿真電解。於此模式中，可在主浴與仿真電解浴間循環溶液時進行仿真電解，或可使用批次系統，其中在將設定量之銅電鍍溶液自主浴餵入仿真電解浴後終止餵入溶液，在仿真電解浴中進行仿真電解，然後使銅電鍍溶液回到主浴。以操作情形的角度來看，較佳在循環溶液時進行仿真電解。

使用於本發明之銅電鍍溶液可為任何溶液只要其可電鍍銅即可。實例包含含有一種或多種硫酸銅，氯化銅，烷磺酸銅及焦磷酸銅之溶液，但不限於這些。銅電鍍溶液較佳含有硫酸銅。在以下說明銅電鍍時列出硫酸銅電鍍溶液的典型實例。又，由硫酸銅電鍍溶液之下述說明及由公共來源熟知此項技藝者可輕易地決定各事項如其他電鍍溶液的組成及成分。

使用於本發明之銅電鍍溶液較佳含有具有結構 $-X-S^-$
 $-Y-$ 之化合物。上述化合物之結構中之X及Y較佳為各自選自由氫、碳、氮、硫，及氧所組成組群之原子。為了方便，在本說明書中，上述之化合物稱為“硫酸鹽化合物”。X及Y更佳為各自選自由氫、碳、氮，及硫所組成組



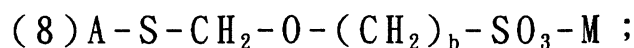
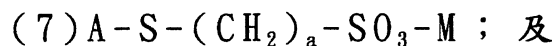
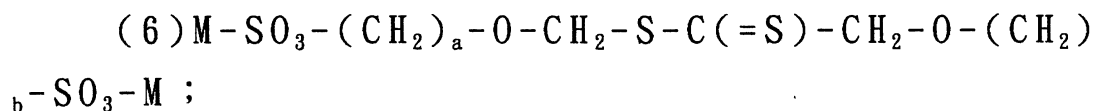
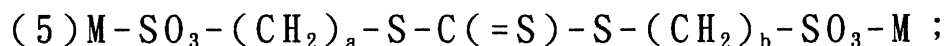
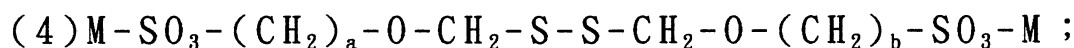
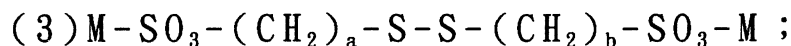
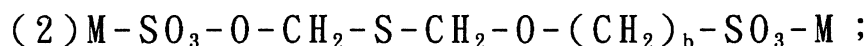
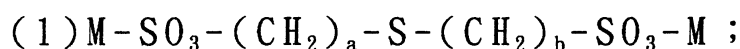
五、發明說明 (10)

群之原子。X及Y又更佳為各自選自由氫、碳，及硫所組成組群之原子，且僅在兩者皆為碳時X與Y才可相同。

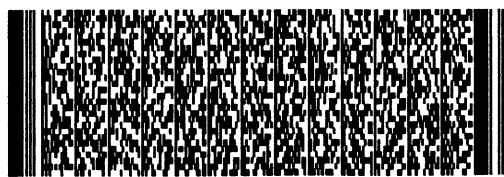
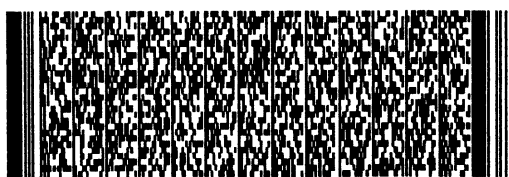
又，上述之式 $-X-S-Y-$ 顯示S的價數為2，但此並不意指原子Y及X的價數為2。原子X及Y可以任何其他所要之原子予以鍵結，視其價數而定。例如，若X為氫，則此產生結構 $H-S-Y$ 。

此磺酸鹽化合物更佳為具有分子內磺酸基或磺酸之鹼金屬鹽基之化合物。該分子可具有超過一個磺酸基或其鹼金屬鹽基。

硫酸鹽化合物又更佳為具有分子內結構 $-S-CH_2O-R-SO_3-M$ 之化合物，或具有分子內結構 $-S-R-SO_3-M$ 之化合物（式中M為氫或鹼金屬，及R為含有3至8個碳之烷基）。硫酸鹽化合物又更佳為具有一個下述結構(1)至(8)之化合物：



其中上式(1)至(8)中，a及b為3至8之整數；M為氫或



五、發明說明 (11)

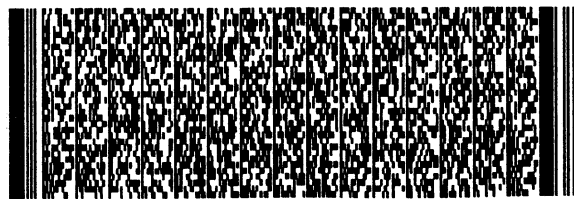
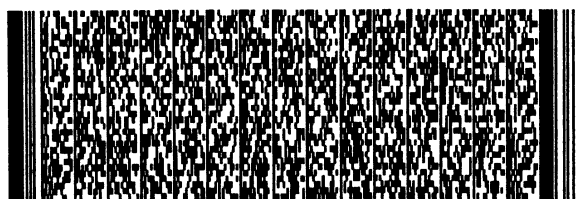
鹼金屬；及A為氫，具有1至10個碳之烷基，芳基，包括1至6個氮及1至20個碳之直鏈或環狀胺化合物，或包括1至2個硫，1至6個氮，及1至20個碳之雜環化合物。

硫酸鹽化合物通常使用作為亮光劑，但即使是使用於其他目的時亦包含在本發明的範圍內。當使用硫酸鹽化合物時，可使用單獨一種或者併用兩種或更多種。

當硫酸鹽化合物使用作為亮光劑時，亮光劑的濃度可為，例如，0.1至100mg/L，較佳為0.5至10mg/L。小於0.1mg/L濃度之電鍍溶液對幫助銅鍍物的成長不具功效，而大於100mg/L則幾乎不具任何改良效果，因此由經濟的觀點來看為非所希望者。當使用於亮光劑以外之其他目的時硫酸鹽化合物的理想含量範圍可由熟知此項技藝者予以適當決定。

本案發明人發現增加由裂解上述硫酸鹽化合物-X-S-Y-之單鍵所產生之降解產物-X-S⁻或-Y-S⁻在銅電鍍期間呈現填充通路孔洞的性能而損及電鍍物的外觀。因此，上述硫酸鹽化合物中之X及Y可被取代。例如，上述亮光劑(1)M-SO₃-(CH₂)_a-S-(CH₂)_b-SO₃-M被認為產生M-SO₃-(CH₂)_a-S⁻或-S-(CH₂)_b-SO₃-M降解產物，但任一者皆可為-X-S⁻或-Y-S⁻。因此，為了方便，本說明書中硫酸鹽化合物的降解產物以“-X-S⁻”表示之。

又，含於銅電鍍溶液中之化合物-X-S⁻可為具有僅有裂解之硫酸鹽化合物-X-S-Y-中之單鍵X-S或S-Y的結構而無其他裂解之分子內部份的化合物，或該降解產物可為具



五、發明說明 (12)

有鍵結於X之進一步降解部份同時保持結構“-X-S⁻”之化合物，或者這些化合物之數種類型的混合物。

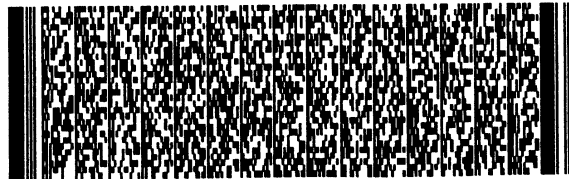
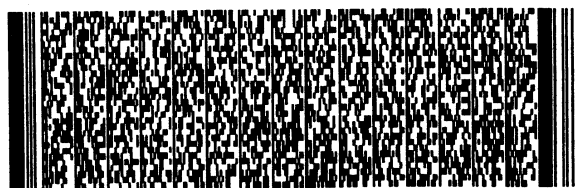
可使用任何所要的標準方法測量具有結構“-X-S⁻”之化合物(其為硫酸鹽化合物的降解產物)的濃度。實例為方法如高速液體層析術，但並不限於這些。當使用高速液體層析術時，其可在電鍍溶液上直接進行，或若有外來物質干擾測量，則該方法可在處理如移除外來物質後予以施加。

當僅有單一-X-S⁻化合物時，該單一化合物的濃度相對應於具有結構“-X-S⁻”之化合物的濃度，而在數種類型之-X-S⁻化合物之混合物之情形下，各化合物之濃度的總和相對應於具有結構“-X-S⁻”之化合物的濃度。

通常，銅電鍍溶液含有平衡離子如金屬離子或水合氫離子與“-X-S⁻”化合物。因此，本發明包含具有結構“-X-S-H”之化合物，除了被視為“-X-S⁻”化合物之活性機制的特定情形之外。

本發明中，利用追縱“-X-S⁻”化合物的濃度以依據濃度調整仿真電解期間的電解量，且亦可使用於調整循環於多浴銅電鍍裝置中之銅電鍍溶液的量。

雖然不希望被理論所侷限，但一般認為在銅電鍍溶液中產生具有結構“-X-S⁻”之化合物的主要機制為當使用可溶陽極如磷酸銅時，例如，當終止電解時可溶陽極與硫酸鹽化合物反應，而裂解硫酸鹽化合物中之S-X或S-Y單鍵以產生具有結構“-X-S⁻”之化合物。亦認為上述之硫酸



五、發明說明 (13)

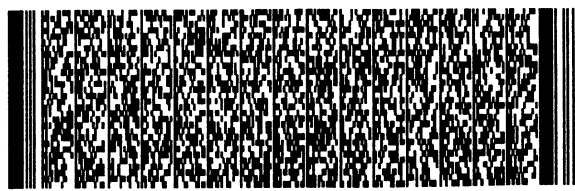
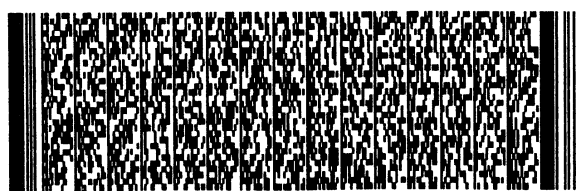
鹽化合物在銅電鍍期間接收來自陰極之電子，而這些裂解硫酸鹽化合物中之單鍵 $S-X$ 或 $S-Y$ 以產生具有結構

“ $-X-S^-$ ”之化合物。又認為亦自陽極接收到當 Cu^0 自可溶陽極變成 Cu^{2+} 時所釋放的電子，造成硫酸鹽化合物具有結構“ $-X-S^-$ ”。

又不希望被理論所侷限，認為造成具有結構

“ $-X-S^-$ ”之化合物在銅電鍍溶液中產生負面效果的活性機制為該化合物與金屬離子如 Cu^+ 或 Cu^{2+} 進行離子鍵結，由於此鍵結化合物的存在而使電鍍金屬形成團塊，這些團塊產生負面效果如不良的光亮度並損及電鍍物的外觀。又認為當形成填充之通路孔洞時，降解產物與金屬離子間之上述鍵結化合物因在接近通路孔洞底部的金屬電鍍速度降低至與通路孔洞開口處的金屬電鍍速度相同或更低而造成不適當的通路填充，或留下空隙及由於通路孔洞的形狀而在填充通路孔洞時造成問題。

如上所說明，本發明之銅電鍍方法具有防止形成團塊而損及電鍍物的外觀，防止抑制通路孔洞填充，及回復外觀和通路填充的功效。此外，藉由防止形成團塊，獲得精細的銅電鍍膜。再度，不希望被理論所侷限，認為本發明藉由使用不可溶陽極對供給予銅電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解，將由於銅電鍍而在銅電鍍溶液中產生之具有結構“ $-X-S^-$ ”之化合物拉向該不可溶陽極再藉由接近於可溶陽極所產生之氧予以降解成無法在結構“ $-X-S^-$ ”上獲得之化合物，或藉由具有結構“ $-X-S^-$ ”之化合物氧化及轉



五、發明說明 (14)

化成具有結構“-X'-S-S-Y”(式中X'及Y'係各自為選自由碳、氮、硫，及氧所組成組群之原子)之化合物而降低具有結構“-X-S-”之化合物的含量。

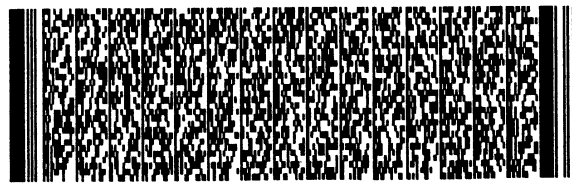
結果，認為本發明藉由使用不可溶陽極對供給予銅電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解，而無因裂解硫酸鹽化合物中之鍵S-X或S-Y所產生之降解產物，或該種產物的濃度可保持在設定範圍內而此浴可保持在能夠提供所要之銅電鍍的狀態。

然而，本發明的功效並無需藉由上述的機制予以達成，只要其具有構成且提供本發明的功效即可，所有該些情形均落在本發明之範圍內，即使是由那些上述者以外之其他機製或未明之機制所達成者。因此，例如，即使是不含上述硫酸鹽化合物-X-S-Y-者，提供本發明之功效的實例亦落在本發明的範圍內。

本發明之銅電鍍方法中，由不喪失電鍍物之光亮外觀的觀點來看，具有結構-X-S-之化合物的濃度較佳為不超過 $2.0\mu\text{mol/L}$ ，而由確保電鍍物具有光亮外觀的觀點來看，較佳為不超過 $1.0\mu\text{mol/L}$ ，更佳為不超過 $0.5\mu\text{mol/L}$ 。

此外，由產生令人滿意之通路填充的觀點來看，具有結構-X-S-之化合物的濃度較佳為不超過 $0.15\mu\text{mol/L}$ ，更佳為不超過 $0.1\mu\text{mol/L}$ 。

包括任何所要之材料的陽極均可使用於本發明所用之不可溶陽極，只要其為不將金屬溶解於銅電鍍溶液中之材



五、發明說明 (15)

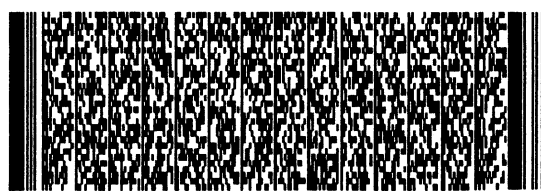
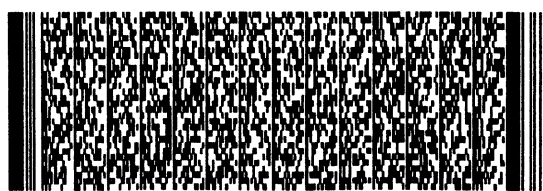
料即可。該種材料的實例包含氧化鈦、鉑包層之鈦、鉑、石墨、鐵素體、二氧化鉛塗覆之鈦及以鉑元素之氧化物塗覆之鈦，不銹鋼，以及鉛合金，但不限於這些。不可溶陽極較佳為氧化鈦、鉑包層之鈦、二氧化鉛塗覆之鈦、鉛合金、鐵素體，或不銹鋼。

本發明中之可溶陽極的實例包含磷酸銅及不含氧之銅，但不限於這些。

多浴銅電鍍裝置中之銅電鍍浴及主浴和仿真電解浴可具有任何所要數目之經安裝的可溶陽極及/或不可溶陽極，只要其不違反本發明之目的即可，且無特別限制。

當使用多浴銅電鍍裝置時，可溶陽極對不可溶陽極之表面積的比率通常為1：0.01至1：100，較佳為1：0.02至1：20，更佳為1：0.02至1：1，又更佳為1：0.02至1：0.1，最佳為1：0.02至1：0.05。當使用單浴銅電鍍裝置時，此比率通常為1：0.01至1：100，較佳為1：0.02至1：20，更佳為1：0.02至1：1，又更佳為1：0.02至1：0.01，最佳為1：0.02至1：0.05。因此，本發明之銅電鍍方法的優點為使獲得改良通路填充，改良電鍍物外觀，防止形成團塊，及形成精細電鍍膜同時使昂貴之不可溶陽極的表面積最小化之使用不可溶陽極的效果成為可能。

本發明之方法中在仿真電解期間陽極較佳以電解膜或陶瓷膜予以塗覆。因為如此做可使在仿真電解期間電鍍在陽極上的銅達到最小，而此可使在仿真電解期間銅的消耗達到最小。只要可使銅電鍍至陽極上達到最小，任何所要

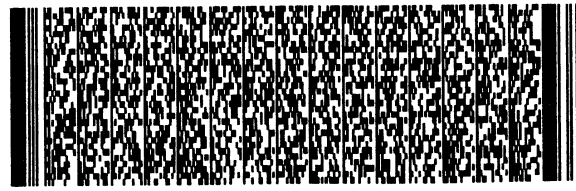
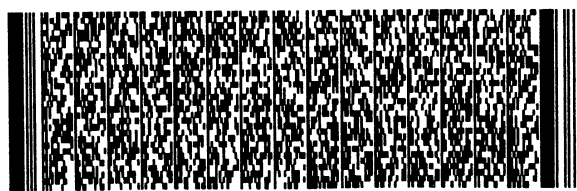


五、發明說明 (16)

之種類的膜均可使用。

直流電，PPR電流，或交替電流種類之任一種可如所希望般使用於本發明方法中之銅電鍍及仿真電解。相同種類之電流或不同種類之電流均可使用於銅電鍍及仿真電解。同樣地，陽極電流密度可相同或不同。施加之陽極電流密度係依據銅電鍍浴的種類予以適當設定，但在直流電的情形下，此通常為 0.1 至 $10\text{A}/\text{dm}^2$ ，較佳為 1 至 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 。小於 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ 增加陽極表面積不符合經濟效益，而大於 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 為非所要者，因為在電解期間由陽極所產生的氧會增加銅電鍍溶液中之成分的氧化降解。

本發明中，“PPR電流”係指電流方向具有循環地變化之脈衝波形，如正電解（電鍍）及反電解之短循環的電流。電流循環可如所希望般予以設定，但較佳為正電解時間長於反電解時間。例如，正電解時間為 1 至 50msec ，較佳為 10 至 20msec ，而反電解時間為 0.2 至 5msec ，較佳為 0.5 至 1msec 。小於 1msec 之正電解時間非為所要者，因為在銅的正常電鍍開始前電解終止，而大於 50msec 之正電解時間不被允許，因為接近於盲通路孔洞之密封端面的銅電鍍速度低於接近開口處的電鍍速度。小於 0.2msec 之反電解時間不被允許，因為接近盲通路孔洞之密封端面的銅電鍍速度低於接近開口處的電鍍速度，而大於 5msec 之反電解時間，因造成已沈積之銅膜溶解，增加填充盲通路孔洞所需的時間而反生產。再者，上述之PPR電流亦可在正電解與反電解間具有休息時間，在此期間無電流流動。



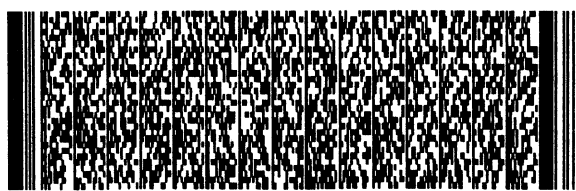
五、發明說明 (17)

當使用PPR電流時正電解電流密度通常為0.1至20A/dm²，較佳為0.5至5A/dm²。反電解電流密度通常為0.1至200A/dm²，較佳為1至25A/dm²。電解期間電流密度的比率通常為1至10，較佳為2至5反電解對1正電解。電解期間電流密度的比率低於1反電解對1正電解使得其難以使接近盲通路孔洞之密封端面的銅電鍍速度低於接近開口處的電鍍速度，因為接近盲通路孔洞之開口處之吸附的硫酸鹽化合物無法被適當地解吸，而電解期間電流密度的比率大於10反電解對1正電解則因造成已沈積之銅膜溶解而易於增加填充盲通路孔洞所需的時間。

本發明中，“交替電流種類”係指使用直流電與交流電兩種，其中交流電係相對應於上述PPR電流中之反電解。交流電期間，上述PPR電流中之反電解時間通常設定於1至100循環，較佳為50至60循環。交替電流種類的其他條件與上述之PPR電流相同。

只要是為使用於銅電鍍溶液之標準組成，任何組成均可使用於本發明之銅電鍍溶液的基本組成無特別限制，且只要可達成本發明之目的即可。此基本組成可予以適當改變，如改變濃度或添加添加劑。例如，在硫酸銅電鍍溶液的情形下，此溶液為含有硫酸、硫酸銅，及水可溶氯化化合物作為基本成分之水溶液，且可使用該電鍍溶液基本成分沒有特別限制，只要其為使用於標準硫酸銅電鍍的基本組成即可。

硫酸銅電鍍溶液中之硫酸的濃度通常為30至400g/L，



五、發明說明 (18)

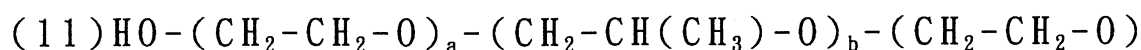
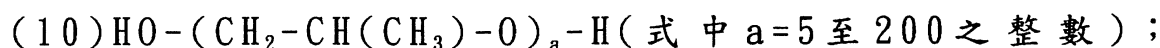
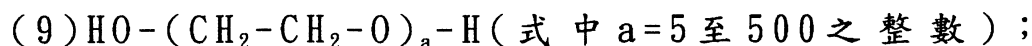
較佳為 170 至 210 g/L。例如，小於 30 g/L 之硫酸濃度降低電鍍浴的導電率，使得電鍍浴充電困難，而大於 400 g/L 之濃度阻礙硫酸銅溶解於電鍍浴中由而導致硫酸銅沈澱。

硫酸銅電鍍溶液中之硫酸銅的濃度通常為 20 至 250 g/L，較佳為 60 至 180 g/L。例如，小於 20 g/L 之硫酸銅濃度提供不適當供給銅離子至欲電鍍之基板，使得不可能電鍍正常的電鍍物，而大於 250 g/L 之濃度使得溶解困難。

只要其使用於標準硫酸銅電鍍溶液，任何所要之化合物均可使用於含於硫酸銅電鍍溶液中之水可溶氯化化合物。該水可溶氯化化合物的實例包含鹽酸、氯化鈉、氯化鉀，及氯化銨，但不限於這些。可使用一種水可溶氯化化合物，或可使用兩種或更多種之混合物。

本發明中含於硫酸銅電鍍溶液中之該水可溶氯化化合物的濃度(氯離子濃度)通常為 10 至 200 mg/L，較佳為 30 至 80 mg/L。例如，小於 10 mg/L 之氯離子濃度因添加劑如亮光劑及表面活性劑而阻礙正常作用，而大於 200 mg/L 之濃度非為所要者，因為其自陽極產生大量的氯氣。

若想要，使用於本發明之電鍍溶液可含有表面活性劑。一般使用作為銅電鍍溶液中之添加劑之任何所要之標準表面活性劑均可使用。表面活性劑之較佳實例為具有下述結構(9)至(13)之化合物，但不限於這些：

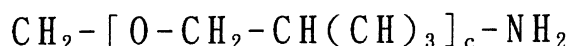
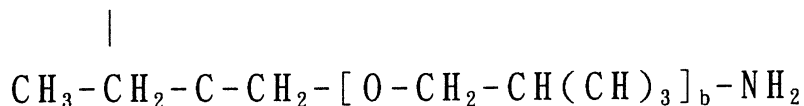


五、發明說明 (19)

c -H(式中 a 及 c 為整數，且 $a+c=5$ 至 250 之整數，且 $b=1$ 至 100 之整數)；

(12) $-(NH_2CH_2CH_2)_n-$ (式中 $n=5$ 至 500 之整數)；及

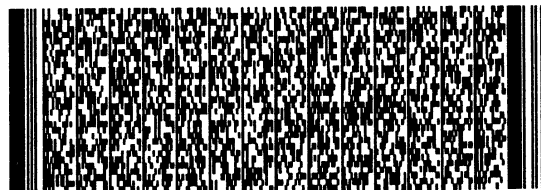
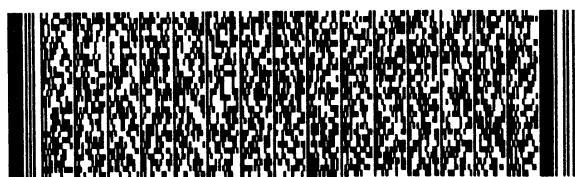
(13) $CH_2-[O-CH_2-CH(CH)_3]_a-NH_2$



(式中 a ， b 及 c 為 5 至 200 之整數)

使用於本發明之表面活性劑可為一種或者兩種或更多種之混合物。使用於本發明之表面活性劑的含量可為，例如， 0.05 至 10g/L ，較佳為 0.1 至 5g/L 。電鍍溶液中小於 0.05g/L 之濃度由於不適當的潤濕效應而產生許多針孔，使得其難以沈積正常的電鍍膜，而大於 10g/L 之濃度幾乎不具有任何相配的改良效果，因此由經濟的觀點來看為非所希望者。

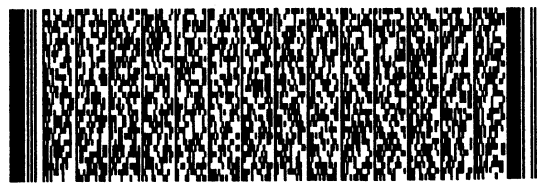
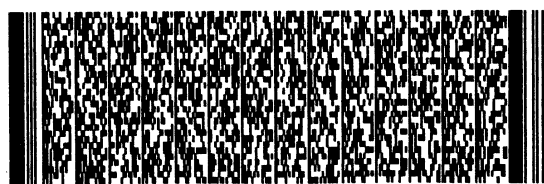
只要其可承受本發明方法的條件並藉由電鍍形成金屬膜，任何所要之材料均可使用於藉由本發明方法施加銅電鍍的基板。材料的實例包含樹脂、陶瓷，及金屬，但不限於這些。包括樹脂之基板的實例為印刷電路板，包括陶瓷之基板的實例為半導體晶圓，但不限於這些。金屬的實例包含矽，但不限於這些。包括金屬之基板的實例為矽晶圓，但不限於這些。因為本發明之方法在填充通路孔洞上特別優異，故供給予本發明之基板較佳為具有孔洞如貫穿



五、發明說明 (20)

孔洞或通路孔洞之基板，更佳為具有貫穿孔洞及/或通路孔洞之印刷電路板或晶圓。

使用於基板之樹脂的實例為熱塑性樹脂及環氧樹脂，包含但不限於聚烯烴樹脂，包含聚乙烯樹脂如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支鏈低密度聚乙烯、直鏈低密度聚乙烯、或超大分子聚乙烯、聚丙烯樹脂、聚丁二烯、聚丁烯樹脂、及聚苯乙烯樹脂；鹵化樹脂如聚氯乙烯樹脂、聚偏氯乙烯樹脂、聚偏氯乙烯-氯乙烯共聚物樹脂、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、或四氯乙烯；AS樹脂；ABS樹脂；MBS樹脂；聚乙烯基醇樹脂；聚丙烯酸酯樹脂如聚(丙烯酸甲酯)；聚甲基丙烯酸酯樹脂如聚(甲基丙烯酸甲酯)；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物樹脂；馬來酸酐-苯乙烯共聚物樹脂；聚乙酸乙烯酯樹脂；纖維素樹脂如丙酸纖維素樹脂或乙酸纖維素樹脂；環氧樹脂；聚醯胺樹脂如耐綸；聚醯胺亞胺樹脂；聚烯丙酸酯樹脂；聚醚亞胺樹脂；聚醚醚酮樹脂；聚環氧乙烷樹脂；各種聚酯樹脂如PET樹脂；聚碳酸酯樹脂；聚砜樹脂；聚乙烯基醚樹脂；聚乙烯醇縮丁醛樹脂；聚苯撐醚樹脂如聚氧化苯撐；聚硫化苯撐樹脂；聚對苯二甲酸丁烯酯樹脂；聚甲基戊烯樹脂；聚縮醛樹脂；氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；乙烯-氯乙烯共聚物；及與這些共聚物之摻合物；以及熱固性樹脂，包含但不限於二甲苯樹脂；鳥糞胺樹脂；苯二甲酸二烯丙酯樹脂；乙烯基酯樹脂；酚醛樹脂；不飽和聚酯樹脂；呋喃樹脂；聚亞胺樹脂；聚胺酯樹脂；馬來酸樹脂；三聚氰胺樹脂；脲醛樹



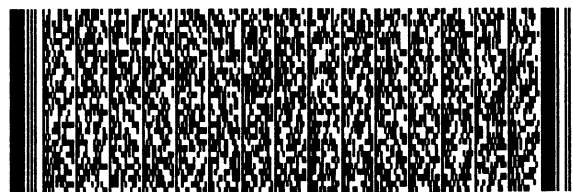
五、發明說明 (21)

脂；及這些之混合物。較佳樹脂為環氧樹脂、聚亞胺樹脂、乙烯基樹脂、酚醛樹脂、耐綸樹脂、聚苯撐醚樹脂、聚丙稀樹脂、氟化樹脂，及ABS樹脂。更佳之樹脂為環氧樹脂、聚亞胺樹脂、聚苯撐醚樹脂、氟化樹脂，及ABS樹脂。又更佳之樹脂為環氧樹脂及聚亞胺樹脂。樹脂基板可包括單一樹脂或數種樹脂。樹脂亦可塗覆或層合在其他基板的頂端上以形成複合材。再者，可使用於本發明之樹脂基板並不限於樹脂模製之產品，而可為在其間具有強化材料如玻璃纖維強化材料之樹脂的複合材，或塗覆至包括各種原料（包含陶瓷、玻璃，或金屬如矽）之基底上之樹脂膜。

可使用作為基板材料之陶瓷的實例包含氧化物陶瓷，如氧化鋁（ Al_2O_3 ），塊滑石（ MgO 、 SiO_2 ），鎂橄欖石（ $2MgO$ 、 SiO_2 ），malite（ $3Al_2O_3$ 、 $2SiO_2$ ），鎂氧（ MgO ），尖晶石（ MgO 、 Al_2O_3 ），及氧化鈹（ BeO ）；非氧化物陶瓷如氮化鋁或碳化矽；以及低溫燒結陶瓷，如玻璃陶瓷；但不限於這些。

欲藉由本發明方法予以電鍍之基板的部份在銅電鍍前施加導電率處理。例如，當藉由本發明方法利用銅電鍍以金屬銅填充通路時，首先，將通路的內壁製成導電性。任何所要之標準導電率方法均可使用於此導電率處理。導電率方法的實例包含各種方法如無電銅電解，直接電鍍，導電性晶粒黏著，或氣相電鍍，但不限於這些。

本方法之銅電鍍浴的電鍍溫度係依據電鍍浴的種類予



五、發明說明 (22)

以適當設定，但通常為 10°C 至 40°C ，較佳為 20°C 至 30°C 。低於 10°C 之電鍍溫度降低電鍍溶液導電率，此使得其在電解期間不可能提昇電流密度，阻礙電鍍物的成長速度，由而降低生產率，而大於 40°C 之電鍍溫度為非所希望者，因為有降解亮光劑的風險。

在藉由本發明方法電鍍銅期間並不反對攪拌，而且希望攪拌以平均供給銅離子及添加劑至欲電鍍之表面。可使用空氣攪拌或噴射噴霧作為攪拌方法。由增加溶解在電鍍溶液中之氧的觀點來看，較佳利用空氣攪拌。即使是藉由噴射噴霧予以攪拌時，亦可使用利用空氣之攪拌。再者，亦可進行敞口轉換過濾或循環過濾，且較佳藉由過濾器裝置對電鍍溶液施加循環過濾。此可平均電鍍溶液的溫度且亦移除雜質如電鍍溶液中之污物或渣屑。

藉由本發明方法電鍍基板製得在其基板頂端上具有銅層之複合材料。藉由本發明之銅電鍍在當使用銅電鍍溶液稍後施加銅電鍍時所獲得之複合材料的銅層中沒有造成團塊，而當使用於填充通路孔洞時達成無孔隙之通路填充。

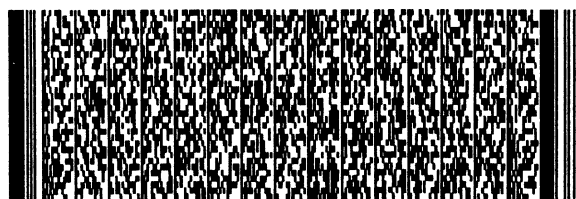
此外，本發明之方法可應用於垂直或水平電鍍設備。

藉由下述實施例詳細說明本發明，但該些實施例並不用於限制本發明的範圍。實施例中所提之各圖式中，1為導電電路，2為介電層及3為銅電鍍物。

實施例 1

使用單一浴及直流電之仿真電解

藉由將下述化學藥品溶解於蒸餾水中而製備銅電鍍溶



五、發明說明 (23)

液：200g/L硫酸銅五水合物，100g/L硫酸，50mg/L氯化物，1.5mg/L雙(3-磺基丙基)二硫化物二鈉(SPS)，1500mg/L陽離子性表面活性劑，375mg/L非離子性表面活性劑，及1000 μ g/L(5.6 μ mol/L)3-巰基-1-丙磺酸鈉鹽(MPS，東京化成出品)。MPS被視為因銅電鍍之SPS的降解產物。添加MPS刺激銅電鍍溶液的劣化。

將1.5L上述之銅電鍍溶液放置在Haring電解槽中，再使用可溶陽極或不可溶陽極對該銅電鍍溶液施加仿真電解。仿真電解的條件為23°C電鍍浴溫度，2A/dm²(2A)電流密度，及每升溶液1.33dm²之陽極面積。在可溶陽極時，使用磷酸銅陽極並進行仿真電解60分鐘。在不可溶陽極時，使用Pt/Ti篩網並進行仿真電解5至20分鐘。使用不施加仿真電解所製備之溶液作為對照組。

在仿真電解後，使用如上述處理之銅電鍍溶液將銅電鍍在基板上以製得25 μ m之累積厚度。使用具有直徑為120 μ m且深度為50 μ m之微通路孔洞之評估基板作為基板，並使用磷酸銅可溶陽極作為陽極。銅電鍍的條件為Haring電解槽，1.5L銅電鍍浴，23°C電鍍浴溫度，2A/dm²(2A)電流密度，及每升溶液1.33dm²之陽極面積。

在銅電鍍後，評估評估基板的通路填充。第1圖顯示使用經仿真電解處理之銅電鍍溶液在銅電鍍後之通路孔洞的截面照片。結果，當不施加仿真電解(0分鐘仿真電解)時，通路填充不適當。當藉由可溶陽極施加仿真電解60分鐘時，電鍍銅膜的厚度略為增加，但不足以完全地填充通



五、發明說明 (24)

路孔洞。

當藉由不可溶陽極施加仿真電解時，仿真電解5分鐘在通路填充上顯示並無改良，但經10分鐘處理，銅膜的厚度略為增加，而經15及20分鐘處理，完全地填充通路孔洞。

由這些發現，可清楚得知仿真電解修正通路孔洞填充的縮減。

實施例 2

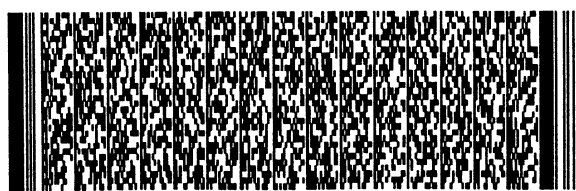
使用單一浴及PPR電流之仿真電解

在PPR電流條件下MPS對通路孔洞填充的效應

藉由將下述化學藥品溶解於蒸餾水而製備銅電鍍溶液：130g/L硫酸銅五水合物，190g/L硫酸、60mg/L氯化物、4mg/LSPS，及500mg/L非離子性表面活性劑，將3-巰基-1-丙磺酸鈉鹽(MPS，東京化成出品)添加至該銅電鍍溶液中至10至1000 $\mu\text{g/L}$ (0.056至5.6 $\mu\text{mol/L}$ 的濃度。使用沒有添加MPS所製備之溶液作為對照組。

將1.5L上述之銅電鍍溶液放置在Haring電解槽中，再對基板施加銅電鍍。使用具有直徑為155 μm 且深度為55 μm 之微通路孔洞之評估基板作為基板，並使用磷酸銅可溶陽極作為陽極。銅電鍍的條件為Haring電解槽，1.5L銅電鍍浴，20°C 電鍍浴溫度，2A/dm²電流密度，正/反(“F/R”)電流密度的比率=1/1，F/R時間的比率=10/0.5msec，及60分鐘電鍍時間。

在銅電鍍後，評估評估基板的通路填充。第2圖顯示



五、發明說明 (25)

在不同 MPS 濃度下使用銅電鍍溶液在銅電鍍後通路孔洞的截面照片。結果，當此溶液不含 MPS ($0 \mu\text{g/L}$) 時，完全地填充通路孔洞。當溶液含有 10 至 $1000 \mu\text{g/L}$ 之濃度的 MPS 時，通路填充隨著濃度增加而降低。在銅電鍍後視覺觀察銅膜外觀的結果，在 MPS 濃度達至 $100 \mu\text{g/L}$ 時電鍍物的外觀光亮，但於 $500 \mu\text{g/L}$ 及 $1000 \mu\text{g/L}$ 之濃度時變成半光亮。又，於 $500 \mu\text{g/L}$ 比於 $1000 \mu\text{g/L}$ 的外觀更光亮。

[仿真電解]

在使用上述含有 $1000 \mu\text{g/L}$ MPS 之銅電鍍溶液在上述條件下施加銅電鍍前，使用不可溶陽極或可溶陽極對該含有 MPS 之銅電鍍溶液施加仿真電解。使用磷酸銅陽極作為可溶陽極，並使用 Pt/Ti 篩網作為不可溶陽極。除了所使用之陽極的種類及電解的量之外，其餘的仿真電解條件與上述之銅電解條件相同。以在設置浴後立即使用不含 MPS 之銅電鍍溶液進行之銅電鍍作為對照組，並且使用沒有施加仿真電解之上述含有 $1000 \mu\text{g/L}$ MPS 之銅電鍍溶液進行銅電鍍。又，所有的銅電鍍均藉由可溶陽極予以進行。

在銅電鍍後，評估評估基板的通路填充。第 3 圖顯示在各種條件下於銅電鍍後之通路孔洞的截面照片。結果，當在設置浴後立即使用不含 MPS 之銅電鍍溶液 (1 號) 時，填充通路孔洞沒有施加仿真電解而且電鍍物的外觀光亮。當藉由含有 $1000 \mu\text{g/L}$ MPS 之銅電鍍溶液 (2 號) 電鍍時，通路填充不完全而且電鍍物的外觀呈半光亮。

當使用可溶陽極藉由含有 $1000 \mu\text{g/L}$ MPS 之銅電鍍溶



五、發明說明 (26)

液施加仿真電解時，在電解量為1.33Ahr/L(3號)時通路填充不完全而且電鍍物的外觀呈半光亮，但在電解量為2.7Ahr/L(4號)時填充通路孔洞而且電鍍物的外觀光亮。

當使用不可溶陽極藉由含有1000 μ g/L MPS之銅電鍍溶液(5號)施加仿真電解時，在電解量為0.22Ahr/L時填充通路孔洞而且電鍍物的外觀光亮。

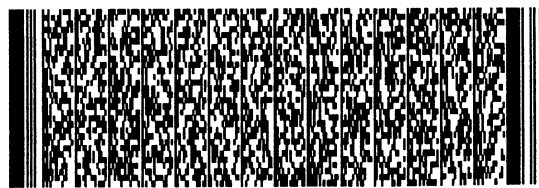
由上述發現，可清楚得知藉由在銅電鍍前對具有降低之填充性能及電鍍物外觀之銅電鍍溶液施加仿真電解，不管是使用可溶陽極或不可溶陽極於該仿真電解均可回復通路填充性能及電鍍物外觀。回復通路填充及電鍍物外觀在仿真電解期間所需的電解量在使用可溶陽極時為2.7Ahr/L而使用不可溶陽極時為0.22Ahr/L。由此，可清楚得知在修正降低之通路填充性能及電鍍物外觀上藉由不可溶陽極之仿真電解比藉由可溶陽極之仿真電解顯然更有效。

實施例 3

使用多浴銅電鍍裝置

藉由將下述化學藥品溶解於蒸餾水而製備銅電鍍溶液：200g/L硫酸銅五水合物，100g/L硫酸，50mg/L氯化物，1.5mg/L雙(3-磺基丙基)二硫化物二鈉(SPS)，1500mg/L陽離子性表面活性劑，及375mg/L非離子性表面活性劑。此外，使用直流電。

首先，使用包括一個主浴及一個仿真電解浴之銅電鍍裝置對銅電鍍溶液施加降解處理。該“降解處理”係指在銅電鍍溶液在多浴銅電鍍裝置中之主浴與仿真電解浴間循



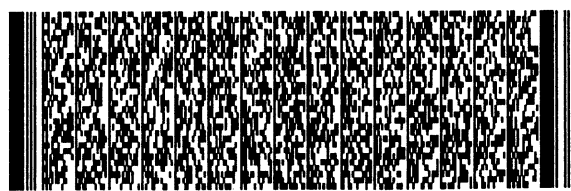
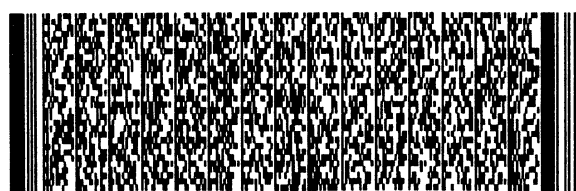
五、發明說明 (27)

環銅電鍍溶液時在主浴中進行銅電鍍並在仿真電解浴中進行仿真電解，並且係藉由正常操作標準的多浴銅電鍍裝置而予以進行。主浴具有4L之浴體積而仿真電解浴具有0.5L之浴體積，使用總共為4.5L之銅電鍍溶液。主浴與仿真電解浴間之銅電鍍溶液的循環速度為0.7至0.9L/min。在兩浴中進行空氣攪拌。使用磷酸銅陽極作為陽極，於23℃電鍍浴溫度， $2\text{A}/\text{cm}^2$ (6A)電流密度，及每升溶液 1.33dm^2 之陽極面積進行銅電鍍，使用 IrO_2 作為陽極，於23℃電鍍浴溫度， $2\text{A}/\text{cm}^2$ (0.3A)電流密度，及 $0.07\text{dm}^2/\text{L}$ 陽極面積進行仿真電解。當銅電解期間電解量為0，30，50，或100Ahr/L時終止銅電鍍及仿真電解。又，以沒有在仿真電解浴中施加仿真電解所進行之該降解處理作為對照組。

為研究在上述降解處理期間銅電鍍溶液的降解程度，在上述降解處理後使用銅電鍍溶液在新評估基板上進行銅電鍍。此評估基板與實施例1中所使用者相同。在如上述相同之降解處理條件但不在仿真電解浴中施加仿真電解下以50Ahr/L之電解量進行銅電鍍。在完成銅電鍍後，評估評估基板的通路填充及電鍍物外觀。

第4圖顯示在電鍍後通路孔洞的截面照片。發現當降解處理期間的電解量為50Ahr/L或更大且不進行仿真電解時，通路填充降低。相反地，不管電解量，當在降解處理期間一起施加仿真電解與銅電鍍時，發現填充沒有降低。

由此，可清楚得知在多浴銅電鍍裝置中同時進行仿真電解與銅電鍍可防止銅電鍍溶液降解。



五、發明說明 (28)

如上所說明，藉由使用不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解，本發明可保持及回復通路填充性能，鍍銅膜之細度，及電鍍物外觀（當銅電鍍溶液的這些性質降解時）。此外，當銅電鍍溶液含有硫酸鹽化合物時，藉由使用不可溶陽極對此施加仿真電解，本發明可降低具有結構

“X-S-Y”之化合物（其為上述硫酸鹽化合物的降解產物）的濃度，且可保持及回復通路填充性能，銅膜細度，及電鍍物外觀。

再者，藉由使用多浴銅電鍍裝置同時施加仿真電解與銅電鍍，本發明具有無需分別處理以回復銅電鍍浴的優點，而可節省時間及努力。

又，由於可溶陽極可使用於銅電鍍，與使用不可溶陽極本身於銅電鍍相較下，本發明之銅電鍍方法可減少所使用之不可溶陽極的表面積。結果，本發明可降低所使用之昂貴不可溶陽極的量，而可降低整體系統成本。由於可溶陽極可使用於銅電鍍，本發明亦可減少電鍍期間所補充之銅鹽的量，而可防止藉由此補充而加入銅鹽中所含的雜質。



圖式簡單說明

[圖式之簡單說明]

第1圖為在銅電鍍後通路孔洞的顯微截面照片，顯示使用直流電藉由仿真電解之通路孔洞填充的復原。

第2圖為在藉由PPR電流之銅電鍍後通路孔洞的顯微截面照片，顯示由於MPS之通路填充的縮小。

第3圖為在銅電鍍後通路孔洞的顯微截面照片，顯示使用PPR電流藉由仿真電解之通路填充的復原。

第4圖為在銅電鍍後通路孔洞的顯微截面照片，顯示當使用多浴銅電鍍裝置時藉由仿真電解之通路填充的保持。

[元件符號之說明]

- | | | | |
|---|------|---|-----|
| 1 | 導電電路 | 2 | 介電層 |
| 3 | 銅電鍍物 | | |

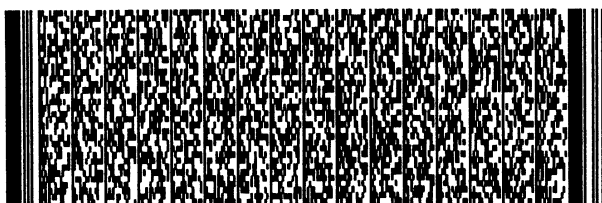


四、中文發明摘要 (發明之名稱：銅電鍍方法)

本發明提供銅電鍍方法，其中銅電鍍在基板上，且使用不可溶陽極對供給予該銅電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解。上述之方法可保持及回復銅電鍍溶液以保持令人滿意之鍍銅外觀，鍍銅膜之細度，及通路填充。

英文發明摘要 (發明之名稱：ELECTROLYTIC COPPER PLATING METHOD)

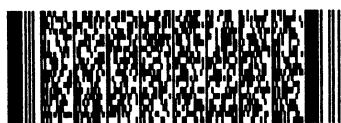
Electrolytic copper plating methods are provided, wherein copper is electrolytically deposited on a substrate, and the electrolytic copper plating solution supplied to said electrolytic copper plating is subjected to dummy electrolysis using an insoluble anode. The method described above can maintain and restore the electrolytic copper plating solution so as to maintain satisfactory appearance of plated copper, fineness of deposited copper film, and



四、中文發明摘要 (發明之名稱：銅電鍍方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：ELECTROLYTIC COPPER PLATING METHOD)

via-filling.



第1圖



無仿真電解



可溶陽極,60分鐘仿真電解



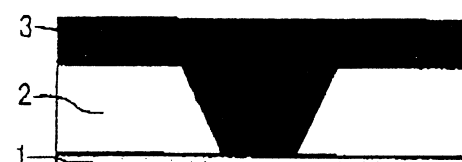
不可溶陽極,5分鐘仿真電解



可溶陽極,10分鐘仿真電解

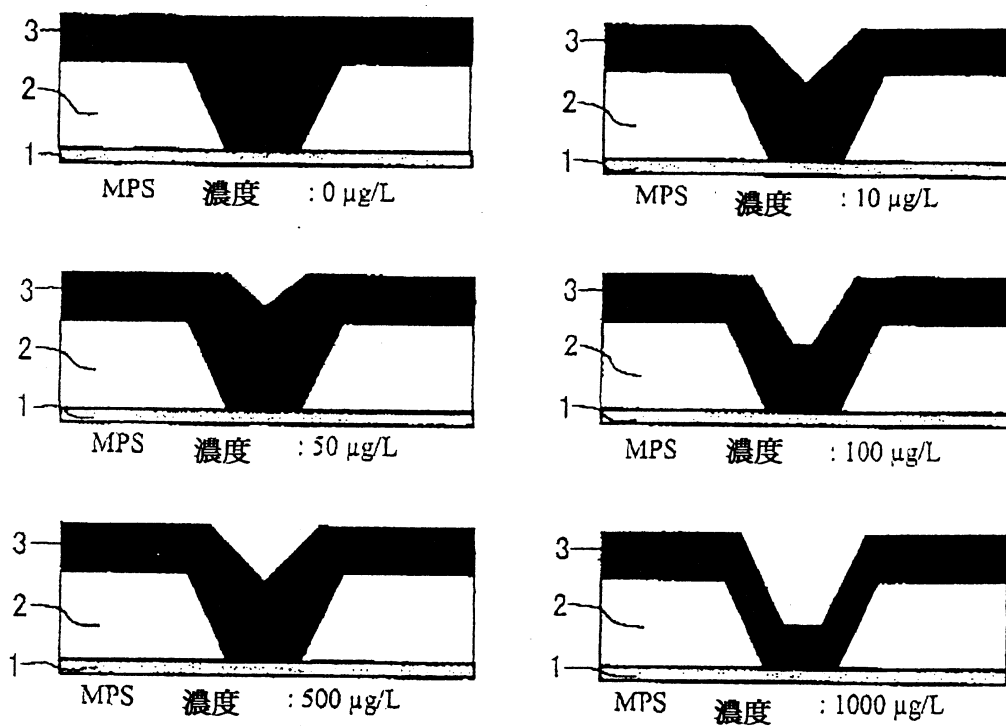


不可溶陽極,15分鐘仿真電解

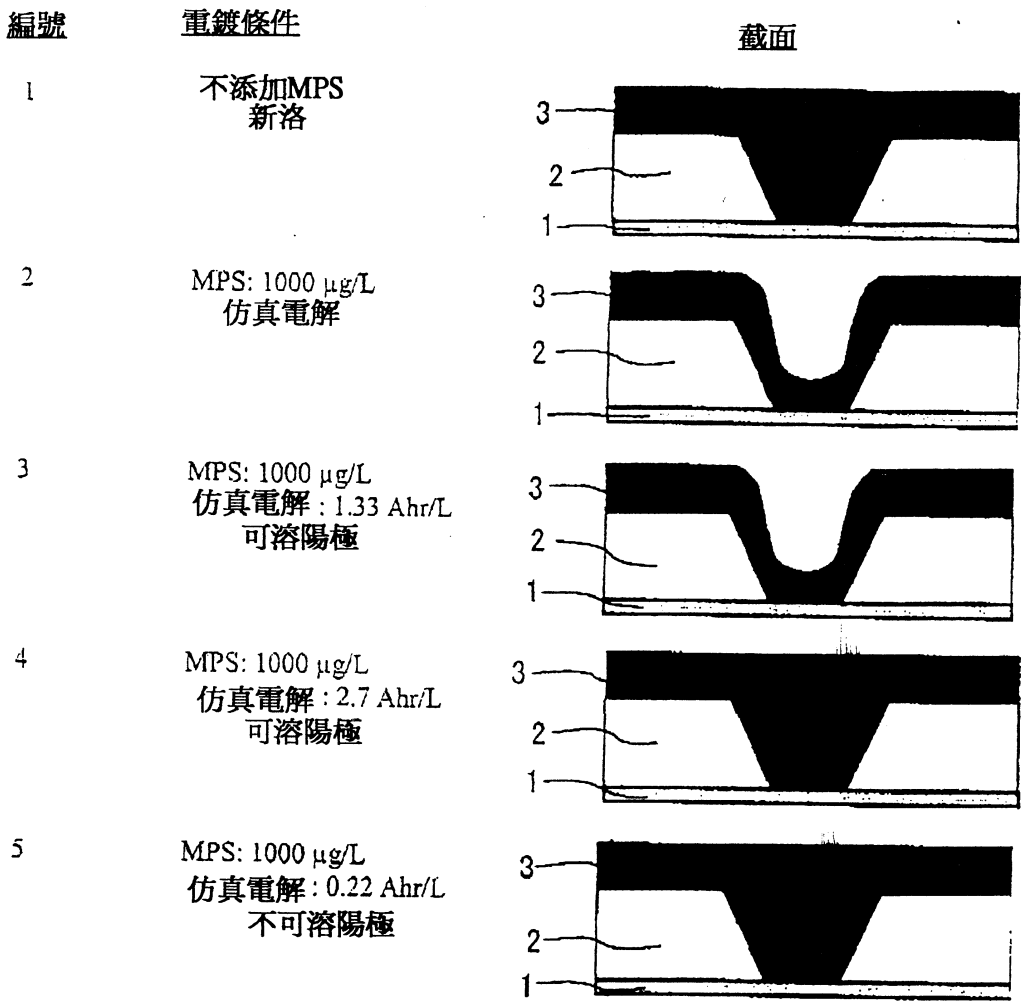


可溶陽極,20分鐘仿真電解

第2圖



第3圖

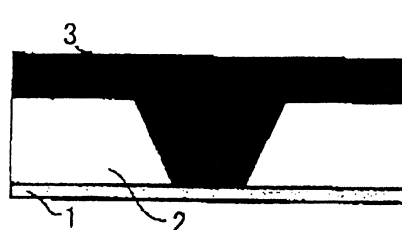
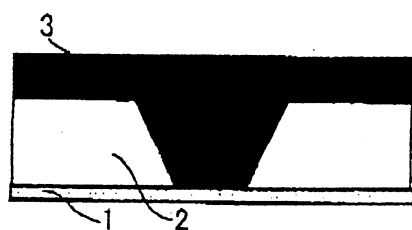


第4圖

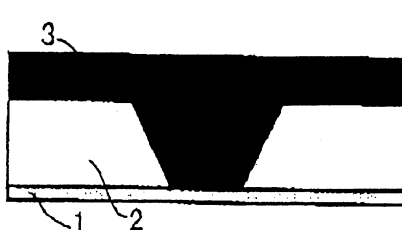
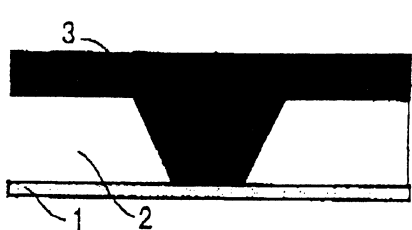
主浴中之
電解量

無仿真電解

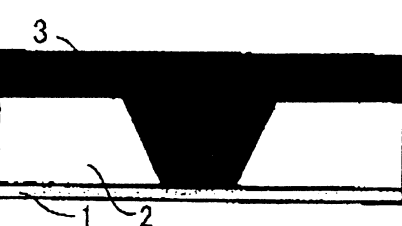
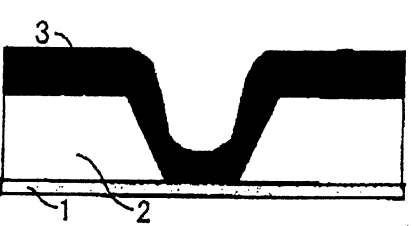
有仿真電解

0 Ahr/L
(新浴)

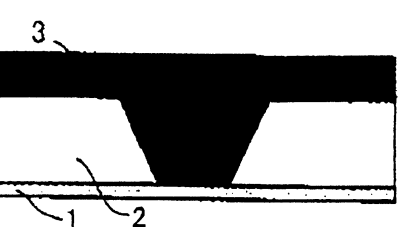
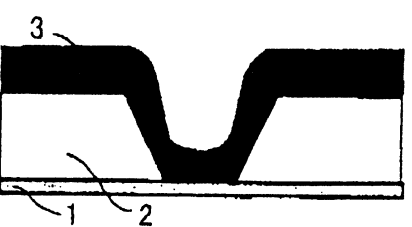
30 Ahr/L



50 Ahr/L



100 Ahr/L



五、發明說明 (6)

電鍍方法係藉由對該電鍍浴施加仿真電解而提供使電鍍浴保持穩定的功效，本發明之功效藉由於銅電鍍使用可溶陽極而予以更佳達成。因此，本發明較佳使用可溶陽極於銅電鍍基板。

本發明之方法中，使用不可溶陽極對供給予銅電鍍之銅電鍍溶液施加仿真電解。“供給予銅電鍍之銅電鍍溶液”係指施加仿真電解之銅電鍍溶液已經使用於銅電鍍。此為完全完成銅電鍍後之電鍍溶液或者是銅電鍍中途階段之電鍍溶液皆沒有關係。“供給於銅電鍍之銅電鍍溶液”較佳係指施加仿真電解之銅電鍍溶液為已經使用於使用不可溶陽極之銅電鍍。

本發明中，“仿真電解”係指使用陰極與陽極電解電鍍浴而未使用基板（亦即印刷電路板）於有陽極存在之銅電鍍浴之中。於該種情形下，係使用“仿真”或取代之基板作為陰極。“取代之基板”係指非為欲被電鍍之印刷電路板之任何基板。

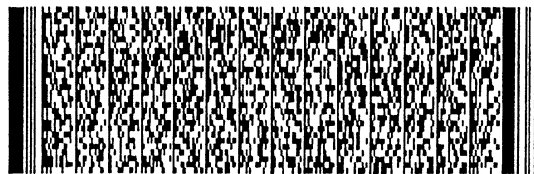
本發明之另一模式為其中使用保有銅電鍍溶液且具有該可溶陽極之銅電鍍浴中之可溶陽極將銅電鍍在基板上，在該電鍍後以不可溶陽極取代可溶陽極，再使用該不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解之銅電鍍方法。

於此模式中，使用具有可溶陽極之銅電鍍浴。該種銅電鍍浴可為任何所要之型式只要其具有可溶陽極且可保有銅電鍍溶液即可，而且不施以任何特別限制如尺寸或形狀只要其提供本發明之功效即可。於此模式中，在銅電鍍



六、申請專利範圍

1. 一種銅電鍍方法，包括下述步驟：使欲電鍍之基板與包含於銅電鍍浴裡的可溶陽極和酸性銅電鍍溶液接觸，該電鍍溶液係包括具有結構 $-X-S-Y-$ 之化合物，其中 X 及 Y 為各自獨立選自由氫、碳、硫，及氮所組成組群之原子，且其中 X 及 Y 僅有在兩者皆為碳時方可相同，對銅電鍍溶液施加電流密度以在基板沈積銅，及使用不可溶陽極對銅電鍍液施加仿真電解用以維持分子式為 $-X-S-$ 或 $-Y-S-$ 之化合物其含量不大於 $2.0\mu\text{ mol/L}$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之銅電鍍方法，係在銅沈積後以不可溶陽極取代可溶陽極；以及隨後使用不可溶陽極對銅電鍍溶液施加仿真電解。
3. 如申請專利範圍第 1 項之銅電鍍方法，其中銅電鍍浴係包括不可溶陽極。
4. 一種銅電鍍方法，包括下述步驟：提供包括具有可溶陽極之主浴，具有不可溶陽極之仿真電解浴，及連接主浴與仿真電解浴之循環導管（循環導管使流體在主浴與仿真電解浴間連通）之多浴銅電鍍裝置；提供包括具有結構 $-X-S-Y-$ 之化合物，其中 X 及 Y 為各自獨立選自由氫、碳、硫，及氮所組成組群之原子，且其中 X 及 Y 僅有在兩者皆為碳時方可相同之銅電鍍溶液至主浴及仿真電解浴；在主浴中使欲電鍍之基板與銅電鍍溶液接觸；對可溶陽極施加電流密度用以在基板沈積銅；對不可溶陽極施加電流密度用以維持分子式為 $-X-S-$ 或 $-Y-S-$ 之化合物其含量不大於 $2.0\mu\text{ mol/L}$ 。



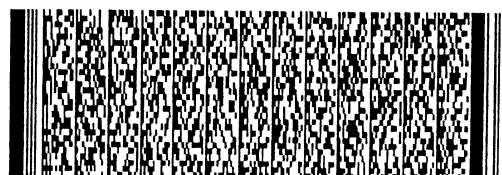
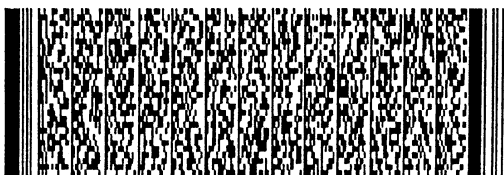
六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項至第4項中任何一項之方法，其中具有結構 $-X-S-Y-$ 之化合物為選自下述組群之化合物：

- (1) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (2) $M-SO_3-O-CH_2-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (3) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (4) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (5) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-C(=S)-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (6) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-C(=S)-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (7) $A-S-(CH_2)_a-SO_3-M$; 及
- (8) $A-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;

式中， a 及 $b=3$ 至 8 之整數； M 為氫或鹼金屬；及 A 為氫，具有 1 至 10 個碳之烷基，芳基，包括 1 至 6 個氮及 1 至 20 個碳之直鏈或環狀胺化合物，或包括 1 至 2 個硫， 1 至 6 個氮及 1 至 20 個碳之雜環化合物。

6. 如申請專利範圍第1項至第4項中任何一項之方法，其中在銅電鍍溶液中具有結構 $-X-S-Y-$ 之化合物的用量為 0.1 至 100mg/L 。
7. 如申請專利範圍第1項至第4項中任何一項之方法，其中可溶陽極與不可溶陽極具有 $1:100$ 至 $100:1$ 之表面積的比率。
8. 如申請專利範圍第1項至第4項中任何一項之方法，其中不可溶陽極係選自由氧化銦，鉑-包層之鈦，二氧化鉛塗覆之鈦，鉛合金，鐵素體，及不銹鋼所組成之組群者。



六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第1項至第4項中任何一項之方法，其中基板包括貫穿孔洞或通路孔洞。
10. 如申請專利範圍第1項至第4項中任何一項之方法，其中使用直流電，PPR電流，或交替電流種類施加電流密度。

