



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월18일  
(11) 등록번호 10-2769982  
(24) 등록일자 2025년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25D 3/32 (2006.01) C25D 3/60 (2006.01)  
C25D 5/02 (2006.01) C25D 7/12 (2006.01)  
H01L 23/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C25D 3/32 (2013.01)  
C25D 3/60 (2020.08)

(21) 출원번호 10-2020-7031530

(22) 출원일자(국제) 2019년04월11일

심사청구일자 2022년04월08일

(85) 번역문제출일자 2020년10월30일

(65) 공개번호 10-2021-0002514

(43) 공개일자 2021년01월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/059344

(87) 국제공개번호 WO 2019/201753

국제공개일자 2019년10월24일

(30) 우선권주장  
18168462.2 2018년04월20일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
US20150122661 A1  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트  
라제 38

(72) 발명자  
플뤼겔 알렉산더  
독일 67056 루트비히사펜 칼-보슈-슈트라제 38  
아르놀트 마르코  
독일 67056 루트비히사펜 칼-보슈-슈트라제 38  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인코리아나

심사관 : 김명갑

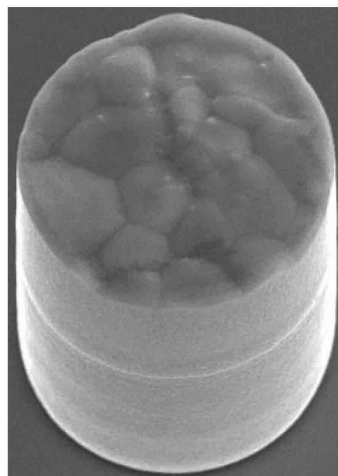
(54) 발명의 명칭 **억제제를 포함하는 주석 또는 주석 합금 전기도금을 위한 조성물**

(57) 요약

본 발명은 주석 이온 및 화학식 I 의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 수성 조성물을 제공하고

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3





식에서  $X^1$  은, 임의로 O 또는 S 또는  $C_5$  내지  $C_{12}$  방향족 모이어티가 개재될 수 있는, 선형 또는 분지형  $C_1-C_{12}$  알칸디일로부터 선택되고,  $R^{11}$  은 에틸렌 옥사이드 및 추가의  $C_3$  내지  $C_6$  알킬렌 옥사이드의 공중합체이고, 에틸렌 옥사이드의 함량은 5 중량% 내지 30 중량% 이고,  $R^{12}$  는 H,  $R^{11}$ ,  $R^{40}$  로부터 선택되고;  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  는 (a) 독립적으로 H,  $R^{11}$ ,  $R^{40}$  으로부터 선택되거나, 또는 (b) 함께 2가 기  $X^{13}$  을 형성할 수 있고;  $X^{13}$  은, 임의로 O, S 또는  $NR^{43}$  이 개재될 수 있는, 선형 또는 분지형  $C_1-C_{12}$  알칸디일로부터 선택되고;  $R^{40}$  은 H 또는 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬이고,  $R^{43}$  은 H,  $R^{11}$  및 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬로부터 선택된다.

(52) CPC특허분류

- C25D 5/02* (2013.01)
- C25D 7/12* (2023.05)
- H01L 24/11* (2013.01)
- H01L 24/13* (2013.01)
- H01L 2224/11462* (2013.01)
- H01L 2224/13014* (2013.01)
- H01L 2924/14* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

- US20120027948 A1
- WO2010115757 A1
- US20150122662 A1
- KR1020170134732 A
- KR1020110063810 A

(72) 발명자

**엔겔하르트 나디네**

독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

**킨레 마르켈 파트릭**

독일 67117 림부르거호프 슈파이어러 슈트라쎄 2

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

주석 이온 및 화학식 I 의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 수성 조성물로서,



식에서

$X^1$  은  $-(CHR^{42})_u-Y-(CHR^{42})_v-$  이고,

$R^{11}$  은 에틸렌 옥사이드 및 추가의  $C_3$  내지  $C_6$  알킬렌 옥사이드의 공중합체이고, 에틸렌 옥사이드의 함량은 5 중량% 내지 30 중량% 이고,

$R^{12}$  는 H,  $R^{11}$ ,  $R^{40}$  으로부터 선택되고,

$R^{13}$ ,  $R^{14}$  는 독립적으로 H,  $R^{11}$ , 및  $R^{40}$  으로부터 선택되고,

$R^{40}$  은 H 또는 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬이고,

Y 는 2 가 방향족 모이어티이고,

u, v 는 1 내지 6 의 정수이고, 그리고

$R^{42}$  는  $C_1$  내지  $C_4$  알칸디일인, 수성 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

Y 는 2 가 단환 또는 이환  $C_5$  내지  $C_{12}$  방향족 모이어티인, 수성 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

Y 는 오르토, 메타 또는 파라 페닐렌, 및 톨루일렌으로부터 선택되는, 수성 조성물.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

$R^{42}$  는 메탄디일 및 에탄디일로부터 선택되는, 수성 조성물.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

$X^1$  은 자일릴렌, 또는 파라 자일릴렌인, 수성 조성물.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

$R^{12}$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$  는  $R^{11}$  로부터 선택되는, 수성 조성물.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

$R^{11}$  은 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 공중합체인, 수성 조성물.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

에틸렌 옥사이드 및 추가의  $C_3$  내지  $C_4$  알킬렌 옥사이드의 공중합체에서 에틸렌 옥사이드의 함량은 10 중량% 내지 25 중량%, 또는 11 중량% 내지 24 중량%인, 수성 조성물.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

어떠한  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 지방족 카르보닐 화합물도 없는 단일의 결정립 미세화제를 포함하는, 수성 조성물.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

어떠한 결정립 미세화제도 포함하지 않는, 수성 조성물.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

은 이온을 더 포함하는, 수성 조성물.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

500 nm 내지 500  $\mu\text{m}$  의 애퍼처 크기를 갖는 피처를 포함하는 기관 상에 주석 또는 주석 합금을 침착하기 위해 사용되는, 수성 조성물.

**청구항 13**

기관 상에 주석 또는 주석 합금을 전착시키는 방법으로서,

(a) 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 상기 기관과 접촉시키는 단계, 및

b) 주석 또는 주석 합금 층을 상기 기관 상에 침착시키기에 충분한 시간 동안 상기 기관에 전류를 인가하는 단계에 의해 행해지고,

상기 기관은 애퍼처 크기가 500 nm 내지 500  $\mu\text{m}$  인 피처를 포함하고, 침착은 이들 피처를 채우도록 수행되는, 주석 또는 주석 합금을 전착시키는 방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

상기 애퍼처 크기는 1  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$  인, 주석 또는 주석 합금을 전착시키는 방법.

**청구항 15**

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 억제제를 포함하는 주석 또는 주석 합금 전기도금 조성물, 주석 또는 주석 합금 전기도금을 위한 그 의 용도 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 및 금속-합금은 상업적으로 중요하며, 특히 전자 산업에서 흔히 전기 접점 (contact), 최종 피니시 (finish) 및 솔더 (solder) 로서 사용된다. 납이 들어 있지 않은 솔더, 예컨대 주석, 주석-은, 주석-구리, 주석-비스무트, 주석-은-구리 등은 솔더에서 사용되는 통상적인 금속이다. 이들 솔더는 흔히 반도체 기판 상에 금속 전기도금 도금 바스를 사용하여 디포짓 (deposit) 된다.

[0003] 전형적 주석 도금 용액은 용해된 주석 이온, 물, 바스에 전도성을 부여하기에 충분한 양의 산 전해질, 예컨대 메탄술포산, 황산화제, 및 표면 거칠기 (roughness) 및 보이드 (void) 형성의 면에서 도금의 균일성 및 금속 디포짓의 품질을 개선하는 사유 (proprietary) 첨가제를 포함한다. 그러한 첨가제는 통상적으로, 또한 흔히 계면활성제로서 언급되는, 억제제 (suppressing agent) 및 결정립 미세화제 (grain refiner) 를 특히 포함한다.

[0004] 납이 들어 있지 않은 솔더 도금에 관한 특정 응용은 전자 산업에서 도전을 제시한다. 예를 들어, 구리 필라 (pillar) 상의 캡핑 층으로서 사용될 때, 상대적으로 적은 양의 납이 들어 있지 않은 솔더, 예컨대 주석 또는 주석-은 솔더가 구리 필라의 상부에 디포짓된다. 그러한 적은 양의 솔더의 도금에서, 각각의 필라의 상부에, 다이 내에 및 웨이퍼를 가로질러 둘 모두에서, 균일한 높이의 솔더 조성물을 도금하는 것은 흔히 어렵다. 알려진 솔더 전기도금 바스의 사용은 또한 상대적으로 거친 표면 형태를 갖는 디포짓을 초래한다.

[0005] US4135991 및 GB1567235 는 폴리옥시알킬렌 뿐만 아니라 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>22</sub> 또는 C<sub>12</sub> 내지 C<sub>18</sub> 지방산 알킬 기를 각각 포함하는 특정 알콕실레이트화 아민 광택제를 포함하는 주석 및/또는 납을 전기도금하기 위한 바스를 공개한다.

[0006] EP2141261 A2 는 N,N-디폴리옥시알킬렌-N-알킬 아민, 아민 옥사이드, 또는 그의 블렌드, 특히 6 내지 28 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함하는 것을 포함하는 주석 도금 바스를 공개한다.

[0007] 둘 다 수용가능한 형태를 갖고 보이드가 실질적으로 없는 주석 디포짓을 제공하기 위해서 US 2015/122661 A1 은 주석 이온의 공급원, 산 전해질, 0.0001 내지 0.045 g/l 의 특정한 첫번째 결정립 미세화제, 0.005 내지 0.75 g/l 의 두번째 결정립 미세화제로서의 α, β-불포화 지방족 카르보닐 화합물 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 주석 전기도금을 위한 조성물을 제안한다. 비이온성 계면활성제는, 그외 많은 것들 외에, 바람직하게는 프로필렌옥사이드 및 에틸렌옥사이드로부터의, 에틸렌디아민에 상이한 알킬렌 옥사이드를 부가하여 유도되는 사관능성 폴리에테르일 수 있다. 화합물 중의 알킬렌옥시 모이어티는 블록, 교대 또는 랜덤 배열로 있을 수 있다. 화학식 3 및 4 에서 몰비 x:y 는 전형적으로 10:90 내지 90:10, 바람직하게는 10:90 내지 80:20 이다.

[0008] 더 많은 기능적 유닛을 매우 더 작은 공간 내로 맞추는 집적 회로 산업을 패키지 접속부를 위한 범프 (bump) 공정으로 몰아간다. 두번째 드라이버는 주어진 영역에 대해 입력/출력 접속부의 양을 최대화하는 것이다. 범프의 직경 및 범프 사이의 거리를 감소시키면 접속부 밀도가 증가될 수 있다. 이들 배열은 주석 또는 주석 합금 솔더 캡이 위에 도금되어 있는 구리 범프 또는 μ-필라로 실현된다. 모든 범프가 웨이퍼 전체에 걸쳐 점점더 접촉되는 것을 보장하기 위해서, 매끄러운 표면 및 균일한 디포짓 높이를 갖는 주석 또는 주석 합금 솔더 범프가 필요하다.

[0009] 그러나, 전자 산업에서, 또한 평갈륨 (coplanarity) (COP) 로 호칭되는, 개선된 높이의 균일성과의 조합으로, 양호한 형태, 특히 낮은 거칠기를 갖는 솔더 디포짓을 초래하는 순수한 주석 또는 주석-합금 전기도금 바스에 대한 필요가 여전히 존재한다.

[0010] 본 발명의 과제는 보이드와 같은 그러나 이에 한정되는 결함을 실질적으로 형성하지 않으면서 마이크로미터 규

모에서 피처 (feature) 를 채울 수 있고 양호한 형태, 특히 낮은 거칠기를 보이는 주석 또는 주석 합금 디포짓을 제공하는 주석 전기도금 조성물을 제공하는 것이다. 또한 본 발명의 과제는, 특히 500 나노미터 내지 500 마이크로미터 너비의 피처에서, 균일한 평면의 주석 또는 주석 합금 디포짓을 제공하는 주석 또는 주석 합금 전기도금 바스를 제공하는 것이다.

**발명의 내용**

[0011] 본 발명은 주석 이온 및 화학식 I 의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 수성 조성물을 제공하고



[0012]

[0013] 식에서

[0014]  $X^1$  은, 임의로 O 또는 S 또는  $C_5$  내지  $C_{12}$  방향족 모이어티가 개재될 수 있는, 선형 또는 분지형  $C_1-C_{12}$  알칸디일로부터 선택되고,

[0015]  $R^{11}$  은 에틸렌 옥사이드 및 추가의  $C_3$  내지  $C_6$  알킬렌 옥사이드의 공중합체이고, 에틸렌 옥사이드의 함량은 5 중량% 내지 30 중량% 이고,

[0016]  $R^{12}$  는 H,  $R^{11}$ ,  $R^{40}$  로부터 선택되고;

[0017]  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  은 (a) 독립적으로 H,  $R^{11}$ ,  $R^{40}$  으로부터 선택되거나, 또는 (b) 함께 2가 기  $X^{13}$  을 형성할 수 있고;

[0018]  $X^{13}$  은, 임의로 O, S 또는  $NR^{43}$  이 개재될 수 있는, 선형 또는 분지형  $C_1-C_{12}$  알칸디일로부터 선택되고;

[0019]  $R^{40}$  은 H 또는 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬이고,

[0020]  $R^{43}$  은 H,  $R^{11}$  및 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬로부터 선택된다.

[0021] 본 발명에 따른 억제제는 애퍼처 (aperture) 크기가 500 nm 내지 500  $\mu m$  인 리세스형 (recessed) 피처, 특히 애퍼처 크기가 1 내지 200  $\mu m$  인 것을 채우는데 특히 유용하다.

[0022] 억제제의 억제 효과로 인해 덴드라이트 (dendrite) 성장은 저해되고, 더 작은 결정립 크기 및 더 매끄러운 표면이 얻어지며, 도금된 주석 또는 주석 합금 슬더 범프의 평탄도가 개선된다.

[0023] 본 발명은 또한 애퍼처 크기가 500 nm 내지 500  $\mu m$  인 피처를 포함하는 기관 상에 주석 또는 주석 합금을 디포짓시키기 위한, 본원에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 주석 또는 주석 합금 도금 바스의 용도에 관한 것이다.

[0024] 본 발명은 또한 하기 단계에 의해 기관 상에 주석 또는 주석 합금 층을 디포짓시키는 공정에 관한 것이다:

[0025] a) 본원에서 정의된 바와 같은 조성물을 기관과 접촉시키는 단계, 및

[0026] b) 주석 또는 주석 합금 층을 기관 상에 디포짓시키기에 충분한 시간 동안 기관에 전류를 가하는 단계,

[0027] 여기에서 기관은 애퍼처 크기가 500 nm 내지 500  $\mu m$  인 피처를 포함하고, 디포짓이 수행되어 이들 피처를 채운다.

**도면의 간단한 설명**

[0028] 도 1 은 비교예 2.1 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다;

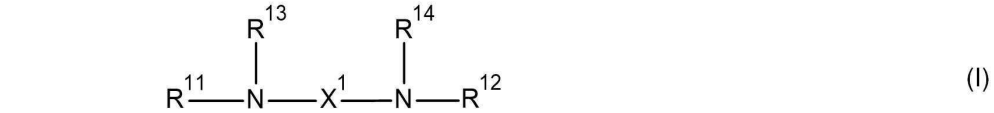
도 2 은 비교예 2.2 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다;

도 3 은 실시예 2.3 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다;

- 도 4 은 실시예 2.4 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다;
- 도 5 은 실시예 2.5 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다;
- 도 6 은 실시예 2.6 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다;
- 도 7 은 실시예 2.7 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다.
- 도 8 은 실시예 2.8 에 따라 전기도금된 주석 범프의 SEM 이미지를 보여준다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 본 발명에 따른 억제제
- [0030] 아래 기재된 바와 같은 적어도 하나의 억제제를 포함하는 본 발명에 따른 주석 및 주석 합금 전기도금을 위한 조성물은 마이크로미터 크기의 피처 충전에서 특별한 성능을 보인다는 것이 밝혀졌다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "억제제" 는 주석 전착 동안 과전위를 증가시키는 첨가제이다. 본원에 기재되는 억제제는 또한 표면-활성 물질이므로, 용어 "계면활성제" 및 "억제제" 는 본원에서 동의어로 사용된다.
- [0031] 주석 이온 외에도 본 발명에 따른 수성 조성물은 아래 추가로 기재된 바와 같은 화학식 I 의 적어도 하나의 화합물을 포함한다



- [0032]
- [0033] 화학식 I 의 화합물은 폴리아민 스타터 (starter) 를 하나 이상의 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 각각의 아민-기반 억제제를 형성시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0034] 화학식 I 의 화합물은 디아민 형태의 아민 스타터를 하나 이상의 알킬렌 옥사이드와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0035] 화학식 I 에서 X<sup>1</sup> 은 폴리아민 스타터 내의 2 가 스페이서 기이다. 그들은 독립적으로 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알칸디일로부터 선택될 수 있다. 이러한 알칸디일 스페이서는 비치환되지만 임의로 O 또는 S 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이 개재될 수 있다. 본원에 사용된 "아릴"은 2 가 단환 또는 이환 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 방향족 모이어티를 의미하고, 이들은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시, NH<sub>2</sub>, OH 등에 의해 추가로 치환될 수 있다. 바람직한 것은 벤젠, 및 나프탈렌 (이에 한정되지 않음) 과 같은 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>12</sub> 방향족 모이어티이고, 이들은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콕시 등에 의해 치환될 수 있다. 제 1 의 바람직한 실시형태에서 X<sup>1</sup> 은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알칸디일, 보다 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알칸디일, 가장 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일 또는 프로판디일이다. 제 2 의 바람직한 실시형태에서 방향족 모이어티가 존재하고 X<sup>1</sup> 은 -(CHR<sup>42</sup>)<sub>u</sub>-Y-(CHR<sup>42</sup>)<sub>v</sub>- 이다. 여기서 Y는 2 가 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 아릴 기, 바람직하게는 오르토, 메타 또는 파라 페닐렌, 또는 톨루일렌, 가장 바람직하게는 파라 페닐렌이다. u 및 v 는 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 가장 바람직하게는 1 또는 2 의 정수이다. R<sup>42</sup> 는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬, 바람직하게는 메탄디일 및 에탄디일로부터 선택된다. 제 3 의 바람직한 실시형태에서 헤테로 원자가 존재하고, X<sup>1</sup> 은 -(CHR<sup>41</sup>)<sub>q</sub>-[Q-(CHR<sup>41</sup>)<sub>r</sub>]<sub>s</sub>- 일 수 있고, Q 는 O 또는 S 로부터 선택되며, q + r + s 는 스페이서 내의 C 원자의 수이다. 특히 바람직한 것은 Q=O 및 q=r=1 또는 2 인 스페이서이다. 가장 바람직한 스페이서 X<sup>1</sup> 은 메탄디일, 에탄디일 및 자일릴렌, 특히 파라 자일릴렌이다.

- [0036] R<sup>11</sup> 은 에틸렌 옥사이드 및 추가의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬렌 옥사이드의 공중합체이다. R<sup>11</sup> 은 하나 이상의 알킬렌 옥사이드의 폴리알콕실화에 의해 제조될 수 있으므로, 그것은 또한 본원에서 "폴리알킬렌 옥사이드" 또는 "폴리옥시알킬렌" 으로서 언급된다. 추가의 알킬렌 옥사이드는 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 펜틸렌 옥

사이드, 또는 헥실렌 옥사이드로부터 선택될 수 있다. 폴리알킬렌 옥사이드기는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 (이들은 임의로 히드록시, 알콕시 또는 알콕시카르보닐에 의해 치환될 수 있다), 바람직하게는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬에 의해, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸에 의해 치환될 수 있다. 가장 바람직하게는, R<sup>11</sup> 은 비치환된 폴리알킬렌 옥사이드이다.

[0037] R<sup>11</sup> 에서의 에틸렌 옥사이드의 함량은 5 내지 30 중량% 범위이다. 바람직하게는 R<sup>11</sup> 에서의 에틸렌 옥사이드의 함량은 6 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 8 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 10 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 11 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 12 중량% 초과이다. 바람직하게는 R<sup>11</sup> 에서의 에틸렌 옥사이드의 함량은 25 중량% 미만, 보다 바람직하게는 24 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 22 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 20 중량% 미만이다. 바람직하게는 R<sup>11</sup> 에서의 에틸렌 옥사이드의 함량은 10 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 11 내지 24 중량%, 보다 더 바람직하게는 11 내지 23 중량%, 보다 더 바람직하게는 11 내지 22 중량%, 보다 더 바람직하게는 11 내지 21 중량%, 보다 더 바람직하게는 12 내지 20 중량%, 보다 더 바람직하게는 12 내지 19 중량%, 보다 더 바람직하게는 12 내지 18 중량% 이다.

[0038] 일반적으로, R<sup>12</sup> 는 H, R<sup>11</sup> 및 R<sup>40</sup> 으로부터, 바람직하게는 R<sup>11</sup> 및 R<sup>40</sup> 으로부터, 가장 바람직하게는 R<sup>11</sup> 로부터 선택된다.

[0039] 일 실시형태에서 R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup> 는 독립적으로 H, R<sup>11</sup>, 및 R<sup>40</sup> 으로부터 선택될 수 있다. 대안적인 실시형태에서, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup> 는 함께 2 가 기 X<sup>13</sup> 을 형성할 수 있다. 후자의 경우 X<sup>13</sup> 은, 임의로 O, S 또는 NR<sup>40</sup> 이 개재될 수 있는, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알칸디일로부터 선택된다. 바람직하게 X<sup>13</sup> 은 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알칸디일, 보다 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알칸디일, 가장 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일 또는 프로판디일로부터 선택된다. 이 경우에, X<sup>1</sup> 은 바람직하게는 5 원 또는 6 원 고리 시스템을 형성하도록 선택된다.

[0040] R<sup>40</sup> 은 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬이다. 바람직하게 R<sup>40</sup> 은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 더욱 더 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필이다.

[0041] R<sup>41</sup> 은 H 또는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬이다. 바람직하게 R<sup>41</sup> 은 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 더욱 더 바람직하게는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 가장 바람직하게는 H 또는 메틸, 에틸 또는 프로필이다.

[0042] R<sup>43</sup> 은 H, R<sup>11</sup> 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는 R<sup>43</sup> 은 H, R<sup>11</sup> 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 더욱 더 바람직하게는 H, R<sup>11</sup> 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 가장 바람직하게는 H 및 R<sup>11</sup> 로부터 선택된다.

[0043] 폴리알킬렌 옥사이드 기는 랜덤, 블록 또는 교대 구조를 가질 수 있다.

[0044] 본원에서 사용되는 바와 같이, "랜덤" 은 공단량체가 혼합물로부터 중합되고, 따라서 그들의 공중합 파라미터에 따라 통계적 방식으로 배열된다는 것을 의미한다.

[0045] 본원에서 사용되는 바와 같이, "블록" 은 공단량체가 서로 뒤이어 중합되어 임의의 예정된 순서로 각각의 공단량체의 블록을 형성한다는 것을 의미한다. 예를 들어, EO 및 프로필렌 옥사이드 (PO) 공단량체의 경우에 그러한 블록은 -EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>, -PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub>, -EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>-EO<sub>z</sub>, -PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub>-PO<sub>z</sub> 등일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 바람직한 블록-유형 알킬렌 옥사이드는 -PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub>, 및 -EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>-EO<sub>z</sub> 이며, 여기서 x 는 2 내지 300 범위이고, y 는 2 내지 300 범위이고, z 는 2 내지 300 범위이다.

[0046] 바람직한 실시형태에서, 말단 에틸렌 옥사이드 블록을 포함하는 블록 -PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub> 또는 -EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>-EO<sub>z</sub> 공중합체가 사용되며, 여기서 PO 단위는 또 다른 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬렌 옥사이드로 교환될 수 있다.

[0047] 다른 바람직한 실시형태에서, 말단 에틸렌 옥사이드 블록을 포함하는 블록 -EO<sub>y</sub>PO<sub>x</sub>- 또는 -PO<sub>y</sub>-EO<sub>x</sub>-PO<sub>z</sub> 공중합체

가 사용되며, 여기서 PO 단위는 다른 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬렌 옥사이드로 교환될 수 있다.

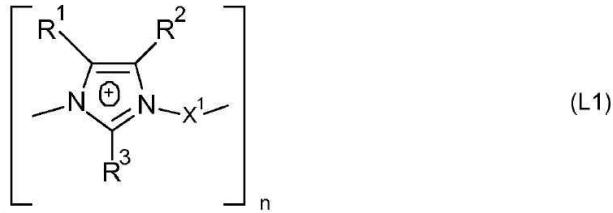
- [0048] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 통계적으로 분포된 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 갖는 랜덤 EO<sub>x</sub> PO<sub>y</sub> 공중합체가 사용되며, 여기서 PO 단위는 다른 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬렌 옥사이드로 교환될 수 있다.
- [0049] 일반적으로, 억제제의 분자량 M<sub>w</sub> 는 약 500 내지 약 30000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 15000 g/mol 일 수 있다. 하나의 실시형태에서 억제제의 분자량 M<sub>w</sub> 은 약 500 내지 약 8000 g/mol, 가장 바람직하게는 약 1500 내지 약 3500 g/mol 이다. 또 다른 실시형태에서 억제제의 분자량 M<sub>w</sub> 은 약 5000 내지 약 20000 g/mol, 특히 약 6000 내지 약 15000 g/mol 이다.
- [0050] 제 1 의 바람직한 실시형태에서 사용되는 화학식 I 의 화합물이 사용되며, 여기서 R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, 및 R<sup>14</sup> 는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 폴리옥시알킬렌 기 R<sup>11</sup> 로부터 독립적으로 선택된다. 이러한 화합물은 에틸렌 디아민으로부터 출발하여 제조될 수 있다.
- [0051] 제 2 의 바람직한 실시형태에서 화학식 I 의 화합물이 사용되며, 여기서 R<sup>12</sup> 는 R<sup>11</sup> 로부터 선택되고, 기 R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup> 는 함께 메탄디일, 또는 에탄디일 및 프로판디일로부터 선택된 2가 기를 형성하고, X<sup>1</sup> 은 5 원 또는 6 원 탄소환 고리 시스템을 형성하도록 선택된다. 이러한 화합물은 환형 아민, 예컨대 피페라진 및 헥사히드로-1,3,5-트리아진 (이에 한정되지 않음) 으로부터 출발하여 제조될 수 있다.
- [0052] 특히 바람직한 실시형태에서 X<sup>1</sup> 은 에탄디일 또는 프로판디일이고, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, 및 R<sup>14</sup> 는 폴리옥시알킬렌, 특히 옥시에틸렌-코-옥시프로필렌 중합체이다.
- [0053] 하나 초과 의 억제제가 사용될 수 있다는 것은 당업자에 의해 이해될 것이다. 바람직하게는 본 발명에 따른 오직 하나의 또는 그보다 많은 화합물이 도금 바스 조성물에서 억제제로서 사용된다.
- [0054] 아주 다양한 첨가제가 전형적으로 바스에서 사용되어 도금된 주석 또는 주석 합금 범프에 요망되는 표면 피니시를 제공할 수 있다. 통상적으로 하나 초과 의 첨가제가 각각의 첨가제와 함께 사용되어 요망되는 기능을 형성한다. 유리하게는, 전기도금 바스는 계면활성제, 결정립 미세화제, 합금 디포짓의 경우에 착화제, 항산화제, 및 그의 혼합물 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 가장 바람직하게는 전기도금 바스는 본 발명에 따른 억제제에 더하여 레벨러 (leveler) 및 임의로 결정립 미세화제를 포함한다. 기타 첨가제가 또한 본 발명의 전기도금 바스에서 적합하게 사용될 수 있다.
- [0055] 기타 억제제 또는 계면활성제
- [0056] 임의의 기타 비이온성 계면활성제가 본 발명의 조성물에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 비이온성 계면활성제는 평균 분자량 200 내지 100,000, 바람직하게는 500 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 500 내지 25,000, 더욱 더 바람직하게는 750 내지 15,000 이다. 그러한 비이온성 계면활성제는 전형적으로 전해질 조성물에 조성물의 중량에 기초하여 1 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 5 내지 10,000 ppm 의 농도로 존재한다. 바람직한 알킬렌 옥사이드 화합물은 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 다음에 한정되지 않지만 적어도 하나의 히드록시 기 및 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 화합물의 알킬렌 옥사이드 부가 생성물 및 낮은 분자량 폴리아민 화합물에 상이한 알킬렌 옥사이드를 부가하여 유도되는 사관능성 폴리에테르를 포함한다.
- [0057] 바람직한 폴리알킬렌 글리콜은 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜이다. 그러한 폴리알킬렌 글리콜은 일반적으로 여러 가지 공급처로부터 상업적으로 입수가 가능하고, 추가의 정제 없이 사용될 수 있다. 말단 수소 중 하나 이상이 하이드로카르빌 기로 대체되어 있는 캡핑된 폴리알킬렌 글리콜이 또한 적합하게 사용될 수 있다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 예는 화학식 R-O-(CX<sub>1</sub>YX<sub>1</sub>'Y'O)<sub>n</sub>R' 을 갖는 것이며, 식에서 R 및 R' 는 H, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기 및 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; X, Y, X' 및 Y' 각각은 독립적으로 수소, 알킬 에컨대 메틸, 에틸 또는 프로필, 아릴 에컨대 페닐, 또는 아르알킬 에컨대 벤질로부터 선택되고; n 은 5 내지 100,000 의 정수이다. 전형적으로, X, Y, X' 및 Y' 중 하나 이상은 수소이다.
- [0058] 적합한 EO/PO 공중합체는 일반적으로 중량비 EO:PO 가 10:90 내지 90:10, 바람직하게는 10:90 내지 80:20 이다. 그러한 EO/PO 공중합체는 바람직하게는 평균 분자량이 750 내지 15,000 이다. 그러한 EO/PO 공중합체는 여러 가지 공급처로부터 입수가 가능하며, 예컨대 BASF 로부터 상품명 "PLURONIC" 하에 입수가 가능하다.

[0059] 적어도 하나의 히드록시 기 및 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 화합물의 적합한 알킬렌 옥사이드 축합 생성물은 1 내지 7 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소를 갖는 것, 비치환된 방향족 화합물 또는 알킬 모이어티에 6 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬화된 방향족 화합물, 예컨대 US 5,174,887 에 공개된 것을 포함한다. 지방족 알코올은 포화 또는 불포화일 수 있다. 적합한 방향족 화합물은 2 개 이하의 방향족 고리를 갖는 것이다. 에틸렌 옥사이드로 유도화하기 전에 방향족 알코올은 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 그러한 지방족 및 방향족 알코올은 예컨대 설페이트 또는 술포네이트 기로 추가로 치환될 수 있다.

[0060] 레벨러

[0061] 하나 이상의 레벨러가 주석 또는 주석 합금 도금 바스에 존재할 수 있다.

[0062] 레벨러의 하나의 클래스는 화학식 L1 의 구조 단위를 포함하는 선형 또는 분지형 폴리이미다졸륨 화합물이다



[0063]

[0064] 일반적으로,  $R^1$  및  $R^2$  는 H 원자 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼일 수 있다. 라디칼은 분지형 또는 비분지형일 수 있거나 또는, 예를 들어, 중합체성 이미다졸륨 화합물의 추가의 가교에 기여할 수 있는 관능기를 포함할 수 있다. 바람직하게는,  $R^1$  및  $R^2$  는 각각, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이다. 가장 바람직하게는  $R^1$  및  $R^2$  는 H 원자이다.

[0065] 일반적으로,  $R^3$  은 H 원자 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 유기 라디칼일 수 있다. 바람직하게는,  $R^3$  은 H 원자 또는 메틸, 에틸 또는 프로필이다. 가장 바람직하게는  $R^3$  은 H 원자이다.

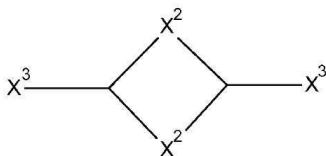
[0066] 일반적으로,  $X^1$  은 분지화에 의해 이미다졸륨 화합물의 하나 이상의 연속을 포함할 수 있는,  $C_4$  내지  $C_{20}$  알칸디일로부터 선택되는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 디라디칼일 수 있다.

[0067] 본원에서 사용되는 바와 같이, "분지화에 의한 폴리이미다졸륨 화합물의 연속" 은 당해 스페이서 기  $X^1$  가 하나 이상의, 바람직하게는 하나의 또는 두 개의, 기를 포함하며, 이 기로부터 폴리이미다졸 분지가 시작된다는 것을 의미한다. 바람직하게는,  $X^1$  은 분지화에 의한 폴리이미다졸륨 화합물의 연속을 전혀 포함하지 않으며, 즉 폴리이미다졸륨 화합물은 선형 중합체이다.

[0068] 제 1 의 실시형태에서  $X^1$  은  $C_4$  내지  $C_{14}$  알칸디일, 가장 바람직하게는  $C_4$  내지  $C_{12}$  알칸디일이며, 이는 비치환되거나 또는  $OR^4$ ,  $NR^4$ , 및  $SR^4$  에 의해 치환될 수 있으며, 여기에서  $R^4$  는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬 기이다. 특정한 실시형태에서,  $X^1$  은 관능기를 전혀 포함하지 않는 순수한 탄화수소 라디칼이다.

[0069] 특히 바람직한 기  $X^1$  은 선형 또는 분지형 부탄디일, 펜탄디일, 헥산디일, 헵탄디일, 옥탄디일, 노난디일, 데칸디일, 운데칸디일, 및 도데칸디일로부터 선택되며, 이는 비치환되거나 또는  $OR^4$ ,  $NR^4$  에 의해 치환될 수 있다. 특히 바람직한 기  $X^1$  은 선형 부탄디일, 헥산디일 및 옥탄디일로부터 선택된다.

[0070] 제 2 의 실시형태에서, 기  $X^1$  은 하기 화학식의 환형 알칸디일일 수 있다:

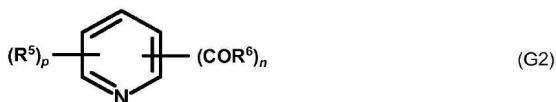
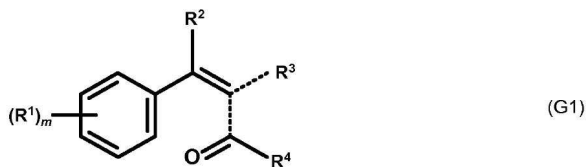


[0071]

- [0072] 식에서
- [0073]  $X^2$  는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_4$  알칸디일로부터 선택되며, 이는 0 및  $NR^4$  로부터 선택되는 한 개 또는 두 개에 의해 개재될 수 있고,
- [0074]  $X^3$  은 독립적으로 (a) 화학 결합 또는 (b)  $C_1$  내지  $C_4$  알칸디일 (이는 0 또는  $NR^4$  에 의해 개재될 수 있다) 로부터 선택되고,
- [0075] 여기에서  $R^4$  는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬 기이다.
- [0076] 본원에서 사용되는 바와 같이, "화학 결합" 은 당해 모이어티가 존재하지 않으나 인접 모이어티가 가교되어 이들 인접 모이어티 사이에 직접 화학 결합을 형성하는 것을 의미한다. 예를 들어, X-Y-Z 에서 모이어티 Y 가 화학 결합인 경우에, 그 때 인접 모이어티 X 및 Z 는 함께 기 X-Z 를 형성한다.
- [0077]  $X^2$  또는  $X^3$  중 하나는 또는  $X^2$  및  $X^3$  둘 모두는 분지화에 의해 이미다졸륨 화합물의 하나 이상의 연속을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 오직  $X^2$  만 분지화에 의해 이미다졸륨 화합물의 그러한 연속을 포함할 수 있다.
- [0078] 이러한 제 2 의 실시형태에서, 가장 바람직하게는 하나의  $X^2$  는 메탄디일로부터 선택되고 다른  $X^2$  는 프로판디일로부터 선택되거나 또는 둘 모두의  $X^2$  는 에탄디일로부터 선택된다. 특히 바람직하게는 기  $X^1$  은 이소포론디아민, 비스시클로헥실디아미노 메탄, 및 메틸-시클로헥실-디아민 (MDACH) 로부터 선택된다.
- [0079] 제 3 의 실시형태에서,  $X^1$  은  $Y^2-Y^1-Y^2$  로부터 선택되는 (헤테로)아릴알킬 디라디칼일 수 있다. 본원에서  $Y^1$  은  $C_5$  내지  $C_{20}$  아릴 기일 수 있고,  $Y^2$  는 독립적으로 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_6$  알칸디일로부터 선택될 수 있다. 또한 여기에서,  $Y^1$  및  $Y^2$  둘 모두는 분지화에 의해 이미다졸륨 화합물의 하나 이상의 연속을 포함할 수 있다.
- [0080] 바람직한 기  $Y^1$  은 페닐, 나프틸, 피리딜, 피리미딜, 및 푸라닐로부터 선택되며, 가장 바람직하게는 페닐이다. 바람직한 기  $Y^2$  는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_4$  알칸디일로부터, 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일, 1,3-프로판디일 및 1,4-부탄디일로부터 선택된다.
- [0081] 유기 라디칼  $X^1$  은 탄소 및 수소 뿐만 아니라 헤테로원자 예컨대 산소, 질소, 황 또는 할로젠을, 예를 들어 관능기 예컨대 히드록실 기, 에테르 기, 아미드 기, 방향족 헤테로사이클, 일차, 이차, 또는 삼차 아미노 기 또는 이미노 기의 형태로 포함할 수 있다.
- [0082] 특히, 유기 라디칼  $X^1$  은 헤테로원자를 포함하는 관능기, 특히 에테르 기에 의해 치환 또는 개재될 수 있는 탄화수소 디라디칼일 수 있다. 치환된 경우에, 바람직하게는  $X^1$  은 히드록실 기를 전혀 포함하지 않는다.
- [0083] n 은 일반적으로 2 내지 약 5000, 바람직하게는 약 5 내지 약 3000, 더욱 더 바람직하게는 약 8 내지 약 1000, 더욱 더 바람직하게는 약 10 내지 약 300, 더욱 더 바람직하게는 약 15 내지 약 250, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 150 의 정수일 수 있다.
- [0084] 첨가제의 질량 평균 분자량  $M_w$  은 일반적으로 500 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 1000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 1500 g/mol 내지 100,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 2,000 g/mol 내지 50,000 g/mol, 더욱 더 바람직하게는 3,000 g/mol 내지 40,000 g/mol, 가장 바람직하게는 5,000 g/mol 내지 25,000 g/mol 일 수 있다.
- [0085] 바람직하게는 적어도 하나의 첨가제는 반대이온  $Y^{\ominus}$  을 포함하며, o 는 전체적 첨가제가 전기적으로 중성이 되도록 선택되는 양의 정수이다. 바람직하게는 o 는 1, 2 또는 3 이다. 가장 바람직하게는, 반대이온  $Y^{\ominus}$  는 클로라이드, 설페이트, 메탄술포네이트 또는 아세테이트로부터 선택된다.
- [0086] 바람직하게는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 확인되는, 중합체성 이미다졸륨 화합물의 수평균 분자량  $M_n$  은 500

g/mol 초과이다.

- [0087] 바람직하게는 중합체성 이미다졸류 화합물은 80 중량% 초과 화학식 L1 의 구조 단위를 포함할 수 있다.
- [0088] 더 많은 세부사항 및 대안은 본원에 참조로 포함되는 미공개 유럽 특허 출원 No. 17173987.3, 특허 공보 WO 2016/020216 및 국제 특허 출원 No. PCT/EP2017/050054 각각에 기재되어 있다.
- [0089] 기타 적합한 레벨링제는 폴리아미노아미드 및 그의 유도체, 폴리알칸올아민 및 그의 유도체, 폴리에틸렌 이민 및 그의 유도체, 사차화된 폴리에틸렌 이민, 폴리글리신, 폴리(알릴아민), 폴리아닐린, 폴리우레아, 폴리아크릴아미드, 폴리(멜라민-코-포름알데히드), 아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물, 아민, 에피클로로히드린, 및 폴리알킬렌 옥사이드의 반응 생성물, 아민과 폴리에폭시드, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피롤리돈, 또는 그의 공중합체의 반응 생성물, 니그로신, 펜타메틸-파라-로스아닐린 하이드로할라이드, 헥사메틸-파라로스아닐린 하이드로할라이드, 또는 화학식 N-R-S (식에서, R 은 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴 또는 비치환된 아릴이다) 의 관능기를 함유하는 화합물을 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 전형적으로, 알킬기는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이다. 일반적으로, 아릴 기는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴을 포함한다. 그러한 아릴 기는 헤테로원자, 예컨대 황, 질소 및 산소를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는 아릴 기는 페닐 또는 나프틸이다. 화학식 N-R-S 의 관능기를 함유하는 화합물은 일반적으로 알려져 있고, 일반적으로 상업적으로 입수가능하고, 추가의 정제 없이 사용될 수 있다.
- [0090] 그러한 N-R-S 관능기를 함유하는 화합물에서, 황 ("S") 및/또는 질소 ("N") 는 그러한 화합물에 단일 또는 이중 결합으로 부착될 수 있다. 황이 그러한 화합물에 단일 결합으로 부착되어 있을 때, 황은 또다른 치환기 기, 예컨대 이에 한정되는 것은 아니나 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬티오, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐티오, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴티오 등을 가질 것이다. 마찬가지로, 질소는 하나 이상의 치환기 기, 예컨대 이에 한정되는 것은 아니나 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 아릴 등을 가질 것이다. N-R-S 관능기는 비환형 또는 환형일 수 있다. 환형 N-R-S 관능기를 함유하는 화합물은 질소 또는 황 중 하나 또는 질소 및 황 둘 모두를 고리 시스템 내에 갖는 것을 포함한다.
- [0091] 추가의 레벨링제는 미공개 국제 특허 출원 No. PCT/EP2009/066581 에 기재된 바와 같은 트리에탄올아민 축합물이다.
- [0092] 일반적으로, 전기도금 바스 중 레벨링제의 총량은 도금 바스의 총 중량에 기초하여 0.5 ppm 내지 10000 ppm 이다. 본 발명에 따른 레벨링제는 전형적으로 도금 바스의 총 중량에 기초하여 약 100 ppm 내지 약 10000 ppm 의 총량으로 사용되지만, 더 많거나 더 적은 양이 사용될 수 있다.
- [0093] 결정립 미세화제
- [0094] 주석 또는 주석 합금 전기도금 바스는 결정립 미세화제를 추가로 함유할 수 있다. 결정립 미세화제는 화학식 G1 또는 G2 의 화합물로부터 선택될 수 있다:



- [0095]
- [0096] 식에서 각각의 R<sup>1</sup> 은 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알콕시, 히드록시, 또는 할로젠이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 는 H 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬로부터 독립적으로 선택되고; R<sup>4</sup> 는 H, OH, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알콕시이고; m 은 0 내지 2 의 정수이고; 각각의 R<sup>5</sup> 는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬이고; 각각의 R<sup>6</sup> 은 독립적으로 H, OH, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬, 또는 C<sub>1</sub> C<sub>6</sub> 알콕시로부터 선택되고; n 은 1 또는 2 이고; p 는 0, 1 또는 2 이다.

- [0097] 바람직하게는, 각각의  $R^1$  은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_6$  알킬,  $C_1$  내지  $C_3$  알콕시, 또는 히드록시, 더욱 바람직하게는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬,  $C_1$  내지  $C_2$  알콕시, 또는 히드록시이다. 바람직하게는  $R^2$  및  $R^3$  은 H 및  $C_1$  내지  $C_3$  알킬, 더욱 바람직하게는 H 및 메틸로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는,  $R^4$  는 H, OH,  $C^1$  내지  $C^4$  알킬 또는  $C_1$  내지  $C_4$  알콕시, 더욱 바람직하게는 H, OH, 또는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬이다. 바람직하게는  $R^5$  는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬, 더욱 바람직하게는  $C_1$  내지  $C_3$  알킬이다. 각각의  $R^6$  은 바람직하게는 H, OH, 또는  $C_1$  내지  $C_6$  알킬, 더욱 바람직하게는 H, OH, 또는  $C_1$  내지  $C_3$  알킬, 더욱 더 바람직하게는 H 또는 OH 로부터 선택된다. 바람직하게는  $m$  은 0 또는 1 이고, 더욱 바람직하게는  $m$  은 0 이다. 바람직하게는,  $n$  은 1 이다. 바람직하게는  $p$  는 0 또는 1 이고, 더욱 바람직하게는  $p$  는 0 이다. 첫번째 결정립 미세화제의 혼합물, 예컨대 화학식 1 의 두 가지 상이한 결정립 미세화제, 화학식 2 의 두 가지 상이한 결정립 미세화제, 또는 화학식 1 의 정립 미세화제 및 화학식 2 의 결정립 미세화제의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0098] 그러한 결정립 미세화제로서 유용한 예시적 화합물은 신남산, 신남알데히드, 벤잘아세톤, 피콜린산, 피리딘디카르복시산, 피리딘카르복살데히드, 피리딘카르복살데히드, 또는 그의 혼합물을 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 바람직한 결정립 미세화제는 벤잘아세톤, 4-메톡시 벤잘알데히드, 벤질피리딘-3-카르복실레이트, 및 1,10-페난트롤린을 포함한다.
- [0099] 추가의 결정립 미세화제는  $\alpha, \beta$ -불포화 지방족 카르보닐 화합물로부터 선택될 수 있다. 적합한  $\alpha, \beta$ -불포화 지방족 카르보닐 화합물은  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복시산,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복시산 에스테르,  $\alpha, \beta$ -불포화 아미드, 및  $\alpha, \beta$ -불포화 알데히드를 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 그러한 결정립 미세화제는  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복시산,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복시산 에스테르, 및  $\alpha, \beta$ -불포화 알데히드, 더욱 바람직하게는  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복시산, 및  $\alpha, \beta$ -불포화 알데히드로부터 선택된다. 예시적  $\alpha, \beta$ -불포화 지방족 카르보닐 화합물은 (메트)아크릴산, 크로톤산,  $C_1$  내지  $C_6$  알킬 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드,  $C_1$  내지  $C_6$  알킬 크로토네이트, 크로톤아미드, 크로톤알데히드, (메트)아크롤레인, 또는 그의 혼합물을 포함한다. 바람직한  $\alpha, \beta$ -불포화 지방족 카르보닐 화합물은 (메트)아크릴산, 크로톤산, 크로톤알데히드, (메트)아크릴알데히드 또는 그의 혼합물이다.
- [0100] 하나의 실시형태에서, 결정립 미세화제는 도금 바스에 0.0001 내지 0.045 g/l 의 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 결정립 미세화제는 0.0001 내지 0.04 g/l 의 양으로, 더욱 바람직하게는 0.0001 내지 0.035 g/l 의 양으로, 더욱 더 바람직하게는 0.0001 내지 0.03 g/l 의 양으로 존재한다. 첫번째 결정립 미세화제로서 유용한 화합물은 일반적으로 여러 가지 공급원으로부터 상업적으로 입수가능하고 그대로 사용될 수 있거나 또는 추가로 정제될 수 있다.
- [0101] 또다른 더욱 바람직한 실시형태에서, 주석 또는 주석 함금 전기도금을 위한 조성물은 단일 결정립 미세화제, 더욱 바람직하게는  $\alpha, \beta$ -불포화 지방족 카르보닐 화합물이 아닌 단일 결정립 미세화제를 포함하거나, 가장 바람직하게는 결정립 미세화제를 본질적으로 포함하지 않거나 또는 결정립 미세화제를 전혀 포함하지 않는다. 놀랍게도, 특히 애퍼처 크기가 50  $\mu\text{m}$  미만인 리세스형 피처를 채우는 경우에, 결정립 미세화제를 사용할 필요가 없으며, 그러나 억제제는 임의의 결정립 미세화제의 사용 없이 양호한 평탄도를 초래한다는 것이 발견되었다.
- [0102] 본 발명의 조성물은 추가의 첨가제, 예컨대 향산화제, 유기 용매, 착화제, 및 그의 혼합물을 임의로 포함할 수 있다.
- [0103] 향산화제
- [0104] 주석을 가용성, 이가 상태로 유지하는 것을 돕기 위해서 본 발명의 조성물에 향산화제가 임의로 첨가될 수 있다. 바람직하게는 하나 이상의 향산화제가 본 발명의 조성물에서 사용된다. 예시적 향산화제는 히드로퀴논, 및 히드록실레이트화 및/또는 알콕실레이트화 방향족 화합물, 이에 포함되는 것으로 그러한 방향족 화합물의 술폰산 유도체를 포함하나, 그에 한정되지 않고, 바람직하게는 하기이다: 히드로퀴논; 메틸히드로퀴논; 레조르시놀; 카테콜; 1,2,3-트리히드록시벤젠; 1,2-디히드록시벤젠-4-술폰산; 1,2-디히드록시벤젠-3, 5-디술폰산; 1,4-디히드록시벤젠-2-술폰산; 1,4-디히드록시벤젠-2, 5-디술폰산; 2,4-디히드록시벤젠 술폰산, 및 p-메톡시페놀. 그러한 향산화제는 US 4,871,429 에 공개되어 있다. 기타 적합한 향산화제 또는 환원제는 바나듐 화합물, 예컨대 바나딜아세틸아세토네이트, 바나듐 트리아세틸아세토네이트, 바나듐 할라이드, 바나듐 옥시

할라이드, 바나듐 알콕시드 및 바나딜 알콕시드를 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 그러한 환원제의 농도는 당업자에게 잘 알려져 있으나, 전형적으로 0.1 내지 10 g/l, 바람직하게는 1 내지 5 g/l 범위이다. 그러한 항산화제는 일반적으로 여러 가지 공급원으로부터 상업적으로 입수가능하다.

- [0105] 착화제
- [0106] 주석 또는 주석 합금 전기도금 바쓰는 주석 및/또는 조성물에 존재하는 임의의 기타 금속을 착화시키기 위한 착화제를 추가로 함유할 수 있다. 전형적 착화제는 3,6-디티아-1,8-옥탄디올이다.
- [0107] 전형적인 착화제는 폴리옥시 모노카르복시산, 폴리카르복시산, 아미노카르복시산, 락톤 화합물, 및 그의 염이다.
- [0108] 기타 착화제는 유기 티오화합물 예컨대 US 7628903, JP 4296358 B2, EP 0854206 A 및 US 8980077 B2 에 개시된 바와 같은 티오우레아, 티올 또는 티오에테르이다.
- [0109] 전해질
- [0110] 일반적으로, 본원에서 사용되는 "수성" 은 본 발명의 전기도금 조성물이 적어도 50 % 의 물을 포함하는 용매를 포함한다는 것을 의미한다. 바람직하게는, "수성" 은 조성물의 대부분이 물이고, 더욱 바람직하게는 용매의 90% 가 물이고, 가장 바람직하게는 용매가 물로 본질적으로 이루어진다는 것을 의미한다. 임의의 유형의 물, 예컨대 증류수, 탈염수 또는 수돗물이 사용될 수 있다.
- [0111] 주석
- [0112] 주석 이온 공급원은 금속 이온을 방출하여 전기도금 바쓰에서 충분한 양으로 디포짓될 수 있게 하는 임의의 화합물일 수 있으며, 즉 전기도금 바쓰에서 적어도 부분적으로 가용성이다. 바람직하게는 금속 이온 공급원은 도금 바쓰에서 가용성이다. 적합한 금속 이온 공급원은 금속 염이고, 금속 설페이트, 금속 할라이드, 금속 아세테이트, 금속 니트레이트, 금속 플루오로보레이트, 금속 알킬술포네이트, 금속 아릴술포네이트, 금속 술포메이트, 금속 글루코네이트 등을 포함하나, 그에 한정되지 않는다.
- [0113] 금속 이온 공급원은 본 발명에서 기관 상에 전기도금하기에 충분한 금속 이온을 제공하는 임의의 양으로 사용될 수 있다. 금속이 오로지 주석일 때, 주석 염은 전형적으로 (도금 용액의) 약 1 내지 약 300 g/l 범위의 양으로 존재한다. 바람직한 실시형태에서 도금 용액에는 납이 없으며, 즉, 도금 용액은 1 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 wt% 미만, 더욱 더 바람직하게는 0.2 wt% 미만의 납을 함유하고, 더욱 더 바람직하게는 도금 용액에는 납이 없다. 또 다른 바람직한 실시형태에서 도금 용액에는 구리가 본질적으로 없으며, 즉, 도금 용액은 1 wt%, 더욱 바람직하게는 0.1 wt% 미만, 더욱 더 바람직하게는 0.01 wt% 미만의 구리를 함유하고, 더욱 더 바람직하게는 도금 용액에는 구리가 없다.
- [0114] 합금 금속
- [0115] 임의로, 본 발명에 따른 도금 바쓰는 하나 이상의 합금 금속 이온을 함유할 수 있다. 적합한 합금 금속은 은, 금, 구리, 비스무트, 인듐, 아연, 안티몬, 망간 및 그의 혼합물을, 제한 없이, 포함한다. 바람직한 합금 금속은 은, 구리, 비스무트, 인듐, 및 그의 혼합물, 더욱 바람직하게는 은이다. 합금 금속의 임의의 바쓰-가용성 염이 합금 금속 이온의 공급원으로서 적합하게 사용될 수 있다. 그러한 합금 금속 염의 예는 하기를 포함하나, 다음에 한정되지 않는다: 금속 옥사이드; 금속 할라이드; 금속 플루오로보레이트; 금속 설페이트; 금속 알칸술포네이트, 예컨대 금속 메탄술포네이트, 금속 에탄술포네이트 및 금속 프로판술포네이트; 금속 아릴술포네이트, 예컨대 금속 페닐술포네이트, 금속 톨루엔술포네이트, 및 금속 페놀술포네이트; 금속 카르복실레이트, 예컨대 금속 글루코네이트 및 금속 아세테이트 등. 바람직한 합금 금속 염은 금속 설페이트; 금속 알칸술포네이트; 및 금속 아릴술포네이트이다. 하나의 합금 금속이 본 발명의 조성물에 첨가될 때, 이원 합금 디포짓이 얻어진다. 2 가지, 3 가지 또는 더 많은 상이한 합금 금속이 본 발명의 조성물에 첨가될 때, 삼차, 사차 또는 더욱 고차의 합금 디포짓이 얻어진다. 본 발명의 조성물에서 사용되는 그러한 합금 금속의 양은 요망되는 특정 주석-합금에 따라 좌우될 것이다. 그러한 합금 금속의 양의 선택은 당업자의 능력 안에 있다. 특정 합금 금속, 예컨대 은이 사용될 때, 부가적 착화제가 요구될 수 있다는 것을 당업자는 이해할 것이다. 그러한 착화제 (또는 컴플렉서 (complexer)) 는 당해 기술분야에 잘 알려져 있고, 요망되는 주석-합금 조성물을 달성하는 임의의 적합한 양으로 사용될 수 있다.
- [0116] 본 발명의 전기도금 조성물은 순수한 주석 층 또는 주석-합금 층일 수 있는, 주석-함유 층을 디포짓하기에 적합하다. 예시적 주석-합금 층은 주석-은, 주석-구리, 주석-인듐, 주석-비스무트, 주석-은-구리, 주석-은-구리

-안티몬, 주석-은-구리-망간, 주석-은-비스무트, 주석-은-인듐, 주석-은-아연-구리, 및 주석-은-인듐-비스무트를, 제한 없이, 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 전기도금 조성물은 순수한 주석, 주석-은, 주석-은-구리, 주석-인듐, 주석-은-비스무트, 주석-은-인듐, 및 주석-은-인듐-비스무트, 더욱 바람직하게는 순수한 주석, 주석-은 또는 주석-구리를 디포짓한다.

[0117] 본 발명의 전기도금 바쓰로부터 디포짓된 합금은 원자 흡착 분광학 (AAS), X-선 형광 (XRF), 유도 결합 플라즈마 질량 분광분석 (ICP-MS) 에 의해 측정할 때, 합금의 중량에 기초하여, 0.01 내지 99.99 wt% 범위의 양의 주석, 및 99.99 내지 0.01 wt% 범위의 양의 하나 이상의 합금 금속을 함유한다. 바람직하게는, 본 발명을 사용하여 디포짓된 주석-은 합금은 90 내지 99.99 wt% 의 주석 및 0.01 내지 10 wt% 의 은 및 임의의 기타 합금 금속을 함유한다. 더욱 바람직하게는, 주석-은 합금 디포짓은 95 내지 99.9 wt% 의 주석 및 0.1 내지 5 wt% 의 은 및 임의의 기타 합금 금속을 함유한다. 주석-은 합금은 바람직한 주석-합금 디포짓이고, 바람직하게는 90 내지 99.9 wt% 의 주석 및 10 내지 0.1 wt% 의 은을 함유한다. 더욱 바람직하게는, 주석-은 합금 디포짓은 95 내지 99.9 wt% 의 주석 및 5 내지 0.1 wt% 의 은을 함유한다. 많은 응용에서, 합금의 공정 (eutectic) 조성물이 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 디포짓된 합금에는 납이 실질적으로 없으며, 즉, 본 발명에 따라 디포짓된 합금은 1 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 wt% 미만, 더욱 더 바람직하게는 0.2 wt% 미만의 납을 함유하고, 더욱 더 바람직하게는 본 발명에 따라 디포짓된 합금에는 납이 없다.

[0118] 바쓰

[0119] 일반적으로, 금속 이온 공급원 및 억제제 중 적어도 하나 외에도, 본 발명의 금속 전기도금 조성물은 바람직하게는 전해질, 즉 산성 또는 알칼리성 전해질, 금속 이온의 하나 이상의 공급원, 임의로 할라이드 이온, 및 임의로 기타 첨가제 예컨대 계면활성제 및 결정립 미세화제를 포함한다. 그러한 바쓰는 전형적으로 수성이다. 물은 넓은 범위의 양으로 존재할 수 있다. 임의의 유형의 물, 예컨대 증류수, 탈염수 또는 수도물이 사용될 수 있다.

[0120] 바람직하게는, 본 발명의 도금 바쓰는 산성이며, 즉, 본 발명의 도금 바쓰는 pH 가 7 미만이다. 전형적으로, 주석 또는 주석 합금 전기도금 조성물의 pH 는 4 미만, 바람직하게는 3 미만, 가장 바람직하게는 2 미만이다.

[0121] 본 발명의 전기도금 바쓰는 성분을 임의의 순서로 조합함으로써 제조될 수 있다. 바람직하게는 무기 성분 예컨대 금속 염, 물, 전해질 및 임의적 할라이드 이온 공급원이 먼저 바쓰 용기에 첨가되고, 그 후에 유기 성분 예컨대 계면활성제, 결정립 미세화제, 레벨러 등이 첨가된다.

[0122] 전형적으로, 본 발명의 도금 바쓰는 10 내지 65 °C 또는 그 이상의 임의의 온도에서 사용될 수 있다. 도금 배쓰의 온도가 10 내지 35°C 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 내지 30 °C 이다.

[0123] 적합한 전해질은 예컨대, 이에 한정되는 것은 아니나, 황산, 아세트산, 플루오로붕산, 알킬술폰산 예컨대 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산 및 트리플루오로메탄 술폰산, 아릴술폰산 예컨대 페닐 술폰산 및 톨루엔술폰산, 술폰산, 염산, 인산, 테트라알킬암모늄 히드록사이드, 바람직하게는 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 소듐 히드록사이드, 칼륨 히드록사이드 등을 포함한다. 산은 전형적으로 약 1 내지 약 300 g/l 범위의 양으로 존재한다.

[0124] 하나의 실시형태에서 적어도 하나의 첨가제는 메탄 술포네이트, 설페이트 또는 아세테이트로부터 선택되는 반대 이온 Y<sup>o-</sup> (식에서 o 는 양의 정수이다) 를 포함한다.

[0125] 그러한 전해질은 할라이드 이온, 예컨대 클로라이드 이온의 공급원을 주석 클로라이드 또는 염산으로서 임의로 함유할 수 있다. 넓은 범위의 할라이드 이온 농도 예컨대 약 0 내지 약 500 ppm 이 본 발명에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 할라이드 이온 농도는 도금 바쓰에 기초하여 약 10 내지 약 100 ppm 범위이다. 바람직하게는 전해질은 황산 또는 메탄술폰산, 바람직하게는 황산 또는 메탄술폰산 및 클로라이드 이온의 공급원의 혼합물이다. 본 발명에서 유용한 산 및 할라이드 이온의 공급원은 일반적으로 상업적으로 입수가 가능하고, 추가의 정제 없이 사용될 수 있다.

[0126] 응용

[0127] 본 발명의 도금 조성물은 주석-함유 층이 요망되는 다양한 도금 방법에서, 특히 복수의 전도성 본딩 피처를 포함하는 반도체 웨이퍼 상에 주석-함유 솔더 층을 디포짓하는데 유용하다. 도금 방법은 수평 또는 수직 웨이퍼 도금, 배럴 도금, 래크 (rack) 도금, 고속 도금 예컨대 릴 투 릴 및 제트 (reel-to-reel and jet) 도금, 및

무래크 (rackless) 도금, 바람직하게는 수평 또는 수직 웨이퍼 도금을 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 여러 가지 기관이 본 발명에 따른 주석-함유 디포짓으로 도금될 수 있다. 도금되는 기관은 전도성이고, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 니켈-철 함유 재료를 포함할 수 있다. 그러한 기관은 전자 부품 예컨대 (a) 납 프레임, 커넥터, 칩 커패시터, 칩 레지스터, 및 반도체 패키지, (b) 플라스틱 예컨대 회로 보드, 및 (c) 반도체 웨이퍼의 형태일 수 있다. 바람직하게는 기관은 반도체 웨이퍼이다. 따라서, 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는 반도체 웨이퍼 상에 주석-함유 층을 디포짓하는 방법을 제공한다: 복수의 전도성 본딩 피처를 포함하는 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계; 반도체 웨이퍼를 위에 기재된 조성물과 접촉시키는 단계; 및 충분한 전류 밀도를 가하여 전도성 본딩 피처 상에 주석-함유 층을 디포짓하는 단계. 바람직하게는, 본딩 피처는, 순수한 구리 층, 구리 합금 층, 또는 구리를 포함하는 임의의 상호연결 구조물의 형태일 수 있는, 구리를 포함한다. 구리 필라는 하나의 바람직한 전도성 본딩 피처이다. 임의로, 구리 필라는 상부 금속 층, 예컨대 니켈 층을 포함할 수 있다. 전도성 본딩 피처가 상부 금속 층을 가질 때, 그 때 본딩 피처의 상부 금속 층 상에 순수한 주석 솔더 층이 디포짓된다. 전도성 본딩 피처, 예컨대 본딩 패드, 구리 필라 등은 당업계에 잘 알려져 있으며, 예컨대 US 7,781,325, US 2008/0054459 A, US 2008/0296761 A, 및 US 2006/0094226 A 에 기재되어 있다.

[0128] 방법

[0129] 일반적으로, 본 발명을 사용하여 기관 상에 주석 또는 주석 합금을 디포짓할 때, 도금 바쓰는 사용 동안 진탕된다. 임의의 적합한 진탕 방법이 본 발명과 함께 사용될 수 있고, 그러한 방법은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 적합한 진탕 방법은 불활성 기체 또는 공기 주입법, 워크 피스 (work piece) 진탕, 충돌 (impingement) 등을 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 그러한 방법은 당업자에게 알려져 있다. 본 발명을 사용하여 집적 회로 기관, 예컨대 웨이퍼를 도금할 때, 웨이퍼는 예컨대 1 내지 150 RPM 에서 회전될 수 있고, 도금 용액은, 예컨대 펌핑 또는 분무에 의해, 회전하는 웨이퍼와 접촉한다. 대안적으로, 도금 바쓰의 흐름이 요망되는 금속 디포짓을 제공하기에 충분한 경우에, 웨이퍼는 회전될 필요가 없다.

[0130] 본 발명에 따라 주석 또는 주석 합금이 리세스에 디포짓될 때, 금속 디포짓 내에 보이드를 실질적으로 형성하지 않는다. 용어 "보이드를 실질적으로 형성하지 않는다" 는, 금속 디포짓에 1000 nm, 바람직하게는 500 nm, 가장 바람직하게는 100 nm 보다 큰 보이드가 존재하지 않는다는 것을 의미한다.

[0131] 반도체 기관을 도금하기 위한 도금 장비는 잘 알려져 있다. 도금 장비는, 주석 또는 주석 합금 전해질을 보유하고 적합한 재료 예컨대 플라스틱 또는 전기분해 도금 용액에 불활성인 기타 재료로 만들어진 전기도금 탱크를 포함한다. 탱크는, 특히 웨이퍼 도금의 경우에, 원통형일 수 있다. 캐소드는 탱크의 상부에 수평으로 배치되고, 임의의 유형의 기관 예컨대 구멍을 갖는 실리콘 웨이퍼일 수 있다.

[0132] 이들 첨가제는 캐소라이트 (catholyte) 를 애놀라이트 (anolyte) 로부터 분리시키는 막 또는 막들의 존재 또는 부재 하에 가용성 및 불용성 애노드와 함께 사용될 수 있다.

[0133] 캐소드 기관 및 애노드는 배선에 의해 및, 각각, 전원에 전기적으로 연결된다. 직류 또는 펄스 전류를 위한 캐소드 기관은 순 음전하를 가지므로, 용액 중 금속 이온이 캐소드 기관에서 감소하여 캐소드 표면 상에 도금된 금속을 형성한다. 애노드에서 산화 반응이 일어난다. 캐소드 및 애노드는 탱크에 수평으로 또는 수직으로 배치될 수 있다.

[0134] 일반적으로, 주석 또는 주석 합금 범프를 제조할 때, 포토레지스트 층이 반도체 웨이퍼에 적용되고, 그 후에 표준 포토리소그래피 노출 및 현상 기술이 수행되어 구멍 또는 비아 (via) 를 그안에 갖는 패터화된 포토레지스트 층 (또는 도금 마스크) 이 형성된다. 도금 마스크의 치수 (도금 마스크의 두께 및 패턴 내 개구부의 크기) 는 I/O 패드 및 UBM 위에 디포짓된 주석 또는 주석 합금 층의 크기와 위치를 정의한다. 이러한 디포짓의 직경은 전형적으로 1 내지 300  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 2 내지 100  $\mu\text{m}$  범위이다.

[0135] 모든 퍼센트, ppm 또는 유사한 값은 당해 조성물의 총 중량에 대한 중량을 나타내며, 다르게 명시되는 경우는 제외한다. 모든 인용된 문헌은 본원에 참조로 포함된다.

[0136] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명할 것이지만 본 발명의 범위를 한정하지 않는다.

[0137] 분석 방법

[0138] 억제제의 분자량은 크기-배제 크로마토그래피 (SEC) 에 의해 결정했다. 폴리스티렌을 표준으로 사용하고, 테트라히드로푸란을 배출물로서 사용했다. 칼럼의 온도는 30  $^{\circ}\text{C}$  였고, 주입된 부피는 30  $\mu\text{l}$  (microliter)

였고, 유속은 1.0 ml/min 였다. 억제제의 중량 평균 분자량 ( $M_w$ ), 수평균 분자량 ( $M_n$ ) 및 다분산도 PDI ( $M_w/M_n$ ) 를 확인했다. 아민 수는 DIN 53176 에 따라 과염소산을 사용하여 아세트산 중 중합체의 용액을 적정하여 결정했다. 평탄도 및 형태 (거칠기) 는 레이저 주사 현미경법에 의해 기판의 높이를 측정함으로써 확인했다.

[0139] 패턴화된 포토레지스트는 8  $\mu\text{m}$  직경 및 15  $\mu\text{m}$  깊이의 비아 및 5  $\mu\text{m}$  높이의 미리 형성된 구리 마이크로-범프를 함유했다. 고립된 (iso)-영역은 중심 대 중심 거리 (피치) 가 32  $\mu\text{m}$  인 필라의 3 x 6 어레이로 이루어진다.

고밀도 (dense) 영역은 중심 대 중심 거리 (피치) 가 16  $\mu\text{m}$  인 필라의 8 x 16 어레이로 이루어진다. 다이 내부 평탄도를 계산하기 위해서, 고립된 영역의 3 개의 범프 및 고밀도 영역의 중심으로부터의 3 개의 범프를 취한다.

[0140] 다이 내부 (Within Die) (WID) 평탄도 (coplanarity) (COP) 를 하기 식을 사용하여 결정했다:

[0141] 
$$\text{COP} = (H_{\text{iso}} - H_{\text{고밀도}}) / H_{\text{AV}}$$

[0142] 여기서  $H_{\text{iso}}$  및  $H_{\text{고밀도}}$  는 iso/고밀도 영역에서의 범프의 평균 높이이고,  $H_{\text{AV}}$  는 iso 및 고밀도 영역에서의 모든 범프의 전체 평균 높이이다 (상기 기재한 바와 같음).

[0143] 하기 식을 사용하여 평균 거칠기  $R_a$  를 계산하였다:

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

[0144]

[0145] 여기서  $H_i$  는 특정 범프 상의 위치  $i$  의 높이이다. 하나의 범프 표면의 레이저 스캔 동안  $n$  위치의 높이를 측정한다.  $H_{\text{평균}}$  은 하나의 범프의 모든  $n$  개의 위치의 평균 높이이다.

[0146] 실시예

[0147] 실시예 1: 억제제 제조

[0148] 실시예 1.3

[0149] 에틸렌디아민 (177 g) 을 3.5  $\ell$  오토클레이브 내로 배치했다. 질소 중화 후에, 압력을 0.5 bar 로 조정했다. 그후 프로필렌 옥사이드 (684.4 g) 를 100  $^{\circ}\text{C}$  에서 12 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 100  $^{\circ}\text{C}$  에서 후-반응시킨다. 그런 다음, 온도를 80  $^{\circ}\text{C}$  로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80  $^{\circ}\text{C}$  에서 제거하였다. 6.5 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 중간 생성물 (849.4 g) 을 수득하였다.

[0150] 중간 생성물 (300 g) 및 칼륨 tert-부톡사이드 (3.5 g) 를 3.5  $\ell$  오토클레이브에 배치하였다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130  $^{\circ}\text{C}$  에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥사이드 (1813 g) 를 130  $^{\circ}\text{C}$  에서 14 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시킨다. 그 후 에틸렌 옥사이드 (458.7 g) 를 130  $^{\circ}\text{C}$  에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 8 시간 동안 130  $^{\circ}\text{C}$  에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80  $^{\circ}\text{C}$  로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80  $^{\circ}\text{C}$  에서 제거하였다.

[0151] 계면 활성제 3 은 아민 수가 0.8 mmol/g, EO 함량이 (EO와 PO의 합에 대해) 10 중량% 및 분자량  $M_w$ 가 2252 g/mol 인 주황색 액체 (2524.5g) 로 수득되었다.

[0152] 실시예 1.4

[0153] 헥사메틸렌디아민 (200 g) 을 3.5  $\ell$  오토클레이브 내로 배치했다. 질소 중화 후에, 압력을 0.5 bar 로 조정했다. 그런 다음 에틸렌 옥사이드 (303.2 g) 를 100  $^{\circ}\text{C}$  에서 3 시간에 걸쳐 첨가하여, 4 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 100  $^{\circ}\text{C}$  에서 후-반응시킨다. 그런 다음, 온도를 80  $^{\circ}\text{C}$  로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80  $^{\circ}\text{C}$  에서 제거하였다. 6.6 mmol/g 의 아민

수를 갖는 황색 중간 생성물 (488.3 g) 을 수득하였다.

- [0154] 중간 생성물 (100 g) 및 칼륨 히드록사이드 (2.2 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 배치했다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130 ℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 에틸렌 옥사이드 (165.7 g) 를 130 ℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 3 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 14 시간 동안 후-반응시킨다. 그 후 프로필렌 옥사이드 (834.2 g) 를 130 ℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 8 시간 동안 130 ℃ 에서 후-반응시킨다. 그런 다음, 온도를 80 ℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80 ℃ 에서 제거하였다.
- [0155] 계면 활성제 4 는 아민 수가 0.621 mmol/g, EO 함량이 (EO와 PO의 합에 대해) 21 중량% 및 분자량 Mw가 3216 g/mol 인 황색의 점성 액체 (1065 g) 로 수득되었다.
- [0156] 실시예 1.5
- [0157] 에틸렌디아민 (177 g) 을 3.5 ℓ 오토클레이브 내로 배치했다. 질소 중화 후에, 압력을 0.5 bar 로 조정했다. 그 후 프로필렌 옥사이드 (684.2 g) 를 100 ℃ 에서 12 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 100 ℃ 에서 후-반응시킨다. 그런 다음, 온도를 80 ℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80 ℃ 에서 제거하였다. 6.4 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 중간 생성물 (861.2 g) 을 수득하였다.
- [0158] 중간 생성물 (71 g) 및 칼륨 tert-부톡사이드 (1.2 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 배치하였다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130 ℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥사이드 (564.1 g) 를 130 ℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 14 시간 동안 후-반응시킨다. 그 후 에틸렌 옥사이드 (139.1 g) 를 130 ℃ 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 8 시간 동안 130 ℃ 에서 후-반응시킨다. 그런 다음, 온도를 80 ℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80 ℃ 에서 제거하였다.
- [0159] 계면활성제 5 는 아민 수가 0.62 mmol/g, EO 함량이 (EO와 PO의 합에 대해) 18 중량% 및 분자량 Mw가 3184 g/mol 인 주황색 액체 (774.1 g) 로 수득되었다.
- [0160] 실시예 1.6
- [0161] 에틸렌디아민 (210 g) 을 3.5 ℓ 오토클레이브 내로 배치했다. 질소 중화 후에, 압력을 0.5 bar 로 조정했다. 그런 다음 에틸렌 옥사이드 (616.8 g) 를 100 ℃ 에서 9 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 100 ℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80 ℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80 ℃ 에서 제거하였다. 7.9 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 중간 생성물 (827.1 g) 을 수득하였다.
- [0162] 중간 생성물 (45.3 g) 및 칼륨 tert-부톡사이드 (1.3 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 배치하였다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130 ℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥사이드 (740.5 g) 및 에틸렌 옥사이드 (121.1 g) 를 130 ℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 12 시간 동안 130 ℃ 에서 후-반응시킨다. 그런 다음, 온도를 80 ℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80 ℃ 에서 제거하였다.
- [0163] 계면 활성제 6 은 아민 수가 0.56 mmol/g, EO 함량이 (EO와 PO의 합에 대해) 18 중량% 및 분자량 Mw가 3678 g/mol 인 주황색 액체 (774.1 g) 로 수득되었다.
- [0164] 실시예 1.7
- [0165] p-자일렌디아민 (509 g) 을 질소 대기하에 3.5 ℓ 오토 클레이브에 넣고 100 ℃ 까지 가열했다. 그런 다음 에틸렌 옥사이드 (669 g) 를 10 시간에 걸쳐 첨가했다. 혼합물을 6 시간 동안 후 반응시켰다. 히드록사이드 수가 748 mg/g 인 황색 중간 생성물 (1179 g) 을 수득하였다.
- [0166] 중간 생성물 (312.4 g) 및 칼륨 tert-부톡사이드 (3.5 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 배치하였다. 질소 중화 후, 압력을 1.5 bar 로 조정하고, 혼합물을 130 ℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 에틸렌 옥사이드 (44.1 g) 를 130 ℃ 에서 12 시간에 걸쳐 첨가하여, 6 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 프로필렌 옥사이드 (1974.7 g) 를 130 ℃ 에서 18 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 12 시간 동안 130 ℃ 에서 후-반응시켰다.

다. 그런 다음, 온도를 80 °C 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80 °C 에서 제거하였다.

- [0167] 계면활성제 6 은 히드록사이드 수가 96 mmol/g 인 주황색 액체 (2189.8 g) 로 수득되었다.
- [0168] 실시예 1.8
- [0169] p-자일렌디아민 (509 g) 을 질소 대기하에 3.5 ℓ 오토 클레이브에 넣고 100 °C 까지 가열했다. 그런 다음 에틸렌 옥사이드 (669 g) 를 10 시간에 걸쳐 첨가했다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 히드록사이드 수가 748 mg/g 인 황색 중간 생성물 (1179 g) 을 수득하였다.
- [0170] 중간 생성물 (93.7 g) 및 칼륨 tert-부톡사이드 (1.2 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 배치하였다. 질소 중화 후, 압력을 1.5 bar 로 조정하고, 혼합물을 130 °C 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 에틸렌 옥사이드 (79.3 g) 및 프로필렌 옥사이드 (592.4 g) 를 130 °C 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 6 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130 °C 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80 °C 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80 °C 에서 제거하였다.
- [0171] 계면활성제 7 은 히드록사이드 수가 98 mg/g 인 주황색 액체 (716.8 g) 로서 수득되었다.
- [0172] 실시예 2: 주석 전기도금
- [0173] 비교예 2.1
- [0174] 주석 메탄술포네이트로서의 40 g/l 주석, 165 g/l 메탄술포산, 1 g/l 의 시판 항산화제 및 1 g/l Lugalvan<sup>®</sup> BNO12 (주석 도금을 위한 통상의 최신 기술의 계면활성제, BASF 로부터 입수가 가능) 를 함유하는 주석 도금 바스를 제조했다. Lugalvan<sup>®</sup> BNO12 는 1 mole 의 β-나프톨 당 12 moles 의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 β-나프톨이다.
- [0175] 3.5 μm 주석을 니켈 피복된 구리 마이크로-범프 상에 전기도금했다. 구리 마이크로-범프는 직경이 8 μm 이고 높이가 5 μm 였다. 니켈 층은 1 μm 두께였다. 15 μm 두께의 패틴화된 포토레지스트 층을 갖는 2 cm x 2 cm 큰 웨이퍼 쿠폰을 상기 기재된 도금 바스에 침지시키고, 직류 11 ASD (amperes per sqare dm, 1 ASD=10 mA/cm<sup>2</sup>) 를 37s 동안 25°C 에서 인가했다.
- [0176] 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (R<sub>a</sub>) 0.4 μm 및 평탄도 (COP) 4% 가 결정되었다.
- [0177] 평균 거칠기 (R<sub>a</sub>) 0.4 μm 를 다른 실시예의 R<sub>a</sub> 와 비교함으로써 그리고 다른 도면과 비교하여 도 1 로부터 유추할 수 있는 바와 같이 Lugalvan BNO12 를 사용하는 다른 실시예의 전기도금은 주석 범프의 거친 표면을 초래한다.
- [0178] 비교예 2.2
- [0179] 부가적 0.02 g/l 벤잘아세톤 (결정립 미세화제) 및 10 ml/l 이소프로판올을 함유하는 비교예 2.1 에 관해 기재된 바와 같은 주석 도금 바스를 제조했다. 도금 절차는 비교예 2.1 에서 기재된 것이었다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (Ra) 0.12 μm 및 평탄도 (COP) -11% 가 결정되었다.
- [0180] 도 2 로부터 유추할 수 있는 바와 같이 비교예 2.2 에서 벤잘아세톤의 존재는 감소된 표면 거칠기를 초래하지만, 평탄도에는 부정적 영향을 미치며, 즉 비교예 2.1 과 비교하여 도금 높이가 덜 균일하다.
- [0181] 실시예 2.3
- [0182] Lugalvan BNO12 대신에 1 g/l 계면활성제 3 을 함유하는 비교예 2.1 에 관해 기재된 바와 같은 주석 도금 바스를 제조했다. 도금 절차는 비교예 2.1 에서 기재된 것이었다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (Ra) 0.14 μm 및 평탄도 (COP) 2% 가 결정되었다.
- [0183] 결과가 표 1 에 요약되어 있고 도 3 에 도시되어 있다.
- [0184] 실시예 2.1 (도 1) 및 2.3 (도 3) 로부터의 결과를 비교하면, 주석 전기도금은 Lugalvan BNO12 와 비교하여 계면활성제 3 을 사용할 때 훨씬 더 매끄러운 표면을 초래한다.

[0185] 게다가, 실시예 2.2 (도 2) 및 2.3 (도 3) 의 결과의 비교는, 결정립 미세화제로서의 벤질리덴 아세톤 및 Lugalvan BNO12의 조합과 비교하여 계면활성제 3 을 사용할 때 주석 전기도금이 훨씬 더 양호한 평탄도를 초래한다는 것을 보여준다.

[0186] 실시예 2.4

[0187] Lugalvan BNO12 대신에 1 g/l 계면활성제 4 을 함유하는 비교예 2.1 에 관해 기재된 바와 같은 주석 도금 바스를 제조했다. 도금 절차는 비교예 2.1 에서 기재된 것이었다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (Ra) 0,16  $\mu\text{m}$  및 평탄도 (COP) 1% 가 결정되었다.

[0188] 결과가 표 1 에 요약되어 있고 도 4 에 도시되어 있다.

[0189] 실시예 2.4 의 도금 바스에 Lugalvan BNO12 대신에 계면활성제 4 를 사용하면 비교예 2.1 및 2.2 와 대조적으로 균일한 도금 높이와 조합하여 매끄러운 표면을 초래한다.

[0190] 실시예 2.5

[0191] Lugalvan BNO12 대신에 1 g/l 계면활성제 5 을 함유하는 비교예 2.1 에 관해 기재된 바와 같은 주석 도금 바스를 제조했다. 도금 절차는 비교예 2.1 에서 기재된 것이었다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (Ra) 0,17  $\mu\text{m}$  및 평탄도 (COP) 0% 가 결정되었다.

[0192] 결과가 표 1 에 요약되어 있고 도 5 에 도시되어 있다.

[0193] 실시예 2.5 의 도금 바스에 Lugalvan BNO12 대신에 계면활성제 5 를 사용하면 비교예 2.1 및 2.2 와 대조적으로 균일한 도금 높이와 조합하여 매끄러운 표면을 초래한다.

[0194] 실시예 2.6

[0195] Lugalvan BNO12 대신에 1 g/l 계면활성제 6 을 함유하는 비교예 2.1 에 관해 기재된 바와 같은 주석 도금 바스를 제조했다. 도금 절차는 비교예 2.1 에서 기재된 것이었다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (Ra) 0,17  $\mu\text{m}$  및 평탄도 (COP) 1% 가 결정되었다.

[0196] 결과가 표 1 에 요약되어 있고 도 6 에 도시되어 있다.

[0197] 실시예 2.6 의 도금 바스에 Lugalvan BNO12 대신에 계면활성제 6 를 사용하면 비교예 2.1 및 2.2 와 대조적으로 균일한 도금 높이와 조합하여 매끄러운 표면을 초래한다.

[0198] 표 1.

실시예	억제제	결정립 미세화제	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	COP [%]
화합물 2.1	Lugalvan BNO 12	-	0,4	4
화합물 2.2	Lugalvan BNO 12	벤질리덴 아세톤	0,12	-11
2.3	계면 활성제 3	-	0,14	2
2.4	계면 활성제 4	-	0,16	1
2.5	계면 활성제 5	-	0,17	0
2.6	계면 활성제 6	-	0,17	1

[0199] 실시예 2.7

[0200] 다음 조성물을 갖는 주석 은 도금 바스를 제조하였다: 주석 메탄설포네이트로서 75 g/l 의 주석, 165 g/l 의 메탄설포산, 은 메탄설포네이트로서 0.5 g/l 의 은, Ag 착화제로서 5.1 g/l 의 1,4-비스[2-(2-피리딜)에틸설파닐]부탄-2,3-디올, 2 g/l 의 시판 황산화제 및 2 g/l 의 계면 활성제 7. 은 함량이 1.5 중량% 인, 주석 은 합금 (SnAg) 37  $\mu\text{m}$  를 구리 범프 상에 전기 도금했다. 구리 범프는 직경이 50  $\mu\text{m}$  이고 높이가 5  $\mu\text{m}$  였다. 70  $\mu\text{m}$  두께의 패터닝된 포토레지스트 층을 갖는 2 cm x 2 cm 큰 웨이퍼 쿠폰을 상기 기재된 도금 바스에 침지시키고, 직류 5.4 ASD 를 814 s 동안 25  $^{\circ}\text{C}$  에서 인가했다.

[0202] 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (Ra) 1,66  $\mu\text{m}$  및 평탄도 (COP) 2.2% 가 결정되었다.

[0203]

결과가 표 2 에 요약되어 있고 도 7 에 도시되어 있다.

[0204]

이 실시예에서 SnAg 범프의 거칠기 및 평탄도는 다른 최신 기술의 첨가제가 있든 없든 전기도금 조성물에 비해 훨씬 더 우수하다. 범프 재료, 범프 지오메트리 및 디포짓 조건이 다르기 때문에 이 실시예의 거칠기와 평탄도를 실시예 2.1 내지 2.6과 직접 비교할 수 없다는 점에 유의하는 것이 중요하다. 가장 중요한 차이는 디포짓된 범프의 높이이며, 이는 실시예 2.1 내지 2.6 에서의 3.5  $\mu\text{m}$  로부터 본 실시예에서의 37  $\mu\text{m}$  까지 10 배 이상 증가한다. 일반적으로, Sn 및 SnAg 디포짓 거칠기는 높이가 증가함에 따라 증가하여 더 큰 범프의 도금을 훨씬 더 어렵게 만든다.

[0205]

이 실시예에서의 SnAg 범프의 거칠기 및 평탄도는 다른 최신 기술의 첨가제를 사용한 전기도금 조성물에 비해 훨씬 더 우수하다.

[0206]

실시예 2.8

[0207]

다음 조성물을 갖는 주석 은 도금 바스를 제조하였다: 주석 메탄설포네이트로서 75 g/l 의 주석, 165 g/l 의 메탄설포산, 은 메탄설포네이트로서 0.5 g/l 의 은, Ag 착화제로서 5.1 g/l 의 1,4-비스[2-(2-피리딜)에틸설파닐]부탄-2,3-디올, 2 g/l 의 시판 항산화제 및 2 g/l 의 계면 활성제 8. 은 함량이 1.5 중량% 인, 주석 은 합금 (SnAg) 37  $\mu\text{m}$  를 구리 범프 상에 전기 도금했다. 구리 범프는 직경이 50  $\mu\text{m}$  이고 높이가 5  $\mu\text{m}$  였다. 70  $\mu\text{m}$  두께의 패터닝된 포토레지스트 층을 갖는 2 cm x 2 cm 큰 웨이퍼 쿠폰을 상기 도금 바스에 침지시키고, 직류 5.4 ASD 를 814 s 동안 25  $^{\circ}\text{C}$  에서 인가했다.

[0208]

도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 및 주사 전자 현미경법 (SEM) 으로 조사했다. 평균 거칠기 (Ra) 1,86  $\mu\text{m}$  및 평탄도 (COP) 1.8% 가 결정되었다.

[0209]

결과가 표 2 에 요약되어 있고 도 8 에 도시되어 있다.

[0210]

이 실시예에서 SnAg 범프의 거칠기 및 평탄도는 다른 최신 기술의 첨가제를 사용한 전기도금 조성물에 비해 훨씬 더 우수하다.

[0211]

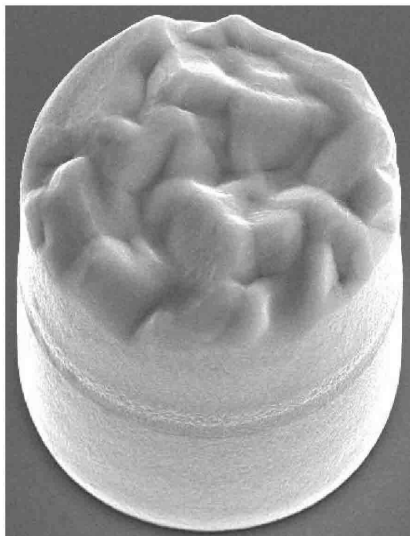
표 2.

실시예	억제제	결정립 미세화제	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	COP [%]
2.7	계면 활성제 7	-	1.66	2.2
2.8	계면 활성제 8	-	1.86	1.8

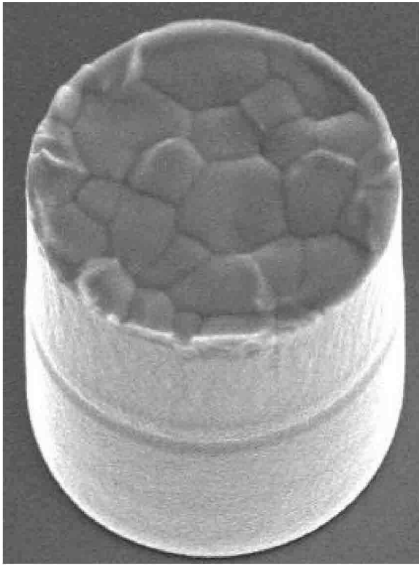
[0212]

**도면**

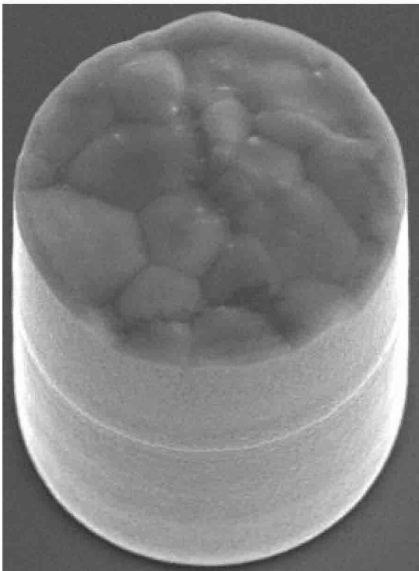
**도면1**



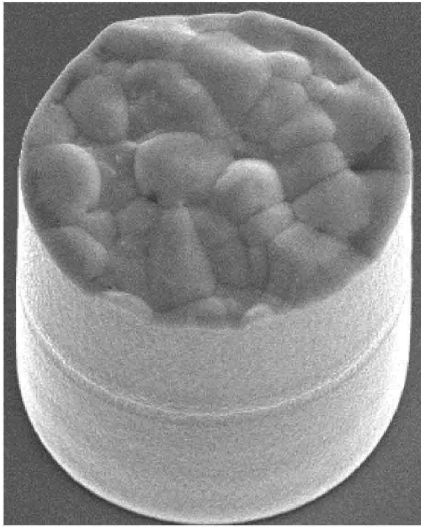
도면2



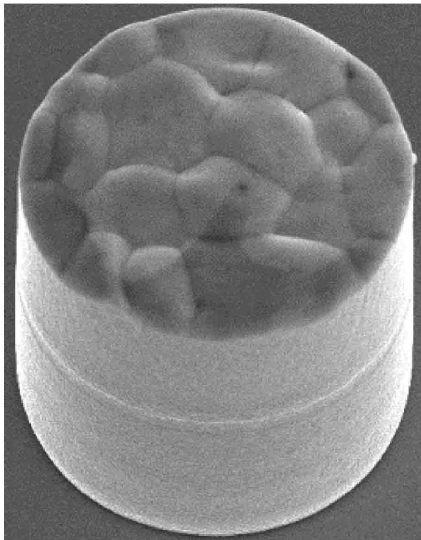
도면3



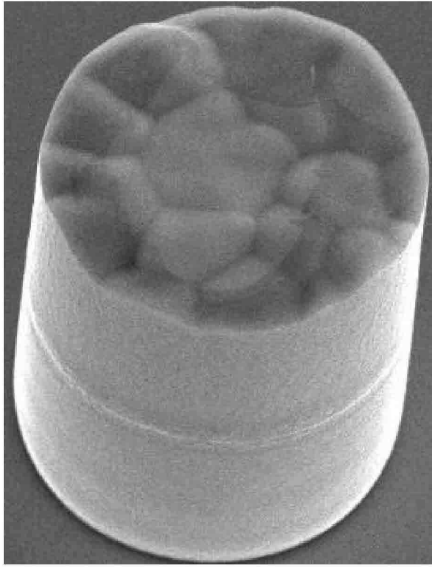
도면4



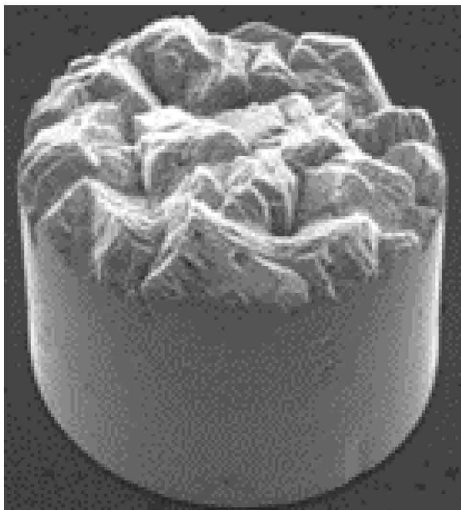
도면5



도면6



도면7



도면8

