

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6813574号
(P6813574)

(45) 発行日 令和3年1月13日 (2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月21日 (2020.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 5/18 (2006.01)

C 2 5 D 5/18

C 2 5 D 7/00 (2006.01)

C 2 5 D 7/00 J

C 2 5 D 21/12 (2006.01)

C 2 5 D 21/12 C

C 2 5 D 7/12 (2006.01)

C 2 5 D 21/12 A

C 2 5 D 5/10 (2006.01)

C 2 5 D 7/12

請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-517570 (P2018-517570)
 (86) (22) 出願日 平成28年10月4日 (2016.10.4)
 (65) 公表番号 特表2018-529848 (P2018-529848A)
 (43) 公表日 平成30年10月11日 (2018.10.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/073631
 (87) 国際公開番号 W02017/060216
 (87) 国際公開日 平成29年4月13日 (2017.4.13)
 審査請求日 令和1年8月15日 (2019.8.15)
 (31) 優先権主張番号 15188618.1
 (32) 優先日 平成27年10月6日 (2015.10.6)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 300081877
 アトテック・ドイチュラント・ゲゼルシヤ
 フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツ
 ング
 A t o t e c h D e u t s c h l a n d
 G m b H
 ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムス
 シュトラッセ 20
 E r a s m u s s t r a s s e 2 0 ,
 D - 1 0 5 5 3 B e r l i n , G e r
 m a n y
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インジウムまたはインジウム合金の堆積方法および物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インジウムまたはインジウム合金の堆積方法であって、以下の段階：

i . ニッケル、コバルト、ルテニウム、チタン、タンタル、タングステンおよび前述
 のものの合金からなる群から選択される1つまたはそれより多くからなる少なくとも1つ
 の金属または金属合金表面を有する基板を準備する段階

i i . 第1のインジウムまたはインジウム合金層を、前記表面の少なくとも一箇所の
 上に堆積する段階、ここで、複合相層が、前記金属または金属合金表面の一部と、前記第
 1のインジウムまたはインジウム合金層の一部とで形成される、

i i i . 前記複合相層になっていない第1のインジウムまたはインジウム合金層の少
 なくとも90質量%を除去する段階、ここで、前記複合相層は本質的に除去されない、

i v . 第2のインジウムまたはインジウム合金層を、段階 i i i で得られた表面の少
 なくとも一箇所の上に堆積する段階
 を含む前記方法。

【請求項 2】

段階 i i における前記第1のインジウムまたはインジウム合金層が、インジウムまたは
 インジウム合金の電解堆積によって形成されることを特徴とする、請求項1に記載の方法
 。

【請求項 3】

段階 i v におけるインジウムまたはインジウム合金の堆積を、電解堆積、無電解堆積、

10

20

化学気相堆積または物理気相堆積によって行うことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

段階 i v におけるインジウムまたはインジウム合金の堆積が、インジウムまたはインジウム合金の電解堆積であることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記複合相層になっていない前記第 1 のインジウムまたはインジウム合金層の除去が、定電流の剥離工程または定電位の剥離工程であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

・ 開路電位を測定する段階
を含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

開路電位よりも高いアノード電位を用いた定電位の剥離工程を使用して、前記複合相層になっていない前記第 1 のインジウムまたはインジウム合金層を除去することを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

段階 i i および段階 i v におけるインジウムまたはインジウム合金の電解堆積は、開路電位よりも高いカソード電位を使用する定電位のインジウム堆積工程であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記基板が、プリント回路板、ウェハ基板、IC 基板、チップキャリア、回路キャリア、相互接続装置およびディスプレイ装置から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つの合金表面は、前記金属の 2 つまたはそれより多く、または前記金属の 1 つまたはそれより多くとリン、ホウ素、もしくはリンおよびホウ素、または前記金属のそれぞれの窒化物およびケイ化物で形成されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つの金属または金属合金表面は、ニッケル、または以下： ニッケルリン合金、ニッケルホウ素合金、ニッケルタングステンリン合金、ニッケルタングステンホウ素合金、ニッケルタングステンリンホウ素合金、ニッケルモリブデンリン合金、ニッケルモリブデンホウ素合金、ニッケルモリブデンリンホウ素合金、ニッケルマンガンリン合金、ニッケルマンガンホウ素合金およびニッケルマンガンリンホウ素合金からなる群から選択されるニッケル合金の 1 つからなることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記複合相層とその上の全てのインジウムまたはインジウム合金層との合計の厚さが、1 ~ 1000 nm にわたることを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

少なくとも 1 つの金属または金属合金表面を有する基板を有する物品であって、
a) 少なくとも 1 つの金属または金属合金表面、
b) インジウムまたはインジウム合金の一部と、前記金属または金属合金表面の一部とで形成される複合相層、および
c) 1 つまたはそれより多くのインジウムまたはインジウム合金層
を、この順で含む前記物品を製造するための、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はインジウムまたはインジウム合金の堆積方法および該方法によって得られる物品に関する。本発明はさらに、非常に平滑且つ光沢のあるインジウムまたはインジウム合金層の形成、および電子機器および半導体機器におけるそれらの使用に関する。本発明は特に、電子産業および半導体産業において使用される相互接続、例えばフリップチップ、テープ自動ボンディングおよびその種のものに関する。

【背景技術】

【0002】

インジウムは、その独自の物理的特性ゆえに、多くの産業において非常に望ましい金属である。例えばそれは、容易に変形し且つ2つの合わせ部品間の微細構造内に充填するために十分に柔軟であり、低い溶融温度(156)および高い熱伝導性を有する。そのような特性により、電子産業および関連する産業におけるインジウムの様々な使用が可能になる。

10

【0003】

例えば、インジウムをサーマル・インターフェース・マテリアル(TIM)として使用できる。TIMは電子装置、例えば集積回路(IC)およびアクティブ半導体装置、例えばマイクロプロセッサを、その動作温度限界を上回ることから保護するために重要である。それらは熱を生成する装置(例えばシリコン半導体)の、ヒートシンクまたはヒートスプレッド(例えば銅およびアルミニウム部品)へのボンディングを、過度の熱障壁を作り出さずに可能にする。TIMは、全体の熱インピーダンスパスを構成するヒートシンクまたはヒートスプレッドスタックの他の部品の組立品において使用されることもある。

20

【0004】

効率的な熱のパスの形成は、TIMの重要な特性である。熱のパスは、TIMを通じた有効熱伝導率に関して記載され得る。TIMの有効熱伝導率は主に、TIMおよびヒートスプレッドの間の界面の熱伝導率の一貫性、並びにTIMの(固有の)バルクの熱伝導率に起因する。特定の用途に依存して、様々な他の特性、例えば2つの材料が結合する際の緩和熱膨張応力についての能力(「コンプライアンス」とも称する)、熱サイクルの間に安定である機械的に健全な接続部を形成するための能力、湿度および温度変化に対する感受性の欠如、製造の実現可能性およびコストも、TIMにとって重要である。

30

【0005】

インジウムの電解堆積は当該技術分野で昔から確立されている。インジウムの電解堆積に際して知られる様々な技術的欠点がある。インジウムは広いpH範囲にわたって水酸化物または酸化物として、水溶液から容易に析出し、それは典型的には強いキレート剤および/または強いアルカリ性または酸性のめっき浴の使用を必要とする。米国特許第2497988号明細書(US2497988)は、添加剤としてシアン化物を使用する、インジウムの電解堆積方法を開示している。シアン化物の使用は、その毒性ゆえに非常に望ましくない。様々なキレート剤、例えばオキサレートを用いたアルカリ法は、とりわけ米国特許第2287948号明細書(US2287948)および米国特許第2426624号明細書(US2426624)内で報告されている。しかしながら、アルカリ媒体はプリント回路製造の後半工程において使用できず、且つ、はんだマスクとしての半導体およびフォトレジストはそのような処理に対して不安定である。酸性のインジウムめっき浴は米国特許第2458839号明細書(US2458839)内に例示的に教示されている。さらに、それを用いて形成された堆積物は不均一であり、且つ多くの場合、島状構造を有するので、それらはサブミクロン領域においては役に立たない。しかしながら、現在の電子産業においては小型化の要請が高まっているため、それらの方法は適用できず、なぜならサブミクロンのインジウムまたはインジウム合金層が必要とされているからである。

40

【0006】

上述の島状構造を防ぐために、米国特許第8092667号明細書(US8092667)は、多段階の方法を教示している。まず、インジウムおよび/またはガリウム、並び

50

に硫黄、セレンまたは他の金属、例えば銅からなる中間層を形成し、次いで、ガリウム、インジウムまたはそれらの合金を前記中間層上に電解堆積させる。該方法は500nmの薄さのインジウム層をもたらすことができるとはいえ、この方法は非常に煩雑である。そこで教示される方法は、1つより多くのめっき浴を必要とし、そのことは、工程時間を増やし、且つ必要とされる生産ラインを長くし、結果として製造される部品のコストを高めるので望ましくない。また、必要とされる中間層が他の元素との合金で製造されるので、非常に平坦且つ純粋なインジウムを提供することができない。

【0007】

銅上へのインジウムの電解堆積のための方法は、Journal of the Electrochemical Society 2011, volume 158 (2), D57~D61ページ内で報告されている。報告されたインジウムの堆積は、多少修正した方式ではあるが、ストランスキー・クラスタノフ成長モードに従う。そこで開示される方法は、50nmまでの金属間層の迅速な形成をもたらし、その上にインジウムからなる島状構造が次いで形成される。しかしながら、そこに記載される方法は、平坦なサブミクロンの層の形成が可能ではない。50または100nmから1μm未満または500nm未満にわたる厚さのインジウムまたはインジウム合金層を、開示された方法によってもたらすことはできない。さらには、前記の開示は、基板としての銅にしか取り組んでいないが、基板としての銅はめったに使用されない。電子産業においては通常、銅のエレクトロマイグレーションを回避するために、銅配線またはコンタクトの上にバリア層が施与される。銅のこのマイグレーション傾向は、電子部品の寿命に深刻なリスクをもたらす。

【0008】

インジウムの電解堆積の間の水素の発生は、それに関連する他の問題である。水素の発生は最小化されるべきであり、なぜなら水素は可燃性ガスであり、水素の形成は、インジウムの堆積との競争反応であり、従ってインジウム堆積工程の効率を低下させるからである。米国特許第8460533号明細書(US8460533 B2)は、ポリマーの水素捕捉剤を使用したインジウムめっき浴を教示する。ポリマーの水素捕捉剤はエピクロロヒドリンの付加重合体であり、その高い毒性ゆえに、その使用は望ましくない。また、各々の技術的な問題のために、個々の浴の配合を準備することは望ましくない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第2497988号明細書

【特許文献2】米国特許第2287948号明細書

【特許文献3】米国特許第2426624号明細書

【特許文献4】米国特許第2458839号明細書

【特許文献5】米国特許第8092667号明細書

【特許文献6】米国特許第8460533号明細書

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Journal of the Electrochemical Society 2011, volume 158 (2), D57~D61ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の課題は、平坦なインジウムまたはインジウム層を金属または金属合金上、特にニッケルおよびニッケル合金上に堆積させる方法を提供することである。

【0012】

本発明の他の課題は、従来のインジウムまたはインジウム合金めっき浴を使用して、インジウムまたはインジウム合金層の外観、例えば光沢および/または平滑性を改善する、

インジウムおよびインジウム合金の堆積方法を提供することである。

【0013】

本発明のさらに他の課題は、インジウムまたはインジウム合金製の、フリップチップおよびはんだバンプのための健全なボンディング部位を提供することである。

【0014】

本発明のさらなる課題は、従来技術の限界を克服する、効率的なインジウムまたはインジウム合金の堆積方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

発明の概要

10

前記の課題は、独立請求項による方法および物品を使用することによって解決される。好ましい実施態様については、従属請求項が参照される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明による方法の限定されない代表的な模式図を示す。

【図2】図2は、インジウムまたはインジウム合金めっき浴の模式的な電流・電圧曲線を示す。

【図3】図3は、例1において使用されたインジウムめっき浴の電流・電圧曲線を示す。

【図4】図4は、従来のインジウム堆積方法で処理したニッケル表面の表面トポグラフィーを示す。図4Aは、当該技術分野において通常行われる一段階の電解めっきによって形成されたインジウム堆積物を有する前記ニッケル表面の上面図を示し、図4Bは、同試料の側面図を示す。

20

【図5】図5は、本発明の方法を用いて上にインジウムが堆積されたニッケル表面の表面トポグラフィーを示す。ここでも、図5Aはニッケル表面の上面図を、図5Bはニッケル表面の側面図を各々示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

発明の詳細な説明

本発明によるインジウムまたはインジウム合金の堆積方法は、以下の段階を含む：

- i . 少なくとも1つの金属または金属合金表面を有する基板を準備する段階
- ii . 第1のインジウムまたはインジウム合金層を、前記表面の少なくとも一箇所の上に堆積する段階、ここで、複合相層が、前記金属または金属合金表面の一部と、前記第1のインジウムまたはインジウム合金層の一部とで形成される、
- iii . 前記複合相層になっていない第1のインジウムまたはインジウム合金層の部分を、部分的または完全に除去する段階
- iv . 第2のインジウムまたはインジウム合金層を、段階iiiで得られた表面の少なくとも一箇所の上に堆積する段階。

30

【0018】

前記の段階を、上記の順で行う。

【0019】

この明細書内の全ての電位は、電解質としてのKCl 1Lあたり3モルを有する銀/塩化銀電極 ($Ag^+ | AgCl$) を参照としている。この明細書を通して、パーセンテージは、特段記載されない限り質量パーセント (質量%) である。この明細書中で記載される濃度は、特段記載されない限り、溶液全体の体積に対する。本願において「堆積」との用語は、めっき浴からの堆積方法として定義される「めっき」との用語を含むものとする。「電解」との用語は場合により、当該技術分野における「ガルバニック」と同義的に使用されるか、または、そのような方法は場合により「電解堆積」と称される。「電位」および「電圧」との用語は、本願においては互換的に使用される。本願内に記載される層厚の値は、XRFによって得られた平均の層厚の値に関する。

40

【0020】

50

図1Aに示すとおり、少なくとも1つの金属または金属合金表面(100a)を有する基板(100)を準備する。本発明において典型的に使用される基板は、プリント回路板、ウェハ基板、IC(集積回路)基板、チップキャリア、回路キャリア、相互接続装置およびディスプレイ装置である。

【0021】

本発明において使用される基板は、少なくとも1つの金属または金属合金表面を含む。前記少なくとも1つの金属または金属合金表面は典型的には外側の層であるか、そうでなければ堆積工程の際にアクセス可能な層である。従って、「1つの金属または金属合金表面」および「1つの金属または金属合金層」との用語は同じ意味を有する。

【0022】

少なくとも1つの金属または金属合金表面は、好ましくは、ニッケル、アルミニウム、ビスマス、コバルト、銅、ガリウム、金、鉛、ルテニウム、銀、スズ、チタン、タンタル、タングステン、亜鉛および前述のものの合金からなる群から選択される1つまたはそれより多くを含むか、またはそれらからなる。

【0023】

合金とは、とりわけ、前記金属の2つまたはそれより多くによって形成される合金、前記金属の1つまたはそれより多くとリン、ホウ素、またはリンおよびホウ素との合金、並びに、前記金属のそれぞれの窒化物およびケイ化物を少なくとも含むことを意味している。銅および銅合金のマイグレーション傾向ゆえに、少なくとも1つの金属または金属合金表面が銅またはその合金からならないことがより好ましい。

【0024】

少なくとも1つの金属または金属合金表面は、より好ましくは、ニッケル、コバルト、ルテニウム、チタン、タンタル、タングステン、亜鉛および前述のものの合金からなる群から選択される1つまたはそれより多くを含むか、またはそれらからなる。前記金属または金属合金は、典型的には、半導体および電子産業において銅配線またはコンタクト上で、銅配線およびコンタクトからの銅の熱マイグレーションまたはエレクトロマイグレーションを防ぐためのバリア層として使用される。

【0025】

本発明において使用される少なくとも1つの金属または金属合金表面は、最も好ましくは、ニッケルまたは以下のニッケル合金：ニッケルリン合金、ニッケルホウ素合金、ニッケルタングステンリン合金、ニッケルタングステンホウ素合金、ニッケルタングステンリンホウ素合金、ニッケルモリブデンリン合金、ニッケルモリブデンホウ素合金、ニッケルモリブデンリンホウ素合金、ニッケルマンガンリン合金、ニッケルマンガンホウ素合金、およびニッケルマンガンリンホウ素合金からなる群から選択されるニッケル合金の1つを含むか、またはそれらからなる。上記で概説した選好は、とりわけ、好ましい金属および金属合金が本発明による方法の増加した効果を示すという事実に起因する。

【0026】

この文脈における金属表面、例えばニッケル表面は、純粋な金属表面を意味する(工業的な原材料中に通常存在する任意の痕跡量の不純物は無視する)。純粋な金属表面は通常、少なくとも99質量%のそれぞれの金属を含む。上述の合金は典型的には、95質量%を上回る、好ましくは99質量%を上回る、前記合金を形成する元素を含む。

【0027】

本発明による方法は、任意に、さらなる段階：

i. a 少なくとも1つの金属または金属合金表面を前処理する段階を含む。

【0028】

金属または金属合金表面の前処理は当該技術分野において公知である。そのような前処理は、限定されずに、洗浄およびエッチングを包含する。

【0029】

洗浄段階は、界面活性剤および/または助溶剤、例えばグリコールを任意に含む、酸性

10

20

30

40

50

またはアルカリ性であってよい水溶液を使用する。エッチング段階は大抵、穏やかに酸化する酸性溶液、例えば1モル/Lの硫酸を、酸化剤、例えば過酸化水素と併せて用いる。そのようなエッチング段階は、とりわけ、金属または金属合金表面上の酸化物層または有機残留物を除去するために使用される。

【0030】

前記任意の段階 i . a は、段階 i と i i との間で本発明による方法中に含まれる。

【0031】

本発明による方法は、任意に、

- ・ 開路電位を測定する段階

を含む。

10

【0032】

開路電位は、セルに電位または電流が印加されていない際の参照電極に対する作用電極の電位である。

【0033】

開路電位 (O C P) を測定することは有用であり、なぜなら、それは様々な要因、例えばインジウムまたはインジウム合金めっき浴の正確な組成、金属または金属合金表面、インジウムまたはインジウム合金めっき浴の pH、およびインジウムまたはインジウム合金めっき浴の温度に依存するからである。

【0034】

開路電位を、当業者に公知の標準的な分析手段によって測定できる。有用な分析機器は、サイクリックボルタンメトリーおよび線形ボルタンメトリー法である。開路電位は、電流・電圧曲線と電位曲線との交点である。開路電位は、とりわけ、C . G . Z o s k i , " H a n d b o o k o f E l e c t r o c h e m i s t r y " , E l s e v i e r , O x f o r d , 第1版, 2007, 4ページ内に定義されている。代替的に、開路電位を、K . B . O l d h a m , J . C . M y l a n d , " F u n d a m e n t a l s o f E l e c t r o c h e m i c a l S c i e n c e " , A c a d e m i c P r e s s , S a n D i e g o , 第1版, 1994, 68~69ページ内に記載されるように定義および得ることができる。

20

【0035】

開路電位を測定することは有利であり、なぜなら、その際、インジウムまたはインジウム合金の堆積および除去のために理想的な電位値を選択して工程全体をより効率的にできるからである。開路電位が特定の工程手順について既知であれば、それを改めて測定する必要はない。このことは、ある工程が一度行われたら、(類似または同一の条件が適用される限り) 開路電位を再度測定する必要はないことを意味する。

30

【0036】

開路電位の測定は、本発明による方法において、段階 i と段階 i i との間、および / または段階 i i と段階 i i i との間、および / または段階 i i i と段階 i v との間、および / または段階 i v と段階 v との間、および / または段階 v と段階 v i との間で使用され得る。段階 i と段階 i i との間、および / または段階 i i と段階 i i i との間に、開路電位の測定段階を使用することが典型的には十分であり、ひいては好ましい。

40

【0037】

開路電位を測定する間に、電流・電圧曲線 (電流対電圧曲線とも称する) を得ることができる。

【0038】

段階 i i において、第1のインジウムまたはインジウム合金層を、段階 i において準備された金属または金属合金表面の少なくとも一箇所の上に堆積させる。これを図1Bに示す。少なくとも1つの金属または金属合金表面 (100 a) を有する基板 (100) を、前記表面上の第1のインジウムまたはインジウム合金層 (101) と共に示す。

【0039】

第1のインジウムまたはインジウム合金層を、金属または金属合金表面の少なくとも一

50

箇所の上に堆積させることによって、複合相層が形成される。この複合相層は、表面の金属または金属合金の一部と、その上に堆積された第1のインジウムまたはインジウム合金層の一部とで形成される。

【0040】

複合相層は、前記成分またはそれらの組み合わせの金属間相、物理的な混合物であってよい。好ましくは、複合相層は、堆積されたインジウムまたはインジウム合金と、上にインジウムまたはインジウム合金が堆積された金属または金属合金表面との金属間相であるか、または少なくともそれを含む。複合相層、例えば金属間相は、堆積された第1のインジウムまたはインジウム合金層と、前記表面の金属または金属合金との相境界で、典型的には1つまたはそれより多くの前記材料が他方に拡散することにより形成する。複合相層は少なくとも、インジウムと、前記金属または金属合金表面の金属または金属合金とを含む。インジウム合金が堆積される場合、複合相層は任意に、(対応の金属形で)還元可能な金属イオンの第2の源を含む。

10

【0041】

インジウムまたはインジウム合金と、金属または金属合金表面とで形成される複合相層は、金属または金属合金表面の少なくとも一部の上で第1のインジウムまたはインジウム合金層が堆積する間に即座に、およびその後に形成する。これを図1Cに示す。第1のインジウムまたはインジウム合金層(103)の一部と、複合相層へと変換されていない/複合相層になっていない金属または金属合金との中間に、複合相層(102)を備えた少なくとも1つの金属または金属合金表面(100a)を有する基板(100)を描く。

20

【0042】

複合相層の形成速度は、とりわけ、本発明による方法において使用される金属または金属合金表面に依存する。バリア層、例えばニッケルまたはニッケル合金製のものの場合、電気化学的実験は、金属間相の形成を強く示唆する。これは全く予想されておらず、なぜなら、ニッケルおよびニッケル合金は、非常に低いマイグレーション傾向を有するバリア層であること、および例えばニッケルとインジウムとは、本発明による方法において存在するような条件(特に温度)に供された場合に金属間相を形成しないことが知られているからである。

【0043】

好ましくは、インジウムまたはインジウム合金と前記金属または金属合金とで形成される複合相層の層厚は、0.1~100nm、好ましくは1~50nmにわたる。

30

【0044】

段階iiにおいて得られる、複合相層と第1のインジウムまたはインジウム合金層との合計の厚さは、好ましくは0.1~500nm、より好ましくは1~400nm、およびさらにより好ましくは5~350nmにわたる。

【0045】

特定の時間の間、本発明による方法の段階iiiを行う前に、金属間相の形成が減速するかまたは完全に終了するまで待機することができる。

【0046】

複合相層は、その物理的特性において、複合相層になっていない第1のインジウムまたはインジウム合金層および前記金属または金属合金表面とは著しく異なることが判明した。複合相層は、場合により、異なる色を有する。複合相層は通常、2つの上述のもののいずれかよりも光沢があり且つ/または平滑である。それらの知見は、複合相層が多くの場合、金属間相であることを示唆する。

40

【0047】

段階iiにおけるインジウムまたはインジウム合金の堆積を、好ましくはインジウムまたはインジウム合金の電解堆積工程によって実施する。その際、本発明による方法は、さらに段階ii.a~ii.cを含む：

ii.a インジウムまたはインジウム合金めっき浴を準備する段階、

ii.b 前記インジウムまたはインジウム合金めっき浴を、金属または金属合金表面

50

と接触させる段階、および

i i . c 基板と少なくとも1つのアノードとの間に電流を印加し、それによってインジウムまたはインジウム合金を基板の前記金属または金属合金表面の少なくとも一箇所の上に堆積する段階。

【0048】

段階 i i . a は、本発明による方法において段階 i i . b の前の任意のステージで含まれることができる。段階 i i . b および i i . c は、本発明による方法において段階 i i の間に含まれる。段階 i i . c は通常、段階 i i . b の前には開始されない。

【0049】

前記インジウムまたはインジウム合金の電解堆積工程のために、インジウムまたはインジウム合金めっき浴を準備する。任意の従来のインジウムまたはインジウム合金めっき浴を使用できる。有用なインジウムまたはインジウム合金めっき浴は、米国特許第2458839号明細書(US2458839)、米国特許第8460533号明細書(US8460533)、および欧州特許出願公開第2245216号明細書(EP2245216)内で見つけることができる。

【0050】

典型的には、インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、インジウムイオンの少なくとも1つの源、および少なくとも1つの酸、および任意にハロゲン化物イオンの少なくとも1つの源、少なくとも1つの界面活性剤、インジウムイオンのための少なくとも1つのキレート剤、少なくとも1つのレベラー、少なくとも1つのキャリア、少なくとも1つの光沢剤、および還元性金属イオンの少なくとも1つの第2の源から選択されるさらなる成分を含む。

【0051】

めっき浴から堆積されたあらゆる層の特性は、とりわけ、めっき浴中の添加剤に依存することが当業者に公知である。従って、当業者は、特性を改善するために本願内の開示から適した添加剤を選択し得る。本発明による方法は、特定のインジウムまたはインジウム合金めっき浴について、インジウムまたはインジウム合金層の改善された平滑性および/または光沢をもたらす。

【0052】

前記インジウムまたはインジウム合金めっき浴は水溶液である。「水溶液」との用語は、溶液中における溶媒である支配的な液体媒体が水であることを意味する。水と混和性であるさらなる液体、例えば、水と混和性であるアルコールおよび他の極性有機液体を添加することができる。

【0053】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴を、水性液体媒体、好ましくは水中で全ての成分を溶解させることによって調製できる。

【0054】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、インジウムイオンの少なくとも1つの源を含む。インジウムイオンの適した源は、水溶性のインジウム塩および水溶性のインジウム錯体である。そのようなインジウムイオンの源は、限定されずに、アルカンスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸のインジウム塩； 芳香族スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸およびトルエンスルホン酸のインジウム塩； スルファミン酸の塩； 硫酸塩； インジウムの塩化物および臭化物； 硝酸塩； 水酸化物塩； インジウム酸化物； フルオロホウ酸塩； カルボン酸、例えばクエン酸、アセト酢酸、グリオキシル酸、ピルピン酸、グリコール酸、マロン酸、ヒドロキサム酸、イミノ二酢酸、サリチル酸、グリセリン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酪酸のインジウム塩； アミノ酸、例えばアルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グリシン、グルタミン、ロイシン、リシン、スレオニン、イソロイシンおよびバリンのインジウム塩を含む。好ましくは、インジウムイオンの源は、硫酸、スルファミン酸、アルカンスルホン酸、芳香族スルホン酸およびカルボン酸の1つまたはそれより

多くのインジウム塩である。より好ましくは、インジウムイオンの源は、硫酸およびアルカンスルホン酸の1つまたはそれより多くのインジウム塩である。インジウムまたはインジウム合金めっき浴中のインジウムイオンの濃度は、好ましくは $2.5 \sim 100 \text{ g/L}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $10 \sim 30 \text{ g/L}$ にわたる。

【0055】

インジウムおよびインジウム合金めっき浴は、 $\text{pH} 7$ 以下、好ましくは $\text{pH} - 1$ または $0 \sim 3$ をもたらすように、少なくとも1つの酸および/またはそれらの塩を含む。そのような酸は、限定されずに、アルカンスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸； アリールスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸； スルファミン酸； 硫酸； 塩酸； 臭化水素酸； フルオロホウ酸； ホウ酸； カルボン酸、例えばクエン酸、アセト酢酸、グリオキシル酸、ピルビン酸、グリコール酸、マロン酸、ヒドロキサム酸、イミノ二酢酸、サリチル酸、グリセリン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸およびヒドロキシ酪酸； アミノ酸、例えばアルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グリシン、グルタミン、ロイシン、リシン、スレオニン、イソロイシンおよびバリンを含む。上述の酸の1つまたはそれより多くの相応の塩も使用できる。典型的には、1つまたはそれより多くのアルカンスルホン酸、アリールスルホン酸およびカルボン酸を酸またはそれらの塩として使用できる。より典型的には、1つまたはそれより多くのアルカンスルホン酸およびアリールスルホン酸またはそれらの相応の塩を使用する。1つまたはそれより多くの酸またはそれらの塩の濃度は、 $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 1.25 \text{ mol/L}$ にわたる。

【0056】

代替的に、インジウムまたはインジウム合金めっき浴はアルカリ性であり、且つ7を上回る pH を有する。その際、インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、少なくとも1つの塩基を含む。インジウムまたはインジウム合金めっき浴中で水酸化物イオンを遊離する限り、任意の塩基を使用できる。適した塩基はアルカリ水酸化物、アルカリ炭酸塩およびアンモニアである。好ましくは、インジウムまたはインジウム合金めっき浴は酸性であり、なぜなら、これははんだマスクおよびフォトレジストが損われることを防ぐからである。

【0057】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、ハロゲン化物イオンの少なくとも1つの源を任意に含む。そのようなハロゲン化物イオンの源は、水性媒体中でハロゲン化物イオンを遊離する水溶性のハロゲン化物塩またはハロゲン化物錯体である。アルカリハロゲン化物塩およびハロゲン化水素が特に適している。ハロゲン化水素は酸として作用することもでき、且つ、インジウムまたはインジウム合金めっき浴中で使用される場合、それらの二機能に関する。塩化物イオンが好ましい。ハロゲン化物イオンの濃度は、インジウムまたはインジウム合金めっき浴中のインジウムイオンの濃度に依存して選択される。ハロゲン化物イオンの濃度は、インジウムイオンに対して1モル等量のハロゲン化物～インジウムイオンに対して10モル等量のハロゲン化物イオンにわたる。

【0058】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、少なくとも1つの界面活性剤を任意に含む。組成物の他の成分と適合性があるあらゆる界面活性剤を使用できる。少なくとも1つの任意の界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤および両性界面活性剤から選択される。かかる任意の界面活性剤は、通常的量でインジウムまたはインジウム合金めっき浴中に含まれる。好ましくは、それらはインジウムまたはインジウム合金めっき浴中に、 $0.1 \text{ g/L} \sim 20 \text{ g/L}$ 、好ましくは $0.5 \text{ g/L} \sim 10 \text{ g/L}$ の量で含まれる。それらは市販であり、且つ文献内に開示される方法から製造され得る。

【0059】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、インジウムイオンのための少なくとも1

10

20

30

40

50

つのキレート剤を任意に含む。インジウムイオンのためのそのようなキレート剤は、限定されずに、カルボン酸、例えばマロン酸および酒石酸； ヒドロキシカルボン酸、例えばクエン酸およびリンゴ酸、およびそれらの塩を含む。インジウムイオンのためのより強力なキレート剤、例えばエチレンジアミン四酢酸（EDTA）も使用できる。インジウムイオンのためのキレート剤を、単独で使用してもよいし、それらの組み合わせを使用してもよい。例えば、様々な量の比較的強力なキレート剤、例えばEDTAを、様々な量の1つまたはそれより多くのより弱いキレート剤、例えばマロン酸、クエン酸、リンゴ酸および酒石酸と組み合わせて使用して、電気めっきのために使用可能なインジウムの量を調節できる。インジウムイオンのためのキレート剤を、通常的量で使用できる。典型的には、インジウムイオンのためのキレート剤を、濃度 $0.001 \text{ mol/L} \sim 3 \text{ mol/L}$ で使用する。

10

【0060】

米国特許第2458839号明細書（US2458839）の教示によれば、グルコースを添加して、インジウムまたはインジウム合金めっき浴のスローイングパワー、および/または形成されるインジウムまたはインジウム合金層の微細度を改善できる。

【0061】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、少なくとも1つのレベラーを任意に含む。レベラーは、限定されずに、ポリアルキレングリコールエーテルを含む。そのようなエーテルは、限定されずに、ジメチルポリエチレングリコールエーテル、ジ-tert-ブチルポリエチレングリコールエーテル、ポリエチレン/ポリプロピレンジメチルエーテル（混合またはブロックコポリマー）、およびオクチルモノメチルポリアルキレンエーテル（混合またはブロックコポリマー）を含む。そのようなレベラーは通常的量で含まれる。典型的には、そのようなレベラーは $100 \mu\text{g/L} \sim 500 \mu\text{g/L}$ の量で含まれる。

20

【0062】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、少なくとも1つのキャリアを任意に含む。キャリアは、限定されずに、フェナントロリンおよびその誘導体、例えば1,10-フェナントロリン； トリエタノールアミンおよびその誘導体、例えばトリエタノールアミンラウリルスルフェート； ナトリウムラウリルスルフェート、およびエトキシ化アンモニウムラウリルスルフェート； ポリエチレンイミンおよびその誘導体、例えばヒドロキシ-プロピルポリエチレンイミン（HPPEI-200）； およびアルコキシル化ポリマーを含む。そのようなキャリアは、通常的量でインジウムまたはインジウム合金めっき浴中に含まれる。典型的には、キャリアは $200 \text{ mg/L} \sim 5000 \text{ mg/L}$ の量で含まれる。

30

【0063】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、少なくとも1つの光沢剤を任意に含む。光沢剤は、限定されずに、3-(ベンゾチアゾリル-2-チオ)-プロピルスルホン酸、3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、エチレンジチオジプロピルスルホン酸、ビス-(p-スルホフェニル)-ジスルフィド、ビス-(ω-スルホブチル)-ジスルフィド、ビス-(ω-スルホヒドロキシプロピル)-ジスルフィド、ビス-(ω-スルホプロピル)-ジスルフィド、ビス-(ω-スルホプロピル)-スルフィド、メチル-(ω-スルホプロピル)-ジスルフィド、メチル-(ω-スルホプロピル)-トリスルフィド、O-エチル-ジチオ炭酸-S-(ω-スルホプロピル)-エステル、チオグリコール酸、チオリン酸-O-エチル-ビス-(ω-スルホプロピル)-エステル、3-N,N-ジメチルアミノジチオカルバモイル-1-プロパンスルホン酸、3,3'-チオビス(1-プロパンスルホン酸)、チオリン酸-トリス-(ω-スルホプロピル)-エステル、およびそれらの相応の塩を含む。典型的には、光沢剤は $0.01 \text{ mg/l} \sim 100 \text{ mg/l}$ 、好ましくは $0.05 \text{ mg/l} \sim 10 \text{ mg/l}$ の量で含有される。

40

【0064】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、還元性金属イオンの少なくとも1つの第2の源を任意に含む。還元性金属イオンは、提供される条件下で還元され得る金属イオン

50

であり、従ってそれらはインジウムと一緒に堆積されてインジウム合金を形成する。そのような還元性金属イオンの第2の源は、好ましくはアルミニウム、ビスマス、銅、ガリウム、金、鉛、ニッケル、銀、スズ、タングステンおよび亜鉛からなる群から選択される。より好ましくは、それは金、ビスマス、銀およびスズから選択される。還元性金属イオンの第2の源を、水溶性金属塩または水溶性金属錯体としてインジウムまたはインジウム合金めっき浴に添加できる。そのような水溶性金属塩および錯体は周知である。多くが市販されているか、または文献内の記載から製造され得る。水溶性金属塩および/または錯体を、1質量%~5質量%、または例えば2質量%~4質量%の合金金属を有するインジウム合金を形成するために十分な量で、インジウムまたはインジウム合金めっき浴に添加する。典型的には、水溶性金属塩は、インジウム合金が1質量%~3質量%の合金金属を有する量でインジウム組成物に添加される。

10

【0065】

3質量%以下の量の合金金属の量は、TIMの高温腐食耐性および濡れ性、および基板、例えばシリコンチップおよび特にフリップチップに対する結合を改善できる。さらに、合金金属、例えば銀、ビスマスおよびスズは、インジウムと共に低融点共晶を形成でき、そのことによりはんだ用途のためにより有用となる。還元性金属イオンの金属の少なくとも1つの第2の源は、インジウム組成物中に0.01g/L~15g/L、または例えば0.1g/L~10g/L、または例えば1g/L~5g/Lの量で任意に含まれる。

【0066】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴がインジウムイオンのみを含み、且つ他の意図的に添加される還元性金属イオンは含まないことが好ましく、なぜなら、このことにより堆積工程が容易になるからである(工業用の原材料中に通常存在する痕跡量の不純物を無視する)。本発明のこの好ましい実施態様の文脈において、これは、99質量%以上の還元性金属イオンがインジウムイオンであることを意味するものとする。これは一般に、堆積および剥離工程を容易にし、なぜなら、さらなる還元性金属イオンは、個々の堆積および剥離段階のための電位に影響を及ぼしかねないからである。

20

【0067】

本発明による方法の間のインジウムまたはインジウム合金めっき浴の温度は、インジウムまたはインジウム合金めっき浴の融点~沸点にわたる。典型的には、-20~80、好ましくは5~50、より好ましくは10~40、さらにより好ましくは15~35である。

30

【0068】

インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、好ましくは本発明による方法の間に攪拌される。攪拌を、ガス供給物、例えば空気または不活性ガス、液体供給物、例えばインジウムまたはインジウム合金めっき浴の成分を補給するためのもの、かき混ぜ、インジウムまたはインジウム合金めっき浴中で少なくとも1つの基板および少なくとも1つの電極を動かすこと、または当該技術分野において公知の他の手段によってもたすことができる。

【0069】

金属または金属合金表面を、当該技術分野において公知の任意の手段によってインジウムまたはインジウム合金めっき浴と接触させることができる。好ましくは、それを、基板をインジウムまたはインジウム合金めっき浴中に浸漬させることによって接触させて工程を容易にする。

40

【0070】

その際、インジウムまたはインジウム合金の堆積を段階*i i . c*の間に実施する:

i i . c 基板と少なくとも1つのアノードとの間に電流を印加する段階。

【0071】

段階*i i*におけるインジウムまたはインジウム合金の電解堆積は、開路電位よりも高いカソード電位を使用する定電位のインジウム堆積工程である。

【0072】

50

インジウムまたはインジウム合金の電解堆積のために好ましい電位は、 $-0.8 \sim -1.4$ V、さらにより好ましくは $-0.85 \text{ V} \sim -1.3 \text{ V}$ 、さらにより好ましくは $-0.9 \sim -1.2 \text{ V}$ にわたる。

【0073】

インジウムまたはインジウム合金の電解堆積のための時間は、様々な要因、例えば、堆積のために使用されるインジウムまたはインジウム合金めっき浴、温度および電位に依存する。インジウムまたはインジウム合金の電解堆積のための時間は、好ましくは $0.1 \sim 60$ 秒、より好ましくは $1 \sim 45$ 秒、さらにより好ましくは $5 \sim 30$ 秒にわたる。この時間は第1のインジウムまたはインジウム合金層を金属または金属合金表面上にもたらし、十分にあり、その後、直ちに、堆積されたインジウムまたはインジウム合金と前記金属または金属合金表面との複合相層の形成が生じる。より長いめっき時間は（可能ではあるが）、より厚い第1のインジウムまたはインジウム合金層をもたらし、それはいかなる有益な効果ももたさず、引き続く段階iiiで除去されなければならない。長過ぎるめっき時間は、島状のインジウムまたはインジウム合金構造ももたらし、（引き続く段階でそれらが除去されない限り）高い粗さの値を伴う。

【0074】

好ましくは本発明による方法において可溶性のインジウムアノードを使用し、なぜなら、それらはインジウムイオンを補給し、従って前記イオンの濃度を、効率的なインジウム堆積のために許容される水準で保つために使用されるからである。

【0075】

次に段階iiiにおいて、複合相層になっていない第1のインジウムまたはインジウム合金層の部分を、部分的または完全に除去する。複合相層になっていない第1のインジウムまたはインジウム合金層の全ての除去を図1Dに示す。少なくとも1つの金属または金属合金表面（この図では強調表示していない）を有する基板（100）を、複合相層（102）で被覆する。

【0076】

段階iiiで得られた表面（102a）は、第1のインジウムまたはインジウム合金層（例えば図1Cの103）よりも粗くないことを特徴とする。

【0077】

段階iiiにおいて複合相層になっていない第1のインジウムまたはインジウム合金層の少なくとも一部の除去は、好ましくは電解剥離工程である。本発明の文脈において剥離とは、インジウムまたはインジウム合金層の金属インジウムまたはインジウム合金が電気化学的に溶解し、溶解されたインジウムイオン（および場合によりインジウム合金が剥離される場合には他のイオン）に変換することを意味する。複合相層になっていない第1のインジウムまたはインジウム合金層の（少なくとも一部の）剥離は、定電流の剥離工程または定電位の剥離工程である。好ましくは定電位の剥離工程が使用され、なぜなら、これは、特に金属間相が形成される場合、段階iiで形成された複合相層が誤って剥離されるリスクを排除するからである。段階iiで形成された複合相層が金属間相である場合、誤ってそれが剥離されるリスクが低減されることは有利であり、なぜなら、金属間相を剥離するために必要な電位は通常、インジウムまたはインジウム合金を剥離するために必要な電位よりも高いアノード電位であるからである。これは、容易な工程制御を可能にする。従って、複合相層が工程の段階iiiにおいて本質的に除去されないことが好ましい。本発明の文脈において、本質的に除去されないとは、90質量%を上回る複合相層が段階iiiの後に残る、より好ましくは95質量%を上回る、さらにより好ましくは99質量%を上回る、最も好ましくは全ての複合相層が段階iiiの後に残ると理解される。

【0078】

定電位の剥離工程の使用が本発明による方法を容易化し、且つこの段階の厳密な工程制御（例えば時間の制御）の必要性を不要にすることが有利である。

【0079】

上記で概説したとおり、複合相層を除去するために必要な電位は、特に金属間相につい

10

20

30

40

50

て、インジウムを剥離するために必要な電位よりも高いアノード電位を有する。

【0080】

典型的には、定電位の剥離工程は、 $0 \sim -0.6 \text{ V}$ 、好ましくは $-0.2 \sim -0.4 \text{ V}$ にわたる電位を使用する。

【0081】

剥離工程のために必要な時間は、様々なパラメータ、例えば除去されるべきインジウムまたはインジウム合金の量（つまり、インジウムまたはインジウム合金層の厚さ）および印加される電位に依存する。電解剥離工程のための時間は、好ましくは 0.1 秒から、複合相層になっていないインジウムが本質的に全て除去されるまでにわたる。この文脈において、本質的に全てのインジウムとは、複合相層になっていないインジウムの 90 質量%以上、好ましくは 95 質量%以上、より好ましくは 99 質量%以上を意味する。段階 *i i i* において、複合相層になっていない少なくとも 90 質量%のインジウムまたはインジウム合金のインジウムが除去されることが好ましく、より好ましくは前記インジウムまたはインジウム合金の 95 質量%以上、さらにより好ましくは 99 質量%以上が段階 *i i i* で除去される。これは、特に金属間相が形成される場合、アノード電流が低下した際に達成される（ポテンシオメーターによって測定）。通常、 $0.1 \sim 60$ 秒で十分であり、 $1 \sim 45$ 秒が好ましく使用される。より好ましくは、電解剥離工程のための時間は、 $5 \sim 30$ 秒にわたる。

【0082】

好ましくは 40 nm 未満の、より好ましくは 20 nm 未満の、さらにより好ましくは 15 nm 未満の、さらにより好ましくは 5 nm 未満の、特に好ましくは 3 nm 未満の、複合相層になっていないインジウムまたはインジウム合金層のインジウムが段階 *i i i* の後に残っている。最も好ましくは、複合相層になっていないインジウムまたはインジウム合金のインジウムの全てが段階 *i i i* の間に除去される。次に、段階 *i v* において、第2のインジウムまたはインジウム合金層を、段階 *i i* において得られた表面の少なくとも一箇所の上に堆積する。

【0083】

これを図1Eに示す。少なくとも1つの金属または金属合金表面を有する基板が、まず、複合相層（102）によって被覆され、次いで、それは段階 *i i i* で得られた表面上（この図においては複合相層の表面に相応）に形成される第2のインジウムまたはインジウム合金層（104）によって被覆される。

【0084】

段階 *i v* におけるインジウムまたはインジウム合金の堆積は、当該技術分野において公知の任意の手段によって可能である。段階 *i v* におけるインジウムまたはインジウム合金の堆積を、電解堆積、無電解堆積、化学気相堆積または物理気相堆積によって行う。有用な無電解インジウムまたはインジウム合金めっき浴は、例えば米国特許第5554211号明細書（US5554211（A））内に開示されている。

【0085】

好ましくは、段階 *i v* における第2のインジウムまたはインジウム合金層の堆積を、電解堆積によって実施する。これにより、工程全体の全てのインジウムまたはインジウム合金の堆積および除去段階を、単独のインジウムまたはインジウム合金めっき浴中で行うことが可能になる。本発明による全工程のインジウムまたはインジウム合金の堆積および除去段階を、単独のインジウムまたはインジウム合金めっき浴中で行うことは、このことにより、製造ラインが短くなり、工程全体がより効率的になるので好ましい。

【0086】

段階 *i i* に類似して、段階 *i v* は、段階 *i i . a* ~ *i i . c* に相応するかまたは段階 *i i . a* ~ *i i . c* と同一である同様の段階 *i v . a* ~ *i v . c* を含むことができる。上述のとおり、段階 *i i . a* および *i v . a* のインジウムまたはインジウム合金めっき浴は好ましくは同一である。また、基板は、インジウムまたはインジウム合金の堆積および除去段階全てについて（段階 *i i* および *i v* を含む）、インジウムまたはインジウム合金め

き浴中に留まることができる。

【0087】

好ましくは、第2のインジウムまたはインジウム合金の電解堆積は、開路電位よりも高いカソード電位を使用する定電位の堆積工程である。

【0088】

段階 i v における第2のインジウムまたはインジウム合金層の電解堆積のために好ましい電位は、 $-0.8 \sim -1.4$ V、さらにより好ましくは -0.85 V ~ -1.3 V、さらにより好ましくは $-0.9 \sim -1.2$ V にわたる。

【0089】

段階 i v における第2のインジウムまたはインジウム合金層の電解堆積のための時間は、好ましくは0.1秒から、所望の厚さのインジウム層が得られるまでにわたる。それは好ましくは1~60秒、より好ましくは5~30秒にわたる。

10

【0090】

本発明の好ましい実施態様において、段階 i i および段階 i v におけるインジウムまたはインジウム合金の電解堆積は、開路電位よりも高いカソード電位を使用する定電位のインジウム堆積工程である。より好ましくは、段階 i i におけるインジウムまたはインジウム合金の電解堆積のために使用される電位と、段階 i v におけるインジウムまたはインジウム合金の電解堆積のために使用される電位とは同一であり、なぜなら、このことにより工程制御が容易になるからである。

【0091】

20

本発明による方法は、任意に段階 v および v i を含む：

v . 第2のインジウムまたはインジウム合金層を部分的または完全に除去する段階、

v i . 段階 v において得られた表面の少なくとも一箇所の上に第3のインジウムまたはインジウム合金を堆積する段階。

【0092】

段階 i v の完了後、前記方法に段階 v および v i を含める。本発明の手段内で、段階 v および v i を1回より多く繰り返して、所望の厚さの金属間相およびインジウムまたはインジウム合金層が得られるまで、第4、第5の、またはより高次のインジウムまたはインジウム合金層を形成することも可能である。第2のインジウムまたはインジウム合金層（またはより高次のインジウムまたはインジウム合金層）を部分的にのみ除去して、インジウムまたはインジウム合金堆積物を構築することが好ましい。部分的にとは、段階 i v において堆積されたインジウムまたはインジウム合金の少なくとも20質量%または40質量%または60質量%または80質量%が、改質された表面上に残ることを意味する。

30

【0093】

段階 i i i について記載されたパラメータは、段階 v（またはその繰り返し）についても有用である。また、段階 i v についてのパラメータは、段階 v i（またはその繰り返し）について用いることができる。

【0094】

複合相層と、その上の全てのインジウムまたはインジウム合金層との合計の厚さは、好ましくは1~1000 nm、より好ましくは50~800 nm、およびさらにより好ましくは100~500 nm にわたる。

40

【0095】

前記方法が以下の段階を含み、これを下記の順序で行うことが好ましい：

i . 少なくとも1つの金属または金属合金表面を有する基板を準備する段階、

i . a . 少なくとも1つの金属または金属合金表面を任意に前処理する段階、

i i . 第1のインジウムまたはインジウム合金層を、前記表面の少なくとも一箇所の上に電解堆積する段階、ここで、複合相層が前記表面の金属または金属合金の一部、および前記第1のインジウムまたはインジウム合金層の一部で形成される、

i i i . 前記複合相層になっていない前記第1のインジウムまたはインジウム合金層を、部分的または完全に電解剥離する段階、

50

i v . 段階 i i i において得られた表面の少なくとも一箇所の上に、第 2 のインジウムまたはインジウム合金層を堆積する段階、

v . 前記第 2 のインジウムまたはインジウム合金のインジウム層を部分的または完全に、任意に電解剥離する段階、および

v i . 段階 v において得られた表面の少なくとも一箇所の上に第 3 のインジウムまたはインジウム合金層を任意に堆積する段階。

【 0 0 9 6 】

より好ましくは、第 2 のインジウムまたはインジウム合金層の堆積は、段階 i v におけるインジウムまたはインジウム合金の電解堆積である。これは、さらなるインジウムまたはインジウム合金堆積物（例えば段階 v i など）の形成にも該当する。

10

【 0 0 9 7 】

図 2 は模式的な電流・電圧曲線を示す。この曲線において、インジウムまたはインジウム合金の電解堆積およびその剥離のために好ましい電位の範囲が描かれる。

【 0 0 9 8 】

段階 i i および / または段階 i v におけるインジウムまたはインジウム合金の好ましい電解堆積は、開路電位よりも高いカソード電位を使用する定電位のインジウム堆積工程である。好ましくは、インジウムまたはインジウム合金の電解堆積のために用いられる電位は、電流・電圧曲線の最小値から、電流・電圧曲線の、よりカソード側の変曲点またはよりカソード側の極大値までにわたる。該曲線の最小値は、開路電位よりもカソード側である。上記で定義された電位を選択することによって、水素の形成が最小化され、工程全体

20

【 0 0 9 9 】

複合相層、特に金属間相を除去するために必要な電位は、インジウムを剥離するために必要な電位よりも高いアノード電位を有する。好ましくは、開路電位よりも高いアノード電位での定電位の剥離工程が使用される。定電位の剥離工程のための電位は、より好ましくは開路電位から、電流・電圧曲線と、電圧軸との交点（開路電位よりもアノード側）または次の極小値までにわたる。この好ましい範囲は、平滑なインジウム相の堆積のために必要とされる複合相層（または金属間相）が除去されることなく、インジウムまたはインジウム合金が選択的に剥離されることを可能にする。

【 0 1 0 0 】

30

意外にも、複合相層上、および特に金属間相上へのインジウムまたはインジウム合金の堆積が、平滑なインジウムまたはインジウム合金堆積物をもたらすことが判明した。島状構造の形成を、著しく低減するか、または完全に防止することができる（例 1 と 2 の比較）。そのような平滑なインジウムまたはインジウム合金堆積物は、特に電子産業における様々な用途、例えばフリップチップ装置のために、およびはんだ接続の形成において有用である。

【 0 1 0 1 】

本発明による全工程を行うために、単独のインジウムまたはインジウム合金めっき浴が必要とされないことが本発明の利点である。電位（つまり堆積 / 剥離のモード）を変化させることによって、本発明による全ての工程を単独のインジウムまたはインジウム合金めっき浴で行うことができる。

40

【 0 1 0 2 】

本発明による方法は、さらなる濯ぎおよび乾燥段階を任意に含む。濯ぎは、典型的には溶剤、例えば水を用いて行われる。乾燥を、当該技術分野において公知の任意の手段、例えば基板を熱風流に供すること、またはそれらを熱い炉内に入れることによって実施できる。

【 0 1 0 3 】

本発明による方法は、少なくとも 1 つの金属または金属合金表面を有する物品であって、

a) 少なくとも 1 つの金属または金属合金表面、

50

b) インジウムまたはインジウム合金と、前記表面からの金属または金属合金とで形成される複合相層、および

c) 本発明による方法によって形成された1つまたはそれより多くのインジウムまたはインジウム合金層を、この順で含む前記物品を提供するために有用である。

【0104】

前記の層配列を含む基板は、本願において「完成基板」と称される。

【0105】

好ましくは、完成基板は、インジウムまたはインジウム合金と、基板の金属または金属合金表面からの金属または金属合金とで作られる金属間相を含む。

10

【0106】

1つまたはそれより多くのインジウムまたはインジウム合金層は、複合相層と合わせて完成基板中で、1~1000nm、より好ましくは50~800nm、さらにより好ましくは100~500nmの厚さを有する。完成品は、本発明による方法によって製造される。

【0107】

以下の限定されない実施例により、本発明をさらに説明する。

【実施例】

【0108】

一般的な手順

20

試料として、NiシートまたはNiめっきされた真鍮シートを使用し、それらをガルバノテープ（ピニルテープ 471、3M社製）でテープ付けして、所望の開口サイズにした。

【0109】

基板（「試料」と称する）のニッケル表面は、面積4cm²を包含した。その上にインジウムまたはインジウム合金を堆積する前に、試料を洗浄し、且つ従来の手段、つまり脱脂および10%のHClによる穏やかな酸洗いによってエッチングした。通常、Niストライク堆積によって行われるようなNi表面の強い活性化はこの場合は不要であり、なぜなら、試料を酸性のインジウムまたはインジウム合金めっき浴中で処理することにより、Ni表面が十分に活性化されるからである。脱イオン水での最後の濯ぎの後、試料はすぐ

30

【0110】

電気化学的分析（開路電位を測定する段階に関する）

Novaソフトウェアによって制御されたAutolabポテンシostat（Metrohm）を、電気化学的な調査のための電源として使用した。電流対電圧曲線を、三電極設定を使用して、掃引速度10mV/s（対Ag⁺ | AgCl参照）で記録した。

【0111】

表面粗さ

インジウムまたはインジウム合金層のトポグラフィーを、白色光干渉計（Atos GmbH）を用いて評価した。表面粗さを測定するための画像のサイズは、面積60×60μmであった。表面粗さは、NanoScope Analysisソフトウェアによって計算された。トポグラフィーのデータから推測される値は、平均粗さS_aに相応して与えられる。表面粗さは、通常、粗さが最も顕著である試料の中心で測定された。

40

【0112】

層の厚さ

層厚は、各々の基板の5つの点で、XRFによって、XRF機器Fischer scope XDV-SDD（Helmut Fischer GmbH、ドイツ）を使用して測定された。堆積物の層状構造を仮定して、層厚をかかるXRFデータから計算できる。

【0113】

例1（比較）：

50

105 g/Lの硫酸インジウム、150 g/Lのスルファミン酸ナトリウム、26.4 g/Lのスルファミン酸、45.8 g/Lの塩化ナトリウム、8.0 g/Lのグルコース、および2.3 g/Lのトリエタノールアミンを含有するインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を、脱イオン水中で全ての成分を溶解させることによって調製した。

【0114】

試料に直接適用された際の上述の浴の電流・電圧曲線を図3に示す。この電流・電圧曲線を、インジウムの堆積のために有用な作用電位を同定するために使用し、それは-1.1 Vであると測定された。

【0115】

次いで、ニッケル表面を有する基板（試料）を、前記インジウムまたはインジウム合金めっき浴中に20 で浸漬して、その上にインジウムを堆積する。インジウムの堆積のための電位は-1.1 Vであった。0.55 C/cm²の電荷が適用されるまで堆積を続けた。次いで試料をインジウムまたはインジウム合金めっき浴から取り出し、濯ぎ、そして乾燥させた。

【0116】

このインジウム堆積の後、試料を分析した。試料の表面は平均粗さ $S_a = 180$ nmを有した。表面は、曇っており、光沢のない外観であった。表面トポグラフィー（図4A）から、表面が島状構造を示すことが理解できる。高さ数百ナノメートル（または1 μmをも上回る）の多くのインジウム構造があり、且つ、インジウムが堆積されていないか、または遙かに少ないインジウムしか堆積されていない多くの場所があった。

【0117】

例2（本発明）：

ニッケル表面を有する基板（試料）を、実施例1のインジウムまたはインジウム合金めっき浴中に20 で浸漬して、その上にインジウムを堆積した。インジウムの堆積のための電位は-1.1 Vであった（段階i i）。15秒後、電位を-0.3 Vに変更して、複合相層からインジウムを剥離した（段階i i i）。電流が一定になったらすぐに（それは、複合相層になっていないインジウムの実質的に全てが除去されたことを示す）、電位を再度-1.1 Vに変更した。0.55 C/cm²の総電荷が適用されるまで堆積を続けた（段階i v）。次いで試料をインジウムまたはインジウム合金めっき浴から取り出し、濯ぎ、そして乾燥させた。

【0118】

図3に示される電流・電圧曲線から、インジウムの堆積および剥離のために有用な作用電位を得ることができる。このインジウム堆積の後、試料を分析した。目視検査によれば、表面は比較例1において得られた試料表面よりも遙かに一様であり、且つ遙かに曇っていなかった。試料の表面は平均粗さ $S_a = 111$ nmを有した。

【0119】

表面トポグラフィーから、表面が、比較例の表面よりも遙かに均質であることが理解できる。インジウムは複合相層上に堆積されたため、島状構造にはならなかった。

【0120】

例3（比較）：

例1において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、ルテニウム表面を有する基板上に堆積した。電流・電圧曲線を、インジウムの堆積のために有用な作用電位を同定するために使用し、この場合、それは-1.4 Vであると測定された。それ以外では、例1と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は、平均粗さ $S_a = 75.3$ nmを有し、且つ相対的な表面積の増加（RSAI）は13.7%であった。

【0121】

例4（本発明）：

例2において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、ルテニウム表面を有する基板上に堆積した。電流・電圧曲線を、インジウムの堆積のために有用な作用電位を同定す

10

20

30

40

50

るために使用し、この場合、それは - 1 . 4 V であると測定された。それ以外では、例 2 と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は、平均粗さ $S_a = 49.1 \text{ nm}$ を有し、且つ相対的な表面積の増加 (R S A I) は 3 . 1 % であった。

【 0 1 2 2 】

この本発明の例において得られた平均粗さは、対応の比較例 3 から得られた値より約 3 5 % 低かった。

【 0 1 2 3 】

例 5 (比較) :

例 1 において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、C o W P (コバルトタンゲステンリン合金) 表面を有する基板上に堆積した。電流・電圧曲線を、インジウムの堆積のために有用な作用電位を同定するために使用し、この場合、それは - 1 . 2 V であると測定された。それ以外では、例 1 と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は平均粗さ $S_a = 80 \text{ nm}$ を有した。

【 0 1 2 4 】

例 6 (本発明) :

例 2 において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、C o W P (コバルトタンゲステンリン合金) 表面を有する基板上に堆積した。電流・電圧曲線を、インジウムの堆積のために有用な作用電位を同定するために使用し、この場合、それは - 1 . 2 V であると測定された。それ以外では、例 2 と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は平均粗さ $S_a = 61 \text{ nm}$ を有した。

【 0 1 2 5 】

この本発明の例において得られた平均粗さは、対応の比較例 5 から得られた値より約 2 4 % 低かった。

【 0 1 2 6 】

例 7 (比較) :

例 5 において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、C o W P (コバルトタンゲステンリン合金) 表面を有する基板上に堆積したが、この場合、インジウムの堆積のための作用電位を - 1 . 4 V に設定した。それ以外では、例 5 と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は平均粗さ $S_a = 64 \text{ nm}$ を有した。

【 0 1 2 7 】

例 8 (本発明) :

例 6 において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、C o W P (コバルトタンゲステンリン合金) 表面を有する基板上に堆積したが、この場合、インジウムの堆積のための作用電位を - 1 . 4 V に設定した。それ以外では、例 6 と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は平均粗さ $S_a = 39 \text{ nm}$ を有した。

【 0 1 2 8 】

この本発明の例において得られた平均粗さは、対応の比較例 7 から得られた値より約 3 9 % 低かった。

【 0 1 2 9 】

例 9 (比較) :

例 1 において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、パラジウム表面を有する基板上に堆積した。電流・電圧曲線を、インジウムの堆積のために有用な作用電位を同定するために使用し、この場合、それは - 1 . 2 V であると測定された。それ以外では、例 1 と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は平均粗さ $S_a = 30.3 \text{ nm}$ を有した。

【 0 1 3 0 】

例 10 (本発明) :

例 2 において概説した方法を繰り返し、且つインジウムを、パラジウム表面を有する基板上に堆積した。電流・電圧曲線を、インジウムの堆積のために有用な作用電位を同定するために使用し、この場合、それは -1.2 V であると測定された。それ以外では、例 2 と同じパラメータおよび同じインジウムまたはインジウム合金の水性めっき浴を使用した。試料の表面は平均粗さ $S_a = 28.7\text{ nm}$ を有した。作用電位が -1.3 V に設定された場合、平均粗さ $S_a = 27.8\text{ nm}$ であった。

【0131】

この本発明の例において得られた平均粗さは、対応の比較例 9 から得られた値よりそれぞれ約 5.5% および 9% 低かった。

【0132】

本発明の他の実施態様は、この明細書を考慮すること、または本願内に開示される発明を実施することから、当業者には明らかになる。明細書および実施例は例示的なものに過ぎず、本発明の本当の範囲は、以下の特許請求の範囲によってのみ定義される。

10

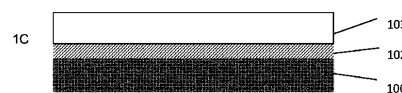
【図 1 A】



【図 1 B】



【図 1 C】



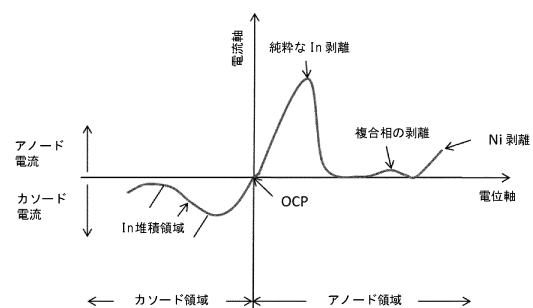
【図 1 D】



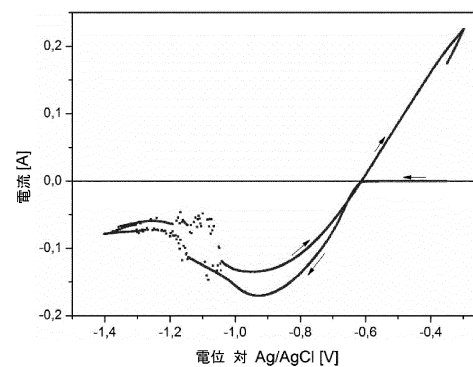
【図 1 E】



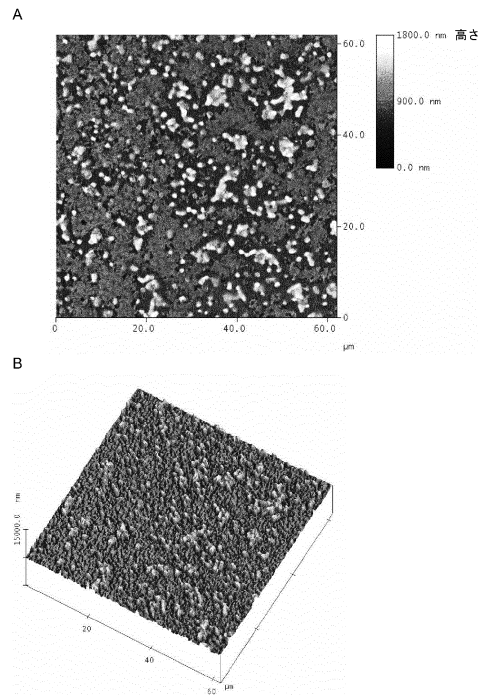
【図 2】



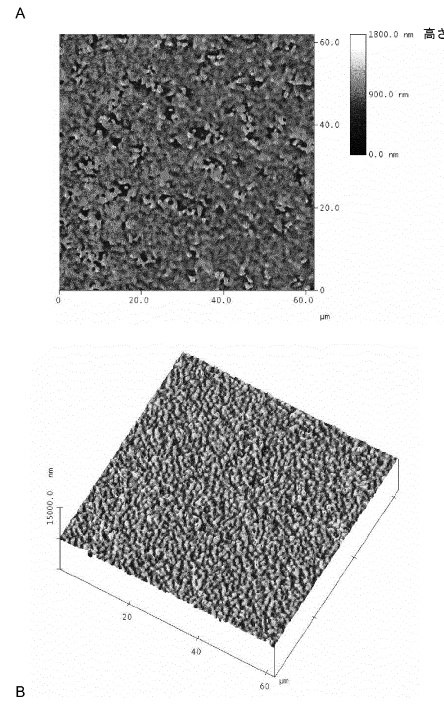
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 5 D 5/10

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 グリゴリー ヴァジェニン

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 ヤン シュベアリング

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 シュテファン ピーパー

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 マウロ カステッラーニ

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 アンドレアス キアプス

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 ディアク ローデ

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

審査官 ▲辻▼ 弘輔

(56)参考文献 特表2012-506628(JP,A)

特開2015-117424(JP,A)

特表2009-532588(JP,A)

特開2004-204351(JP,A)

特開2002-249887(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 D 5 / 0 0 - 7 / 1 2

C 2 3 C 2 8 / 0 0 - 2 8 / 0 4