

电流密度对无氰电镀Au凸点生长行为的影响

米青霞, 黄明亮, 王来

(大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘要: 研究一种以氯金酸钠为主盐的无氰镀金液在80 °C、镀液pH为8.0时阴极电流密度(J)对Au凸点生长行为的影响。结果表明: J 在0.5~2.5 A/dm²范围内逐渐增大时, Au凸点生长速度单调增大; 当 $J=0.5$ ~1.0 A/dm²时, 所得Au凸点晶粒细小、表面平整、内部致密; 当 $J=1.5$ ~2.5 A/dm²时, 随着 J 的增大, 凸点表面粗糙度逐渐增大, 内部致密度逐渐降低; 从凸点横截面形貌来看, 在 $J=2.0$ A/dm²时出现树枝晶, 在 $J=2.5$ A/dm²时树枝晶及晶间间隙已非常明显。确定了该镀液制作Au凸点的最佳电流密度为 $J=1.0$ A/dm²。此时, 平均凸点厚度与施镀时间之间存在良好的线性关系。在蒸镀Au种子层并刻蚀有图形的Si基板上得到外形规整且与基板结合良好的Au凸点。

关键词: 无氰电镀; 镀金; Au凸点; 电流密度; 生长行为

中图分类号: TF 111.5 文献标识码: A

Effect of current density on growth behavior of Au bumps during non-cyanide electroplating

MI Qing-xia, HUANG Ming-liang, WANG Lai

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effect of current density (J) on the growth behavior of Au bumps in a stable non-cyanide gold electrolyte containing $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was investigated under 80 °C, pH 8.0. While J was in the range of 0.5~2.5 A/dm², the higher the J was, the faster the Au bumps growth rate was. The results show that when $J=0.5$ ~1.0 A/dm², the Au bumps have fine grains, high density and smooth surface. While $J=1.5$ ~2.5 A/dm², the surface of the Au bumps becomes coarsening with increasing J value, whereas the density of the bumps keeps decreasing. Dendrites are clearly observed when $J=2.0$ A/dm², and they become pronounced when $J=2.5$ A/dm². Through the experiments, $J=1.0$ A/dm² is chosen to electroplate Au bumps, under which a linear relationship exists between the average thickness of Au bumps and the electroplating time. Au bumps with regular shape and high adhesive strength with the Si substrate are obtained.

Key words: non-cyanide electroplating; Au electroplating; Au bump; current density; growth behavior

倒装芯片封装技术能有效改善传统正装氮化镓LED固有的出光率低和散热能力差的缺点^[1~7], 用倒装芯片技术实现大功率型LED, 被学术界和产业界认为是LED进入照明市场的必经之路。而Au80Sn20(质量分数, %)钎料因可实现免助焊剂焊接、焊点可靠性高以及高导热性等优良的综合性能而成为制备LED倒装

芯片凸点的佳选^[8~9], 该凸点一般采用分步电镀Au/Sn薄膜的方法来实现^[10]。但目前电镀金多采用含氰镀液, 不但对环境和人体有害, 而且镀液中游离的氰离子还对芯片工业上广泛应用的光阻有一定的副作用^[11~12], 所以, 对无氰镀金液的研究具有重要的工程应用价值。电镀时施加的电流密度对镀层质量有很大

影响, 只有使电流密度在一定的范围内取值, 才能得到满足要求的高质量镀层^[13-15]。

因此, 本文作者将以一种自制的无氰镀金液为基础, 采用周期换向方波脉冲方式供电, 研究电镀 Au 凸点过程中电流密度对 Au 凸点生长行为的影响。并通过综合考虑电流密度对 Au 凸点生长速度与凸点质量两方面的影响, 确定制备 Au 凸点的最佳电流密度。

1 实验

1.1 实验装置设计

电镀装置示意图如图 1 所示。采用 88-1 型大功率恒温磁力搅拌器进行水浴加热、保温和搅拌, 水浴槽置于搅拌器的加热盘上, 电镀槽置于水浴槽中央的支架上。

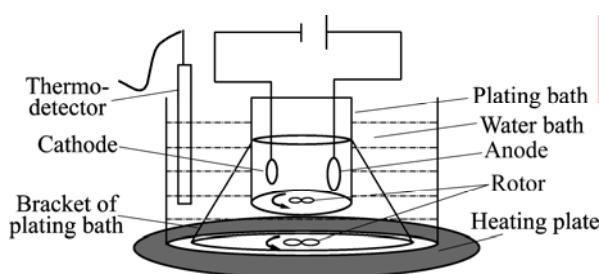


图 1 电镀装置示意图

Fig.1 Scheme of electroplating equipment

1.2 无氰镀金液化学成分及浓度

所用无氰镀金液的化学组成及浓度见表 1, 所有镀液由去离子水配制。配制好的镀液已在室温下放置数月, 未见不稳定现象发生。

表 1 无氰镀金液的化学成分

Table 1 Chemical compositions of non-cyanide Au electroplating solution

Ingredient	Consistency/(g·L ⁻¹)
NaAuCl ₄ ·2H ₂ O	10-20
Na ₂ SO ₃	50-100
Complexing agent B	10-50
Buffering agent	5-30
Grain refiner	1-5
Conducting salt	50-100

1.3 电镀工艺条件的设计

1.3.1 电源与电极材料的选取

电源采用 CS300 电化学测试系统, 电镀时所施加的周期换向方波脉冲示意图如图 2 所示。其中, 周期 $\lambda=10$ ms, 对于正向方波: $t_{on}=2$ ms, 间隔时间 4 ms; 对于反向方波: $t_{on}=1$ ms, 间隔时间 3 ms, 正向峰值电流密度为反向峰值电流密度的 5 倍。本文作者采用周期换向方波脉冲而没有采用常用的方波脉冲, 是因为前者在电镀过程中对镀层有整平过程, 这方面研究本文作者已进行过相关研究。阳极采用蒸镀纯 Au 膜的不锈钢, 阴极采用蒸镀金种子层并且刻蚀有图形的硅片。

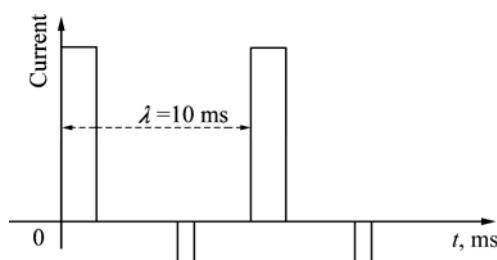


图 2 施镀电流示意图

Fig.2 Scheme of electroplating current

1.3.2 温度的选取

电镀金时的温度范围一般为 40~60 °C。升高电镀温度, 镀液的电导、离子活度都会随之升高, 同时镀液的分散能力也会得到改善^[16]。因此, 本实验适当提高了电镀时的温度。经多次验证后, 确定镀金温度为 80 °C, 此时自制的无氰镀金液仍然稳定。

1.3.3 镀液 pH 值的选取

实验中采用亚硫酸钠做为金离子的主络合剂, 由于含有亚硫酸根离子的溶液在 $pH > 9$ 或 $pH < 6.5$ 时, 亚硫酸根离子易发生不稳定反应, 导致镀液不稳定。因此, 含有亚硫酸根离子的镀金液 pH 值宜控制在 8~9 较佳^[11, 16]。本实验中选择镀液 pH 值为 8.0, 采用 DELTA 320 pH 计对其进行测量并调节。

1.4 电镀实验操作流程

- 1) 将配制的无氰镀金液加热至 80 °C, 保温 0.5 h。
- 2) 每次电镀前将阳极和阴极按如下步骤处理: 化学除油 → 超声去离子水清洗 → 酸洗 → 超声去离子水清洗。并将实验装置按图 1 所示组装好。
- 3) 设置阴极电流密度 J 依次为 0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、2.5 A/dm², 开始电镀, 每个 J 值下电镀 3 个试样, 对试样进行综合分析选出合适的 J 值。
- 4) 在 3) 选定的 J 值下, 设置电镀时间依次为 15、30、45、60 和 90 min, 每个时间段电镀 3 个试样。

所有试样电镀完成后用丙酮将光刻胶清洗干净, 然后用 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM)观察分析表面形貌, 然后用环氧树脂封样, 将凸点横截面打磨、抛光, 再用 SEM 从横截面角度观察凸点表面的平整性及凸点内部的致密度, 并测量凸点厚度。

2 结果与分析

2.1 阴极电流密度对 Au 凸点表面微观形貌的影响

选取阴极电流密度 J 依次为 0.50 、 0.75 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 $2.5\text{ A}/\text{dm}^2$, 实施电镀。所得凸点表面微观形貌如图 3 所示。从图中可以看出, $J=0.5\sim1.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 时, 所得凸点表面基本平整, 未发现团簇或孔隙, 表面晶粒以 $J=0.75\text{ A}/\text{dm}^2$ 时最为细小。当 $J\geq1.5\text{ A}/\text{dm}^2$ 后, 随着 J 的增大, 凸点表面开始变得越来越粗糙, 并且出现不连续的团簇, 团簇尺寸从 $J=1.5\text{ A}/\text{dm}^2$ 时的约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $J=2.5\text{ A}/\text{dm}^2$ 时的约 $8\text{ }\mu\text{m}$, 而且团簇之间的间隙清晰可见。

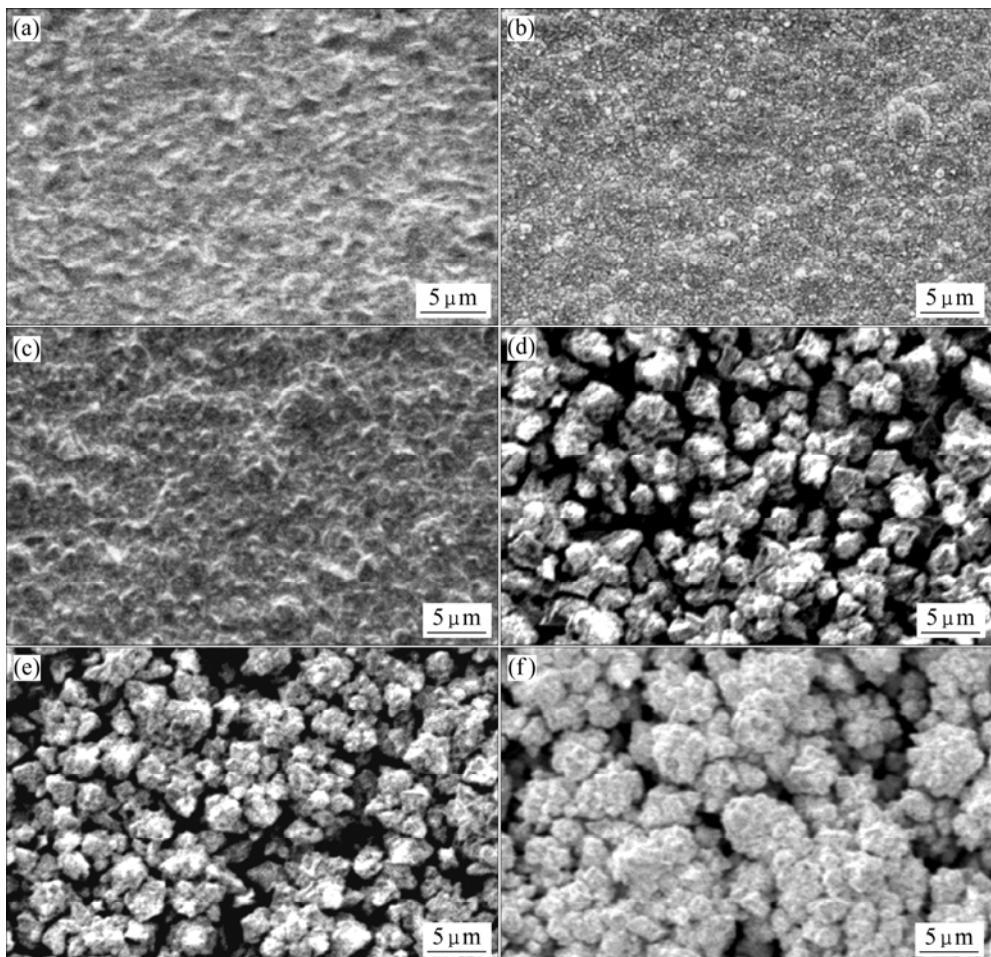


图 3 在相同温度和 pH 值、不同电流密度条件下电镀相同时间得到的 Au 凸点表面形貌

Fig.3 Surface micrographs of Au bumps electroplated under different current densities ($\theta = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.0$, $t = 30\text{ min}$): (a) $0.5\text{ A}/\text{dm}^2$; (b) $0.75\text{ A}/\text{dm}^2$; (c) $1.0\text{ A}/\text{dm}^2$; (d) $1.5\text{ A}/\text{dm}^2$; (e) $2.0\text{ A}/\text{dm}^2$; (f) $2.5\text{ A}/\text{dm}^2$

2.2 阴极电流密度对 Au 凸点内部致密度及表面平整度的影响

与图 3 相对应的凸点横截面形貌如图 4 所示。可见, 当 $J=0.5\sim1.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 时, 凸点内部致密、表面较平整。当 $J=1.5\sim2.5\text{ A}/\text{dm}^2$ 时, 随着 J 的增大, 凸点致密度开始下降, 晶粒间横向孔隙变得越来越多, 间隙变得越来越大, 甚至清晰地观察到树枝晶, 如图 4(f) 所示。对照图 3 与 4 可以看出, 凸点表面形貌越粗糙, 其内部致密度就越低。因此, 要得到内部致密、表面平整、质量较高的凸点, J 就要保持在一定的数值范围之内。本实验结果表明, 该范围为 $J=0.5\sim1.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 。

2.3 阴极电流密度对 Au 凸点生长速度的影响

图 5 所示为电镀时间 $t=30\text{ min}$ 时, 所得 Au 凸点平均厚度随 J 的变化情况。可见, 随着 J 的增大, Au 凸点平均厚度也增大, 但增长幅度因 J 值而异。 J 值越大, 凸点平均厚度增长幅度也越大。但参照图 3 和

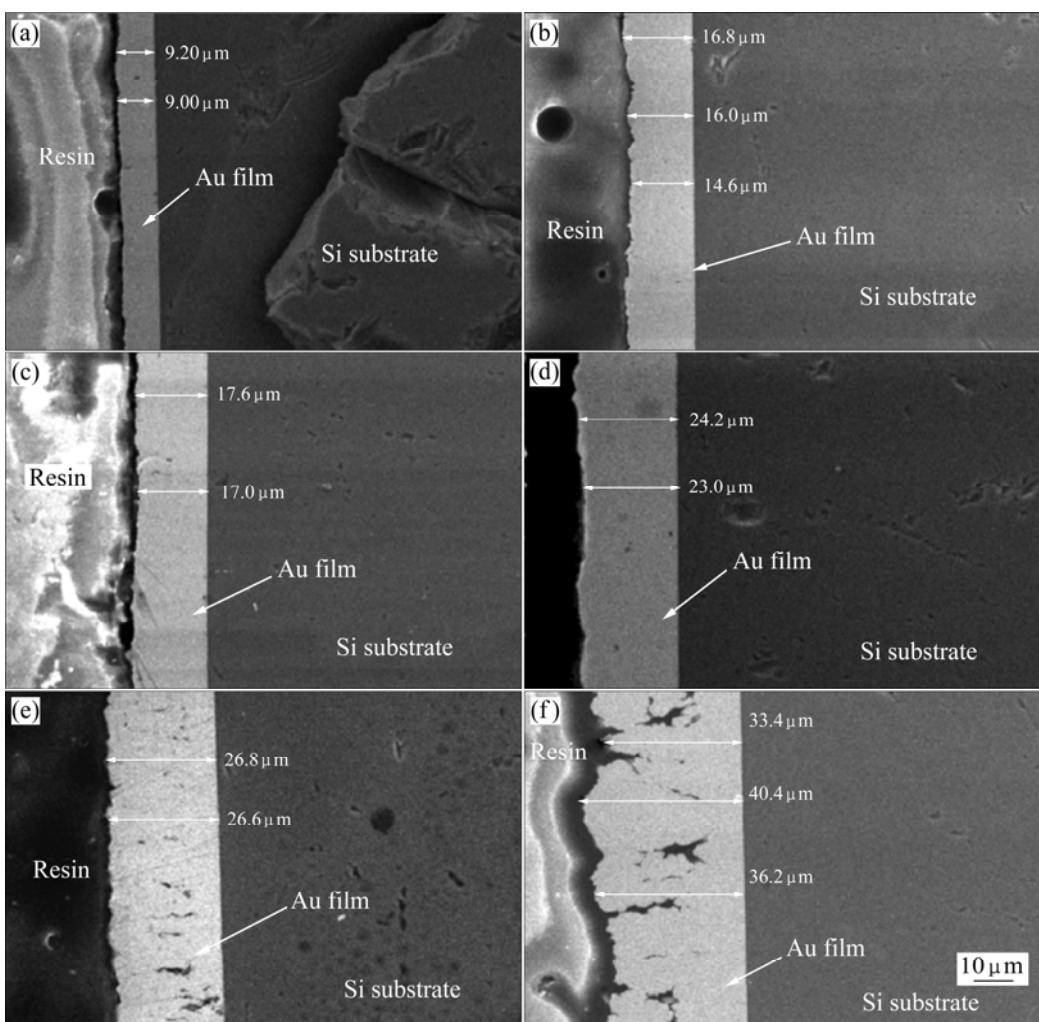


图4 在相同温度和pH值、不同电流密度条件下电镀相同时间得到的Au凸点横截面形貌

Fig.4 Cross section micrographs of Au bumps electroplated under different current densities ($\theta = 80^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8.0$, $t=30\text{ min}$): (a) 0.5 A/dm^2 ; (b) 0.75 A/dm^2 ; (c) 1.0 A/dm^2 ; (d) 1.5 A/dm^2 ; (e) 2.0 A/dm^2 ; (f) 2.5 A/dm^2

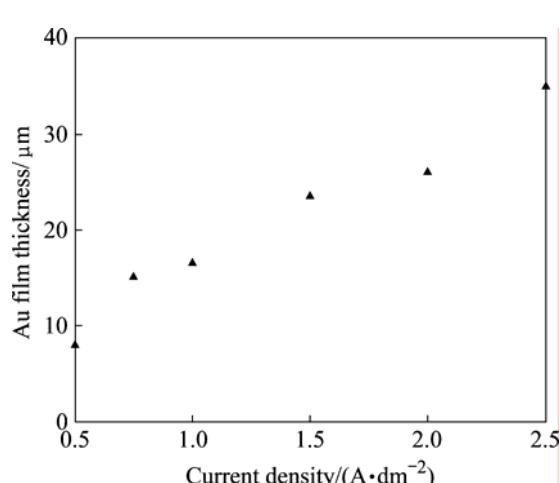


图5 凸点厚度与J之间的关系

Fig.5 Relationship between Au bump thickness and current density

图4可知, 当 $J \geq 1.5\text{ A/dm}^2$ 时, Au凸点表面粗糙度太大, 内部致密度也太低, 这种表面粗糙、内部疏松的Au凸点会对电镀Au/Sn凸点中后续的电镀锡工艺产生不良影响。因此, 综合考虑Au凸点生长速度与凸点质量两方面因素, 选定 $J=1.0\text{ A/dm}^2$ 来制备Au凸点。

现参照图3~5分析电流密度对电镀金凸点生长行为的影响。

总体来说, 当 J 值较小($0.5\sim 1.0\text{ A/dm}^2$)时, 金离子的消耗速率较低, 凸点生长较慢, 电极过程可能处于电化学极化控制^[17], 故金离子能比较均匀地沉积在阴极表面, 因此, 所得凸点内部致密、表面平整; 当 J 值较大($1.5\sim 2.5\text{ A/dm}^2$)时, 金离子的消耗速率很高, 凸点生长速度较快, 电极过程发生浓差极化^[18], 故所得凸点内部疏松、表面粗糙。但不管 J 取何值, 阴极上最初生长的镀层都是致密平整的。如图4(e)和(f)所示,

尽管凸点表面粗糙、致密度低,但最初生长的那一部分还是致密平整的,只是随着电镀时间的延长才渐渐变得疏松、不平整,甚至出现树枝晶。这是因为电镀开始前,阴极表面处镀液成分与镀液本体成分相同,施加电流时紧靠阴极表面的金离子立即被还原,形成晶粒细致的金属膜而均匀地覆盖在基体表面上。

2.4 电镀时间对Au凸点厚度的影响

取 $J=1.0\text{ A/dm}^2$,只改变施镀时间(15~90 min)进行电镀。所得部分Au凸点横截面SEM像如图6所示。可见,该工艺条件下得到的Au凸点质量较高,即使电镀时间长达90 min,表面仍然平整,且内部致密。图7所示为该条件下得到的Au凸点平均厚度与施镀时间之间的关系。很明显,二者之间存在良好的线性关系。经计算可得本实验条件下凸点平均厚度 y 随电镀时间 t 变化的关系式为

$$y = 0.427 t$$

因此,可以通过控制电镀时间来精确控制Au凸点生长厚度。

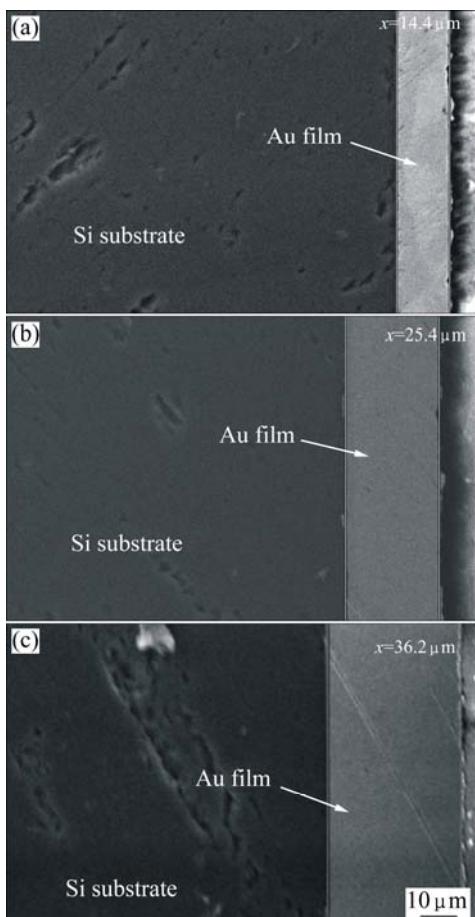


图6 电镀90 min所得Au凸点横截面形貌

Fig.6 Cross section micrographs of Au bumps ($\theta = 80^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.0$, $J = 1.0\text{ A/dm}^2$): (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 90 min

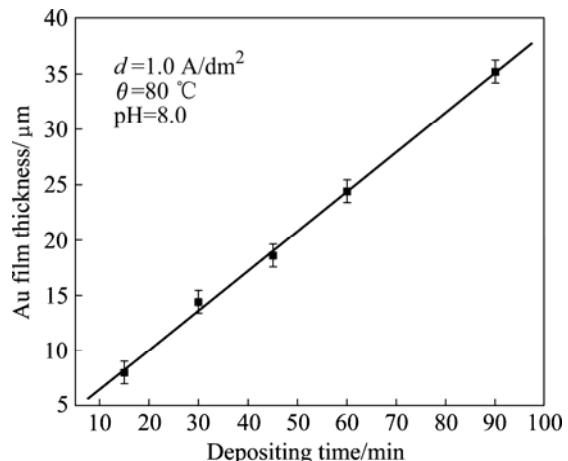


图7 凸点厚度与电镀时间的关系

Fig.7 Relationship between Au bump thickness and depositing time

在蒸镀有金种子层并且刻蚀有图形的硅片上电镀Au,然后用丙酮超声清洗,去除光刻胶,得到Au凸点的宏观形貌如图8所示。由图可知,Au凸点边缘规则、表面平整。

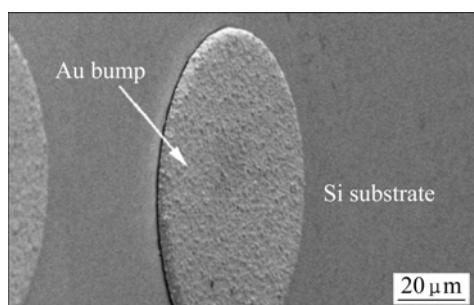


图8 Si基体上电镀Au凸点的形貌

Fig.8 Micrograph of Au bump on Si substrate

3 结论

1) 以含氯金酸钠的无氰镀金液为基础,电镀温度 $\theta = 80^\circ\text{C}$ 、镀液 $\text{pH} = 8.0$ 时, J 在 $0.5\sim2.5\text{ A/dm}^2$ 范围内逐渐增大,Au凸点生长速度单调增大;Au凸点表面晶粒显示了“相对粗大→细小→相对粗大→粗大→树枝晶”的变化过程。 $J=0.5\sim1.0\text{ A/dm}^2$ 时,Au凸点内部致密、表面平整; $J=1.5\sim2.5\text{ A/dm}^2$ 时,Au凸点表面粗糙度急剧增大,在 $J=2.0\text{ A/dm}^2$ 时,出现了树枝晶,而 $J=2.5\text{ A/dm}^2$ 时,树枝晶及其树枝晶之间的空洞已非常明显,此时Au凸点质量已大大降低。

2) 当 J 取值分别为 0.5 、 0.75 和 1.0 A/dm^2 时,以 $J=0.75\text{ A/dm}^2$ 时得到的Au凸点表面晶粒最为细小致密,但 J 越大时Au凸点生长速度越快,而且 $J=1.0\text{ A/dm}^2$

时, 无论是从表面形貌还是从横截面形貌来看, Au凸点也都较致密和平整。综合考虑Au凸点生长速度与凸点质量两个因素, 选取 $J=1.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 来制作Au凸点。

3) 在电镀温度 $\theta=80\text{ }^\circ\text{C}$ 、镀液pH=8.0、 $J=1.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 的条件下电镀时, Au凸点平均厚度与施镀时间之间存在良好的线性关系。因此, 可以通过控制施镀时间来得到预定厚度的Au凸点。

REFERENCES

- [1] ZHU Yan-xu, XU Chen, DA Xiao-li, LIANG Ting, ZHANG Jian-ming, SHEN Guang-di. Enhanced output of flip-chip light-emitting diodes with a sidewall reflector[J]. *Solid-State Electronics*, 2007, 57(5): 674–677.
- [2] 张瑞君. 我国超高亮度LED和白光LED产业[J]. *电子产品世界*, 2004, 9(2): 105–107.
- [3] ZHANG Rui-jun. Super-high brilliance and white LED industry in China[J]. *Component Markets*, 2004, 9(2): 105–107.
- [4] 胡建人, 秦会斌, 王卉, 等. 我国LED照明工程技术与发展策略研究[J]. *仪器仪表学报*, 2007, 28(4): 196–199.
- [5] HU Jian-ren, QIN Hui-bin, WANG Hui, CUI Jia-dong, ZHENG Liang. Research of technological mode and developing tactic for China LED illumination engineering[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2007, 28(4): 196–199.
- [6] 田民波. 电子封装工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003: 433–434.
- [7] TIAN Min-bo. Electronic packaging technology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003: 433–447.
- [8] 周良知. 微电子器件封装—封装材料与封装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 143–147.
- [9] ZHOU Liang-zhi. Microelectronic components packaging—packaging materials and packaging technology[M]. Beijing: Chemical Industry Process, 2006: 143–147.
- [10] ELGER G, HUTTER M, OPPERMANN H, ASCHENBRENNER R, REICHL H, JAGER E. Development of an assembly process and reliability investigations for flip-chip LEDs using the AuSn soldering[J]. *Microsystem Technology*, 2002, 7(5/6): 239–243.
- [11] HUTTER M, OPPERMANN H, ENGELMANN G, WOLF J, ENHRMANN O, ASCHENBREBBER R, REICHL H. Calculation of shape and experimental creation of AuSn solder bumps for flip chip applications[C]// *Electronic Components and Technology Conference*, 2002: 282–288.
- [12] 周涛, BOBAL T, OUD M, 贾松良. 金锡焊料及其在电子器件封装领域中的应用[J]. *封装与组装*, 2005, 5(8): 5–8.
- [13] ZHOU Tao, BOBAL T, OUD M, JIA Song-liang. An introduction to eutectic Au/Sn solder alloy and its preforms in microelectronics/optoelectronic packaging applications[J]. *Electronics & Packaging*, 2005, 5(8): 5–8.
- [14] 罗驰, 练东. 电镀技术在凸点制备工艺中的应用[J]. *微电子学*, 2006, 36(4): 467–472.
- [15] LUO Chi, LIAN Dong. Application of electroplating technology to solder bumping formation[J]. *Microelectronics*, 2006, 36(4): 467–472.
- [16] 娄文忠, 孙运强. 微机电系统集成与封装技术基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 130.
- [17] LOU Wen-zhong, SUN Yun-qiang. The fundamentals of MEMS integration and packaging technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 130.
- [18] OSAKA T, OKINAKA, SASANO J. Development of new electrolytic and electroless gold plating processes for electronics applications[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, 7(5): 425–437.
- [19] LIEW M J, ROY S, SCOTT K. Development of a non-toxic electrolyte for soft Au electrodeposition: An overview of work at university of newcastle upon tyne[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(4): 376–381.
- [20] 吴彩霞, 张春成, 杨建功. TO系列管座电镀工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2001, 20(6): 36–38.
- [21] WU Cai-xia, ZHANG Chun-cheng, YANG Jian-gong. Electroplating process for TO series tube socket[J]. *Electroplating & Finishing*, 2001, 20(6): 36–38.
- [22] 许维源. 近年来脉冲电镀发展概况[J]. *电镀与涂饰*, 2003, 22(6): 41–44.
- [23] XU Wei-yuan. General development situation of pulse plating in recent years[J]. *Electroplating & Finishing*, 2003, 22(6): 41–44.
- [24] 许维源. 周期换向脉冲镀金的研究[J]. *电镀与精饰*, 1987, 9(2): 7–10.
- [25] XU Wei-yuan. A study on Au electroplating with periodic reverse pulse current[J]. *Electroplating & Finishing*, 1987, 9(2): 7–10.
- [26] 万小波, 周兰, 肖江. 无氰脉冲电镀金工艺及其在空腔靶中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2005, 25(2): 39–45.
- [27] WAN Xiao-bo, ZHOU Lan, XIAO Jiang. Process of non-cyanide Au electroplating and its application to cavum target[J]. *Electroplating & Finishing*, 2005, 25(2): 39–45.
- [28] WATANABE T. 纳米电镀[M]. 陈祝平, 杨光, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006: 9–37.
- [29] WATANABE T. Nano-plating[M]. CHEN Zhu-Ping, YANG Guang, transl. Beijing: Chemical Industry Process, 2006: 9–37.
- [30] 朱晓东, 李宁, 黎德育, 刘伟华, 李伟. 高速电镀锌工艺对镀层粗糙度及微观形貌的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(1): 145–151.
- [31] ZHU Xiao-dong, LI Ning, LI De-yu, LIU Wei-hua, LI Wei. Influence of technology of high-speed galvanization on roughness and micromorphology of coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Materials*, 2005, 15(1): 145–151.

(编辑 陈爱华)