



(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 I740849 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：105132024

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : C23C28/02 (2006.01)

C25D5/10 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/06 歐洲專利局 15188618.1

(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：瓦茲寧 葛瑞高瑞 VAZHENIN, GRIGORY (RU)；史派林 詹 SPERLING, JAN (DE)；派皮爾 史黛芬 PIEPER, STEFAN (DE)；凱斯特蘭妮 毛羅 CASTELLANI, MAURO (CH)；克柏斯 安卓亞斯 KIRBS, ANDREAS (DE)；羅德 迪爾克 ROHDE, DIRK (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

Q. Huang et al., 2011. Electrodeposition of Indium on Copper for CIS and CIGS Solar Cell Applications, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 158, No. 2, page: D57-D61.

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 35 頁

(54)名稱

沉積銦或銦合金之方法及電子物件

(57)摘要

本發明係關於用於沉積銦或銦合金之方法及藉由該方法所獲得之物件，其中該方法包含以下步驟：i.提供具有至少一個金屬或金屬合金表面之基板；ii.將第一銦或銦合金層沉積於該表面之至少一部分上，由此由該金屬或金屬合金表面之一部分及該第一銦或銦合金層之一部分形成組成相層；iii.部分地或完全移除未形成該組成相層之該第一銦或銦合金層之部分；iv.將第二銦或銦合金層沉積於步驟 iii.中所獲得之該表面之至少一部分上。

The present invention deals with a process for deposition of indium or indium alloys and an article obtained by the process, wherein the process comprises the steps i. providing a substrate having at least one metal or metal alloy surface; ii. depositing a first indium or indium alloy layer on at least one portion of said surface whereby a composed phase layer is formed of a part of the metal or metal alloy surface and a part of the first indium or indium alloy layer; iii. removing partially or wholly the part of the first indium or indium alloy layer which has not been formed into the composed phase layer; iv. depositing a second indium or indium alloy layer on the at least one portion of the surface obtained in step iii.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100:基板

100a:金屬或金屬合金表面

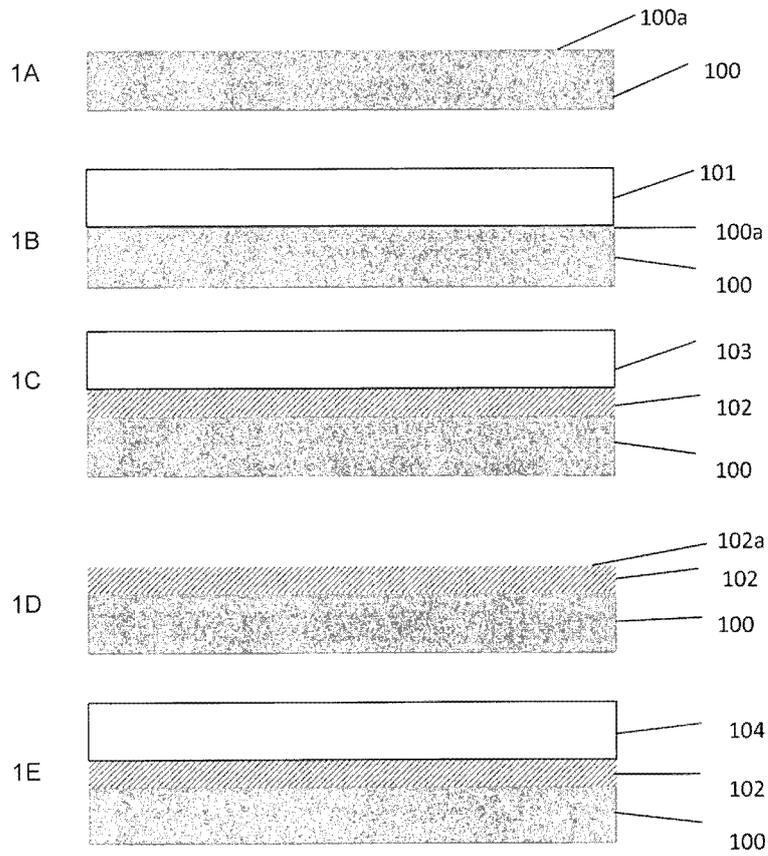
101:第一銦或銦合金層

102:組成相層

102a:表面

103:第一銦或銦合金層

104:第二銦或銦合金層



【圖1】



I740849

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

沉積銦或銦合金之方法及電子物件

## 【英文發明名稱】

PROCESS FOR INDIUM OR INDIUM ALLOY DEPOSITION AND  
ELECTRONIC ARTICLE

## 【中文】

本發明係關於用於沉積銦或銦合金之方法及藉由該方法所獲得之物件，其中該方法包含以下步驟：

- i. 提供具有至少一個金屬或金屬合金表面之基板；
- ii. 將第一銦或銦合金層沉積於該表面之至少一部分上，由此由該金屬或金屬合金表面之一部分及該第一銦或銦合金層之一部分形成組成相層；
- iii. 部分地或完全移除未形成該組成相層之該第一銦或銦合金層之部分；
- iv. 將第二銦或銦合金層沉積於步驟iii.中所獲得之該表面之至少一部分上。

## 【英文】

The present invention deals with a process for deposition of indium or indium alloys and an article obtained by the process, wherein the process comprises the steps

- i. providing a substrate having at least one metal or metal alloy surface;

- ii. depositing a first indium or indium alloy layer on at least one portion of said surface whereby a composed phase layer is formed of a part of the metal or metal alloy surface and a part of the first indium or indium alloy layer;
- iii. removing partially or wholly the part of the first indium or indium alloy layer which has not been formed into the composed phase layer;
- iv. depositing a second indium or indium alloy layer on the at least one portion of the surface obtained in step iii.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

|      |           |
|------|-----------|
| 100  | 基板        |
| 100a | 金屬或金屬合金表面 |
| 101  | 第一銻或銻合金層  |
| 102  | 組成相層      |
| 102a | 表面        |
| 103  | 第一銻或銻合金層  |
| 104  | 第二銻或銻合金層  |

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

沉積銻或銻合金之方法及電子物件

### 【英文發明名稱】

PROCESS FOR INDIUM OR INDIUM ALLOY DEPOSITION AND  
ELECTRONIC ARTICLE

### 【技術領域】

本發明係關於沉積銻或銻合金之方法及藉由該方法獲得之物件。本發明進一步係關於所形成之極平滑及有光澤之銻或銻合金層之形成及該等層於電子及半導體設備中之用途。本發明具體而言係關於用於電子及半導體工業中之互連，例如倒裝晶片、捲帶式自動接合及諸如此類。

### 【先前技術】

銻由於其獨特物理性質而係眾多行業中非常合意之金屬。舉例而言，其足夠柔軟使得其易於變形且填充於兩個配合件之間之微結構中，其具有低熔融溫度(156°C)及高導熱率。此等性質使銻能夠用於電子及相關工業中之各種用途。

舉例而言，銻可用作熱界面材料(TIM)。TIM對於保護電子裝置(例如積體電路(IC))及主動半導體裝置(例如微處理器)免於超過其操作溫度極限甚為關鍵。其使得能夠將熱發生裝置(例如矽半導體)接合至散熱器或熱擴散器(例如銅及鋁組件)而不產生過度熱障壁。TIM亦可用於構成整體熱阻抗路徑之散熱器或熱擴散器堆疊之其他組件之總成中。

有效熱路徑之形成係TIM之重要性質。熱路徑可在穿過TIM之有效導熱率方面進行闡述。TIM之有效導熱率主要歸因於TIM間界面之完整性及

熱擴散器以及TIM之(固有)體導熱率。各種其他性質對於TIM亦重要，此端視具體應用而定，例如：在連結兩種材料時使熱膨脹應力鬆弛之能力(亦稱為「順從性」)、形成在熱循環期間穩定之機械可靠連結之能力、對濕度及溫度改變之敏感性之缺乏、製造可行性及成本。

業內早已建立銻之電解沉積。已知銻之電解沉積具有各種技術缺點。銻易於在寬pH範圍內以氫氧化物或氧化物形式自水溶液沉澱，此通常需要採用強螯合劑及/或強鹼性或酸性電鍍浴。US 2,497,988揭示使用氰化物作為添加劑之電解銻沉積製程。由於氰化物之毒性，故其使用非常不期望。採用各種螯合劑(例如草酸鹽)之鹼性製程尤其報導於US 2,287,948及US 2,426,624中。然而，鹼性介質不能用於印刷電路製造及半導體之稍後階段中，此乃因焊接遮罩及光阻劑對此等處理不穩定。酸性銻電鍍浴例示性地教示於US 2,458,839中。但是，使用其所形成之沉積物不均勻且通常具有島狀結構，此使其在亞微米時代無用。然而，由於現今之電子工業中增加之微型化要求，故該等製程由於需要亞微米銻或銻合金層而不適用。

為防止上文所提及之島狀結構，US 8,092,667教示多步驟製程。首先，形成由銻及/或鎳以及硫、硒或另一金屬(例如銅)組成之中間層且然後將鎳、銻或其合金電解沉積於該中間層上。儘管該製程可提供薄至500 nm之銻層，但此製程極為費時。其中所教示之方法需要一種以上電鍍浴，此係不期望的，此乃因其增加處理時間且延長所需生產線且因此增加所製造組件之成本。此外，由於所需中間層係由與其他元素之合金製得，故不能提供極平滑且純銻層。

用於電解銻沉積於銅上之製程報導於Journal of the Electrochemical Society 2011，第158卷(2)，第D57-D61頁中。所報導銻之沉積遵循斯特蘭

斯基-克拉斯坦諾夫(Stranski-Krastanov)生長行為，儘管係以稍加修改之方式。其中所揭示之製程使得快速形成高達50 nm之金屬間層，然後於其上形成由銻組成之島狀結構。然而，其中所述製程不容許形成平滑亞微米銻層。藉由所揭示方法不能提供在50 nm或100 nm至小於1  $\mu\text{m}$ 或小於500 nm範圍內之銻或銻合金層厚度。此外，揭示內容僅提出銅作為基板，但銅極少作為基板使用。電子工業通常將障壁層施加於銅線或觸點之頂部上以防止銅之電遷移。銅之此遷移傾向對電子組件之壽命造成嚴重風險。

銻電解沉積期間之氫釋出係與其相關之另一問題。氫釋出應最小化，此乃因氫氣係可燃氣體且氫氣之形成與銻之沉積係競爭反應且從而降低銻沉積製程之效率。US 8,460,533 B2教示使用聚合氫氣清除劑之銻電鍍浴。聚合氫氣清除劑係表氯醇之加成聚合物，其使用由於其高毒性而係不期望的。此外，不期望針對各技術問題而提供個別浴調配物。

### **本發明之目標**

本發明之目標係提供用於將平滑銻或銻合金層沉積於金屬或金屬合金上、尤其鎳及鎳合金上之方法。

本發明之另一目標係提供銻或銻合金沉積方法，其使用習用銻或銻合金電鍍浴改良銻或銻合金層之外觀，例如光澤及/或平滑度。

本發明之又一目標係提供用於倒裝晶片及焊料凸塊之由銻或銻合金製得之可靠接合位點。

本發明之另一目標係提供克服先前技術侷限性之有效銻或銻合金沉積方法。

### **【發明內容】**

該等目標係藉由使用根據獨立項之方法及物件而解決。附屬項中提及

較佳實施例。

### 【圖式簡單說明】

圖1顯示本發明方法之非限制性示意圖。

圖2顯示銻或銻合金電鍍浴之示意性電流-電壓曲線。

圖3顯示實例1中所用銻電鍍浴之電流-電壓曲線。

圖4顯示使用習用銻沉積製程處理之鍍表面之表面形貌。圖4A顯示圖解說明具有藉由單一步驟電鍍(如業內習用地實施)所形成之銻沉積物之該鍍表面之俯視圖；圖4B顯示自側視之同一試樣。

圖5顯示採用本發明方法將銻沉積於其上之鍍表面之表面形貌。圖5A再次顯示頂視圖，圖5B顯示鍍表面之各別側視圖。

### 【實施方式】

本發明用於沉積銻或銻合金之方法包含以下步驟：

- i. 提供具有至少一個金屬或金屬合金表面之基板；
- ii. 將第一銻或銻合金層沉積於該表面之至少一部分上，由此由金屬或金屬合金表面之一部分及第一銻或銻合金層之一部分形成組成相層；
- iii. 部分地或完全移除未形成組成相層之第一銻或銻合金層之部分；
- iv. 將第二銻或銻合金層沉積於步驟iii中所獲得表面之至少一部分上。

該等步驟係以上文所給出之順序實施。

此說明書中之所有電位均關於銀/氯化銀電極而給出，其中3 mol/L KCl作為電解液( $\text{Ag}^+ | \text{AgCl}$ )。除非另外闡明，否則此說明書通篇之百分比係重量百分比(wt.-%)。除非另外闡明，否則此說明書中給出之濃度係指整

個溶液之體積。本文中之術語「沉積」欲包括術語「電鍍(plating)」，其定義為自電鍍浴之沉積製程。術語「電解」有時在業內與「電鍍(galvanic)」在業內同義地使用或此等製程有時稱為「電沉積」。術語「電位」及「電壓」在本文中可互換使用。本文中給出之層厚度值係指平均層厚度值，如藉由XRF可獲得。

如圖1A中所示，提供具有至少一個金屬或金屬合金表面(100a)之基板(100)。通常用於本發明中之基板係印刷電路板、晶圓基板、IC (積體電路) 基板、晶片載體、電路載體、互連裝置及顯示裝置。

用於本發明中之基板包含至少一個金屬或金屬合金表面。該至少一個金屬或金屬合金表面通常係外層或對於沉積製程其他方面可接近之層。因此，術語「一個金屬或金屬合金表面」及「一個金屬或金屬合金層」具有相同含義。

該至少一個金屬或金屬合金表面較佳包含選自由鎳、鋁、鉍、鈷、銅、鎳、金、鉛、鈺、銀、錫、鈦、鉭、鎢、鋅及以上所提及者之合金組成之群之一或一者以上或由其組成。

合金意欲尤其包括至少由該等金屬中之兩者或更多者形成之合金；該等金屬中之一或一者以上與磷、硼或磷及硼之合金；以及該等金屬之各別氮化物及矽化物。由於銅及銅合金之遷移傾向，故更佳至少一個金屬或金屬合金表面不由銅或其合金組成。

至少一個金屬或金屬合金表面更佳包含選自由鎳、鈷、鈺、鈦、鉭、鎢或以上所提及者之合金組成之群之一或一者以上或由其組成。在半導體及電子工業中，該等金屬或金屬合金通常用作銅線或觸點上之障壁層以防止銅自銅線及觸點熱遷移或電遷移。

用於本發明中之至少一個金屬或金屬合金表面最佳包含鎳或選自由以下組成之群之以下鎳合金中之一者：鎳磷合金、鎳硼合金、鎳鎢磷合金、鎳鎢硼合金、鎳鎢磷硼合金、鎳鉬磷合金、鎳鉬硼合金、鎳鉬磷硼合金、鎳錳磷合金、鎳錳硼合金及鎳錳磷硼合金，或由其組成。上文所概述之較佳者尤其係由於較佳金屬及金屬合金顯示增加之本發明方法之效應之事實。

此上下文中之金屬表面(例如鎳表面)意指純金屬表面(忽視通常存在於技術原材料中之任何痕量雜質)。純金屬表面通常包含至少99 wt.-%之各別金屬。上文所提及之合金通常包含多於95 wt.-%之形成合金之該等元素，較佳多於99 wt.-%。

本發明方法視情況包含其他步驟

i.a.至少一個金屬或金屬合金表面之預處理。

金屬或金屬合金表面之預處理為業內所知。此預處理涵蓋(但不限於)清潔及蝕刻。

清潔步驟使用水溶液，其可為酸性或鹼性且視情況包含表面活性劑及/或共溶劑(例如乙二醇)。蝕刻步驟主要採用溫和氧化性酸性溶液，例如1 mol/L硫酸連同氧化劑(如過氧化氫)。此等蝕刻步驟尤其用於移除金屬或金屬合金表面上之氧化物層或有機殘留物。

可選步驟i.a.在步驟i.與ii之間包括於本發明方法中。

本發明方法視情況包含以下步驟：

- 開路電位之測定。

開路電位係在無電位或電流施加至單元時工作電極相對於參照電極之電位。

測定開路電位(OCP)係有用的，此乃因其取決於各種因素，例如鋼或鋼合金電鍍浴之確切組成、金屬或金屬合金表面、鋼或鋼合金電鍍浴之pH及鋼或鋼合金電鍍浴之溫度。

開路電位可藉由熟習此項技術者已知之標準分析方式來測定。可用分析工具係循環伏安法及線性伏安法。開路電位係電流-電壓曲線與電位曲線之交叉點。開路電位尤其定義於 C. G. Zoski, 「Handbook of Electrochemistry」, Elsevier, Oxford, 第1版, 2007, 第4頁中。或者, 開路電位可如 K. B. Oldham, J. C. Myland, 「Fundamentals of Electrochemical Science」, Academic Press, San Diego, 第1版, 1994, 第68-69頁中所述來定義及獲得。

測定開路電位係有利的，此乃因可從而選擇用於沉積及移除鋼或鋼合金之理想電位值，使得總製程更有效。若開路電位對於既定製程順序而言係已知的，則無需重新測定。此意味著若製程一旦運行，則不需要再次測定開路電位(前提係應用類似或相同條件)。

開路電位之測定可在步驟i.與ii.之間及/或在步驟ii.與iii.之間及/或在步驟iii.與iv.之間及/或在步驟iv.與步驟v.之間及/或在步驟v.與vi.之間用於本發明方法中。在i.與ii.之間及/或在步驟ii.與iii.之間使用測定開路電位之步驟通常係足夠且因此較佳的。

在測定開路電位期間，可獲得電流-電壓曲線(亦稱為電流-對-電壓曲線)。

在步驟ii.中，將第一鋼或鋼合金層沉積於步驟i.中所提供之金屬或金屬合金表面之至少一部分上。此圖解說明於圖1B中。繪示具有至少一個金屬或金屬合金表面(100a)之基板(100)，其中第一鋼或鋼合金層(101)於該表

面上。

藉由將第一鈳或鈳合金層沉積於金屬或金屬合金表面之至少一部分上來形成組成相層。此組成相層係由表面之金屬或金屬合金之一部分及沉積於其上之第一鈳或鈳合金層之一部分形成。組成相層可係金屬間相，該等組份或其組合之一種物理混合物。較佳地，組成相層係或至少包含所沉積鈳或鈳合金及鈳或鈳合金沉積於其上之金屬或金屬合金表面之金屬間相。組成相層(例如金屬間相)通常藉由該等材料中之一或多者擴散於另一者中在所沉積第一鈳或鈳合金層及該表面之金屬或金屬合金之相邊界處形成。組成相層包含至少鈳及金屬或金屬合金表面之金屬或金屬合金。在沉積鈳合金之情形下，組成相層視情況包含可還原金屬離子之第二源(呈其各別金屬形式)。

在將第一鈳或鈳合金層沉積於金屬或金屬合金表面之至少一部分上期間及此後即刻形成由鈳或鈳合金及金屬或金屬合金表面形成之組成相層。此顯示於圖1C中。繪示具有至少一個金屬或金屬合金表面(100a)之基板(100)，其中組成相層(102)於第一鈳或鈳合金層(103)之部分與金屬或金屬合金之部分(其未轉化為/形成組成相層)之間。

組成相層之形成速率尤其取決於用於本發明方法中之金屬或金屬合金表面。在障壁層(例如由鎳或鎳合金製得之彼等)之情形中，電化學實驗強烈表明金屬間相之形成。此完全未預期，此乃因已知鎳及鎳合金係具有極低遷移傾向之障壁層且例如鎳及鈳在經受如本發明方法中存在之條件(具體而言溫度)時不形成金屬間相。

較佳地，由鈳或鈳合金及金屬或金屬合金形成之組成相層之層厚度在0.1 nm至100 nm、較佳1 nm至50 nm範圍內。

步驟ii.中所獲得之組成相層及第一鈳或鈳合金層之組合厚度較佳在0.1 nm至500 nm、更佳1 nm至400 nm且甚至更佳5 nm至350 nm範圍內。

在實施本發明方法之步驟iii.之前，可等待某一時間段直至金屬間相之形成減慢或完全停止為止。

發現組成相層在其物理性質方面顯著不同於未形成組成相層之第一鈳或鈳合金層及金屬或金屬合金表面。組成相層有時具有不同色彩。組成相層通常可較以上所提及二者中之任一者更有光澤且/或更平滑。該等發現表明組成相層通常係金屬間相。

步驟ii.中之鈳或鈳合金之沉積較佳藉由電解鈳或鈳合金沉積製程實施。因此，本發明方法包含其他步驟ii.a.至ii.c.。

ii.a. 提供鈳或鈳合金電鍍浴；

ii.b. 使鈳或鈳合金電鍍浴與金屬或金屬合金表面接觸；及

ii.c. 在基板與至少一個陽極之間施加電流且藉此將鈳或鈳合金沉積於基板之金屬或金屬合金表面之至少一部分上。

步驟ii.a.可包括在本發明方法中步驟ii.b.之前之任何階段。步驟ii.b.及ii.c.包括在本發明方法中之步驟ii.期間。步驟ii.c.通常不會在步驟ii.b.之前開始。

對於該電解鈳或鈳合金沉積製程，提供鈳或鈳合金電鍍浴。可使用任何習用鈳或鈳合金電鍍浴。可用鈳或鈳合金電鍍浴可參見US 2,458,839、US 8,460,533及EP 2245216。

通常，鈳或鈳合金電鍍浴包含至少一種鈳離子源及至少一種酸及視情況選自以下之其他組份：至少一種鹵素離子源、至少一種表面活性劑、至少一種鈳離子之螯合劑、至少一種整平劑、至少一種載劑、至少一種增亮

劑及至少一種可還原金屬離子之第二源。

熟習此項技術者已知自電鍍浴沉積之任何層之性質尤其取決於電鍍浴中之添加劑。因此，熟習此項技術者將選擇適宜添加劑以自本文中揭示內容改良性質。對於既定銻或銻合金電鍍浴，本發明方法產生經改良之平滑度及/或光澤之銻或銻合金層。

該銻或銻合金電鍍浴係水溶液。術語「水溶液」意指在溶液中為溶劑之佔優勢之液體介質係水。可添加可與水混溶之其他液體(例如醇)及可與水混溶之其他極性有機液體。

可藉由將所有組份溶解於水性液體介質、較佳水中來製備銻或銻合金電鍍浴。

銻或銻合金電鍍浴包含至少一種銻離子源。適宜銻離子源係水溶性銻鹽及水溶性銻複合物。此等銻離子源包括(但不限於)諸如甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸等烷烴磺酸之銻鹽；諸如苯磺酸及甲苯磺酸等芳族磺酸之銻鹽；胺基磺酸之鹽；硫酸鹽；銻之氯化物鹽及溴化物鹽；硝酸鹽；氫氧化物鹽；氧化銻；氟硼酸鹽；諸如以下羧酸之銻鹽：檸檬酸、乙醯乙酸、乙醛酸、丙酮酸、乙醇酸、丙二酸、羥胺酸、亞胺基二乙酸、水楊酸、甘油酸、琥珀酸、蘋果酸、酒石酸、羥丁酸；諸如以下胺基酸之銻鹽：精胺酸、天冬胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、甘胺酸、麩醯胺酸、白胺酸、離胺酸、蘇胺酸、異白胺酸及纈胺酸。較佳地，銻離子源係硫酸、胺基磺酸、烷烴磺酸、芳族磺酸及羧酸之銻鹽中之一或一者以上。更佳地，銻離子源係硫酸及烷烴磺酸之銻鹽中之一或一者以上。銻或銻合金電鍍浴中銻離子之濃度較佳在2.5 g/L至100 g/L、較佳5 g/L至50 g/L、更佳10 g/L至30 g/L範圍內。

銻或銻合金電鍍浴包含至少一種酸及/或其鹽以提供7或更小之pH、較

佳-1或0至3之pH。此等酸包括(但不限於)烷烴磺酸，例如甲磺酸、乙磺酸；芳基磺酸，例如苯磺酸、甲苯磺酸；胺基磺酸；硫酸；鹽酸；氫溴酸；氟硼酸；硼酸；羧酸，例如檸檬酸、乙醯乙酸、乙醛酸、丙酮酸、乙醇酸、丙二酸、羥胺酸、亞胺基二乙酸、水楊酸、甘油酸、琥珀酸、蘋果酸、酒石酸及羥丁酸；胺基酸，例如精胺酸、天冬胺酸、天冬醯胺、麩胺酸、甘胺酸、麩醯胺酸、白胺酸、離胺酸、蘇胺酸、異白胺酸及纈胺酸。亦可使用一種或一種以上上文所提及酸之相應鹽。通常，一種或一種以上烷烴磺酸、芳基磺酸及羧酸以酸或其鹽之形式使用。更通常而言，使用一種或一種以上烷烴磺酸及芳基磺酸或其相應鹽。一種或一種以上酸或其鹽之濃度在0.1 mol/L至2 mol/L、較佳0.2mol/L至1.5 mol/L、更佳0.3 mol/L至1.25 mol/L範圍內。

或者，銲或銲合金電鍍浴為鹼性且具有大於7之pH。銲或銲合金電鍍浴從而包含至少一種鹼。任何鹼只要其將氫氧根離子釋放於銲或銲合金電鍍浴中即可使用。適宜鹼係鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽及氨。較佳地，銲或銲合金電鍍浴為酸性，此乃因此防止焊接遮罩及光阻劑損壞。

銲或銲合金電鍍浴視情況包含至少一種鹵素離子源。此等鹵素離子源係釋放鹵素離子於水性介質中之水溶性鹵化物鹽或鹵化物複合物。尤其適宜者係鹼金屬鹵化物鹽及鹵化氫。鹵化氫亦可充當酸，且若用於銲或銲合金電鍍浴中，則涉及其雙功能性。氯離子為較佳。鹵素離子之濃度係根據銲或銲合金電鍍浴中銲離子之濃度來選擇。鹵素離子之濃度在1莫耳當量鹵素離子對銲離子至10莫耳當量鹵素離子對銲離子之範圍內。

銲或銲合金電鍍浴視情況包含至少一種表面活性劑。可使用與組合物之其他組份相容之任何表面活性劑。至少一種可選表面活性劑係選自非離

子、陽離子、陰離子及兩性表面活性劑。此等可選表面活性劑以習用量包括於鋼或鋼合金電鍍浴中。較佳地，其以0.1 g/L至20 g/L、較佳0.5 g/L至10 g/L之量包括於鋼或鋼合金電鍍浴中。其市面有售且可自揭示於文獻中之製程製備。

鋼或鋼合金電鍍浴視情況包含至少一種鋼離子之螯合劑。此等鋼離子之螯合劑包括(但不限於)羧酸，例如丙二酸及酒石酸；羥基羧酸，例如檸檬酸及蘋果酸及其鹽。亦可使用更強之鋼離子之螯合劑，例如乙二胺四乙酸(EDTA)。鋼離子之螯合劑可單獨使用或可使用其組合。舉例而言，變化量之相對強螯合劑(例如EDTA)可與變化量之一或多種較弱螯合劑(例如丙二酸、檸檬酸、蘋果酸及酒石酸)組合使用以控制可用於電鍍之鋼之量。可以習用量使用鋼離子之螯合劑。通常，鋼離子之螯合劑係以0.001 mol/L至3 mol/L之濃度使用。

根據US 2,458,839之教示內容，可添加葡萄糖以改良鋼或鋼合金電鍍浴之均鍍能力及/或所形成鋼或鋼合金層之精細度。

鋼或鋼合金電鍍浴視情況包含至少一種整平劑。整平劑包括(但不限於)聚伸烷基二醇醚。此等醚包括(但不限於)二甲基聚乙二醇醚、二-第三丁基聚乙二醇醚、聚乙二醇/聚丙二醇二甲醚(混合或嵌段共聚物)及辛基單甲基聚伸烷基醚(混合或嵌段共聚物)。以習用量包括此等整平劑。通常，以100 µg/L至500 µg/L之量包括此等整平劑。

鋼或鋼合金電鍍浴視情況包含至少一種載劑。載劑包括(但不限於)啡啉及其衍生物，例如1,10-啡啉；三乙醇胺及其衍生物，例如十二烷基硫酸三乙醇胺；十二烷基硫酸鈉及乙氧基化十二烷基硫酸銨；聚乙烯亞胺及其衍生物，例如羥丙基聚烯亞胺(HPPEI-200)；及烷氧基化聚合物。此等載

劑以習用量包括於鋼或鋼合金電鍍浴中。通常，以200 mg/L至5000 mg/L之量包括載劑。

鋼或鋼合金電鍍浴視情況包含至少一種增亮劑。增亮劑包括(但不限於)：3-(苯并噻唑基-2-硫基)-丙磺酸、3-巰基丙-1-磺酸、伸乙基二硫基二丙基磺酸、雙-(對磺基苯基)-二硫化物、雙-( $\omega$ -磺基丁基)-二硫化物、雙-( $\omega$ -磺基羥丙基)-二硫化物、雙-( $\omega$ -磺基丙基)-二硫化物、雙-( $\omega$ -磺基丙基)-硫化物、甲基-( $\omega$ -磺基丙基)-二硫化物、甲基-( $\omega$ -磺基丙基)-三硫化物、O-乙基-二硫代碳酸-S-( $\omega$ -磺基丙基)-酯、硫代乙醇酸、硫代磷酸-O-乙基-雙-( $\omega$ -磺基丙基)-酯、3-N,N-二甲基胺基二硫基胺基甲醯基-1-丙磺酸、3,3'-硫基雙(1-丙磺酸)、硫代磷酸-參-( $\omega$ -磺基丙基)-酯及其相應鹽。通常，以0.01 mg/L至100 mg/L、較佳0.05 mg/L至10 mg/L之量包括增亮劑。

鋼或鋼合金電鍍浴視情況包含至少一種可還原金屬離子之第二源。可還原金屬離子係其在所提供條件下可還原且從而其與鋼一起沉積而形成鋼合金之金屬離子。此等可還原金屬離子之第二源較佳選自由鋁、鈹、銅、鎳、金、鉛、鎳、銀、錫、鎢及鋅組成之群。更佳地，其選自金、鈹、銀及錫。可還原金屬離子之第二源可以水溶性金屬鹽或水溶性金屬複合物之形式添加至鋼或鋼合金電鍍浴中。此等水溶性金屬鹽及複合物係眾所周知的。許多為市面有售或可自文獻中之說明書製備。水溶性金屬鹽及/或複合物以足以形成具有1 wt.-%至5 wt.-%或例如2 wt.-%至4 wt.-%之合金金屬之鋼合金之量添加至鋼或鋼合金電鍍浴中。通常，水溶性金屬鹽係以使得鋼合金具有1 wt.-%至3 wt.-%之合金金屬之量添加至鋼組合物中。

3 wt.-%或更少之量之合金金屬之數量可改良TIM高溫抗腐蝕性及對基板(例如矽晶片及尤其倒裝晶片)之潤濕及接合。此外，合金金屬(例如

銀、鈹及錫)可與鈳形成低熔點共熔體，使其甚至更可用於焊接應用。至少一種可還原金屬離子之第二源視情況以0.01 g/L至15 g/L或例如0.1 g/L至10 g/L或例如1 g/L至5 g/L之量包括於鈳組合物中。

較佳鈳或鈳合金電鍍浴僅包含鈳離子且無其他故意添加之可還原金屬離子，此乃因此促進沉積製程(忽視通常存在於技術原材料中之痕量雜質)。此應意指在本發明之此較佳實施例之上下文中，99 wt.-%或更多之可還原金屬離子係鈳離子。此通常促進沉積及剝離製程，此乃因其他可還原金屬離子可對個別沉積及剝離步驟之電位有影響。

本發明製程期間鈳或鈳合金電鍍浴之溫度在鈳或鈳合金電鍍浴之熔點至沸點範圍內。通常，自-20°C至80°C，較佳自5°C至50°C，更佳自10°C至40°C，甚至更佳自15°C至35°C。

在本發明製程期間，較佳攪動鈳或鈳合金電鍍浴。攪動可藉由以下來提供：氣體進料，例如空氣或惰性氣體；液體進料，例如用以補充鈳或鈳合金電鍍浴之組份之彼等；攪拌；移動鈳或鈳合金電鍍浴中之至少一個基板或至少一個電極或藉由任何業內已知之其他方式。

金屬或金屬合金表面可藉由任何業內已知方式與鈳或鈳合金電鍍浴接觸。較佳地，藉由將基板浸漬於鈳或鈳合金電鍍浴中來接觸以促進製程。

然後，在步驟ii.c.期間實施鈳或鈳合金之沉積。

ii.c. 在基板與至少一個陽極之間施加電流。

步驟ii.中之鈳或鈳合金之電解沉積係使用較開路電位更偏陰極的電位之恒電位鈳沉積製程。

用於電解沉積鈳或鈳合金之較佳電位在-0.8 V至-1.4 V、甚至更佳-0.85 V至-1.3 V、又甚至更佳-0.9 V至-1.2 V之範圍內。

電解沉積銼或銼合金之時間端視各種因素而定，例如用於沉積之銼或銼合金電鍍浴、溫度及電位。用於電解沉積銼或銼合金之時間較佳在0.1秒至60秒、更佳1秒至45秒、甚至更佳5秒至30秒範圍內。此持續時間足以於金屬或金屬合金表面上提供第一銼或銼合金層，此然後立即導致所沉積銼或銼合金及金屬或金屬合金表面之組成相層之形成。較長電鍍時間(儘管係可能的)產生較厚第一銼或銼合金層，其不會產生任何有益效應，而必須在隨後步驟iii.中移除。太長電鍍時間亦產生具有高粗糙度值之島狀銼或銼合金結構(除非其在隨後步驟中移除)。

較佳地，本發明製程中使用可溶性銼陽極，此乃因其用於補充銼離子且從而使該等離子之濃度保持在用於有效銼沉積之可接受之量。

然後，在步驟iii.中將未形成組成相層之第一銼或銼合金層之部分部分地或完全移除。在圖1D中，顯示完全移除未形成組成相層之第一銼或銼合金層。具有至少一個金屬或金屬合金表面之基板(100) (於此圖中未突出顯示)由組成相層(102)覆蓋。

步驟iii.中所獲得表面(102a)之特徵在於其粗糙度低於第一銼或銼合金層(例如圖1C中之103)。

步驟iii.中未形成組成相層之第一銼或銼合金層之至少一部分之移除較佳係電解剝離製程。在本發明之上下文中，剝離意指銼或銼合金層之金屬銼或銼合金之電化學溶解，此使其轉變為溶解之銼離子(及在剝離銼合金之情形下可能其他離子)。未形成組成相層之(至少一部分之)第一銼或銼合金層之剝離係恒電流剝離製程或恒電位剝離製程。較佳地，使用恒電位剝離製程，此乃因此消除非故意地剝離步驟ii.中所形成之組成相層之風險，尤其在形成金屬間相之情形下。有利的是，在步驟ii.中所形成之組成相層

係金屬間相之情形下，降低非故意地將其剝離之風險，此乃因用於剝離金屬間相之所需電位通常比用於剝離鋼或鋼合金所需之電位更偏陽極。此容許促進之製程控制。因此，較佳在製程之步驟iii.中未實質上移除組成相層。在本發明之上下文中，未實質上移除應理解為在步驟iii.後多於90 wt.-%之組成相層保留，更佳多於95 wt.-%、又甚至更佳多於99 wt.-%、最佳全部之組成相層在步驟iii.後保留。

有利的，使用恒電位剝離製程促進本發明製程且使得無需此步驟之嚴格製程控制(例如時間控制)。

如上文所概述，移除組成相層、尤其對於金屬間相所需之電位具有比剝離鋼所需之電位更偏陽極的電位。

通常，恒電位剝離製程使用在0 V至-0.6 V、較佳-0.2 V至-0.4 V範圍內之電位。

剝離製程之所需時間取決於各種參數，例如欲移除之鋼或鋼合金之量(即鋼或鋼合金層厚度)及所施加電位。用於電解剝離製程之時間較佳在0.1秒直至移除未形成組成相層之實質上所有鋼為止之範圍內。在此上下文中，實質上所有鋼意指90 wt.-%或更多、較佳95 wt.-%或更多、更佳99 wt.-%或更多之未形成組成相層之鋼。較佳在步驟iii.中移除至少90 wt.-%之未形成組成相層之鋼或鋼合金；更佳在步驟iii.中移除95 wt.-%或更多之該鋼或鋼合金、甚至更佳地其99 wt.-%或更多。尤其在形成金屬間相之情形下，後者一旦陽極電流下降(藉由電位計量測)，後者即完成。通常，0.1秒至60秒係足夠的；較佳使用1秒至45秒。更佳地，電解剝離製程之時間在5秒至30秒範圍內。

較佳地，在步驟iii.後，保留小於40 nm之未形成組成相層之鋼或鋼合

金，更佳小於20 nm、甚至更佳小於15 nm、又甚至更佳小於5 nm、尤佳小於3 nm。最佳地，在步驟iii.期間移除未形成組成相層之所有鈮或鈮合金。然後，在步驟iv.中，將第二鈮或鈮合金層沉積於步驟iii.中所獲得表面之至少一部分上。

此圖解說明於圖1E中。具有至少一個金屬或金屬合金表面之基板首先由組成相層(102)覆蓋且然後由已形成於步驟iii.中所獲得表面上之第二鈮或鈮合金層(104) (其在此圖中對應於組成相層之表面)覆蓋。

在步驟iv.中鈮或鈮合金之沉積可能由業內任何已知方式來實施。步驟iv.中鈮或鈮合金之沉積係藉由電解沉積、無電沉積、化學氣相沉積或物理氣相沉積來實施。可用之無電鈮或鈮合金電鍍浴係(例如)揭示於US 5,554,211 (A)中。

較佳地，步驟iv.中之第二鈮或鈮合金層之沉積係藉由電解沉積實施。此容許在單一鈮或鈮合金電鍍浴中運行整個製程之所有鈮或鈮合金沉積及移除步驟。較佳在單一鈮或鈮合金電鍍浴中運行本發明整個製程之所有鈮或鈮合金沉積及移除步驟，此乃因此使得總製程更有效，如例如其使生產線縮短。

類似於步驟ii.，步驟iv.可包含類似步驟iv.a至iv.c，其對應於步驟ii.a.至ii.c.或與其相同。如上文所述，步驟ii.a及iv.a之鈮或鈮合金電鍍浴較佳相同。此外，對於所有鈮或鈮合金沉積及移除步驟(包括步驟ii.及iv.)，基板可保留於鈮或鈮合金電鍍浴中。

較佳地，第二鈮或鈮合金層之電解沉積係使用比開路電位更偏陰極的電位之恒電位沉積製程。

步驟iv.中用於電解沉積第二鈮或鈮合金層之較佳電位在-0.8 V至-1.4

V、又甚至更佳-0.85 V至-1.3 V、又甚至更佳-0.9 V至-1.2 V範圍內。

步驟iv.中用於電解沉積第二銼或銼合金層之時間較佳在0.1秒直至獲得期望厚度之銼層為止之範圍內。其在較佳1秒至60秒、更佳5秒至30秒範圍內。

在本發明之較佳實施例中，步驟ii.及步驟iv.中銼或銼合金之電解沉積係使用比開路電位更偏陰極的電位之恒電位銼沉積製程。更佳地，步驟ii.中用於電解沉積銼或銼合金之電位及步驟iv.中用於電解沉積銼或銼合金之電位相同，此乃因此促進製程控制。

可選的，將步驟v.及vi.包括於本發明製程中

v. 部分地或完全移除第二銼或銼合金層；

vi. 將第三銼或銼合金沉積於步驟v.中所獲得之至少一部分表面上。

步驟v.及vi.係在步驟iv.完成後包括於製程中。在本發明之方式內，亦可能將步驟v.及vi.重複一次以上且從而形成第四、第五或任何更高階之銼或銼合金層直至獲得期望厚度之金屬間相及銼或銼合金層為止。較佳僅部分地移除第二銼或銼合金層(或任何更高階之銼或銼合金層)以積累銼或銼合金沉積。部分地意指至少20 wt.-%或40 wt.-%或60 wt.-%或80 wt.-%之步驟iv.中所沉積之銼或銼合金保留於改質之表面上。

針對步驟iii.所給出之參數可用於步驟v. (或任何其重複)。而且，用於步驟iv.之參數可用以步驟vi. (或任何其重複)。

組成相層及其上之所有銼或銼合金層之組合厚度較佳在1 nm至1000 nm、更佳50 nm至800 nm、甚至更佳100 nm至500 nm範圍內。

製程較佳包含以既定順序實施之以下步驟：

- i. 提供具有至少一個金屬或金屬合金表面之基板；
  - i.a. 視情況預處理該至少一個金屬或金屬合金表面；
  - ii. 將第一銼或銼合金層電解沉積於該表面之至少一部分上，由此由該表面之金屬或金屬合金之一部分及第一銼或銼合金層之一部分形成組成相層；
    - iii. 部分地或完全電解剝離未形成組成相層之第一銼或銼合金層；
    - iv. 將第二銼或銼合金層沉積於步驟iii.中所獲得表面之至少一部分上；
    - v. 視情況部分地或完全電解剝離第二銼或銼合金層；及
    - iv. 視情況將第三銼或銼合金層沉積於步驟v.中所獲得表面之至少一部分上。

更佳地，步驟iv.中之第二銼或銼合金層之沉積係銼或銼合金之電解沉積。此亦可應用於任何其他銼或銼合金沉積之形成(例如步驟vi.等)。

圖2顯示示意性電流-電壓曲線。在此曲線中，繪示用於電解銼或銼合金沉積及其剝離之較佳電位範圍。

步驟ii.及/或步驟iv.中之銼或銼合金之較佳電解沉積係使用比開路電位更偏陰極的電位之恒電位銼沉積製程。較佳地，電解沉積銼或銼合金所採用之電位在電流-電壓曲線之最小值至電流-電壓曲線之更偏陰極的拐點或更偏陰極的局部最大值之範圍內。曲線之最小值係比開路電位更偏陰極。藉由在上文所界定範圍中選擇電位，氫之形成最小化，此使得總製程更有效。

移除組成相層、尤其金屬間相所需之電位具有比剝離銼所需電位更偏陽極的電位。較佳地，使用具有比開路電位更偏陽極的電位之恒電位剝離

製程。用於恒電位剝離製程之電位更佳在開路電位至電流-電壓曲線與電壓軸之交叉點(其比開路電位更偏陽極)或下一局部最小值之範圍內。此較佳範圍容許選擇性剝離鈳或鈳合金層，而不會移除組成相層(或金屬間相)，此為沉積平滑鈳層所需。

意外地發現鈳或鈳合金於組成相層且尤其於金屬間相上之沉積產生平滑鈳或鈳合金沉積物。島狀結構之形成可顯著減少或完全防止(比較實例1及2)。此等平滑鈳或鈳合金沉積物可用於多種應用，尤其在電子工業中(例如倒裝晶片設備)及焊接連接之形成中。

本發明之優點係僅需要單一鈳或鈳合金電鍍浴來實施本發明之整個製程。藉由改變電位(且因此沉積/剝離之模式)，本發明之整個製程可在單一鈳或鈳合金電鍍浴中實施。

本發明方法視情況進一步包含清洗及乾燥步驟。通常使用諸如水等溶劑進行清洗。乾燥可藉由任何業內已知之方式完成，例如使基板經受熱空氣流或將其置於熱爐中。

本發明方法可用於提供具有至少一個金屬或金屬合金表面之物件，其以此順序包含：

- a)至少一個金屬或金屬合金表面；
- b)由鈳或鈳合金及來自該表面之金屬或金屬合金形成之組成相層；及
- c)藉由本發明方法形成之一或一個以上鈳或鈳合金層。

包含該層陣列之基板在本文中稱為「成品基板」。

較佳地，成品基板包含由鈳或鈳合金及來自基板之金屬或金屬合金表面之金屬或金屬合金製得之金屬間相。

成品基板中一或一個以上鈳或鈳合金層與組成相層之組合較佳具有1

nm至1000 nm、更佳50 nm至800 nm、甚至更佳100 nm至500 nm之厚度。  
成品產物係藉由本發明方法製造。

以下非限制性實例進一步說明本發明。

## 實例

### 一般程序

作為試樣，使用Ni薄片或鍍Ni之黃銅薄片，其用Galvano帶(聚氯乙烯絕緣帶(*vinyl tape*) 471，由3M Corp.提供)黏貼期望之開放面積大小。

基板(稱為「試樣」)之鍍表面覆蓋4 cm<sup>2</sup>之面積。在於其上沉積銮或銮合金之前，清潔試樣且藉由習用方式蝕刻，即除脂及藉由10% HCl軟酸洗。在此情形中無需如通常藉由Ni衝擊沉積所實施之Ni表面之強活化，此乃因在酸性銮或銮合金電鍍浴中處理試樣足以活化Ni表面。經去離子水之最後清洗後，試樣準備好使用。

### 電化學分析(涉及測定開路電位之步驟)

使用由Nova軟體控制之Autolab恒電位器(Metrohm)作為電化學研究之電源。使用3個電極設置以10 mV/s之掃描速率相對於Ag<sup>+</sup> | AgCl參照記錄電流-對-電壓曲線。

### 表面粗糙度

藉助白光干涉儀(Atos GmbH)來表徵銮或銮合金層之形貌。用於測定表面粗糙度之影像大小具有60 μm × 60 μm之面積。藉由NanoScope Analysis軟體來計算表面粗糙度。給出自形貌數據所推斷之值以對應於平均粗糙度S<sub>a</sub>。在粗糙度通常最明顯之試樣中心量測表面粗糙度。

### 層厚度

在各基板之5個點處藉由XRF使用XRF儀器Fischerscope XDV-SDD

(Helmut Fischer GmbH, Germany)來量測層厚度。藉由假定沉積物之層狀結構，可自此XRF數據計算層厚度。

### 實例1 (比較)

含有105 g/L硫酸鈉、150 g/L胺基磺酸鈉、26.4 g/L胺基磺酸、45.8 g/L氯化鈉、8.0 g/L葡萄糖及2.3 g/L三乙醇胺之水性鈉或鈉合金電鍍浴係藉由將所有組份溶解於去離子水中來製備。

在圖3中，在直接施加至試樣時，繪示上文所提及浴之電流-電壓曲線。此電流-電壓曲線用於鑑別用於沉積鈉之可用工作電位，其經測定為-1.1 V。

然後，在20°C下將具有鎳表面之基板(試樣)浸沒於該鈉或鈉合金電鍍浴中以於其上沉積鈉。用於鈉沉積之電位係-1.1 V。繼續沉積直至施加0.55 C/cm<sup>2</sup>之電荷為止。然後自鈉或鈉合金電鍍浴移除試樣，清洗並乾燥。

在此鈉沉積後，分析試樣。試樣表面具有S<sub>a</sub> = 180 nm之平均粗糙度。表面具有暗淡、無光澤之外觀。自表面形貌(圖4A)，可看出表面顯示島狀結構。存在許多高度為幾百奈米(或甚至超過1 μm)之鈉結構及許多無或極少鈉沉積之區域。

### 實例2 (本發明)

在20°C下將具有鎳表面之基板(試樣)浸入實例1之鈉或鈉合金電鍍浴中以於其上沉積鈉。用於鈉沉積之電位係-1.1 V (步驟ii.)。15秒後，電位變為-0.3 V以自組成相層剝離鈉(步驟iii.)。電流一旦變為恆定(此指示移除實質上所有未形成組成相層之鈉)，電位即再次變為-1.1 V。繼續沉積直至施加0.55 C/cm<sup>2</sup>之總電荷為止(步驟iv.)。然後自鈉或鈉合金電鍍浴移除試樣，清洗並乾燥。

自繪示於圖3中之電流-電壓曲線，可獲得用於銮之沉積及剝離之可用工作電位。在此銮沉積後，分析試樣。自目視檢查，表面較比較實例1中所獲得之試樣表面更加平坦且更加暗淡。試樣表面具有 $S_a = 111 \text{ nm}$ 之平均粗糙度。

自表面形貌，可看出該表面較比較實例之表面遠更均勻。由於銮沉積於組成相層上，故未獲得島狀結構。

### 實例3 (比較)：

重複實例1中所概述之製程且將銮沉積於具有鈦表面之基板上。使用電流-電壓曲線以確定用於沉積銮之可用工作電位，在此情形中其經測定為 $-1.4 \text{ V}$ 。此外，使用與實例1中所給出之相同參數及相同水性銮或銮合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 75.3 \text{ nm}$ 之平均粗糙度且相對表面積增加(RSAI)係13.7%。

### 實例4 (本發明)：

重複實例2中所概述之製程且將銮沉積於具有鈦表面之基板上。使用電流-電壓曲線以確定用於沉積銮之可用工作電位，在此情形中其經測定為 $-1.4 \text{ V}$ 。此外，使用與實例2中所給出之相同參數及相同水性銮或銮合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 49.1 \text{ nm}$ 之平均粗糙度且相對表面積增加(RSAI)係3.1%。

此本發明實例中所獲得之平均粗糙度比自各別比較實例3所獲得之值小約35%。

### 實例5 (比較)：

重複實例1中所概述之製程且將銮沉積於具有CoWP (鈷鎢磷合金)表面之基板上。使用電流-電壓曲線以確定用於沉積銮之可用工作電位，在此

情形中其經測定為-1.2 V。此外，使用與實例1中所給出之相同參數及相同水性銮或銮合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 80$  nm之平均粗糙度。

#### **實例6 (本發明)：**

重複實例2中所概述之製程且將銮沉積於具有CoWP (鈷鎢磷合金)表面之基板上。使用電流-電壓曲線以確定用於沉積銮之可用工作電位，在此情形中其經測定為-1.2 V。此外，使用與實例2中所給出之相同參數及相同水性銮或銮合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 61$  nm之平均粗糙度。

此本發明實例中所獲得之平均粗糙度比自各別比較實例5所獲得之值小約24%。

#### **實例7 (比較)：**

重複實例5中所概述之製程且將銮沉積於具有CoWP (鈷鎢磷合金)表面之基板上，但在此情形中用於沉積銮之工作電位設定為-1.4 V。此外，使用與實例5中所給出之相同參數及相同水性銮或銮合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 64$  nm之平均粗糙度。

#### **實例8 (本發明)：**

重複實例6中所概述之製程且將銮沉積於具有CoWP (鈷鎢磷合金)表面之基板上，但在此情形中用於沉積銮之工作電位設定為-1.4 V。此外，使用與實例6中所給出之相同參數及相同水性銮或銮合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 39$  nm之平均粗糙度。

此本發明實例中所獲得之平均粗糙度比自各別比較實例7所獲得之值小約39%。

#### **實例9 (比較)：**

重複實例1中所概述之製程且將銮沉積於具有鈮表面之基板上。使用

電流-電壓曲線以確定用於沉積鈳之可用工作電位，在此情形中其經測定為-1.2 V。此外，使用與實例1中所給出之相同參數及相同水性鈳或鈳合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 30.3 \text{ nm}$ 之平均粗糙度。

#### 實例10 (本發明)：

重複實例2中所概述之製程且將鈳沉積於具有鈳表面之基板上。使用電流-電壓曲線以確定用於沉積鈳之可用工作電位，在此情形中其經測定為-1.2 V。此外，使用與實例2中所給出之相同參數及相同水性鈳或鈳合金電鍍浴。試樣表面具有 $S_a = 28.7 \text{ nm}$ 之平均粗糙度。在工作電位設定為-1.3 V之情形下，平均粗糙度為 $S_a = 27.8 \text{ nm}$ 。

此本發明實例中所獲得之平均粗糙度比自各別比較實例9所獲得之值分別小約5.5%及9%。

根據對本說明書之考量或本文中所揭示之本發明之實踐，熟習此項技術者將明瞭本發明之其他實施例。說明書及實例意欲僅視為例示性，且本發明之真實範圍係僅藉由以下申請專利範圍來界定。

#### 【符號說明】

|      |           |
|------|-----------|
| 100  | 基板        |
| 100a | 金屬或金屬合金表面 |
| 101  | 第一鈳或鈳合金層  |
| 102  | 組成相層      |
| 102a | 表面        |
| 103  | 第一鈳或鈳合金層  |
| 104  | 第二鈳或鈳合金層  |

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種用於沉積鋼或鋼合金之方法，其包含以下步驟：

i. 提供具有至少一個金屬或金屬合金表面之基板，該至少一個金屬或金屬合金表面由選自以下所組成群之一者或一以上者所組成：  
鎳、銅、鈦及上述之合金；

ii. 將第一鋼或鋼合金層沉積於該表面之至少一部分上，由此由該金屬或金屬合金表面之一部分及該第一鋼或鋼合金層之一部分形成組成相層；

iii. 完全移除未形成該組成相層之該第一鋼或鋼合金層之部分，其中該組成相層在該方法的步驟iii.中未實質上移除，其中未實質上移除表示在步驟iii.後多於90 wt.-%之組成相層保留；

iv. 將第二鋼或鋼合金層沉積於步驟iii.中所獲得之該表面之至少一部分上。

### 【第2項】

如請求項1或2之方法，其中步驟ii.中之該第一鋼或鋼合金層係藉由電解沉積鋼或鋼合金而形成。

### 【第3項】

如請求項1或2之方法，其中步驟iv.中鋼或鋼合金之該沉積係藉由電解沉積、無電沉積、化學氣相沉積或物理氣相沉積實施。

### 【第4項】

如請求項3之方法，其中步驟iv.中鋼或鋼合金之該沉積係鋼或鋼合金之電解沉積。

**【第5項】**

如請求項1或2之方法，其中未形成該組成相層之該第一銻或銻合金層之該移除係恒電流剝離方法或恒電位剝離方法。

**【第6項】**

如請求項1或2之方法，其中該方法包含以下步驟：

開路電位之測定。

**【第7項】**

如請求項5之方法，其中使用比開路電位更偏陽極的電位之恒電位剝離方法用於移除未形成該組成相層之該第一銻或銻合金層。

**【第8項】**

如請求項7之方法，其中在步驟ii.及步驟iv.中銻或銻合金之電解沉積係使用比該開路電位更偏陰極的電位之恒電位銻沉積方法。

**【第9項】**

如請求項1或2之方法，其中該等基板選自印刷電路板、晶圓基板、IC基板、晶片載體、電路載體、互連裝置及顯示裝置。

**【第10項】**

如請求項1或2之方法，其中該至少一個合金表面係藉由該等金屬中之兩者或更多者或該等金屬中之一或一者以上與磷、硼或磷及硼或該等金屬之各別氮化物及矽化物形成。

**【第11項】**

如請求項1或2之方法，其中該至少一個金屬或金屬合金表面由鎳或選自由以下組成之群之以下鎳合金中之一者組成：鎳磷合金、鎳硼合金、鎳鎢磷合金、鎳鎢硼合金、鎳鎢磷硼合金、鎳鉬磷合金、鎳鉬硼合金、鎳鉬

磷硼合金、鎳錳磷合金、鎳錳硼合金及鎳錳磷硼合金。

**【第12項】**

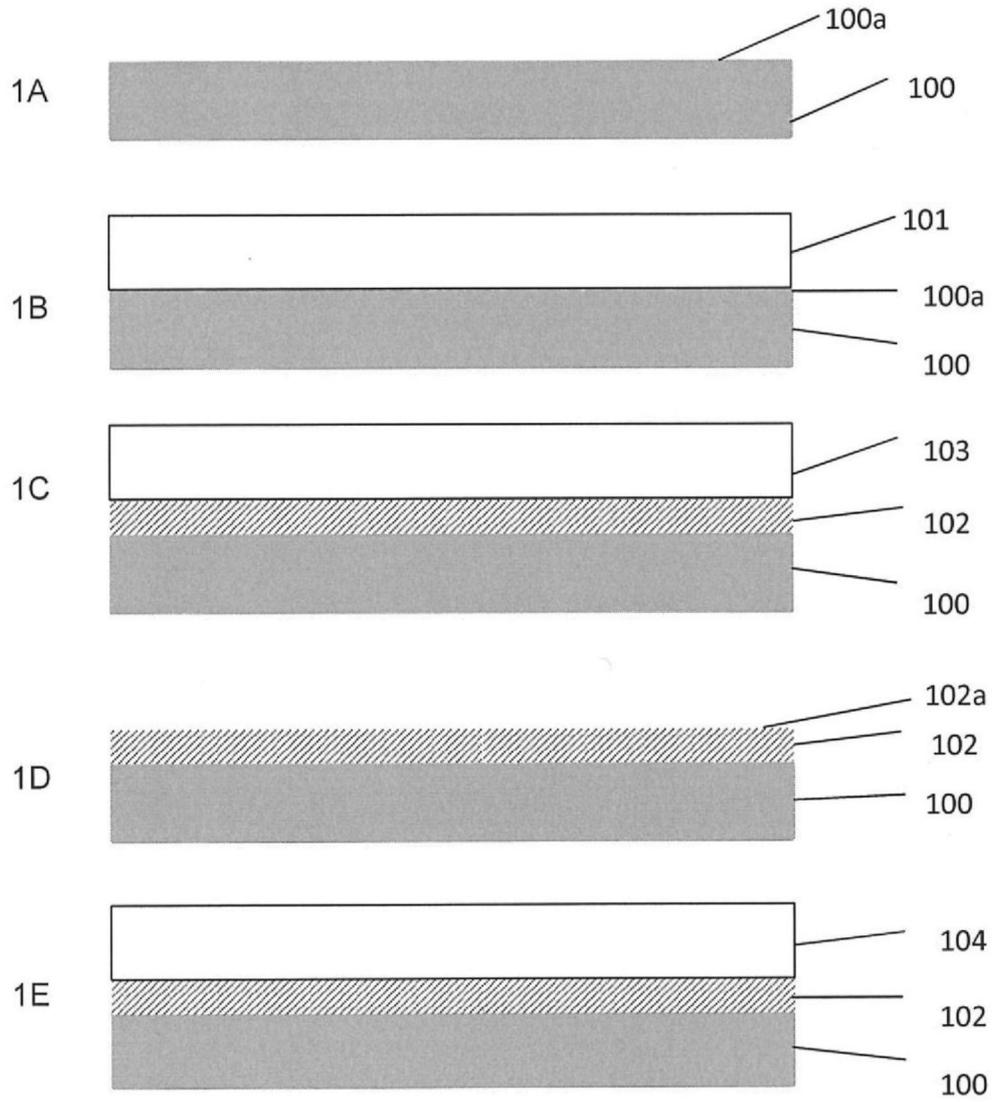
如請求項1或2之方法，其中該組成相層及其上之全部鋼或鋼合金層之組合厚度在1 nm至1000 nm範圍內。

**【第13項】**

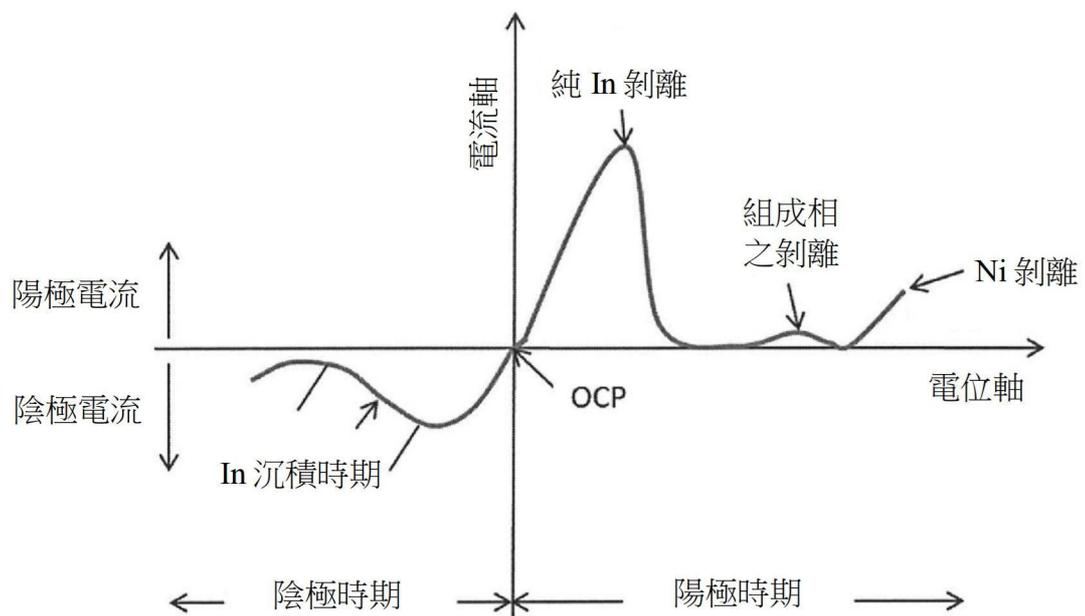
一種藉由如請求項1至12中任一項之方法所提供之電子物件，其具有含有至少一個金屬或金屬合金表面之基板，其以此順序包含：

- a)該至少一個金屬或金屬合金表面，該至少一個金屬或金屬合金表面由選自以下所組成群中之一者或一以上者所組成：鎳、銅、鈉及上述之合金；
- b)組成相層，其由鋼或鋼合金之一部分及該金屬或金屬合金表面之一部分形成；及
- c)一或一個以上鋼或鋼合金層。

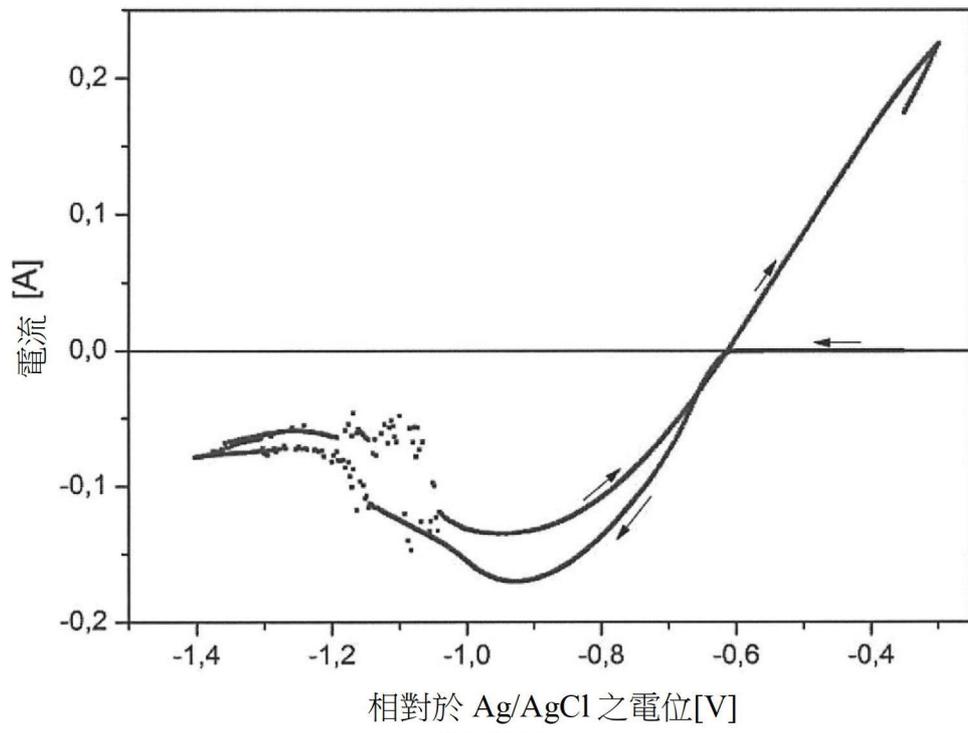
【發明圖式】



【圖1】

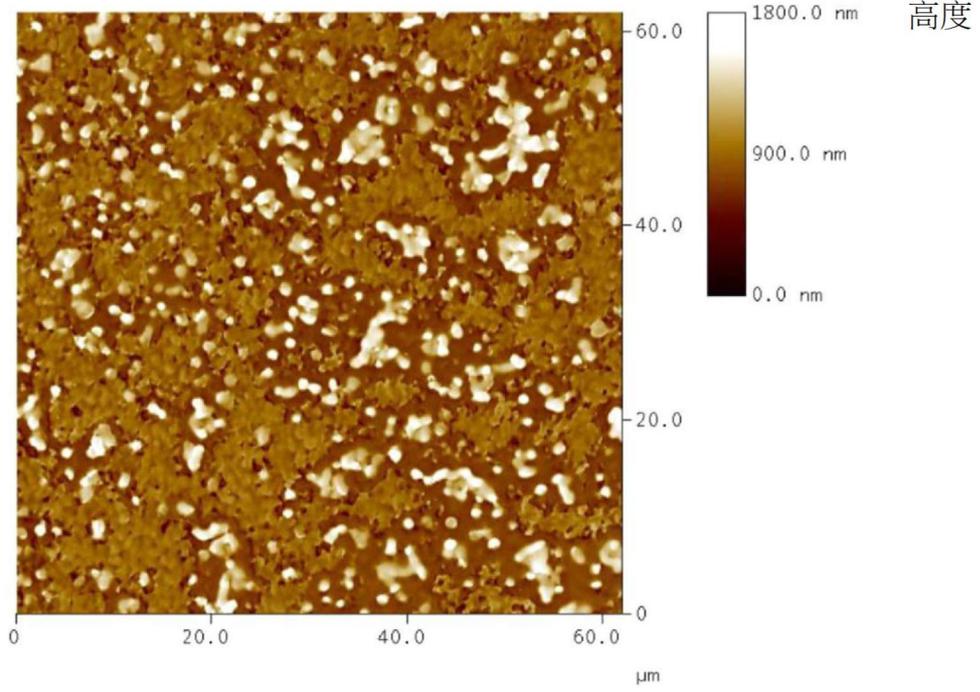


【圖2】

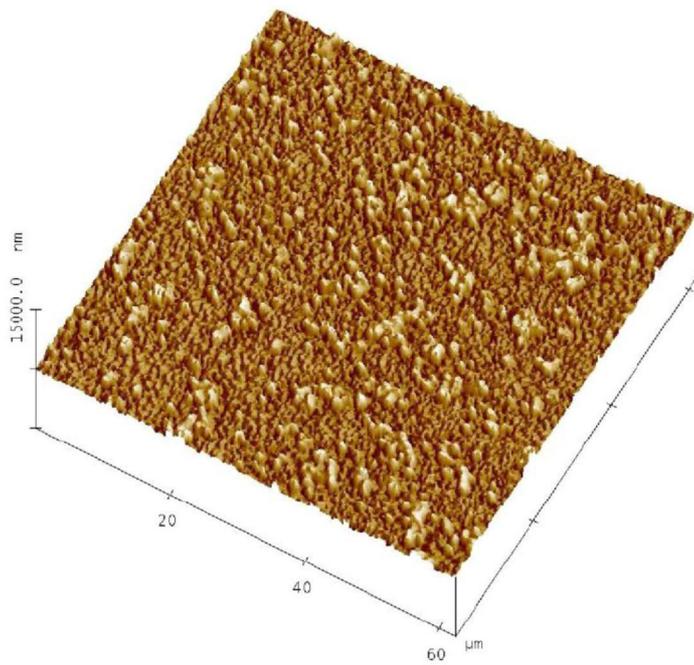


【圖3】

4A

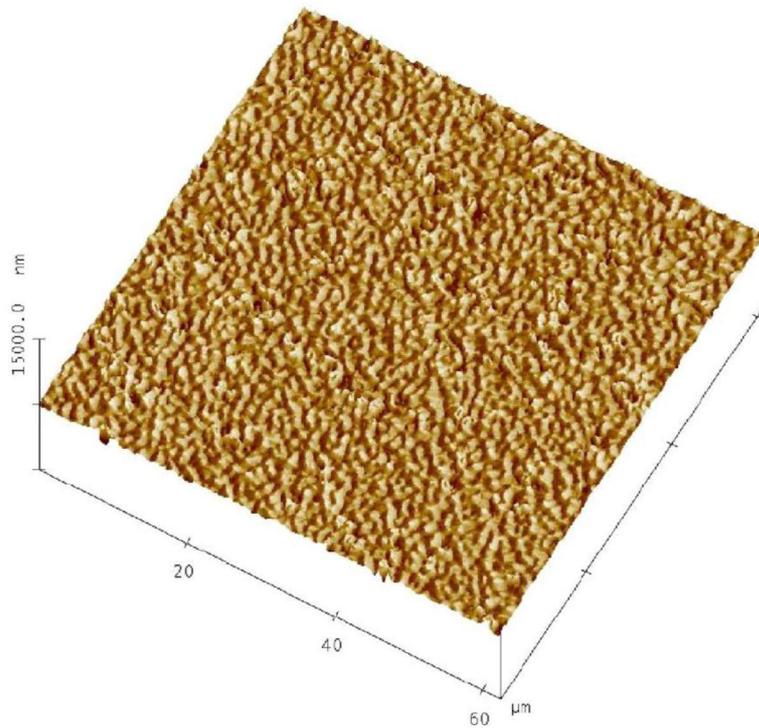
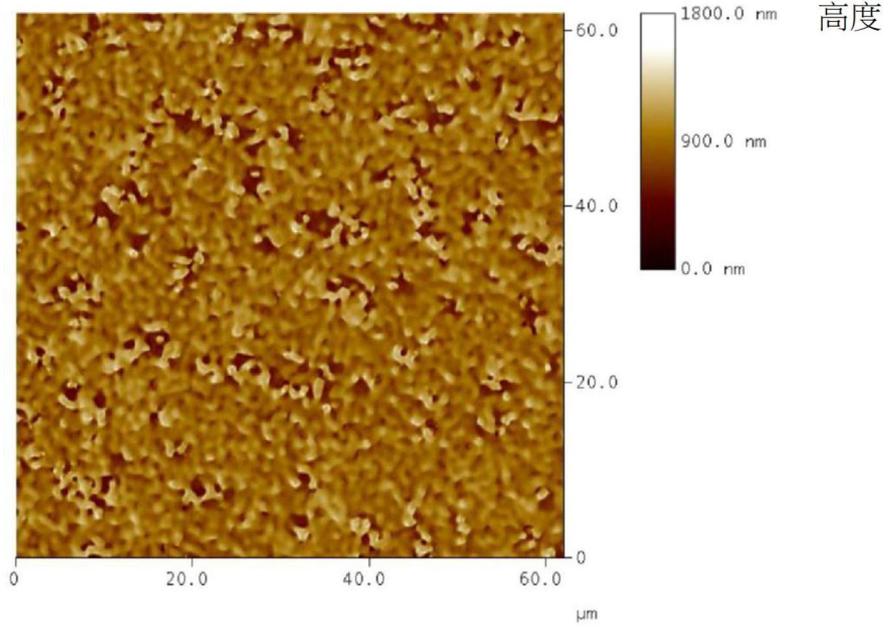


4B



【圖4】

5A



5B

【圖5】