

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-522410

(P2021-522410A)

(43) 公表日 令和3年8月30日(2021.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 D 3/32 (2006.01)</b>	C 2 5 D 3/32	4 K O 2 3
<b>C 2 5 D 3/60 (2006.01)</b>	C 2 5 D 3/60	4 K O 2 4
<b>C 2 5 D 5/02 (2006.01)</b>	C 2 5 D 5/02 E	4 M 1 0 4
<b>C 2 5 D 7/12 (2006.01)</b>	C 2 5 D 7/12	
<b>H O 1 L 21/288 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/288 E	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-558445 (P2020-558445)  
 (86) (22) 出願日 平成31年4月11日 (2019. 4. 11)  
 (85) 翻訳文提出日 令和2年12月21日 (2020. 12. 21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2019/059344  
 (87) 国際公開番号 W02019/201753  
 (87) 国際公開日 令和1年10月24日 (2019. 10. 24)  
 (31) 優先権主張番号 18168462.2  
 (32) 優先日 平成30年4月20日 (2018. 4. 20)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155  
 ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ  
 エア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ  
 イヒスハーフェン・アム・ライン カール  
 -ボッシュ-シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigsha  
 fen am Rhein, Germa  
 ny  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (74) 代理人 100167106  
 弁理士 倉脇 明子

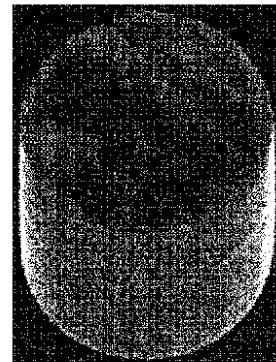
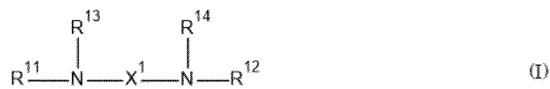
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抑制剤を含むスズ又はスズ合金電気メッキのための組成物

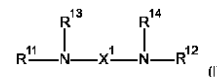
(57) 【要約】

本発明は、スズイオン、及び少なくとも1種の式Iの化合物、

Fig.3



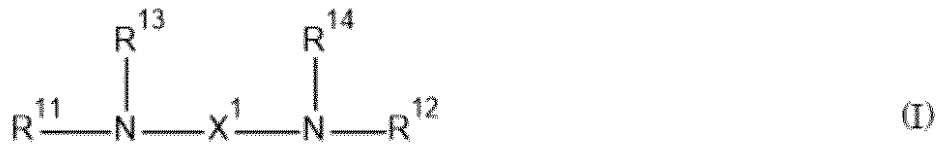
(式中、X<sup>1</sup>は、任意にO又はS又はC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>芳香族部分によって中断されてもよい直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルカンジイルから選択され、R<sup>11</sup>は、エチレンオキシドとさらなるC<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>アルキレンオキシドとのコポリマーであり、ここで、エチレンオキシドの含有量は5~30質量%であり、R<sup>12</sup>は、H、R<sup>11</sup>、R<sup>40</sup>から選択され、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、(a)独立して、H、R<sup>11</sup>、R<sup>40</sup>から選択され、又は(b)一緒に二価基X<sup>13</sup>を形成し、X<sup>13</sup>は、任意にO、S又はNR<sup>43</sup>によって中断されてもよい直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルカンジイルか



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

スズイオン、及び少なくとも 1 種の式 I の化合物、



(式中、 $X^1$  は、任意に O 又は S 又は  $C_5 \sim C_{12}$  芳香族部分によって中断されてもよい直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{12}$  アルカンジイルから選択され、  
 $R^{11}$  は、エチレンオキシドとさらなる  $C_3 \sim C_6$  アルキレンオキシドとのコポリマーであり、ここで、エチレンオキシドの含有量は 5 ~ 30 質量%であり、  
 $R^{12}$  は、H、 $R^{11}$ 、 $R^{40}$  から選択され、  
 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は、(a) 独立して、H、 $R^{11}$ 、 $R^{40}$  から選択され、又は (b) 一緒に二価基  $X^{13}$  を形成し、  
 $X^{13}$  は、任意に O、S 又は  $NR^{43}$  によって中断されてもよい直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{12}$  アルカンジイルから選択され、  
 $R^{40}$  は、H、又は直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルであり、  
 $R^{43}$  は、H、 $R^{11}$ 、及び直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルから選択される)を含む水性組成物。 10 20

## 【請求項 2】

$X^1$  は、 $C_1 \sim C_6$  アルカンジイル、好ましくはメタンジイル、エタンジイル又はプロパンジイルから選択される、請求項 1 に記載の水性組成物。

## 【請求項 3】

$X^1$  は  $-(CHR^{42})_u - Y - (CHR^{42})_v -$  (式中、Y は、二価の芳香族部分、好ましくはフェニレンであり、u 及び v は 1 ~ 6 の整数であり、 $R^{42}$  は、独立して、 $C_1 \sim C_4$  アルキルから、好ましくはメタンジイル及びエタンジイルから選択される)である、請求項 1 に記載の水性組成物。 30

## 【請求項 4】

$X^1$  は  $-(CHR^{41})_q - [Q - (CHR^{41})_r]_s -$  (式中、Q は O、S から選択され、 $q + r \cdot s$  はスペーサー中の C 原子数であり、 $R^{41}$  は、H、又は直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルである)である、請求項 1 に記載の水性組成物。

## 【請求項 5】

Q = O であり、かつ q 及び r は 1 又は 2 である、請求項 4 に記載の水性組成物。

## 【請求項 6】

$R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は  $R^{11}$  から選択される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の水性組成物。

## 【請求項 7】

$X^{13}$  は、直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_6$  アルカンジイルから、好ましくはメタンジイル、エタンジイル又はプロパンジイルから選択される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の水性組成物。 40

## 【請求項 8】

$X^1$  は、5 又は 6 員環システムを形成するように選択される、請求項 7 に記載の水性組成物。

## 【請求項 9】

$R^{43}$  は、H、 $R^{11}$ 、及び直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルから、好ましくは H、 $R^{11}$ 、及び直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_6$  アルキルから選択される、請求項 7 又は 8 に記載の水性組成物。

## 【請求項 10】

R<sup>11</sup>は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーである、請求項1から9のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項11】

エチレンオキシドとさらなるC<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>アルキレンオキシドとの前記コポリマーにおけるエチレンオキシドの含有量は、10質量%~25質量%、好ましくは11質量%~24質量%である、請求項1から10のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項12】

、 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物ではない単一の結晶粒微細化剤を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項13】

結晶粒微細化剤を本質的に含まない、請求項1から12のいずれか一項に記載の水性組成物。

【請求項14】

500nm~500μmの開口サイズを有するフィーチャを含む基材にスズ又はスズ合金を堆積することに、請求項1から13のいずれか一項に記載の水性組成物を使用する方法。

【請求項15】

a) 請求項1から13のいずれか一項に記載の組成物を基材と接触させること、及び  
b) 前記基材上にスズ又はスズ合金層を堆積するのに十分な時間で、前記基材に電流を印加すること  
により、基材上にスズ又はスズ合金を電気メッキする方法であって、  
前記基材は500nm~500μmの開口サイズを有するフィーチャを含み、前記堆積を行ってこれらのフィーチャを充填する、方法。

【請求項16】

前記開口サイズは1μm~200μmである、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抑制剤を含むスズ又はスズ合金電気メッキ組成物、その使用方法、及びスズ又はスズ合金の電気メッキ方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属及び金属合金は、特に、電気接点、最終仕上げ及びはんだとして頻繁に使用されている電子産業において、商業的に重要である。

【0003】

鉛を含まないはんだ、例えばスズ、スズ-銀、スズ-銅、スズ-ビスマス、スズ-銀-銅などは、はんだに使用される一般的な金属である。これらのはんだは、多くの場合、金属電気メッキのメッキ浴によって半導体基材上に堆積される。

【0004】

典型的なスズメッキ液は、溶解したスズイオン、水、浴に導電性を与えるのに十分な量のメタンスルホン酸などの酸性電解質、酸化防止剤、及びメッキの均一性及び表面粗さとポイド形成の観点からの金属堆積物の品質を改善するための特有の添加剤を含む。このような添加剤には通常、界面活性剤とも称される抑制剤、及び結晶粒微細化剤などがとりわけ含まれる。

【0005】

鉛を含まないはんだメッキの特定の利用は、電子産業で課題を提出している。例えば、銅ピラー上のキャッピング層として使用される場合、比較的少量の、鉛を含まないはんだ、例えばスズ又はスズ-銀はんだは、銅ピラーの上に堆積される。このような少量のはんだをメッキする場合、ダイ内とウェーハ全体の両方で、各ピラーの上に均一な高さのはんだ組成物をメッキすることはしばしば困難である。既知のはんだ電気メッキ浴を使用する

10

20

30

40

50

と、比較的粗い表面形態を有する堆積も生じる。

【0006】

US 4 1 3 5 9 9 1 及び GB 1 5 6 7 2 3 5 は、それぞれ、ポリオキシアルキレン及び  $C_8 \sim C_{22}$  又は  $C_{12} \sim C_{18}$  脂肪酸アルキル基を含む特定のアルコキシル化アミン光沢剤を含むスズ及び / 又は鉛を電気メッキするための浴を開示している。

【0007】

EP 2 1 4 1 2 6 1 A 2 は、N, N - ジポリオキシアルキレン - N - アルキルアミン、アミノオキシド、又はそれらの混合物、特に 6 ~ 28 個の炭素原子を有するアルキル基を含むものを含むスズメッキ浴を開示している。

【0008】

許容可能な形態を有し、かつ実質的にボイドのないスズ堆積を提供するために、US 2 0 1 5 / 1 2 2 6 6 1 A 1 は、スズイオン源、酸性電解質、0.0001 ~ 0.045 g / l の特定の第 1 の結晶粒微細化剤、0.005 ~ 0.75 g / l の第 2 の結晶粒微細化剤としての、 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物及び非イオン性界面活性剤を含むスズ電気メッキのための組成物を提案している。非イオン性界面活性剤は、多くの他のものに加えて、エチレンジアミンへの異なるアルキレンオキシドの付加から、好ましくはプロピレンオキシド及びエチレンオキシドから誘導される四官能性ポリエーテルであり得る。化合物におけるアルキレンオキシド部分は、ブロック、交互、又はランダム配置であり得る。式 3 及び 4 における x : y のモル比は、一般に 10 : 90 ~ 90 : 10、好ましくは 10 : 90 ~ 80 : 20 である。

【0009】

より多くの機能単位をより小さなスペースに収める必要があるため、集積回路業界はパッケージ接続のプロセスを強化している。2 番目の要因は、特定の領域の入力 / 出力接続の量を最大化することである。ポンプの直径及びポンプ間の距離を小さくすると、接続密度を上げることができる。これらの配列は、スズ又はスズ合金のはんだキャップがメッキされた銅のポンプ又は  $\mu$  - ピラーで実現される。すべてのポンプがウェーハ全体に接触することを保証するために、滑らかな表面及び均一な堆積高さを備えたスズ又はスズ合金のはんだポンプが必要である。

【0010】

しかしながら、電子産業では、共面性 (COP) とも呼ばれる、改善した高さの均一性と組み合わせて、良好な形態、特に低い粗さを有するはんだ堆積をもたらす純粋なスズ又はスズ合金電気メッキ浴が依然として必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献 1】US 4 1 3 5 9 9 1

【特許文献 2】GB 1 5 6 7 2 3 5

【特許文献 3】EP 2 1 4 1 2 6 1 A 2

【特許文献 4】US 2 0 1 5 / 1 2 2 6 6 1 A 1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、良好な形態、特に低い粗さを示し、欠陥、例えばボイド (これに限定されない) を実質的に形成することなくマイクロメートルスケールでフィーチャを充填することができるスズ又はスズ合金堆積を提供するスズ電気メッキ組成物を提供することを目的とする。本発明のさらなる目的は、特に 500 ナノメートル ~ 500 マイクロメートルの幅のフィーチャにおいて、均一で平面のスズ又はスズ合金の堆積を提供するスズ又はスズ合金電気メッキ浴を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

10

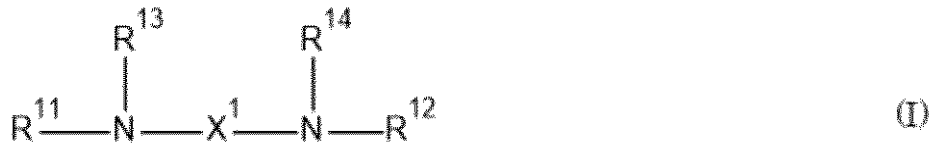
20

30

40

50

本発明は、スズイオン、及び少なくとも１種の式Ⅰの化合物、



(式中、 $X^1$ は、任意にO又はS又は $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族部分によって中断されてもよい直鎖又は分岐状 $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され、

$R^{11}$ は、エチレンオキシドとさらなる $C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシドとのコポリマーであり、ここで、エチレンオキシドの含有量は5～30質量%であり、

$R^{12}$ は、H、 $R^{11}$ 、 $R^{40}$ から選択され、

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ は、(a)独立して、H、 $R^{11}$ 、 $R^{40}$ から選択され、又は(b)一緒に二価基 $X^{13}$ を形成し、

$X^{13}$ は、任意にO、S又は $NR^{43}$ によって中断されてもよい直鎖又は分岐状 $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択され、

$R^{40}$ は、H、又は直鎖又は分岐状 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

$R^{43}$ は、H、 $R^{11}$ 、及び直鎖又は分岐状 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルから選択される)を含む水性組成物を提供する。

#### 【0014】

本発明による抑制剤は、500nm～500μmの開口サイズ、特に1～200μmの開口サイズを有する凹んだフィーチャ(recessed features)を充填することに特に有用である。

#### 【0015】

抑制剤の抑制効果により、 dendrait の生成が抑制され、メッキされたスズ又はスズ合金のはんだパンプの改善した共面性を有するより小さな粒子サイズ及びより滑らかな表面が得られる。

#### 【0016】

本発明はさらに、本明細書で定義された組成物を含むスズ又はスズ合金メッキ浴を、500nm～500μmの開口サイズを有するフィーチャを含む基材にスズ又はスズ合金を堆積することに使用する方法に関する。

#### 【0017】

本発明はさらに、

a)本明細書で定義された組成物を基材と接触させること、及び

b)基材上にスズ又はスズ合金層を堆積するのに十分な時間で、基材に電流を印加すること

により、基材上にスズ又はスズ合金層を堆積する方法に関し、

ここで、基材は500nm～500μmの開口サイズを有するフィーチャを含み、堆積を行ってこれらのフィーチャを充填する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0018】

【図1】図1は、比較例2.1に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す。

【図2】図2は、比較例2.2に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す。

【図3】図3は、実施例2.3に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す。

【図4】図4は、実施例2.4に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す。

【図5】図5は、実施例2.5に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す

。

【図6】図6は、実施例2.6に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す。

。

【図7】図7は、実施例2.7に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す。

。

【図8】図8は、実施例2.8に従って電気メッキされたスズパンプのSEM画像を示す。

。

【発明を実施するための形態】

【0019】

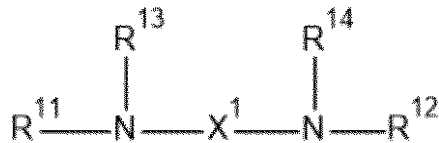
本発明による抑制剤

10

以下に記載される抑制剤の少なくとも1種を含む、本発明によるスズ及びスズ合金電気メッキのための組成物は、マイクロメートルサイズのフィーチャ充填において並外れた性能を示すことが見出された。本明細書で使用される「抑制剤」は、スズ電着中の過電圧を増加させる添加剤である。本明細書に記載の抑制剤も表面活性物質であるため、「界面活性剤」及び「抑制剤」という用語が本明細書で同義的に使用される。

【0020】

スズイオンに加えて、本発明による水性組成物は、以下でさらに記載されるように、少なくとも1種の式Iの化合物を含む。



20

式Iの化合物は、ポリアミンスターターを1つ以上のC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキレンオキシドと反応させて、それぞれのアミン系の抑制剤を形成することによって調製することができる。

。

【0021】

式Iの化合物は、ジアミンの形態でのアミンスターターを1つ以上のアルキレンオキシドと反応させることによって調製することができる。

30

【0022】

式Iにおいて、X<sup>1</sup>は、ポリアミンスターター中の二価のスペーサー基である。それらは、独立して、直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルカンジイルから選択されてもよい。このようなアルカンジイルスペーサーは、非置換であるが、任意にO又はS又はC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>アリールによって中断されてもよい。本明細書で使用される「アリール」は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、NH<sub>2</sub>、OHなどにさらに置換されてもよい、二価の一環式又は二環式のC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>芳香族部分を意味する。好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシなどに置換されてもよい、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>芳香族部分、例えばベンゼン及びナフタレン（これらに限定されない）である。第1の好ましい実施態様において、X<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルカンジイル、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルカンジイル、最も好ましくはメタンジイル、エタンジイル又はプロパンジイルである。第2の好ましい実施態様において、芳香族部分が存在し、X<sup>1</sup>は、-(CHR<sup>4 2</sup>)<sub>u</sub>-Y-(CHR<sup>4 2</sup>)<sub>v</sub>-である。本明細書では、Yは、二価のC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>アリール基、好ましくはオルト、メタ又はパラフェニレン、又はトルイレン、最も好ましくはパラフェニレンである。u及びvは、1~6、好ましくは1~4、最も好ましくは1又は2の整数である。R<sup>4 2</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、好ましくはメタンジイル及びエタンジイルから選択される。第3の好ましい実施態様において、ヘテロ原子が存在し、X<sup>1</sup>は、-(CHR<sup>4 1</sup>)<sub>q</sub>-[Q-(CHR<sup>4 1</sup>)<sub>r</sub>]<sub>s</sub>-（式中、QはO又はSから選択され、q+r・sはスペーサー中のC原子数である）であり得る。特に好ましくは、Q=O及びq=r=1又は2のスペーサーである。最も好ましいスペーサーのX<sup>1</sup>は、メタンジイル、エタンジイル及びキシリ

40

50

レン、特にパラキシリレンである。

【0023】

R<sup>11</sup>は、エチレンオキシドとさらなるC<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>アルキレンオキシドとのコポリマーである。R<sup>11</sup>は1つ以上のアルキレンオキシドのポリアルコキシル化によって調製することができるので、本明細書では「ポリアルキレンオキシド」又は「ポリオキシアルキレン」とも呼ばれる。さらなるアルキレンオキシドは、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ペンチレンオキシド、又はヘキシレンオキシドから選択されてもよい。ポリアルキレンオキシド基は、任意にヒドロキシ、アルコキシ又はアルコシカルボニルに置換されてもよい直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルに、好ましくは直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルに、より好ましくはメチル、エチル、プロピル又はブチルに置換されてもよい。最も好ましくは、R<sup>11</sup>は非置換のポリアルキレンオキシドである。

10

【0024】

R<sup>11</sup>におけるエチレンオキシドの含有量は、5~30質量%である。R<sup>11</sup>におけるエチレンオキシドの含有量は、好ましくは6質量%を超え、より好ましくは8質量%を超え、さらにより好ましくは10質量%を超え、さらにより好ましくは11質量%を超え、さらにより好ましくは12質量%を超える。R<sup>11</sup>におけるエチレンオキシドの含有量は、好ましくは25質量%未満、より好ましくは24質量%未満、さらにより好ましくは22質量%未満、さらにより好ましくは20質量%未満である。R<sup>11</sup>におけるエチレンオキシドの含有量は、好ましくは10~25質量%、より好ましくは11~24質量%、さらにより好ましくは11~23質量%、さらにより好ましくは11~22質量%、さらにより好ましくは11~21質量%、さらにより好ましくは12~20質量%、さらにより好ましくは12~19質量%、さらにより好ましくは12~18質量%である。

20

【0025】

R<sup>12</sup>は、一般にH、R<sup>11</sup>及びR<sup>40</sup>から、好ましくはR<sup>11</sup>及びR<sup>40</sup>から、最も好ましくはR<sup>11</sup>から選択される。

【0026】

一実施態様において、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、独立して、H、R<sup>11</sup>、R<sup>40</sup>から選択される。代替の実施態様において、基R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、一緒に二価基X<sup>13</sup>を形成する。後者の場合、X<sup>13</sup>は、任意にO、S又はNR<sup>40</sup>によって中断されてもよい直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルカンジイルから選択される。X<sup>13</sup>は、好ましくは直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルカンジイルから、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルカンジイルから、最も好ましくはメタンジイル、エタンジイル又はプロパンジイルから選択される。この場合、好ましくは、X<sup>13</sup>は、5又は6員環システムを形成するように選択される。

30

【0027】

R<sup>40</sup>は、直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルである。R<sup>40</sup>は、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル、さらにより好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、最も好ましくはメチル、エチル又はプロピルである。

【0028】

R<sup>41</sup>は、H、又は直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルである。R<sup>41</sup>は、好ましくはH又はC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル、さらにより好ましくはH又はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、最も好ましくはH、又はメチル、エチル又はプロピルである。

40

【0029】

R<sup>43</sup>は、H、R<sup>11</sup>、及び直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルから選択される。R<sup>43</sup>は、好ましくはH、R<sup>11</sup>、及び直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルから、さらにより好ましくはH、R<sup>11</sup>、及び直鎖又は分岐状C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルから、最も好ましくはH及びR<sup>11</sup>から選択される。

【0030】

ポリアルキレンオキシド基は、ランダム、ブロック、又は交互の構造を有し得る。

【0031】

本明細書で使用される「ランダム」は、モノマーが混合物から重合され、したがって

50

それらの共重合パラメーターに応じて統計的な方法で配置されることを意味する。

【0032】

本明細書で使用される「ブロック」は、モノマーが互いに重合されて、任意の所定の順序でそれぞれのコモノマーのブロックを形成することを意味する。例えば、EO及びプロピレンオキシド(PO)のコモノマーにおいて、このようなブロックは、 $-EO_x-PO_y$ 、 $-PO_x-EO_y$ 、 $-EO_x-PO_y-EO_z$ 、 $-PO_x-EO_y-PO_z$ など(これらに限定されない)であり得る。好ましいブロック型アルキレンオキシドは、 $-PO_x-EO_y$ 及び $-EO_x-PO_y-EO_z$ (式中、 $x$ は2~300の範囲であり、 $y$ は2~300の範囲であり、 $z$ は2~300の範囲である)である。

【0033】

好ましい実施態様では、末端エチレンオキシドブロックを含むブロック $-PO_x-EO_y$ 又は $-EO_x-PO_y-EO_z$ コポリマーを使用し、ここで、PO単位が別の $C_4 \sim C_6$ アルキレンオキシドに置き換えられてもよい。

【0034】

他の好ましい実施態様では、末端プロピレンオキシドブロックを含むブロック $-EO_y-PO_x$ 又は $-PO_y-EO_x-PO_z$ コポリマーを使用し、ここで、PO単位が別の $C_4 \sim C_6$ アルキレンオキシドに置き換えられてもよい。

【0035】

他の好ましい実施態様では、統計的に分布したエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを有するランダム $EO_x-PO_y$ コポリマーを使用し、ここで、PO単位が別の $C_4 \sim C_6$ アルキレンオキシドに置き換えられてもよい。

【0036】

抑制剤の分子量 $M_w$ は、一般に約500~約30000g/mol、好ましくは2000~15000g/molであり得る。一実施態様において、抑制剤の分子量 $M_w$ は、約500~約8000g/mol、最も好ましくは約1500~約3500g/molである。他の実施態様において、抑制剤の分子量 $M_w$ は、約5000~約20000g/mol、特に約6000~約15000g/molである。

【0037】

第1の好ましい実施態様において、式Iの化合物を使用し、式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、独立して、 $C_2 \sim C_6$ ポリオキシアルキレン基 $R^{11}$ から選択される。このような化合物は、エチレンジアミンから開始することにより製造することができる。

【0038】

第2の好ましい実施態様において、式Iの化合物を使用し、式中、 $R^{12}$ は $R^{11}$ から選択され、基 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は一緒に、メタンジイル、又はエタンジイル及びプロパンジイルから選択される二価基を形成し、 $X^1$ は、5又は6員の炭素環システムを形成するように選択される。このような化合物は、環状アミン、例えばピペラジン及びヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(これらに限定されない)から開始することにより製造することができる。

【0039】

特に好ましい実施態様において、 $X^1$ はエタンジイル又はプロパンジイルであり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、ポリオキシアルキレン、特にオキシエチレン-コ-オキシプロピレンポリマーである。

【0040】

複数の抑制剤が使用されてもよいことが当業者によって理解されるであろう。本発明による1種以上の化合物のみを、メッキ浴組成物中の抑制剤として使用することが好ましい。

【0041】

メッキされたスズ又はスズ合金パンブに所望の表面仕上げを提供するために、典型的に、多種多様な添加剤を浴に使用し得る。通常、1種を超える添加剤が使用され、各添加剤が所望の機能を形成する。有利には、電気メッキ浴は、1種以上の界面活性剤、結晶粒微

10

20

30

40

50

細化剤、合金堆積の場合の錯化剤、酸化防止剤、及びそれらの混合物を含有し得る。最も好ましくは、電気メッキ浴は、本発明による抑制剤に加えて、レベラー及び任意に結晶粒微細化剤を含む。また、他の添加剤も本発明の電気メッキ浴において適切に使用することができる。

#### 【0042】

他の抑制剤又は界面活性剤

任意の他の非イオン性界面活性剤を本発明の組成物に使用することができる。典型的には、非イオン性界面活性剤は、200～100,000、好ましくは500～50,000、より好ましくは500～25,000、さらにより好ましくは750～15,000の平均分子量を有する。このような非イオン性界面活性剤は、典型的に、組成物の質量に基づいて、1～10,000ppm、好ましくは5～10,000ppmの濃度で電解質組成物中に存在する。好ましいアルキレンオキシド化合物には、ポリアルキレングリコール、例えば少なくとも1個のヒドロキシ基及び20個以下の炭素原子を有する有機化合物のアルキレンオキシド付加生成物、及び低分子量ポリアミン化合物への異なるアルキレンオキシドの添加に由来する四官能性ポリエーテル（これらに限定されない）が含まれる。

10

#### 【0043】

好ましいポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールである。このようなポリアルキレングリコールは一般に、様々な供給元から市販されており、さらに精製することなく使用することができる。また、1個以上の末端水素がヒドロカルビル基に置換されるキャップされたポリアルキレングリコールは適切に使用されてもよい。好適なポリアルキレングリコールの例は、式 $R-O-(CXYCX'Y'O)_nR'$ （式中、R及びR'は、独立して、H、 $C_2\sim C_{20}$ アルキル基及び $C_6\sim C_{20}$ アリール基から選択され；それぞれのX、Y、X'及びY'は、独立して、水素、アルキル、例えばメチル、エチル又はプロピル、アリール、例えばフェニル、又はアラキル、例えばベンジルから選択され；nは5～100,000の整数である）のものである。典型的には、X、Y、X'及びY'の1つ以上が水素である。

20

#### 【0044】

好適なEO/POコポリマーは、一般に10:90～90:10、好ましくは10:90～80:20のEO:POの質量比を有する。このようなEO/POコポリマーは、好ましくは、750～15,000の平均分子量を有する。このようなEO/POコポリマーは、さまざまな供給元から入手でき、例えばBASFから「PLURONIC」の商品名で入手できるものである。

30

#### 【0045】

少なくとも1個のヒドロキシ基及び20個以下の炭素原子を有する有機化合物の好適なアルキレンオキシド凝縮生成物には、1～7個の炭素原子の脂肪族炭化水素を有するもの、置換されていない芳香族化合物、又はアルキル部分に6個以下の炭素を有するアルキル化された芳香族化合物、例えばUS 5,174,887に開示されているものが含まれる。脂肪族アルコールは飽和又は不飽和であり得る。好適な芳香族化合物は、最大2つの芳香族環を有するものである。芳香族アルコールは、エチレンオキシドで誘導体化される前に最大20個の炭素原子を有する。このような脂肪族及び芳香族アルコールは、例えば

40

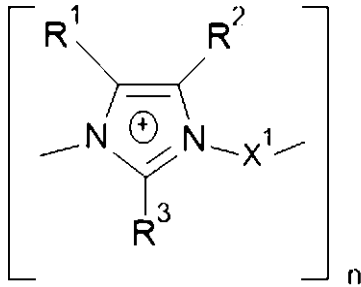
#### 【0046】

レベラー

1種以上のレベラーがスズ又はスズ合金メッキ浴中に存在してもよい。

#### 【0047】

レベラーのクラスには、式L1の構造単位を含む直鎖又は分岐状ポリイミダゾリウム化合物がある。



(L1)

10

一般的には、 $R^1$  及び  $R^2$  は、H 原子、又は 1 ~ 20 個の炭素原子を有する有機ラジカルであり得る。このラジカルは、分岐状又は非分岐状であるか、又は例えば、ポリイミダゾリウム化合物のさらなる架橋に寄与することができる官能基を含むことができる。好ましくは、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ、互いに独立して、水素原子、又は 1 ~ 6 個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである。最も好ましくは、 $R^1$  及び  $R^2$  は H 原子である。

【0048】

一般的には、 $R^3$  は、H 原子、又は 1 ~ 20 個の炭素原子を有する有機ラジカルであり得る。好ましくは、 $R^3$  は、H 原子、又はメチル、エチル又はプロピルである。最も好ましくは、 $R^3$  は H 原子である。

【0049】

一般的には、 $X^1$  は、分岐によるイミダゾリウム化合物の連続体を 1 つ以上含むことができる、 $C_4 \sim C_{20}$  アルカンジイルから選択された直鎖、分岐状又は環状脂肪族ジラジカルであり得る。

20

【0050】

本明細書で使用される「分岐によるイミダゾリウム化合物の連続体」は、それぞれのスペーサー基  $X^1$  が、ポリイミダゾール分岐が開始される、1 個以上、好ましくは 1 個又は 2 個の基を含むことを意味する。好ましくは、 $X^1$  は分岐によるイミダゾリウム化合物の連続体を含まない、すなわち、ポリイミダゾリウム化合物は直鎖ポリマーである。

【0051】

第 1 の実施態様において、 $X^1$  は、置換されていないか、又は  $OR^4$ 、 $NR^4$  及び  $SR^4$  (式中、 $R^4$  は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) に置換されている、 $C_4 \sim C_{14}$  アルカンジイル、最も好ましくは  $C_4 \sim C_{12}$  アルカンジイルである。特定の実施態様において、 $X^1$  は、任意の官能基を含まない純粋な炭化水素ラジカルである。

30

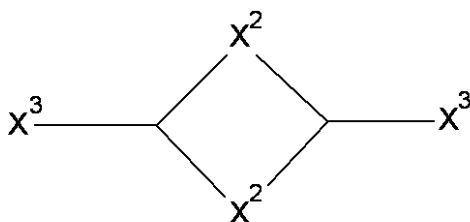
【0052】

特に好ましい基  $X^1$  は、置換されていないか、又は  $OR^4$ 、 $NR^4$  に置換されている、直鎖又は分岐状ブタンジイル、ペンタンジイル、ヘキサンジイル、ヘプタンジイル、オクタンジイル、ノナンジイル、デカンジイル、ウンデカンジイル及びドデカンジイルから選択される。特に好ましい基  $X^1$  は、直鎖ブタンジイル、ヘキサンジイル及びオクタンジイルから選択される。

【0053】

第 2 の実施態様において、基  $X^1$  は、式

40



50

(式中、 $X^2$  は、独立して、O 及び  $NR^4$  から選択された 1 つ又は 2 つによって中断することができる、 $C_1 \sim C_4$  アルカンジイルから選択され、  
 $X^3$  は、独立して、(a) 化学結合、又は (b) O 又は  $NR^4$  によって中断することができる  $C_1 \sim C_4$  アルカンジイルから選択され、  
 $R^4$  は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)  
 の環状アルカンジイルであり得る。

10

## 【0054】

本明細書で使用される「化学結合」は、それぞれの部分が存在しないが、隣接する部分が、これらの隣接する部分の間に直接化学結合を形成するように架橋されていることを意味する。例えば、 $X - Y - Z$  において部分 Y が化学結合である場合、隣接する部分 X 及び Z が一緒に基  $X - Z$  を形成する。

## 【0055】

$X^2$  又は  $X^3$  のいずれか、又は  $X^2$  及び  $X^3$  の両方は、分岐によるイミダゾリウム化合物の連続体を 1 つ以上含み得、好ましくは、 $X^2$  のみがこのような分岐によるイミダゾリウム化合物の連続体を含み得る。

20

## 【0056】

この第 2 の実施態様において、最も好ましくは、1 つの  $X^2$  はメタンジイルから選択され、もう一つの  $X^2$  はプロパンジイルから選択されるか、又は両方の  $X^2$  はエタンジイルから選択される。特に好ましくは、基  $X^1$  は、イソホロンジアミン、ビスシクロヘキシルジアミノメタン、及びメチル-シクロヘキシル-ジアミン (MDACH) から選択される。

## 【0057】

第 3 の実施態様において、 $X^1$  は、 $Y^2 - Y^1 - Y^2$  から選択される (ヘテロ) アリーラルアルキルジラジカルであり得る。ここでは、 $Y^1$  は  $C_5 \sim C_{20}$  アリール基であり得、 $Y^2$  は、独立して、直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_6$  アルカンジイルから選択されてもよい。またここでは、 $Y^1$  及び  $Y^2$  の両方が分岐によるイミダゾリウム化合物の連続体を 1 つ以上含み得る。

30

## 【0058】

好ましい基  $Y^1$  は、フェニル、ナフチル、ピリジル、ピリミジル、及びフラニル、最も好ましくはフェニルから選択される。好ましい基  $Y^2$  は、直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_4$  アルカンジイルから、好ましくはメタンジイル、エタンジイル、1, 3-プロパンジイル及び 1, 4-ブタンジイルから選択される。

## 【0059】

有機ラジカル  $X^1$  は、炭素及び水素だけでなく、官能基、例えばヒドロキシル基、エーテル基、アミド基、芳香族複素環、一級、二級、又は三級アミノ基又はイミノ基の形態で、酸素、窒素、硫黄又はハロゲンなどのヘテロ原子を含んでもよい。

40

## 【0060】

特に、有機ラジカル  $X^1$  は、ヘテロ原子を含む官能基、特にエーテル基によって置換又は中断される炭化水素ジラジカルであり得る。置換されている場合、 $X^1$  は任意のヒドロキシル基を含まないことが好ましい。

## 【0061】

$n$  は、一般に 2 ~ 約 5000、好ましくは約 5 ~ 約 3000、さらにより好ましくは約 8 ~ 約 1000、さらにより好ましくは約 10 ~ 約 300、さらにより好ましくは約 15

50

～約250、最も好ましくは約25～約150の整数であり得る。

【0062】

添加剤の質量平均分子量 $M_w$ は、一般に500g/mol～1,000,000g/mol、好ましくは1000g/mol～500,000g/mol、より好ましくは1500g/mol～100,000g/mol、さらにより好ましくは2,000g/mol～50,000g/mol、さらにより好ましくは3,000g/mol～40,000g/mol、最も好ましくは5,000g/mol～25,000g/molであり得る。

【0063】

好ましくは、少なくとも1種の添加剤は、対イオン $Y^{o-}$ （式中、 $o$ は、添加剤全体が電氣的に中性になるように選択された正の整数である）を含む。好ましくは、 $o$ は1、2又は3である。最も好ましくは、対イオン $Y^{o-}$ は、クロリド、スルフェート、メタンサルホネート又はアセテートから選択される。

10

【0064】

好ましくは、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定されたポリマーイミダゾリウム化合物の数平均分子量 $M_n$ は、500g/molを超える。

【0065】

好ましくは、ポリマーイミダゾリウム化合物は、80質量%を超える式L1の構造単位を含み得る。

【0066】

詳細及び代替案は、それぞれ、参照により本明細書に組み込まれている、未公開の欧州特許出願第17173987.3号、特許公開第WO 2016/020216号及び国際特許出願第PCT/EP 2017/050054号に記載されている。

20

【0067】

他の好適なレベリング剤には、これらに限定されないが、ポリアミノアミド及びその誘導体、ポリアルカノールアミン及びその誘導体、ポリエチレンイミン及びその誘導体、四級化ポリエチレンイミン、ポリグリシン、ポリ(アリルアミン)、ポリアニリン、ポリウレア、ポリアクリルアミド、ポリ(メラミン-コ-ホルムアルデヒド)、アミンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、アミン、エピクロロヒドリン、及びポリアルキレンオキシドの反応生成物、アミンとポリエポキシドとの反応生成物、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピロリドン、又はそれらのコポリマー、ニグロシン、ペンタメチル-パラ-ローザニリンヒドロハライド、ヘキサメチル-パラローザニリンヒドロハライド、又は式N-R-S（式中、Rは、置換アルキル、非置換アルキル、置換アリール又は非置換アリールである）の官能基を含有する化合物が含まれる。典型的には、アルキル基は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。一般的には、アリール基には、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ アリールが含まれる。このようなアリール基は、ヘテロ原子、例えば硫黄、窒素及び酸素をさらにも含む。アリール基がフェニル又はナフチルであることが好ましい。式N-R-Sの官能基を含有する化合物は、一般に知られており、一般に市販されており、さらに精製することなく使用することができる。

30

40

【0068】

このようなN-R-S官能基を含有する化合物において、硫黄（「S」）及び/又は窒素（「N」）は、単結合又は二重結合でこのような化合物と結合することができる。硫黄が単結合でこのような化合物と結合される場合、硫黄は、もう一つの置換基、例えば水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニルチオ、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールチオなど（これらに限定されない）を有する。同様に、窒素は、1個以上の置換基、例えば水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールなど（これらに限定されない）を有する。N-R-S官能基は非環状又は環状であり得る。環状N-R-S官能基を含有する化合物は、環システム中に窒素又は硫黄のいずれか、又は窒素と硫黄の両方を

50

有するものを含む。

【0069】

さらなるレベリング剤は、未公開の国際特許出願第PCT/EP2009/066581号に記載されているトリエタノールアミン縮合物である。

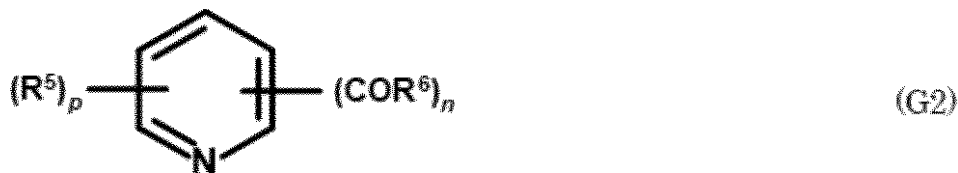
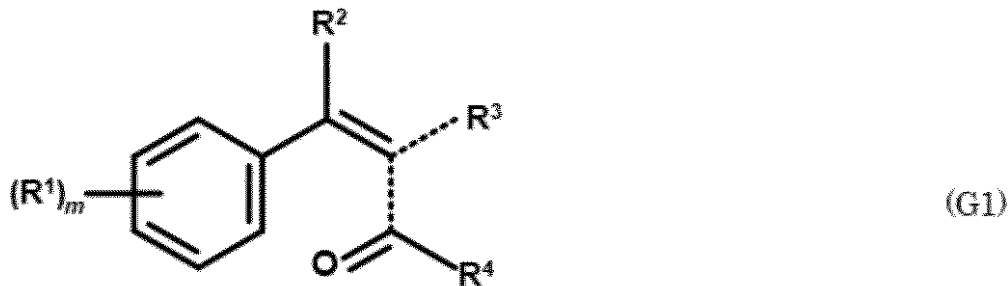
【0070】

一般的には、電気メッキ浴におけるレベリング剤の総量は、メッキ浴の総質量に基づいて0.5ppm~10000ppmである。本発明によるレベリング剤は、典型的に、メッキ浴の総質量に基づいて約100ppm~約10000ppmの総量で使用されるが、より多い又はより少ない量が使用されてもよい。

【0071】

結晶粒微細化剤

スズ又はスズ合金電気メッキ浴は、結晶粒微細化剤をさらに含有し得る。結晶粒微細化剤は、式G1又はG2、



(式中、それぞれのR<sup>1</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、ヒドロキシ又はハロゲンであり；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、独立して、H及びC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルから選択され；R<sup>4</sup>は、H、OH、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシであり；mは0~2の整数であり；それぞれのR<sup>5</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルであり；それぞれのR<sup>6</sup>は、独立して、H、OH、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシから選択され；nは1又は2であり；pは0、1又は2である)

の化合物から選択されてもよい。

【0072】

好ましくは、それぞれのR<sup>1</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコキシ、又はヒドロキシ、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルコキシ、又はヒドロキシである。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、独立して、H及びC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、より好ましくはH及びメチルから選択されることが好ましい。好ましくは、R<sup>4</sup>は、H、OH、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ、より好ましくはH、OH、又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである。R<sup>5</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルであることが好ましい。それぞれのR<sup>6</sup>は、好ましくはH、OH、又はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、より好ましくはH、OH、又はC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、さらにより好ましくはH又はOHから選択される。mが0又は1であることが好ましく、より好ましくはmは0である。好ましくは、nは1である。pが0又は1であることが好ましく、より好ましくはpは0である。第1の結晶粒微細化剤の混合物、例えば2種の異なる式1の結晶粒微細化剤、2種の異なる式2の結晶粒微細化剤、又は式1の結晶粒微細化剤と式2の結晶粒微細化剤との混合

10

20

30

40

50

物を使用し得る。

【0073】

そのような結晶粒微細化剤として有用な例示的な化合物には、桂皮酸、シンナムアルデヒド、ベンザルアセトン、ピコリン酸、プリジンジカルボン酸、プリジンカルボキサリド、プリジンジカルボキサリド、又はそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。好ましい結晶粒微細化剤には、ベンザルアセトン、4-メトキシベンズアルデヒド、ベンジルピリジン-3-カルボキシレート、及び1,10-フェナントロリンが含まれる。

【0074】

さらなる結晶粒微細化剤は、  
 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物から選択される。  
 好適な  
 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物には、  
 - 不飽和カルボン酸、  
 - 不飽和カルボン酸エステル、  
 - 不飽和アミド、及び  
 - 不飽和アルデヒドが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、このような結晶粒微細化剤は、  
 - 不飽和カルボン酸、  
 - 不飽和カルボン酸エステル、及び  
 - 不飽和アルデヒド、より好ましくは  
 - 不飽和カルボン酸、及び  
 - 不飽和アルデヒドから選択される。例示的な  
 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物には、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、C~C6アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルクロトネート、クロトンアミド、クロトンアルデヒド、(メタ)アクロレイン、又はそれらの混合物が含まれる。好ましい  
 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、クロトンアルデヒド、(メタ)アクリルアルデヒド又は

10

20

【0075】

一実施態様において、結晶粒微細化剤は、0.0001~0.045 g/lの量で、メッキ浴中に存在し得る。好ましくは、結晶粒微細化剤は、0.0001~0.04 g/lの量で、より好ましくは0.0001~0.035 g/l、さらにより好ましくは0.0001~0.03 g/lの量で存在する。第1の結晶粒微細化剤として有用な化合物は、一般に様々な供給元から市販されており、そのまま使用されるか、又はさらに精製されてもよい。

【0076】

他のより好ましい実施態様において、スズ又はスズ合金電気メッキのための組成物は単一の結晶粒微細化剤、より好ましくは  
 - 不飽和脂肪族カルボニル化合物ではない単一の結晶粒微細化剤を含み、最も好ましくは結晶粒微細化剤を本質的に含まないか、又は結晶粒微細化剤を完全に含まない。驚いたことには、特に50 µm未満の開口サイズを有する凹んだフィーチャを充填する場合、結晶粒微細化剤を使用する必要はないが、抑制剤は結晶粒微細化剤を使用せずに良好な共平面性をもたらすことが見出された。

30

【0077】

本発明の組成物は、任意に、さらなる添加剤、例えば酸化防止剤、有機溶媒、錯化剤、及びそれらの混合物を含んでもよい。

【0078】

酸化防止剤

スズを可溶性の二価状態に保つことを助けるために、任意に、酸化防止剤を本発明の組成物に添加することができる。1種以上の酸化防止剤を本発明の組成物に使用することが好ましい。例示的な酸化防止剤は、ヒドロキノン、及びそのような芳香族化合物のスルホン酸誘導体を含むヒドロキシル化及び/又はアルコキシル化芳香族化合物(これらに限定されない)を含み、好ましくは、ヒドロキノン；メチルヒドロキノン；レゾルシノール；カテコール；1,2,3-トリヒドロキシベンゼン；1,2-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸；1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸；1,4-ジヒドロキシベンゼン-2-スルホン酸；1,4-ジヒドロキシベンゼン-2,5-ジスルホン酸；2,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、及びp-メトキシフェノールである。このような酸化防止剤は、US 4,871,429に開示されている。他の好適な酸化防

40

50

止剤又は還元剤には、バナジウム化合物、例えばバナジルアセチルアセトナート、バナジウムトリアセチルアセトナート、バナジウムハライド、バナジウムオキシハライド、バナジウムアルコキシド及びバナジルアルコキシドが含まれるが、これらに限定されない。このような還元剤の濃度は、当業者によく知られているが、典型的に0.1～10g/l、好ましくは1～5g/lの範囲である。このような酸化防止剤は、一般に、様々な供給元から市販されている。

#### 【0079】

##### 錯化剤

スズ又はスズ合金の電気メッキ浴は、組成物中に存在するスズ及び/又は任意の他の金属を錯化するための錯化剤をさらに含有してもよい。典型的な錯化剤は3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールである。

10

#### 【0080】

典型的な錯化剤は、ポリオキシモノカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ラクトン化合物、及びそれらの塩である。

#### 【0081】

他の錯化剤は、US 7628903、JP 4296358 B2、EP 0854206 A及びUS 8980077 B2に開示されているように、チオウレア、チオール又はチオエーテルのような有機チオ化合物である。

#### 【0082】

##### 電解質

一般的には、本明細書で使用される「水性」は、本発明の電気メッキ組成物が少なくとも50%の水を含む溶媒を含むことを意味する。好ましくは、「水性」は、組成物の大部分が水であり、より好ましくは溶媒の90%が水であり、最も好ましくは溶媒が本質的に水からなることを意味する。任意のタイプの水、例えば蒸留水、脱イオン水又は水道水を使用することができる。

20

#### 【0083】

##### スズ

スズイオン源は、電気メッキ浴に十分な量で堆積される金属イオンを放出することができる、すなわち、電気メッキ浴に少なくとも部分的に溶解することができる任意の化合物であり得る。金属イオン源がメッキ浴に溶解することができるのが好ましい。好適な金属イオン源は、金属塩であり、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物、金属酢酸塩、金属硝酸塩、金属フルオロホウ酸塩、金属アルキルスルホン酸塩、金属アリールスルホン酸塩、金属スルファメート、金属グルコン酸塩などを含むが、これらに限定されない。

30

#### 【0084】

金属イオン源は、本発明において、基材上に電気メッキするのに十分な金属イオンを提供する任意の量で使用することができる。金属がスズのみである場合、スズ塩は、典型的に、メッキ液の約1～約300g/lの範囲の量で存在する。好ましい実施態様において、メッキ液は鉛を含まない、すなわち、それらは、1質量%、より好ましくは0.5質量%未満、さらにより好ましくは0.2質量%未満の鉛を含有し、さらにより好ましくは鉛を含まない。他の好ましい実施態様において、メッキ液は本質的に銅を含まない、すなわち、それらは、1質量%未満、より好ましくは0.1質量%未満、さらにより好ましくは0.01質量%未満の銅を含有し、さらにより好ましくは銅を含まない。

40

#### 【0085】

##### 合金金属

任意に、本発明によるメッキ浴は、1種以上の合金金属イオンを含有し得る。好適な合金金属には、銀、金、銅、ビスマス、インジウム、亜鉛、アンチモン、マンガン及びそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。好ましい合金金属は、銀、銅、ビスマス、インジウム及びそれらの混合物、より好ましくは銀である。合金金属の任意の浴に可溶性である塩は、合金金属イオンの源として適切に使用することができる。このような合金金属塩の例には、金属酸化物；金属ハロゲン化物；金属フルオロホウ酸塩；金属硫酸塩

50

；金属アルカンスルホン酸塩、例えば金属メタンスルホン酸塩、金属エタンスルホン酸塩及び金属プロパンスルホン酸塩；金属アールスルホン酸塩、例えば金属フェニルスルホン酸塩、金属トルエンスルホン酸塩、及び金属フェノールスルホン酸塩；金属カルボン酸塩、例えば金属グルコン酸塩及び金属酢酸塩などが含まれるが、これらに限定されない。好ましい合金金属塩は、金属硫酸塩；金属アルカンスルホン酸塩；及び金属アールスルホン酸塩である。1種の合金金属を本発明の組成物に添加する場合、二元合金堆積が達成される。2種、3種又はより多くの異なる合金金属を本発明の組成物に添加する場合、三元、四元又はより多元の合金堆積が達成される。本発明の組成物に使用されるこのような合金金属の量は、所望の特定のスズ合金に依存する。合金金属のこのような量の選択は、当業者の能力の範囲内である。当業者には、ある合金金属、例えば銀が使用される場合、追加の錯化剤が必要とされることが理解される。このような錯化剤（又は錯化助剤（complexers））は当技術分野で周知であり、所望のスズ合金組成を達成するために任意の適切な量で使用することができる。

10

20

30

40

50

【0086】

本発明の電気メッキ組成物は、純スズ層又はスズ合金層であり得るスズ含有層の堆積に適している。例示的なスズ合金層には、スズ-銀、スズ-銅、スズ-インジウム、スズ-ビスマス、スズ-銀-銅、スズ-銀-銅-アンチモン、スズ-銀-銅-マンガン、スズ-銀-ビスマス、スズ-銀-インジウム、スズ-銀-亜鉛-銅、及びスズ-銀-インジウム-ビスマスが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、本発明の電気メッキ組成物は、純スズ、スズ-銀、スズ-銀-銅、スズ-インジウム、スズ-銀-ビスマス、スズ-銀-インジウム、及びスズ-銀-インジウム-ビスマス、より好ましくは純スズ、スズ-銀又はスズ-銅を堆積させる。

【0087】

本発明の電気メッキ浴から堆積される合金は、原子吸光分析（AAS）、蛍光X線（XRF）、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）のいずれかによって測定されるように、合金の質量に基づいて、0.01～99.99質量%の範囲の量のスズ、及び99.99～0.01質量%の範囲の量の1種以上の合金金属を含有する。好ましくは、本発明を使用して堆積されるスズ-銀合金は、90～99.99質量%のスズ、及び0.01～10質量%の銀及び任意の他の合金金属を含有する。より好ましくは、スズ-銀合金堆積は、95～99.9質量%のスズ、及び0.1～5質量%の銀及び任意の他の合金金属を含有する。スズ-銀合金は、好ましいスズ-合金堆積であり、好ましくは90～99.9質量%のスズ、及び10～0.1質量%の銀を含有する。より好ましくは、スズ-銀合金堆積は、95～99.9質量%のスズ、及び5～0.1質量%の銀を含有する。多くの用途では、合金の共晶組成物を使用することができる。本発明により堆積される合金は実質的に鉛を含まない、すなわち、それらは、1質量%、より好ましくは0.5質量%未満、さらにより好ましくは0.2質量%未満の鉛を含み、さらにより好ましくは鉛を含まない。

【0088】

浴

一般的には、金属イオン源及び少なくとも1種の抑制剤に加えて、本発明の金属電気メッキ組成物は、好ましくは、電解質、換言すれば、酸性又はアルカリ性電解質、1種以上の金属イオン源、任意にハロゲン化物イオン、及び任意に他の添加剤、例えば界面活性剤及び結晶粒微細化剤を含む。このような浴は、典型的に水性である。水は、広い範囲の量で存在し得る。任意のタイプの水、例えば蒸留水、脱イオン水又は水道水を使用することができる。

【0089】

好ましくは、本発明のメッキ浴は酸性である、すなわち、それらは7未満のpHを有する。典型的には、スズ又はスズ合金電気メッキ組成物のpHは、4未満、好ましくは3未満、最も好ましくは2未満である。

【0090】

本発明の電気メッキ浴は、成分を任意の順序で組み合わせることによって製造することができる。金属塩、水、電解質及び任意のハロゲン化物イオン源などの無機成分を最初に浴容器に添加し、次に界面活性剤、結晶粒微細化剤、レベラーなどの有機成分を添加することが好ましい。

【0091】

典型的には、本発明のメッキ浴は、10から65以上の任意の温度で使用することができる。メッキ浴の温度は10～35であることが好ましく、より好ましくは15～30である。

【0092】

好適な電解質には、例えば、硫酸、酢酸、フルオロホウ酸、アルキルスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸、アールスルホン酸、例えばフェニルスルホン酸及びトルエンスルホン酸、スルファミン酸、塩酸、リン酸、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ナトリウムヒドロキシド、カリウムヒドロキシドなどが含まれるが、これらに限定されない。酸は、典型的に、約1～約300g/lの範囲の量で存在する。

10

【0093】

一実施態様において、少なくとも1種の添加剤は、メタンスルホネート、スルフェート又はアセテートから選択される対イオン $Y^{o-}$ （式中、 $o$ は正の整数である）を含む。

【0094】

このような電解質は、任意に、ハロゲン化物イオン源、例えば塩化スズ又は塩酸としての塩化物イオンを含有し得る。本発明では、約0～約500ppmのような広範囲のハロゲン化物イオン濃度を使用することができる。典型的には、ハロゲン化物イオン濃度は、メッキ浴に基づいて約10～約100ppmの範囲である。電解質は、硫酸又はメタンスルホン酸、好ましくは、硫酸又はメタンスルホン酸と塩化物イオン源との混合物であることが好ましい。本発明で有用な酸及びハロゲン化物イオン源は、一般に市販されており、さらに精製することなく使用することができる。

20

【0095】

利用

本発明のメッキ組成物は、スズ含有層が望まれ、特に複数の導電性ボンディングフィーチャ（bonding features）を含む半導体ウェーハ上にスズ含有はんだ層を堆積する様々なメッキ方法に有用である。メッキ方法には、水平又は垂直ウェーハメッキ、バレルメッキ、ラックメッキ、高速メッキ、例えばリールツーリール及びジェットメッキ、及びラックレスメッキ、好ましくは水平又は垂直ウェーハメッキが含まれるが、これらに限定されない。本発明によれば、多種多様な基材にスズ含有堆積をメッキすることができる。メッキされる基材は、導電性であり、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ニッケル-鉄含有材料を含み得る。このような基材は、電子部品、例えば（a）鉛フレーム、コネクタ、チップコンデンサ、チップ抵抗器、及び半導体パッケージ、（b）回路基板などのプラスチック、及び（c）半導体ウェーハの形態であり得る。好ましくは、基材は半導体ウェーハである。したがって、本発明は、半導体ウェーハ上にスズ含有層を堆積する方法も提供し、この方法は、複数の導電性ボンディングフィーチャを含む半導体ウェーハを提供することと；この半導体ウェーハを上記の組成物と接触させることと；十分な電流密度を印加して導電性ボンディングフィーチャ上にスズ含有層を堆積することとを含む。好ましくは、ボンディングフィーチャは、純銅層、銅合金層、又は銅を含む任意の相互接続構造の形態であり得る銅を含む。銅ピラーは、1つの好ましい導電性ボンディングフィーチャである。任意に、銅ピラーはニッケル層などの上部金属層を含み得る。導電性ボンディングフィーチャが上部金属層を有する場合、純スズはんだ層は、ボンディングフィーチャの上部の金属層に堆積される。導電性ボンディングフィーチャ、例えばボンディングパッド、銅ピラーなどは、当技術分野において周知であり、例えばUS 7,781,325、US 2008/0054459 A、US 2008/0296761 A、及びUS 2006/

30

40

50

0094226 Aに記載されている。

【0096】

方法

一般的には、本発明を使用して基材上にスズ又はスズ合金を堆積させる場合、使用中にメッキ浴を攪拌する。任意の好適な攪拌方法は本発明で使用することができ、このような方法は当技術分野において周知である。好適な攪拌方法には、不活性ガス又は空気散布、ワークピース攪拌、インピンジメントなどが含まれるが、これらに限定されない。このような方法は、当業者に知られている。本発明を使用してウェーハなどの集積回路基板をメッキする場合、ウェーハは、例えば1～150RPMで回転させることができ、メッキ液は、例えばポンピング又はスプレーによって回転ウェーハと接触させる。別の方法では、メッキ浴の流れが所望の金属堆積を提供するのに十分である場合、ウェーハを回転させる必要はない。

10

【0097】

本発明によれば、スズ又はスズ合金は、金属堆積中に実質的にポイドを形成することなく、くぼみに堆積される。「実質的にポイドを形成することなく」という用語は、金属堆積中に、1000nm、好ましくは500nm、最も好ましくは100nmを超えるポイドがないことを意味する。

【0098】

半導体基材をメッキするためのメッキ装置は周知である。メッキ装置は、スズ又はスズ合金電解質を保持し、電解メッキ液に対して不活性なプラスチック又は他の材料などの好適な材料から作られる電気メッキタンクを含む。タンクは、特にウェーハメッキの場合、円筒形であり得る。カソードは、タンクの上部に水平に配置され、開口部を有するシリコンウェーハなどの任意のタイプの基材であり得る。

20

【0099】

これらの添加剤は、カソード液をアノード液から分離する膜（単数又は複数）の存在下又は非存在下で、可溶性及び不溶性のアノードと一緒に使用することができる。

【0100】

カソード基材及びアノードは、配線により、それぞれに電源に電氣的に接続されている。直流又はパルス電流のためのカソード基材は正味の負電荷を持っているため、溶液中の金属イオンはカソード基材で還元され、カソード表面にメッキされた金属を形成する。酸化反応はアノードで起こる。カソード及びアノードは、タンク中で水平又は垂直に配置することができる。

30

【0101】

一般的には、スズ又はスズ合金パンプを製造する場合、フォトレジスト層を半導体ウェーハに適用し、続いて標準的なフォトリソグラフィー露光及び現像技術を適用して、その中に開口部又はビアを有するパターン化されたフォトレジスト層（又はメッキマスク）を形成する。メッキマスクの寸法（メッキマスクの厚さ及びパターンの開口部のサイズ）は、I/Oパッド及びUBM上に堆積されるスズ又はスズ合金層のサイズ及び位置を定義する。このような堆積の直径は、典型的に1～300µmの範囲、好ましくは2～100µmの範囲である。

40

【0102】

すべてのパーセント、ppm、又は同等の値は、特に明記されていない限り、それぞれの組成物の総質量に対する質量に関する。引用されたすべての文献は、参照により本明細書に組み込まれている。

【0103】

以下の実施例は、本発明の範囲を制限することなく、本発明をさらに説明するものである。

【0104】

分析方法

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により、抑制剤の分子量を決定した。ポリス

50

チレンを標準として使用し、テトラヒドロフランを溶出液として使用した。カラムの温度は30であり、注入量は30 $\mu$ L ( $\mu$ リットル)であり、流速は1.0 mL / 分であった。抑制剤の質量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び多分散度 PDI ( $M_w / M_n$ ) を決定した。

【0105】

DIN 53176 に従って、ポリマーの酢酸溶液を過塩素酸で滴定することにより、アミン価を決定した。

【0106】

レーザー走査顕微鏡によって基材の高さを測定することにより、共平面性及び形態 (粗さ) を決定した。

10

【0107】

パターン化されたフォトレジストは、直径8 $\mu$ m及び深さ15 $\mu$ mのビア、及び高さ5 $\mu$ mの予備成形された銅 $\mu$ -パンプを含有した。分離 (iso) エリアは、32 $\mu$ mの中心間距離 (ピッチ) を有する3 $\times$ 6のピラーの配列からなった。密集エリアは、16 $\mu$ mの中心間距離 (ピッチ) を有する8 $\times$ 16のピラーの配列からなった。ダイ内の共面性の計算では、分離エリアの3つのパンプ、及び密集エリアの中心からの3つのパンプを取った。

【0108】

式

20

$$COP = (H_{\text{分離}} - H_{\text{密集}}) / H_{Av}$$

を使用して、ダイ内の (WID) 共面性 (COP) を決定した。

【0109】

本明細書において、 $H_{\text{分離}}$  及び  $H_{\text{密集}}$  は、分離 / 密集エリアにおけるパンプの平均高さであり、 $H_{Av}$  は、上記のように、分離及び密集エリアにおけるすべてのパンプの全体平均高さである。

【0110】

式

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |H_i - H_{\text{平均}}|$$

30

を使用して、平均粗さ  $R_a$  を計算した。

【0111】

本明細書において、 $H_i$  は、あるパンプ上の場所  $i$  の高さである。1つのパンプの表面のレーザースキャン中に、 $n$  個の場所の高さを決定する。 $H_{\text{平均}}$  は、1つのパンプのすべての  $n$  個の場所の平均高さである。

【実施例】

【0112】

40

実施例 1 : 抑制剤の調製

実施例 1.3

エチレンジアミン (177 g) を 3.5 l のオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を 0.5 パールに調整した。次に、プロピレンオキシド (684.4 g) を 100 で 12 時間かけて添加し、5 パールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を 100 で 6 時間後反応させた。次に、温度を 80 に下げ、80 真空で揮発性化合物を除去した。黄色の中間生成物 (849.4 g) は 6.5 mmol / g のアミン価を有する。

【0113】

中間生成物 (300 g) 及びカリウム tert - ブトキシド (3.5 g) を 3.5 l の

50

オートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を1.0バールに調整し、混合物を130で1時間均質化した。次に、プロピレンオキシド(1813g)を130で14時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。混合物を10時間後反応させた。その後、エチレンオキシド(458.7g)を130で6時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を130で8時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。

【0114】

界面活性剤3は、0.8mmol/gのアミン価、10質量%のEO含有量(EOとPOの合計に対して)、及び2252g/molの分子量Mwを有するオレンジ色の液体(2524.5g)として得られた。

10

【0115】

実施例1.4

ヘキサメチレンジアミン(200g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を0.5バールに調整した。次に、エチレンオキシド(303.2g)を100で3時間かけて添加し、4バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を100で6時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。黄色の中間生成物(488.3g)は6.6mmol/gのアミン価を有する。

【0116】

中間生成物(100g)及び水酸化カリウム(2.2g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を1.0バールに調整し、混合物を130で1時間均質化した。次に、エチレンオキシド(165.7g)を130で6時間かけて添加し、3バールの最大圧力に達した。混合物を14時間後反応させた。その後、プロピレンオキシド(834.2g)を130で10時間かけて添加し、7バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を130で8時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。

20

【0117】

界面活性剤4は、0.621mmol/gのアミン価、21質量%のEO含有量(EOとPOの合計に対して)、及び3216g/molの分子量Mwを有する黄色の粘性液体(1065g)として得られた。

30

【0118】

実施例1.5

エチレンジアミン(177g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を0.5バールに調整した。次に、プロピレンオキシド(684.2g)を100で12時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を100で6時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。黄色の中間生成物(861.2g)は6.4mmol/gのアミン価を有する。

【0119】

中間生成物(71g)及びカリウムtert-ブトキシド(1.2g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を1.0バールに調整し、混合物を130で1時間均質化した。次に、プロピレンオキシド(564.1g)を130で10時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。混合物を14時間後反応させた。その後、エチレンオキシド(139.1g)を130で4時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を130で8時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。

40

【0120】

界面活性剤5は、0.62mmol/gのアミン価、18質量%のEO含有量(EOとPOの合計に対して)、及び3184g/molの分子量Mwを有するオレンジ色の液体(774.1g)として得られた。

50

## 【0121】

## 実施例 1.6

エチレンジアミン(210g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を0.5バールに調整した。次に、エチレンオキシド(616.8g)を100で9時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を100で6時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。黄色の中間生成物(827.1g)は7.9mmol/gのアミン価を有する。

## 【0122】

中間生成物(45.3g)及びカリウムtert-ブトキシド(1.3g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を1.0バールに調整し、混合物を130で1時間均質化した。次に、プロピレンオキシド(740.5g)及びエチレンオキシド(121.1g)を130で6時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を130で12時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。

10

## 【0123】

界面活性剤6は、0.56mmol/gのアミン価、18質量%のEO含有量(EOとPOの合計に対して)、及び3678g/molの分子量Mwを有するオレンジ色の液体(774.1g)として得られた。

## 【0124】

## 実施例 1.7

窒素雰囲気下でp-キシレンジアミン(509g)を3.5lのオートクレーブ中に入れ、100に加熱した。次に、エチレンオキシド(669g)を10時間かけて添加した。混合物を6時間後反応させた。748mg/gの水酸化物数(hydroxid number)を有する黄色の中間生成物(1179g)を得た。

20

## 【0125】

中間生成物(312.4g)及びカリウムtert-ブトキシド(3.5g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を1.5バールに調整し、混合物を130で1時間均質化した。次に、エチレンオキシド(44.1g)を130で12時間かけて添加し、6バールの最大圧力に達した。混合物を10時間後反応させた。その後、プロピレンオキシド(1974.7g)を130で18時間かけて添加し、5バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を130で12時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。

30

## 【0126】

界面活性剤6は、96mg/gの水酸化物数を有するオレンジ色の液体(2189.8g)として得られた。

## 【0127】

## 実施例 1.8

窒素雰囲気下でp-キシレンジアミン(509g)を3.5lのオートクレーブ中に入れ、100に加熱した。次に、エチレンオキシド(669g)を10時間かけて添加した。混合物を6時間後反応させた。748mg/gの水酸化物数を有する黄色の中間生成物(1179g)を得た。

40

## 【0128】

中間生成物(93.7g)及びカリウムtert-ブトキシド(1.2g)を3.5lのオートクレーブ中に入れた。窒素中和後、圧力を1.5バールに調整し、混合物を130で1時間均質化した。次に、エチレンオキシド(79.3g)及びプロピレンオキシド(592.4g)を130で10時間かけて添加し、6バールの最大圧力に達した。反応を完了させるために、混合物を130で6時間後反応させた。次に、温度を80に下げ、80真空で揮発性化合物を除去した。

## 【0129】

50

界面活性剤 7 は、 $98 \text{ mg/g}$  の水酸化物数を有するオレンジ色の液体 ( $716.8 \text{ g}$ ) として得られた。

#### 【0130】

実施例 2 : スズ電気メッキ

比較例 2 . 1

スズメタンスルホネートとしての  $40 \text{ g/l}$  のスズ、 $165 \text{ g/l}$  のメタンスルホン酸、 $1 \text{ g/l}$  の市販の酸化防止剤及び  $1 \text{ g/l}$  の L u g a l v a n (登録商標) B N O 1 2 ( B A S F から購入できる、スズメッキ用の一般的な最先端の界面活性剤) を含有するスズメッキ浴を調製した。L u g a l v a n (登録商標) B N O 1 2 は、 $\beta$ -ナフトール 1 モル当たり 1 2 モルのエチレンオキシドでエトキシ化された  $\beta$ -ナフトールである。

10

#### 【0131】

$3.5 \mu\text{m}$  のスズを、ニッケルで覆われた銅マイクロバンプに電気メッキした。銅マイクロバンプは、 $8 \mu\text{m}$  の直径及び  $5 \mu\text{m}$  の高さを有した。ニッケル層の厚さは  $1 \mu\text{m}$  であった。 $15 \mu\text{m}$  の厚さのパターン化されたフォトレジスト層を備えた  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  の大きなウェーハクーポンを上記のメッキ浴に浸漬し、 $11 \text{ ASD}$  (アンペア/平方  $\text{dm}$ 、 $1 \text{ ASD} = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) の直流を  $25$  で  $37$  秒間印加した。

#### 【0132】

レーザー走査型顕微鏡 ( L S M ) 及び走査型電子顕微鏡 ( S E M ) を使用して、メッキされたスズバンプを検査した。 $0.4 \mu\text{m}$  の平均粗さ ( $R_a$ ) 及び  $4\%$  の共面性 ( C O P ) を決定した。

20

#### 【0133】

図 1 からわかるように、他の図と比較して、 $0.4 \mu\text{m}$  の平均粗さ ( $R_a$ ) を他の実施例の  $R_a$  と比較して、L u g a l v a n B N O 1 2 を使用した電気メッキは、スズバンプの粗い表面をもたらした。

#### 【0134】

比較例 2 . 2

$0.02 \text{ g/l}$  のベンザルアセトン (結晶粒微細化剤) 及び  $10 \text{ ml/l}$  のイソプロパノールをさらに含有する比較例 2 . 1 に記載のスズメッキ浴を調製した。メッキ手順は、比較例 2 . 1 に記載されている手順であった。レーザー走査型顕微鏡 ( L S M ) 及び走査型電子顕微鏡 ( S E M ) を使用して、メッキされたスズバンプを検査した。 $0.12 \mu\text{m}$  の平均粗さ ( $R_a$ ) 及び  $11\%$  の共面性 ( C O P ) を決定した。

30

#### 【0135】

図 2 からわかるように、比較例 2 . 1 と比較して、比較例 2 . 2 においてベンザルアセトンの存在は、低下した表面粗さをもたらすが、共面性に悪影響を及ぼす、すなわち、メッキの高さが均一ではない。

#### 【0136】

実施例 2 . 3

L u g a l v a n B N O 1 2 の代わりに  $1 \text{ g/l}$  の界面活性剤 3 を含有する比較例 2 . 1 に記載のスズメッキ浴を調製した。メッキ手順は、比較例 2 . 1 に記載されている手順であった。レーザー走査型顕微鏡 ( L S M ) 及び走査型電子顕微鏡 ( S E M ) を使用して、メッキされたスズバンプを検査した。 $0.14 \mu\text{m}$  の平均粗さ ( $R_a$ ) 及び  $2\%$  の共面性 ( C O P ) を決定した。

40

#### 【0137】

結果を表 1 にまとめており、図 3 に示している。

#### 【0138】

実施例 2 . 1 (図 1) 及び 2 . 3 (図 3) からの結果を比較すると、L u g a l v a n B N O 1 2 の組み合わせと比較して界面活性剤 3 を使用する場合、スズ電気メッキははるかに滑らかな表面をもたらす。

#### 【0139】

50

さらに、実施例 2.2 (図 2) 及び 2.3 (図 3) の結果の比較は、Lugalvan BNO12 と比較して界面活性剤 3、及び結晶粒微細化剤としてのベンジリデンアセトンを使用する場合に、スズ電気メッキがはるかに優れた共面性をもたらすことを示している。

【0140】

実施例 2.4

Lugalvan BNO12 の代わりに 1g/l の界面活性剤 4 を含有する比較例 2.1 に記載のスズメッキ浴を調製した。メッキ手順は、比較例 2.1 に記載されている手順であった。レーザー走査型顕微鏡 (LSM) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して、メッキされたスズパンプを検査した。0.16  $\mu\text{m}$  の平均粗さ ( $R_a$ ) 及び 1% の共面性 (COP) を決定した。

10

【0141】

結果を表 1 にまとめており、図 4 に示している。

【0142】

実施例 2.4 のメッキ浴において Lugalvan BNO12 の代わりに界面活性剤 4 を使用することは、比較例 2.1 及び 2.2 と比較して、均一なメッキ高さと組み合わせて滑らかな表面をもたらす。

【0143】

実施例 2.5

Lugalvan BNO12 の代わりに 1g/l の界面活性剤 5 を含有する比較例 2.1 に記載のスズメッキ浴を調製した。メッキ手順は、比較例 2.1 に記載されている手順であった。レーザー走査型顕微鏡 (LSM) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して、メッキされたスズパンプを検査した。0.17  $\mu\text{m}$  の平均粗さ ( $R_a$ ) 及び 0% の共面性 (COP) を決定した。

20

【0144】

結果を表 1 にまとめており、図 5 に示している。

【0145】

実施例 2.5 のメッキ浴において Lugalvan BNO12 の代わりに界面活性剤 5 を使用することは、比較例 2.1 及び 2.2 と比較して、均一なメッキ高さと組み合わせて滑らかな表面をもたらす。

30

【0146】

実施例 2.6

Lugalvan BNO12 の代わりに 1g/l の界面活性剤 6 を含有する比較例 2.1 に記載のスズメッキ浴を調製した。メッキ手順は、比較例 2.1 に記載されている手順であった。レーザー走査型顕微鏡 (LSM) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して、メッキされたスズパンプを検査した。0.17  $\mu\text{m}$  の平均粗さ ( $R_a$ ) 及び 1% の共面性 (COP) を決定した。

【0147】

結果を表 1 にまとめており、図 6 に示している。

【0148】

実施例 2.6 のメッキ浴において Lugalvan BNO12 の代わりに界面活性剤 6 を使用することは、比較例 2.1 及び 2.2 と比較して、均一なメッキ高さと組み合わせて滑らかな表面をもたらす。

40

【0149】

【表 1】

表 1

実施例	抑制剤	結晶粒微細化剤	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	COP [%]
比較例 2. 1	Lugalvan BNO 12	-	0.4	4
比較例 2. 2	Lugalvan BNO 12	ベンジリデンアセトン	0.12	-11
2.3	界面活性剤 3	-	0.14	2
2.4	界面活性剤 4	-	0.16	1
2.5	界面活性剤 5	-	0.17	0
2.6	界面活性剤 6	-	0.17	1

## 実施例 2. 7

以下の組成を有するスズ銀メッキ浴を調製した：スズメタンシルホネートとして 7.5 g / l のスズ、16.5 g / l のメタンシルホン酸、銀メタンシルフォネートとして 0.5 g / l の銀、Ag 錯化剤として 5.1 g / l の 1, 4 - ビス [ 2 - ( 2 - ピリジル ) エチルスルファニル ] ブタン - 2, 3 - ジオール、2 g / l の市販の酸化防止剤及び 2 g / l の界面活性剤 7。1.5 質量 % の銀含有量を有する 3.7  $\mu\text{m}$  のスズ銀合金 ( Sn Ag ) を銅パンブに電気メッキした。銅パンブは、50  $\mu\text{m}$  の直径及び 5  $\mu\text{m}$  の高さを有した。70  $\mu\text{m}$  の厚さのパターン化されたフォトレジスト層を備えた 2 cm x 2 cm の大きなウェーハクーポンを上記のメッキ浴に浸漬し、5.4 ASD の直流を 25 で 814 秒間印加した。

## 【 0 1 5 0 】

レーザー走査型顕微鏡 ( LSM ) 及び走査型電子顕微鏡 ( SEM ) を使用して、メッキされたスズ銀パンブを検査した。1.66  $\mu\text{m}$  の平均粗さ (  $R_a$  ) 及び 2.2 % の共面性 ( COP ) を決定した。

## 【 0 1 5 1 】

結果を表 2 にまとめており、図 7 に示している。

## 【 0 1 5 2 】

この実施例における Sn Ag パンブの粗さ及び共面性は、他の最先端の添加剤を含まないか又は含む電気メッキ組成物と比較して、はるかに優れている。パンブの材料、パンブの形状及び堆積条件が異なるため、この実施例の粗さ及び共面性は、実施例 2. 1 ~ 2. 6 と直接比較できないことに注意することが重要である。最も重要な違いは、実施例 2. 1 ~ 2. 6 の 3.5  $\mu\text{m}$  からこの実施例の 3.7  $\mu\text{m}$  に 10 倍超増加する堆積したパンブの高さである。一般的には、Sn 及び Sn Ag 堆積の粗さは、高さの増加と共に増加するため、大きなパンブのメッキはさらに困難である。

## 【 0 1 5 3 】

この実施例における Sn Ag パンブの粗さ及び共面性は、他の最先端の添加剤を含む電気メッキ組成物と比較して、はるかに優れている。

## 【 0 1 5 4 】

## 実施例 2. 8

以下の組成を有するスズ銀メッキ浴を調製した：スズメタンシルホネートとして 7.5 g / l のスズ、16.5 g / l のメタンシルホン酸、銀メタンシルフォネートとして 0.5 g / l の銀、Ag 錯化剤として 5.1 g / l の 1, 4 - ビス [ 2 - ( 2 - ピリジル ) エチルスルファニル ] ブタン - 2, 3 - ジオール、2 g / l の市販の酸化防止剤及び 2 g / l の界面活性剤 8。1.5 質量 % の銀含有量を有する 3.7  $\mu\text{m}$  のスズ銀合金 ( Sn Ag ) を銅パンブに電気メッキした。銅パンブは、50  $\mu\text{m}$  の直径及び 5  $\mu\text{m}$  の高さを有した。70  $\mu\text{m}$  の厚さのパターン化されたフォトレジスト層を備えた 2 cm x 2 cm の大きなウェーハクーポンを上記のメッキ浴に浸漬し、5.4 ASD の直流を 25 で 814 秒間印加した。

## 【 0 1 5 5 】

レーザー走査型顕微鏡（LSM）及び走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して、メッキされたスズ銀パンプを検査した。1.86  $\mu\text{m}$ の平均粗さ（ $R_a$ ）及び1.8%の共面性（COP）を決定した。

## 【 0 1 5 6 】

結果を表2にまとめており、図8に示している。

## 【 0 1 5 7 】

この実施例におけるSnAgパンプの粗さ及び共面性は、他の最先端の添加剤を含む電気メッキ組成物と比較して、はるかに優れている。

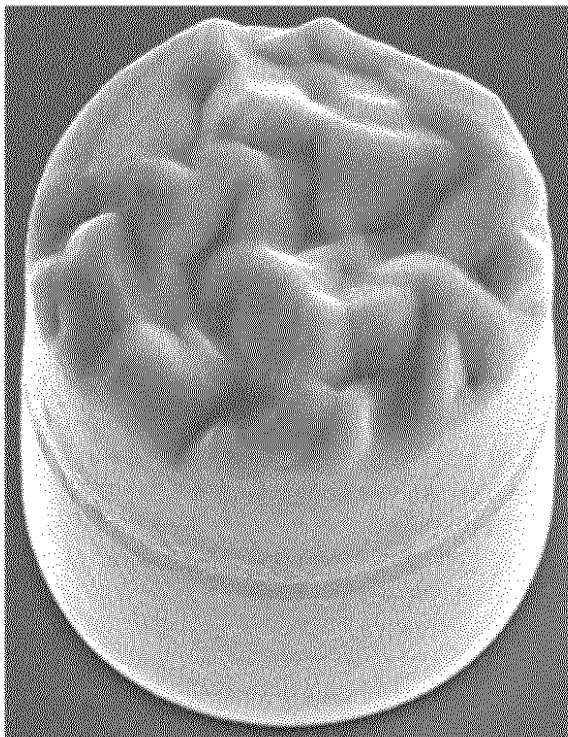
## 【 0 1 5 8 】

## 【表2】

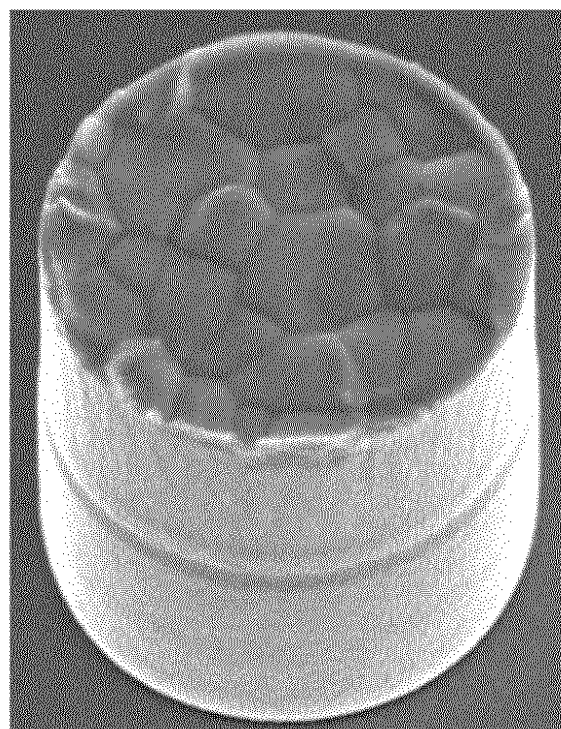
表2

実施例	抑制剤	結晶粒微細化剤	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	COP [%]
2.7	界面活性剤7	-	1.66	2.2
2.8	界面活性剤8	-	1.86	1.8

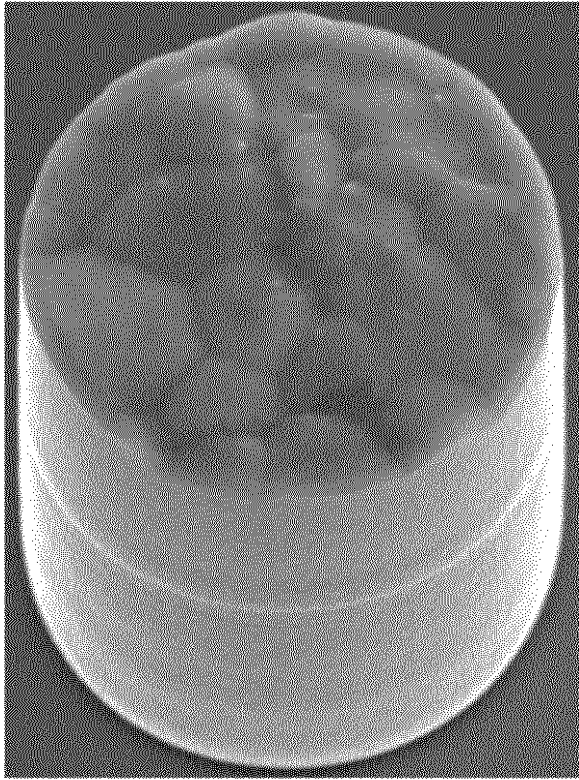
【 図 1 】



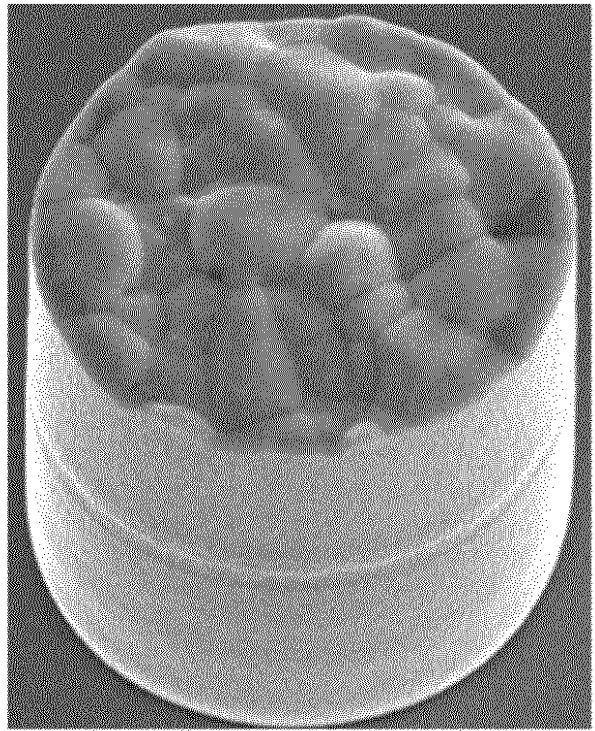
【 図 2 】



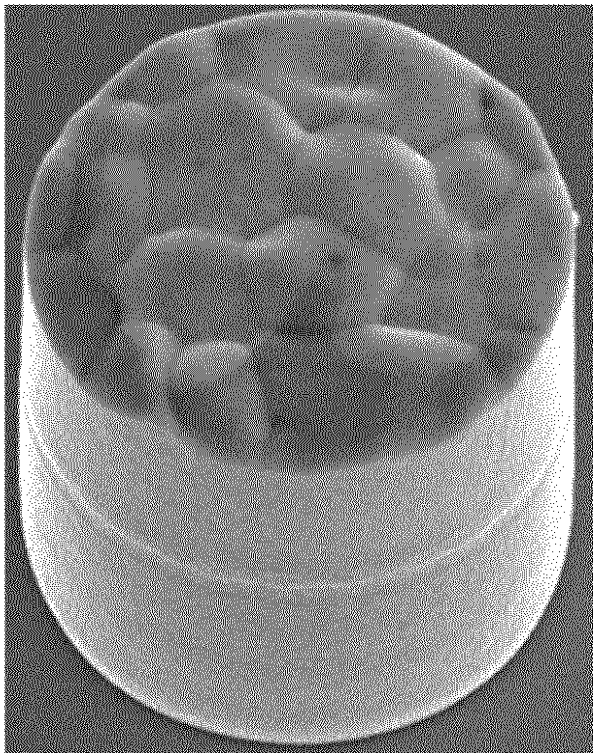
【 図 3 】



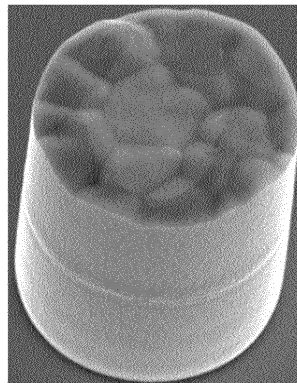
【 図 4 】



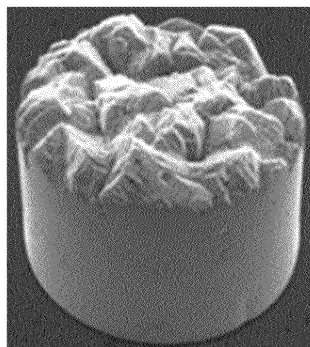
【 図 5 】



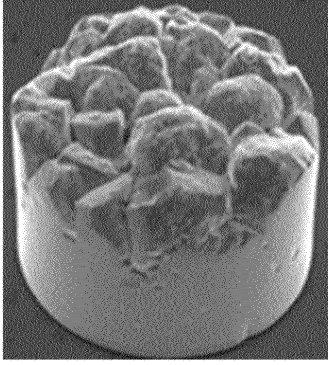
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2019/059344

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C25D3/32 C25D3/60 ADD. H01L21/288 H01L23/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/122661 A1 (WOERTINK JULIA [US] ET AL) 7 May 2015 (2015-05-07) cited in the application paragraphs [0006], [0019], [0023], [0024]	1,2,6,7,9-11 3
A	-----	
X	US 2015/122662 A1 (WOERTINK JULIA [US] ET AL) 7 May 2015 (2015-05-07)	1,2,6,7,9,10,12,14-16
A	comparative example 2	3
X	-----	
X	US 2012/027948 A1 (ROEGER-GOEPFERT CORNELIA [DE] ET AL) 2 February 2012 (2012-02-02) paragraphs [0026] - [0043], [0048], [0109]	1,2,4-16
A	-----	3
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 June 2019		03/07/2019
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Le Hervet, Morgan

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2019/059344

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/115757 A1 (BASF SE [DE]; ROEGER CORNELIA [DE] ET AL.) 14 October 2010 (2010-10-14) comparative example 4 -----	1-16
A,P	WO 2018/114985 A1 (BASF SE [DE]) 28 June 2018 (2018-06-28) the whole document -----	1-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2019/059344

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015122661 A1	07-05-2015	CN 104674312 A	03-06-2015
		EP 2868775 A2	06-05-2015
		JP 2015092021 A	14-05-2015
		KR 20150051926 A	13-05-2015
		TW 201533278 A	01-09-2015
		US 2015122661 A1	07-05-2015
		-----	
US 2015122662 A1	07-05-2015	CN 104674311 A	03-06-2015
		EP 2868778 A2	06-05-2015
		JP 6482822 B2	13-03-2019
		JP 2015092022 A	14-05-2015
		KR 20150051927 A	13-05-2015
		TW 201522720 A	16-06-2015
		US 2015122662 A1	07-05-2015
-----			
US 2012027948 A1	02-02-2012	CN 102369315 A	07-03-2012
		CN 104195602 A	10-12-2014
		EP 2417284 A1	15-02-2012
		IL 215017 A	31-03-2016
		JP 5702360 B2	15-04-2015
		JP 2012522898 A	27-09-2012
		KR 20120005023 A	13-01-2012
		KR 20170034948 A	29-03-2017
		MY 157214 A	13-05-2016
		RU 2011144618 A	20-05-2013
		SG 174265 A1	28-10-2011
		SG 10201401324Y A	28-08-2014
		TW 201042096 A	01-12-2010
		US 2012027948 A1	02-02-2012
WO 2010115756 A1	14-10-2010		
-----			
WO 2010115757 A1	14-10-2010	TW 201042097 A	01-12-2010
		WO 2010115757 A1	14-10-2010
-----			
WO 2018114985 A1	28-06-2018	TW 201835388 A	01-10-2018
		WO 2018114985 A1	28-06-2018
-----			

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード ( 参考 )  
H 0 1 L 21/288 M

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74) 代理人 100194135

弁理士 山口 修

(74) 代理人 100206069

弁理士 稲垣 謙司

(72) 発明者 フリュージェル, アレクサンダー

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72) 発明者 アルノルト, マルコ

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72) 発明者 エンゲルハルト, ナディネ

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72) 発明者 キーンレ, マルセル パトリク

ドイツ、6 7 1 1 7 リムブルガーホーフ、シュパイエラー シュトラーセ 2

F ターム ( 参考 ) 4K023 AA17 AB34 BA29 CB11 DA07 DA08

4K024 AA07 AA21 AB02 AB08 BA11 BB12 CA02 CA04 CA06 FA05

GA02

4M104 BB04 DD52 DD53 FF21 HH20

## 【要約の続き】

ら選択され、

$R^{40}$  は、H、又は直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルであり、

$R^{43}$  は、H、 $R^{11}$ 、及び直鎖又は分岐状  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルから選択される)

を含む水性組成物を提供する。