201930647

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201930647 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107146103 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl.： *C23F1/02 (2006.01)* *C23F1/30 (2006.01)*

(30)優先權：2017/12/22 歐洲專利局 17210040.6

(71)申請人：德商德國艾托特克公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國

(72)發明人：烏德 尼爾 WOOD, NEAL (GB)；布魯克斯 派崔克 BROOKS, PATRICK (US)；
休斯曼 湯馬士 HULSMANN, THOMAS (DE)；提又斯 德克 TEWS, DIRK (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

用於選擇性移除鈀之方法及處理組合物

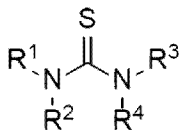
A METHOD AND TREATMENT COMPOSITION FOR SELECTIVE REMOVAL OF PALLADIUM

(57)摘要

本發明係關於一種自基板之表面選擇性移除鈀的方法，該基板具有至少一個上面具有由一或多種並非鈀之金屬或金屬合金製成之導電特徵的結構化表面及至少一個外層鈀層或其部分，該方法包括按給定次序進行的以下方法步驟：

(1) 提供該基板；及

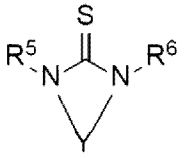
i. (2) 用處理組合物處理該基板，該處理組合物包括至少一種溶劑；至少一種羥基羧酸或其鹽；及至少一種硫化合物，其選自由式(I)表示之化合物



(I)

；

由式(II)表示之化合物



(II)

；

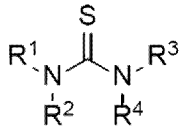
及前述之混合物，其中該至少一種硫化合物之濃度為至少 0.06 mol/L。

本發明進一步關注用於自基板之表面選擇性移除鈀之處理組合物及其用途。

The present invention relates to a method for selective removal of palladium from a surface of a substrate having at least one structured surface with conductive features thereon made of one or more metal or metal alloys which are not palladium and at least one outer layer of palladium layer or parts thereof comprising the following method steps to be carried out in the given order

(1) providing said substrate; and

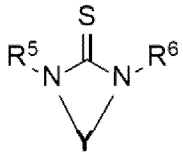
i. (2) treating said substrate with a treatment composition comprising at least one solvent; at least one hydroxycarboxylic acid or a salt thereof; and at least one sulfur compound selected from compounds represented by formula (I)



(I)

;

compounds represented by formula (II)



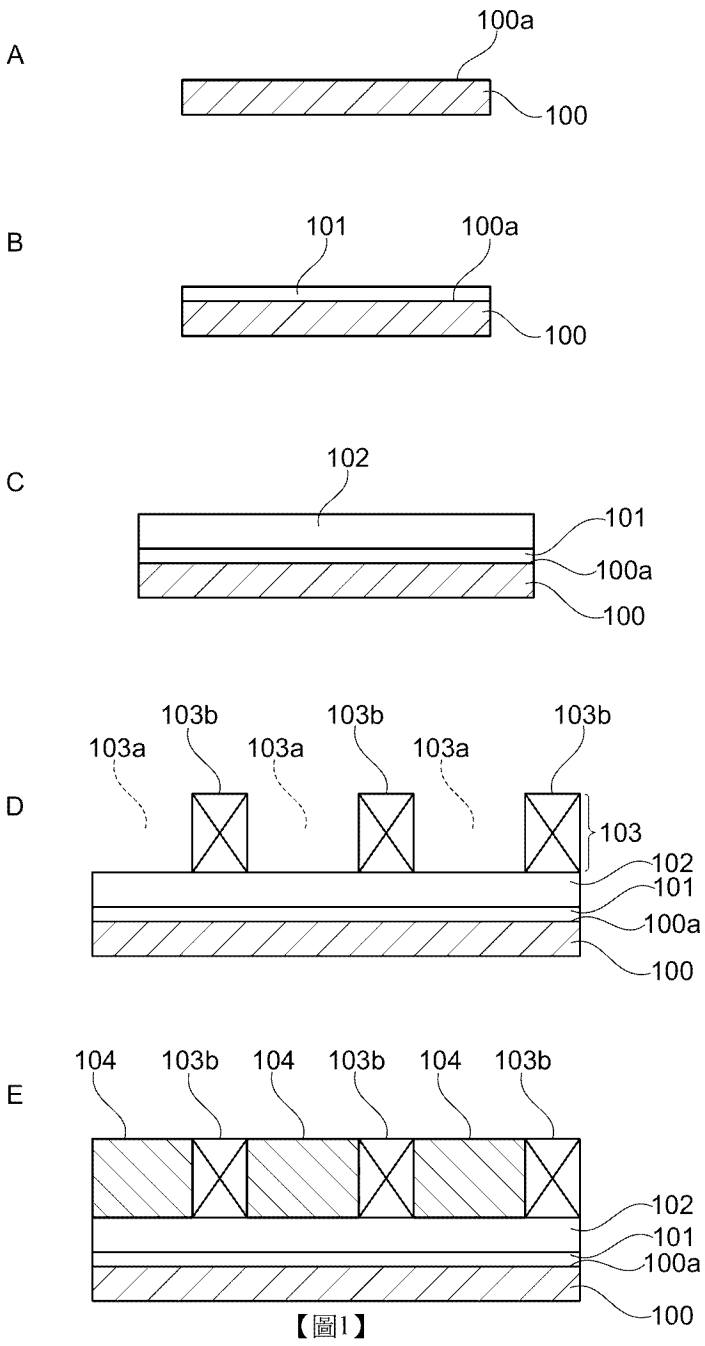
(II)

;

and mixtures of the aforementioned wherein the concentration of the at least one sulfur compound is at least 0.06 mol/L.

The invention further concerns a treatment composition for selective removal of palladium from a surface of a substrate and its use.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

100a・・・表面

100・・・工件

101・・・鈀活化層

102・・・無電銅或銅合金層

102a・・・在先前步驟中經曝露之無電銅或銅合金層之部分

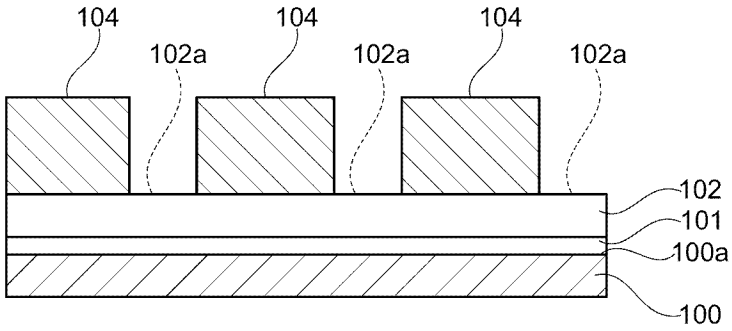
103・・・圖案化層

103a・・・間隙

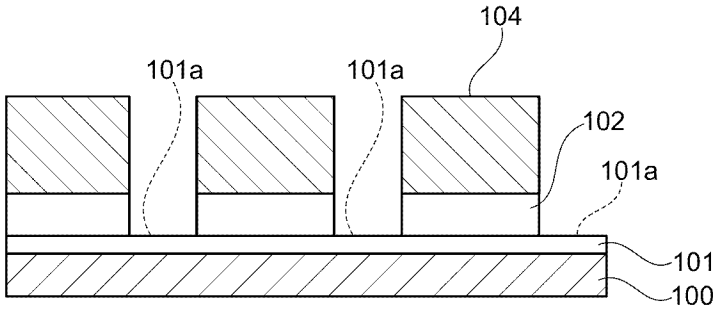
103b・・・圖案結構

104・・・電解銅

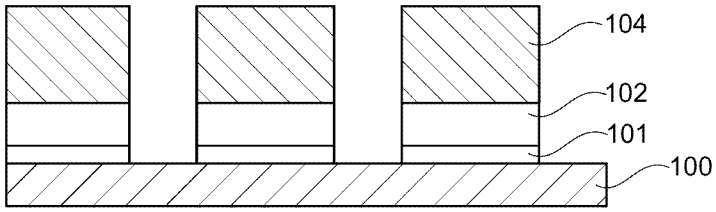
F



G

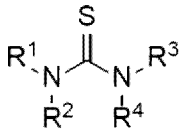


H

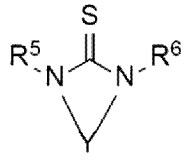


【圖1】(續)

特徵化學式：



(I)



(II)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於選擇性移除鈀之方法及處理組合物

【英文發明名稱】

A METHOD AND TREATMENT COMPOSITION FOR SELECTIVE REMOVAL OF PALLADIUM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種自基板之表面移除且選擇性移除鈀之方法，及用於該目的之處理組合物及該處理組合物之用途。該方法、該處理組合物及後者之用途特別適用於製造電子裝置，特別係當在其他材料諸如並非鈀之金屬或金屬合金存在下，較佳在銅及銅合金存在下，鈀有待選擇性地移除時。

【先前技術】

【0002】 在電子工業中，金屬通常藉由電鍍法沈積。對於無電電鍍，若大多數表面不導電，則需要對其進行活化。此活化通常藉由在基板之表面上提供非常薄的鈀活化層來完成，這使得其他金屬隨後能夠在該基板上進行無電沈積。然而，在不屬於該等鈀活化層的地方存在該等鈀活化層對電子商品之使用壽命造成不利影響，例如導致電短路。為此，在先前技術中已揭示了如何自基板之表面移除鈀層的各種方法。

【0003】 US 2013/005 8062 A1揭示自基板表面移除鈀之各種方法。此等方法包含用含有硝酸及氯離子之鈀移除劑處理、用含有液體之硫有機物處理、用包括氰化鉀之溶液處理、用含有過錳酸鹽之去污液處理或用電漿處理。

【0004】 EP 2 910 666 A1教示使用包括酸、鹵離子源及濃度為1至200 mg/L之硫脲衍生物之溶液移除貴金屬活化劑。該文檔教示濃度為250 mg/L或更高之硫脲衍生物導致並非期望的效應諸如跳鍍(參見其中的比較實例5)。

【0005】 US 2014/091052 A1係關於一種對其中鈀材料及鈀材料以外的金屬材料共存之材料進行蝕刻之碘基蝕刻溶液，該碘基蝕刻溶液包括水相容性有機溶劑及水溶性聚合物化合物。

【0006】 WO 2014/203649 A1揭示一種用於防止無電金屬塗層發生橋接之溶液，即在形成電路圖案後，防止無電金屬塗層沈積於佈線基板中之樹脂上，該溶液之特徵在於包括聚硫醇化合物；及一種使用該溶液製造印刷線路板之方法。

【0007】 先前技術之方法大多缺乏自基板之表面移除鈀的效能。此外，先前技術之方法缺乏選擇性。若鈀緊鄰另一金屬或金屬合金，通常為銅或其合金而存在，則先前技術之大多數方法皆導致鈀及其他金屬或金屬合金之移除。當金屬或金屬合金形成例如隨後可能會被損壞或無意地移除之小金屬(例如銅)特徵時，其他金屬或金屬合金之此移除成為主要關注點。特定言之，隔離的銅特徵甚至更易於受到該等方法之並非期望的化學侵蝕。因此，若在基板上存在具有線及間距(L/S)大小(以微米計量)為15或甚至10或以下的小銅特徵之結構，則通常，先前技術之方法無法提供可接受的結果。大多數情況下，銅特徵在整個裝置變得不正常之程度上損壞。

【0008】 至今仍有一個尚未解決的問題，即選擇性移除鈀，尤其係當非常少量的鈀緊鄰其他材料，通常為諸如銅及銅合金之金屬而存在時，且特定言之，當彼等其他材料具有與待移除之鈀層的表面積相比更大的表

面積時。

本發明之目標

【0009】 因而，本發明之目標為解決先前技術之缺點。此外，本發明之目標為提供一種自基板之表面移除鈀的改良方法及為此目的之處理組合物。

【0010】 本發明之進一步目標為提供一種在另一金屬存在下，較佳在銅或銅合金存在下，且特定言之，當銅或銅合金特徵之大小為15 μm或以下時，自基板之表面選擇性移除鈀之方法及用於該目的之處理組合物。

【0011】 本發明之又一目標為與先前技術之方法及組合物相比，在該方法期間並藉由使用處理組合物，對存在的其他金屬或金屬合金，最值得注意地為銅及銅合金之侵蝕應降低。

【0012】 本發明之又一進一步目標為提供一種用於自基板之表面選擇性移除鈀的可長期儲存的處理組合物及該處理組合物的用途。

【發明內容】

【0013】 上文說明之目標藉由一種自基板之表面選擇性移除鈀的方法來解決，該基板具有至少一個上面具有由一或多種並非鈀之金屬或金屬合金製成之導電特徵的結構化表面及至少一個外層鈀層或其部分，包括以下方法步驟：

(1) 提供該基板；及

(2) 用包括以下之處理組合物處理該基板之該表面：

i 至少一種溶劑；

ii 至少一種羥基羧酸或其鹽；及

iii 至少一種硫化合物，其選自由式(I)表示之化合物

化層上之電解金屬沈積，例如電解銅沈積，並移除圖案化層並對無電金屬層進行差分蝕刻。根據本發明之方法及用於該目的之處理組合物的另一優勢為可以快速地自基板之表面移除鈀，因此產生高效且經濟可行的方法。

【0017】 本發明之進一步優勢為，藉由本發明之方法及用於該目的之處理組合物可以有效地防止鈀之再沈積(在自基板之表面移除鈀後)。在先前技術之大部分方法中，用於自基板之表面移除鈀的先前技術溶液不能防止鈀之再沈積。鈀然後部分或完全地再沈積於基板上，在自其中移除鈀之相同表面上或在上面形成一或多個鈀層之一或多個其他表面上。此並非期望的再沈積可能會導致製造製程後期中並非期望的用於金屬電鍍之催化點及/或電短路。

【0018】 因此，根據本發明之方法的另一優勢為用於該目的之處理組合物可以防止跳鍍。亦即，鈀移除劑方法不會在基板表面上留下任何將阻止或抑制最終可焊修飾面(諸如浸錫、無電鎳/浸金(ENIG)或無電鎳/無電鈀/浸金(ENEPIG))之部分或全面覆蓋之應用的材料或組分。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1示出本發明之一較佳實施例及將在下文中論述的個別方法步驟之示意性表示。

【實施方式】

【0020】 除非另外說明，否則貫穿本說明書之百分比為重量百分比(wt%)。除非另外說明，否則本說明書中所給出之濃度係指全部溶液/組合物之體積或質量。術語「沈積」與「電鍍」在本文中可互換使用。此外，「層」與「沈積物」亦在本說明書中同義使用。應理解，本說明書中所描述之本發明的實施例可經組合，除非此在技術上不可行或專門經排除。

【0021】 根據本發明之術語「烷基」包括分支鏈或未分支烷基，該等烷基包括環狀及/或非環狀結構元素，其中烷基之環狀結構元素天然地需要至少三個碳原子。本說明書中及申請專利範圍中之C1-CX-烷基係指具有1至X個碳原子(X為整數)之烷基。C1-C8烷基除其他之外例如包含甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、己基、庚基及辛基。經取代之烷基理論上可藉由利用官能基替換至少一個氫來獲得。除非另外說明，否則烷基較佳地選自經取代或未經取代之C1-C8烷基，更佳地選自經取代或未經取代之C1-C4烷基，此係由於其經改良之水溶性。

【0022】 根據本發明之術語「烯基」包括分支鏈或未分支烯基，該等烯基包括環狀及/或非環狀結構元素，其中烯基之環狀結構元素天然地需要至少三個碳原子。烯基包括至少一個在兩個相鄰碳原子之間的雙鍵且因此烯基通常需要存在至少兩個碳原子。在本說明書中及申請專利範圍中之C2-CX-烯基係指具有2至X個碳原子(X為整數)之烯基。經取代之烯基理論上可藉由利用官能基替換至少一個氫來獲得。除非另外說明，否則烯基較佳地選自經取代或未經取代之C2-C8烯基，更佳地選自經取代或未經取代之C2-C4烯基，此係由於其經改良之水溶性。

【0023】 根據本發明之術語「炔基」包括分支鏈或未分支烷基，該等烷基包括環狀及/或非環狀結構元素，其中炔基之環狀結構元素天然地需要至少三個碳原子。烯基包括至少一個在兩個相鄰碳原子之間的參鍵且因此炔基通常需要存在至少兩個碳原子。在本說明書中及申請專利範圍中之C2-CX炔基係指具有2至X個碳原子(X為整數)之炔基。經取代之炔基理論上可藉由利用官能基替換至少一個氫來獲得。除非另外說明，否則炔基

較佳地選自經取代或未經取代之C2-C8炔基，更佳地選自經取代或未經取代之C2-C4炔基，此係由於其經改良之水溶性。

【0024】 根據本發明之術語「芳基」係指環形芳香族氫化碳殘基，例如苯基或萘基，其中個別環碳原子可經N、O及/或S置換，例如苯并噻唑基。此外，芳基視情況藉由在各情況下以官能基替換氫原子而經取代。術語C5-CX芳基係指在環形芳香族基團中具有5至X個碳原子(視情況由N、O及/或S替換且X為整數)之芳基。除非另外說明，否則芳基較佳地選自經取代或未經取代之C5-C10芳基，更佳地選自經取代或未經取代之C5-C6芳基，此係由於其經改良之水溶性。

【0025】 本說明書中及申請專利範圍中烷基、烯基、炔基、芳基之組合應理解為前述成員中之一者由該基團之另一成員取代之取代衍生物。例如，烷基之氫原子理論上可由芳基取代，形成烷芳基，例如苄基。該等組合首先包含烷芳基、芳烷基、烯基芳基、芳烯基、炔基芳基及芳炔基。

【0026】 術語「烷二基」為具有兩個鍵結位點之烷基之對應衍生物。有時，烷二基在此項技術中稱為伸烷基。本說明書中及申請專利範圍中之C1-CX-烷二基(X為整數)係指具有1至X個，例如1至12個或2至6個碳原子之烷二基。針對烷基所概述之解釋及優選項同樣適用於烷二基。類似地，「烯二基」及「炔二基」各別為各具有兩個鍵結位點之烯基及炔基之對應衍生物。針對烯基及炔基所概述之解釋及優選項同樣各別適用於烯二基及炔二基。

【0027】 除非另外說明，否則上文所定義之基團經取代或未經取代。作為取代基之官能基較佳地選自由羥基、胺基及羧基組成之群，以改良相關化合物於水中之溶解度。

【0028】 除非在本文中另外說明，否則若多於一個殘基(取代基)將選自特定基團，則彼此獨立地選擇各殘基。

【0029】 在本發明方法之步驟(1)中，提供基板。該基板包括在上面至少存在部分鈀層之表面。該鈀層將被移除。鈀層可由鈀組成或其僅包括鈀及其他材料。在隨後的步驟(2)中，將被選擇性地移除之鈀層必須可與處理組合物接觸。

【0030】 較佳地，鈀層(將被選擇性地移除)之鈀量為每dm^2表面積1 mg或更少的鈀，更佳為每dm^2表面積0.1至0.5 mg的鈀，甚至更佳為每dm^2表面積0.01至0.05 mg的鈀。

【0031】 較佳地，將被選擇性地移除之鈀層之高度為100 nm或更小(如藉由XRF所量測)，高度更佳為50 nm或更小，高度甚至更佳為20 nm或更小，且高度尤其較佳為10 nm或更小。

【0032】 基板之表面上的鈀層連續或不連續。在本發明之上下文中，由基板表面活化而產生以使其對隨後的無電金屬電鍍步驟具有催化活性之鈀層(在下文中命名為「鈀活化層」)為較佳的。鈀活化層常為不連續的，且其結構特別取決於活化模式。雖然離子活化鈀層常在基板之表面上形成小的隔離薄層碎片，但膠體活化層常以由膠體鈀粒子產生之聚結物形式存在。

【0033】 視情況，可以在步驟(1)之前及/或之後包含預處理步驟。該等預處理步驟包含例如藉由在基板中鑽孔、溝槽及其他凹陷來形成凹陷結構。機械或雷射鑽孔為在基板之表面中形成該等孔、溝槽及其他凹陷的習知方法。

【0034】 在例如藉由鑽孔形成凹陷結構之後，通常，建議去污處

理。該等去污處理通常包含用包括強氧化劑之水溶液處理基板或工件，以移除在自基板或工件之表面鑽孔期間形成的有機殘留物。

【0035】 此外，在步驟(1)之前及/或之後視情況包含的常用預處理步驟為蝕刻步驟、膨脹步驟及清潔步驟。此等步驟為此項技術中已知的。蝕刻步驟主要使用含於無機酸中之氧化劑之水溶液來粗化基板之表面，通常為銅或銅合金表面。膨脹步驟主要使用(極性)有機溶劑來處理基板之表面，其目的為增加基板之表面的體積。清潔步驟通常採用含有將移除存在於基板之表面上的並非期望的有機殘留物(例如滑脂)之界面活性劑之水溶液。

【0036】 在本發明中，使用具有至少一個結構化表面之基板。特定言之，在本發明方法中使用具有該結構化表面之基板。根據本發明，結構化表面意謂該表面在其上具有由一或多種並非鈀之金屬或金屬合金製成的導電特徵。該導電性可形成類似線、諸如柱之累積結構以及諸如微盲孔、穿孔(如矽穿孔及玻璃穿孔)之孔的特徵。具有該結構化表面之基板進一步包括至少一(外)層鈀層或其部分。特定言之銅或鎳及其合金形成該等導電特徵。在一個實施例中，結構化表面包括或其組成為並非鈀之金屬特徵，例如為電路線或孔；及至少部分(活化)鈀層。

【0037】 較佳地，在基板之表面上，基板之結構化表面之導電特徵在其上包括金屬或金屬合金，較佳為銅或銅合金特徵，其特徵尺寸為15 μm或更小，更佳為10 μm或更小，甚至更佳為5 μm或更小，又甚至更佳為2 μm或更小。在本發明之上下文中特徵特別包含線、諸如柱之累積結構以及諸如微盲孔、穿孔(如矽穿孔及玻璃穿孔)之孔。特徵尺寸係關於特徵在其至少一個維度，例如高度、廣度(breadth)、長度或直徑中之尺寸。

在本發明之一個實施例中，線(若存在)的廣度具有上述特徵尺寸及視情況選用之其高度。在本發明之一個實施例中，諸如柱之累積結構(若存在且若具有矩形基底)的廣度及長度具有上述特徵尺寸。若本發明之累積結構具有非矩形基底，特別係圓形或橢圓形基底，則(最大)直徑具有上述特徵尺寸。在本發明之一個實施例中，孔(若存在且若具有矩形基底)之廣度及長度具有上述特徵尺寸。若孔具有非矩形基底，特別係圓形或橢圓形基底，則(最大)直徑具有上述特徵尺寸。

【0038】 更佳地，基板之表面具有(較佳為導電)特徵作為L/S (線/間距)比為15 μm/15 μm、較佳為10 μm/10 μm、更佳為5 μm/5 μm且甚至更佳為2 μm/2 μm之結構。此處，線意謂圖案寬度，而間距意謂圖案之間的間距，即圖案中心之間的距離。

【0039】 較佳地，基板選自由以下各者組成之群：印刷電路板、印刷電路箔、中介件、晶片載體、IC基板、半導體晶圓、電路載體、互連裝置、覆銅積層板、Ajinomoto累積膜及用於前述中任一者的前驅物。前述前驅物特別包含FR-1、FR-2、FR-3、FR-4、FR-5、FR-6、CEM-1、CEM-2、CEM-3、CEM-4、CEM-5、G-10、G-11、如氧化鋁之陶瓷材料、聚合物材料(視情況填充有陶瓷及/或玻璃粒子) (如PTFE、聚醯亞胺、聚酯(聚對苯二甲酸乙二酯)、該等聚合物之複合物)及前述之混合物。在本發明方法之步驟(2)中，用包括以下之處理組合物處理基板之表面，該基板具有至少一個上面具有由一或多種並非鈀之金屬或金屬合金製成之導電特徵的結構化表面及至少一個外層鈀層或其部分：

i 至少一種溶劑；

ii 至少一種羥基羧酸或其鹽；及

於上文所定義之濃度範圍內。

【0048】 可以使用以上範圍之外的濃度。然而，當在低於上文所定義之最小臨限值下工作時，有時處理組合物變得低效且鈀移除變得緩慢。在一些情況下高於該等最大值之濃度可為可能的，但當超過超出彼等值之濃度時未發現進一步的優勢，且因此該等較高濃度只會增加成本。

【0049】 較佳地，選擇至少一種硫化合物為由式(I)表示之化合物。更佳地，至少一種硫化合物選自由以下各者組成之群：硫脲、*N*,*N*′-二甲基硫脲、*N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基硫脲、*N*,*N*′-二乙基硫脲及*N*,*N*,*N*′,*N*′-四乙基硫脲。最佳地，至少一種硫化合物為硫脲。

【0050】 至少一種硫化合物之濃度為至少0.06 mol/L。將此濃度視為總濃度。此意謂，在使用兩種或兩種以上硫化合物(藉由將其混合在一起)之情況下，處理組合物中兩種或兩種以上含硫化合物之總濃度總計為至少0.06 mol/L。低於該濃度，鈀移除變得低效且不完全。此效能之缺乏甚至不能藉由延長處理時間來彌補。較佳地，至少一種硫化合物以0.06至1.4 mol/L、更佳0.2至1.0 mol/L且甚至更佳0.35至0.7 mol/L範圍內之(總)濃度含於處理組合物中。換言之，總濃度意謂若在處理組合物中使用多於一種硫化合物，則所有硫化合物之整體濃度應較佳處於上文所定義之濃度範圍內。

【0051】 高於該等較佳最大值之濃度為可能的，但當超過超出彼等值之此等濃度時未發現進一步的優勢，且因此該等較高濃度只會增加成本。

【0052】 較佳地，處理組合物之pH值在2至6、更佳3至5、甚至更佳3.5至4之範圍內。此等pH範圍允許在諸如銅或銅合金之另一金屬存在下

特定地選擇性移除鈀。必要時可用酸、鹼或緩衝劑調適pH值。適用的酸為pK_a為至少2.5、較佳至少3之彼等酸，其原因在下文中概述。在多質子酸之情況下，所提及的pK_a值係指所選酸之第一pK_a。

【0053】 較佳地，處理組合物包括總濃度為0.2 mol/L或更低、較佳為0.1 mol/L或更低、更佳為0.02 mol/L或更低之有機磺酸，甚至更佳地處理組合物(大體上)不含有機磺酸。術語「大體上不含」意謂沒有打算向處理組合物中添加該化合物，且理想地處理組合物不含任何該化合物。然而，技術原材料有時包含諸如較佳不應排除之污染的化合物。有機磺酸包含烷基磺酸，諸如甲磺酸或乙磺酸；烷醇磺酸(alkanolsulfonic acid)，諸如羥乙基磺酸(2-羥基乙磺酸)；芳基磺酸，諸如苯磺酸或對甲苯磺酸。該等有機磺酸可能藉由對存在於基板之表面上的銅或銅合金特徵進行化學侵蝕而對其具有負面影響。此為高度不合需要的，尤其當存在小的及/或隔離的銅及銅合金特徵時，因為其將很快自基板之表面移除。

【0054】 較佳地，處理組合物包括總濃度為10 mg/L或更低、較佳為5 mg/L或更低、更佳為1 mg/L或更低、甚至更佳為0.1 mg/L或更低之鹵離子，最佳地處理組合物(大體上)不含鹵離子。鹵離子亦具有與有機磺酸相同的對存在於基板之表面上的銅及銅合金特徵的負面影響。

【0055】 較佳地，處理組合物包括總濃度為10 mg/L或更低、較佳為5 mg/L或更低、更佳為1 mg/L或更低、甚至更佳為0.1 mg/L或更低之氰離子，最佳地處理組合物(大體上)不含氰離子。氰離子在先前技術中經常使用，但其不合需要，此係由於其毒性及生態危害性且可能會具有與針對有機磺酸所概述之相同的負面影響。

【0056】 較佳地，處理組合物包括適合於將金屬銅轉化為銅氧化物

之氧化劑，諸如過氧化氫、過硫酸鹽、過酸，其總濃度小於10 mmol/L或更低，較佳5 mmol/L或更低，更佳1 mmol/L或更低，甚至更佳0.1 mmol/L或更低，最佳地處理組合物(大體上)不含適合於將金屬銅轉化為銅氧化物之氧化劑。該等氧化劑可與一些潛在的硫化合物，例如硫脲發生劇烈反應，亦及，其可能不利地增強對銅或銅合金之侵蝕。

【0057】 較佳地，處理組合物包括小於0.1 mol/L、較佳小於0.01 mol/L、更佳小於0.001 mol/L之硝酸根離子，最佳地該處理組合物(大體上)不含硝酸根離子。此優選項基於如針對有機磺酸所描述之相同的原因。

【0058】 較佳地，處理組合物包括少於0.1 mol/L之pK_a為1或更小的酸。更佳地，該等酸之濃度小於0.01 mol/L，甚至更佳小於0.001 mol/L，最佳地該處理組合物(大體上)不含該等酸。

【0059】 更佳地，處理組合物包括該等量或更少之pK_a為1.5或更小的酸；甚至更佳pK_a為2或更小的酸。此與其為無機酸還是有機酸無關。該等酸之典型實例為硫酸、三氯乙酸、鹽酸、硝酸、甲磺酸、氨基磺酸、氫溴酸、磷酸等。在處理組合物中存在該等強酸有時可能會導致對存在於基板之表面上的銅或銅合金特徵之侵蝕。

【0060】 較佳地，處理組合物包括小於0.1 mol/L、較佳小於0.01 mol/L、更佳小於0.001 mol/L之磷酸根離子、磷酸氫根離子及磷酸二氫根離子，最佳地該處理組合物(大體上)不含磷酸根離子、磷酸氫根離子及磷酸二氫根離子。

【0061】 較佳地，處理組合物不含(有意添加之)金屬離子，其可以在給定條件下還原以避免在基板之表面上形成並非期望的金屬層。該等並

非期望的金屬層會導致電短路使得電子裝置有缺陷。通常，可還原之該等金屬離子為元素週期表中第IIIA族至第VIIIA族之金屬離子。不含該等可還原金屬離子意謂濃度為0.01 mol/L或更低、更佳0.001 mol/L、甚至更佳為0.0001 mol/L，並且處理組合物又甚至更佳(大體上)不含該等可還原金屬離子。自然地，在處理基板之表面時或之後，處理組合物將含有一些鈀離子(或亦及其他金屬離子)。處理組合物因此理想地不為電鍍浴，該電鍍浴能夠並且意欲在基板之表面上形成金屬層。

【0062】 處理組合物較佳不含脲或其烷基衍生物諸如N,N'-二烷基脲。脲或其烷基衍生物有時被用作含於溶液中之銅離子的配位化合物，以便防止銅鹽沈澱。此與銅離子形成配位化合物並非根據本發明之處理組合物所需，因為在銅或銅合金存在下，鈀亦被選擇性地移除，並且沒有或很少量之銅(若存在)自基板之表面移除。此外，必要時，處理組合物出人意料地能夠保持非常高量之溶解的銅離子，此繼而有利地增加處理組合物之使用壽命，特別係在使用時。

【0063】 處理組合物可以藉由將所有組分皆溶解於至少一種溶劑中來製備。

【0064】 藉由使待選擇性地自基板之表面移除的鈀層與處理組合物接觸來選擇性地自基板之表面移除鈀。該層與處理組合物之間的接觸可藉由各種已確立之手段來實現，諸如藉由將處理組合物噴射或擦拭於基板上(在其整個上、在其部分上或僅在上面存在鈀層之表面上)，使基板(整個、部分或僅為上面存在鈀層之表面)浸入處理組合物中。

【0065】 處理時間可與待移除之鈀量相適應。典型的處理時間在1秒至1小時、較佳15秒至10分鐘、更佳30秒至5分鐘且甚至更佳1分鐘至3

分鐘之範圍內。

【0066】 基板與處理組合物接觸期間之溫度較佳在10至70℃、更佳20至60℃且甚至更佳30至50℃之範圍內。

【0067】 下文中參考圖1描述本發明之一較佳實施例。首先，如圖1A中所描繪，提供具有表面(100a)之工件(100)。工件較佳選自由適合於生產以下之材料組成之群：印刷電路板、印刷電路箔、中介件、晶片載體、IC基板、半導體晶圓、電路載體、互連裝置、覆銅積層板、累積膜及用於前述中任一者的前驅物。工件可視情況經受一或多個如上所述之預處理步驟。在本發明之一個實施例中，工件(與該基板相反)不包括任何鈀層(在其表面上)。

【0068】 在圖1B中，鈀活化層(101)沈積於工件之表面(100a)上。鈀活化層(101)可藉由離子活化或藉由膠體活化形成。兩者類型之活化係此項技術中已知的。對於離子活化，將待活化的工件之表面(100a)首先與鈀鹽例如硫酸鈀或氯化鈀之水溶液接觸，該水溶液視情況包括適合於與鈀離子形成配位化合物之錯合劑(在此項技術中又名螯合劑)，諸如胺。然後，將工件之表面(100a)與含有適合於將其上所吸收之鈀離子還原為金屬鈀的還原劑諸如二甲胺硼烷(DMAB)的水溶液接觸。藉由此還原，在工件之表面(100a)上形成鈀活化層。

【0069】 替代地，工件之表面(100a)可經膠體活化。此通常藉由用含有鈀粒子之水溶液處理待活化工件之表面(100a)來完成。該等鈀粒子通常在亞微米($d_{50} \leq 1$ μm，沈積後可例如藉由SEM量測)或奈米($d_{50} \leq 0.1$ μm，沈積後可例如藉由SEM量測)範圍內，並且通常由有機或金屬材料製成之殼覆蓋。為此目的之有機材料為例如明膠或聚乙烯醇，所選之較佳金

屬材料通常為錫。鈀粒子可例示性地藉由用錫(II)鹽作為還原劑在水中原位還原鈀鹽來製備。藉由用含有該等鈀粒子之溶液處理工件之表面(100a)，在工件之表面(100a)上形成鈀活化層。

【0070】 然後，在圖1C中，將無電銅或銅合金層(102)沈積於活化鈀層(101)上。無電銅或銅合金層(102)係無電沈積。此項技術中已知銅或銅合金之無電沈積且已知各種合適的無電銅或銅合金電鍍浴。通常，該等電鍍浴包括銅離子(例如作為銅鹽諸如硫酸銅提供)；一或多種適合於將銅離子還原為金屬銅之還原劑，諸如甲醛或次磷酸鹽；一或多種用於銅離子之錯合劑，諸如羧酸及其各別羥基及胺基衍生物、膦酸鹽、胺或多胺；及視情況之其他可還原的金屬離子諸如鎳及鈷離子(若沈積銅合金)及穩定劑。

【0071】 其後，如圖1D中所示，在無電銅或銅合金層(102)上形成圖案化層(103)。該圖案化層包括形成圖案結構(103b)之間隙(103a)，其中該等間隙曝露部分下伏無電銅或銅合金層。該圖案化層可以藉由此項技術中已知之手段形成，例如藉由將負或正感光性組合物(例如乾膜)放置於無電銅或銅合金層(102)上且隨後部分曝露於光及顯影。替代地，可以將光可成像阻焊層置於無電銅銅合金層(102)上，以達到相同效應。

【0072】 在以下步驟中，如圖1E中所描繪，將電解銅(104)沈積於圖案之間隙(圖1D中之103a)中。間隙(圖1D中之103a)可以部分或全部用電解銅填充或間隙(圖1D中之103a)可能過度填充，且隨後例如藉由化學機械平坦化步驟(chemical mechanical planarization；CMP)然後移除任何並非期望的電解銅覆蓋層。

【0073】 電解銅沈積亦及凹陷結構諸如圖1D中所示之間隙之填充在

此項技術中廣泛已知。適用的電解銅電鍍浴包括銅離子(例如作為銅鹽如硫酸銅提供)、一或多種電解質(例如強酸或其鹽，諸如硫酸或甲磺酸)及視情況選用之鹵離子、一或多種調平劑(諸如聚伸乙亞胺)、一或多種促進劑(諸如3-巰基-丙基磺酸或其鹽)及一或多種抑制劑(諸如聚乙二醇)。

【0074】 此後且如圖1F中所描繪，自無電銅或銅合金層(102)移除具有圖案結構(103b)之圖案化層。藉此，曝露在先前步驟中上面未形成電解銅層之無電銅或銅合金層之彼等部分(102a)。移除該等圖案為此項技術中已知的技術且現成的溶液可供用於該目的。例如，採用鹼性或含胺溶液來移除固化乾膜。

【0075】 然後，移除在先前步驟中經曝露之無電銅或銅合金層之部分(102a)。此顯示於圖1G中。無電銅或銅合金層之該移除可以藉由銅蝕刻例如差分銅蝕刻來完成。適用的銅蝕刻溶液通常為水溶液且包含一或多種適合於將金屬銅氧化為銅離子之氧化劑諸如過硫酸鈉。

【0076】 藉由移除經曝露之無電銅或銅合金層，鈀活化層被曝露(101a)且可供用於進一步處理。因此，具有至少一個表面之基板藉由上述步驟形成。在所形成之基板的該至少一個表面上，存在至少一個鈀層(其將被選擇性地移除)及電解銅沈積物。然後將此形成之基板用於本發明方法(對應於本發明方法之步驟(1))。

【0077】 最後在圖1H中示出經處理之基板，其中用包括以下之處理組合物處理該基板，該基板具有至少一個上面具有由一或多種並非鈀之金屬或金屬合金製成之導電特徵的結構化表面及至少一個外層鈀層或其部分(圖1F)：

i　　至少一種溶劑；

ii　至少一種羥基羧酸或其鹽；及

iii　選自由式(I)表示之化合物、由式(II)表示之化合物及前述之混合物的至少一種硫化合物；且其中至少一種硫化合物之(總)濃度為至少0.06 mol/L。

【0078】 此步驟對應於本發明方法之步驟(2)。上文給出的優選項及細節加以必要修改後適用於此較佳實施例。所概述之步驟序列有時在此項技術中稱為SAP (半加成法)。

【0079】 在上文所概述且大體上示於圖1中之本發明之一較佳實施例中，根據本發明之方法進一步包括以下方法步驟(通常按給定次序且在方法步驟(1)之前進行)

(0.1) 提供具有表面之工件；

(0.2) 視情況對該工件進行預處理；

(0.3) 在該工件之該表面上沈積活化鈀層；

(0.4) 在鈀活化層上沈積無電銅或銅合金層；

(0.5) 在該無電銅或銅合金層上形成包括間隙之圖案化層，其中該等間隙曝露部分下伏無電銅或銅合金層；

(0.6) 將電解銅沈積於該圖案化層之該等間隙中；

(0.7) 自該無電銅或銅合金層移除該圖案化層；且藉此曝露在先前步驟中上面未形成電解銅層之該無電銅或銅合金層之彼等部分；

(0.8) 移除在先前步驟中經曝露之該無電銅或銅合金層之該等部分

且藉此形成具有至少一個上面具有由一或多種並非鈀之金屬或金屬合金製成之導電特徵的結構化表面及至少一個外層鈀層或其部分的該基板。

【0080】 藉由進行步驟(0.8)，基板變得可用且可以提供用於本發明方法(對應於本發明方法之步驟(1))。然後，藉由進一步實施步驟(2)來結束該方法。方法步驟(0.1)至(0.8)為獲得具有結構化表面之基板的一種可能方式。

【0081】 在一個實施例中，結構化表面包括或其組成為銅特徵，例如為電路線或孔，及至少部分活化鈀層。

【0082】 視情況，在步驟(2)之後本發明方法進一步包括方法步驟(3.a)

(3.a) 將該基板之表面與其他基板結合。

【0083】 若將製造多層PCB或其類似物，則此步驟特別適用。為此目的，通常使用包括一或多種氧化劑諸如過氧化氫、過硫酸鹽、鐵離子及銅離子，視情況選用之鹵離子及強酸諸如硫酸或硝酸之溶液對基板之表面進行蝕刻處理。在該蝕刻處理之後，可將其他基板層壓於該基板上。

【0084】 視情況，在步驟(2)之後本發明方法進一步包括方法步驟(3.b)

(3.b) 在該基板之表面上形成最終可焊修飾面。

【0085】 該等最終可焊修飾面包含無電鎳/浸金(ENIG)、無電鎳/無電鈀/浸金(ENEPIG)、無電鎳/無電鈀/自催化金(ENEPAG)、有機可焊修飾面(亦係指有機可焊性防護層OSP (organic solderability preservative))、電解金、浸錫、浸銀、無電鎳/無電鈀(ENEP)等。該等最終可焊修飾面被廣泛使用且其沈積方法為熟習此項技術者已知。

【0086】 根據本發明之方法視情況包括較佳用水之沖洗步驟，及/或乾燥步驟。

【0087】 本發明進一步關注用於自基板之表面選擇性移除鈀之處理組合物，其包括

i　至少一種溶劑；

ii　至少一種羥基羧酸或其鹽；

iii　選自由式(I)表示之化合物、由式(II)表示之化合物及前述之混合物的至少一種硫化合物；其中至少一種硫化合物之濃度為至少0.06 mol/L。

【0088】 本發明進一步涉及根據本發明之處理組合物自基板之表面選擇性地移除鈀的用途。上文概述之細節及優選項加以必要修改後適用於處理組合物及其用途，且不再敍述以避免不必要的重複。

工業實用性

【0089】 本發明可用於各種技術領域及行業中。特定言之，其適用於諸如上文所描述之彼等電子裝置及半成品之製造。

【0090】 現將參考以下非限制性實例說明本發明。

實例

【0091】 除非另外說明，否則在下文中如在申請本說明書之日期可獲得的技術資料表中所描述使用商業產品。Nichem® 1100、Pro Select SF及Aurotech® CNN、Printoganth® PV 為可購自Atotech Deutschland GmbH之產品。

【0092】 使用標準FR4介電材料作為工件。在如以下實例中所描述的那樣使用其之前，將其如下處理：首先，用鈀將其活化(對應於方法步驟(0.3))，在其上沈積無電銅(對應於方法步驟(0.4)，Printoganth® PV)，及在無電銅層上形成圖案(Ajinomoto累積膜GX13)。然後，在基板上沈積

電解銅(對應於方法步驟(0.6))，接著移除圖案(對應於方法步驟(0.7))。其後，在25℃下將基板浸入100 g/L過硫酸鈉，50 mL/L 98 wt%硫酸之水溶液中達2分鐘，以移除無電銅層之可及部分(對應於方法步驟(0.8)。此項技術中已知，上述處理，特定言之移除無電銅層之可及部分的步驟(對應於方法步驟(0.8))，對自基板之表面移除鈀沒有影響。

【0093】 **原子吸收光譜法**(atomic absorption spectroscopy；AAS)在Varian AA-240分光光度計上進行。

【0094】 如下量測**基板之表面上的總鈀量**：

在25℃下將至少三個基板(各自表面積為1 dm^2，視情況被切割成小塊)浸入王水溶液(將375 mL/L 37 wt%鹽酸及125 mL/L 65 wt%硝酸溶解於500 mL去離子水中)中達2分鐘。然後，藉由AAS量測該溶液中溶解的鈀之總量。

【0095】 在電子工業中先決條件為例如保證不發生電短路，所移除的鈀量為自上文所描述之測試方法獲得的基板之表面上的總鈀量的至少95%。

【0096】 使用Carl Zeiss SMT Ltd.EVO15-07.05或Helios NanoLab 650掃描電子顯微鏡(SEM (scanning electron microscopes)，兩家FEI公司)對銅特徵進行**微觀表徵**。替代地，適用時，使用光顯微鏡(Olympus Optical Ltd.，BX 60F-3)。

【0097】 藉由XRF使用XRF儀器Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH，Germany)在各基板之10個點處量測金屬層厚度。藉由假定沈積物之層狀結構，可自該XRF資料計算層厚度。

實例1：鈀移除

【0098】 藉由將0.6 mol/L葡萄糖酸作為羥基羧酸及0.66 mol/L硫脲作為硫化合物溶解於水中來製備處理組合物。

使用如表1中給定的參數將基板浸入處理組合物中，且藉由與基板之表面上的總鈀量有關的AAS量測鈀移除。

表1：與時間及處理組合物之溫度相關之鈀移除。

#	持續時間[min]	溫度[℃]	鈀移除[%]
1	1	30	100
2	3	30	100
3	5	30	97.4
4	1	40	100
5	3	40	97.4
6	5	40	98.7
7	1	50	98.7
8	3	50	100
9	5	50	100

【0099】 對所採用之所有溫度及浸漬持續時間皆發現了高鈀移除。在所有情況下所移除之鈀的量皆高至足以避免負面結果諸如由基板之表面上的殘留鈀引起的短路，且常為定量的。

實例2：在處理組合物中不同濃度下之鈀移除

【0100】 重複實例1，其中羥基羧酸及硫化合物之濃度如表2中所給定的發生變化。

表2：與在處理組合物中之濃度相關之鈀移除。

#	濃度(硫脲) [mol/L]	濃度(葡萄糖酸) [mol/L]	持續時間[min]	溫度[℃]	鈀移除[%]
1	0.40	0.2	1	30	100
2	0.66	0.2	1	30	98.9
3	0.40	0.6	1	30	100
4	0.66	0.6	1	30	98.9

【0101】 所移除之鈀的量同樣始終很高且足以避免負面結果諸如由基板之表面上的殘留鈀引起的短路，且常為定量的。

實例3：銅線寬度減小

【0102】 藉由將個別組分溶解於水中來製備兩種溶液：

a)一種含有175 g/L (0.9 mol/L)葡萄糖酸作為羥基羧酸、50 g/L (0.66 mol/L)硫脲作為硫化合物之水溶液(根據本發明之處理組合物)

b)一種含有100 g/L甲磺酸及100 g/L脲以抑制溶解的銅離子沈澱之水溶液(比較)

【0103】 在50℃下將具有線間距不同之銅線的樣品各自浸入溶液中60秒。在處理之前，各別地，銅線呈矩形形狀且寬度及廣度為10 μm×10 μm (在下表中縮寫為10/10)及15 μm×15 μm (在下表中縮寫為15/15)。然後，在將基板浸入上述溶液中之後，用顯微鏡(二維平面圖)量測線寬度減小量，並與未處理之基板進行比較。此等結果概括於下表3中：

表3：在用本發明處理組合物及比較溶液處理之後的銅線寬度減小。

溶液		10/10	15/15
a)	發明	0.77 μm	0.16 μm
b)	比較	6.98 μm	11.77 μm

【0104】 在自先前技術已知的比較溶液與本發明處理組合物之間發現銅線之線寬度減小有顯著差異。雖然溶液a)之15 μm×15 μm銅線(且因此在量測誤差界限內)的線寬度僅減小了0.16 μm，但比較溶液之線寬度減小要高出100倍。

實例4：長期可靠性測試

【0105】 藉由將組分溶解於水中來製備含有0.6 mol/L葡萄糖酸作為羥基羧酸及0.66 mol/L硫脲作為硫化合物之500 ml/L處理組合物。

【0106】 在50℃下將10個基板依次浸入處理組合物中各達1 min。各基板包含10個各為1 dm^2之試樣。總計，各基板在基板之表面上的總鈀量為0.76 mg/dm^2。

【0107】 藉由使用Printoganth® PV (Atotech Deutschland GmbH之產品，採用如對應技術資料表中所描述之標準加工條件)來製備基板，且最後，用含有100 g/L過硫酸鈉之溶液移除在先前步驟中經曝露之無電銅層部分。

【0108】 下表概述了與浸入溶液中的基板之數量及基板的積聚表面積相對於溶液體積(在下表中以dm^2/L給出)相關之鈀移除。

【0109】 此外，如實例3中所描述，各別地評估基板5及10 (見表4)之銅線寬度減小。

表4：鈀移除長期可靠性測試。

基板之數量	dm^2/L	鈀移除(%)
1	20	100
2	40	99.3
3	60	100
4	80	99.3
5	100	98.7
6	120	97.4
7	140	100
8	160	100
9	180	96.7
10	200	100

【0110】 對於整個測試系列，鈀移除始終為足夠的。處理組合物自基板之表面移除鈀的效能沒有下降。對於所分析之基板，未發現10 μm×10 μm及15 μm×15 μm銅線之顯著的銅線寬度減小。

【0111】 考慮本文中所揭示之本發明之本說明書或實踐，熟習此項技術者將清楚本發明之其他實施例。意欲說明書及實例僅被視為例示性的，本發明之真正範疇僅藉由以下申請專利範圍定義。

【符號說明】

【0112】

100a 表面

100	工件
101	鈀活化層
102	無電銅或銅合金層
102a	在先前步驟中經曝露之無電銅或銅合金層之部分
103a	間隙
103b	圖案結構
103	圖案化層
104	電解銅

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於選擇性移除鈀之方法及處理組合物

【英文發明名稱】

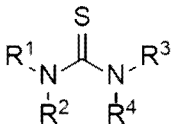
A METHOD AND TREATMENT COMPOSITION FOR SELECTIVE REMOVAL OF PALLADIUM

【中文】

本發明係關於一種自基板之表面選擇性移除鈀的方法，該基板具有至少一個上面具有由一或多種並非鈀之金屬或金屬合金製成之導電特徵的結構化表面及至少一個外層鈀層或其部分，該方法包括按給定次序進行的以下方法步驟：

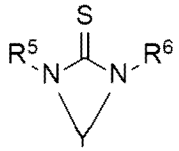
(1) 提供該基板；及

i. (2) 用處理組合物處理該基板，該處理組合物包括至少一種溶劑；至少一種羥基羧酸或其鹽；及至少一種硫化合物，其選自由式(I)表示之化合物



(I)；

由式(II)表示之化合物



(II)；

及前述之混合物，其中該至少一種硫化合物之濃度為至少0.06 mol/L。

本發明進一步關注用於自基板之表面選擇性移除鈀之處理組合物及

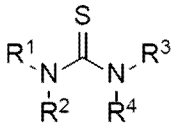
其用途。

【英文】

The present invention relates to a method for selective removal of palladium from a surface of a substrate having at least one structured surface with conductive features thereon made of one or more metal or metal alloys which are not palladium and at least one outer layer of palladium layer or parts thereof comprising the following method steps to be carried out in the given order

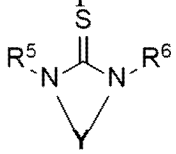
(1) providing said substrate; and

i. (2) treating said substrate with a treatment composition comprising at least one solvent; at least one hydroxycarboxylic acid or a salt thereof; and at least one sulfur compound selected from compounds represented by formula (I)



(I);

compounds represented by formula (II)



(II);

and mixtures of the aforementioned wherein the concentration of the at least one sulfur compound is at least 0.06 mol/L.

The invention further concerns a treatment composition for selective removal of palladium from a surface of a substrate and its use.

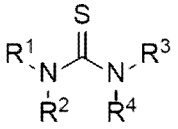
【指定代表圖】

圖1

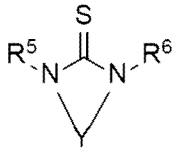
【代表圖之符號簡單說明】

100a	表面
100	工件
101	鈀活化層
102	無電銅或銅合金層
102a	在先前步驟中經曝露之無電銅或銅合金層之部分
103	圖案化層
103a	間隙
103b	圖案結構
104	電解銅

【特徵化學式】



(I)



(II)

如請求項1或2之方法，其中該處理組合物包括總濃度為0.2 mol/L或更低、較佳為0.1 mol/L或更低、更佳為0.02 mol/L或更低之有機磺酸，甚至更佳地該處理組合物(大體上)不含有機磺酸。

【第8項】

如請求項1或2之方法，其中該處理組合物包括總濃度為10 mg/L或更低、較佳為5 mg/L或更低、更佳為1 mg/L或更低、甚至更佳為0.1 mg/L或更低之鹵離子，最佳地該處理組合物(大體上)不含鹵離子。

【第9項】

如請求項1或2之方法，其中該處理組合物包括少於0.1 mol/L之pK_a為1或更小的酸。

【第10項】

如請求項1或2之方法，其中該基板包括特徵尺寸為15 μm或更小、更佳為10 μm或更小、甚至更佳為5 μm或更小、又甚至更佳為2 μm或更小之銅或銅合金特徵。

【第11項】

如請求項1或2之方法，其中該方法進一步包括：

(0.1) 提供具有表面之工件；

(0.2) 視情況對該工件進行預處理；

(0.3) 在該工件之該表面上沈積活化鈀層；

(0.4) 在鈀活化層上沈積無電銅或銅合金層；

(0.5) 在該無電銅或銅合金層上形成包括間隙之圖案化層，其中該等間隙曝露部分下伏無電銅或銅合金層；

(0.6) 將電解銅沈積於該圖案化層之該等間隙中；