



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103898570 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201310757231.2

(22)申请日 2013.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103898570 A

(43)申请公布日 2014.07.02

(30)优先权数据
2012-284331 2012.12.27 JP

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 冈田浩树 李胜华 近藤诚

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 郭辉

(51)Int.Cl.

G25D 3/32(2006.01)

G25D 3/60(2006.01)

(56)对比文件

EP 2221396 A1,2010.08.25,说明书第
[0027]和[0061]-[0063]段.

CN 102187749 A,2011.09.14,说明书第
[0147]-[0157]段.

审查员 张海平

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

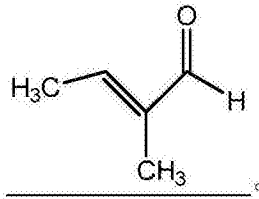
(54)发明名称

锡或锡合金电镀液

(57)摘要

本发明公开一种锡或锡合金电镀液,所述锡或锡合金电镀液可以在开口中形成充分的电镀沉积,而不导致镀膜表面上的灼伤或引起异常沉积,并且其具有良好的通孔填充效应。当在锡或锡合金电镀液中加入特定的 α , β -不饱和羰基化合物时,可以得到具有良好通孔填充性能的电镀液,并且减少了实质上不含空洞的沉积以及镀层表面上的灼伤或异常沉积。

1. 锡或锡合金电镀液,包含至少一种选自柠檬醛和惕各醛的 α,β -不饱和醛化合物,所述惕各醛的通式如下:



2. 一种使用权利要求1所述的锡或锡合金电镀液、用电镀沉积物填充形成于待镀材料表面上的通孔的方法。

3. 一种在基材上形成凸块的方法,包含下列步骤:

1)在基材上形成具有开口的保护层;以及

2)通过使用权利要求1所述的锡或锡合金电镀液,在开口中形成锡或锡合金电镀沉积。

4. 权利要求3所述的方法,其中保护层是光敏性树脂或热固性树脂。

5. 权利要求3所述的方法,还包括在使用权利要求1所述的锡或锡合金电镀液在开口中形成沉积之前,在至少开口的底面上电镀导电层的步骤。

锡或锡合金电镀液

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于在通孔中选择性地沉积锡或锡合金进行通孔填充的锡或锡合金电镀液,以及使用该镀液进行通孔填充的方法。

[0002] 另外,本发明涉及锡或锡合金电镀液,其适用于在电子元件焊接中形成凸块的方法并且包含通孔填充步骤,以及还涉及通过电镀液形成的包括锡或锡合金的凸块。特别是,涉及当将半导体集成电路(LSI)芯片焊接到电路基材上时用于在芯片和电路基材之间形成电路连接的包括锡或锡合金的凸块。

背景技术

[0003] 近来,对于在半导体集成电路层间通道的形成,所谓的在内凹部分或待镀材料上的通孔选择性地电镀的通孔填充,正变得越来越重要。然而,当对具有内凹部分的材料进行电镀时,镀膜倾向于在外表面上形成,而不是在内凹部分中,并且在内凹部分中仅形成非常薄的镀膜,或者即使在内凹部分中的电镀沉积是不充分的,内凹部分的表面变得闭合从而导致倾向于产生具有空洞空间的镀膜,这是个问题。

[0004] 通孔填充还被用于在LSI芯片的电极端子上形成焊料凸块的情形中,并且通孔填充的上述问题也发生在凸块的形成中。

[0005] 近来,随着用于电子设备的半导体集成电路(LSI)的密度大幅增加和高度集成,在LSI芯片上制备多个针结以及较窄节距的电极端子正在快速发展。为了将这些LSI芯片焊接到电路基材上,为了使小尺寸的电子部件成为可能,以及为了使布线延迟降得更低,倒装焊芯片焊接得到广泛应用。在这种倒装焊芯片焊接中,常见的方式是焊料凸块在LSI的电极端子上形成,并且通过焊料凸块,与在电路基材上形成的连接端连成一个整体。随着电极节距变得越来越窄,必须形成对应于这种窄节距的凸块。

[0006] 到今天为止,已经发展出焊球放置在电极上的方法,或者通过丝网印刷或旋涂方法施加焊料浆液的方法,作为形成凸块的方法。然而,使用焊球法时,焊球必须精准地放置在单个电极上,这是件麻烦事。另外,当电极节距变得越来越窄时,这在技术上变得更加困难。而当使用丝网印刷法时,焊料浆液使用掩膜进行印刷,因此,在具有上述窄节距的单个垫上精准地形成凸块同样是非常困难的。特开(Kokai)专利No.2000-094179描述了一种方法,其中包括焊料粉末的焊料浆液旋涂在具有电极的基材上,并且通过加热基材使焊料熔化,因而焊料凸块选择性地电极上形成。然而,由于浆液状的组合物旋涂到基材上,导致厚度或浓度局部不均,从而导致在每个电极上沉积的焊料量存在差异,或者不可能得到均匀高度的凸块,这是个问题。

[0007] 另一方面,美国专利No.7,098,126描述了一种方法,其中研磨层放置在包括至少一个连接区域的电路板上,并且进行图案化,以及将垫曝光,并且通过物理气相沉积,化学气相沉积,化学镀或电镀在基材的整个表面上沉积上金属籽晶层,并且在金属籽晶层上形成阻层,以及在连接垫上的位置处形成开口,从而完成通孔填充。移除阻层和直接位于阻层之下的金属籽晶层,从而在基材上形成焊料凸块。然而,美国专利No.7,098,126的说明书中

记载通过电镀在开口处形成的焊料材料是含有铅、锡、银、铜、铋,等等的合金,但是根本没有公开解决上述通孔填充问题的方法以及电镀液的组成。

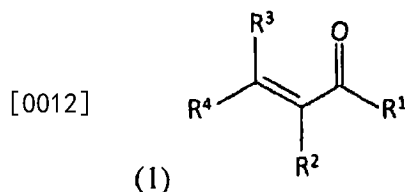
[0008] 另外,特开专利No.2012-506628描述了一种方法,其中形成了具有一个含有至少一个制备的连接区域的表面,以及焊料掩膜层,并且使用该焊料掩膜层进行图案化的基材并且曝光连接区域,并且包括焊料掩膜层和连接区域的整个基材区域与适合提供导电层的溶液相接触。在导电层上进行锡或锡合金的电镀,并且连接区域是通孔填充的。移除焊料掩膜区域的锡或锡合金镀层以及导电层,在基材上形成焊料凸块。此外,特开专利No.2012-506628公开了锡或锡合金电镀液的组成,包括锡离子源,酸,抗氧化剂,以及可选自芳香醛,芳香酮和 α/β 不饱和羧酸的整平剂。然而,根据发明人进行的研究,使用 α/β 不饱和羧酸, α/β 不饱和酯或 α/β 不饱和酸酐的锡电镀液不能获得充分的通孔填充效应(从此处开始,将称为整平效应),其中镀层选择性地沉积在内凹部分中。另外,使用芳香醛或芳香酮的锡电镀液具有很多问题,在形成的镀膜表面上的灼伤,枝晶和粉末导致不能得到实用和良好的外观,并且膜性质例如焊接性能或抗色变性能很差。

发明内容

[0009] 本发明的主要目的是提供一种锡或锡合金电镀液,该电镀液可以在开口中形成充分电镀沉积,而不导致镀膜表面上的灼伤或引起异常沉积,并且可以在开口上形成充分沉积,并且具有良好的通孔填充效应。本发明还提供了一种包含锡或锡合金的凸块的形成方法,包括使用上述本发明的锡或锡合金电镀液进行通孔填充的过程,并且还涉及使用该方法形成的凸块。

[0010] 发明人发现,当在锡或锡合金电镀液中加入特定的 α,β -不饱和羰基化合物时,可以解决上述问题。也就是说,本发明提供了至少下列(i)-(iv):

[0011] (i)锡或锡合金电镀液,特征在于包含至少一种下列通式(1)所示的化合物:



[0013] 在通式中, R^1 选自由氢原子;卤素原子;取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基基团; C_2-C_{20} 烯基基团; C_4-C_{20} 二烯基基团; C_3-C_{20} 环烷基基团; C_3-C_{20} 环烯基基团;以及 C_4-C_{20} 环二烯基基团;以及 $-NR^5R^6$ 表示的氨基基团所组成的组,其中 R^5 和 R^6 各自独立地是氢原子或取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基基团; R^2,R^3 和 R^4 各自独立地选自由氢原子;卤素原子;取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基基团; C_2-C_{20} 烯基基团; C_4-C_{20} 二烯基基团; C_3-C_{20} 环烷基基团; C_3-C_{20} 环烯基基团;以及 C_4-C_{20} 环二烯基基团所组成的组; R^2 和 R^4 ,或 R^1 和 R^3 可以键合在一起形成环,并且所形成的环可以具有一个或多个双键。当 R^1 是 $-NR^5R^6$ 表示的氨基基团时,上述环是 R^5 或 R^6 与 R^3 键合的杂环,,在 R^1 是取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基基团, C_2-C_{20} 烯基基团,或 C_4-C_{20} 二烯基基团的情形下,上述环可以是在羰基碳与 R^1 之间具有一个氧原子的杂环。

[0014] (ii)如上述(i)所述的锡或锡合金电镀液,其中上述通式(1)所示的化合物是 α,β -不饱和醛或 α,β -不饱和酮。

[0015] (iii)使用锡或锡合金电镀液、用电镀沉积物填充待镀电镀沉积的材料表面上形

成的通孔的方法,并且特征在于,使用上述(i)所述的锡或锡合金电镀液实施电镀的过程。

[0016] (iv)在基材上形成包含锡或锡合金的凸块的方法,并且该方法包括下列步骤:

[0017] 1)在基材上形成具有开口的保护层,以及

[0018] 2)使用上述(i)所述的锡或锡合金电镀液在上述开口上形成电镀沉积。

[0019] (v)如上述(iv)中所述的方法,特征在于保护层是光敏性树脂或热固性树脂的。

[0020] (vi)如上述(iv)中所述的方法,还包括下列步骤:在使用锡或锡合金电镀液在开口处形成电镀沉积的步骤之前,至少在开口的底部形成导电层。

[0021] (vii)包含使用如上述(i)所述的锡或锡合金电镀液形成的锡或锡合金的凸块。

[0022] 下面将会解释,本发明的锡或锡合金电镀液是显示出高通孔填充效应的电镀液。当使用本发明的锡或锡合金电镀液时,镀层选择性地沉积在内凹部分上,因此,可以得到没有空洞空间的电镀沉积。另外,当使用本发明的锡或锡合金电镀液时,镀膜表面不遭受灼烧或异常沉积,因此,可以得到具有优异的焊接性能以及优异的抗色变能力并且实用以及具有良好外观的镀膜。

[0023] 此外,本发明的电镀液具有良好的通孔填充能力,因此,可以形成没有空洞的柱状镀层沉积。

附图说明

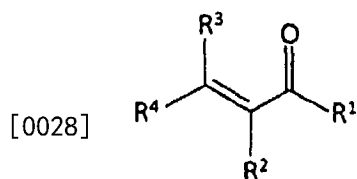
[0024] 图1是实施例1制备的通孔横截面的亮场显微镜图片。

[0025] 图2是对比例1制备的通孔横截面的亮场显微镜图片。

具体实施方式

[0026] 在本说明书中,“镀液”和“镀浴”可以互换。°C是摄氏度,g/L是克每升,mL/L是毫升每升, μm 是微米,m/min是米每分钟,A/dm²是安培/每平方米。所有的数值范围均包含端点值,并且可以以任意顺序组合,除非在逻辑上,这类数值范围的总和局限于100%。

[0027] 本发明是锡或锡合金电镀液,特征在于包含下列通式(1)的化合物。



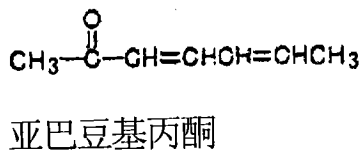
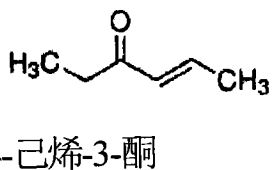
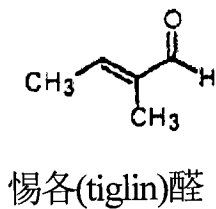
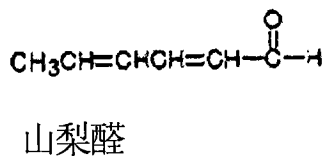
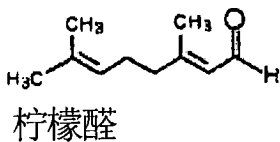
(1)

[0029] 在通式中,R¹可以选自由氢原子;卤素原子;取代或未取代的C₁-C₂₀烷基基团;C₂-C₂₀烯基基团;C₄-C₂₀二烯基基团;C₃-C₂₀环烷基基团;C₃-C₂₀环烯基基团;以及C₄-C₂₀环二烯基基团;以及-NR⁵R⁶表示的氨基基团所组成的组。R⁵和R⁶可以各自独立地是氢原子或取代或未取代的C₁-C₂₀烷基基团;R²-R⁴可以各自独立地选自由氢原子;卤素原子;取代或未取代的C₁-C₂₀烷基基团;C₂-C₂₀烯基基团;C₄-C₂₀二烯基基团;C₃-C₂₀环烷基基团;C₃-C₂₀环烯基基团;以及C₄-C₂₀环二烯基基团所组成的组。R²和R⁴,或R¹和R³可以键合在一起形成环,并且所形成的环可以具有一个或多个双键。当R¹是上述式-NR⁵R⁶表示的氨基基团时,上述环是R⁵或R⁶与R³键合的杂环,在R¹是取代或未取代的C₁-C₂₀烷基基团,C₂-C₂₀烯基基团,或C₄-C₂₀二烯基基团的情形下,上述环可以是在羰基碳与R¹之间具有一个氧原子的杂环。

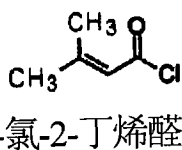
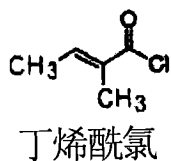
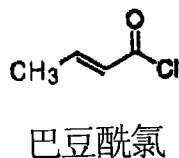
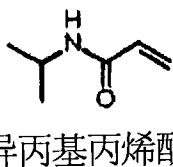
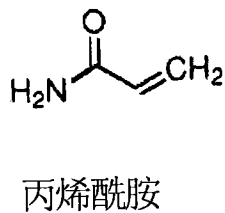
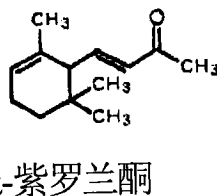
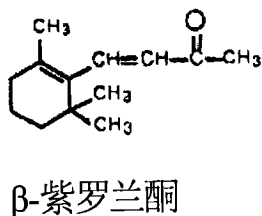
[0030] 上述 R^1 - R^4 中的 C_1 - C_{20} 烷基基团; C_2 - C_{20} 烯基基团; C_4 - C_{20} 二烯基基团; C_3 - C_{20} 环烷基基团; C_3 - C_{20} 环烯基基团;以及 C_4 - C_{20} 环二烯基基团,以及 R^5 , R^6 中的 C_1 - C_{20} 烷基基团可以具有一个或多个取代基,所述取代基选自具有1-9个碳原子的烷基基团、烯基基团、烷氧基基团、氨基基团、卤素原子、羰基基团,以及氰基基团。

[0031] 通式(1)的化合物包括但不限于: α , β -不饱和醛; α , β -不饱和酮; α , β -不饱和卤化物; α , β -不饱和内酯(环状酯); α , β -不饱和酰胺;以及 α , β -不饱和内酰胺(环状酰胺)。其中,优选是 α , β -不饱和醛和 α , β -不饱和酮。当 R^1 是羟基时,其变为 α , β -不饱和羧酸,然而,该化合物通孔填充能力差,因此不包括在本发明内。另外, α , β -不饱和羧酸酐和 α , β -不饱和羧酸酯,排除其中 α , β -不饱和羧酸酯是环状酯的情形,其通孔填充能力差,因此不包括在本发明内。而且,在 α , β 位置不具有不饱和键的芳香醛和芳香酮不包括在本发明内,因为所得镀膜表面具有枝晶、灼伤或漏镀,并且那些是不优选的。 α , β -不饱和醛是从羰基基团角度看,在碳原子的 α 位置和 β 位置中间具有一个不饱和双键的化合物的通称,并且这对于其它 α , β -不饱和化合物也是适用的。

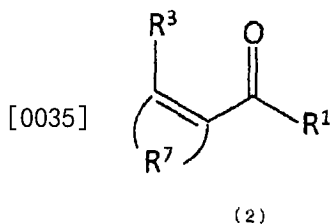
[0032] 通式(1)涉及的化合物的例子包括如下所示的化合物:



[0033]



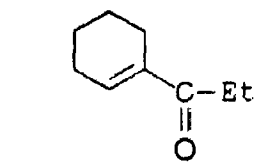
[0034] 当通式(1)中的R²和R⁴键合在一起形成环时,通式(1)所示的化合物也可以具有下列通式(2)的结构:



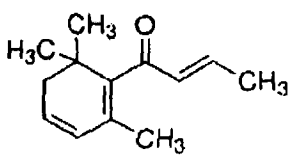
[0036] 在通式(2)中,R⁷可以是取代或未取代的C₁-C₄₀,C₁-C₂₀,或C₁-C₁₀亚烷基,或具有一

个或多个双键的C₂-C₄₀, C₂-C₂₀, C₂-C₁₀烯烃二基, 并且R⁷可以具有一个或多个取代基, 所述取代基选自具有1-9个碳原子的烷基基团、烯基基团、烷氧基基团、氨基基团、卤素原子、羟基基团、羰基基团, 以及氰基基团。

[0037] 通式(2)的化合物包括, 但不限于下列化合物:

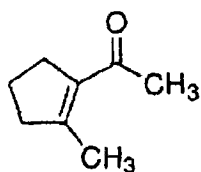


1-环己烯乙基酮

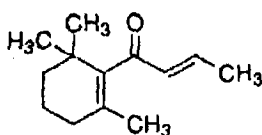


大马烯酮

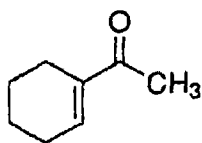
[0038]



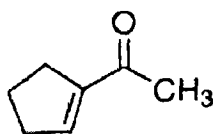
1-乙酰基-2-甲基-1-环戊烯



大马酮



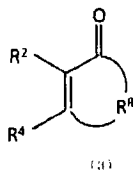
1-乙酰基-1-环己烯



1-乙酰基-1-环戊烯

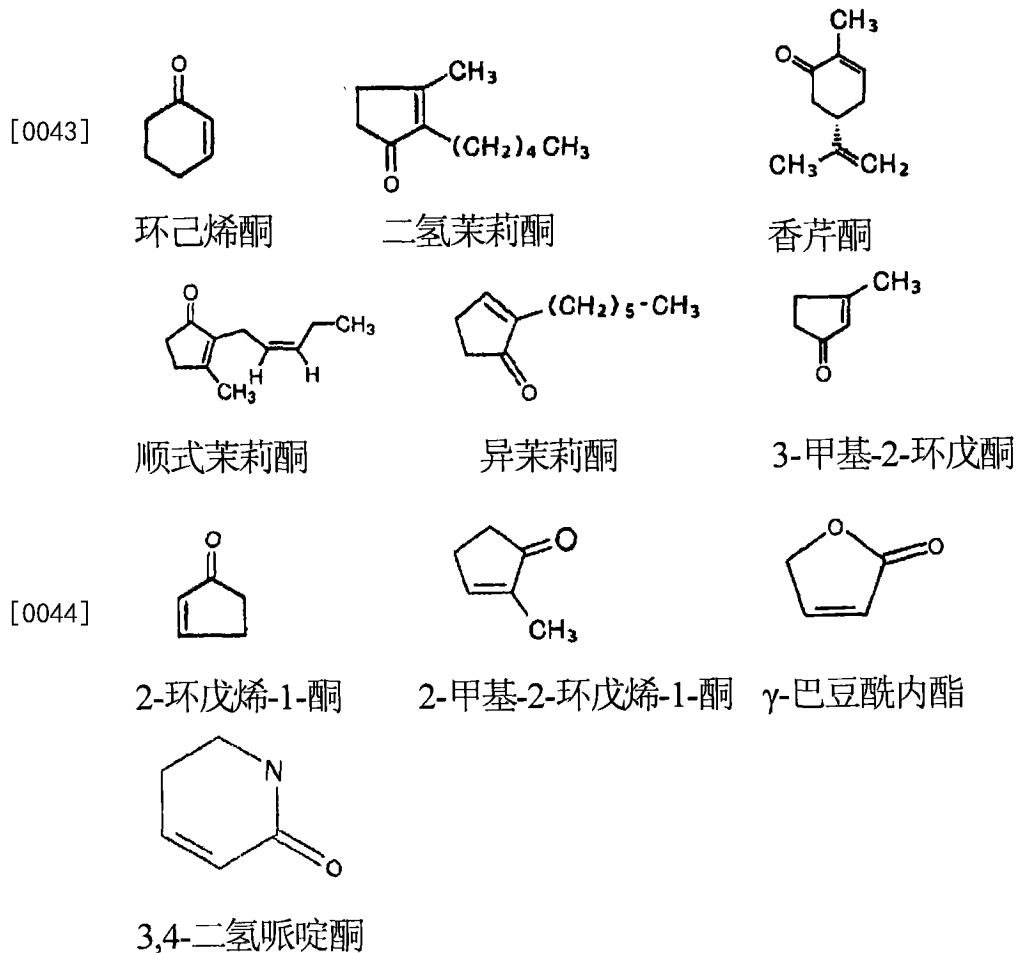
[0039] 另外, 当通式(1)中的R¹和R³键合在一起形成环时, 通式(1)所示的化合物也可以具有下列通式(3)的结构:

[0040]



[0041] 在通式(3)中, R⁸可以是取代或未取代的C₁-C₄₀, C₁-C₂₀, 或C₁-C₁₀亚烷基, 或具有一个或多个双键的C₂-C₄₀, C₂-C₂₀, C₂-C₁₀烯烃二基, 并且其可以形成包括一个或多个选自氮原子和氧原子的原子作为在羰基碳和R¹之间的杂原子的杂环, 并且R⁸也可以具有一个或多个取代基, 所述取代基选自具有1-9个碳原子的烷基基团、烯基基团、烷氧基基团、氨基基团、卤素原子、羟基基团、羰基基团, 以及氰基基团。

[0042] 通式(3)包括的化合物为下列化合物:



[0045] 其中,优选为 α,β -不饱和醛或 α,β -不饱和酮的 β -紫罗兰酮;1-乙酰基1-环己烯;柠檬醛;4-己烯-3-酮; α -紫罗兰酮; β -大马酮。

[0046] 在本发明的锡或锡合金电镀液中,通式(1)所示的 α,β -不饱和羰基化合物应当包含在0.0001-10g/L,优选0.0005-5g/L,更优选0.001-1g/L的范围内,并且更优选应当包含在0.01-0.5g/L的范围内。

[0047] 除了上述 α,β -不饱和羰基化合物之外,本发明的锡或锡合金电镀液包括锡离子源和酸,而且,还可以包括与锡形成合金的第二金属离子源,以及其它添加剂。

[0048] 只要能够提供锡离子,任何锡离子源可以用于电镀液中,并且可以是无机盐、有机盐、络合物或金属锡。离子源包括但不限于无机酸例如硫酸、硼氟酸、硅氟酸、氨基磺酸、盐酸、焦磷酸的锡盐,以及甲烷磺酸、2-丙醇磺酸、苯酚磺酸、磺基琥珀酸、醋酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、甘醇酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖酸、甘氨酸、巯基琥珀酸、乙二胺四乙酸、亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸、二乙撑三胺五乙酸、三乙撑四胺六乙酸、乙撑二氧代双(乙胺)-N,N,N',N'-四乙酸、乙二醇乙二胺四乙酸以及N-(2-羟乙基)乙二胺三乙酸的锡盐或锡络合物。另外,在使用金属锡的情形下,金属锡可以用作电镀中的阳极。在这些锡离子源中,优选硫酸锡;氯化锡;锡的甲烷磺酸盐以及锡的苯酚磺酸盐。

[0049] 在镀液中,锡离子源基于锡离子的用量应当为5-500g/L,优选20-200g/L。

[0050] 关于酸,可以使用已知化合物,例如,可以使用用来形成上述锡盐或锡络合物的酸组分。酸在镀液中的用量应当为1-500g/L,优选20-200g/L。

[0051] 除了锡离子源之外,本发明的镀液可以包括除锡之外的合金金属离子源(第二金

属离子源)。根据目标锡合金不同,第二金属包括但不限于:银;铜;金;铂;锌;镍;铋;铟;铊;铋;钼;铯;铷;以及铅。作为第二金属离子源,可以使用这些金属的无机盐、有机盐或络合物,例如可以使用上述锡盐或锡络合物中所描述的酸盐。另外,可以使用两种或多种作为第二金属离子。

[0052] 根据镀浴类型、金属类型不同,第二金属离子源的含量可以变化,从而形成合金和合金组合物;然而,应当在0.1-500g/L范围内。例如,在通过向锡中加入微量银制备锡-银近共晶组合物的情形下,在镀液中的含量应当为0.1-3.5g/L,以及在实施低熔化温度的锡-铟合金的电镀的情形下,需要为1-500g/L。当两种或多种金属用作第二金属离子源时,同样也是如此。

[0053] 本发明的电镀液还可以包含其它添加剂。这类添加剂包括,但不限于抗氧化剂,表面活性剂,络合剂,pH调节剂,光亮剂以及晶粒细化剂。

[0054] 抗氧化剂包括,但不限于:邻苯二酚;间苯二酚;氢醌;邻苯三酚;羟基氢醌;氟代甘氨酸;3,4,5-三羟基苯甲酸;p-苯酚磺酸;甲酚磺酸;邻苯二酚磺酸;以及氢醌磺酸。抗氧化剂在电镀液中的用量应当为0.01-5g/L,优选0.1-2g/L。

[0055] 可使用的表面活性剂是可溶解本发明中所用的 α , β -不饱和羰基化合物的表面活性剂,并且在高电流密度区域具有限制沉积的功能。这类表面活性剂包括已知的阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及两性表面活性剂;然而,优选的表面活性剂是非离子表面活性剂。非离子表面活性剂包括,但不限于:聚氧化亚烷基烷基醚或酯;聚氧化亚烷基苯基醚;聚氧化亚烷基烷基苯基醚;聚氧化亚烷基萘基醚;聚氧化亚烷基萘基苯基醚;聚氧化亚烷基苯乙烯化苯基醚或其中的聚氧化亚烷基链进一步连接到所述苯环基团上的聚氧化亚烷基苯乙烯化苯基醚;聚氧化亚烷基双酚醚;聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基嵌段共聚物;聚氧化亚烷基山梨聚糖脂肪酸酯;聚氧化亚烷基山梨醇脂肪酸酯;聚乙二醇脂肪酸酯;聚氧化亚烷基甘油脂肪酸酯;聚氧化亚烷基烷基胺;聚氧化亚烷基与乙二胺的缩合材料;聚氧化亚烷基脂肪酸酰胺;聚氧化亚烷基蓖麻油和/或硬化蓖麻油;聚氧化亚烷基苯基甲醛缩合材料;甘油或聚甘油,脂肪酸酯;五赤藓糖醇脂肪酸酯;山梨聚糖单、倍半和三脂肪酸酯;高级脂肪酸单和二乙醇酰胺;烷基·脂烷醇酰胺;以及氧化亚烷基烷基胺。在电镀液中,这些表面活性剂的用量应当为0.05-25g/L,优选0.1-10g/L。

[0056] 当制备锡合金电镀液时,络合剂特别适合用来溶解第二金属。络合剂包括,但不限于:硫脲;烯丙基硫脲;以及3,6-二硫代辛-1,8-二醇。用量应当为0.01-50g/L,优选0.1-10g/L。

[0057] 如上所述,本发明的锡或锡合金电镀液具有良好的通孔填充效应。通常情况下,当对具有内凹部分的材料进行电镀时,镀膜倾向于在外表面形成,而不是在内凹部分中,并且在内凹部分中仅形成非常薄的镀膜,或者即使在内凹部分中的电镀沉积是不充分的,表面也会闭合并且倾向于形成具有空洞空间的镀膜。然而,当使用本发明的电镀液时,镀层选择性地沉积在内凹部分中;因此,可以得到几乎不具有空洞空间的沉积镀层。另外,当使用本发明的锡或锡合金电镀液时,所形成的的电镀表面不遭受灼烧或异常沉积。因此,可以得到实用的并且具有良好外观,优异的焊接性能以及优异的抗色变能力的镀膜。因而,本发明的电镀液适合用于形成凸块,包括通孔填充步骤,以及适用于形成锡和锡合金凸块。

[0058] 本发明方法的一个实施方式是在待镀电镀沉积的材料表面上使用电镀沉积填充

通孔的方法。其特征在于使用本发明的锡或锡合金电镀液进行电镀。待镀材料具有至少一个所形成的通孔,尺寸不限制。本发明的方法优选填充直径为10-100 μm 深度为10-100 μm 的通孔。待镀材料包括但不限于电子基材和电子元件例如半导体芯片。优选具有电极的基材,因为在基材上电极位置提供的开口部分上可以形成充分的电镀沉积。

[0059] 另外,本发明的另一个实施方式是在基材上形成包含锡或锡合金的凸块。

[0060] 该实施方式包括下列步骤:

[0061] (1)在基材上形成具有开口部分的保护层,以及

[0062] (2)使用本发明的锡或锡合金电镀液在上述开口部分上形成电镀沉积。

[0063] 保护层是在基材上不应当沉积的位置上进行电镀之前所形成的层,并且包括在电镀沉积形成后剥除的层(这也称为阻层),以及不被剥除仍然保留的层。关于在基材上形成具有开口的保护层,可以使用任何现存的方法,然而,优选使用光敏性树脂或热固性树脂作为保护层的方法。在本发明中,光敏性树脂表示与各种光源例如可见光,UV,X-射线或电子束作用的树脂。在显影液中,该树脂变成溶解性的或不溶性的,并且可以使用负性或正性类型。另外,在热固性树脂通过热固化后,可以通过激光或其它常规方法形成开口。

[0064] 关于形成开口的特定方法,如在美国专利No.7,098,126的说明书中所述,在接触垫上形成阻挡层,以及在不需要电镀沉积的位置上形成焊料掩膜,以及在图案化完成后,以及曝光接触垫上的阻挡层,以及在预先通过物理气相沉积(PVD),化学气相沉积(CVD),或电镀或化学镀形成金属导电层之后,使用阻层完成图案化并且形成开口。另外,如特开专利No.2012-506628中所述,使用负性类型光刻胶,曝光焊料掩膜层并且形成开口,以及随后,在开口和焊料掩膜层的整体部分上形成导电层。

[0065] 上述开口可以是任何尺寸,然而,通常,它是直径为10-100 μm 以及深度为10-100 μm 的通孔。在使用本发明的电镀液进行电镀之前,优选至少在保护层开口的底部形成导电层。上述导电层可以由铜;锡;钴;锡-铅合金;铬-铜合金;钛/镍(双金属),锡/铜;铬/铬-铜合金/铜;或镍/锡/铜构成的层。导电层可以通过PVD或CVD,或化学镀或电镀形成。例如,在附着含有贵金属离子例如钯的催化剂之后,进行化学镀铜或电镀镍以形成导电层。

[0066] 通过使用上述锡或锡合金电镀液形成包含锡或锡合金的凸块。如上所述,本发明的电镀液显示出良好的通孔填充性能,因而,它可以形成几乎不具有空洞的柱状沉积。包含锡或锡合金的凸块表示凸块的主要成分是锡或锡合金,以及例如,它可以是两层构成的凸块,其中凸块的基座首先通过另一种金属电镀液制备,并且在其上面,形成锡或锡合金柱,或者其可以是包含两层的凸块进行回焊并且二者混合为一体的凸块。凸块表示在半导体芯片或基材上形成的突起,并且成为连接半导体芯片和基材的端子。通常,凸块可以是任何尺寸的。一般直径为10-100 μm ,以及深度为10-100 μm 。

[0067] 当本发明的凸块包含锡合金时,形成合金的锡和第二金属是上面对于锡合金电镀液所已经描述的金属。关于合金的组成,第二金属的含量应当为0.1-50%,优选1-5%,其余为锡。

[0068] 实施例1

[0069] 在45 $^{\circ}\text{C}$ 下,将铜镀过的FR4基材浸入预处理液(CIRCUBONDTM187处理液,购自美国马萨诸塞州莫尔伯勒的陶氏电子材料公司(Dow Electronic Materials)中2分钟,铜镀过的表面变得粗糙。在其上面,通过旋涂机涂覆光敏性绝缘树脂(MultiPositTM9500cc光敏性树

脂,购自陶氏电子材料公司),并且曝光,烘烤并且进行显影,从而形成深度为20 μm 并且直径为50 μm 的通孔。

[0070] 随后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 下用表面清洁剂(CIRCUPOSITTM,MLB211清洁剂,购自陶氏电子材料公司)进行洗涤,然后用水洗涤,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下用CIRCUPOSITTM,MLB213溶液(购自陶氏电子材料公司)除胶2.5分钟,并且连续地,在45 $^{\circ}\text{C}$ 下用中和剂(CIRCUPOSITTM,MLB216溶液,购自陶氏电子材料公司)处理5分钟。然后,在30 $^{\circ}\text{C}$ 下使用化学镀铜液(CIRCUPOSITTM,MLB328镀铜液,购自陶氏电子材料公司)实施化学镀40分钟,并且形成1 μm 厚的籽晶层。具有通孔的基材用作评价基材,并且进行下列测试,并评价整平性能。

[0071] 制备下列锡电镀液:

[0072] 锡的甲烷磺酸盐:基于锡离子,45g/L

[0073] 甲烷磺酸(79%溶液):85mL/L

[0074] 表面活性剂(聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基烷基醚,Pegno1TMD-210Y,购自东邦化学工业株式会社(Toho Kagaku Kogyo K.K.)):0.5g/L

[0075] β -紫罗兰酮:0.07g/L

[0076] 邻苯二酚:2g/L

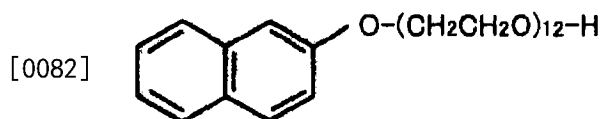
[0077] 将评价基材浸入到10mL/L甲烷磺酸溶液(70%溶液)中1分钟,并且活化表面。随后,用去离子水洗涤2分钟,并且将该评价基材用作阴极,在2m/min的搅拌速度下,使用上述电镀液在1A/dm²下实施电镀11分钟。电镀完毕,并且在用去离子水洗涤和干燥后,切割基材的通孔,并且使用亮场显微镜观察。

[0078] 实施例2

[0079] 重复实施例1,除了使用0.12g/L1-乙酰基-1-环己烯替代 β -紫罗兰酮,并且观察通孔横截面。

[0080] 实施例3

[0081] 重复实施例1,除了使用0.2g/L柠檬醛替代 β -紫罗兰酮,以及使用0.15g/L表面活性剂1和0.5g/L表面活性剂2(β -萘酚乙氧基化物,商品LugalvanTMBN012,购自巴斯夫公司(BASF Co.))作为表面活性剂,并且观察通孔横截面。



[0083] 表面活性剂2

[0084] 实施例4

[0085] 重复实施例1,除了使用0.3g/L4-己烯-3-酮替代 β -紫罗兰酮,以及将表面活性剂1的浓度变为2g/L,并且观察通孔横截面。

[0086] 实施例5

[0087] 重复实施例1,除了使用0.02g/L β -大马酮替代 β -紫罗兰酮,以及将表面活性剂1的浓度变为0.75g/L,并且观察通孔横截面。

[0088] 实施例6

[0089] 重复实施例1,除了使用20g/L锡的甲烷磺酸盐和0.5g/L银的甲烷磺酸盐作为金属离子源,以及使用0.02g/L β -大马酮替代 β -紫罗兰酮,并且使用2.6g/L具有下示结构的3,6-

二硫代辛-1,8-二醇作为络合剂,并且观察通孔横截面。



[0090]

3,6-二硫代辛-1,8-二醇

[0091] 实施例1-6的组合物,通孔填充性能和外观显示于表1中。另外,在实施例1中制备的通孔的横截面的亮场显微镜图像显示于图1中。

[0092] 表1

[0093]

	实施例	1	2	3	4	5	6
金属离子源 (g/L 基于金属离子)	锡的甲烷磺酸盐	45	45	45	45	45	20
	银的甲烷磺酸盐						0.5
酸 (mL/L)	甲烷磺酸	85	85	85	85	85	34
α,β-不饱和和羰基化合物 (g/L)	β-紫罗兰酮	0.07					
	1-乙酰基-1-环己烯		0.12				
	柠檬醛			0.2			
	4-己烯-3-酮				0.3		
	β-大马酮					0.02	0.02
氧化抑制剂 (g/L)	邻苯二酚	2	2	2	2	2	2
表面活性剂 (g/L)	1	0.5	0.5	0.15	2	0.75	1
	2			0.5			
络合剂 (g/L)	3,6-二硫代辛-1,8-二醇						2.6
结果	整平程度	完美	完美	完美	完美	完美	完美
	镀膜表面情况	没问题	没问题	没问题	没问题	没问题	没问题

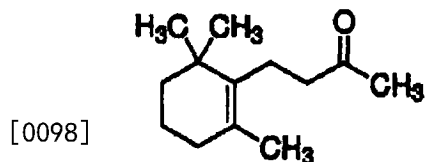
[0094] 表面活性剂1:聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基烷基醚,商品名:Pegno1™D-210Y(购自东邦化学工业株式会社)

[0095] 表面活性剂2:β-萘酚乙氧基化物,商品名:Lugalvan™BN012(购自巴斯夫公司)

[0096] 对比例1

[0097] 重复实施例1,除了使用0.2g/L二氢-β-紫罗兰酮替代β-紫罗兰酮,并且观察通孔

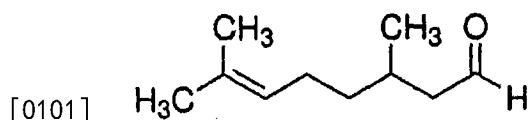
横截面。通孔填充不充分。



二氢-β-紫罗兰酮

[0099] 对比例2

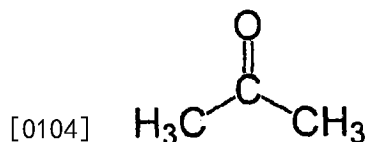
[0100] 重复实施例1,除了使用0.5g/L具有下示结构的香茅醛替代β-紫罗兰酮,并且观察通孔横截面。通孔填充不充分。



香茅醛

[0102] 对比例3

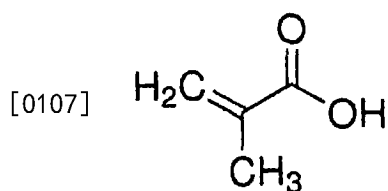
[0103] 重复实施例1,除了使用1g/L具有下示结构的丙酮替代β-紫罗兰酮,并且观察通孔横截面。通孔填充不充分。



丙酮

[0105] 对比例4

[0106] 重复实施例1,除了使用1g/L具有下示结构的甲基丙烯酸以及使用7g/L表面活性剂2,并且观察通孔横截面。通孔填充不充分。



[0108] 甲基丙烯酸

[0109] 对比例5

[0110] 重复实施例1,除了使用0.025g/L苯甲醛替代β-紫罗兰酮,以及使用7g/L表面活性剂2替代表表面活性剂1,并且观察通孔横截面。通孔得到填充,但观察到许多漏镀和灼伤的区域,不足以实用。

[0111] 对比例6

[0112] 重复实施例1,除了使用0.3g/L3-氯-苯乙酮替代β-紫罗兰酮,并且观察通孔横截面。通孔得到填充,单观察到许多漏镀和灼伤的区域,不足以实用。

[0113] 对比例1-6的组合物和结果(通孔填充性能和外观)显示于表2中。另外,在对比例1

中制备的通孔的横截面的亮场显微镜图像显示于图2中。

[0114] 表2

[0115]

	对比例	1	2	3	4	5	6
金属离子源 (g/L 基于金属离子)	锡的甲烷磺酸盐	45	45	45	45	45	85
酸 (mL/L)	甲烷磺酸	85	85	85	85	45	85
整平剂 (g/L)	二氢-β-紫罗兰酮	0.2					
	香茅醛		0.5				
	丙酮			1			
	甲基丙烯酸				1		
	苯甲醛					0.025	
	3-氯-苯乙酮						0.3
氧化抑制剂 (g/L)	邻苯二酚	2	2	2	2	2	2
表面活性剂 (g/L)	1	0.5	0.5	0.5			0.5
	2				7	7	
结果	整平程度	有点差	有点差	有点差	有点差	差	差
	镀膜表面情	没问题	没问题	没问题	没问题	枝晶	枝晶

[0116]

	况					沉积	沉积
--	---	--	--	--	--	----	----

[0117] 表面活性剂1:聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基烷基醚,商品名:Pegno1™D-210Y(购自东邦化学工业株式会社)

[0118] 表面活性剂2:β-萘酚乙氧基化物,商品名:Lugalvan™BN012(购自巴斯夫公司)

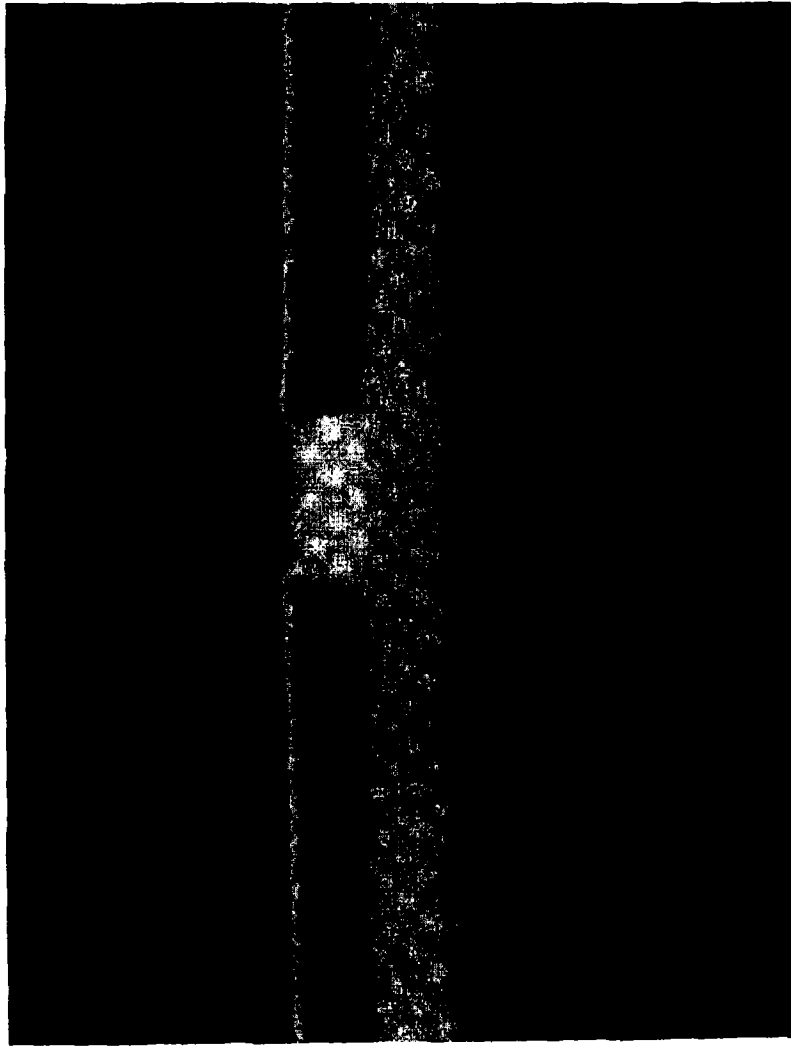


图1

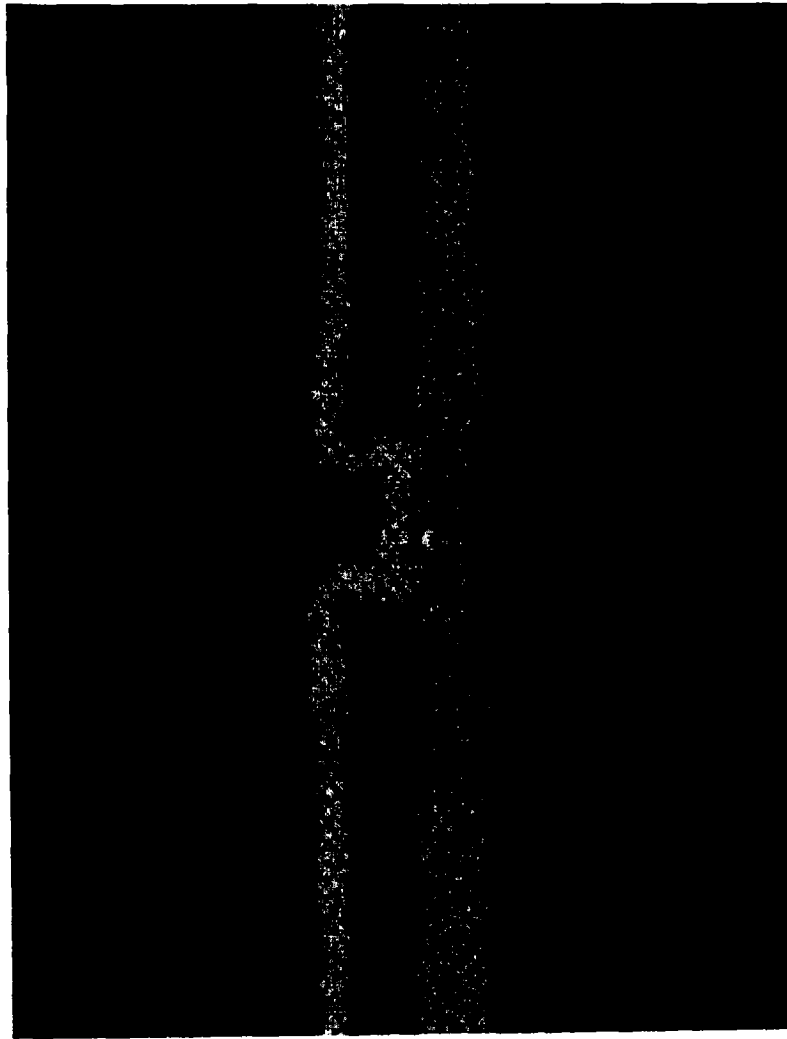


图2