

443389

HOIL; C25D

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE SEMICONDUCTORES", a favor de ENGELHARD INDUSTRIES LIMITED, de nacionalidad inglesa, domiciliada en SUTTON, Surrey SM1 1EH (Inglaterra) - St. Nicholas House, St. Nicholas Road.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de semiconductores y concierne a un electrolito de oro apropiado para su utilización en el revestimiento de los substratos níquel-hierro utilizados generalmente en dichos semiconductores y a un método de depositar electrolítico del oro sobre dichos substratos utilizando dicho electrolito de oro.

Los semiconductores normalmente comprenden un elemento o "chip" de germanio o silicio soportado por un substrato que en el caso de un transistor se denomina colector o cabezal ("header") y que en el caso de un circuito integrado de tipo paquete plano ("flat pack") se define generalmente como soporte de conductores ("lead frame"). Los colectores y soportes de conductores están formados

generalmente a base de aleaciones níquel-hierro y son re
vestidos electrolíticamente con oro hasta un espesor
aproximado de 2 micras para permitir la unión del elemento
o "chip" al substrato por formación de un eutético

5. oro-silicio o bien oro-germanio, puesto que tanto el si-
licio como el germanio forman aleaciones de bajo punto de
fusión con el oro. El eutético oro-silicio tiene un pun-
to de fusión de 370°C y contiene aproximadamente 3% de si-
licio. La operación de unión conocida como unión por ma-
10. trizado o laminado se completa usualmente en unos cuantos
segundos a temperaturas hasta 500°C. Sin embargo, la prueba
usual para los depósitos de oro sobre substratos ní-
quel-hierro es la exigencia de resistir una temperatura
de 500-600°C durante cinco minutos en el aire, sin que el
15. depósito de oro se desluzca u oxide.

El depósito de oro de 2 micras sobre la aleación
níquel-hierro sirve la doble finalidad de producir una lá-
mina libre de poros, así como suministrar el oro para el
eutético resultante en la fase de unión mediante lamina-
20. do o matrizado. Un depósito poroso de oro permitiría que
el hierro del substrato se difundiera a través de la su-
perficie, formando un óxido que descoloraría el componen-
te e inhibiría la formación del eutético.

- Los soportes de conductores se pueden dorar se
25. lectivamente (es decir, recubrir solamente en áreas de-
terminadas) siendo uno de los métodos principales la uti-
lización de una herramienta mecánica de recubrimiento en
conjunción con un chorro de alta velocidad de un electro-
lito de oro. Sin embargo, se ha visto en los procedimiento
30. tos conocidos que, debido a que los electrolitos de oro

utilizados en la actualidad se contaminan principalmente con hierro y níquel, tiene lugar un deterioro acentuado en el rendimiento de manera progresiva al aumentar la vida del electrolito. El substrato níquel-hierro se disuelve químicamente en los electrolitos de oro actualmente utilizados como resultado de su ataque por los citratos, pirofosfatos y oxalatos presentes en el electrolito como agentes quelantes y reguladores. La disolución del níquel y hierro en estos electrolitos se relaciona con el tiempo de contacto. Puesto que la mayoría de semiconductores se doran selectivamente utilizando altas densidades de corriente, del orden de $8A/dm^2$, el contaminante níquel-hierro en el electrolito afecta las características físicas y la estructura del depósito de oro.

Es una finalidad de la presente Patente el proporcionar un electrolito de oro apropiado para su utilización en el recubrimiento de substratos níquel-hierro utilizados en la producción de semiconductores, proporcionando recubrimientos de oro que cumplen las exigencias usuales de los semiconductores a las cuales se ha hecho referencia y que son menos tendentes al deterioro a causa de la contaminación que los electrolitos actualmente utilizados para esta finalidad.

Se ha descubierto que existe relación entre el potencial de celda, la densidad de corriente catódica y la naturaleza de la lámina de oro depositada. La presente invención concierne a la utilización de un electrolito de conductividad relativamente baja en comparación con electrolitos utilizados hasta la actualidad en procedimientos anteriormente conocidos de dorado selectivo. De

esta manera, el voltaje de celda para una corriente dada es más alto que el que usualmente se utiliza. El verdadero potencial puede variar dependiendo de la corriente total, la superficie del ánodo y del cátodo, conductividad
5. del electrolito y temperatura de funcionamiento.

Electrolitos que muestren las características requeridas se pueden formular a partir de una amplia variedad de sales. Sin embargo, ciertos compuestos se han demostrado particularmente útiles con respecto al coste,
10. efectos del depósito de oro, falta de productos perjudiciales de oxidación/reducción generados durante la electrólisis con elevada densidad de corriente y la proporción de ataque químico muy bajo en substratos níquel-hierro.

15. De esta manera, de acuerdo con un aspecto de esta invención, se proporciona un electrolito de oro que consiste en una solución acuosa que comprende esencialmente oro en forma de cianuro de oro y de metal alcalino, preferentemente $\text{KAu}(\text{CN})_2$ y por lo menos un componente
20. conductor que se puede seleccionar entre los metales alcalinos (por ejemplo litio, sodio o potasio) y acetatos amónicos, boratos, ortofosfatos, tetraboratos, nitratos, sulfamatos, sulfatos, tartratos, tiocianatos, tiosulfatos y metaboratos, así como ácido bórico.

25. En el caso en que se utilice un compuesto conductor que no es un buen regulador, se debe incorporar por lo menos una apropiada sal reguladora en la solución de electrólisis.

El compuesto o compuestos conductivos pueden
30. encontrarse presentes en la solución en una cantidad to-

tal que varía entre 1 y 200 g/l, preferentemente entre 5 y 60 g/l, mientras que la sal estabilizante separada, por ejemplo ortofosfato dihidrógeno potásico (monofosfato potásico) o bien ortofosfato dihidrógeno amónico (monofosfato amónico), puede encontrarse presente en una cantidad de 1 a 200 g/l, preferentemente 5 a 35 g/l. El oro se encontrará presente normalmente en proporciones de 1 a 100 g/l, preferentemente de 5 a 12 g/l.

Como ejemplo de compuestos conductores apropiados, que se pueden utilizar individualmente o en mezclas, se pueden citar el sulfato sódico, nitrato potásico, ácido bórico, ortofosfato hidrógeno dipotásico, acetato potásico (difosfato potásico), sulfato potásico, nitrato sódico, tartrato potásico, tiosulfato potásico, tetraborato potásico, borato potásico, tiocianato potásico, metaborato potásico y sulfamato sódico.

La solución de recubrimiento electrolítico de esta invención tendrá normalmente un pH entre 4 y 8, preferentemente de 6 a 7. La densidad se encontrará generalmente entre 2,0 y 12° Bé, lo cual es algo más bajo que en las soluciones confeccionales de dorado (8 a 20° Bé).

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, se da a conocer el método para el depósito electrolítico de oro sobre un substrato níquel-hierro para semiconductores, cuyo método comprende el recubrimiento electrolítico de dicho substrato con un electrolito de oro tal como se ha definido antes y con una corriente de densidad de 0,001 a 2,149 A/cm² (1 a 2000 A/pie²) y preferentemente de 0,042 a 0,537 A/cm² (40 a 500 A/pie²) y a una temperatura entre 20 y 90°C, preferentemente 40 y 80°C, con agitación vigorosa, por ejemplo mediante un vigoroso movimiento del

cátodo o rociando la solución sobre el cátodo.

En una realización preferente de esta invención el electrolito de oro es aplicado solamente a unas zonas seleccionadas del substrato níquel-hierro, preferentemen
5. te bajo forma de un chorro de alta velocidad.

El electrolito de oro de esta invención se pue de preparar disolviendo los constituyentes en agua y se puede utilizar de acuerdo con técnicas bien conocidas en el dorado electrolítico.

10. Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

La solución de dorado electrolítico fue prepara da a base de los siguientes constituyentes:

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	8 g/l
15. Ortofosfato dihidrógeno potásico	10 g/l
Sulfato sódico	10 g/l

El pH de la solución fue de 6,5 y la temperatu ra de funcionamiento de 60°C. Una vez aplicada bajo condiciones de chorro de alta velocidad, la solución elec
20. trolítica produjo unos depósitos de oro lisos y continuos con densidades de cátodo entre 0,085 y 0,161 A/cm² (80 y 150 A/pie²). Se consiguieron rendimientos de 80-90% siem pre que la velocidad de la solución sobre el cátodo fuera suficiente para impedir una polarización excesiva. El re
25. cubrimiento electrolítico de 2 micras de oro sobre alea ción níquel-hierro resistió el calentamiento a 500°C du rante cinco minutos en aire sin decoloración significati va.

Ejemplo 2

30. Se preparó una solución de dorado electrolítico

a base de los siguientes constituyentes:

Nitrato potásico	20 g/l
Ortofosfato dihidrógeno potásico	5,5 g/l
Acido bórico	30 g/l
5. Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	8 g/l

La solución se aplicó a una aleación níquel-hierro utilizando equipo de chorro con un pH de 6,5 y a una temperatura de 65°C. El depósito de oro fue suave y coherente con un espesor de 2-4 micras, no decolorándose significativamente durante la prueba de calor a 500°C.

Ejemplo 3

Una solución de dorado electrolítico se preparó disolviendo los siguientes componentes en agua:

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	8 g/l
15. Ortofosfato hidrógeno dipotásico	10 g/l

El pH se ajustó al valor 6,5 con ácido fosfórico diluido y la solución funcionó a 70°C. Los resultados conseguidos con densidades de corriente de 0,085 a 0,15 A/cm² (80-140 A/pie²), fueron similares a los obtenidos en los ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	8 g/l
25. Acido bórico	10 g/l

El pH se ajustó a 6,5 con solución de KOH y la solución funcionó a 60°C. Se consiguieron resultados similares a los del ejemplo 3. El oro depositado con densidades de corriente de 0,064 a 0,107 A/cm² (60-100 A/pie²), tenía buen lustre y no se deslució significativamente des

pués de cinco minutos a 500°C sobre una aleación níquel-hierro.

Ejemplo 5

- Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:
5. Oro (en forma de cianuro potásico de oro) 8 g/l
Sulfato sódico 5 g/l

Se ajustó el pH al valor 6,0 y la solución funcionó a 40°C con una densidad de corriente de 0,107 A/cm², (100 A/pie²), proporcionando depósitos suaves y coherentes sobre un substrato de níquel-hierro, los cuales permanecieron sin deslucirse después de la prueba de 500°C y que se unían por matrizado satisfactoriamente.

Ejemplo 6

15. Una solución de dorado electrolítico se preparó disolviendo los siguientes componentes en agua:
- Oro (en forma de cianuro potásico de oro) 8 g/l
Ortofosfato hidrógeno dipotásico 5 g/l

El pH se ajustó al valor 6,5 y la solución operó a 50°C y con una densidad de corriente de 0,134 A/cm² (125 A/pie²), proporcionando sobre un substrato níquel-hierro depósitos lisos y coherentes que permanecieron sin deslucirse después de la prueba de 500°C y que se unieron por matrizado de manera satisfactoria.

25. Ejemplo 7

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:

- Oro (en forma de cianuro potásico de oro) 8 g/l
Acetato potásico 30 g/l

30. Se ajustó el pH de la solución al valor 6,5 y

la solución operó a 50°C con una densidad de corriente de 0,188 A/cm² (175 A/pie²), proporcionando sobre un sustrato níquel-hierro depósitos que permanecieron sin deslucirse después del tratamiento de calor y que se unieron por

5. matrizado satisfactoriamente.

Ejemplo 8

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:

	Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	8 g/l
10.	Sulfato potásico	10 g/l
	Ortofosfato hidrógeno dipotásico	5 g/l

El pH se ajustó al valor 6,5 y la solución operó a 65°C y con una densidad de corriente de 0,322 A/cm² (300 A/pie²) proporcionando sobre un sustrato níquel-hierro depósitos lisos y coherentes que permanecieron sin deslucirse después de la prueba de calor a 500°C y que se unieron por matrizado de manera satisfactoria.

15.

Ejemplo 9

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:

20.

	Oro (como cianuro potásico de oro)	8 g/l
	Fosfato potásico	50 g/l
	Ortofosfato hidrógeno dipotásico	5 g/l

Se ajustó el pH al valor 6,5 y la solución operó a 60°C con una densidad de corriente de 0,376 A/cm² (350 A/pie²), obteniendo depósitos lisos y coherentes sobre un sustrato níquel-hierro.

25.

Ejemplo 10

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:

30.

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	5 g/l
Nitrato sódico	20 g/l
Ortofosfato hidrógeno dipotásico	5,5 g/l
Acido bórico	30 g/l

5. El pH se ajustó al valor 6,5 y la solución operó a 55°C con una densidad de corriente de 0,254 A/cm² (200 A/pie²), obteniendo depósitos lisos y coherentes sobre un substrato níquel-hierro.

Ejemplo 11

10. Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	5 g/l
Nitrato potásico	20 g/l
Acido bórico	30 g/l

15. Se ajustó el pH al valor 6,5 y la solución operó a 50°C y con una densidad de corriente de 0,193 A/cm² (180 A/pie²), obteniendo depósitos coherentes y lisos sobre un substrato níquel-hierro.

Ejemplo 12

20. Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo los siguientes componentes en agua:

Oro (cianuro potásico de oro)	6 g/l
Nitrato potásico	20 g/l
Ortofosfato hidrógeno dipotásico	5 g/l

25. El pH se ajustó al valor 6,5 y la solución operó a 50°C con una densidad de corriente de 0,268 A/cm² (250 A/pie²), obteniendo depósitos lisos y coherentes sobre un substrato níquel-hierro.

Ejemplo 13

30. Se preparó una solución de dorado electrolítico

disolviendo los siguientes componentes en agua:

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	8 g/l
Tartrato potásico	30 g/l

- El pH se ajustó al valor 6,5 y la solución operó a 50°C con una densidad de corriente de 0,188 A/cm² (175 A/pie²).

Ejemplo 14

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo en agua los siguientes componentes:

10. Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	6 g/l
Tiosulfato potásico	20 g/l
Tetraborato potásico	10 g/l

- El pH se ajustó al valor 6,5 y la solución operó a 50°C con una densidad de corriente de 0,188 A/cm² (175 A/pie²).

Ejemplo 15

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo en agua los siguientes componentes:

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	10 g/l
20. Tiocianato potásico	20 g/l
Borato potásico	10 g/l

- Se ajustó el pH al valor 6,5 y la solución operó a 50°C con una densidad de corriente de 0,188 A/cm² (175 A/pie²).

25. Ejemplo 16

Se preparó una solución de dorado electrolítico disolviendo en agua los siguientes componentes:

Oro (en forma de cianuro potásico de oro)	6 g/l
Metaborato potásico	10 g/l
30. Sulfamato sódico	20 g/l

Se ajustó el pH al valor 6,5 y la solución operó a 50°C con una densidad de corriente de 0,188 A/cm² (175 A/pie²).

Los depósitos de oro conseguidos sobre substratos níquel-hierro del modo descrito en cada uno de los ejemplos 9 a 16 no se deslustraron después de la prueba de calor a 500°C y se unieron por matrizado o laminado de manera satisfactoria.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de los perfeccionamientos descritos, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

15. 1.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, caracterizados porque el revestimiento electrolítico de los substratos níquel-hierro utilizados en la fabricación de semiconductores, se lleva a cabo con un electrolito formado en una solución acuosa que
20. comprende esencialmente oro en forma de un cianuro de metal alcalino de oro, por lo menos un compuesto conductor seleccionado entre el acetato amónico y acetatos de metales alcalinos, boratos, ortofosfatos, tetraboratos, nitratos, sulfamatos, sulfatos, tartratos, tiocianatos, tio
25. sulfatos y metaboratos, así como ácido bórico y si se requiere una sal reguladora.

30. 2.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, según la reivindicación 1, caracterizados porque el oro se encuentra presente en la solución en una proporción que varía entre 1 y 100 g/l, encontrán

dose el compuesto conductor con una cantidad total de 1 a 200 g/l, y teniendo la solución un pH de 4 a 8.

3.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, según la reivindicación 2, caracteri-
5. zados porque el oro se encuentra presente en una cantidad que varía entre 5 y 12 g/l, el compuesto conductor se encuentra presente con una cantidad total que varía entre 5 y 60 g/l y el pH de la solución se encuentra entre 6 y 7.

4.- Unos perfeccionamientos en la fabricación
10. de semiconductores, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizados porque la solución tiene una densidad comprendida entre 2 y 12° Bé.

5.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, según cualquiera de las reivindicacio-
15. nes anteriores, caracterizados porque la sal equilibrante se encuentra presente en una cantidad que varía entre 1 y 200 g/l.

6.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, caracterizados por comprender el re-
20. cubrimiento electrolítico del substrato níquel-hierro me-
diante un electrolito de oro, según cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, con una densidad de corriente que varía entre 0,001 y 2,149 A/cm² (1 y 2000 A/pie²) y a una temperatura que oscila entre 20 y 90°C, con agita-
25. ción vigorosa.

7.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, según la reivindicación 6, caracteri-
zados porque la densidad de corriente varía entre 0,042 y 0,537 A/cm² (40 y 500 A/pie²), y la temperatura varía
30. entre 40 y 80°C.

8.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizados porque el electrolito de oro es aplicado solamente a las zonas seleccionadas del sustrato.

5. 9.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de semiconductores, según la reivindicación 8, caracterizados porque el electrolito de oro es aplicado en forma de un chorro de alta velocidad.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de Invención, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

10.- "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE SEMICONDUCTORES".

15. Consta la presente memoria de catorce hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, - 3 DIC. 1975

P.A. de ENGELHARD INDUSTRIES LIMITED,

ALFONSO DURÁN

P. P.



Fdo.: Luls Durón Benejam

JR/ga.