



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102051645 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 200910266816. 8

审查员 李皓

(22) 申请日 2009. 12. 31

(30) 优先权数据

61/204, 044 2008. 12. 31 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 罗雨 N·D·布朗 M·P·托本

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 朱黎明 周承泽

(51) Int. Cl.

C25D 3/32 (2006. 01)

C25D 7/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1566056 A, 2005. 01. 19, 全文.

CN 101595195 A, 2009. 12. 02, 全文.

JP 4179165 B2, 2008. 11. 12, 全文.

US 2006251905 A1, 2006. 11. 09, 全文.

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

无铅的锡合金电镀组合物及方法

(57) 摘要

公开用于在基片上沉积锡合金的电解液组合物。该电解液组合物包含锡离子、一种或多种合金的金属的离子、黄酮化合物以及二羟基二硫化物。所述电解液组合物不含铅和氰化物。还公开了在基片上沉积锡合金的方法以及在半导体器件上形成互连凸起的方法。

1. 一种组合物,包含:一种或多种锡离子源;一种或多种合金的金属离子源,所述金属离子选自银离子、铜离子和铋离子;一种或多种选自五羟基黄酮、5,7-二羟基黄酮、非瑟酮、芸香苷、栲精、杨梅黄酮和栲素的黄酮化合物;以及一种或多种具有下式的化合物:



其中,R、R'和R'''相同或不同,是具有1-20个碳原子的亚烷基。

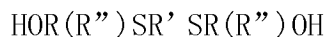
2. 如权利要求1所述的组合物,所述组合物还包含一种或多种晶粒精细剂/稳定剂化合物。

3. 如权利要求1所述的组合物,其特征在于,合金的金属的离子是银离子。

4. 如权利要求1所述的组合物,所述组合物还包含一种或多种抑制剂。

5. 一种将锡合金沉积在基片上的方法,包括以下步骤:

a) 使基片与一种组合物接触,所述组合物包含一种或多种锡离子源;一种或多种合金的金属离子源,所述金属离子选自银离子、铜离子和铋离子;一种或多种选自五羟基黄酮、5,7-二羟基黄酮、非瑟酮、芸香苷、栲精、杨梅黄酮和栲素的黄酮化合物;以及一种或多种具有下式的化合物:



其中,R、R'和R'''相同或不同,是具有1-20个碳原子的亚烷基;和

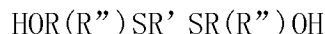
b) 使电流通过该组合物,在基片上沉积锡合金。

6. 一种形成晶片-水平封装的互连凸起的方法,包括以下步骤:

a) 提供具有多个互连凸起焊接区的半导体模片;

b) 在互连凸起焊接区上形成籽晶层;

c) 通过使半导体模片与一种组合物接触,在互连凸起焊接区上沉积锡合金的互连凸起层,所述组合物包含一种或多种锡离子源;一种或多种合金的金属离子源,所述金属离子选自银离子、铜离子和铋离子;一种或多种选自五羟基黄酮、5,7-二羟基黄酮、非瑟酮、芸香苷、栲精、杨梅黄酮和栲素的黄酮化合物;以及一种或多种具有下式的化合物:



其中,R、R'和R'''相同或不同,是具有1-20个碳原子的亚烷基;和使电流通过所述组合物,在基片上沉积锡合金的互连凸起层;和

d) 使互连凸起层回流。

无铅的锡合金电镀组合物及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无铅的锡合金电镀组合物及方法。更具体地,本发明涉及提供改进的锡合金沉积形态、改进的回流性能以及能以高电流密度沉积的无铅的锡合金电镀组合物及方法。

背景技术

[0002] 锡和锡-铅合金沉积物能用于电子工业,特别是用于制造印刷线路板、电接触件和连接件、半导体、电导管以及非常希望这些沉积物的固有性质的其他相关部件。在各种电子应用中,目前集中在半导体制造工业的晶片水平封装(WLP)。利用晶片-水平-封装,可在晶片上一同制造 IC 互连,并且可以在晶片切割之前在晶片上形成全部 IC 模块。使用 WLP 能够获得的益处包括,例如增大 I/O 密度,提高操作速度,提高功率密度和热控制,并减小封装尺寸。

[0003] WLP 的一个关键是在晶片上焊上倒装片导电互连凸起。这些互连凸起作为半导体部件与印刷线路板的电连接和物理连接。已经提出几种在半导体器件形成互连凸起的方法,例如,焊料板凸起(solder plate bumping)、蒸发凸起(evaporation bumping)、导电胶粘合(conductive adhesive bonding)、模版印刷焊料凸起(stencil printing solder bumping)、柱凸起(stud bumping)和置球凸起(ball placement bumping)。本发明人认为这些技术中,形成细小间距阵列的最有成本效益的技术是焊料板凸起,该技术包括暂时性光刻胶电镀覆掩模和电镀的组合。这种技术迅速被采用作为全领域互连凸起技术,用于高附加值的组件,例如微处理器、数字信号处理器和特定应用集成电路。

[0004] 用于沉积锡、锡-铅合金和其他含锡合金的电镀方法是众所周知的,并且已经提出许多电解液用于这类金属和合金的电镀。例如,美国专利第 4,880,507 号揭示的用于沉积锡、铅或锡-铅合金的电解液、系统和方法。因为铅的毒性以及目前世界范围的如禁止使用铅的 RoHS 和 WEEE 指令的行动,电子工业近来寻求锡-铅的备选品。锡-铅合金的合适替代品对指定应用宜具有和锡-铅相同或足够类似的性质。一旦发现了合适的替代材料,开发一种能够将这类材料沉积以提供所需性质的电镀方法就可能是一种挑战。

[0005] 工业上要求能够有效控制沉积物的组成,以防止对于指定应用,材料在太高或太低的温度熔化。不能良好控制组成可能导致待处理的部件承受过高的温度,或者另一极端,不能形成完整的焊接点。

[0006] 当进行沉积的多种材料具有明显不同的沉积电势时,存在与通过电镀共沉积无铅的锡合金相关的困难。当试图沉积锡(-0.137V)与铜(0.34V)或银(0.799V)的合金时,可能出现复杂的情况。为便于这些材料共沉积,提出使用包含氰化物的电解液。例如,苏联专利申请 377435A 揭示铜-锡合金,该合金可以由含氰化亚铜(I)、氰化钾、锡酸钠、氢氧化钠和 3-甲基丁醇的电镀浴电解沉积。但是,该电解液组合物的氰化物浓度很高,使一般装卸和废物处理都存在危险。

[0007] 已知有通过电镀来共沉积这类锡合金的备选方法。例如,美国专利第 6,476,494

号揭示通过以下方式形成银-锡合金焊料凸起,在凸起下金相的露出部分上电镀银,在银上镀锡并使该结构回流形成银-锡合金焊料凸起。该方法中很难精确控制银-锡合金的组成,因为该组成取决于许多其本身必须精确控制的变量。例如,银扩散到锡中的量以及银浓度都是回流温度、回流时间、银和锡层厚度、以及其他参数的变量。提出的另一种共沉积锡合金的方法包括电镀锡,然后调换镀覆合金的金属以及回流过程。这种方法通常需要大量的工艺时间,并且可能很难精确控制合金浓度。

[0008] 在电镀凸起中经常遇到的另一个问题是凸起形态。例如,通过在凸起金属下面通到铜或镍上的光刻胶限定的通孔(via),可电沉积锡-银蘑菇形凸起。将光刻胶剥离,使锡-银回流形成球形凸起。凸起尺寸的均匀性很重要,要使所有凸起在相应的倒装片部件上与其电连接件接触。除了凸起尺寸均匀性外,重要的是在凸起回流期间形成低密度和小体积的空隙。理想地,在回流期间不形成空隙。当与其相应的倒装片部件连接时在凸起中的空隙可能也导致互连可靠性问题。与镀覆凸起相关的另一种问题是在凸起表面形成结节,使用许多常规扫描电子显微镜可以容易地检测到这类结节。这类结节可能使回流无效,具有结节的外观良好的沉积物在工业上是不合格的。

[0009] 因此,仍需要能解决上述问题的锡合金电镀组合物及方法。

发明内容

[0010] 在一个方面,组合物包含一种或多种锡离子源;一种或多种合金的金属离子源,所述金属离子选自银离子、铜离子和铋离子;一种或多种黄酮化合物;以及一种或多种具有下式的化合物: $\text{HOR}(\text{R}''')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}'')\text{OH}$,其中 R 、 R' 和 R'' 可以相同或不同,是具有1-20个碳原子的亚烷基。

[0011] 在另一个方面,一种方法包括使基片与一种组合物接触,该组合物包含一种或多种锡离子源;一种或多种合金的金属离子源,所述金属离子选自银离子、铜离子和铋离子;一种或多种黄酮化合物;以及一种或多种具有下式的化合物: $\text{HOR}(\text{R}''')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}'')\text{OH}$,其中 R 、 R' 和 R'' 相同或不同,是具有1-20个碳原子的亚烷基;以及使电流通过该组合物,在基片上沉积锡合金。

[0012] 在又一个方面,一种方法包括以下步骤,提供(a)具有多个互连凸起焊接区(interconnect bump pad)的半导体模片(die);(b)在互连凸起焊接区上形成籽晶层(seed layer);(c)通过使半导体模片与一种组合物接触在互连凸起焊接区上沉积锡-合金互连凸起层,该组合物包含一种或多种锡离子源;一种或多种合金的金属离子源,所述金属离子选自银离子、铜离子和铋离子;一种或多种黄酮化合物;以及一种或多种具有下式的化合物: $\text{HOR}(\text{R}''')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}'')\text{OH}$,其中 R 、 R' 和 R'' 相同或不同,是具有1-20个碳原子的亚烷基;和(d)使互连凸起层回流。

[0013] 所述锡合金组合物不含铅以及氰化物化合物。这些组合物可以沉积低共熔的或接近低共熔的锡合金,并能够以比许多常规锡合金电镀组合物高的电流密度和镀覆速度沉积。而且,锡合金组合物起泡少。另外,与许多常规锡合金电镀组合物相比,使用锡合金组合物沉积的互连凸起具有基本上均匀的形态,并提供无空隙的互连凸起,或者在回流后提供空隙密度和体积减小的互连凸起。互连凸起也基本没有结节。

具体实施方式

[0014] 除非上下文另有清楚的说明,否则整个说明书中所用的下列缩写具有下列含义:℃=摄氏度;g=克;mg=毫克;mL=毫升;L=升;ppm=每百万分之份; μm =微米;wt%=重量%;A=安培; A/dm^2 和ASD=每平方分米安培;min=分钟。提供相对于氢参比电极的沉积电势。与电镀过程相关的术语“沉积”、“镀”、“电镀”和“镀覆”在整个说明书中可互换使用。“卤化物”指氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。“低共熔”表示通过改变组分的比例可获得的合金的最低熔点;并且与相同金属的其他组合相比具有明确且最低的熔点。除非另外指出,所有百分数都是重量百分数。所有数值范围都包括端点并可按任意顺序组合,只是其中将上述数值范围总计为100%是合理的。

[0015] 本发明的组合物包含一种或多种锡离子源;一种或多种合金的金属离子源,所述金属离子选自银离子、铜离子和铋离子;一种或多种黄酮化合物;以及一种或多种具有下式的化合物: $\text{HOR}(\text{R}')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}'')\text{OH}$,其中, R 、 R' 和 R'' 相同或不同,是具有1-20个碳原子,典型为1-10个碳原子的亚烷基。采用常规电镀设备,可以使用该组合物在基片上沉积锡合金。

[0016] 所述电解液组合物和锡合金基本不含铅。“基本不含铅”表示组合物和锡合金含小于或等于50ppm的铅。此外,组合物通常不含氰化物。氰化物主要通过不在组合物中不使用包含 CN^- 阴离子的任何金属盐或其他化合物来避免。该组合物通常还不包含硫脲和其衍生物,而在许多常规镀覆组合物中包含硫脲和其衍生物。

[0017] 电解液组合物还起泡少。起泡少的电解液组合物对金属镀覆工业是非常适宜的,因为电解液组合物在镀覆期间起泡越多,在镀覆期间的单位时间组合物释放的组分越多。镀覆期间组分损失可能导致在工业上产生差的金属沉积物。因此,操作人员必须密切监测组分的浓度并补充损失组分至其原来的浓度。监测镀覆期间的组分浓度既枯燥乏味又存在困难,因为一些重要组分的浓度相对较低,使得这些组分很难精确测量和补充以保持最佳镀覆性能。起泡少的电解液组合物改进了合金组合物的均匀性以及基片表面的厚度均匀性,并可能减少夹在沉积物中的有机物和气泡,这些夹杂物在回流后在沉积物中产生空隙。

[0018] 所述组合物中的锡离子源可来自任何水溶性锡化合物。合适的水溶性锡化合物包括但不限于盐,例如锡卤化物、硫酸锡、烷磺酸锡、烷醇磺酸锡、以及酸。当使用锡卤化物时,通常所述卤化物是氯化物。锡化合物通常是硫酸锡、氯化锡或烷磺酸锡,更典型是硫酸锡或甲磺酸锡。锡化合物通常可商业获得,或者采用文献中的已知方法制备。也可以使用水溶性锡化合物的混合物。

[0019] 电解液组合物中锡化合物用量取决于对要沉积的膜所要求的组成以及操作条件。锡离子含量可以为5-100g/L,或者例如5-80g/L,或者例如10-70g/L。

[0020] 所使用的一种或多种合金的金属离子是能与锡形成二元、三元和四元序列合金的那些金属离子。这些合金的金属选自下组:银、铜和铋。合金的例子有:锡-银、锡-铜、锡-铋、锡-银-铜、锡-银-铋、锡-铜-铋和锡-银-铜-铋。合金的金属离子可通过加入所需的合金的金属的任何水溶性金属化合物或水溶性金属化合物的混合物产生。合适的合金的金属化合物包括但不限于:所需合金金属的金属卤化物、金属硫酸盐、金属链烷磺酸盐和金属烷醇磺酸盐。当使用金属卤化物时,通常所述卤化物是氯化物。典型的金属化合物是金属硫酸盐、金属链烷磺酸盐或者它们的混合物,更典型的是金属硫酸盐、金属甲磺

酸盐或者它们的混合物。金属化合物一般可商业获得,或者通过文献中所述的方法制备。

[0021] 一种或多种合金的金属化合物在电解液组合物中的用量取决于,例如所需的要沉积的合金组成和操作条件。组合物中合金的金属离子的含量在 0.01-10g/L 范围,或者例如 0.02-5g/L。

[0022] 可以使用不会对组合物产生不利影响的任何水溶性酸。合适的酸包括但不限于:芳基磺酸、链烷磺酸(如甲磺酸、乙磺酸和丙磺酸)、芳基磺酸(如苯磺酸和甲苯磺酸)和无机酸(如硫酸、氨基磺酸、盐酸、氢溴酸、氟硼酸)。通常,所述酸是链烷磺酸和芳基磺酸。尽管也可以使用混合酸,但一般都使用单一的酸。可用于本发明的酸一般可以商业获得或由文献中已知的方法制备。

[0023] 虽然取决于所需的合金组成和操作条件,但是电解液组合物中酸的数量范围为 0.01-500g/L,或例如 10-400g/L,或例如 100-300g/L。当组合物中锡离子和一种或多种合金的离子是来自金属卤化物的化合物时,要求使用相应的酸。例如,当使用氯化锡、氯化银、氯化铜或氯化铋中的一种或多种时,要求使用盐酸作为酸组分。也可以使用酸的混合物。

[0024] 组合物中包含一种或多种黄酮化合物。这类化合物提供锡合金沉积物良好的晶粒结构,同时使由该组合物沉积的锡合金互连凸起具有均匀的蘑菇形形态。这类黄酮化合物包括但不限于:五羟基黄酮、桑色素、5,7-二羟基黄酮、五羟基黄酮、非瑟酮、杨梅黄酮、芸香苷和栲素。黄酮化合物的含量可以为 1-200mg/L,或者例如 10-100mg/L,或者例如 25-85mg/L。

[0025] 一种或多种具有以下通式的化合物: $\text{HOR}(\text{R}')\text{SR}'\text{SR}(\text{R}')\text{OH}$,其中 R、R' 和 R'' 相同或不同,是具有 1-20 个碳原子,典型为 1-10 个碳原子的亚烷基。这类化合物称作二羟基二硫化物化合物。这些化合物改进锡合金沉积形态并抑制在锡合金凸起中形成空隙。二羟基二硫化物化合物的含量为 0.5-15g/L,或者例如 1-10g/L。

[0026] 这类二羟基二硫化物化合物的例子包括:2,4-二硫杂-1,5-戊二醇、2,5-二硫杂-1,6-己二醇、2,6-二硫杂-1,7-庚二醇、2,7-二硫杂-1,8-辛二醇、2,8-二硫杂-1,9-壬二醇、2,9-二硫杂-1,10-癸二醇、2,11-二硫杂-1,12-十二烷二醇、5,8-二硫杂-1,12-十二烷二醇、2,15-二硫杂-1,16-十六烷二醇、2,21-二硫杂-1,22-二十二烷二醇、3,5-二硫杂-1,7-庚二醇、3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、3,8-二硫杂-1,10-癸二醇、3,10-二硫杂-1,8-十二烷二醇、3,13-二硫杂-1,15-十五烷二醇、3,18-二硫杂-1,20-二十烷二醇、4,6-二硫杂-1,9-壬二醇、4,7-二硫杂-1,10-癸二醇、4,11-二硫杂-1,14-十四烷二醇、4,15-二硫杂-1,18-十八烷二醇、4,19-二硫杂-1,22-二十二烷二醇、5,7-二硫杂-1,11-十一烷二醇、5,9-二硫杂-1,13-十三烷二醇、5,13-二硫杂-1,17-十七烷二醇、5,17-二硫杂-1,21-二十一烷二醇和 1,8-二甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二醇。

[0027] 一种或多种黄酮化合物与一种或多种二羟基二硫化物化合物的组合提供改进的互连凸起形态。电镀的互连凸起的均匀性以及回流后消除或减小凸起中空隙的密度和体积改进了电气器件的部件之间的电连接以及器件性能的可靠性。此外,与采用许多常规锡合金电镀组合物形成的凸起相比,所述化合物的组合消除或减少在凸起上形成的结节的数量。

[0028] 任选地,组合物中可以包含一种或多种抑制剂。通常,抑制剂用量为 0.5-15g/L,或者例如 1-10g/L。这类表面活性剂包括但不限于:链烷醇胺、聚乙烯亚胺、烷氧基化芳族

醇。合适的链烷醇胺包括但不限于：取代的或未取代的甲氧基化的、乙氧基化的、和丙氧基化的胺，例如四（2-羟丙基）乙二胺、2-[[2-（二甲氨基）乙基]-甲氨基]乙醇、N,N'-二（2-羟乙基）乙二胺、2-（2-氨基乙胺）-乙醇以及它们的组合。

[0029] 合适的聚乙烯亚胺包括但不限于：取代的或未取代的直链的或支链的聚乙烯亚胺或它们的混合物，其分子量为 800-750,000。合适取代基包括例如：羧基烷基，如羧甲基、羧乙基。

[0030] 本发明中有用的烷氧基化芳香醇包括但不限于：乙氧基化双酚、乙氧基化 β -萘酚和乙氧基壬基酚。

[0031] 任选地，电解液组合物中可使用一种或多种抗氧化剂化合物，以尽可能减小或防止亚锡发生氧化，例如从二价至四价态。合适的抗氧化剂化合物为本领域技术人员已知，并在例如美国专利第 5,378,347 号中揭示。抗氧化剂化合物包括但不限于：基于元素周期表中 IV B, V B, 和 VI B 族元素的多价化合物，例如钒、铌、钽、钛、锆和钨的化合物。在这些化合物中，一般使用钒的多价化合物如钒的 5+, 4+, 3+, 2+ 的化合物。有用的钒化合物的例子包括乙酰基丙酮酸钒 (IV)、五氧化钒、硫酸钒和钒酸钠。用于组合物时上述抗氧化剂化合物的含量是 0.01-10g/L, 或例如从 0.01 到 2g/L。

[0032] 电解液组合物中可任选加入还原剂，有助于保持锡处于可溶的二价态。合适的还原剂包括但不限于氢醌和羟基化芳族化合物，如间苯二酚、邻苯二酚。当用于组合物时，该还原剂的含量为 0.01-10g/L, 或例如 0.1-5g/L。

[0033] 在电解液组合物中可以包含一种或多种其他添加剂。这类添加剂包括但不限于表面活性剂和增亮剂。

[0034] 对要求良好润湿能力的应用，电解液组合物中可包含一种或多种表面活性剂。合适的表面活性剂是本领域技术人员已知的，包括能够产生具有以下性能的沉积物的任何表面活性剂：良好可焊性、需要时良好的无光或有光泽的面层、满意的晶粒精细程度以及在酸性电镀组合物中是稳定的。可以使用常规量。

[0035] 通过在本发明的电解液组合物中添加增亮剂可获得明亮沉积物。这类增亮剂为本领域技术人员熟知。合适的增亮剂包括但不限于：芳族醛（如氯苯甲醛）或其衍生物（如亚苄基丙酮）。合适的增亮剂用量对本领域技术人员而言是已知的。

[0036] 其他任选的化合物可加入到电解液组合物中，以提供进一步的晶粒精细程度。所述其他化合物包括但不限于：烷氧基化物如聚乙氧基化胺 JEFFAMINE T-403 或 TRITON RW、或硫酸化烷基乙氧基化物如 TRITON QS-15、和明胶或明胶衍生物。这类其他化合物在组合物中的用量是本领域技术人员熟知的，当存在时，为 0.1-20ml/L, 和如 0.5-8ml/L, 或如 1-5ml/L。

[0037] 任选地，所述组合物中可包含一种或多种晶粒精细剂 / 稳定剂，以进一步改进电镀操作窗。这类晶粒精细剂 / 稳定剂包括但不限于：羟基化 γ -吡喃酮，例如，麦芽酚、乙基麦芽酚、曲酸、袂康酸；考闷酸、羟基化苯醌，例如氯冉酸、二羟基苯醌、羟基化萘酚，例如铬变酸、蒽醌、羟基化吡啶酮、环戊二酮、羟基-呋喃酮 (furanone)、羟基-吡咯烷酮和环己二酮。这类化合物在组合物中的含量为 2-10,000mg/L 或者例如 50-2000mg/L。

[0038] 由所述电解液组合物电镀的锡合金可用于制造电子器件，例如在晶片-水平-封装中的半导体器件上形成互连凸起。本发明包含电解液组合物的电镀浴通常采用在容器中

加入一种或多种酸,然后加入一种或多种可溶性锡化合物溶液、一种或多种黄酮化合物、一种或多种可溶性合金的金属化合物溶液、一种或多种二羟基二硫化物化合物、一种或多种任选添加剂以及余量的水制备。可以采用其他顺序添加组合物组分。一旦制成水性组合物,可以例如通过过滤除去不需要的物质,然后,通常加入水调节组合物的最终体积。组合物可以采用例如搅拌、泵送或者再循环的任何已知方式进行搅拌,以提高镀覆速度。电解液组合物为酸性,即其 pH 小于 7,通常小于 1。

[0039] 本发明的电解液组合物能用于许多需要锡合金的镀覆方法,并且与许多常规电解液组合物相比起泡少。镀覆方法包括但不限于:水平或垂直晶片镀覆,滚筒镀覆 (barrel plating)、机架镀覆 (rack plating) 和高速镀覆例如卷轴至卷轴镀覆和喷镀。锡合金可通过以下步骤沉积在基片上,使基片与电解液组合物接触,并使电流通过该电解液以将锡合金沉积在基片上。可以镀覆的基片包括但不限于:铜、铜合金、镍、镍合金、含镍-铁材料、电子部件、塑料和半导体晶片如硅晶片。可以镀覆的塑料包括但不限于:塑料层叠物如印刷线路板,特别是覆铜印刷线路板。电解液组合物可用于电镀电子部件,例如引线框架、半导体晶片、半导体封装、部件、连接件、接触件、片式电容器、片式电阻器、印刷线路板和晶片互连凸起镀覆应用。基片可以本领域已知的任何方式与电解液组合物接触。通常,将基片置于含该电解液组合物的电镀浴中。

[0040] 用于镀覆锡合金的电流密度取决于特定的镀覆方法。一般而言,电流密度为大于或等于 $1\text{A}/\text{dm}^2$,或者例如 $1\text{--}200\text{A}/\text{dm}^2$,或者例如 $2\text{--}30\text{A}/\text{dm}^2$,或者例如 $2\text{--}20\text{A}/\text{dm}^2$,或者例如 $2\text{--}10\text{A}/\text{dm}^2$,或者例如 $2\text{--}8\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0041] 锡合金可以在一定温度范围沉积,例如但不限于大于或等于 15°C ,或者例如 $15\text{--}66^\circ\text{C}$,或者例如 $21\text{--}52^\circ\text{C}$,或者例如 $23\text{--}49^\circ\text{C}$ 。一般而言,对于指定温度和电流密度,基片镀覆的时间越长,沉积物越厚,而时间越短沉积物越薄。因此,可利用基片保持在镀覆组合物中的时间长度来控制制成的锡合金沉积物的厚度。一般而言,金属沉积速率可高达 15 微米/分钟。通常,沉积速率可在 1-10 微米/分钟范围,或者例如 3-8 微米/分钟。

[0042] 电解液组合物可用于沉积各种组成的锡合金。例如,采用原子吸附光谱法 (“AAS”)、X-射线荧光 (“XRF”)、感应耦合等离子体 (“ICP”) 或差示扫描量热法 (“DSC”) 测量,以合金的重量为基准,锡与银、铜、铋中的一种或多种的合金可含有 0.01-25 重量%合金的金属和 75-99.99 重量%锡,或者例如 0.01-10 重量%合金的金属和 90-99.99 重量%锡,或者例如 0.1-5 重量%合金的金属和 95-99.9 重量%锡。对许多应用,可使用合金的低共熔组合物。这类锡合金基本不含铅和氰化物。

[0043] 虽然电解液组合物可以用于上述的各种应用,锡合金组合物的一个示例应用是用于晶片-水平封装的互连凸起形成。这种方法包括:提供具有多个互连凸起焊接区的半导体模片,在互连凸起焊接区上形成籽晶层,通过使半导体模片与电解液组合物接触并使电流通过该电解液组合物在互连凸起焊接区上沉积锡合金互连凸起层,以在基片上沉积锡合金互连凸起层,以及使互连凸起层回流。

[0044] 一般而言,器件包括在其上形成多个导电互连凸起焊接区的半导体基片。半导体基片可以是单晶硅晶片、硅在蓝宝石上 (SOS) 基片、或者硅在绝缘体上 (SOI) 基片。半导体互连凸起焊接区可以是一般采用物理气相沉积 (PVD) 例如溅射形成的一层或多层金属、复合金属或金属合金。常规导电互连凸起焊接区材料包括但不限于:铝、铜、氮化钛以及它们

的合金。

[0045] 在互连凸起焊接区上形成钝化层,通过蚀刻方法(通常用干蚀刻)在其中形成延伸至互连凸起焊接区的开孔。钝化层通常是绝缘材料,例如,氮化硅、氧氮化硅或氧化硅,例如磷硅酸盐玻璃(PSG)。这些材料可以采用化学气相沉积(CVD)方法,例如等离子体增强的CVD(PECVD)沉积。

[0046] 在器件上沉积通常由多层金属或金属合金层形成的凸起下金属化(UBM)结构。该UBM作为用于要形成的互连凸起的粘合层和电接触基层(籽晶层)。形成UBM结构的层可采用PVD(例如溅射或蒸镀)或者CVD方法沉积。不受限制,UBM结构可以是例如复合物结构,该结构顺序包括铬底层、铜层、锡上层。

[0047] 在器件上施用光刻胶层,然后通过标准光刻的曝光和显影技术形成镀覆掩模。该镀覆掩模限定在I/O焊接点和UBM上的镀覆通孔(via)的尺寸和位置。不受限制,蘑菇形镀覆方法一般使用相对较薄的光刻胶层,通常厚度为25-70微米,而在通孔镀覆过程中一般使用相对较厚的光刻胶层,通常厚度为70-120微米。光刻胶材料可以商业获得并且在本领域是皆知的。

[0048] 采用电镀方法,使用上述的电镀组合物在器件上沉积互连凸起材料。互连凸起材料包括,例如锡-银、锡-铜、锡-银-铜、锡-铋、锡-银-铋合金和锡-银-铜-铋合金。这些合金可以具有例如上述的组成。希望这类组合物以其低共熔浓度使用。凸起材料电沉积在由镀覆通孔限定的区域。为此目的,通常以直流电(DC)或脉冲镀覆技术使用水平或垂直晶片镀覆系统,例如,喷泉式镀覆系统(fountain plating system)。蘑菇形镀覆过程中,互连凸起材料将延伸到镀覆掩模顶表面上和该表面一部分上的通孔完全填充。这可以保证沉积足够体积的互连凸起材料以达到回流后所需的球尺寸。在通孔镀覆过程中,有足够的光刻胶厚度,使镀覆掩模通孔中包含适当体积的互连凸起材料。在镀覆互连凸起材料之前,可在镀覆通孔中电沉积一层铜或镍层。该层可作为互连凸起在回流时的可润湿的基础。

[0049] 沉积互连凸起材料后,使用适当的溶剂去除镀覆掩模。这类溶剂为本领域皆知。然后采用已知技术选择性蚀刻BM结构,从在互连凸起周围和之间的场区域(field area)除去所有金属。

[0050] 然后任选将晶片在回流炉中熔化和加热至该互连凸起材料能够熔融并流动成为截顶的基本球形的温度。加热技术为本领域已知,包括例如,红外线、传导、对流以及它们的组合。回流的互连凸起一般与UBM结构的边缘一起共延伸。该热处理步骤可以在惰性气体气氛或者在空气中进行,具体的工艺温度和时间将取决于互连凸起材料的特定组成。

[0051] 以下实施例用于进一步说明本发明,但不构成对本发明范围的限制。

[0052] 实施例1

[0053] 通过以下方式制备电解液组合物,于30℃将50克/升来自甲磺酸锡的锡、0.4克/升来自甲磺酸银的银、70克/升甲磺酸、8克/升3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、1克/升乙基麦芽酚、4克/升乙氧基化双酚A(13个环氧乙烷单元)、30毫克/升五羟基黄酮、1克/升氢醌单磺酸钾盐和去离子水(余量)混合。4 x 4厘米的晶片片段具有在铜籽晶上光刻胶形成图案的通孔,通孔直径为120微米,深50微米,将该晶片片段浸在玻璃容器中的该组合物中,以6A/dm²电流密度镀覆一层锡-银。

[0054] 用Hitachi S2460™扫描电子显微镜检查形成的锡-银层的形态。该沉积物为均

匀、光滑、致密并且无结节。

[0055] 采用 AAS 法测量样品制成的锡 - 银层的银浓度。进行测量的 AAS 设备由范瑞有限公司 (Varian, Inc., 加利福尼亚州帕罗阿托 (Palo Alto, California)) 制造。该方法包括以下步骤: 1) 除去光刻胶; 2) 除去籽晶层; 3) 测量各锡 - 银层重量, 即, 平均 10 毫克; 4) 然后将各锡银层在含有 10-20 毫升 30-40% 硝酸的各独立容器中溶解 (如果需要溶解锡银, 可加入更多硝酸); 5) 然后将溶解的锡银从各烧杯转移至独立的 100 毫升烧瓶, 加入去离子水至一定体积后混合; 和 6) 测量各溶液中的银量, 并采用以下公式确定沉积物中银浓度: $\% \text{Ag} = [10 \times \text{AAS}_{\text{Ag}(\text{ppm})}] / \text{重量}_{(\text{mg})}$ 。该锡 - 银层含有平均 2.75 重量% 银。

[0056] 实施例 2

[0057] 通过以下方式制备电解液组合物, 于 30°C 将 50 克 / 升来自甲磺酸锡的锡、0.4 克 / 升来自甲磺酸银的银、70 克 / 升甲磺酸、1 克 / 升 3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、1 克 / 升乙基麦芽酚、4 克 / 升乙氧基化双酚 A (13 个环氧乙烷单元)、10 毫克 / 升五羟基黄酮、1 克 / 升氢醌单磺酸钾盐和去离子水 (余量) 混合。4 x 4 厘米的晶片片段具有光刻胶形成图案的直径为 120 微米、深 50 微米的通孔, 铜籽晶层和 5 微米铜柱 (stud), 将该晶片片段浸在玻璃容器中的该组合物中, 以 6A/dm² 电流密度镀覆一层锡 - 银。镀覆后, 除去光刻胶和露出的铜籽晶层, 用 Hitachi S2460™ 扫描电子显微镜检查锡 - 银层。该沉积物为均匀、光滑、致密并且无结节。

[0058] 然后将锡 - 银层回流, 形成凸起, 用 WBI-Fox X-射线检查系统检查凸起。该检测的分辨率为 0.3 微米。用 Yxlon International 进行检查。没有发现凸起中的空隙。

[0059] 采用实施例 1 所述的 AAS 法测定锡 - 银层凸起的银浓度。如果除去一些锡 - 银凸起与其连接的铜柱, 利用以下公式, 从测得的重量减去柱的铜含量可校正对于铜柱的凸起组成: $\% \text{Ag} = [10 \times \text{AAS}_{\text{Ag}(\text{ppm})}] / \{ \text{重量}_{(\text{mg})} - 0.1 \times [\text{AAS}_{\text{Cu}(\text{ppm})}] \}$ 。锡 - 银凸起含有平均 3 重量% 银。

[0060] 实施例 3

[0061] 通过以下方式制备电解液组合物, 于 30°C 将 50 克 / 升来自甲磺酸锡的锡、0.4 克 / 升来自甲磺酸银的银、70 克 / 升甲磺酸、8 克 / 升 3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、1 克 / 升乙基麦芽酚、4 克 / 升乙氧基化双酚 A (13 个环氧乙烷单元)、50 毫克 / 升五羟基黄酮、1 克 / 升氢醌单磺酸钾盐和去离子水 (余量) 混合。4x 4 厘米的晶片片段具有光刻胶形成图案的直径为 120 微米、深 50 微米的通孔, 铜籽晶层和 5 微米铜柱, 将该晶片片段浸在玻璃容器中的该组合物中, 以 6A/dm² 电流密度镀覆一层锡 - 银。镀覆后, 除去光刻胶和铜籽晶层, 用上述扫描电子显微镜检查形成的锡 - 银层形态。该沉积物为均匀、光滑、致密并且无结节。

[0062] 然后将锡 - 银层回流, 形成凸起, 用 WBI-Fox X-射线检查系统检查凸起。没有发现凸起中的空隙。

[0063] 然后采用实施例 1 和 2 所述的 AAS 法分析锡 - 银凸起的银含量。凸起的平均银浓度为 2.56 重量%。

[0064] 实施例 4

[0065] 通过以下方式制备电解液组合物, 于 30°C 将 50 克 / 升来自甲磺酸锡的锡、0.4 克 / 升来自甲磺酸银的银、70 克 / 升甲磺酸、5 克 / 升 3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、1 克 / 升乙基麦芽酚、7 克 / 升乙氧基化双酚 A (13 个环氧乙烷单元)、30 毫克 / 升五羟基黄酮、1 克 /

升氢醌单磺酸钾盐和去离子水（余量）混合。4x 4 厘米的晶片片段具有光刻胶形成图案的直径为 120 微米、深 50 微米的通孔，铜籽晶层和 5 微米铜柱，将该晶片片段浸在玻璃容器中的该组合物中，以 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度镀覆一层锡-银。镀覆后，除去光刻胶和铜籽晶层，用 Hitachi 扫描电子显微镜检查锡-银层形态。该沉积物为均匀、光滑、致密并且无结节。

[0066] 然后将锡-银层回流，形成凸起，用 WBI-Fox X-射线检查系统检查凸起。没有发现凸起中的空隙。

[0067] 采用上述 AAS 法测量锡-银凸起的银含量。凸起含有平均 2.74 重量%银。

[0068] 实施例 5

[0069] 通过以下方式制备电解液组合物，于 30°C 将 50 克 / 升来自甲磺酸锡的锡、0.4 克 / 升来自甲磺酸银的银、67.5 克 / 升的 70% 甲磺酸、2.7 克 / 升 3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、1 克 / 升乙基麦芽酚、4 克 / 升乙氧基化双酚 A (13 个环氧乙烷单元)、50 毫克 / 升五羟基黄酮、1 克 / 升氢醌单磺酸钾盐和去离子水（余量）混合。于 25°C ，在空气鼓泡下将 300 毫升电解液置于 1000 毫升量筒。产生 20 立方厘米泡沫。将薄膜电池中的一片钢制薄膜电池测试板浸在所述组合物中，以 3A 电流镀覆 2 分钟制得一层锡-银。可达到的最高沉积速率为 5.3 微米 / 分钟。

[0070] 实施例 6 (比较例)

[0071] 通过以下方式制备常规电解液组合物：于 30°C ，将 20 克 / 升来自甲磺酸锡的锡、0.5 克 / 升来自甲磺酸银的银、150 克 / 升 70% 甲磺酸、2 克 / 升 3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、4 克 / 升乙氧基化壬基酚 (14 个环氧乙烷单元) 和去离子水（余量）混合。于 25°C ，在空气鼓泡下将 300 毫升电解液置于 1000 毫升量筒。产生稳定的 600 立方厘米泡沫。将薄膜电池中的一片钢制薄膜电池测试板浸在所述组合物中，以 3A 电流镀覆 2 分钟制得一层锡-银。可达到的最高沉积速率为 2.4 微米 / 分钟。与实施例 5 的电解液组合物相比，该常规电解液组合物形成不希望水平的泡沫。此外，实施例 5 的电解组合物的沉积速率大于常规组合物的沉积速率。

[0072] 实施例 7 (比较例)

[0073] 通过以下方式制备常规电解液组合物：于 30°C ，将 20 克 / 升来自甲磺酸锡的锡、0.4 克 / 升来自甲磺酸银的银、70 克 / 升甲磺酸、8 克 / 升 3,6-二硫杂-1,8-辛二醇、1 克 / 升乙基麦芽酚、4 克 / 升乙氧基化双酚 A (13 个环氧乙烷单元) 和去离子水（余量）混合。4x 4 厘米的铜籽晶晶片片段具有光刻胶形成图案的直径为 120 微米、深 50 微米的通孔，将该晶片片段浸在玻璃容器中的该组合物中，以 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度镀覆一层锡-银。用 Hitachi 扫描电子显微镜检查形成的锡-银层形态。该层为光滑、致密并且无结节。但是在 Zeiss Axiovert 100A 光学显微镜下该锡-银层不均匀。因此，与由常规合金制得的锡-银层相比，由实施例 1-4 的锡合金组合物制得的锡-银层改进了锡-银形态。