



(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 I588291 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：100149133

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl. : C23C18/16 (2006.01)

C23C18/31 (2006.01)

C02F1/54 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/28 日本

2010-292150

(71)申請人：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：羽切義幸 HAKIRI, YOSHIYUKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

US 5510014

US 6821323B1

US 2008/0149884A1

審查人員：鍾文正

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 21 頁

(54)名稱

從鍍覆溶液移除雜質之方法

METHOD FOR REMOVING IMPURITIES FROM PLATING SOLUTIONS

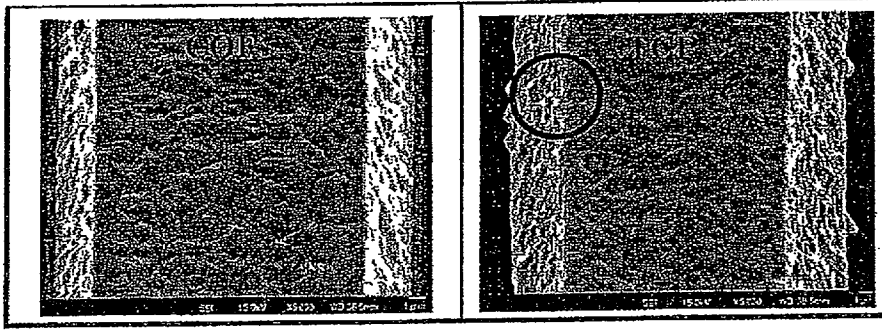
(57)摘要

藉由產生沉澱物(通過將足夠量之苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至無電錫與錫合金鍍覆溶液)，而從該無電錫與錫合金鍍覆溶液移除雜質。接著，可使用傳統裝置從該無電鍍覆溶液移除沉澱物。

Impurities are removed from electroless tin and tin alloy plating solutions by generating precipitates through the addition of sufficient amounts of benzenesulfonic acid, benzenesulfonic acid hydrate or salts thereof to the electroless tin and tin alloy plating solutions. The precipitates may then be removed from the electroless plating solutions using conventional apparatus.

指定代表圖：

(b)BSA添加後



符號簡單說明：

該代表圖無元件符號
及其代表之意義。

第1B圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100149133

※申請日：100.12.28

※IPC 分類：C23C18/16 (2006.01)

C23C18/31 (2006.01)

C02F1/54 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

從鍍覆溶液移除雜質之方法

METHOD FOR REMOVING IMPURITIES FROM PLATING
SOLUTIONS

二、中文發明摘要：

藉由產生沉澱物(通過將足夠量之苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至無電錫與錫合金鍍覆溶液)，而從該無電錫與錫合金鍍覆溶液移除雜質。接著，可使用傳統裝置從該無電鍍覆溶液移除沉澱物。

三、英文發明摘要：

Impurities are removed from electroless tin and tin alloy plating solutions by generating precipitates through the addition of sufficient amounts of benzenesulfonic acid, benzenesulfonic acid hydrate or salts thereof to the electroless tin and tin alloy plating solutions. The precipitates may then be removed from the electroless plating solutions using conventional apparatus.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1B) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種從無電錫或錫合金鍍覆溶液移除雜質之方法。更具體而言，本發明係有關一種從無電錫或錫合金鍍覆溶液移除雜質之方法，其係藉由添加某些芳香族磺酸至該無電錫鍍覆溶液以產生沉澱物。

【先前技術】

近年來，業經使用無電錫鍍覆溶液於機械組件、可撓性電路板以及印刷配線板、及電子組件之電路圖案。無電錫鍍覆通常在銅或銅合金上以置換錫鍍覆進行。置換錫鍍覆進行時，經置換之銅變成溶解於鍍覆溶液中之銅離子，因而在鍍覆的期間增加鍍覆溶液中之銅離子。銅離子之累積劣化鍍覆膜，並且降低鍍覆浴之效能，因而需要替換鍍覆溶液。

用於控制鍍覆溶液之傳統上已知的方法為批式法和饋進與洩放法(feed-and-bleed method)。批式法是當鍍覆浴已變舊時換新鍍覆浴之方法。使用批式法時，鍍覆浴必須於銅離子濃度增加且浴效能減少時每次換新，因而造成各種問題諸如增加產生新鍍覆浴之頻率、減少生產量、以及增加丟棄變舊的浴之費用。饋進與洩放法為同時有鍍覆溶液溢流之連續性鍍覆方法。在未停止鍍覆操作下，銅離子可經由溢流而移除到系統外，但必須補充大量的鍍覆溶液，會伴隨費用之增加。

業經提出多種技術作為解決此等問題之方法。例如，

JP05222540A 揭露一種藉由冷卻已被部分移除之浴溶液，而使浴中之硫脲銅錯合物沉澱之方法。通過過濾而移除硫脲銅錯合物，而且使濾液返回至原始的鍍覆槽中。

JP2002317275A 揭露一種其操作與彼等於 JP05222540A 中者實際上相同之方法。於此方法中，將浴溶液冷卻至低於 40°C 之溫度，以使硫脲銅錯合物沉澱。接著，過濾硫脲銅，並將其移除。

JP10317154A 揭露一種使用提供有陽極、陰極以及陽離子與陰離子交換膜之再生電池之方法，其係在電解電池中之陽極上沉積銅，電鍍之後通過陽離子交換膜將錫離子添加至鍍覆溶液中，接著使溶液返回至鍍覆槽。

JP04276082A 揭露一種氧化分解硫脲銅錯合物之方法。

然而，JP0522540A 中與 JP2002317275A 中揭露之方法均需要冷卻步驟，而且浴溶液所用之冷卻設施必須適合傳統鍍覆儀器。JP10317154A 中揭露之方法需要用於再生之電解電池，其使儀器複雜化。JP04276082A 中揭露之方法需要用於氧化分解硫脲銅之化學品與設備。據此，仍需要一種從錫鍍覆溶液中移除雜質之方法。

【發明內容】

從無電錫或錫合金鍍覆溶液移除雜質之方法，包含提供包含一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物之無電錫溶液；以及將足夠量的苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至無電錫或錫合金鍍覆溶液中，以產生沉澱物。

一種方法，係包含再生包含一種或多種錫離子來源與

硫脲或硫脲化合物之無電錫或錫合金鍍覆溶液；以及在銅或銅合金上無電鍍覆錫，然後將足夠量的苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至無電錫或錫合金鍍覆溶液中以產生沉澱物。

一種方法，係包含使用包含一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物之無電錫或錫合金鍍覆溶液來形成無電錫或錫合金鍍覆膜；以及使鍍覆槽中之部分或全部的無電錫或錫合金鍍覆溶液循環通過分離單元，並且藉由分離單元過濾添加苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽至無電錫或錫合金溶液中之後於槽中所產生之沉澱物。

一種方法，亦包含用於鍍覆材料之包含一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物之無電錫或錫合金鍍覆溶液，並且使用包含主要槽以鍍覆材料、沉澱槽以產生沉澱物、能循環無電錫或錫合金鍍覆溶液之連接在該主要槽與該沉澱槽間之循環管、以及置於該沉澱槽與該主要槽間之固體-液體分離單元之多重槽鍍覆裝置，其中該方法包含將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至沉澱槽中之無電錫或錫合金鍍覆溶液，以及使用固體-液體分離單元分離於沉澱槽中所產生之溶液中之固體之步驟。

一種方法，復包括用於鍍覆材料之包含一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物之無電錫或錫合金鍍覆溶液，使用包含鍍覆槽以用錫或錫合金鍍覆材料、能循環部分或全部的錫或錫合金鍍覆溶液之連接至該主要槽之循環管，以及置於鍍覆溶液之循環路徑中之固體-液體分離單元

之單槽鍍覆裝置，其中該方法包含使待鍍覆之材料與鍍覆槽中之鍍覆溶液接觸，將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至鍍覆槽中之無電錫或錫鍍覆溶液，通過循環管循環溶液，以及使用固體-液體分離單元分離和移除在添加苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽之後於浴中所產生之沉澱物。

一種控制無電錫或錫合金鍍覆溶液之方法，係包含提供用於鍍覆銅或銅合金之包含一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物之無電錫或錫合金鍍覆溶液，其中將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至無電錫或錫合金鍍覆溶液中產生沉澱物且減少鍍覆溶液中之銅離子濃度。

本發明之目的為提供在不需分開之設備以移除無電錫或錫合金鍍覆溶液中之雜質情況下，能從無電錫或錫合金鍍覆溶液有效率地移除雜質之方法。

【實施方式】

如本案說明書全文中所使用，以下縮寫應具有以下意義，除非內文另行註明： $^{\circ}\text{C}$ =攝氏度，g=公克，L=公升，ml=毫升，dm=公寸， μm =微米或微公尺；以及 SEM=掃描式電子顯微像。除非另行註明，所有份量為重量百分率。術語“鍍覆溶液”與“鍍覆浴”具有相同意義，而且可交換使用。

本案發明者進行透徹的研究以解決以上問題，並且發現將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至包括硫脲或硫脲化合物之無電錫鍍覆溶液中，不使用特定設備即可從浴有效率地移除浴中之雜質。

通過使用依據本發明之方法，不需要使用用於冷卻或氧化分解之特殊設備，即可有效率地移除無電錫鍍覆溶液中之雜質。再者，由於在移除雜質同時可連續性地進行鍍覆，可以以延長的期間使用無電錫鍍覆溶液，而且可明確地減少丟棄鍍覆溶液之頻率和提供新鮮鍍覆浴之頻率。結果，本發明可有助於大量提高之產業生產量。

本發明之目標鍍覆溶液為無電錫鍍覆溶液或無電錫合金鍍覆溶液。該鍍覆溶液能在銅上或銅合金上進行置換錫鍍覆或置換錫合金鍍覆。除了錫之外，無電錫鍍覆溶液還可含有其他金屬。無電錫鍍覆溶液含有水溶性錫鹽或水溶性錫鹽與其他金屬鹽及作為錯合劑之硫脲或硫脲化合物。

用於無電錫鍍覆溶液中之任何水溶性錫鹽可用於鍍覆溶液中。實例包含硫酸亞錫、氯化亞錫、氟硼酸亞錫、烷磺酸錫以及烷醇磺酸錫。

此外，其他金屬鹽（諸如，鉛、銅、銀、鈹以及鈷之鹽）可用作可與水溶性錫鹽一起使用之額外金屬鹽。其他金屬鹽之實例為氯化鉛、乙酸鉛、烷磺酸鉛、氯化銅、硝酸銀、氯化鈹以及硫酸鈷。

鍍覆溶液中錫以外之金屬組分與錫之總含量可為在 10 至 100g/L，較佳為 30 至 50g/L 之範圍之金屬。

為了溶解錫與錫以外之金屬組分，可將酸添加至無電錫鍍覆溶液。可用於鍍覆溶液中之酸包含硫酸、鹽酸、烷磺酸、烷醇磺酸以及芳香族磺酸。此等酸可單獨使用，或

以兩種或更多種之組合使用。可添加至鍍覆溶液之酸的量可在 1 至 300g/L，較佳為 50 至 100g/L 之範圍。

無電鍍鍍覆溶液含有硫脲或硫脲化合物。它們作用為銅錯合劑。從電化學觀點而論，它們為彼等熟悉本領域者所周知之能使得理論上由於標準電極電位關係而不能鍍覆之銅或銅合金上變成可進行置換鍍覆之組分。可使用可輕易獲得之硫脲，而且亦可使用商業硫脲。

硫脲化合物為硫脲之衍生物。實例包含 1-甲基硫脲、1,3-二甲基-2-硫脲、三甲基硫脲、二乙基硫脲、N,N-二異丙基硫脲、1-(3-羥基丙基)-2-硫脲、1-甲基-3-(3-羥基丙基)-2-硫脲、1-甲基-3-(3-甲氧基丙基)-2-硫脲、1,3-雙(3-羥基丙基)-2-硫脲、烯丙基硫脲、1-乙醯基-2-硫脲、1-苯基-3-(2-噻唑基)硫脲、苯甲基異硫脲鹽酸鹽、1-烯丙基-2-硫脲以及 1-苯甲醯基-2-硫脲。此等硫脲或硫脲化合物可單獨使用，或以兩種或更多種之組合使用。此等硫脲或硫脲化合物之使用量可為在 50 至 250g/L 之範圍，較佳為 100 至 200g/L 之範圍。

如需要，除了前述組分之外，無電鍍鍍覆溶液還可含有抗氧化劑、界面活性劑以及其他添加物。可使用之抗氧化劑之實例包含兒茶酚、氫醌以及次磷酸。界面活性劑之實例包含一種、兩種或更多種陽離子性、陰離子性以及兩性之界面活性劑。

置換鍍鍍覆或無電鍍鍍覆通常係藉由製備鍍覆溶液，將溫度設在 50 至 70°C 之範圍，以及將具有銅或銅合金於

其表面之待鍍覆材料浸漬於鍍覆溶液中 120 至 300 秒而進行。錫置換待鍍覆材料之表面上之銅以形成錫膜，同時銅溶解在鍍覆溶液中。結果，鍍覆溶液中之錫濃度隨著鍍覆進行而減少。再者，不侷限於理論，咸信作為錯合劑之硫脲或硫脲化合物與鍍覆溶液中之銅形成錯合物，致使此等硫脲或硫脲化合物亦隨著鍍覆進行而減少。此外，酸與其他組分隨著待鍍覆之材料被拿起或用泵抽乾而減少，而且其亦隨著鍍覆進行而減少。適當地補充隨著鍍覆進行而在鍍覆溶液中減少之此等組分。然而，銅隨著鍍覆進行而增加，而且其在鍍覆浴中之累積導致鍍覆膜之劣化以及浴效能之衰退。

本發明之特徵為將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽(後文中稱為苯磺酸)添加至無電錫鍍覆溶液，以產生含銅沉澱物，其抑制銅在鍍覆溶液中累積。鍍覆溶液中之銅離子濃度可藉由將苯磺酸添加至鍍覆溶液而減少，因為溶於鍍覆溶液中之銅離子錯合物沉澱。根據本發明之方法顯然地較傳統技術更優異於當產生沉澱物時不需要將鍍覆溶液之溫度降低。雖然具體反應機制仍不清楚，咸信會發現鍍覆溶液中之銅離子呈與硫脲或硫脲化合物之錯合物，而且通過添加苯磺酸而降低硫脲或硫脲化合物之錯合物之溶解度，藉以在無須冷卻操作下造成沉澱物之形成。

苯磺酸水合物之實例包含苯磺酸 1-水合物、苯磺酸 1.5-水合物以及苯磺酸 2-水合物。可允許苯磺酸與苯磺酸水合物之各種鹽。具體實例包含鈉鹽、鉀鹽以及銨鹽。亦

可使用商業苯磺酸。亦可使用苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽之混合物，而且使用量通常為在 5 至 200g/L 之範圍，較佳為 20 至 100g/L 之範圍，更佳為 50 至 100g/L 之範圍。若使用量太低，不會形成沉澱物。為了達成適當的沉澱，應使用超過 20g/L 的量。若使用過量，錫沉澱狀態劣化，而且浴效能減弱，諸如沉澱速度之下降。

第一種方法為從包含一種或多種錫離子來源及硫脲或硫脲化合物之無電錫鍍覆溶液移除雜質，以及將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至鍍覆溶液中以產生沉澱物。於此處，苯磺酸加入其中之無電錫鍍覆溶液較佳為以已經用於無電錫鍍覆中之溶液。在此情況下，若溶液為已經用於無電錫鍍覆中之鍍覆溶液，則可使用其中無電錫鍍覆處理已完成之鍍覆溶液或其無電錫鍍覆處理正進行之溶液。雜質可為銅或已從待鍍覆之材料溶出之其他金屬，諸如，鎳、鋅、鉻、鉬以及鎢。雜質通常為銅，而且可以從鍍覆溶液有效地移除銅。當將苯磺酸添加至用過的鍍覆溶液（其中銅濃度已增加）時，含有銅之不溶性組分會沉澱。可藉由移除此不溶性組分，而從鍍覆溶液移除銅。可使用用於移除不溶性組分之各種方法，包含使用過濾器之過濾、沉澱分離以及離心分離。

第二種方法為再生包含一種或多種錫離子來源及硫脲或硫脲化合物之無電錫鍍覆溶液，以及在藉由使用鍍覆溶液在銅或銅合金上進行無電鍍覆之後，將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加於鍍覆溶液中以產生沉澱物，接著從

該溶液移除沉澱物之方法。如上所述，可通過移除藉由添加苯磺酸產生之沉澱物，而從鍍覆溶液移除雜質，特別是銅。移除沉澱物之後，該無電錫鍍覆溶液可再次使用。可藉由補充已消耗或數量減少之其他組分，而繼續地使用鍍覆溶液。結果，無須丟棄較舊的鍍覆溶液，其有助於提高之產業生產量。

第三種方法為使用包含一種或多種錫離子來源及硫脲或硫脲化合物之無電錫鍍覆溶液以形成錫鍍覆膜，以及使鍍覆槽中之部分或全部的鍍覆溶液循環通過分離單元，以及使用分離單元過濾在將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加於該溶液中之後於該槽中所產生之沉澱物之方法。於此方法中，無電錫鍍覆溶液之循環可在鍍覆持續進行同時進行，或其可在鍍覆操作暫時停止時進行。只要鍍覆槽中之鍍覆溶液的量是適當的，在形成鍍覆膜之過程中添加苯磺酸不會影響鍍覆膜之特徵。從生產量之觀點而論，在鍍覆繼續時在形成膜之過程中或在鍍覆溶液之循環過程中添加苯磺酸時不需要停止鍍覆操作之事實係所欲者。可使用任何固體-液體分離單元，只要其能分離從鍍覆溶液形成之沉澱物。可使用過濾器之過濾、沉澱分離或離心分離單元。於此處，較佳為在鍍覆進行之過程中進行將苯磺酸添加至由於連續鍍覆而已劣化之鍍覆溶液。較佳為將苯磺酸添加至其中金屬離子(諸如，銅、鎳、鋅、鉻、鉬或鎢)已從待鍍覆之材料溶出(造成浴效能之衰退)之鍍覆溶液。如上述，製備無電錫鍍覆溶液，以及藉由調整鍍覆溶液之溫度

至 50 至 75°C 範圍之溫度而進行鍍覆膜之形成，隨後將在表面上具有銅或銅合金之待鍍覆之材料浸漬於鍍覆溶液中 120 至 300 秒。由於銅離子隨著鍍覆進行而溶於鍍覆溶液中，應在需要的時間點進行苯磺酸之添加、鍍覆溶液之循環以及沉澱物之移除。再者，可適當地補充已消耗或減少之鍍覆溶液中之組分。

第四種方法為使用包含一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物之錫鍍覆溶液之無電鍍鍍覆方法，係使用包含主要槽以鍍覆材料、沉澱槽以產生沉澱物、能循環無電鍍鍍覆溶液之連接在該主要槽與該沉澱槽間之循環管、以及置於該沉澱槽與該主要槽間之固體-液體分離單元之多重槽鍍覆裝置，該方法包含將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至沉澱槽中之鍍覆溶液，以及使用固體-液體分離單元分離產生於沉澱槽中之溶液中之固體之步驟。此根據本發明之第四種方法的特徵係使用具備除了其中進行無電鍍鍍覆之主要槽外，亦具備沉澱槽以形成沉澱物之多重槽鍍覆裝置。需要最少兩個槽，但如需要可使用三個或更多個槽。主要槽與沉澱槽可為任何尺寸和形狀，只要其能容許鍍覆處理與沉澱物形成。主要槽與沉澱槽藉由管路連接，以使無電鍍鍍覆溶液能在兩者間循環。管路能有任何配置，只要其容許鍍覆溶液之循環。此外，可在沉澱槽與主要槽之間放置固體-液體分離單元，而且接著可分離由於添加苯磺酸而形成之沉澱物。如上述，可使用任何類型之固體-液體分離單元。

係在第一步驟，將苯磺酸添加至沉澱槽中之無電錫鍍覆溶液。可在循環鍍覆溶液之期間添加苯磺酸，或可在停止鍍覆溶液循環時添加苯磺酸。再者，當添加苯磺酸時，主要槽中之鍍覆操作可繼續，或者可暫時停止鍍覆操作。從生產量之觀點而論，較佳為於繼續鍍覆操作的同時添加苯磺酸，這是因為不需停止鍍覆。再者，主要槽中之鍍覆溶液之溫度應在 50 至 70°C 之範圍，而且沉澱槽中之鍍覆溶液之溫度可為與主要槽中之鍍覆溶液所具者相同之溫度，或其較佳為在高於或低於主要槽中之液體溫度 10°C 之範圍。藉由將沉澱槽中之鍍覆溶液之溫度設置在此範圍內，而幫助用於將已從沉澱槽返回至主要槽之鍍覆溶液之溫度調節至適合用於鍍覆之溫度之溫度控制。在第二步驟中之使用固體-液體分離單元捕捉已形成之沉澱物之方法係如上敘述者。

第五種方法係使用包含一種或多種錫離子與硫脲或硫脲化合物之無電錫鍍覆溶液來無電鍍覆材料之方法，係使用包含主要槽以鍍覆材料、能循環部分或全部的鍍覆溶液之連接至鍍覆槽之循環管、以及置於鍍覆溶液之循環路徑中之固體-液體分離單元之單槽鍍覆裝置，其中該方法包含使待鍍覆之材料與鍍覆槽中之鍍覆溶液接觸、將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至鍍覆槽中之鍍覆溶液、通過循環管循環溶液、以及使用固體-液體分離單元分離與移除在添加苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽之後而於浴中所產生之沉澱物之步驟。此第五種方法的特徵為使用單槽類型

之鍍覆裝置，以將苯磺酸添加至其中係進行無電鍍覆之鍍覆槽以產生沉澱物。鍍覆槽具有足以用於鍍覆處理與用於沉澱物產生之尺寸與形狀，但當同時進行兩種操作時，大容量槽之使用較多重槽類型之裝置之使用佳。如上述，循環管路與固體-液體分離單元可具有各種配置。

在第一步驟中，將待鍍覆之材料浸漬在鍍覆槽中之鍍覆液中，並且進行置換鍍覆。鍍覆槽中之鍍覆溶液之溫度應在 50 至 75°C 之範圍。鍍覆槽中從待鍍覆之材料溶出之銅離子隨著置換鍍覆在鍍覆槽中進行而累積。在第二步驟中，將苯磺酸添加至鍍覆槽中之鍍覆溶液。當在第五種方法中添加苯磺酸時，可在鍍覆槽中繼續鍍覆操作，或可暫時停止鍍覆操作。從生產量之觀點而論，較佳為在繼續鍍覆操作同時添加苯磺酸，因為無須停止鍍覆。在第三步驟中，經由循環管路將產生於鍍覆槽中之沉澱物饋入固體-液體分離單元，於此處將其從鍍覆溶液分離且移除。鍍覆溶液之循環必須至少在添加苯磺酸之後進行。再者，若前述第一至第三步驟係依序開始，不用等待先前步驟之完成即可進行後續步驟。例如，一旦待鍍覆之材料已在第一步驟中浸漬於鍍覆槽中之鍍覆溶液中，甚至當待鍍覆之材料之浸漬繼續時，可進行構成第二步驟之苯磺酸添加。

第六種方法為控制無電鍍覆溶液之方法，該無電鍍覆溶液包含用於銅或銅合金上鍍覆之一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物，而且將苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加於鍍覆溶液中以產生沉澱物且減少鍍覆溶液中

之銅離子濃度。鍍覆溶液中之銅離子濃度係在具有各種配置之前述鍍覆槽中測量。接著，在銅離子濃度達到會不利地影響鍍覆之上限前之適當的時刻將苯磺酸添加至鍍覆溶液，以及通過產生沉澱物而降低鍍覆溶液中之銅離子濃度。因此，可將無電鍍覆溶液維持在最適當的條件。可藉由任何傳統方法進行鍍覆溶液中之銅離子之測量。例如，可取樣部分的鍍覆溶液，以經由原子吸收分析或 ICP 測量銅離子濃度。

以下包含之實施例不意欲限制本發明之範疇，而是用以進一步闡釋本發明。

實施例 1

製備具有以下組成之無電鍍覆溶液(基本浴 1)。

基本浴 1

氟硼酸亞錫(作為 Sn^{2+})	30g/L
甲磺酸	50g/L
次磷酸	15g/L
硫脲	100g/L
非離子性界面活性劑	30g/L

在前述鍍覆溶液中添加總共 15g/L 之銅粉末，隨後在攪拌下於 65°C 加熱五小時以完成銅與錫之間之置換反應。模擬已遭受劣化之含有銅離子之無電鍍覆溶液之產生。在前述經模擬之已劣化之無電鍍覆溶液維持在 65°C 時，將 30 g/L 之苯磺酸添加至鍍覆溶液。添加苯磺酸之後，在鍍覆溶液中產生懸浮材料。在鍍覆溶液維持在 65°C 同時

使懸浮材料沉澱，以及接著經取樣之上清液經由原子吸收分析進行銅濃度之測量。銅濃度測量為 9.5g/L。

實施例 2

重複與實施例 1 中相同之操作，除了在前述基本浴 1 中添加 60g/L 之苯磺酸，其後測量銅濃度。銅濃度測量為 6.6g/L。

比較例 1 至 5

重複與實施例 1 中相同之操作，除了刪除將苯磺酸添加至前述基本浴 1(比較例 1)，或添加 30g/L 之表 1 中所呈現之化合物(比較例 2 至 5)。表 1 呈現結果。

僅在比較例 1 中測量銅離子濃度，因為在比較例 1 至 5 之任一者中均未有沉澱物沉降。

表 1

實施例 編號	沉澱劑	添加量 (g/L)	沉澱物之存 在與否	銅濃度 (g/L)
實施例 1	苯磺酸	30	存在	9.5
實施例 2	苯磺酸	60	存在	6.6
比較例 1	無	-	不存在	14.7
比較例 2	對甲苯磺酸	30	不存在	-
比較例 3	萘磺酸	30	不存在	-
比較例 4	苯羧酸	30	不存在	-
比較例 5	水楊酸	30	不存在	-

前述結果表示添加苯磺酸產生沉澱物之結果為銅濃度在鍍覆中減少。

實施例 3、4 以及比較例 6



藉由修飾來自實施例 1 之鍍覆浴之組成，而製備具有以下組成之無電錫鍍覆溶液(基本浴 2)。

基本浴 2

甲磺酸錫(作為 Sn^{2+})	30g/L
甲磺酸	50g/L
次磷酸	15g/L
硫脲	100g/L
非離子性界面活性劑	30g/L

重複與實施例 1 中相同之操作，除了將苯磺酸以表 2 中所示之量添加至前述基本浴 2，其後測量鍍覆溶液中之銅濃度。表 2 呈現結果。

表 2

實施例編號	沉澱劑	添加量 (g/L)	沉澱物之 存在與否	銅濃度 (g/L)
實施例 3	苯磺酸	30	存在	10.6
實施例 4	苯磺酸	60	存在	6.3
比較例 6	無	-	不存在	14.2

前述結果表示甚至當鍍覆溶液之組成已改變，添加苯磺酸產生沉澱物之結果仍為銅濃度在鍍覆中減少。

實施例 5 和 6

通過添加苯磺酸而移除雜質之後，對鍍覆溶液進行效能確認試驗。實施例 1 中使用之基本浴 1 製備成鍍覆溶液。

模擬製備已進行劣化之含有銅離子之無電錫鍍覆溶液，接著通過於基本浴 1 中添加 7g/L(實施例 5)與 10g/L(實施

例 10)之銅粉末而完成銅與錫之置換反應且隨後加熱五小時。為了補充由於與銅置換而已減少之錫，將氟硼酸亞錫添加至前述經模擬、劣化之無電錫鍍覆溶液，而且將錫濃度調整至 30g/L。使用此鍍覆溶液於 65°C 在待鍍覆之材料(其中圖案形成已完成之 TCP 與 COF)上進行置換錫鍍覆三分十五秒，並且完成 SEM 觀察及膜厚度測量。將 28g/L(實施例 5)或 40g/L(實施例 6)之苯磺酸添加至前述鍍覆溶液，隨後適當地攪拌、過濾以及移除所形成之沉澱物。在移除沉澱物之後，使用彼等浴進行置換鍍覆。完成 SEM 觀察以及膜厚度測量，並且將該狀態與添加苯磺酸(BSA)前比較。表 3 呈現結果。此外，第 1A 圖至第 1B 圖闡明在實施例 6 中添加苯磺酸之前與之後之 SEM 照片。COF 表示“膜上之晶片”，而 TCP 表示“捲帶式載體封裝(tape carrier package)”。表 3 顯示銅濃度下降及膜厚度增加之確認。再者，通過第 1B 圖確認晶形狀態之改善。

表 3

實施例編號	BSA 添加前		BSA 添加後	
	銅濃度 (g/L)	鍍覆膜厚度 (μm)	銅濃度 (g/L)	鍍覆膜厚度 (μm)
實施例 5	6.7	0.49	0.5	0.51
實施例 6	9.8	0.44	0.2	0.52

在實施例 5 與 6 中確認通過使用苯磺酸移除銅而恢復浴效能(沉澱速度之恢復)。

【圖式簡單說明】



第 1A 圖為將苯磺酸(BSA)添加至無電鍍溶液之前之銅沉積物之 SEM。

第 1B 圖為將苯磺酸(BSA)添加至無電鍍溶液之後之銅沉積物之 SEM。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種從無電錫或錫合金鍍覆溶液移除雜質之方法，包括：

a)提供包括一種或多種錫離子來源與硫脲或硫脲化合物之溶液；

b)在銅或銅合金上鍍覆錫或錫合金層以及

c)將足夠量之苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加於該溶液中，以產生包含銅之沉澱物；

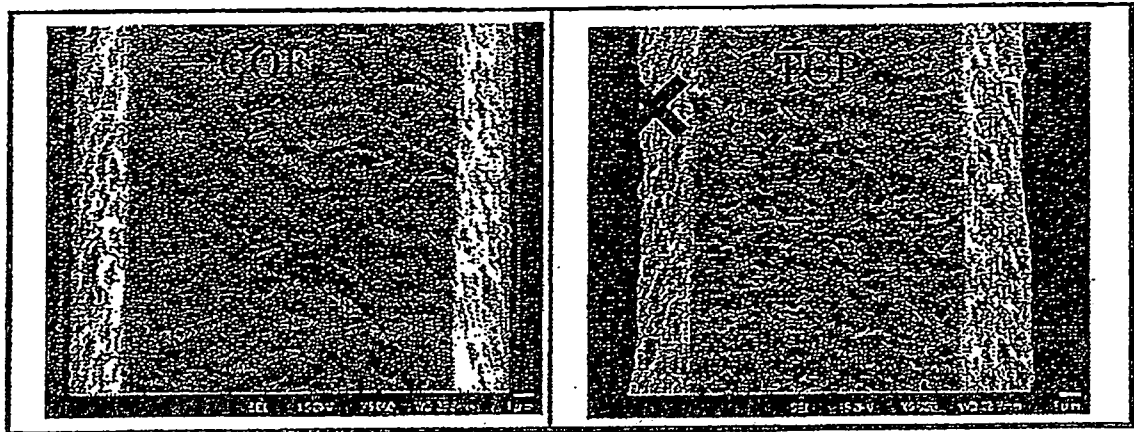
其中，該苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽係以 100 至 200g/L 之量包含於該溶液中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽係於在銅與銅合金上無電鍍鍍覆後添加至該溶液。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中，當將該苯磺酸、苯磺酸水合物或其鹽添加至該溶液時，該溶液之溫度是高於或低於鍍覆溫度 10°C。

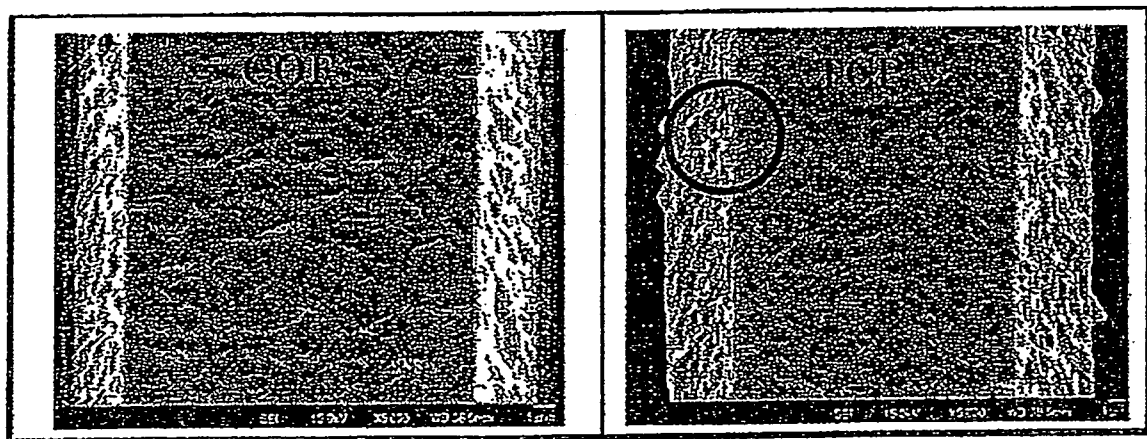
八、圖式：

(a)BSA添加前



第1A圖

(b)BSA添加後



第1B圖