201831724

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201831724 A

(43)公開日： 中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106144797 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl.： *C23C18/52 (2006.01)* *C23C18/54 (2006.01)*
H01L21/208 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/28 歐洲專利局 16207103.9

(71)申請人：德商德國艾托特克公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國

(72)發明人：圖娜 凱迪爾 TUNA, KADIR (DE) ；奇連 亞德 KILIAN, ARND (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

錫電鍍浴液及於基板之表面上沉積錫或錫合金之方法

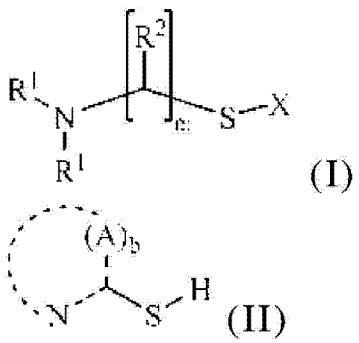
TIN PLATING BATH AND A METHOD FOR DEPOSITING TIN OR TIN ALLOY ONTO A SURFACE OF A SUBSTRATE

(57)摘要

本發明係關於一種錫電鍍浴液，其包含錫離子、至少一種選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之錯合劑及含氮及硫穩定添加劑及作為適於將錫離子還原成金屬錫之還原劑之鈦(III)離子。本發明另外揭示於基板之表面上沉積錫或錫合金之方法。該錫電鍍浴液係特別適用於電子及半導體工業。

The present invention concerns a tin plating bath comprising tin ions; at least one complexing agent selected from the group consisting of pyrophosphate ions, linear polyphosphate ions and cyclic polyphosphate ions and a nitrogen and sulfur containing stabilizing additive and titanium (III) ions as a reducing agent suitable to reduce tin ions to metallic tin. The present invention further discloses a method of depositing tin or a tin alloy onto a surface of a substrate. The tin plating bath is particularly suitable to be used in the electronics and semiconductor industry.

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】

錫電鍍浴液及於基板之表面上沉積錫或錫合金之方法

【英文發明名稱】

TIN PLATING BATH AND A METHOD FOR DEPOSITING TIN OR TIN ALLOY ONTO A SURFACE OF A SUBSTRATE

【技術領域】

本發明係關於錫電鍍浴液，特定言之無電式(自催化)錫電鍍浴液，及於至少一個基板之至少一個表面上沉積錫或錫合金之方法。

【先前技術】

錫及錫合金在電子零件(諸如印刷電路板、IC基板及半導體晶圓)上之沉積係尤其用作此等電子零件之後期製造步驟中之可焊接及可接合修整。

錫及錫合金沉積通常在金屬接觸區域(諸如接觸墊及凸點結構)上形成。該等接觸區域係通常由銅或銅合金製成。假使可電接觸此等接觸墊用於沉積錫及錫合金層，則此等層可藉由習知電鍍方法沉積。然而，於許多情況下，個別接觸區域不可電接觸。於此等情況下，需應用無電式電鍍方法。工業中選擇用於無電式電鍍錫及錫合金層之方法過去為浸入式電鍍。浸入式電鍍之主要缺點為錫或錫合金沉積之有限厚度。浸入式電鍍係基於錫離子與待電鍍之金屬銅接觸區域之間之交換。對於浸入式電鍍錫或錫合金層，沉積速率隨著錫層厚度增加而大幅度下降，因為生長錫層阻礙銅對錫之交換。

通常，於此等浸入式電鍍浴液中錫係利用硫脲作為錯合劑沉積。然而，硫脲具有若干缺點。首先，其溶解來自待電鍍表面之金屬離子，特定

言之來自形成不溶殘渣之亞銅表面之銅，及其次，其係致癌物。試圖將其替換迄今普遍不成功。此外，由於接近待電鍍表面電鍍浴液流失，浸入式電鍍浴液經常顯示電鍍速率隨著時間損失及因此電鍍過程最終停止。因此，為滿足當今工業要求需錫或錫合金沉積之新穎觀念。另一種普遍使用之錯合劑為氰化物，其亦係有問題，因為其毒性及生態原因。

於期望較厚錫層或錫合金層且不可提供電連接之情況下，需自催化類型無電式電鍍過程。用於自催化電鍍錫或錫合金之電鍍浴液組合物包含(化學)還原劑。

US 2005/077186 A1揭示一種酸性電解錫電鍍浴液，其包含具有連接至不同碳原子之硫醚基及胺基之脂族錯合劑。此等硫化合物亦用於電解青銅電鍍(DE 10 2013 226 297 B3及EP 1 001 054 A2)及如於CN 1804142 A以及CN 103173807 A中所述之電解錫電鍍中。

包含水溶性錫化合物、水溶性鈦化合物及含有三價磷之有機錯合劑之自催化錫電鍍浴液揭示於WO 2008/081637 A1中。

WO 2009/157334 A1係關於包含有機錯合劑及有機硫化合物之無電式錫電鍍浴液。然而，揭示之電鍍浴液顯示電鍍速率隨時間快速損失及導致低的總電鍍速率(參見比較例)。此為此項技術中已知之許多錫電鍍浴液(特定言之無電式錫電鍍浴液)之主要缺點。

GB 1,436,645揭示一種浸入式電鍍錫電鍍浴液，其包含礦物酸及硫組分(諸如硫脲及金屬多硫化物)。

通常，習知錫電鍍浴液顯示以非常高電鍍速率開始然後電鍍速率隨使用時間顯著降低之電鍍行為。於一些情況下，電鍍速率於最早幾分鐘內給與尖峰然後一直較快下降。極不期望此行為，因為其使非常難以控制電

鍍結果(諸如沉積均勻性及厚度)。

本發明之目標

因此本發明之一個目標為克服先前技術之缺點。另一目標為提供相較於自先前技術已知之無電式錫電鍍浴液具有提高之電鍍速率之錫電鍍浴液。

另外目標為提供對積垢(例如，於製備後至少1小時或在使用期間)(充分)穩定之錫電鍍浴液。

【發明內容】

藉由發明錫電鍍浴液解決上述目標，該錫電鍍浴液包含

(a) 錫離子；

(b) 至少一種選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之錯合劑；

(c) 至少一種(獨立地)選自由含氮有機硫醇化合物及含氮有機二硫化物化合物組成之群之穩定添加劑；及

(d) 作為適於將錫離子還原成金屬錫之還原劑之鈦(III)離子。

藉由使用根據本發明之錫電鍍浴液用於於基板之至少一個表面上沉積錫或錫合金及於至少一個基板之至少一個表面上沉積錫或錫合金之方法進一步解決上述目標，該方法包括方法步驟

(i)提供該基板；及

(ii)使該基板之至少一個表面與根據本發明之本發明錫電鍍浴液接觸，

使得錫或錫合金在該基板之至少一個表面上沉積。

有利地，本發明錫電鍍浴液顯示電鍍速率隨時間最小或無損失，尤

其於使用之最早15或30分鐘內。另外，本發明錫電鍍浴液允許形成均勻錫或錫合金沉積。若同時電鍍不同尺寸面積之兩個或多個表面，則不存在或存在非常少錫或錫合金沉積之層厚度之依賴性。當使用習知電鍍浴液在具有不同尺寸面積之基板上同時沉積錫時，該電鍍通常導致不均勻覆蓋表面(尤其就錫或錫合金沉積厚度而言)。已藉由本發明克服習知錫電鍍浴液之缺點，該缺點為通常更大表面積相較於更小表面積導致更薄沉積。

本發明之另一優點為可提供具有顯著更高電鍍速率之錫電鍍浴液(參見例如，相較於比較例1及2之發明實例1及2)。

本發明之又一優點為提供具有充分初始高電鍍速率(例如，於5分鐘後)及在使用期間(例如，於15分鐘或30分鐘後)之充分高電鍍速率之錫電鍍浴液。

本發明之另一優點為可在不需有機光滑劑或表面活性劑下提供光滑錫沉積。該等錫沉積另外無目視可檢測缺陷(諸如燒焦或水泡)。

【實施方式】

整篇說明書之百分比為重量百分比(重量%)，除非另有指明。產量以理論產量之百分比給與。本說明書中給與之濃度係指整個溶液之體積或質量，除非另有指明。本文中術語「沉積」及「電鍍」可交換使用。

根據本發明之術語「烷基」包括包含環狀及/或非環狀結構元素之分支或未分支烷基，其中烷基之環狀結構元素自然需至少三個碳原子。本說明書及申請專利範圍中之C1-CX-烷基係指具有1至X個碳原子(X為整數)之烷基。C1-C8-烷基(例如)包括(尤其)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、辛戊基、己基、庚基及辛基。經取代之烷基理論上可藉由官能基置

換至少一個氫獲得。除非另有指明，否則烷基係較佳地選自經取代或未經取代之C1-C8烷基，更佳地選自經取代或未經取代之C1-C4烷基，因為其提高之水溶性。

根據本發明之術語「芳基」係指環狀芳族烴殘基，例如苯基或萘基，其中個別環碳原子可經N、O及/或S置換，例如，苯并噻唑基。此外，芳基可視情況地於各者情況下藉由官能基置換氫原子經取代。術語C5-CX-芳基係指於環狀芳族基中具有5至X個碳原子之芳基(視情況地經N、O及/或S置換)。

根據本發明之術語「烷醯基」係指由至少一個烷基與羰基(-C(O)-)組成之烴殘基。通常，烷醯基受羰基束縛。烷醯基之一個實例為乙醯基(-C(O)-CH_3)。類似地，「芳醯基」由芳基及羰基組成。芳醯基之一個實例為苯甲醯基(-C(O)-Ph)。

除非另有指明，否則上述基團經取代或未經取代。作為取代基之官能基係較佳地選自由羥基、胺基及羧基組成之群以提高處理添加劑之水溶性。若欲自某一基團中選擇一種以上殘基，則該等殘基各者係獨立地選自彼此，除非下文中另有指明。化學式中之星號意欲突顯結合位點，即，以星號結束之化學鍵意指將該化學鍵結合至另一實體(由星號表示)。

有利地，本發明錫電鍍浴液具有相較於此項技術中已知之習知錫電鍍浴液最小化之電鍍速率隨時間損失。理想地，本發明錫電鍍浴液允許恆定電鍍速率，至少持續某一時間段。

一種電鍍速率隨時間損失最小化之錫電鍍浴液及理想地一種具有恆定電鍍速率之錫電鍍浴液允許改進之過程控制，因為可容易地控制錫沉積厚度。若期望某些錫沉積厚度之沉積，則此排除冗長優化之必要性。另

外，以恆定電鍍速率形成之錫沉積相較於自具有變化電鍍速率之電鍍浴液沉積均勻得多(尤其就錫或錫合金沉積厚度而言)。因此極期望提供一種具有恆定電鍍速率之錫電鍍浴液。

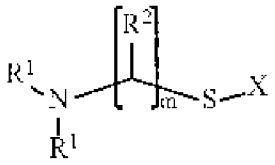
本發明錫電鍍浴液包含錫離子。錫離子之通常來源為水溶性錫鹽或水溶性錫錯合物。較佳地，錫離子為促進還原至其金屬狀態之錫(II)離子(相較於錫(IV)離子)。更佳地，錫離子之至少一個來源係選自由以下組成之群：以氧化態+II之錫之有機磺酸鹽，諸如甲烷磺酸錫(II)；硫酸錫(II)；鹵化錫(II)，諸如氯化錫(II)、溴化錫(II)；焦磷酸錫(II)；直鏈聚磷酸錫(II)；環聚磷酸錫(II)及上述之混合物。甚至更佳地，為避免錫或錫合金電鍍中之不需另外陰離子，錫離子之至少一個來源係選自由以下組成之群：焦磷酸錫(II)、直鏈聚磷酸錫(II)、環聚磷酸錫(II)及上述之混合物。或者及較佳地，錫離子可藉由金屬錫之陽極溶解製備。

本發明錫電鍍浴液中之錫離子之總濃度較佳範圍自0.02至0.2 mol/L，更佳地0.04至0.09 mol/L及甚至更佳地0.05至0.07 mol/L。可根據情況應用以上臨限值外之濃度。然而，若濃度在該等臨限值以下，則可需更長電鍍時間及於一些情況下該等臨限值以上之濃度可導致積垢。

本發明錫電鍍浴液另外包含至少一種選自由含氮有機硫醇化合物及含氮有機二硫化物化合物組成之群之穩定添加劑。該至少一種穩定添加劑含有形成硫醇部分或二硫化物部分之至少一個氮原子及至少一個硫原子。形成硫醇部分之硫原子或形成二硫化物部分之硫原子結合至烴基(例如，烷基、亞烷基(alkanediyl)、芳基或亞芳基(arenediyl))之碳原子，該碳原子亦結合至至少一個氮原子。

較佳地，該至少一種穩定添加劑係選自由以下組成之群

-根據式(I)之化合物



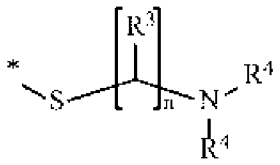
(I)

其中

m為範圍1至3之整數；

各R^1係獨立地選自氫、烷基、芳基、烷醯基及芳醯基；

各R^2係獨立地選自氫、烷基、芳基及羧基(-CO_2H)；

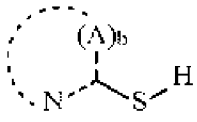


X係選自氫及 (Ia)

其中各R^3係獨立地選自氫、烷基、芳基及羧基；

各R^4係獨立地選自氫、烷基、芳基、烷醯基及芳醯基；且n為範圍1至3之整數；

-根據式(II)之化合物



(II)

其中

各A係獨立地選自由碳原子、氮原子及硫原子組成之群；

b為範圍3至4之整數；

碳原子(式(II)中描述；此碳原子連接至硫醇基且位於氮原子與A之間)、式(II)中之所有A及N形成一個經取代或未經取代之環；

其中該環(由式(II)中描述之碳原子、所有A及N形成之環)進一步與另一個經取代或未經取代、飽和或不飽和之環環化，或該環(由式(II)中描述之碳原子、所有A及N形成之環)不與任何另外環環化；

且其中該環(由式(II)中描述之碳原子、所有A及N形成之環)係飽和或不飽和。

根據式(I)及(II)之化合物均為有機含氮硫醇化合物或有機含氮二硫化物化合物，其在由一個烴基結合之至少一個氮原子及至少一個硫原子之存在下作為共同結構基元共用。

較佳地，根據式(I)之化合物中之各R^1係獨立地選自氫及烷醯基。較佳地，根據式(I)之化合物中之各R^2係獨立地選自氫及羧基。較佳地，根據式(I)之化合物中之式(Ia)中之R^3係獨立地選自氫及羧基。較佳地，根據式(I)之化合物中之式(Ia)中之各R^4係獨立地選自氫及烷醯基。較佳地，根據式(I)之化合物中之n為2。較佳地，根據式(I)之化合物中之m為2。較佳地，於當選擇X為(Ia)以形成根據式(I)之含氮有機二硫化物化合物之情況下，為了便於合成，選擇(I)之R^1及R^2及(Ia)之R^3及R^4係相同。

更佳地，R^3係獨立地選自氫及羧基，各R^4係獨立地選自氫及烷醯基；且n為2。甚至更佳地，根據式(I)之化合物係選自由半胱胺、胱胺、胱胺酸、半胱胺酸及上述之混合物組成之群。根據式(I)之化合物似乎允許特別高電鍍速率。

於根據式(II)之化合物中，硫原子(其如式(II)中所述)係經由碳原子結合，該碳原子亦攜載氮原子(其如式(II)中所述)。根據式(II)之化合物包含至少一個環外硫原子。

藉由式(II)中之碳原子、所有A及N形成之經取代或未經取代之環為五-或六員環。藉由式(II)中之碳原子、所有A及N形成之經取代或未經取代之環較佳地係不飽和，更佳地係導致改善電鍍速率穩定性之芳族。

藉由式(II)中之碳原子、所有A及N形成之環可與另一個經取代或未

經取代之環環化。該另外環係飽和或不飽和，較佳地不飽和，更佳地芳族，甚至更佳地各自苯衍生物(因此與藉由式(II)中之碳原子、所有A及N形成之環形成一個苯環化環，諸如苯并噻唑)。特定言之，藉由式(II)中之碳原子、所有A及N形成之經取代或未經取代之環為五-或六員環或其苯環化衍生物。

較佳地，式(II)中描述之緊鄰攜載環外硫醇基及氮原子之碳原子之A係選自由碳原子及硫原子組成之群。此於一些情況下導致改善電鍍速率穩定性。更佳地，式(II)中描述之緊鄰攜載環外硫醇基及氮原子之碳原子之A係選自由碳原子及硫原子組成之群且選擇所有其他A為碳原子。於本發明之一實施例中，選擇所有或除了一個A以外所有為碳原子。

更佳地，藉由式(II)中之碳原子、所有A及N形成之經取代或未經取代之環係選自由以下組成之群：吡咯、咪唑、三唑、四唑、吡啶、噠嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噻唑啉、噻唑、噻嗪、噻二唑及上述之苯環化衍生物，諸如苯并噻唑、苯并咪唑、吲哚等。

甚至更佳地，根據式(II)之化合物係選自由2-巰基-吡啶、2-巰基苯并噻唑、2-巰基-2-噻唑啉及上述之混合物組成之群。根據式(II)之化合物似乎允許特別恆定電鍍速率。

於本發明之一較佳實施例中，該至少一種穩定劑係選自由半胱胺、胱胺、胱胺酸、半胱胺酸、2-巰基吡啶、2-巰基苯并噻唑、2-巰基-2-噻唑啉及上述之混合物組成之群。

以上化合物可作為單獨穩定添加劑或作為獨立地選自上述之該等化合物中之兩者或多者之混合物使用。於本發明之一實施例中，該至少一種穩定添加劑為根據式(I)之化合物。於本發明之另一實施例中，該至少一

種穩定添加劑為根據式(II)之至少一種化合物。於本發明之又一實施例中，該至少一種穩定添加劑為根據式(I)之至少一種化合物及根據式(II)之至少一種化合物。

本發明錫電鍍浴液中之所有穩定添加劑之總濃度較佳範圍0.5至100 mmol/L，更佳地1至20 mmol/L，甚至更佳地5至10 mmol/L及又甚至更佳地6至8 mmol/L。可根據情況應用以上臨限值外之濃度。然而，若濃度係低於該等臨限值，則本發明之積極效果可能不夠明顯及於一些情況下濃度在該等臨限值以上不進一步增加效益而僅增加成本。

本發明錫電鍍浴液另外包含至少一種選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之錯合劑(此項技術中亦稱作螯合劑)。可適宜使用該等螯合劑中之兩者或多者之混合物。焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子之適宜來源為各自水溶性化合物及錯合物(諸如鹽及酸)。較佳來源為各自鹽(諸如鹼性鹽(例如，鈉、鉀)、氫鹽(例如，焦磷酸氫鈉)、銨鹽及各自酸(諸如焦磷酸、三聚磷酸及三金屬磷酸)及上述之混合物。

本發明錫電鍍浴液中之所有錯合劑之總濃度較佳範圍自0.1至3.5 mol/L，更佳地自0.1至2 mol/L及甚至更佳地自0.15至1.5 mol/L，又甚至更佳地自0.2至1.2 mol/L及還甚至更佳地自0.25至1.0 mol/L及最佳地自0.5至1.0 mol/L。可根據特定情況應用以上臨限值外之濃度。然而，若濃度低於該等臨限值，則本發明錫電鍍浴液之穩定性可係不足，此導致積垢，及於一些情況下濃度在該等臨限值以上可降低本發明錫電鍍浴液之電鍍速率。錯合劑實現本發明錫電鍍浴液之各種功能。其首先發揮該浴液之pH之緩衝作用。其次，其防止錫離子之沉澱及第三，降低游離(即，不錯

合之錫離子)錫離子之濃度。特定言之，因為兩個最後確定之原因，以相對於錫離子莫耳過剩使用至少一種錯合劑為本發明之較佳實施例。較佳地，選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之所有錯合劑對錫離子之莫耳比率為至少1:1。更佳地，選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之所有錯合劑對錫離子之莫耳比率範圍自2/1至25/1，甚至更佳地2.5至20/1，還甚至更佳地5/1至15/1，最佳地7.5/1至12.5/1。

本發明錫電鍍浴液為無電式(自催化)錫電鍍浴液。本文中術語「無電式錫電鍍浴液」及「自催化錫電鍍浴液」可交換使用。於本發明之上下文中，無電式電鍍應理解為藉助(化學)還原劑(本文中稱作「還原劑」)之自催化沉積。在無電式與浸入式電鍍浴液之間應有區別。後者不需要添加(化學)還原劑，但依賴該浴液中之金屬離子與來自基板(例如，銅(見上))之金屬組分之交換。因此，彼等兩種類型之鍍浴液之間存在根本差異。

因此本發明無電式錫電鍍浴液包含至少一種適於將錫離子還原成金屬錫之還原劑。使用鈦(III)離子作為該至少一種還原劑。鈦(III)離子可作為水溶性鈦(III)化合物添加。較佳鈦(III)化合物係選自由氯化鈦(III)、硫酸鈦(III)、碘化鈦(III)及甲烷磺酸鈦(III)組成之群。或者，本發明錫電鍍浴液可由鈦(IV)離子源或鈦(III)及鈦(IV)離子之混合物組成及在使用之前藉由將鈦(IV)離子電化學還原成鈦(III)離子活化，如於US 6,338,787中所述。特定言之，如於WO 2013/182478 A2中(例如，其中於圖1中)所述之再生電池及藉由該文獻描述之方法亦有助於此目的。

較佳地，本發明無電式(自催化)錫電鍍浴液中之所有還原劑之總濃度範圍自0.02 mol/L至0.2 mol/L，更佳地0.04 mol/L至0.15 mol/L及甚至更

佳地0.05至0.08 mol/L。

發明者出人意料地發現以上錯合劑與上文中描述之穩定添加劑之組合可達成本說明書中描述之有益效果，諸如在使用期間及隨時間維持本發明錫電鍍浴液之電鍍速率。另外，該組合相較於其他穩定添加劑及/或錯合劑允許於使用5分鐘或10分鐘或20分鐘或30分鐘後獲得更高電鍍速率。

本發明錫電鍍浴液為水溶液。此意指主要溶劑為水。視情況地添加可與水混合之其他溶劑(諸如包括醇、二醇及二醇醚之極性有機溶劑)。為其生態良性特徵起見，較佳地僅使用水(即，基於所有溶劑計99重量%以上，更佳地基於所有溶劑計99.9重量%以上)。

本發明錫電鍍浴液通常具有中性或鹼性pH值。因此本發明錫電鍍浴液之pH值通常為7或更高。較佳地，本發明錫電鍍浴液之pH值範圍自7至9，更佳地7.5至8.5及甚至更佳地8.0至8.3。此等pH範圍允許具有改善電鍍速率之維持或理想地具有恆定電鍍速率之穩定錫電鍍浴液。

視情況地，本發明錫電鍍浴液包含至少一種pH調節劑。該pH調節劑為酸、鹼或緩衝化合物。較佳酸係選自由無機酸及有機酸組成之群。無機酸係較佳地選自由磷酸、鹽酸、硫酸、硝酸及上述之混合物組成之群。有機酸通常為羧酸，諸如甲酸、乙酸、蘋果酸、乳酸等及上述之混合物。緩衝化合物較佳地為硼酸及/或磷酸鹽基緩衝液。該至少一種pH調節劑係通常以調整本發明錫電鍍浴液之pH值至該等範圍之濃度使用。

視情況地，本發明錫電鍍浴液除了錫離子以外亦包含至少一種另外類型之可還原金屬離子。術語「可還原金屬離子」於本發明之上下文中應理解為在給定條件(例如，典型電鍍條件及特定言之本說明書中概述之條件)下可還原至其各自金屬狀態之金屬離子。示例性地，在適用條件下，

鹼金屬離子及鹼土金屬離子通常不可還原成其各自金屬狀態。若除了錫離子以外之此另外類型之可還原金屬離子存在於錫電鍍浴液中，則當使用本發明錫電鍍浴液時，將沉積錫合金。用作接觸區域之可焊接或可接合修整之典型錫合金為錫-銀合金、錫-鉍合金、錫-鎳合金及錫-銅合金。除了錫離子以外之適宜另外類型之可還原金屬離子因此係較佳地選自由銀離子、銅離子、鉍離子及鎳離子組成之群。

可選的銀離子、鉍離子、銅離子及鎳離子之來源係選自水溶性銀、鉍、銅及鎳化合物。較佳水溶性銀化合物係選自由硝酸銀、硫酸銀、氧化銀、乙酸銀、檸檬酸銀、乳酸銀、磷酸銀、焦磷酸銀及甲烷磺酸銀組成之群。較佳水溶性鉍化合物係選自由硝酸鉍、氧化鉍、甲烷磺酸鉍、乙酸鉍、碳酸鉍、氯化鉍及檸檬酸鉍組成之群。較佳水溶性銅化合物係選自由硫酸銅、烷基磺酸銅(諸如甲烷磺酸銅)、鹵化銅(諸如氯化銅)、氧化銅及碳酸銅組成之群。水溶性鎳化合物之較佳來源係選自由氯化鎳、硫酸鎳、乙酸鎳、檸檬酸鎳、磷酸鎳、焦磷酸鎳及甲烷磺酸鎳組成之群。

較佳地，除了錫離子以外之至少一種另外類型之可還原金屬離子之濃度範圍自0.01 g/L至10 g/L，更佳地0.02 g/L至5 g/L。

於本發明之一個實施例中，本發明錫電鍍浴液係實質上不含除錫離子以外之另外可還原金屬離子。此意指另外可還原金屬離子之量為1 mol-%或更少(基於錫離子之量計)。較佳地，僅錫離子作為可還原金屬離子存在於錫電鍍浴液中。然後，將藉由使用錫電鍍浴液沉積純錫。

較佳地，本發明錫電鍍浴液係不含有機膦化合物，諸如氮基三(亞甲基磷酸酯) (NTMP)，尤其該等化合物中磷原子係以氧化態+III之有機膦化合物。發明者已發現此等化合物偶爾對電鍍速率有負面影響及隨時間及在

含有此等有機膦化合物之錫電鍍浴液之使用期間增加電鍍速率損失。

較佳地，本發明錫電鍍浴液較佳地係不含硫脲，因為其急性毒性且其溶解來自金屬表面之金屬離子(例如，來自亞銅表面之銅離子)之傾向。硫脲隨時間及在含有此等化合物之錫電鍍浴液之使用期間另外增加電鍍速率損失。

較佳地，本發明錫電鍍浴液較佳地係不含氰化物離子(CN^-)，因為其毒性。於本發明之一實施例中，本發明錫電鍍浴液僅包含選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之錯合劑。

較佳地，為避免硫化氫釋放，本發明錫電鍍浴液較佳地係不含多硫化物(諸如鹼性多硫化物)。

視情況地，本發明錫電鍍浴液包含至少一種抗氧化劑。該至少一種抗氧化劑有利地抑制錫(II)離子氧化成錫(IV)離子。該至少一種抗氧化劑較佳地為羥化芳族化合物(諸如兒茶酚、雷瑣辛、氫醌、焦棓酸、α-或β-萘酚、藤黃酚)或糖基化合物(諸如抗壞血酸及山梨醇)。該等抗氧化劑通常以0.1至1 g/L之總濃度使用。

視情況地，本發明錫電鍍浴液包含至少一種表面活性劑。該至少一種表面活性劑改善具有本發明錫電鍍浴液之基板之潤濕性及因此促進錫沉積。其另外有助於沉積光滑錫沉積物。可藉由熟習此項技術者藉由常規實驗確定有用表面活性劑。該等表面活性劑通常以0.01至20 g/L之總濃度使用。

本發明錫電鍍浴液可藉由將所有組分溶解於至少一種溶劑中，較佳地出於上文中概述之原因溶解於水中來製備。一種特別有用之替代製備方法係如下：

首先，製備錫(II)離子及錯合劑於溶劑中(較佳地於水中)之溶液。其次，利用(較佳地無機)酸(諸如磷酸)將包含錯合劑及鈦(IV)鹽，通常烷氧基化鈦(IV)(因為其溶解性)之溶液酸化。然後使該溶液經受高溫以移除所有揮發組分(諸如醇等)。在鈦(IV)離子後續還原(較佳地使用恆定陰極電流電解)成鈦(III)離子之後混合兩種上述溶液及添加另外組分(諸如穩定添加劑)。

於根據本發明之方法之方法步驟(i)中，提供基板。該基板具有至少一個適於利用本發明錫電鍍浴液處理之表面。較佳地，該至少一個表面係選自由銅、鎳、鈷、金、鈀、鎢、鉭、鈦、鉑合金及任何上述之混合物組成之表面。該等表面由上述物質組成或僅包含上述，較佳地以至少50重量-%，更佳地至少90重量-%之量。基板由以上列出之全部物質製成或其僅包含由以上列出之物質製成之一或多個表面。同時或隨後處理一個以上表面亦可於本發明之含義內。

更佳地，該至少一個表面係選自由包含以下(或由以下組成)之表面組成之群：銅、鎳、鈷、金、鈀、鉑合金及任何上述之混合物。

特定言之，於根據本發明之方法中使用於電子及半導體工業中通常採用之具有上述表面中之一或多者之基板。此等基板包括(尤其)印刷電路板、IC基板、平板顯示器、晶圓、互聯裝置、球柵陣列及類似物。

視情況地，該至少一個基板經受一或多個預處理步驟。預處理步驟係此項技術中已知。預處理步驟可為(例如)清洗步驟、蝕刻步驟及活化步驟。清洗步驟通常使用包含一或多種表面活性劑之水溶液及係用於移除(例如)來自至少一個基板之至少一個表面之污染物，該等污染物對鍍鋅沉積係有害。蝕刻步驟通常採用視情況地包含一或多種氧化劑(諸如過氧化

氫)之酸性溶液以增加至少一個基板之至少一個表面之表面積。活化步驟通常需將貴金屬觸媒(最常鈀)沉積在至少一個基板之至少一個表面上以使該至少一個表面更易接受錫沉積。有時，活化步驟先於預浸步驟或由後浸步驟接替，二者係此項技術中已知。

於根據本發明之方法之方法步驟(ii)中，使待處理之基板之至少一個表面與本發明錫電鍍浴液接觸。藉由基板之至少一個表面與本發明錫電鍍浴液接觸，在至少一個基板之至少一個表面上沉積錫或錫合金。

較佳地，藉由浸入、浸塗、旋塗、噴塗、簾塗、旋轉、印刷、絲網印刷、噴墨印刷或刷塗使本發明錫電鍍浴液與各自表面接觸。於本發明之一實施例中，於水平或垂直電鍍設備中使用本發明錫電鍍浴液。

至少一個表面與本發明錫電鍍浴液之接觸時間較佳地範圍自1分鐘至4小時，更佳地15分鐘至2小時及甚至更佳地30分鐘至1小時。若需特別薄或厚錫或錫合金沉積，則以上臨限值外之接觸時間係可能。錫或錫合金沉積之較佳厚度範圍自1至30 μm，較佳地2至20 μm及更佳地4至10 μm。

施覆溫度依賴於使用之施覆方法。例如，針對浸塗、滾塗或旋塗施覆，施覆溫度通常範圍在40與90℃之間，較佳地在50與85℃之間及甚至更佳地在65與75℃之間。

視情況地，可再生本發明錫電鍍浴液。錫電鍍浴液之再生示例性地用於將鈦(IV)離子還原成鈦(III)離子。出於此目的，一種有用方法及適宜裝置述於(除其他外)EP 2 671 968 A1中。

本發明錫電鍍浴液中之組分可視情況地(例如)藉由金屬錫之陽極溶解或藉由添加上述組分(按原樣或於溶液中)補充。

視情況地，利用此項技術中已知之抗失光澤組合物後處理錫或錫合

金沉積。

本發明方法視情況地包含一或多個沖洗步驟。沖洗可藉由用至少一種溶劑處理至少一個基板之至少一個表面來完成，該至少一種溶劑視情況地包含一或多種表面活性劑。該至少一種溶劑係較佳地選自由以下組成之群：水(更佳地去離子水(DI水))、醇(諸如乙醇及異丙醇)、二醇(諸如DEG)及二醇醚(諸如BDG)及上述之混合物。

本發明方法視情況地另外包含乾燥步驟。乾燥可藉由此項技術中已知之任何方法(諸如使基板經受高溫及/或空氣乾燥)進行。

本發明另外係關於利用本發明方法或利用本發明錫電鍍浴液製造之產品。特定言之，其係關於包含利用本發明錫電鍍浴液及/或本發明方法形成之至少一種錫或錫合金沉積之印刷電路板、IC基板、平板顯示器、晶圓、互聯裝置、球柵陣列。

現將藉由參考下列非限制性實例說明本發明。

實例

如對應技術資料表(如在提交之日可獲得)中所述使用產品(濃度、參數、其他衍生物)，除非下文中不同指明。實際應用通常需至少2 μm/h之電鍍速率。

金屬或金屬合金沉積厚度之測定：沉積厚度係藉由XRF使用XRF儀器Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH, Germany)在各基板之10個位置處量測及係用於測定層厚度。藉由假設沉積之分層結構，可自此XRF資料計算層厚度。或者，利用石英晶體微量天平(SRS QCM200, Stanford Research Systems, Inc.)自石英晶體中之頻率改變測定沉積之厚度。

電鍍速率量測：電鍍速率係藉由將錫沉積厚度除以獲得該厚度所需之時間獲得。

pH值係在25℃下，利用pH計(SevenMulti S40專業 pH計，電極：具有 Ag^+- 阱之 InLab Semi-Micro-L，Mettler-Toledo GmbH，ARGENTHALTM，參考電極：3 mol/L KCl)量測。繼續量測直至pH值變得恆定，但是無論如何至少持續3分鐘。在使用之前將pH計利用藉由Merck KGaA供應之針對在7.00、9.00及12.00下之高pH值之三種標準校準。

於下列實例中之一些中，使用再生電池。下列實例中使用之再生電池揭示於WO 2013/182478(其中，圖1)中。

本發明實例1：2-巰基吡啶作為穩定添加劑含於無電式錫電鍍浴液中

1)於燒杯中，將99.1 g/L焦磷酸鉀溶解於去離子水中。然後，添加41.14 g/L焦磷酸錫(II)。將所得溶液在50℃下攪拌30分鐘以溶解焦磷酸錫(II)，接著過濾及冷卻至25℃。溶液之pH值為約8.1。

2)於另一燒杯中，將330.34 g/L (1 mol/L)焦磷酸鉀及39.17 g/L (0.4 mol/L) 85重量%正磷酸溶解於去離子水中，然後將溶液加熱至85℃。然後，緩慢添加28.42 g/L (0.1 mol/L)異丙醇鈦(IV)，此導致約7.8至7.9之pH值。然後使溶液經受高溫直至白色沉澱完全溶解及移除異丙醇。將溶液過濾及放置於再生電池中，其中向該溶液中施加恆定陰極電流(I = 20 A)，從而產生Ti(III)離子。於此處理後，溶液含有0.9 mol/L Ti(III)離子及0.1 mol/L Ti(IV)離子。

上述兩種溶液係用於製備包含下列組分之本發明錫電鍍浴液：

$c\ (Sn^{2+})$ = 45 mmol/L

c (Ti^{3+}) = 40 mmol/L

c (Ti^{4+}) = 4.5 mmol/L

c (焦磷酸鹽) = 535 mmol/L

c (2-巯基吡啶) = 6 mmol/L

pH = 8.2

然後在70℃下，將具有不同尺寸之具有複數個銅表面之球柵陣列浸入本發明錫電鍍浴液中持續30分鐘。藉由XRF量測錫沉積之厚度。結果總結於表I中。

本發明實例2：半胱胺作為穩定添加劑含於無電式錫電鍍浴液中

重複用於本發明實例1描述之方法，但是用1 mmol/L半胱胺代替2-巯基吡啶。結果總結於表I中。

比較例1：無穩定添加劑含於無電式錫電鍍浴液中

重複用於本發明實例1描述之方法，但是省略2-巯基吡啶。因此，此實例中不使用穩定添加劑。結果總結於表I中。

表I：依賴於穩定添加劑之錫沉積厚度

#	穩定添加劑	錫沉積厚度[μm]
C1	比較例1：無穩定添加劑	0.2
1	本發明實例1：2-巯基吡啶	1.8
2	本發明實例2：半胱胺	1.3

自本發明實例1及2獲得之錫沉積係光滑且不含目視可檢測缺陷(諸如水泡、燒焦及類似物)。藉由於無電式錫電鍍浴液中使用穩定添加劑，電鍍速率相較於比較例C1顯著提高。有趣地，僅使用1 mmol/L根據式(I)之穩定添加劑之本發明實例顯示幾乎與使用6倍更高濃度之根據式(II)之穩定

添加劑之本發明實例1一樣高的電鍍速率增加。當沉積錫時，兩種本發明錫電鍍浴液係穩定且不顯示任何積垢。

比較例2：NTMP代替焦磷酸鹽作為錯合劑含於無電式錫電鍍浴液中(根據WO 2009/157334 A1之方法)

將10 g/L錫(II)離子(作為氯化錫(II)提供)、50 g/L氯化鈦(III)、50 g/L 氮基三(亞甲基磷酸酯) (NTMP)及100 mg/L 2-巰基吡啶溶解於去離子水中。溶液幾乎立即形成沉澱(獨立於個別組分之添加順序)，使得其不可用於任何電鍍實驗。

熟習此項技術者自本說明書之考量或本文中揭示之本發明之實務可明瞭本發明之其他實施例。本說明書及實例僅欲視為示例性的，本發明之真正範圍係僅藉由附加請求項界定。

20183 專利案號：106144797

201831724

【發明摘要】

【中文發明名稱】

錫電鍍浴液及於基板之表面上沉積錫或錫合金之方法

【英文發明名稱】

TIN PLATING BATH AND A METHOD FOR DEPOSITING TIN OR TIN ALLOY ONTO A SURFACE OF A SUBSTRATE

【中文】

本發明係關於一種錫電鍍浴液，其包含錫離子、至少一種選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之錯合劑及含氮及硫穩定添加劑及作為適於將錫離子還原成金屬錫之還原劑之鈦(III)離子。本發明另外揭示於基板之表面上沉積錫或錫合金之方法。該錫電鍍浴液係特別適用於電子及半導體工業。

【英文】

The present invention concerns a tin plating bath comprising tin ions; at least one complexing agent selected from the group consisting of pyrophosphate ions, linear polyphosphate ions and cyclic polyphosphate ions and a nitrogen and sulfur containing stabilizing additive and titanium (III) ions as a reducing agent suitable to reduce tin ions to metallic tin. The present invention further discloses a method of depositing tin or a tin alloy onto a surface of a substrate. The tin plating bath is particularly suitable to be used in the electronics and semiconductor industry.

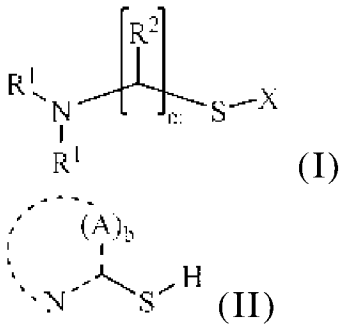
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



(I)

(II)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種無電式錫電鍍浴液，其包含：

(a)　錫離子；

(b)　至少一種選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之錯合劑；

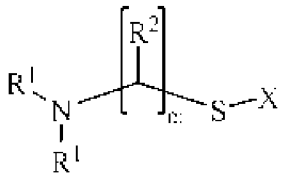
(c)　至少一種選自由含氮有機硫醇化合物及含氮有機二硫化物化合物組成之群之穩定添加劑；及

(d)　作為適於將錫離子還原成金屬錫之還原劑之鈦(III)離子。

【第2項】

如請求項1之錫電鍍浴液，其中該至少一種穩定添加劑係選自由以下組成之群

根據式(I)之化合物



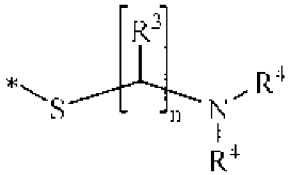
(I)

其中

m為範圍1至3之整數；

各R^1係獨立地選自氫、烷基、芳基、烷醯基及芳醯基；

各R^2係獨立地選自氫、烷基、芳基及羧基；

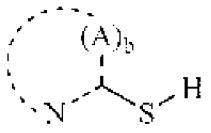


X係選自氫及 (Ia)

其中各R^3係獨立地選自氫、烷基、芳基及羧基；

各R^4係獨立地選自氫、烷基、芳基、烷醯基及芳醯基；且n為範圍1至3之整數；

根據式(II)之化合物



(II)

其中

各A係獨立地選自由碳原子、氮原子及硫原子組成之群；

b為範圍3至4之整數；

式(II)中之碳原子、所有A及N形成一個經取代或未經取代之環；該環進一步與另一個經取代或未經取代、飽和或不飽和環環化，或該環不與任何另外環環化；且該環係飽和或不飽和。

【第3項】

如請求項2之錫電鍍浴液，其中根據式(I)之化合物中之各R^1係獨立地選自氫及烷醯基。

【第4項】

如請求項2之錫電鍍浴液，其中根據式(I)之化合物中之各R^2係獨立地選自氫及羧基。

【第5項】

如請求項2之錫電鍍浴液，其中根據式(I)之化合物係選自由半胱胺、胱胺、胱胺酸、半胱胺酸及上述之混合物組成之群。

【第6項】

如請求項2之錫電鍍浴液，其中根據式(II)之化合物中之包含A及N之經取代或未經取代之環係不飽和。

【第7項】

如請求項2之錫電鍍浴液，其中藉由式(II)中之碳原子、所有A及N形成之經取代或未經取代之環係選自由吡咯、咪唑、三唑、四唑、吡啶、噠嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噻唑啉、噻唑、噻嗪、噻二唑及上述之苯環化衍生物組成之群。

【第8項】

如請求項2之錫電鍍浴液，其中根據式(II)之化合物係選自由2-巰基吡啶、2-巰基苯并噻唑、2-巰基-2-噻唑啉及上述之混合物組成之群。

【第9項】

如請求項1之錫電鍍浴液，其中選自由含氮有機硫醇化合物及含氮有機二硫化物化合物組成之群之所有穩定添加劑之總濃度範圍自0.5至100 mmol/L，較佳地2至30 mmol/L及更佳地5至10 mmol/L。

【第10項】

如請求項1之錫電鍍浴液，其中選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之所有錯合劑之總濃度範圍自0.1至3.5 mol/L。

【第11項】

如請求項1之錫電鍍浴液，其中該錫電鍍浴液係不含有機膦化合物。

【第12項】

如請求項1之錫電鍍浴液，其中該錫電鍍浴液之pH值為7或更高。

【第13項】

如請求項1之錫電鍍浴液，其中選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之所有錯合劑對錫離子之莫耳比率為至少

1:1，較佳地，選自由焦磷酸根離子、直鏈聚磷酸根離子及環聚磷酸根離子組成之群之所有錯合劑對錫離子之莫耳比率範圍自2/1至25/1，更佳地2.5至20/1，甚至更佳地5/1至15/1，最佳地7.5/1至12.5/1。

【第14項】

一種如請求項1至13中任一項之錫電鍍浴液用於在基板之至少一個表面上沉積錫或錫合金之用途。

【第15項】

一種於基板之至少一個表面上沉積錫或錫合金之方法，其包括該等方法步驟

(i)提供該基板；及

(ii)使該基板之至少一個表面與如請求項1至13中任一項之錫電鍍浴液接觸，使得錫或錫合金在該基板之至少一個表面上沉積。