



(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 I534304 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 21 日

(21) 申請案號：099134584

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 11 日

(51) Int. Cl. : C25D3/38 (2006.01)

H05K3/18 (2006.01)

(30) 優先權：2009/10/15 日本

2009-238460

(71) 申請人：上村工業股份有限公司 (日本) C. UYEMURA & CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：磯野敏久 ISONO, TOSHIHISA (JP) ; 立花真司 TACHIBANA, SHINJI (JP) ; 大村

直之 OMURA, NAOYUKI (JP) ; 星俊作 HOSHI, SHUNSAKU (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 1296375A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 27 頁

(54) 名稱

銅電解電鍍浴及銅電解電鍍法

COPPER ELECTROLYTIC PLATING BATH AND COPPER ELECTROLYTIC PLATING METHOD

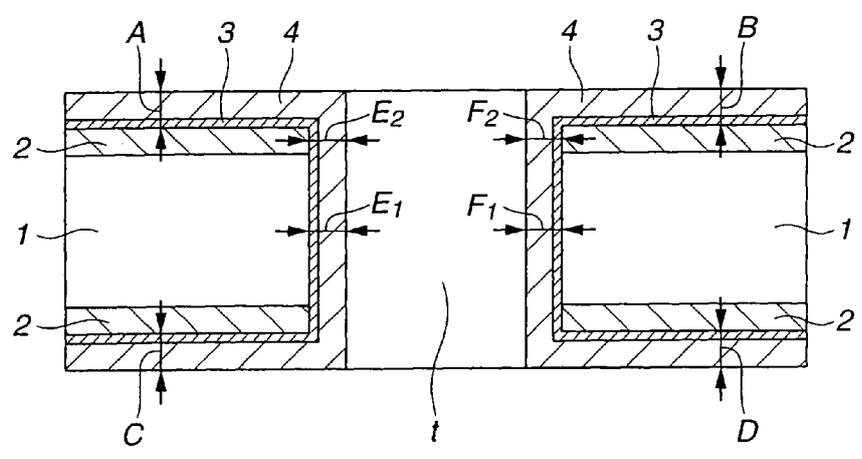
(57) 摘要

本發明揭示一種銅電解電鍍浴，其包括數量為 50 至 250 g/l 之硫酸銅(以硫酸銅五水合物計)、20 至 200 g/l 之硫酸，及 20 至 150 mg/l 之氯離子，以及作為有機添加劑之含硫原子有機化合物及含氮原子有機化合物。該含氮原子有機化合物包括含氮原子之聚合物化合物，其係藉由包括在酸性水溶液中令一莫耳之咪啉與二莫耳之表氯醇反應而獲得反應產物，且令一至二莫耳(相對於一莫耳之咪啉)之咪唑與該反應產物進一步反應的兩階段反應而獲得。

Disclosed herein is a copper electrolytic plating bath including copper sulfate used in an amount of 50 to 250 g/liter calculated as copper sulfate pentahydrate, 20 to 200 g/liter of sulfuric acid, and 20 to 150 mg/liter of a chloride ion, and a sulfur atom-containing organic compound and a nitrogen atom-containing organic compound serving as organic additives. The nitrogen atom-containing organic compound includes a nitrogen atom-containing polymer compound obtained by a two-stage reaction including reacting one mole of morpholine with two moles of epichlorohydrin in an acidic aqueous solution to obtain a reaction product and further reacting one to two moles, relative to one mole of the morpholine, of imidazole with the reaction product.

指定代表圖：

圖1A



符號簡單說明：

- 1 . . . 基板
- 2 . . . 層壓之銅
- 3 . . . 無電鍍銅層
- 4 . . . 電鍍銅層
- A/B/C/D . . . 部分
- t . . . 穿孔

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099134584

※申請日：099年10月11日

※IPC分類：*C25D 3/38* (2006.01)
H25K 3/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

銅電解電鍍浴及銅電解電鍍法

Copper electrolytic plating bath and copper electrolytic plating method

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種銅電解電鍍浴，其包括數量為50至250 g/l之硫酸銅（以硫酸銅五水合物計）、20至200 g/l之硫酸，及20至150 mg/l之氯離子，以及作為有機添加劑之含硫原子有機化合物及含氮原子有機化合物。該含氮原子有機化合物包括含氮原子之聚合物化合物，其係藉由包括在酸性水溶液中令一莫耳之咪啉與二莫耳之表氯醇反應而獲得反應產物，且令一至二莫耳（相對於一莫耳之咪啉）之咪唑與該反應產物進一步反應的兩階段反應而獲得。

三、英文發明摘要：

Disclosed herein is a copper electrolytic plating bath including copper sulfate used in an amount of 50 to 250 g/liter calculated as copper sulfate pentahydrate, 20 to 200 g/liter of sulfuric acid, and 20 to 150 mg/liter of a chloride ion, and a sulfur atom-containing organic compound and a nitrogen atom-containing organic compound serving as organic additives. The nitrogen atom-containing organic compound includes a nitrogen atom-containing polymer compound obtained by a two-stage reaction including reacting one mole of morpholine with two moles of epichlorohydrin in an acidic aqueous solution to obtain a reaction product and further reacting one to two moles, relative to one mole of the morpholine, of imidazole with the reaction product.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1A)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：基板

2：層壓之銅

3：無電鍍銅層

4：電鍍銅層

A/B/C/D：部分

t：穿孔

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關銅電解電鍍浴及銅電解電鍍法，其使得能高速電鍍待電鍍物件，尤其是具有穿孔、盲通路孔或柱之物件。

【先前技術】

在諸如基板上之層壓銅箔的平坦表面上銅電解電鍍時，目前係藉由提高電鍍浴溫度及陰極電流密度進行高速電鍍（見日本專利第3756852號）。然而，在具有穿孔（TH）或盲通路孔（通孔）之基板上銅電解電鍍之例中，由於對於電鍍均厚能力（TP：電解溶液以均勻厚度沉積金屬之能力）及沉積物之物理性質（例如外觀、抗張強度、伸長率等）的要求之故，不容易加速電鍍。

當基板具有小縱橫比（AR）之穿孔或盲通路孔時，藉由加強電鍍攪動及提高電鍍溫度可能達成高速電鍍。然而，若縱橫比變大，產生該電鍍均厚能力與沉積物之物理性質一起惡化之問題。因此，對於藉由加強攪動及提高電鍍溫度來進行高速電鍍的待電鍍基板的類型有限制。

在習用銅電解電鍍浴中，若電鍍溫度低於30℃且陰極電流密度小於5 A/dm²，已藉由增加攪動進行電鍍同時確保電鍍均厚能力及沉積物之物理性質在可容許範圍內。然而，就藉由施加至少5 A/dm²之其他加速而言，由於啓動攪動有所限制，故必須升高電鍍溫度。溫度升高已顯示出

用於電鍍具有穿孔及盲通路孔之習用有機添加劑喪失其功效的問題。

就在藉由保護劑膜所形成之凹陷部分上進行電鍍的柱電鍍而言，若保護劑膜具有低高度及大尺寸之個別開口（即，小縱橫比），如盲通路孔之例，則只要攪動增強即可以習用電解電鍍浴確保電鍍均厚能力及沉積物之物理性質。然而，若縱橫比變大，即使進行強力攪動亦預期不會有良好電鍍。即使藉由增強攪動及提高電鍍溫度而以高速進行電鍍，仍有沉積物無法平坦化之問題。無論如何，以高速在具有大縱橫比之柱（隆起）上電鍍時，必須提高電鍍溫度。在具有穿孔或盲通路孔之基板上電鍍及在柱（隆起）上電鍍之任一者當中，已需要適用於高溫電鍍的添加劑。

【發明內容】

在本技術之該等情況下完成本發明，且本發明目的係提供使得能在形成有穿孔、盲通路孔、柱等之基板上高速電鍍同時保持良好電鍍均厚能力及確保沉積物之物理性質的銅電解電鍍浴。

本發明另一目的係提供含有在促成高速電鍍之高溫情況下有效作用的有機添加劑之銅電解電鍍浴。

本發明另一目的係提供使用上述銅電解電鍍浴之銅電解電鍍法。

高速電鍍之優點包括縮短電鍍時間及增加每單位時間

產出數量的可能性。若產距時間可縮短，則產出數量增加。此外，就相同產出數量而言，可節省電鍍設備之空間且可將電鍍設備的尺寸製造得更小（例如，可減少管線及電鍍設備之數量）。例如，若陰極電流密度可加倍，管線長度、電鍍槽之數目、電鍍浴之數量及電鍍時間中任一者實質上可減少一半。因此，從降低電鍍成本觀點來看，電鍍之加速是重要的。

● 首先，本發明人以下列方式假定以往尚未進行高速電鍍具有穿孔、盲通路孔等之基板的原因（即，歸咎於高速電鍍之問題）。

（1）穿孔或盲通路孔之電鍍均厚能力惡化，因此不符合高速電鍍之要求。柱幾何形狀不良地改變，因此不符合該要求。

（2）沉積物之物理性質惡化。尤其是光澤不合要求。

● （3）當使用可溶性陽極時，該陽極轉變成非傳導性。若在 25°C 下提高電流密度時，陽極附近之銅濃度變高，在此種情況下，硫酸銅五水合物之晶體有沉積在陽極上之傾向，因而使陽極成爲非傳導性。

（4）其中並無有機添加劑，特別是可在高溫下使用之均勻劑。

另一方面，若電鍍溫度變高，硫酸銅五水合物之溶解性提高，因此不可能發生結晶，而有非傳導性亦不可能發生之伴隨優點。

至於適於作為高速銅電解電鍍浴之均勻劑的化合物，已進行研究以獲得化合物（i）作為有效添加劑，該化合物（i）在強力攪動及電鍍溫度升高時能保持作為均勻劑之效果，即，為對於穿孔及盲通路孔顯示高電鍍均厚能力且能形成物理性質良好之電鍍膜的化合物，或能平坦柱（隆起）電鍍之化合物。

另外，若在升高溫度條件下有機添加劑之促進劑或抑制劑其中任一者的效果過大，沉積物之物理性質會惡化，及電鍍均厚能力會降低。為了避免此點，本發明人已進行研究以獲得能平衡在升高電鍍溫度條件下因電鍍浴中所含之有機添加劑造成的促進劑效果及抑制劑效果的化合物作為有效添加劑。

本發明人已進行徹底研究以解決上述問題，結果發現在包含硫酸銅、硫酸及氯離子，以及作為有機添加劑之含硫原子有機化合物及含氮原子有機化合物且經調整以供電解電鍍具有穿孔、盲通路孔、柱等之基板的銅電解電鍍浴中，當使用特定聚合物化合物作為含氮原子有機化合物時，可令人滿意地進行高速銅電解電鍍。更明確地說，作為含氮原子有機化合物之聚合物化合物係藉由包括在酸性水溶液中令一莫耳之咪啉與二莫耳之表氯醇反應而獲得反應產物，且令一至二莫耳（相對於一莫耳之咪啉）之咪唑與該反應產物進一步反應的兩階段反應而獲得。該聚合物化合物有效地發揮均勻劑功用，尤其是在高達35°C或更高之溫度下在銅電解電鍍浴中發揮均勻劑功用。結果是：可在

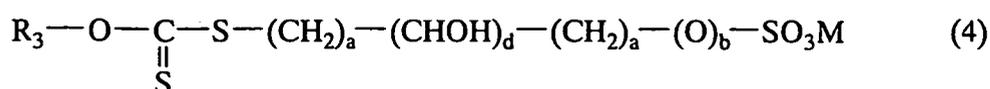
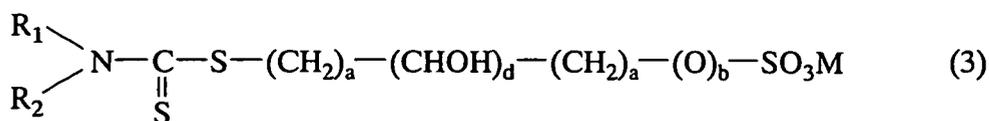
形成有穿孔、盲通路孔、柱等之基板上進行高速銅電解電鍍，同時保持電鍍均厚能力及確保沉積物之物理性質。

因此，本發明提供下列銅電解電鍍浴及銅電解電鍍方法。

[1] 一種銅電解電鍍浴，其包含數量為50至250 g/l之硫酸銅（以硫酸銅五水合物計）、20至200 g/l之硫酸，及20至150 mg/l之氯離子，以及作為有機添加劑之含硫原子有機化合物及含氮原子有機化合物，該含氮原子有機化合物為含氮原子之聚合物化合物，其係藉由包括在酸性水溶液中令一莫耳之咪啉與二莫耳之表氯醇反應而獲得反應產物，且令一至二莫耳（相對於一莫耳之咪啉）之咪唑與該反應產物進一步反應的兩階段反應而獲得。

[2] 如[1]之銅電解電鍍浴，其中該含氮原子之聚合物化合物的存在量為1至1000 mg/l。

[3] 如[1]之銅電解電鍍浴，其中該含硫原子有機化合物係選自以下式（1）至（4）所表示之含硫原子有機化合物，且存在量為0.001至100 mg/l



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 獨立表示具有1至5個碳原子之烷基，

M表示氫原子或鹼金屬，a為1至8之整數，且b、c及d分別為0或1。

[4] 一種銅電解電鍍法，其包括以[1]至[3]中任一者之銅電解電鍍浴在30至50°C之溫度下電鍍待電鍍物件。

[5] 如[4]之銅電解電鍍法，其中該待電鍍物件為具有穿孔、盲通路孔或柱之基板。

[6] 如[5]之銅電解電鍍法，其中該穿孔之直徑為0.05至2.0 mm，高度為0.01至2.0 mm，且縱橫比為0.1至10，該盲通路孔之直徑為20至300 μm 且高度為20至150 μm ，而該柱之直徑為30至300 μm ，高度為25至200 μm 且縱橫比為0.2至3。

本發明之有利效果

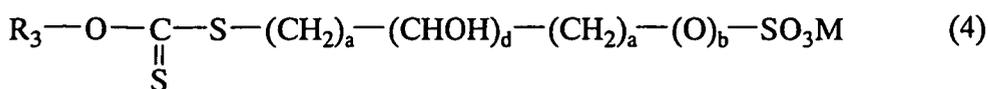
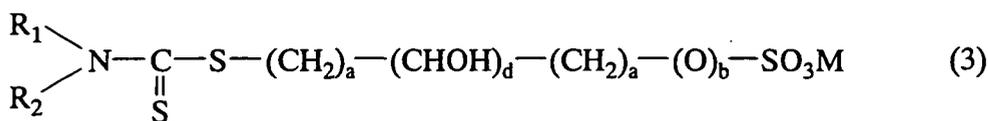
作為有機添加劑且充當均勻劑之含氮原子聚合物化合物於電鍍溫度升高時其品質未改變且能保持在溫度升高條件下存在電鍍浴中之有機添加劑所造成之促進劑效果及抑制劑效果之間的良好平衡。因此，本發明之銅電解電鍍浴使得在電鍍溫度升高時具有對穿孔或盲通路孔之電鍍均厚能力及能保持沉積物之物理性質。使用本發明之銅電解電鍍浴，即使在弱攪動（諸如比噴射流溫和之空氣攪動）下可進行高速電鍍。在過去，迄今已藉由施加實質上需要劇烈攪動（諸如噴射流）之電鍍溫度及陰極電流密度條件來進行高速電鍍。

【實施方式】

現在，茲更詳細說明本發明。

本發明之銅電解電鍍浴含有硫酸銅、硫酸及氯離子。所包含之硫酸銅數量以硫酸銅五水合物計為50至250 g/l，較佳為100至200 g/l，所包含之硫酸數量為20至200 g/l，較佳為50至200 g/l，及所包含之氯離子數量為20至150 mg/l，較佳為30至100 mg/l。

本發明之銅電解電鍍浴另外含有含硫原子有機化合物及含氮原子有機化合物。該含硫原子有機化合物可為習知原本用於穿孔或盲通路孔銅電解電鍍之含硫原子有機化合物。更特別的是，可使用下式(1)至(4)之含硫原子有機化合物：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 獨立表示具有1至5個碳原子之烷基， M 表示氫原子或鹼金屬， a 為1至8之整數，且 b 、 c 及 d 分別為0或1。該化合物於銅電解電鍍浴中之濃度通常為0.001至100 mg/l。

用於本發明銅電鍍浴之含氮原子有機化合物為聚合物

化合物，其係藉由包括在酸性水溶液中令一莫耳之咪啉與二莫耳之表氯醇反應而獲得反應產物，且令一至二莫耳（相對於一莫耳之咪啉）之咪唑與該反應產物進一步反應的兩階段反應而獲得。該含氮聚合物化合物充當所謂均勻劑，且當電鍍溫度升高（例如至 30°C 或更高，特別是至 35 至 50°C）時不會發生品質變化。在高溫條件下，該聚合物化合物能保持該電鍍浴中所含之有機添加劑所造成之促進劑效果及抑制劑效果之間的良好平衡。在基板上所形成之非平坦部分（諸如穿孔或盲通路孔）上，或於形成柱（隆起）時在諸如以抗蝕膜所形成之非平坦部分上銅電解電鍍的過程中，該含氮聚合物化合物如同在電鍍溫度升高時，係充當保持電鍍均厚能力及沉積物之物理性質之有效均勻劑。

該含氮原子聚合物化合物習知為 CAS 109882-76-0 號，且被視為具有聚醚結構之聚合物化合物。該聚合物化合物係藉由包括一莫耳之咪啉與二莫耳之表氯醇之間的第一階段反應及將一至二莫耳（較佳為約二莫耳，更佳為 1.8 至二莫耳）咪唑加入第一階段之反應產物的第二階段反應之兩階段反應以提供聚合物化合物而獲得。

更特別地，例如將一莫耳之咪啉溶解於約 375 ml 之蒸餾水中，藉由 HCl 將其調整至 pH 5.5。在約 50°C 之反應溫度下將二莫耳之表氯醇滴入該溶液中，然後藉由保持在 40 至 50°C 直到不偵測到游離表氯醇為止（第一階段）。其次，將一莫耳之咪唑加入第一階段中所得之反應產物，於其中

添加 50 g 溶解於 125 ml 水中之 NaOH，接著在 55°C 至 60°C 下反應 6 小時（第二階段）。另外將水加入所獲得之溶液，藉此可使用總數量為 1 公升之所形成溶液。可提出 Ralu（註冊商標）Plate MOME（由 Raschig GmbH 所製）等作為此種聚合物化合物之市售產物。

含氮原子聚合物化合物在銅電解電鍍浴中之濃度為 1 至 1,000 mg/l，較佳為 10 至 500 mg/l。

● 本發明之銅電解電鍍浴可另外包括含氧有機化合物，其包括用於穿孔或盲通路孔之銅電解電鍍之聚醚有機添加劑，諸如聚乙二醇。該含氧有機化合物於銅電解電鍍浴中之濃度較佳為 0.001 至 5,000 mg/l。應注意的是可用於本發明之聚乙二醇為分子量在 200 至 200,000 者。該例之分子量係根據日本藥典（Japanese Pharmacopoeia）中所述之方法測量。

● 在使用本發明之銅電解電鍍浴的銅電解電鍍中，可應用習用電鍍條件。尤其是，當使用不低於 35°C 之電鍍溫度（較佳為 35°C 至 50°C）及不低於 5 A/dm² 之陰極電流密度（較佳為 5 至 20 A/dm²）時，可獲得比習用銅電解電鍍中所獲得者更安定之電鍍均厚能力及更佳之沉積物特性。

所使用之陽極較佳為不溶解陽極。例如，可使用鈦上塗覆鉑、氧化銻等之陽極。可使用之藉由習知攪動工具產生的各種攪動類型包括例如藉由泵產生之噴射流攪動或循環攪動，或藉由空氣泵產生之空氣攪動，及藉由槳、陰極鎖定工具等產生之機械攪動。

使用本發明銅電解電鍍浴之銅電解電鍍特別適於基板上或其中形成有非平坦部分（諸如穿孔或盲通路孔）或於柱（隆起）等形成時由抗蝕膜形成之非平坦部分的待電鍍物件（諸如印刷電路板）的銅電解電鍍。銅電解電鍍在盲通路孔之內表面（包括盲通路孔底面及側面）上形成沉積物之情況（不施加藉由銅電鍍將盲通路孔填滿之通孔填充電鍍之情況）尤其有效。

本發明適於銅電解電鍍具有大縱橫比（AR）之穿孔或盲通路孔的基板。例如，本發明對於直徑為0.05至2.0 mm，較佳為0.1至1.0 mm，薄片厚度（高度）為0.01至2.0 mm，較佳為0.05至1.6 mm，及縱橫比（AR，即，高度/直徑）為0.1至10，較佳為0.1至5.0的穿孔，以及直徑為20至300 μm ，較佳為30至200 μm ，高度（深度）為20至150 μm ，較佳為40至100 μm ，及縱橫比（AR，即，高度/直徑）為0.2至1.5，較佳為0.4至1.0之盲通路孔的高速電鍍有效。

當藉由電鍍形成柱（隆起）時，主要使用包括以下之兩種方法：在待形成柱（隆起）之物件表面上形成電鍍銅層且以保護劑膜保護該柱（隆起）形成部分，接著蝕刻未經保護劑膜覆蓋之部分然後移除該保護劑膜的方法；及藉由在物件表面上之保護劑膜形成電鍍保護劑圖案以使待形成之柱（隆起）打開且在該開口部分進行銅電鍍，接著移除保護劑膜的方法。在前者方法中，可能加速銅電鍍。然而，在形成具有大縱橫比（AR）之柱（隆起）時，已形成

之柱（隆起）的外圍沿著其高度的中央部分被嚴重侵蝕成捲線筒狀，其伴隨之問題係局部垂直性降低。當所形成之柱（隆起）高時，產生花費長時間蝕刻之問題。

當根據本發明銅電解電鍍形成柱（隆起）時，較佳係使用利用電鍍保護劑膜之後者方法。更特別的是，本發明之銅電解電鍍對於大縱橫比（AR）之柱（隆起），例如直徑為30至300 μm ，較佳為50至200 μm ，高度（保護劑膜高度）為25至200 μm ，較佳為30至150 μm 及縱橫比（AR）為0.2至3，較佳為0.3至2之柱（隆起）的高速電鍍有效。在此例中，將注意到該電鍍使得沉積物填滿在電鍍保護劑開口之凹陷部分。

實施例

茲顯示實施例及對照實例以更明確說明本發明，本發明不應視為受以下實施例所侷限。

實施例1至4與對照實例1至3

使用具有表2所示之穿孔（四種類型）或盲通路孔（兩種類型）的層壓基板，採用下列調配物之銅電解電鍍浴在以下電鍍條件之下於穿孔或盲通路孔中形成電解電鍍銅層。應注意的是銅電解電鍍係以在待形成銅沉積物之部分進行已知預處理的方式進行，在該部分上形成無電鍍銅膜（厚度為0.3 μm ）作為下層，然後進行銅電解電鍍。

<銅電解電鍍浴>

硫酸銅五水合物：150 g/l

硫酸：150 g/l

氯離子：50 mg/l

有機添加劑：示於表 1

<電鍍條件>

陰極電流密度：15 ASD (A/dm²)

溫度：40℃

電鍍時間：8分鐘 (對應於26 μm之銅層厚度)

攪動：稍強之空氣攪動

表 1

有機添加劑	實施例				對照實例		
	1	2	3	4	1	2	3
SPS (mg/l)	15	15	15	15	15	3.0	3.0
PEG#6000 (mg/l)	300	0	300	0	300	300	300
均勻劑	聚合物化合物 1				PAS-A-5	JGB	零
(mg/l)	50	50	10	500	50	1.0	零

SPS：二硫二丙烷磺酸二鈉鹽 (disodium bis (3-sulfopropyl) disulfide disodium)

PEG#6000：聚乙二醇 6000 (由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 所製)

聚合物化合物 1：Ralu (商標) Plate MOME (由 Raschig GmbH 所製)

PAS-A-5：二烯丙基二烷基銨及二氧化硫之共聚物 (由 Nitto Boseki Co., Ltd. 所製，且平均分子量為 4,000)

JGB：Janus green black

將注意到 PAS-A-5 及 JGB 之數量分別設為藉由赫耳電池測試時在最高電位區中足以提供光澤的添加劑濃度。

目視觀察銅電解電鍍之後的外觀，且以下列方式評估電鍍均厚能力 (TP)。結果係示於表 2。

[評估電鍍均厚能力 (TP)]

(1) 穿孔 (TH)

測量圖 1 (A) 中所示之部分 A 至 F 處的銅層厚度，然後以根據下列方程式計算出之比 (%) 評估。應注意，有關 E 及 F，測量實施例 1 至 4、對照實例 1、3 之 E₁ 及 F₁ 所表示之穿孔的中央部分的厚度，而對照實例 2 係測量 E₂、F₂ 所表示之穿孔的上端部分的厚度。

$$TP (\%) = 2 \times (E+F)/(A+B+C+D) \times 100$$

E = E₁ 或 E₂ 而 F = F₁ 或 F₂。

(2) 盲通路孔

測量圖 1 (B) 中所示之部分 A 至 C 處的銅層厚度，然後以下列方程式計算出之比 (%) 評估。

$$TP (\%) = 2 \times C/(A+B) \times 100$$

在圖 1 (A) 及 1 (B) 中，1 所表示者為基板 (絕緣層)，2 為層壓之銅，3 為無電鍍銅層，4 為電鍍銅層，t 為穿孔，而 v 為盲通路孔。

表 2

		實施例				對照實例			
		1	2	3	4	1	2	3	
外觀		有光澤	有光澤	有光澤	有光澤	有光澤	部分 不平整	部分 焦化	
TP	穿孔(TH)								
	薄片厚度 (mm t)	孔直徑 (mm ϕ)							
	0.10	0.10	98%	99%	97%	100%	103%	32%	148%
	0.20	0.10	97%	98%	97%	99%	101%	35%	111%
	1.6	0.6	70%	68%	67%	69%	65%	35%	42%
	1.6	0.8	75%	73%	72%	76%	69%	38%	45%
	盲通路孔(通孔)								
	深度 ($\mu\text{m d}$)	孔直徑 ($\mu\text{m } \phi$)							
	85	150	74%	75%	73%	75%	53%	37%	21%
85	125	72%	72%	70%	71%	35%	41%	16%	

將注意到對照實例 2 中，銅層之厚度在盲通路孔開口側的隅角部分最小，除此例之外，銅層之厚度在底側的隅角部分最小。

<穿孔>

實施例 1 至 4，對照實例 1：在基板厚度小（或穿孔長度短）之例中，電流集中在穿孔內部受到抑制，因此穿孔內部之銅層厚度實質上與表面相同，因而電鍍均厚能力為約 100%。當基板厚度厚（或穿孔長度長）時，穿孔內部之電流電鍍均厚能力降低小，因此抑制電鍍均厚能力惡化。

對照實例 2：均勻劑抑制穿孔隅角部分之沉積，形成

小厚度。

對照實例 3：當基板厚度小（穿孔長度短）時，電流集中在穿孔部分，使得穿孔內部之銅層厚度厚，因而使電鍍均厚能力遠低於 100%。另一方面，當基板厚度大（或穿孔長度長）時，電流不會遍及穿孔內部，因此穿孔中央部分之銅層厚度變小，因而使電鍍均厚能力惡化。

<盲通路孔>

實施例 1 至 4：表面上之銅沉積因適當均勻效果而受到抑制，且電流通過盲通路孔內部四處。盲通路孔底側之隅角部分的抑制效果弱，因此電流亦流向盲通路孔底側之隅角部分。

對照實例 1：均勻效果弱，且電流不可能流到的盲通路孔底側之隅角部分的電鍍均厚能力差。

對照實例 2：均勻效果太強，因此均勻劑抑制盲通路孔開口側之隅角部分的沉積，形成薄膜。

對照實例 3：由於無均勻劑之故，電流不可能流到的盲通路孔底側隅角部分之電鍍均厚能力非常差。

根據下列製程，使用實施例 1 至 4 及對照實例 1 至 3 之銅電解電鍍浴評估銅層之物理性質。

[評估銅層之物理性質]

對 SUS 薄片進行以下預處理，且使用上述銅電解電鍍浴在下列電鍍條件之下在該 SUS 薄片上形成電鍍銅層。此外，在進行下列後處理之後，從該 SUS 薄片剝除箔狀之電鍍層。根據下列方法對該電鍍膜（層）進行抗張強度及伸長率之評估。

<預處理>

(1) 酸性清潔劑處理 (MSC-3-A, 由 Uyemura & Co., LTD. 所製)

(2) 熱水清洗

(3) 水清洗

(4) 酸洗

(5) 水清洗

<電鍍條件>

陰極電流密度：15 ASD (A/dm^2)

溫度：40°C

電鍍時間：15分鐘 (對應於 50 μm 之銅層厚度)

攪動：稍強之空氣攪動

<後處理>

(1) 水清洗

(2) 防止變色 (AT-21, 由 Uyemura & Co., Ltd. 所製)

(3) 水清洗

(4) 乾燥

<測量抗張強度及伸長率>

將上述製備之銅膜衝壓成圖 2 所示大小之啞鈴形測試件，由下列方程式計算評估在該膜於 40 mm 之夾具距離及 4 mm/分鐘之拉伸率的條件下斷裂之前的伸長率及抗張強度。

$$T \text{ [kgf/mm}^2\text{]} = F \text{ [kgf]} / (10 \text{ [mm]} \times d \text{ [mm]})$$

其中 T=抗張強度，F=最大抗張強度，而 d=測試件中央部分之膜厚度。

$$E \text{ [%]} = \Delta L \text{ [mm]} / 20 \text{ [mm]}$$

其中 E=伸長率，而 ΔL =膜斷裂之前之伸長長度。

表 3

	實施例				對照實例		
	1	2	3	4	1	2	3
抗張強度(kgf/mm ²)	32	33	33	32	34	40	34
伸長率(%)	29	28	28	30	26	15	22

實施例 5 至 8 與對照實例 4 至 6

使用藉由電鍍保護劑膜在表面上形成直徑 80 μm 且高度 (深度) 100 μm 之凹陷部分的層壓基板，在下列條件之下使用表 1 所示之銅電解電鍍浴對於該層壓基板上待形成

柱處之凹陷部分進行銅電解電鍍。將注意到待形成有電解電鍍銅層之部分事先進行習知之預處理，接著形成厚度為 $0.3 \mu\text{m}$ 之無電鍍銅層作為下層，且進行銅電解電鍍。

<電鍍條件>

陰極電流密度： $10 \text{ ASD (A/dm}^2\text{)}$

溫度： 35°C

電鍍時間： 36分鐘（對應於 $80 \mu\text{m}$ 之柱高度）

攪動： 稍強之空氣攪動

針對柱縱斷面（即，沿著高度之斷面）評估銅電解電鍍之後的柱上面形狀。測量柱高度之最大及最小值且計算其間之差。結果係示於表 4。

表 4

	實施例				對照實例		
	5	6	7	8	4	5	6
柱高度差(μm)	3.2	3.3	3.5	3.2	13	56	42
上面形狀	實質上 平坦	實質上 平坦	實質上 平坦	實質上 平坦	稍微 突出	稍微 凹陷	突出

實施例 5 至 8：基於適當均勻效果，可獲得實質上平坦之柱，惟末端部分之銅層稍薄。

對照實例 4：均勻效果太弱，因此末端部分之銅層薄

對照實例 5：均勻效果太強，因此末端部分之銅層極厚。

對照實例 6：由於無均勻效果，末端部分之銅層變得太薄。

【圖式簡單說明】

圖 1 (A) 及 1 (B) 分別為基板一部分之斷面圖，其圖解說明測量沉積物厚度以評估實施例及對照實例之電鍍均厚能力之部分，其中圖 1 (A) 為穿孔之斷面圖及圖 1 (B) 為盲通路孔之斷面圖；及

圖 2 為顯示用以測量實施例及對照實例之沉積物之物理性質的測試件的形狀及大小的示意圖。

【主要元件符號說明】

1：基板

2：層壓之銅

3：無電鍍銅層

4：電鍍銅層

A/B/C/D/E/F：部分

v：盲通路孔

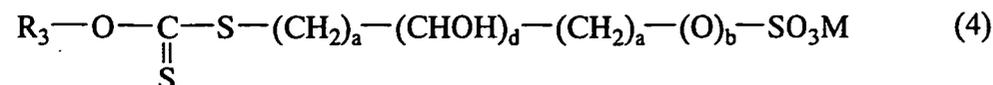
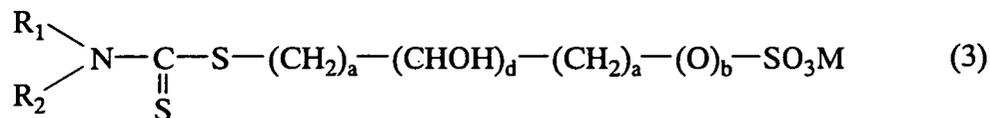
t：穿孔

七、申請專利範圍：

1. 一種銅電解電鍍浴，其包含數量為 50 至 250 g/l 之硫酸銅（以硫酸銅五水合物計）、20 至 200 g/l 之硫酸，及 20 至 150 mg/l 之氯離子，以及作為有機添加劑之含硫原子有機化合物及含氮原子有機化合物，該含氮原子有機化合物為含氮原子之聚合物化合物，其係藉由包括在酸性水溶液中令一莫耳之咪啉與二莫耳之表氯醇反應而獲得反應產物，且令一至二莫耳（相對於一莫耳之咪啉）之咪唑與該反應產物進一步反應的兩階段反應而獲得。

2. 如申請專利範圍第 1 項之銅電解電鍍浴，其中該含氮原子之聚合物化合物的存在量為 1 至 1000 mg/l。

3. 如申請專利範圍第 1 項之銅電解電鍍浴，其中該含硫原子有機化合物係選自以下式（1）至（4）所表示之含硫原子有機化合物，且存在量為 0.001 至 100 mg/l



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 獨立表示具有 1 至 5 個碳原子之烷基， M 表示氫原子或鹼金屬， a 為 1 至 8 之整數，且 b 、 c 及 d 分別為 0 或 1。

4. 一種銅電解電鍍法，其包括以如申請專利範圍第 1

至3項中任一項之銅電解電鍍浴在30至50°C之溫度下電鍍待電鍍物件。

5. 如申請專利範圍第4項之銅電解電鍍法，其中該待電鍍物件為具有穿孔、盲通路孔或柱之基板。

6. 如申請專利範圍第5項之銅電解電鍍法，其中該穿孔之直徑為0.05至2.0 mm，高度為0.01至2.0 mm，且縱橫比為0.1至10，該盲通路孔之直徑為20至300 μm 且高度為20至150 μm ，而該柱之直徑為30至300 μm ，高度為25至200 μm 且縱橫比為0.2至3。

圖 1A

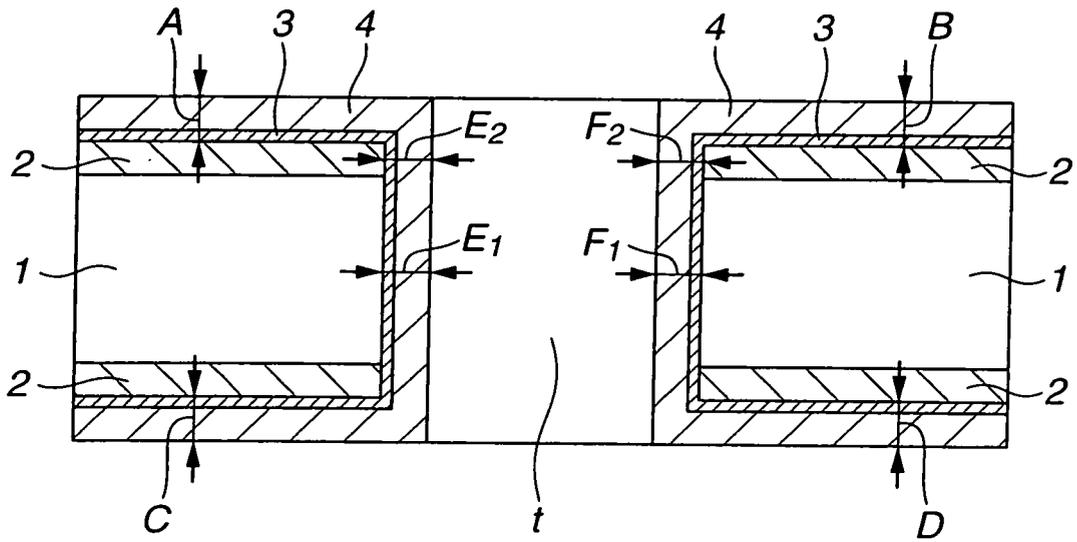


圖 1B

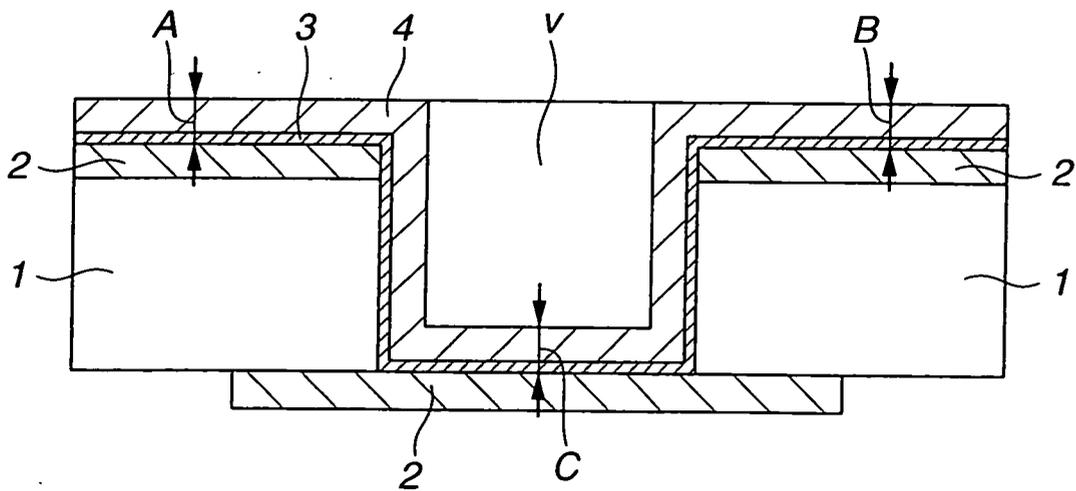


圖2

