



(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 I467066 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102105709

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 08 日

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

(30)優先權：2012/02/09 美國

13/370,181

(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：李仁浩 LEE, INHO (KR)；埃古凱 葉利謝伊 IAGODKINE, ELISSEI (CA)；秦義 QIN, YI (CN)；今成真明 IMANARI, MASA AKI (JP)；羅玉 LUO, YU (CN)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 589411

JP 9-143786

US 2010/0000873A1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

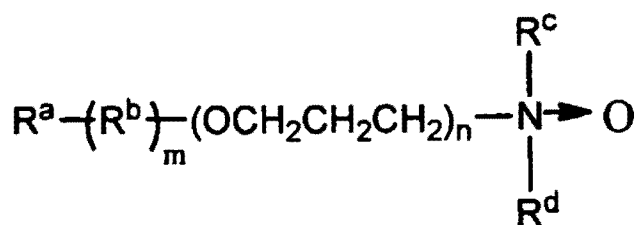
電鍍浴及方法

PLATING BATH AND METHOD

(57)摘要

本發明揭示具有某些胺氧化物界面活性劑的錫-銀合金電鍍浴及使用此等浴而電沈積含錫-銀層之方法。此等電鍍浴可用以提供具有減少的空隙形成與改良晶粒內部一致性的錫-銀焊料沈積物。

Tin-silver alloy electroplating baths having certain amine-oxide surfactants and methods of electrodepositing a tin-silver-containing layer using these baths are disclosed. Such electroplating baths are useful to provide tin-silver solder deposits having reduced void formation and improved within-die uniformity.



發明摘要

※ 申請案號：102105709

※ 申請日：102.2.8

※ IPC 分類：C25D 3/60 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電鍍浴及方法

PLATING BATH AND METHOD

【中文】

本發明揭示具有某些胺氧化物界面活性劑的錫-銀合金電鍍浴及使用此等浴而電沈積含錫-銀層之方法。此等電鍍浴可用以提供具有減少的空隙形成與改良晶粒內部一致性的錫-銀焊料沈積物。

【英文】

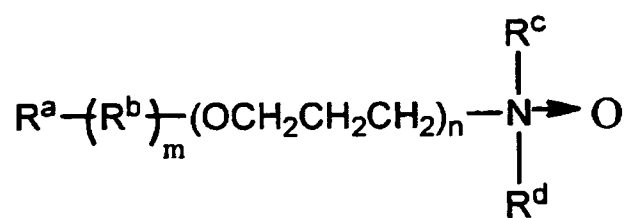
Tin-silver alloy electroplating baths having certain amine-oxide surfactants and methods of electrodepositing a tin-silver-containing layer using these baths are disclosed. Such electroplating baths are useful to provide tin-silver solder deposits having reduced void formation and improved within-die uniformity.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無圖式。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電鍍浴及方法

PLATING BATH AND METHOD

【技術領域】

【0001】 本發明大致上係有關於電解金屬鍍覆之領域。特別地，本發明係有關於電解錫合金鍍覆之領域。

【先前技術】

【0002】 錫合金具有商業重要性，特別係常用作為焊料而用在電子產業。錫-鉛曾經是最常用的錫合金焊料，但隨著鉛的限制增加已經減少使用。錫-銀、錫-銅、錫-鉍、錫-銀-銅、及其它不含鉛的錫合金乃錫-鉛焊料的常見替代品。此等焊料常使用鍍覆浴而沈積在基材上。電鍍為常用以將無鉛錫合金沈積在基材上之方式。

【0003】 使用金屬鍍覆層電鍍物件之方法通常涉及使電流通過鍍覆液內的兩個電極，其中該等電極中之一者乃欲鍍覆的物件。典型錫合金鍍覆液包含溶解錫(二價錫)、一或多種經溶解之合金金屬諸如錫或銅、酸電解質諸如甲烷磺酸，其用量係足夠對該浴提供導電性、及專有的添加劑以改良鍍覆均勻度及金屬沈積物的品質。其中，此等添加劑包括錯合劑、界面活性劑、及晶粒精製劑等。

【0004】 美國專利案第 5,5911,866 號揭示一種含有選自芳香族硫醇化合物及芳香族硫化物化合物的酸性錫-

銀合金電鍍浴。此專利案並未揭示烷氧化胺氧化物界面活性劑的使用。此等芳香族化合物無法在錫-銀電鍍浴提供足夠效能來符合許多應用中對焊料效能的要求標準。

【0005】 美國專利案第 7,628,903 號揭示含有某些硫化物化合物之習知銀及銀合金電鍍浴。此專利案宣稱此等電鍍浴具有良好安定性。然而，業經發現當長期儲存或長期使用時，此種硫化物化合物會聚合或分解，結果導致銀從電鍍浴中沈澱出。

【0006】 仍需要有於儲存及長期使用時具有足夠安定性且提供符合各種應用中的焊料效能標準之錫-銀合金沈積物之錫合金電鍍浴，特別為錫-銀合金電鍍浴。

【發明內容】

【0007】 本發明提供一種電鍍組成物，包含：水溶性二價錫離子來源；水溶性銀離子來源；水；酸電解質；及烷氧化胺氧化物界面活性劑。此等電鍍組成物進一步包括一種或多種佐劑。

【0008】 本發明也提供一種於基材上沈積錫-銀合金之方法，包含：讓該基材接觸電鍍組成物，該電鍍組成物包含：水溶性二價錫離子來源；水溶性銀離子來源；水；酸電解質；及烷氧化胺氧化物界面活性劑；及施加電位歷經一段時間以沈積含錫-銀層於該基材上。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0009】 如本說明書全文使用，除非上下文另行明白指示，否則下列縮寫將具有下列定義： $ASD = A/dm^2$ = 安培/平方厘米； $^{\circ}C$ = 攝氏度數；g = 公克；L = 公升；Å = 埃； μm = 微米(micron) = 微米(micrometer)；mm = 毫米；min = 分鐘；DI = 去離子；及 mL = 毫升。除非另行註明，否則全部數量皆為重量百分比(「wt%」)，及全部比例皆為莫耳比。全部數值範圍皆包含邊值且可以任何順序組合，除非顯然此等數值範圍係限制為加總至 100%。

● 【0010】 如本說明書全文使用，術語「鍍覆」係指金屬電鍍。「沈積」及「鍍覆」於本說明書全文中可互換使用。「鹵化物」係指氯化物、溴化物、碘化物及氟化物。冠詞「一(a)」及「一(an)」係指單數及複數。

● 【0011】 出乎意外地發現相較於習知非離子性界面活性劑，於錫-銀電鍍浴中使用烷氧化胺氧化物界面活性劑可提供改良之晶粒內部一致性。進一步發現相較於習知錫-銀電鍍浴，於本錫-銀電鍍浴中之胺氧化物界面活性劑與經巰基取代的含氮雜環化合物之組合提供實質上不含空隙且具有改良的晶粒內部一致性之錫-銀沈積物。

【0012】 於其上可電鍍含錫-銀合金的任何基材係有用於本發明。此等基材包括，但非限於，電子裝置諸如印刷電路板、導線架、互連及半導體基材。如本文使用，術語「半導體基材」包括具有一個或多個半導體層或結構包括半導體裝置之主動部分或可操作部分的任何基材。術語「半導體基材」定義為包含半導體材料的任何組成，其包

括，但非限於主體半導體材料諸如半導體晶圓，可單獨使用或呈包含其它材料於其上的組裝件使用，及半導體材料層，可單獨使用或呈包含其它材料之組裝件使用。半導體裝置係指於其上已經或正被批次式製造至少一個微電子裝置的半導體基材。如本文使用，術語「晶圓」涵蓋「基材」、「半導體基材」、「半導體裝置」、及用於各種互連層面的各種封裝體，包括單晶片晶圓、多晶片晶圓、用於各種層面之封裝體、或要求焊接的其它組裝件。特別適合的基材為圖案化晶圓，諸如圖案化矽晶圓及圖案化砷化鎵晶圓。此等晶圓可具有任何適當大小。較佳晶圓直徑為 200 毫米至 300 毫米，雖然可依據本發明電鍍具有更小或更大直徑的晶圓。

【0013】 本發明之錫-銀合金電鍍浴包含水溶性二價錫離子來源；水溶性銀離子來源；水；酸電解質；及烷氧化胺氧化物界面活性劑。視需要地，此種電鍍浴進一步包含一種或多種佐劑。較佳為本錫-銀合金電鍍浴包含水溶性二價錫離子來源；水溶性銀離子來源；水；酸電解質；及烷氧化胺氧化物界面活性劑；及經巰基取代之含氮雜環化合物。

【0014】 任何一種水溶性二價錫鹽可適合用於本發明。此等錫化合物之實例包括，但非限於，氧化錫及錫鹽諸如錫鹵化物、錫硫酸鹽、錫烷磺酸鹽諸如甲烷磺酸錫、錫芳基磺酸鹽諸如苯基磺酸錫、酚磺酸錫、及甲苯磺酸錫、烷醇磺酸錫等。當使用錫鹵化物時，較佳為該鹵化物為氯

化物。較佳為該錫化合物為氧化錫、硫酸錫、氯化錫、烷磺酸錫或芳基磺酸錫。更佳為錫鹽為甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、2-羥基乙烷-1-磺酸、2-羥基丙烷-1-磺酸，或 1-羥基丙烷-2-磺酸之亞錫鹽，及又更佳為甲烷磺酸錫。可使用錫鹽之混合物。有用於本發明的錫化合物通常為市面上得自多個來源，且可未經進一步純化即供使用。另外，有用於本發明之錫化合物可藉由參考文獻中已知之方法製備。

【0015】 用於本電鍍浴之水溶性錫離子來源之用量可於寬廣範圍改變。水溶性錫離子來源之適當用量為 5 至 100 公克/公升，較佳為 5 至 85 公克/公升及更佳為 10 至 85 公克/公升。錫離子來源之適當用量可隨用途而異。例如 5 至 25 公克/公升錫離子來源可用於低速製程，而 30 至 85 公克/公升錫離子來源可用於高速製程。

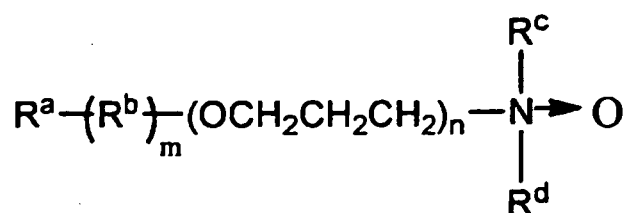
【0016】 任何一種水溶性銀離子來源皆可用於本發明。適當銀化合物之實例包括，但非限於，氧化銀、硝酸銀、甲烷磺酸銀、碘化銀、氯化銀、及硫酸銀。以氧化銀及甲烷磺酸銀為佳。可使用水溶性銀化合物之混合物。

【0017】 取決於錫-銀合金中期望的銀用量，水溶性銀化合物之寬廣範圍的用量可用於本電鍍浴。此種銀化合物之用量選擇係落入於本技術領域具有通常知識者之能力範圍。當期望錫-銀合金具有 ≤ 10 wt%銀，諸如 0.1 至 10 wt%時，於本電鍍浴中銀化合物之用量之實例可於 0.05 至 10 公克/公升之範圍。較佳地，銀化合物之用量為 0.1 至 10

公克/公升，更佳為 0.1 至 8 公克/公升，及又更佳為 0.1 至 5 公克/公升。至於高速製程，銀化合物之適當用量為 0.5 至 8 公克/公升。

【0018】 任何為溶液可溶性且不會對電解質組成物造成不良影響的任何一種酸性電解質皆可用於本發明。適當酸性電解質包括，但非限於：烷磺酸類，諸如甲烷磺酸、乙烷磺酸及丙烷磺酸；芳基磺酸類諸如苯基磺酸、甲苯磺酸、酚磺酸、及甲酚磺酸；硫酸；胺基磺酸；及無機酸諸如氫氯酸、氫溴酸及氟硼酸。以烷磺酸類及芳基磺酸類為較佳酸電解質，以烷磺酸類為更佳。以甲烷磺酸為特佳。酸性電解質之混合物特別有用，諸如，但非限於，烷磺酸類與硫酸之混合物。如此，超過一種酸性電解質可有利地用於本發明。有用於本發明的酸性電解質通常為市面上可購得，且可未經進一步純化即供使用。或者，酸性電解質可藉由參考文獻中已知之方法製備。典型地，於本電鍍浴中之酸性電解質用量係於 10 至 400 公克/公升之範圍，較佳為 100 至 400 公克/公升，及更佳為 150 至 350 公克/公升。

【0019】 本電鍍浴含有一種或多種烷氧化胺氧化物界面活性劑。雖然已知多種胺氧化物界面活性劑，較佳為使用低起泡性胺氧化物界面活性劑。較佳的烷氧化胺氧化物界面活性劑使用布魯克斐(Brookfield) LVT 黏度計以 2 號心軸測量具有小於 5000 厘泊(「cps」)之黏度。典型地，此種黏度係於周圍溫度(約 20°C)測量。較佳的烷氧化胺氧化物具有下式：



其中 R^a 係選自 $(\text{C}_6\text{-C}_{22})$ 烷基及經取代之 $(\text{C}_7\text{-C}_{22})$ 芳基； R^b 為烷氧化單元； m 為 0 至 7 且表示 R^b 的莫耳數； n 為 0 或 1；及 R^c 及 R^d 各自係為至少一個烷氧化單元及存在於 R^c 及 R^d 的烷氧化單元的總數為 3 至 30。烷氧化單元係指添加至胺之個別伸烷基氧化物單元。適當伸烷基氧化物單元包括伸乙基氧基、伸丙基氧基、伸丁基氧基、及其混合物，包括異構物。 R^a 較佳係選自 $(\text{C}_6\text{-C}_{22})$ 烷基。 R^b 可選自各種伸烷基氧化物單元，諸如氧化苯乙烯、伸乙基氧基、伸丙基氧基、伸丁基氧基、及其混合物。較佳為 R^b 之烷氧化單元係選自伸乙基氧化物、伸丙基氧化物、伸丁基氧化物及其混合物。 R^c 及 R^d 之較佳烷氧化單元包括伸乙基氧基、伸丙基氧基、及伸丁基氧基單元，包括其混合物。較佳為 R^c 及 R^d 各自係選自伸乙基氧基單元、伸丙基氧基單元、及其混合物。更佳為 R^c 及 R^d 各自為伸乙基氧基單元。較佳胺氧化物界面活性劑包括存在於 R^c 及 R^d 之 5 至 20 莫耳烷氧化單元。更佳 R^c 及 R^d 包括 5 至 15 莫耳烷氧化單元。特別適合之胺氧化物界面活性劑為其中 R^c 及 R^d 各自係由 3.5 至 10 莫耳之選自伸乙基氧基單元、伸丙基氧基單元、及其混合物之烷氧化單元構成。較佳為 $m=0$ 。較佳為 $n=1$ 。更佳為其中 $m=0$ 及 $n=1$ 之胺氧化物，及更佳為 R^a 為 $(\text{C}_6\text{-C}_{22})$ 烷基之胺氧化物。又更佳為其中 $m=0$ ， $n=1$ ， R^a 為 $(\text{C}_6\text{-C}_{22})$ 烷基，及 R^c

及 R^d 各自為伸乙基氧基單元之胺氧化物。

【0020】 烷氧化胺氧化物界面活性劑通常為市面上可得或可遵照已知程序製備，諸如美國專利案第 5,972,875 號所述。較佳的胺氧化物界面活性劑為以托瑪明(Tomamine) 品牌出售者，得自空氣產品公司(Air Products)，諸如具有型號 AO-14-2、AO-728、AO-405 及 AO-455 者。胺氧化物界面活性劑用於本電鍍浴之量為 0.1 至 50 公克/公升，較佳為 0.1 至 25 公克/公升，更佳為 0.5 至 25 公克/公升，又更佳為 1 至 20 公克/公升，及又更佳為 5 至 20 公克/公升。

【0021】 除了前述成分之外，本電鍍浴可視需要地含括一或多種「佐劑」。如本文使用，佐劑為除了主要成分(錫及銀化合物、酸性電解質、水、胺氧化物界面活性劑)之外可添加至組成物的添加劑或化合物，其有助於主要成分的功效。適當佐劑之實例包括，但非限於，經巰基取代之含氮雜環化合物、增亮劑、抗氧化劑、額外界面活性劑、晶粒精製劑、導電酸類及其鹽類、及其混合物。佐劑之表列並非窮舉，可改良錫-銀沈積效果的任一種化合物或元素皆可採用於實施本發明。此等佐劑可以習知用量使用。

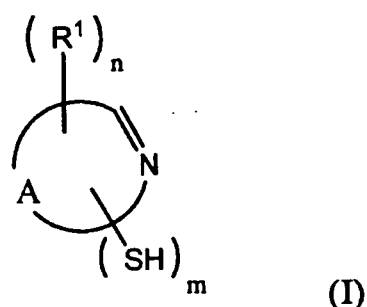
【0022】 本發明之電鍍浴視需要地含有一或多種經巰基取代之含氮雜環化合物，且較佳含有經巰基取代之含氮雜環化合物。此種經巰基取代之含氮雜環化合物之選擇並無特殊限制，惟其具有一或多個巰基(硫醇基)取代基即可。較佳，經巰基取代之含氮雜環化合物具有 1 至 5 個巰基取代基，更佳為 1 至 4 個，又更佳為 1 至 3 個，及甚至

更佳為 1 或 2 個巯基取代基。經巯基取代之含氮雜環化合物較佳包含 1 至 3 個含氮雜環。此種含氮雜環含有 1 至 4 個氮原子，及較佳為 3 至 4 個氮原子。適當經巯基取代之含氮雜環化合物包括，但非限於，選自於：吡啶、吡咯、咪唑、苯并咪唑、嘌呤、噻唑啉、四唑、三唑、苯并三唑、噻二唑、及嘧啶之經巯基取代之含氮雜環。較佳為含氮雜環包含 5 員或 6 員環，更佳為含氮雜環係選自三唑及四唑，及又更佳為含氮雜環為三唑。視需要地，各個含氮雜環可稠合至一個或多個其它環，該其它環可為芳香族、雜芳香族、碳環、雜環、飽和或不飽和。此等適當其它環包括，但非限於，苯基、萘基、環己基、環戊基、呋喃基、噻吩基、嗎啉基、哌啶基等。此等化合物可視需要地經由下列中之一者或多者取代：烷基、芳基、胺基、胺基烷基、羥基、鹵基、羧基、羧基烷基、烷氧基等。如本文使用，術語「烷基」包括直鏈烷基、分支鏈烷基及環狀烷基，及術語「芳基」包括芳香族烴類及芳香族雜環類。較佳為經巯基取代之含氮雜環化合物為經巯基取代之三唑類、經巯基取代之苯并三唑類、及經巯基取代之四唑類。

【0023】 有用於本發明的經巯基取代之含氮雜環化合物典型地具有於 95 至 500，較佳為 95 至 450，更佳為 98 至 400，及又更佳為 98 至 275 amu 範圍之分子量。此等化合物典型地具有於室溫(約 20℃)於含 1 體積%甲烷磺酸的去離子水中之水中溶解度 ≥ 20 公克/公升。

【0024】 較佳的經巯基取代之含氮雜環化合物為具

有如下結構式(I)之化合物：



其中 A 表示形成 5 員至 6 員雜環的部分(moiety)；各個 R^1 係獨立地選自 (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_6-C_{15}) 芳基、經取代之 (C_6-C_{15}) 芳基、 (C_7-C_{20}) 芳烷基、經取代之 (C_7-C_{20}) 芳烷基、 NR^2R^3 、 $-S-R^4$ 、羥基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、及 COR^5 ； R^2 及 R^3 各自係獨立地選自 H、 (C_1-C_{12}) 烷基及 (C_6-C_{15}) 芳基； R^4 係選自 (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_6-C_{15}) 芳基、及經取代之 (C_6-C_{15}) 芳基； R^5 係選自 $(CH_2)_xNR^2R^3$ 、 R^2 及 OR^2 ； $m=1$ 至 5 ； $n=0$ 至 4 及 $x=0$ 至 6 ；其中 R^2 及 R^3 可共同形成 5 員至 6 員雜環；及其中二個或更多個 R^1 基可接合而形成稠合或螺環之 5 員至 6 員環，該環可為飽和、不飽和或芳香族。較佳為 $m=1$ 至 3 ，更佳為 1 至 2 及最佳為 1 。以其中 $n=0$ 至 3 之式(I)化合物為佳，及更佳為其中 $n=0$ 至 2 之化合物。較佳為 A 表示形成含有 2 至 4 個氮，及更佳為 3 至 4 個氮之環之部分。進一步較佳 A 表示形成四唑環或三唑環之部分。各個 R^1 較佳係獨立選自 (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_6-C_{15}) 芳基、經取代之 (C_6-C_{15}) 芳基、 NR^2R^3 、羥基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、及 COR^5 ；及更佳地， (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 NR^2R^3 、羥基、及 COR^5 。較佳， R^2 及 R^3 各自係獨立地選自 H、及 (C_1-C_{12}) 烷基；及更佳

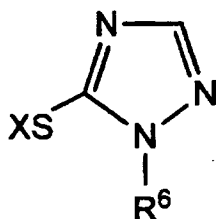
係選自 H 及 (C₁-C₆) 烷基。R⁴ 較佳係選自 (C₁-C₆) 烷基、經取代之 (C₁-C₆) 烷基、(C₆-C₁₂) 芳基、及經取代之 (C₆-C₁₂) 芳基；及更佳係選自 (C₁-C₆) 烷基、(C₆-C₁₂) 芳基、及經取代之 (C₆-C₁₂) 芳基。較佳為 R⁵ 係選自 (CH₂)_xNR²R³、(C₁-C₁₂) 烷基、(C₆-C₁₅) 芳基及 OR²；其中 x=0 至 6，及更佳為 (C₁-C₁₂) 烷基、(C₆-C₁₅) 芳基、及 OR²。如本文使用，「經取代之 (C₁-C₁₂) 烷基」表示烷基上的一個或多個氫係以選自 (CH₂)_xNR²R³、羥基、(C₁-C₆) 烷氧基、及 COR⁵ 中之一個或多個取代基置換；其中 x=0 至 6。同理，「經取代之 (C₆-C₁₅) 芳基」表示芳基上的一個或多個氫係以選自 (CH₂)_xNR²R³、羥基、(C₁-C₆) 烷氧基、及 COR⁵ 中之一個或多個取代基置換；其中 x=0 至 6。同理，「經取代之 (C₇-C₂₀) 芳烷基」表示芳烷基上的一個或多個氫係以選自 (CH₂)_xNR²R³、羥基、(C₁-C₆) 烷氧基、及 COR⁵ 中之一個或多個取代基置換；其中 x=0 至 6。

【0025】 例示性經巯基取代之含氮雜環化合物包括：6-巯基嘌呤；4-巯基-1H-吡啶并[3,4-d]嘧啶；2-巯基吡啶；2-巯基嘧啶；4,6-二羥基-2-巯基嘧啶；2-巯基苯并咪唑；2-巯基苯并噻唑；2-巯基咪唑；2-巯基-5-甲基苯并咪唑；2-巯基-1-甲基咪唑；5-巯基-1-甲基四唑；1-(2-二甲基胺基乙基)-5-巯基-1,2,3,4-四唑；2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑；2-巯基-4-甲基-5-噻唑乙酸；3-巯基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑；3-巯基-1H-1,2,4-三唑；5-巯基-3-胺基-1,2,4-三唑；3-巯基-5-苯基-1H-1,2,4-三唑；2-巯基菸鹼酸；及 6-巯基菸鹼酸。較佳的經巯基取代之含氮雜環化合物為 5-巯基-1-甲基四

唑；1-(2-二甲基胺基乙基)-5-巰基-1,2,3,4-四唑；3-巰基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑；3-巰基-1H-1,2,4-三唑；5-巰基-3-胺基-1,2,4-三唑；及3-巰基-5-苯基-1H-1,2,4-三唑。

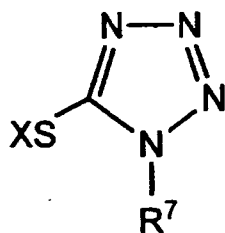
【0026】 前述經巰基取代之含氮雜環化合物全部也包括其鹽類，其中一個或多個硫醇氫係以銨或鹼金屬或鹼土金屬置換。較佳，此種鹽中之一個或多個硫醇氫係以鋰、鈉或鉀置換。

【0027】 較佳的經巰基取代之含氮雜環化合物為下式三唑類：



其中 R^6 為氫、 (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_7-C_{20}) 芳烷基、經取代之 (C_7-C_{20}) 芳烷基、 (C_6-C_{15}) 芳基或經取代之 (C_6-C_{15}) 芳基；及 X 為氫、銨、鹼金屬或鹼土金屬。較佳， R^6 為氫、 (C_1-C_4) 烷基、及 X 為氫、鈉或鉀。更佳， R^6 為氫、甲基或乙基，及 X 為氫或鈉；及又更佳 X 為氫。

【0028】 較佳的經巰基取代之含氮雜環化合物為下式之四唑類：



其中 R^7 為氫、 (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_7-C_{20}) 芳烷基、經取代之 (C_7-C_{20}) 芳烷基、 (C_6-C_{15}) 芳基或經取代之

(C₆-C₁₅)芳基；及 X 爲氫、銨、鹼金屬或鹼土金屬。較佳，R' 爲氫、(C₁-C₄)烷基、及 X 爲氫、鈉或鉀。更佳，R' 爲氫、甲基或乙基，及 X 爲氫或鈉；及又更佳爲 X 爲氫。

【0029】 經巰基取代之含氮雜環化合物一般爲市面上可購得，諸如得自西格瑪亞利胥公司(Sigma-Aldrich Corp.)(美國密蘇里州聖路易)，或可藉由參考文獻中周知的方法製備。此等化合物可未經進一步純化即供使用，或在使用前可經進一步純化。經巰基取代之含氮雜環化合物可以各種用量用於本電鍍浴，諸如 0.01 至 25 公克/公升，較佳爲 0.5 至 25 公克/公升，更佳爲 0.5 至 20 公克/公升，又更佳爲 0.5 至 15 公克/公升；及又更佳爲 0.5 至 10 公克/公升。

【0030】 當期望有亮表面時，可採用增亮劑。適當增亮劑包括，但非限於，醛類、酮類、羧酸類、羧酸衍生物、胺類或其混合物。適當增亮劑之特定實例可參考美國專利案第 4,582,576 及 4,246,077 號。此等增亮劑可以 50 毫克/公升(mg/L)至 5 公克/公升，典型爲 100 毫克/公升至 250 毫克/公升之用量使用於鍍覆浴。鐵、鈷、鎳、鋅、鎳、砷、硒、鈮、鎘、銻、銻、碲、鉍、鉛及鉍之化合物也屬適宜。聚乙二醇類及其衍生物諸如聚乙二醇醚類，至具有水溶性的程度也屬合宜增亮劑。聚乙二醇類及其衍生物可採用作爲唯一的增亮劑，或可與前文揭示的其它增亮劑一起使用。

【0031】 抗氧化劑可添加至本組成物，以輔助維持錫於可溶性二價態。此等抗氧化劑包括，但非限於，氫醌

及經基化芳香族化合物，諸如間苯二酚、兒茶酚等，包括此等芳香族化合物之磺酸衍生物。此等抗氧化劑係揭示於美國專利案第 4,871,429 號。其它適當抗氧化劑或還原劑包括，但非限於，鈇化合物，諸如氧化二乙醯基丙酮酸鈇、三乙醯基丙酮酸鈇、鈇鹵化物、鹵氧化鈇、鈇烷氧化物及烷氧基氧化鈇。此等還原劑之用量為技術領域中具通常知識者周知，但典型地係於 0.1 公克/公升至 5 公克/公升之範圍。

【0032】 除了烷氧化胺氧化物界面活性劑外，一種或多種第二界面活性劑可用於本電鍍浴。此等第二界面活性劑包括但非限於非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、親兩性界面活性劑及陽離子性界面活性劑。較佳地，視需要的第二界面活性劑係選自非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑及親兩性界面活性劑中之一者或多者。適當非離子性界面活性劑為其中 2 至 300 莫耳環氧乙烷(EO)及/或環氧丙烷(PO)係與下列中之任何一者縮合：(C₁-C₂₀)烷醇類、酚類、萘酚類、雙酚類、(C₁-C₂₅)烷基酚類、芳基烷基酚類、(C₁-C₂₅)烷基萘酚類、(C₁-C₂₅)烷氧化磷酸(鹽)、山梨聚糖酯類、苯乙烯化酚類、聚仲烷基二醇類、(C₁-C₂₂)脂肪族胺類、(C₁-C₂₂)脂肪族醯胺類；或(C₁-C₂₅)烷氧化磷酸類(鹽類)等。

【0033】 晶粒精製劑視需要地用於本錫-銀電鍍浴，及較佳為使用一種或多晶種粒精製劑。已知多種晶粒精製劑用於錫電鍍，而任何此等晶粒精製劑皆適合用於本發

明。此等化合物對錫合金沈積物提供良好晶粒結構，同時提供一致蕈菇狀形態給從該等組成物所沈積的錫合金互連凸塊(焊料凸塊)。較佳為晶粒精製劑為黃酮化合物。此等黃酮化合物包括，但非限於，金黃酮、黃蘆素、楊梅黃酮、芸香素、及五羥基黃酮類諸如桑色素及槲皮素。適當黃酮類化合物為揭示於美國專利案第 7,968,444 號。黃酮化合物可以 1 至 200 毫克/公升，較佳 10 至 100 毫克/公升，及更佳 25 至 85 毫克/公升之用量存在。

【0034】 視需要地，一種或多種晶粒精製劑/安定劑化合物可視需要地含括於組成物，以進一步改良電鍍操作窗。較佳為一種或多種晶粒精製劑/安定劑化合物係存在於本發明之組成物。此等晶粒精製劑/安定劑化合物包括，但非限於：羥基化 γ -吡喃酮類諸如麥芽醇、乙基麥芽醇、麴酸、罌粟酸、及可美尼酸(comenic acid)；羥基化苯醌類諸如氯冉酸(chloranilic acid)及二羥基苯醌；羥基化萘酚類諸如變色酸(chromotropic acid)；蒽醌(anthraquinone)；羥基化吡啶類；環戊烷二酮類；羥基-呋喃酮類；羥基-吡咯啉酮類；及環己二酮類。此等化合物可以 2 至 10,000 毫克/公升，及較佳為 50 至 2000 毫克/公升之用量含括於組成物。

【0035】 導電酸及其鹽類也可用於本發明組成物，及包括，但非限於，硼酸、羧酸類、羥基酸類、及此等酸之鹽類至水溶性之程度。較佳為甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、葡萄糖酸、葡萄糖二酸、葡萄糖醛酸、及此等酸之鹽類。此等導電酸類及鹽類係以習知用量

使用。

【0036】 當期望三元或四元錫-銀合金時，可選擇性添加一種或多種其它合金金屬之水溶性鹽類至本電鍍浴。其它合金金屬之實例包括，但非限於，銅、銻、鋅、鉍、錳及銻。此等其它合金金屬及其水溶性鹽之選擇係落入於技術領域中具有通常知識者之能力範圍內。可使用此等水溶性鹽類之習知用量。

【0037】 本發明之電鍍浴係經由組合下列成分製備：水溶性二價錫離子來源；水溶性銀離子來源；酸電解質；烷氧化胺氧化物界面活性劑，及下列視需要成分中之任一者：經巰基取代之含氮雜環化合物、增亮劑、抗氧化劑、額外界面活性劑、晶粒精製劑、導電酸類及其鹽類、其它合金金屬之水溶性鹽類及其混合物，且該組成物之餘量為水。此等成分可以任一種順序組合。使用之水較佳為去離子水。前述成分各自之用量可取決於特定應用而調整及選擇適當者。一旦已經製備組成物，則可去除非期望的材料，諸如藉過濾去除，然後添加額外水而調整組成物之最終體積。組成物可藉由任何一種已知手段攪動，諸如攪拌、泵送、或再循環以提高電鍍速度。本錫-銀合金電鍍組成物為酸性，亦即，具有低於 7 的 pH。典型地，本電鍍組成物具有 0 至低於 7，較佳為 0 至 ≤ 5 ，更佳為 0 至 ≤ 2 ，及又更佳為 0 至 ≤ 1 之 pH。

【0038】 較佳地，本電鍍浴為實質上不含經氰離子、有機溶劑、二硫化物化合物、及二硫代胺基甲酸中之

一者或多者。更佳為本組成物不含氰離子及二硫代胺基甲酸中之一者或多者。術語「實質上不含」表示組成物含有低於 1 wt%之該種成分，及較佳為低於 0.5 wt%之該種成分。

【0039】 本電鍍組成物適合沈積包含錫-銀之金屬合金層，其中錫及銀可以各種用量存在。此等金屬合金層包括，但非限於，錫-銀、錫-銀-銅、錫-銀-銅-銻、錫-銀-銅-錳、錫-銀-鉍、錫-銀-銮、錫-銀-鋅-銅、及錫-銀-銮-鉍。較佳為本電鍍組成物沈積錫-銀或錫-銀-銅之合金，且較佳為錫-銀合金。如藉原子吸附光譜術(AAS)、X 光螢光(XRF)、電感耦合電漿(ICP)或差分掃描量熱術(DSC)測定，以合金之重量為基準，從本電鍍浴沈積的合金含有 0.01 至 99.99 wt%範圍之錫含量，及 99.99 至 0.01 wt%範圍之銀含量。較佳，使用本發明沈積的錫-銀合金含有 75 至 99.99 wt%錫及 0.01 至 10 wt%銀及任何其它合金金屬。更佳，錫-銀合金沈積物含有 95 至 99.9wt%錫及 0.1 至 5 wt%銀及任何其它合金金屬。錫-銀合金為較佳的沈積物，且較佳含有 90 至 99.9 wt%錫及 10 至 0.1 wt%銀。更佳，錫-銀合金沈積物含有 95 至 99.9 wt%錫及 5 至 0.1 wt%銀。對於許多用途而言，可使用合金之共熔組成物。依據本發明沈積的合金為實質上不含鉛，亦即，含有 ≤ 1 wt%鉛，更佳為 ≤ 0.5 wt%，及又更佳為 ≤ 0.2 wt%，及又更佳為不含鉛。

【0040】 本發明之電解質組成物可用於各種鍍覆方法，其中錫-銀合金是所欲且使用低發泡電鍍浴是所欲。鍍覆方法包括，但非限於，水平或垂直晶圓鍍覆、料桶鍍覆、

排架鍍覆、高速鍍覆諸如捲軸至捲軸鍍覆及噴射鍍覆、及無架鍍覆。錫-銀合金可藉由下列步驟沈積於基材上：讓該基材與前述電解質組成物接觸，及使電流通過電解質來沈積錫-銀合金於該基材上。可被鍍覆的基材包括，但非限於，銅、銅合金、鎳、鎳合金、含鎳-鐵材料、電子組件、塑膠、及半導體晶圓諸如矽晶圓或砷化鎵晶圓。可鍍覆的塑膠包括，但非限於，塑膠層合物諸如印刷電路板，特別為包銅印刷電路板。電解質組成物可用於電子組件的電鍍，諸如導線架、半導體晶圓、半導體封裝體、組件、連接器、接點、晶片電容器、晶片電阻器、印刷電路板、及晶圓互連凸塊鍍覆用途。基材可以技術領域已知之任一種方式接觸電解質組成物。典型地，基材係置於含電解質組成物之浴內。

【0041】 用以鍍覆錫-銀合金的特定電流密度係取決於特定鍍覆方法。通常，電流密度為 ≥ 1 安培/平方分米 (A/dm^2)，例如為 1 至 200 安培/平方分米，較佳為 2 至 30 安培/平方分米，更佳為 2 至 20 安培/平方分米，又更佳為 5 至 20 安培/平方分米，及又更佳為 8 至 20 安培/平方分米。

【0042】 錫-銀合金可於 $15^{\circ}C$ 或以上之溫度，較佳係於 $15^{\circ}C$ 至 $66^{\circ}C$ ，及更佳 $20^{\circ}C$ 至 $55^{\circ}C$ 範圍之溫度沈積。通常，對於給定溫度及電流密度而言，時間愈長則基材被鍍覆愈厚的沈積物，而時間愈短則沈積物愈薄。如此，基材留在鍍覆組成物中之時間長度可用來控制所得錫-銀合金沈積物的厚度。一般而言，金屬沈積速率可高達 15 微米/

分鐘。典型地，沈積速率可於 1 至 10 微米/分鐘，及較佳 3 至 8 微米/分鐘之範圍。

【0043】 雖然如前文說明，本電解質組成物可用於多項應用，錫-銀合金組成物之例示性應用例如係用於晶圓層面封裝的互連凸塊(焊料凸塊)的形成。此種方法涉及提供具有多個互連凸塊襯墊的半導體晶粒(晶圓晶粒)，在該互連凸塊襯墊上方形成晶種層，藉由該半導體晶粒接觸本電鍍組成物及使電流通過電鍍組成物來沈積錫-銀合金互連凸塊層於該基材上而將錫-銀合金互連凸塊層沈積於互連凸塊襯墊上方，及然後讓互連凸塊層迴焊而形成焊料凸塊。

【0044】 通常，一個裝置包括於其上方形成有多個導電性互連凸塊襯墊之半導體基材。半導體基材可為單晶矽晶圓、矽-鍍基材、砷化鎵基材、藍寶石上矽(SOS)基材，或絕緣體上矽(SOI)基材。導電性互連凸塊襯墊可為典型地藉由物理氣相沈積(PVD)諸如濺鍍形成之一層或多層金屬、金屬複合物或金屬合金。典型的導電性互連凸塊襯墊材料包括，但非限於，鋁、銅、氮化鈦、及其合金。

【0045】 鈍化層係形成於互連凸塊襯墊上方，而且藉由蝕刻法(典型地藉由乾蝕刻)而於其中形成延伸至互連凸塊襯墊的開口。鈍化層典型為絕緣材料諸如氮化矽、氧氮化矽、或氧化矽，諸如磷矽酸鹽玻璃(PSG)。此等材料可藉由化學氣相沈積(CVD)法，諸如電漿加強 CVD(PECVD)沈積。

【0046】 所形成的凸塊下方金屬化(UBM)結構典型係由複數層金屬層或金屬合金層形成，且係沈積於裝置上方。UBM 係作為黏附層及待形成之互連凸塊的電氣接點本體(晶種層)。形成 UBM 結構的各層可藉由 PVD 諸如濺鍍或蒸鍍，或 CVD 方法沈積。非限制性，UBM 結構可為例如依序包括底發色層、銅層、及頂錫層的複合結構。

【0047】 光阻層施用至裝置，接著以標準微影術曝光及顯影技術以形成圖案化光阻層(或鍍覆罩)其中具有開口或通孔(鍍覆通孔)。鍍覆罩的維度(鍍覆罩厚度及圖案中的開口大小)界定沈積於 I/O 襯墊及 UBM 上方的錫-銀層的大小及位置。此等沈積物的直徑典型地係於 5 微米至 300 微米，較佳為 10 微米至 150 微米之範圍。此等沈積物之高度典型係於 10 至 150 微米，較佳為 15 至 150 微米，及更佳為 20 至 80 微米之範圍。適當光阻材料為市面上可購得(例如得自陶氏電子材料公司(Dow Electronic Materials)，美國麻州馬波羅市)，且為本技術領域周知。

【0048】 互連凸塊材料使用前述電鍍組成物，藉電鍍法沈積於基材上。互連凸塊材料包括例如任何適當錫-銀合金。此等合金可具有諸如前述組成。期望使用於其共熔濃度的此等組成物。凸塊材料係電沈積於藉由鍍覆通孔所界定之區域。用於此項目的，水平或垂直晶圓鍍覆系統例如噴泉鍍覆系統，係典型地用於直流電(DC)或脈衝鍍覆技術。於鍍覆法中，互連凸塊材料完全填補通孔而延伸於孔洞上方及鍍覆罩頂面的一部分上，結果導致蕈菇形的金

屬沈積物。如此確保有足夠量的互連凸塊材料沈積，以達成迴焊後期望的球粒大小。於通孔鍍覆法中，光阻厚度夠厚使得適當體積的互連凸塊材料含在鍍覆罩通孔內。於鍍覆互連凸塊材料之前，銅或鎳層可電解沈積於鍍覆通孔中。此種層可用作為迴焊時互連凸塊之可濕潤基底。

【0049】 於互連凸塊材料沈積後，使用適當溶劑或其它去除劑去除鍍覆罩。此等去除劑為本技術領域周知。然後使用已知技術選擇性蝕刻 UBM 結構，從互連凸塊周圍及其間的場區去除全部金屬。

【0050】 然後晶圓視需要地熔接，且於回焊爐內加熱至互連凸塊材料熔化及流動而成截頭的實質上球形形狀的溫度。加熱技術為本技術領域已知，包括例如紅外線、傳導、及對流技術、及其組合。回焊的互連凸塊通常與 UBM 結構邊緣為共延。加熱處理步驟可於惰性氣氛或於空氣中進行，特定處理溫度及時間係取決於互連凸塊材料的特定組成。

【0051】 另外，本電鍍組成物可用以沈積錫-銀合金覆蓋層於焊料沈積物上。例如，錫-銀合金可沈積於銅柱頂上，諸如用於製造覆晶互連的銅柱。當用作為銅柱上的覆蓋層時，此種經覆蓋的銅柱的總高度可於 20 微米至 50 微米之範圍，而且可具有 30 微米至 45 微米之直徑。又一替代例中，此種經覆蓋的焊料沈積物可含有複數層覆蓋層。其它可用於本錫-銀合金沈積物之適當覆蓋層包括：純錫和錫合金諸如錫-鈹及錫-銅。當使用複數層覆蓋層時，錫-銀

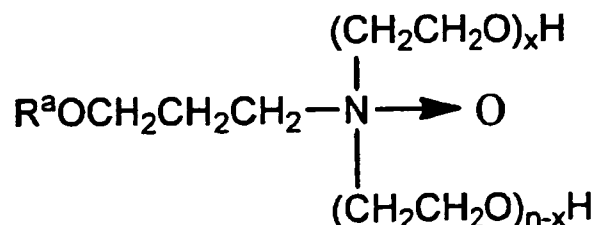
合金層典型為最頂層。

實施例 1

【0052】 基於美國專利案第 7,968,444 號之實施例 5 製備習知錫-銀電鍍浴(比較例 1)，該製法係經由組合 75 公克/公升得自甲烷磺酸錫之錫，0.4 公克/公升得自甲烷磺酸銀之銀，275 毫升/公升 70% 甲烷磺酸，2.7 克/公升 3,6-二硫雜-1,8-辛烷二醇，1 公克/公升乙基麥芽醇，4 公克/公升乙氧化雙酚 A(13 環氧乙烷單元)作為界面活性劑，50 毫克/公升五羥基黃酮，1 公克/公升氫醌單磺酸鉀鹽，及去離子水(餘量)。

【0053】 以比較例 1 之相同方式製備第二錫-銀電鍍浴(比較例 2)，除了界面活性劑係以用在錫及錫合金電鍍的另一種常用界面活性劑置換，亦即具有 30% EO 基，70% PO 基及平均分子量 1850 之 EO/PO/EO 共聚物(普隆尼克(Pluronic) L43)。

【0054】 以比較例 1 之相同方式製備本發明之錫-銀電鍍浴(樣本 1)，除了界面活性劑係以下式烷氧化胺氧化物界面活性劑置換：



其中 R^a 為 $(\text{C}_9\text{-C}_{11})$ 烷基。

【0055】 錫-銀(SnAg)晶圓凸塊測試：於 NeXX 鍍覆工具中，使用比較例 1、比較例 2、及樣本 1 電鍍浴各者，

將錫-銀焊料凸塊鍍覆於 200 毫米圖案化矽晶圓上。圖案化晶圓具有 75 微米直徑通孔及 3 種不同節距大小(150、225 及 375 微米)，3 至 20%之可鍍覆面積，75 微米之負型乾膜蝕劑高度，及 1kÅ Ti/3kÅ Cu 之晶種。具有 5 微米高度的銅柱用作為 UBM 層來加強錫-銀焊料凸塊與晶圓間的黏著性。晶圓係使用快速振盪而垂直鍍覆。鉑化鈦用作為不溶性陽極，及使用 12 至 20 安培/平方分米的電流密度。

【0056】 使用輪廓計(KLA 坦可(Tencor)公司)測量各個晶圓上的 11 個凸塊高度，以獲得晶粒內部(WID)一致性(或共面度)，其係使用方程式 1 計算：

$$\text{共面度}(\%) = \frac{h_{\max} - h_{\min}}{2h_{\text{avg}}} \times 100 \quad (1)$$

本文 $h_{\max}$ 為晶粒中最高錫-銀凸塊的高度， $h_{\min}$ 為晶粒中最短錫-銀凸塊的高度，及 h_{avg} 為錫-銀焊料凸塊的平均高度。共面度值(或晶粒內部一致性)愈小，則錫-銀焊料凸塊愈均勻。焊料凸塊的一致性對於確保各組件妥善黏附至晶圓具有關鍵重要性。

【0057】 使用如前述製備的三種電鍍浴各自沈積錫-銀層於晶圓上。所得焊料凸塊之分析結果顯示於下表。

	比較例 1	比較例 2	樣本 1
平均凸塊高度(微米)	74.1	73.7	65.4
凸塊高度範圍($h_{\max}-h_{\min}$) (微米)	16.2	13.1	4.5
共面度%(晶粒內一致性)	10.91	8.89	3.44

【0058】 由該數據可知，相較使用習知非離子性界面活性劑之的電鍍浴所得者，使用烷氧化胺氧化物界面活性劑的樣本 1 顯示明顯更為均勻的錫-銀焊料凸塊(%共面度值較小)。

實施例 2

【0059】 經由組合 75 公克/公升甲烷磺酸錫，275 毫升/公升甲烷磺酸，0.7 公克/公升甲烷磺酸銀，1.5 公克/公升 4-甲基-1,2,4-三唑-3-硫醇(經巰基取代之含氮雜環化合物)，5 公克/公升界面活性劑，10 毫升/公升五羥基黃酮，1 公克/公升 2,5-二羥基苯磺酸鉀鹽(抗氧化劑)及水(餘量)製備一系列的電鍍浴。各個電鍍浴中使用的界面活性劑報告如下。

電鍍浴	界面活性劑
樣本 2 (本發明)	用於得自實施例 1 之樣本 1 的烷氧化胺氧化物界面活性劑
比較例 3	得自實施例 1 之用於比較例 1 的乙氧化雙酚 A(13 環氧乙烷單元)界面活性劑
比較例 4	β -萘酚伸乙氧基氧化物衍生物
比較例 5	具有 20% EO 基，80% PO 基及平均分子量 2000 之 EO/PO/EO 共聚物(普隆尼克 L61)
比較例 6	具有 10% EO 基，90% PO 基及平均分子量 3600 之伸乙基二胺衍生 EO/PO 嵌段共聚物(特徵尼克 701)

【0060】 此等電鍍浴各自用以依據實施例 1 之製程沈積錫-銀焊料於 200 毫米晶圓上。如實施例 1 所述，評估所得沈積物的晶粒內部一致性(共面度)。所得錫-銀沈積物也利用橫截面分析而評估，以決定是否存在有對於焊料接合(joint)之整體性有害之空隙。數據報告於下表。

	平均凸塊高度 (微米)	共面度(%)	空隙存在
樣本 2	56	20	否
比較例 3	58	40	否
比較例 4	49	22	是
比較例 5	53	19	是
比較例 6	59	46	是

【0061】 前述數據明白顯示相較於習知電鍍界面活性劑，只有含有烷氧化胺氧化物界面活性劑的錫-銀電鍍浴提供具有更佳晶粒內部一致性的無空隙焊料沈積物。

實施例 3

【0062】 經由組合 75 公克/公升甲烷磺酸錫，275 毫升/公升甲烷磺酸，0.7 公克/公升甲烷磺酸銀，1.5 公克/公升 1-(2-二甲基胺基乙基)-5-巰基-1,2,3,4-四唑(經巰基取代之含氮雜環化合物)，20 公克/公升樣本 1 所使用的烷氧化胺氧化物(得自實施例 1)，10 毫升/公升五羥基黃酮，1 公克/公升 2,5-二羥基苯磺酸鉀鹽(抗氧化劑)及水(餘量)製備電鍍浴(樣本 3)。

【0063】 此電鍍浴用以依據實施例 1 之方法沈積錫-銀焊料於 200 毫米晶圓上。如實施例 1 所述，評估所得沈積物的晶粒內部一致性(共面度)，並且發現較得自比較例 3 電鍍浴的沈積物具有更佳的晶粒內部一致性。

實施例 4

【0064】 實施例 3 之程序係使用如下電鍍浴(樣本 4)重複：70 公克/公升甲烷磺酸錫，255 毫升/公升甲烷磺酸，0.8 公克/公升甲烷磺酸銀，1.2 公克/公升 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇(經巰基取代之含氮雜環化合物)，10 公克/公升樣本 1 所使用的烷氧化胺氧化物(得自實施例 1)，10 毫升/公升五羥基黃酮，1 公克/公升 2,5-二羥基苯磺酸鉀鹽(抗氧化劑)及水(餘量)。

實施例 5

【0065】 實施例 3 之程序係使用如下電鍍浴(樣本 5)重複：75 公克/公升甲烷磺酸錫，275 毫升/公升甲烷磺酸，0.65 公克/公升甲烷磺酸銀，2.5 公克/公升 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇(經巰基取代之含氮雜環化合物)，15 公克/公升雙-(2-羥基乙基)-異癸基氧基丙基胺氧化物界面活性劑(托瑪明(Tomamine) AO-14-2)，12 毫升/公升五羥基黃酮，1 公克/公升 2,5-二羥基苯磺酸鉀鹽(抗氧化劑)及水(餘量)。

實施例 6

【0066】 實施例 3 之程序係使用如下電鍍浴(樣本 6)重複：75 公克/公升甲烷磺酸錫，325 毫升/公升甲烷磺酸，0.6 公克/公升甲烷磺酸銀，3.0 公克/公升 5-苯基-1H-1,2,4-三唑-3-硫醇(經巰基取代之含氮雜環化合物)，10 公克/公升烷氧化胺氧化物界面活性劑(托瑪明 AO-405)，5 毫升/公升五倍子酸，1 公克/公升 2,5-二羥基苯磺酸鉀鹽(抗氧化劑)及水(餘量)。

實施例 7

【0067】 經由組合 75 公克/公升甲烷磺酸錫，125 毫升/公升甲烷磺酸，0.7 公克/公升甲烷磺酸銀，2.2 公克/公升 4-甲基-1,2,4-三唑-3-硫醇(經巯基取代之含氮雜環化合物)，20 公克/公升樣本 1 所使用的烷氧化胺氧化物(得自實施例 1)，10 毫升/公升五羥基黃酮，1 公克/公升 2,5-二羥基苯磺酸鉀鹽(抗氧化劑)及水(餘量)製備電鍍浴(樣本 7)。

【0068】 樣本 7 電鍍浴連同比較例 1 電鍍浴接受實施例 1 之錫-銀晶圓凸塊測試。各自使用樣本 7 及比較例 1，將晶圓以 12 安培/平方分米鍍覆。測量各個晶圓上之 9 個晶粒內部的 11 個凸塊的高度。依據實施例 1 之程序計算各晶圓上的晶粒內部一致性，並且報告如下。

【0069】 晶粒內部一致性

樣本		晶粒位置								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
樣本 7	平均高度 (微米)	51.8	52.4	54.9	56.0	56.9	56.7	56.1	57.9	59.3
	共面度(%)	6.6	3.5	4.9	7.5	7.6	7.6	8.2	7.2	6.6
比較例 1	平均高度 (微米)	53.4	56.2	55.1	57.4	59.3	58.7	57.3	60.2	60.4
	共面度(%)	25.9	25.0	30.8	27.3	26.1	27.4	29.0	30.7	25.9

【0070】 由上表可知，相較使用比較例 1 電鍍浴鍍覆的該等晶粒，以樣本 7 電鍍浴鍍覆的各晶粒具有明顯更佳的晶粒內部一致性。

【0071】 晶圓內部一致性係藉由含括晶圓上之 9 個晶粒中的凸塊之高度計算。結果顯示如下。

【0072】 晶圓內部一致性

	樣本 7	比較例 1
平均高度(微米)	55.7	57.8
高度範圍(微米)	14.9	40.4
共面度(%)	13.4	34.9

【0073】 於上表可知，相較使用比較例 1 電鍍浴鍍覆的晶圓，以樣本 7 電鍍浴鍍覆的晶圓具有明顯更優異的晶圓內部一致性。

實施例 8

【0074】 經由組合 75 公克/公升甲烷磺酸錫，125 毫升/公升甲烷磺酸，0.6 公克/公升甲烷磺酸銀，5 公克/公升樣本 1 中使用的烷氧化胺氧化物界面活性劑(得自實施例 1)，12 毫升/公升五羥基黃酮，1 公克/公升 2,5-二羥基苯磺酸鉀鹽(抗氧化劑)，及水(餘量)製備一系列的錫-銀電鍍浴。以相對於銀的莫耳比為基準計，各個電鍍浴也含有不同量的 4-甲基-1,2,4-三唑-3-硫醇(「MTT」)(經巰基取代之含氮雜環化合物)。樣本 8 至 12 各自的 Ag: MTT 莫耳比報告如下。

樣 本	Ag : MTT(莫耳比)
8	1.5 : 1
9	2 : 1
10	2.5 : 1
11	3 : 1
12	4 : 1

【0075】 依據實施例 1 之一般程序，以樣本 8 至 12 及比較例 1 各者電鍍晶圓。相較於比較例 1，由樣本 8 至 12 各者鍍覆的晶圓顯示晶粒內部均勻度的 70%改良(70%更低)，樣本 9 及 11 顯示最佳(最低百分比)的晶粒內部一致性。

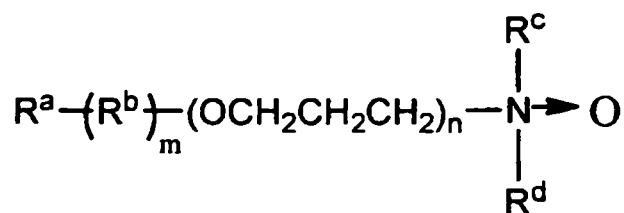
【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種電鍍組成物，包括：水溶性二價錫離子來源；水溶性銀離子來源；水；酸電解質；以及烷氧化胺氧化物界面活性劑，

其中，該烷氧化胺氧化物界面活性劑具有下式：

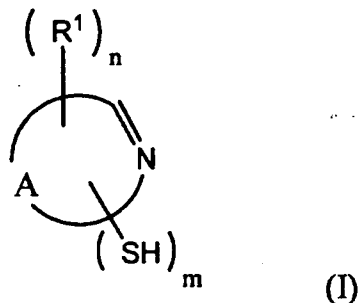


其中， R^a 係選自 $(\text{C}_6 - \text{C}_{22})$ 烷基及經取代之 $(\text{C}_7 - \text{C}_{22})$ 芳基； R^b 為烷氧化單元； m 為 0 至 7 且表示 R^b 的莫耳數； n 為 0 或 1；及 R^c 及 R^d 各自係為至少一個烷氧化單元及存在於 R^c 及 R^d 的烷氧化單元的總數為 3 至 30。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中，該烷氧化單元係選自伸乙基氧基、伸丙基氧基、伸丁基氧基、及其混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中， R^c 及 R^d 係各自選自伸乙基氧基、伸丙基氧基、及其混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中， m 係等於 0。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，進一步包括經巰基取代之含氮雜環化合物。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之組成物，其中，該經巰基取代之含氮雜環化合物包括選自下列之含氮雜環：吡啶、吡咯、咪唑、苯并咪唑、嘌呤、噻唑啉、四唑、

三唑、噻二唑、及嘧啶。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之組成物，其中，該經巯基取代之含氮雜環化合物具有以下結構式(I)：



其中，A 表示形成 5 員至 6 員雜環的部分；各個 R^1 係獨立地選自 (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_6-C_{15}) 芳基、經取代之 (C_6-C_{15}) 芳基、 (C_7-C_{20}) 芳烷基、經取代之 (C_7-C_{20}) 芳烷基、 NR^2R^3 、 $-S-R^4$ 、羥基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、及 COR^5 ； R^2 及 R^3 各自係獨立地選自 H、 (C_1-C_{12}) 烷基及 (C_6-C_{15}) 芳基； R^4 係選自 (C_1-C_{12}) 烷基、經取代之 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_6-C_{15}) 芳基、及經取代之 (C_6-C_{15}) 芳基； R^5 係選自 $(CH_2)_xNR^2R^3$ 、 R^2 及 OR^2 ； $m=1$ 至 5； $n=0$ 至 4 及 $x=0$ 至 6；其中 R^2 及 R^3 可共同形成 5 員至 6 員雜環；及其中二個或更多個 R^1 基可結合而形成稠合或螺環之 5 員至 6 員環，該環可為飽和、不飽和或芳香族。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中，A 表示形成四唑環或三唑環的部分。
9. 一種沈積錫-銀層之方法，包括：讓基材與申請專利範圍第 1 項所述之組成物接觸；施加電位歷經一段時間週期以沈積含錫-銀層至該基材上。