

分步法电镀制备的 Au-Sn 共晶凸点的微观组织

潘剑灵^{1,2}, 黄明亮^{1,2}, 赵 宁^{1,2}

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 大连理工大学 辽宁省先进连接技术重点实验室, 大连 116024)

摘 要: 研究金属离子与络合剂摩尔浓度比、pH 值及电镀温度对 Au、Sn 镀层表面形貌及其镀速的影响。通过分步法电镀 Au/Sn/Au 三层结构薄膜, 并回流制备 Au-Sn 共晶凸点。结果表明: 镀 Au 过程中, 随着 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比的增加, Au 镀层晶粒细化, 并在摩尔浓度比为 1:6 时获得了最快的沉积速度; 当电镀温度较低时, 镀 Au 层表面呈多孔状, 随着温度的升高, 镀层致密性增加, 晶粒也趋于圆滑。镀 Sn 过程中, 随着 Sn 离子与焦磷酸钾摩尔浓度比的增大, 镀层表面起伏加剧, 镀层孔洞增多。当 pH 值为 8.0 时, 镀层平整致密, 随着 pH 值的增高, 析氢反应加剧, Sn 离子水解, 导致镀层质量下降。运用分步法电镀制备的 Au/Sn/Au 三层结构薄膜均匀, 回流得到了具有典型共晶组织的 Au-Sn 凸点。

关键词: 金; 锡; 分步法电镀; 回流; 共晶组织; 凸点

中图分类号: TQ153.1

文献标志码: A

Microstructure of Au-Sn eutectic bumps prepared by sequential electroplating

PAN Jian-ling^{1,2}, HUANG Ming-liang^{1,2}, ZHAO Ning^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Key Laboratory of Liaoning Advanced Welding and Joining Technology,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of molar concentration ratio of metal ion to complexing agent, pH value and electroplating temperature on the morphology and the plating rate of gold and tin films were investigated. The Au/Sn/Au triple-layer films were prepared by sequential electroplating, and the Au-Sn eutectic bumps were obtained by reflowing the triple-layer films. The results show that the grain size of gold films becomes fine with increasing molar ratio of gold ion to sodium sulfite, and the fastest plating rate is obtained when the molar concentration ratio is 1:6. The gold films are porous at a low temperature, but become dense and smooth with increasing temperature. The tin films become coarsening with more voids with increasing molar ratio. When the pH value is 8.0, the tin films are even and compact. When the pH value is further increased, the quality of tin films gets worse due to the hydrogen evolution reaction and the hydrolysis of tin ions. The Au/Sn/Au triple-layer films prepared by sequential electroplating are uniform, and the Au-Sn bumps with typical eutectic structure are obtained by reflowing the triple-layer film.

Key words: Au; Sn; sequential electroplating; reflow; eutectic structure; bump

随着封装技术的发展和材料性能的不断改善, LED 的输出功率将不断提高^[1]。相对于传统的正装工艺, 倒装芯片封装技术能克服传统正装氮化镓 LED

固有的出光率低和散热能力差的缺点。倒装芯片的导热和导电均要通过焊点来完成, 因此, 焊点性能的优劣直接影响芯片的性能。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U0734006, 51171036); 国家博士点基金资助项目(20070141062)

收稿日期: 2011-09-22; **修订日期:** 2011-12-26

通信作者: 黄明亮, 教授, 博士; 电话: 0411-84706595; E-mail: huang@dlut.edu.cn

共晶成分 Au-30%Sn(摩尔分数)合金以其优良的导热和导电性、润湿性、耐腐蚀性和抗蠕变性,以及在焊接中无需助焊剂等优点在倒装芯片技术中得到了广泛应用^[2-4]。相对于蒸镀、溅射法或化学镀法^[5-7],电镀法制备的 Au-30%Sn 共晶凸点具有成本低廉、工艺简单、凸点定位精确以及可制作小尺寸凸点(微米级)等优点。

电镀法制备 Au-30%Sn 共晶凸点可以采用共沉积法^[8-10]或分步电镀法^[4]。共沉积法较分步法简化了电镀工艺并有效抑制了 Sn 在钎焊前的氧化行为,但存在镀液稳定性较差、合金成分控制比较困难的缺点。本文作者选择分步法电镀制备 Au-Sn 合金凸点,通过优化电镀 Au 和 Sn 的工艺参数,得到 Au/Sn/Au 三层薄膜。通过控制 Au/Sn/Au 三层薄膜中 Au 和 Sn 层的厚度,回流得到具有典型共晶组织的 Au-Sn 凸点。

1 实验

1.1 试样制备

电镀设备:采用 CS300 电化学测试系统作为脉冲电源,采用换向脉冲电流实施电镀,脉冲周期为 10 ms,加载正向电流 I_{on1} ,时间 $t_{on1}=2$ ms;断开电流时间 $t_{off1}=4$ ms;加载负向电流 I_{on2} ,时间 $t_{on2}=1$ ms;断开电流时间 $t_{off2}=3$ ms,通断比 $t_{on1}:t_{off1}:t_{on2}:t_{off2}$ 为 2:4:1:3。

电镀阴极:4 mm×9 mm 硅片表面蒸镀 Ti/Au(0.2 μm/1 μm)薄膜,其中 Ti 层作为粘附层,Au 层为种子层,硅片背面覆盖硅胶来控制电镀区域。

电镀阳极:直径为 2.5 cm 的纯 Au 片。

加热设备:88-1 型大功率恒温磁力搅拌器,采用水浴加热。镀液均采用分析纯试剂配制。

首先分别研究 Au 和 Sn 电镀液中金属离子与络合离子的摩尔浓度比、溶液 pH 值及电镀温度对镀层表面形貌及电镀速度的影响,找到适宜的工艺参数,使得镀速、镀层平整性和致密性均满足一定要求,然后将 Au 和 Sn 按照一定的比例以分步法电镀沉积在硅基体上,回流得到具有典型共晶组织的 Au-Sn 凸点。

1.2 检测方法

试样电镀完成后用丙酮将硅胶清洗干净,用 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM)观察镀层表面形貌,然后用环氧树脂封样,将试样横截面打磨和抛光后再用 SEM 从横截面角度观察凸点表面的平整性及内部的致密性,并测量其厚度。采用 EDX 分析分步法电镀

所得 Au/Sn/Au 凸点回流后形成的微观组织。

2 结果与分析

2.1 金属离子与络合离子摩尔浓度比对镀层的影响

图 1 所示为不同 Au 离子与络合离子摩尔浓度比下电镀所得 Au 镀层的表面形貌。从图 1(a)~(c)镀层的表面形貌可以看出,随着亚硫酸钠浓度的增加,Au 镀层晶粒有逐渐细化的趋势,镀层表面的晶粒聚集减少。亚硫酸钠的浓度增大能提高阴极极化作用,降低电极反应的速度,得到光亮细致镀层,并能提高镀液的分散能力和覆盖能力。但是,当 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比增大到 1:15 时,Au 镀层呈现出明显的树枝晶形貌。这是因为亚硫酸钠的浓度过高时,络合离子过于稳定,金属离子放电困难,允许阴极电流密度降低,且增大镀液的黏度不利于络合离子扩散,因此导致析氢反应的发生、镀层表面不平整及树枝晶的形成。

图 2 所示为不同 Sn 离子与络合离子摩尔浓度比下电镀所得 Sn 镀层的表面形貌。进一步观察摩尔浓度比为 1:2 时电镀所得 Sn 镀层的表面形貌发现,在镀层的边缘出现了大量颗粒状的 Sn 聚集物。据文献[11-12]报道,在焦磷酸盐镀 Sn 体系中,镀液中主要存在的 Sn 络合离子为 $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$,可见,1 mol Sn 离子至少需要 2 mol 焦磷酸根才能络合。当溶液中 Sn 离子与焦磷酸根摩尔比为 1:2 时,没有形成稳定的金属络合离子,阴极极化不足,金属离子放电过快,因而得到的 Sn 镀层表面粗糙疏松,最终导致聚集物的形成。当镀液中 Sn 离子与焦磷酸钾的摩尔浓度比为 1:3 时,镀层平整,晶粒排列紧密,随着摩尔浓度比的进一步增大,镀层晶粒也有细化的趋势。

图 3 所示为 Au 镀层平均厚度随 Au 离子与络合剂摩尔浓度比变化的关系曲线,电镀时间为 10 min。从图 3 可以看出,当 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比为 1:3 时,镀层厚度约为 7.5 μm;当 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比为 1:6 时,Au 镀层的厚度达到最大值,约为 9 μm;当摩尔浓度比为 1:15 时,由于金属络合离子放电困难,析氢反应引起电流效率的急剧降低,因此,镀层厚度仅为 4.8 μm。图 4 所示为 Sn 镀层平均厚度随镀液中 Sn 离子与络合剂摩尔浓度比变化的关系曲线,电镀时间为 30 min。从图 4 可以看出,随着焦磷酸钾浓度的增大,Sn 镀层厚度明显增大。从 Sn 镀层横截面图 5 可以看出,随着摩尔浓度比的增大,镀层表面起伏增大,Sn 镀层孔洞增多,镀层致密性

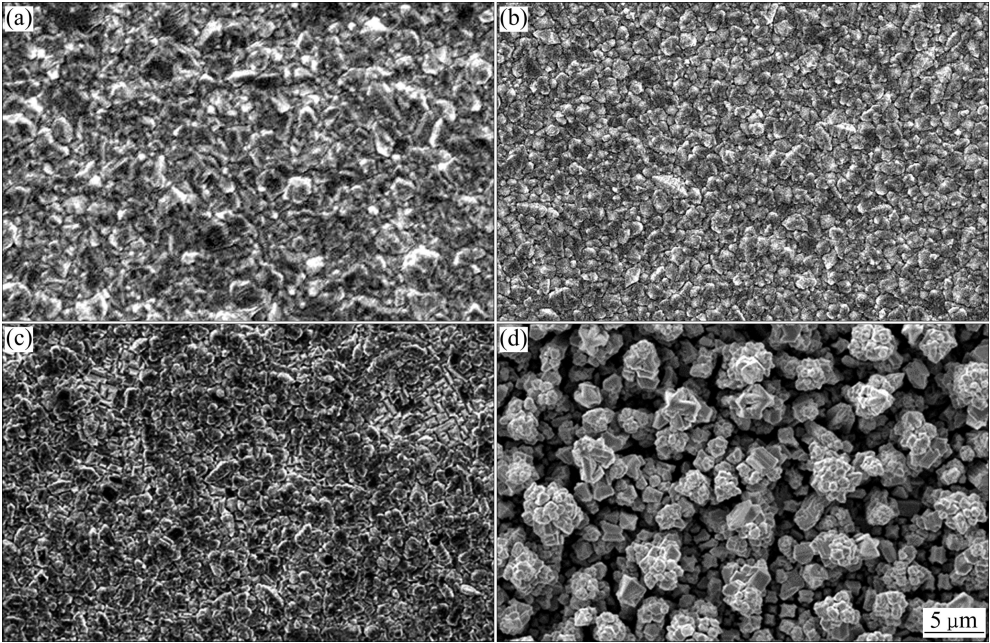


图 1 不同 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比下 Au 镀层的 SEM 像

Fig. 1 Top view SEM images of Au layers at different molar concentration ratios of Au ion to Na_2SO_3 : (a) 1:6; (b) 1:9; (c) 1:12; (d) 1:15

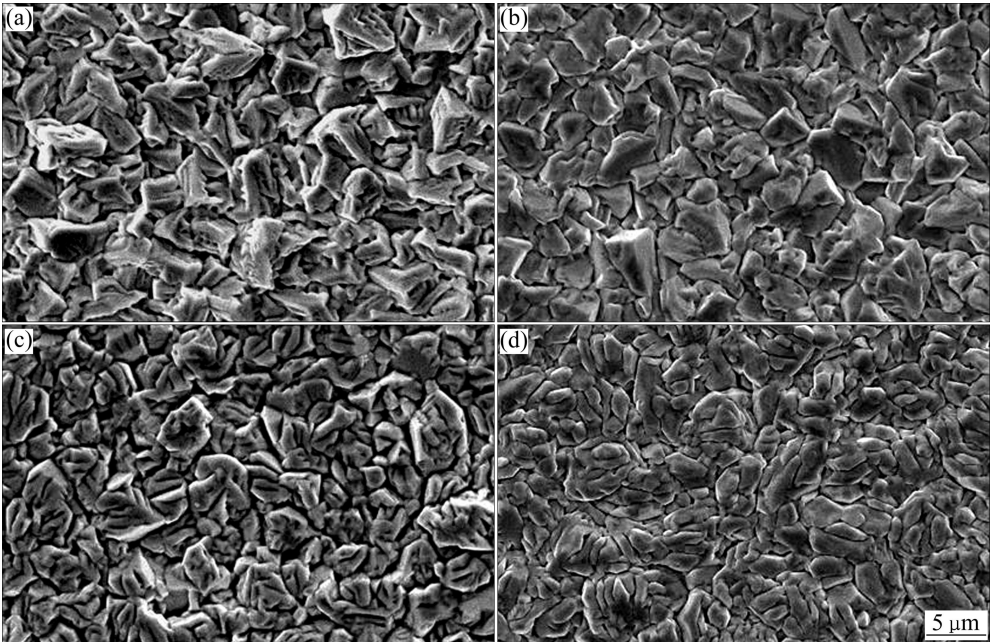


图 2 不同 SnSO_4 与 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔浓度比下所得镀 Sn 层表面的 SEM 像

Fig. 2 Top view SEM images of Sn layers at different molar concentration ratios of SnSO_4 to $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: (a) 1:2; (b) 1:3; (c) 1:4; (d) 1:5

下降。

综上所述，综合考虑镀层表面平整性、致密性和镀速大小，当 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比为 1:6、Sn 离子与焦磷酸钾的摩尔浓度比为 1:3 时，所获得

的 Au 和 Sn 镀层总体效果最佳。

2.2 电镀温度对 Au 镀层的影响

图 6 所示为不同电镀温度下 Au 镀层的表面微观

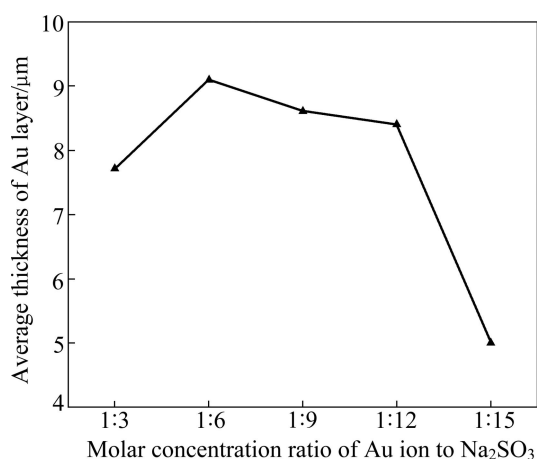


图 3 不同 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比下 Au 镀层平均厚度曲线

Fig. 3 Curve of average thickness of Au layers vs molar concentration ratio of Au ion to Na_2SO_3

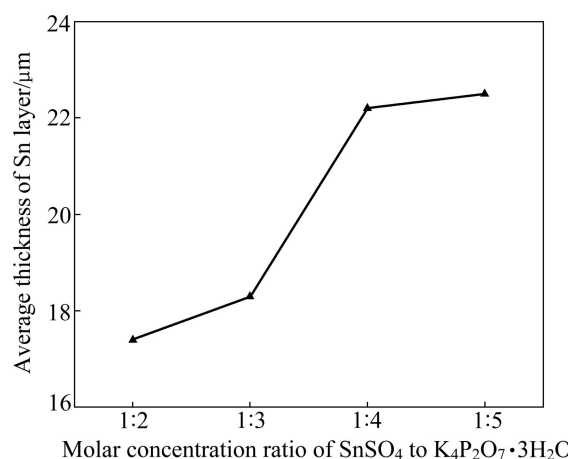


图 4 不同 SnSO_4 与 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 摩尔浓度比下 Sn 镀层平均厚度曲线

Fig. 4 Curve of average thicknesses of Sn layers vs molar concentration ratio of SnSO_4 to $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

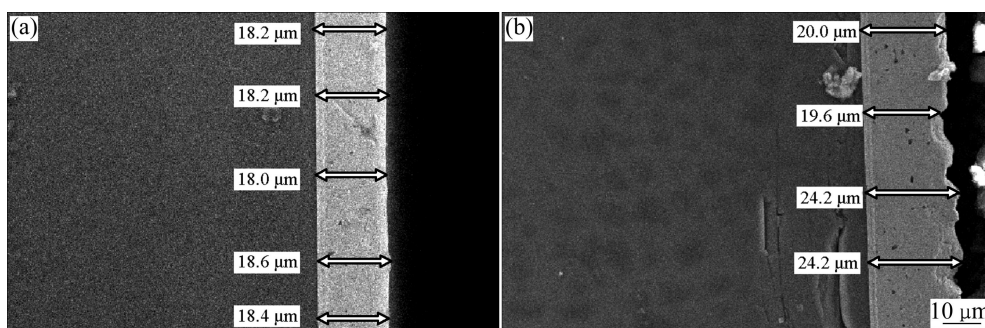


图 5 不同 SnSO_4 与 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 摩尔浓度比下所得 Sn 镀层横截面的 SEM 像

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of Sn layers at different molar concentration ratios of SnSO_4 to $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: (a) 1:3; (b) 1:5

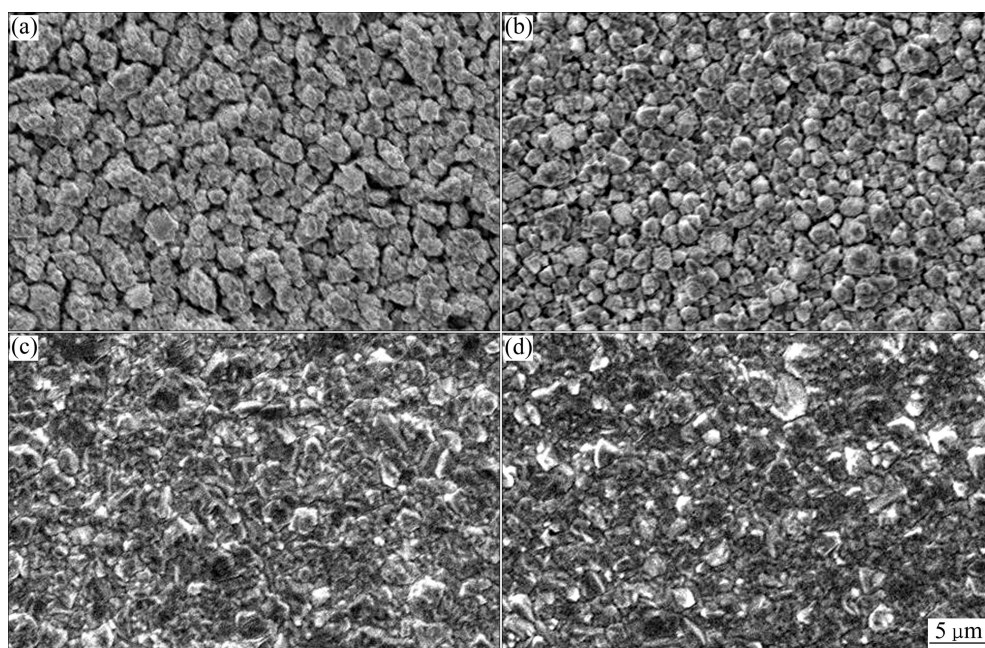


图 6 不同电镀温度下 Au 镀层表面的 SEM 像

Fig. 6 Top view SEM images of Au layers at different temperatures: (a) 50 °C; (b) 60 °C; (c) 70 °C; (d) 80 °C

形貌。由图 6 可知, 当电镀温度较低(50 °C 和 60 °C) 时, Au 镀层表面晶粒致密性较差, 晶粒与晶粒之间有明显的孔隙。这是因为在较低温度下, 离子的活性较低, 镀液的黏度较大, 导致电导率降低, 晶粒的生长动力不足, 产生晶粒间的空隙。随着温度的升高, 镀层致密性增加, 晶粒也趋于圆滑。升高电镀温度可以增加离子的活度, 同时也会增加镀液的电导率, 从而提高镀液的分散能力。由横截面图片中可以观察到, 当电镀温度较低(50 °C 和 60 °C) 时, 镀层的平整性很差, 出现了明显的起伏, 该结果与图 6 (a) 和 (b) 中观察到的不致密镀层表面的结果一致; 当电镀温度进一步升高, 且镀速超过 0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 时, Au 镀层平整、致密。但是, 考虑到一般的电子元件所能承受的温度不宜过高, 应尽量控制较低的电镀温度, 所以, 最佳的电镀温度选取为 70 °C。

2.3 镀液 pH 值对 Sn 镀层的影响

图 7 所示为不同 pH 值条件下所得 Sn 镀层表面微观形貌。从图 7 可知, 当 pH=8.0 时, 可以观察到较圆润的棱锥状晶粒, 形成了完整的多边形晶粒结构。KAKESHIT 等^[13]的研究结果表明, 多边形的晶粒结构有利于抑制 Sn 须的生长, 原因是这种大晶粒不具有再结晶的驱动力。当 pH=9.0 时, 晶粒呈细条状堆积在一起; 当 pH=10.0 时, 虽然镀层宏观平整性较好, 但从微观角度观察, 块状晶粒在硅基体上的排布并不致密。溶液 pH 值升高会增大 $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 向 $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ 转变的趋势, 而 $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ 的稳定常数为 1×10^{14} , 比 $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 离子稳定常数 ($1 \times 10^{16.42}$) 低 2 个数量级^[14], 因此, Sn 络合离子更容易放电。当 pH 值过高时, 析氢反应加剧, 且溶液中的 OH^- 也会参与配位, 常常使金属离子水解而沉淀掺杂于镀层中, 引起镀层质量的下降^[15]。从横截面图可以观察到, pH=10.0 时 Sn 镀层横截面起伏很大, 且致密性也不如 pH=8.0 和 pH=9.0 时试样的致密性。综上所述, 从镀层表面形貌来看, pH=8.0 时的镀 Sn 液中所得到的 Sn 镀层质量最好。

2.4 Au-Sn 共晶凸点的制备

采用优化后的 Au、Sn 电镀配方, 在硅片上沉积 Au/Sn/Au 结构的三层薄膜。采用该种结构不仅可以防止 Sn 外层表面的氧化, 还可以加快回流过程中 Au-Sn 反应的速度。图 8 所示为 Au/Sn/Au 结构的三层薄膜横截面背散射图。从图 8 可以看出, 电镀得到的三层

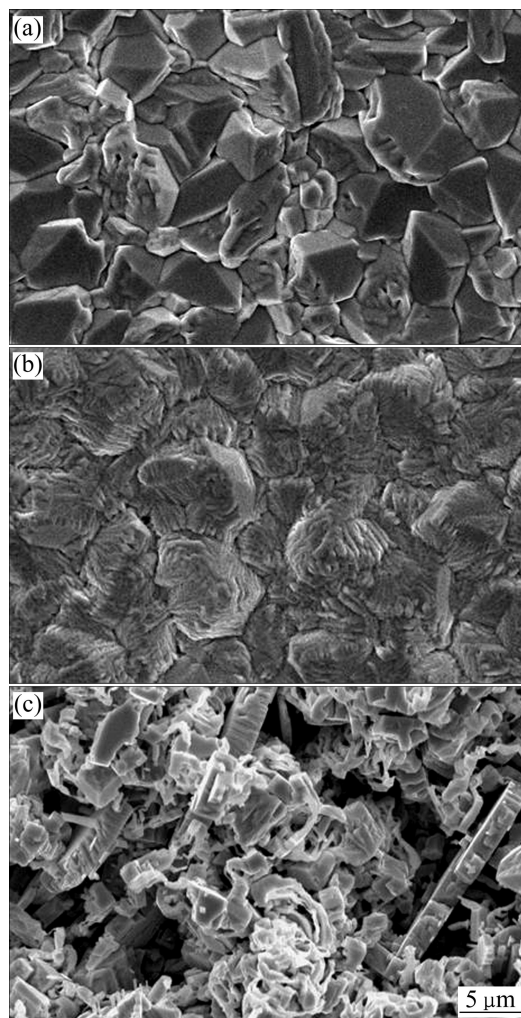


图 7 不同 pH 值下所得 Sn 镀层的 SEM 像

Fig. 7 Top view SEM images of Sn layers at different pH values: (a) pH=8.0; (b) pH=9.0; (c) pH=10.0

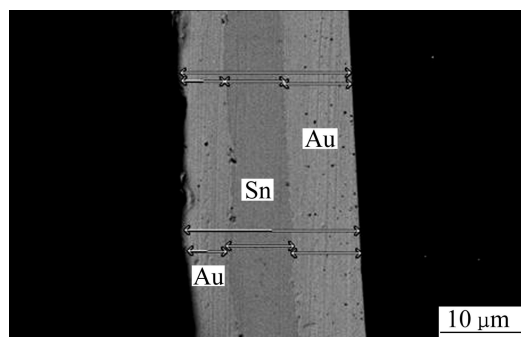


图 8 Au/Sn/Au 三层薄膜横截面的背散射 SEM 像

Fig. 8 Cross-sectional back scattered electron (BSE) SEM image of Au/Sn/Au triple-layer

膜镀层均匀, 相互结合紧密, 仅有少量的孔洞。

通过计算可知, 形成 Au-30%Sn 共晶凸点所需 Au 和 Sn 镀层的厚度比约为 3:2。图 9 所示为 Au/Sn/Au

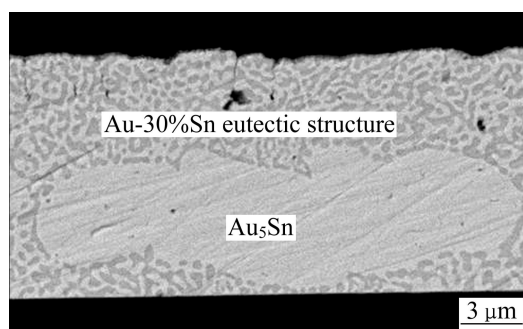


图9 Au/Sn/Au (8 μm /6 μm /1 μm)薄膜在 280 $^{\circ}\text{C}$ 回流 60 s 后横截面背散射 SEM 像

Fig. 9 Cross-sectional back scattered electron (BSE) SEM image of Au/Sn/Au (8 μm /6 μm /1 μm) film after reflowing at 280 $^{\circ}\text{C}$ for 60 s

(8 μm /6 μm /1 μm)三层结构薄膜于 280 $^{\circ}\text{C}$ 回流 60 s 后横截面的背散射 SEM 像。

从图9可以看出,在280 $^{\circ}\text{C}$ 下回流60 s后得到了具有典型 Au-30%Sn 共晶组织和粗大 Au_5Sn 结构的凸点,组成共晶成分的 AuSn 相和 Au_5Sn 相的晶粒均匀细小且交错分布。由于本研究中试样表面存在一层种子 Au,因此,实际回流的 Au-Sn 合金是亚共晶成分,在共晶转变结束后,合金的平衡组织由初生相 Au_5Sn 和共晶组织(AuSn+ Au_5Sn)组成^[16],呈现出共晶组织加树枝晶的显微组织。图9中还观察到少量的孔洞,可能是在回流过程中由于相变产生的体积收缩效应导致的。实验表明,通过分步法电镀制备 Au-Sn 共晶凸点是可行的。

3 结论

1) 镀 Au 过程中,随着 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比的增加,Au 镀层晶粒逐渐细化。当摩尔浓度比增大到 1:15 时,Au 镀层呈现出明显的树枝晶形貌。当摩尔浓度比为 1:6 时沉积速度最快。当电镀温度较低时,Au 镀层的表面晶粒疏松,温度升高,镀层致密性增加。综合考虑镀层表面平整性、致密性和镀速大小,选取 Au 离子与亚硫酸钠摩尔浓度比 1:6 及电镀温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 为镀 Au 最优工艺参数。

2) 镀 Sn 过程中,当 Sn 离子与焦磷酸钾摩尔浓度比为 1:2 时,在镀层的边缘出现了大量颗粒状的 Sn 聚集物。摩尔浓度比增大,镀层表面起伏加剧,镀层孔洞增多。当 pH=8.0 时,镀层平整致密,随着 pH 值的

增高,镀层质量变差。综合考虑镀层的表面平整性、致密性和镀速大小,选取 Sn 离子与焦磷酸钾摩尔浓度比 1:3 及 pH=8.0 为镀 Sn 最优工艺参数。

3) 分步法电镀制备的 Au/Sn/Au 三层薄膜结构致密。Au/Sn/Au(8 μm /6 μm /1 μm)三层结构薄膜在 280 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 60 s 后得到了具有典型共晶组织的 Au-Sn 凸点。实验表明,通过分步法电镀制备具有共晶组织的 Au-Sn 凸点是可行的。

REFERENCES

- [1] CRAFT M G. LEDs for solid state lighting and other emerging applications: Status, trends, and challenges [C]// FERGUSON L T, CARRANO J C, TAGUCHI T, ASHDOWN I E. Proceedings of SPIE. San Diego: The International Society for Optical Engineering, 2005: 1-10.
- [2] YOON J W, CHUN H S. Au-Sn flip-chip solder bump for microelectronic and optoelectronic applications [J]. Microsyst Technol, 2007, 13(11/12): 1463-1469.
- [3] QING X Y, HUANG M L. Effect of $[\text{Au}]/[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ molar ratio on Co-electroplating Au-Sn alloys in sulfite-based solution [C]// BI K Y, CAI J. Proceedings of the International Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP) Conference. New Jersey: IEEE, 2009: 878-881.
- [4] LIU Y, HUANG M L. Sequential non-cyanide electroplating Au/Sn/Au films for flip chip-LED bumps [C]// BI K Y, CAI J. Proceedings of the International Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP) Conference. New Jersey: IEEE, 2009: 882-885.
- [5] LEE C C, WANG C Y, MATIJASEVIC G S. A new bonding technology using gold and tin multilayer composite structures [J]. IEEE Trans, 1991, 14(2): 407-412.
- [6] MATIJASEVIC G S, LEE C C. Void-free Au-Sn eutectic bonding of GaAs dice and its characterization using scanning acoustic microscopy [J]. J Electron Mat, 1989, 18: 327-337.
- [7] KATZ A, LEE H, TAI K L. Advanced metallization schemes for bonding of InP-based laser devices to CVD-diamond heatsinks [J]. Mater Chem Phys, 1994, 37: 303-328.
- [8] BOZZINI B, FANIGLIULO A, GIOVANNELLI G, NATALI S, MELE C. Electrodeposition of Au-Sn alloys from acid Au(III) baths [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33: 747-754.
- [9] VOROBYOVA T N, VRUBLEVSKAYA O N. Electrochemical deposition of gold-tin alloy from ethylene glycol electrolyte [J]. Surface Coating and Technology, 2010, 204: 1314-1318.
- [10] DJURFORS B, IVEY D G. Pulsed electrodeposition of the

- eutectic Au/Sn solder for optoelectronic packaging [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, 30(9): 1249–1254.
- [11] NEVEU B, LALLEMAND F, POUPON G, MEKHALIF Z. Electrodeposition of Pb-free Sn alloys in pulsed current [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(10): 3561–3573.
- [12] KRAVTSOV V I, KONDRATIEV V V. Kinetics and mechanism of pyrophosphate metal complexes electroreduction [J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(3/4): 427–434.
- [13] KAKESHIT T, SHIMIZU K, KAWANAKA R, HASEGAWA T. Grain size effect of electroplated tin coatings on whisker growth [J]. *Materials Science*, 1982, 17(9): 2560–2566.
- [14] 张寒琦, 宋利珠, 张忆华, 林英杰. 实用化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 472–553.
- ZHANG Han-qi, SONG Li-zhu, ZHANG Yi-hua, LIN Ying-jie. The handbook of applying chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2001: 472–553.
- [15] 董海涛, 雷 毅. 碱性电解条件下影响镍合金电极析氢反应的因素分析[J]. 中国石油大学胜利学院学报, 2007, 9(3): 9–11.
- DONG Hai-tao, LEI Yi. Analysis on main influencing factors of hydrogen evolution reaction on Ni-alloy electrodes in alkaline solution [J]. *Journal of Shengli College China University of Petroleum*, 2007, 9(3): 9–11.
- [16] 胡赓祥, 蔡 珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 235–240.
- HU Geng-xiang, CAI Xun. Fundamentals of materials science [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000: 235–240.

(编辑 陈卫萍)