



ORMECON INTERNATIONAL:

Une technologie d'étamage supérieure pour réduire la formation de *whiskers*: Le dépôt sur une couche de Métal organique et une nouvelle structure en sandwich.

Afin de conserver la brasabilité des circuits imprimés pendant le stockage, il est nécessaire de protéger la surface de cuivre des pastilles pour montage en surface avec un revêtement brasable. L'étain chimique est un des moyens d'assurer cette protection.

On s'attend à une croissance notable de l'étain chimique en tant que finition superficielle et à ce que cette technique soit appliquée aux productions de grand volume. En particulier, sous l'influence des nouvelles réglementations internationales pour l'élimination du plomb et d'autres substances considérées comme polluantes (directives européennes RoHS et WEEE). En outre les impératifs de miniaturisation en grands volumes des circuits imprimés nécessite des techniques de finition superficielle améliorées.

En même temps que le marché de l'étain chimique augmente, on exige des produits et des procédés améliorés. Les plus importants des OEM demandent pour ces finitions superficielles des épaisseurs d'étain plus importantes, une meilleure brasabilité après plusieurs cycles et à haute température, une planéité parfaite, l'aptitude aux fabrications *fine pitch* (lignes fines), ainsi que la limitation de la croissance des *whiskers*¹, condition qui devient de plus en plus importante. On a prouvé depuis plusieurs années lors de l'utilisation chez les plus importants fabricants de circuits imprimés que l'étain chimique répondait à ces critères, tant du point de vue du produit que du procédé.

Lorsque l'on parle d'étain chimique comme finition superficielle de circuits imprimés, on s'inquiète du risque de formation de *whiskers*. Ormecon International a consacré beaucoup de temps et d'argent en recherches pour comprendre le phénomène de la formation des whiskers et l'empêcher. Grâce à ces recherches et fort de 10 années d'expérience industrielle dans le domaine de l'étain chimique, Ormecon a mis au point sous le nom de ORMECON™ CSN FF-W un nouveau produit pour l'étamage chimique dont les propriétés supérieures permettent de réduire notablement le risque de formation de whiskers. A noter que tous les produits de cette gamme sont exempts de plomb et d'halogènes.

Comme pour le produit ORMECON™ CSN et le produit ORMECON™ CSN FF introduit plus récemment, cette nouvelle gamme met en jeu le Métal Organique Polyaniline, grâce auquel le mécanisme de dépôt de la couche d'étain et la couche d'étain elle-même sont totalement différents. Le Métal Organique agit comme un catalyseur: en plus de passer le cuivre (et ensuite l'étain), il ne se forme que des cations Cu (I) et les électrons sont transférés aux ions Sn(II) pour former le dépôt par réduction.

¹ NDT. *Whiskers*: littéralement *poils de barbe*. Il s'agit de petits fils d'étain qui se détachent de la surface et se positionnent de façon aléatoire et souvent gênante pour les assemblages électroniques, créant des fuites de courant voire des court-circuits. La formation de whiskers a lieu surtout avec les surfaces d'étain pur lorsque le dépôt a été effectué chimiquement ou par voie électrolytique.

La formation des whiskers et les actions preventives: bases techniques.

La formation de whiskers est une caractéristique de l'étain métallique. Ce phénomène peut avoir lieu sur les composants et sur les finitions superficielles.

Plusieurs facteurs influencent la formation de whiskers¹. Le facteur essentiel est la tension interne.

Il y a deux catégories de tensions:

- La tension de compression, qui entraîne la croissance des whiskers et
- La tension d'élongation qui a tendance à réduire la croissance des whiskers.

Les tensions internes se développent principalement pendant le stockage; elles résultent de la diffusion à l'interface Cu-Sn. Dans le cas d'étain plaqué sur du cuivre, il se forme une tension de compression car le cuivre diffuse plus vite dans l'étain que l'étain ne diffuse dans le cuivre.

Au fur et à mesure de la diffusion, la tension de compression augmente dans la couche d'étain. Le plus souvent, la présence d'oxydes d'étain empêche le relâchement de cette tension.

Cependant, la couche d'oxydes d'étain n'a pas une continuité parfaite (ce qui est normal) et lorsque la tension interne arrive à une valeur suffisamment élevée, la couche d'oxydes est cassée et il peut se former un whisker pour relâcher la tension.

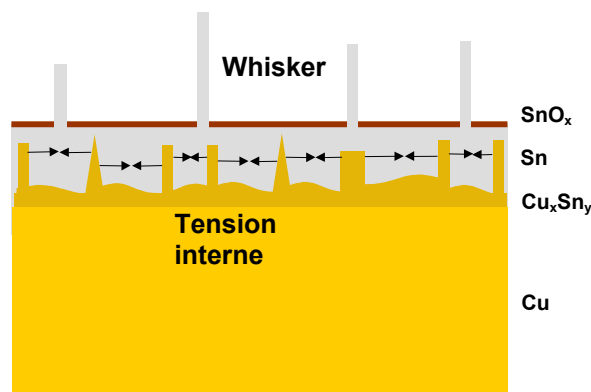


Fig 1

Les produits couramment disponibles pour réduire les whiskers sont essentiellement basés sur l'effet de réduction de la diffusion du cuivre dans l'étain du fait de la nature plus compacte de la couche d'étain. On peut aussi obtenir une réduction des whiskers par une couche d'argent au dessus de la couche d'étain.

De tels produits ne satisfont pas cependant les exigences accrues de réduction des whiskers. De nombreux fabricants demandent l'absence totale de whiskers de plus de 20 µm.

En outre, la technique de la couche d'argent sur étain est plus chère étant donné que le procédé nécessite une étape supplémentaire et une consommation d'argent notable.

C'est pour ces raisons qu'il était indispensable de proposer une nouvelle technologie d'étamage chimique avec réduction des whiskers pour satisfaire aux exigences des principaux fabricants de circuits et de leurs utilisateurs.

Structure et propriétés de la nouvelle couche d'étain réductrice de whiskers.

Comme avec les produits ORMECON™ CSN et ORMECON™ CSN FF, l'immersion préparatoire pour le produit ORMECON™ CSN FF-W contient le Metal Organique en dispersion aqueuse. Ceci sert de catalyseur pour le dépôt d'étain qui sera ainsi formé de grains de grande dimension et très dense. La différence entre les étamages chimiques courants et la technique ORMECON est illustrée dans les figures 2 et 3 ci-dessous.

Fig 2

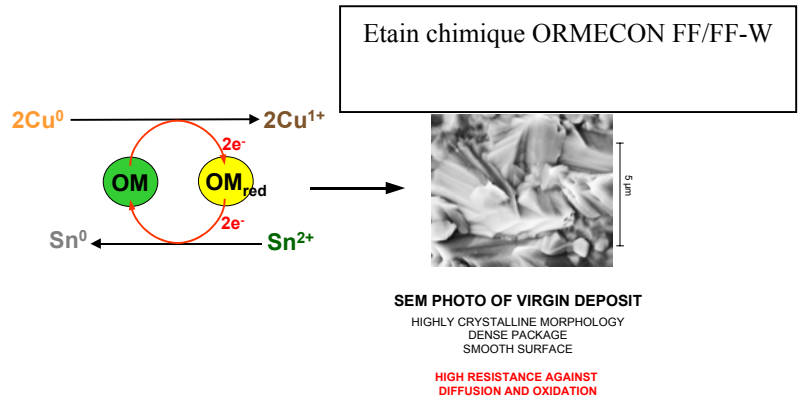
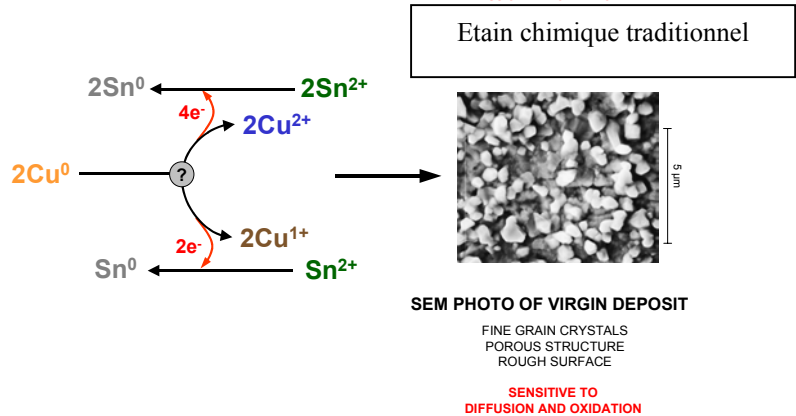


Fig 3



Les principaux avantages sont:

- La structure de l'étain en grains de grande dimension a une meilleure stabilité thermodynamique que celle en grains d'étain de petite dimension. Elle est moins sujette à recristallisation. De ce fait il sera plus difficile qu'un whisker soit *pressé* à partir d'un étain à grands grains.
- La structure de l'étain à grands grains réduit la vitesse de diffusion du cuivre dans l'étain, ce qui réduit la tension en comparaison avec la diffusion plus rapide du cuivre dans un étain à petits grains.
- La structure à grands cristaux d'étain obtenue avec les finitions ORMECON™ CSN FF et FF-W est moins poreuse que les structures à petits grains. Il en résulte moins d'inclusions d'impuretés. Ceci est schématisé figure 4 (structure à petits grains à gauche et à grains larges obtenus par le procédé Ormecon à droite).

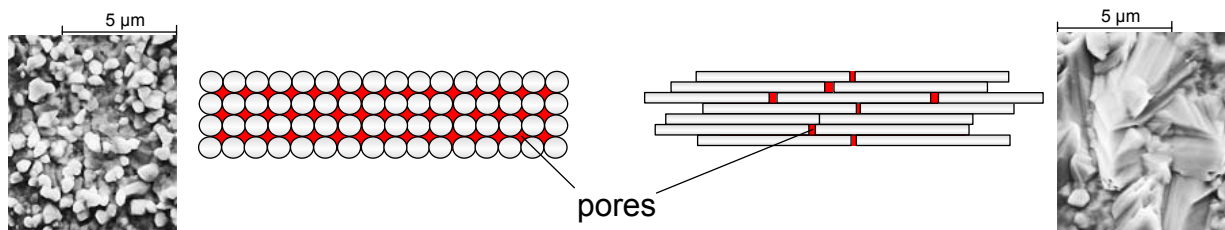


Fig 4

Cependant, ceci n'est souvent pas suffisant. Les résultats d'essais figurent dans le tableau 1.

C'est pour cela que nous avons complètement modifié la structure de la couche en ajoutant lors du prétraitement un inhibiteur de whiskers. On peut obtenir cet effet inhibiteur en utilisant divers ions métalliques. C'est l'argent (Ag^+) que nous avons utilisé dans le cas du nouveau produit ORMECON™ CSN FF-W.

Il résulte une couche métallique nanométrique (entre 10 et 20 nm) sur la surface du cuivre. La formation de cette couche contenant du cuivre et de l'argent est catalysée par l'action du Métal Organique.

Le dépôt de la couche suivante est fait de telle façon qu'il se forme une nouvelle structure en sandwich. La couche supérieure d'étain est parfaitement définie et est suivie par une couche intermétallique plus large. Le gradient de concentration est ainsi plus faible que pour toutes les autres finitions à base d'étain. Cette nouvelle structure en sandwich s'est révélée avoir un comportement supérieur dans tous les domaines.

Grâce à la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry = spectrométrie de masse des ions secondaires), on a pu prouver que:

- On trouve la présence d'étain à une profondeur plus importante dans la couche de cuivre (au moins 3 μm) qu'avec les produits courants d'étamage chimique où l'on ne trouve plus d'étain au-delà de environ 1.5 μm .
- On trouve du cuivre en surface en très faible concentration. Ceci contraste avec les produits courants où on ne trouve du cuivre qu'à des profondeurs de 0.8 à 1 μm .
- L'argent n'est pas présent comme une couche distincte ni en dessous de la couche d'étain (qui a été déposé après l'argent), mais seulement dans la couche étain-cuivre ou la couche plus profonde cuivre-étain. On observe sa concentration maximale un peu en dessous de la surface.
- Pour ces trois métaux, les concentrations changent peu à peu en fonction de la profondeur.

On notera que le fait que l'argent ne soit pas présent en tant que couche distincte élimine le risque de migration de l'argent.

SIMS *

*Secondary Ion Mass Spectrometry

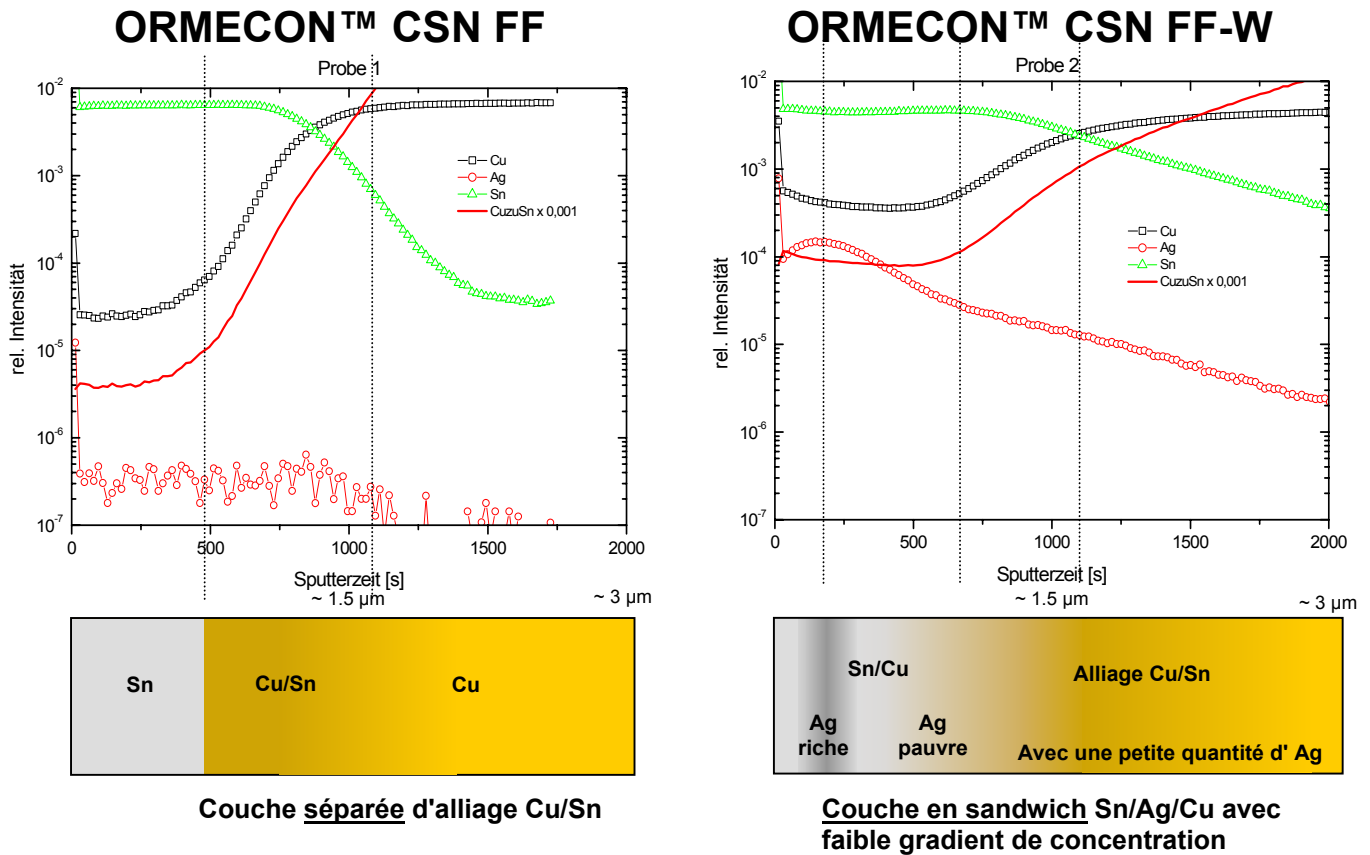
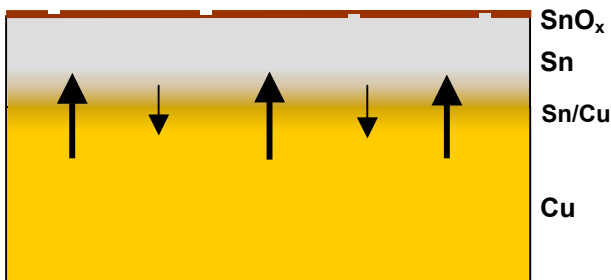


Fig 5

La figure 6 illustre la structure en couches obtenue, dans le cas de l'étain chimique courant, et dans le cas de la nouvelle structure en sandwich empêchant la formation de whiskers.

Sans prétraitement de protection anti-whisker



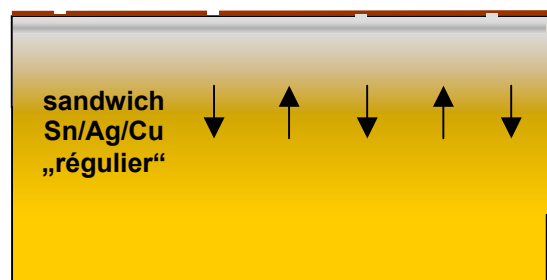
Ici, une grande quantité de cuivre diffuse dans l'étain.

⇒ On forme 3 couches séparées:

- Sn
- Alliage Sn/Cu
- Cu

⇒ Une tension de compression s'accumule dans la couche

Avec prétraitement de protection anti-whisker.



La diffusion du cuivre dans l'étain est plus faible et la vitesse de diffusion est diminuée.

⇒ sandwich Sn/Ag/Cu régulier
 ⇒ réduction de la vitesse de formation de la couche intermétallique.

⇒ réduction des sources de tension

Fig. 6

Ceci indique que les gradients de concentration pour l'étain et pour le cuivre sont plus faibles qu'avec les structures traditionnelles. Il en résulte une diminution de la diffusion étant donné que les concentrations de Cu dans Sn en surface et de Sn dans Cu en profondeur ont des valeurs initiales relativement élevées. Si on ajoute l'effet d'ennoblissement de l'argent et du Métal Organique, ceci explique également l'extrêmement bonne brasabilité et la bonne tenue au vieillissement.

Cette nouvelle structure en sandwich réduit efficacement la formation de whiskers et même l'empêche comme on peut le voir dans le tableau 1, étant donné qu'il y a moins de tension induite du fait de la diminution de la diffusion du Cu et de Sn. Ce procédé innovant répond aux exigences des spécifications pour la réduction des whiskers mises en place par plusieurs OEM. Ce produit a fait ses preuves et a été introduit en 2004 chez plusieurs fabricants importants de circuits imprimés.

Tableau 1: Formation de Whiskers avec différentes finitions d'Etain chimique

Produit	Stockage: 7 semaines dimensions des whiskers	Stockage: 14 semaines dimensions des whiskers
ORMECON CSN FF-W	Pas de whisker	Pas de whisker
ORMECON CSN FF	Peu: 20 - 30 µm	nm
Produit A	Beaucoup: > 100 µm	nm
Produit B	Beaucoup: 20 - 30 µm	nm
Produit C	Plusieurs: 20 - 30 µm	nm

Nm = non mesuré.

Les fabricants de circuits imprimés qui choisissent les technologies d'étamage chimique de Ormecon International peuvent passer facilement du produit standard ORMECON™ CSN FF au produit haut de gamme réducteur de whiskers ORMECON™ CSN-FFW. La seule différence entre les deux produits réside dans l'immersion préalable. Voir le détail du procédé ci-dessous.

Brasabilité

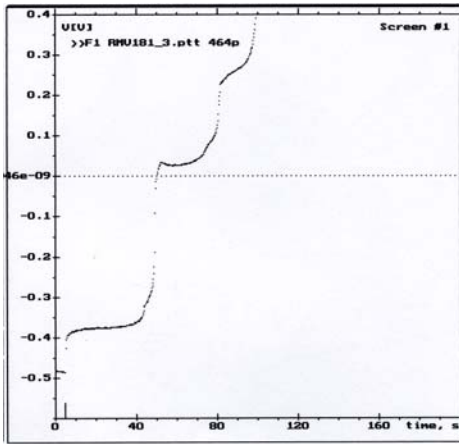
Le sandwich obtenu par le dépôt du Métal Organique et de l'Argent, tous deux nobles, ainsi que la structure (compacte et à grands cristaux) constituent une finition de qualité supérieure du point de vue du vieillissement.

Le taux de diffusion du cuivre dans l'étain à 155°C est même plus faible (moins de 3.3 nm/s^{1/2}) qu'avec les produits ORMECON™ CSN et ORMECON™ CSN FF (environ de 4.0 nm/s^{1/2}, ce qui est notablement plus faible que pour tout autre produit d'étamage chimique courant).

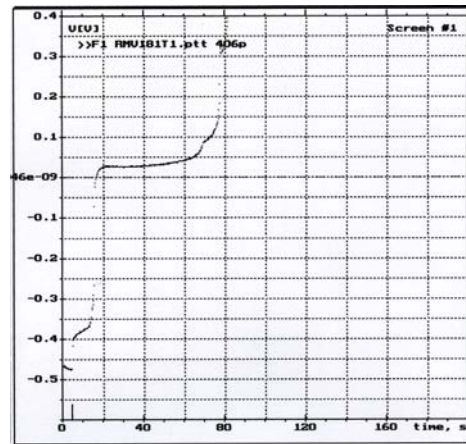
L'oxydation est également fortement réduite. Il en résulte qu'après vieillissement thermique ou après plusieurs soudures, la brasabilité est remarquablement bien conservée:

- Les analyses électrochimiques (GCM, SERA) montrent que la couche d'étain restante est de 0.2 à 0.5 µm (selon l'épaisseur de la couche initiale et les conditions du vieillissement).
- Les essais au Méniscographe indiquent un angle de mouillage inférieur à 55° après vieillissement ou après refusion multiple.
- Les essais de brasage à la vague montrent une brasabilité parfaite après vieillissement et/ou refusion multiple.

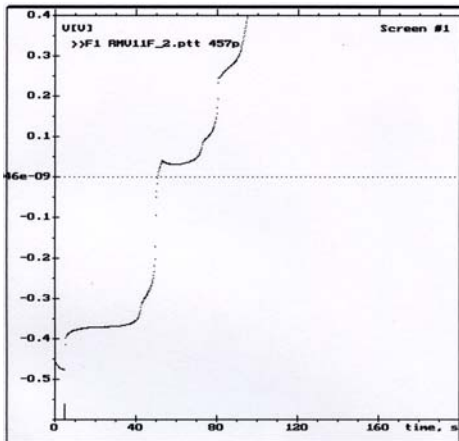
a) = ORMECON CSN FF vierge



b) = ORMECON CSN FF vieilli 155° / 4h



c) = ORMECON CSN FF-W vierge



d) = ORMECON CSN FF-W vieilli 155° / 4h

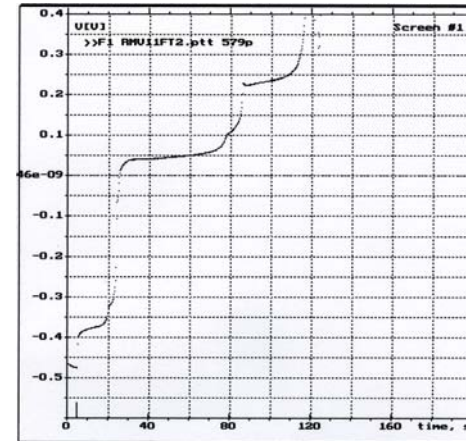
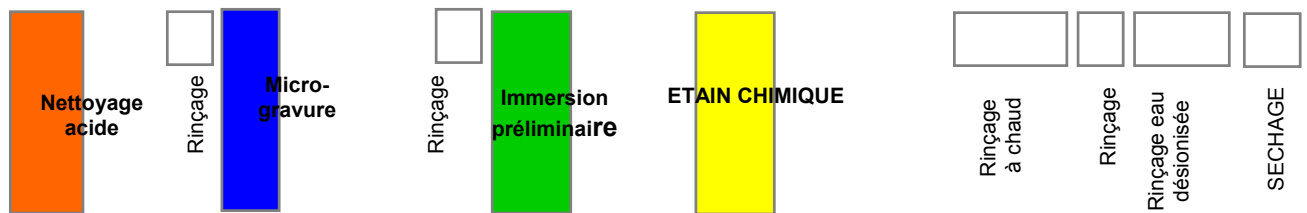


Fig 7

Pour cette détermination électrochimique de l'épaisseur de la couche d'étain (GCM ou SERA), on a préparé des échantillons ayant la même épaisseur d'étain à l'état initial ($0.58\mu\text{m}$) pour les finitions ORMECON™ CSN FF et FF-W (surfaces vierges: figure a et figure c). Pour la finition standard ORMECON™ CSN FF il reste une épaisseur d'étain de $0.17\mu\text{m}$ tandis que pour la nouvelle finition ORMECON™ CSN FF-W, il reste $0.24\mu\text{m}$, ce qui correspond à une diffusion plus faible.

Procédé

La figure 8 illustre les étapes du procédé pour les deux produits:



Les procédés **ORMECON™ CSN FF** et **ORMECON™ CSN FF-W** comportent 4 étapes actives:

Nettoyage acide	ACL 7001 C	
Micro Gravure	MET 7000 S	
Immersion préliminaire (à base de Métal Organique)	OMP 7000 OMP 7001	pour ORMECON™ CSN FF pour ORMECON™ CSN FF-W
Etain chimique par immersion	CSN 7004	

Fig 8

Pour contrôler le procédé avec précision, Ormecon International recommande de mesurer l'épaisseur avant et après vieillissement avec un système coulombmétrique (GCM, SERA).

Pour un contrôle du procédé dans les conditions de fabrication, les fabricants de circuits imprimés utilisent souvent des méthodes par rayons X ou par absorption atomique. Afin de comparer les résultats de différents systèmes de mesure, et pour que les valeurs d'épaisseur mesurées soient comparables, Ormecon International propose des outils pour corréler les différents systèmes de mesure.

Outre le développement continu des produits, Ormecon International a un programme d'amélioration des procédés de fabrication et de l'efficacité de l'étamage chimique.

Ormecon International est constitué d'un Groupe de sociétés établies dans le monde entier ayant des compétences approfondies dans le domaine de l'étain chimique pour la finition des circuits imprimés. Avec plus de 120 clients réguliers dans le monde et environ 25 partenaires commerciaux, Ormecon International est incontestablement le leader du marché dans le domaine de l'étain chimique. Le Groupe Ormecon International est réparti entre ORMECON GmbH (siège en Allemagne), Electronic Chemicals Unicron GmbH (Allemagne) et Ormecon Cirtech LLCV (USA).

Rédigé à Ammersbek, Juillet 2004 par Ormecon GmbH.

Auteurs: N. Arendt, F. Baron, V. Benz, M. Letterer, H. Merkle, S. Schroeder, B. Weßling.

Adaptation française par Jean LEPAGNOL, CDS-ELECTRONIQUE.

Visitez le site Ormecon International: www.ormecon.de

Bibliographie:

¹ Chen Xu, Yun Zhang, Chonglun Fan, Joseph A. Abys; " Understanding Whisker Phenomenon: The Driving Force for Whisker Growth", APEX 02

¹ Secondary Ion Mass Spectrometry

¹ Voir les détails dans le bulletin technique ORMECON CSN FF-W, en cours de préparation.