I672400

(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 I672400 B**

(45)公告日： 中華民國 108 (2019) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106120955 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl.： *C25D3/54 (2006.01)* *C25D7/12 (2006.01)*
C22C28/00 (2006.01) *H01L23/373 (2006.01)*
H05K7/20 (2006.01)

(30)優先權：2016/07/18 美國 15/212,737

(71)申請人：美商羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)
美國

(72)發明人：秦 義 QIN, YI (US)；佛拉斯萊克 克里斯坦 FLAJSLIK, KRISTEN (US)；列斐伏爾 馬克 LEFEBVRE, MARK (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN	101302632A	CN	101307475A
CN	101613865A	CN	103154328A
US	6436269B1	US	2006/0113006A1

審查人員：葉献全

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 27 頁

(54)名稱

含有１，１０－啡啉化合物的銦電鍍組合物及電鍍銦的方法

(57)摘要

含有痕量 1,10-啡啉化合物的銦電鍍組合物在金屬層上電鍍基本上無缺陷的均一及平滑表面形態銦。所述銦電鍍組合物可用於在如半導體晶圓的各種基板的金屬層上電鍍銦金屬及用作熱界面材料。

Indium electroplating compositions containing 1,10-phenanthroline compounds in trace amounts to electroplate substantially defect-free uniform and smooth surface morphology indium on metal layers. The indium electroplating compositions can be used to electroplate indium metal on metal layers of various substrates such as semiconductor wafers and as thermal interface materials.

指定代表圖：

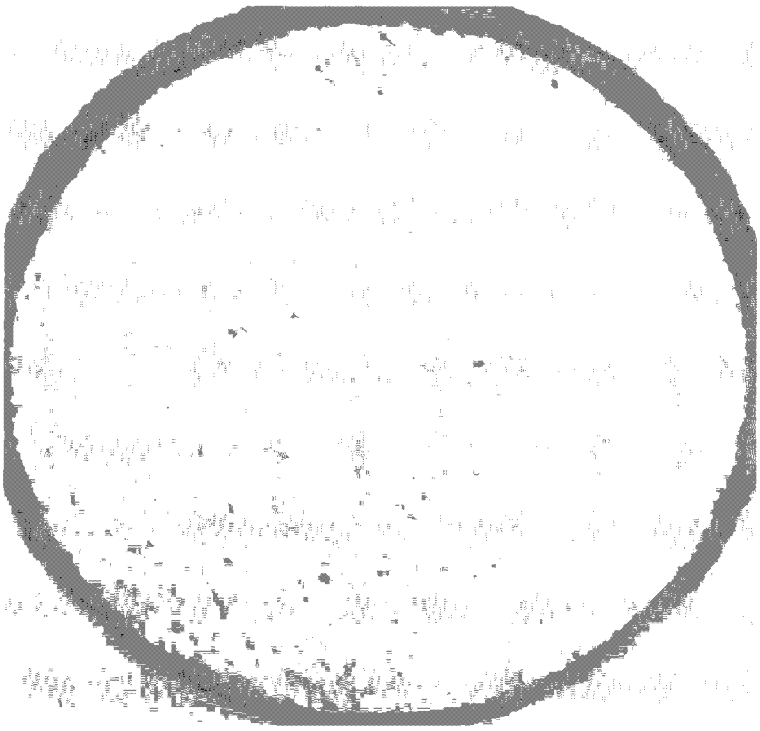


圖2

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）

含有 1,10-啡啉化合物的銦電鍍組合物及電鍍銦的方法

INDIUM ELECTROPLATING COMPOSITIONS CONTAINING 1,10-PHENANTHROLINE COMPOUNDS AND METHODS OF ELECTROPLATING INDIUM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於含有痕量 1,10-啡啉化合物的銦電鍍組合物及在金屬層上電鍍銦金屬的方法。更特定言之，本發明係關於含有痕量 1,10-啡啉化合物的銦電鍍組合物及在金屬層上電鍍銦金屬的方法，其中銦金屬沈積物為均一、基本上無空隙的且具有平滑表面形態。

【先前技術】

【0002】 可再現地將具有目標厚度及平滑表面形態的無空隙均一銦鍍覆於金屬層上的能力具有挑戰性。銦還原在比質子還原更負性的電位發生，且陰極處的顯著氫起泡造成增加的表面粗糙度。形成於銦沈積方法中的由於惰性配對效應而穩定化的銦（1^+）離子催化質子還原且參與歧化反應以再生銦（3^+）離子。在不存在錯合劑的情況下，銦離子在 pH>3 以上開始自溶液沈澱。將銦鍍覆於如鎳、錫、銅及金的金屬上具有挑戰性，因為此等金屬為質子還原的良好催化劑且比銦更具惰性，因此其可在電化相互作用中引起銦的腐蝕。銦亦可與此等金屬形成非所需金屬間化合物。最後，未充分研究銦化學及電化學，因此與可充當添加劑之化合物的相互作

用為未知的。

【0003】 一般而言，習知銦電鍍浴不能電鍍與多種凸點下金屬（UBM），如鎳、銅、金及錫相容的銦沈積物。更重要地，習知銦電鍍浴不能在包括鎳的基板上電鍍具有高共面性及高表面平面性的銦。但是，銦由於其獨特的物理特性而為許多行業中高度需要的金屬。舉例而言，其足夠軟以使其易於變形且填充兩個配合部分之間的微觀結構，具有低熔融溫度（156℃）及高導熱性（約 82 W/m°K）、良好電導率、良好的以堆疊方式與其他金屬摻合且形成金屬間化合物的能力。其可用作低溫焊料凸塊材料，為用於 3D 堆疊組裝以減少在回焊加工期間所誘導的熱應力對所組裝晶片的損害的所需方法。此類特性允許銦在電子設備及相關行業（包括半導體及多晶薄膜太陽能電池）中實現各種用途。

【0004】 銦亦可用作熱界面材料（TIM）。TIM 對於保護電子裝置（如積體電路（IC）及主動半導體裝置（例如微處理器））以免超過其操作溫度極限而言至關重要。其允許發熱裝置（例如矽半導體）黏合至散熱片或散熱器（例如銅及鋁組分）而不產生過多的熱屏障。TIM 亦可用於構成總體熱阻抗路徑的散熱片或散熱器堆疊中的其他組件的組裝。

【0005】 若干類別的材料用作 TIM，例如熱油脂、熱凝膠、黏合劑、彈性體、熱墊及相變材料。雖然前述 TIM 已足以用於多種半導體裝置，但半導體裝置的效能增加已使得此類 TIM 不足。多種當前 TIM 的導熱率不超過 5 W/m°K 且許多小於 1 W/m°K。然而，目前需要在超過 15 W/m°K 的有效導熱率下形成熱界面的 TIM。

【0006】 因此，銦為電子裝置高度需要的金屬，且需要改進的銦組合物用於在金屬基板上電鍍銦金屬，特定言之，銦金屬層。

【發明內容】

【0007】 組合物包括一或多種銦離子源、含量為 0.1 ppm 至 15 ppm 的一或多種 1,10-啡啉化合物及檸檬酸、其鹽或其混合物。

【0008】 方法包括提供包括金屬層的基板；使基板與包括一或多種銦離子源、含量為 0.1 ppm 至 15 ppm 的一或多種 1,10-啡啉化合物及檸檬酸、其鹽或其混合物接觸；及用銦電鍍組合物將銦金屬層電鍍於金屬層上。

【0009】 銦電鍍組合物可以在基本上無空隙、均一且具有平滑形態的金屬層上提供銦金屬。可再現地電鍍具有目標厚度及光滑表面形態的無空隙均一銦的能力允許銦擴大應用於電子工業中，包括半導體及多晶薄膜太陽能電池。自本發明的電鍍組合物中沈積的銦可用作 3D 堆疊組裝所需的低溫焊接材料，以減少在回焊加工期間所誘導的熱應力對所組裝的晶片的損傷。銦亦可用作熱界面材料以保護電子裝置，如微處理器及積體電路。本發明解決了此前不能電鍍具有充分特性的銦的多種問題以滿足應用於先進電子裝置的要求。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1A 為具有 75 μm 直徑的鍍鎳通孔的光學顯微鏡影像。

圖 1B 為具有 75 μm 直徑的鍍鎳通孔上的銦層的光學顯微鏡影像。

圖 2 為具有 75 μm 直徑的鍍鎳通孔上的銦層的光學顯微鏡影像，其中銦自含有 8 ppm 1,10-啡啉的銦組合物電鍍。

圖 3 為具有 75 μm 直徑的鍍鎳通孔上的銦層的光學顯微鏡影像，其中銦自含有 4 ppm 1,10-啡啉及 50 g/L 氯化鈉的銦組合物電鍍。

圖 4 為具有 75 μm 的直徑的鍍鎳通孔的光學顯微鏡影像，其在嘗試用含有 20 ppm 1,10-啡啉的銦組合物電鍍鎳之後無任何銦沈積。

【實施方式】

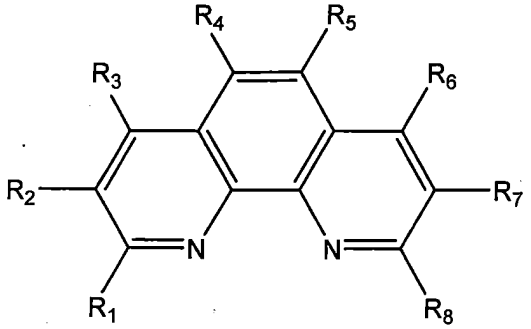
【0011】 除非上下文另外明確指明，否則如通篇說明書中所使用，以下縮寫具有以下含義：℃=攝氏度；°K=克耳文度（degrees Kelvin）；g=公克；mg=毫克；L=公升；A=安培；dm=分米；ASD=A/dm^2=電流密度；μm=μ=微米；ppm=百萬分率；ppb=十億分率；ppm=mg/L；銦離子=In^{3+}；Li^+=鋰離子；Na^+=鈉離子；K^+=鉀離子；NH_4^+=銨離子；nm=奈米=10^{-9} 米；μm=微米=10^{-6} 米；M=莫耳濃度；MEMS=微機電系統；TIM=熱界面材料；IC=積體電路；EO=環氧乙烷且 PO=環氧丙烷。

【0012】 術語「沈積（depositing）」、「鍍覆（plating）」及「電鍍（electroplating）」在本說明書通篇中可互換使用。術語「共聚物」為由兩種或更多種不同聚體組成的化合物。術語「樹枝狀晶體」係指支化尖峰樣金屬晶體。除非另外說明，否則所有鍍覆浴液為基於水性溶劑（即，基於水）的鍍覆浴液。除非另外指出，否則所有量均為重量百分比且所有比率係按莫耳計。所有範圍為包括性的且可以任何順序組合，但邏輯上此類數值範圍限於總計為 100%。

【0013】 組合物包括一或多種可溶於含水環境中的銦離子源。銦組合物不含合金化金屬。此類來源包括（但不限於）烷烴磺酸及芳族磺酸的銦鹽，如甲烷磺酸、乙烷磺酸、丁烷磺酸、苯磺酸及甲苯磺酸；胺基磺酸的銦鹽、硫酸銦鹽、氯化物及溴化物銦鹽、硝酸鹽、氫氧化物鹽、銦氧化物、氟硼酸鹽、羧酸（如檸檬酸、乙醯乙酸、乙醛酸、丙酮酸、乙醇酸、丙二酸、氧肟酸、亞胺基二乙酸、水楊酸、甘油酸、丁二酸、蘋果酸、酒石酸、羥基丁酸）的銦鹽、胺基酸（如精胺酸、天冬胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、甘胺酸、麩醯胺酸、白胺酸、離胺酸、蘇胺酸、異白胺酸及纈胺酸）的銦鹽。通常，銦離子源為硫酸、胺基磺酸、烷烴磺酸、芳族磺酸及羧酸的一或多種銦鹽。更通常，銦離子源為硫酸及胺基磺酸的一或多種銦鹽。

【0014】 組合物中包括足量的水溶性銦鹽以提供具有所需厚度的銦沈積物。較佳地，組合物中包括水溶性銦鹽以在組合物中提供含量為 2 g/L 至 70 g/L、更佳 2 g/L 至 60 g/L、最佳 2 g/L 至 30 g/L 的銦（3^+）離子。

【0015】 一或多種 1,10-啡啉化合物以 0.1 ppm 至 15 ppm，較佳地 1 ppm 至 10 ppm 的痕量包含於銦組合物中。1,10-啡啉化合物包括（但不限於）具有下式之彼等化合物：



（I）

其中 R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7及 R_8獨立地選自氫、直鏈或分支鏈(C_1-C_5)烷基、OH、直鏈或分支鏈羥基(C_1-C_5)烷基、直鏈或分支鏈(C_1-C_5)烷氧基、NO_2、經取代或未經取代的苯基、羧基、醛、胺基及一級胺基、二級胺基或三級胺基(C_1-C_5)烷基。較佳地，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7及 R_8獨立地選自氫、(C_1-C_2)烷基、-OH、羥基(C_1-C_2)烷基、(C_1-C_2)烷氧基、-NO_2、經取代或未經取代的苯基、羧基、醛、胺基及一級胺基、二級胺基或三級胺基(C_1-C_2)烷基。更佳地，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7及 R_8獨立地選自氫、OH、NO_2、胺基、甲基、未經取代的苯基及羧基。甚至更佳地，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7及 R_8獨立地選自氫、OH、胺基及甲基。

【0016】 苯基的取代基包括（但不限於）OH、NO_2、羥基(C_1-C_5)烷基、胺基、一級胺基、二級胺基或三級胺基(C_1-C_5)烷基或磺酸酯或其鹼金屬鹽。

【0017】 此類 1,10-啡啉化合物的實例為 1,10-啡啉、5,6-二甲基-1,10-啡啉、2,9-二甲基-1,10-啡啉、2,4,7,9-四甲基-1,10-啡啉、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉、1,10-啡啉水合物、5-羥基-1,10-啡啉、1,10-啡啉-5,6-二醇、4,7-二苯基-1,10-啡啉、2,9-二苯基-1,10-啡啉、1,10-啡啉-5-胺、5,6-二胺基-1,10-啡啉、5-硝基-1,10-啡啉、5-硝基-1,10-啡啉-2,9-二甲醛、5-硝基-1,10-啡啉-2,9-二甲酸、5-胺基-1,10-啡啉-2,9-二甲酸、1,10-啡啉-5,6-二甲酸、1,10-啡啉-2,9-二甲酸及 4,4'-(1,10-啡啉-4,7-二基)二苯磺酸鈉。最佳的為 1,10-啡啉。

【0018】 錯組合物中包括檸檬酸、其鹽或其混合物。檸檬酸鹽包括（但不限於）脫水檸檬酸鈉、檸檬酸單鈉、檸檬酸

鉀及檸檬酸二銨。檸檬酸、其鹽或其混合物可以 50 g/L 至 300 g/L，較佳地 50 g/L 至 200 g/L 的量包括在內。較佳地，檸檬酸及其鹽的混合物以前述量包括於銦組合物中。

【0019】 視情況，但較佳地，銦電鍍組合物中包括一或多種氯離子源。氯離子源包括（但不限於）氯化鈉、氯化鉀、氯化氫或其混合物。較佳地，氯離子源為氯化鈉、氯化鉀或其混合物。更佳地，氯離子源為氯化鈉。銦組合物中包括一或多種氯離子源，使得氯離子與銦離子的莫耳比為至少 2:1，較佳 2:1 至 7:1，更佳 4:1 至 6:1。

【0020】 視情況，除檸檬酸、其鹽或其混合物以外，一或多種額外緩衝劑可包括於銦組合物中以提供 1-4，較佳地 2-3 的 pH。緩衝液包括酸及其共軛鹼的鹽。酸包括胺基酸、羧酸、乙醛酸、丙酮酸、氧肟酸、亞胺基二乙酸、水楊酸、丁二酸、羥基丁酸、乙酸、乙醯乙酸、酒石酸、磷酸、草酸、碳酸、抗壞血酸、硼酸、丁酸、硫醋酸、乙醇酸、蘋果酸、甲酸、庚酸、己酸、氫氟酸、乳酸、亞硝酸、辛酸、戊酸、尿酸、壬酸、癸酸、亞硫酸、硫酸、烷烴磺酸及芳基磺酸，如甲烷磺酸、乙烷磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、胺基磺酸。將所述酸與共軛鹼的 Li^+、Na^+、K^+、NH_4^+或$(C_nH_{(2n+1)})_4N^+$鹽組合，其中 n 為 1 至 6 的整數。

【0021】 視情況，銦組合物中可包括一或多種界面活性劑。此類界面活性劑包括（但不限於）胺界面活性劑，如可以 TOMAMINE®-Q-C-15 界面活性劑形式商購的四級胺，可以 TOMAMINE®-AO-455 界面活性劑形式商購的胺氧化物，兩者均購自 Air Products；可以 SURFONAMINE® L-207 胺界面活

性劑形式商購自 Huntsman 的親水性聚醚單胺；可以 RALUFON® EA 15-90 界面活性劑形式商購的聚乙二醇辛基(3-磺丙基)二醚；可以 RALUFON® NAPE 14-90 界面活性劑形式商購的[(3-磺丙氧基)-聚烷氧基]-β-萘基醚鉀鹽，可以 RALUFON® EN 16-80 界面活性劑形式商購的八乙二醇辛基醚，可以 RALUFON® F 11-3 界面活性劑形式商購的聚乙二醇烷基(3-磺丙基)二醚鉀鹽，其全部獲自 Raschig GmbH；可以 TETRONIC®-304 界面活性劑形式商購的 EO/PO 嵌段共聚物，其購自 BSF；來自 Schaerer & Schlaepfer AG 的乙氧基化β-萘酚，如 ADUXOL™ NAP-08、ADUXOL™ NAP-03、ADUXOL™ NAP-06；乙氧基化 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇，如來自 Air Products and Chemicals Co.的 SURFYNOL® 484 界面活性劑；LUX™ BN-13 界面活性劑，乙氧基化 β-萘酚，如 TIB ChemicalsLUX™ NPS 界面活性劑；乙氧基化-β-萘酚，如購自 PCC Chemax, Inc 的 POLYMAX® PA-31 界面活性劑。此類界面活性劑以 1 ppm 至 10 g/L，較佳 5 ppm 至 5 g/L 的量包括在內。

【0022】 視情況，錒組合物可包括一或多種晶粒細化劑。此類晶粒細化劑包括（但不限於）2-吡啶甲酸、2-萘酚-7-磺酸鈉 3-(苯并噻唑-2-基硫基)丙烷-1-磺酸（ZPS）、3-(甲脒基硫基)丙烷-1-磺酸（UPS）、雙(磺丙基)二硫化物（SPS）、巰基丙烷磺酸（MPS）、3-*N,N*-二甲基胺基二硫代胺甲醯基-1-丙烷磺酸（DPS），以及(O-乙基二硫代碳酸)-S-(3-磺丙基)-酯（OPX）。較佳地，此類晶粒細化劑以 0.1 ppm 至 5 g/L、更佳 0.5 ppm 至 1 g/L 的量包括於錒組合物中。

【0023】 視情況，一或多種抑制劑可包括於鋼組合物中。抑制劑包括（但不限於）三乙醇胺及其衍生物，如三乙醇胺月桂基硫酸鹽、月桂基硫酸鈉及乙氧基化月桂基硫酸銨，聚乙二亞胺及其衍生物，如羥基丙基丙烯亞胺（HPPEI-200），及烷氧基化聚合物。此類抑制劑以習知量包括於鋼組合物中。通常，以 1 ppm 至 5 g/L 的量包括抑制劑。

【0024】 視情況，一或多種調平劑可包括於鋼組合物中。調平劑包括（但不限於）聚烷二醇醚。此類醚包括（但不限於）二甲基聚乙二醇醚、二-三級丁基聚乙二醇醚、聚乙烯/聚丙烯二甲醚（混合或嵌段共聚物），以及辛基單甲基聚亞烷基醚（混合或嵌段共聚物）。此類調平劑以習知量包括在內。一般而言，此類調平劑以 100 ppb 至 500 ppb 的量包括在內。

【0025】 視情況，鋼組合物中可包括一或多種氫抑制劑以在鋼金屬電鍍期間抑制氫氣形成。氫抑制劑包括表鹵代醇共聚物。表鹵代醇包括表氯醇及表溴醇。通常使用表氯醇的共聚物。此類共聚物為表氯醇或表溴醇與一或多種有機化合物（包括氮、硫、氧原子或其組合）的水溶性聚合產物。

【0026】 可與表鹵代醇共聚的含氮有機化合物包括（但不限於）：

1）脂肪鏈胺；

2）未經取代的雜環氮化合物，其具有至少兩個反應性氮位點；及

3）經取代的雜環氮化合物，其具有至少兩個反應性氮位點且具有 1-2 個選自烷基、芳基、硝基、鹵素及胺基的取代基。

【0027】 脂肪鏈胺包括（但不限於）二甲胺、乙胺、甲胺、

二乙胺、三乙胺、乙二胺、二亞乙基三胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、2-乙基己胺、異辛胺、壬胺、異壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺十三烷胺及烷醇胺。

【0028】 具有至少兩個反應性氮位點的未經取代的雜環氮化合物包括（但不限於）咪唑、咪唑啉、吡唑、1,2,3-三唑、四唑、吡嗪、1,2,4-三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噻二唑及 1,3,4-噻二唑。

【0029】 具有至少兩個反應性氮位點且具有 1-2 個取代基的經取代的雜環氮化合物包括（但不限於）苯并咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、4-羥基-2-胺基咪唑、5-乙基-4-羥基咪唑、2-苯基咪唑啉及 2-甲苯基咪唑啉。

【0030】 較佳地，選自以下的一或多種化合物用於形成表鹵代醇共聚物：咪唑、吡唑、咪唑啉、1,2,3-三唑、四唑、噠嗪、1,2,4-三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噻二唑及 1,3,4-噻二唑及其衍生物，其併有 1 或 2 個選自甲基、乙基、苯基及胺基的取代基。

【0031】 表鹵代醇共聚物中的一些為可商購的，如購自 Raschig GmbH, Ludwigshafen Germany 及 BASF, Wyandotte, MI, USA，或可藉由文獻中揭示之方法製得。可商購的咪唑/表氯醇共聚物的實例為獲自 BASF 的 LUGALVAN® IZE 共聚物。

【0032】 表鹵代醇共聚物可由使表鹵代醇與含氮、硫或氧的上述化合物在任何適合的反應條件下反應而形成。舉例而言，在一種方法中，兩種材料以適合濃度溶解於互溶劑體中且在其中反應例如 45 至 240 分鐘。反應的水溶液化學產物藉

由蒸餾出溶劑且接著一旦銦鹽溶解便添加至充當電鍍溶液的水體而分離。在另一方法中，將這兩種材料置於水中且在恆定的劇烈攪拌下加熱至 60℃，直至其在反應時溶解於水中。

【0033】 可使用大範圍的反應化合物與表鹵代醇的比率，如 0.5:1 至 2:1 莫耳。通常，莫耳比為 0.6:1 至 2:1 莫耳，更通常，莫耳比為 0.7 至 1:1，最通常，莫耳比為 1:1。

【0034】 另外，反應產物可在電鍍組合物藉由添加銦鹽完成之前另外與一或多種試劑反應。因此，所述產物可另外與試劑反應，所述試劑為氨、脂族胺、多元胺及聚亞胺中的至少一者。通常，試劑為具有至少 150 的分子量的氨、乙二胺、四亞乙基五胺及聚乙二亞胺中的至少一者，但可使用符合本文中闡述的定義的其他物質。反應可在攪拌下在水中進行。

【0035】 舉例而言，可進行如上文所述的表氯醇及含氮有機化合物的反應產物與選自氨、脂族胺及芳胺或聚亞胺中的一或多者的試劑之間的反應且可在例如 30℃至 60℃的溫度下持續例如 45 至 240 分鐘進行。含氮化合物-表氯醇反應的反應產物與試劑之間的莫耳比通常為 1:0.3 -1。

【0036】 表鹵代醇共聚物以 0.01 g/L 至 100 g/L 的量包括於組合物中。較佳地，表鹵代醇共聚物以 0.1 g/L 至 80 g/L 的量包括在內，更佳地，其以 0.1 g/L 至 50 g/L 的量，最佳地 1 g/L 至 30 g/L 的量包括在內。

【0037】 銦組合物可用於將基本上均一的無空隙銦金屬層沈積於各種基板的金屬層上。銦層亦基本上不含樹枝狀晶體。銦層的厚度較佳地在 10 nm 至 100 μm，更佳地 100 nm 至 75 μm 範圍內。

【0038】 用於將銦金屬沈積於金屬層上的裝置為習知的。較佳地，習知可溶銦電極用作陽極。可使用任何適合的參比電極。通常，參比電極為氯化銀/銀電極。電流密度可在0.1 ASD至10 ASD，較佳地0.1至5 ASD，更佳地1至4 ASD範圍內。

【0039】 銦金屬電鍍期間的銦組合物的溫度可在室溫至80℃範圍內。較佳地，溫度在室溫至65℃，更佳地室溫至60℃範圍內。最佳地，溫度為室溫。

【0040】 銦組合物可用於將銦金屬電鍍於各種基板的鎳、銅、金及錫層上，包括用於電子裝置、磁場裝置及超導性MRI的組分。較佳地，銦電鍍於鎳上。金屬層較佳地在10 nm至100 μm，更佳地100 nm至75 μm範圍內。銦組合物亦可用於習知光成像方法以將銦金屬小直徑焊料凸塊電鍍於各種基板，如矽晶圓上。小直徑凸塊較佳地具有1 μm至100 μm更佳地2 μm至50 μm的直徑，縱橫比為1至3。

【0041】 舉例而言，銦組合物可用於將銦金屬電鍍於用於電氣裝置的組件上以充當 TIM，如用於（但不限於）IC、半導體裝置的微處理器、MEMS 及用於光電裝置的組件。此類電子組件可包括於印刷佈線板及氣密密封式晶片級及晶圓級封裝中。此類封裝通常包括封閉體積，其為氣密密封式的，形成於基底基板與蓋之間，其中所述電子裝置安置於封閉體積中。封裝實現封閉裝置的密閉及保護其免受封裝外部的大氣中的污染物及水蒸氣侵害。封裝中存在污染物及水蒸氣可引起如金屬部件的腐蝕以及光電裝置及其他光學組件的情況下的光損耗的問題。低熔融溫度（156℃）及高導熱性（約82

W/m°K）為使得銦金屬高度適用作 TIM 的特性。

【0042】 除 TIM 以外，銦組合物可用於將底層電鍍於基板上以預防電子裝置中的晶鬚形成。基板包括（但不限於）電氣或電子組件或部件，如用於安裝半導體晶片的膜形載體、印刷電路板、引線框架、接觸元件，如接頭或終端及鍍覆結構構件，其需要良好外觀及高操作可靠性。

【0043】 以下實例進一步說明本發明，但不意欲限制本發明的範疇。

實例 1（比較）

【0044】 來自 Silicon Valley Microelectronics, Inc.的光致抗蝕劑圖案化矽晶圓使用購自 Dow Advanced Materials 的 NIKAL™ BP 鎳電鍍浴以鎳層電鍍，所述矽晶圓具有複數個直徑為 75 μm 的通孔及各通孔的基底處的銅晶種層。在 55℃下進行鎳電鍍，以 1 ASD 的陰極電流密度持續 120 秒。習知整流器供應電流。陽極為可溶鎳電極。在鍍覆之後，自鍍覆浴去除矽晶圓，用購自 Dow Advanced Materials 的 SHIPLEY BPR™光剝離劑自晶圓剝離光致抗蝕劑且用水沖洗。鎳沈積物呈現為基本上平滑且在表面上無任何可觀測的樹突狀晶體。圖 1A 為用 LEICA™光學顯微鏡拍攝的鎳鍍敷銅晶種層中之一者的光學影像。

【0045】 製備以下水性銦電解組合物：

表 1

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	96 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L

【0046】 在另一組光致抗蝕劑圖案化晶圓上重複前述鎳層電鍍方法，除了在鎳層的電鍍之後，鎳鍍覆矽晶圓浸沒於銦電鍍組合物中且銦金屬電鍍於鎳上。在 25℃下在 4ASD 的電流密度下進行銦電鍍 30 秒。銦電鍍組合物的 pH 為 2.4。陽極為銦可溶電極。在銦鍍覆於鎳上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦沈積物的形態。所有銦沈積物呈現為粗糙的。

【0047】 圖 1B 為電鍍於鎳層上的銦金屬沈積物中之一者的光學影像。相比於如圖 1A 中所示的鎳沈積物，銦沈積物極粗糙。

實例 2

【0048】 重複以上實例 1 中描述的方法，除了銦電鍍組合物包括以下組分：

表 2

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	128 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
1,10-啡啉	8 ppm

【0049】 鎳鍍覆矽晶圓浸沒於銦電鍍組合物中且銦金屬電鍍於鎳上。在 25℃下在 4ASD 的電流密度下進行銦電鍍 30 秒。組合物的 pH 為 2.1。陽極為銦可溶電極。在銦電鍍於鎳層上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。所有銦沈積物呈現為均一且平滑的。

【0050】 圖 2 為電鍍於鎳層上的銦金屬沈積物中之一者的光學顯微鏡影像。相比於圖 1B 的銦沈積物，銦沈積物呈現為平滑的。

實例 3

【0051】 重複以上實例 2 中描述的方法，除了銦電鍍組合物包括以下組分：

表 3

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	96 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
1,10-啡啉	4 ppm
氯化鈉[1]	50 g/L

[1] 氯:銦離子的莫耳比=5:1

【0052】 銦組合物的 pH 為 2.4。鎳鍍覆矽晶圓浸沒於銦電鍍組合物中且銦金屬電鍍於鎳上。在 25℃下在 4ASD 的電流密度下進行銦電鍍 30 秒。陽極為銦可溶電極。在銦電鍍於鎳層上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。所有銦沈積物呈現為均一且平滑的。

【0053】 圖 3 為電鍍於鎳層上的銦金屬沈積物中之一者的光學顯微鏡影像。相比於圖 1B 的銦沈積物，銦沈積物呈現為平滑的。

實例 4

【0054】 重複以上實例 2 中描述的方法，除了銦電鍍組合物包括以下組分：

表 4

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	128 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
5,6-二甲基-1,10-啡啉	1 ppm

【0055】 組合物的 pH 為 2.1。在銦電鍍於鎳層上之後，自

晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。所有銦沈積物預期呈現為均一且平滑的（如圖 2 所示）。

實例 5

【0056】 重複以上實例 2 中描述的方法，除了銦電鍍組合物包括以下組分：

表 5

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	128 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
2,9-二甲基-1,10-啡啉	5 ppm

【0057】 組合物的 pH 為 2.1。在銦電鍍於鎳層上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。所有銦沈積物預期呈現為均一且平滑的（如圖 2 所示）。

實例 6

【0058】 製備包括以下組分的銦電鍍組合物：

表 6

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	128 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉	0.25 ppm
四級胺界面活性劑[2]	5 ppm

[2]購自 Air Products 的 TOMAMINE® QC-15 界面活性劑

【0059】 組合物的 pH 為 2.1。在銦電鍍於鎳層上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。所有銦沈積物預期呈現為均一且平滑的（如圖 2 所示）。

實例 7

【0060】 製備包括以下組分的銦電鍍組合物：

表 7

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	128 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
5-羥基-1,10-啡啉	10 ppm
聚乙二醇辛基(3-磺丙基)二醚[3]	10 ppm

[3]購自 Raschig 的 RALUFON® EA 15-90 界面活性劑

【0061】 組合物的 pH 為 2.1。在銦電鍍於鎳層上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。所有銦沈積物預期呈現為均一且平滑的（如圖 2 所示）。

實例 8

【0062】 製備包括以下組分的銦電鍍組合物：

表 8

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	128 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
5,6-二胺基-1,10-啡啉	5 ppm
四級胺界面活性劑[4]	5 ppm
2-萘酚-7-磺酸鈉	0.1 g/L

[4]購自 Air Products 的 TOMAMINE® QC-15 界面活性劑

【0063】 在銦電鍍於鎳層上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。所有銦沈積物預期呈現為均一且平滑的（如圖 2 所示）。

實例 9（比較）

【0064】 重複以上實例 2 中描述的方法，除了銦電鍍組合物包括以下組分：

表 9

組分	量
硫酸銦	45 g/L
檸檬酸	96 g/L
二水合檸檬酸鈉	59 g/L
1,10-啡啉	20 ppm
氯化鈉	50 g/L

【0065】 組合物的 pH 為 2.4。在銦電鍍於鎳層上之後，自晶圓剝離光致抗蝕劑且觀測銦形態。鎳層中的任一個上不存在可觀測的銦沈積物。圖 4 為在銦鍍覆之後拍攝的鎳層中之一者的光學顯微鏡影像。不存在銦鍍覆於鎳上的指示。

【符號說明】

【0066】

無

I672400

公告本

發明摘要

※ 申請案號：106120955
※ 申請日：106.6.22
※IPC 分類：C25D3/54 C25D7/12 C22C28/00 H01L23/373 H05K7/20

【發明名稱】(中文/英文)

含有 1,10-啡啉化合物的銦電鍍組合物及電鍍銦的方法

INDIUM ELECTROPLATING COMPOSITIONS CONTAINING 1,10-PHENANTHROLINE COMPOUNDS AND METHODS OF ELECTROPLATING INDIUM

【中文】

含有痕量 1,10-啡啉化合物的銦電鍍組合物在金屬層上電鍍基本上無缺陷的均一及平滑表面形態銦。所述銦電鍍組合物可用於在如半導體晶圓的各種基板的金屬層上電鍍銦金屬及用作熱界面材料。

【英文】

Indium electroplating compositions containing 1,10-phenanthroline compounds in trace amounts to electroplate substantially defect-free uniform and smooth surface morphology indium on metal layers. The indium electroplating compositions can be used to electroplate indium metal on metal layers of various substrates such as semiconductor wafers and as thermal interface materials.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

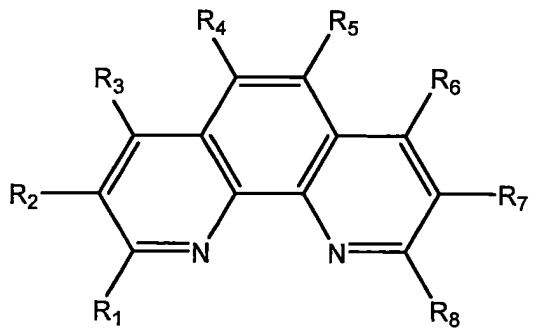
無

第 106120955 號專利申請案
108 年 5 月 13 日修正替換頁

公告本申請專利範圍

1. 一種鋦電鍍組合物，其包含含量為 2 g/L 至 70 g/L 的一或多種選自磺酸的鋦鹽、硫酸的鋦鹽、溴化物鋦鹽、羧酸的鋦鹽以及胺基酸的鋦鹽之鋦離子源、含量為 0.1 ppm 至 15 ppm 的一或多種 1,10-啡啉化合物及含量為 50 g/L 至 300 g/L 的檸檬酸、其鹽或其混合物，其中所述鋦電鍍組合物的 pH 值係 1 至 4，其中所述鋦電鍍組合物不包含合金化金屬和表鹵代醇。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋦電鍍組合物，其中所述一或多種 1,10-啡啉化合物具有下式：



(I)

其中 R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7 及 R_8 獨立地選自氫、直鏈或分支鏈 C_1-C_5 烷基、-OH、直鏈或分支鏈羥基 C_1-C_5 烷基、直鏈或分支鏈 C_1-C_5 烷氧基、-NO_2、經取代或未經取代的苯基、羧基、醛、胺基及一級胺基、二級胺基或三級胺基 C_1-C_5 烷基。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之鋦電鍍組合物，其中所述一或多種 1,10-啡啉化合物選自 1,10-啡啉、5,6-二甲基-1,10-啡啉、2,9-二甲基-1,10-啡啉、2,4,7,9-四甲基-1,10 啡啉、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉、1,10-

啡啉水合物、5-羥基-1,10-啡啉、1,10-啡啉-5,6-二醇、4,7-二苯基-1,10-啡啉、2,9-二苯基-1,10-啡啉、1,10-啡啉-5-胺、5,6-二胺基-1,10-啡啉、5-硝基-1,10-啡啉、5-硝基-1,10-啡啉-2,9-二甲醛、5-硝基-1,10-啡啉-2,9-二甲酸、5-胺基-1,10-啡啉-2,9-二甲酸、1,10-啡啉-5,6-二甲酸及 1,10-啡啉-2,9-二甲酸。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之銦電鍍組合物，其中所述組合物進一步包含一或多種氯離子源，其中所述氯離子與所述銦離子的莫耳比為 2：1 至 7：1。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之銦電鍍組合物，其中氯離子與銦離子的莫耳比為 4：1 至 6：1。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之銦電鍍組合物，其進一步包含選自以下的一或多種界面活性劑：胺界面活性劑、乙氧基化萘酚、磺化萘酚聚醚、(烷基)酚乙氧基化物、磺化烷基烷氧基化物及烷二醇烷基醚。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之銦電鍍組合物，其中所述磺化烷基烷氧基化物係磺丙基化聚烷氧基化 β-萘酚鹼鹽。

8. 一種電鍍之方法，其包含：

a) 提供包含金屬層的基板；

b) 使所述基板與包含含量為 2 g/L 至 70 g/L 的一或多種選自磺酸的銦鹽、硫酸的銦鹽、溴化物銦鹽、羧酸的銦鹽以及胺基酸的銦鹽之銦離子源、含量為 0.1 ppm 至 15 ppm 的一或多種 1,10-啡啉化合物及含量

為 50 g/L 至 300 g/L 的檸檬酸、檸檬酸的鹽或其混合物的銦電鍍組合物接觸，其中，所述銦電鍍組合物的 pH 值係 1 至 4；以及

c) 用所述銦電鍍組合物在所述基板的所述金屬層上電鍍銦金屬層，其中所述銦電鍍組合物不包含表鹵代醇。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中所述銦電鍍組合物進一步包含一或多種氯離子源，其中所述氯離子與所述銦離子的莫耳比為 2：1 至 7：1。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中所述金屬層為鎳、銅、金或錫。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中所述金屬層為鎳。

12. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中所述金屬層為 10 nm 至 100 μm 厚。

13. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中所述銦金屬層為 10 nm 至 100 μm 厚。