



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110249076 A

(43)申请公布日 2019.09.17

(21)申请号 201780084824.3

(22)申请日 2017.12.13

(30)优先权数据

2017-015219 2017.01.31 JP

2017-222433 2017.11.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.07.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/044668 2017.12.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/142776 JA 2018.08.09

(71)申请人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 巽康司 八十嶋司 片濑琢磨

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 刁兴利 康泉

(51)Int.Cl.

C25D 3/60(2006.01)

C25D 3/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

锡合金镀液

(57)摘要

本发明提供一种锡合金镀液,其包含可溶性锡盐、比锡贵重的金属的可溶性盐及由下述通式(1)表示的硫化合物。在式(1)中,n为1~3。比锡贵重的金属优选为银、铜、金或铋。 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}(1)$ 。

1. 一种锡合金镀液,其包含可溶性锡盐、比锡贵重的金属的可溶性盐及由下述通式(1)表示的硫化合物,在式(1)中,n为1~3,

[化学式1]



2. 根据权利要求1所述的锡合金镀液,其还包含选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子系表面活性剂及两性表面活性剂中的至少一种或两种以上的表面活性剂。

3. 根据权利要求1或2所述的锡合金镀液,其中,

所述比锡贵重的金属为选自银、铜、金及铋中的至少一种或两种以上的金属。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的锡合金镀液,其还包含抗氧化剂。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的锡合金镀液,其还包含锡用络合剂。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的锡合金镀液,其还包含pH调节剂。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的锡合金镀液,其还包含增亮剂。

## 锡合金镀液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于通过电镀法形成锡合金的镀膜的锡合金镀液。更详细而言，涉及一种适于形成半导体晶圆和印刷基板用的焊锡凸块的锡合金镀液。另外，本国际申请主张基于2017年1月31日申请的日本专利申请第15219号(专利申请2017-15219)及2017年11月20日申请的日本专利申请第222433号(专利申请2017-222433)的优先权，将专利申请2017-15219及专利申请2017-222433的所有内容援用于本国际申请中。

### 背景技术

[0002] 已知用于在导电性物体上形成锡合金镀膜，例如锡-银合金镀膜的锡合金镀浴(液)中，浴中的锡离子和其他金属离子(例如银离子)的氧化还原电位差异很大时，比锡更贵重的金属离子在镀浴中容易生成不溶性的盐或金属单体而析出，难以稳定地保持镀浴。因此，以往，例如使用含有氰化合物的镀液作为锡-银合金镀液。然而，由于该浴含有有毒的氰化合物，因此毒性非常高，在处理上产生各种问题。

[0003] 作为不含氰化合物的锡合金镀浴，以往提出有各种镀浴(液)(例如，参考专利文献1~4)。专利文献1示出非氰系的稳定的银及银合金镀浴，该银及银合金镀浴含有：(A)由银盐及银盐和锡、铋、铟、铅等金属的盐的混合物中的任一种组成的可溶性盐；及(B)在分子内具有一个以上的碱性氮原子的2,2'-二吡啶硫化物、2,2'-二哌嗪二硫化物等特定硫化物系化合物、或1-氮杂-7-氧杂-4,10-二硫杂环十二烷等特定硫代冠醚化合物。该镀浴含有这些特定化合物，由此与巯基乙酸等其他含有硫系化合物的浴相比，镀浴的经时稳定性、银与各种金属的共析化、电沉积被膜的外观等方面优异。

[0004] 专利文献2示出非氰系的稳定的银及银合金镀浴，该银及银合金镀浴含有(A)由银盐及银盐和锡、铋、铟、铅等金属的盐的混合物中的任一种组成的可溶性盐；及(B)在分子内包含1个以上的醚性氧原子、1-羟丙基、或羟基亚丙基，且不包含碱性氮原子的特定的脂肪族硫化物系化合物，例如硫代双(二乙二醇)、二硫代双(三甘油)、3,3'-硫代二丙醇、硫代二甘油等。根据该镀浴，由于含有这些特定化合物，因此与含有作为不具有醚性氧原子、1-羟丙基或羟基亚丙基的脂肪族单硫化合物的硫二甘醇酸或β-硫二甘醇的浴等相比，镀浴的经时稳定性、银与各种金属的共析化、电沉积被膜的外观等方面优异。

[0005] 专利文献3示出非氰系的锡-银合金镀浴，该锡-银合金镀浴含有(a)脂肪族氨基酸类、含氮芳香族羧酸类中的至少一种、及(b)脂肪族硫化物类、脂肪族硫醇类中的至少一种。(a)的脂肪族氨基酸类可列举甘氨酸等，(a)的含氮芳香族羧酸类可列举吡啶甲酸、3-氨基吡啶-2-羧酸等，(b)的脂肪族硫化物类可列举4,7-二硫杂癸烷-1,10-二醇等，脂肪族硫醇类可列举硫甘醇等。在该镀浴中，将成分(b)的硫化合物作为银的稳定剂，而且同时使用甘氨酸和吡啶甲酸等成分(a)，从而能够良好地提高锡-银合金被膜的焊锡润湿性(ハンダ濡れ性)和外观。

[0006] 专利文献4示出不含氰化物的银系镀浴，该镀浴含有包含银盐的可溶性盐及选自特别的通式所表示的化合物中的一种以上的硫化物系化合物。根据该镀浴，可改善浴中

的银离子的稳定性,可获得充分的络合力,并且能够降低生产成本,且实用性优异。

[0007] 专利文献1:日本特开平11-269691号公报(摘要)

[0008] 专利文献2:日本特开2000-192279号公报(摘要)

[0009] 专利文献3:日本特开2006-265572号公报(摘要)

[0010] 专利文献4:日本特开2007-046142号公报(摘要)

[0011] 在上述专利文献1~4的镀浴中,为了镀浴的银离子的稳定性或镀浴的经时稳定性,含有用于使银络合的各种络合剂。但是,专利文献1~4中所示的络合剂在长期使用镀浴或长期保管镀液时,存在容易分解并析出银的问题。并且,当络合剂在镀浴中显示高的稳定性时,有可能会给镀膜的外观及膜厚均匀性带来不良影响。

## 发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种电解稳定性及经时稳定性优异且镀膜的外观及膜厚均匀性良好的锡合金镀液。

[0013] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究的结果发现了,若锡合金镀液含有特定的硫化合物,则镀浴中的比锡贵重的金属的络合物在使用中或保管中也不会分解而稳定化,可获得始终良好的镀膜的外观及膜厚均匀性,从而完成了本发明。

[0014] 本发明的第1观点为一种锡合金镀液,其包含可溶性锡盐、比锡贵重的金属的可溶性盐及由下述通式(1)表示的硫化合物。在式(1)中,n为1~3。

[0015] [化学式1]

[0016]  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  (1)

[0017] 本发明的第2观点为根据第1观点所涉及的发明的锡合金镀液,其还包含选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子系表面活性剂及两性表面活性剂中的至少一种或两种以上的表面活性剂。

[0018] 本发明的第3观点为根据第1或第2观点所涉及的发明的锡合金镀液,其中,所述比锡贵重的金属为选自银、铜、金及铋的至少一种或两种以上的金属。

[0019] 本发明的第4观点为根据第1至第3观点中任一观点所涉及的发明的锡合金镀液,其还包含抗氧化剂。

[0020] 本发明的第5观点为根据第1至第4观点中任一观点所涉及的发明的锡合金镀液,其还包含锡用络合剂。

[0021] 本发明的第6观点为根据第1至第5观点中任一观点所涉及的发明的锡合金镀液,其还包含pH调节剂。

[0022] 本发明的第7观点为根据第1至第6观点中任一观点所涉及的发明的锡合金镀液,其还包含增亮剂。

[0023] 在本发明的第1观点的锡合金镀液中,硫化合物在上述通式(1)中,在分子中包含氧原子“-O-”,因此有通过与水的氢键合而提高水溶性的效果。并且,通过在S原子之间存在醚键“-C-O-C-”,因此化合物本身的稳定性优异,并且包含2~4个S原子,因此该S原子能够使镀浴中的比锡贵重的金属离子充分地络合并使其稳定。由此,该锡合金镀液无论是在长期使用中还是长期保管中,电解稳定性及经时稳定性均优异。并且,由于适当地进行硫化合物向电镀电极表面的吸附,因此作为平滑化剂而同时使用表面活性剂时,不会阻碍表面活性

剂的作用,镀膜的外观及膜厚均匀性良好。

[0024] 在本发明的第2观点的锡合金镀液中,由于还包含阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子系表面活性剂、两性表面活性剂等表面活性剂,因此有进一步改善镀膜的外观及膜厚均匀性的效果。

[0025] 在本发明的第3观点的锡合金镀液中,由于比锡贵重的金属为选自银、铜、金及铋中的至少一种或两种以上,因此具有焊锡润湿性、安装强度、弯曲性及回流性优异,并且不易生成晶须等的效果。

[0026] 在本发明的第4观点的锡合金镀液中,由于还包含抗氧化剂,因此有防止锡合金镀液中的 $\text{Sn}^{2+}$ 的氧化的效果。

[0027] 在本发明的第5观点的锡合金镀液中,由于还包含锡用络合剂,因此将锡合金镀液应用于接近中性的锡镀浴时,具有使 $\text{Sn}^{2+}$ 离子稳定的效果。

[0028] 在本发明的第6观点的锡合金镀液中,由于还包含pH调节剂,因此具有将锡合金镀液调整为酸性、弱酸性、中性等任意的pH区域的效果。

[0029] 在本发明的第7观点的锡合金镀液中,由于还包含增亮剂,因此具有使锡合金镀膜中的锡合金的晶粒微细化的作用效果。

## 具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的一实施方式的锡合金镀液进行说明。该锡合金镀液作为用作半导体基板(晶圆)或印刷基板用的焊锡凸块等的锡合金的镀膜的形成用材料而利用。

[0031] 本实施方式的锡合金镀液包含可溶性锡盐、比锡贵重的金属的可溶性盐及由下述通式(1)表示的硫化合物。在式(1)中,n为1~3。

[0032] [化学式2]

[0033]  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  (1)

[0034] (锡合金)

[0035] 本实施方式的由锡合金镀液制作的锡合金为锡(Sn)与选自银(Ag)、铜(Cu)、金(Au)、铋(Bi)的规定金属的合金,例如可列举SnAg合金、SnCu合金、SnAu合金、SnBi合金等二元合金、SnCuAg合金等三元合金。

[0036] (可溶性锡盐)

[0037] 在本实施方式的锡合金镀液中所使用的可溶性锡盐为溶解于水之后生成二价锡离子的盐。作为可溶性锡盐的例子,可列举卤化物、硫酸盐、氧化物、链烷磺酸盐、芳基磺酸盐及烷醇磺酸盐。作为链烷磺酸盐的具体例,可列举甲磺酸盐及乙磺酸盐。作为芳基磺酸盐的具体例,可列举苯磺酸盐、苯酚磺酸盐、甲酚磺酸盐及甲苯磺酸盐。作为烷醇磺酸盐的具体例,可列举羟乙基磺酸盐。

[0038] 可溶性锡盐可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。本实施方式的锡合金镀液中的可溶性锡盐的含量换算为锡量优选为5g/L以上且200g/L以下的范围,进一步优选为20g/L以上且100g/L以下的范围。若可溶性锡盐的含量过于少时,通常在凸块电镀所使用的电流密度1~20ASD(每1平方分米的安培)的范围内,难以正常地引起锡的析出,有可能无法形成良好的凸块。另一方面,可溶性锡盐的含量过于高时,镀液的粘度变高,由此不易形成凸块,另外由于含有必要以上的锡,因此镀浴的成本可能会提高。

[0039] (比锡贵重的金属的可溶性盐)

[0040] 本实施方式的锡合金镀液中所使用的比锡贵重的金属的可溶性盐为溶解于水的盐。作为比锡贵重的金属,能够列举选自银、铜、金及铋的至少一种或两种以上的金属。这些金属的可溶性盐的例子与可溶性锡盐的例子相同。在这些金属中,优选包含银或铜。锡与银的合金(SnAg合金)在共晶组成(Sn-3.5wt%Ag)中的熔点为221℃的低熔点,并且锡与铜的合金(SnCu合金)在共晶组成(Sn-1.7wt%Cu)中的熔点为227℃的低熔点,均具有焊锡润湿性、实装强度、弯曲性及回流性优异且不易生成晶须等的优点。比锡贵重的金属的可溶性盐可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。本实施方式的镀液中的比锡贵重的金属的可溶性盐的含量换算为金属的量优选为0.01g/L以上且10g/L以下的范围,进一步优选为0.1g/L以上且2g/L以下的范围。比锡贵重的金属的可溶性盐的含量过少时或过多时,无法将析出的焊锡合金的组成作为共晶组成,从而无法获得作为焊锡合金的特性。

[0041] (硫化合物)

[0042] 本实施方式的锡合金镀液中所使用的硫化合物由上述通式(1)表示,通过在浓硫酸或烷基磺酸等具有脱水作用的强酸中使硫代二乙醇( $n=0$ )脱水缩合而获得。通过改变此时的反应温度、反应时间及纯化条件,能够控制通式(1)中的 $n$ 的值。若该 $n$ 的值超过3,则硫化合物不是水溶性,而成为疏水性。为了使硫化合物在水溶液中溶解, $n$ 必须为3以下。如上所述,在上述通式(1)中,硫化合物在分子中包含氧原子“-O-”,因此具有通过与水的氢键合而提高水溶性的效果。并且,通过在S原子之间存在醚键“C-O-C”,化合物本身的稳定性优异,并且在1个分子中含有2~4个S原子,因此该S原子能够使镀浴中的比锡贵重的金属离子充分地络合化并使其稳定化。该硫化合物的结构能够通过同时使用高效液相色谱法(HPLC)、高效液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)、傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)、核磁共振装置(NMR)等分析仪器来进行分析。

[0043] (添加剂)

[0044] 本实施方式的锡合金镀液可进一步包含酸电解质(游离酸)、表面活性剂、抗氧化剂、锡用络合剂、pH调节剂、增亮剂等添加剂。

[0045] (酸电解质)

[0046] 作为酸电解质,可列举氯化氢、溴化氢、硫酸、链烷磺酸、芳基磺酸或烷醇磺酸。作为链烷磺酸的具体例,可列举甲磺酸或乙磺酸。作为芳基磺酸的具体例,可列举苯磺酸、苯酚磺酸、甲酚磺酸或甲苯磺酸。作为烷醇磺酸的具体例,可列举羟乙基磺酸。酸电解质具有提高锡合金镀液的导电性的作用。

[0047] 酸电解质可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。本实施方式的锡合金镀液中的酸电解质的含量优选为5g/L以上且500g/L以下的范围,进一步优选为30g/L以上且300g/L以下的范围。

[0048] (表面活性剂)

[0049] 本实施方式的锡合金镀液优选含有表面活性剂。表面活性剂具有提高锡合金镀液与被电镀物的亲和性的作用以及在形成锡合金镀膜时吸附于镀膜的表面来抑制镀膜内的锡合金的晶体生长并对晶体进行微细化,由此提高镀膜的外观、提高与被电镀物的粘附性、使膜厚均匀化等作用。作为表面活性剂,能够使用阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子系表面活性剂及两性表面活性剂等各种表面活性剂。

[0050] 作为阴离子表面活性剂的具体例,可举出烷基硫酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐等。作为阳离子表面活性剂的具体例,可举出单~三烷基胺盐、二甲基二烷基铵盐、三甲基烷基铵盐等。作为非离子系活性剂的具体例,可举出在碳原子数为1~20个的烷醇、苯酚、萘酚、双酚类、碳原子数为1~25个的烷基苯酚、芳基烷基苯酚、碳原子数为1~25个的烷基萘酚、碳原子数为1~25个的烷氧基磷酸(盐)、脱水山梨糖醇酯、聚亚烷基二醇、碳原子数为1~22个的脂肪族酰胺等中添加缩合2~300摩尔的环氧乙烷(EO)和/或环氧丙烷(PO)的物质等。作为两性表面活性剂的具体例,可举出羧基甜菜碱、咪唑啉甜菜碱、氨基酸等。

[0051] 表面活性剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。本实施方式的锡合金镀液中的表面活性剂的添加量一般为0.01g/L以上且50g/L以下的范围,优选为0.1g/L以上且20g/L以下的范围,更优选为1g/L以上且10g/L以下的范围。

[0052] (抗氧化剂)

[0053] 本实施方式的锡合金镀液根据需要能够含有抗氧化剂。抗氧化剂以防止锡合金镀液中的 $\text{Sn}^{2+}$ 的氧化为目的。作为抗氧化剂的例子,可列举抗坏血酸或其盐、邻苯三酚、对苯二酚、间苯三酚、三羟基苯、邻苯二酚、甲磺酸或其盐、邻苯二酚磺酸或其盐、对苯二酚磺酸或其盐等。例如,在酸性浴中优选对苯二酚磺酸或其盐,在中性浴中优选抗坏血酸或其盐等。

[0054] 抗氧化剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。本实施方式的锡合金镀液中的抗氧化剂的添加量一般为0.01g/L以上且20g/L以下的范围,优选为0.1g/L以上且10g/L以下的范围,更优选为0.1g/L以上且5g/L以下的范围。

[0055] (锡用络合剂)

[0056] 本实施方式的锡合金镀液能够适用于酸性、弱酸性、中性等任意的pH区域的锡合金电镀浴。 $\text{Sn}^{2+}$ 离子在强酸性(pH:<1)中为稳定,但在从酸性至中性附近(pH:1~7)中容易产生白色沉淀。因此,在将本实施方式的锡合金镀液适用于中性附近的镀锡浴的情况下,优选以使 $\text{Sn}^{2+}$ 离子稳定为目的而添加锡用络合剂。

[0057] 作为锡用络合剂,能够使用羟基羧酸、多元羧酸、单羧酸。作为具体例,可举出葡萄糖酸、柠檬酸、葡庚糖酸、葡萄糖酸内酯、乙酸、丙酸、丁酸、抗坏血酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、乙醇酸、苹果酸、酒石酸或它们的盐等。优选为葡萄糖酸、柠檬酸、葡庚糖酸、葡萄糖酸内酯、葡庚糖内酯或它们的盐等。并且,乙二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、次氨基三乙酸(NTA)、亚氨基二乙酸(IDA)、亚氨基二丙酸(IDP)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、三亚乙基四胺六乙酸(TTHA)、亚乙二氧基双(乙胺)-N,N',N'-四乙酸、巯基三唑类、巯基四唑类、甘氨酸类、次氨基三甲基膦酸、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸或它们的盐等聚胺或氨基酸类也作为络合剂而有效。

[0058] 锡用络合剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。本实施方式的锡合金镀液中的锡用络合剂的添加量相对于锡合金镀液中所含有的可溶性锡盐化合物中的1摩尔锡,一般为0.001摩尔以上且10摩尔以下的范围,优选为0.01摩尔以上且5摩尔以下的范围,更优选为0.5摩尔以上且2摩尔以下的范围。

[0059] (pH调节剂)

[0060] 本实施方式的锡合金镀液根据需要能够含有pH调节剂。作为pH调节剂的例子,可举出盐酸、硫酸等各种酸、氨水、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸氢钠等各种碱等。并且,作为pH调

节剂,乙酸、丙酸等单羧酸类、硼酸类、磷酸类、草酸、琥珀酸等二羧酸类、乳酸、酒石酸等羟基羧酸类等也有效。

[0061] (增亮剂)

[0062] 本实施方式的锡合金镀液根据需要能够含有增亮剂。作为增亮剂,芳香族羰基化合物为有效。芳香族羰基化合物具有对锡合金镀膜中的锡合金的晶粒进行微细化的作用。芳香族羰基化合物为芳香族烃的碳原子中键合羰基( $-CO-X$ :其中,X表示氢原子、羟基、碳原子数在1~6个范围内的烷基或碳原子数在1~6个范围内的烷氧基)而成的化合物。芳香族烃包含苯环、萘环及蒽环。芳香族烃可以具有取代基。作为取代基的例子,能够举出卤原子、羟基、碳原子数在1~6个范围内的烷基及碳原子数在1~6个范围内的烷氧基。羰基可以直接键合于芳香族烃,也可以经由碳原子数在一个以上且6个以下范围内的亚烷基而键合。作为芳香族羰基化合物的具体例,能够举出苯亚甲基丙酮、肉桂酸、肉桂醛、苯甲醛。

[0063] 芳香族羰基化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上来使用。本实施方式的锡合金镀液中的芳香族羰基化合物的添加量一般为0.01mg/L以上且500mg/L的范围,优选为0.1mg/L以上且100mg/L以下的范围,更优选为1mg/L以上且50mg/L以下的范围。

[0064] 本实施方式的锡合金镀液例如能够通过混合可溶性锡盐、比锡贵重的金属的可溶性盐、由上述通式(1)表示的硫化物及其他成分与水来制备。为了抑制 $Sn^{2+}$ 离子的氧化和比锡贵重的金属离子的还原反应,优选在投入硫化物之后,再混合比锡贵重的金属的可溶性盐。

[0065] 作为使用了本实施方式的镀液的镀膜的形成方法,使用如上述的电镀。通过电镀形成镀膜时的电流密度为0.1A/dm<sup>2</sup>以上且100A/dm<sup>2</sup>以下的范围,优选为0.5A/dm<sup>2</sup>以上且20A/dm<sup>2</sup>以下的范围。液温为10℃以上且50℃以下的范围,更优选为20℃以上且40℃以下的范围。

[0066] 实施例

[0067] 接着,对本发明的实施例连同比较例一起进行详细说明。

[0068] (SnAg镀液的建浴)

[0069] <实施例1>

[0070] 在甲磺酸锡水溶液中,将作为游离酸的甲磺酸、作为络合剂的通式(1)的 $n=1$ 的硫化物、非离子系表面活性剂(以50:50的比例将聚氧乙烯和聚氧丙烯添加于乙二胺而得的表面活性剂)进行混合并使其溶解之后,进一步添加甲磺酸银液进行了混合。最后添加离子交换水,将下述组成的SnAg镀液进行了建浴。另外,通过在甲磺酸水溶液中分别电解金属锡板及金属银板来制备了甲磺酸锡水溶液及甲磺酸银水溶液。

[0071] (SnAg镀液的组成)

[0072] 甲磺酸锡(作为 $Sn^{2+}$ ):50g/L

[0073] 甲磺酸银(作为 $Ag^+$ ):0.5g/L

[0074] 甲磺酸(作为游离酸):150g/L

[0075] 硫化物( $n=1$ ):5g/L

[0076] 非离子系表面活性剂:5g/L

[0077] 离子交换水:剩余部分

[0078] <实施例2>



[0079] 作为络合剂使用了通式(1)的 $n=2$ 的硫化合物,除此以外,以与实施例1同样的方式将SnAg镀液进行了建浴。

[0080] <实施例3>

[0081] 作为络合剂使用了通式(1)的 $n=3$ 的硫化合物,除此以外,以与实施例1同样的方式将SnAg镀液进行了建浴。

[0082] <实施例4>

[0083] 在甲磺酸锡水溶液中,将作为游离酸的甲磺酸与作为络合剂的通式(1)的 $n=2$ 的硫化合物进行混合并使其溶解之后,进一步添加甲磺酸铜水溶液进行了混合。通过混合而成为均匀的溶液之后,进一步添加了非离子系表面活性剂。最后添加离子交换水,将下述组成的SnCu镀液进行了建浴。并且,通过在甲磺酸水溶液中分别电解金属锡板及金属铜板来制备了甲磺酸锡水溶液及甲磺酸铜水溶液。

[0084] (SnCu镀液的组成)

[0085] 甲磺酸锡(作为 $\text{Sn}^{2+}$ ):50g/L

[0086] 甲磺酸铜(作为 $\text{Cu}^{2+}$ ):0.3g/L

[0087] 甲磺酸(作为游离酸):150g/L

[0088] 硫化合物( $n=2$ ):5g/L

[0089] 非离子系表面活性剂:5g/L

[0090] 离子交换水:剩余部分

[0091] <实施例5>

[0092] 在甲磺酸锡水溶液中,将作为游离酸的甲磺酸、作为络合剂的通式(1)的 $n=1$ 的硫化合物、非离子系表面活性剂(将聚氧乙烯以20摩尔添加于双酚A1摩尔而得的表面活性剂)进行混合并使其溶解之后,添加作为锡的络合剂的葡萄糖酸钠及巯基四唑,并混合了作为增亮剂的苯亚甲基丙酮。进一步添加甲磺酸银液进行了混合。最后添加离子交换水,将下述组成的SnAg镀液进行了建浴。

[0093] (SnAg镀液的组成)

[0094] 甲磺酸锡(作为 $\text{Sn}^{2+}$ ):80g/L

[0095] 甲磺酸银(作为 $\text{Ag}^+$ ):1.0g/L

[0096] 甲磺酸(作为游离酸):100g/L

[0097] 硫化合物( $n=1$ ):3g/L

[0098] 非离子系表面活性剂:8g/L

[0099] 葡萄糖酸钠:10g/L

[0100] 巯基四唑:1g/L

[0101] 苯亚甲基丙酮:0.01mg/L

[0102] 离子交换水:剩余部分

[0103] <比较例1>

[0104] 作为络合剂使用了通式(1)的 $n=0$ 的硫化合物,除此以外,以与实施例1同样的方式将SnAg镀液进行了建浴。

[0105] <比较例2>

[0106] 作为络合剂使用了通式(1)的 $n=4$ 的硫化合物,除此以外,以与实施例1同样的方

式将SnAg镀液进行了建浴。

[0107] <比较例3>

[0108] 作为络合剂使用了3,6-二硫杂-1,8-辛二醇,除此以外,以与实施例1同样的方式将SnAg镀液进行了建浴。

[0109] <比较例4>

[0110] 作为络合剂使用了通式(1)的 $n=4$ 的硫化合物,除此以外,以与实施例5同样的方式将SnAg镀液进行了建浴。

[0111] <比较试验及评价>

[0112] 使用实施例1~5及比较例1~4的9种建浴后的镀液,对锡合金镀液的稳定性和电镀性能进行了评价。关于锡合金镀液的稳定性,进行电解稳定性试验和经时稳定性试验而进行了评价。关于电镀性能,进行赫尔电池试验和电镀试验而进行了评价。

[0113] (a) 电解稳定性试验

[0114] 将9种建浴后的锡合金镀液作为电解液,在该电解液中分别配置铜板及白钢板作为阴极及阳极,以浴温25℃、阴极电流密度10ASD分别对9种建浴后的锡合金镀液进行电解电镀。通过电解电镀消耗镀液中的金属成分,因此按每5Ah/L的电解电镀在镀液中投入、混合及溶解氧化亚锡(SnO)与氧化银(Ag<sub>2</sub>O)的粉末,从而一边将金属成分补给到镀浴中,一边进行电解电镀至200Ah/L。通过以下的HPLC(High Performance Liquid Chromatography: 高效液相色谱)法定量分析了电解电镀后残存在锡合金镀液中的作为络合剂的硫化合物的浓度。使用一次性注射器过滤锡合金镀液,并使用SHIMADZU CORPORATION制的HPLC装置(型号Prominence),将流动相设为MeOH(甲醇),使用保温成40℃的L-ColumnODS进行了分析。将刚建浴后的络合剂的浓度设为100%,将电解电镀后的络合剂的残存比例(%)作为络合剂的残存量进行了评价。

[0115] (b) 经时稳定性试验

[0116] 将9种建浴后的锡合金镀液分别放入玻璃制的密封瓶中,在Panasonic公司制的无尘烘箱内以50℃保管6个月。使用SHIMADZU CORPORATION制的ICP发光分析装置(ICP-AES、型号ICPE-9800),将刚建浴后的锡合金镀液中的除Sn以外的金属浓度即SnAg合金镀液时的Ag浓度,SnCu镀液时的Cu浓度分别设为100%,对保管6个月后残存的Sn以外的金属浓度即SnAg合金镀液时为Ag浓度、SnCu镀液时为Cu浓度的各残存比例(%)进行了测定。

[0117] (c) 赫尔电池试验

[0118] 将9种建浴后的锡合金镀液分别放入YAMAMOTO-MS CO.,LTD.制的赫尔电池槽中,在镀液中分别配置铜制赫尔电池板及白钢板作为阴极及阳极,进行了赫尔电池试验。关于电镀条件,将液温设为25℃,通电电流设为3A,电镀处理时间设为5分钟。在电镀处理中,使用阴极摇杆(カソードロッカー)搅拌了镀液。关于赫尔电池评价,使用电流密度快速参考板(電流密度早見板)通过目视确认电镀处理后的赫尔电池板上的镀膜的被膜外观,将具有光泽或半光泽的被膜作为“良好”,将具有无光泽或浑浊的被膜作为“合格”,将具有焦黑或烧焦(ヤケ)的被膜设为“不良”,以这3个判断基准进行了评价。

[0119] (d) 电镀试验

[0120] 将9种建浴后的锡合金镀液作为电解液分别进行了电镀试验。将电解液调整至液温25℃,并将铜制基板(长10cm、宽10cm、厚0.3mm)浸渍于电解液,以5A/dm<sup>2</sup>的电流密度进行

了10分钟电镀。使用荧光X射线膜厚测定仪 (HitachiHigh-Technologies Corporation.制) 测定了所获得的电镀被膜的10个部位的膜厚。求出10个部位的膜厚的最大值 ( $T_{\max}$ )、最小值 ( $T_{\min}$ ) 及平均值 ( $T_{\text{average}}$ )，由以下式 (2) 计算膜厚均匀性，评价是否均匀地进行了电镀。将以上的试验结果示于表1。

$$[0121] \quad \text{膜厚均匀性} = (T_{\max} - T_{\min}) / (2 \times T_{\text{average}}) \times 100 (\%) \quad (2)$$

[0122] [表1]

[0123]

	锡合金镀液			镀液的稳定性		镀液的电镀性能	
	络合剂		除 Sn 以外的金属	电解稳定性试验	经时稳定性试验	赫尔电池试验 (镀膜外观)	电镀试验 (膜厚均匀性)
	硫化化合物	除硫化化合物以外的化合物					
实施例 1	n=1	-	Ag	90%	93%	良好	2.1%
实施例 2	n=2	-	Ag	92%	84%	良好	3.3%
实施例 3	n=3	-	Ag	95%	97%	合格	4.0%
实施例 4	n=2	-	Cu	88%	89%	良好	3.2%
实施例 5	n=1	-	Ag	91%	92%	良好	4.2%
比较例 1	n=0	-	Ag	86%	27%	良好	2.7%
比较例 2	n=4	-	Ag	98%	98%	不良	15.8%
比较例 3	-	3,6-二硫杂-1,8-辛二醇	Ag	21%	9%	良好	3.1%
比较例 4	n=4	-	Ag	93%	92%	不良	24.6%

[0124] 由表1明确可知，使用在通式 (1) 中由  $n=0 \sim 3$  表示的硫化化合物的实施例1~5的情况下，即使在电解电镀后，在SnAg镀液中以90%~95%、在SnCu镀液中以88%这样高的比例也残存有络合剂，经时后镀液中的Ag或Cu的残存率也较高，在SnAg镀液中为84%~97%、在SnCu镀液中为89%，并且，在电镀性能中被膜的外观也良好，膜厚均匀性也良好，在SnAg镀液中为2.1%~4.2%、在SnCu镀液中为3.2%。另一方面，在比较例1中，电解稳定性及电镀性能良好，但经时后Ag的残存率下降。这是因为，在比较例1中使用的  $n=0$  的化合物中，1分子中的S原子为1个，因此认为与Ag离子的络合化能力不充分，还原析出了Ag。并且，在比较例2及比较例4中，镀液的稳定性良好，但电镀性能变差。推断为， $n=4$  的化合物的疏水性较高，吸附于电极表面的力较强，因此妨碍了同时使用的表面活性剂的平滑化作用。此外，在比较例3中，电镀性能虽然良好，但由于在锡合金镀液中不含有作为络合剂的本发明的硫化化合物，因此电解电镀后络合剂的浓度下降。

[0125] 产业上的可利用性

[0126] 本发明的镀液能够用于形成半导体晶圆或印刷基板的凸块电极等一部分电子零件。