



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103361683 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201310192257.7

(22)申请日 2013.04.01

(30)优先权数据

13/435,683 2012.03.30 US

(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

专利权人 陶氏环球技术有限公司

(72)发明人 D·R·罗默 E·亚高迪金

李仁镐

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51)Int.Cl.

C25D 3/56(2006.01)

(56)对比文件

JP 2007046142A ,2007.02.22,说明书第6
页[0018]-[0027]、[0087]段.

JP 2007046142A ,2007.02.22,说明书第6
页[0018]-[0027]、[0087]段.

US 5972875A ,1999.10.26,第3栏第24-67
行,第4栏第1-8行.

US 6998036B2 ,2006.02.14,说明书第3栏
第59-67行,第4栏第1-27行.

US 20100216302A1 ,2010.08.26,全文.

JP H11269691A ,1999.10.05,1-10.

审查员 黄小兰

权利要求书1页 说明书16页

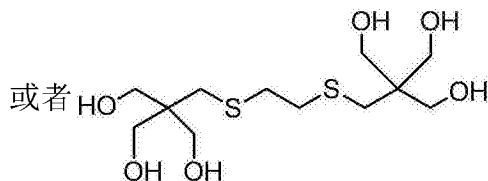
(54)发明名称

镀液和电镀方法

(57)摘要

镀液和电镀方法。本发明公开了包含特定硫化物的银电镀液以及使用这种镀液电镀含银层的方法。上述电镀液用来提供具有降低的孔洞形成率和改善的芯片(die)内均匀性的银焊料沉积。提供了一种电镀组合物,包含:镀液可溶的银离子源;水;酸性电解质;以及具有下列化学式的硫化物: $Y^1-(CR^1R^2)_m-S-(CR^3R^4)_x-S-(CR^5R^6)_n-Y^2$ 。

1. 一种电镀组合物, 包含: 镀液可溶的银离子源; 水; 酸性电解质; 以及选自下列化学式的硫化物:



其中 Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H , PO_3H_2 , 和 $CONR^7R^8$; R^1, R^2, R^5 和 R^6 各自独立地选自H, (C_1-C_4) 烷基, CO_2H 和羟基取代的 (C_1-C_6) 烷基; R^3 和 R^4 各自独立地选自H和 (C_1-C_4) 烷基; $m=1-3$; $n=1-3$; R^7 和 R^8 独立地选自H、甲基和乙基; 以及 $x=1-3$; 条件是: 当 R^1, R^2, R^5 和 R^6 中任意一个是羟基取代的 (C_1-C_6) 烷基时, 羟基键接在至少处于硫原子 γ 位置的碳原子上。

2. 权利要求1的组合物, 进一步包含镀液可溶的锡离子源。

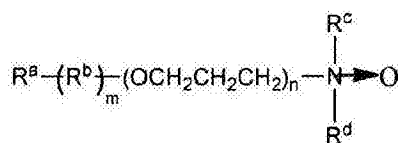
3. 权利要求1的组合物, 其中 R^1, R^2, R^5 和 R^6 各自独立地选自H, (C_1-C_2) 烷基, 和羟基取代的 (C_1-C_2) 烷基。

4. 权利要求1的组合物, 其中 Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H 和 PO_3H_2 。

5. 权利要求1的组合物, 其中 Y^1 和 Y^2 相同。

6. 权利要求1的组合物, 其中 Y^1 和 Y^2 是 CO_2H ; R^1, R^2, R^5 和 R^6 各自独立地选自H, (C_1-C_3) 烷基和羟基取代的 (C_1-C_3) 烷基; R^3 和 R^4 各自独立地选自H和 (C_1-C_3) 烷基。

7. 权利要求1的组合物, 进一步包含具有下列化学式的烷氧基化胺氧化物表面活性剂



其中 R^a 选自 (C_6-C_{22}) 烷基和取代的 (C_7-C_{22}) 芳基; R^b 是烷氧化单元; m 是0-7并且表示 R^b 的摩尔数; n 是0或1; 以及 R^c 和 R^d 各自为至少一个烷氧化单元, 并且 R^c 和 R^d 中烷氧化单元的总数为3-30。

8. 一种沉积银层的方法, 包括: 使基材与权利要求1的组合物接触; 以及施加电压, 持续一定时间, 以便在基材上沉积含银层。

镀液和电镀方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属电镀领域。具体来说,本发明涉及锡合金电镀领域。

背景技术

[0002] 金属以及金属合金在商业上很重要,特别是在通常被用作电接触,最终抛光和焊料的电子工业中。锡-铅曾经是最常见的锡合金焊料,但由于对铅的限制越来越严格,导致其使用越来越少。无铅合金,例如锡-银,锡-铜,锡-铋,锡-银-铜,以及其它合金,成为锡-铅焊料的常规替代品。这些焊料通常使用镀液,例如电镀液,沉积在基材上。

[0003] 使用金属涂层电镀工件的方法通常涉及在电镀液中的两个电极之间通过电流,其中一个电极(通常是阴极)是待镀工件。典型的银或银合金电镀液包含溶解的银离子,水,任选的一种或多种溶解的合金金属,例如锡或铜,用量足以给镀液提供导电性的酸电解质,例如甲烷磺酸,以及所有用来改善电镀均匀性和金属沉积层质量的添加剂。其中,这类添加剂包括络合剂,表面活性剂,以及晶粒细化剂。

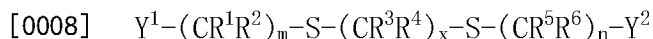
[0004] 美国专利6,998,036公开了一种包含特定硫化物或硫醇取代醚化合物的锡-银合金电镀液。唯一作为实例的化合物,3,6-二巯基-1,8-辛二醇,被发现在超期贮存或长期使用条件下聚合,导致银从电镀液中沉积出来。

[0005] 美国专利7,628,903公开了一种含有特定硫化物的常规银和银合金电镀液。该专利声称这些电镀液稳定性很好。然而,已经发现,在超期贮存或长期使用条件下,这类硫化物聚合或分解,导致银从电镀液中沉积出来。

[0006] 针对银和银合金电镀液仍然存在需求,特别是在贮存或长期使用条件下具有足够的稳定性,并且在多种应用中能够提供满足焊料性能标准的锡-银合金沉积的锡-银合金电镀液。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种电镀组合物,包含:镀液可溶的银离子源;水;酸性电解质;以及具有下列化学式的硫化物:



[0009] 其中 Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H , SO_3H , PO_3H_2 , $CONR^7R^8$ 和 OH ; R^1 , R^2 , R^5 和 R^6 各自独立地选自 H , (C_1-C_6) 烷基, CO_2H 和羟基取代的 (C_1-C_6) 烷基; R^3 和 R^4 各自独立地选自 H 和 (C_1-C_6) 烷基; $m=1-6$; $n=1-6$; R^7 和 R^8 独立地选自 H 和 (C_1-C_3) 烷基; 以及 $x=1-6$; 条件是:当 $Y^1=OH$ 时, $m=3$; 当 $Y^2=OH$ 时, $n=3$; 以及当 R^1 , R^2 , R^5 和 R^6 中任意一个是羟基取代的 (C_1-C_6) 烷基时, 羟基键接在至少处于硫原子 γ 位置的碳原子上。这样的电镀组合物可以进一步包含一种或多种合金金属以及一种或多种辅剂。

[0010] 本发明还提供了一种在基材上沉积银或银合金层的方法, 包括:使基材与下列电镀组合物接触, 其包含:镀液可溶的银离子源;水;酸性电解质;以及具有下列化学式的硫化物: $Y^1-(CR^1R^2)_m-S-(CR^3R^4)_x-S-(CR^5R^6)_n-Y^2$ 其中 Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H , SO_3H , PO_3H_2 , $CONR^7R^8$

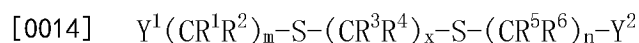
和OH; R^1, R^2, R^5 和 R^6 各自独立地选自H, (C₁-C₆)烷基, CO₂H和羟基取代的(C₁-C₆)烷基; R^3 和 R^4 各自独立地选自H和(C₁-C₆)烷基; $m=1-6$; $n=1-6$; R^7 和 R^8 独立地选自H和(C₁-C₃)烷基; 以及 $x=1-6$; 条件是: 当 $Y^1=OH$ 时, $m=3$; 当 $Y^2=OH$ 时, $n=3$; 以及当 R^1, R^2, R^5 和 R^6 中任意一个是羟基取代的(C₁-C₆)烷基时, 羟基键接在至少处于硫原子 γ 位置的碳原子上; 施加电压, 持续一定时间, 以便在基材上沉积含锡-银层。

具体实施方式

[0011] 除非另有说明, 整个发明中使用的下列缩略词具有下述含义: ASD=A/dm²=安培每平方分米; °C=摄氏度; g=克; mg=毫克; L=升; Å=埃; μ m=微米=微米; mm=毫米; min=分钟; DI=去离子的; 以及mL=毫升。除非另有说明, 所有含量为重量百分比(“wt%”)并且所有比值为摩尔比。所有数值范围均包括端点值并且以任意顺序组合, 除非数值范围总和毫无疑问地局限于100%。

[0012] 在本发明中, 术语“电镀”指的是金属电镀。“沉积”和“电镀”在本发明中可以互换使用。“卤化物”指的是氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。不定冠词“一”和“一个”既用来表示单数, 也用来表示复数。“烷基”表示直链的, 支化的和环状的烷基。“芳基”表示芳香碳环和芳香杂环。

[0013] 令人惊奇地发现, 在银或银合金电镀液中使用下列化学式的硫化物, 可以改善电镀液的稳定性



[0015] 其中 Y^1 和 Y^2 独立地选自CO₂H, SO₃H, PO₃H₂, CONR⁷R⁸和OH; R^1, R^2, R^5 和 R^6 各自独立地选自H, (C₁-C₆)烷基, CO₂H和羟基取代的(C₁-C₆)烷基; R^3 和 R^4 各自独立地选自H和(C₁-C₆)烷基; $m=1-6$; $n=1-6$; R^7 和 R^8 独立地选自H和(C₁-C₃)烷基; 以及 $x=1-6$; 条件是: 当 $Y^1=OH$ 时, $m=3$; 当 $Y^2=OH$ 时, $n=3$; 以及当 R^1, R^2, R^5 和 R^6 中任意一个是羟基取代的(C₁-C₆)烷基时, 羟基键接在至少处于硫原子 γ 位置的碳原子上。这类硫化物在银电镀液中作为络合剂使用。

[0016] 任何能够电镀上银或含银合金的基材均可以用于本发明。这类基材包括, 但不限于, 电子装置例如印刷线路板, 引线(lead)框架, 互连线和半导体基材。此处使用的术语“半导体基材”包括任何这样的基材, 其具有一个或多个半导体层或包括半导体装置的活性部分或可操作部分的结构。术语“半导体基材”定义为表示任何包含半导体材料的构造, 包括但不限于整体半导体材料例如单独或在其上包含其它材料的组件中存在的半导体晶片, 以及单独或在包含其它材料的组件中存在的半导体材料层。半导体装置指的是在上面至少有一个微电子装置已经或正在被批量制造的半导体基材。此处使用的术语“晶片”意指包括“基材”, “半导体基材”, “半导体装置”以及不同级互连的各种封装体, 包括单芯片晶片, 多芯片晶片, 不同级的封装体, 或其它需要焊料连接的组件。特别优选的基材是图案化晶片, 例如图案化的硅晶片和图案化的砷化镓晶片。这类晶片可以具有任何合适的尺寸。尽管直径更小和更大的晶片也可以根据本发明进行电镀, 优选的晶片直径是200mm至300mm。

[0017] 任何镀液可溶性的银离子源均适用于本发明。此处使用的术语“镀液可溶性”的金属离子源表示在本发明酸性电解液中可溶的金属离子源。合适银化合物的实例包括, 但不限于, 氧化银, 硝酸银, 烷烃磺酸银, 芳基磺酸银, 碘化银, 氯化银, 以及硫酸银。优选是氧化银和甲烷磺酸银。还可以使用镀液可溶性银化合物的混合物。

[0018] 根据所期望沉积中的银含量大小,本发明电镀液中所用镀液可溶性的银化合物含量可以在宽范围内变化。电镀液中银含量的合适范围为从0.05至50g/L的银。沉积银的电镀液可以包含从20至50g/L的银。取决于待镀的特定银合金不同,银合金电镀液可以包含变动含量的银,例如从0.1至25g/L。例如,当期望银合金,例如锡-银,含有从0.1至10wt%的银时,在本发明电镀液中示例性的银浓度可以在0.05至10g/L,优选从0.1至10g/L,更优选从0.1至8g/L,以及更优选从0.1至5g/L内变化。对于高速工艺,合适的银浓度为从0.5至8g/L。

[0019] 任何镀液可溶性的并且不会对电解质组合物产生不良影响的酸性电解质均可以用于本发明。合适的酸性电解质包括但不限于:烷烃磺酸如甲烷磺酸、乙烷磺酸和丙烷磺酸,芳基磺酸如苯磺酸,甲苯磺酸,苯酚磺酸,以及甲酚磺酸;硫酸;磺胺酸;以及无机酸,例如,盐酸,氢溴酸和氟硼酸。烷烃磺酸和芳基磺酸是优选的酸性电解质,并且更加优选为烷烃磺酸。更加优选为甲烷磺酸。特别有用的是酸性电解质的混合物,例如,但不限于,烷烃磺酸和硫酸的混合物。因此,在本发明中使用多于一种酸性电解质可能是有利的。用于本发明的酸性电解质通常可以通过商业途径得到,并且不经进一步纯化就可以使用。另外,酸性电解质可以使用文献中的已知方法制备。典型地,本发明电镀液中酸性电解质的含量在从10至400g/L的范围,优选从100至400g/L,更加优选从150至350g/L的范围内。

[0020] 本发明的银或银合金电镀液包含一种或多种下列化学式的硫化物:

[0021] $Y^1-(CR^1R^2)_m-S-(CR^3R^4)_x-S-(CR^5R^6)_n-Y^2$, 其中 Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H , SO_3H , PO_3H_2 , $CONR^7R^8$ 和 OH ; R^1 , R^2 , R^5 和 R^6 各自独立地选自 H , (C_1-C_6) 烷基, CO_2H 和羟基取代的 (C_1-C_6) 烷基; R^3 和 R^4 各自独立地选自 H 和 (C_1-C_6) 烷基; $m=1-6$; $n=1-6$; R^7 和 R^8 独立地选自 H 和 (C_1-C_3) 烷基; 以及 $x=1-6$; 条件是:当 $Y^1=OH$ 时, $m=3$; 当 $Y^2=OH$ 时, $n=3$; 以及当 R^1 , R^2 , R^5 和 R^6 中任意一个是羟基取代的 (C_1-C_6) 烷基时, 羟基键接在至少处于硫原子 γ 位置的碳原子上。短语“羟基键接在至少处于硫原子 γ 位置的碳原子上”表示羟基距离硫原子有3个碳原子或更远。也就是说, 羟基距离硫原子可以是3, 4, 5, 6, 7, 8, 9或10个碳原子远, 优选距离硫原子是3, 4, 5, 6, 7或8个碳原子远, 更优选距离硫原子是3, 4, 5或6个碳原子远, 以及最优选距离硫原子是3个碳原子远。优选地, R^1 , R^2 , R^5 和 R^6 各自独立地选自 H , (C_1-C_4) 烷基, CO_2H 和羟基取代的 (C_1-C_4) 烷基, 更优选为 H , (C_1-C_4) 烷基和羟基取代的 (C_1-C_2) 烷基, 更加优选为 H , (C_1-C_2) 烷基和羟基取代的 (C_1-C_2) 烷基, 以及更加优选为 H 和羟基取代的 (C_1-C_2) 烷基。 R^7 和 R^8 优选独立地选自 H , 甲基和乙基, 更优选为 H 和甲基。优选地, $R^7=R^8$, 以及更优选 $R^7=R^8=H$ 。优选 Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H , SO_3H , PO_3H_2 和 OH , 更优选为 CO_2H , SO_3H 和 PO_3H_2 , 以及更优选为 CO_2H , SO_3H 。或者, Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H , SO_3H 和 OH 。优选 $m=1-4$, 以及更优选为1-3。优选地, $n=1-4$, 以及更优选为 $n=1-3$ 。优选 $x=1-4$, 更优选为1-3, 以及更优选1-2。 Y^1 和 Y^2 优选相同, 也就是说, $Y^1=Y^2$ 。进一步优选 Y^1 和 Y^2 独立地选自 CO_2H , SO_3H 和 OH ; R^1 , R^2 , R^5 和 R^6 各自独立地选自 H , (C_1-C_3) 烷基和羟基取代的 (C_1-C_3) 烷基; R^3 和 R^4 各自独立地选自 H 和 (C_1-C_3) 烷基; $m=1-4$; $n=1-4$; 以及 $x=1-4$ 。示例性的羟基取代的 (C_1-C_6) 烷基包括: 2-羟基-1-乙基; 2-羟基-1-丙基; 3-羟基-2-丁基, 2-羟基-2-丙基, 2-羟基-2-甲基-2-丙基, 2-羟基-1-丁基, 2-羟基-2-甲基-2-丁基, 1-羟基-2-丁基, 2-羟基-2-甲基-1-丙基, 3-羟基-2-丁基, 以及2-羟甲基-2-丁基。

[0022] 示例性的硫化物包括, 但不限于, 二-(3-羟基丙基)-1, 2-二硫代乙烷(dithioethane); 2, 2'-((乙烷-1, 2-二基二(硫烷二基)二亚甲基)二(2-(羟甲基)丙烷-1, 3-二醇)); 3, 3'-((亚甲基二(硫烷二基))二丙醇); 2, 2'-((亚甲基二(硫烷二基))二琥珀酸); 2,

2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙烷磺酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二丙基磺酸酯;3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二丙酸;2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙酸;2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙烷磺酸;3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二(丙烷-1-磺酸);((乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二(丙烷-3,1-二基))二膦酸(phosphonic acid);((乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二(乙烷-2,1-二基))二膦酸;以及((亚甲基二(硫烷二基))二(乙烷-2,1-二基))二膦酸。优选的硫化物为二-(3-羟基丙基)-1,2-二硫代乙烷;2,2'-((乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二亚甲基)二(2-羟甲基)丙烷-1,3-二醇);3,3'-(亚甲基二(硫烷二基))二丙醇;2,2'-(亚甲基二(硫烷二基))二琥珀酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙烷磺酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二丙基磺酸酯;3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二丙酸;2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙酸;2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙烷磺酸;以及3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二(丙烷-1-磺酸)。更优选的硫化物为2,2'-((乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二亚甲基)二(2-(羟甲基)丙烷-1,3-二醇);2,2'-(亚甲基二(硫烷二基))二琥珀酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙烷磺酸;2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二丙基磺酸酯;3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二丙酸;2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙酸;2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙烷磺酸;以及3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二(丙烷-1-磺酸)。

[0023] 通常情况下,用于本发明电镀液中的所述一种或多种硫化物含量为基于电镀液中银离子摩尔数的1至10当量。优选地,硫化物的含量为从1至8当量,更优选为1.5至8当量,以及更优选为2至6当量。典型地,在本发明电镀液中硫化物可以以一系列浓度使用。例如,在锡-银合金电镀液中,硫化物典型地以0.01至25g/L,优选从0.5至25g/L,更优选从0.5至20g/L,更加优选从0.5至15g/L;以及更加优选从0.5至10g/L的浓度使用。

[0024] 硫化物通常可以通过商业途径得到,或者使用文献中熟知的方法制备。这类化合物不经进一步纯化就可以使用,或者在使用前进一步纯化。本发明的硫化物是镀液可溶性的。优选的硫化物在17%的甲烷磺酸/DI水溶液中具有 $\geq 5\text{mg/L}$,优选 $> 5\text{mg/L}$,更优选 $\geq 10\text{mg/L}$,更加优选 $\geq 20\text{mg/L}$,更加优选 $\geq 30\text{mg/L}$ 的溶解度。在本发明电镀液中对于硫化物的最大溶解度没有要求,因为这种最大溶解度并不重要。典型地,硫化物在17%的甲烷磺酸/DI水溶液中具有 ≥ 5 至 250mg/L 或更高的溶解度。

[0025] 本发明电镀液可以任选地包含一种或多种合金金属。可以适当地使用任意可与银形成合金并可以被电镀的金属。优选的合金金属包括镓,锡,铜及其混合物,更优选为锡,铜及其混合物。这类合金金属可以以镀液可溶的形式加入到电镀液中,例如相应的氧化物,卤化物,硝酸盐,硫酸盐,羧酸盐,烷基磺酸盐或芳基磺酸盐,并且更优选为羧酸盐,烷基磺酸盐或芳基磺酸盐。这类合金金属的使用量取决于待镀合金的种类。这类合金金属的选择及其含量是本领域技术人员所熟知的。

[0026] 优选地,本发明电镀液中包含锡离子作为合金金属。任意镀液可溶性的二价锡盐均适合用于本发明。这类锡化合物的实例包括,但不限于,氧化锡和盐例如卤化锡,硫酸锡,烷烃磺酸锡例如甲烷磺酸锡,芳基磺酸锡例如苯基磺酸锡,苯酚磺酸锡和甲苯磺酸锡,烷基醇磺酸锡,等等。使用卤化锡时,优选卤化物是氯化物。优选锡化合物是氧化锡,硫酸锡,氯

化锡,烷烃磺酸锡或芳基磺酸锡。更优选地,锡盐是甲烷磺酸,乙烷磺酸,丙烷磺酸,2-羟基乙烷-1-磺酸,2-羟基丙烷-1-磺酸或1-羟基丙烷-2-磺酸的亚锡盐,以及更加优选是甲烷磺酸锡。还可以使用锡盐的混合物。用于本发明的锡化合物通常可以通过各种来源的商业途径得到,并且不经进一步纯化就可以使用。另外,用于本发明的锡化合物可以使用文献中的已知方法制备。

[0027] 本发明电镀液中所用镀液可溶性锡离子源的含量可以在宽范围内变化。水溶性锡离子源的合适含量为从5至100g/L,优选从5至85g/L,更优选从10至85g/L。锡离子源的合适含量可以根据应用不同而变化。例如,对于低速工艺,可以使用从5至25g/L的锡离子源,而对于高速工艺,可以则使用从30至85g/L。

[0028] 除了上述组分之外,本发明电镀液可以任选地包含一种或多种“辅剂”。此处使用的辅剂为,除了主要成分(银化合物,酸性电解质,水,任选的合金金属)之外可以加入到组合物并对主要成分效果有所贡献的添加剂或化合物。合适的辅剂实例包括,但不限于,光亮剂,抗氧化剂,表面活性剂,晶粒细化剂,导电酸及其盐,以及它们的混合物。辅剂列表未能穷举,任何用来改善银沉积效果的化合物或元素均可以用来实施本发明。这类辅剂可以以常规用量使用。

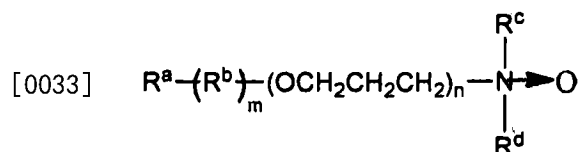
[0029] 如果期望有光泽的表面,可以使用光亮剂。合适的光亮剂包括,但不限于,醛、酮、羧酸、羧酸衍生物、胺及其混合物。合适的光亮剂的具体实例可以在美国专利4,582,576和4,246,077中找到。这样的光亮剂可以以50mg/L至5g/L,典型地从100mg/L至250mg/L的含量使用在镀液中。铁、钴、镍、锌、镓、砷、硒、钡、镉、铟、铋、碲、铈、铅和铋的化合物也是合适的。聚乙二醇及其衍生物,例如聚乙二醇醚,只要能达到水溶性的程度,也是合适的光亮剂。聚乙二醇及其衍生物可以作为唯一的光亮剂使用,或者它们可以与上述其它光亮剂一起使用。

[0030] 当锡离子存在时,在本发明组合物中可以加入抗氧化剂,以帮助使锡维持在溶解性的二价态。合适的抗氧化剂包括,但不限于,氢醌和羟基化的芳香化合物,例如雷琐酚,儿茶酚,等等,包括这类芳香化合物的磺酸衍生物。这类抗氧化剂已在美国专利4,871,429中公开。其它合适的抗氧化剂或还原剂包括,但不限于,钒化合物,例如乙酰丙酮氧钒(vanadylacetylacetonate),三乙酰丙酮钒,卤化钒,卤氧化钒,烷氧化钒和烷氧化钒氧(vanadyl alkoxides)。这类还原剂的用量是本领域技术人员所熟知的,但是典型地在从0.1至5g/L的范围内。

[0031] 一种或多种表面活性剂可以任选地使用在本发明电镀液中。这类表面活性剂包括,但不限于,非离子表面活性剂,阴离子表面活性剂,两性表面活性剂和阳离子表面活性剂。优选地,可选的表面活性剂选自非离子表面活性剂,阴离子表面活性剂和两性表面活性剂中的一种或多种。合适的非离子表面活性剂包括那些2-300摩尔的乙氧基(E0)和/或丙氧基(P0)与下列物质缩合得到的表面活性剂:(C₁-C₂₀)烷醇,苯酚,萘酚,双酚,(C₁-C₂₅)烷基苯酚,芳烷基苯酚,(C₁-C₂₅)烷基萘酚,(C₁-C₂₅)烷氧化的磷酸(盐),山梨糖醇酯,苯乙烯化苯酚,聚亚烷基二醇,(C₁-C₂₂)脂肪胺,(C₁-C₂₂)脂肪族酰胺,或者(C₁-C₂₅)烷氧化的磷酸(盐),等等。这类表面活性剂通常可以通过各种来源的商业途径得到。

[0032] 用于本发明电镀液的另一种优选的表面活性剂是烷氧胺氧化物表面活性剂。尽管多种胺氧化物表面活性剂是已知的,优选使用低起泡的烷氧基化的胺氧化物表面活性剂。

优选的烷氧基化的胺氧化物表面活性剂具有使用带有#2转子的Brookfield LVT粘度计测定的小于5000厘泊(cps)的粘度。典型地,该粘度在环境温度下测定(大约为20℃)。优选的烷氧胺氧化物具有下列化学式:



[0034] 其中 R^a 选自(C_6-C_{22})烷基和取代的(C_7-C_{22})芳基; R^b 是烷氧化单元; m 是0-7并且表示 R^b 的摩尔数; n 是0或1;以及 R^c 和 R^d 各自为至少一个烷氧化单元,并且 R^c 和 R^d 中烷氧化单元的总数是从3至30。烷氧化单元指的是添加到胺上的单个氧化烯烃单元。合适的氧化烯烃(alkylene oxide)单元包括乙烯氧基(ethyleneoxy),丙烯氧基(propyleneoxy),丁烯氧基(butyleneoxy),及其混合物,包括异构体。优选地, R^a 选自(C_6-C_{22})烷基。 R^b 可以选自各种氧化烯烃单元,例如苯乙烯氧化物,乙烯氧基,丙烯氧基,丁烯氧基及其混合物。优选地, R^b 的烷氧化单元选自乙烯氧基,丙烯氧基,丁烯氧基,及其混合物。优选 R^c 和 R^d 的烷氧化单元选自乙烯氧基,丙烯氧基,丁烯氧基,及其混合物。优选 R^c 和 R^d 各自选自乙烯氧基,丙烯氧基,及其混合物。更优选地, R^c 和 R^d 各自为乙烯氧基。优选的胺氧化物表面活性剂在 R^c 和 R^d 中包括5至20摩尔的烷氧化单元。更优选的, R^c 和 R^d 包括5至15摩尔的烷氧化单元。特别合适的胺氧化物表面活性剂是那些其中每个 R^c 和 R^d 由3.5至10摩尔的选自乙烯氧基,丙烯氧基及其混合物的烷氧化单元组成。优选地, $m=0$ 。优选 $n=1$ 。更优选胺氧化物的 $m=0$ 并且 $n=1$,并且更优选 R^a 为(C_6-C_{22})烷基。还要更优选的胺氧化物的 $m=0$, $n=1$, R^a 为(C_6-C_{22})烷基,并且 R^c 和 R^d 各自为乙烯氧单元。

[0035] 烷氧胺氧化物表面活性剂通常可以通过商业途径得到或者可以根据已知的,例如美国专利5,972,875所描述的方法进行制备。优选的胺氧化物表面活性剂是购自Air Product的Tomamine商标产品,例如那些名称为A0-14-2,A0-728,A0-405和A0-455。用于本发明电镀液中的胺氧化物表面活性剂的含量为从0.1至50g/L,优选从0.1至25g/L,更优选为0.5至25g/L,然而更优选从1至20g/L,并且更加优选为从5至20g/L。

[0036] 晶粒细化剂任选地使用在本发明的银电镀液中。当使用锡-银合金电镀液时,优选使用一种或多种晶粒细化剂。任何合适的晶粒细化剂均可以用于本发明。这类化合物为沉积提供优良的晶粒结构,同时为从组合物中沉积得到的锡合金互连凸块(焊料凸块)提供均匀的蘑菇形貌。优选地,晶粒细化剂是黄酮(flavone)化合物。这类黄酮化合物包括,但不限于,柯因,非瑟酮,芸香苷和五羟基黄酮例如桑色素和栲素。合适的黄酮化合物是那些在美国专利7,968,444中所公开的。黄酮化合物的用量为从1至200mg/L,优选从10至100mg/L,以及更优选为从25至85mg/L。

[0037] 任选地,一种或多种晶粒细化剂/稳定剂化合物可以任选地包括在组合物中,以进一步改善电镀操作窗口。优选一种或多种晶粒细化剂/稳定剂化合物出现在本发明的组合物中。这样的晶粒细化剂/稳定剂化合物包括,但不限于:羟基化的 γ -吡喃酮例如麦芽酚,乙基麦芽酚,曲酸,袂康酸和靠曼酸(comenic acid);羟基化的苯醌例如氯醌酸和二羟基苯醌;羟基化的萘酚例如变色酸(chromotropic acid);蒽醌;羟基化的吡啶;环戊二酮;羟基-呋喃酮;羟基-吡咯烷酮和环己二酮。这类化合物可以以2至10,000mg/L,优选从50至2000mg/L的含量包含在组合物中。

[0038] 电导酸及其盐也可以使用在本发明组合中,包括但不限于,硼酸,羧酸,羟基酸,以及这些酸能够达到镀液可溶性程度的盐。优选的是甲酸,醋酸,草酸,柠檬酸,马来酸,酒石酸,葡糖酸,葡糖二酸,葡糖醛酸,以及这些酸的盐。这类导电酸和盐可以以常规用量使用。

[0039] 本发明的电镀液通过混合下列物质制备:镀液可溶性的银离子源;酸性电解质;上述硫化物;以及任意的下列可选组分:一种或多种镀液可溶性的合金金属源,光亮剂,抗氧化剂,表面活性剂,晶粒细化剂,导电酸及其盐,以及它们的混合物,组合物的余量为水。上述组分可以以任意顺序混合。所用水优选为DI水。每一种上述组分的用量可以根据具体应用不同而酌情调整 and 选择。一旦组合物制备之后,不需要的物质可以被除去,例如通过过滤,然后典型地再加水调整至组合物的最终体积。为了提高电镀速率,组合物可以使用任何已知手段搅动,例如搅拌,泵送或循环。本发明的银或银合金电镀组合物是酸性的,也就是说,它们的pH小于7。典型地,本发明的电镀组合物具有从0至小于7的pH值,优选从0至 ≤ 5 ,更优选从0至 ≤ 2 ,以及更优选从0至 ≤ 1 。

[0040] 优选地,本发明电镀液实质上不含氰(cyanide)离子。术语“实质上不含”意味着组合物含有少于1wt%,并且优选少于0.5wt%的该组分。

[0041] 本发明电镀组合物适合在基材上沉积含银层。术语“含银层”同时表示银层和银合金层。在这类银合金层中,银和一种或多种合金金属可以呈现为不同的含量。这类银合金层包括,但不限于,锡-银,锡-银-铜,锡-银-铜-铈,锡-银-铜-锰,锡-银-铋,锡-银-铟,锡-银-锌-铜,以及锡-银-铟-铋。优选地,本发明电镀组合物沉积锡-银和锡-银-铜的合金,以及更优选为锡-银。基于通过原子吸收光谱(AAS),X-射线荧光(XRF),电感耦合等离子体(ICP)或差示扫描量热(DSC)测定的合金重量计,从本发明电镀液中沉积的合金包含含量范围从0.01至99.99wt%的锡,以及含量范围从99.99至0.01wt%的银。优选地,使用本发明沉积的锡-银合金含有从75至99.99wt%的锡和0.01至10wt%的银以及任何其它合金金属。更优选地,锡-银合金含有从95至99.9wt%的锡和0.1至5wt%的银以及任何其它合金金属。锡-银合金是优选的沉积,并且优选含有从90至99.9wt%的锡,以及从10至0.1wt%的银。更优选地,锡-银合金含有从95至99.9wt%的锡以及从5至0.1wt%的银。对多种应用来说,可以使用合金的共熔组合物。根据本发明沉积的合金实质上不含铅,也就是说,它们含有 $\leq 1\text{wt}\%$,更优选 $\leq 0.5\text{wt}\%$,更加优选 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 的铅,以及更为优选无铅。

[0042] 本发明的电镀组合物可用于多种期望得到银或银合金层的电镀方法中。电镀方法包括,但不限于,水平或垂直晶片电镀,滚镀,挂镀和高速镀例如连续镀和喷镀和无挂镀(rackless plating)。可以通过下述步骤将银或银合金沉积在基材上:使基材同上述电解质组合物相接触,然后在电解质中通过电流使含银层沉积在基材上。适合电镀的基材包括,但不仅限于:铜、铜合金、镍、镍合金、含镍-铁的材料、电子元件、塑料、半导体晶片如硅或砷化镓晶片。用来电镀的塑料包括,但不限于,塑料叠合板,如印刷线路板,特别是包覆铜的印刷线路板。电解质组合物可以用来电镀电子元件,例如引线框架、半导体晶片、半导体封装体、元件、连接器、触点、片状电容器、片状电阻器、印刷线路板和晶片互连凸块电镀应用。可以使用现有技术中的任何方式使基材与电解质组合物进行接触。典型地,基材放置在含有电解质组合物的镀液中。

[0043] 本发明中镀银或银合金所使用的具体电流密度取决于特定的电镀方法。通常,电

流密度为 $\geq 1\text{A}/\text{dm}^2$, 例如从 1 至 $200\text{A}/\text{dm}^2$, 优选从 2 至 $30\text{A}/\text{dm}^2$, 更优选的是从 2 至 $20\text{A}/\text{dm}^2$, 更为优选的是从 5 至 $20\text{A}/\text{dm}^2$, 更为优选是从 8 至 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0044] 银或银合金可以在 15°C 或更高的温度, 优选从 15 至 66°C , 更优选从 20 至 55°C 下电镀。通常来说, 在温度和电流密度一定的情况下, 基材电镀时间越长沉积越厚, 时间越短基材越薄。因此, 基材在电镀组合中保持的时间可以用来控制所得含银沉积的厚度。通常, 金属沉积速率可以高达 $15\mu\text{m}/\text{min}$, 或者更高。典型地, 沉积速率可以在从 1 至 $10\mu\text{m}/\text{min}$, 优选从 3 至 $8\mu\text{m}/\text{min}$ 的范围内变化。

[0045] 本发明的电解质组合物可以用于上述多种用途, 示例性应用为针对晶片级封装中的互连凸块(焊料凸块)形成。该方法包括提供一个具有多个互连凸块焊盘的半导体芯片(晶片芯片)、在该互连凸块焊盘上形成一籽晶层, 通过使半导体芯片同本发明的电解质组合物相接触并在电解质组合物中通过电流, 将含银互连凸块层沉积在互连凸块焊盘上, 从而实现了将含银层互连凸块层沉积在基材上, 然后使该互连凸块层软熔以形成焊料凸块。

[0046] 通常来说, 器件包括一个半导体基材, 该基材上形成了多个导电性互连凸块焊盘。半导体基材可以是单晶硅片、硅-锗基材、砷化镓基材、硅-蓝宝石(SOS)基材或硅-绝缘层(SOI)基材。导电性互连凸块焊盘可以是一层或多层的金属、复合金属或金属合金, 典型地用物理气相沉积法(PVD)如溅射制得。典型地, 导电互连凸块焊盘材料包括而不仅限于: 铝、铜、氮化钛及其合金。

[0047] 在互连凸块焊盘上形成钝化层, 并且通过蚀刻工艺、典型地为干刻蚀, 形成延伸到该互连凸块焊盘的开口。钝化层一般是绝缘材料, 例如氮化硅、氮氧化硅或氧化硅, 例如磷硅酸盐玻璃(PSG)。这类材料可以通过化学气相沉积(CVD)工艺, 如等离子体增强CVD(PECVD)进行沉积。

[0048] 凸块下金属化(UBM)结构沉积在器件上, 该结构一般是由多个金属或金属合金层形成。UBM作为将要形成的互连凸块用的黏合层和电接触基材(籽晶层)。形成UBM结构的层可以通过PVD, 如溅射或蒸发, 或是CVD工艺制备。不作为限制, UBM结构可以是, 例如一种复合结构, 按如下顺序包括: 底部铬层、铜层以及上部锡层。

[0049] 在器件上施加光阻层, 随后通过标准光刻曝光和显影技术, 形成具有内部有开口或通孔(镀孔)的图案化光致抗蚀剂层(或镀层掩模)。镀层掩模的尺寸(镀层掩模的厚度和图案中开口的尺寸)决定了沉积在I/O焊盘和UBM上的含银层的大小和位置。这种沉积的直径一般在从 5 至 $300\mu\text{m}$, 优选从 10 至 $150\mu\text{m}$ 的范围。这类沉积的厚度一般在从 10 至 $150\mu\text{m}$, 优选从 15 至 $150\mu\text{m}$, 更优选为 20 至 $80\mu\text{m}$ 的范围内。合适的光致抗蚀剂层材料可以通过商业途径得到(例如购自陶氏电子材料公司, 马尔伯勒, 马萨诸塞州, 美国), 并且是本领域熟知的。

[0050] 互连凸块材料通过使用上述电镀组合物进行电镀而沉积在器件上。互连凸块材料包括, 例如, 银以及任何合适的银合金例如锡-银, 锡-银-铜, 等等。这类合金可以具有例如上述组成。期望使用处于共熔浓度的组合物。凸块材料电沉积在镀孔所限定的区域内。为达到这个目的, 一般使用直流电(DC)或脉冲镀技术的水平或垂直晶片沉积系统, 例如喷泉型沉积系统。在电镀过程中互连凸块材料完全填充通孔, 并向上延伸并延伸到镀层掩模上表面的一部分之上, 从而得到蘑菇状金属沉积。这确保了沉积足够量的互连凸块材料, 从而在软熔后能够获得期望的球体尺寸。在通孔电镀过程中, 光致抗蚀剂材料的厚度应当足够大, 使得在镀层掩模通孔中能包含适当体积的互连凸块材料。在电镀互连凸块材料前, 最好将

铜层或镍层电沉积在镀孔中。这类层可以作为软熔时互连凸块的可润湿基体。

[0051] 在互连凸块材料沉积之后,用适当的溶剂或其它移除剂将镀层掩模剥离下来。这类移除剂是现有技术中熟知的。随后使用已知技术对UBM结构进行选择性的蚀刻从而去除互连凸块周围和之间区域中所有的金属。

[0052] 之后,晶片任选地用焊剂处理,再在软熔炉中加热至互连凸块材料熔化的温度,材料流动形成被截平的基本球形。加热工艺是本领域已知的,包括,例如红外、传导和对流,以及上述工艺的组合。软熔的互连凸块通常会和UBM结构边缘共同膨胀。热处理步骤可以在惰性气体或空气中进行,具体的工艺温度和时间取决于互连凸块材料的具体组成。

[0053] 另外,本发明的电镀组合物可以用来在凸块沉积上电镀银或银合金覆盖(capping)层。优选地,银合金用作覆盖层。例如,锡-银合金可以沉积在例如用于倒装芯片互连制造的铜柱顶部上。当用作铜柱上的覆盖层时,这类铜柱的总高度可以在从20至50 μm 范围内,并且可以具有从30至45 μm 的直径。在进一步的其它实施方式中,这类覆盖层焊料沉积可以包含多个覆盖层。可以与本发明含银层一起使用的其它合适覆盖层包括:纯锡和锡合金例如锡-铋和锡-铜。当使用多个浇铸层时,锡-银合金层一般是最上层。

[0054] 实施例1

[0055] 3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二丙酰胺(化合物1):四硼酸钠(1.20g, 5.95mmol)溶于DI水(150mL)中。加入1,2-乙二硫醇(5.00mL, 59.4mmol),随后加入丙烯酰胺(9.31g, 130mmol),在室温下搅拌两小时,得到白色浆液。固体过滤,用水洗涤并且真空干燥,得到13.1g(93.2%)作为白色固体的化合物1。 ^1H NMR(500MHz, d6-DMSO) δ 7.33(s, 2H), 6.82(s, 2H), 3.37(s, 4H), 2.69(t, J=7.2Hz, 4H), 2.32(t, J=7.3Hz, 4H)。 ^{13}C NMR(126MHz, d6-DMSO) δ 172.68, 35.69, 31.35, 26.92。

[0056] 实施例2

[0057] 3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二丙酸(化合物2):大体重复实施例1的步骤,除了使用丙烯酸甲酯替换丙烯酰胺,以形成二酯化合物二甲基3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二丙酸酯。将该二酯(5.00g, 18.8mmol)在2NHCl(50mL)中加热回流两小时,然后过夜冷却至室温,得到白色沉淀。固体过滤,用水洗涤并且真空干燥,得到4.26g(95.2%)作为白色固体的化合物2。 ^1H NMR(500MHz, d6-DMSO) δ 12.10(s, 2H), 2.61(t, J=7.1Hz, 4H), 2.60(s, 4H), 2.40(t, J=7.1Hz, 4H)。 ^{13}C NMR(126MHz, d6-DMSO) δ 172.98, 31.70, 31.47, 26.44。

[0058] 实施例3

[0059] 2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙酸(化合物3):1,2-乙二硫醇(5.00mL, 59.4mmol)溶于 CH_2Cl_2 (100mL)中,并且加入 Et_3N (15.0g, 149mmol)。随后混合物冷却至0 $^\circ\text{C}$,缓慢滴加溶于 CH_2Cl_2 (25mL)中的溴甲基乙酸酯(19.1g, 125mmol)的溶液。滴加完毕后,使反应混合物升温至环境温度,搅拌两个小时。有机相使用0.5M HCl(100mL),饱和 NaHCO_3 水溶液,盐水洗涤,经 Na_2SO_4 干燥,然后浓缩,得到澄清油状的12.9g(90.8%)的二酯化合物,二甲基2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙酸酯,是一种透明油。 ^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ 3.74(s, 6H), 3.28(s, 4H), 2.89(s, 4H)。 ^{13}C NMR(126MHz, CDCl_3) δ 170.53, 52.31, 33.15, 31.87。

[0060] 二甲基2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙酸酯(7.00g, 29.4mmol)在2N

HCl (50mL) 中加热回流两小时。将混合物冷却至室温, 得到澄清溶液, 在真空中浓缩至干燥状态, 得到作为白色固体的化合物3, 5.98g (96.8%)。¹H NMR (400MHz, D₂O) δ 3.47 (s, 4H), 2.95 (s, 4H)。¹³C NMR (101MHz, D₂O) δ 174.61, 33.28, 31.29。

[0061] 实施例4

[0062] 2,2'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二乙烷磺酸(化合物4): 向溶于EtOH (350mL) 的2-溴乙基磺酸钠盐 (25.6g, 125mmol) 和甲醇钠 (8.03g, 149mmol) 的0℃溶液中, 滴加1,2-乙二硫醇 (5.00mL, 59.4mmol) 的EtOH (25mL) 溶液。反应混合物升温至室温, 加热回流48小时。然后, 混合物冷却至室温, 然后使用2N HCl 酸化至pH1-2。所得悬浮液加热至75℃, 少量多次缓慢加入水, 直到得到澄清溶液。反应混合物随后冷却至室温, 然后冷却至5℃。所得白色沉淀过滤, 使用冷EtOH洗涤, 干燥, 得到作为白色粉末的11.9g (64.6%) 化合物4。¹H NMR (500MHz, D₂O) δ 3.27 (t, J=9.3, 6.4Hz, 4H), 3.06-2.99 (m, 4H)。¹³C NMR (126MHz, D₂O) δ 51.11, 31.09, 25.58。

[0063] 实施例5

[0064] 3,3'-(乙烷-1,2-二基二(硫烷二基))二(丙烷-1-磺酸)(化合物5):

[0065] 向溶于EtOH (300mL) 的3-溴丙烷磺酸钠盐 (24.7g, 110mmol) 和甲醇钠 (7.06g, 131mmol) 的室温溶液中, 滴加1,2-乙二硫醇 (4.4mL, 52.3mmol) 的乙醇 (25mL) 溶液。在室温下搅拌一小时, 然后加热回流过夜。冷却至室温, 然后使用2N HCl 酸化至pH1-2。所得悬浮液加热至75℃, 少量多次缓慢加入水, 直到得到澄清溶液。冷却至室温, 然后冷却至5℃。所得白色沉淀过滤, 使用冷EtOH洗涤, 干燥, 得到11.9g (67.4%) 的白色粉末。¹H NMR (400MHz, D₂O) δ 3.10 (t, J=7.2Hz, 4H), 2.92 (s, 4H), 2.82 (t, J=7.2Hz, 4H), 2.11 (m, 4H)。¹³C NMR (101MHz, D₂O) δ 52.26, 33.38, 32.27, 26.80。

[0066] 实施例6

[0067] 3,3'-[1,2-乙烷-二基二(硫代)]二-1-丙醇(化合物6): 3-氯丙醇 (56.5g, 0.569mol) 的乙腈 (50mL) 溶液缓慢滴加到1,2-二硫代乙烷 (25.0g, 0.265mol) 和碳酸钠 (70.3g, 0.663mol) 的乙腈 (100mL) 溶液中。滴加完毕后, 反应混合物加热回流三小时, 然后冷却至环境温度。加入DI水 (100mL) 以溶解固体, 所得溶液用EtOAc (200mL) 萃取。有机相使用水 (100mL) 和盐水 (50mL) 洗涤, 随后经Na₂SO₄干燥。浓缩至干燥状态, 随后用EtOAc重结晶, 得到18.2g 作为白色固体的化合物6 (33%)。¹H NMR (CDCl₃) δ 3.76 (t, J=6.0Hz, 4H), 2.76 (s, 1H), 2.68 (t, J=7.1Hz, 4H), 1.97 (bs, 2H), 1.86 (dd, J=9.6, 3.6Hz, 4H)。¹³C NMR (CDCl₃) δ 61.50, 32.01, 32.05, 28.79。

[0068] 实施例7

[0069] 3,3'-(亚甲基二(硫烷二基))二丙醇(化合物7): 3-巯基丙醇 (5.20mL, 60.5mmol) 和磨碎的氢氧化钠 (2.42g, 60.5mmol) 加入到装配有冷凝器和一个滴液漏斗的圆底烧瓶中。烧瓶置于冰浴中并且搅拌烧瓶中的物料。将反应混合物保持在20℃以下, 通过滴液漏斗滴加二溴甲烷 (2.08mL, 30.2mmol)。一旦滴加完毕, 让反应混合物升温, 然后加热回流过夜。在这段时间内, 颜色变黄。向固体残余物中加入一些不溶解粗产物的二氯甲烷。加入DI水, 所有物料进入溶液。反应混合物减压浓缩除去水和任何二氯甲烷。粗产物再次溶于DI水中, 通过注射器过滤器过滤并且浓缩。产品放置在高真空80℃条件下, 以除去任何起始的3-巯基丙醇。这不能除去, 所以再磨碎2个NaOH球, 搅拌加入粗产品中。搅拌加入大约300μL的二溴

甲烷。手摇搅拌反应瓶,放置在80℃油浴中过夜,使所有物料熔融在一起。反应混合物浓缩,除去二溴甲烷。产物放置在高真空下,得到6.21克作为暗黄色固体的化合物7。¹H NMR (500MHz, D₂O) δ4.14(d, J=19.4Hz, 2H), 4.01(t, J=6.4Hz, 4H), 3.07(t, J=7.3Hz, 4H), 2.24-2.12(m, 4H)。¹³C NMR (126MHz, D₂O) δ60.92, 34.75, 31.42, 27.79。

[0070] 实施例8

[0071] 2,2'-(亚甲基二(硫烷二基))二乙酸(化合物8):向圆底烧瓶中加入甲醛(10.0mL, 124mmol)和巯基乙酸(18.9g, 206mmol)。搅拌混合物,并滴加浓盐酸(7mL)。反应混合物在50℃下搅拌一小时,然后在110℃过夜。反应混合物冷却至室温,然后保存在冰箱中三天。在这段时间中,形成白色固体。白色固体通过过滤分离,然后用水重结晶,得到作为白色固体的8.16g(26.22mmol, 32.0%)的9。¹H NMR (500MHz, d₆-DMSO) δ3.39(s, 4H), 3.94(s, 2H)。¹³C NMR (126MHz, d₆-DMSO) δ32.65, 37.01, 173.76。

[0072] 实施例9

[0073] 2,2'-(亚甲基二(硫烷二基))二琥珀酸(化合物9):向圆底烧瓶中加入甲醛(7.95mL, 98.3mmol)和巯基琥珀酸(24.6g, 163.8mmol)。搅拌混合物,并滴加浓盐酸(7mL)。反应混合物在50℃下搅拌一小时,然后在110℃过夜。反应混合物冷却至室温,然后保存在冰箱中三天。在这段时间中,形成白色固体。白色固体通过过滤分离,然后用水重结晶,得到作为白色固体的8.16g(26.22mmol, 32.0%)的9。¹H NMR (500MHz, d₆-DMSO) δ4.01-3.97(m, 2H), 3.71(ddd, J=12.4, 6.2, 3.5Hz, 2H), 2.81-2.71(m, 2H), 2.64-2.55(m, 2H)。¹³C NMR (126MHz, d₆-DMSO) δ172.73, 172.04, 40.77, 36.12, 34.84。

[0074] 实施例10

[0075] 2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙酸(化合物10):1,3-丙二醇(5.00mL, 49.9mmol)溶于CH₂Cl₂(100mL)中,并且加入三乙胺(17.4mL, 125mmol)。反应混合物冷却至0℃,滴加溶于二氯甲烷(50mL)中的溴乙酸甲基酯(9.85mL, 105mmol)的溶液。滴加完毕后,让反应混合物升温至环境温度,搅拌两个小时。有机相使用0.5M HCl(100mL),饱和NaHCO₃水溶液,盐水洗涤,经Na₂SO₄干燥。使用凹槽过滤纸过滤有机相,在减压下浓缩,得到暗黄色油状液体,产量为11.3g(44.9mmol, 90.0%)的二甲基2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙酸酯。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ3.65(s, 6H), 3.18(s, 4H), 2.67(t, J=7.2Hz, 4H), 1.83(p, J=7.1Hz, 2H)。¹³C NMR (101MHz, CD₂Cl₂) δ171.09, 52.58, 33.73, 31.68, 28.62。

[0076] 二甲基2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙酸酯(11.3g, 44.9mmol)在2N HCl(50mL)中加热回流两小时。加热完毕,将混合物冷却至室温。反应混合物在加压下浓缩至干燥状态,得到作为米白色固体的7.29g化合物10(32.5mmol, 72.4%)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ11.45(s, 2H), 3.28(s, 4H), 2.82-2.69(m, 4H), 1.92(p, J=7.2Hz, 2H)。¹³C NMR (101MHz, CD₂Cl₂) δ177.36, 33.93, 31.90, 28.63。

[0077] 实施例11

[0078] 2,2'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二乙基磺酸酯(化合物11):

[0079] 向溶于乙醇(350mL)的2-溴乙基磺酸钠盐(21.0g, 100mmol)和甲醇钠(5.40g, 100mmol)的0℃溶液中,滴加1,3-丙二硫醇(5.00mL, 50.0mmol)的EtOH(25mL)溶液。反应混合物升温至环境温度,加热回流48小时。反应混合物冷却至室温,然后使用2NHCl酸化至pH1-2。所得悬浮液加热至75℃,少量多次缓慢加入水,直到得到澄清暗黄色溶液。使上述溶

液平衡至室温,然后冷却至5℃。所得白色沉淀过滤,使用冷EtOH洗涤,干燥,用乙醇重结晶,得到作为白色固体的化合物11(3.99g,24.8%)。¹H NMR(400MHz, D₂O) δ3.34-3.13(m, 4H), 3.07-2.91(m, 4H), 2.85-2.71(m, 4H), 2.07-1.90(m, 2H)。¹³C NMR(126MHz, D₂O) δ51.08, 29.95, 28.16, 25.50。

[0080] 实施例12

[0081] 3,3'-(丙烷-1,3-二基二(硫烷二基))二丙基磺酸酯(化合物12):

[0082] 向溶于乙醇(350mL)的2-溴丙基磺酸钠盐(22.4g, 100mmol)和甲醇钠(5.40g, 100mmol)的室温溶液中,滴加1,3-丙二硫醇(5mL, 50.0mmol)的EtOH(25mL)溶液。反应混合物加热回流过夜。反应混合物冷却至室温,然后使用2N HCl酸化至pH1-2。所得悬浮液加热至75℃,少量多次缓慢加入水,直到得到澄清暗黄色溶液。上述溶液平衡至室温,然后冷却至5℃。所得白色沉淀过滤,使用冷EtOH洗涤,干燥。粗产物用乙醇重结晶,得到10.4g作为白色固体(29.69g, 59.4%)的化合物12。¹H NMR(500MHz, D₂O) δ3.17-3.07(m, 4H), 2.88-2.73(m, 8H), 2.18-2.09(m, 4H), 2.06-1.92(m, 2H)。¹³C NMR(126MHz, D₂O) δ49.88, 29.78, 28.55, 24.26。

[0083] 比较例1

[0084] 2,2'-[1,2-乙烷-二基二(巯基)]二乙醇(比较化合物1):2-氯乙醇(48.1g, 0.597mol)的乙腈(50mL)溶液缓慢滴加到1,2-二硫代乙烷(25.0g, 0.265mol)和碳酸钠(70.3g, 0.663mol)的乙腈(100mL)溶液中。滴加完毕,反应混合物加热回流3小时,然后冷却至环境温度。加入DI水(100mL)以溶解固体,所得溶液用EtOAc(200mL)萃取。有机相使用水(100mL)和盐水(50mL)洗涤,随后经Na₂SO₄干燥。浓缩至干燥状态,随后用EtOAc重结晶,得到4.60g(9.5%)作为白色固体的比较化合物1。¹H NMR(CDCl₃) δ3.76(t, J=5.9Hz, 4H), 2.78(s, 4H), 2.77(t, J=5.9Hz, 4H)。¹³C NMR(CDCl₃) δ60.75, 35.41, 32.08。

[0085] 比较例2

[0086] 2,2'-(亚甲基二(硫烷二基))二乙醇(比较化合物2):2-巯基乙醇(6.00mL, 85.4mmol)和磨碎的氢氧化钠(3.41g, 85.4mmol)加入到装配有冷凝器,搅拌棒和一个滴液漏斗的圆底烧瓶中。烧瓶置于冰浴中并且搅拌烧瓶中物料。将反应混合物保持在20℃以下,通过滴液漏斗滴加二溴甲烷(2.93mL, 42.7mmol)。一旦滴加完毕,让反应混合物平衡至室温,然后在80℃下回流大约2小时。在冷却至室温后,混合物浓缩至干燥状态,然后溶于最小量的水,过滤,浓缩至干燥状态。用乙酸乙酯萃取所得固体,随后浓缩至干燥状态,得到作为无色低熔点的比较化合物2(7.05g, 98%)。¹H NMR(500MHz, D₂O) δ3.99(s, 2H), 3.94(t, J=6.3Hz, 4H), 3.00(t, J=6.3Hz, 4H)。¹³C NMR(126MHz, D₂O) δ60.43, 34.65, 33.14。

[0087] 实施例13

[0088] 化合物1-12以及比较例1和2的溶解性通过下列方法评价:称出25mg的每种化合物,加入瓶中,加入5mL的17%甲烷磺酸(MSA)/DI水溶液中。如果化合物溶解,再加入额外的25mg(增加量)的该化合物,直到不再溶解或者250mg溶于5mL。结果显示在表1中。

[0089] 不同化合物的稳定性通过下列方法测定:5mg的化合物溶解在1mL的17%MSA/DI水溶液中,并且置于玻璃瓶中。每个瓶盖上瓶塞,并且置于50℃的干燥热浴中直到三周。每个样品定期地从热浴中移出,肉眼观察是否有明显沉淀。结果显示在表1中。

[0090] 化合物6和比较化合物1的稳定性使用2种不同的测试方法进行测定。在测试方法1

中,每一个化合物6和比较化合物1溶于DI水中(浓度为5.96mg/mL)的溶液置于单独的瓶中。向每个瓶中加入MSA水溶液(70%),瓶子然后盖上塞子,置于50℃烤箱中,定期地肉眼观察是否有沉淀形成。60小时后,比较化合物1的溶液显示出大量白色絮状沉淀。相比之下,化合物6在120小时后通过肉眼观察未显示出沉淀形成。在测试方法2中,每一个化合物6和比较化合物1溶于D₂O中(浓度为5.96mg/mL)的溶液置于单独的NMR管中。得到每个溶液的¹H NMR (400MHz)光谱。然后,制备溶于D₂O中的MSA(70%)溶液,加入到每个NMR管中。立即采集得到每个样品的第二次¹H NMR光谱。然后,将NMR管置于50℃烤箱中,定期移出用¹H NMR分析,然后放回烤箱中。比较化合物1在刚加入MSA溶液后就显示出¹H NMR光谱损失,而化合物6在7天后未显示出¹H NMR光谱的变化。

[0091] 表1

[0092]

化合物	结构	溶解度 (mg/mL)	稳定性 (在 50 °C)
1	<chem>N#N=OCCSCCSCCNC=O</chem>	< 5.0	
2	<chem>OC(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	< 5.0	
3	<chem>OC(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	30	
4	<chem>OS(=O)(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	> 60	
5	<chem>OS(=O)(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	> 60	
6	<chem>OCCSCCSCC(O)CO</chem>	5	> 3周
7	<chem>OCCSCCSCC(O)CO</chem>	> 50	> 3周
8	<chem>OC(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	> 50	> 3周
9	<chem>OC(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	~10	> 3周

[0093]

10	<chem>OC(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	> 50	> 3周
11	<chem>OS(=O)(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	> 50	> 3周
12	<chem>OS(=O)(=O)CCSCCSCC(=O)O</chem>	> 50	> 3周
比较化合物 1	<chem>OCCSCCSCC(O)CO</chem>	30 - 35	< 24 小时
比较化合物 2	<chem>OCCSCCSCC(O)CO</chem>	> 50	< 1周

[0094] 稳定性测试中的沉淀出现是硫化物分解的证据。从上述数据可以看出,本发明的硫化物具有非常优良的镀液稳定性。本发明化合物6和7的稳定性显著要比比较化合物1和2要好。令人惊奇地发现,在本发明硫化物中,至少处于硫原子 γ 位置(也就是说,羟基距离硫原子有3或多个碳原子远)的碳原子上的羟基取代基显著改善了银和银合金电镀液的稳定性。

[0095] 实施例14

[0096] 重复实施例1-10的大体步骤,以制备下列硫化物。

[0097] 表2

[0098]

化合物	结构
13	
14	
15	
16	

[0099] 实施例15

[0100] 锡-银(Sn-Ag)电镀液通过下列步骤制备,混合75g/L来自甲烷磺酸锡的锡,0.4g/L来自甲烷磺酸银的银,275mL/L的70%的甲烷磺酸,作为表面活性剂的4g/L的乙氧化双酚A(13个乙氧单元),1g/L的乙基麦芽酚,50mg/L的五羟基黄酮,1g/L的氢醌单磺酸钾盐,硫化物作为络合剂,以及DI水(余量)。表3显示出所用络合剂及其用量。Sn-Ag镀液13-C使用来自美国专利6,998,036和7,628,903中的常规络合剂。

[0101] 表3

[0102]

Sn-Ag镀液	硫化物络合剂	用量(mL/L)
15-1	5	100
15-2	3	180
15-3	4	80
15-C	比较化合物1	65

[0103] 锡-银晶片冲震测试: Sn-Ag焊料凸块使用上述每个Sn-Ag电镀液在NeXX电镀池中电镀到200mm图案化硅片上。图案化晶片具有75 μ m直径的通孔并具有3个不同的节距尺寸(150, 225和375 μ m),可镀区域为3-20%,高度为75 μ m的负性干膜抗蚀剂,以及1kÅ Ti/3kÅ Cu的籽晶。高度为5 μ m的铜接线用作UBM层,以便增加Sn-Ag焊料凸块与晶片之

间的粘附力。晶片通过快速振荡进行垂直电镀。涂铂钛用作不溶性阳极并且使用12至20A/dm²的电流密度。

[0104] 使用轮廓仪(KLA Tencor)测定每个晶片上11个凸块的高度以获得芯片内(WID)均匀性(或共平面性),通过公式1计算得到:

$$[0105] \quad \text{共平面性}(\%) = \frac{h_{\max} - h_{\min}}{2h_{\text{avg}}} \times 100 \quad (1)$$

[0106] 其中 $h_{\max}$ 是芯片中最高Sn-Ag凸块的高度, $h_{\min}$ 是芯片中最低Sn-Ag凸块的高度, h_{avg} 是芯片中Sn-Ag焊料凸块的平均高度。共平面值(或芯片内均匀性)越小,Sn-Ag焊料凸块越均匀。Sn-Ag焊料凸块的均匀性对于确保组件与晶片的正常连接非常关键。

[0107] 使用上面制备的每个电镀液将锡-银层沉积在晶片上。通过分析锡-银沉积测定了共平面性%(芯片内均匀性)以及流平后孔洞形成情况。所得焊料凸块的分析结果如表4中所示。

[0108] 表4

[0109]

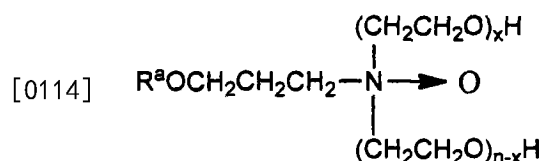
Sn-Ag 镀液	15-2	15-2	15-3	15-C
共平面性% (芯片内均匀性)	21	19	25	20
孔洞形成情况	无	无	无	无

[0110] 从上述数据可以看出,本发明的硫化物作为络合剂在银电镀液中非常有用,可以提供无孔洞的沉积。

[0111] 在环境温度下贮存2周后,Sn-Ag电镀液13-1,13-2和13-3均未显示出任何硫化物络合剂的分解或沉淀。

[0112] 实施例16

[0113] 重复实施例15的步骤,除了使用下列表面活性剂和硫化物络合剂。表面活性剂A是具有一下化学式的烷氧胺氧化物,



[0115] 其中 R^a 选自(C₉-C₁₁)烷基,以及表面活性剂B是具有20%E0基团,80%PO基团并且平均分子量为2000的E0/PO/E0共表面活性剂(Pluronic L61)。

[0116] 表5

[0117]

Sn-Ag 镀液	硫化物	用量 (mL/L)	表面活性剂
16-1	6	90	A
16-2	8	125	B
16-3	9	75	B
16-4	11	100	A
16-5	15	110	A