



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I402380B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：098145441

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl. : C25D3/60 (2006.01)

C25D5/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/31 美國

61/204,044

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
LLC (US)

美國

(72)發明人：羅玉 LUO, YU (CN)；布朗 尼歐 D BROWN, NEIL D. (US)；圖本 麥可 P
TOBEN, MICHAEL P. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 10-60682A

US 2005/0029112A1

US 2007/0037377A1

審查人員：蔡宜君

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

無鉛錫合金電鍍組成物及方法

LEAD-FREE TIN ALLOY ELECTROPLATING COMPOSITIONS AND METHODS

(57)摘要

本發明係揭示了用於於基板上沈積錫合金之電解液組成物。該電解液組成物包括錫離子、一種或多種合金金屬之離子、黃酮化合物及二羥基雙硫化物。該電解液組成物不含鉛及氰化物。本發明亦揭示了於基板上沈積錫合金之方法及於半導體裝置上形成互聯凸塊之方法。

Disclosed are electrolyte compositions for depositing a tin alloy on a substrate. The electrolyte compositions include tin ions, ions of one or more alloying metals, a flavone compound and a dihydroxy bis-sulfide. The electrolyte compositions are free of lead and cyanide. Also disclosed are methods of depositing a tin alloy on a substrate and methods of forming an interconnect bump on a semiconductor device.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98145441 Cx5D 3/60 (2010.01)

※申請日：98.12.29 ※IPC 分類：Cx5D 5/00 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

無鉛錫合金電鍍組成物及方法

LEAD-FREE TIN ALLOY ELECTROPLATING COMPOSITIONS
AND METHODS

二、中文發明摘要：

本發明係揭示了用於於基板上沈積錫合金之電解液組成物。該電解液組成物包括錫離子、一種或多種合金金屬之離子、黃酮化合物及二羥基雙硫化物。該電解液組成物不含鉛及氰化物。本發明亦揭示了於基板上沈積錫合金之方法及於半導體裝置上形成互聯凸塊之方法。

三、英文發明摘要：

Disclosed are electrolyte compositions for depositing a tin alloy on a substrate. The electrolyte compositions include tin ions, ions of one or more alloying metals, a flavone compound and a dihydroxy bis-sulfide. The electrolyte compositions are free of lead and cyanide. Also disclosed are methods of depositing a tin alloy on a substrate and methods of forming an interconnect bump on a semiconductor device.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於無鉛錫合金電鍍組成物及方法。更具體地，本發明係關於提供改進之錫合金沈積物形態(morphology)、改進之回焊性能且可於高電流密度沈積之無鉛錫合金電鍍組成物及方法。

【先前技術】

錫及錫-鉛合金沈積物有用地用於電子工業，特別用於印刷電路板、電接觸件及電連接器、半導體、電纜管及其他相關部件之製造，其中該等沈積物之固有特性非常令人滿意。在多種電子應用中，於半導體製造業之晶圓級封裝(WLP)成為焦點。使用晶圓級封裝可將 IC 互聯件一齊製作於晶圓上，且完整的 IC 模組在晶圓被切割成晶粒之前可構建於該晶圓上。使用 WLP 可獲得的益處包括如增加之 I/O 密度、改進之操作速度、增強之功率密度及熱管理、以及減小之封裝尺寸。

WLP 之關鍵問題之一係於晶圓上構建覆晶導電互聯凸塊。該等互聯凸塊作為該半導體元件與印刷電路板之電連接或物理連接。已揭示幾種於半導體裝置上形成互聯凸塊之方法，例如焊料盤凸塊技術、蒸鍍凸塊技術、導電膠接合、模板印刷焊料凸塊技術、打線凸塊技術以及焊球置放凸塊技術。在該等技術中，咸信用於形成微間距陣列之最節省成本的技術為焊料盤凸塊技術，其包括臨時光阻電鍍掩膜與電鍍之組合。該技術被迅速採納作為高附加值組件

(如微處理器、數位信號處理器及專用集成電路)之全區域互聯凸塊技術。

用於沈積錫、錫-鉛及其他含錫之合金之電鍍方法已廣為人知，且已揭示將多種電解液用於電鍍此種金屬及合金。例如，第 4,880,507 號美國專利案揭示了用於沈積錫、鉛或錫-鉛合金之電解液、系統及製程。目前電子工業正探索錫-鉛之替代品以解決鉛之毒性問題以及由此引起的全球活動，如 RoHS 及 WEEE 命令禁止鉛之使用。錫-鉛合金之適當的替代品最好具有與用於特定應用之錫-鉛相同或足夠相似之特性。一旦發現適當的替代材料，能夠沈積該材料以賦予其所欲特性之電鍍製程之開發將成為挑戰。

工業上希望得到有效地控制沈積物之組成以防止該材料於太高溫度或太低溫度(用於特定應用之溫度)熔化。較差的組成控制可導致被處理之元件不能承受太高溫度或者在另一極端例中為焊接點形成不完全。

當被沈積之材料具有顯著不同的沈積勢能時，藉由電鍍共沈積不含鉛之錫合金之問題便呈現出來。舉例來說，當試圖沈積錫(-0.137 伏特(V))與銅(0.34V)或銀(0.799V)之合金時，問題便呈現出來。為了實現該等材料之共沈積，已揭示使用包括氰化物之電解液。例如，第 377 435 A 號蘇聯專利申請案揭示了一種自含有氰化銅(I)、氰化鉀、錫酸鈉、氫氧化鈉及 3-甲基丁醇之鍍浴電解沈積所形成之銅-錫合金。然而，該電解液組成物具有非常高濃度之氰化物，從而使通常的操作以及廢物處理具有危險性。

已知藉由電鍍共沈積該錫合金之替代方法。例如，第 6,476,494 號美國專利案揭示了銀-錫合金焊料凸塊之形成，其藉由於凸塊下方金屬化層之曝露部分上電鍍銀、於該銀上電鍍錫及回焊該結構以形成銀-錫合金焊料凸塊而實現。該銀-錫合金之組成物在該製程中很難準確控制，因為其取決於大量的須經準確控制的可變因素。例如，擴散至錫中之銀量，因此銀濃度成為回焊溫度、回焊時間、銀及錫層厚度以及其他參數之函數。另一揭示之解決錫合金之共沈積之方法包括錫電鍍，之後的合金金屬交換電鍍以及進行回焊製程。該方法典型地需要相當長的處理時間，且該合金濃度之精確控制困難。

電鍍凸塊時經常遇到的另一問題為凸塊形態。例如，通過光阻界定之通孔於凸塊金屬下方之銅或鎳上電沈積出錫-銀蘑菇形凸塊。將光阻剝離且回焊該錫-銀以形成球形凸塊。凸塊尺寸之一致性很重要，以使所有的凸塊與其於相應的覆晶元件上之電連接接觸。除了凸塊尺寸之一致性外，在凸塊回焊過程中形成低密度及體積之空隙亦非常重要。理想地，在回焊過程中無空隙形成。於該凸塊中之空隙在將凸塊與其相應的覆晶元件連接時亦可導致互聯之可靠度問題。與電鍍凸塊相關之另一問題為於凸塊表面上形成之節結，節結可以多種傳統掃描電子顯微鏡輕易地檢測到。該等節結可引起回焊空隙之形成，而表面上沈積節結係商業上不能接受的。

藉此，仍然需要解決上述問題之錫合金電鍍組成物及

方法。

【發明內容】

於本發明之一方面，本發明提供一種組成物，包括一種或多種錫離子來源；一種或多種合金金屬離子來源，該金屬離子係選自由銀離子、銅離子及鉍離子所組成之群組；一種或多種黃酮(flavone)化合物以及一種或多種具有下式之化合物： $\text{HOR}(\text{R}'')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}'')\text{OH}$ ，其中 R、R'及 R'' 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子之伸烷基。

於本發明之另一方面，本發明提供一種方法，包括：將包括下列成分之組成物與基板接觸：一種或多種錫離子來源、一種或多種合金金屬離子來源(該金屬離子係選自由銀離子、銅離子及鉍離子所組成之群組)、一種或多種黃酮化合物以及一種或多種具有下式之化合物：

$\text{HOR}(\text{R}'')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}'')\text{OH}$ ，其中 R、R'及 R'' 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子之伸烷基；以及使電流通過該組成物以於該基板上沈積錫合金。

於本發明之又一方面，本發明提供一種方法，包括提供(a)具有複數個互聯凸塊墊之半導體模(die)；(b)在該互聯凸塊墊上面形成種子層；(c)於該互聯凸塊墊上面沈積錫-合金互聯凸塊層，該沈積藉由下列步驟實現：將組成物與該半導體模接觸，該組成物包括一種或多種錫離子來源、一種或多種合金金屬離子來源(該金屬離子係選自由銀離子、銅離子及鉍離子所組成之群組)、一種或多種黃酮化合物以及一種或多種具有下式之化合物：

$\text{HOR}(\text{R}''')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}''')\text{OH}$ ，其中 R 、 R' 及 R'' 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子之伸烷基；以及 (d) 回焊該互聯凸塊層。

該錫合金組成物不含鉛及氰化物。其可沈積錫合金，該錫合金為共晶或近共晶，且與傳統錫合金電鍍組成物相比，其可於更高之電流密度及電鍍速度沈積。同樣，該錫合金組成物為低發泡性。另外，使用該錫合金組成物所沈積之互聯凸塊具有實質上一致的形態且沒有空隙或在回焊之後所形成之互聯凸塊比多種傳統錫合金電鍍組成物具有減小的空隙密度及體積。該互聯凸塊實質上亦不含節結。

【實施方式】

除了本發明另外明確說明，通篇用於本說明書之縮寫具有下列意義： $^{\circ}\text{C}$ =攝氏度； g =公克； mg =毫克； mL =毫升； L =公升； ppm =百萬分之一； μm =微米； $\text{wt}\%$ =重量百分比； A =安培； A/dm^2 以及 ASD =安培/每平方分米；以及 min. =分鐘。沈積電位係關於氫參考電極而提供。對於該電鍍製程，術語“沈積”、“塗覆”、“電鍍”及“鍍覆”可交替地通篇用於本說明書。“鹵化物”係指氟化物、氯化物、溴化物及碘化物。“共晶”係指可藉由改變組分之比例可獲得之合金之最低熔點；且與其他相同金屬之組合相比，具有明確的及最低的熔點。除非另行說明，所有百分比皆為重量比。除了該數字範圍解釋受限於邏輯上總計達 100% 之外，所有數字範圍皆包含上下限值且可以任意順序組合。

本發明之組成物包括一種或多種錫離子來源；一種或

多種合金金屬離子來源，該金屬離子係選自由銀離子、銅離子及鈹離子所組成之群組；一種或多種黃酮化合物以及一種或多種具有下式之化合物： $\text{HOR}(\text{R}'')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}'')\text{OH}$ ，其中 R 、 R' 及 R'' 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子，典型地 1 個至 10 個碳原子之伸烷基。該組成物可用來在使用傳統電鍍設備之基板上沈積錫合金。

該電解液組成物及錫合金實質上不含鉛。“實質上不含鉛”係指該組成物及該錫-合金含有 50 ppm 或更少之鉛。此外，該組成物典型地不含氰化物。氰化物主要藉由不在該組成物中使用任何包括 CN^- 陰離子之金屬鹽或其他化合物而避免。該組成物亦典型地不包括多種傳統鍍覆組成物所包括之硫脲及其衍生物。

該電解液組成物亦為低發泡性。低發泡電解液組成物在金屬鍍覆工業非常令人滿意，因為鍍覆過程中的電解液組成物發泡越多，鍍覆過程中每單位時間內鬆散的組成物組分越多。鍍覆過程中組分之損失可導致產生商業上的次等金屬沈積物。因此，工作人員必須密切監測組分濃度且補充失去的組分至其初始濃度。在鍍覆過程中監測組分濃度既枯燥又困難，因為某些重要組分以相對較低的濃度包含於鍍浴中從而使其難以準確稱量及補充以維持最有利的鍍覆表現。低發泡電解液組成物改進橫跨基板表面之合金組成之一致性及厚度一致性，且可減少夾在沈積物中之有機物及氣泡，該有機物及氣泡在回焊之後會於該沈積物中導致空隙之產生。

該組成物中之錫離子來源可為任何錫化合物水溶液。適當的錫化合物水溶液包括，但不限於鹽類，如錫鹵化物、錫硫酸鹽、錫烷基磺酸鹽、錫烷醇磺酸鹽及酸類。當使用錫鹵化物時，該鹵化物典型地為氯化物。該錫化合物典型地為錫硫酸鹽、氯化錫或烷基磺酸錫，更典型地為錫硫酸鹽或甲烷磺酸錫。該錫化合物通常可由商業上獲得或可藉由本技術領域之習知方法製備。亦可使用錫化合物水溶液之混合物。

用於該電解液組成物之錫化合物之含量取決於待沈積之膜之所欲組成及操作溫度。錫離子含量可為 5 至 100g/L，或 5 至 80g/L，或 10 至 70g/L。

所使用之一種或多種合金金屬離子係彼等有用地用於與錫形成二元、三元及四元合金者。該合金金屬係選自由銀、銅及鈹所組成之群組。合金之實例為錫-銀、錫-銅、錫-鈹、錫-銀-銅、錫-銀-鈹、錫-銅-鈹及錫-銀-銅-鈹。該合金金屬離子可由添加任何所欲之合金金屬之金屬化合物水溶液或金屬化合物水溶液之混合物而獲得。適當的合金-金屬化合物包括，但不限於該所欲之合金金屬之金屬鹵化物、金屬硫酸鹽、金屬烷基磺酸鹽及金屬烷醇磺酸鹽。當使用金屬鹵化物時，該鹵化物典型地為氯化物。典型地，該金屬化合物為金屬硫酸鹽、金屬烷基磺酸鹽或其混合物，更典型地為金屬硫酸鹽、金屬甲烷磺酸鹽或其混合物。該金屬化合物通常可由商業上獲得或可藉由本技術領域之習知方法製備。

用於該電解液組成物之一種或多種合金金屬化合物之含量取決於如待沈積之所欲組成及操作溫度。於該組成物之合金金屬離子含量可為 0.01 至 10g/L 或 0.02 至 5g/L。

可使用任何不會負面影響該組成物之酸水溶液。適當的酸包括，但不限於芳基磺酸、烷基磺酸(甲烷磺酸、乙烷磺酸及丙烷磺酸)、芳基磺酸(如苯基磺酸及甲苯基磺酸)及無機酸(如硫酸、磺胺酸、鹽酸、氫溴酸及氟硼酸)。典型地，該酸為烷基磺酸及芳基磺酸。雖然可使用酸之混合物，但是典型地使用單一種酸。用於本發明之酸通常可由商業上獲得或可藉由本技術領域之習知方法製備。

於該電解液組成物中之酸含量取決於所欲合金組成及操作溫度同時，該酸之含量可為 0.01 至 500g/L，或 10 至 400g/L，或 100 至 300g/L。當該組成物之錫離子及該一種或多種合金金屬離子來自金屬鹵化物化合物時，最好使用相應的酸。例如，當使用一種或多種氯化錫、氯化銀、氯化銅或氯化鋇時，最好使用鹽酸作為該酸組分。亦可使用酸之混合物。

本發明組成物中係包括一種或多種黃酮化合物。該等化合物使該錫合金沈積物具有優異的顆粒結構，且同時使得沈積自該組成物之錫合金互聯凸塊具有一致的蘑菇形態。該等黃酮化合物包括，但不限於五羥基黃酮、桑色素、全黃素、槲皮素、黃櫨素、楊梅酮、芸香苷及槲皮苷。該等黃酮化合物之含量可為 1 至 200mg/L，或 10 至 100mg/L 或 25 至 85mg/L。

一種或多種具有下式之化合物：

$\text{HOR}(\text{R}')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}')\text{OH}$ ，其中 R 、 R' 及 R'' 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子，典型地為 1 個至 10 個碳原子之伸烷基。習知的該等化合物為二羥基雙硫化物。其改進錫合金沈積形態且抑制該錫合金凸塊中空隙之形成。該等二羥基雙硫化物之含量可為 0.5 至 15g/L 或 1 至 10g/L。

該等二羥基雙硫化物之實例包括 2,4-二硫雜-1,5-戊二醇、2,5-二硫雜-1,6-己二醇、2,6-二硫雜-1,7-庚二醇、2,7-二硫雜-1,8-辛二醇、2,8-二硫雜-1,9-壬二醇、2,9-二硫雜-1,10-癸二醇、2,11-二硫雜-1,12-十二烷二醇、5,8-二硫雜-1,12-十二烷二醇、2,15-二硫雜-1,16-十六烷二醇、2,21-二硫雜-1,22-二十二烷二醇、3,5-二硫雜-1,7-庚二醇、3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、3,8-二硫雜-1,10-癸二醇、3,10-二硫雜-1,8-十二烷二醇、3,13-二硫雜-1,15-十五烷二醇、3,18-二硫雜-1,20-二十烷二醇、4,6-二硫雜-1,9-壬二醇、4,7-二硫雜-1,10-癸二醇、4,11-二硫雜-1,14-十四烷二醇、4,15-二硫雜-1,18-十八烷二醇、4,19-二硫雜-1,22-二十二烷二醇、5,7-二硫雜-1,11-十一烷二醇、5,9-二硫雜-1,13-十三烷二醇、5,13-二硫雜-1,17-十七烷二醇、5,17-二硫雜-1,21-二十一烷二醇以及 1,8-二甲基-3,6-二硫雜-1,8-辛二醇。

該一種或多種黃酮化合物與該一種或多種二羥基雙硫化物之組合提供改進之互聯凸塊形態。回焊之後該經電鍍互聯凸塊之一致性以及於該凸塊中之空隙之密度及體積

之消除或減小改進了電子裝置之元件部件之間之電連接及該裝置性能之可靠性。另外，與藉由多種傳統錫合金電鍍組成物所形成之凸塊相比，該等化合物之組合消除或減少形成於該凸塊上之節結數。

視需要地，該組成物可包括一種或多種抑制劑。典型地，該抑制劑之含量為 0.5 至 15 g/L 或 1 至 10 g/L。該等表面活性劑包括，但不限於烷醇胺、聚伸乙亞胺及烷氧基化芳香醇。適當的烷醇胺包括，但不限於經取代或未經取代之甲氧基化、乙氧基化及丙氧基化之胺，如，肆(2-羥丙基)乙二胺、2-{[2-(二甲基胺基)乙基]-甲基胺基}乙醇、N, N'-雙(2-羥乙基)-乙二胺、2-(2-胺基乙胺)-乙醇及其組合。

適當的聚伸乙亞胺包括，但不限於分子量為 800 至 750,000 之經取代或未經取代之直鏈或分支鏈聚伸乙亞胺或其混合物。適當的取代基包括羧烷基，如羧甲基、羧乙基。

適用於本發明之烷氧基化芳香醇包括，但不限於乙氧基化雙酚、乙氧基化 β -萘酚及乙氧基化壬基酚。

視需要地，一種或多種抗氧化劑化合物可用於該電解液組成物中以最小化或防止二價錫氧化之發生，例如，最小化或防止二價態氧化成四價態。適當的抗氧化劑化合物為本領域之技術人員所熟知且揭示於第 5,378,347 號美國專利案。該抗氧化劑化合物包括，但不限於基於元素周期表第 IVB 族、第 VB 族及第 VIB 族元素之多價化合物，如釩、

銱、鉍、鈦、銨及鎢之多價化合物。其中，典型地使用多價鈳化合物，如化合價為 5^+ 、 4^+ 、 3^+ 、 2^+ 之鈳。適用的鈳化合物之實例包括乙醯丙酮鈳(IV)、五氧化二鈳、硫酸鈳及鈳酸鈉。用於該組成物之該等抗氧化劑化合物之含量為 0.01 至 10g/L 或 0.01 至 2g/L。

還原劑可視需要地添加至該電解液組成物中以輔助使該錫保持於可溶、二價態。適當的還原劑包括，但不限於對苯二酚及羥基化芳香化合物，如間苯二酚及鄰苯二酚。當用於該組成物中時該等還原劑的含量為 0.01 至 10g/L 或 0.1 至 5g/L。

該電解液組成物可包括一種或多種其他添加劑。該等添加劑包括，但不限於表面活性劑及增白劑。

對於需要良好潤濕性能之應用來說，該電解液組成物可包括一種或多種表面活性劑。適當的表面活性劑為本領域之技術人員所熟知，且包括任何產生具有優異可焊性、優異所欲之糙面精整或有光整理、令人滿意之晶粒細化且在該酸性電鍍組成物中安定之沈積物之表面活性劑。可使用傳統量之表面活性劑。

光亮的沈積物可藉由將增白劑添加至本發明之電解液組成物中而獲得。該增白劑為本領域之技術人員所熟知。適當的增白劑包括，但不限於芳香醛(如氯苯甲醛)或其衍生物(如苯亞苄丙酮)。該增白劑之適當的用量為本領域之技術人員所熟知。

其他視需要之化合物可添加至該電解液組成物中以

獲得進一步晶粒細化。該等其他化合物包括，但不限於：烷氧基化物(如聚乙氧基化胺 JEFFAMINE T-403 或 TRITON RW)或硫酸鹽化烷基乙氧基化物(如 TRITON QS-15)及明膠或明膠衍生物。用於該組成物之該等其他化合物的含量為本領域之技術人員所熟知，且若存在為 0.1 至 20mL/L，或 0.5 至 8mL/L，或 1 至 5mL/L。

視需要地，一種或多種晶粒細化劑/安定劑可包括於組成物中以進一步改善電鍍操作窗。該晶粒細化劑/安定劑包括，但不限於羥基化 γ -吡喃酮(如麥芽醇、乙基麥芽醇、麴酸、甲種鴉片、可孟酸(comenic acid))、羥基化苯醌(如氯冉酸、二羥基苯醌)、羥基化萘酚(如變色酸)、蔥醌、羥基化吡啶酮、環戊二酮、羥基-呋喃酮、羥基-吡咯烷酮及環己二酮。包括於該組成物之該等化合物的含量可為 2 至 10,000mg/L 或 50 至 2000mg/L。

電鍍自該電解液組成物之錫合金可用於電子裝置之製造，如於半導體裝置上之晶圓級封裝互聯凸塊之形成。含有本發明之電解液組成物之電鍍浴典型地藉由下列方法製備：將一種或多種該酸添加至管中，再添加一種或多種該錫化合物水溶液、一種或多種該黃酮化合物、一種或多種該合金金屬化合物水溶液、一種或多種該二羥基雙硫化物、一種或多種該視需要之添加劑及餘量水。可以其他順序添加該組成物之組分。一旦該水性組成物製備完，可藉由如過濾去除非所欲材料，再典型地添加水以調節該組成物之最終體積。該組成物可藉由任何習知方法如攪拌、抽

吸或再循環以提高鍍覆速度。該電解液組成物為酸性，即具有小於 7 之 pH，典型地小於 1。

與傳統電解液組成物相比，本發明之電解液組成物可用於多種需錫合金及低發泡之鍍覆方法。鍍覆方法包括，但不限於水平或垂直晶圓鍍覆、滾筒鍍覆、掛鍍及高速鍍覆(如卷至卷鍍覆及噴鍍)。錫合金可藉由下列步驟沈積於基板上：將該電解液組成物與該基板接觸且對該電解液通電以於該基板上沈積該錫合金。可鍍覆之基板包括，但不限於銅、銅合金、鎳、鎳合金、含鎳-鐵材料、電子元件、塑膠及半導體晶圓(如矽晶圓)。可鍍覆之塑膠包括，但不限於塑膠疊合板，如絲網印刷板、特別為覆銅絲網印刷板。該電解液組成物可用於電子元件之電鍍，如導線架、半導體晶圓、半導體封裝件、元件、連接器、接觸件、晶片電容器、晶片電阻器、印刷電路板及晶圓互聯凸塊鍍覆應用。該基板可以任何本技術領域之習知方法與該電解液組成物接觸。典型地，該基板係置於含有該電解液組成物之鍍浴中。

用於鍍覆該錫-合金之電流密度取決於特定的鍍覆方法。通常而言，該電流密度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 或更大，或 1 至 $200\text{A}/\text{dm}^2$ ，或 2 至 $30\text{A}/\text{dm}^2$ ，或 2 至 $20\text{A}/\text{dm}^2$ ，或 2 至 $10\text{A}/\text{dm}^2$ ，或 2 至 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 。

該錫-合金之沈積溫度可為 15°C 或更高，或 15° 至 66°C ，或 21° 至 52°C ，或 23° 至 49°C ，但不限於此。通常而言，在特定的溫度及電流密度下，鍍覆該基板之時間越長

該沈積物越厚，而鍍覆該基板之時間越短該沈積物越薄。因此，基板停留於鍍覆組成物之時間長度可用於控制所得錫合金沈積物之厚度。通常而言，金屬沈積速度可高達如 $15\text{ }\mu\text{m/min}$ 。典型地，沈積速度可為 $1\text{ }\mu\text{m/min}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m/min}$ ，或 $3\text{ }\mu\text{m/min}$ 至 $8\text{ }\mu\text{m/min}$ 。

該電解液組成物可用於沈積多種組成之錫-合金。例如錫與一種或多種之銀、銅或鉍之合金，可含有 0.01 至 25wt% 之合金金屬及 75 至 99.99wt% 錫，或 0.01 至 10wt% 之合金金屬及 90 至 99.99wt% 錫，或 0.1 至 5wt% 之合金金屬及 95 至 99.9wt% 錫（以該合金之重量計，藉由原子吸附光譜法（“AAS”）、X 射線螢光法（“XRF”）、感應耦合電漿法（“ICP”）或差示掃描量熱法（“DSC”）測量）。對於多種應用而言，可使用合金之共晶組成。該等錫合金實質上不含鉛及氟化物。

由於該電解液組成物可用於上述多種應用中，該錫合金組成之例示性應用係以晶圓級封裝之互聯凸塊。該方法包括提供具有複數個互聯凸塊墊之半導體模、在該互聯凸塊墊上形成晶種層、藉由下列方式於該互聯凸塊墊上沈積錫-合金互聯凸塊層：將該電解液組成物與該半導體模接觸及對該電解液組成物通電以於該基板上沈積該錫合金互聯凸塊層、以及回焊該互聯凸塊層。

通常而言，裝置包括半導體基板，在該基板上形成複數個導電互聯凸塊墊。該半導體基板可為單晶矽晶圓、藍寶石上矽（SOS）基板或絕緣體上矽（SOI）基板。該導電互聯

凸塊墊可為典型地藉由物理氣相沈積(PVD)(如濺射法)所形成之一層或多層金屬、複合金屬或金屬合金。典型的導電互聯凸塊墊材料包括，但不限於鋁、銅、氮化鈦及其合金。

鈍化層係形成於該互聯凸塊墊上，且通向該互聯凸塊墊之開口係藉由蝕刻製程，典型地為乾式蝕刻形成於該鈍化層中。該鈍化層典型地為絕緣材料，如氮化矽、氮氧化矽或二氧化矽(如磷矽酸鹽玻璃(PSG))。該等材料可藉由化學氣相沈積(CVD)製程(如電漿增強 CVD(PECVD))沈積。

典型地由複數個金屬層或金屬合金層形成之凸塊下方金屬化層(UBM)結構係沈積於該裝置上。該 UBM 作為黏合劑層及待形成之互聯凸塊用電接觸底(晶種層)。形成該 UBM 結構之層可藉由 PVD(如濺射法或蒸發法)或 CVD 製程沈積。該 UBM 結構可包括，但不限於依次包括底部鉻層、銅層及上部錫層之複合結構。

該光阻層係施加至該裝置，再進行標準光微影曝光及顯影技術，以形成鍍覆掩膜。該鍍覆掩膜經由該 I/O 墊及 UBM 界定出鍍覆通孔之尺寸及位置。無限制地，該蘑菇鍍覆製程通常使用相對較薄的厚度典型地為 25 至 70 μm 之光阻層，而該通孔鍍覆製程通常使用相對較厚的厚度典型地為 70 至 120 μm 之光阻層。光刻材料可由商業上獲得且為本技術領域所普遍習知。

該互聯凸塊材料係藉由電鍍製程使用上述電鍍組成物沈積於該裝置上。互聯凸塊材料包括如錫-銀、錫-銅、

錫-銀-銅、錫-鈹、錫-銀-鈹合金及錫-銀-銅-鈹合金。該等合金可具有如上述之組成。最好使用於其共晶濃度之組成。該凸塊材料鍍覆於藉由該鍍覆通孔所界定之區域。為此，水平或垂直晶圓鍍覆系統(如噴鍍系統)係典型地使用直流(DC)或脈沖鍍覆技術。於蘑菇鍍覆製程中，該互聯凸塊材料完全填滿向上開口的通孔及該鍍覆掩膜之頂表面之一部分。這確保了沈積足夠體積之互聯凸塊材料以在回焊之後獲得所欲之球尺寸。於該通孔鍍覆製程中，該光阻厚度足夠厚從而使適當體積的互聯凸塊材料包含於該鍍覆掩膜通孔中。在鍍覆該互聯凸塊材料之前可於該鍍覆通孔中電鍍銅或鎳層。該層在回焊過程中可作為該互聯凸塊之可潤濕基底。

在沈積該互聯凸塊材料之後使用適當的溶劑剝離該鍍覆掩膜。該等溶劑為本技術領域所普遍習知。之後，使用習知技術選擇性地蝕刻該 UBM 結構，去除互聯凸塊之間及其周圍領域的所有金屬。

之後，該晶圓視需要地熔化且於回焊爐中加熱至某溫度，在該溫度下該互聯凸塊材料熔化且流成截頭的實質上的球形。加熱技術係本技術領域所習知的，包括如紅外、導熱及對流技術及其組合。該回焊之互聯凸塊通常與該 UBM 結構之邊緣同延。該熱處理步驟可於惰性氣氛或空氣中進行，該特定的製程溫度及時間取決於該互聯凸塊材料之特定的組成。

以下實施例意在進一步說明本發明，但非意欲限制本

發明之範圍。

實施例 1

藉由於 30°C 混合 50g/L 錫(來自甲烷磺酸錫)、0.4g/L 銀(來自甲烷磺酸銀)、70g/L 甲烷磺酸、8g/L 3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、1g/L 乙基麥芽酚、4g/L 乙氧基化雙酚 A(13 個環氧乙烷單元)、30mg/L 五羥基黃酮、1g/L 對苯二酚單磺酸鉀鹽及去離子水(餘量液)而製備電解液組成物。將於銅晶種上帶有 120 μm (直徑) $\times$ 50 μm (深度)光阻圖案化通孔之 4cm $\times$ 4cm 晶圓段浸入於玻璃容器中之該組成物中，且於 6A/dm²之電流密度鍍覆錫-銀層。

以 Hitachi S2460™ 掃描電子顯微鏡檢測所得錫-銀層之形態。該沈積物一致、光滑、堅實且沒有節結。

以 AAS 法測量所得該樣品之錫-銀層之銀濃度。用於測量之 AAS 設備係由 Varian, Inc.(Palo Alto, California)製造。該方法包括以下步驟：1) 去除該光阻；2) 去除該晶種層；3) 測量每個錫-銀層之重量，即平均為 10mg；4) 再將每個錫-銀層分別溶於含有 10 至 20mL 之 30-40%硝酸(若還需溶解該錫銀可添加更多硝酸)之容器中；5) 之後，將每個燒杯中之溶解的錫銀轉移至個別 100mL 燒瓶中且以去離子水補至 100mL 且混合；以及 6) 測量每份溶液之銀含量且該沈積物中之該銀之濃度使用下列公式測定： $\%Ag = [10 \times AAS_{Ag(ppm)}] / \text{重量}_{(mg)}$ 。該等錫-銀層含有平均 2.75 重量%之銀。

實施例 2

藉由於 30°C 混合 50g/L 錫(來自甲烷磺酸錫)、0.4g/L 銀(來自甲烷磺酸銀)、70g/L 甲烷磺酸、1g/L 3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、1g/L 乙基麥芽酚、4g/L 乙氧基化雙酚 A(13 個環氧乙烷單元)、10mg/L 五羥基黃酮、1g/L 對苯二酚單磺酸鉀鹽及去離子水(餘量液)而製備電解液組成物。將帶有銅晶種層、120 μm (直徑) $\times$ 50 μm (深度)光阻圖案化通孔及 5 μm 銅釘之 4cm $\times$ 4cm 晶圓段浸入於玻璃容器之該組成物中，且於 6A/dm² 之電流密度鍍覆錫-銀層。鍍覆該光阻之後，去除曝露之銅晶種層且以 Hitachi S2460™ 掃描電子顯微鏡觀察錫-銀層。該沈積物一致、光滑、堅實且沒有節結。

之後，將該錫-銀層回焊以形成凸塊且使用 WBI-Fox X 射線檢測系統檢測該等凸塊。探測器解析度為 0.3 μm 。該檢測由 Yxlon International 完成。在該等凸塊中未發現空隙。

如上述實施例 1 所述，以 AAS 法測量該等錫-銀層凸塊之銀濃度。若移除之錫-銀凸塊被銅釘黏附，因銅釘之存在，該凸塊之組成藉由使用下列公式自所測量之重量減去該銅釘之銅含量進行調節： $\%Ag = [10 \times AAS_{Ag(ppm)}] / \{ \text{重量}_{(mg)} - 0.1 \times [AAS_{Cu(ppm)}] \}$ 。該等錫-銀凸塊含有平均 3 重量%之銀。

實施例 3

藉由於 30°C 混合 50g/L 錫(來自甲烷磺酸錫)、0.4g/L 銀(來自甲烷磺酸銀)、70g/L 甲烷磺酸、8g/L 3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、1g/L 乙基麥芽酚、4g/L 乙氧基化雙酚 A(13

個環氧乙烷單元)、50mg/L 五羥基黃酮、1g/L 對苯二酚單磺酸鉀鹽及去離子水(餘量液)而製備電解液組成物。將帶有銅晶種層、 $120\mu\text{m}$ (直徑) $\times 50\mu\text{m}$ (深度)光阻圖案化通孔及 $5\mu\text{m}$ 銅釘之 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ 晶圓段浸入於玻璃容器之該組成物中，且於 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 之電流密度下鍍覆錫-銀層。鍍覆該光阻之後，去除銅晶種層且以上述掃描電子顯微鏡觀察錫-銀層之形態。該沈積物一致、光滑、堅實且沒有節結。

之後，將該錫-銀層回焊以形成凸塊且使用 WBI-Fox X 射線檢測系統檢測該等凸塊。在該等凸塊中未發現空隙。

如上述實施例 1 及實施例 2 所述，以 AAS 法分析該等錫-銀層凸塊之銀濃度。該等錫-銀凸塊具有平均 2.56 重量 % 之銀濃度。

實施例 4

藉由於 30°C 混合 50g/L 錫(來自甲烷磺酸錫)、0.4g/L 銀(來自甲烷磺酸銀)、70g/L 甲烷磺酸、5g/L 3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、1g/L 乙基麥芽酚、7g/L 乙氧基化雙酚 A(13 個環氧乙烷單元)、30mg/L 五羥基黃酮、1g/L 對苯二酚單磺酸鉀鹽及去離子水(餘量液)而製備電解液組成物。將帶有銅晶種層、 $120\mu\text{m}$ (直徑) $\times 50\mu\text{m}$ (深度)光阻圖案化通孔及 $5\mu\text{m}$ 銅釘之 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ 晶圓段浸入於玻璃容器之該組成物中，且於 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 之電流密度下鍍覆錫-銀層。鍍覆該光阻之後，去除銅晶種層且以 Hitachi 掃描電子顯微鏡觀察錫-銀層之形態。該沈積物一致、光滑、堅實且沒有節結。

之後，將該錫-銀層回焊以形成凸塊且使用 WBI-Fox X

射線檢測系統檢測該等凸塊。在該等凸塊中未發現空隙。

如上述所述，以 AAS 法分析該等錫-銀層凸塊之銀濃度。該等錫-銀凸塊具有平均 2.74 重量%之銀濃度。

實施例 5

藉由於 30°C 混合 50g/L 錫(來自甲烷磺酸錫)、0.4g/L 銀(來自甲烷磺酸銀)、67.5g/L 70%甲烷磺酸、2.7g/L 3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、1g/L 乙基麥芽酚、4g/L 乙氧基化雙酚 A(13 個環氧乙烷單元)、50mg/L 五羥基黃酮、1g/L 對苯二酚單磺酸鉀鹽及去離子水(餘量液)而製備電解液組成物。將 300ml 電解液置於 1000mL 量筒中，且於 25°C 進行曝氣。產生 20cm³ 泡沫。將一片鋼製薄膜電池測試樣板浸入薄膜電池之組成物中且於 3A 之電流下鍍覆錫-銀層 2 分鐘。所達最高沈積速度為 5.3 μ m/min。

實施例 6(比較例)

藉由於 30°C 混合 20g/L 錫(來自甲烷磺酸錫)、0.5g/L 銀(來自甲烷磺酸銀)、150g/L 70%甲烷磺酸、2g/L 3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、4g/L 乙氧基化壬基酚(14 個環氧乙烷單元)及去離子水(餘量液)而製備傳統電解液組成物。將 300ml 電解液置於 1000 mL 量筒中，且於 25°C 進行曝氣。產生安定的 600cm³ 泡沫。將一片鋼製薄膜電池測試樣板浸入薄膜電池之組成物中且於 3A 之電流下鍍覆錫-銀層 2 分鐘。所達最高沈積速度為 2.4 μ m/min。與實施例 5 之電解液組成物相比，該傳統電解液組成物具有不令人滿意的泡沫形成程度。同樣，實施例 5 之電解液組成物之沈積速度

大於傳統組成物之沈積速度。

實施例 7(比較例)

藉由於 30°C 混合 50g/L 錫(來自甲烷磺酸錫)、0.4g/L 銀(來自甲烷磺酸銀)、70g/L 甲烷磺酸、8g/L 3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、1g/L 乙基麥芽酚、4g/L 乙氧基化雙酚 A(13 個環氧乙烷單元)及去離子水(餘量液)而製備傳統電解液組成物。將帶有 120 μm (直徑) $\times$ 50 μm (深度)光阻圖案化通孔之 4cm $\times$ 4cm 銅晶種化晶圓段浸入於玻璃容器之該組成物中，且於 6A/dm²之電流密度下鍍覆錫-銀層。以 Hitachi 掃描電子顯微鏡觀察所得錫-銀層之形態。該沈積物光滑、堅實且沒有節結。但是，以 Zeiss Axiovert 100A 光學顯微鏡觀察該錫-銀層不平坦。藉此，與藉由傳統合金生產之錫-銀層相比，藉由實施例 1 至實施例 4 之錫合金組成物生產之錫-銀合金層具有改進之錫-銀形態。

【圖式簡單說明】

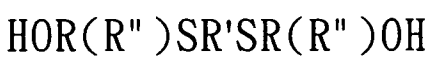
無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，包括：一種或多種錫離子來源；一種或多種合金金屬離子來源，該金屬離子係選自由銀離子、銅離子及鉍離子所組成之群組；一種或多種黃酮化合物以及一種或多種具有下式之化合物：



其中 R、R'及 R'' 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子之伸烷基，且其中該組成物不含鉛離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，進一步包括一種或多種晶粒細化劑/安定劑化合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該合金金屬離子係銀。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該一種或多種黃酮化合物係選自五羥基黃酮、金黃素、黃蘆素、芸香苷、槲皮素、楊梅酮、及槲皮苷。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，進一步包括一種或多種抑制劑。
6. 一種方法，包括：

a) 將包括下列成分之組成物與基板接觸：一種或多種錫離子來源、一種或多種合金金屬離子來源(該金屬離子係選自由銀離子、銅離子及鉍離子所組成之群組)、一種或多種黃酮化合物以及一種或多種具有下式之化合物：



其中 R、R'及 R" 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子之伸烷基，且其中該組成物不含鉛離子；以及

b) 使電流通過該組成物以於該基板上沈積錫合金。

7. 一種方法，包括：

a) 提供具有複數個互聯凸塊墊之半導體模

b) 在該互聯凸塊墊上形成晶種層

c) 藉由下列方式而於該互聯凸塊墊上沈積錫-合金互聯凸塊層：將組成物與該半導體模接觸，該組成物包括一種或多種錫離子來源、一種或多種合金金屬離子來源(該金屬離子係選自由銀離子、銅離子及鉍離子所組成之群組)、一種或多種黃酮化合物以及一種或多種具有下式之化合物：



其中 R、R'及 R" 係相同或不同，且為具有 1 個至 20 個碳原子之伸烷基，且其中該組成物不含鉛離子；以及對該電解液組成物通電以於該基板上沈積該錫合金互聯凸塊層；以及

d) 回焊該互聯凸塊層。