

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 582 676

②1 N° d'enregistrement national :

86 07865

⑤1 Int Cl⁴ : C 23 F 17/00; C 23 C 2/02, 2/08, 2/38; H 01 L 23/48.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 2 juin 1986.

③0 Priorité : US, 3 juin 1985, n° 740,170.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPi « Brevets » n° 49 du 5 décembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NATIONAL SEMICONDUCTOR CORPORATION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Vijay M. Sajja, Ranjan Mathew et Jagdish Belani.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés.

⑤4 Procédé d'étamage des connexions extérieures d'un dispositif à semi-conducteur encapsulé.

⑤7 Procédé perfectionné d'étamage et produit semi-conducteur; pour étamer des conducteurs métalliques de boîtiers semi-conducteurs en plastique, on nettoie les fils puis on les revêt d'étain ou d'un alliage d'étain et de plomb par dépôt électrolytique; le nettoyage est effectué avec une solution non corrosive constituée d'un acide carboxylique, d'un acide hydroxycarboxylique ou d'une combinaison des deux; la solution de dépôt électrolytique est un système à base d'acide sulfonique ou à base d'acide citrique comprenant des sels d'étain et/ou des sels de plomb appropriés; un agent séquestrant peut être utilisé pour inhiber l'effet corrosif du bain de dépôt électrolytique.

FR 2 582 676 - A1

D

La présente invention concerne de façon générale un procédé perfectionné d'étamage et un produit semi-conducteur.

De façon générale l'invention concerne le conditionnement des circuits intégrés et d'autres produits semi-conducteurs dans des boîtiers de plastique ayant plusieurs conducteurs métalliques accessibles à l'extérieur. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé perfectionné d'étamage des conducteurs pour les protéger et permettre le soudage des conducteurs à une plaque à circuit imprimé.

10 Dans le conditionnement des dispositifs semi-conducteurs, le circuit intégré (couramment appelé puce ou micro-plaquette) est raccordé à plusieurs conducteurs métalliques, de façon typique par des techniques de câblage soit à fils soit à bandes. Après ce raccordement, la microplaquette est encapsulée
15 dans un boîtier de plastique ou de céramique qui la protège et constitue ce que l'on appelle ci-après le boîtier semi-conducteur. La présente invention concerne en particulier des boîtiers semi-conducteurs en plastique.

Les conducteurs métalliques, qui de façon typique sont
20 en cuivre ou en alliage de cuivre, sortent du boîtier semi-conducteur et peuvent être raccordés à d'autres circuits selon des techniques classiques de soudage. Cependant le cuivre ne peut pas être soudé directement et il est nécessaire de revêtir tout d'abord les conducteurs d'une couche mince
25 d'étain ou d'un alliage d'étain et de plomb pour assurer la soudabilité.

A ce jour, on a employé deux procédés principaux d'étamage des conducteurs métalliques qui sont tous deux appliqués au boîtier semi-conducteur après achèvement de l'encapsulation.
30 Le premier procédé repose sur l'immersion du boîtier semi-conducteur dans de l'étain ou un alliage d'étain et de plomb fondus pendant une période brève, de façon typique 1 à 10 secondes. Bien que ce procédé soit assez efficace, la température élevée du métal fondu, qui de façon typique est
35 d'environ 230°C à 260°C, soumet le boîtier à une contrainte thermique sévère et peut provoquer l'apparition d'interstices autour des conducteurs dans le boîtier de plastique. De plus la couche de soudure appliquée aux conducteurs a souvent une épaisseur non uniforme ce qui peut gêner la manipulation ulté-

rieure du dispositif, en particulier l'insertion automatique sur les plaques à circuit imprimé.

Un autre procédé pour revêtir les conducteurs métalliques d'une couche de soudure repose sur le revêtement électrolytique dans un bain galvanique approprié. Pour effectuer ce revêtement électrolytique, on nettoie tout d'abord les boîtiers, de façon typique avec un acide minéral fort, tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique et similaire. Les électrolytes de revêtement utilisés typiquement sont constitués d'acides corrosifs et de sels d'étain et de plomb. Par exemple, pour former un revêtement d'étain pur, on utilise des électrolytes à base d'acide sulfurique. Pour des revêtements d'alliage d'étain et de plomb, on utilise des électrolytes à base d'acide borofluorhydrique. Sinon on utilise des électrolytes à base d'acide alcanesulfonique ou alcanolsulfonique.

La présente invention concerne un problème qui a été révélé par le demanderesse. Lors de la formation d'un revêtement électrolytique de soudure sur des boîtiers semi-conducteurs en plastique, une corrosion sévère du revêtement d'aluminium métallique de la microplaquette semi-conductrice peut se produire si le boîtier présente de petits interstices entre la matière d'encapsulation en plastique et les conducteurs métalliques. Ces interstices permettent à la solution corrosive de nettoyage et à l'électrolyte de revêtement de pénétrer dans le corps en plastique du boîtier semi-conducteur. Lorsque les matières corrosives ont pénétré, le rinçage et le nettoyage ultérieurs des boîtiers sont souvent inefficaces pour les éliminer. Même de très petites quantités de matière corrosive demeurant sur le revêtement d'aluminium métallique pendant une période prolongée peuvent provoquer une corrosion de l'aluminium et poser des problèmes potentiels de panne du boîtier.

Il serait donc souhaitable de fournir des procédés d'étamage des conducteurs métalliques des boîtiers semi-conducteurs en plastique afin d'éviter dans une grande mesure la corrosion des couches métalliques.

Le brevet US n° 4 163 700 décrit un bain de revêtement électrolytique d'étain ou d'alliage d'étain qui comprend des

sels d'étain, tels que le citrate d'étain, dissout dans une solution d'acide citrique. Le bain de revêtement comprend de plus un acide hydroxycarboxylique (autre que l'acide citrique ou un citrate) et/ou un acide dicarboxylique. LéaRonal, Inc, 5 Freeport, New-York, commercialise un système de revêtement électrolytique pour le dépôt d'étain et/ou d'alliage d'étain sur divers métaux. Ce système est vendu sous le nom de marque "Solder On SG" et comprend des sels d'étain et de plomb dans un système à base d'acide sulfonique. Un agent séquestrant 10 (Solder On SG Make-up) de composition non identifiée est incorporé au système de dépôt électrolytique. Ronal, Inc. recommande l'emploi de son système sur des boîtiers semi-conducteurs en céramique dont les conducteurs métalliques sont nettoyés avec un acideminéral fort, tel que l'acide sulfurique 15 que, avant le dépôt électrolytique.

L'invention fournit un procédé pour l'étamage des conducteurs métalliques sur des boîtiers semi-conducteurs en plastique, lequel procédé emploie des solutions non corrosives de nettoyage et de dépôt électrolytique pour éviter d'altérer 20 les conducteurs métalliques et la microplaquette semi-conductrice encapsulée, même lorsque de petits interstices existent dans le boîtier en plastique. Le procédé comprend deux étapes, la première étape étant le nettoyage des conducteurs métalliques du boîtier semi-conducteur par emploi d'un acide organique 25 choisi parmi les acides carboxyliques et les acides hydroxycarboxyliques. La seconde étape est le revêtement électrolytique des conducteurs avec de la soudure dans une solution de revêtement non corrosive.

Dans le mode de réalisation préféré, l'acide organique 30 de la solution de nettoyage est l'acide citrique, l'acide oxalique ou une combinaison de l'un ou l'autre de ces acides avec un autre acide organique et le nettoyage est effectué à une température élevée. La solution de dépôt électrolytique comprend un sel d'alcanol/alcane - étain ou un sel d'étain et 35 un sel d'alcanol/alcane-plomb dans un bain non corrosif de revêtement où les quantités relatives d'étain et de plomb dépendent de la composition désirée du revêtement de soudure. Les sels métalliques sont présents soit dans un acide sulfonique, soit dans un acide citrique. Le bain de revêtement à

l'acide sulfonique comprend un sel alkylsulfonique d'étain et/ou un sel alkylsulfonique de plomb et un agent séquestrant pour inhiber l'attaque de l'aluminium par l'acide borofluorhydrique. Dans le système à base d'acide citrique, du citrate d'étain et/ou du citrate de plomb sont dissouts dans l'acide citrique. Le revêtement est réalisé dans un appareil classique pour appliquer l'épaisseur désirée de soudure au niveau de conducteurs.

le procédé de l'invention est utile pour étamer des conducteurs métalliques sur des boîtiers semi-conducteurs en plastique, tels que les boîtiers classiques à double rangée de connections qui sont utilisés dans toute l'industrie de la micro-électronique. Les microplaquettes semi-conductrices sont montées sur des ensembles de conducteurs et encapsulées dans du plastique pour protéger la microplaquette semi-conductrice et faciliter le montage. Les ensembles de conducteurs sont généralement composés de cuivre, d'un alliage de cuivre ou d'un alliage nickel-fer et comprennent plusieurs conducteurs individuels qui sortent du boîtier en plastique. Les conducteurs sont généralement soudés à des plaques à circuit imprimé. Pour protéger les conducteurs et permettre leur soudage aux plaques à circuit imprimé ou à d'autres dispositifs, il est souhaitable de revêtir les conducteurs d'une couche mince d'étain ou d'un alliage d'étain et de plomb.

L'invention fournit un procédé pour le revêtement électrolytique avec de l'étain ou un alliage d'étain et de plomb des conducteurs qui sortent du boîtier semi-conducteur après l'achèvement de l'encapsulation du boîtier. Le procédé utilise des solutions de nettoyage et des solutions de revêtement non corrosives, si bien que l'exposition de la couche métallique de la microplaquette semi-conductrice à ces solutions n'entraîne pas de dommages.

La solution de nettoyage comprend un acide organique faible choisi parmi les acides carboxyliques et les acides hydroxycarboxylique. L'emploi de la solution de nettoyage acide à une température modérément élevée permet de nettoyer les conducteurs sans que tout aciderésiduel pénétrant dans le boîtier par les petits jeux ou interstices du boîtier ne corrodent le revêtement d'aluminium de la microplaquette semi-

conductrice. Le problème que posent les solutions de nettoyage de l'art antérieur, qui de façon typique contiennent des acides minéraux forts, tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique et similaires, est qu'il n'est pas possible d'éliminer par lavage tout acide ayant pénétré dans le boîtier. Donc ces acides demeurent dans le boîtier pendant des périodes prolongées et sont susceptibles de provoquer des dommages importants.

Les acides carboxyliques utiles dans la solution de nettoyage de la présente invention comprennent l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique et similaires. Des acides hydrocarboxyliques appropriés comprennent l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide lactique, l'acide ascorbique et similaires. Ces acides sont de façon typique employés à une concentration dans la gamme d'environ 10 à 200 g/ml et mieux dans la gamme d'environ 100 à 150 g/ml. L'exposition est effectuée à une température dans la gamme de 25 à 100°C pendant une durée de 1 à 20 minutes.

Il faut veiller à ce que les solutions de nettoyage contenant un acide carboxylique comme les solutions de nettoyage contenant un acide hydroxycarboxylique soient fraîches et en changer lorsqu'elles sont chargées de métaux lourds, tels que le cuivre. Le cuivre et les autres métaux se redéposent sur les conducteurs et gênent l'étamage.

La solution de dépôt électrolytique de la couche de soudure constituée d'étain ou d'un alliage d'étain et de plomb sur les conducteurs d'aluminium est également non corrosive. Deux systèmes de dépôt électrolytique se sont révélés appropriés à l'invention. Le premier de ces systèmes est un électrolyte à base d'acide sulfonique tandis que le second système est un électrolyte à base d'acide citrique. Un agent séquestrant est utilisé avec l'électrolyte à base d'acide sulfonique pour accroître l'inhibition de la corrosion des surfaces d'aluminium.

Le système de revêtement à base d'acide sulfonique utilise de façon typique comme sel un alcane ou alcanolsulfonate d'étain et/ou un alcane ou alcanolsulfonate de plomb, dont le radical alcane ou alcanol a de 1 à 6 atomes de

carbone et plus généralement de 1 à 3 atomes de carbone.

Les concentrations de ces sels varient selon le rapport désiré de l'étain au plomb et selon le revêtement de soudure, et de façon typique elles sont comprises dans la gamme de 5 à 100 g/l et mieux de 5 à 100 g/l. Pour obtenir une soudure à l'étain et au plomb présentant un rapport étain/plomb de 90/10, une solution de revêtement appropriée doit contenir approximativement 25 g/l d'alcanesulfonate d'étain et 5 g/l (excès) d'alcanesulfonate de plomb. De façon pratique, on
10 peut utiliser comme sels le méthanesulfonate d'étain et le méthanesulfonate de plomb. La concentration de l'acide sulfonique est de façon typique dans la gamme de 5 à 30 % en volume et mieux dans la gamme de 10 à 20 % en volume.

L'électrolyte à base d'acide sulfonique contient un
15 agent séquestrant choisi pour inhiber l'attaque acide par l'électrolyte de l'aluminium et des autres composants de l'intérieur du boîtier semi-conducteur. Des agents séquestrants appropriés comprennent le métasilicate de sodium et le Solder On SG Make-up fournit par LeaRonal, Inc. , comme constituant
20 de son système Solder On SG. Ces agents séquestrants sont utilisés typiquement à une concentration dans la gamme de 1 à 50 g/l et mieux dans la gamme de 5 à 30 g/l.

La solution de revêtement à base d'acide citrique comprend de façon typique un sel qui est un sulfonate d'étain
25 et/ou un sulfonate de plomb à une concentration choisie pour que le revêtement de soudure présente le rapport étain/plomb désiré. De façon typique le sulfate d'étain est présent en une concentration dans la gamme d'environ 5 à 100 g/l, tandis que le sulfate de plomb est présent dans la gamme d'environ
30 1 à 50 g/l. Des concentrations appropriées à la production d'un alliage à 90% d'étain sont de 25 g/l de sulfate d'étain et de 5 g/l de sulfate de plomb. La concentration de l'acide citrique n'a pas de limitation stricte et de façon typique elle est dans la gamme d'environ 10 % à 100 %. L'ajustement
35 du pH de l'électrolyte à base d'acide citrique a une valeur comprise dans la gamme d'environ 6 à 7, de façon typique avec NH_4OH , rend l'électrolyte essentiellement non corrosif pour le dépôt d'aluminium métallique.

Le procédé de revêtement de l'invention peut être réalisé

dans un appareillage classique de revêtement électrolytique. La cuve de revêtement doit être faite d'une matière résistant aux acides, telle qu'un polymère résistant aux acides comme le polypropylène, le chlorure de polyvinyle ou similaires.

- 5 Des supports d'accrochage sont disposés à l'intérieur de la cuve de revêtement et une alimentation appropriée fournit le courant nécessaire au revêtement. L'anode est de façon typique faite d'un alliage d'étain et de plomb présentant un rapport étain/plomb correspondant à la composition désirée du
- 10 revêtement de soudure. La cathode est raccordée au support d'accrochage et la tension du courant de revêtement est réglée à une valeur faible, de façon typique de 1 à 20 volts, généralement d'environ 3 volts, pendant un temps suffisant pour réaliser un revêtement de soudure d'épaisseur désirée.
- 15 L'épaisseur est généralement dans la gamme d'environ 7,6 à 50,8 μm . La quantité de courant nécessaire dépend du nombre des boîtiers à revêtir et du temps accordé pour le revêtement. Généralement un courant plus élevé correspond à un temps de revêtement plus court.

- 20 Les exemples suivants sont présentés à titre illustratif mais non limitatif.

PARTIE EXPERIMENTALE.

1. Effet de corrosion de bains de revêtement sur les couches métalliques de microplaquettes de silicium.

- 25 On plonge des microplaquettes de silicium ayant des couches d'aluminium métallique apparentes dans les solutions de revêtement indiquées dans le tableau 1 et on examine la corrosion au microscope après 5 minutes, 24 heures, 55 heures, 80 heures et 100 heures. L'agent séquestrant employé est soit
- 30 l'agent séquestrant "Solder On SG MaKe-up" de LeaRonald, Inc., Freeport, New-York, soit le métasilicate de sodium.

Tableau 1

Echantillon N°	Solution de revêtement	Agent séquestrant	Importance de la corrosion			
			5 min.	24 h	55 h	80 h 100 h
1	Sulfonate stanneux 10 % d'H ₂ SO ₄	Néant	100 %	-	-	-
2	Fluoborate stanneux (15g/l) ; Fluoborate de plomb (10g/l) ; 40 % d'acide borofluorhydrique	Néant	100 %	-	-	-
3	Sulfonate stanneux (25g/l) ; Sulfonate de plomb (5g/l) ; Acide citrique	Néant	0	0	0	0
4	Alcanesulfonate stanneux (25g/l) ; Alcanesulfonate de plomb (5g/l) ; 20 % d'acide méthanesulfonique	Néant	0	15 %	100 %	100 %
5	Comme l'échantillon 4	5 % de make-up	0	0	0	15 %
6	Comme l'échantillon 4	20 % de make-up	0	0	0	0
7	Comme l'échantillon 4	1 g/l de métasilicate de sodium	0	0	-	-

2. Effet d'inhibition de la corrosion de l'agent séquestrant.

On plonge dans les solutions de revêtement indiquées dans le tableau 2 des microplaquettes de silicium ayant des couches d'aluminium métallique apparentes. On évalue par examen au microscope la corrosion produite après 24 heures, 55 heures et 103 heures et on note les résultats.

Tableau 2

Echantillon N°	Sulfonate d'étain (g/l)	Sulfonate de plomb (g/l)	Agent mouillant (% vol.)	Agent séquestrant (% vol.)	Eau désionisée (% vol.)	Importance de la corrosion		
						24 h	55 h	103 h
1	30	0	0	0	75	7 %	100%	100 %
2	0	9	"	"	98	0	100%	100 %
3	"	0	20	"	80	0	0	0
4	"	"	0	20	"	"	"	"
5	24	9	20	"	38	"	"	"
6	30	7,2	"	"	33,5	"	"	"
7	27,5	8,6	0	0	75	7 %	100%	100 %
8	"	"	5	"	70	0	0	7 %
9	"	"	10	"	65	0	0	0
10	"	"	20	"	"	0	0	0
11	"	"	24	"	55	0	0	0
12	"	"	20	5	50	0	0	0
13	"	"	20	20	35	0	0	0

a

Make-up

Bien que l'invention ait été décrite de façon détaillée par des exemples illustratifs permettant de facilement la comprendre, il est évident que certains changements et certaines modifications peuvent être effectués dans la limite des revendications annexées.

REVENDEICATIONS.

1. Procédé pour étamer des conducteurs métalliques sur un boîtier semi-conducteur en plastique caractérisé en ce qu'il comprend :
 - 5 1'exposition du boîtier semi-conducteur en plastique à l'action d'un acide organique choisi parmi les acides carboxyliques et les acides hydroxycarboxyliques pour éliminer l'oxyde métallique des conducteurs ; et
le dépôt électrolytique d'étain ou d'un alliage d'étain
10 et de plomb sur les conducteurs métalliques dans un électrolyte non corrosif, où des sels d'étain ou des sels d'étain et plomb sont présents dans un acide sulfonique ou l'acide citrique.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les aci-
15 des carboxyliques sont choisis dans le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique et l'acide glutarique.
3. Procédé selon la revendication 1 où les acides hydroxycarboxyliques sont choisis dans le groupe constitué par
20 l'acide citrique, l'acide ascorbique, l'acide malique et l'acide lactique.
4. Procédé selon la revendication 1 où l'acide organique est à une température élevée.
5. Procédé selon la revendication 1 où l'électrolyte est
25 à base d'acide sulfonique et comprend un agent séquestrant.
6. Procédé selon la revendication 1 où l'électrolyte est à base d'acide citrique avec un pH dans la gamme de 6 à 7.
7. Procédé selon la revendication 1 où le bain de revêtement comprend un sel qui est un alcanesulfonate d'étain ou
30 un sel qui est un alcanesulfonate d'étain et un sel qui est un alcanesulfonate de plomb dans un électrolyte à base d'acide sulfonique.
8. Procédé selon la revendication 1 où l'électrolyte comprend un sel qui est le citrate d'étain ou un sel qui est le
35 citrate d'étain et un sel qui est le citrate de plomb dans un électrolyte à base d'acide citrique.
9. Boîtiers semi-conducteurs caractérisés en ce qu'on les a produits selon le procédé de la revendication 1.