



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107454908 A

(43)申请公布日 2017.12.08

(21)申请号 201580078702.4

(22)申请日 2015.04.28

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.10.10

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/CN2015/077684 2015.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/172853 EN 2016.11.03

(71)申请人 罗门哈斯电子材料有限责任公司  
地址 美国马萨诸塞州  
申请人 陶氏环球技术有限责任公司

(72)发明人 段铃丽 陈晨 S·冯  
Z·I·尼亚齐姆贝托瓦  
M·A·瑞兹尼克

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理  
有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.  
C08G 12/06(2006.01)  
C08L 61/32(2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

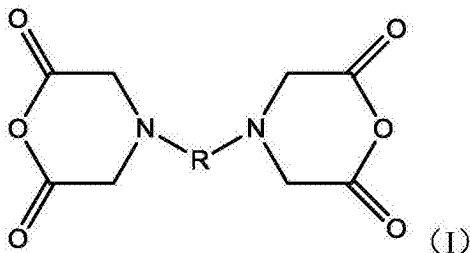
### (54)发明名称

作为电镀浴添加剂的二胺与单胺和双酸酐  
的反应产物的反应产物

### (57)摘要

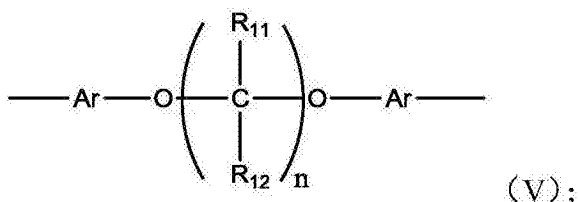
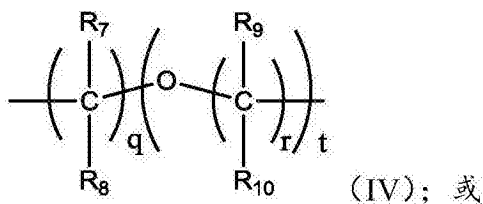
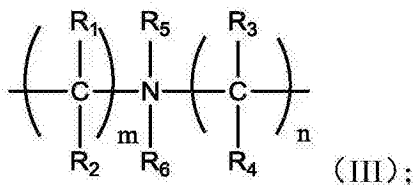
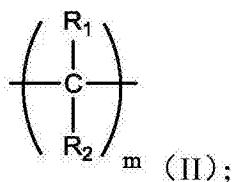
包括二胺与单胺和双酸酐的反应产物的反  
应产物作为在金属电镀浴中的添加剂。所述金属  
电镀浴具有良好均镀能力和沉积具有基本上平  
坦表面的金属层。金属镀覆浴可用于在具有表面  
特征(如通孔和通道)的衬底上沉积金属。

1. 一种包含一种或多种二胺(包含伯胺和仲胺部分)与包含一种或多种单胺(包含伯胺和仲胺部分)和具有下式的一种或多种化合物的反应产物的反应产物:



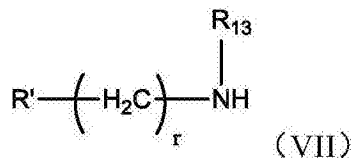
其中R为连接基团。

2. 根据权利要求1所述的反应产物,其中R包含:



其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>可相同或不同,并且包含氢、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、羟基、羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基或(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷氧基;R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>可相同或不同并且包含氢、羧基和羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基;R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>可相同或不同并且包含氢、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基、直链或分支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基、羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷氧基;R<sub>11</sub>和R<sub>12</sub>可相同或不同并且包含氢或直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,Ar为具有5到6个碳原子的芳基;n和m可相同或不同并且为1到15的整数;并且q、r和t可相同或不同为1到10的整数。

3. 根据权利要求1所述的反应产物,其中所述一种或多种单胺包含下式:



其中R<sub>13</sub>为氢或直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,R'为包含直链或分支链含氮基团、芳香族或

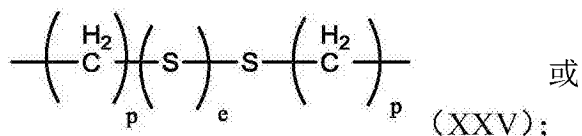
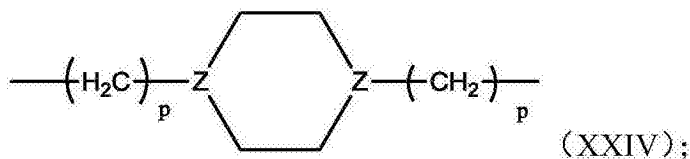
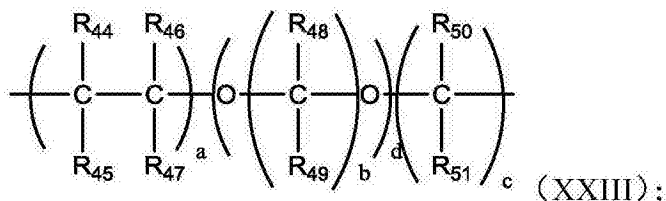
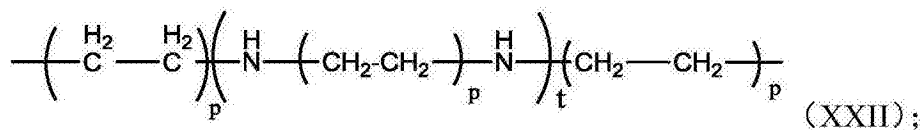
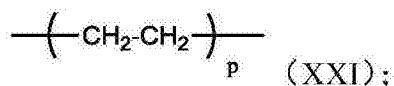
非芳香族杂环基团的含氮部分,并且r为0到10,其条件是当r为0时,R'通过共价键接合到氮原子。

4. 根据权利要求1所述的反应产物,其中所述一种或多种二胺包含下式:



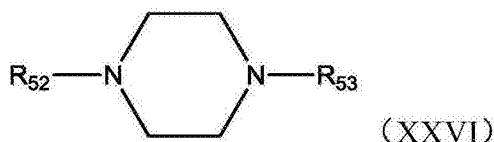
其中R''为连接基团,并且R<sub>42</sub>和R<sub>43</sub>可相同或不同,并且包含氢、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、亚烷氧基或经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基。。

5. 根据权利要求4所述的反应产物,其中R''包含:



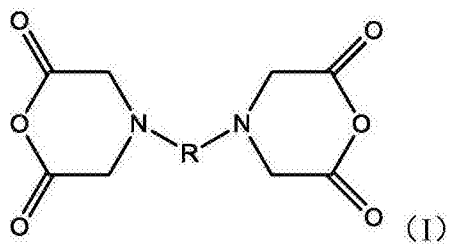
经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基;其中R<sub>44</sub>到R<sub>51</sub>可相同或不同并且包含氢、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基、直链或分支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基或直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷氧基;并且Z为碳原子或氮原子;并且p和t可相同或不同并且独立地为一或更大的整数,e为0到3的整数,并且a、b、c和d可相同或不同并且为1或更大的数字。

6. 根据权利要求1所述的反应产物,其中所述一种或多种二胺包含下式:



其中R<sub>52</sub>和R<sub>53</sub>可相同或不同并且为氢或氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基。

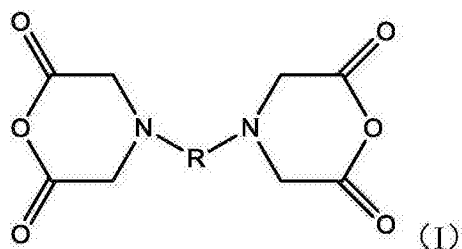
7. 一种组合物,包含一种或多种金属离子来源、电解质和一种或多种二胺(包含伯胺和仲胺部分)与一种或多种单胺(包含伯胺和仲胺部分)和具有下式的一种或多种化合物的反应产物的反应产物:



其中R为连接基团。

8. 一种方法,包含:

a) 使待金属镀覆的衬底与包含以下的组合物接触:一种或多种金属离子来源、电解质和一种或多种二胺(包含伯胺和仲胺部分)与一种或多种单胺(包含伯胺和仲胺部分)和具有下式的一种或多种化合物的反应产物的反应产物:



其中R为连接基团;

b) 使所述衬底与所述组合物接触;

c) 将电流施用到所述衬底;和

d) 在所述衬底上镀覆金属。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述电镀组合物的所述一种或多种金属离子来源选自铜盐和锡盐。

10. 根据权利要求7所述的方法,其中所述衬底包含多个通孔和通道。

## 作为电镀浴添加剂的二胺与单胺和双酸酐的反应产物的反应产物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为电镀浴添加剂的二胺与单胺和双酸酐的反应产物的反应产物。更具体来说,本发明涉及作为电镀浴添加剂以提供具有良好均镀能力的电镀浴的二胺与单胺和双酸酐的反应产物的反应产物。

### 背景技术

[0002] 用金属涂层电镀物品的方法一般涉及在镀覆溶液中的两个电极之间通电流,其中一个电极是待镀覆的物品。典型酸性镀铜溶液包括溶解铜(通常硫酸铜)、足以赋予溶液传导性的量的酸电解质(如硫酸)、卤化物来源和改善镀覆均匀性和金属沉积质量的专用添加剂。此类添加剂尤其包括调平剂、加速剂和抑制剂。

[0003] 电解铜镀覆溶液用于多种工业应用(如装饰和防腐蚀涂层)以及电子工业,尤其用于制造印刷电路板和半导体。对于电路板制造,典型地将铜电镀在印刷电路板表面的所选部分上、盲通道和沟槽中以及在电路板基底材料的表面之间穿过的通孔壁上。盲通道、沟槽和通孔的曝露表面,即壁和底板,在这些孔隙的表面上电镀铜之前首先如通过无电金属镀覆使其导电。经镀覆通孔提供从一个板表面到另一个板表面的导电路径。通道和沟槽提供电路板内层之间的导电路径。对于半导体制造,将铜电镀在含有多种特征(如通道、沟槽或其组合)的晶片表面上。将通道和沟槽金属化,以提供半导体装置的各个层之间的导电性。

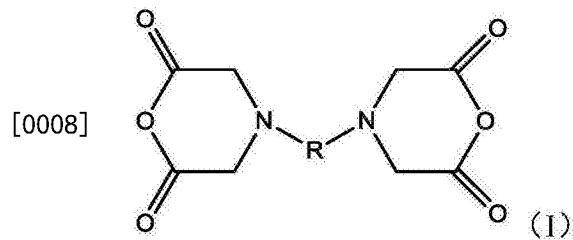
[0004] 众所周知,在某些镀覆领域中,如在印刷电路板(“PCB”)的电镀中,在电镀溶液中使用调平剂在实现衬底表面上均匀金属沉积物方面可为至关重要的。电镀具有不规则表面形态的衬底可造成困难。在电镀期间,典型地在表面中的孔隙内发生电压降,其可在表面与孔隙之间产生不均匀的金属沉积。电镀不规则被加剧,其中电压降相对极端,即,其中孔隙窄且高。因此,沉积基本上均匀厚度的金属层常常是电子装置制造中具有挑战性的步骤。调平剂常常用于铜镀覆溶液以在电子装置中提供基本上均匀或水平的铜层。

[0005] 与电子装置功能性提高相组合的便携趋势已驱使PCB小型化。具有通孔互连件的常规多层PCB并非总是实用解决方案。已开发用于高密度互连件的替代方法,如利用盲通道的连续累积技术。使用盲通道的方法中的目标之一为使通道填充达到最大,同时使通道与衬底表面之间的铜沉积物的厚度变化减到最少。这在PCB含有通孔和盲通道时尤其具有挑战性。

[0006] 调平剂用于铜镀覆溶液,以将衬底表面上的沉积物调平且改善电镀溶液的均镀能力。均镀能力被定义为穿孔中心铜沉积物厚度与在表面处铜厚度的比率。制造含有通孔和盲通道的较新PCB。当前的溶液添加剂,尤其是当前的调平剂并不总是提供衬底表面与经填充通孔和盲通道之间的水平铜沉积物。通道填充物的特征在于经填充通道与表面中的铜之间的高度差异。因此,所属领域中仍需要适用于制造PCB的金属电镀浴的调平剂以提供平均铜沉积,同时增强溶液的匀镀能力。

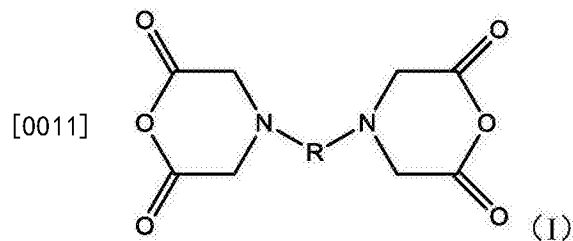
### 发明内容

[0007] 包括一种或多种二胺(包括伯胺和仲胺部分)与包括一种或多种单胺(包括伯胺和仲胺部分)和具有下式的一种或多种化合物的反应产物的反应产物:



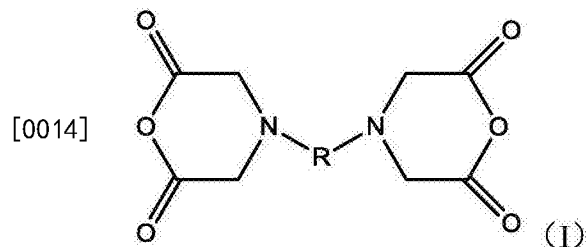
[0009] 其中R为连接基团。

[0010] 组合物包括一种或多种金属离子来源、电解质和包括一种或多种二胺(包括伯胺和仲胺部分)与包括一种或多种单胺(包括伯胺和仲胺部分)和具有下式的一种或多种化合物的反应产物的反应产物:



[0012] 其中R为连接基团。

[0013] 方法包括提供衬底;提供包括一种或多种金属离子来源、电解质和包括一种或多种二胺(包括伯胺和仲胺部分)与包括一种或多种单胺和具有下式的一种或多种化合物的反应产物的一种或多种反应产物的组合物:



[0015] 其中R为连接基团;使衬底与组合物接触;将电流施用到衬底;和在衬底上镀覆金属。

[0016] 包括反应产物的电镀浴横跨衬底,甚至在具有小特征的衬底上和在具有多种特征尺寸的衬底上提供基本上水平的金属层。金属镀覆组合物具有良好的匀镀能力并且有效地将金属沉积在盲通道和通孔中。

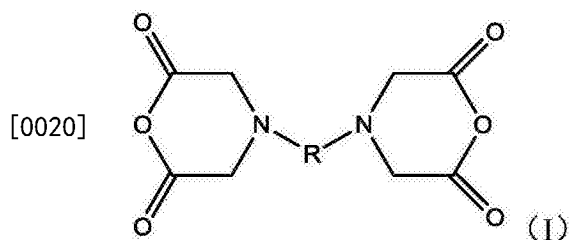
### 具体实施方式

[0017] 如在整个本说明书中所使用,除非上下文另作明确指示,否则以下缩写应具有以下含义:A=安培;A/dm<sup>2</sup>=安培每平方分米=ASD;°C=摄氏度;g=克;mg=毫克;ppm=百万分之一=mg/L;mol=摩尔;L=升;μm=微米(micron/micrometer);mm=毫米;cm=厘米;PO=环氧丙烷;EO=环氧乙烷;DI=去离子;mL=毫升;Mw=重量平均分子量;和Mn=数量平均

分子量；以及v/v=体积比体积。所有数值范围都是包括性的并且可按任何顺序组合，但显然这类数值范围限制于总计100%。

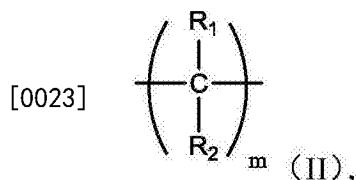
[0018] 如在整个说明书中所使用，“特征”是指衬底上的几何结构。“孔隙”是指包括通孔和盲通道的凹陷特征。如在整个本说明书中所使用，术语“镀覆”是指金属电镀。“沉积”和“镀覆”在整个本说明书中可互换使用。“卤素”是指氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。“单胺”是指具有单个可用于与酞反应的伯胺和仲胺官能团的有机化合物。“加速剂”是指提高电镀溶液的镀覆速率的有机添加剂，并且这类加速剂还可充当增亮剂。“抑制剂”是指在电镀期间抑制金属镀覆速率的有机添加剂。“调平剂”是指能够提供基本上水平或平坦的金属层的有机化合物。术语“调平剂(leveler)”和“调平剂(leveling agent)”在整个本说明书中可互换使用。术语“印刷电路板”和“印刷布线板”在整个本说明书中可互换使用。术语“部分”意思是可以包括整个官能团或官能团的一部分作为子结构的分子或聚合物的一部分。术语“部分”和“基团”在整个本说明书中可互换使用。不定冠词“一(a)”和“一种(an)”是指单数和复数。

[0019] 一种或多种双酸酐具有下式：

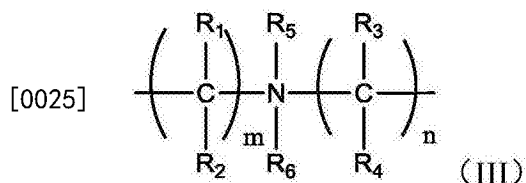


[0021] 其中R为通过共价键接合到酞环的氮的连接基团，所述一种或多种双酸酐与包括伯胺和仲胺部分的一种或多种单胺反应以形成反应产物。

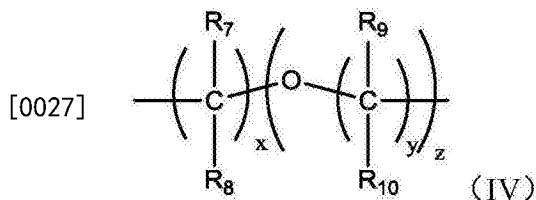
[0022] 式(I)连接基团R为有机部分。优选地R具有以下结构：



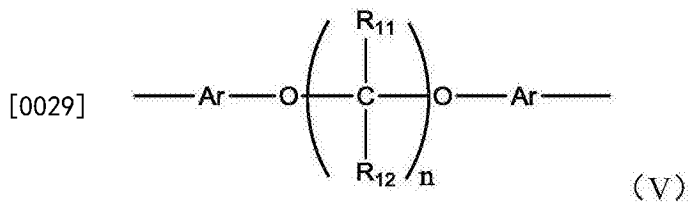
[0024] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可相同或不同，并且包括氢、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、羟基、羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羧基、羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基和(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷氧基，优选地，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>包括氢或直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)，更优选地，R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为氢并且m为1到15，优选地2到10，更优选地2到3的整数；



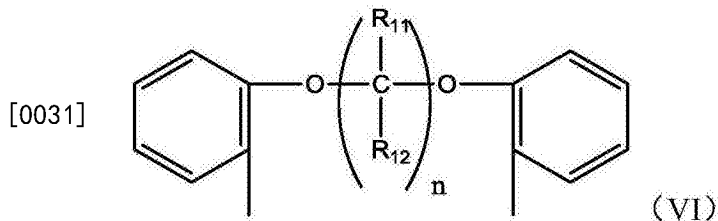
[0026] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>如上文所定义；R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>可相同或不同，并且为与R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>相同的基团；R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>可相同或不同并且包括氢、羧基和羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基，优选地R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>可相同或不同并且为氢和羧基；并且m如上定义的，并且n为1到15，优选地2到10，更优选地2到3的整数，并且优选地m和n相同；



[0028] 其中R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>可相同或不同并且包括氢、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基、直链或分支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基、羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷氧基,优选地R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>可相同或不同并且为氢直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,更优选地R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>为氢;x、y和z可相同或不同并且为1到10,优选地2到3的整数;和

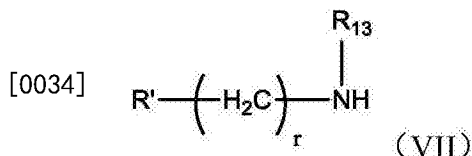


[0030] 其中R<sub>11</sub>和R<sub>12</sub>可相同或不同并且为氢或直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,优选地R<sub>11</sub>和R<sub>12</sub>为氢,Ar为具有5到6个碳原子,优选地6个碳原子的芳基,更优选地式(V)的R具有以下结构:



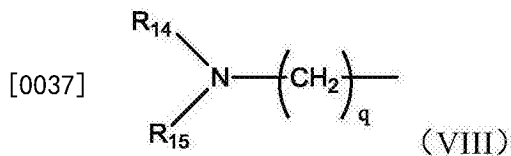
[0032] 并且n如上定义的。

[0033] 单胺包括具有以下通式的化合物:



[0035] 其中R<sub>13</sub>为氢或直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,r为0到10的整数,其条件是当r为0时,R'通过共价键接合到氮原子。优选地R<sub>13</sub>为氢。优选地r为1到4。

[0036] R'为可为直链或分支链含氮基团、芳香族或非芳香族杂环基团的含氮部分。直链或分支链含氮部分包括(但不限于)具有以下通式的那些:



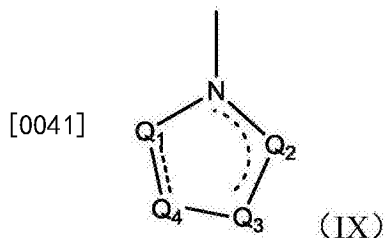
[0038] 其中R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>独立地为直链或分支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基,并且q为1到10,优选地1到4的整数。

[0039] 杂环芳香族和非芳香族含氮部分包括但不限于衍生自杂环氮化合物的那些,如咪唑、三唑、四唑、吡嗪、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、嘧啶、哒嗪、吡唑、三嗪、四嗪、噻啶、哌啶、苯并恶唑、恶唑、吡啶、吗啉、吡咯烷、吡咯、喹啉、异喹啉和苯并噻唑。杂环氮部分可具有接合到环的一个或多个取代基。这类取代基包括(但不限于)直链或分支链的经取代或未经取



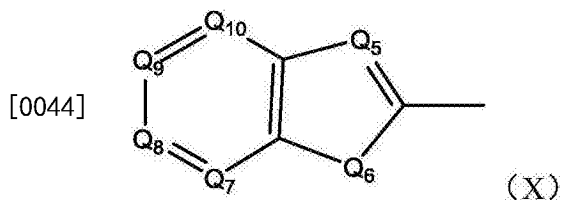
代的烷基、羟基、硝基或硝基烷基、亚硝基或亚硝基烷基、羰基、巯基或巯基烷基、直链或分支链羟基烷基、羧基、直链或分支链羧基烷基、直链或分支链烷氧基、经取代或未经取代的芳基、直链或分支链的经取代或未经取代的芳基烷基、直链或分支链的经取代或未经取代的氨基烷基、经取代或未经取代的磺酰基、直链或分支链的经取代或未经取代的胺。另外包括芳香族杂环胺的盐,如卤素盐。

[0040] 杂环氮部分可具有以下通用结构:



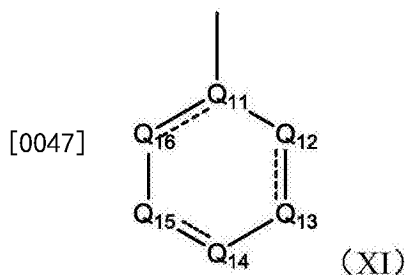
[0042] 其中 $Q_1$ 到 $Q_4$ 可为氮、氧、碳或硫,其条件是在任何情形下, $Q_1$ 到 $Q_4$ 中的仅一个可为氧或硫。优选地,环具有一个到三个氮原子,更优选地一个或两个氮原子。最佳地,环是咪唑。将环接合到上式(VII)的末端碳的氮可具有正电荷,其中抗衡阴离子为 $X^-$ ,其中 $X^-$ 为氯离子、溴离子、碘离子、乙酸根、硫酸根、羟基、四氟化硼或硝酸盐。碳原子和氮原子可经取代或未经取代。在碳原子和氮原子上的取代基包括(但不限于)直链或分支链的经取代或未经取代的( $C_1-C_{10}$ )烷基;羟基;直链或分支链烷氧基;直链或分支链的经取代或未经取代的羟基( $C_1-C_{10}$ )烷基;直链或分支链的经取代或未经取代的烷氧基( $C_1-C_{10}$ )烷基;直链或分支链的经取代或未经取代的羧基( $C_1-C_{10}$ )烷基;直链或分支链的经取代或未经取代的氨基( $C_1-C_{10}$ )烷基;经取代或未经取代的芳基;直链或分支链的经取代或未经取代的芳基( $C_1-C_{10}$ )烷基;经取代或未经取代的磺酰基;和经取代或未经取代的胺。

[0043] 具有稠合环的芳香族杂环氮部分可具有以下通用结构:



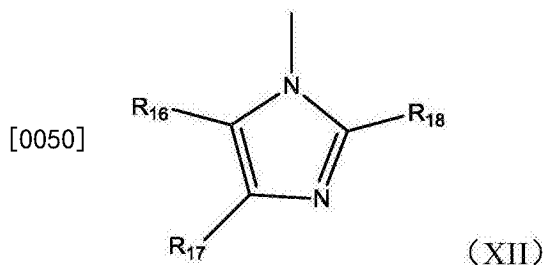
[0045] 其中 $Q_5$ 到 $Q_6$ 可为碳、氧、氮或硫,其条件是 $Q_5$ 和 $Q_6$ 中的至少一个为氮,并且 $Q_7$ 到 $Q_{10}$ 可为碳或氮原子,其条件是在相同情形下 $Q_7$ 到 $Q_{10}$ 中的仅两个可为氮。环的碳和氮原子可经取代或未经取代。取代基包括但不限于羟基;直链或分支链烷氧基;直链或分支链的经取代或未经取代的羟基( $C_1-C_{10}$ )烷基;直链或分支链的经取代或未经取代的烷氧基( $C_1-C_{10}$ )烷基;直链或分支链的经取代或未经取代的羧基( $C_1-C_{10}$ )烷基;直链或分支链的经取代或未经取代的氨基( $C_1-C_{10}$ )烷基;经取代或未经取代的芳基;直链或分支链的经取代或未经取代的芳基( $C_1-C_{10}$ )烷基;经取代或未经取代的磺酰基;和经取代或未经取代的胺。这类化合物包括(但不限于)苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并噻唑和嘌呤。优选地,这类化合物为苯并咪唑。

[0046] 杂环氮化合物还包括具有以下通用结构的那些:

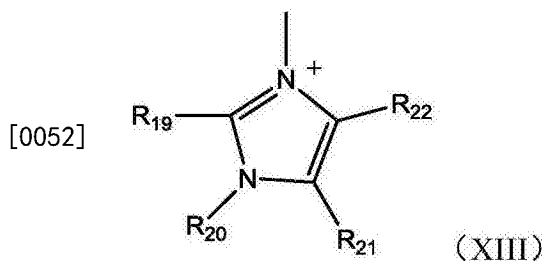


[0048] 其中Q<sub>11</sub>可为氮或碳,并且Q<sub>12</sub>到Q<sub>16</sub>可为氮、碳或氧,其条件是Q<sub>11</sub>到Q<sub>16</sub>中的至少一个为氮,并且在环中存在不多于四个氮原子。在环中的碳原子和氮原子可经取代或未经取代。取代基可相同或不同并且包括(但不限于)上文关于Q<sub>1</sub>到Q<sub>10</sub>描述的那些取代基。当Q<sub>11</sub>为氮时,氮可具有正电荷,其中抗衡阴离子为X<sup>-</sup>,并且X<sup>-</sup>如上定义的。在氧存在于环中时,Q<sub>12</sub>到Q<sub>16</sub>中的仅一个在任何情形下为氧。结构(XI)的杂环氮化合物可为芳香族或非芳香族杂环氮化合物。

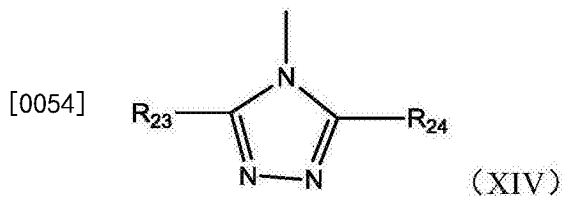
[0049] 优选的芳香族杂环含氮R'部分包括具有下式的那些:



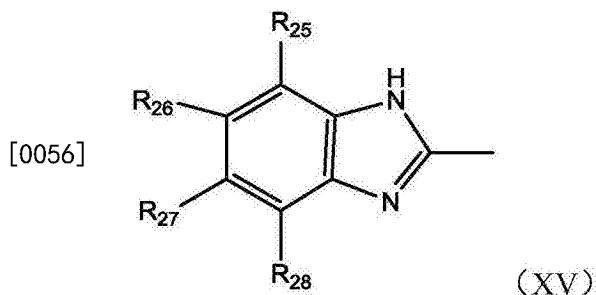
[0051] 其中R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>和R<sub>18</sub>独立地为氢、(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基或苯基;



[0053] 其中R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>和R<sub>22</sub>独立地为氢、(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基或苯基,并且X<sup>-</sup>如上定义的;

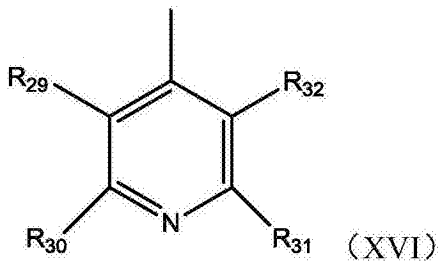


[0055] 其中R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>独立地为氢、(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基或苯基;

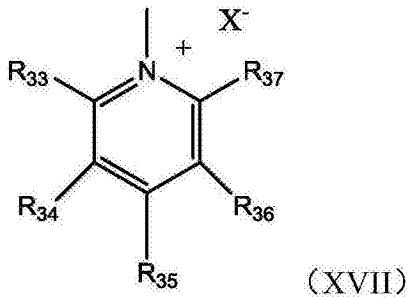


[0057] 其中R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>和R<sub>28</sub>独立地为氢、(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基或苯基;

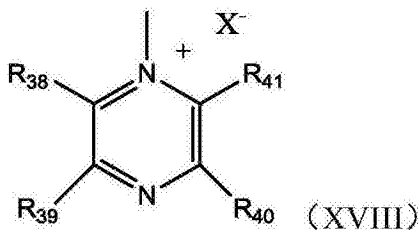
[0058]

[0059] 其中R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>、R<sub>31</sub>和R<sub>32</sub>独立地为氢或(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基；

[0060]

[0061] 其中R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>和X<sup>-</sup>独立地为氢或(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基；和

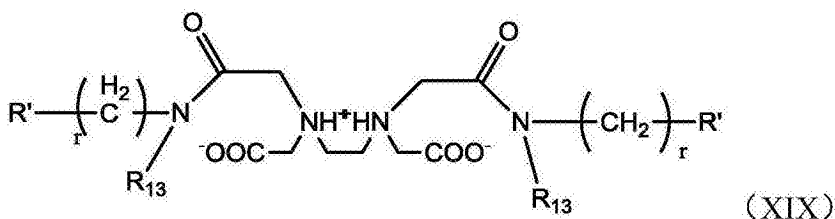
[0062]

[0063] 其中R<sub>38</sub>、R<sub>39</sub>、R<sub>40</sub>、R<sub>41</sub>和X<sup>-</sup>独立地为氢或上述(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基。

[0064] 一般来说，反应产物通过在室温下在搅拌下将一种或多种双酸酐化合物在有机溶剂如二甲基甲酰胺(DMF)中混合制备。随后在室温下在搅拌下将一种或多种二胺逐滴添加到混合物持续8到15小时。添加二胺使得二胺与酸酐的摩尔比为2:1。可通过添加无水乙醇沉淀产物。

[0065] 反应产物可具有以下通式：

[0066]

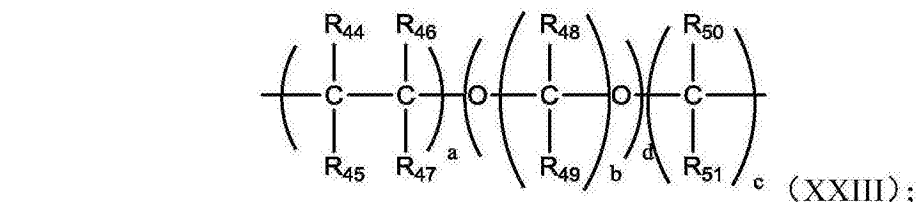
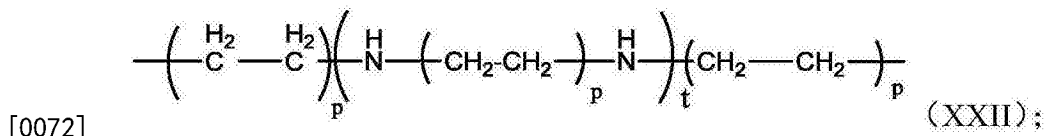
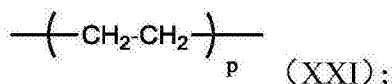
[0067] 其中R'和R<sub>13</sub>如上定义的。

[0068] 双酸酐和单胺的一种或多种反应产物随后与一种或多种二胺反应。

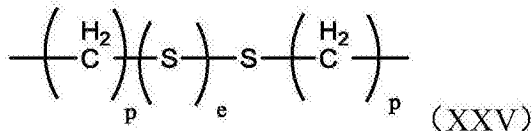
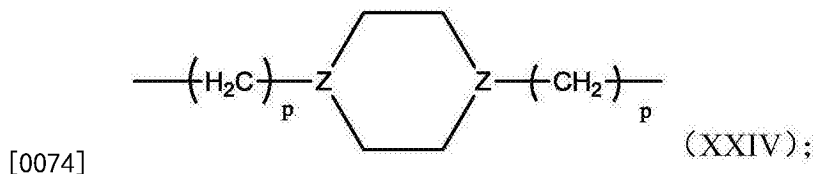
[0069] 二胺包括具有以下通式的化合物：



[0071] 其中R''为通过共价键接合到末端氮的连接基团。这类连接基团为有机部分。优选地，R''具有以下结构：

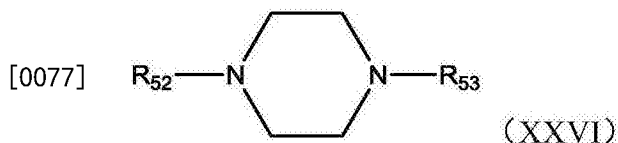


[0073] 经取代或未经取代的 (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 芳基;



[0075] 其中R<sub>42</sub>和R<sub>43</sub>可相同或不同并且包括氢、直链或分支链 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、亚烷氧基或经取代或未经取代的 (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 芳基。优选地, R<sub>42</sub>和R<sub>43</sub>相同或不同并且为氢或直链或分支链 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基。更优选地, R<sub>42</sub>和R<sub>43</sub>为氢。在芳基上的取代基包括 (但不限于) 直链或分支链 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、直链或分支链羟基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、羟基、羧基、直链或分支链羧基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、硝基、氢硫基、直链或分支链氢硫基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、直链或分支链卤代 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基, 优选地芳基为六元环, 更优选地芳基为未经取代的六元环; 变量p和t可相同或不同并且独立地为一或更大, 优选地1到10的整数, 变量e为0到3, 优选地1到2的整数, 更优选地e为1并且变量a、b、c和d可相同或不同并且为1或更大, 优选地1到10的数字; 当R<sub>42</sub>和R<sub>43</sub>为亚烷氧基时, 亚烷氧基的末端碳可结合在一起以形成环, 其条件是当R<sub>42</sub>和R<sub>43</sub>接合在一起以形成环时, R' 也为亚烷氧基; R<sub>44</sub>到R<sub>51</sub>可相同或不同并且包括氢、直链或分支链 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基、直链或分支链羟基 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基或直链或分支链 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷氧基; 并且Z可为碳原子或氮原子。

[0076] 二胺也包括 (但不限于) 具有下式的杂环饱和非芳香族化合物:



[0078] 其中R<sub>52</sub>和R<sub>53</sub>可相同或不同并且为氢或氨基 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基, 优选地R<sub>52</sub>和R<sub>53</sub>为氢或氨基 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) 烷基。

[0079] 一般来说, 反应产物通过在搅拌和加热下或在室温搅拌下, 在有机溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF) 中混合双酸酐化合物与单胺的一种或多种反应产物制备。随后在加热和搅拌下将一种或多种二胺逐滴添加到混合物。加热典型地在50°C到150°C的范围内进行。此混合物可随后加热2小时到15小时, 随后在搅拌下使温度下降到室温。可通过添加无水乙醇沉淀

产物。反应物的量可变化,但是一般来说添加足够量的每种反应物以提供其中第一反应物的产物与二胺反应物的摩尔比在1:0.1到1:2,优选地1:0.5到1:2的范围内的产物。

[0080] 镀覆组合物和方法适用于在衬底(如印刷电路板)上提供基本上齐平的镀覆金属层。此外,镀覆组合物和方法适用于用金属填充衬底中的孔隙。此外,金属沉积物具良好均镀能力。

[0081] 上面可电镀金属的任何衬底都适用于本发明。这类衬底包括(但不限于):印刷布线板、集成电路、半导体封装、引线框架和互连件。集成电路衬底可以是用于双镶嵌制造工艺的晶片。此类衬底典型地含有许多特征,尤其是具有多种尺寸的孔隙。在PCB中的通孔可具有多种直径,如50 $\mu\text{m}$ 到2mm直径。这类通孔的深度可不同,如35 $\mu\text{m}$ 到15mm或更大。PCB可含有具有多种尺寸如至多200 $\mu\text{m}$ 直径和150 $\mu\text{m}$ 深度的盲通道。

[0082] 金属镀覆组合物含有金属离子来源、电解质,和为如上所述反应产物的调平剂。金属镀覆组合物可以含有卤离子来源、加速剂以及抑制剂。可以由组合物电镀的金属包括(但不限于):铜、锡以及锡/铜合金。

[0083] 适合的铜离子来源为铜盐并且包括(但不限于):硫酸铜;卤化铜,如氯化铜;乙酸铜;硝酸铜;四氟硼酸铜;烷基磺酸铜;芳基磺酸铜;氨基磺酸铜;过氯酸铜及葡糖酸铜。示例性烷基磺酸铜包括(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基磺酸铜并且更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基磺酸铜。优选的烷基磺酸铜是甲磺酸铜、乙磺酸铜以及丙磺酸铜。示例性芳基磺酸铜包括(但不限于)苯磺酸铜和对甲苯磺酸铜。可使用铜离子来源混合物。可将除铜离子以外的金属离子中的一种或多种盐添加到本发明电镀浴。典型地,铜盐的存在量足以提供10g/L到400g/L镀覆溶液的铜金属的量。

[0084] 适合的锡化合物包括(但不限于)盐,如卤化锡、硫酸锡、烷磺酸锡(如甲烷磺酸锡)、芳基磺酸锡(如苯磺酸锡和甲苯磺酸锡)。这些电解质组合物中的锡化合物的量典型地为提供在5g/L到150g/L范围内的锡含量的量。锡化合物的混合物可以如上文所描述的量使用。

[0085] 适用于本发明的电解质可为碱性或酸性的。典型地,电解质是酸性的。适合的酸性电解质包括(但不限于):硫酸、乙酸、氟硼酸、烷磺酸(如甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸和三氟甲烷磺酸)、芳基磺酸(如苯磺酸、对甲苯磺酸)、氨基磺酸、盐酸、氢溴酸、过氯酸、硝酸、铬酸和磷酸。酸的混合物可有利地用于本发明的金属镀覆浴。优选的酸包括硫酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、盐酸和其混合物。酸的存在量可在1g/L到400g/L的范围内。电解质一般可商购自多种来源并且可以无需进一步纯化即使用。

[0086] 这类电解质可任选地含有卤离子来源。典型地使用氯离子。示例性氯离子来源包括氯化铜、氯化锡、氯化钠和盐酸。广泛范围的卤离子浓度可用于本发明。典型地,卤离子浓度在以镀覆浴计0ppm到100ppm的范围内。这类卤离子来源一般是可商购的并且可以无需进一步纯化即使用。

[0087] 镀覆组合物优选含有加速剂。任何加速剂(也称为增亮剂)均适用于本发明。这类加速剂是本领域的技术人员所熟知的。加速剂包括(但不限于)N,N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺丙基)酯;3-巯基-丙基磺酸-(3-磺丙基)酯;3-巯基-丙基磺酸钠盐;碳酸-二硫基-o-乙酯-s-酯与3-巯基-1-丙烷磺酸钾盐;双磺丙基二硫化物;双-(钠磺丙基)-二硫化物;3-(苯并噻唑基-s-巯基)丙基磺酸钠盐;吡啶鎓丙基磺基甜菜碱;1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸

酯;N,N-二甲基-二巯基氨基甲酸-(3-磺乙基)酯;3-巯基-乙基丙基磺酸-(3-磺乙基)酯;3-巯基-乙基磺酸钠盐;碳酸-二巯基-o-乙酯-s-酯与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-巯基)乙基磺酸钠盐;吡啶鎓乙基磺基甜菜碱;和1-钠-3-巯基乙烷-1-磺酸酯。加速剂可以多种量使用。一般来说,加速剂以0.1ppm到1000ppm的量使用。优选地,加速剂浓度处于0.5ppm到100ppm的范围内。更优选地,加速剂浓度处于0.5ppm到50ppm的范围内,并且最优选地处于0.5ppm到25ppm的范围内。

[0088] 能够抑制金属镀覆速率的任何化合物均可用作本发明电镀组合物中的抑制剂。适合的抑制剂包括(但不限于)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(“E0/P0”)共聚物和丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷共聚物。适合丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷共聚物为重量平均分子量100到100,000,优选500到10,000的那些。当使用这类抑制剂时,其典型地以按组合物的重量计1ppm到10,000ppm,并且更典型地5ppm到10,000ppm范围内的量存在。

[0089] 一般来说,反应产物的数量平均分子量(Mn)为200到10,000,典型地为300到50,000,优选地为500到8000,但可使用具有其它Mn值的反应产物。此类反应产物的重量平均分子量(Mw)值可以在1000到50,000,典型地5000到30,000范围内,但可使用其它Mw值。

[0090] 用于金属电镀组合物的反应产物(调平剂)的量取决于所选特定调平剂、电镀组合物中金属离子的浓度、所用特定电解质、电解质的浓度和所施加的电流密度。一般来说,以镀覆组合物的总重量计,调平剂在电镀组合物中的总量在0.01ppm到5,000ppm的范围内,但可使用较大或较小的量。优选地,调平剂的总量为0.1ppm到1000ppm,更优选地0.1ppm到500ppm,最优选地0.1ppm到100ppm。除了其调平活性之外,反应产物还可充当抑制剂。

[0091] 电镀组合物可通过按任何次序组合组分来制备。优选地,将如金属离子来源、水、电解质和任选的卤离子来源的无机组分首先添加到浴容器,接着添加有机组分,如调平剂、加速剂、抑制剂和任何其它有机组分。

[0092] 电镀组合物可任选地含有两种或更多种调平剂。此类额外调平剂可为本发明的另一种调平剂,或者可为任何常规调平剂。可与本发明调平剂组合使用的适合的常规调平剂包括(但不限于)Step等人的美国专利第6,610,192号、Wang等人的美国专利第7,128,822号、Hayashi等人的美国专利第7,374,652号和Hagiwara等人的美国专利第6,800,188号中所公开的那些。这类调平剂的组合可以用于修整镀覆浴的特征,包括调平能力和均镀能力。

[0093] 典型地,镀覆组合物可以在10°C到65°C或更高的任何温度下使用。优选地,镀覆组合物的温度为10到35°C并且更优选地15°C到30°C。

[0094] 一般来说,在使用期间搅动金属电镀组合物。可使用任何适合的搅动方法并且这类方法在本领域中是众所周知的。适合的搅动方法包括(但不限于):空气喷射、工件搅动以及冲击。

[0095] 典型地,通过使衬底与镀覆组合物接触来电镀衬底。衬底典型地充当阴极。镀覆组合物含有阳极,其可为可溶或不溶的。典型地向电极施加电势。施用足够的电流密度并且进行镀覆一段足以在衬底上沉积具有所需厚度的金属层以及填充盲通道、沟槽和通孔或保形镀覆通孔的时间。电流密度包括(但不限于)0.05A/dm<sup>2</sup>到10A/dm<sup>2</sup>的范围,但可使用更高和更低的电流密度。特定电流密度在某种程度上取决于待镀覆的衬底、镀覆溶液的组成和所需表面金属厚度。这类电流密度选择在本领域的技术人员的能力内。

[0096] 本发明的优点在于在PCB和其它衬底上获得基本上水平金属沉积物。“基本上水平”金属层意指台阶高度,即,致密极小孔隙的区域和无或基本上无孔隙的区域之间的差小于 $5\mu\text{m}$ ,并且优选地小于 $1\mu\text{m}$ 。基本上填充PCB中的通孔和/或盲通道。本发明的另一个优点是可以填充广泛范围的孔隙和孔隙尺寸。

[0097] 匀镀能力被定义为在通孔中心镀覆的金属的平均厚度与在PCB样品表面镀覆的金属的平均厚度相比的比率并且以百分比形式报告。均镀能力越高,镀覆组合物能够越好地保形镀覆通孔。

[0098] 化合物在整个衬底上、甚至在具有小特征的衬底上和在具有多种特征尺寸的衬底上提供具有基本上水平表面的金属层。镀覆方法有效地将金属沉积在通孔和盲通道孔中,使得金属镀覆组合物具有良好均镀能力和减小的开裂。

[0099] 虽然本发明的方法已大体上参照印刷电路板制造加以描述,但是应了解,本发明可以适用于需要基本上水平或平坦的金属沉积物和经填充或保形镀覆的孔隙的任何电解工艺。这类工艺包括(但不限于)半导体封装和互连件制造以及在塑料上镀覆。

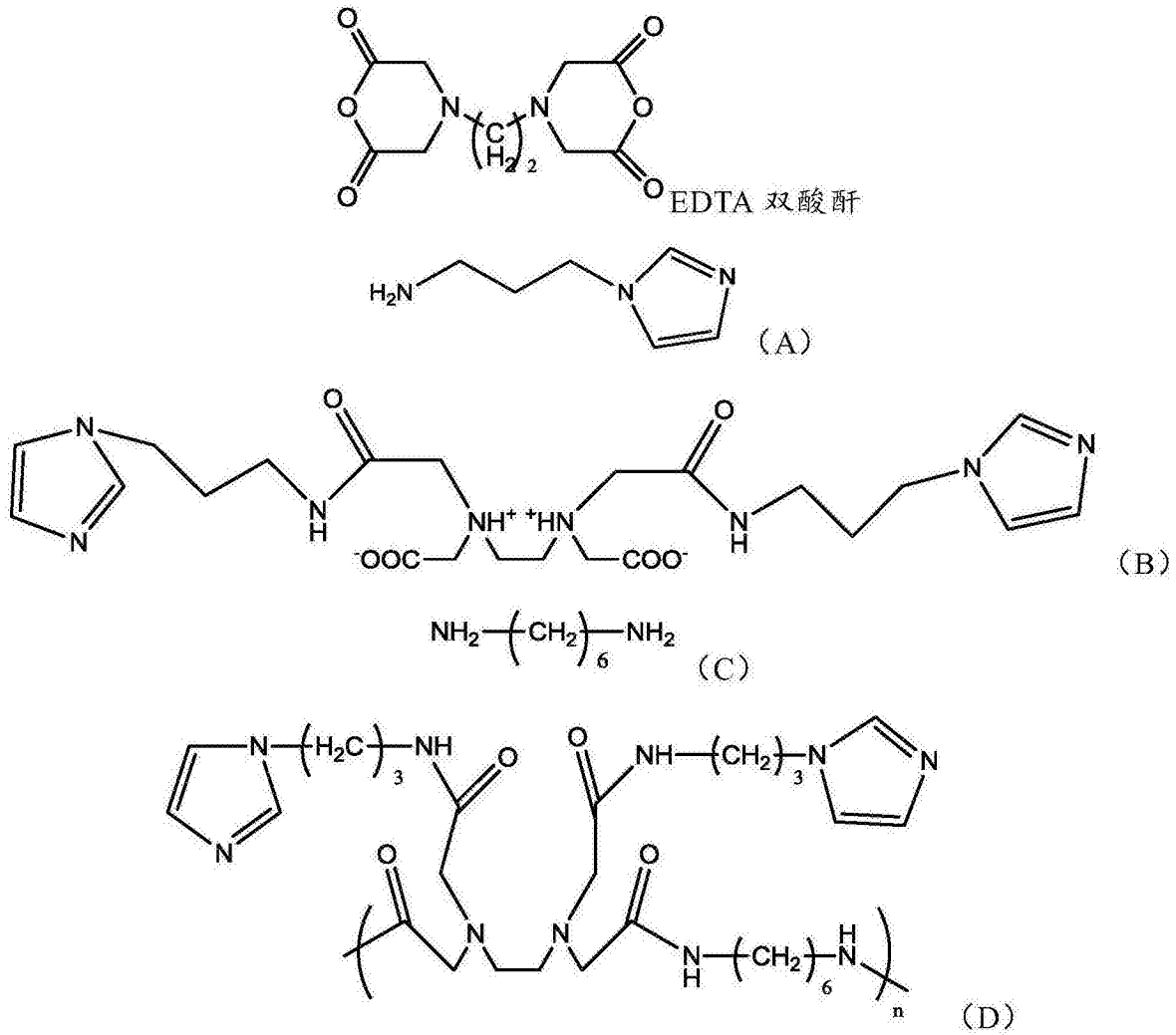
[0100] 以下实例旨在进一步说明本发明但并不旨在限制其范围。

[0101] 实例1

[0102] 在步骤1中,乙二胺四乙酸(EDTA)双酸酐( $10\text{mmol}$ )溶解于 $30\text{mL}$ 的二甲基甲酰胺(DMF)中,并且 $20\text{mmol}$ 的1H-咪唑-1-丙胺(结构A)溶解于 $30\text{mL}$ 的DMF中。在室温下将EDTA双酸酐溶液逐滴添加到1H-咪唑-1-丙胺溶液中维持12小时。通过添加 $60\text{mL}$ 的无水乙醇沉淀反应产物,随后用丙酮洗涤并且在真空下干燥。反应产物包括如由结构(B)所示的内盐。

[0103] 在步骤2中, $10\text{mmol}$ 的步骤1的反应产物和 $10\text{mmol}$ 的己二胺(C)在室温下混合。随后在氮气氛围下混合物在 $145^\circ\text{C}$ 下加热6小时。最终产物(D)无需进一步纯化即使用。

[0104]



实例 2

[0105] 制备具有公开于下表1中的基本配制物的三种水性酸铜电镀浴。

[0106] 表1

[0107]

组分	量
纯化的硫酸铜五水合物	73 g/L
硫酸	235 g/L
氯离子如氯化氢	60 ppm
其中 Mw < 5000 的 EO/PO 共聚物 (抑制剂)	1.5 g/L
其中 Mw < 1000 的具有磷酸的二硫化物化合物 (加速剂)	10 ppm

[0108] 溶液的pH小于1。每种溶液包括最终反应产物，上述实例1的聚合物D，作为调平剂。增亮剂为双(磺丙基钠)二硫化物。包括在每种溶液中的调平剂和增亮剂的量和类型公开于下表2中。

[0109] 具有平均穿孔直径300μm的3.3mm厚测试板浸入水性酸铜电镀浴。在25℃下进行铜电镀覆80分钟。电流为2.16ASD。根据以下方法分析铜电镀覆样品以测定电镀溶液的均镀能力



(“TP”)和开裂百分比。

[0110] 均镀能力通过测定在通孔中心镀覆的金属的平均厚度与在测试板表面镀覆的金属的平均厚度相比的比率来计算。均镀能力在表2中按百分比报告。

[0111] 开裂根据行业标准程序IPC-TM-650-2.6.8热应力,镀覆-穿孔(Thermal Stress, Plated-Through Holes),由IPC(美国伊利诺伊州诺斯布鲁克(Northbrook, Illinois, USA))出版,日期为2004年5月,修订版E)测定。

[0112] 表2

[0113]

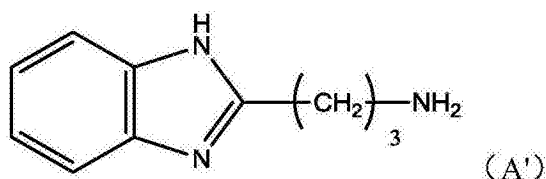
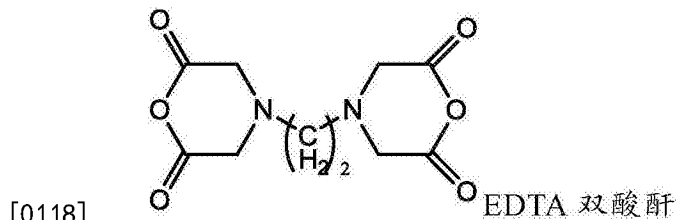
调平剂 (ppm)	增亮剂 (PPM)	TP%	开裂%
0.5	1	55.7	100
1	1	54.3	100
0.5	3	51.3	100

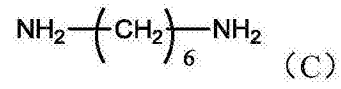
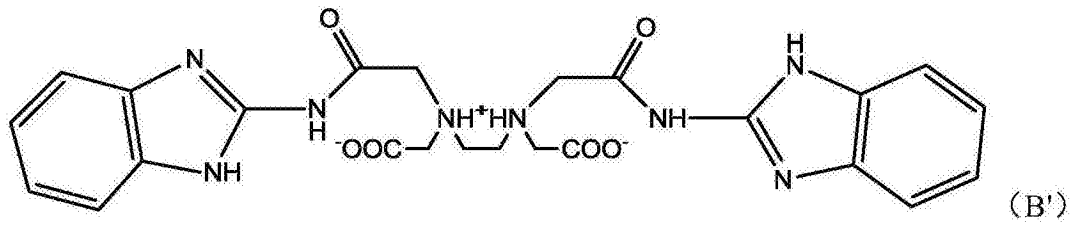
[0114] 虽然开裂为高的,但是包括来自实例1的反应产物D的铜电镀溶液具有改善的均镀能力。

[0115] 实例3

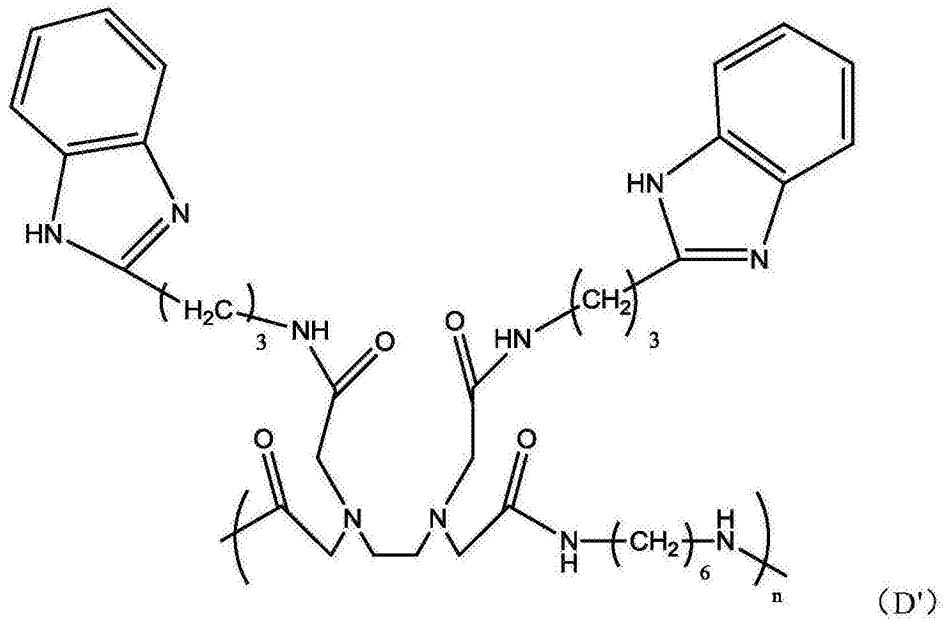
[0116] 在步骤1中,EDTA双酸酐(10mmol)溶解于30mL的二甲基甲酰胺(DMF)中,并且20mmol的结构A'的苯并咪唑-2-丙胺化合物溶解于30mL的DMF中。在室温下将EDTA双酸酐溶液逐滴添加到苯并咪唑-2-丙胺溶液中维持12小时。通过添加60mL的无水乙醇沉淀反应产物,随后用丙酮洗涤并且在真空下干燥。反应产物包括如由结构(B')所示的内盐。

[0117] 在步骤2中,10mmol的步骤1的反应产物和10mmol的己二胺(C)在室温下混合。随后在氮气氛围下混合物在145°C下加热6小时。最终产物(D')无需进一步纯化即使用。





[0119]



[0120] 期望反应产物,上述化合物D'提供具有良好均镀能力的铜电镀溶液。