

Remplacement du plomb dans les alliages de soudure en microélectronique

Gilles Poupon

CEA - LETI – 17 rue des Martyrs
38054 Grenoble cedex 9 – France

Pourquoi exclure le plomb des alliages de soudure ?

La nocivité du plomb est connue (son ingestion entraîne à faible dose des troubles neurologiques ou des malformations à la naissance) et pourtant l’usage de brasures à base de plomb remonte au temps des Romains ! A haute dose le plomb provoque un empoisonnement de l’organisme (saturnisme). S’il est vrai que les alliages de plomb classiques peuvent polluer l’eau potable, ce risque est limité (faible température d’utilisation) lors de l’assemblage des composants électroniques. Les risques sont par contre beaucoup plus importants pour les fabricants qui manipulent les alliages à des températures élevées et en quantités importantes. Notons que le plomb utilisé dans l’industrie de la microélectronique ne représente qu’environ 0,5% de la production totale de plomb. Le tableau suivant présente la répartition des principales sources en plomb :

Batteries	79 %	Tuyauterie / extrusion	0,8 %
Munitions	5 %	Bronze – Laiton	0,8 %
Peintures – Chimie	4,7 %	Lingots soudure (sauf électronique)	0,7 %
Gaine	1,8 %	Soudure électronique	0,6 %
Feuilles de plomb	1,7 %	Divers	3,6 %
Matériaux de fonte	1,3 %		

Tableau 1 : Répartition du plomb dans les produits

Depuis quelques années, le remplacement du plomb dans les alliages de soudure dans l’industrie de la microélectronique est devenu l’objet d’un enjeu économique et stratégique à l’échelle de la planète.

Directives et principales échéances :

Les roadmaps de la technologie des alliages sans plomb sont régulièrement remises à jour et plusieurs réseaux fédèrent les initiatives dans ce domaine. Les principales sont le NEMI (National Electronics Manufacturing Initiative) pour les USA et le JEIDA (Japan Electronics Industries Association) pour le Japon. Si le Japon fut le premier à proposer des produits « verts » c’est aux Etats Unis que vinrent les premières restrictions (1990) et l’Europe qui a donné les premières directives en la matière (W.E.E.E : Waste Electrical and Electronic Equipment et R.H.S : Restriction of Hazardous Materials) en 1998. La principale date avancée pour la suppression du plomb des alliages en microélectronique pour l’Union Européenne est en juillet 2006. Dans le tableau 2 nous avons rassemblé les principales échéances en Europe :

Avancement en Europe	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	
Matériaux sans plomb disponibles	●————→									
Tous les composants sans plomb						●————→				
Tous les produits sans plomb							●————→			

Tableau 2 : Echancier du remplacement du plomb dans les alliages de soudure

L'une des difficultés pour les assembleurs provient de l'intégration d'alliages sans plomb méconnus dans des composants de nouvelle génération dont la commercialisation n'est prévue qu'à l'horizon 2006.

Les premières initiatives et leurs conséquences :

Les recherches ont débuté il y a plus de 10 ans et plusieurs alliages sont désormais identifiés. Des produits sans plomb sont déjà disponibles sur le marché et en particulier auprès des fabricants japonais pour des produits de grande consommation. Quelques exemples sont rassemblés dans le tableau 3.

	Produits	Alliage sans plomb
Matsushita	Jeux Vidéo	Sn-Ag-Bi
	Camescopes	Sn-Cu
	Chaufferettes	Sn-Cu
	Hauts parleurs	Sn-Ag-Cu
	Power book	Sn-Zn-Bi
Hitachi	Power book	Sn-Ag-Bi, Sn-Zn-Bi
	Machines à laver	Sn-Cu
	Camescopes	Sn-Ag-Bi
Fujitsu	Serveurs	Sn-Ag-Bi
Sony	TV Couleur	Sn-Ag-Bi-Cu-Ge
	Camescopes	Sn-Ag-Bi-Cu/ Sn-Ag-Cu
Toshiba	Machines à laver	Sn-Cu

Tableau 3 : Produits intégrant des alliages sans plomb

L'emploi, à terme, d'alliages exempts de plomb nécessitera également des évolutions au niveau des procédés associés (flux, finitions, PCB,...). Signalons également que les composants sans plomb (composants « green ») contiennent très souvent des composés bromés, utilisés comme retardateurs de flamme (par exemple le PBDE : polybrominated diphenyls ethers) non proscrits des directives européennes. Certains fournisseurs ont fixé eux même certaines normes « LEAD FREE » (ST, Infineon, ...) visant à supprimer le plomb mais également les composés chlorés ou bromés des boîtiers (BGA et autres) et l'antimoine des résines de moulage.

Critères de sélection :

Nous avons rassemblé dans le tableau 4 plusieurs définitions importantes pour sélectionner un alliage de soudure. Le niveau requis des performances est également indiqué.

	Définition	Niveau requis
Temp. liquidus	Température à laquelle l'alliage est totalement fondu	
Zone pâteuse	Ecart de température entre liquidus et solidus ou l'alliage est en partie solide et en partie liquide	< 30°C
Mouillabilité	Représente la force requise pour mouiller un fil de cuivre avec un alliage fondu. Une force élevée indique une bonne mouillabilité (ou « brasabilité »)	Fmax > 300µN
Surface de recouvrement	Représente la surface couverte par un alliage par rapport à un échantillon de Cu de référence	> à 85%
Présence d'impuretés	Représente la quantité d'oxyde formé en surface, dans l'air, pour un alliage fondu pour un temps de référence à la température de fusion	Qualitatif
TMF	Durée de fonctionnement pour un alliage donné par rapport à l'eutectique de référence 63Sn-37Pb pour un assemblage et une métallisation identique	> 75%
Dilatation thermique	Différence entre les coefficients de dilatation causant une dilatation thermique inacceptable (CTE)	< 29ppm/°C
Fluage	Conditionne la rupture à la fatigue	

Tableau 4 : Quelques définitions

L'alliage le plus fréquemment utilisé dans l'industrie est à base d'étain/plomb (63Sn/37Pb). Son point de fusion modéré (183°C) et ses propriétés physiques constituent les principales références car toute la chaîne de l'assemblage des circuits est adaptée à cet alliage. Les premiers éléments de référence sur lesquels nous fonderont notre choix porteront sur :

- Prix identique à SnPb
- Point de fusion < 200°C
- Température de refusion < 230°C
- Faible toxicité
- Conductivité thermique et électrique proche de SnPb
- Compatible avec les autres métallisations
- Formation limitée d'intermétalliques

Identification et caractéristiques des principaux alliages :

L'élément de base de l'alliage demeure l'étain : il a un point de fusion relativement bas et il est l'élément le plus répandu dans les alliages de soudure. D'autres éléments, alliés à l'étain, peuvent se substituer au plomb. Nous avons rassemblé les plus fréquents dans le tableau suivant avec leurs avantages et inconvénients :

	Avantages	Inconvénients
Argent	Améliore les propriétés mécaniques Facilement disponible	Coût (bien que moins cher que In)
Cuivre	Diminue la température de fusion Facilement disponible Soluble dans Sn	
Zinc	Peu cher Facilement disponible Diminue la température de fusion	Formation rapide d'oxyde Oxyde stable Corrosion Réduction significative du mouillage
Indium	Réduit sensiblement le point de fusion Très bon mouillage Bonnes propriétés physiques	Cher Approvisionnement limité Alliages à faible point de fusion
Bismuth	Réduit le point de fusion Excellent mouillant Bonnes propriétés physiques	Alliages à faible point de fusion Disponibilité limitée (sous produit du Pb) Mauvais conducteur thermique et électrique

Tableau 5: Avantages et inconvénients de quelques éléments d'alliage

A partir d'alliages binaires de référence, des éléments « dopants » peuvent également être introduits dans les alliages pour former des ternaires et viennent compléter la famille des alliages pouvant remplacer SnPb. Des interactions d'ordre métallurgique (réactions) ou une évolution de la microstructure en relation avec une augmentation de température constituent la base de ces alliages. Les composés intermétalliques doivent être limités car ils peuvent fragiliser la brasure. Il est connu que leur proportion augmente avec la température et le temps et qu'ils croissent à l'état solide.

A partir d'une matrice d'étain, une multitude d'alliages ont été élaborés et certains ont été étudiés. Citons l'exemple d'ajouts de Se ou de Te pour rendre brillant le dépôt d'étain classique. L'indium et l'antimoine sont souvent présents dans ces nouveaux alliages sans plomb pourtant, une quantité de Sb mal gérée peut complètement inhiber l'aptitude à la mouillabilité de l'alliage. De la même manière la distribution des atomes d'Indium dans le réseau de l'étain peut anéantir la résistance à la fatigue de ces alliages. Le tableau 6 présente une série d'alliages potentiels pour lesquels la température de fusion, la densité et le coût de production ont été retenus :

Alliages	Température de fusion (°C)	Coût (par unité de masse) (\$/Kg)	Densité (25°C)	Coût (par unité de volume) (\$/cm ³)
Sn – 37 Pb	183°C	5,21	8,8	0,046
Sn – 3,5 Ag	221	13,90	7,42	0,142
Sn – 0,7Cu	227	7,66	7,31	0,056
Sn – 58Bi	139	7,57	8,75	0,067
Sn – 5Sb	232 – 240	7,41	7,28	0,054
Sn – 9Zn	199	7,11	7,28	0,052
Sn-4Ag-0,5Cu	217-218	14,41	7,44	0,107
Sn-3,4Ag-4,8Bi	208-215	13,73	7,53	0,104
Sn-3,5Ag-3Bi	216-220	13,02	7,44	0,097
Sn-2,8Ag-20In	179-189	66,13	7,39	0,489
Sn-3,5Ag-1,5In	218	17,93	7,42	0,133
Sn-2Ag-0,5Cu-7,5Bi	186-212	11,2	7,56	0,085
Sn-2,5Ag-0,8Cu-0,5Sb *	213-219	12,06	7,39	0,089

Tableau 6 : Densité et coût (réf. 1999) des alliages sans plomb (* : alliage breveté)

La problématique économique n'est pas anodine. En effet, le remplacement du plomb par le bismuth ou l'indium est impensable compte tenu des faibles niveaux de production et de leurs réserves limitées. Malgré l'intérêt que présentent ces deux éléments leur usage doit être limité et donc ils ne pourront intervenir que comme éléments mineurs dans les alliages.

Comme nous l'avons précédemment montré, le point de fusion est le premier élément de sélection des nouveaux alliages sans plomb. Peu de compagnies se dirigent vers des solutions moins agressives (collage, brasure SnBi t°fusion = 138°C), la gamme de température la plus utilisée se situe entre 180 et 220°C. Le choix d'alliages ayant des températures de fusion plus élevées (> 220°C) n'est pas sans conséquence sur les composants et en particulier sur leur fiabilité. Outre le coût de l'alliage, le procédé de mise en œuvre des alliages sans plomb est généralement plus conséquent, un surcoût de fabrication devra donc être réparti entre le fabricant, l'utilisateur et le consommateur. L'alliage étain/plomb demeure sensiblement moins cher que les autres alliages.

Dans le tableau n°7 nous avons rassemblé une série d'alliages où des critères tels que la soudabilité, la fiabilité ou les possibilités de recyclage ont été retenus. Un indice évoluant de 1 (excellent) à 10 (très mauvais) permet d'obtenir une analyse comparative de ces alliages :

Alliages	Sn-3,5Ag	Sn-Ag-Cu	Sn-Ag-Cu-Sb	Sn-0,7Cu	Sn-Bi-Ag	Sn-Zn-Bi
Compatibilité point de fusion / température	5	3,5	3,5	6	2	1
Résistance à l'allongement	2,5	2,5	2,5	2,5	5,5	5,5
Soudabilité	4	2	3	5	1	10
Facilité de procédé	3	1,5	1,5	5	4	10
Fiabilité	3	1,5	1,5	4	5	6
Recyclage	2,5	2,5	2,5	2,5	5	6
Total	19,5	13,5	14,5	25	22,5	38,5

Tableau 7 : Analyse comparative de divers alliages
(ref : Soldertec – Lead Free solder comparison)

L'alliage Sn-Ag-Cu semble présenter le meilleur compromis (total d'indice le plus faible). D'une manière générale les alliages présentés précédemment ont des caractéristiques physiques et chimiques au moins équivalentes à SnPb (tableau n°8). Ils sont en outre fabriqués sous toutes les formes habituelles (barres, préformes, crèmes à braser, poudre, billes).

Composition	Point fusion (°C)	Densité	Coefficient de dilatation ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	Résistivité ($\mu\Omega\text{-cm}$)	Conductivité thermique (W/mK)	Dureté (HB)	Tension surface (N/m)	Mouillabilité
Sn (pur)	232		2,6	11,5	73		0,55	Ref.
Sn-37Pb	183	8,4	2,5	14,5	57,9	17	0,47	95,9
Sn-4Ag-0,5Cu	216	7,5	2,3	10-15	55	15	0,48	> 98 %
Sn-3,5Ag	221	7,5	2,2	10-15	55,3	15	0,58	97,95
Sn-0,7Cu	227	7,3		10-15			0,46	
Sn-58Bi	138	6,4	1,5	30-35			0,35	
Sn-52In	120		2,0	10-15				
Sn-9Zn	199	5,3		10-15			0,49	

Tableau 8 : Principales caractéristiques physiques des alliages sans plomb

- Les alliages à base d'étain/argent/cuivre (avec ou sans Sb) présentent les meilleures potentialités dans les applications « sans plomb ». Ces alliages répondent aux principaux critères précédemment cités (approvisionnement facile, bonne « mouillabilité », point de fusion plus faible que Sn/Ag et Sn/Cu, bonne résistance à la fatigue). Il constitue désormais le standard pour les billes BGA ou les bumps destinés aux applications flip chip.
- Les alliages Sn-Cu ou Sn-Ag sont également souvent retenus pour la soudure à la vague
- L'industrie se dirige de plus en plus vers des revêtements en étain pur (en associant un traitement thermique à 150°C après dépôt qui bloque la croissance des whiskers). L'alternative souvent utilisée est le revêtement NiPdAu qui est réalisé sur les grilles avant assemblage (preplated frames). Cette technique déjà ancienne utilisée par Texas Instrument (mais aussi STMicroelectronics) semble redevenir d'actualité en particulier pour les boîtiers à pas fins (égaux ou inférieurs à 500 μm).

Parmi les autres alliages potentiels citons :

- Sn-4Ag est promu par Toshiba, il ne présente pas de whiskers et a une excellente soudabilité
- Sn-2à4Bi : on le trouve au Japon mais ne garantit pas l'absence de whiskers. Il est surtout employé sur les lignes d'étamage, il disparaît progressivement

Autres applications :

Alliages hautes et basses températures :

Jusqu'à présent nous nous sommes attachés à présenter le remplacement de l'étain/plomb conventionnel. Les brasures à l'intérieur des composants destinés à être brasés (à la vague ou par refusion) nécessitent des températures de solidus nettement plus élevées afin de ne pas être dessoudés lors de cette opération. Ces alliages de référence contiennent une très forte proportion de plomb (Sn-90Pb, Sn-95Pb) et les températures de fusion sont de l'ordre de 300°C. A l'exception de l'alliage Au-20Sn, peu de remplaçants sont à ce jour identifiés. Bien qu'il ne nécessite pas de flux lors du brasage, le prix de AuSn, souvent rédhibitoire, limite son utilisation. Le remplacement de la soudure « tendre » permettant le die attach des boîtiers de puissance (très riche en plomb) n'est pas encore défini. Les alliages testés à ce jour n'ont pas un comportement qualité / fiabilité satisfaisant.

Pour ce qui concerne les alliages à bas point de fusion l'eutectique In/Sn (118°C) ou In/Ag (146°C) sont les principaux candidats.

Les finitions

La suppression du plomb des alliages de brasure n'est pas exclusive. Elle concerne également les finitions. Les principales finitions envisagées peuvent être en cuivre passivé, en étain pur, en Ni/Au (le flux doit être très actif) ou en argent (procédé cher). L'étain électrolytique ou chimique est probablement un excellent candidat (facile à mettre en œuvre, simple, bonne soudabilité,...) mais l'apparition de whiskers (excroissances mono cristallines postérieure au dépôt dues aux contraintes compressives) peut, dans certains cas, provoquer des courts circuits.

Conséquences sur les produits

L'abandon du plomb des alliages de brasure nécessite la mise au point des produits dérivés de cette application. Par exemple, pour ce qui concerne la mise au point de pâtes à braser utilisées en sérigraphie ou dans la dispense de brasure, la partie organique doit être adaptée en fonction des alliages (en particulier pour ceux fondant à des températures plus élevées), tenir compte de la réactivité avec le métal et renforcer sa robustesse à la température.

En outre les brasures sans plomb ayant des points de fusion supérieurs à celui de SnPb, les conséquences sur les assemblages sont multiples (profils thermiques sur les équipements et les procédés, adaptation des flux, fusion sous atmosphères contrôlées,...).

De la même manière des flux spécifiques à l'utilisation des alliages sans plomb ont été développés. La plupart du temps les modifications sont mineures. Les flux sans nettoyage (« clean fluxes ») doivent également être optimisés en particulier parce qu'ils fonctionnent dans des gammes de température relativement étroites. Nous avons précédemment cités la suppression des halogènes dans les retardateurs de flamme.

Enfin, une autre conséquence du passage au sans plomb concerne les installations. En effet, dans le domaine du brasage, par exemple, plusieurs études ont montré l'impact du passage au « sans plomb » sur les équipements de soudure à la vague. Des cuves classiques en acier inoxydable sont complètement corrodées par les alliages sans plomb. Cette corrosion s'explique par la formation de composés intermétalliques entre le fer de l'acier et l'étain des bains d'alliages SnCu ou SnAgCu.

Les whiskers

Un whisker se présente sous la forme d'un monocristal de quelques microns à près d'un millimètre de longueur et d'une largeur extrêmement fine (quelques microns). Il se développe à la surface d'un revêtement d'étain pur et sa croissance se produit quelques temps après le dépôt (son apparition peut survenir plusieurs semaines voire plusieurs mois après le dépôt).

L'origine des whiskers est mal identifiée mais on pense qu'elle est due aux contraintes compressives. Les whiskers étant difficiles à prévenir, des batteries de tests sont aujourd'hui appliquées par les industriels mais aucune norme n'a été définie. L'ampleur du problème est telle que des industriels de tout premier plan se regroupent afin d'essayer de prévenir et minimiser le risque d'apparition des whiskers (par exemple le projet PROTIN entre Philips, Infineon et ST). Voici les principales séquences d'un protocole de test en vigueur pour faire apparaître les whiskers :

- ambiante pendant 15 minutes
- 55 °C pendant 10 minutes (humidité non contrôlée)
- 55°C - 60% humidité – 6 minutes
- test Sony (500h – 85°C/85% humidité – et TC entre –35 et +125°C 500 cycles
- cyclage thermique entre –40 et +125°C – 500 cycles
- cyclage thermique entre –40 et +90°C – 200 cycles
- 5°C pendant 2 mois

Bien que leur apparition reste en grande partie inexplicée, on cherche bien entendu à s'en protéger. Plusieurs moyens ont pu être expérimentés (refusion d'étain, dépôts alliés, étain mat) mais les résultats restent limités. Dans certains cas cette croissance pourra être négligée (taille < 10µm, la croissance des whiskers peut être limitée en nombre).

Une limite maximum de longueur de 50 microns est généralement admise comme ne posant pas problème

Conclusions

Quelques années après que la législation ait statué sur les principales échéances pour remplacer le plomb dans les alliages de soudure la demande des clients demeure imprécise et aucun standard ne peut se substituer totalement à l'étain / plomb. L'alliage Sn-3,5Ag-0,5Cu constitue l'un des alliages les plus utilisés mais pour certaines applications des alliages spécifiques sont requis. De nombreux développements sont en cours en vue de répondre à des applications particulières ou des techniques d'élaboration adaptées. Le problème des whiskers n'est pas encore élucidé et même si certaines parades permettent de retarder, (ou semble-t-il éliminer) l'apparition de ce phénomène, il peut s'avérer rédhibitoire dans certaines applications.

Quelques programmes européens, en cours, sur le sujet :

Il existe de nombreux programmes européens portant sur différents aspects du remplacement du plomb dans les alliages de soudure. Voici une sélection arbitraire sur quelques sujets :

Réseau sur les « sans plomb » : ELFNET (European Lead Free Soldering Network): Réseau européen (animé par Soldertec - GB) regroupant des industriels, des universités et des instituts de R et D dans le but d'informer des principales initiatives sur ce thème. Permet de connaître la communauté scientifique et industrielle.

Propriété et identification des principaux alliages : COST 531 (European COoperation on Scientific and Technical Research) : l'objectif est de collecter un maximum d'informations sur les alliages sans plomb (caractéristiques physico-chimique) (animateur : Adolf Mikula, Univ. Vienne)

Fiabilité : Lead Free Soldering : dont le but est d'étudier les paramètres de production des alliages sans plomb et de modéliser leur déformation. (animateur : EMPA , Suisse)

Développement : IMECAT (Interconnection Materials for Environmentally Compatible Assembly Technologies) : projet animé par IMEC portant sur le développement de matériaux sans plomb dans 5 secteurs industriels

Protection contre les whiskers : PROTIN (Protection TIN) projet européen regroupant Philips, Infineon et ST pour limiter la formation des whiskers

Quelques sites web sur le sujet :

Le principal organisme à l'origine de la dissémination des informations concernant les alliages sans plomb est l'ITRI (International Tin Research Institute) basé en Grande Bretagne (correspondante : Kay Nimmo, Kinston Lane, Uxbridge, Middlesex, UB8 3PJ, Grande Bretagne)

IPC Pb-Free :

<http://www.leadfree.org>

JEIDA, Japan Electronic Industry Development Association : <http://www.jeida.or.jp/guide/gaiyou/index-e.html>

NEMI, Lead Free Interconnect Project :

<http://www.nemi.org>

NIST, National Institute of Standards and Technology :

<http://www.nist.gov>

Par ailleurs, le Pole de Compétences en Assemblage et Analyse non Destructive (PC2A) peut apporter des informations voire de l'aide à ceux qui le contactent. Contact au travers du site <http://sansplomb.org>

Références bibliographiques :

- Nimmo K, "European Lead Free Technology Roadmap", Soldertec, 2002
- Lerbs M, Brasures sans plomb pour l'électronique, Avril 2002, Agence Rhône alpes pour la maîtrise des matériaux
- Glazer J., J. Electronic Materials, 23 (8), 693 (1994)
- Kang S., Pb-free solder alloys for flip chip applications, Conf. ECTC, 1999
- Basteki C., "A benchmark process for lead-free assembly of mixed technology PCB's", document Alpha Metal, TRO28, 1997
- Lepagnol J., « Le brasage sans plomb en électronique », TEC Grenoble, 1999
- Moskovitz N. "Lead Free Electronics Assembly – How will this unfold", Symposium « Peak and Packaging” 2002
- Petit L., Colloque "Alliages sans Plomb" Grenoble, Avril 2002
- Siewert T., Liu S., Smith D., Madeni J., "Properties of Lead-Free solders, NIST, 2002
- Technical report for Lead Free Solder Project : Properties reports : „Down selection“ on Lead Free Solder Project CD-ROM, National Center for Manufacturing Sciences(NCMS), 1998
- Lead Free Alloys Trends for the Assembly of Mixed Technology PWBs – Proc. NEPCON-West 2000 – Anaheim (CA)

Récents collques sur le sujet :

- Colloque Brasage sans plomb - Brest – octobre 2003
- IPC/Soldertec International Conference on Lead Free Electronics – june 11-12, 2003 – Brussels (Be)