



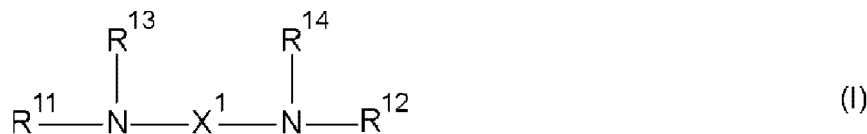
(21)申請案號：108113573 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 18 日  
 (51)Int. Cl. : C25D3/32 (2006.01) C25D3/60 (2006.01)  
 (30)優先權：2018/04/20 歐洲專利局 18168462.2  
 (71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司(德國) BASF SE (DE)  
 德國  
 (72)發明人：福路格 亞歷山大 FLUEGEL, ALEXANDER (DE)；亞諾 馬可 ARNOLD, MARCO (DE)；安傑哈德特 納迪尼 ENGELHARDT, NADINE (DE)；琴勒 馬塞 派翠克 KIENLE, MARCEL PATRIK (DE)  
 (74)代理人：閻啓泰；林景郁  
 (56)參考文獻：  
 CN 104674312A  
 審查人員：李南漳  
 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 38 頁

## (54)名稱

用於錫或錫合金電鍍之包含抑制劑的組成物

## (57)摘要

本發明提供一種水性組成物，其包含錫離子及至少一種式 I 化合物



其中

$X^1$  選自直鏈或支鏈  $C_1$ - $C_{12}$  烷二基，其可視情況間雜有 O 或 S 或  $C_5$  至  $C_{12}$  芳族部分，

$R^{11}$  為環氧乙烷及另一  $C_3$  至  $C_6$  環氧烷之共聚物，其中環氧乙烷之含量為 5 至 30 重量%，

$R^{12}$  選自 H、 $R^{11}$ 、 $R^{40}$ ，

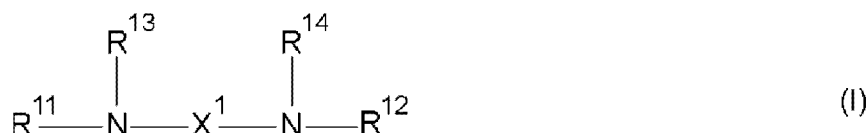
$R^{13}$ 、 $R^{14}$  (a) 獨立地選自 H、 $R^{11}$ 、 $R^{40}$ ，或 (b) 可一起形成二價基團  $X^{13}$ ；

$X^{13}$  選自直鏈或支鏈  $C_1$ - $C_{12}$  烷二基，其可視情況間雜有 O、S 或  $NR^{43}$ ；

$R^{40}$  為 H 或直鏈或支鏈  $C_1$ - $C_{20}$  烷基，

$R^{43}$  選自 H、 $R^{11}$  及直鏈或支鏈  $C_1$ - $C_{20}$  烷基。

The present invention provides an aqueous composition comprising tin ions and at least one compound of formula I



wherein

$X^{13}$  is selected from a linear or branched  $C_1$ - $C_{12}$ alkanediyl, which may optionally be interrupted by O or S or a  $C_5$  to  $C_{12}$ aromatic moiety,

$R^{11}$  is a copolymer of ethylene oxide and a further  $C_3$  to  $C_6$ alkylene oxide, wherein the content of ethylene oxide is from 5 to 30 % by weight,

$R^{12}$  is selected from H,  $R^{11}$ ,  $R^{40}$ ,

$R^{13}$ ,  $R^{14}$  are (a) independently selected from H,  $R^{11}$ ,  $R^{40}$ , or (b) may together form a divalent group  $X^{13}$ ;

$X^{13}$  is selected from a linear or branched  $C_1$ - $C_{12}$ alkanediyl, which may optionally be interrupted by O, S or  $NR^{43}$ ;

$R^{40}$  is H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ alkyl,

$R^{43}$  is selected from H,  $R^{11}$  and a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ alkyl.

指定代表圖：

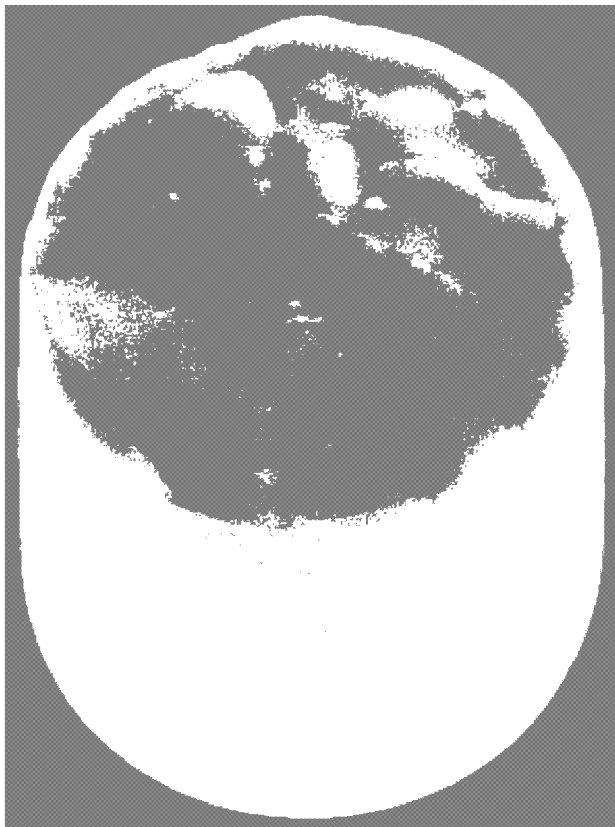


圖3



I813670

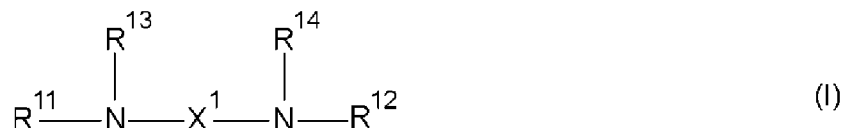
## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於錫或錫合金電鍍之包含抑制劑的組成物

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR TIN OR TIN ALLOY  
ELECTROPLATING COMPRISING SUPPRESSING  
AGENT

## 【中文】

本發明提供一種水性組成物，其包含錫離子及至少一種式I化合物



其中

$\text{X}^1$  選自直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷二基，其可視情況間雜有O或S或 $\text{C}_5$ 至 $\text{C}_{12}$ 芳族部分，

$\text{R}^{11}$  為環氧乙烷及另一 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 環氧烷之共聚物，其中環氧乙烷之含量為5至30重量%，

$\text{R}^{12}$  選自H、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{40}$ ，

$\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  (a) 獨立地選自H、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{40}$ ，或 (b) 可一起形成二價基團 $\text{X}^{13}$ ；

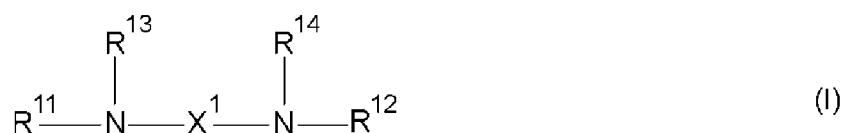
$\text{X}^{13}$  選自直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷二基，其可視情況間雜有O、S或 $\text{NR}^{43}$ ；

$\text{R}^{40}$  為H或直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基，

$\text{R}^{43}$  選自H、 $\text{R}^{11}$ 及直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基。

## 【英文】

The present invention provides an aqueous composition comprising tin ions and at least one compound of formula I



wherein

$\text{X}^1$  is selected from a linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alkanediyl, which may optionally be interrupted by O or S or a  $\text{C}_5$  to  $\text{C}_{12}$  aromatic moiety,

$\text{R}^{11}$  is a copolymer of ethylene oxide and a further  $\text{C}_3$  to  $\text{C}_6$  alkylene oxide, wherein the content of ethylene oxide is from 5 to 30 % by weight,

$\text{R}^{12}$  is selected from H,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{40}$ ,

$\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$  are (a) independently selected from H,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{40}$ , or (b) may together form a divalent group  $\text{X}^{13}$ ;

$\text{X}^{13}$  is selected from a linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alkanediyl, which may optionally be interrupted by O, S or  $\text{NR}^{43}$ ;

$\text{R}^{40}$  is H or a linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  alkyl,

$\text{R}^{43}$  is selected from H,  $\text{R}^{11}$  and a linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  alkyl.

【指定代表圖】 圖3

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於錫或錫合金電鍍之包含抑制劑的組成物

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR TIN OR TIN ALLOY  
ELECTROPLATING COMPRISING SUPPRESSING  
AGENT

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於包含抑制劑之錫或錫合金電鍍組成物、其用途及用於錫或錫合金電鍍之方法。

### 【先前技術】

【0002】 金屬及金屬合金在商業上，尤其在其通常用作電觸點、最終修整及焊料之電子工業中至關重要。

【0003】 諸如錫、錫-銀、錫-銅、錫-鈹、錫-銀-銅及其他之無鉛焊料為焊料中常用的金屬。該等焊料通常藉助於金屬電鍍浴沉積於半導體基板上。

【0004】 典型錫電鍍溶液包含溶解的錫離子、水、足以向浴液賦予導電性之量之酸性電解質（諸如甲烷磺酸）、抗氧化劑及專有添加劑，以改良電鍍之均勻性及金屬沉積物之品質—就表面粗糙度及空隙形成而言。此類添加劑通常尤其包括抑制劑，亦通常稱為界面活性劑，及晶粒細化劑。

【0005】 無鉛焊料電鍍之某些應用在電子工業中面臨挑戰。舉例而言，當用作銅柱上之罩蓋層時，在銅柱之頂部上沉積相對少量之無鉛焊料，諸如錫或錫-銀焊料。在電鍍如此少量之焊料時，在晶粒內與晶圓上，通常難以在各柱的頂部電鍍均勻高度之焊料組成物。使用已知焊料電鍍浴亦導致具有相對粗糙表面形態之沉積物。

111年4月15日修正後之發明說明書

【0006】 US4135991及GB1567235揭示一種用於電鍍錫及/或鉛之浴液，其包含特定烷氧化胺增亮劑，該增亮劑包含聚氧伸烷基以及分別包含C<sub>8</sub>至C<sub>22</sub>或C<sub>12</sub>至C<sub>18</sub>脂肪酸烷基。

【0007】 EP2141261 A2揭示一種包含N,N-二聚氧伸烷基-N-烷基胺、氧化胺或其摻合物的錫電鍍浴，尤其該等包含6至28個碳原子之間的烷基者。

【0008】 為了提供既具有可接受之形態亦實質上不含空隙之錫沉積物，US 2015/122661 A1提出一種用於錫電鍍之組成物，其包含錫離子源、酸性電解質、0.0001至0.045 g/l之特定第一晶粒細化劑、0.005至0.75 g/l之作為第二晶粒細化劑之 $\alpha,\beta$ -不飽和脂族羰基化合物及非離子界面活性劑。除許多其他物質以外，非離子界面活性劑可為四官能聚醚，其衍生自向乙二胺加成不同的環氧烷，較佳衍生自環氧丙烷及環氧乙烷。化合物中之伸烷氧基部分可呈嵌段、交替或無規排列。式3及式4中之x:y之莫耳比典型地為10:90至90:10，且較佳為10:90至80:20。

【0009】 將更多的功能單元安裝於越來越小的空間中之需求將積體電路工業推向封裝連接件之凸塊製程。第二推動因素為最大化既定區域之輸入/輸出連接件的量。隨著凸塊之直徑及其間之間距減小，連接件密度可增大。該等陣列利用其上電鍍有錫或錫合金焊料蓋之銅凸塊或 $\mu$ 柱來實現。為確保在晶圓上每一凸塊均能獲得接觸，需要具有光滑表面及均勻沉積高度之錫或錫合金焊料凸塊。

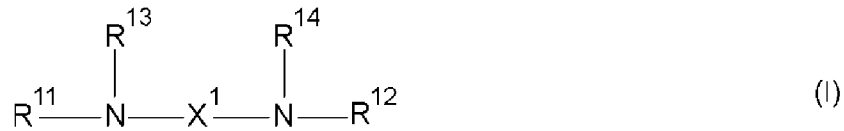
【0010】 然而，在電子工業中仍需要一種純錫或錫合金電鍍浴，其導致焊料沉積物具有良好形態（尤其低粗糙度）並具有改良的高度上均勻性（亦稱為共面性（coplanarity，COP））。

【0011】 本發明之目的為提供一種錫電鍍組成物，其提供展示良好形態（尤其低粗糙度）之錫或錫合金沉積物，並且其能夠在微米尺度上填充特徵而實質上不形成缺陷，諸如（但不限於）空隙。本發明之另一目的為提供一種錫或錫合金電鍍浴，其提供均勻且平坦的錫或錫合金沉積物，尤其在具有500奈米至500

微米寬度之特徵中。

### 【發明內容】

【0012】 本發明提供一種水性組成物，其包含錫離子及至少一種式I化合物



其中

$\text{X}^1$  選自直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷二基，其可視情況間雜有O或S或 $\text{C}_5$ 至 $\text{C}_{12}$ 芳族部分，

$\text{R}^{11}$  為環氧乙烷及另一 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 環氧烷之共聚物，其中環氧乙烷之含量為5至30重量%，

$\text{R}^{12}$  選自H、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{40}$ ，

$\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  (a) 獨立地選自H、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{40}$ ，或 (b) 可一起形成二價基團 $\text{X}^{13}$ ；

$\text{X}^{13}$  選自直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷二基，其可視情況間雜有O、S或 $\text{NR}^{43}$ ；

$\text{R}^{40}$  為H或直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基，

$\text{R}^{43}$  選自H、 $\text{R}^{11}$ 及直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基。

【0013】 根據本發明之抑制劑尤其適用於填充孔口尺寸為500 nm至500  $\mu\text{m}$ 之凹陷特徵，尤其該些具有孔口尺寸為1至200  $\mu\text{m}$ 者。

【0014】 由於抑制劑之抑制作用，抑制枝晶生長且獲得更小的粒度及更平滑的表面，且改良電鍍錫或錫合金焊料凸塊之共面性。

【0015】 本發明進一步關於包含如本文中所定義之組成物的錫或錫合金電鍍浴用於在包含孔口尺寸為500 nm至500  $\mu\text{m}$ 之特徵的基板上沉積錫或錫合金的用途。

【0016】 本發明進一步關於一種在基板上沉積錫或錫合金層之方法，其藉由以下方式進行：

- a) 使如本文所定義之組成物與基板接觸，及
- b) 向基板施加電流持續足以在該基板上沉積錫或錫合金層的時間，其中基板包含孔口尺寸為500 nm至500 μm之特徵且執行沉積以填充該等特徵。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0017】

圖1展示根據比較例2.1電鍍之錫凸塊的SEM影像；  
圖2展示根據比較例2.2電鍍之錫凸塊的SEM影像；  
圖3展示根據實施例2.3電鍍之錫凸塊的SEM影像；  
圖4展示根據實施例2.4電鍍之錫凸塊的SEM影像；  
圖5展示根據實施例2.5電鍍之錫凸塊的SEM影像；  
圖6展示根據實施例2.6電鍍之錫凸塊的SEM影像；  
圖7展示根據實施例2.7電鍍之錫凸塊的SEM影像；  
圖8展示根據實施例2.8電鍍之錫凸塊的SEM影像。

### 【實施方式】

根據本發明之抑制劑

【0018】 發現包含至少一種如下文所述之抑制劑的根據本發明之用於錫及錫合金電鍍的組成物在微米級特徵填充中展示非凡效能。如本文中所示，「抑制劑 (suppressing agent)」為在錫電沉積期間增強過電位之添加劑。此處，術語「界面活性劑 (surfactant)」及「抑制劑」在本文中同義使用，因為本文所述之

抑制劑亦為界面活性物質。

【0019】 除錫離子之外，根據本發明之水性組成物包含至少一種如下文進一步所述之式I化合物



【0020】 式I化合物可藉由使多元胺起始物與一或多種C<sub>2</sub>至C<sub>6</sub>環氧烷反應以形成各別基於胺之抑制劑來製備。

【0021】 式I化合物可藉由使呈二胺形式之胺起始物與一或多種環氧烷反應來製備。

【0022】 在式I中，X<sup>1</sup>為多元胺起始物內之二價間隔基團。其可獨立地選自直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷二基。此類烷二基間隔基未經取代，但可視情況間雜有O或S或C<sub>5</sub>至C<sub>12</sub>芳基。如本文所用，「芳基 (aryl)」意謂二價單或雙環C<sub>5</sub>至C<sub>12</sub>芳族部分，其可進一步經C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷氧基、NH<sub>2</sub>、OH及其類似基團取代。較佳為C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>芳族部分，諸如（但不限於）苯及萘，其可經C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基、C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷氧基及其類似基團取代。在第一較佳具體實例中，X<sup>1</sup>為C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷二基，更佳為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷二基，最佳為甲二基、乙二基或丙二基。在第二較佳具體實例中，芳族部分存在且X<sup>1</sup>為-(CHR<sup>42</sup>)<sub>u</sub>-Y-(CHR<sup>42</sup>)<sub>v</sub>-。在本文中，Y為二價C<sub>5</sub>至C<sub>12</sub>芳基，較佳為鄰、間或對伸苯基、或甲伸苯基 (toluylene)，最佳為對伸苯基。u及v為1至6，較佳1至4，最佳1或2之整數。R<sup>42</sup>選自C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基，較佳甲二基及乙二基。在第三較佳具體實例中，雜原子存在且X<sup>1</sup>可為-(CHR<sup>41</sup>)<sub>q</sub>-[Q-(CHR<sup>41</sup>)<sub>r</sub>]<sub>s</sub>-，其中Q選自O或S，其中q+r•s為間隔基中之C原子數目。尤其較佳為間隔基，其中Q=O且q=r=1或2。最佳間隔基X<sup>1</sup>為甲二基、乙二基及伸苯二甲基 (xylylene)，尤其為伸苯二甲基。

【0023】 R<sup>11</sup>為環氧乙烷與另一C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>環氧烷之共聚物。由於R<sup>11</sup>可藉由一

111年4月15日修正後之發明說明書

或多種環氧烷之聚烷氧化來製備，因此其在本文中亦稱為「聚氧化烯 (polyalkylene oxide)」或「聚氧伸烷 (polyoxyalkylene)」。另一環氧烷可選自環氧丙烷、環氧丁烷、環氧戊烷或環氧己烷。聚氧化烯基團可經直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基取代，其可視情況經羥基、烷氧基或烷氧基羰基，較佳經直鏈或支鏈C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基，更佳經甲基、乙基、丙基或丁基取代。R<sup>11</sup>最佳為未經取代之聚氧化烯。

【0024】 R<sup>11</sup>中環氧乙烷之含量為5至30重量%。R<sup>11</sup>中環氧乙烷之之含量較佳高於6重量%，更佳高於8重量%，甚至更佳高於10重量%，甚至更佳高於11重量%，甚至更佳高於12重量%。R<sup>11</sup>中環氧乙烷之含量較佳低於25重量%，更佳地低於24重量%，甚至更佳低於22重量%，甚至更佳低於20重量%。R<sup>11</sup>中環氧乙烷之含量較佳為10至25重量%，更佳11至24重量%，甚至更佳11至23重量%，甚至更佳11至22重量%，甚至更佳11至21重量%，甚至更佳12至20重量%，甚至更佳12至19重量%，甚至更佳12至18重量%。

【0025】 一般而言，R<sup>12</sup>選自H、R<sup>11</sup>及R<sup>40</sup>，較佳選自R<sup>11</sup>及R<sup>40</sup>，最佳選自R<sup>11</sup>。

【0026】 在一個具體實例中，R<sup>13</sup>及R<sup>14</sup>可獨立地選自H、R<sup>11</sup>、R<sup>40</sup>。在一替代具體實例中，基團R<sup>13</sup>及R<sup>14</sup>可一起形成二價基團X<sup>13</sup>。在後一情況下，X<sup>13</sup>選自直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷二基，其可視情況間雜有O、S或NR<sup>40</sup>。X<sup>13</sup>較佳選自直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷二基，更佳選自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷二基，最佳選自甲二基、乙二基或丙二基。在此情況下，X<sup>1</sup>較佳經選擇以便形成5或6員環系統。

【0027】 R<sup>40</sup>為直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。R<sup>40</sup>較佳為C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，甚至更佳為C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基，最佳為甲基、乙基或丙基。

【0028】 R<sup>41</sup>為H或直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。R<sup>41</sup>較佳為H或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，甚至更佳為H或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基，最佳為H或甲基、乙基或丙基。

【0029】 R<sup>43</sup>選自H、R<sup>11</sup>及直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。R<sup>43</sup>較佳選自H、R<sup>11</sup>及直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，甚至更佳選自H、R<sup>11</sup>及直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基，最佳選自H

及R<sup>11</sup>。

【0030】 聚氧化烯基團可具有無規、嵌段或交替結構。

【0031】 如本文所用，「無規 (random)」意謂共聚單體由混合物聚合且因此視其共聚參數而定以統計學方式佈置。

【0032】 如本文中所示，「嵌段 (block)」意謂共聚單體彼此接續聚合以形成呈任何預定義次序之各別共聚單體之嵌段。舉例而言，對於EO及環氧丙烷 (PO) 共聚單體，此類嵌段可為 (但不限於)：-EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>、-PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub>、-EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>-EO<sub>z</sub>、-PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub>-PO<sub>z</sub>等。較佳嵌段類型之環氧烷為-PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub>及-EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>-EO<sub>z</sub>，其中x在2至300範圍內，y在2至300範圍內，且z在2至300範圍內。

【0033】 在一較佳具體實例中，使用包含末端環氧乙烷嵌段之嵌段-PO<sub>x</sub>-EO<sub>y</sub>或-EO<sub>x</sub>-PO<sub>y</sub>-EO<sub>z</sub>共聚物，其中PO單元可由另一C<sub>4</sub>至C<sub>6</sub>環氧烷交換。

【0034】 在另一較佳具體實例中，使用包含末端環氧丙烷嵌段之嵌段-EO<sub>y</sub>PO<sub>x</sub>-或-PO<sub>y</sub>-EO<sub>x</sub>-PO<sub>z</sub>共聚物，其中PO單元可由另一C<sub>4</sub>至C<sub>6</sub>環氧烷交換。

【0035】 在另一較佳具體實例中，使用具有以統計方式分佈之環氧乙烷及環氧丙烷之無規EO<sub>x</sub> PO<sub>y</sub>共聚物，其中PO單元可由另一C<sub>4</sub>至C<sub>6</sub>環氧烷交換。

【0036】 一般而言，抑制劑之分子量M<sub>w</sub>可為約500至約30000 g/mol，較佳為2000至15000 g/mol。在一個具體實例中，抑制劑之分子量M<sub>w</sub>為約500至約8000 g/mol，最佳為約1500至約3500 g/mol。在另一具體實例中，抑制劑之分子量M<sub>w</sub>為約5000至約20000 g/mol，尤其約6000至約15000 g/mol。

【0037】 在第一較佳具體實例中，使用一種式I化合物，其中R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及R<sup>14</sup>獨立地選自C<sub>2</sub>至C<sub>6</sub>聚氧伸烷基R<sup>11</sup>。此類化合物可藉由以乙二胺為起始物來製備。

【0038】 在第二較佳具體實例中，使用一種式I化合物，其中R<sup>12</sup>選自R<sup>11</sup>，基團R<sup>13</sup>及R<sup>14</sup>一起形成選自甲二基或乙二基及丙二基之二價基團，且X<sup>1</sup>經選擇以便形成5或6員碳環系統。此類化合物可藉由以諸如(但不限於)哌嗪及六氫-1,3,5-

三嗪之環狀胺為起始物來製備。

【0039】 在一尤其較佳具體實例中， $X^1$ 為乙二基或丙二基，且 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及 $R^{14}$ 為聚氧伸烷基，尤其為氧伸乙基-共-氧伸丙基聚合物。

【0040】 所屬技術領域中具有通常知識者應瞭解，可使用多於一種抑制劑。較佳僅使用一或多種根據本發明之化合物作為電鍍浴組成物中之抑制劑。

【0041】 典型地可在浴液中使用各種添加劑以提供電鍍之錫或錫合金凸塊所需之表面處理。通常使用多於一種添加劑，其中各添加劑形成所需功能。有利地，電鍍浴可含有界面活性劑、晶粒細化劑、錯合劑（在合金沉積之情況下）、抗氧化劑中之一或多者，及其混合物。最佳地，除根據本發明之抑制劑之外，電鍍浴包含平整劑且視情況選用之晶粒細化劑。其他添加劑亦可適當地用於本發明電鍍浴中。

其他抑制劑或界面活性劑

【0042】 任何其他非離子界面活性劑可用於本發明組成物中。典型地，非離子界面活性劑具有200至100000，較佳500至50000，更佳500至25000，且又更佳750至15000之平均分子量。此類非離子界面活性劑典型地按組成物之重量計以1至10,000 ppm，且較佳5至10,000 ppm之濃度存在於電解質組成物中。較佳環氧烷化合物包括聚伸烷基二醇，諸如（但不限於）具有至少一個羥基及20個碳原子或更少的有機化合物之環氧烷加成產物，及自向低分子量多元胺化合物中添加不同環氧烷衍生之四官能聚醚。

【0043】 較佳聚伸烷基二醇為聚乙二醇及聚丙二醇。此類聚伸烷基二醇一般可購自各種來源且未經進一步純化即可使用。亦可適合地使用其中末端氫中之一或多者經羥基置換之封端的聚伸烷基二醇。適合的聚伸烷基二醇之實例為式 $R-O-(CX_1YX_2'Y'O)_nR'$ 之該等二醇，其中 $R$ 及 $R'$ 獨立地選自 $H$ 、 $C_2$ - $C_{20}$ 烷基及 $C_6$ -

111年4月15日修正後之發明說明書

C<sub>20</sub>芳基；X、Y、X'及Y'中之各者獨立地選自氫、烷基（諸如甲基、乙基或丙基）、芳基（諸如苯基）或芳烷基（諸如苯甲基）；且n為5至100,000之整數。典型地，X、Y、X'及Y'中之一或多者為氫。

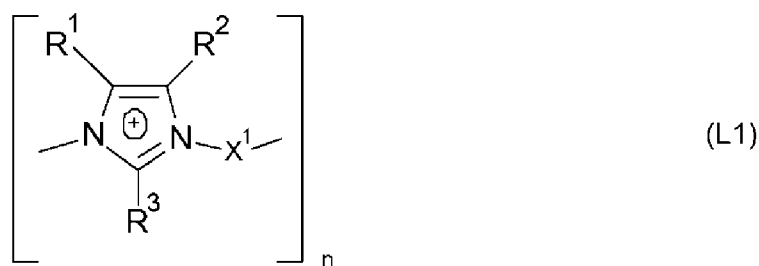
【0044】 適合的EO/PO共聚物之EO:PO重量比一般為10:90至90:10，且較佳為10:90至80:20。此類EO/PO共聚物之平均分子量較佳為750至15,000。此類EO/PO共聚物可購自多種來源，諸如可以商品名「普洛尼克（PLURONIC）」購自BASF之該等者。

【0045】 具有至少一個羥基及20個碳原子或更少的有機化合物之適合的環氧烷縮合產物包括具有一至七個碳原子之脂族醇、在烷基部分中具有六個碳或更少之未經取代之芳族化合物或烷基化芳族化合物的該等者，諸如US 5,174,887中所揭示之該等者。脂族醇可為飽和或不飽和的。適合的芳族化合物為具有至多兩個芳環之該等芳族化合物。芳族醇在由環氧乙烷衍生之前具有至多20個碳原子。此類脂族及芳族醇可經進一步取代，諸如經硫酸鹽或磺酸鹽基團取代。

### 平整劑

【0046】 一或多種平整劑可存在於錫或錫合金電鍍浴中。

【0047】 平整劑類別為包含式L1結構單元之直鏈或支鏈聚咪唑鎘化合物



【0048】 一般而言，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>可為H原子或具有1至20個碳原子之有機基團。基團可為支鏈或未支鏈的，或包含可例如促成聚合咪唑鎘化合物之進一步交聯之官能基。較佳地，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>各自彼此獨立地為氫原子或具有1至6個碳原子之烴

第9頁，共30頁(發明說明書)

基。最佳地， $R^1$ 及 $R^2$ 為H原子。

【0049】 一般而言， $R^3$ 可為H原子或具有1至20個碳原子之有機基團。較佳地， $R^3$ 為H原子或甲基、乙基或丙基。最佳地， $R^3$ 為H原子。

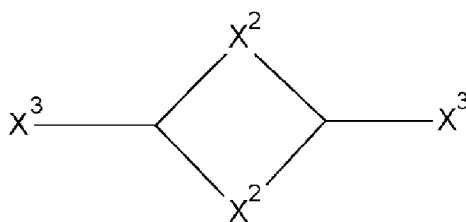
【0050】 一般而言， $X^1$ 可為選自 $C_4$ 至 $C_{20}$ 烷二基之直鏈、支鏈或環狀脂族二價基團，其可包含咪唑鎊化合物藉由分支之一或多個延續。

【0051】 如本文所用，「咪唑鎊化合物藉由分支之延續 (continuation of the polyimidazolium compound by branching)」意謂各別間隔基團 $X^1$ 包含聚咪唑自其開始分支之一或多個、較佳一個或兩個基團。較佳地， $X^1$ 不包含聚咪唑鎊化合物藉由分支之任何延續，亦即該聚咪唑鎊化合物為直鏈聚合物。

【0052】 在第一具體實例中， $X^1$ 為 $C_4$ 至 $C_{14}$ 烷二基，最佳為 $C_4$ 至 $C_{12}$ 烷二基，其可為未經取代的或經 $OR^4$ 、 $NR^4_2$ 及 $SR^4$ 取代，其中 $R^4$ 為 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基。在一特定具體實例中， $X^1$ 為不包含任何官能基之純烴基。

【0053】 尤其較佳的基團 $X^1$ 選自直鏈或支鏈丁二基、戊二基、己二基、庚二基、辛二基、壬二基、癸二基、十一烷二基及十二烷二基，其可為未經取代的或經 $OR^4$ 、 $NR^4$ 取代。尤其較佳的基團 $X^1$ 選自直鏈丁二基、己二基及辛二基。

【0054】 在第二具體實例中，基團 $X^1$ 可為下式之環狀烷二基



其中

$X^2$  獨立地選自 $C_1$ 至 $C_4$ 烷二基，其可間雜有選自O及 $NR^4$ 之一或兩者，及  
 $X^3$  獨立地選自 (a) 化學鍵或 (b)  $C_1$ 至 $C_4$ 烷二基，其可間雜有O或 $NR^4$ ，  
 其中 $R^4$ 為 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基。

【0055】 如本文所用，「化學鍵 (chemical bond)」意謂各別部分不存在但

111年4月15日修正後之發明說明書

相鄰部分橋連以便在該等相鄰部分之間形成直接化學鍵。舉例而言，若在X-Y-Z中部分Y為化學鍵，則相鄰部分X及Z一起形成基團X-Z。

【0056】  $X^2$ 抑或 $X^3$ 或 $X^2$ 與 $X^3$ 可包含咪唑鎊化合物藉由分支之一或多個延續，較佳地僅 $X^2$ 可包含咪唑鎊化合物藉由分支之此類延續。

【0057】 在此第二具體實例中，最佳地，一種 $X^2$ 選自甲二基且另一種 $X^2$ 選自丙二基，或兩種 $X^2$ 皆選自乙二基。尤其較佳的為基團 $X^1$ 選自異佛爾酮二胺、雙環己二胺甲烷及甲基-環己基-二胺（MDACH）。

【0058】 在第三具體實例中， $X^1$ 可為選自 $Y^2$ - $Y^1$ - $Y^2$ 之(雜)芳基烷基二價基團。在本文中， $Y^1$ 可為 $C_5$ 至 $C_{20}$ 芳基，且 $Y^2$ 可獨立地選自直鏈或支鏈 $C_1$ 至 $C_6$ 烷二基。亦在此處， $Y^1$ 與 $Y^2$ 皆可包含咪唑鎊化合物藉由分支之一或多個延續。

【0059】 較佳基團 $Y^1$ 選自苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基及呋喃基，最佳為苯基。較佳基團 $Y^2$ 選自直鏈或支鏈 $C_1$ 至 $C_4$ 烷二基，較佳選自甲二基、乙二基、1,3-丙二基及1,4-丁二基。

【0060】 有機基團 $X^1$ 不僅可包含碳及氫，且亦包含諸如氧、氮、硫或鹵素之雜原子，例如呈官能基形式，諸如羥基、醚基、醯胺基、芳族雜環、一級、二級或三級胺基或亞胺基。

【0061】 詳言之，有機基團 $X^1$ 可為烴二價基團，其可經官能基取代或間雜有官能基，該等官能基包含雜原子，尤其醚基。若經取代，則 $X^1$ 較佳不包含任何羥基。

【0062】  $n$ 一般可為2至約5000，較佳約5至約3000，甚至更佳約8至約1000，甚至更佳約10至約300，甚至更佳約15至約250，最佳約25至約150之整數。

【0063】 添加劑之質量平均分子量 $M_w$ 一般可為500 g/mol至1,000,000 g/mol，較佳為1000 g/mol至500,000 g/mol，更佳為1500 g/mol至100,000 g/mol，甚至更佳為2,000 g/mol至50,000 g/mol，甚至更佳為3,000 g/mol至40,000 g/mol，

最佳為5,000 g/mol至25,000 g/mol。

【0064】 較佳地，至少一種添加劑包含相對離子 $Y^o$ ，其中 $o$ 為按添加劑總體上為電中性所選擇之正整數。較佳地， $o$ 為1、2或3。最佳地，相對離子 $Y^o$ 選自氯離子、硫酸根、甲烷磺酸根或乙酸根。

【0065】 較佳地，聚合咪唑鎊化合物之藉由凝膠滲透層析法確定之數量平均分子量 $M_n$ 大於500 g/mol。

【0066】 較佳地，聚合咪唑鎊化合物可包含大於80重量%之式L1結構單元。

【0067】 更多細節及替代物分別描述於未公開之歐洲專利申請案第17173987.3號、專利公開案WO 2016/020216及國際專利申請案第PCT/EP2017/050054號中，其以引用的方式併入本文中。

【0068】 其他適合的平整劑包括（但不限於）：聚胺基醯胺及其衍生物；聚烷醇胺及其衍生物；聚乙烯亞胺及其衍生物；四級銨化之聚乙烯亞胺；聚甘胺酸；聚(烯丙胺)；聚苯胺；聚脲；聚丙烯醯胺；聚(三聚氰胺-共-甲醛)；胺與表氯醇之反應產物；胺、表氯醇及聚氧化烯之反應產物；胺與聚環氧化物之反應產物；聚乙炔吡啶；聚乙炔咪唑；聚乙炔吡咯啉酮或其共聚物；苯胺黑；五甲基-副薔薇苯胺氫鹵化物；六甲基-副薔薇苯胺氫鹵化物；或含有式N-R-S之官能基之化合物，其中R為經取代之烷基、未經取代之烷基、經取代之芳基或未經取代之芳基。典型地，烷基為 $C_1$ - $C_6$ 烷基且較佳為 $C_1$ - $C_4$ 烷基。一般而言，芳基包括 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基，較佳為 $C_6$ - $C_{12}$ 芳基。此類芳基可進一步包括雜原子，諸如硫、氮及氧。較佳地，芳基為苯基或萘基。含有式N-R-S官能基之化合物一般已知，一般為市售的且未經進一步純化即可使用。

【0069】 在此類含有N-R-S官能基之化合物中，硫（「S」）及/或氮（「N」）可經單鍵或雙鍵連接至此類化合物。當硫經單鍵與此類化合物連接時，硫將具有

111年4月15日修正後之發明說明書

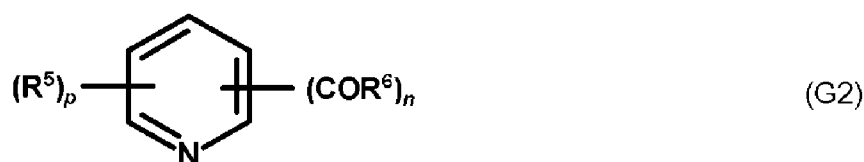
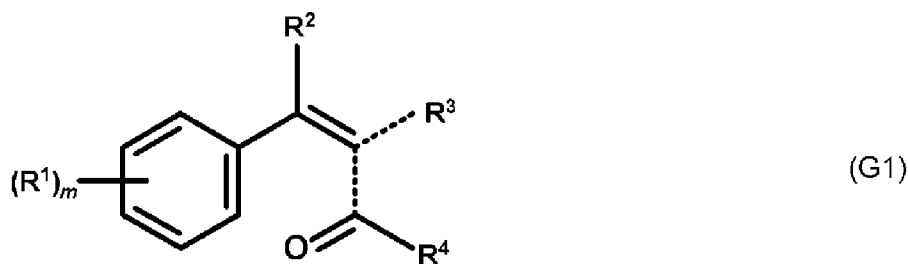
另一取代基，諸如（但不限於）氫、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯基硫基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基硫基及其類似基團。同樣，氮將具有一或多個取代基，諸如（但不限於）氫、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>芳基及其類似基團。N-R-S官能基可為非環狀或環狀的。含有環狀N-R-S官能基之化合物包括在環系統內具有氮或硫中任一者或氮與硫兩者的該等化合物。

【0070】 其他平整劑為如未公開之國際專利申請案第PCT/EP2009/066581號中所描述之三乙醇胺縮合物。

【0071】 一般而言，按電鍍浴之總重量計，電鍍浴中平整劑的總量為0.5 ppm至10000 ppm。根據本發明之平整劑典型地以按電鍍浴之總重量計約100 ppm至約10000 ppm的總量使用，但可使用更多或更少量。

#### 晶粒細化劑

【0072】 錫或錫合金電鍍浴可進一步含有晶粒細化劑。晶粒細化劑可選自式G1或G2之化合物



其中各R<sup>1</sup>獨立地為C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷氧基、羥基或鹵素；R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>獨立地選自H及C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基；R<sup>4</sup>為H、OH、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基或C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷氧基；m為0至2之整數；各R<sup>5</sup>獨立地為C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基；各R<sup>6</sup>獨立地選自H、OH、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基或C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷氧基；n為1或2；且p為0、1或2。

第 13 頁，共 30 頁(發明說明書)

111年4月15日修正後之發明說明書

【0073】 較佳地，各 $R^1$ 獨立地為 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基、 $C_1$ 至 $C_3$ 烷氧基或羥基，且更佳為 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基、 $C_1$ 至 $C_2$ 烷氧基或羥基。較佳地， $R^2$ 及 $R^3$ 獨立地選自H及 $C_1$ 至 $C_3$ 烷基，且更佳H及甲基。較佳地， $R^4$ 為H、OH、 $C^1$ 至 $C^4$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_4$ 烷氧基，且更佳為H、OH或 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基。較佳地， $R^5$ 為 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基，且更佳為 $C_1$ 至 $C_3$ 烷基。各 $R^6$ 較佳選自H、OH或 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基，更佳H、OH或 $C_1$ 至 $C_3$ 烷基，且又更佳H或OH。較佳地， $m$ 為0或1，且更佳地， $m$ 為0。較佳地， $n$ 為1。較佳地， $p$ 為0或1，且更佳地， $p$ 為0。可使用第一晶粒細化劑之混合物，諸如式1之兩種不同晶粒細化劑、式2之兩種不同晶粒細化劑或式1之晶粒細化劑與式2之晶粒細化劑的混合物。

【0074】 適用作此類晶粒細化劑之例示性化合物包括(但不限於)肉桂酸、桂皮醛、苯亞甲基丙酮、吡啶甲酸、吡啶二甲酸、吡啶甲醛、吡啶二甲醛或其混合物。較佳晶粒細化劑包括苯亞甲基丙酮、4-甲氧基苯甲醛、苯甲基吡啶-3-甲酸酯及1,10-啡啉。

【0075】 其他晶粒細化劑可選自 $\alpha,\beta$ -不飽和脂族羰基化合物。適合的 $\alpha,\beta$ -不飽和脂族羰基化合物包括(但不限於) $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸、 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸酯、 $\alpha,\beta$ -不飽和醯胺及 $\alpha,\beta$ -不飽和醛。較佳地，此類晶粒細化劑選自 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸、 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸酯及 $\alpha,\beta$ -不飽和醛，且更佳 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及 $\alpha,\beta$ -不飽和醛。例示性 $\alpha,\beta$ -不飽和脂族羰基化合物包括(甲基)丙烯酸、巴豆酸、(甲基)丙烯酸 $C$ 至 $C_6$ 烷基酯、(甲基)丙烯醯胺、巴豆酸 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基酯、巴豆醯胺、巴豆醛、(甲基)丙烯醛或其混合物。較佳 $\alpha,\beta$ -不飽和脂族羰基化合物為(甲基)丙烯酸、巴豆酸、巴豆醛、(甲基)丙烯醛或其混合物。

【0076】 在一個具體實例中，晶粒細化劑在電鍍浴中之含量可為0.0001至0.045 g/l。較佳地，晶粒細化劑之含量為0.0001至0.04 g/l，含量更佳為0.0001至0.035 g/l且又更佳為0.0001至0.03 g/l。適用作晶粒細化劑之化合物一般可購自多種來源且可按原樣使用或可經進一步純化。

【0077】 在另一更佳具體實例中，用於錫或錫合金電鍍之組成物包含單一晶粒細化劑，更佳為並非 $\alpha,\beta$ -不飽和脂族羰基化合物之單一晶粒細化劑，最佳基本上無晶粒細化劑或完全沒有晶粒細化劑。出人意料地發現，尤其對於孔口尺寸小於 $50\ \mu\text{m}$ 之填充凹陷特徵，不需要使用任何晶粒細化劑，但抑制劑無需使用任何晶粒細化劑即導致良好共面性。

【0078】 本發明組成物可視情況包括其他添加劑，諸如抗氧化劑、有機溶劑、錯合劑及其混合物。

#### 抗氧化劑

【0079】 可視情況將抗氧化劑添加至本發明組成物中以有助於錫保持處於可溶、二價狀態下。較佳地，本發明組成物使用一或多種抗氧化劑。例示性抗氧化劑包括（但不限於）氫醌，及羥基化及/或烷氧化芳族化合物，包括此類芳族化合物之磺酸衍生物，且較佳為：氫醌；甲基對苯二酚；間苯二酚；兒茶酚；1,2,3-三羥基苯；1,2-二羥基苯-4-磺酸；1,2-二羥基苯-3,5-二磺酸；1,4-二羥基苯-2-磺酸；1,4-二羥基苯-2,5-二磺酸；2,4-二羥基苯磺酸及對甲氧基苯酚。此類抗氧化劑揭示於US 4,871,429中。其他適合的抗氧化劑或還原劑包括（但不限於）鈳化合物，諸如乙醯基丙酮酸鈳、三乙醯基丙酮酸鈳、鹵化鈳、氧鹵化鈳、鈳醇鹽及鈳醯基醇鹽。此類還原劑之濃度為所屬技術領域中具有通常知識者所熟知，但典型地在 $0.1$ 至 $10\ \text{g/l}$ ，且較佳 $1$ 至 $5\ \text{g/l}$ 範圍內。此類抗氧化劑一般可購自多種來源。

#### 錯合劑

【0080】 錫或錫合金電鍍浴可進一步含有用於錯合錫及/或存在於組成物中之任何其他金屬的錯合劑。典型錯合劑為3,6-二硫雜-1,8-辛二醇。

111年4月15日修正後之發明說明書

【0081】 典型錯合劑為聚氧單羧酸、聚羧酸、胺基羧酸、內酯化合物及其鹽。

【0082】 其他錯合劑為如US 7628903、JP 4296358 B2、EP 0854206 A及US 8980077 B2中所揭示之有機硫化合物，如硫脲、硫醇或硫醚。

### 電解質

【0083】 一般而言，如本文所用，「水性 (aqueous)」意謂本發明電鍍組成物包含有包含至少50%水之溶劑。較佳地，「水性」意謂組成物之主要部分為水，更佳地90%之溶劑為水，最佳地溶劑基本上由水組成。可使用任何類型之水，諸如蒸餾水、去離子或自來水。

### 錫

【0084】 錫離子源可為能夠在電鍍浴中足量釋放待沉積之金屬離子的任何化合物，亦即至少部分可溶於電鍍浴中之化合物。較佳地，金屬離子源可溶於電鍍浴中。適合的金屬離子源為金屬鹽且包括（但不限於）金屬硫酸鹽、金屬鹵化物、金屬乙酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬氟硼酸鹽、金屬烷基磺酸鹽、金屬芳基磺酸鹽、金屬胺磺酸鹽、金屬葡萄糖酸鹽及其類似物。

【0085】 在本發明中可使用在基板上提供足以用於電鍍之金屬離子的任何量之金屬離子源。當金屬僅為錫時，錫鹽在電鍍溶液中之含量典型地在約1至約300 g/l範圍內。在一較佳具體實例中，電鍍溶液不含鉛，亦即其含有1重量%之鉛，更佳低於0.5重量%，且又更佳低於0.2 wt%，且再更佳不含鉛。在另一較佳具體實例中，電鍍溶液基本上不含銅，亦即其含有1重量%之銅，更佳低於0.1重量%，至又更佳低於0.01 wt%，且再更佳不含銅。

## 合金金屬

【0086】 根據本發明之電鍍浴可視情況含有一或多種合金金屬離子。適合的合金金屬包括（但不限於）銀、金、銅、鈹、銮、鋅、銻、錳及其混合物。較佳合金金屬為銀、銅、鈹、銮及其混合物，且更佳為銀。合金金屬之任何溶液可溶性鹽可適當地用作合金金屬離子源。此類合金金屬鹽之實例包括（但不限於）：金屬氧化物；金屬鹵化物；金屬氟硼酸鹽；金屬硫酸鹽；金屬烷磺酸鹽，諸如金屬甲磺酸鹽、金屬乙磺酸鹽及金屬丙磺酸鹽；金屬芳基磺酸鹽，諸如金屬苯基磺酸鹽、金屬甲苯磺酸鹽及金屬苯酚磺酸鹽；金屬羧酸鹽，諸如金屬葡萄糖酸鹽及金屬乙酸鹽；及其類似物。較佳合金金屬鹽為金屬硫酸鹽；金屬烷磺酸鹽；及金屬芳基磺酸鹽。當將一種合金金屬添加至本發明組成物時，獲得二元合金沉積物。當將2種、3種或更多種之不同合金金屬添加至本發明組成物時，獲得三級、四級或更高階合金沉積物。本發明組成物中使用之此類合金金屬之量將視所需特定錫合金而定。合金金屬之此類量之選擇在所屬技術領域中具有通常知識者的能力範圍內。所屬技術領域中具有通常知識者應瞭解，當使用諸如銀之某些合金金屬時，可能需要額外的錯合劑。此類錯合劑（或錯合物）在所屬技術領域中眾所周知且可以任何適合之量使用以獲得所需錫合金組成物。

【0087】 本發明電鍍組成物適用於沉積含錫層，該含錫層可為純錫層或錫合金層。例示性錫合金層包含（但不限於）錫-銀、錫-銅、錫-銮、錫-鈹、錫-銀-銅、錫-銀-銅-銻、錫-銀-銅-錳、錫-銀-鈹、錫-銀-銮、錫-銀-鋅-銅及錫-銀-銮-鈹。較佳地，本發明電鍍組成物沉積純錫、錫-銀、錫-銀-銅、錫-銮、錫-銀-鈹、錫-銀-銮及錫-銀-銮-鈹，且更佳為純錫、錫-銀或錫-銅。

【0088】 如藉由原子吸收光譜法（atomic adsorption spectroscopy，AAS）、X射線螢光（X-ray fluorescence，XRF）、感應耦合電漿質譜法（inductively coupled plasma mass spectrometry，ICP-MS）所量測，自本發明電鍍浴沉積之合金含有以

111年4月15日修正後之發明說明書

合金之重量計量在0.01至99.99重量%範圍內的錫，及量在99.99至0.01重量%範圍內的一或多種合金金屬。較佳地，使用本發明而沉積之錫-銀合金含有90 wt%至99.99 wt%之錫及0.01 wt%至10 wt%之銀及任何其他合金金屬。更佳地，錫-銀合金沉積物含有95至99.9重量%之錫及0.1至5重量%之銀及任何其他合金金屬。錫-銀合金為較佳的錫合金沉積物，且較佳含有90至99.9重量%之錫及10至0.1重量%之銀。更佳地，錫-銀合金沉積物含有95 wt%至99.9 wt%之錫及5 wt%至0.1 wt%之銀。合金之共熔組成物可用於許多應用。根據本發明沉積之合金實質上不含鉛，亦即其含有1重量%，更佳低於0.5重量%且又更佳低於0.2重量%之鉛，且再更佳不含鉛。

## 浴液

**【0089】** 一般而言，除金屬離子源及至少一種抑制劑以外，本發明金屬電鍍組成物較佳包括電解質，亦即酸性或鹼性電解質、一或多種金屬離子源、視情況選用之鹵離子及視情況選用之其他添加劑，如界面活性劑及晶粒細化劑。此類浴液典型地為水溶液。水可以各種量存在。可使用任何類型之水，諸如蒸餾水、去離子水或自來水。

**【0090】** 本發明之電鍍浴較佳為酸性的，亦即其具有低於7之pH值。典型地，錫或錫合金電鍍組成物之pH值低於4，較佳低於3，最佳低於2。

**【0091】** 本發明之電鍍浴可藉由以任何順序組合組分來製備。較佳地，首先將諸如金屬鹽、水、電解質及視情況選用之鹵離子源之無機組分添加至浴液容器中，之後添加有機組分，諸如界面活性劑、晶粒細化劑、平整劑及其類似物。

**【0092】** 典型地，本發明之電鍍浴可在10至65°C或更高之任何溫度下使用。較佳地，電鍍浴之溫度為10°C至35°C，且更佳為15°C至30°C。

**【0093】** 適合的電解質包括諸如（但不限於）硫酸；乙酸；氟硼酸；烷基

111年4月15日修正後之發明說明書

磺酸，諸如甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸及三氟甲烷磺酸；芳基磺酸，諸如苯磺酸及甲苯磺酸；胺磺酸；鹽酸；磷酸；氫氧化四烷銨，較佳氫氧化四甲基銨；氫氧化鈉；氫氧化鉀及其類似物。酸之含量典型地在約1至約300 g/l範圍內。

【0094】 在一個具體實例中，至少一種添加劑包含選自甲烷磺酸鹽、硫酸鹽或乙酸鹽之相對離子 $Y^o$ ，其中 $o$ 為正整數。

【0095】 此類電解質可視情況含有鹵離子源，諸如在氯化錫或鹽酸中之氯離子。本發明中可使用各種鹵離子濃度，諸如約0至約500 ppm。典型地，鹵離子濃度按電鍍浴計在約10至約100 ppm範圍內。較佳地，電解質為硫酸或甲烷磺酸，且較佳為硫酸或甲烷磺酸之混合物及氯離子源。可用於本發明中之酸及鹵離子源一般為市售的且未經進一步純化即可使用。

## 應用

【0096】 本發明之電鍍組成物可用於需要含錫層之各種電鍍法，且尤其可用於在包含複數個導電接合特徵之半導體晶圓上沉積含錫焊料層。電鍍法包括（但不限於）水平或垂直晶圓電鍍、滾筒電鍍、掛鍍、高速電鍍（諸如卷盤至卷盤及噴鍍）及無掛鍍，且較佳為水平或垂直晶圓電鍍。可用根據本發明之含錫沉積物電鍍廣泛多種之基板。待電鍍之基板為導電的，且可包含銅、銅合金、鎳、鎳合金、含鎳-鐵材料。該等基板可呈電子組件，諸如（a）引線框架、連接器、晶片電容器、晶片電阻器及半導體封裝，（b）塑膠，諸如電路板及（c）半導體晶圓之形式。較佳地，基板為半導體晶圓。因此，本發明亦提供將含錫層沉積於半導體晶圓上之方法，其包含：提供包含複數個導電接合特徵之半導體晶圓；使半導體晶圓與上文所述之組成物接觸；及施加充足電流密度以將含錫層沉積於導電接合特徵上。較佳地，接合特徵包含銅，其可呈純銅層、銅合金層或任何包含銅之互連結構之形式。銅柱為一個較佳的導電接合特徵。視情況，銅柱可包銅

111年4月15日修正後之發明說明書

含頂部金屬層，諸如鎳層。當導電性接合特徵具有頂部金屬層時，則純錫焊料層沉積於該接合特徵之頂部金屬層上。諸如接合墊、銅柱及其類似物之導電性接合特徵為所屬技術領域中眾所周知的，諸如US 7,781,325、US 2008/0054459 A、US 2008/0296761 A及US 2006/0094226 A中所描述。

## 方法

**【0097】** 一般而言，當本發明用於在基板上沉積錫或錫合金時，在使用期間攪動電鍍浴。本發明可使用任何適合的攪動方法且此類方法在所屬領域中眾所周知。適合的攪動方法包括（但不限於）惰性氣體或空氣鼓泡、工件攪動、碰撞（impingement）及其類似方法。此類方法為所屬技術領域中具有通常知識者所已知，當使用本發明電鍍積體電路基板（諸如晶圓）時，該晶圓可諸如以1至150 RPM旋轉且電鍍溶液諸如藉由泵吸或噴灑接觸旋轉晶圓。在替代方案中，當電鍍浴流量足以提供所需金屬沉積物時，晶圓無需旋轉。

**【0098】** 根據本發明將錫或錫合金沉積於凹槽中，而在金屬沉積物內並沒有實質上形成空隙。術語「而不實質上形成空隙（without substantially forming voids）」意謂在金屬沉積物中不存在大於1000 nm、較佳為500 nm、最佳為100 nm之空隙。

**【0099】** 用於鍍敷半導體基板之電鍍設備為熟知的。電鍍設備包含容納錫或錫合金電解質之電鍍槽，且該電鍍槽由適合的材料諸如塑膠或對電解電鍍溶液呈惰性之其他材料製成。槽可為圓柱形的，對於晶圓鍍敷尤其如此。陰極水平安置於槽之上部部分處，且可為任何類型之基板，諸如具有開口之矽晶圓。

**【0100】** 該等添加劑可在存在或不存在使陰極電解液與陽極電解液分離之膜的情況下與可溶及不可溶陽極一起使用。

**【0101】** 陰極基板及陽極藉由配線電連接且分別電連接至電源。用於直流

111年4月15日修正後之發明說明書

或脈衝電流之陰極基板具有淨負電荷，使得溶液中之金屬離子在陰極基板處還原，從而在陰極表面上形成電鍍金屬。氧化反應在陽極進行。陰極及陽極可水平地或豎直地安置於槽中。

**【0102】** 一般而言，當製備錫或錫合金凸塊時，將光阻層施加至半導體晶圓上，隨後進行標準光微影曝光及顯影技術以形成其中具有開口或通孔的圖案化的光阻層（或電鍍掩模）。電鍍掩模之尺寸（電鍍掩模之厚度及圖案中開口之尺寸）限定了沉積於I/O墊及UBM上之錫或錫合金層的尺寸及位置。此類沉積物之直徑典型地在1至300  $\mu\text{m}$ 範圍內，較佳在2至100  $\mu\text{m}$ 範圍內。

**【0103】** 除以其他方式指定之外，所有百分比、ppm或類似的值係指相對於各別組成物之總重量的重量。所有引用之文件以引用的方式併入本文中。

**【0104】** 以下實施例將進一步說明本發明而不限制本發明之範疇。

## 分析方法

**【0105】** 抑制劑之分子量藉由尺寸排阻層析法（size-exclusion chromatography, SEC）測定。聚苯乙烯用作標準物且四氫呋喃用作流出物。管柱之溫度為30°C，注射體積為30  $\mu\text{L}$ （微升）且流動速率為1.0 ml/min。測定抑制劑之重量平均分子量（ $M_w$ ）、數量平均分子量（ $M_n$ ）及多分散性PDI（ $M_w/M_n$ ）。

**【0106】** 根據DIN 53176藉由用過氯酸滴定聚合物於乙酸中之溶液測定胺值。

**【0107】** 藉由用雷射掃描顯微術量測基板高度來測定共面性及形態（粗糙度）。

**【0108】** 經圖案化光阻含有直徑8  $\mu\text{m}$ 且深度15  $\mu\text{m}$ 之通孔及高度5  $\mu\text{m}$ 之預成型銅微凸塊。孤立（iso）區由中心至中心之距離（間距）為32  $\mu\text{m}$ 之3 × 6陣列之柱組成。密集區由中心至中心之距離（間距）為16  $\mu\text{m}$ 之8 × 16陣列之柱組成。

為了計算晶粒內共面性，取3個孤立區之凸塊及3個密集區中心之凸塊。

【0109】 藉由使用下式測定晶粒內（Within Die，WID）共面性（COP）

$$COP = (H_{\text{孤立}} - H_{\text{密集}})/H_{\text{Av}}$$

【0110】 此處， $H_{\text{孤立}}$ 及 $H_{\text{密集}}$ 為孤立/密集區中凸塊之平均高度且 $H_{\text{平均}}$ 為如上文所述之孤立及密集區中全部凸塊之整體平均高度。

【0111】 藉由使用下式計算平均粗糙度 $R_a$

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n H_i - H_{\text{平均}}$$

【0112】 此處， $H_i$ 為某一凸塊上位置 $i$ 之高度。在對一個凸塊之表面進行雷射掃描期間，測定 $n$ 個位置之高度。 $H_{\text{平均}}$ 為一個凸塊之全部 $n$ 個位置之平均高度。

## 實施例

### 實施例1：抑制劑製備

#### 實施例1.3

【0113】 將乙二胺（177 g）置放於3.51高壓釜中。在氬氣中和之後，將壓力調節至0.5巴。接著在100°C下經12小時之時段添加環氧丙烷（684.4 g），達到最大壓力5巴。為完成反應，混合物在100°C下隨後反應6小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。具有6.5 mmol/g之胺值的黃色中間產物（849.4 g）。

【0114】 將中間產物（300 g）及第三丁醇鉀（3.5 g）置放於3.51高壓釜中。在氬氣中和之後，將壓力調節至1.0巴且將混合物在130°C下均質化1小時。接著在130°C下經14小時之時段添加環氧丙烷（1813 g），達到最大壓力5巴。混合物隨後反應10小時。之後在130°C下經6小時之時段添加環氧乙烷（458.7 g），達到最大壓力5巴。為完成反應，混合物在130°C下隨後反應8小時。接著，使溫度降

至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。

【0115】 獲得呈橙色液體狀之界面活性劑3 (2524.5 g)，其具有0.8 mmol/g之胺值、10重量%之EO含量(相對於EO及PO之總和)及2252 g/mol之分子量Mw。

#### 實施例1.4

【0116】 將六亞甲基二胺(200 g)置放於3.5 l高壓釜中。在氮氣中和之後，將壓力調節至0.5巴。接著在100°C下經3小時之時段添加環氧乙烷(303.2 g)，達到最大壓力4巴。為完成反應，混合物在100°C下隨後反應6小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。具有6.6 mmol/g之胺值的黃色中間產物(488.3 g)。

【0117】 將中間產物(100 g)及氫氧化鉀(2.2 g)置放於3.5 l高壓釜中。在氮氣中和之後，將壓力調節至1.0巴且將混合物在130°C下均質化1小時。接著在130°C下經6小時之時段添加環氧乙烷(165.7 g)，達到最大壓力3巴。混合物隨後反應14小時。之後在130°C下經10小時之時段添加環氧乙烷(834.2 g)，達到最大壓力7巴。為完成反應，混合物在130°C下隨後反應8小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。

【0118】 獲得呈黃色黏稠液體狀之界面活性劑4 (1065 g)，其具有0.621 mmol/g之胺值、21重量%之EO含量(相對於EO及PO之總和)及3216 g/mol之分子量Mw。

#### 實施例1.5

【0119】 將乙二胺(177 g)置放於3.5 l高壓釜中。在氮氣中和之後，將壓力調節至0.5巴。接著在100°C下經12小時之時段添加環氧丙烷(684.2 g)，達到最大壓力5巴。為完成反應，混合物在100°C下隨後反應6小時。接著，使溫度降

111年4月15日修正後之發明說明書

至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。具有6.4 mmol/g之胺值的黃色中間產物 (861.2 g)

**【0120】** 將中間產物 (71 g) 及第三丁醇鉀 (1.2 g) 置放於3.5 l高壓釜中。在氫氣中和之後，將壓力調節至1.0巴且將混合物在130°C下均質化1小時。接著在130°C下經10小時之時段添加環氧丙烷 (564.1 g)，達到最大壓力5巴。混合物隨後反應14小時。之後在130°C下經4小時之時段添加環氧乙烷 (139.1 g)，達到最大壓力5巴。為完成反應，混合物在130°C下隨後反應8小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。

**【0121】** 獲得呈橙色液體狀之界面活性劑5 (774.1 g)，其具有0.62 mmol/g之胺值、18重量%之EO含量 (相對於EO及PO之總和) 及3184 g/mol之分子量Mw。

#### 實施例1.6

**【0122】** 將乙二胺 (210 g) 置放於3.5 l高壓釜中。在氫氣中和之後，將壓力調節至0.5巴。接著在100°C下經9小時之時段添加環氧乙烷 (616.8 g)，達到最大壓力5巴。為完成反應，混合物在100°C下隨後反應6小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。具有7.9 mmol/g之胺值的黃色中間產物 (827.1 g)。

**【0123】** 將中間產物 (45.3 g) 及第三丁醇鉀 (1.3 g) 置放於3.5 l高壓釜中。在氫氣中和之後，將壓力調節至1.0巴且將混合物在130°C下均質化1小時。接著在130°C下經6小時之時段添加環氧丙烷 (740.5 g) 及環氧乙烷 (121.1 g)，達到最大壓力5巴。為完成反應，混合物在130°C下隨後反應12小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。

**【0124】** 獲得呈橙色液體狀之界面活性劑6 (774.1 g)，其具有0.56 mmol/g之胺值、18重量%之EO含量 (相對於EO及PO之總和) 及3678 g/mol之分子量Mw。

### 實施例1.7

【0125】 在氮氣氛圍下將對二甲苯二胺（509 g）置放於3.5 l高壓釜中且加熱至100°C。接著經10小時之時段添加環氧乙烷（669 g）。使混合物隨後反應6小時。獲得具有748 mg/g之氫氧化物數的黃色中間產物（1179 g）。

【0126】 將中間產物（312.4 g）及第三丁醇鉀（3.5 g）置放於3.5 l高壓釜中。在氮氣中和之後，將壓力調節至1.5巴且將混合物在130°C下均質化1小時。接著在130°C下經12小時之時段添加環氧乙烷（44.1 g），達到最大壓力6巴。使混合物隨後反應10小時。之後在130°C下經18小時之時段添加環氧乙烷（1974.7 g），達到最大壓力5巴。為了完成反應，使混合物在130°C下隨後反應12小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。

【0127】 獲得具有96 mg/g之胺值的呈橙色液體狀之界面活性劑6（2189.8 g）。

### 實施例1.8

【0128】 在氮氣氛圍下將對二甲苯二胺（509 g）置放於3.5 l高壓釜中且加熱至100°C。接著經10小時之時段添加環氧乙烷（669 g）。使混合物隨後反應6小時。獲得具有748 mg/g之氫氧化物數的黃色中間產物（1179 g）。

【0129】 將中間產物（93.7 g）及第三丁醇鉀（1.2 g）置放於3.5 l高壓釜中。在氮氣中和之後，將壓力調節至1.5巴且將混合物在130°C下均質化1小時。接著在130°C下經10小時之時段添加環氧乙烷（79.3 g）及環氧丙烷（592.4 g），達到最大壓力6巴。為了完成反應，使混合物在130°C下隨後反應6小時。接著，使溫度降至80°C且在80°C真空移除揮發性化合物。

【0130】 獲得具有98 mg/g之氫氧化物數的呈橙色液體狀之界面活性劑7

(716.8 g)。

## 實施例2：錫電鍍

### 比較例2.1

【0131】 已製備含有40 g/l甲烷磺酸鹽形式之錫、165 g/l甲烷磺酸、1 g/l市售抗氧化劑及1 g/l Lugalvan® BNO 12（用於錫電鍍之常見的現有技術水平界面活性劑，可購自BASF）之錫電鍍浴。Lugalvan® BNO 12為每莫耳 $\beta$ -萘酚用12莫耳環氧乙烷乙氧基化之 $\beta$ -萘酚。

【0132】 在鍍覆蓋之銅微凸塊上電鍍3.5  $\mu\text{m}$ 錫。銅微凸塊具有8  $\mu\text{m}$ 之直徑及5  $\mu\text{m}$ 之高度。鍍層為1  $\mu\text{m}$ 厚。將具有15  $\mu\text{m}$ 厚圖案化光阻層之2 cm  $\times$  2 cm較大晶圓試片浸沒於上述電鍍浴中且在25°C下施加11 ASD之直流電（每平方分米之安培數，1 ASD = 10 mA/cm<sup>2</sup>）37秒。

【0133】 用雷射掃描顯微鏡（LSM）及掃描電子顯微術（SEM）檢測電鍍錫凸塊。已測得0.4  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度（ $R_a$ ）及4%之共面性（COP）。

【0134】 如可自圖1所導出，與其他圖式相比及藉由比較0.4  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度（ $R_a$ ）與其他實施例之 $R_a$ ，使用Lugalvan BNO 12導致錫凸塊之粗糙表面。

### 比較例2.2

【0135】 已製備如針對比較例2.1所述之含有額外0.02 g/l苯亞甲基丙酮（晶粒細化劑）及10 ml/l異丙醇之錫電鍍浴。電鍍程序為比較例2.1中所述之程序。用雷射掃描顯微鏡（LSM）及掃描電子顯微術（SEM）檢測電鍍錫凸塊。已測得0.12  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度（ $R_a$ ）及-11%之共面性（COP）。

【0136】 如可自圖2所導出，與比較例2.1相比，在比較例2.2中存在苯亞甲基丙酮導致表面粗糙度降低，但對共面性具有負面影響，亦即電鍍高度更不均

勻。

### 實施例2.3

【0137】 製備如針對比較例2.1所述之含有1 g/l界面活性劑3而非Lugalvan BNO12之錫電鍍浴。電鍍程序為比較例2.1中所述之程序。用雷射掃描顯微鏡 (LSM) 及掃描電子顯微術 (SEM) 檢測電鍍錫凸塊。已測得0.14  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度 ( $R_a$ ) 及2%之共面性 (COP)。

【0138】 結果概述於表1中且描繪於圖3中。

【0139】 比較來自實施例2.1(圖1)及2.3(圖3)之結果，與Lugalvan BNO12相比，當使用界面活性劑3時，錫電鍍產生更為光滑的表面。

【0140】 此外，實施例2.2(圖2)及2.3(圖3)之結果之比較展示與Lugalvan BNO12及作為晶粒細化劑之苯亞甲基丙酮之組合相比，當使用界面活性劑3時錫電鍍導致更佳之共面性。

### 實施例2.4

【0141】 製備如針對比較例2.1所述之含有1 g/l界面活性劑4而非Lugalvan BNO12之錫電鍍浴。電鍍程序為比較例2.1中所述之程序。用雷射掃描顯微鏡 (LSM) 及掃描電子顯微術 (SEM) 檢測電鍍錫凸塊。已測得0.16  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度 ( $R_a$ ) 及1%之共面性 (COP)。

【0142】 結果概述於表1中且描繪於圖4中。

【0143】 相比於比較例2.1及2.2，在實施例2.4之電鍍浴中使用界面活性劑4而非Lugalvan BNO12產生光滑表面以及均勻的電鍍高度。

### 實施例2.5

【0144】 製備如針對比較例2.1所述之含有1 g/l界面活性劑5而非Lugalvan BNO12之錫電鍍浴。電鍍程序為比較例2.1中所述之程序。用雷射掃描顯微鏡 (LSM) 及掃描電子顯微術 (SEM) 檢測電鍍錫凸塊。已測得0.17  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度 ( $R_a$ ) 及0%之共面性 (COP)。

【0145】 結果概述於表1中且描繪於圖5中。

【0146】 相比於比較例2.1及2.2，在實施例2.5之電鍍浴中使用界面活性劑5而非Lugalvan BNO12產生光滑表面以及均勻的電鍍高度。

#### 實施例2.6

【0147】 製備如針對比較例2.1所述之含有1 g/l界面活性劑6而非Lugalvan BNO12之錫電鍍浴。電鍍程序為比較例2.1中所述之程序。用雷射掃描顯微鏡 (LSM) 及掃描電子顯微術 (SEM) 檢測電鍍錫凸塊。已測得0.17  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度 ( $R_a$ ) 及1%之共面性 (COP)。

【0148】 結果概述於表1中且描繪於圖6中。

【0149】 相比於比較例2.1及2.2，在實施例2.6之電鍍浴中使用界面活性劑6而非Lugalvan BNO12產生光滑表面以及均勻的電鍍高度。

表1

實施例	抑制劑	晶粒細化劑	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	COP [%]
比較例2.1	Lugalvan BNO 12	-	0.4	4
比較例2.2	Lugalvan BNO 12	苯亞甲基丙酮	0.12	-11
2.3	界面活性劑3	-	0.14	2
2.4	界面活性劑4	-	0.16	1
2.5	界面活性劑5	-	0.17	0
2.6	界面活性劑6	-	0.17	1

## 實施例2.7

【0150】 製備具有以下組成之錫銀電鍍浴：75 g/l呈甲烷磺酸錫形式之錫、165 g/l甲烷磺酸、0.5 g/l呈甲烷磺酸呈銀形式之銀、5.1 g/l之呈Ag錯合劑形式之1,4-雙[2-(2-吡啶基)乙基硫基]丁烷-2,3-二醇、2 g/l之市售抗氧化劑及2 g/l之界面活性劑7。將37  $\mu\text{m}$ 銀含量1.5重量%之錫銀合金 (SnAg) 電鍍於銅凸塊上。銅凸塊具有50  $\mu\text{m}$ 之直徑及5  $\mu\text{m}$ 之高度。具有70  $\mu\text{m}$ 厚圖案化光阻層的2 cm  $\times$  2 cm大晶圓試片浸沒於上述電鍍浴中且已在25°C下施加5.4 ASD之直流電814秒。

【0151】 用雷射掃描顯微鏡 (LSM) 及掃描電子顯微術 (SEM) 檢測電鍍錫銀凸塊。已測得1.66  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度 ( $R_a$ ) 及2.2%之共面性 (COP)。

【0152】 結果概述於表2中且描繪於圖7中。

【0153】 與無或有其他現有技術水平添加劑之電鍍組成物相比，此實施例中之SnAg凸塊之粗糙度及共面性更佳。值得注意的是，因為凸塊材料、凸塊幾何結構及沉積條件不同，所以此實施例之粗糙度及共面性不可直接與實施例2.1至2.6相比。最重要的差異為沉積之凸塊之高度，其由實施例2.1至2.6中之3.5  $\mu\text{m}$ 至此實施例中之37  $\mu\text{m}$ 增加超過10倍。一般而言，Sn及SnAg沉積物粗糙度隨高度增加而增加，由此使電鍍更大的凸塊更具挑戰性。

【0154】 與有其他現有技術水平添加劑之電鍍組成物相比，此實施例中之SnAg凸塊之粗糙度及共面性更佳。

## 實施例2.8

【0155】 製備具有以下組成之錫銀電鍍浴：75 g/l呈甲烷磺酸錫形式之錫、165 g/l甲烷磺酸、0.5 g/l呈甲烷磺酸呈銀形式之銀、5.1 g/l之呈Ag錯合劑形式之1,4-雙[2-(2-吡啶基)乙基硫基]丁烷-2,3-二醇、2 g/l之市售抗氧化劑及2 g/l之界面活性劑8。將37  $\mu\text{m}$ 銀含量1.5重量%之錫銀合金 (SnAg) 電鍍於銅凸塊上。銅凸塊具有50  $\mu\text{m}$ 之直徑及5  $\mu\text{m}$ 之高度。具有70  $\mu\text{m}$ 厚圖案化光阻層的2 cm  $\times$  2 cm大晶圓試片已浸沒於上述電鍍浴中且已在25°C下施加5.4 ASD之直流電814秒。

【0156】 用雷射掃描顯微鏡 (LSM) 及掃描電子顯微術 (SEM) 檢測電鍍錫銀凸塊。已測得1.86  $\mu\text{m}$ 之平均粗糙度 ( $R_a$ ) 及1.8%之共面性 (COP)。

【0157】 結果概述於表2中且描繪於圖8中。

【0158】 與有其他現有技術水平添加劑之電鍍組成物相比，此實施例中之SnAg凸塊之粗糙度及共面性更佳

表2

實施例	抑制劑	晶粒細化劑	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	COP [%]
2.7	界面活性劑7	-	1.66	2.2
2.8	界面活性劑8	-	1.86	1.8

## 【符號說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種水性組成物，其包含錫離子及至少一種式I化合物



其中

$\text{X}^1$  為 $-(\text{CHR}^{42})_u-\text{Y}-(\text{CHR}^{42})_v-$ ，

$\text{R}^{11}$  為環氧乙烷及另一 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 環氧烷之共聚物，其中環氧乙烷之含量為5至30重量%，

$\text{R}^{12}$  選自 $\text{H}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{40}$ ，

$\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  獨立地選自 $\text{H}$ 、 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{40}$ ；

$\text{R}^{40}$  為 $\text{H}$ 或直鏈或支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基；

$\text{Y}$  為二價芳族部分；

$u$ 、 $v$  為1至6之整數；以及

$\text{R}^{42}$  為 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷二基。

【第2項】如請求項1之水性組成物，其中 $\text{Y}$ 為二價單環或雙環 $\text{C}_5$ 至 $\text{C}_{12}$ 芳族部分。

【第3項】如請求項1之水性組成物，其中 $\text{Y}$ 選自鄰伸苯基、間伸苯基、對伸苯基及甲伸苯基（toluylene）。

【第4項】如請求項1之水性組成物，其中 $\text{R}^{42}$ 獨立地選自甲二基及乙二基。

【第5項】如請求項1之水性組成物，其中 $\text{X}^1$ 為伸苯二甲基。

【第6項】如請求項1之水性組成物，其中 $\text{X}^1$ 為對伸苯二甲基。

【第7項】如請求項1之水性組成物，其中 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及 $\text{R}^{14}$ 選自 $\text{R}^{11}$ 。

【第8項】如請求項1之水性組成物，其中 $\text{R}^{11}$ 為環氧乙烷及環氧丙烷之共聚物。

【第9項】如請求項1之水性組成物，其中該環氧乙烷及另一C<sub>3</sub>至C<sub>4</sub>環氧烷之共聚物中環氧乙烷之含量為10至25重量%。

【第10項】如請求項1至9中任一項之水性組成物，其包含並非 $\alpha,\beta$ -不飽和脂族羰基化合物之單一晶粒細化劑。

【第11項】如請求項1至9中任一項之水性組成物，其基本上不包含晶粒細化劑。

【第12項】如請求項1至9中任一項之水性組成物，其進一步包含銀離子。

【第13項】一種如請求項1至12中任一項之水性組成物之用途，其用於在基板上沉積錫或錫合金，該基板包含孔口尺寸為500 nm至500  $\mu\text{m}$ 之特徵。

【第14項】一種在基板上電沉積錫或錫合金之方法，其藉由以下方式進行：

a) 使如請求項1至12中任一項之組成物與該基板接觸，及

b) 向該基板施加電流持續足以在該基板上沉積錫或錫合金層的時間，

其中該基板包含孔口尺寸為500 nm至500  $\mu\text{m}$ 之特徵且執行該沉積以填充該等特徵。

【第15項】如請求項14之方法，其中該孔口尺寸為1  $\mu\text{m}$ 至200  $\mu\text{m}$ 。

【發明圖式】

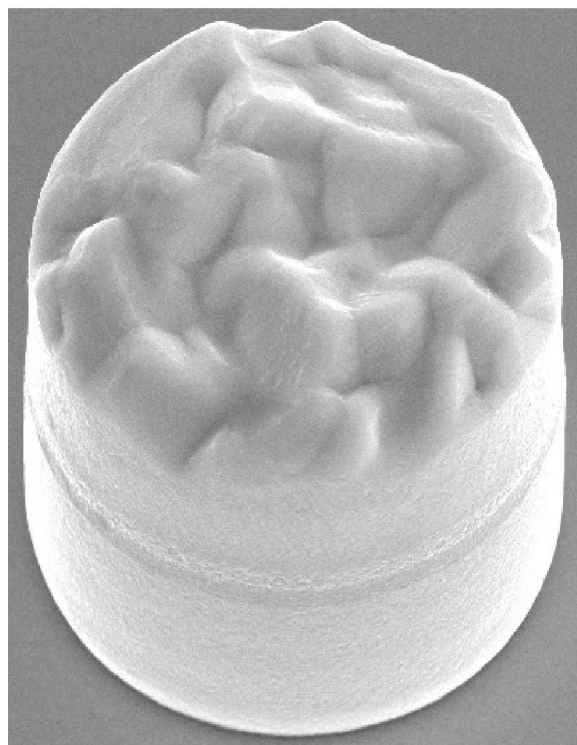


圖1

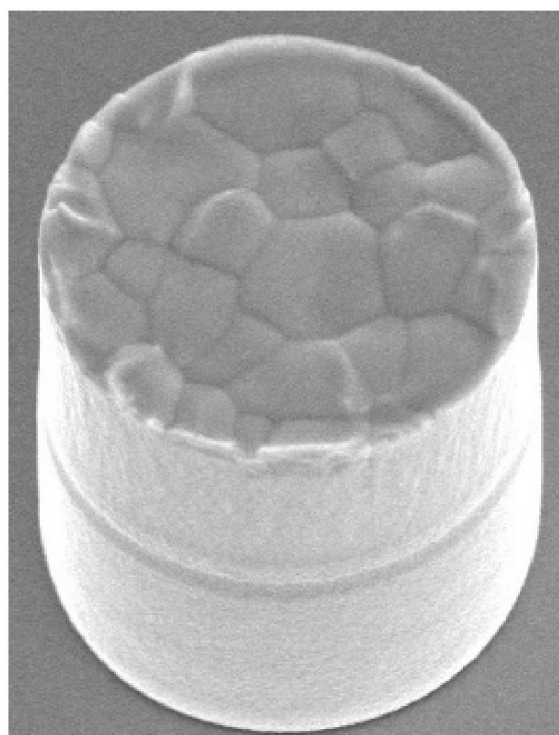


圖2

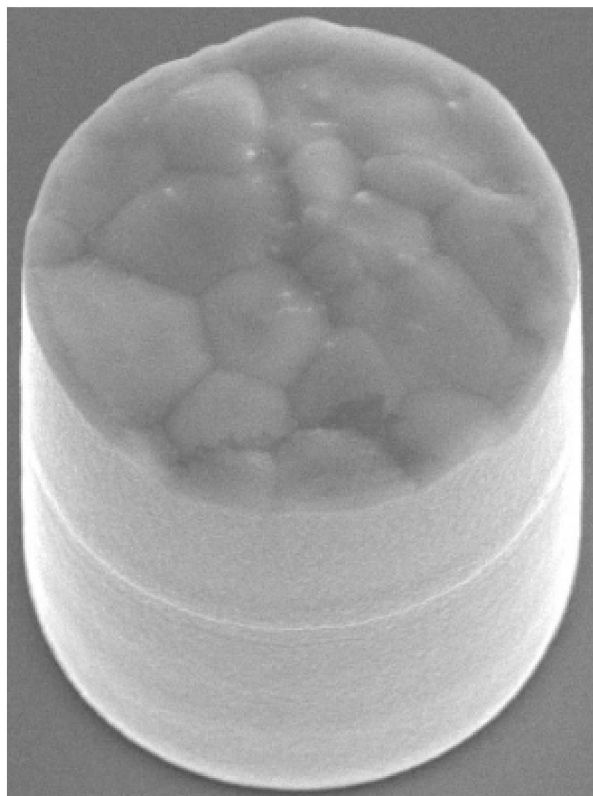


圖3

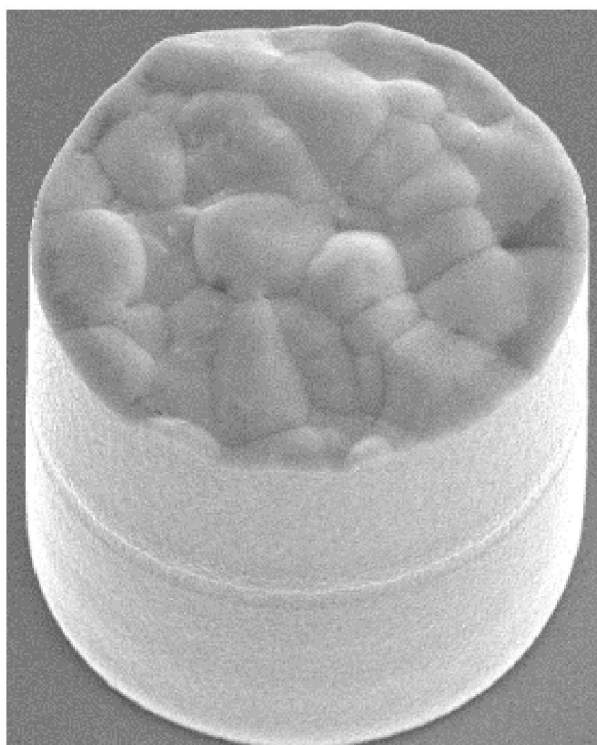


圖4

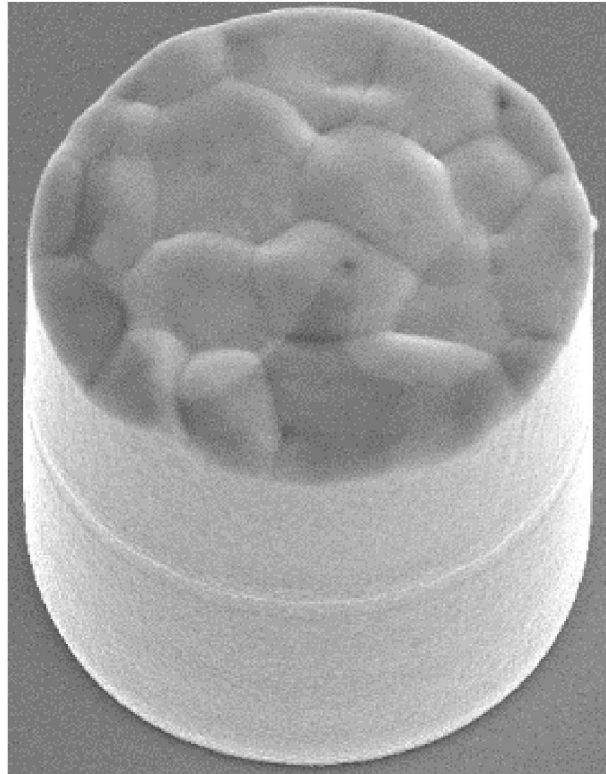


圖5

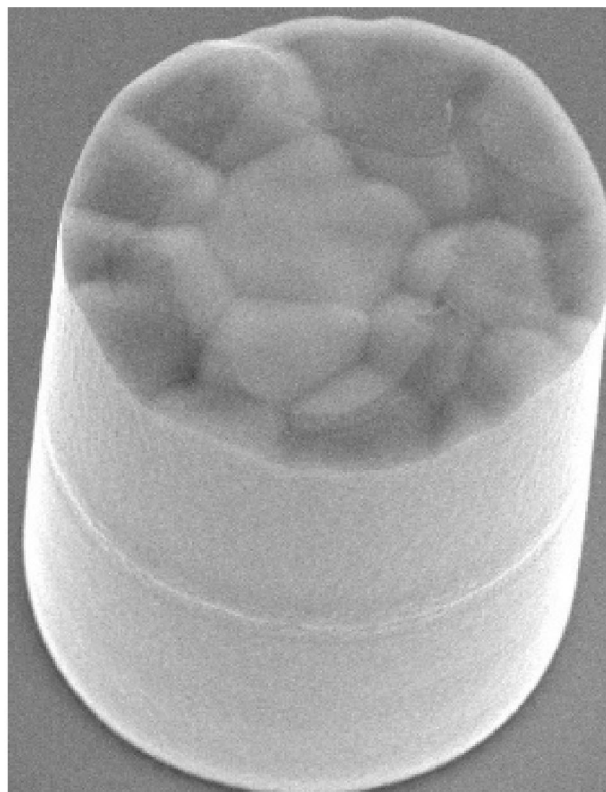


圖6

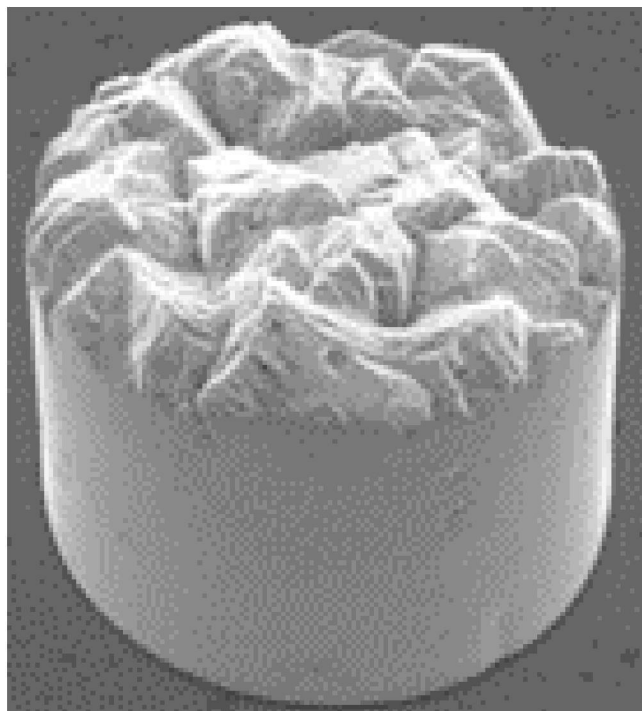


圖7

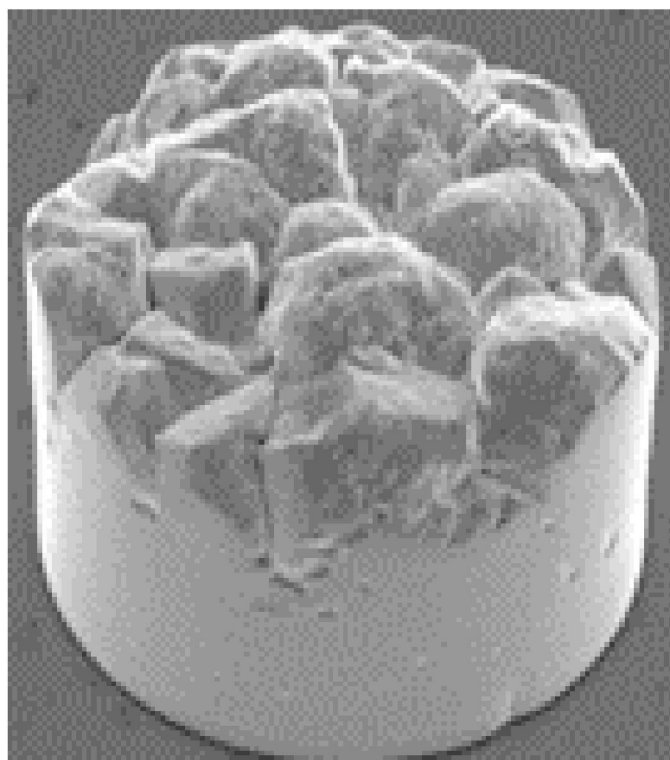


圖8