



HAL
open science

Assemblages électroniques par frittage d'argent pour équipements aéronautiques fonctionnant en environnements sévères

Thomas Geoffroy

► **To cite this version:**

Thomas Geoffroy. Assemblages électroniques par frittage d'argent pour équipements aéronautiques fonctionnant en environnements sévères. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT: 2017PSLEM019 . tel-01736197

HAL Id: tel-01736197

<https://pastel.hal.science/tel-01736197>

Submitted on 16 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Assemblages électroniques par frittage d'argent pour équipements
aéronautiques fonctionnant en environnements sévères

Ecole doctorale n°432

SCIENCES DES METIERS DE L'INGENIEUR

Spécialité SCIENCES ET GENIE DES MATERIEAUX

Soutenue par Thomas GEOFFROY

le 10 avril 2017

Dirigée par **Yves BIENVENU**



COMPOSITION DU JURY :

Mme. Véronique AUBIN
Ecole Centrale-Supélec, Présidente du jury

M. Jean-Michel MISSIAEN
Grenoble INP - Phelma, Laboratoire SiMAP,
Rapporteur

M. Cyril BUTTAY
INSA Lyon, Laboratoire Ampère, Rapporteur

M. Yves BIENVENU
Mines ParisTech, Membre du jury

Mme. Hélène FREMONT
Université de Bordeaux, IMS, Membre du jury

M. Sylvain MEILLE
INSA Lyon, Laboratoire MATEIS, Membre du
jury

M. Vincent MAUREL
Mines ParisTech, Membre du jury

M. Jean-Christophe RIOU
Expert Groupe Safran, Membre du jury

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Yves BIENVENU (Directeur de thèse) et Jean-Christophe RIOU (Encadrant industriel). Yves, merci pour vos conseils scientifiques avisés, votre sympathie et pour les innombrables allers-retours à Evry centre que je vous ai fait faire. Jean-Christophe, merci d'avoir rendu cette thèse possible, merci pour ton implication, ton soutien, tes conseils et ta bienveillance.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes collègues de SAFRAN Electronics & Defense pour leur support et leur amitié. Merci tout particulièrement à Gilles TARRISSE, Corinne PONS, Eric BAILLY et Nawres SRIDI-CONVERS.

De plus, je voudrais remercier le personnel de l'école des Mines de m'avoir aidé à réaliser mes essais. Je remercie notamment Maria BETBEDER, Fabrice GASLAIN, Jean-Christophe TEISSEDRE et Anthony CHESNAUD pour le temps passé sur ces essais.

Toujours à propos des réalisations expérimentales, je remercie vivement Sylvain MEILLE de m'avoir permis de faire des essais d'indentation instrumentée au laboratoire MATEIS de Lyon.

Merci à Cyril BUTTAY et à Jean-Michel Michel MISSIAEN d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Merci à l'ensemble de mon jury d'être venu jusqu'à Paris pour m'écouter et évaluer mon travail.

En dernier lieu, je tiens à remercier ma famille de m'avoir encouragé tout au long de cette thèse.

Sommaire

Introduction

Chapitre 1 : Besoins, Contexte et Etat de l'Art

1.	Les besoins en électronique fonctionnant en environnements sévères en aéronautique	13
1.1.	L'électronique de contrôle des capteurs : exemple du TPMS (Tyre Pressure Monitoring system).....	13
1.2.	L'électronique de puissance pour l'aéronautique.....	15
1.2.1.	L'avion "plus électrique"	15
1.2.2.	Les modules de puissance	16
2.	Problèmes posés par l'électronique fonctionnant en environnements thermiques sévères	18
2.1.	Contraintes mécaniques dans les joints d'attache des composants	18
2.1.1.	Estimation analytique de la contrainte normale moyenne dans le joint d'attache d'une puce en élasticité linéaire	18
2.1.2.	Modèle analytique de contraintes de cisaillement dans le joint d'attache d'une puce en silicium.....	21
2.2.	Le vieillissement par fatigue.....	27
2.2.1.	Champs de contraintes autour d'une fissure	27
2.2.1.1.	Théorie d'Irwin	27
2.2.1.2.	Zone plastiquement affectée en pointe de fissure	28
2.2.2.	Description de la fatigue	30
2.2.2.1.	Grandeurs caractérisant les cycles de contraintes	30
2.2.2.2.	Les régimes de fatigue	31
2.2.2.3.	Les micro-mécanismes de la fatigue	33
2.2.2.4.	Ruine par fatigue	34
2.2.3.	Approche quantitative de la fatigue	35
2.2.3.1.	Modèle analytique heuristique de la fatigue	35
2.2.3.2.	Loi de Paris	36
2.2.3.3.	Application de la loi de Paris	37
2.2.3.4.	Loi de Basquin	38
2.2.3.5.	Prise en compte de la contrainte moyenne σ_m	39

2.2.3.6.	Loi de Coffin-Manson	40
2.3.	Influence du fluage ou de la relaxation sur le vieillissement des assemblages électroniques	42
2.4.	Problèmes métallurgiques aux interfaces.....	43
3.	Etat de l'art des technologies d'assemblage haute température.....	44
3.1.	Brasures habituellement utilisées en électronique haute température	44
3.2.	Le frittage d'argent comme alternative à la brasure	45
4.	Aspects théoriques.....	53
4.1.	Généralités sur le frittage.....	53
4.2.	Mécanismes physiques à l'origine du frittage	54
4.3.	Cinétique du frittage	57
4.3.1.	Modèle de frittage par diffusion aux joints de grains [45], [44]	57
4.3.2.	Loi générale sur la cinétique de frittage	59
4.4.	Influence de la taille des particules d'argent sur le frittage.....	61
	Bibliographie du Chapitre 1	64

Chapitre 2 : Mise en œuvre et amélioration du procédé d'assemblage par frittage d'argent

1.	Etude du matériau de frittage.....	69
1.1.	Description d'une pâte à fritter pour l'électronique	69
1.2.	Analyses DSC / TGA couplées de deux pâtes à fritter	71
1.3.	Observation de la poudre	74
2.	Métallisations en argent couramment utilisées en combinaison avec le frittage d'argent	75
2.1.	Procédé de métallisation	75
2.2.	Analyse de la métallisation	75
2.3.	Polissage ionique de la métallisation	77
3.	Procédé de frittage sans pression « classique »	79
3.1.	Profil de frittage "basse température"	79
3.2.	Méthodes de vieillissement et d'évaluation de la tenue mécanique des composants.....	80
3.3.	Analyse de défaillance des assemblages de condensateurs.....	82
4.	Mise en place d'un profil thermique de frittage « haute température ».....	83
4.1.	Description du profil thermique « haute température ».....	83

4.2.	Utilité de l'étape de pré-frittage	85
4.3.	Perte de masse du matériau d'attache au cours du procédé.....	86
4.4.	Texture cristallographique à l'issue du procédé de report des condensateurs.....	87
5.	Intégrité des condensateurs après un profil thermique de frittage « haute température »	90
	Bibliographie du chapitre 2.....	97

Chapitre 3 : Impact du profil de température de frittage sur la microstructure de l'argent fritté

1.	Etude dilatométrique du frittage d'argent	99
1.1.	Protocole expérimental	99
1.2.	Incertitudes sur la mesure	100
1.3.	Résultats.....	101
1.3.1.	Rétreint en fonction du temps.....	101
1.3.2.	Rétreint en fonction de la température.....	102
1.3.3.	Mesures d'énergies d'activation du frittage.....	104
1.3.4.	Impact d'un procédé de frittage en deux étapes sur le rétreint.....	106
1.3.5.	Influence de la pâte d'argent utilisée sur le rétreint	108
2.	Analyse d'images.....	109
2.1.	Préparation des échantillons	110
2.2.	Images obtenues	110
2.3.	Seuillage des images prises au microscope électronique à balayage.....	112
2.4.	Roses des intercepts	113
2.5.	Mesure du taux de porosité.....	116
2.6.	Précision de la mesure de porosité.....	117
2.7.	Porosimétrie par ouverture	119
2.7.1.	Définitions	119
2.7.2.	Modèle de Rosin-Ramler.....	120
2.7.3.	Densité de répartition sous la forme d'une exponentielle d'un polynôme de degré 3 (modèle polynômial).....	123
2.7.4.	Conclusion des mesures par analyse d'images.....	126
2.8.	Taille des grains.....	126
3.	Mesures de masse volumique	129

3.1.	Objectif.....	129
3.2.	Principe de la mesure.....	130
3.3.	Lien entre masse volumique et porosité	131
3.4.	Echantillons utilisés.....	131
3.5.	Résultats.....	133
4.	Calculs de taux de porosité à partir de courbes de dilatométrie.....	134
4.1.	Lien théorique entre rétreint et porosité	134
4.2.	Mesure de la porosité initiale des pastilles d'argent utilisées.....	135
4.3.	Evolution du taux de porosité en fonction du temps	138
5.	Interprétation.....	141
5.1.	Discussion.....	141
5.2.	Interprétation du grossissement de la porosité lors du pré-frittage.....	142
5.3.	Stabilité des pores.....	142
	Bibliographie du chapitre 3.....	147

Chapitre 4 : Caractéristiques mécaniques et vieillissement des joints d'attache en argent fritté de composants électroniques

1.	Caractérisation mécanique de l'argent fritté.....	149
1.1.	Indentation instrumentée.....	149
1.1.1.	Principe de la mesure.....	149
1.1.2.	Echantillons	150
1.1.3.	Calcul du module d'élasticité par la méthode d'Oliver et Pharr.....	152
1.1.4.	Calcul du module d'élasticité par la méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement)	154
1.1.5.	Avantages et inconvénients des deux méthodes de mesure du module d'élasticité..	155
1.1.6.	Valeurs des coefficients de Poisson utilisés pour les calculs	156
1.1.7.	Résultats.....	158
1.1.8.	Viscoplasticité sous le pénétrateur lors de la charge maximale.....	163
1.2.	Essai de traction sur de l'argent fritté selon un profil thermique haute température.....	164
1.3.	Essai de cisaillement instrumenté.....	167
1.4.	Éléments bibliographiques sur les caractéristiques mécaniques de l'argent.....	168
1.4.1.	Essais de traction sur de l'argent massif.....	168

1.4.2.	Essais de traction sur de l'argent poreux	169
1.5.	Fatigue des matériaux poreux	170
1.5.1.	Éléments bibliographiques.....	170
1.5.2.	Essais de fatigue sur éprouvettes	171
2.	Caractérisation des condensateurs haute température.....	174
2.1.	Essais d'indentation	174
2.2.	Mesure dilatométrique	176
3.	Essais de vieillissement accélérés	177
3.1.	Présentation des véhicules de test	177
3.2.	Cycles thermiques de vieillissement	182
3.3.	Vieillissement des assemblages de puces.....	184
3.3.1.	Véhicules de test 2014	184
3.3.2.	Véhicules de test 2015	185
3.4.	Vieillissement des assemblages de condensateurs	195
3.4.1.	Méthodologie.....	195
3.4.2.	Résultats des VT2014	200
3.4.3.	Résultats des VT2015	203
3.4.4.	Essai additionnel	208
	Bibliographie du Chapitre 4	211

Chapitre 5 : Interactions métallurgiques entre l'argent fritté et certaines métallisations courantes de composants et de substrats

1.	Report par frittage d'argent de condensateurs ayant des électrodes en argent-palladium.....	213
2.	Interactions argent fritté – métallisations en or.....	221
2.1	Vieillissement de condensateurs ayant des électrodes métallisées avec de l'or	221
2.2	Interaction à 480°C d'argent fritté avec l'encre Au pour métallisation de substrats.....	229
	Bibliographie du chapitre 5.....	238

Conclusion

Liste des publications et brevets publiés pendant ma thèse

Introduction

La présente thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre d'une collaboration (convention CIFRE) entre Safran Electronics & Defense (anciennement Sagem) et le centre des matériaux de Mines ParisTech. Ce travail porte essentiellement sur le développement d'électronique capable de résister à des environnements thermiques sévères.

Dans l'industrie aéronautique, l'utilisation de ce type d'électronique pourrait permettre d'améliorer considérablement les performances des avions. Par exemple, le remplacement des nombreux systèmes hydrauliques présents dans les avions représenterait un allègement considérable et donc un gain de carburant. Cette évolution pourrait également permettre des gains de fiabilité et de frais de maintenance.

Dans le contexte étudié, un environnement thermique sévère peut être défini comme un environnement dans lequel les variations de température sont fréquentes et de grande amplitude atteignant des températures extrêmes à la fois très élevées et très basses. Ces environnements sont rencontrés en aéronautique lorsque de l'électronique est placée à proximité de sources de chaleur intermittentes (freins, moteurs, etc...) et/ou lorsque cette électronique est exposée aux faibles températures régnant à haute altitude.

A l'heure actuelle, peu de technologies électroniques sont capables de résister à des environnements thermiques sévères. Les brasures courantes ne peuvent convenir à ce type d'applications : la brasure Sn₆₃Pb₃₇ ne peut être utilisée au-delà de 125°C et la brasure SAC au-delà de 175°C. Par ailleurs, les brasures dites « haute température » sont soit très coûteuses, soit nocives pour l'environnement et l'homme (à cause de la présence de plomb).

Le frittage d'argent est une technologie d'assemblage électronique apparue à la fin des années 80 mais qui n'a commencé à se développer qu'à la fin des années 2000. Cette technologie consiste à chauffer une poudre d'argent à une température inférieure au point de fusion de l'argent afin de créer par diffusion des liens entre les particules métalliques. Le frittage d'argent permet donc d'assembler des composants électroniques dans des circuits par le biais de joints d'attache en argent pur. Etant donné la température de fusion relativement élevée de ce matériau (962°C), cette technologie pourrait permettre à de l'électronique de fonctionner en environnements sévères. De surcroît, l'argent n'est pas nocif et son coût est raisonnable.

Toutefois, même si le frittage d'argent semble être une technologie prometteuse, il convient de s'assurer que celle-ci soit capable de résister durablement à des cycles thermiques de grande amplitude. Par ailleurs, peu de données sont disponibles dans la littérature sur les propriétés mécaniques de l'argent fritté. Un des axes de recherche de cette thèse sera d'obtenir plus d'informations à ce sujet. Enfin, les procédés de frittage utilisés en électronique génèrent des microstructures poreuses. La mesure du taux de porosité de l'argent fritté ainsi que l'impact de la porosité sur les propriétés mécaniques de ce matériau sont des questions qui seront largement abordées dans ce manuscrit.

Dans le premier chapitre de cette thèse, les problématiques liées à l'électronique fonctionnant en environnements sévères sont exposées ainsi que l'état de l'art concernant les réponses à ces problèmes.

Le deuxième chapitre traite des problèmes liés aux procédés de frittage d'argent sans pression réalisés à « basses températures » et propose un procédé de frittage « haute température » dont l'efficacité a été démontrée par des essais normalisés de la profession. Ce procédé de frittage « haute température » a d'ailleurs été l'objet d'un dépôt de brevet.

Le troisième chapitre s'attache à résoudre les problèmes liés à la mesure du taux de porosité de l'argent et présente l'impact du profil de frittage « haute température » (et de ses variantes) sur la densité des joints d'attache des composants.

Le quatrième chapitre a pour objectif de caractériser mécaniquement l'argent fritté et d'étudier le vieillissement des joints d'attache fabriqués à partir de ce matériau. L'obtention de données mécaniques sur l'argent fritté a permis d'effectuer des modélisations par éléments finis des assemblages réalisés.

Enfin, le cinquième chapitre se propose d'étudier l'interaction entre le frittage d'argent et deux types de métallisations de substrats et composants : l'argent-palladium et l'or. Dans certains cas, ces interactions sont de nature diffusionnelle et aboutissent à des endommagements dans le voisinage du joint d'attache.

Chapitre 1 : Besoins, Contexte et Etat de l'Art

Dans ce chapitre, après avoir décrit quelques applications nécessitant l'utilisation d'électronique fonctionnant en environnements sévères, les problèmes spécifiques à ce type d'électronique seront exposés. Ensuite, les technologies d'assemblage habituellement utilisées pour les électroniques destinées aux environnements sévères seront présentées. Enfin, les avantages et les inconvénients du report par frittage d'argent « standard » par rapport aux autres technologies d'assemblage seront discutés.

1. Les besoins en électronique fonctionnant en environnements sévères en aéronautique

1.1. L'électronique de contrôle des capteurs : exemple du TPMS (Tyre Pressure Monitoring system)

Dans certains cas, l'électronique de contrôle des capteurs peut avoir à fonctionner dans des environnements sévères. Par exemple, le dispositif électronique contrôlant l'acquisition de la température et de la pression dans les pneus d'un avion, nommé TPMS (Tyre Pressure Monitoring System) est exposé à des ambiances thermiques difficiles. Ce dispositif censé avertir le pilote en cas de surchauffe, de surpression ou de crevaison des pneus ainsi que son emplacement sont présentés sur la figure 1-1.

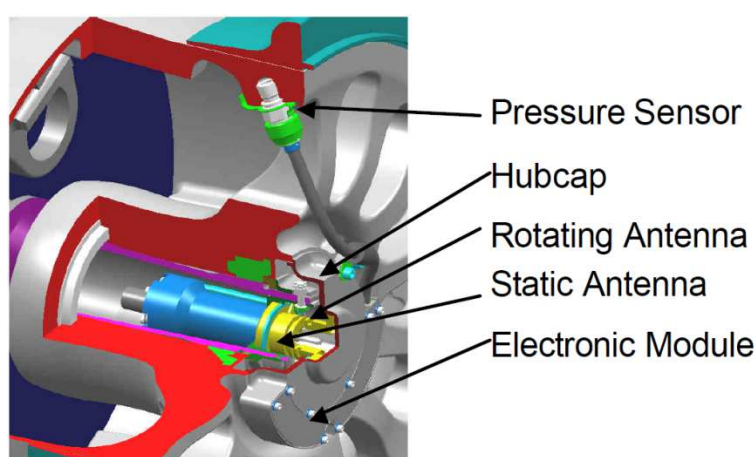


Figure 1 - 1 : Emplacement des différents éléments du TPMS dans une roue d'Airbus A380 [1]

Comme le montre la figure 1-1, les jantes des roues de l'avion constituent le seul emplacement où le TPMS peut être installé. A cause de la rotation de celles-ci, le TPMS ne peut être relié au reste de l'appareil que par liaison sans fil. Cette architecture du système impose une

contrainte majeure concernant l'alimentation électrique du TPMS : celui-ci doit fonctionner sur batterie ou récupérer l'énergie de son environnement (concept du « Energy Harvesting »).

Par ailleurs, les disques de freins d'un avion sont généralement placés à proximité immédiate de la jante (figure 1-2).



Figure 1 - 2 : Proximité de la jante et des disques de freins sur un Airbus A340 [2]

Lors de l'atterrissage d'un avion, les disques de freins peuvent atteindre jusqu'à 2500°C à 3000°C. Malgré l'isolation thermique placée autour de l'électronique du TPMS, celle-ci subit des températures significativement élevées lors de la phase de freinage. Par exemple, pour l'Airbus A350, cette électronique doit être capable de résister aux profils « hautes températures » présentés sur la figure 1-3. Les divers profils thermiques présentés sur cette figure ainsi que les taux de fréquence associés (dans le cartouche) sont utilisés pour définir les profils de mission pour les équipements électroniques embarqués dans les roues [3]. Ces profils thermiques varient en fonction des conditions dans lesquelles l'atterrissage se produit.

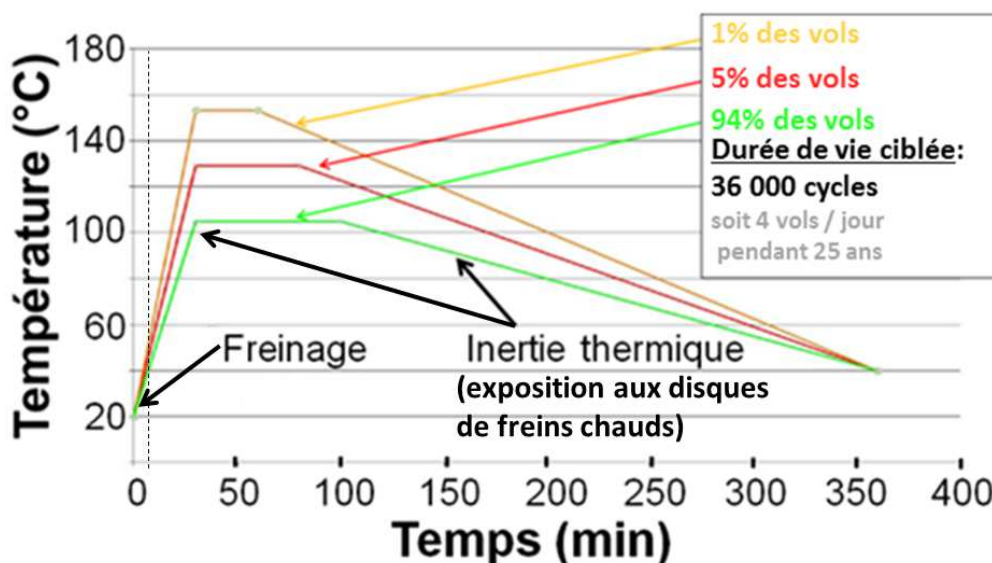


Figure 1 - 3 : Température des roues d'un Airbus A350 pendant et après un atterrissage. Les profils thermiques présentés sur cette figure sont utilisés comme profils de mission pour les équipements électroniques embarqués dans les roues [3]

L'électronique du TPMS doit être capable de résister à des températures de l'ordre de 160°C ainsi qu'à des variations rapides de températures (jusqu'à 10°C/min). De plus, sur les profils thermiques de la figure 1-3, il est visible que les expositions à haute température se prolongent longtemps après l'atterrissage de l'avion à cause de l'inertie thermique des roues. Par ailleurs, lorsque l'avion est à son altitude de croisière (environ 10 000 mètres) le TPMS est soumis à une température ambiante d'environ -65°C. Cet équipement doit donc être capable de résister à des variations thermiques répétées d'environ 225°C d'amplitude. Sur le plan de la durée de vie, l'exigence du cahier des charges est également forte puisque l'équipement doit pouvoir endurer environ 36 000 cycles (un cycle est constitué d'un décollage, d'une phase de vol et d'un atterrissage).

D'un point de vue mécanique, le TPMS doit résister aux « chocs » des roues sur la piste au moment où l'avion touche le sol, aux vibrations lorsque l'avion roule ainsi qu'à la force centrifuge due à la rotation des roues.

Enfin, la figure 1-4 montre que le TPMS est constitué d'une électronique relativement simple constituée à la fois de composants en silicium, de condensateurs multicouches en céramique (MLCC) et de « chip résistifs ».

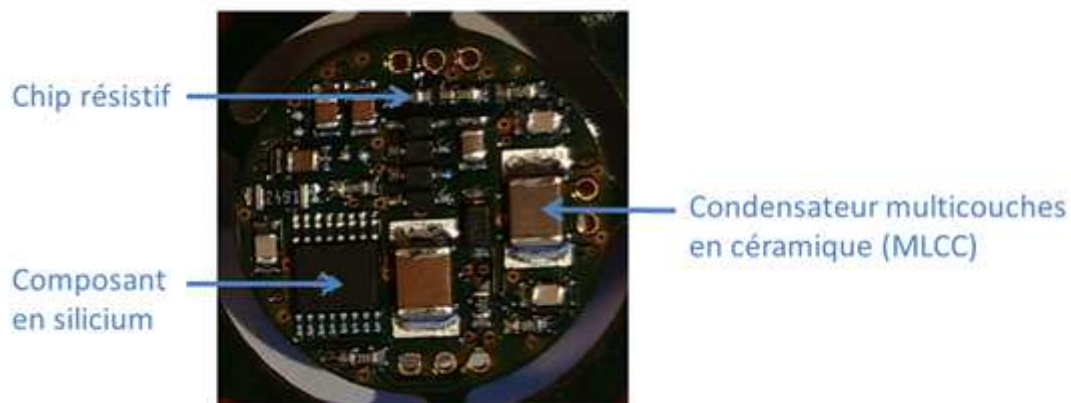


Figure 1 - 4 : Electronique conçue pour répondre à l'appel d'offre TPMS Airbus A350 (2010 – 2011)

1.2. L'électronique de puissance pour l'aéronautique

1.2.1. L'avion "plus électrique"

A l'heure actuelle, les avions embarquent à la fois des systèmes hydrauliques (descente et montée des trains d'atterrissage, ...), des systèmes pneumatiques (antigivrage nacelles, ...), des systèmes mécaniques (pompe carburant, ...) et des systèmes électriques (avionique, ...). Toutefois, les systèmes hydrauliques, pneumatiques ou mécaniques sont généralement complexes, lourds, coûteux en entretien et réputés moins fiables que les systèmes électriques. Par conséquent, afin de faire des économies en kérosène et en maintenance, ces systèmes sont progressivement remplacés par des systèmes électriques sur les avions récents. Cette évolution est illustrée par la figure 1-5.

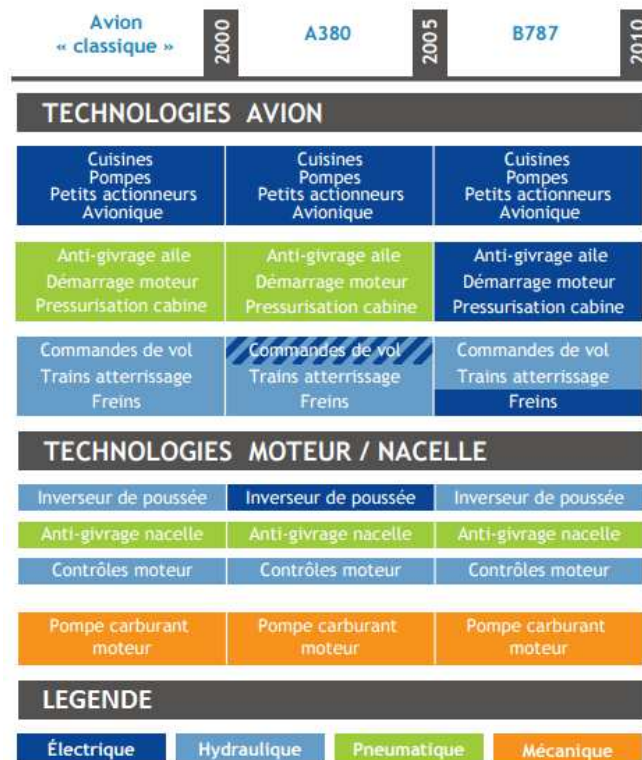


Figure 1 - 5 : Remplacement progressif des systèmes hydrauliques, pneumatiques et mécaniques par des systèmes électriques [4]

Du fait de la multiplication des systèmes électriques à bord des avions, la puissance électrique embarquée devra être considérablement revue à la hausse. Ainsi, si la puissance électrique à bord d'un avion actuelle est d'environ 150 kW (équivalente à celle d'environ 7 maisons), celle-ci pourra certainement dépasser les 1000 kW dans le futur (équivalent à la consommation électrique d'environ 50 maisons) [4]. Cette évolution nécessitera de revoir entièrement l'architecture du réseau électrique des avions et aura certainement un impact sur l'électronique de puissance qui sera utilisée.

1.2.2. Les modules de puissance

Les modules de puissance sont des circuits électriques gérant l'alimentation d'équipements nécessitant une forte puissance électrique pour fonctionner (convertisseur DC/DC, redresseur, onduleurs, etc ...). Ils sont généralement constitués de deux parties : une électronique de contrôle appelée « bas niveau » fonctionnant à faibles tensions et une « électronique de puissance » fonctionnant à des tensions élevées et traversée par de forts courants. C'est généralement cette deuxième partie qui pose des problèmes de fiabilité car la dissipation thermique (par effet Joule) des composants de puissance peut élever localement la température de manière significative.

Afin d'évacuer la chaleur dissipée par les composants de puissance et éviter les échauffements trop importants, la conception des modules de puissance doit généralement être optimisée :

- Le substrat de report et le « joint d'attache » des composants doivent être de bons conducteurs thermiques. Ceci est particulièrement vrai en aéronautique puisque en altitude, la faible pression de l'air rend la dissipation de la chaleur dans l'atmosphère difficile.
- Le joint d'attache est fabriqué de manière à être le plus fin possible.
- Le substrat de puissance est généralement monté sur un convecteur (couramment appelé « radiateur ») qui facilite la dissipation thermique.
- Un matériau d'interface thermique (*Thermal Interface Material* ou *TIM* en anglais) est souvent placé entre le substrat et le radiateur afin d'assurer une continuité entre ces deux éléments.
- L'ensemble de cet assemblage doit être résistant aux cycles thermiques engendrés par les successions de phases de marche et d'arrêt du module.

La figure 1-6 montre une simulation thermique effectuée sur un module de puissance ainsi que la structure de l'assemblage au niveau des IGBT (*Insulated Gate Bipolar Transistor*) [5]. Dans ces calculs, il a été pris en compte que les IGBT dissipent une puissance thermique de 17W et les diodes une puissance thermique de 8W. Il est à noter que le substrat du module est un AMB (*Active Metal Brazing*) c'est-à-dire un substrat en Si_3N_4 sur lequel ont été brasées des pistes en cuivre.

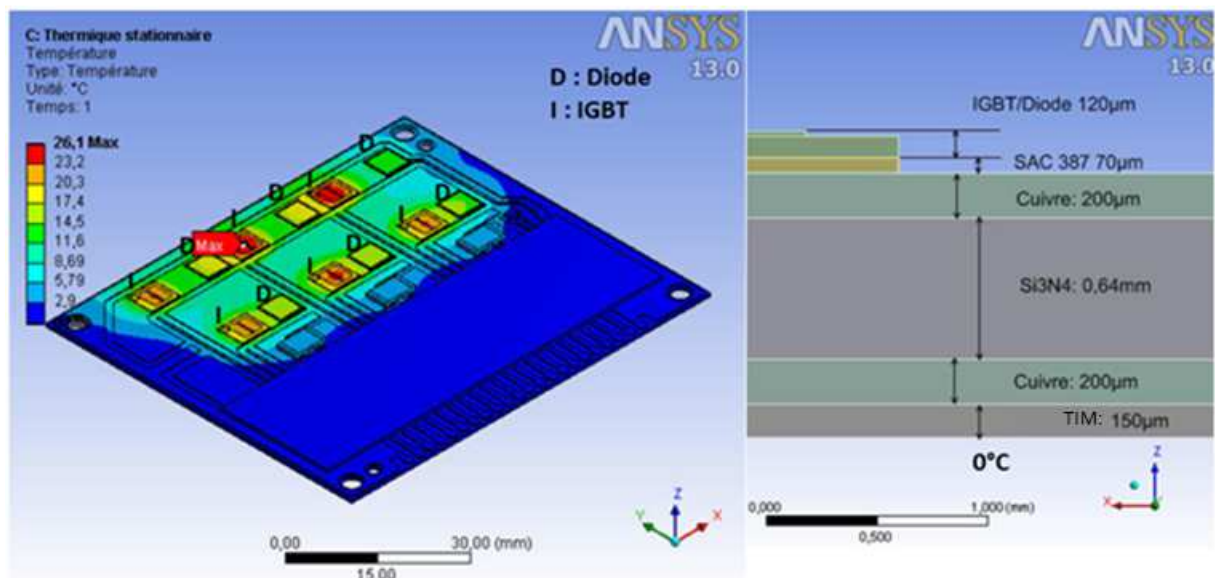


Figure 1 - 6 : Simulations thermiques effectuées sur un module de puissance et structure de l'assemblage au niveau des IGBT [5] (TIM : Thermal Interface Material)

En fonctionnement « normal », les IGBT du module de puissance de la figure 1-6 sont environ 26°C plus chauds que la température de l'environnement où le module est placé. Les onduleurs comme celui modélisé à la figure 1-6 étant conçus pour être installés au plus près des actionneurs à alimenter (actionneurs des « flaps », pompe lubrification moteur, etc...), il est fréquent que ceux-ci puissent être placés dans des environnements thermiques sévères [6]. Ainsi, si le module de puissance considéré est placé dans une partie de l'avion où les températures d'ambiance sont comprises entre -55°C et 125°C, l'assemblage des IGBT devra pouvoir résister à des variations thermiques répétées comprises entre -55°C (moment où il fait froid, module éteint) et 150°C (moment où il fait chaud, module allumé).

Avec l'avènement de « l'avion plus électrique », les modules de puissance seront de plus en plus nombreux dans les avions et devront pouvoir prendre en charge des puissances de plus en plus fortes. Par conséquent, ces modules dissiperont de plus en plus de chaleur et l'électronique qu'ils embarqueront devra pouvoir fonctionner à des températures de plus en plus élevées.

2. Problèmes posés par l'électronique fonctionnant en environnements thermiques sévères

2.1. Contraintes mécaniques dans les joints d'attache des composants

Lorsqu'une électronique est portée à hautes ou basses températures, les différents matériaux mis en jeu se dilatent ou se rétractent de manière différente ce qui aboutit à générer des contraintes mécaniques dans tout l'assemblage et en particulier dans les joints d'attache des composants. Ces contraintes sont souvent la cause du vieillissement et de la défaillance de l'électronique, en particulier lorsque celle-ci fonctionne en environnements sévères. Le but des modèles analytiques présentés dans les paragraphes qui suivent est d'expliquer comment les différences de dilatation entre matériaux engendrent des contraintes mécaniques dans l'assemblage et de montrer comment ces contraintes sont réparties. Ces modèles analytiques ne sont développés que dans le cas de puces car leur géométrie rend les calculs relativement simples.

2.1.1. Estimation analytique de la contrainte normale moyenne dans le joint d'attache d'une puce en élasticité linéaire

Les calculs développés dans ce paragraphe s'appuient sur la figure 1-7.

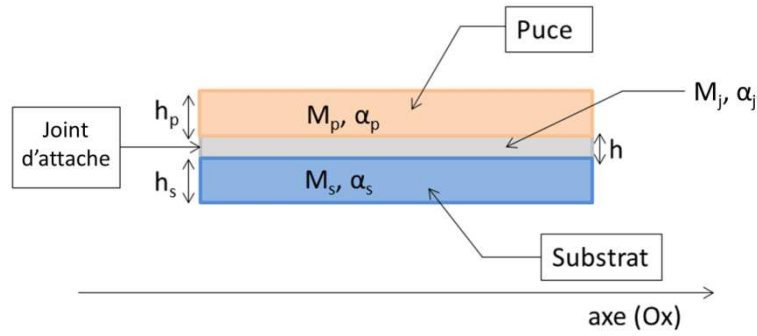


Figure 1 - 7 : Paramètres mécaniques des différents matériaux mis en jeu dans un assemblage de puce (M : module bi-axial, α : coefficient de dilatation, h : épaisseur du matériau)

L'assemblage ci-dessus peut être considéré comme un empilement de trois couches de différents matériaux. Pour permettre un calcul analytique, on suppose les déformations et contraintes constantes dans chacune des trois couches du modèle simplifié présenté dans ce paragraphe. Dans chaque couche, on peut exprimer la déformation de la manière suivant :

$$\varepsilon_p = \alpha_p \cdot \Delta T + \frac{\sigma_p}{M_p}$$

$$\varepsilon_j = \alpha_j \cdot \Delta T + \frac{\sigma_j}{M_j}$$

$$\varepsilon_s = \alpha_s \cdot \Delta T + \frac{\sigma_s}{M_s}$$

où σ représente la contrainte moyenne selon (Ox) dans chaque matériau, $\Delta T = (T - T_0)$, T_0 étant la température à laquelle les contraintes dans l'assemblage sont nulles et M les modules bi-axiaux des différents matériaux mis en jeu ($M = E / (1 - \nu^2)$).

Dans ce modèle simplifié, la déformation ε est supposée être la même dans toutes les couches (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de cisaillement). Par conséquent :

$$\varepsilon = \alpha_p \cdot \Delta T + \frac{\sigma_p}{M_p} = \alpha_j \cdot \Delta T + \frac{\sigma_j}{M_j} = \alpha_s \cdot \Delta T + \frac{\sigma_s}{M_s}$$

Il s'en suit que :

$$\frac{\sigma_j}{M_j} - \frac{\sigma_p}{M_p} = (\alpha_p - \alpha_j) \cdot \Delta T \quad \text{et que} \quad \frac{\sigma_j}{M_j} - \frac{\sigma_s}{M_s} = (\alpha_s - \alpha_j) \cdot \Delta T$$

Par ailleurs, l'équilibre des contraintes au sein d'une section de l'assemblage présenté sur la figure 1-7 peut s'écrire :

$$h_p \cdot \sigma_p + h \cdot \sigma_j + h_s \cdot \sigma_s = 0$$

La solution $(\sigma_p, \sigma_j, \sigma_s)$ est donc donnée par la résolution du système matriciel suivant :

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{M_p} & \frac{1}{M_j} & 0 \\ 0 & \frac{1}{M_j} & -\frac{1}{M_s} \\ h_p & h & h_s \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_p \\ \sigma_j \\ \sigma_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\alpha_p - \alpha_j) \cdot \Delta T \\ (\alpha_s - \alpha_j) \cdot \Delta T \\ 0 \end{pmatrix}$$

La résolution de ce système aboutit aux expressions analytiques suivantes :

$$\sigma_j = \frac{M_j \cdot \left[(\alpha_p - \alpha_j) + \frac{h_s \cdot M_s}{h_p \cdot M_p} (\alpha_s - \alpha_j) \right] \cdot \Delta T}{1 + \frac{h \cdot M_j}{h_p \cdot M_p} + \frac{h_s \cdot M_s}{h_p \cdot M_p}} \quad \text{Equation 1 - 1}$$

$$\sigma_p = M_p \cdot \left[(\alpha_j - \alpha_p) \cdot \Delta T + \frac{\sigma_j}{M_j} \right] \quad \text{Equation 1 - 2}$$

$$\sigma_s = M_s \cdot \left[(\alpha_j - \alpha_s) \cdot \Delta T + \frac{\sigma_j}{M_j} \right] \quad \text{Equation 1 - 3}$$

Nota Bene :

- Souvent, la température du procédé de mise en forme du joint d'attache est prise en guise de T_0 .
- Les contraintes calculées avec ce modèle sont indépendantes de la taille de la puce
- Ce modèle permet de savoir si les composants sont plutôt en tension ou en compression

Application numérique :

L'application numérique de l'équation 1-1 a été effectuée en prenant $h_p=300\mu\text{m}$, $h_s=1\text{mm}$, $h=20\mu\text{m}$ et $T_0=250^\circ\text{C}$ ainsi que les données mécaniques du tableau 1-1.

	α (ppm)	E (GPa)	Coefficient de Poisson ν	M (GPa)
Puce (silicium)	2,7	163	0,28	226
Substrat (Al_2O_3)	6,5	255	0,25	340
Matériau d'assemblage	18,9	15	0,37	24

Tableau 1 - 1 : Données mécaniques utilisées dans l'application numérique [7], [8]

Parallèlement aux calculs analytiques, des calculs par éléments finis (E.F.) dont les résultats sont présentés sur la figure 1-8, ont été effectués en utilisant les données du tableau 1-1. Une comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes de calcul est présentée dans le tableau 1-2.

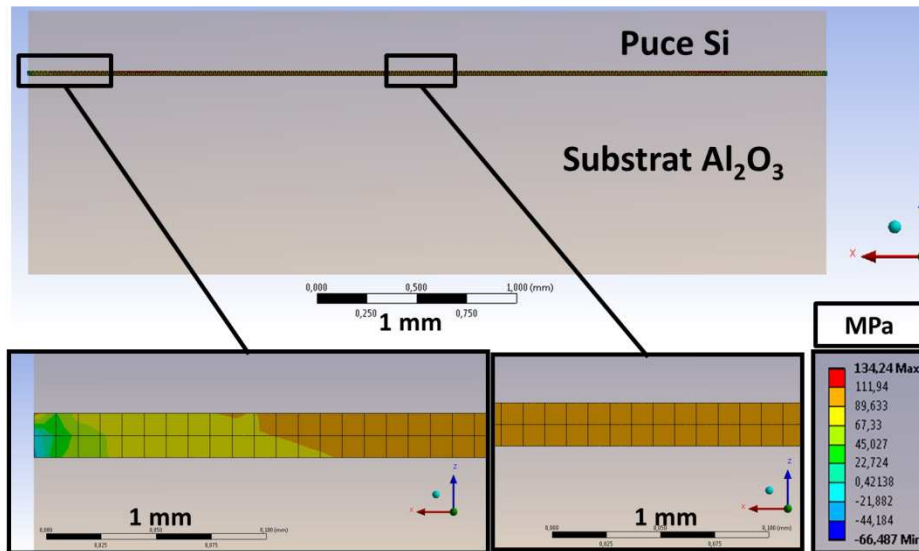


Figure 1 - 8 : Modélisation par éléments finis (ANSYS) des contraintes normales selon l'axe (Ox) dans le joint d'attache d'une puce à -65°C

Température	σ_j (Eléments finis)	σ_j (Analytique)	Erreur relative
200°C	16,8 MPa	15,5 MPa	7,7 %
20°C	76,9 MPa	71,3 MPa	7,3 %
-65°C	105,3 MPa	97,6 MPa	7,3 %

Tableau 1 - 2 : Comparaison des résultats obtenus analytiquement et par modélisations par éléments finis (σ_j désigne la contrainte normale dans le joint d'attache de la puce selon l'axe Ox)

Le tableau 1-2 montre que le modèle analytique développé dans ce paragraphe permet de faire une bonne estimation de la contrainte normale σ_{xx} dans le joint d'attache d'une puce quelle que soit la température de l'assemblage.

2.1.2. Modèle analytique de contraintes de cisaillement dans le joint d'attache d'une puce en silicium

La figure 1-9 présente l'ensemble des données qui sont utilisées pour le calcul des contraintes de cisaillement dans le joint d'attache d'une puce en silicium. Ce modèle est tiré de la référence [9].

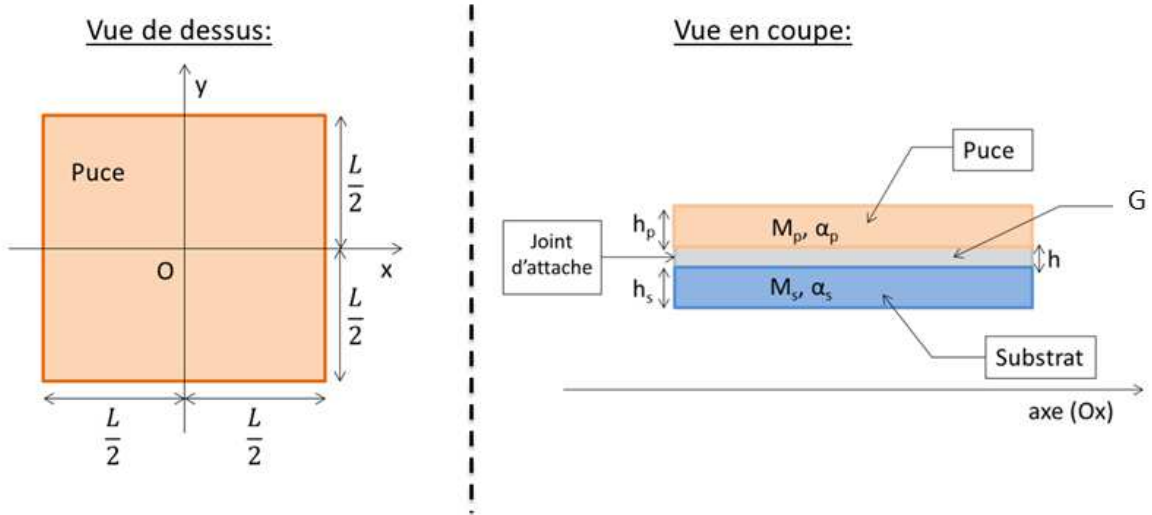


Figure 1 - 9 : Dimensions et constantes mécaniques dans l'assemblage étudié (G : module de cisaillement, M : module bi-axial, α : coefficient de dilatation, h : épaisseur du matériau)

Pour calculer les contraintes de cisaillement dans le joint d'attache de la puce, on fait les hypothèses suivantes :

- La dilatation du matériau d'attache n'a pas d'influence sur les contraintes de cisaillement dans le joint d'attache. Seule la différence de dilatation entre la puce et le substrat en a.
- La dilatation du joint d'attache n'a pas d'influence sur les contraintes dans la puce et dans le substrat (cette hypothèse peut être vérifiée grâce au modèle présenté au paragraphe précédent).
- On considère que la contrainte de cisaillement est constante dans l'épaisseur du joint d'attache.
- Le seuil de plasticité du matériau d'attache est considéré infini.

Dans toute la suite, on se place dans le plan de coupe (Oxz) – Oz étant la direction correspondant à l'épaisseur de l'assemblage. Par définition de la contrainte de cisaillement :

$$\tau = \frac{G}{h} (u_p - u_s)$$

où u_p et u_s sont respectivement les champs de déplacement selon l'axe (Ox) dans la puce et le substrat. La dérivation de l'expression précédente donne :

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = \frac{G}{h} \left(\frac{\partial u_p}{\partial x} - \frac{\partial u_s}{\partial x} \right) = \frac{G}{h} (\varepsilon_p - \varepsilon_s)$$

Or, les déformations dans la puce et le substrat s'écrivent :

$$\varepsilon_p = \alpha_p \cdot \Delta T + \frac{F_p}{L \cdot h_p \cdot M_p} \quad \text{et} \quad \varepsilon_s = \alpha_s \cdot \Delta T + \frac{F_s}{L \cdot h_s \cdot M_s}$$

Il s'en suit que :

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = \frac{G}{h} \left[(\alpha_p - \alpha_s) \cdot \Delta T + \frac{F_p}{L \cdot h_p \cdot M_p} - \frac{F_s}{L \cdot h_s \cdot M_s} \right] \quad \text{Equation 1 - 4}$$

Une deuxième dérivation donne :

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} = \frac{G}{h} \cdot \left[\frac{1}{L \cdot h_p \cdot M_p} \cdot \frac{\partial F_p}{\partial x} - \frac{1}{L \cdot h_s \cdot M_s} \cdot \frac{\partial F_s}{\partial x} \right] \quad \text{Equation 1 - 5}$$

La figure 1-10 représente une longueur élémentaire dx de l'assemblage.

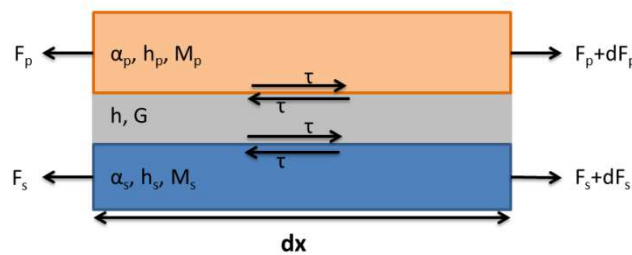


Figure 1 - 10 : Portion élémentaire de l'assemblage

L'analyse du schéma précédent permet de poser :

$$dF_p = \tau \cdot L \cdot dx \quad \text{et} \quad dF_s = -\tau \cdot L \cdot dx$$

La combinaison des deux équations précédentes avec l'équation 1-5 donne l'équation différentielle 1-6.

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} = \frac{G}{h} \cdot \left(\frac{1}{h_p \cdot M_p} + \frac{1}{h_s \cdot M_s} \right) \cdot \tau \quad \text{Equation 1 - 6}$$

- Résolution :

Racines de l'équation différentielle : $\pm \sqrt{\frac{G}{h} \cdot \left(\frac{1}{h_p \cdot M_p} + \frac{1}{h_s \cdot M_s} \right)}$

Les racines de l'équation 1-6 étant homogènes à l'inverse de longueurs, dans la suite, l sera défini de la manière suivante :

$$\frac{1}{l} = \sqrt{\frac{G}{h} \cdot \left(\frac{1}{h_p \cdot M_p} + \frac{1}{h_s \cdot M_s} \right)} \quad \text{Equation 1 - 7}$$

L'équation différentielle 1-6 a donc pour solution générale :

$$\tau(x) = A \cdot e^{\frac{x}{l}} + B \cdot e^{-\frac{x}{l}}$$

où A et B sont des constantes réelles.

- Conditions aux limites :

Physiquement, on sait que la contrainte de cisaillement est nulle au centre de la puce car τ doit être une fonction impaire (ayant une représentation graphique antisymétrique).

$$\tau(0) = 0 \Rightarrow A = -B$$

Donc :

$$\tau(x) = A \cdot \frac{e^{\frac{x}{l}} - e^{-\frac{x}{l}}}{2} = A \cdot sh\left(\frac{x}{l}\right)$$

où sh désigne la fonction sinus hyperbolique.

L'expression précédente peut être dérivée. Cela aboutit à :

$$\frac{d\tau}{dx}(x) = \frac{A}{l} \cdot ch\left(\frac{x}{l}\right) \quad \text{Equation 1 - 8}$$

où ch désigne la fonction cosinus hyperbolique.

Les équations 1-4 et 1-8 expriment la dérivée de τ par rapport à x et permettent de déterminer la constante A.

$$\frac{A}{l} \cdot ch\left(\frac{x}{l}\right) = \frac{G}{h} \left[(\alpha_p - \alpha_s) \cdot \Delta T + \frac{F_p(x)}{L \cdot h_p \cdot M_p} - \frac{F_s(x)}{L \cdot h_s \cdot M_s} \right]$$

Or, physiquement :

$$F_p\left(\frac{L}{2}\right) = F_s\left(\frac{L}{2}\right) = 0$$

Il s'en suit que :

$$A = \frac{G \cdot l \left[(\alpha_p - \alpha_s) \cdot \Delta T \right]}{h \cdot ch\left(\frac{L}{2l}\right)}$$

Il est donc possible de conclure que :

$$\tau(x) = \frac{G.l}{h} \frac{[(\alpha_p - \alpha_s) \cdot \Delta T]}{ch\left(\frac{x}{2l}\right)} \cdot sh\left(\frac{x}{l}\right) \quad \text{Equation 1 - 9}$$

La contrainte de cisaillement maximale τ_{max} est atteinte en $\frac{L}{2}$ (bord de puce) et est exprimée par l'équation 1-9 :

$$\tau_{max} = \frac{G.l}{h} \cdot [(\alpha_p - \alpha_s) \cdot \Delta T] \cdot \tanh\left(\frac{L}{2l}\right) \quad \text{Equation 1 - 10}$$

où \tanh est la fonction tangente hyperbolique.

L'application numérique de ce modèle a été effectuée en prenant $h_p=300\mu\text{m}$, $h_s=1\text{mm}$, $h=20\mu\text{m}$ et $T_0=250^\circ\text{C}$. Ces données permettent de calculer une valeur de l égale à $0,4546\text{ mm}$. Parallèlement, une modélisation numérique par éléments finis du même système a été effectuée sous ANSYS. Les résultats de cette simulation numérique sont présentés sur la figure 1-11. De plus, les contraintes de cisaillement dans le joint d'attache de la puce calculées analytiquement et par éléments finis sont comparées sur la figure 1-12.

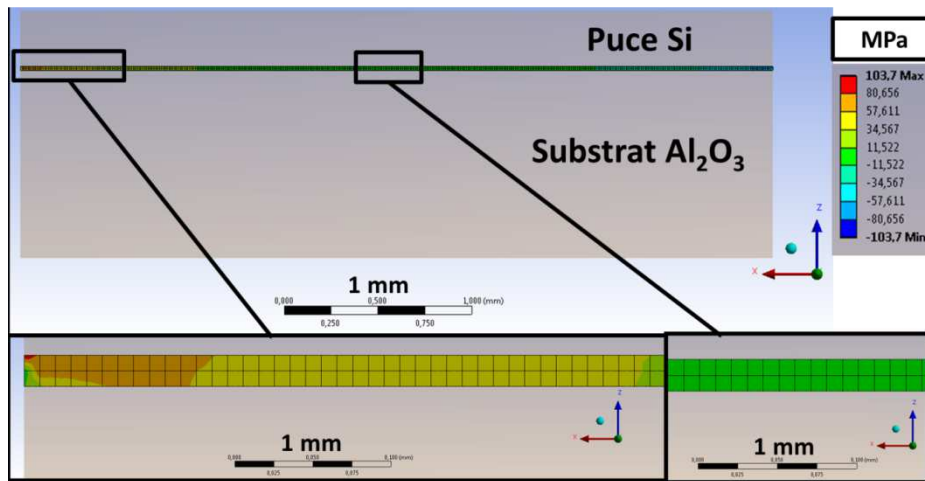


Figure 1 - 11 : Modélisation par éléments finis (ANSYS) des contraintes de cisaillement τ_{xz} dans le joint d'attache d'une puce à -65°C

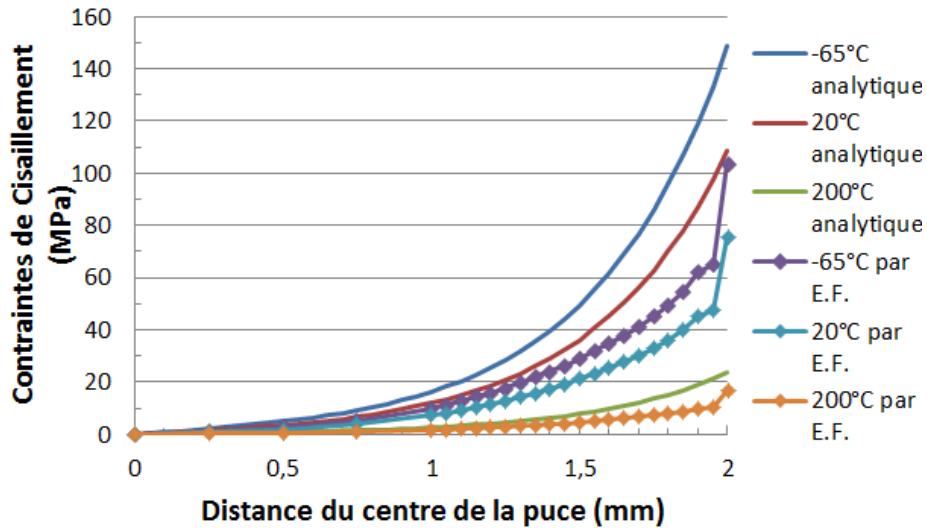


Figure 1 - 12 : Comparaison des calculs de contraintes de cisaillement faits analytiquement et par éléments finis (ANSYS) dans le joint d'attache considéré

La figure 1-12 montre que le modèle analytique développé dans ce paragraphe donne une répartition des contraintes semblable à celle obtenue par modélisation par éléments finis quelle que soit la température. Ce modèle analytique permet donc de comprendre pourquoi la contrainte de cisaillement maximale est obtenue en bord de puce et permet d'évaluer à partir de quelle distance du bord celle-ci peut être considérée nulle. Toutefois, il conduit globalement à surévaluer les contraintes de cisaillement dans le joint d'attache des puces.

Par ailleurs, le modèle analytique développé dans ce paragraphe permet d'avoir une idée de l'évolution de la contrainte de cisaillement maximale en fonction de la taille de la puce utilisée (figure 1-13).

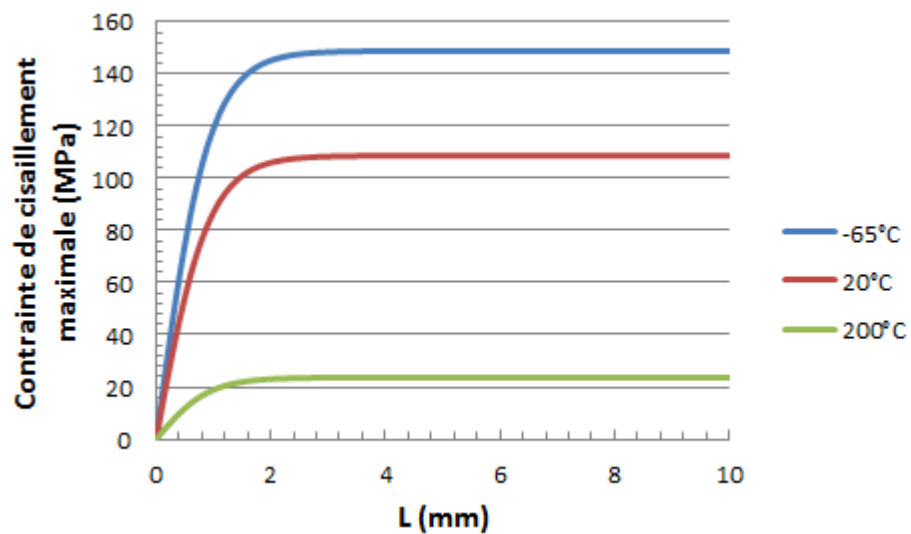


Figure 1 - 13 : Evolution de la contrainte de cisaillement maximale en fonction de la taille L de la puce

En dessous d'une certaine taille de puce seuil, la contrainte maximale de cisaillement augmente significativement avec L . Au-delà, la contrainte maximale de cisaillement se stabilise. Cette taille de puce seuil est de l'ordre de $5l$ (cela se montre à partir de l'équation 1-10).

Le modèle présenté dans ce paragraphe ne tient pas compte de la plasticité du joint d'attache car cela compliquerait nettement les calculs analytiques. Toutefois la présentation de ce modèle analytique est nécessaire pour comprendre la répartition des contraintes dans un joint d'attache de puce électronique. Par ailleurs, les modèles de vieillissement présentés au chapitre 4 tiendront compte de la plastification des matériaux d'attache.

2.2. Le vieillissement par fatigue

Comme cela a été évoqué dans le premier paragraphe de ce chapitre, un équipement électronique peut être placé dans un environnement où il subit de fréquents changements de température. Ces cycles thermiques induisent des cycles de contraintes mécaniques dans les joints d'attache des composants électroniques.

Un matériau sollicité mécaniquement de manière cyclique est généralement amené à rompre par fatigue. Le vieillissement par fatigue est notamment causé par la concentration des contraintes mécaniques à la pointe des fissures apparaissant dans le matériau. Avant de détailler les mécanismes de la fatigue, il est donc nécessaire de décrire le champ local de contraintes autour d'une fissure.

2.2.1. Champs de contraintes autour d'une fissure

2.2.1.1. Théorie d'Irwin

La théorie d'Irwin, établie en 1957, permet de calculer les contraintes mécaniques autour d'une fissure dans le plan à la fois orthogonal au plan de propagation de la fissure et au front de fissure [10], [11].

σ_∞ désigne la contrainte mécanique à une distance suffisante d'une fissure pour être hors de son champ de perturbation. σ_∞ est supposée homogène dans le matériau.

Comme les fissures de fatigue se propagent dans la plupart des cas perpendiculairement à la contrainte principale maximale [12], le champ de contraintes autour d'une fissure n'est étudié dans ce paragraphe que pour une contrainte σ_∞ exercée perpendiculairement à la fissure (c'est-à-dire en mode I).

Le champ de contrainte est décrit dans un repère polaire sur la figure 1-14.

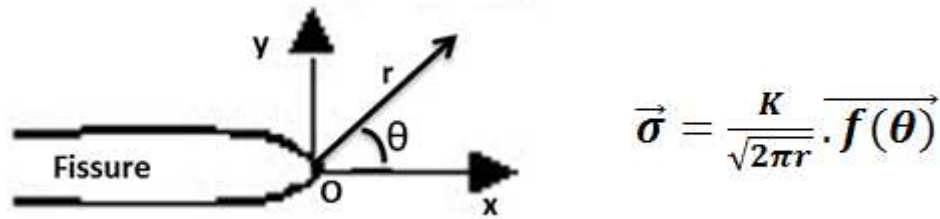


Figure 1 - 14 : Champ de contraintes à la pointe d'une fissure

$\overline{f(\theta)}$ est une fonction trigonométrique de θ et ne dépend que de θ . \vec{f} est telle que $\overline{f(0)}$ est le vecteur unitaire colinéaire à \vec{x} .

K est le facteur d'intensité des contraintes. Seul ce paramètre dépend de l'orientation de $\overline{\sigma_\infty}$ par rapport à la fissure et de la géométrie de la fissure. Selon la théorie d'Irwin, lorsque les contraintes sont planes, appliquées à l'infini et perpendiculairement à la fissure (mode I), K est défini par :

$$K = \sigma_\infty \cdot \sqrt{\pi a} \quad \text{Equation 1 - 11}$$

où a est la demi longueur de la fissure.

Remarque : le modèle d'Irwin est imparfait puisque d'après lui, les contraintes sont infinies en pointe de fissure. Ce modèle donne toutefois une bonne approximation des contraintes au voisinage de l'extrémité de la fissure.

2.2.1.2. Zone plastiquement affectée en pointe de fissure

Les contraintes mécaniques étant très fortes en pointe de fissure, il existe des zones déformées plastiquement aux deux extrémités d'une fissure (même si globalement le matériau n'est sollicité que dans son domaine élastique). Il est possible de déterminer l_p la longueur de cette zone affectée plastiquement [13].

l_p est la solution de l'équation suivante:

$$\frac{K}{\sqrt{2\pi l_p}} \cdot f(\theta = 0) = \sigma_e \quad \text{Equation 1 - 12}$$

où σ_e est la limite d'élasticité du matériau en traction uniaxiale.

Toutefois, la taille de la zone affectée plastiquement ne peut être calculée de la sorte car sa création entraîne une redistribution des contraintes tout autour de la fissure.

Explications [13]:

Si la redistribution des contraintes n'est pas prise en compte, la création de la zone plastique peut être représentée comme suit (figure 1-15) sur un diagramme montrant la répartition des contraintes le long de l'axe (Ox). Dans ce cas, on nomme la longueur de la zone plastique l^* .

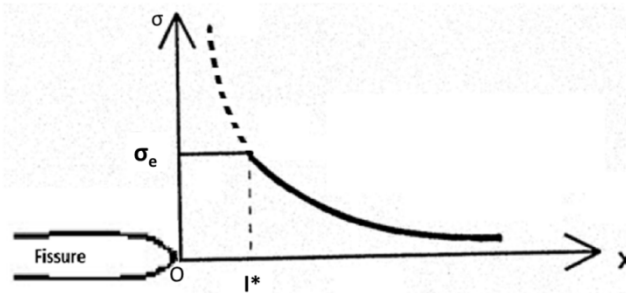


Figure 1 - 15 : Profil de contraintes en bout de fissure ne tenant pas compte de la redistribution des contraintes engendrée par la plastification (profil non corrigé)

l^* est facilement calculable (à partir de l'équation 1-12) :

$$l^* = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{\sigma_e} \right)^2$$

D'après la correction d'Irwin, la redistribution des contraintes liée à la création d'une zone plastique consiste en une translation de r^* vers la droite du profil spatial des contraintes (figure 1-16).

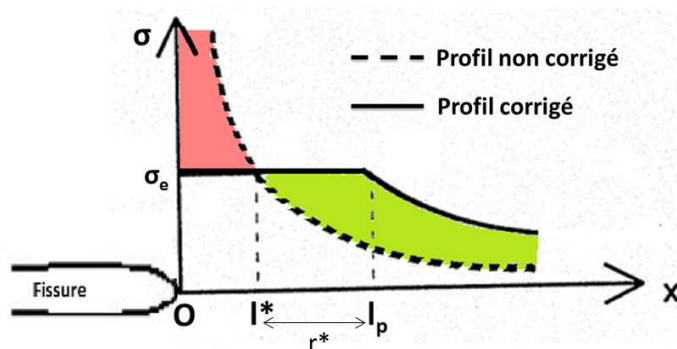


Figure 1 - 16 : Profil de contraintes en bout de fissure après correction d'Irwin

La figure 1-16 présente le profil de contraintes redistribué après la création de la zone plastique (profil corrigé). L'équilibre des forces dans le matériau exige que l'aire colorée en rouge soit égale à l'aire colorée en vert. Cela se traduit en termes mathématiques par l'expression qui suit.

$$\int_0^{l^*} \left(\frac{K}{\sqrt{2\pi x}} - \sigma_e \right) dx = \int_{l^*}^{l^*+r^*} \left(\sigma_e - \frac{K}{\sqrt{2\pi x}} \right) dx + \int_{l_p}^{\infty} \left(\frac{K}{\sqrt{2\pi(x+r^*)}} - \frac{K}{\sqrt{2\pi x}} \right) dx$$

La résolution de cette équation donne :

$$r^* = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{\sigma_e} \right)^2 \quad \text{Equation 1 - 13}$$

La translation r^* du profil des contraintes est donc égale à l^* . Par conséquent, on a :

$$l_p = 2l^* = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{\sigma_e} \right)^2 \quad \text{Equation 1 - 14}$$

L'existence de cette zone plastiquement déformée en tête de fissure est importante car c'est elle qui permet la propagation de fissures par fatigue. Le dimensionnement de cette zone permettra dans le paragraphe 2.2.3.1 de ce même chapitre de développer un modèle analytique de la fatigue.

2.2.2. Description de la fatigue

2.2.2.1. Grandeurs caractérisant les cycles de contraintes

Un exemple de cycles de contraintes imposés à un matériau lors d'un essai de fatigue est présenté sur la figure 1-17. Sur cette figure, des grandeurs caractérisant ces cycles ont été reportées.

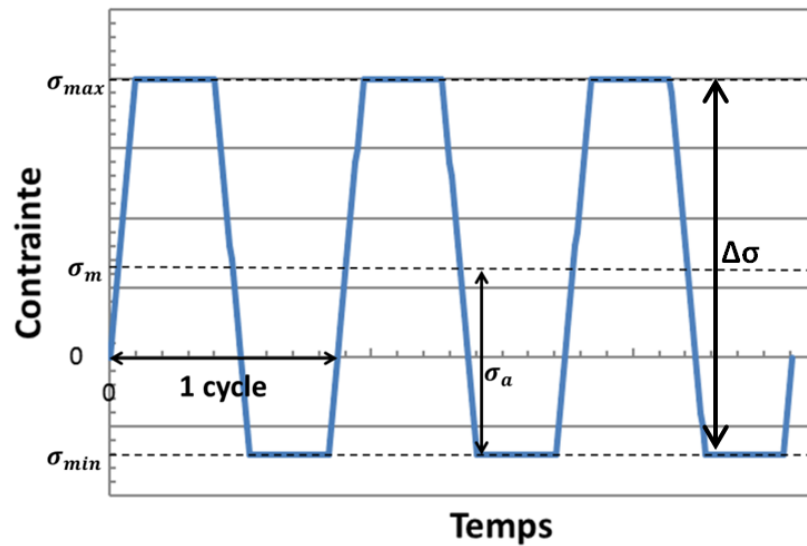


Figure 1 - 17 : Exemple de cycles de contraintes

Les grandeurs suivantes sont communément définies [14] :

- Le rapport cyclique R :
$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \quad \text{Equation 1 - 15}$$
- La contrainte alternée σ_a :
$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \quad \text{Equation 1 - 16}$$
- La contrainte moyenne σ_m :
$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2} \quad \text{Equation 1 - 17}$$
- L'écart de facteur d'intensité des contraintes ΔK :
$$\Delta K = \Delta \sigma_{\infty} \cdot \sqrt{\pi a} \quad \text{Equation 1 - 18}$$

2.2.2.2. Les régimes de fatigue

On distingue 3 régimes de fatigue. Ils sont représentés sur la figure 1-18 et dépendent de l'intensité des contraintes en pointe de fissure.

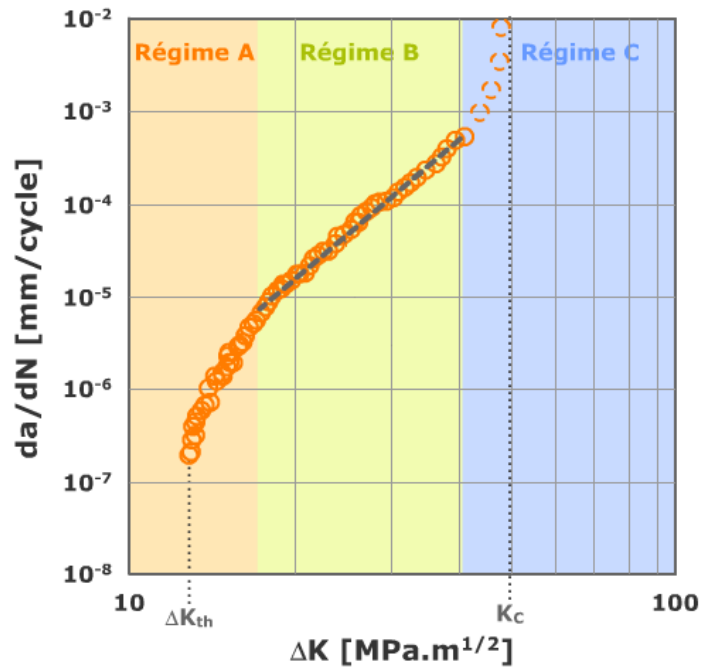


Figure 1 - 18 : Les régimes de fatigue [12], [15]

Description des différents régimes de fatigue :

- **Régime A** : Aux faibles valeurs de ΔK , $\log\left(\frac{da}{dN}\right)$ n'est pas proportionnel à $\log(\Delta K)$. Dans ce régime, les fissures se propagent le long de plans cristallographiques favorables au clivage.
- **Régime B** : Ce régime s'observe aux valeurs intermédiaires de ΔK (valeurs suffisamment élevées pour qu'il y ait une plastification en pointe de fissure). Dans ce régime, les fissures se propagent par émoussement plastique perpendiculairement à la direction de la contrainte principale la plus élevée (en valeur absolue). $\log\left(\frac{da}{dN}\right)$ est alors proportionnel à $\log(\Delta K)$.
- **Régime C** : Aux fortes valeurs de ΔK , des déchirures ductiles s'ajoutent à l'émoussement plastique en pointe de fissure. La linéarité du régime B est perdue : les fissures se propagent extrêmement rapidement.

Chronologie : L'équation 1-11 montre que le facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure augmente lorsque la longueur de la fissure augmente. Lors de la propagation d'une fissure, les régimes A, B et C vont donc souvent se succéder temporellement. A condition que la contrainte à l'infini ne soit ni trop petite ni trop grande, la majeure partie du temps de propagation d'une fissure se fera en régime B.

2.2.2.3. Les micro-mécanismes de la fatigue

- Mécanisme de Neumann [16]:

En régime A, la fatigue est pilotée par le mécanisme de Neumann. Celui-ci est décrit sur la figure 1-19.

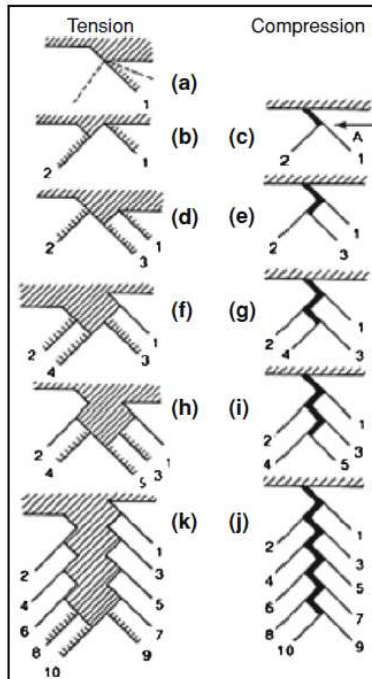


Figure 1 - 19 : Mécanisme de Neumann de la fissuration [15]

Dans le modèle de Neumann, les plans cristallins les plus énergétiquement favorables (c'est-à-dire ceux ayant les plus petits vecteurs de Burger) glissent les uns par rapport aux autres sous l'effet de la contrainte. Si un glissement s'est produit lors de la phase de traction, un glissement en sens inverse selon le même plan se produit lors de la phase de compression. Toutefois, les liaisons chimiques détruites lors du premier glissement ne seront pas recréées lors du glissement en sens inverse. Cela est la cause du caractère irréversible de la propagation de la fissure.

Le fait que la fissure se propage selon plusieurs plans cristallographiques distincts procure à la fissure une géométrie très accidentée (crénelée).

Dans le mécanisme de Neumann, l'oxydation amplifie le caractère irréversible des glissements cristallographiques et accélère donc la propagation des fissures.

- Mécanisme de Laird [17]:

En régime B, la fatigue est pilotée par le mécanisme de Laird. Celui-ci est décrit sur la figure 1-20.

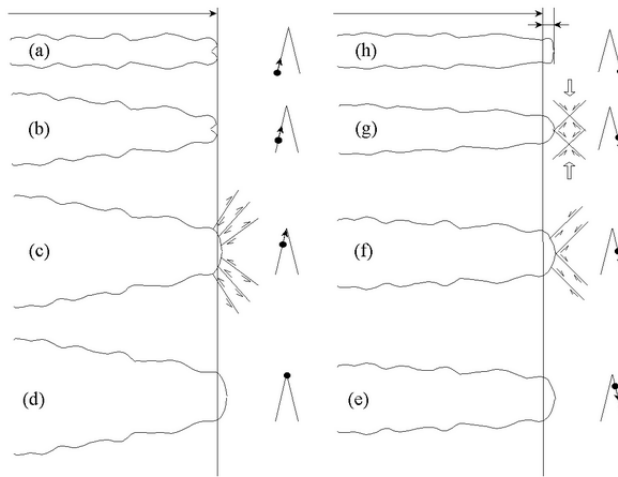


Figure 1 - 20 : Mécanisme de fissuration de Laird [15]

Lorsque la fissure s'ouvre (contraintes en traction), les contraintes atteignent des valeurs très élevées à la pointe de la fissure qui se plastifie. Le franchissement de la limite d'élasticité active le mouvement des dislocations en pointe de fissure. La fissure se propage alors d'une petite distance Δa pour relâcher les contraintes dans la zone plastifiée.

La pointe de la fissure ayant été déformée, elle doit subir une déformation plastique en retour lors de la fermeture de la fissure (contraintes en compression). A chaque cycle, le phénomène se reproduit et la fissure avance de Δa .

2.2.2.4. Ruine par fatigue

Il existe une valeur K_c telle que lorsque le facteur d'intensité des contraintes K en pointe d'une fissure dépasse K_c alors la fissure se propage par rupture fragile ou déchirure ductile. K_c est nommé ténacité. Elle est caractéristique du matériau.

Lorsqu'un essai de fatigue est piloté en contraintes, une fois que K a dépassé K_c , comme K augmente avec la longueur de la fissure, la fissure devient instable. Une fois K_c atteint, il y a donc rupture.

Lorsqu'un essai de fatigue est piloté en déformation et que la déformation est faible, l'avancée d'une fissure par déchirure ductile peut relâcher les contraintes et faire diminuer K . Quelques cycles de fatigue seront alors encore nécessaires pour que K atteigne K_c à nouveau. Dans ce cas, il est possible d'observer juste avant la rupture définitive une alternance entre avancée de la fissure par fatigue et avancée de la fissure par déchirure ductile.

Dans la plupart des cas (essais de fatigue pilotés en contraintes et essais de fatigue pilotés en grandes déformations), il existe une demi-longueur critique a_c au-delà de laquelle la fissure devient instable.

Grâce à l'équation 1-11, a_c peut être exprimée en fonction de K_c :

$$K_c = \sigma_{max} \cdot \sqrt{\pi \cdot a_c} \quad < = > \quad a_c = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_c}{\sigma_{max}} \right)^2 \quad \text{Equation 1 - 19}$$

2.2.3. Approche quantitative de la fatigue

2.2.3.1. Modèle analytique heuristique de la fatigue

Le modèle heuristique traité dans ce paragraphe ne concerne que des matériaux sollicités cycliquement à des niveaux de contraintes inférieurs à leur limite d'élasticité. Cette théorie est extraite des références [12] et [13].

Dans cette partie, par souci de simplification, la zone plastifiée en tête de fissure est supposée être de géométrie cylindrique de diamètre l_p (voir paragraphe 2.2.1.2 de ce chapitre).

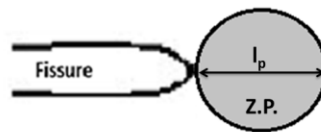


Figure 1 - 21 : Zone plastifiée (Z.P.) en tête de fissure

La fissure est supposée se propager de sorte à relâcher complètement la contrainte au sein de la zone affectée plastiquement. Le fond de la fissure est également supposé être arrondi. La fissure est représentée sur la figure 1-22 après s'être propagée dans la zone plastiquement affectée.

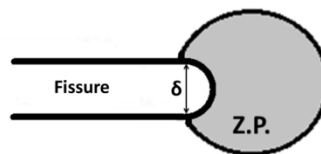


Figure 1 - 22 : Écartement δ en pointe de fissure

δ est le *Crack Tip Opening Displacement* (CTOD) c'est-à-dire l'écartement en pointe de fissure.

Avant propagation de la fissure, le pourtour de la zone plastique subit une contrainte égale à la limite d'élasticité du matériau. La déformation du pourtour de la zone plastifiée peut donc être exprimée de la manière suivante :

$$\varepsilon_{pourtour\ Z.P.} = \frac{\sigma_e}{E}$$

L'ouverture δ qui permettrait de relâcher les contraintes du pourtour de la zone plastifiée peut être exprimée ainsi :

$$\delta \approx \varepsilon_{\text{pourtour Z.P.}} \times \text{Circonférence Z.P.} = \frac{\sigma_e}{E} \cdot 2\pi \cdot \frac{l_p}{2}$$

c'est-à-dire
$$\delta = \frac{K^2}{E \cdot \sigma_e}$$

En utilisant le fait que $\Delta K = K_{\max} - K_{\min} = K_{\max} \cdot (1 - R)$ l'équation 1-19 peut être établie.

$$\delta = \frac{(\Delta K)^2}{E \cdot \sigma_e \cdot (1 - R)^2} \quad \text{Equation 1 - 20}$$

Comme on a supposé le fond de la fissure arrondi, on peut estimer que la pointe de la fissure s'est ouverte de δ , la fissure a avancé de $\frac{\delta}{2}$.

Donc :

$$\frac{da}{dN} \approx \frac{\delta}{2} = \frac{(\Delta K)^2}{2 \cdot E \cdot \sigma_e \cdot (1 - R)^2} \quad \text{Equation 1 - 21}$$

La loi démontrée dans ce paragraphe n'est pas vérifiée expérimentalement car trop de simplifications ont été faites. Toutefois, ces calculs aboutissent à une loi proche de la loi empirique (une puissance de ΔK). Par ailleurs, cette approche simplifiée permet de bien comprendre quels mécanismes entrent en jeu dans le phénomène d'émoussement plastique.

2.2.3.2. Loi de Paris

L'approche analytique développée dans le paragraphe précédent a le mérite de montrer que le facteur d'intensité des contraintes est une variable pertinente pour l'étude de la vitesse de propagation des fissures par fatigue. Fort de cette considération, Paul C. Paris découvrit empiriquement en 1961 une loi majeure sur le vieillissement par fatigue [18]. Cette loi porte aujourd'hui son nom.

Loi de Paris: La vitesse de propagation d'une fissure en régime B de fatigue peut être calculée grâce à la relation suivante

$$\frac{da}{dN} = C. (\Delta K)^m \quad \text{Equation 1 - 22}$$

où **a** est la demi-longueur de la fissure

N le nombre de cycles

ΔK l'écart entre la plus forte et la moins forte valeur du facteur d'intensité des contraintes au cours d'un cycle

C, m des constantes dépendantes du matériau (m souvent compris entre 2 et 5 voire plus grand)

- Remarques :

- 1) La loi de Paris est vérifiée aussi bien pour la fatigue polycyclique que pour la fatigue mégacyclique. Toutefois, elle ne tient pas compte de la durée d'amorçage des fissures.
- 2) La loi de Paris est représentée graphiquement par le régime B de la figure 1-18.
- 3) ΔK est difficile à déterminer expérimentalement, c'est pourquoi il est difficile de prédire la durée de vie d'un matériau en fatigue à partir de la loi de Paris. A défaut d'être mesuré, K peut être déterminée grâce à sa formule analytique. La loi de Paris peut ensuite être intégrée.

2.2.3.3. Application de la loi de Paris

L'intégration de la loi de Paris conduit au calcul du nombre de cycles à rupture N_R [19].

La combinaison de l'équation 1-10 et de la loi de Paris (équation 1-21) donne une équation différentielle régissant la vitesse de croissance des fissures.

$$\frac{da}{dN} = C. (\Delta \sigma_\infty)^m. (\pi a)^{\frac{m}{2}} \quad \text{Equation 1 - 23}$$

Soit a_0 la taille d'une microfissure formée à la suite de la phase d'initiation des fissures et N_0 le nombre de cycles nécessaire à l'initiation de cette microfissure. En considérant que la fissure croisse de $a=a_0$ à la longueur critique a_c définie au paragraphe 2.2.2.4 par l'équation 1-18, il est possible d'intégrer l'équation 1- 22 :

$$C. (\Delta \sigma_\infty)^m \int_{N_0}^{N_R} dN = \int_{a_0}^{a_c} (\pi a)^{-\frac{m}{2}} da$$

Le calcul des intégrales aboutit à :

$$(N_R - N_0) \cdot (\sigma_a)^m = \frac{2^{m+1} \cdot \pi^{-\frac{m}{2}} \cdot \left[(a_c)^{1-\frac{m}{2}} - (a_0)^{1-\frac{m}{2}} \right]}{C \left(1 - \frac{m}{2} \right)}$$

Le membre de droite de l'expression précédente peut être assimilé à une constante (a_c dépendant de la contrainte maximale $\sigma_{\infty max}$ et non de la contrainte alternée σ_a). En considérant que $N_0 \ll N_R$, on a :

$$N_R \cdot (\sigma_a)^m \approx \text{Constante} \quad (\text{dépendance hyperbolique de } N_R \text{ par rapport à } \sigma_a)$$

Dès le milieu du 19^{ème} siècle, Wöhler puis Basquin avaient déjà remarqué empiriquement la dépendance hyperbolique du nombre de cycles à rupture par rapport à la contrainte alternée. Expérimentalement, l'exposant de Basquin (entre 7 et 10) diffère toutefois de celui de Paris. En effet, dans le calcul effectué précédemment, seule une propagation en régime B a été considérée (pas de phase de nucléation des fissures ou de régime A).

Un calcul fait sur le même modèle que le calcul effectué dans ce paragraphe permet d'estimer la durée de vie restante d'un matériau avant rupture lorsque celui-ci comporte déjà une fissure de taille connue.

2.2.3.4. Loi de Basquin

La loi de Basquin s'applique à la fatigue mégacyclique. Ce type de fatigue se rencontre lorsque à tout moment du cycle, le matériau subit une déformation élastique (sauf en pointe de fissure).

Loi de Basquin: Le nombre de cycles à rupture N_R d'un matériau soumis à un chargement cyclique élastique peut être calculé grâce à la relation suivante :

$$\sigma_a = \sigma_f (N_R)^{-b}$$

σ_f et b sont des constantes dépendant du matériau

Remarques :

- 1) Il est possible de représenter graphiquement la loi de Basquin par une courbe dite de « Wöhler » (figure 1-23).

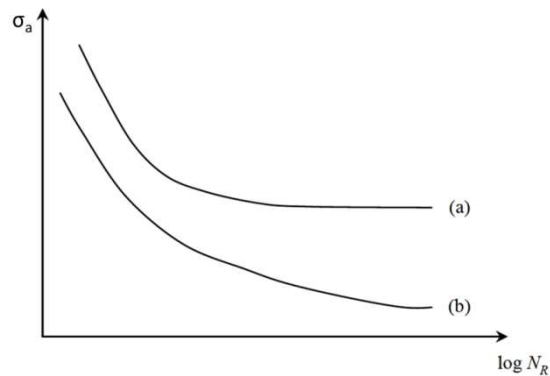


Figure 1 - 23 : Allure typique de courbes de Wöhler ((a) et (b) représentent le comportement de deux matériaux différents) [14]

En dessous d'une certaine valeur de σ_a , le matériau (a) ne subit plus de vieillissement en fatigue : on parle de limite d'endurance. A l'inverse du matériau (a), le matériau (b) finit par rompre au bout d'un certain nombre de cycles quelle que soit la contrainte σ_a appliquée. Le matériau (b) ne possède donc pas de limite d'endurance.

- 2) Pour les matériaux possédant une limite d'endurance, on peut substituer à la loi de Basquin la loi de Strohmeier :

$$\sigma_a - \sigma_D = \sigma_f (N_R)^{-b}$$

où σ_D est la limite d'endurance

- 3) Expérimentalement, pour la plupart des matériaux $\sigma_f \approx 3,5 \cdot \sigma_R$ où σ_R est la contrainte à rupture du matériau et $b \approx 0,12$ [12].
- 4) Contrairement à la loi de Paris qui ne permet de calculer que le temps de propagation des fissures, la loi de Basquin intègre le temps de nucléation et de propagation des fissures.

2.2.3.5. Prise en compte de la contrainte moyenne σ_m

Les paramètres de Basquin ainsi que les courbes de Wöhler sont généralement déterminés pour un rapport cyclique $R=-1$. Or, en fatigue polycyclique, il peut être nécessaire de déterminer un nombre de cycles à rupture lorsque $R \neq -1$.

Si un matériau doit au moins tenir N cycles de fatigue, la loi de Basquin permet de déterminer la contrainte alternée maximale $\sigma_{a \max}$ qui peut lui être appliquée pour une contrainte moyenne σ_m nulle. Cette première situation correspond au point A de coordonnées $(\sigma_{a \max}, 0)$ dans le plan (σ_a, σ_m) . Par ailleurs, si le même matériau est soumis à une contrainte moyenne supérieure à sa limite à rupture σ_R alors il rompra sans même être cyclé (c'est-à-dire pour une contrainte alternée σ_a nulle). Cette deuxième situation correspond au point B de coordonnées $(0, \sigma_R)$ dans le plan (σ_a, σ_m) . Les points A et B sont reliés par une droite (appelée droite de Goodman) d'équation :

$$\sigma_a = \sigma_{a \max} \left(1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_R} \right) \quad \text{Equation 1 - 24}$$

Les points A et B ainsi que la droite de Goodman sont représentés sur la figure 1-24 (en trait plein).

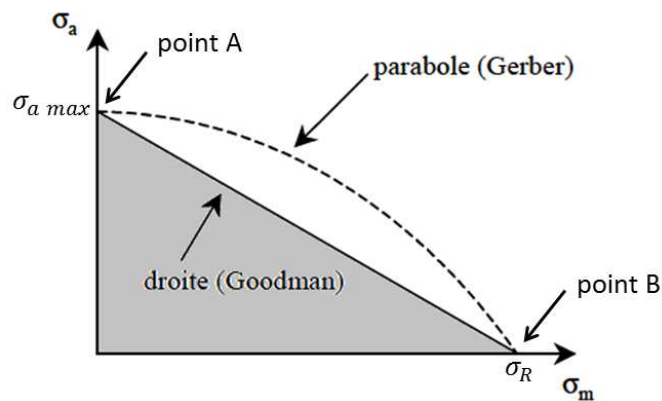


Figure 1 - 24 : Droite de Goodman et parabole de Gerber pour N cycles de fatigue ($\sigma_{a \max}$ dépend de N) [14]

Au sens de Goodman, un matériau résistera à N cycles de fatigue pour tout couple expérimental (σ_a, σ_m) inclus dans la zone grisée de la figure 1-24.

Le critère de Goodman étant relativement sévère, Gerber remplaça la droite de Goodman par une parabole (en pointillés sur la figure 1-24) d'équation :

$$\sigma_a = \sigma_{a \max} \left(1 - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_R} \right)^2 \right) \quad \text{Equation 1 - 25}$$

2.2.3.6. Loi de Coffin-Manson

Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte alternée telle que $\sigma_a > \frac{(\sigma_{et} - \sigma_{ec})}{2}$ (où σ_{et} et σ_{ec} sont respectivement la limite élastique en traction et en compression), celui-ci se déforme plastiquement à chaque cycle. Dans ce cas, il est possible de caractériser le comportement du matériau par une courbe d'hystérésis telle que présentée à la figure 1-25. Cette figure permet par ailleurs de définir la déformation élastique $\Delta \varepsilon_{el}$ ainsi que la déformation plastique $\Delta \varepsilon_p$.

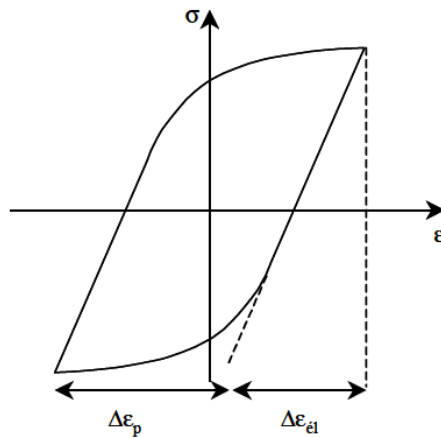


Figure 1 - 25 : Courbe d'hystérésis typique lors d'un cycle plastique [14]

Loi de Coffin-Manson: Pour des grandes déformations (au-delà de la limite d'élasticité), le nombre de cycles à rupture N_R d'un matériau soumis à un chargement cyclique peut être calculé grâce à la relation suivante :

$$\Delta \varepsilon_p = \varepsilon_f (N_R)^{-p}$$

ε_f et p sont des constantes dépendant du matériau

Remarques :

- 1) L'exposant p prend souvent une valeur proche de 0,5.
- 2) Un essai de traction jusqu'à rupture peut être considéré comme un essai de fatigue au cours duquel le matériau rompt au bout d'un quart de cycle (un cycle étant composé d'une mise en traction, d'une relâche, d'une mise en compression et encore d'une relâche). Si ε_R est l'allongement à rupture dudit matériau, ε_f peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\varepsilon_f = \varepsilon_R \cdot 4^{-p} \quad \text{Equation 1 - 26}$$

- 3) Dans certains matériaux, l'enchaînement des déformations plastiques au cours des cycles provoque une saturation en dislocations. Cette saturation gêne le mouvement des dislocations et provoque une **consolidation** (durcissement) du matériau. Lorsque l'essai de fatigue est piloté en déformation (ce qui est à peu près le cas lors de cyclages thermiques de circuits électroniques), cela se traduit par une augmentation de σ_{\max} et symétriquement une diminution de σ_{\min} . Ce phénomène est illustré par la figure 1-26 et est dénommé effet Bauschinger. Dans d'autres matériaux, les déformations plastiques successives peuvent avoir pour effet une re-dissolution des précipités. Cela favorise le mouvement des dislocations. On

assistera donc dans ce cas à un **adoucissement** du matériau. Dans les deux cas, la loi de Coffin-Manson ne donnera des résultats pertinents que dans le cas où la consolidation ou l'adoucissement se stabilise en un nombre de cycles négligeable devant le nombre de cycles à rupture.

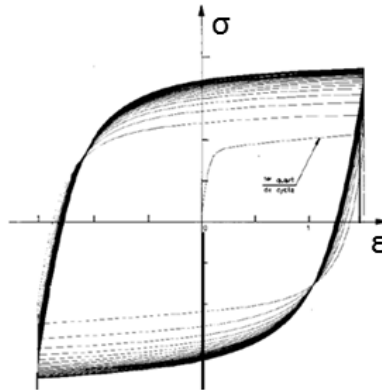


Figure 1 - 26 : Courbe d'hystérésis montrant une consolidation (Effet Bauschinger) [12], [20]

2.3. Influence du fluage ou de la relaxation sur le vieillissement des assemblages électroniques

Bien qu'étant un facteur décisif, la fatigue n'est pas l'unique cause du vieillissement des assemblages électroniques placés en environnements sévères. La plupart du temps, le fluage et la relaxation prennent également part à la réduction de la durée de vie des équipements placés à haute température.

Le fluage désigne la déformation progressive d'un matériau au cours du temps lorsque celui-ci est soumis à une contrainte constante inférieure à sa limite élastique [21]. A l'inverse, la relaxation consiste en une diminution non instantanée de la contrainte dans un matériau soumis à un allongement constant. Fluage et relaxation sont en réalité pilotés par les mêmes mécanismes physiques. Ces phénomènes peuvent se produire dans les joints d'attache de composants électroniques à chaque cycle thermomécanique qu'ils subissent (en particulier lorsque ces cycles thermomécaniques comportent des paliers à haute et basse température). Or, fluage et relaxation causent des dégâts dans les matériaux d'assemblage. Ainsi, la figure 1-27 montre des exemples d'endommagements créés par le fluage dans une brasure eutectique étain-plomb (brasure traditionnellement utilisée en assemblage électronique mais qui disparaît progressivement à cause de problèmes environnementaux liés au plomb).

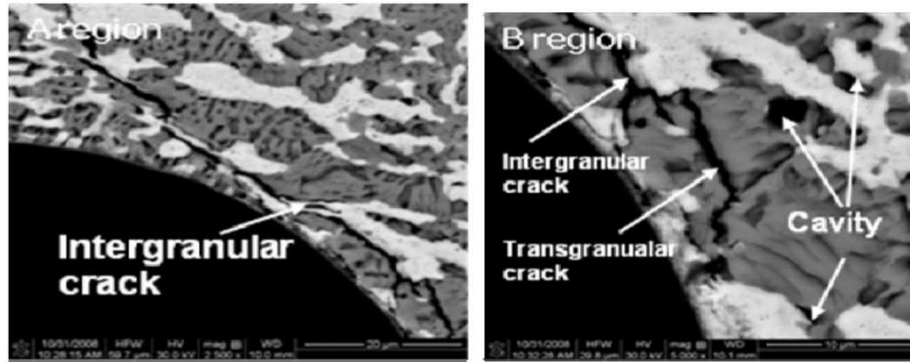


Figure 1 - 27 : Dommages créés par le fluage dans une brasure eutectique étain-plomb (fissures inter-phases, intra-phases et cavités) [22]

La détérioration des joints d'attache par fluage/relaxation s'ajoute et se combine à celle causée par la fatigue et précipite donc la ruine de l'assemblage.

De manière générale, le fluage (ou la relaxation) commence à être significatif dès lors que le matériau est à une température supérieure à $0,4T_m$ (T_m étant la température de fusion du matériau exprimée en Kelvin) [21]. Il est d'autant plus fort que le matériau est à une température proche de T_m .

Ainsi, pour une température comprise entre :

- $0,2T_m$ et $0,4T_m$ le fluage est lent et de faible ampleur
- $0,4T_m$ et $0,6T_m$ le fluage est modéré
- $0,6T_m$ et $0,9T_m$ le fluage est important et conduit rapidement à la ruine du matériau

Dans les applications électroniques, les joints d'attache des composants sont en général sollicités à des températures comprises entre $0,4T_m$ et $0,9T_m$. Par exemple, une brasure eutectique étain-plomb classique a une température de fusion T_m de 456K (soit 183°C). Lorsque cette brasure est confrontée à des cycles $-55^\circ\text{C}/+125^\circ\text{C}$, cela signifie qu'elle doit endurer des températures comprises entre $0,48T_m$ et $0,87T_m$. Dans ces conditions, il y a nécessairement fluage des joints d'attache des composants électroniques.

2.4. Problèmes métallurgiques aux interfaces

Le métal constituant le joint d'attache d'un composant électronique est en général en contact avec la métallisation du substrat et celle du composant. Ces métallisations sont souvent faites de métaux différents de celui du joint d'attache. A la longue, il peut y avoir inter-diffusion des différents métaux en contact menant à la formation de composés dits « intermétalliques ». La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, la formation d'intermétalliques est d'autant plus rapide que l'électronique est placée à haute température. La figure 1-28 donne un exemple de composés intermétalliques se formant entre une métallisation en cuivre et une brasure SAC 305.

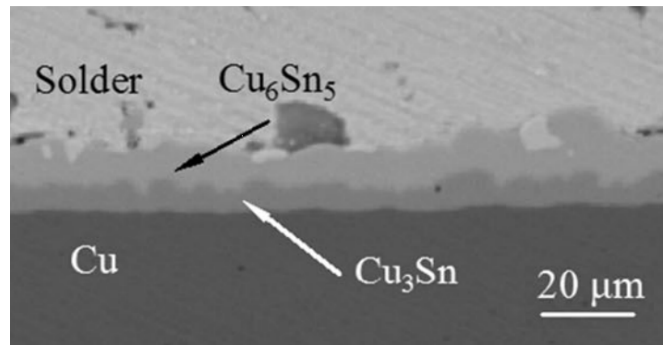


Figure 1 - 28 : Formation de Cu_3Sn et de Cu_6Sn_5 à l'interface entre une brasure SAC 305 et une métallisation en cuivre [23]

Les composés intermétalliques étant généralement rigides et cassants, ils réduisent souvent considérablement la durée de vie des assemblages soumis à des cycles thermiques.

3. Etat de l'art des technologies d'assemblage haute température

3.1. Brasures habituellement utilisées en électronique haute température

Il est d'usage de considérer comme de l'électronique haute température l'électronique pouvant fonctionner au-delà de 125°C (car c'est la température limite d'utilisation de la brasure eutectique étain-plomb). En électronique haute température, afin de limiter le fluage, des brasures ayant une température de fusion élevée sont généralement privilégiées. Toutefois, selon la température d'utilisation visée ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques voulues, le choix de la brasure diffère. Le tableau 1-3 fait l'inventaire de quelques brasures utilisées en électronique haute température.

Brasure	Composition	T_m	Température limite d'utilisation ($0,9T_m$)	Conductivité thermique (W/Km)	Commentaires
SAC 305	Sn 96,5%/Ag 3%/Cu0,5%	217°C	168°C	59	Grande anisotropie cristalline conduisant souvent à un manque de répétabilité du brasage
SnAg	Sn 96,5%/Ag 3,5%	221°C	171°C	38,5	« Leaching » sur substrat métallisé Cu. « Spalling ». Peu résistante aux chocs (PTC*).
SnCu	Sn 99,3%/Cu 0,7%	227°C	177°C	-	Peu résistante à la fatigue.
AuSn	Au 80%/Sn20%	280°C	225°C	57	Brasure couteuse.
SnPb	Sn 5%/Pb 95%	308°C	250°C	23	Brasure peu couteuse mais néfaste pour l'environnement à cause de la présence de Pb.
AuGe	Au 88%/Ge 12%	356°C	293°C	44	Brasure très couteuse. Problèmes de mouillabilité.
AuSi	Au 96,8%/Si 3,2%	363°C	300°C	27	Couteuse. Relativement faible conductivité thermique. Problèmes de mouillabilité.

Tableau 1 - 3 : Exemples de brasures utilisées en électronique haute température – lorsque la composition des brasures n'est pas eutectique, T_m désigne la température de solidus (* PTC : Phase Topologiquement Compacte) [24] [25]

La stratégie consistant à utiliser une brasure ayant un point de fusion d'autant plus haut que la température d'utilisation de l'équipement est élevée a ses limites. En effet, la température à laquelle l'assemblage est porté au cours du procédé de brasage doit être nettement supérieure à la température de fusion de la brasure (T_m). Si T_m est trop élevée, le composant électronique à assembler risque d'être détruit au cours du brasage.

3.2. Le frittage d'argent comme alternative à la brasure

L'assemblage électronique par frittage d'argent apparaît dès 1989 [26], [27] mais ne connaît un véritable essor que vers la fin des années 2000. Cette technique consiste à introduire une poudre d'argent entre le substrat et le composant à assembler puis à chauffer l'ensemble, en appliquant éventuellement une pression, afin de faire fritter l'argent. Lors du frittage, les particules d'argent se lient entre elles pour former un matériau monolithique sans jamais passer par l'état liquide. A l'issue du procédé de frittage, un joint d'attache poreux en argent pur est obtenu (figure 1-29).

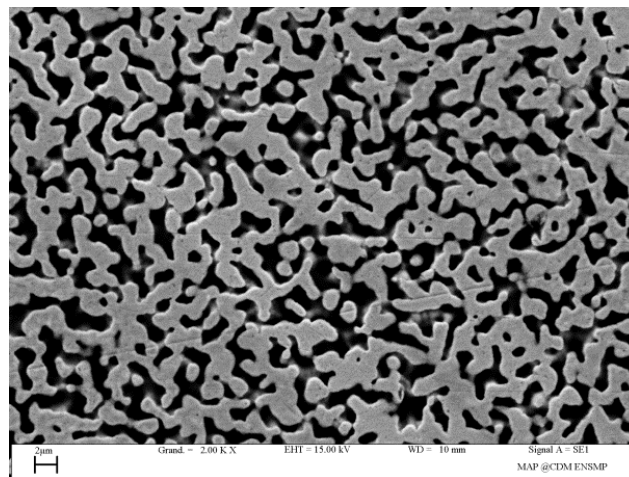


Figure 1 - 29 : Microstructure d'un joint d'attache en argent fritté (1h à 250°C)

L'utilisation du report par frittage d'argent en électronique haute température présente divers avantages parmi lesquels :

- **Haut point de fusion des joints d'attache**

Les joints d'attache fabriqués par frittage d'argent étant en argent pur, leur température de fusion de référence est de 962°C. Cela signifie que pour ces joints, des cycles -65°C / +200°C correspondent à des sollicitations thermiques d'amplitude $[0,17T_m ; 0,38T_m]$. Le fluage de joints d'attache en argent fritté devrait donc être faible par rapport au fluage dans des brasures haute température habituelles.

- **Température du procédé de frittage modérée**

Le procédé de frittage s'opère la plupart de temps à des températures comprises entre 200°C et 300°C [28], [29], [30]. Ces températures sont comparables aux températures de refusion de brasures SAC (environ 245°C) et inférieures au pic de refusion utilisés dans le cas de certaines brasures à base d'or (environ 400°C dans le cas de la brasure AuSi). Elles permettent donc de ne pas dégrader les composants au cours de l'assemblage. Toutefois, dans le cas du frittage sans application de pression, l'assemblage doit être chauffé environ une heure contre seulement quelques minutes pour les brasures haute température.

- **Simplification du procédé de fabrication**

De nombreuses brasures contiennent une substance chimique appelée flux qui permet de décapier les métallisations du substrat et des composants, de les empêcher de s'oxyder et ainsi de favoriser leur mouillage par le métal liquide. Après brasage, il est nécessaire de nettoyer le circuit afin de se débarrasser des résidus de flux (contenant souvent des produits nocifs). Dans le cas du frittage, comme l'argent ne passe jamais par l'état liquide, il n'y a pas de problème de mouillage et il n'y a donc pas besoin d'utiliser le même type de flux que ceux présents dans les brasures. Une phase organique existe pourtant aussi dans les matériaux de frittage mais celle-ci laisse très peu (voire pas du tout) de résidus après le procédé d'assemblage (voir chapitre 2). Par conséquent, après frittage, il est possible d'alléger considérablement voire même de s'affranchir de l'étape de nettoyage du circuit.

- **Amélioration de la dissipation thermique dans le cas des circuits de puissance**

L'argent massif a une excellente conductivité thermique ($430 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) mais celle-ci est atténuée par la forte porosité des joints d'attache frittés. La figure 1-30, tracée d'après les données de la référence [31], montre l'évolution de la conductivité thermique de l'argent en fonction du taux de porosité.

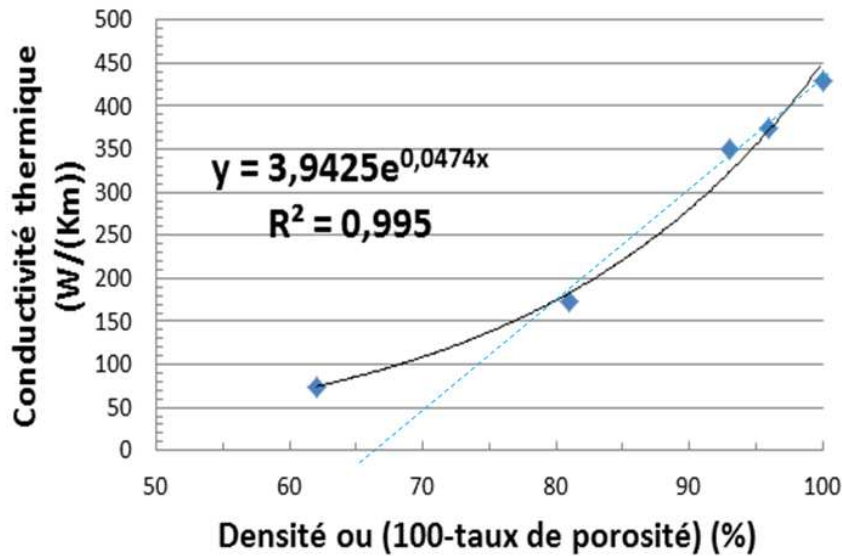


Figure 1 - 30 : Evolution de la conductivité thermique de l'argent fritté avec le taux de porosité (cette évolution peut être décrite à l'aide d'une loi exponentielle ou à l'aide d'une loi linéaire avec un seuil de percolation à environ 66%)

Même si la décroissance de la conductivité thermique avec l'augmentation du taux de porosité est forte, celle-ci reste néanmoins élevée, même pour une porosité importante. Par exemple, pour 38% de porosité, la conductivité thermique de l'argent est de $75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cela reste bien meilleur que la conductivité de la majeure partie des brasures.

Par ailleurs, dans une brasure, la présence fréquente de « voids » (cavités millimétriques) est un frein à la dissipation de la chaleur générée par les puces de puissance. Comme cela a déjà été évoqué, les voids résultent d'un mauvais mouillage des métallisations des composants et du substrat par la brasure. Ce problème de mouillage n'existant pas avec le frittage d'argent, il est possible d'obtenir avec cette technologie des joints d'attache de puces totalement dépourvus de voids.

La figure 1-31 [32] montre des photos prises à la caméra thermique de deux puces de puissance dissipant 30W, l'une reportée avec de la brasure SAC 387 (avec des voids) et l'autre reportée par frittage d'argent (sans void). Dans les deux cas, un substrat AMB (*Active Metal Brazing*) est utilisé pour le report de ces puces. D'une part, sur la figure 1-31 (a), il est clairement visible qu'il existe des points chauds aux emplacements des voids (des images faites par radiographie X et présentés sur la même figure montrent où se situent les voids). La température au niveau du plus gros de ces points chauds est environ 22°C plus élevée que dans le reste de la puce. D'autre part, la figure 1-31 (b) montre que dans le cas du report par frittage d'argent, il n'y a pas de point chaud car il n'y a pas de void.

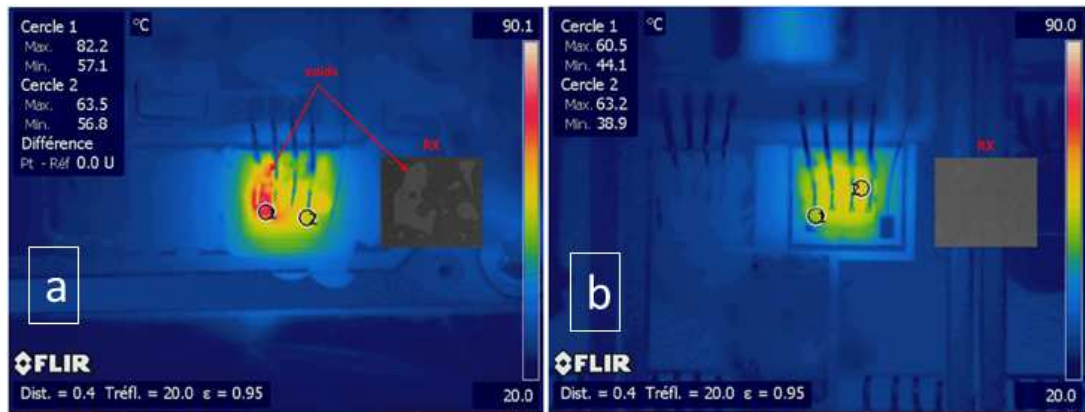


Figure 1 - 31 : Enregistrements thermiques montrant des points chauds dans des puces de puissances au-dessus des endroits où il y a des voids dans les joints d'attache. Les deux puces dissipent 30W. La puce (a) est assemblée avec de la brasures SAC 387 et des voids sont présents dans son joint d'attache. La puce (b) est assemblée par frittage d'argent et n'a pas de void dans son joint d'attache [32]

Le report des puces de puissance par frittage d'argent permet d'éviter la présence de points chauds et ainsi de fiabiliser les assemblages de puissance.

- **Coût raisonnable**

Les figures 1-32 (a) et (b) présentent respectivement les cours de l'or et de l'argent depuis mi-2005.

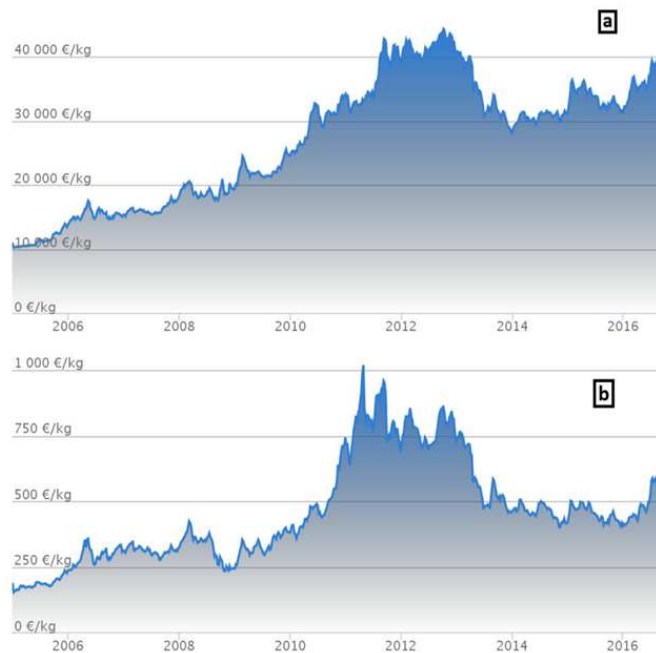


Figure 1 - 32 : Evolution du cours de l'or (a) et de l'argent (b) au cours des 11 dernières années [33]

Il est visible sur la figure 1-32 que les cours de l'or et de l'argent ont globalement subi les mêmes variations depuis 2005. Toutefois, l'or est constamment environ 20 fois plus cher que l'argent. Cet écart de prix permet au frittage d'argent d'être financièrement avantageux par rapport à des brasures haute température à base d'or (AuSn, AuGe, AuSi, ...).

- **Résistance à la corrosion**

La figure 1-33 présente les domaines de stabilité thermodynamique de l'argent et de son oxyde Ag_2O en fonction de la température et de la pression partielle en dioxygène. Ce diagramme a été calculé à partir des données de la référence [34].

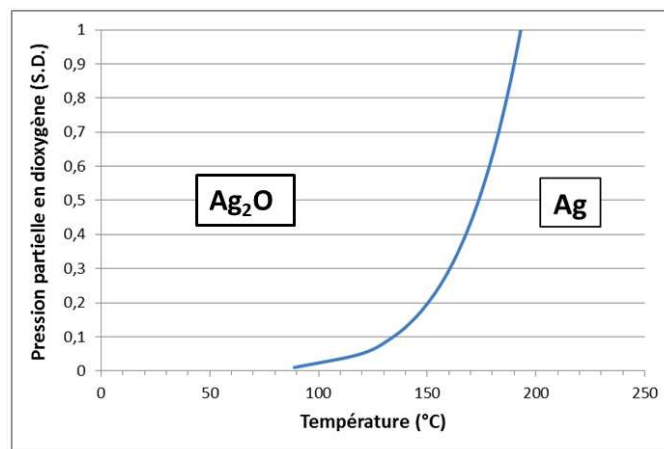


Figure 1 - 33 : Domaines de stabilité de l'argent et de son oxyde

La figure 1-33 montre que dans une atmosphère composée de 20% d'oxygène, l'oxyde d'argent n'est pas thermodynamiquement stable au-delà de 150°C. En dessous de 150°C, bien que thermodynamiquement possible, la réaction d'oxydation de l'argent ne se produit pas car elle est cinétiquement bloquée [35], [36]. Cette résistance à l'oxydation de l'argent est un atout car l'oxydation peut nettement accélérer le vieillissement par fatigue [37].

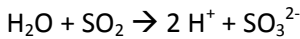
Toutefois le frittage d'argent présente également quelques inconvénients :

- **Il peut être corrodé par d'autres agents corrosifs que O_2 [38]**

Certains composés chimiques présents dans les avions ou dans leur environnement peuvent réagir avec l'argent et le corroder. Ces composés sont listés ci-dessous.

Dioxyde de soufre SO₂ :

Le produit de corrosion se forme selon le mécanisme suivant :



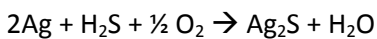
SO₃²⁻ peut ensuite être oxydé en SO₄²⁻

L'acide sulfurique ainsi formé peut réagir avec l'argent pour former Ag₂SO₄ ou AgHSO₄.

SO₂ se trouve dans les produits pétroliers et fait partie de leurs produits de combustion. Le mécanisme décrit ci-dessus, bien que possible, n'a jamais été mis en évidence dans la nature [39].

Sulfure d'hydrogène H₂S :

La réaction suivante se produit dans les conditions ambiantes de température et de pression :



H₂S est également présent dans le pétrole et ses produits de combustion ainsi que dans les rejets volcaniques. Elle est observée très fréquemment (c'est la réaction responsable du noircissement de l'argent) mais nécessite la présence de dioxygène. Par ailleurs, l'humidité accélère cette réaction.

Acide chlorhydrique HCl ou certains composés contenant l'ion Cl⁻ :

Les dérivées du chlore peuvent réagir avec l'argent pour former du chlorure d'argent (AgCl). Encore une fois, du chlorure d'hydrogène peut être présent dans les produits de combustion du pétrole et dans les rejets volcaniques.

Ozone O₃ :

L'ozone peut réagir avec l'argent pour former à la fois Ag₂O et AgO (qui est stable aux faibles pressions partielles de O₂). A l'altitude d'un avion (10 km), même si on ne se situe pas encore dans la couche d'ozone, la concentration en ozone est environ 3 fois plus forte qu'au sol.

Facteurs accélérant la corrosion :

Au vu des mécanismes décrits précédemment, l'eau et l'acidité peuvent jouer un rôle dans la corrosion de l'argent : leur présence est donc à éviter.

- **Migration sous l'effet d'un champ électrique**

Lorsque l'argent est soumis à un champ électrique, il a tendance à migrer pour former des dendrites. Ce phénomène est accentué par les températures élevées ainsi que par la présence d'oxygène et d'humidité. Les figures 1-34 et 1-35 sont tirées de la référence [40]. La figure 1-34 représente l'aspect et la forme que prend cette migration. La figure 1-35 permet quant-à-elle de déterminer à partir de quelle valeur de champ électrique cette migration a lieu. Pour tracer ce graphe, plusieurs valeurs de tension ont été appliquées aux structures de la figure 1-34. Il a été considéré qu'il n'y avait pas de migration significative de l'argent tant que le courant de fuite restait inférieur à 100 μA . L'inverse du temps à défaillance a été reporté sur le graphe en fonction du champ électrique appliqué. Le test a été arrêté lorsque la défaillance n'est pas survenue avant 1000h.



Figure 1 - 34 : Structure de test en frittage d'argent permettant de faire migrer l'argent sous l'effet d'un champ électrique. Cette structure de test est représentée avant (à gauche) et après (à droite) migration [40]

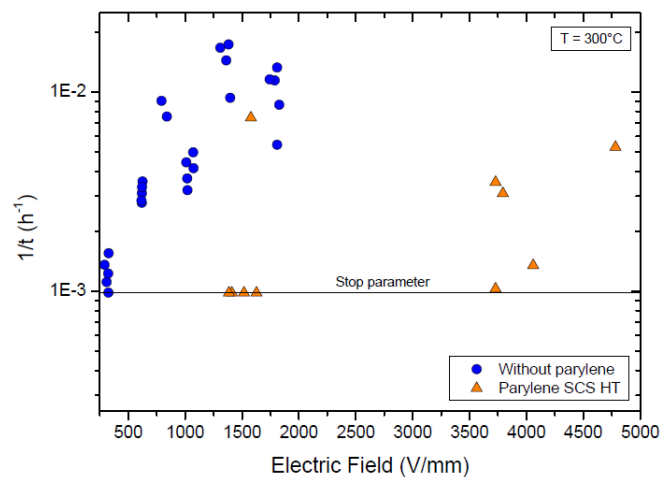


Figure 1 - 35 : Inverse du temps avant défaillance (due à la migration de l'argent) en fonction du champ électrique appliqué. Tests réalisés à 300°C sur les structures de la figure 1-34 avec et sans protection parylène [40]

A haute température et en l'absence de protection l'argent migre relativement rapidement même lorsque le champ électrique reste modéré. Ainsi, à 300°C, pour des tensions de l'ordre de 200 V et des espaces inter-composants de l'ordre de 250 μm (courant en électronique

hybride), des courts circuits par migration d'argent peuvent être créés en une durée de l'ordre de la centaine d'heures. La figure 1-35 montre que les durées avant défaillance par migration d'argent peuvent être significativement rallongées par l'utilisation d'une protection de type parylène.

- **Porosité**

La porosité de l'argent est une conséquence directe du procédé de frittage. Or cette porosité peut affecter négativement les propriétés mécaniques de l'argent (figure 1-29). La suite de cette thèse porte essentiellement sur la mesure de la porosité, sur l'impact du procédé de frittage sur la porosité ainsi que sur l'impact de la porosité sur les propriétés mécaniques des joints d'attache des composants.

- **Casse des composants dans le cas de frittage avec application d'une pression**

L'application d'une pression sur les composants au cours du procédé de frittage permet d'accélérer le processus et d'obtenir un taux de porosité plus faible dans les joints en argent fritté. Toutefois, la pression mécanique exercée sur le composant peut le casser, en particulier s'il s'agit d'un composant fragile (condensateur multicouches en céramique par exemple). C'est pourquoi, les procédés de frittage expérimentés dans cette thèse seront tous sans pression.

- **N'est pas compatible avec toutes les métallisations**

Comme les brasures, l'argent fritté peut interagir avec les métallisations des composants et du substrat en formant des composés intermétalliques ou des voids de Kirkendall. Cet aspect sera en partie traité au chapitre 5 de cette thèse.

Le frittage d'argent a donc de nombreux avantages et la majeure partie de ses inconvénients peuvent être évités par l'utilisation d'une protection adéquate et de métallisations appropriées de composants et du substrat. Par exemple, en effectuant un dépôt CVD de parylène (polymère ayant une bonne résistance aux températures élevées et une bonne tenue au claquage diélectrique) sur les circuits électroniques assemblés par frittage d'argent, l'attaque de l'argent par des agents corrosifs et la migration de ce métal sous l'action d'un champ électrique peuvent être évitées ou au moins retardées.

4. Aspects théoriques

Avant d'étudier en détails dans les chapitres qui suivent le report de composants électroniques par frittage d'argent, un état de l'art sur le phénomène physique qu'est le frittage s'avère nécessaire. C'est l'objet des paragraphes qui suivent.

4.1. Généralités sur le frittage

Comme évoqué précédemment, le frittage est un procédé par lequel un matériau monolithique est fabriqué par chauffage et/ou compression d'une poudre de ce même matériau. Pour pouvoir parler de frittage, l'élévation de la température lors du procédé ne doit pas dépasser la température de fusion du matériau (pour du frittage monophasé).

Le frittage peut se décomposer en trois phases :

- 1) Formation et croissance de « ponts » entre les particules de la poudre : à ce stade, on a une porosité ouverte (ou tubulaire)
- 2) Réduction de la porosité ouverte jusqu'à la fermeture des pores (traditionnellement vers 92% de densité relative)
- 3) Elimination des pores fermés résiduels

Ces différents stades peuvent généralement être systématisés quel que soit le matériau fritté.

Le frittage n'est thermodynamiquement possible que lorsqu'il stabilise le système, c'est-à-dire lorsqu'il fait diminuer l'enthalpie libre du système. Cela se produit lorsque :

$$\gamma_{\text{joint de grains}} < 2\gamma_{\text{métal/air}}$$

où $\gamma_{\text{joint de grain}}$ est l'énergie du joint de grain et $\gamma_{\text{métal/air}}$ est l'énergie de surface du métal dans l'air

En pratique, cette inégalité est généralement respectée pour un frittage monophasé car l'énergie d'un joint de grains d'un matériau est plus faible que son énergie de surface (il y a moins de liaisons pendantes dans un joint de grain que sur une surface).

4.2. Mécanismes physiques à l'origine du frittage

Il existe plusieurs mécanismes d'autodiffusion dans un cristal. Ces mécanismes sont représentés sur la figure 1-36.

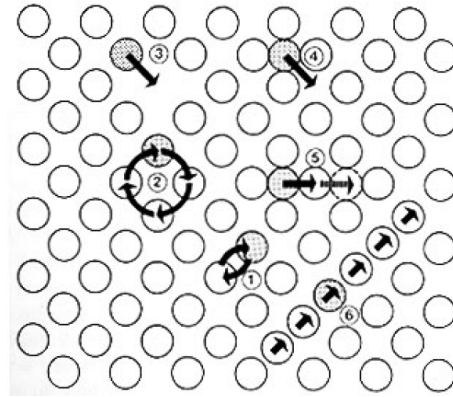


Figure 1 - 36 : Présentation des mécanismes de diffusion dans un métal (1- échange simple, 2- échange cyclique, 3- lacunaire, 4- interstitiel direct, 5- interstitiel indirect, 6- « crowdion) [41]

Les mécanismes de diffusion dans les métaux cubiques à faces centrés mettent généralement en jeu des lacunes. Dans l'argent, des mécanismes lacunaires (n°3 sur la figure 1-36) à des températures modérées, et bilacunaires, à des températures proche du point de fusion, semblent être l'origine de l'autodiffusion [41].

La création de lacunes dans un réseau cristallin est énergétiquement défavorable car elle implique l'existence de liaisons pendantes ($\Delta H > 0$). L'entropie aussi augmente avec le nombre de lacunes. En thermodynamique statistique, il est possible de montrer que le gain d'entropie lié aux lacunes est donné par :

$$\Delta S = -R[C_l \cdot \ln C_l + (1 - C_l) \cdot \ln(1 - C_l)]$$

où C_l est la concentration en lacunes (fraction de sites occupés par des lacunes)

A une température T donnée, dans un cristal, il existe donc une concentration d'équilibre des lacunes C_{l0} pour laquelle l'enthalpie libre ΔG du cristal est minimale (voir figure 1-37).

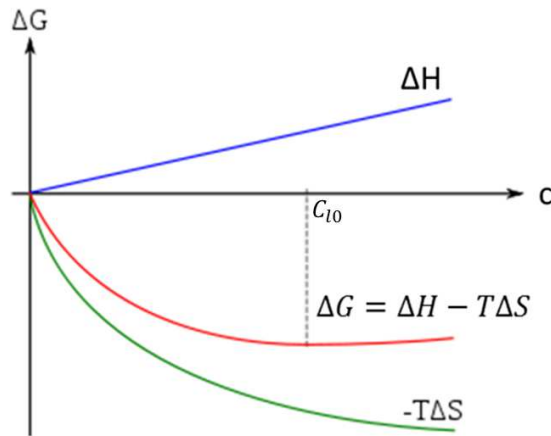


Figure 1 - 37 : Concentration à l'équilibre des lacunes dans un cristal à une température T donnée [42]

Cette concentration à l'équilibre des lacunes permet de favoriser la survenue des mécanismes diffusifs mettant en jeu des lacunes et par conséquent favorise l'autodiffusion de l'argent. Par ailleurs, elle rend énergétiquement favorable la génération de lacunes dans les zones où la concentration en atomes d'argent est devenue trop importante (à cause des flux diffusifs).

Le potentiel chimique d'un atome d'argent dans un cristal est donné par [43], [44] :

$$\mu = \mu^\circ + k_b T \ln(C_a) \quad \text{Equation 1 - 27}$$

où C_a est la concentration en atomes d'argent dans le cristal, μ° le potentiel chimique standard des atomes d'argent (qui dépend de l'état de référence) et k_b la constante de Boltzmann.

Le potentiel chimique d'un atome d'argent à la surface d'un cristal varie en fonction du rayon de courbure de cette surface. Cette variation est donnée par la formule de Gibbs-Thomson :

$$\mu = \mu_0 + \gamma \Omega_a \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

où μ_0 est le potentiel chimique du matériau (en l'occurrence, l'argent) sous une surface plane

γ et Ω_a l'énergie de surface et le volume d'un atome d'argent

R_1 et R_2 les deux rayons de courbures principaux

Soit $K = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ (Equation 1 - 28). La formule de Gibbs-Thomson devient donc :

$$\mu = \mu_0 + 2\gamma \Omega_a K \quad \text{Equation 1 - 29}$$

Par ailleurs, on définit C_0 comme la concentration d'atomes d'argent à l'équilibre sous une surface plane. On prend alors C_0 comme concentration de référence du potentiel chimique des atomes d'argent.

L'équation 1-27 devient :

$$\mu = \mu_0 + k_b T \ln \left(\frac{c_a}{c_0} \right) \quad \text{Equation 1 - 30}$$

La combinaison des équations 1-28 et 1-29 donne la concentration à l'équilibre des atomes d'argent sous une surface courbe en fonction du rayon de courbure :

$$c_a = c_0 \cdot \exp \left(\frac{2\gamma\kappa\Omega_a}{k_b T} \right)$$

L'équation précédente se simplifie par un développement limité en 0 de la manière suivante :

$$c_a = c_0 \cdot \left(1 + \frac{2\gamma\kappa\Omega_a}{k_b T} \right) \quad \text{Equation 1 - 31}$$

Selon l'équation 1-31, la différence de concentration en atomes d'argent entre une surface plane et une surface courbe du cristal ΔC_a s'exprime de la manière suivante:

$$\frac{\Delta C_a}{c_0} = \frac{2\gamma\kappa\Omega_a}{k_b T} \quad \text{Equation 1 - 32}$$

Les différences de concentration en atomes d'argent entre surfaces convexes et surfaces concaves sont la force motrice du frittage. En effet, il y aura diffusion d'atomes d'argent des endroits les plus riches en atomes d'argent vers les endroits les plus pauvres en atomes d'argent (figure 1-38).

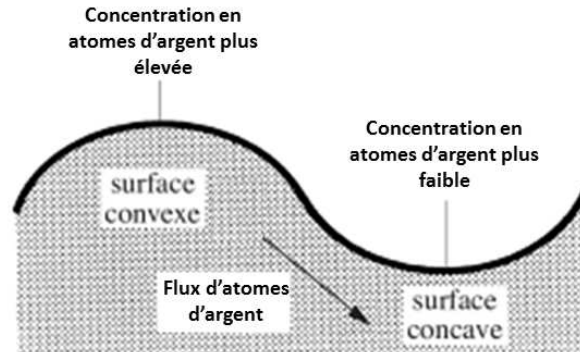


Figure 1 - 38 : Illustration de la diffusion des atomes d'argent sous l'effet des gradients de potentiel chimique induits par les gradients de courbure à une échelle micrométrique [45]

La conséquence de la diffusion de matière est l'aplanissement des surfaces originellement incurvées. Ces phénomènes de diffusion sont à l'origine du frittage.

4.3. Cinétique du frittage

Le frittage est un processus cinétiquement contrôlé par la diffusion. Celle-ci peut se faire par différents chemins.

En effet, le frittage peut se faire :

- par diffusion surfacique
- par diffusion aux joints de grains
- par diffusion volumique
- par diffusion en phase gazeuse

La vitesse de frittage dépend du chemin de diffusion. A titre d'exemple, le frittage par diffusion aux joints de grains est détaillé dans le paragraphe qui suit.

4.3.1. Modèle de frittage par diffusion aux joints de grains [45], [44]

Le mécanisme de frittage par diffusion aux joints de grains est intéressant car c'est un mécanisme de frittage densifiant. La figure 1-39 présente les caractéristiques géométriques de deux particules en train d'être frittées.

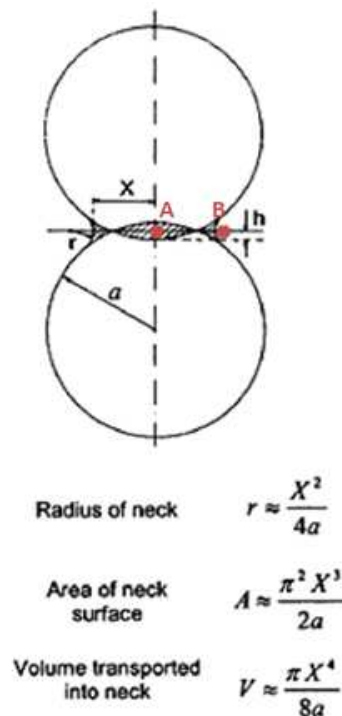


Figure 1 - 39 : Caractéristiques géométriques de deux particules en train d'être frittées [43]

Les relations analytiques sur la figure 1-39 peuvent être démontrées géométriquement.

L'évolution au cours du temps du volume du pont créé pendant le frittage peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dV}{dt} = j_a \cdot A_D \cdot \Omega_a \quad \text{Equation 1 - 33}$$

où j_a est la densité de flux d'atomes d'argent, A_D est la surface traversée par le flux d'atomes pour arriver jusqu'au pont et Ω_a est le volume d'un atome.

Dans le cas de la diffusion aux joints de grains :

$$A_D = 2\pi X \delta_j \quad \text{Equation 1 - 34}$$

où δ_j est l'épaisseur des joints de grains.

La densité atomique de flux d'atomes d'argent se déplaçant par diffusion dans le joint de grains peut être exprimée par la loi de Fick :

$$j_a = -\frac{D_j}{\Omega_a} \cdot \text{grad}(C_a) \quad \text{Equation 1 - 35}$$

où D_j est le coefficient de diffusion aux joints de grains de l'argent.

La combinaison des équations 1-33, 1-34 et 1-35 donne:

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi X \delta_j D_j \cdot \text{grad}(C_a)$$

Les atomes d'argent diffusant du point A (point sur une interface plane) au point B (point sur une surface courbe) de la figure 1-39, le gradient de concentration d'atomes d'argent peut être exprimé de la manière suivante :

$$\text{grad}(C_a) \approx \frac{\Delta C_a}{X}$$

Donc

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi \delta_j D_j \cdot \Delta C_a$$

En utilisant la relation 1-32, la relation précédente se transforme en :

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi \delta_j D_j \cdot C_0 \cdot \frac{\gamma \kappa \Omega_a}{k_b T} \quad \text{Equation 1 - 36}$$

En considérant les rayons de courbures existants au point B, on peut reformuler l'expression de K (équation 1-28) de la manière suivante:

$$K = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{r} + \frac{1}{X} \right)$$

Et comme $X \gg r$, l'expression de K se simplifie:

$$K = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{r} \quad \text{Equation 1 - 37}$$

En utilisant la relation géométrique donnant le volume du pont de la figure 1-39, il est possible d'exprimer la dérivée de V par rapport au temps :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi X^3}{2a} \frac{dX}{dt} \quad \text{Equation 1 - 38}$$

En combinant les équations 1-36,1-37 et 1-38, il vient :

$$\frac{\pi X^3}{2a} \frac{dX}{dt} = 2\pi\delta_j D_j \cdot C_0 \cdot \frac{\gamma\Omega_a}{k_b T} \cdot \frac{1}{r}$$

L'utilisation de l'expression géométrique de r (figure 1-39) permet de réarranger l'expression précédente de la manière suivante :

$$\frac{\pi X^3}{2a} \frac{dX}{dt} = 2\pi\delta_j D_j \cdot C_0 \cdot \frac{\gamma\Omega_a}{k_b T} \cdot \left(\frac{4a}{X^2}\right)$$

D'où :

$$X^5 \cdot dX = \frac{16\delta_j D_j \gamma \Omega_a a^2}{k_b T} \cdot dt$$

L'intégration de l'expression précédente entre le début du frittage et un moment quelconque pendant le frittage donne :

$$\int_0^X X^5 \cdot dX = \int_0^t \frac{16\delta_j D_j \gamma \Omega_a a^2}{k_b T} \cdot dt$$

Après intégration, une loi de grossissement des « ponts de frittage » en fonction du temps est obtenue :

$$\left(\frac{X}{a}\right)^6 = \frac{96\delta_j D_j \gamma \Omega_a}{k_b T a^4} \cdot t \quad \text{Equation 1 - 39}$$

L'équation 1-39 n'est valable que pour un frittage contrôlé par de la diffusion aux joints de grains. Toutefois, un raisonnement similaire peut être mené pour chaque type de diffusion intervenant dans les mécanismes de frittage. A chaque type de diffusion correspond donc une loi de cinétique du frittage. Toutefois, quel que soit le chemin de diffusion considéré, la loi de cinétique de frittage obtenue est toujours de la même forme. Une loi générale peut donc être énoncée.

4.3.2. Loi générale sur la cinétique de frittage

Quels que soient les mécanismes de diffusion mis en jeu lors du frittage, les lois de cinétique sont toujours de la forme donnée par l'équation 1-40.

$$\left(\frac{X}{a}\right)^n = \frac{K}{a^m} \cdot t \quad \text{Equation 1 - 40}$$

où K, m et n sont des constantes

Les valeurs des différents exposants et coefficients sont donnés dans le tableau 1-4 en fonction du mécanisme de diffusion.

Source	Chemin de diffusion	K	n	m	Densifiant
Surface	Surface	$\frac{56\delta_s D_s \gamma \Omega_a}{k_b T}$	7	4	non
Joints de grains	Joints de grains	$\frac{96\delta_j D_j \gamma \Omega_a}{k_b T}$	6	4	oui
Surface	Volume	$\frac{20D_v \gamma \Omega_a}{k_b T}$	5	3	non
Surface	Phase gazeuse	$\frac{96P_G^\infty D_G \gamma (\Omega_a)^2}{(k_b T)^2}$	5	3	non
Joints de grains	Volume	$\frac{16D_v \gamma \Omega_a}{k_b T}$	4	3	oui

Tableau 1 - 4 : Valeur des exposants et constantes des lois de cinétique du frittage en fonction des chemins de diffusion [45], [44]

Remarque : Quel que soit le mode de diffusion, la formule analytique décrivant la cinétique du frittage montre clairement que le processus est d'autant plus rapide que le rayon des particules frittées est petit.

Localement, le rétreint dû au frittage est donné par :

$$\varepsilon = -\frac{h}{a} \approx -\frac{r}{a} = -\frac{1}{4} \left(\frac{X}{a}\right)^2 \quad \text{Equation 1 - 41}$$

En combinant les équations 1-40 et 1-41 :

$$|\varepsilon|^{\frac{n}{2}} = \frac{1}{2^n} \frac{K}{a^m} \cdot t \quad \text{Equation 1 - 42}$$

La dérivation temporelle de l'expression précédente donne :

$$\frac{n}{2} \dot{\varepsilon} |\varepsilon|^{\frac{n}{2}-1} = \frac{1}{2^n} \frac{K}{a^m} \quad \text{Equation 1 - 43}$$

Quel que soit le chemin de diffusion, un coefficient de diffusion apparaît toujours dans l'expression de K. La dépendance d'un coefficient de diffusion à la température est généralement la suivante (loi d'Arrhénius) :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

où E_a est une énergie d'activation (indépendante de la température) et D_0 une constante.

La relation suivante sera donc vérifiée pour tous les chemins de diffusion sauf pour la diffusion en phase gazeuse :

$$K \propto \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{kT} \quad (\text{où } \propto \text{ signifie « proportionnel à »})$$

Donc à déformation ε constante :

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{T} \quad \text{Equation 1 - 44}$$

où $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de retrait

En simplifiant l'expression 1-44, une expression permettant de déterminer l'énergie d'activation du frittage à partir de la mesure de la vitesse de rétreint est obtenue :

$$\ln \dot{\varepsilon} = -\frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante pour } \varepsilon = \text{constante} \quad \text{Equation 1 - 45}$$

L'équation 1-44 permet également le suivi de l'avancement du frittage par dilatométrie.

4.4. Influence de la taille des particules d'argent sur le frittage

Le modèle développé aux paragraphes précédents permet de se rendre compte de l'influence de la taille des particules sur la cinétique du frittage par diffusion aux joints de grains. L'application numérique de l'équation 1-39 permet de tracer les graphes de la figure 1-40. Ces graphes présentent l'évolution du ratio X/a (défini à la figure 1-39) en fonction du temps.

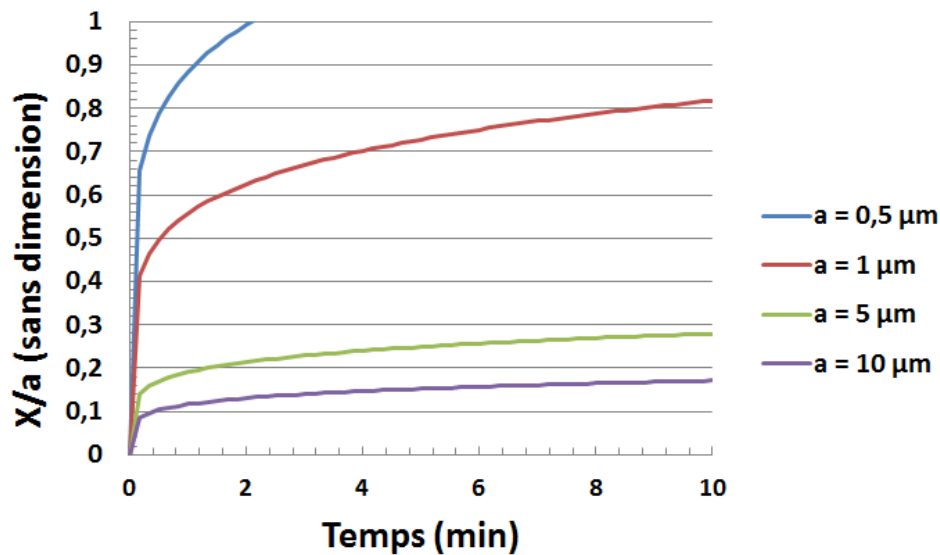


Figure 1-40 : Evolution du ratio X/a en fonction du temps pour différentes valeurs de a (T = 500°C)

Données utilisées pour l'application numérique présentée à la figure 1-40 :

$$\delta_j = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m [48]}$$

$$\Omega_a = 1,71 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ [49]}$$

$$\gamma_{Ag}^s = 1,2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \text{ [50]}$$

$$D_j = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{où} \quad D_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ [51]} \quad \text{et} \quad E_a = 85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [51]}$$

Sur la figure 1-40 le ratio X/a atteint des valeurs d'autant plus élevées que a est petit. Cela signifie que, plus les particules utilisées sont petites, plus la taille des « cous » qui se forment est importante comparativement aux rayons des particules mises en jeu. L'efficacité du frittage est donc d'autant plus importante que la taille des particules d'argent est petite.

Bien que l'avantage à utiliser de petites particules mis en évidence par la figure 1-40 soit réel, le modèle utilisé pour tracer cette figure est incomplet. En effet, ce modèle ne tient compte que de la diffusion aux joints de grains. Or, généralement, dans la réalité, plusieurs chemins de diffusion sont empruntés en même temps. De plus, contrairement à ce qui est supposé dans le modèle, la taille des particules frittées ne reste généralement pas constante à cause du grossissement de grains.

N.B. : L'axe des ordonnées de la figure 1-40 a été limité à la valeur 1 car, au-delà, le modèle utilisé n'est plus valide (puisque physiquement, on ne peut avoir $X > a$).

Ce chapitre a principalement eu pour objectif de faire comprendre les difficultés et défis liés à l'électronique fonctionnant en environnements sévères. Dans ce domaine, le frittage d'argent a des atouts significatifs par rapport aux brasures « haute température » (point de fusion élevé, absence de problème de mouillage, etc...). Cette technologie d'assemblage peut être mise en œuvre à l'aide de divers produits commerciaux. Or, la sélection de ces produits commerciaux ainsi que du profil thermique de frittage a un impact déterminant sur la durée de vie des assemblages fabriqués. Ces éléments seront discutés dans le chapitre 2.

Bibliographie du Chapitre 1

- [1] A. Hebborn, «A380 Landing Gear and Systems – The feet of the plane,» Airbus, Hambourg, 2008.
- [2] A. Naigeon, «Aviatechno,» En ligne : <http://faq-fra.aviatechno.net/avion/freins.php>. [Accès le Août 2016].
- [3] F. Paul, «Airbus to Messier-Bugatti Landing Gear Systems Engineering Co-ordination Memo,» 2010.
- [4] Safran, «Safran Prêt pour l'Avion Plus Electrique,» 2012.
- [5] J.-C. Riou, «Livrable JC Riou,» Safran Electronics & Defense, 2012.
- [6] O. Roche, «Trade-Off Technologique Pour les Electroniques Contrôle Moteur en Environnement Aeronautique Severe,» Safran Electronics & Defense, 2008.
- [7] M. Hopcroft, W. Nix et T. Kenny, «What is the Young's modulus of Silicon?,» *Journal of Microelectro-mechanical Systems*, vol. 10, n° 12, pp. 229-238, 2010.
- [8] Ceramtec, «Guide de selection des matériaux,» 2015.
- [9] W. Chen et C. Nelson, «Thermal Stress in Bonded Joints,» *IBM Journal of Research and Development*, vol. 23, n° 12, pp. 179-188, 1979.
- [10] J.-L. ENGERAND, «Mécanique de la rupture - Mécanique élastique linéaire de la rupture,» 1990.
- [11] G. Irwin, «Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate,» *Journal of Applied Mechanics*, vol. 24, pp. 361–364, 1957.
- [12] D. François, A. Pineau et A. Zaoui, «Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture et mécanique du contact,» Lavoisier.
- [13] N. Recho, Mécanique de la rupture par fissuration : aspects théorique, conceptuel et numérique, Lavoisier.
- [14] A.-F. Gourgues-Lorenzon, *Comportement, Endommagement et Rupture par Fatigue (Cours)*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [15] S. Pommier, «Principaux Mécanismes Physiques de Fissuration par Fatigue en Mode I,» ENS, 10 Avril 2009. En ligne : http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php?id=139&page=affiche_ressource. [Accès le Août 2016].

- [16] P. Neumann, «Coarse Slip Model in Fatigue,» *Acta Metallurgica*, vol. 17, pp. 1219–1225, 1969.
- [17] C. Laird, «The influence of metallurgical structure on the mechanisms of fatigue crack propagation,» *ASTM*, n° 1415, pp. 131-168, 1967.
- [18] P. C. Paris, M. P. Gomez et W. E. Anderson, «A Rational Analytic Theory of Fatigue,» *The Trend in Engineering*, vol. 13, pp. 9-14, Janvier 1961.
- [19] ESDEP, «Leçon 2.3.2 : Métallurgie Appliquée - Propriétés des aciers dans les domaines avancés,» Association APK.
- [20] J. Lemaitre et J.-L. Chaboche, *Mécanique des matériaux solides*, Paris: Dunod, 1988, pp. 110.
- [21] F. Saint-Antonin, «Essais de fluage,» *Techniques de l'Ingénieur*, 10 Juillet 1995.
- [22] C. Oh, C. Han, N. Park, B. Song et W. Hong, «Creep Mechanism Fractography Analysis on SnPb Eutectic Solder,» *Microelectronics and Packaging Conference (EMPC)*, 2009.
- [23] S. Li et Y.-f. Yan, «Intermetallic growth study at Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joint interface during different thermal conditions,» *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 26, pp. 9470–9477, 2015.
- [24] C. Buttay, «Modules et Boîtiers de Puissance,» *Techniques de l'ingénieur*, n° 1D3 116, 2010.
- [25] J. D. Cressler et H. A. Mantooth, *Extreme Environment Electronics*, CRC Press.
- [26] H. Schwarzbauer, «Method of securing electronic components to a substrate». Allemagne Brevet 4810672, 7 mars 1989.
- [27] H. Schwarzbauer et R. Kuhnert, «Novel large area joining technique for improved,» *IEEE Transactions*, vol. 27, n° 11, pp. 93 - 95, janvier.
- [28] C. Buttay, A. Masson, J. Li, M. Johnson, M. Lazar, C. Raynaud et H. Morel, «Die Attach of Power Devices Using Silver Sintering - Bonding Process Optimization and Characterization,» *HiTEN*, Oxford, 2011.
- [29] S. Kraft, A. Schletz et M. März, «Reliability of Silver Sintering on DBC and DBA Substrates for Power Electronic Applications,» *CIPS*, Nuremberg, 2012.
- [30] F. Yu, R. W. Johnson et M. Hamilton, «Pressureless, Low Temperature Sintering of Micro-scale Silver Paste for Die Attach for 300°C Applications,» *HiTEC*, Albuquerque, 2014.
- [31] A. Wereszczak, J. Vuono., H. Wang, K. Ferber et Z. Liang, «Properties of Bulk Sintered Silver As a Function of Porosity,» Oak Ridge National Laboratory, 2012. En ligne : <http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub35727.pdf>.

- [32] N. Sridi, J.-C. Riou et J.-B. Dezord, «ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE DE FRITTAGE AG SUR UN SUBSTRAT AMB» Safran Electronics and Defense, Valence, 2015.
- [33] «Cookson-CLAL,» 21 septembre 2016. En ligne : <http://www.cookson-clal.com/cours/>.
- [34] «Diagramme Ellingham : sulfure d'argent, carbure de silicium : concours capes et agrégation 2009,» En ligne : <http://www.chimix.com/an10/cap10/ag951.html>. [Accès le 22 septembre 2016].
- [35] A. Czanderna, «The adsorption of oxygen on silver,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, n° 110, pp. 2765-2771, 1964.
- [36] H. Benett, R. Peck, D. Burge et J. Benett, «Formation and growth of tarnish on evaporated silver films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 40, n° 8, pp. 3351-3360, 1969.
- [37] A. Hunsche et P. Neumann, «Crack Nucleation in Persistent slipbands,» *American Society for Testing and Materials STP*, vol. 1, pp. 26-38, 1988.
- [38] N. Li, Thèse de doctorat, Mécanismes de corrosion des couches mince d'argent en milieu sulfuré, Paris: Université de Pierre et Marie Curie, 2012.
- [39] D. Rice, «Atmospheric corrosion of copper and silver,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 2, n° 1128, pp. 275-284, 1981.
- [40] R. Riva, C. Buttay, M.-L. Locatelli, V. Bley et B. Allard, «Design and Manufacturing of a Double-Side Cooled, SiC based, High Temperature Inverter Leg,» *High Temperature Electronics Conference (HiTEC)*, Albuquerque, 2014.
- [41] H. Hofmann, Phénomène de Transfert - Cours Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, vol. Chapitres 10 à 13.
- [42] «Introduction à la science des matériaux : Défauts dans les cristaux,» Wikipedia, En ligne : https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_%C3%A0_la_sciences_des_mat%C3%A9riaux/D%C3%A9fauts_dans_les_cristaux. [Accès le 23 Août 2016].
- [43] M. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker Inc. , pp. 448-462.
- [44] P. Angelo et R. Subramanian, *Powder Metallurgy, Science, Technology and Applications*, Eastern Economy Edition, pp. 134-145.
- [45] J.-M. Hausonne, J. L. Barton, P. Bowen et C.-P. Carry, *Céramiques et verres*, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, pp. 256-284.
- [46] P. Desré et F. Hodaj, *Thermodynamique des Matériaux: Equilibres de Phases et Métastabilité*, EDP sciences, pp. 336-342.

[47] P. GUIRALDENQ, «Diffusion dans les métaux,» *Techniques de l'ingénieur*, 10 avril 1994.

[48] P. Guiraldenq, « *Diffusion intergranulaire et largeur des joints de grains* », *Journal de Physique, Colloque C6, Supplément au n°12, Tome 43, Décembre 1982*

[49] «Les Eléments Chimiques,» En ligne : <http://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/47>.
[Accès le 15 septembre 2016].

[50] P. Eyland, «Peter's Physics Pages,» En ligne : <http://www.insula.com.au/physics/1279/L8.html>.
[Accès le 15 septembre 2016].

[51] J. Kucera, «Self-Diffusion in Polycrystalline silver,» *Czech. J. Phys.*, n° 1B14, 1954

Chapitre 2 : Mise en œuvre et amélioration du procédé d'assemblage par frittage d'argent

Ce chapitre fait suite à l'introduction à la fin du chapitre précédent de la technologie d'assemblage par frittage d'argent. Tout d'abord, une analyse (thermique, microscopique, etc...) de deux pâtes à fritter disponibles sur le marché sera présentée. Ensuite, afin de bien distinguer les pâtes à fritter (à base d'argent) des encres argent utilisées pour métalliser les substrats en alumine, l'analyse d'une encre argent sera également effectuée.

Après avoir analysé les différents matériaux mis en jeu dans les assemblages par frittage d'argent, le report de condensateurs par un procédé de frittage « standard » (recommandé par le fournisseur de pâte) sera décrit ainsi que les vieillissements et tests effectués pour qualifier ces assemblages. Enfin, le développement d'un procédé de frittage original dit « haute température » pour pallier les faiblesses du procédé « standard » sera détaillé.

1. Etude du matériau de frittage

Cette partie a pour objectif de décrire la composition type des produits commerciaux à partir desquels les joints en argent fritté sont fabriqués. Ces produits, nommés pâtes d'argent, peuvent avoir des caractéristiques différentes en fonction de leur fabricant. Il s'agira, dans ce qui suit, de comprendre ce qui peut changer d'une pâte à l'autre. Pour cela, deux pâtes d'argent, relativement différentes seront étudiées. Afin de ne pas dévoiler de données confidentielles, ces pâtes d'argent seront nommées pâte 1 et pâte 2.

1.1. Description d'une pâte à fritter pour l'électronique

Une pâte à fritter destinée à une application de frittage pour l'électronique est constituée de poudre d'argent et de solvants. Le but de ces solvants est que la poudre puisse être utilisée facilement dans un contexte industriel. En effet, sous forme de pâte, le matériau peut être déposé par sérigraphie ou « dispensing » sur le circuit électronique plus facilement que sous forme de poudre. Les solvants utilisés doivent donc être choisis de sorte à ce que la viscosité et la thixotropie de la pâte soient adaptées au mode de dépôt. Par ailleurs, ils ont également pour mission d'assurer, grâce aux forces capillaires, la cohésion entre le substrat, les particules d'argent et le composant avant le frittage.

En plus des solvants, les pâtes à fritter classiques incorporent des dispersants. Ces composés chimiques évitent l'agglomération des particules d'argent entre elles avant l'utilisation de la pâte. Généralement, les dispersants sont composés de molécules amphiphiles, c'est-à-dire des molécules ayant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Dans le cas d'une pâte à fritter, un dispersant idéal est un dispersant qui est totalement éliminé par évaporation ou combustion à la température de frittage afin de ne pas gêner la création de liaisons entre particules.

Les dispersants habituellement utilisés dans les pâtes d'argent sont l'acide stéarique, l'acide isostérique, l'acide laurique, l'acide décanoïque, l'acide oléique, l'acide palmique ou les imidazoles [1]. Toutefois, certains fabricants de pâte à fritter innovent en utilisant de nouveaux dispersants pouvant être éliminés plus facilement. Par ailleurs, il est également important que les autres composés de la pâte (les composés servant à contrôler la viscosité par exemple) puissent être éliminés facilement.

Enfin, des acides faibles et des agents antioxydants (réducteurs) peuvent être ajoutés aux pâtes d'argent afin d'éliminer les oxydes des surfaces sur lesquelles la pâte est appliquée. Ces ajouts visent à améliorer la tenue mécanique du frittage sur les métaux pouvant s'oxyder comme le cuivre par exemple.

Cette action anti-oxydante est illustrée par la figure 2-1 qui montre l'effet des solvants de la pâte n°1 sur une plaque de cuivre.



Figure 2 - 1 : Action anti-oxydante dans la pâte à fritter n°1 sur une plaque de cuivre

De la pâte à fritter a été sérigraphiée sur la plaque de cuivre présentée à la figure 2-1, le solvant de la pâte s'est étalé sur le cuivre alors que la poudre d'argent est restée très localisée. La plaque en cuivre a ensuite été mise à l'étuve à 250°C (sous air ambiant) pendant 1h. Suite à cet étuvage, il est visible que la plaque de cuivre s'est globalement oxydée à l'exception des zones de la plaque ayant été en contact avec le solvant de la pâte à fritter. La pâte n°1 contient donc des agents antioxydants.

1.2. Analyses DSC / TGA couplées de deux pâtes à fritter

La pâte 1 a une viscosité significativement moins élevée que la pâte 2. Cette différence de viscosité est le résultat d'une différence de composition entre les deux pâtes. Or, généralement, plus les solvants sont visqueux plus les pâtes d'argent les contenant sont facilement sérigraphiables mais plus ils sont difficilement éliminés par chauffage. Afin de vérifier cela et de tester la capacité des solvants des pâtes d'argent 1 et 2 à être éliminés par chauffage, des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des analyses thermogravimétriques (TGA) couplées ont été menées [2], [3]. Ces analyses ont été effectuées sous air et sous argon afin de déterminer quel rôle joue la combustion des solvants dans leur élimination. Les figures 2-2 et 2-3 montrent les analyses couplées DSC/TGA de la pâte 1 respectivement sous air et sous argon. Sur ces figures, la courbe de DSC est exprimée en $\mu\text{V}/\text{mg}$ et non en mW/mg car l'appareil de mesure (Netzsch STA 449) n'avait pas été calibré. Les creusets utilisés étaient en alumine.

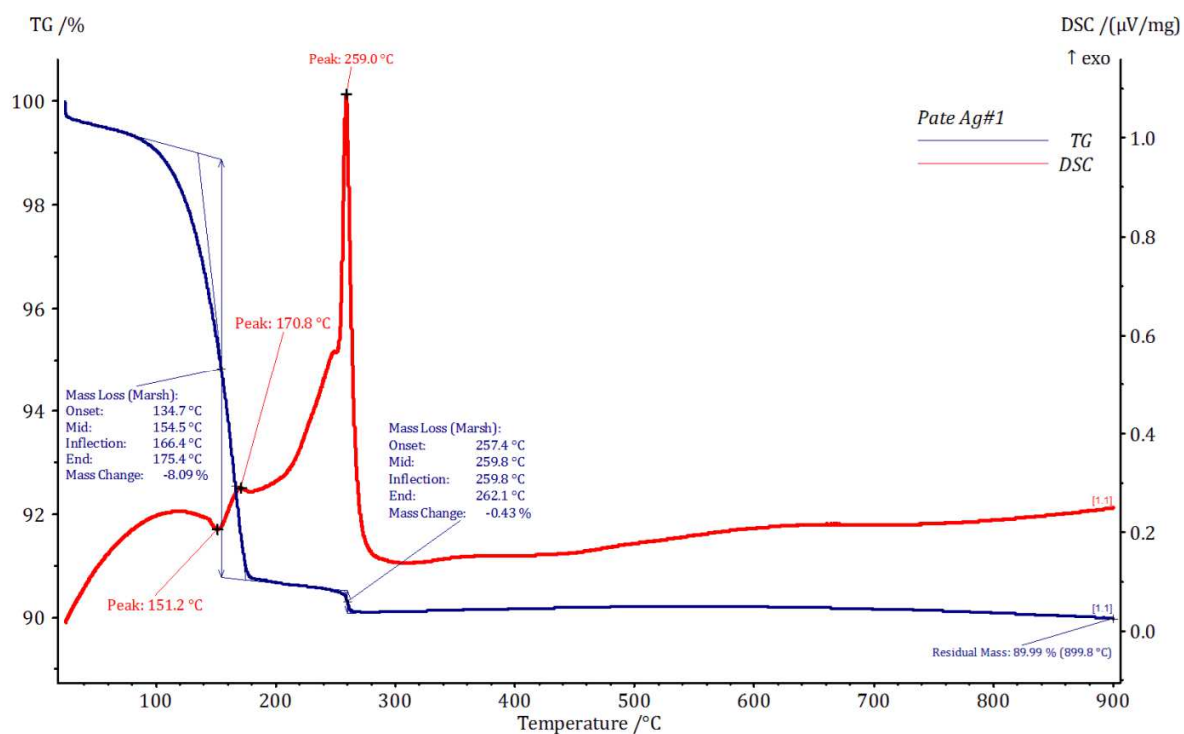


Figure 2 - 2 : Analyses DSC/TGA couplées et sous air de la pâte 1 (vitesse de montée en température $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

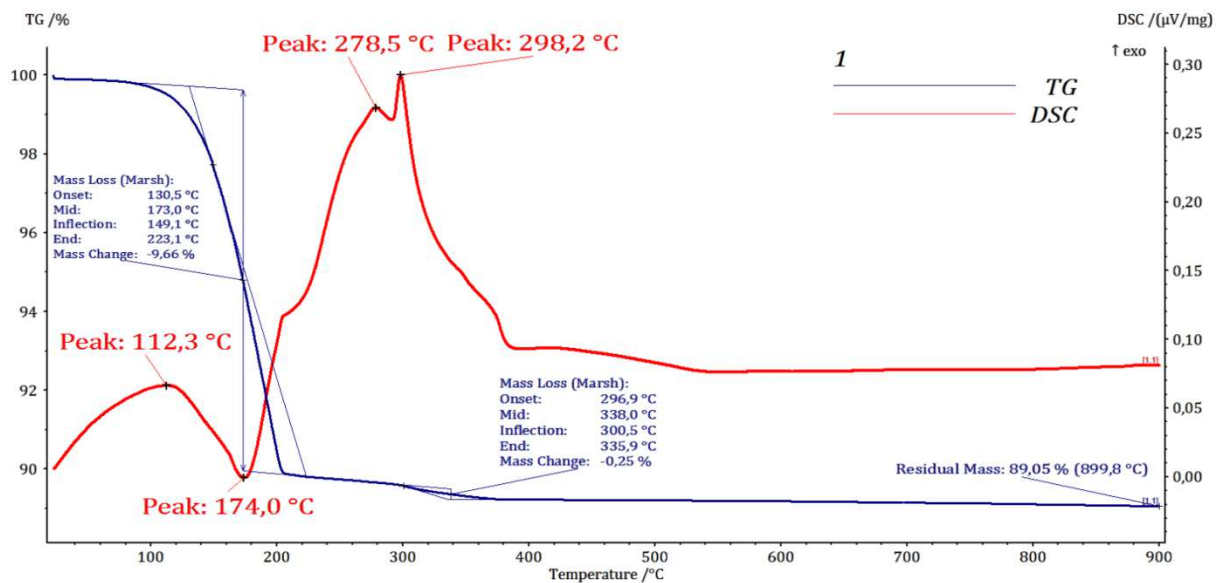


Figure 2 - 3 : Analyses DSC/TGA couplées et sous argon de la pâte 1 (vitesse de montée en température 10°C/min)

Que l'analyse soit faite sous air ou sous argon, la perte de masse de la pâte n°1 (et donc l'évacuation des solvants) s'effectue en deux temps : une première perte de masse, majeure, débutant à 130°C dans les deux cas et une seconde, mineure, s'observant au-delà de 250°C (la perte de masse totale est de 10% environ dans les deux cas). Sur la figure 2-2 (analyse sous air), la perte de masse majeure semble coïncider avec deux petits pics (sur la courbe rouge), l'un plutôt endothermique, l'autre exothermique. La petite taille des pics peut s'expliquer par le fait que, thermiquement, les deux phénomènes plus ou moins simultanés se compensent. Sous argon, la perte de masse principale correspond plutôt à un pic endothermique. Cela signifie certainement que sous gaz neutre, la perte de masse principale se fait plus par évaporation que par décomposition des solvants.

Sous les deux atmosphères, la seconde perte de masse est petite et correspond à un événement exothermique. Ce phénomène exothermique est environ 3 fois plus intense sous air que sous argon. De plus, la température à laquelle le phénomène se produit varie en fonction de l'atmosphère dans laquelle l'échantillon est plongé. Sous air, il se produit à 260°C alors que sous argon, il se produit à 300°C. Sous air, cette seconde perte de masse pourrait correspondre à la combustion d'un élément du solvant alors que sous argon elle pourrait correspondre à la décomposition de ce même élément du solvant.

Enfin, ces analyses thermiques montrent que sous air la quasi-totalité des solvants semble évacuée vers 260°C alors que sous argon la présence de solvants ou de résidus de solvants semble être détectable jusque vers 380°C. Du point de vue de l'élimination des solvants, le frittage de la pâte n°1 sous air semble donc plus efficace que le frittage sous gaz neutre.

Les figures 2-4 et 2-5 montrent les analyses couplées DSC/TGA de la pâte 2 respectivement sous air et sous argon.

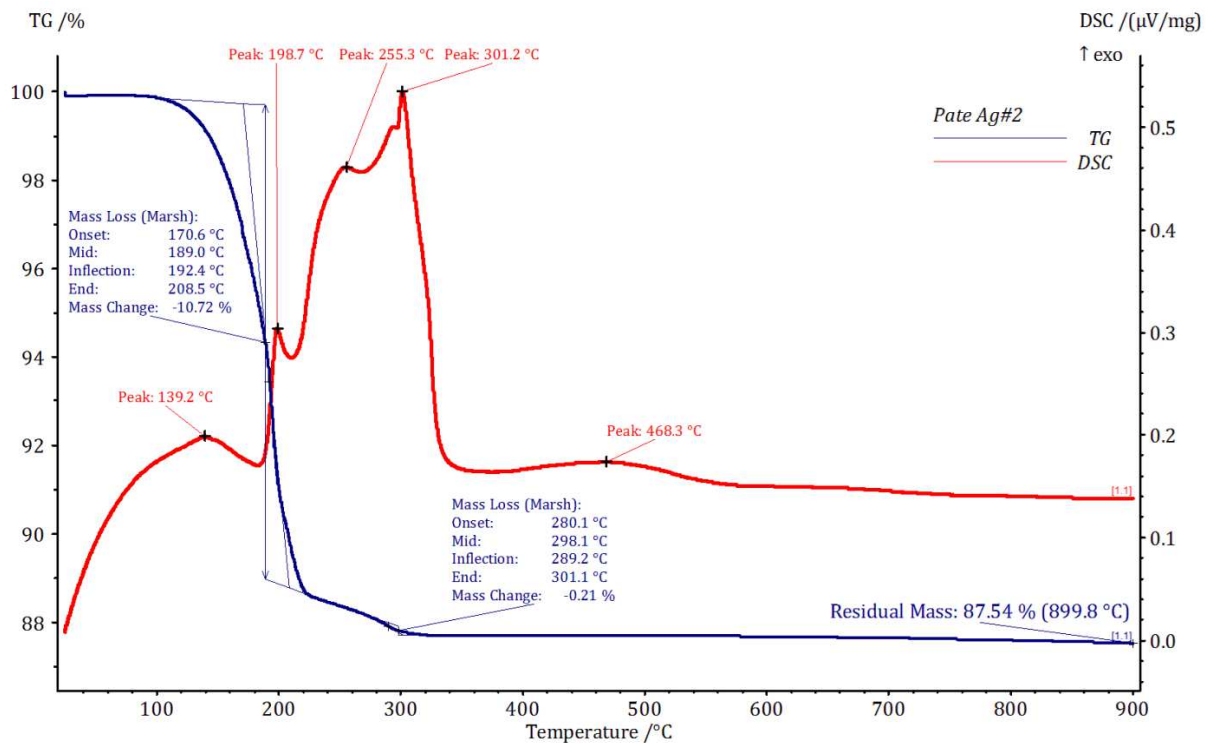


Figure 2 - 4 : Analyses DSC/TGA couplées et sous air de la pâte 2 (vitesse de montée en température 10°C/min)

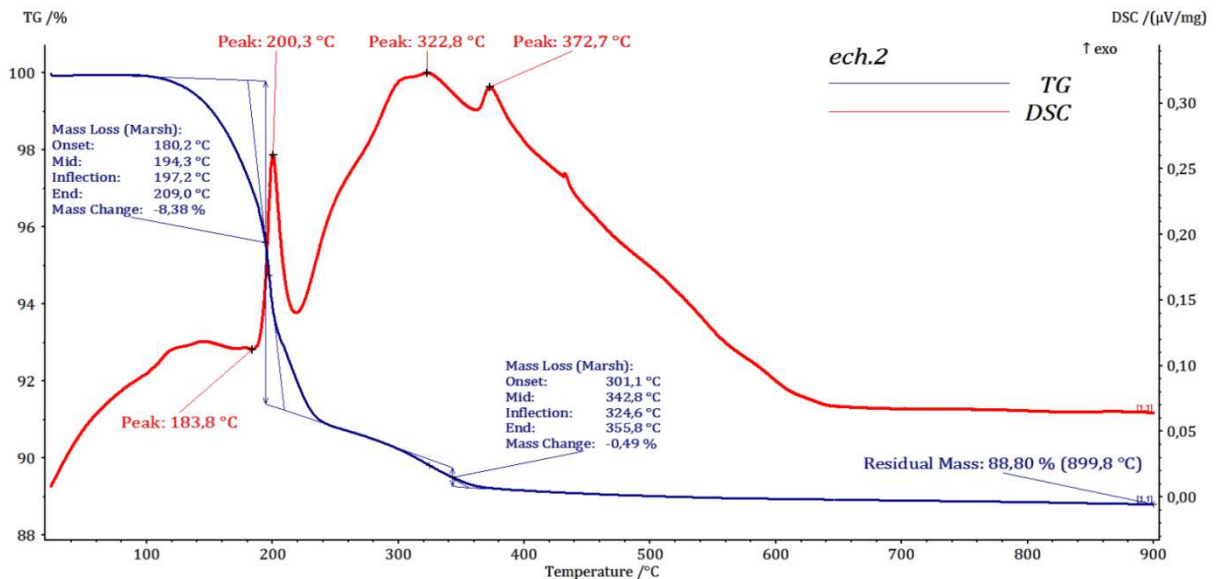


Figure 2 - 5 : Analyses DSC/TGA couplées et sous argon de la pâte 2 (vitesse de montée en température 10°C/min)

Tout comme la pâte n°1, la perte de masse s'effectue en deux temps avec d'abord une perte de masse majeure puis une perte de masse de moindre importance. Sous air, lors de la perte de masse majeure, il semble y avoir pour la pâte n°2 aussi concurrence entre un phénomène exothermique et un phénomène endothermique (combustion et évaporation par exemple). En

revanche, sous argon, seul un phénomène exothermique comme la dégradation du solvant semble se produire lors de la principale perte de masse.

Lors de la seconde perte de masse, pour la pâte 2, des phénomènes exothermiques se produisent à la fois sous air et sous argon (avec 3 fois plus d'intensité sous air). Globalement, ces phénomènes se produisent à plus haute température sous argon que sous air. La combustion doit donc avoir un rôle dans l'élimination des solvants de la pâte n°2.

Par ailleurs, en comparant les figures 2-2 et 2-4, il est visible que les solvants de la pâte 1 sont globalement éliminés à plus basse température que les solvants de la pâte 2. Or, des résidus de solvants dans la pâte 2 pourraient éventuellement gêner le frittage des particules d'argent qu'elle contient.

Enfin, ces analyses thermiques montrent pour les 2 pâtes étudiées qu'un frittage sous air permet une évacuation des solvants plus rapide qu'un frittage sous gaz neutre. Toutefois, dans tous les cas, la totalité des solvants semble être évacuée une fois les 900°C degrés atteints. La perte de masse se stabilise toujours autour de 11%, les légères différences d'un échantillon à l'autre pouvant être liées à la légère variation de la proportion argent/solvants à t_0 .

1.3. Observation de la poudre

La figure 2-6 permet de comparer l'aspect et les dimensions de la poudre d'argent utilisée dans la pâte 1 et celle utilisée dans la pâte 2.

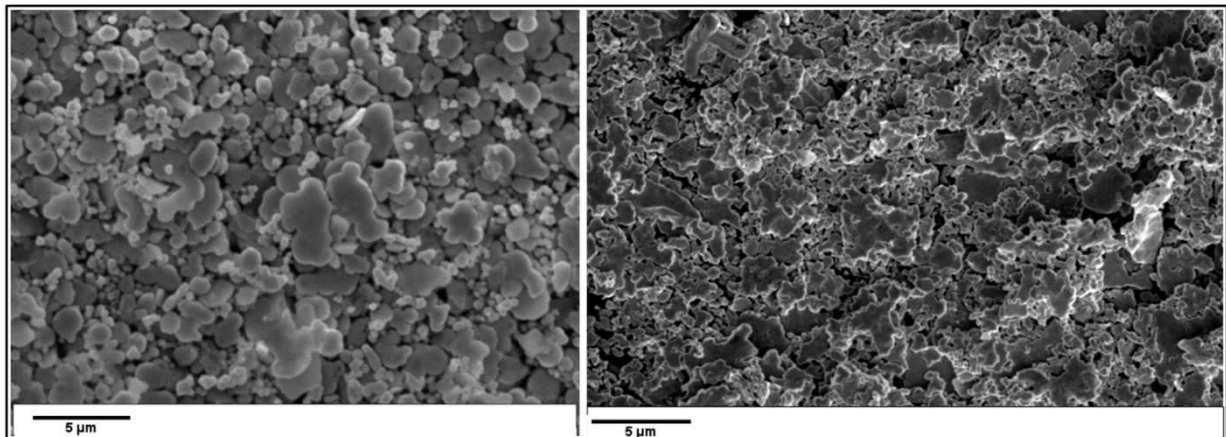


Figure 2 - 6 : Observation au microscope électronique à balayage de la poudre d'argent (après élimination des solvants) contenue dans la pâte 1 (à gauche) et dans la pâte 2 (à droite) – Images prises en mode « électrons secondaires »

La pâte 1 semble contenir des particules légèrement plus grosses et légèrement plus arrondies que la pâte 2. La forme différente des particules contenues dans les 2 pâtes semble indiquer qu'elles n'ont pas été obtenues par le même procédé.

2. Métallisations en argent couramment utilisées en combinaison avec le frittage d'argent

2.1. Procédé de métallisation

Les substrats en alumine sont métallisés par sérigraphie. Une encre à base d'argent est déposée sur le substrat, séchée à 150°C puis recuite à 850°C. Après cuisson, l'encre forme une couche solide, monolithique et solidaire du substrat. Cette **encre argent** utilisée pour métalliser les substrats ne doit pas être confondue avec **la pâte à fritter à base d'argent** utilisée pour fabriquer les joints d'attache des composants.

Pour former une métallisation en argent, l'encre sérigraphiée contient majoritairement de la poudre d'argent qui est frittée lors de l'étape de cuisson. Toutefois, des additifs chimiques doivent être ajoutés à la poudre d'argent afin de faciliter la mise en œuvre du procédé de métallisation et de permettre l'adhésion de l'argent sur une céramique. En général, les additifs chimiques contenus dans les encres argent sont les suivants [4] :

- Un solvant donnant un aspect fluide à la pâte. Ce solvant doit pouvoir être évaporé à 150°C lors de l'étape de séchage.
- Un plastifiant permettant d'ajuster la viscosité de l'encre
- Un dispersant ayant pour fonction d'empêcher les particules d'argent de fritter à trop basse température et donc de faire vieillir l'encre prématurément à température ambiante
- Un liant permettant aux différents constituants de l'encre de rester solidaires après séchage et devant être éliminé lors de la cuisson
- Des promoteurs d'adhésion permettant à l'argent d'adhérer sur l'alumine.

Hormis l'argent et les promoteurs d'adhésion, les additifs chimiques s'évaporent pendant le séchage et la cuisson.

2.2. Analyse de la métallisation

Après cuisson, l'encre argent a été observée au microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (figures 2-7 et 2-8).

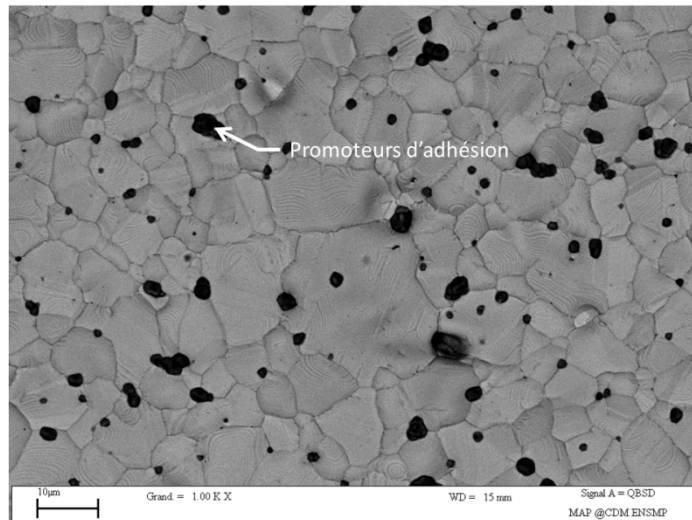


Figure 2 - 7 : Promoteurs d'adhésion à la surface de la métallisation Ag d'un substrat Al_2O_3

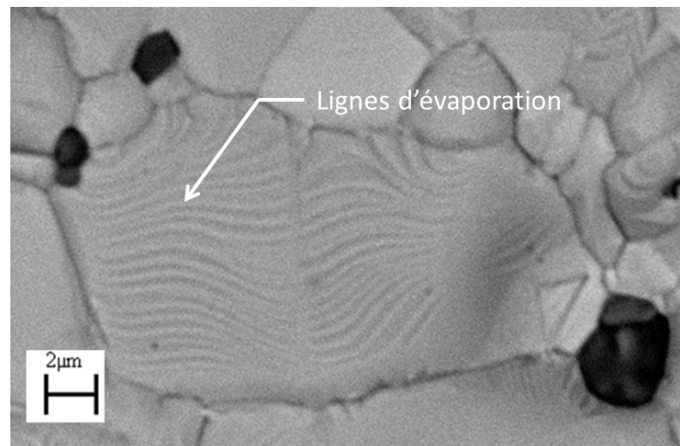


Figure 2 - 8 : Lignes d'évaporation à la surface de la métallisation Ag d'un substrat Al_2O_3

L'observation de la métallisation Ag laisse voir nettement la structure granulaire de l'encre Ag. Les grains d'argent sont relativement gros : le diamètre de certains grains dépasse les $10\mu\text{m}$. Les promoteurs d'adhésion (en noir sur les figures 2-7 et 2-8) sont bien visibles à la surface de l'encre. Ils sont majoritairement situés aux joints de grains et aux points triples de la microstructure de l'argent et par conséquent limitent certainement le grossissement de grains dans la métallisation. La présence de lignes d'évaporation témoigne du fait que l'encre Ag a été portée à une température suffisamment élevée pour que la pression en vapeur saturante d'argent soit importante. A 850°C (température atteinte lors du procédé de métallisation de l'alumine), la pression de vapeur saturante de l'argent est de $2,45 \cdot 10^{-2}$ Pa [5]. A titre de comparaison, à la même température, celle de l'or est de $4,52 \cdot 10^{-6}$ Pa [5] et celle du Fer est de $3,25 \cdot 10^{-7}$ Pa [5]. Par conséquent, à 850°C , l'argent s'évapore relativement facilement, d'où les lignes d'évaporation.

Les promoteurs d'adhésion ont été étudiés par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Les résultats sont présentés sur la figure 2-9 et dans le tableau 2-1.

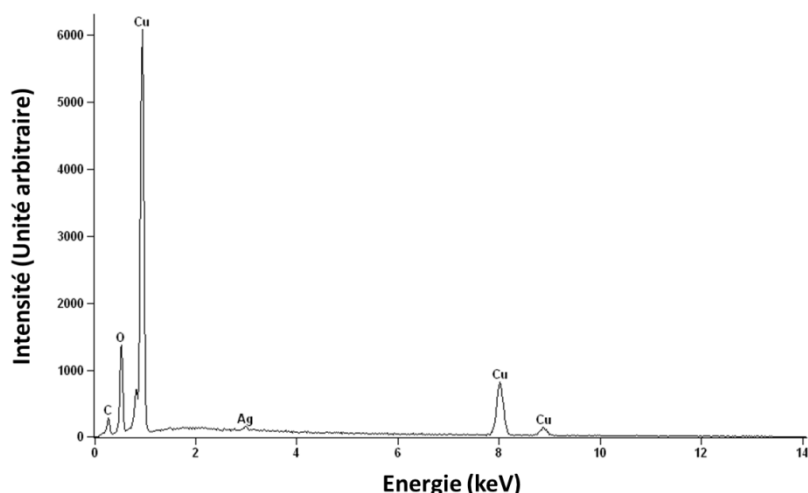


Figure 2 - 9 : Analyse EDS spectrale des promoteurs d'adhésion – le carbone a été écarté de la liste des éléments analysés (artefact lié à la préparation de l'échantillon) ainsi que l'argent (effet de matrice)

Eléments	Pourcentage atomique	Erreur
Cu	45,66 %	+/- 0,58 %
O	54,34 %	+/- 0,78 %

Tableau 2 - 1 : Analyse EDS quantitative des promoteurs d'adhésion

L'analyse EDS montre que les promoteurs d'adhésion sont quasi exclusivement composés de CuO. Le CuO est effectivement référencé dans la littérature comme un composé pouvant se lier à la fois à l'alumine (Al_2O_3) et à l'argent. Ces liaisons se font grâce à des réactions chimiques ayant de fortes énergies d'activation d'où le besoin de monter à haute température (850°C) pour activer les promoteurs d'adhésion [4].

D'après la référence [6], CuO et Al_2O_3 se lient entre 700°C et 950°C par formation du composé CuAl_2O_4 ($\Delta H_f^0 = -1824.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [7]). A plus haute température [1000°C ; 1200°C], c'est plutôt le composé CuAlO_2 qui est formé.

Le carbone visible sur le spectre EDS correspond à la métallisation de l'échantillon faite avant le passage au MEB (pour éviter les effets de charge).

2.3. Polissage ionique de la métallisation

Les puces sont généralement assemblées par frittage d'argent sur des plages de report d'encre argent. Or le frittage des puces se fait à des températures trop basses pour pouvoir activer les promoteurs d'adhésion et améliorer la liaison encre argent / pâte d'argent. La présence de

promoteurs d'adhésion à la surface de l'encre Ag a donc tendance à diminuer de quelques pourcents la surface d'attache des puces.

Un polissage ionique de l'encre Ag a été effectué afin de comprendre si les promoteurs d'adhésion se trouvent sur l'ensemble de l'épaisseur de l'encre Ag et/ou seulement à sa surface et à l'interface avec l'alumine. Dans la deuxième hypothèse, un polissage ionique effectué avant l'assemblage des puces par frittage d'argent permettrait d'augmenter leur surface d'attache.

Des ions argon ont été bombardés à la surface de l'encre Ag pendant 15 min avec un angle de tilt de 10° et une tension d'accélération de 8 keV. L'arrachement de matière fut très fort au centre du faisceau ionique et d'autant moins fort qu'on s'approchait des bords du faisceau. Les trois images MEB présentées sur la figure 2-10 montrent l'encre Ag après polissage ionique au centre du faisceau (c), à mi-distance entre centre et bords du faisceau (b) et sur les bords du faisceau (a).

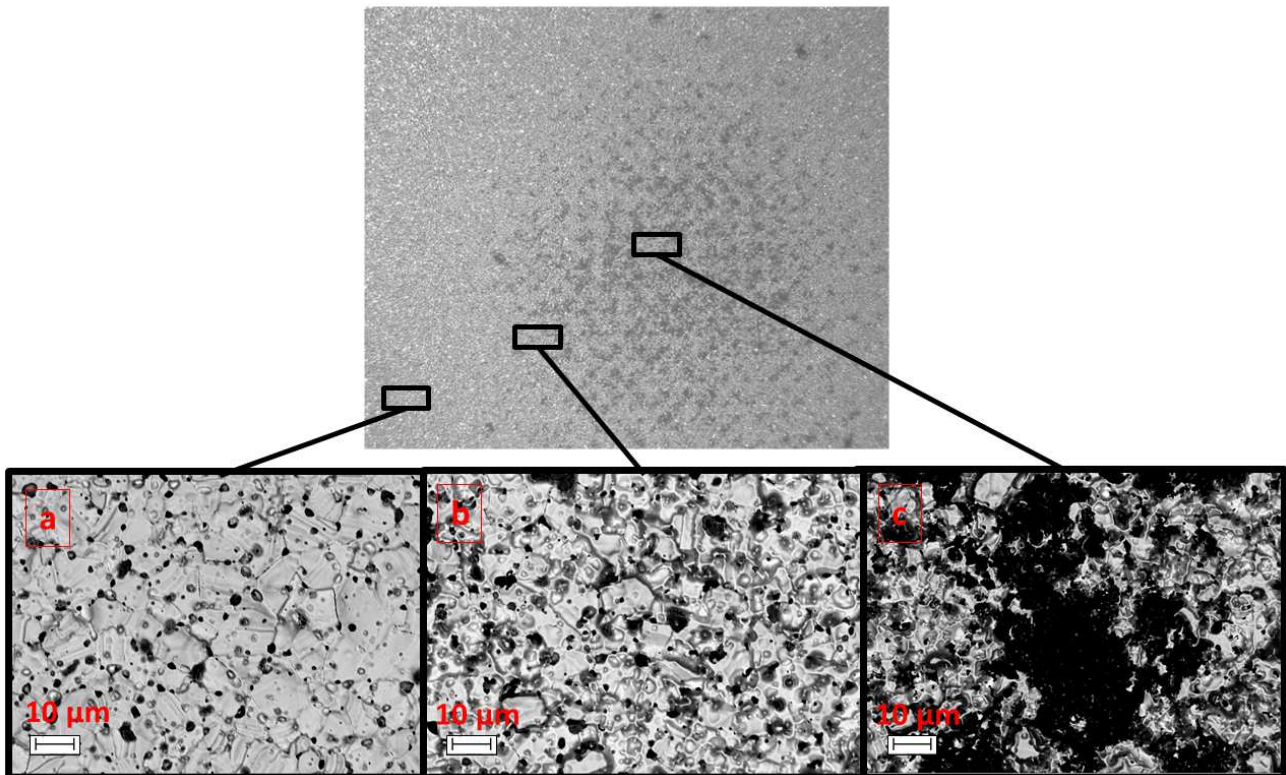


Figure 2 - 10 : Polissage ionique de l'encre Ag. (a) loin du faisceau d'ions (b) en périphérie du faisceau d'ions (c) au centre du faisceau d'ions

Le polissage ionique montre que les promoteurs d'adhésion sont présents sur l'ensemble de l'épaisseur de l'encre Ag. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser ce type de polissage comme procédé industriel pour améliorer la tenue mécanique des puces assemblées par frittage.

L'encre argent (non polie ioniquement) sera la métallisation de substrat utilisée dans toute la suite de la thèse à l'exception du chapitre 5.

3. Procédé de frittage sans pression « classique »

3.1. Profil de frittage “basse température”

Des essais d'assemblage de condensateurs en céramique et de puces en silicium ont été menés en utilisant la pâte à fritter n°1. Celle-ci a été déposée sur les plages de report des composants par dispense (c'est-à-dire à l'aide d'une machine utilisant une sorte de seringue pour déposer la pâte à fritter). Les puces et condensateurs à assembler ont ensuite été placés sur les dépôts de pâte à fritter à l'aide d'une machine de « pick-and-place » (machine prélevant automatiquement les composants dans leurs « emballages » et les posant sur les « plots » de pâte à fritter). Les condensateurs utilisés lors de cet essai étaient de dimensions 0805 et 1206 alors que les puces utilisées étaient de dimensions 2,7mmx3,2mm. Pour un condensateur 0805, 08 désigne la longueur du composant en centième de pouce (1 pouce ≈ 2,54 cm) et 05 sa largeur dans la même unité (la nomenclature est la même pour le condensateur 1206).

Une épaisseur de pâte de 20 µm environ a été utilisée sous les puces et de 200 à 300 µm sous les condensateurs. La forte épaisseur de pâte utilisée pour fabriquer les joints des condensateurs a permis de surélever les composants et par conséquent de réduire les contraintes thermomécaniques dans leurs joints d'attache [8], [9] (figure 2-11).

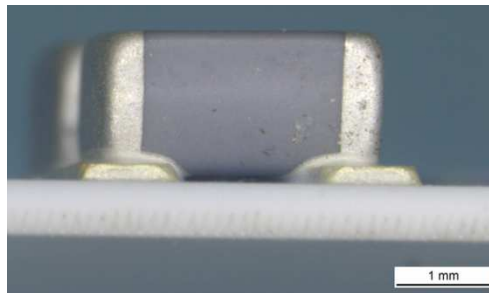


Figure 2 - 11 : Surélévation (stand-off) des condensateurs assemblés sur substrat alumine

Un profil thermique conforme aux recommandations du fournisseur de pâte à fritter a été appliqué aux assemblages (figure 2-12). Ce profil thermique met volontairement en jeu des températures relativement basses afin de ne pas endommager les composants électroniques.

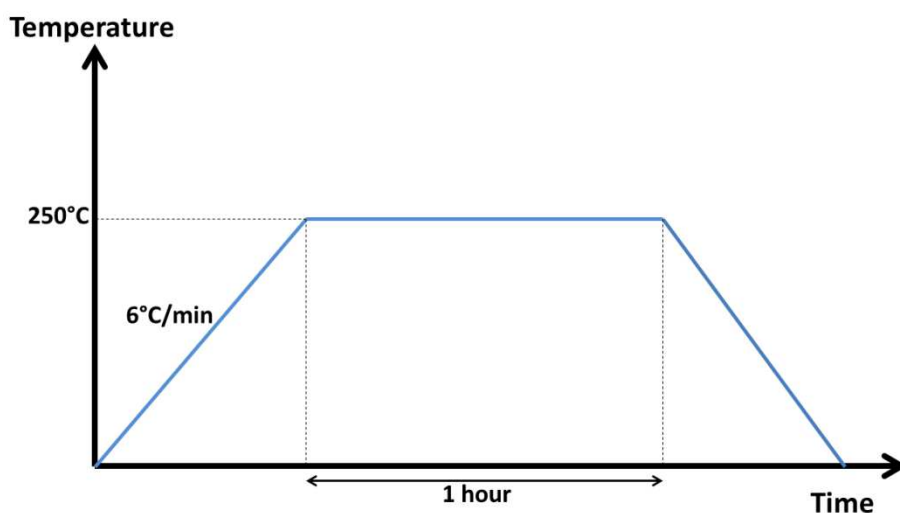


Figure 2 - 12 : Profil de frittage "classique" (basse température) recommandé par plusieurs fabricants de pâte à fritter

La rampe de chauffage au début du profil thermique a pour fonction d'évacuer les solvants de la pâte tout en évitant la formation de « voids » (cavités d'au moins une centaine de micromètres). En l'absence de chauffage progressif, le joint argent comporte de nombreux voids (lacunes d'un ordre de grandeur plusieurs fois supérieur à celui des pores) comme le montre la figure 2-13.

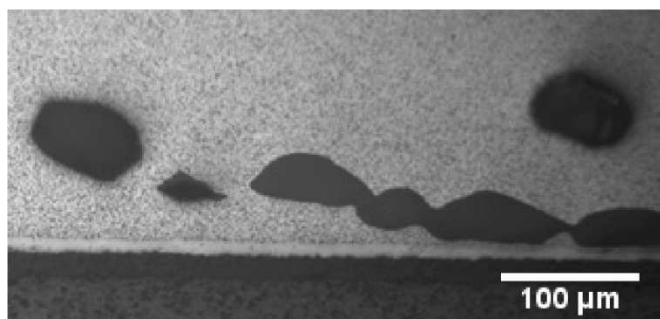


Figure 2 - 13 : Microstructure d'un joint d'attache fritté sans rampe de chauffage (la pâte est insérée directement dans l'étuve à 250°C)

3.2. Méthodes de vieillissement et d'évaluation de la tenue mécanique des composants

Après frittage, les assemblages sur alumine métallisée sont mis en vieillissement dans une étuve leur imposant le profil de température décrit par la figure 2-14.

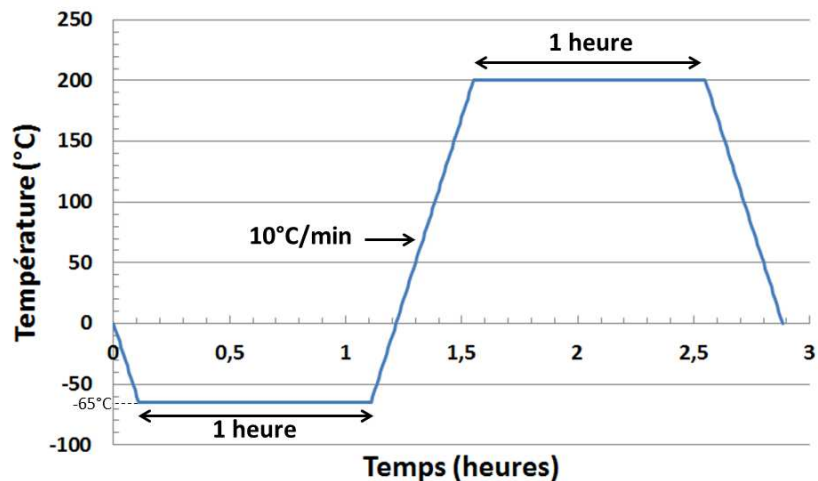


Figure 2 - 14 : Profil de température utilisé pour le vieillissement accéléré des composants reportés par un procédé de frittage classique (basse température)

Le profil de vieillissement utilisé a pour but de reproduire au maximum les conditions thermiques pouvant être rencontrées en service par les équipements embarquant la technologie « frittage d'argent ». Ces équipements, principalement utilisés en aéronautique, pourront être soumis à des températures très froides à des altitudes élevées et très chaudes à cause de la dissipation thermique lors qu'ils seront en fonctionnement ou à cause de l'environnement dans lequel ils seront placés (proche des moteurs, des disques de freins, etc...). A haute et basse températures, des paliers longs sont utilisés afin, encore une fois, de se rapprocher au maximum de la réalité. Par exemple, un moteur d'avion restant généralement en marche pendant plusieurs heures, l'électronique placée à proximité doit être capable d'endurer des températures élevées pendant longtemps sans être détériorée. De même, un circuit électrique contrôlant le système de freinage peut rester dans une atmosphère froide pendant tout un vol.

A t_0 et après avoir subi un certain nombre de cycles de vieillissement, la tenue mécanique des assemblages de composants est testée à l'aide d'un essai de cisaillement (effectué selon la norme MIL-STD-883J dans toute la thèse).

Lors d'un essai de cisaillement, présenté à la figure 2-15, un outil vient pousser à vitesse constante sur le bord du composant à tester. Du début du test jusqu'à la rupture, la force que la machine doit appliquer sur le composant pour conserver une vitesse d'avance constante est enregistrée. Cette force croît d'abord jusqu'à un maximum puis décroît jusqu'à la rupture. La valeur maximale atteinte est appelée force d'arrachement du composant en test de cisaillement et caractérise la tenue mécanique de l'assemblage.

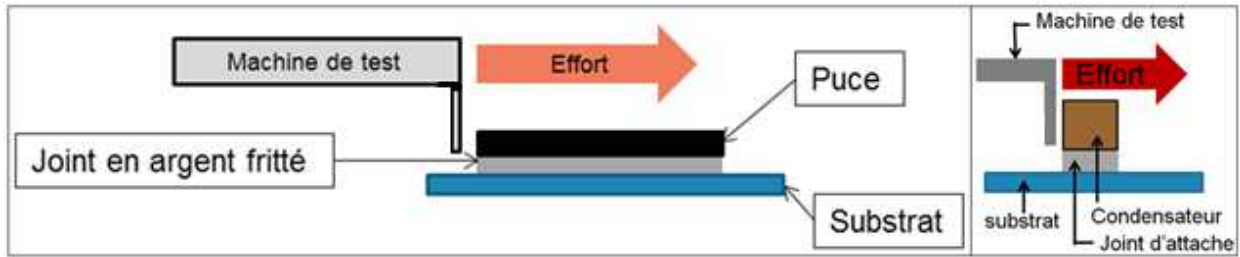


Figure 2 - 15 : Principe de l'essai de cisaillement

3.3. Analyse de défaillance des assemblages de condensateurs

La figure 2-16 présente les résultats des essais de cisaillement à t_0 et au bout de 250 cycles de vieillissement sur 7 condensateurs 0805, 7 condensateurs 1206 et 2 puces en silicium de 2,7mmx3,2mm.

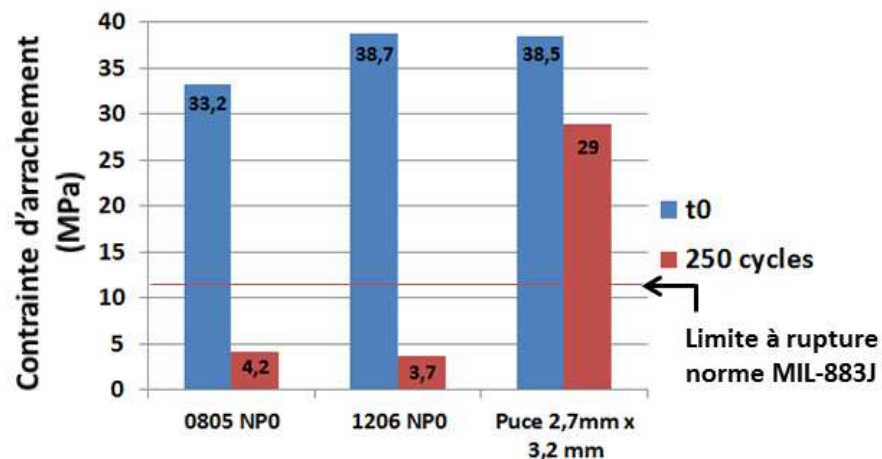


Figure 2 - 16 : Contraintes d'arrachement en essais de cisaillement pour des condensateurs et des puces en silicium assemblés par un procédé de frittage "standard" (recommandé par le fabricant de pâte à fritter). Les contraintes d'arrachement ont été calculées à partir des résultats des essais de cisaillement et par mesure de la surface du faciès de rupture à la loupe binoculaire.

La figure 2-16 montre une nette dégradation de la tenue mécanique des condensateurs assemblés par un procédé de frittage « standard » au bout de 250 cycles de vieillissement. Après vieillissement, le mode de rupture des condensateurs en test de cisaillement est toujours le même : le joint d'attache rompt au niveau des fissures existant à sa base (figure 2-17). L'observation des faciès de rupture montre que des résidus de joint d'attache sont présents sur la métallisation du substrat (figure 2-18). Cela indique que la rupture des joints d'attache des condensateurs après vieillissement est cohésive.

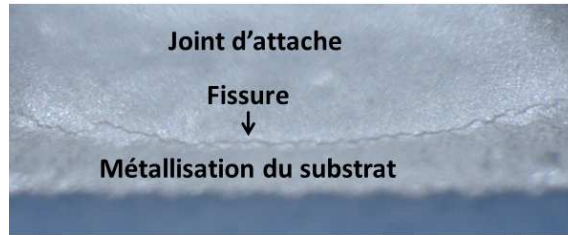


Figure 2 - 17 : Exemple de fissuration à la base des joints d'attache des condensateurs (vue de dessus)

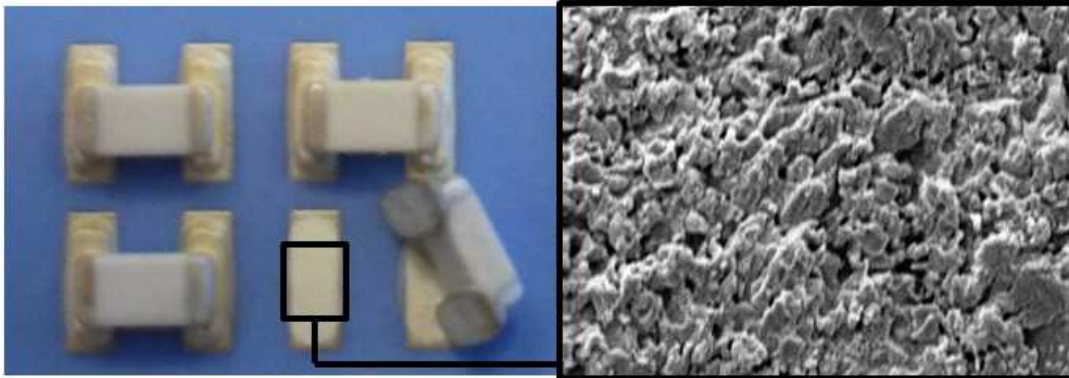


Figure 2 - 18 : Mode de rupture des condensateurs assemblés par un procédé de frittage « standard » et ayant subi 250 cycles $-65^{\circ}\text{C} / +250^{\circ}\text{C}$

Le vieillissement prématuré décrit précédemment est observé sur tous les condensateurs mais pas sur les puces. Or, ce vieillissement plus rapide des joints d'attache des condensateurs par rapport à ceux des puces peut être expliqué par le fait que, lors des cycles de vieillissement, les joints d'attache des condensateurs sont soumis à des contraintes thermomécaniques plus fortes et plus homogènes que celles des puces en silicium. En effet, l'écart de coefficient de dilatation entre le substrat en alumine et un condensateur est de $4,4 \text{ ppm.K}^{-1}$ alors qu'il n'est que de $3,8 \text{ ppm.K}^{-1}$ avec une puce en silicium. De plus, la géométrie des condensateurs accentue les contraintes dans les joints d'attache de ces composants par rapport à une puce : la partie centrale des condensateurs exerce un effort thermomécanique important sur des joints d'attache qui ont une surface petite par rapport à la taille du composant.

4. Mise en place d'un profil thermique de frittage « haute température »

4.1. Description du profil thermique « haute température »

Afin de pallier le problème de vieillissement prématuré des condensateurs assemblés par un procédé de frittage « classique », un procédé de frittage, spécifique aux condensateurs, a été développé (ce procédé a donné lieu au dépôt d'un brevet [10]).

L'objectif du procédé de frittage des condensateurs est de densifier les joints en argent fritté en portant l'assemblage à plus haute température que le procédé de frittage « classique », ce qui permet, selon le procédé développé, une réduction du taux de porosité de l'argent fritté dans le but de le rendre plus résistant à l'usure par fatigue.

La figure 2-19 décrit le profil de température appliqué lors de la mise en œuvre du procédé d'assemblage spécifique aux condensateurs.

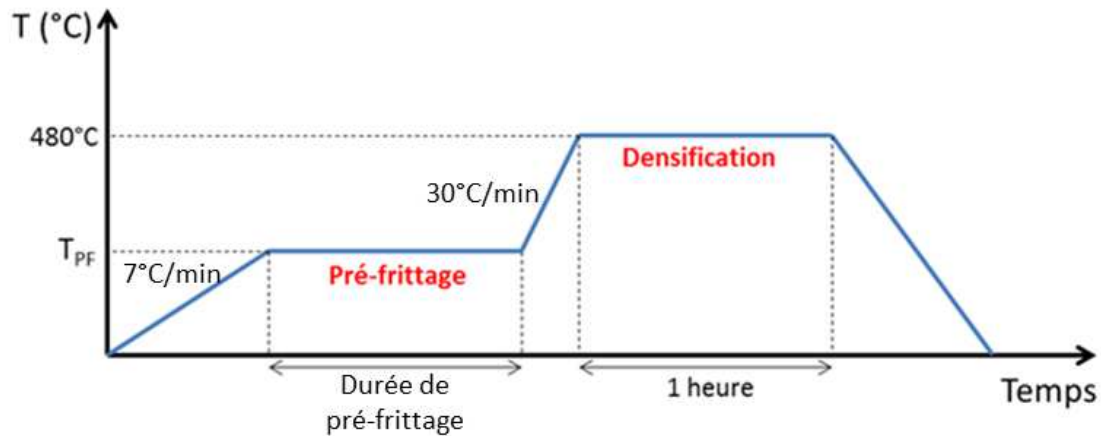


Figure 2 - 19 : Profil thermique de frittage des condensateurs

Le procédé décrit par la figure 2-19 comprend 2 étapes : une étape à basse température nommée pré-frittage et une étape à haute température nommée étape de densification. Dans toute la suite de cette thèse, l'étape de densification sera toujours effectuée à 480°C pendant une heure alors que plusieurs conditions de pré-frittage, résumées dans le tableau 2-2, seront utilisées.

	Temps	Température (°C)
Pré-frittage n°1	20 min	200°C
Pré-frittage n°2	1 h	250°C
Pré-frittage n°3	5 h	300°C

Tableau 2 - 2 : Présentation des 3 conditions de pré-frittage utilisées dans la suite de la thèse

Dans le chapitre 3, l'influence des conditions de pré-frittage sur la porosité en fin de procédé sera étudiée. Dans tous les cas étudiés, la rampe de montée en température d'avant pré-frittage est de 6°C/min et la rampe de montée en température d'avant densification est de 30°C/min. Pour des raisons pratiques (changement de four, mesures, etc...), il peut y avoir un retour à la température ambiante entre le pré-frittage et l'étape de densification.

L'application d'un procédé de frittage « haute température » est rendue possible par le fait que les condensateurs peuvent résister (à court terme) à des températures bien plus élevées que les puces. Lors de l'utilisation de ce procédé pour l'assemblage d'un circuit complexe, afin d'éviter d'abîmer les puces, celles-ci sont assemblées dans un deuxième temps, après les condensateurs, par un procédé de frittage « classique ».

4.2. Utilité de l'étape de pré-frittage

Le but de l'étape de pré-frittage est de consolider l'assemblage avant l'étape de densification. Si l'étape de pré-frittage est sautée ou effectuée à trop basse température et/ou pendant une durée trop courte, l'étape de densification permet tout de même la densification des joints d'attache. Toutefois, l'assemblage n'ayant pas été consolidé, le rétreint brutal et les contraintes thermomécaniques provoquent des décohésions et des fissurations des joints d'attache, notamment au niveau des interfaces avec le substrat et les composants.

La figure 2-20 montre les photos de joints en argent ayant été frittés grâce à un profil thermique constitué d'une rampe de 30°C/min suivie d'un palier d'une heure à 480°C (pas de pré-frittage). Ces joints en argent présentent de nombreuses fissures et décohésions.

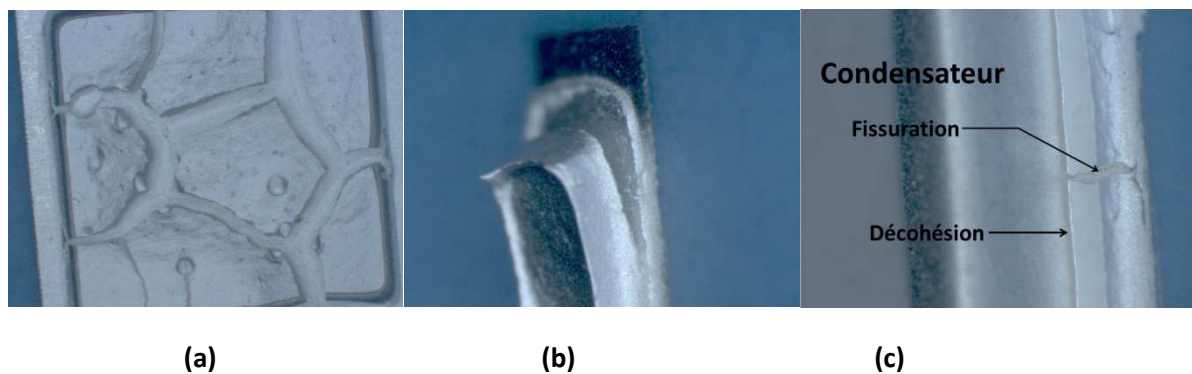


Figure 2 - 20 : Effets d'une étape de densification sans pré-frittage préalable (a) fissuration d'un dépôt d'argent fritté (b) décohésion d'un joint en argent fritté (c) décohésion et fissuration du joint d'attache en argent fritté d'un condensateur

La présence d'une étape de pré-frittage est donc indispensable pour obtenir des joints dépourvus de défaut et de fissuration.

4.3. Perte de masse du matériau d'attache au cours du procédé

Quelques grammes de pâtes à fritter 1 et 2 ont été déposés sur deux substrats en alumine distincts. Les masses déposées ont été pesées, puis recuites à 250°C pendant une heure, repesées puis mises au four à 480°C pendant 1h puis encore repesées.

Dans le but de reproduire au mieux le procédé décrit au paragraphe 4.1, la rampe de 6°C/min avant le palier à 250°C et la rampe de 30°C/min avant le palier à 480°C ont été respectées. En effet, l'intérêt de cet essai par rapport aux essais de DSC/TGA présentés précédemment est de quantifier les pertes de masse des différentes pâtes dans les conditions thermiques réellement appliquées lors d'assemblages de composants électroniques par frittage d'argent (ce n'avait pas été le cas lors des essais de DSC/TGA puisque seule une rampe de température de 10°C/min avait été appliquée aux 2 pâtes).

Par la suite, afin d'éliminer tous les solvants des deux pâtes, les deux échantillons ont été portés à 900°C pendant 5 heures. A l'issue de ce dernier traitement thermique, les deux échantillons ont été pesés une quatrième et dernière fois et il a été considéré que les masses mesurées correspondaient à la masse d'argent contenue dans chaque pâte. Cela permet de calculer la fraction massique de solvants initialement contenue dans chaque pâte (10% de solvants dans la pâte 1 et 12% dans la pâte 2).

Le tableau 2-3 récapitule les résultats de toutes les pesées. Les pertes de masse sont calculées en pourcentages par rapport à la masse totale initiale des échantillons et par rapport à la masse initiale de solvants contenus dans chaque échantillon.

	Pâte à fritter n°1		Pâte à fritter n°2	
	Masse totale	Masse solvants	Masse totale	Masse solvants
t_0	5,647 g	0,5675 g (≈10% de m_t)	7,659 g	0,9223 g (≈12% de m_t)
Après 1h à 250°C	- 9,976%	- 99,26 %	-11,46%	-95,18%
Après 1 h à 480°C	-10,03%	-99,83%	-12,02%	-99,79%
Après 5 h à 900°C	-10,05%	-100% (hypothèse)	-12,04%	-100% (hypothèse)

Tableau 2 - 3 : Synthèse des pertes de masse de 2 pâtes à fritter à la suite de divers recuits (précision sur les masses mesurées 0,1 mg) – Les pourcentages sont toujours des pourcentages de la masse initiale

A l'issue du palier à 250°C, la quasi intégralité du solvant de la pâte n°1 a été éliminée alors que seulement 95% des solvants de la pâte 2 ont été éliminés. Par conséquent, dans les joints d'attache de composants électroniques fabriqués à partir de la pâte 2 en utilisant un profil thermique de frittage « standard », il reste des résidus de solvants. Ces résidus pourraient éventuellement nuire au bon contact des particules d'argent et donc au frittage. En outre, les résultats de ces mesures de

pertes de masse, confirment ceux des analyses DSC/TGA : les solvants de la pâte 2 sont plus difficilement éliminés que ceux de la pâte 1.

Enfin, comme cela a déjà été souligné, les mesures présentées dans le tableau 2-3 permettent d'estimer la teneur massique en solvants des pâtes 1 et 2. Cette estimation est même plus précise que celles obtenues avec les analyses TGA du paragraphe 1.1 car les quantités de pâtes étudiées sont plus importantes.

4.4. Texture cristallographique à l'issue du procédé de report des condensateurs

L'EBS (Electron Back Scattered Diffraction) est une analyse donnant des informations sur l'orientation cristallographique des grains d'un échantillon. Toutefois, ce type d'analyse ne peut être mené sur un matériau trop écroui. En effet, l'écrouissage déforme la structure cristallographique des matériaux ce qui gêne la diffraction des électrons.

L'argent étant un métal relativement mou, il est fortement écroui en surface lorsqu'il est préparé par polissage mécanique. Une telle préparation ne convient donc pas pour l'observation à la caméra EBS. Pour effectuer une analyse EBS, un polissage ionique (avec des ions Ar^+) doit être effectué après le polissage mécanique. Ce type de polissage permet de retirer la couche d'argent écroui laissée en surface par le polissage mécanique.

Par ailleurs, une analyse EBS ne peut être effectuée que sur une surface plane. Or, lorsqu'un polissage ionique est effectué sur un échantillon très poreux, soit il se forme des crêtes entre les pores de l'échantillon, soit la résine d'enrobage imbibée dans la porosité fond. Cette technique de préparation est donc difficilement applicable à un échantillon très poreux. Par conséquent, dans ce paragraphe, seule l'analyse EBS d'un échantillon fritté selon le procédé spécifique aux condensateurs (pré-frittage : 1h à 250°C / densification : 1h à 480°C) a été réalisée. Cette analyse est présentée à la figure 2-21. Sur l'image, deux échelles sont superposées : une échelle en couleur indiquant l'orientation des grains d'argent et une échelle en niveaux de gris indiquant l'indice de confiance de la détection de la diffraction. Ainsi, les zones apparaissant en noir ou très grisées sont les zones où la caméra EBS n'a pas pu détecter de diffraction ou en a détecté de manière très incertaine (zones non indexées). Les zones très colorées sont les zones où la caméra EBS a détecté de la diffraction avec un bon indice de confiance [11]. La transition entre zone grisée et zone colorée se fait environ pour un indice de confiance de 0,8.

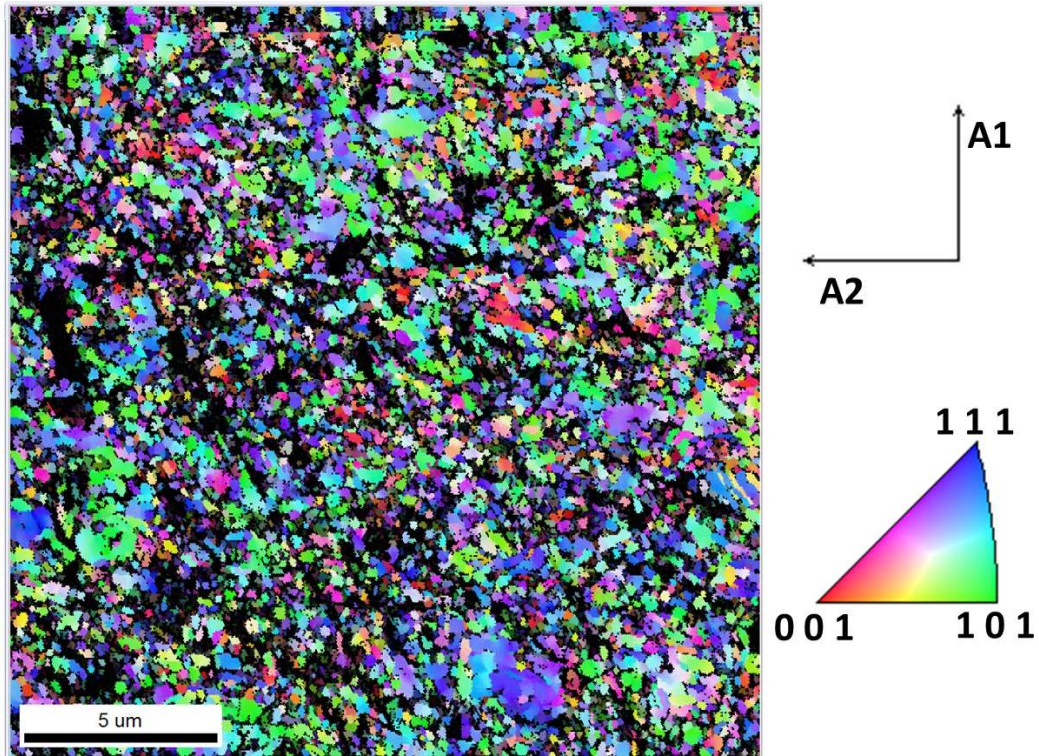


Figure 2 – 21 : Figure de pôle inverse obtenue par EBSD couplée avec une cartographie de l'indice de confiance en niveaux de gris

Malgré une longue préparation par polissage ionique (1 heure) avec des conditions appropriées (tilt 60°, 4keV, 200μA, 15tr/min sur appareil Gatan PECS 682), les zones non indexées restent relativement nombreuses. Ces zones correspondent soit à des zones sur lesquelles la couche d'argent écroui n'aurait pas été totalement retirée par polissage ionique, soit à des pores, soit à des zones où il y a du relief. En effet, selon l'orientation des grains, localement, le polissage ionique n'érode pas l'argent partout à la même vitesse. Cela peut être la cause de l'apparition de relief sur le matériau et peut donc gêner l'acquisition EBSD. La figure 2-22 illustre certains des éléments microstructuraux pouvant expliquer les difficultés rencontrées lors de l'acquisition EBSD.

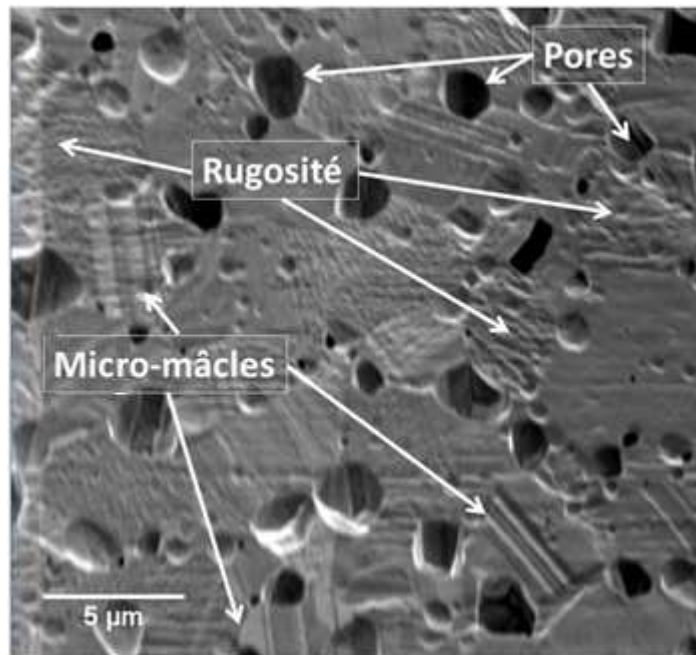


Figure 2 - 22 : Eléments microstructuraux expliquant la présence de nombreuses zones non indexées sur la figure de pôle inverse (figure 2-21)

L'acquisition EBSD présentée dans ce paragraphe ne permet pas de faire une étude précise de la taille des grains de l'échantillon étudié. En effet, certains grains peuvent être traversés par une zone écrouie ce qui, sur la figure 2-21, les scinde en plusieurs morceaux. Par conséquent, une telle étude sous-estimerait certainement la taille des grains.

Toutefois, la figure 2-21 donne une idée de la texture cristallographique de l'échantillon étudié. En effet, la répartition relativement aléatoire de la couleur des grains laisse penser que l'échantillon est isotrope ou de faible anisotropie. Cette observation semble confirmée par la figure de pôle également obtenue par EBSD sur le même échantillon (mais sur un champ plus large) et présentée à la figure 2-23. Ce résultat semble logique puisque, avant frittage, les grains de poudre agglomérés sont libres de s'orienter aléatoirement.

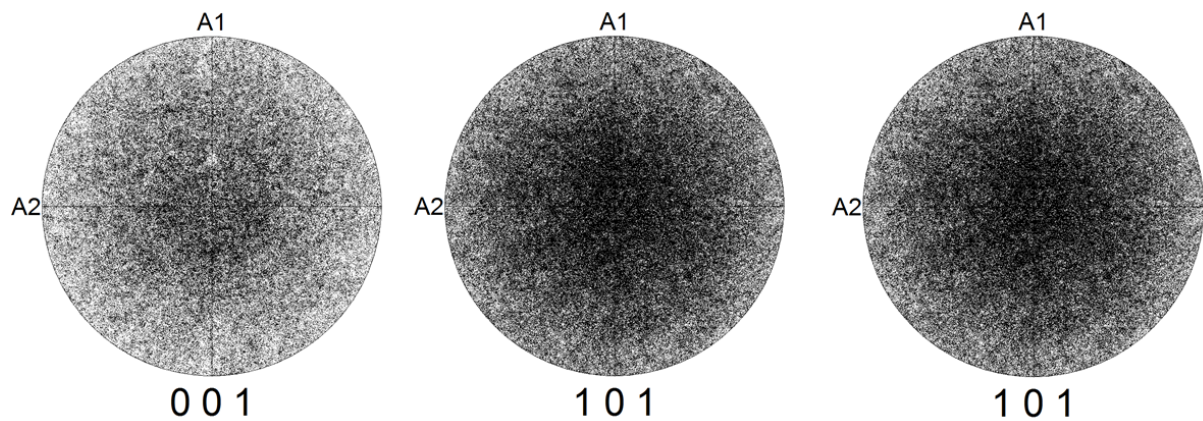


Figure 2 - 23 : Figures de pole – Projection stéréographique des orientations cristallines mesurées par EBSD sur le joint d'attache d'un condensateur

5. Intégrité des condensateurs après un profil thermique de frittage « haute température »

Le procédé de frittage « haute température » mis en place pour assembler les condensateurs en céramique n'est pas applicable à tous les composants car les températures mises en jeu endommageraient certains types de composants. En revanche, l'hypothèse a été faite que le profil thermique du procédé décrit au paragraphe 4 ne risquait pas d'endommager les condensateurs en céramique. Le but de ce paragraphe est de vérifier cette hypothèse.

Les condensateurs NPO utilisés pour faire ces tests électriques sont de marque TEMEX, de capacité nominale 4,7nF +/-2% et de taille 1812. La tension de polarisation maximale de ces condensateurs indiquée par le fabricant est de 63V. Ces condensateurs ont été testés soit à l'état neuf, soit après avoir été recuits 1 heure à 480°C, soit après avoir été recuits 2 heures à 800°C.

Afin d'être testés électriquement, les condensateurs doivent pouvoir être connectés à l'appareil de mesure (Keysight E4990A impedance analyser). Par conséquent, des fils électriques ont été brasés sur les électrodes des condensateurs (voir figure 2-24).

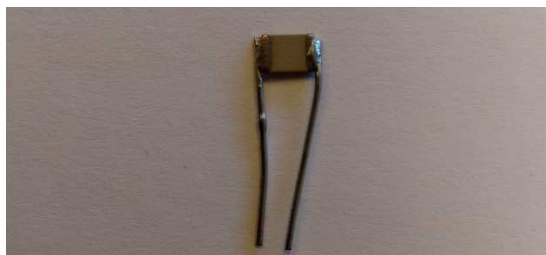


Figure 2 - 24 : Montage permettant d'effectuer les tests électriques sur les condensateurs

Les fils électriques brasés aux bornes des condensateurs sont susceptibles de créer des inductances parasites qui peuvent perturber les mesures. Toutefois, les effets parasites sont d'autant plus forts que la fréquence du courant utilisé lors des essais est élevée. Afin de déterminer à partir de quelle fréquence du courant les inductances parasites ne deviennent plus négligeables, l'impédance complexe du montage décrit à la figure 2-24 a été mesurée. La capacité et la phase en fonction de la fréquence ont été déduites de cette mesure et sont présentées à la figure 2-25.

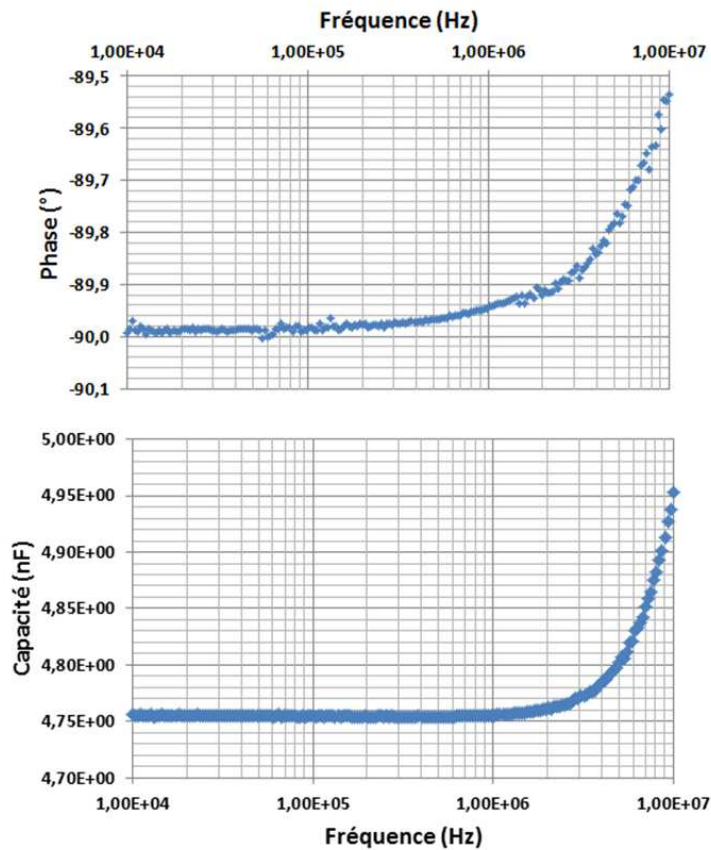


Figure 2 - 25 : Mesure de la phase et de la capacité en fonction de la fréquence (à 1,5V) d'un condensateur neuf avec le montage de la figure 2-24

L'impédance complexe d'un condensateur est donnée par l'équation 2-1

$$Z = \frac{1}{jC\omega} \quad \text{Equation 2 - 1}$$

où j est le nombre de Hamilton, C la capacité du condensateur et ω est la fréquence angulaire (ou pulsation du signal).

Lorsqu'une tension alternative est imposée aux bornes d'un condensateur, le déphasage φ entre la tension et le courant est donné par :

$$\varphi = \arg(Z) = \arg\left(\frac{1}{j}\right) = \arg(-j) = -90^\circ$$

Le déphasage induit par un condensateur idéal est de -90° .

Sur la figure 2-25, il est visible qu'aux hautes fréquences, le montage utilisé (condensateur céramique et fils) ne se comporte plus du tout comme un condensateur idéal : au-delà de 10^6 Hz, la phase devient significativement plus élevée que -90° et la capacité sort des tolérances indiquées par le constructeur. Afin de ne pas être faussées par les effets parasites, les mesures qui suivent ont été effectuées à 10^5 Hz.

La figure 2-26 présente la mesure de capacité de 3 condensateurs en fonction de la tension : un condensateur neuf (non recuit), un condensateur recuit 1 heure à 480°C et un condensateur recuit 2 heures à 800°C .

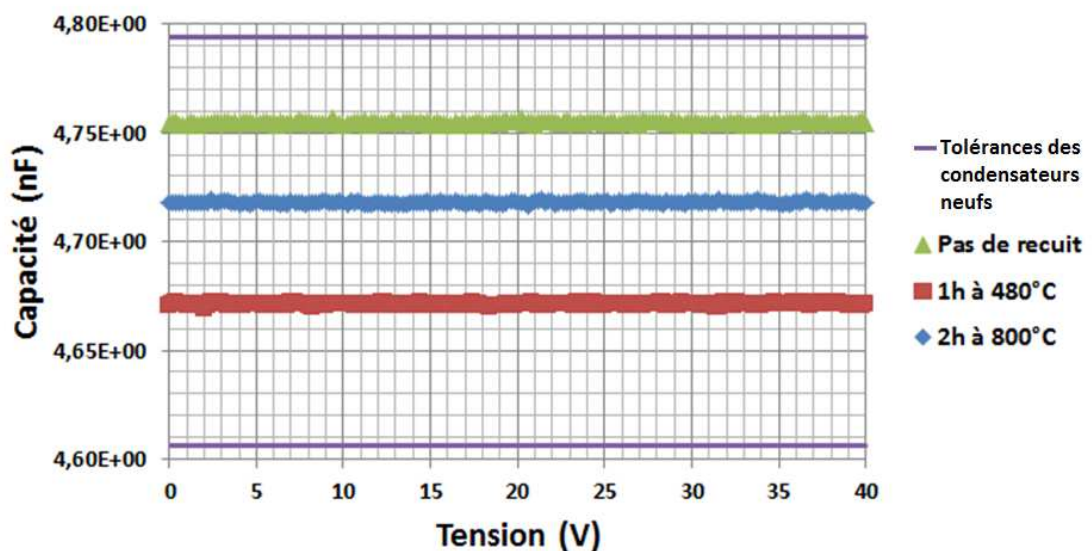


Figure 2 - 26 : Mesures de la capacité de 3 condensateurs ayant subi différents recuits en fonction de la tension (10^5 Hz) – Les barres violettes représentent les tolérances sur les condensateurs neufs

Quel que soit le condensateur testé, la valeur de la capacité ne varie pas en fonction de la tension appliquée aux électrodes des condensateurs. Cela laisse supposer qu'aucun des condensateurs n'est significativement endommagé. Etant donné que la tension de polarisation maximale des condensateurs utilisés est de 63V, les mesures de la figures 2-26 auraient pu être menées jusqu'à 63V. Toutefois, l'impédance-mètre utilisé ne permettait pas de monter jusqu'à des valeurs de tension aussi élevées.

Par ailleurs, sur la figure 2-26, la tolérance donnée par le fabricant sur la capacité des condensateurs est représentée par les traits violets. Or, la capacité d'aucun des condensateurs testé ne sort de cet intervalle de tolérance. Cela semble montrer que les recuits effectués sur 2 des 3 condensateurs testés n'ont pas fait significativement dériver les caractéristiques de ces composants. De plus, le fait que le condensateur neuf ait une capacité supérieure à celui recuit 2 heures à 800°C alors que le condensateur recuit une heure à 480°C a une capacité inférieure à celui recuit 2 heures à

800°C semble également indiquer que les recuits n'ont pas d'influence sur la valeur des capacités des condensateurs.

Un condensateur réel peut être modélisé par la mise en parallèle d'un condensateur idéal et d'une résistance R_0 (figure 2-27).

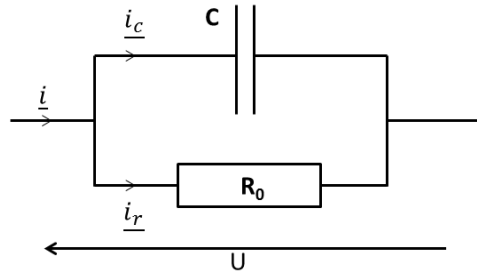


Figure 2 - 27 : Schéma électrique simplifié d'un condensateur réel

D'après le schéma de la figure 2-2 :

$$\underline{i} = \underline{i}_r + \underline{i}_c = \frac{U}{R_0} + jC\omega U \quad \text{Equation 2 - 2}$$

Le courant complexe de l'équation 2-2 peut être représenté graphiquement par le schéma de la figure 2-28.

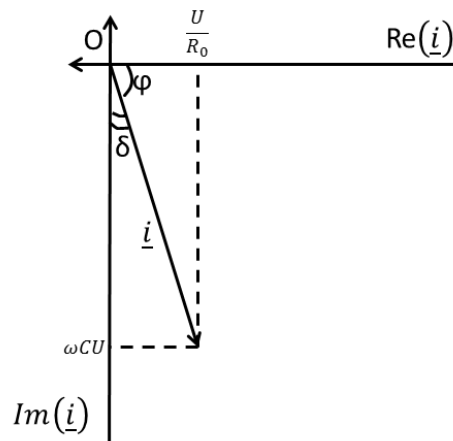


Figure 2 - 28 : Représentation graphique du courant complexe

Par conséquent :

$$|\tan \delta| = \frac{|i_r|}{|i_c|} = \frac{1}{R_0 C \omega} \quad \text{Equation 2 - 3}$$

En régime alternatif, le $\tan \delta$ caractérise la proportion de courant de fuite traversant le diélectrique par rapport au courant total traversant le condensateur. Plus $\tan \delta$ est petit, meilleur est la qualité du diélectrique. D'après [12], un diélectrique doit avoir une valeur de $\tan \delta$ comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} .

La figure 2-29 présente la mesure du $\tan \delta$ (en valeur absolue) de 3 condensateurs : un neuf, un recuit une heure à 480°C et un recuit 2 heures à 800°C .

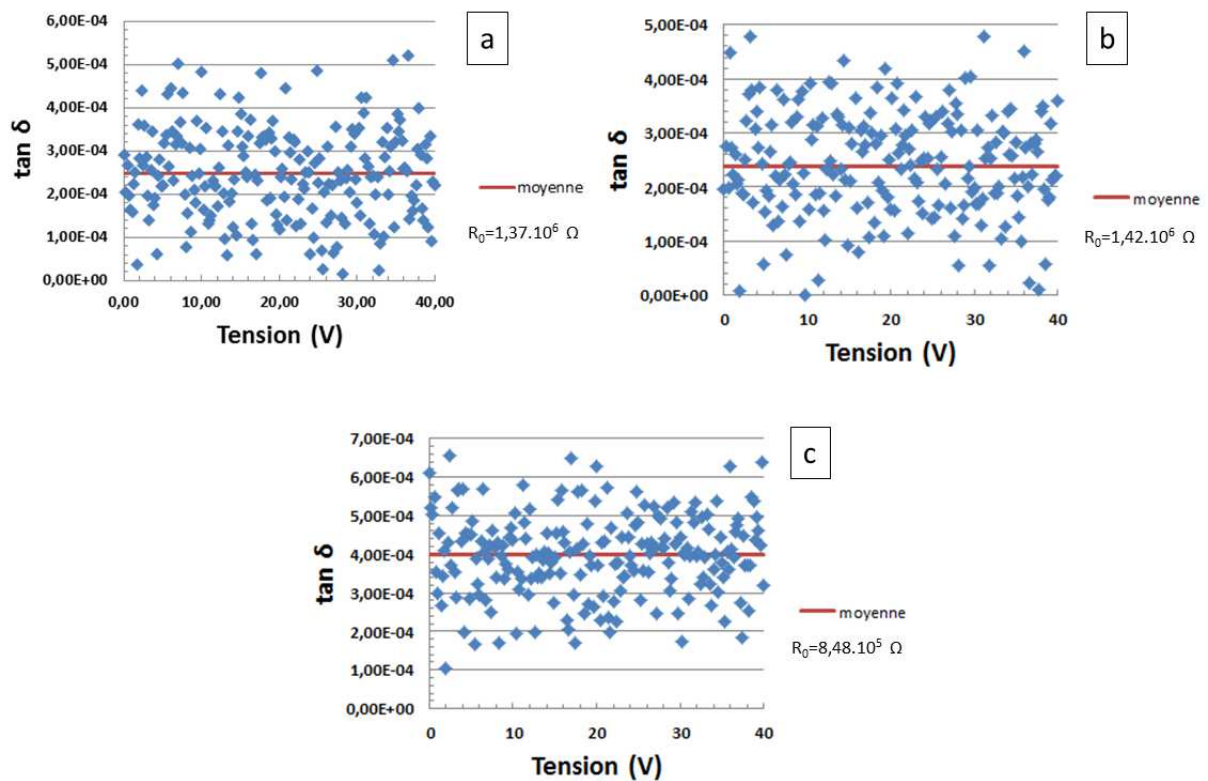


Figure 2 - 29 : Mesure du $\tan \delta$ à 10^5 Hz en fonction de la tension (a) d'un condensateur neuf (b) d'un condensateur recuit 1 heure à 480°C (c) d'un condensateur recuit 2 heures à 800°C - Le calcul de la résistance d'isolement à partir de $\tan \delta$ est donné à droite des graphes

Globalement, il ne semble pas y avoir d'évolution notable du $\tan \delta$ avec l'augmentation de la tension appliquée aux bornes des différents condensateurs. Toutefois cela est difficile à déterminer avec précision étant donné la forte dispersion des mesures. En moyenne, sur la plage $[0\text{V} ; 40\text{V}]$ le $\tan \delta$ du condensateur neuf est de $2,48 \cdot 10^{-4}$, celui du condensateur recuit 1 heure est de $2,39 \cdot 10^{-4}$ et celui du condensateur recuit 2 heures à 800°C est de $4,00 \cdot 10^{-4}$. Ces valeurs sont de bonnes valeurs de

tan δ [12] et aucun des recuits n'a fortement dégradé le diélectrique. Il semblerait toutefois que le recuit de 2 heures à 800°C ait très légèrement fait augmenter le tan δ du diélectrique. Ce constat a été fait au cours de plusieurs mesures utilisant des longueurs de fils de connexion différentes et des condensateurs différents. La légère augmentation du tan δ pour les condensateurs recuits 2 heures à 800°C ne semble donc pas imputable aux effets parasites. Toutefois, pour en être certain, il faudrait refaire la mesure avec un montage n'induisant aucun effet parasite (montage utilisant des câbles coaxiaux, un boîtier et des pointes assurant le contact avec les électrodes des condensateurs). Quoiqu'il en soit, pour les condensateurs recuits 2 heures à 800°C, l'augmentation du tan δ , si elle existe, est si faible qu'elle n'est pas gênante pour une utilisation conventionnelle des condensateurs.

Des mesures de courant de fuite ont également été menées en régime continu. Pour cela, une tension de polarisation de 63V a été appliquée aux différents condensateurs et le courant les traversant a été mesuré en fonction du temps. Les résultats de ces mesures sont présentés à la figure 2-30.

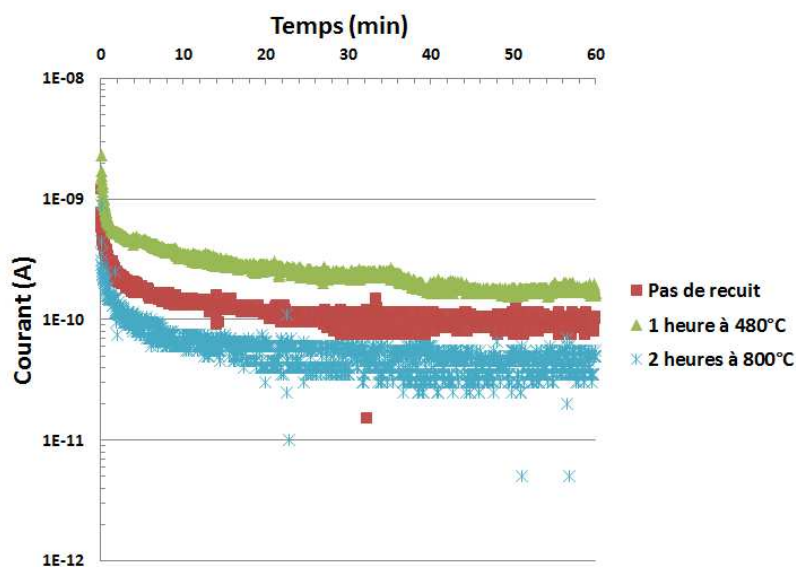


Figure 2 - 30 : Mesure du courant de fuite à travers le diélectrique de 3 condensateurs polarisé à 63V

Sur la figure 2-30, après une décroissance rapide, le courant traversant les condensateurs se stabilise autour de 10^{-10} A. Cette valeur stabilisée du courant est considérée comme étant le courant de fuite à travers le diélectrique. Les mesures de la figure 2-30 permettent de déterminer que les résistances d'isolement en courant continu des trois condensateurs sont comprises entre $3,5 \cdot 10^{11} \Omega$ et $1,6 \cdot 10^{12} \Omega$. D'après la référence [12] ces valeurs de résistances d'isolement sont tout à fait acceptables. Les mesures de courant de fuite de la figure 2-30 montrent donc, comme les essais précédents, que les deux recuits effectués ne semblent pas avoir endommagé le diélectrique des condensateurs.

Il est à noter que les écarts de courants d'un condensateur à l'autre n'ont pas vraiment de sens puisque si les mêmes mesures sont refaites avec d'autres condensateurs (ayant subi les mêmes recuits), les résultats peuvent légèrement varier et la « hiérarchie » entre condensateurs n'est pas nécessairement respectée. En revanche, dans l'ensemble, le même ordre de grandeur de résistances d'isolement que précédemment est mesuré.

Enfin, il doit être souligné que, les résistances parasites en série avec les condensateurs étant très faibles, la charge de ceux-ci est quasi instantanée. La décroissance au début des courbes de la figure 2-30 est due à des phénomènes liés au diélectrique (relaxation, stockage de charges, etc...).

L'ensemble des mesures électriques effectuées dans le paragraphe 5 de ce chapitre montre clairement qu'il n'est pas contre-indiqué de porter les condensateurs multicouches en céramique à des températures plus élevées que celles utilisées pour assembler les autres composants.

Après avoir sélectionné, grâce à des analyses thermiques, une pâte à fritter préférée parmi deux pâtes commerciales, un procédé de frittage « haute température » original a été mis en place afin de réduire le taux de porosité des joints d'attache en argent fritté des condensateurs. Pour vérifier l'efficacité de ce procédé, des moyens de mesure du taux de porosité de l'argent doivent être mis en place. Cela est l'objet du chapitre suivant. Par ailleurs, le chapitre 3 sera également l'occasion d'évaluer l'impact des conditions de pré-frittage sur le taux de porosité de l'argent.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] G. Bai, «Low-Temperature Sintering of Semiconductor Device Interconnection (PhD thesis),» Blacksburg, Virginia, October 2005.
- [2] J. GRENET et B. LEGENDRE, «Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC),» *Techniques de l'ingénieur*, n° 1P1205 v1, 2010.
- [3] E. WIRTH, F. GUITTENY et C. MATHONAT, «Thermogravimétrie,» *Techniques de l'ingénieur*, n° 1P1260 v3, 2014.
- [4] T. Maeder, «Introduction aux pâtes / encres de sérigraphie en technologie des couches épaisses (cours),» EPFL, 03 02 2008. En ligne : http://lpm.epfl.ch/files/content/sites/lpm/files/shared/documents/couches_epaisses/base/Encres_serigraphie-introduction-080203.pdf. [Accès le Octobre 2015].
- [5] « Institut für Angewandte Physik : Vapor pressure calculator,» En ligne : https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure. [Accès le janvier 2017].
- [6] M. Singh, T. Ohji, R. Asthana et S. Mathur, *Ceramic Integration and Joining Technologies: From Macro to Nanoscale* (livre).
- [7] M. Arjmand, C. Knee, H. Leion et T. Mattisson, «Standard Enthalpy of Formation of CuAl₂O₄ Revisited,» *Chemical Engineering Communications*, vol. 202, n° 15, pp. 694-697, 2015.
- [8] C.-J. J. Yi-Hsin Pao, J. M. Hu, V. A. Jairazbhoy, K. McMillan et X. Song, «Standoff controlled interconnection». USA Brevet US 5931371 A, 16 Janvier 1996.
- [9] H. Charles et G. Clatterbaugh, «Solder Joint Reliability — Design Implications From FiniteElement Modeling and Experimental Testing,» *Journal of Electronic Packaging*, vol. 112, n° 12, pp. 135-146, 1990.
- [10] T. Geoffroy, J.-C. Riou et E. Bailly, «Procédé d'assemblage par frittage d'argent sans pression». Brevet PCT/EP2016/071866, 15 septembre 2015.
- [11] T. BAUDIN, «Analyse EBSD- Principe et cartographies d'orientations,» *Techniques de l'ingénieur*, n° 1M4138 v1, 2010.
- [12] A. Tilmatine, «Cours sur les matériaux diélectriques (chapitre 7),» En ligne : www.univ-sba.dz/fsi/downloads/ETL437-Chapitre_7.pdf. [Accès le Octobre 2016].
- [13] Académie de Montpellier, «ABECEDAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE - TEMPERATURES D'EBULLITION,» En ligne : <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/EBULLITION.html>. [Accès le Décembre 2016].

Chapitre 3 : Impact du profil de température de frittage sur la microstructure de l'argent fritté

Comme cela a été évoqué dans le chapitre précédent, la réduction de la porosité dans les joints d'attache des composants électroniques est une solution envisageable pour améliorer leur tenue en fatigue thermomécanique. Il est donc important d'optimiser le profil thermique appliqué aux assemblages lors du procédé de frittage afin de minimiser la porosité de l'argent. Toutefois, cela implique de savoir mesurer avec précision la porosité de l'argent fritté. Ces deux axes de recherche sont les principaux thèmes de ce chapitre.

1. Etude dilatométrique du frittage d'argent

Un dilatomètre est un appareil d'analyse thermique complémentaire de ceux mis en œuvre au chapitre précédent. Il permet de mesurer le rétreint d'un échantillon d'argent, c'est-à-dire le rétrécissement de ses dimensions, au cours du frittage. Le rétreint étant la conséquence de l'élimination de la porosité, sa mesure donne une bonne idée de la densification de l'échantillon.

1.1. Protocole expérimental

Comme la pâte d'argent ne peut être directement introduite dans le dilatomètre, des pastilles d'argent ont été moulées puis pré-frittées 20 min à 200°C (figure 3-1).

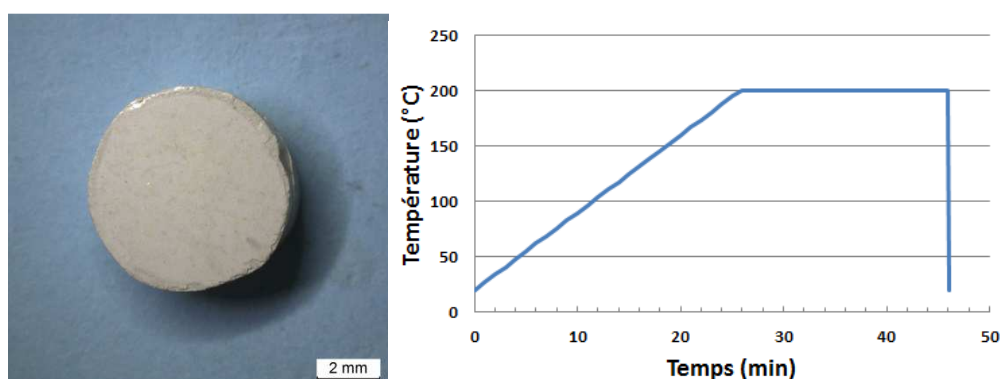


Figure 3 - 1 : Pastille d'argent pré-frittée utilisée lors des essais de dilatométrie et profil de pré-frittage

Après l'étape de pré-frittage, les pastilles ont été usinées de sorte que leurs deux faces opposées soient parallèles. Après usinage, leur épaisseur était d'environ 2 mm et leur diamètre de

6mm. Des pastilles d'épaisseur plus importante n'ont pu être fabriquées car lorsque des volumes trop importants de pâte d'argent sont frittés, les solvants de la pâte s'évacuent difficilement et forment des « voids » (trous de l'ordre du millimètre) dans la pastille.

L'épaisseur exacte des pastilles est ensuite mesurée à l'aide d'un appareil de mesure de hauteur placé sur un marbre puis les pastilles sont introduites dans un dilatomètre (SETARAM TMA 92). Le principe de fonctionnement de ce dilatomètre est schématisé sur la figure 3-2. L'intérêt des dilatomètres verticaux est que la force appliquée sur la pastille peut être très faible, ce qui dans notre cas évite de fausser les mesures de frittage par la charge appliquée.

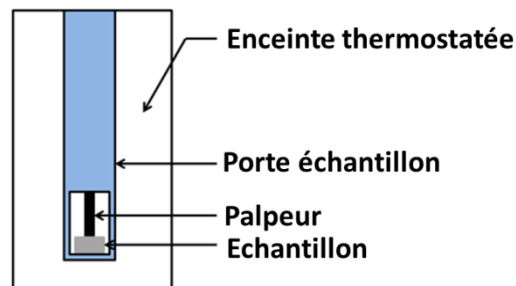


Figure 3 - 2 : Principe de fonctionnement du dilatomètre

Par ailleurs, les pastilles utilisées lors des essais dont les résultats sont présentés au paragraphe 1.3 ont toutes été pré-frittées en même temps, dans la même étuve afin que leurs différences de comportement dilatométrique ne puissent être attribuées à une différence de pré-frittage.

1.2. Incertitudes sur la mesure

Le calcul du rétreint se fait selon l'équation 3-1 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_i} \quad \text{Equation 3 - 1}$$

où Δh est la variation d'épaisseur de la pastille et h_i est l'épaisseur initiale de la pastille

L'erreur relative commise sur la mesure du rétreint se calcule selon l'équation 3-2 :

$$\frac{err \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{err \Delta h}{\Delta h} + \frac{err h_i}{h_i} \quad \text{Equation 3 - 2}$$

où $err \varepsilon$, $err \Delta h$ et $err h_i$ sont respectivement les erreurs absolues sur ε , Δh et h_i .

$Err \Delta h$ dépend de la précision du dilatomètre et est typiquement de 1 μm .

h_i est mesuré à l'aide d'un appareil de mesure de hauteur placé sur un marbre. Sa précision est de $10\mu\text{m}$ mais étant donné que la variation d'épaisseur d'un point à un autre de la pastille est de $20\mu\text{m}$, $err h_i$ est considérée comme étant égale à $20\mu\text{m}$.

L'épaisseur des pastilles d'argent fritté utilisées est d'environ 2 mm. Pour un rétreint de 10%, Δh est donc environ égale $200\mu\text{m}$. Dans ce cas, l'erreur relative sur la mesure du rétreint est donc de 1,5 % et l'erreur absolue 0,15 %.

1.3. Résultats

1.3.1. Rétreint en fonction du temps

Une fois dans le dilatomètre, les pastilles (faites à partir de pâte 1) ont subi une rampe de montée en température de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie de paliers de 5 heures à différentes températures. L'enregistrement du rétreint en fonction du temps est présenté sur la figure 3-3.

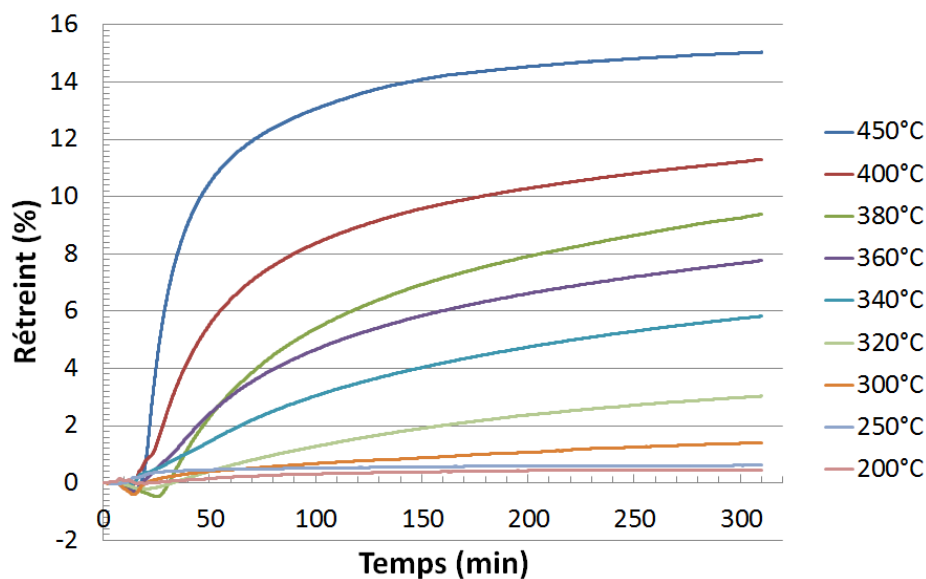


Figure 3 - 3 : Enregistrement du rétreint de pastilles d'argent pré-frittées en fonction du temps lors de l'application d'une rampe de montée en température de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie de paliers à température constante de 5h

La figure 3-3 montre qu'en dessous de 300°C le rétreint est faible. A ces températures, le frittage est donc pas ou peu densifiant. Au-dessus de 300°C , le rétreint devient conséquent et la variation du rétreint est rapide au début du palier à température constante alors qu'elle ralentit nettement en fin de palier. Par ailleurs, sur la même figure, il est visible qu'en début d'acquisition, les pastilles d'argent, dont on a mesuré le rétreint, ont tendance à gonfler. La figure 3-4 présente ce gonflement (mathématiquement, c'est l'opposé du rétreint) avec une échelle plus adéquate.

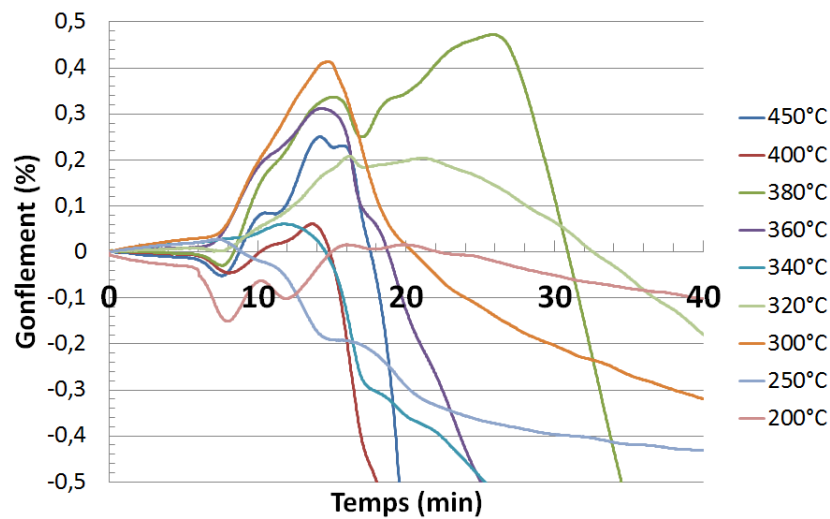


Figure 3 - 4 : Gonflement des pastilles d'argent en début de frittage

Le gonflement du corps cru a déjà été observé en début de frittage de poudres d'argent [1]. D'après la référence [2], les joints de grains formés au niveau de la zone de contact entre deux particules se comportent comme des puits de lacunes. Un flux de lacunes s'établit alors depuis les surfaces convexes vers ces joints de grains. Au fur et à mesure que ces joints de grains absorbent des lacunes, ils s'épaississent, faisant gonfler la structure (comme observé sur la figure 3-4).

Toutefois, il existe au sein des joints de grains un phénomène d'annihilation des lacunes. La rapidité de ce phénomène augmente avec la concentration des joints de grains en lacunes. Le phénomène de gonflement s'arrête (et cesse de masquer le rétreint lié au frittage) lorsque la vitesse du phénomène d'annihilation des lacunes s'équilibre avec le flux de lacunes arrivant aux joints de grains.

1.3.2. Rétreint en fonction de la température

Les données utilisées dans le paragraphe 1.3.1 peuvent être utilisées pour tracer, à durée de frittage constante, le rétreint en fonction de la température de frittage. Les figures 3-5 et 3-6 présentent ces tracés respectivement pour 120 min de frittage et 300 min de frittage.

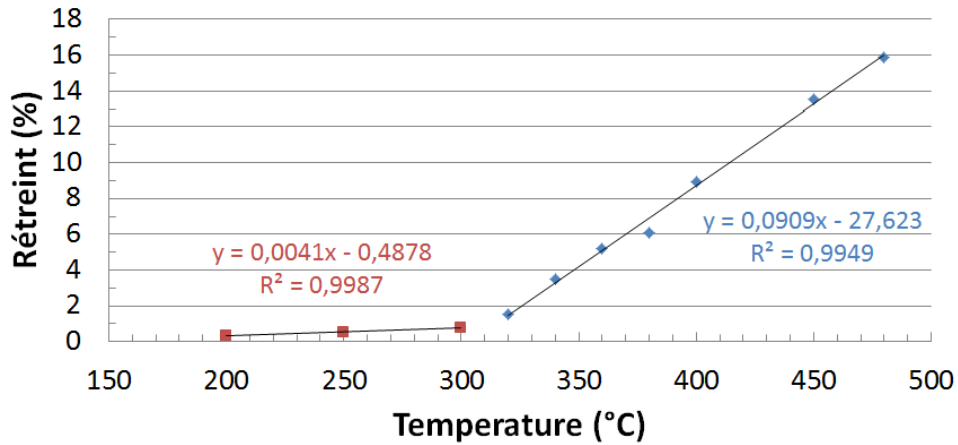


Figure 3 - 5 : Rétreint en fonction de la température de frittage au bout de 120 min (le point à 480°C n'est pas issu de la figure 3-3 mais d'une mesure qui a été arrêtée après 120 min de frittage à 480°C)

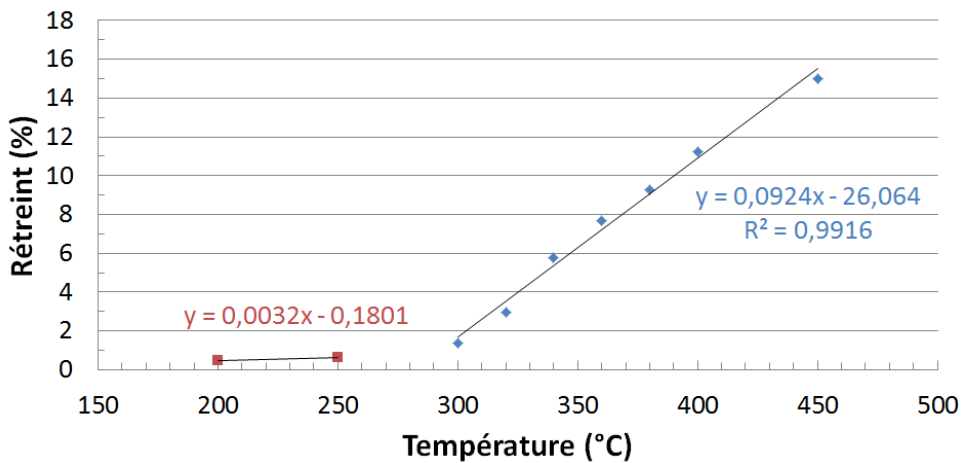


Figure 3 - 6 : Rétreint en fonction de la température de frittage au bout de 300 min

Les figures 3-5 et 3-6 montrent que, pour toute durée de frittage comprise entre 0 et 300 min, en dessous d'une certaine température de transition T_t , le rétreint est nul ou quasi nul alors qu'au-dessus de T_t l'argent développe un rétreint d'autant plus grand au cours du frittage que la température est élevée. Par extrapolation des droites, il est possible de déterminer que T_t se situe autour de 313°C pour la figure 3-5 et autour de 290°C pour la figure 3-6. Cette transition peut être interprétée comme le passage d'un régime de frittage non-densifiant, comme le frittage par diffusion de surface, à un régime de frittage densifiant comme le frittage par diffusion aux joints de grains ou par diffusion de volume.

L'allure linéaire des courbes au-delà de 300°C est en bon accord avec l'équation 1-44 du chapitre 1 reliant le rétreint (ou l'allongement algébrique ε) et la température :

$$|\varepsilon| = C \cdot \left(\frac{\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{T} \right)^{\frac{2}{n}} \quad \text{Equation 3 - 3}$$

où C est une constante indépendante de la température.

Par exemple, pour du frittage contrôlé par de la diffusion aux joints de grains $E_a = 84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $n = 6$ ([3] et chapitre 1). Sur la figure 3-7, ces données ainsi que l'équation 3-3 ont été utilisées pour montrer l'allure du rétreint en fonction de la température.

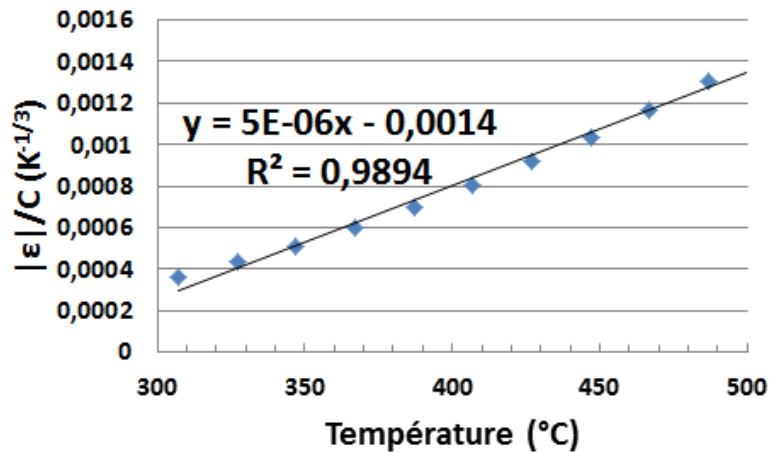


Figure 3 - 7 : Allure quasi-linéaire de la courbe théorique représentant ϵ/C en fonction de T sur la plage de température [300°C, 500°C]

La figure 3-7 montre la possibilité théorique de décrire approximativement le rétreint en fonction de la température par une fonction affine sur la plage de température [300°C ; 500°C].

Globalement, les graphes présentés dans cette partie montrent l'intérêt de dépasser largement les 300°C pour réduire la porosité dans l'argent fritté et ainsi améliorer les propriétés mécaniques des joints d'attache des composants.

1.3.3. Mesures d'énergies d'activation du frittage

Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1 et d'après l'équation 1-45, l'énergie d'activation de la diffusion lors du frittage peut être déduite de la courbe représentant la vitesse de rétreint $\dot{\epsilon}$ en fonction de l'inverse de la température absolue à rétreint constant. La figure 3-8 montre ce type de courbes (données à 4% et 7% de rétreint).

$$\ln \dot{\epsilon} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad \text{Equation 1 - 45}$$

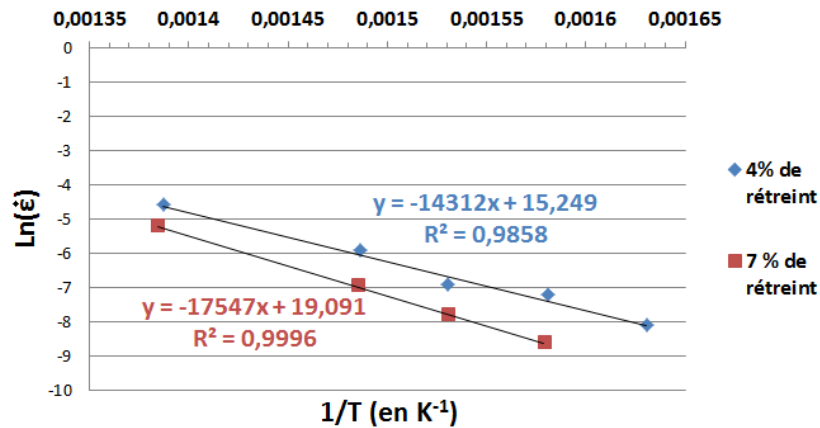


Figure 3 - 8 : Tracé du logarithme népérien de la vitesse de rétreint en fonction de l'inverse de la température absolue (figure permettant d'estimer l'énergie d'activation du frittage)

Les pourcentages de rétreint utilisés ont été choisis car ils sont atteints par de nombreuses courbes de la figure 3-3 (qui a été utilisée pour tracer la figure 3-8). A 4% de rétreint l'énergie d'activation mesurée est de 119 kJ.mol^{-1} et à 7% de rétreint l'énergie d'activation mesurée est de 146 kJ.mol^{-1} .

Le tableau 3-1 donne les énergies d'activation de l'autodiffusion de l'argent référencées dans la littérature.

Chemin de diffusion		Pureté (%)	D_0 (cm ² .s ⁻¹)	E_a (J.mol ⁻¹)	Domaine d'étude dans la littérature	Référence
Surface	(111)	Non renseignée	-	6 646	-70°C – 630°C	[3]
	(110)	Non renseignée	-	27 933	326°C – 476°C	[3]
Joints de grains		0,001	0,12	89 978	375°C – 500°C	[4], [5]
		0,03	0,03	84 537	375°C – 500°C	[4], [5]
Volume		Peu d'influence	0,895	192 301	800°C – 950°C	[4], [5]

Tableau 3 - 1 : Energies d'autodiffusion de l'argent trouvés la littérature [3], [4], [5]

A 4% de rétreint, l'énergie d'activation mesurée est relativement proche de l'énergie d'activation de l'autodiffusion aux joints de grains de l'argent (légèrement supérieure). Cette valeur d'énergie d'activation montre qu'autour de 4 % de rétreint, le frittage est majoritairement piloté par de la diffusion aux joints de grains mais que de la diffusion de volume existe certainement dans le matériau. A 7% de rétreint, l'énergie d'activation mesurée est de 145 kJ.mol^{-1} ce qui est environ à mi-chemin entre l'énergie d'activation de l'autodiffusion aux joints de grains de l'argent et l'énergie d'activation de l'autodiffusion en volume de ce même métal. Cela signifie certainement qu'autour de 7% de rétreint, le transport de matière dans l'argent se fait pour partie par diffusion aux joints de grains et pour partie par diffusion en volume. L'évolution du transport de matière entre 4% de

rétreint et 7% de rétreint résulte certainement du fait que la diffusion aux joints de grains est favorisée en début de frittage.

1.3.4. Impact d'un procédé de frittage en deux étapes sur le rétreint

Dans le chapitre 2, un profil thermique de frittage comprenant 2 paliers à température constante a été présenté. Le premier palier, effectué à des températures inférieures à 300°C a pour but de consolider l'assemblage avant le deuxième palier effectué à plus haute température. Conformément à ce qui a été montré au paragraphe 1.3.2, le premier palier ne densifie pas (ou très peu) le corps cru. Le deuxième palier, effectué à 480°C pendant une heure, a pour but de réduire le taux de porosité de l'argent.

Le but de ce paragraphe est de montrer que la modulation du temps et de la température de l'étape de pré-frittage (premier palier à température constante) a un impact sur l'efficacité de l'étape de densification (deuxième palier à température constante).

Après leur introduction dans le dilatomètre, des pastilles d'argent semblables à celles décrites au paragraphe 1.1 de ce chapitre ont été soumises aux profils thermiques décrits par la figure 3-9. Pour tous les échantillons, le rétreint a été enregistré de t_0 sur la figure 3-9 à la fin du palier à 480°C.

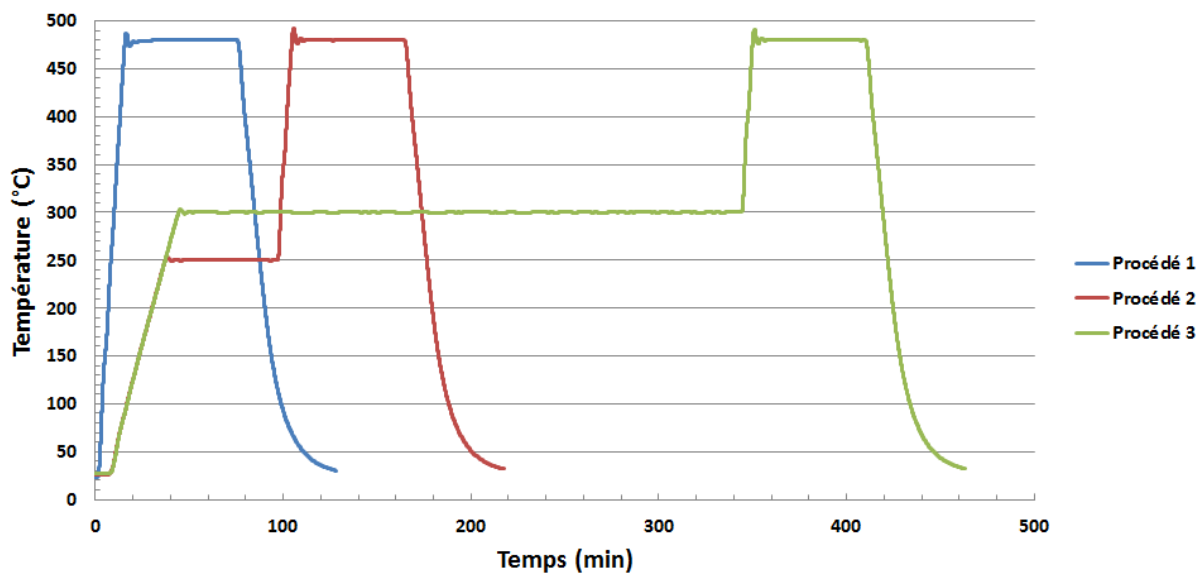


Figure 3 - 9 : Profils thermiques appliqués aux pastilles d'argent dans le dilatomètre (les mesures de températures - et non la consigne - ont été tracées)

Il doit être souligné que même le procédé 1 de la figure 3-9 comprend une étape de pré-frittage puisque les pastilles d'argent qui ont été introduites dans le dilatomètre ont été pré-frittées

20 min à 200°C. D'après le paragraphe 1.3.2, le rétreint est quasi nul (de l'ordre de 0,05%) lors de cette étape de pré-frittage : le fait que le rétreint soit enregistré seulement lors de l'étape de densification pour le procédé 1 et sur l'ensemble des procédés 2 et 3 ne fausse donc pas les résultats finaux.

Les rétreints à l'issue du palier à 480°C des procédés 1, 2 et 3 sont donnés sur le diagramme en barres de la figure 3-10.

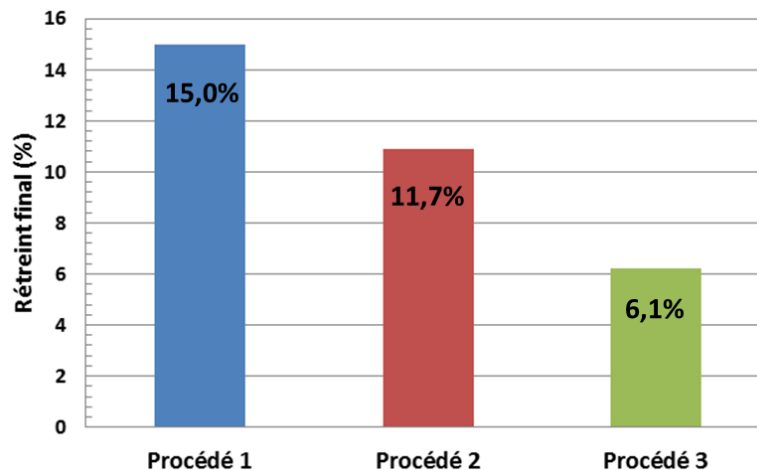


Figure 3 - 10 : Rétreints finaux après l'application des profils thermiques présentés à la figure 3-9

Les mesures de dilatométrie montrent que le pré-frittage a une influence sur l'efficacité de l'étape de densification : plus l'étape de pré-frittage effectuée à haute température est longue, plus le rétreint lors de l'étape de densification est faible. Lorsque le pré-frittage est court et est fait à basse température, la réduction de la porosité est donc plus importante lors de l'étape de densification.

Au cours de cet essai, le temps et la température de pré-frittage ont été utilisés comme variables afin que les écarts de rétreint obtenus d'un procédé à l'autre soient suffisamment grands pour être significatifs.

Les raisons expliquant les différences de rétreint à l'issue des trois profils thermiques de la figure 3-9 seront développées dans la suite de ce chapitre (paragraphe 2 à 5).

L'enregistrement du rétreint tout au long du procédé 3 est intéressant à observer de plus près (figure 3-11).

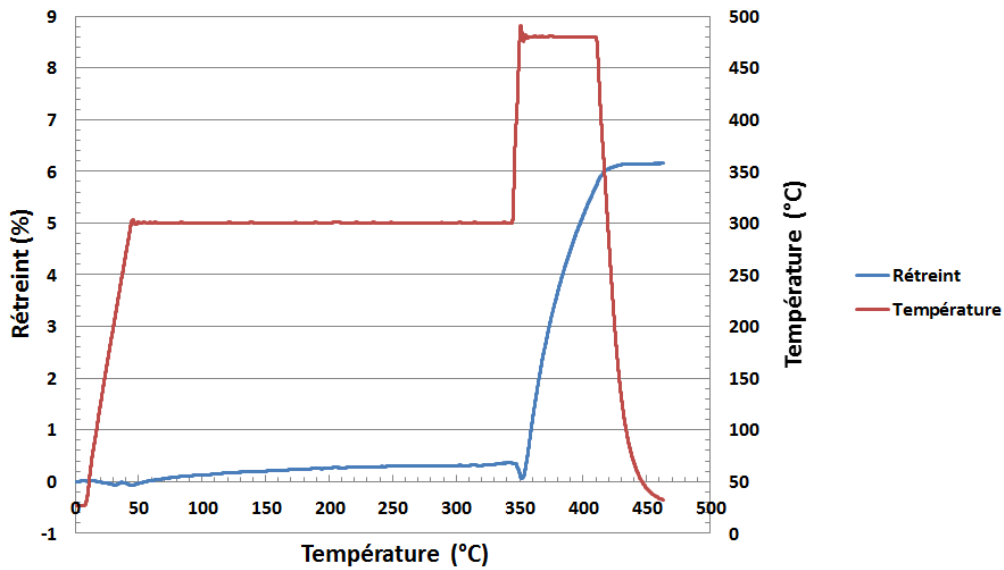


Figure 3 - 11 : Enregistrement du rétreint tout au long du procédé n°3

La figure 3-11 montre que, lors du pré-frittage, l'élévation de la température de 280°C par rapport à la température ambiante et le maintien du corps cru à 300°C pendant 5 h fait très peu varier ses dimensions (0,4%). En revanche, lors du passage de l'étape de pré-frittage à l'étape de densification, l'élévation de la température de 180°C et le maintien de la pastille pré-frittée à 480°C pendant 1 h provoque un rétreint important (5,7%). Cette mesure dilatométrique montre donc que l'élévation de la température au-dessus de 300°C permet de passer d'un régime de frittage non densifiant à un régime de frittage densifiant.

1.3.5. Influence de la pâte d'argent utilisée sur le rétreint

Afin de déterminer laquelle des pâtes d'argent 1 ou 2 se densifie le plus lors d'un procédé de frittage à « haute température », des pastilles de dilatométrie ont été fabriquées comme indiqué dans la partie 1.1 à partir des pâtes n°1 et n°2. Après une montée en température de 30°C par minute, les deux types de pastilles ont successivement été soumis à des paliers à 480°C pendant 2 heures. Les rétreints enregistrés au cours du temps sont présentés à la figure 3-12.

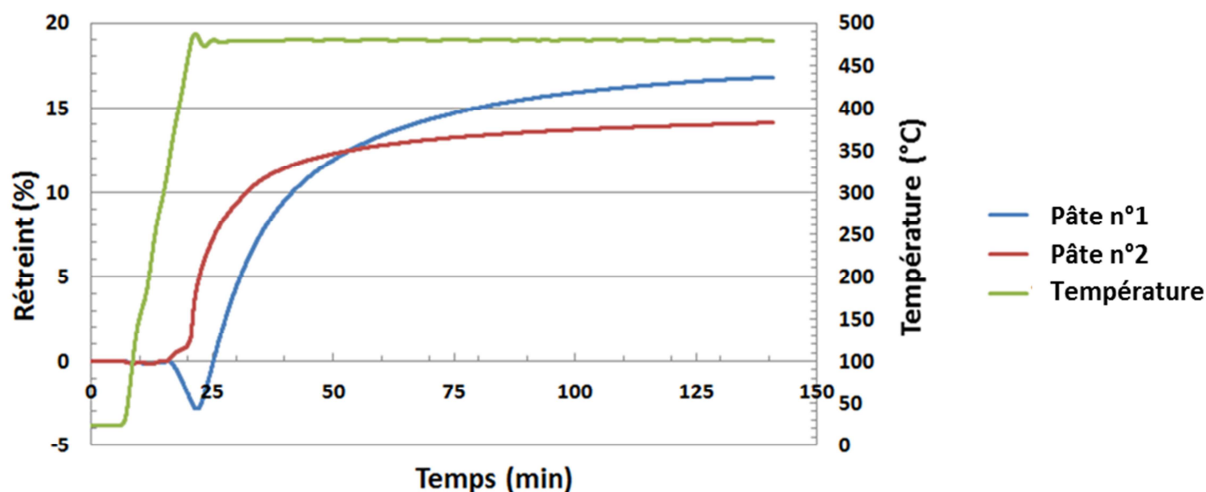


Figure 3 - 12 : Comparaison de l'évolution du rétreint lors du frittage de pastilles d'argent faites à partir de pâte à fritter 1 et de pâte à fritter 2 (pastilles frittés avec un même profil thermique – en vert sur le graphe)

Au début du frittage, les pastilles faites à partir de pâte 1 gonflent (voir partie 1.3.1) alors que les pastilles faites à partir de pâte 2 ne gonflent pas. Ce gonflement provoque un « retard » du rétreint de la pastille faite avec la pâte 1 sur la pastille faite avec la pâte 2. Toutefois, au bout d'une cinquantaine de minutes, la pastille faite avec la pâte 1 rattrape ce retard. A l'issue du palier de 2 heures à 480°C, la pastille faite avec la pâte 1 s'est rétreinte d'environ 2% de plus que la pastille faite avec la pâte 2. Comme cela a été vu dans le chapitre 2, le fait que les solvants de la pâte 1 s'éliminent mieux que ceux de la pâte 2 peut peut-être faciliter le phénomène de frittage dans l'une des pastilles par rapport à l'autre.

Toutefois, même si la pastille faite avec la pâte 1 s'est plus rétreinte que la pastille faite avec la pâte 2, cela ne signifie pas nécessairement que la porosité finale de la pastille faite avec la pâte 1 soit plus faible que celle de la pastille faite avec la pâte 2. En effet, cela dépend de la porosité initiale des deux pastilles (voir partie 4).

2. Analyse d'images

L'observation au microscope électronique à balayage d'échantillons en argent fritté permet de visualiser la porosité et par conséquent de déterminer le taux de porosité de ces échantillons. Il est généralement intéressant de coupler ce type d'analyse (microscopique) à la dilatométrie (macroscopique) afin de s'assurer de la cohérence des résultats. L'analyse quantitative d'images donne aussi accès (en 2D) à d'autres informations sur la porosité que sa teneur, comme son arrangement, sa texture, sa forme et des dimensions caractéristiques.

2.1. Préparation des échantillons

Après avoir été frittés dans différentes conditions, des pastilles d'argent ont été enrobées à température ambiante, sous vide, à l'aide d'une résine époxy à prise lente. Après polissage mécanique, les zones de l'échantillon dans lesquelles la résine a pu s'infiltrer ont été observées au microscope électronique à balayage (LEO 1450 VP et FEI Nova).

2.2. Images obtenues

Trois échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage : un fritté à 200°C pendant 20 min, un fritté à 250°C pendant une heure et le dernier fritté à 300°C pendant 5 heures (rampe de montée en température : 6°C/min pour tous les échantillons). Les figures 3-13, 3-14 et 3-15 présentent des images de ces échantillons.

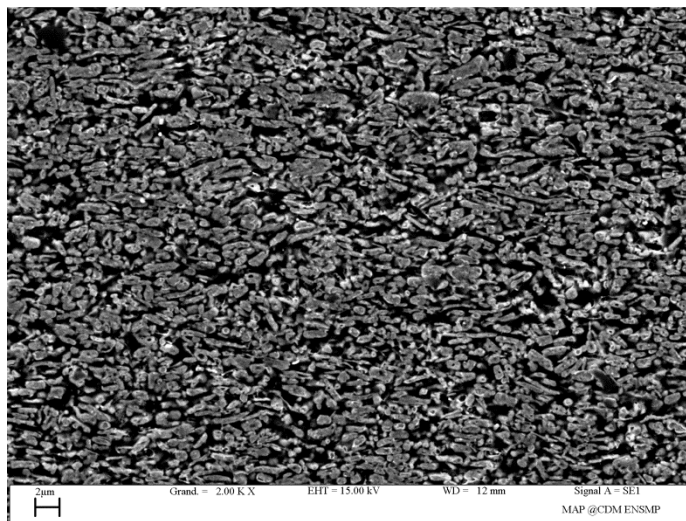


Figure 3 - 13 : Image MEB (électrons secondaires) d'un échantillon fritté à 200°C pendant 20 min

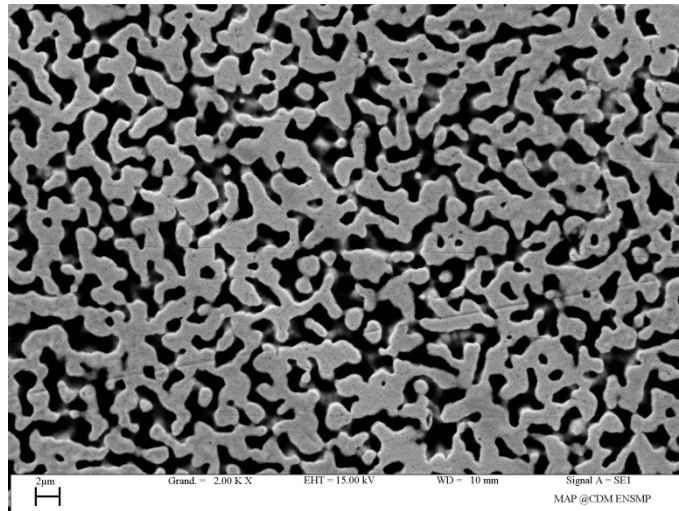


Figure 3 - 14 : Image MEB (électrons secondaires) d'un échantillon fritté à 250°C pendant 1 heure

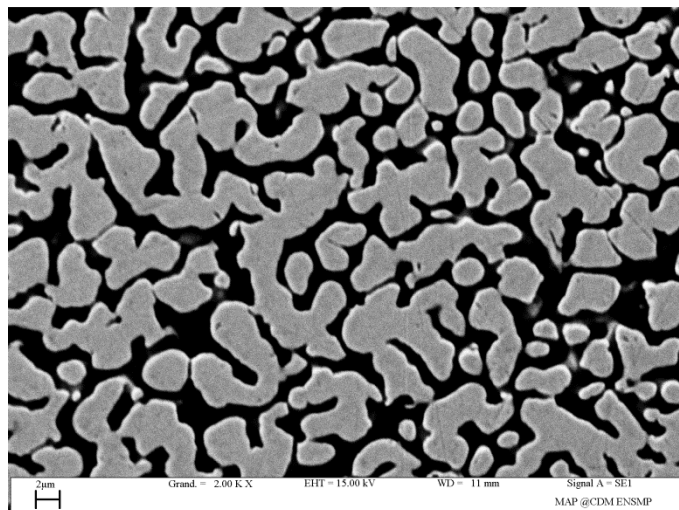


Figure 3 - 15 : Image MEB (électrons secondaires) d'un échantillon fritté à 300°C pendant 5 heures

Des échantillons frittés à plus haute température (480°C) ont également été préparés pour ces observations. Toutefois, ces échantillons ayant une porosité fermée (et non tubulaire), la résine d'enrobage n'a pas pu les imprégner. Par conséquent, lors du polissage, les pores ont été bouchés par étalement de l'argent (« beurrage ») et la porosité n'était plus visible par microscopie électronique.

La figure 3-16 (a) illustre cet artéfact de « beurrage » : à droite de l'image, la résine d'enrobage a pu pénétrer dans les pores et la porosité est visible alors qu'à gauche de l'image, la résine d'enrobage n'a pas pénétré dans les pores et la porosité n'est pas visible. Dans les zones où cet artéfact de « beurrage » se manifeste, la porosité peut être à nouveau révélée après un long polissage ionique (plusieurs heures sont nécessaires parfois – voir figure 3-16 (b)).

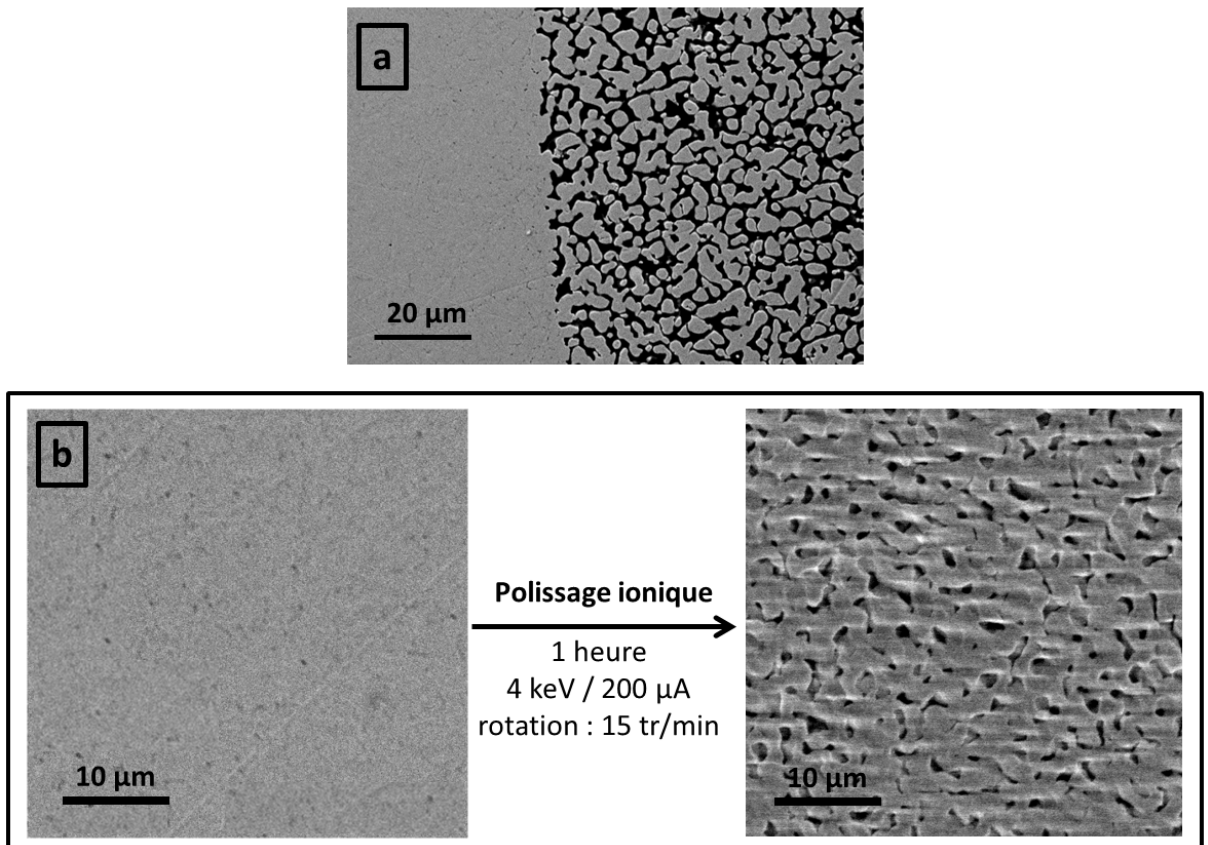


Figure 3 - 16 : a) Illustration d'un artéfact de « beurrage » lié au polissage (à gauche) se produisant dans les zones où la résine d'enrobage ne peut pas pénétrer dans la porosité b) Révélation par polissage ionique de la porosité présente sous la couche d'argent étalée par « beurrage »

2.3. Seuillage des images prises au microscope électronique à balayage

Chaque pixel d'une image en niveaux de gris codée en 8 bits (c'est le cas des images MEB) est caractérisé par un nombre compris entre 0 et 255. Ce nombre définit le « niveau de gris » du pixel : plus il est proche de 0, plus le pixel tend vers le noir et plus il est proche de 255, plus le pixel tend vers le blanc.

Le seuillage consiste à transformer une image en niveaux de gris en une image en noir et blanc, c'est-à-dire une image dont les pixels ne sont caractérisés que par les nombres 0 et 255. Pour effectuer cette opération, un seuil, c'est-à-dire un nombre compris entre 0 et 255 est choisi. Au cours du processus, les pixels caractérisés par un nombre inférieur au seuil sont transformés en pixels noirs (caractérisés par le nombre 0) et les pixels caractérisés par un nombre supérieur à ce même seuil sont transformés en pixels blancs (caractérisés par le nombre 255). La figure 3-17 présente le résultat de l'opération de seuillage de la figure 3-14.

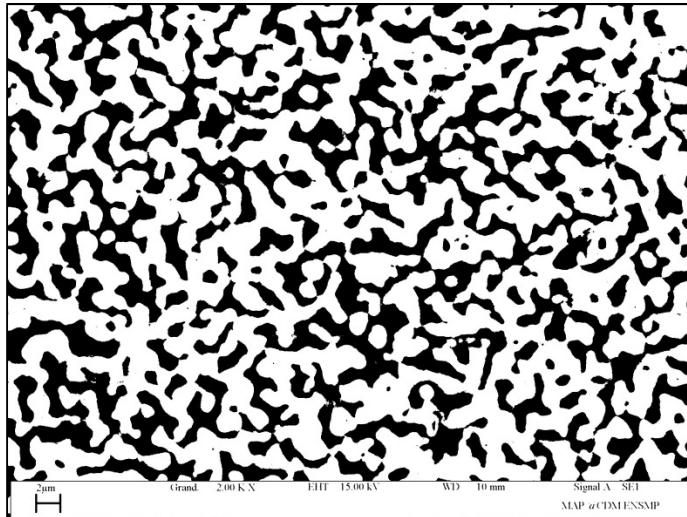


Figure 3 - 17 : Image de la figure 3-14 après seuillage

Lors du seuillage de l'image 3-14, le seuil a été défini de façon à ce que la frontière entre les surfaces noires et les surfaces blanches corresponde à la frontière entre l'argent et la porosité.

2.4. Roses des intercepts

En analyse d'images, le caractère isotrope ou anisotrope de la porosité peut être mesuré en comptant le nombre de fois que des droites parallèles interceptent des pores et ce en orientant ces droites dans diverses directions [6]. Cette opération permet de tracer le nombre d'intercepts par unité de longueur en fonction d'un angle définissant l'orientation des droites. Ce type de graphique est présenté sur la figure 3-18 pour les trois conditions de frittage différentes. Il a été obtenu à l'aide du logiciel Image J en faisant pivoter l'image en en appliquant la convolution $(-1 \ 1 \ 0)$.

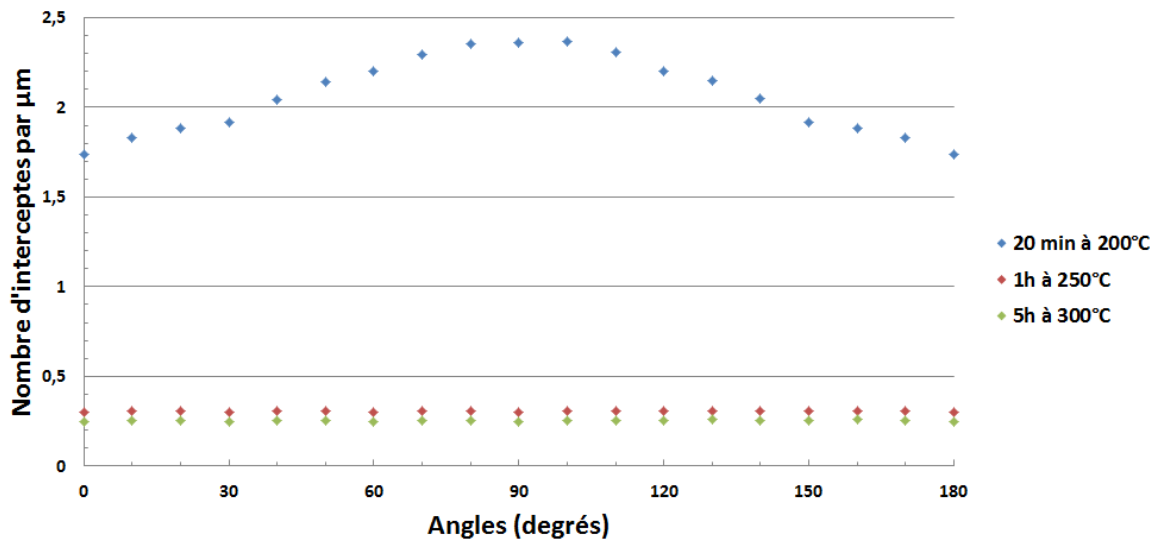


Figure 3 - 18 : Nombre d'interceptes de pores par micromètre en fonction de l'angle d'orientation de l'image

Une autre présentation de la figure 3-18, plus classique, appelée rose des intercepts est utilisée dans les figures 3-19 à 3-21.

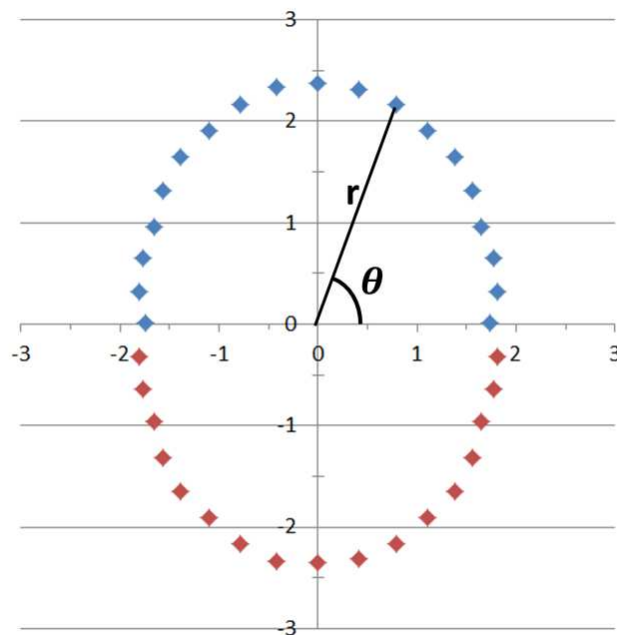


Figure 3 - 19 : Rose des intercepts de l'échantillon fritté 20 min à 200°C (r : nombre d'intercepts par μm , θ : angle d'orientation de l'image). Longueur cumulée des droites : 25 326 μm . Les points en rouge ont été obtenus par symétrie.

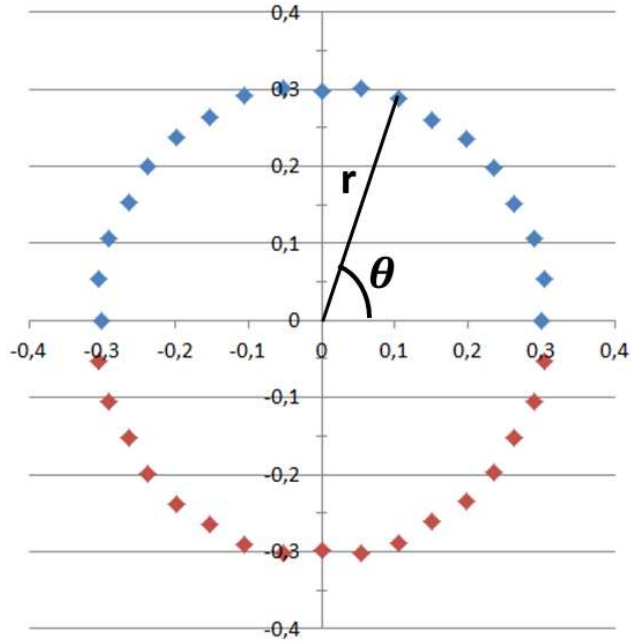


Figure 3 - 20 : Rose des intercepts de l'échantillon fritté 1 h à 250°C (r : nombre d'intercepts par μm , θ : angle d'orientation de l'image). Longueur cumulée des droites : 312 432 μm . Les points en rouge ont été obtenus par symétrie.

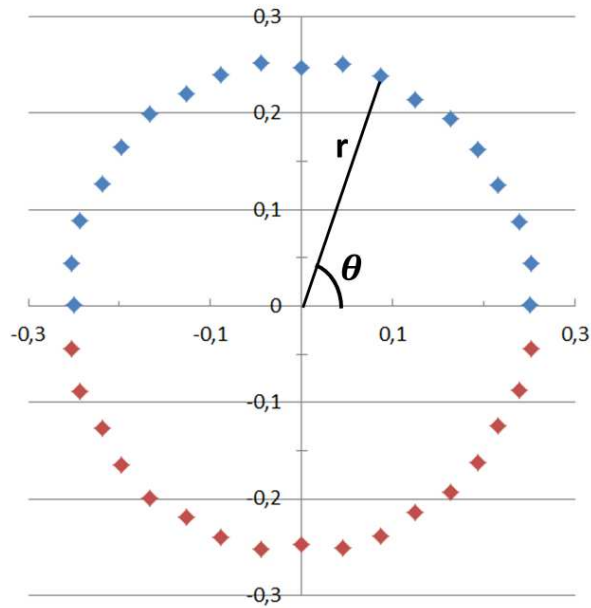


Figure 3 - 21 : Rose des intercepts de l'échantillon fritté 5 h à 300°C (r : nombre d'intercepts par μm , θ : angle d'orientation de l'image). Longueur cumulée des droites : 89 115 μm . Les points en rouge ont été obtenus par symétrie.

Le fait que la courbe bleue de la figure 3-18 ne soit pas une horizontale ainsi que la non-circularité de la rose des intercepts de la figure 3-19 montrent que la porosité de l'échantillon fritté 20 min à 200°C n'est pas isotrope. Cette anisotropie est héritée du corps cru dans lequel les particules d'argent, en forme de « flakes », s'orientent parallèlement au substrat lors du dépôt. Cela

mène à des pores plus allongés dans la même direction que le substrat. A des stades de frittage plus avancés, cette anisotropie disparaît. Ainsi, les échantillons frittés 1h à 250°C et 5h à 300°C sont isotropes. La constance des courbes rouge et verte de la figure 3-18 ainsi que la circularité des figures 3-20 et 3-21 en est la preuve. Cette transition anisotropie / isotropie est la conséquence du transport de matière par diffusion de surface.

Par ailleurs, la diminution du nombre d'intercepts par micromètre en passant de l'échantillon fritté à 200°C à l'échantillon fritté à 250°C puis à l'échantillon fritté à 300°C, semble indiquer une augmentation globale de l'échelle de la microstructure (c'est-à-dire une augmentation de la taille des grains et des pores). En effet, le nombre d'intercepts par μm est proportionnel à la surface spécifique (surface / μm^3) des pores (ou des grains).

2.5. Mesure du taux de porosité

Pour mesurer le taux de porosité d'un échantillon à partir d'une image seuillée de cet échantillon, il suffit de calculer le ratio surface noire (car sur la figure 3-17 la porosité est représentée en noir) sur surface totale de l'image. Les images analysées sont en 2D, mais d'après [7], pour un échantillon isotrope, la porosité surfacique mesurée en 2D est un estimateur non-biaisé de la porosité volumique homogène de l'échantillon. Les taux de porosité mesurés par analyse d'images sont présentés dans le tableau 3-2. Les surfaces d'échantillon analysées seront discutées au paragraphe 2.6.

Température de frittage	Temps de frittage	Taux de porosité mesurée par A.I.	Surface d'échantillon analysée
200°C	20 min	39,3 %	7 767 μm^2
250°C	1 h	38,5 %	29 818 μm^2
300°C	5 h	37,4 %	42 296 μm^2

Tableau 3 - 2 : Résultats de la mesure du taux de porosité par analyse d'images

Ces résultats confirment qu'en dessus de 300°C le frittage est très peu densifiant et qu'à ces températures le taux de porosité diminue très peu au cours du temps. Ces observations sont conformes aux mesures de rétreint de la partie 1 de ce chapitre.

2.6. Précision de la mesure de porosité

La précision d'une mesure effectuée par analyse d'image dépend de la représentativité de la surface observée. Par exemple, en considérant le cas extrême où une surface plus petite qu'un pore serait observée, un taux de porosité de 100% pourrait être mesuré, ce qui n'est bien sûr pas possible.

La référence [7] donne une méthode pour relier la précision d'une mesure effectuée par analyse d'images à la surface d'échantillon analysée. Cette méthode se base sur l'analyse de la fonction de covariance.

Soit X l'ensemble formé par l'intersection de la porosité et du plan de section et X_h la translation de l'ensemble X d'une distance h. La fonction de covariance C [8] peut être définie comme suit :

$$C(h) = \frac{\text{Aire}(X \cap X_h)}{\text{aire du plan de section}}$$

D'après [7] et [9], l'erreur statistique relative e sur la mesure du taux de porosité P en analysant une section d'aire S d'un échantillon est donnée par l'équation 3-4.

$$e = \sqrt{\frac{(1-P) \cdot a_2}{P \cdot S}} \quad \text{Equation 3 - 4}$$

où

$$a_2 = \frac{1}{C(0) - C(\infty)} \int_0^\infty 2\pi h (C(h) - C(\infty)) \cdot dh \quad \text{Equation 3 - 5}$$

Dans l'équation 3-5, C est la fonction de covariance de l'échantillon.

Il est à noter que le calcul de cette erreur ne tient compte que du fait que la surface analysée soit plus ou moins représentative de l'échantillon et non d'artéfact de préparation de l'échantillon tel le « beurrage » de l'argent.

Les fonctions de covariance des échantillons présentés au paragraphe 2.2 sont tracées sur les figures 3-22 à 3-24. Ces fonctions de covariance ont été obtenues par analyse d'image sur image J. Sur les graphes des figures 3-22 à 3-24, l'intersection de la tangente à l'origine et de l'axe des ordonnées se nomme la portée. Elle donne une dimension caractéristique de la microstructure et caractérise son échelle. Par ailleurs, la racine carrée de la valeur de l'asymptote horizontale à la covariance donne une **estimation** de la fraction volumique de porosité de l'échantillon (qui peut différer légèrement de la mesure précise du taux porosité par analyse d'image).

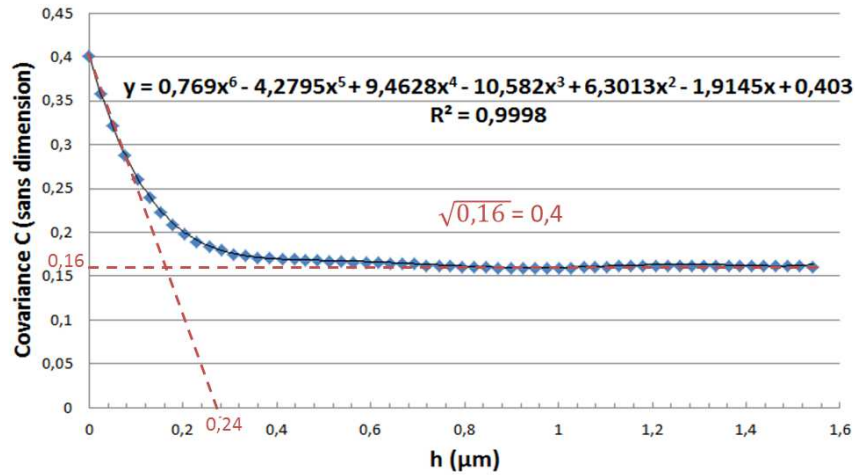


Figure 3 - 22 : Fonction de covariance de l'échantillon fritté 20 min à 200°C

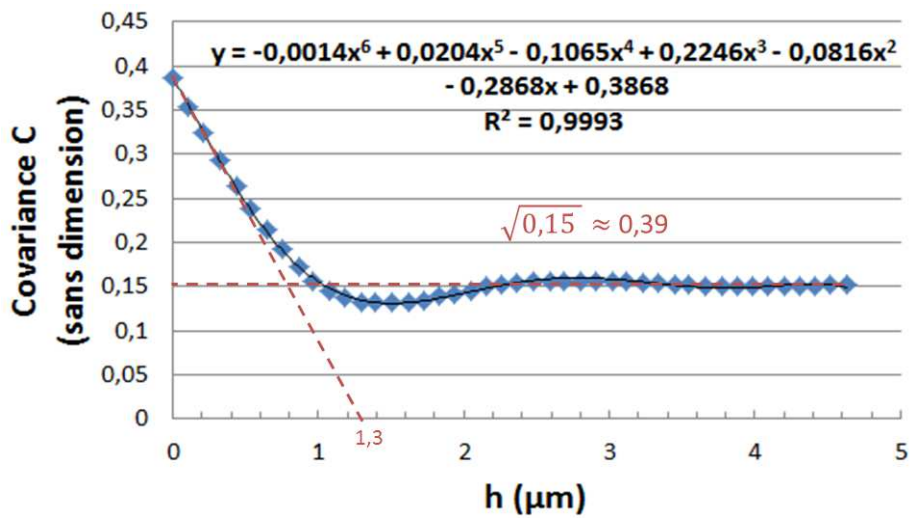


Figure 3 - 23 : Fonction de covariance de l'échantillon fritté 1h à 250°C

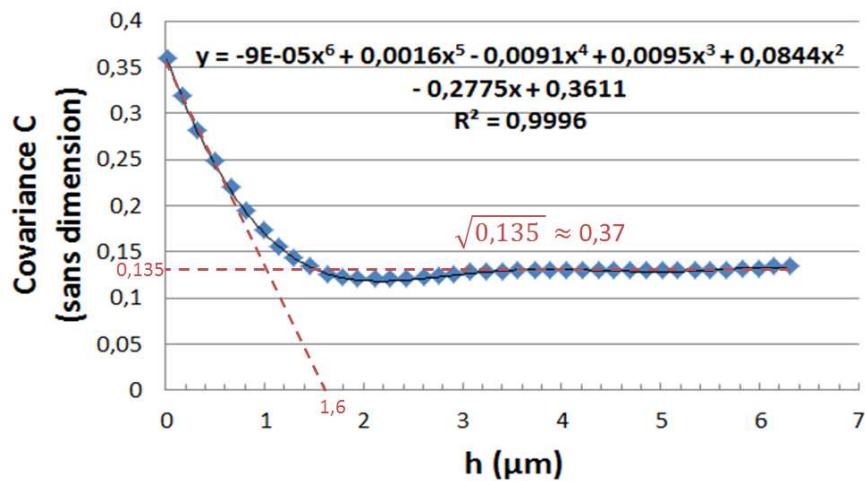


Figure 3 - 24 : Fonction de covariance de l'échantillon fritté 5h à 300°C

Les fonctions de covariance des figures 3-22 à 3-23 ont été modélisées par des polynômes de degré 6. Cela a permis de calculer les intégrales a_2 . Les erreurs sur les mesures de porosité liées aux surfaces d'analyse ont été déduites de ces calculs et sont consignées dans le tableau 3-3.

Température de frittage	Temps de frittage	Taux de porosité mesurée par A.I.	a_2	Erreur liée à la surface d'analyse
200°C	20 min	39,3 %	0,09 μm^2	+/- 0,4 %
250°C	1 h	38,5 %	1,08 μm^2	+/- 0,8 %
300°C	5 h	37,4 %	1,87 μm^2	+/- 0,9 %

Tableau 3 - 3 : Précision liée à la surface d'échantillon analysée sur la mesure du taux de porosité par analyse d'images

Les surfaces étudiées pour calculer les taux de porosité des différents échantillons sont donc suffisamment grandes pour être représentatives de la microstructure.

2.7. Porosimétrie par ouverture

2.7.1. Définitions

Il peut être intéressant d'évaluer la taille des pores dans les 3 échantillons présentés dans la partie 2.2. Toutefois, la porosité de ces échantillons est ouverte : chaque pore communique avec ses voisins formant un réseau tubulaire. Il est par conséquent difficile de définir la frontière entre les différents pores et donc de mesurer la taille de ceux-ci. Certains outils, empruntés à la morphologie mathématique, permettent de mener à bien cette tâche [6], [7].

L'érosion d'un ensemble X par un élément structurant B est définie de la manière suivante :

$$E^B(X) = \{x \in X \setminus B_x \subset X\} \text{ où } B_x \text{ signifie } B \text{ centré en } x$$

D'autre part, la dilatation d'un ensemble X (son complémentaire est noté \bar{X}) par un élément structurant B est définie de la manière suivante :

$$D^B(X) = \{x \in X \cup \bar{X} \setminus B_x \cap X \neq \emptyset\}$$

Notons que d'après ces définitions :

$$D^B(X) = E^B(\bar{X})$$

Une ouverture peut être définie comme une érosion suivie d'une dilatation par un même élément structurant. Lors d'une ouverture d'un ensemble X par un élément structurant B, les parties de X ne pouvant contenir B sont éliminées.

L'ouverture par un élément structurant B peut donc permettre de quantifier les parties de la porosité de dimensions inférieures ou égale à celles de B.

La porosimétrie par ouverture consiste à appliquer une succession d'ouvertures utilisant des éléments structurants de plus en plus grands à l'ensemble constitué de l'intersection de la porosité et du plan de section. A chaque ouverture, la fraction de porosité enlevée est mesurée.

Dans ce qui suit, l'élément structurant utilisé est un carré de côté λ noté C_λ . La porosimétrie par ouverture permettra donc d'accéder à la fonction $\lambda \rightarrow F(\lambda)$ donnant la fraction de la porosité ne pouvant pas inclure un carré de côté λ . En termes mathématiques cela se traduit par l'équation 3-6.

$$F(\lambda) = 1 - \frac{\text{Aire}(D^{C_\lambda}(E^{C_\lambda}(X)))}{\text{Aire}(X)} \quad \text{Equation 3 - 6}$$

où X est l'ensemble formé par l'intersection de la porosité et du plan de section

La fonction $\lambda \rightarrow F(\lambda)$ caractérise la taille de la porosité d'un échantillon.

La dérivée de F par rapport à λ (nommée f) donne la densité de répartition de la porosité.

2.7.2. Modèle de Rosin-Ramler

La répartition de la porosité du frittage d'argent suit un modèle de Rosin-Ramler si la fonction F définie au paragraphe précédent est de la forme suivante [6] :

$$F(\lambda) = 1 - \exp(-b\lambda^n)$$

où b, n sont des constantes

Pour chacun des 3 échantillons étudiés, une régression linéaire a été effectuée afin de vérifier la bonne adéquation du modèle de Rosin-Ramler avec les mesures faites par analyse d'images et pour déterminer les paramètres b et n. Ces régressions linéaires sont présentées à la figure 3-25.

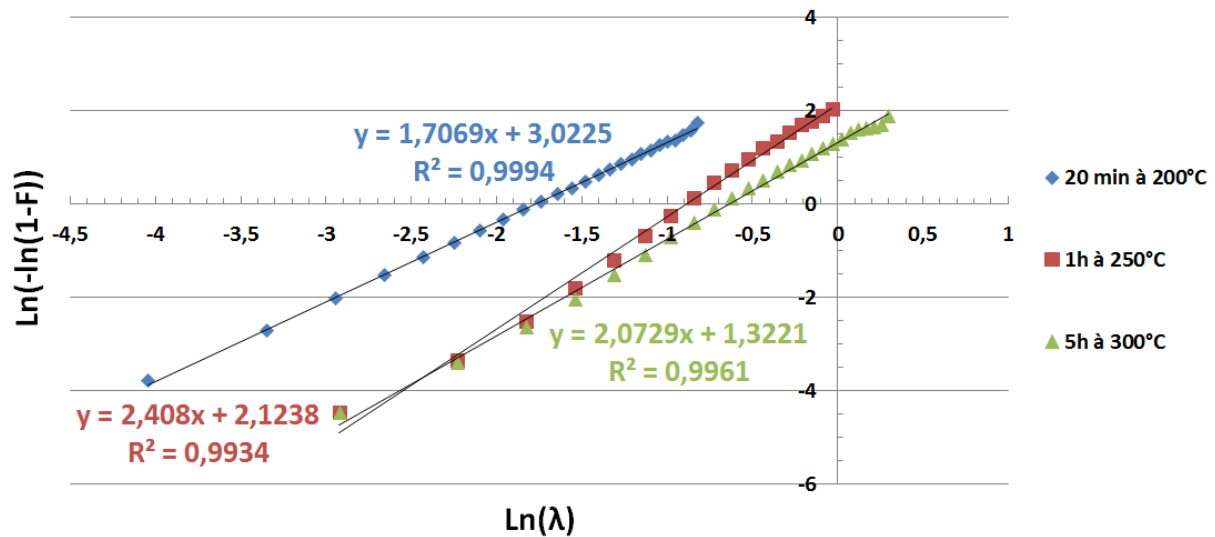


Figure 3 - 25 : Régressions linéaires permettant de déterminer les coefficients b et n du modèle de Rosin-Ramler

Globalement, les différents coefficients de corrélation montrent une assez bonne adéquation entre mesures par analyse d'images et modèle de Rosin-Ramler. Les coefficients de Rosin-Ramler peuvent être déduits de l'équation de droites tracées grâce aux relations suivantes :

$$n = a \text{ et } y_0 = \ln(b)$$

où a est la pente de la droite et y_0 son ordonnée à l'origine.

Le tableau 3-4 donne les coefficients de Rosin-Ramler pour les 3 échantillons étudiés.

Température de frittage	Temps de frittage	n	b (μm^{-n})
200°C	20 min	1,707	0,1702
250°C	1 h	2,408	0,4140
300°C	5 h	2,073	0,5285

Tableau 3 - 4 : Coefficients du modèle de Rosin-Ramler pour les 3 échantillons étudiés

La figure 3-26 montre, pour les 3 échantillons étudiés, la densité de répartition de la porosité f mesurée par analyse d'images ainsi que sa modélisation par le modèle de Rosin-Ramler.

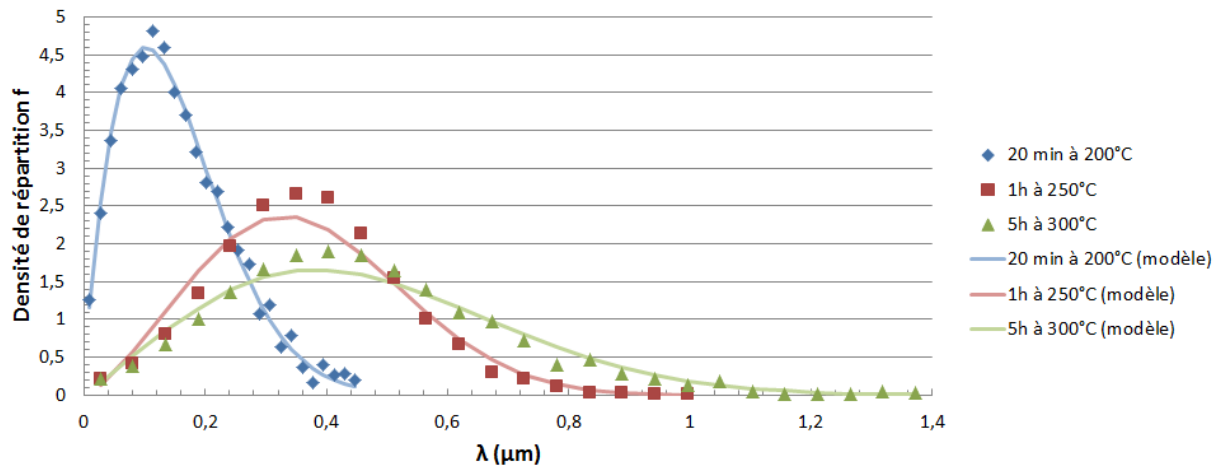


Figure 3 - 26 : Mesure et modélisation par le modèle de Rosin-Ramler de la densité de répartition de la porosité pour les 3 échantillons étudiés

Il est visible sur la figure 3-26, que plus la température et le temps de frittage augmentent, plus les pores ont tendance à grossir. C'est ce que confirme le calcul de la taille moyenne des pores grâce à l'équation 3-7.

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Equation 3 - 7}$$

Le tableau 3-5 récapitule la taille moyenne des pores des 3 échantillons étudiés.

Température de frittage	Temps de frittage	$\bar{\lambda}$ (μm)
200°C	20 min	0,15
250°C	1 h	0,37
300°C	5 h	0,47

Tableau 3 - 5 : Taille moyenne des pores calculée avec le modèle de Rosin-Ramler

La densité de répartition de la porosité peut être modélisée par des modèles différents du modèle de Rosin-Ramler. L'un d'entre eux, plus complexe, est présenté au paragraphe 2.7.3. Pour certaines températures et durées de frittage, ce modèle est plus proche des résultats expérimentaux que le modèle de Rosin-Ramler.

2.7.3. Densité de répartition sous la forme d'une exponentielle d'un polynôme de degré 3 (modèle polynômial)

Dans ce paragraphe, la fonction f a été modélisée de la manière suivante :

$$f(\lambda) = \exp(a_3\lambda^3 + a_2\lambda^2 + a_1\lambda + a_0)$$

où a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont des constantes

A partir des données obtenues par analyse d'images, les coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_3 ont été obtenus par régression polynômiale. Le tableau 3-6 fait la synthèse de ces coefficients ainsi que du coefficient de corrélation pour chaque échantillon.

Température de frittage	Temps de frittage	$f(\lambda)$
200°C	20 min	$f(\lambda)=\exp(136,25\lambda^3 - 123,2\lambda^2 + 23,784\lambda + 0,2459)$
250°C	1 h	$f(\lambda)=\exp(15,626\lambda^3 - 39,359\lambda^2 + 21,206\lambda - 2,2883)$
300°C	5 h	$f(\lambda)=\exp(8,8989\lambda^3 - 24,098\lambda^2 + 15,047\lambda - 2,0243)$

Tableau 3 - 6 : Expression des fonctions f obtenues par régression polynômiale

La très bonne corrélation entre les mesures expérimentales et le modèle développé dans ce paragraphe est illustrée par la figure 3-27.

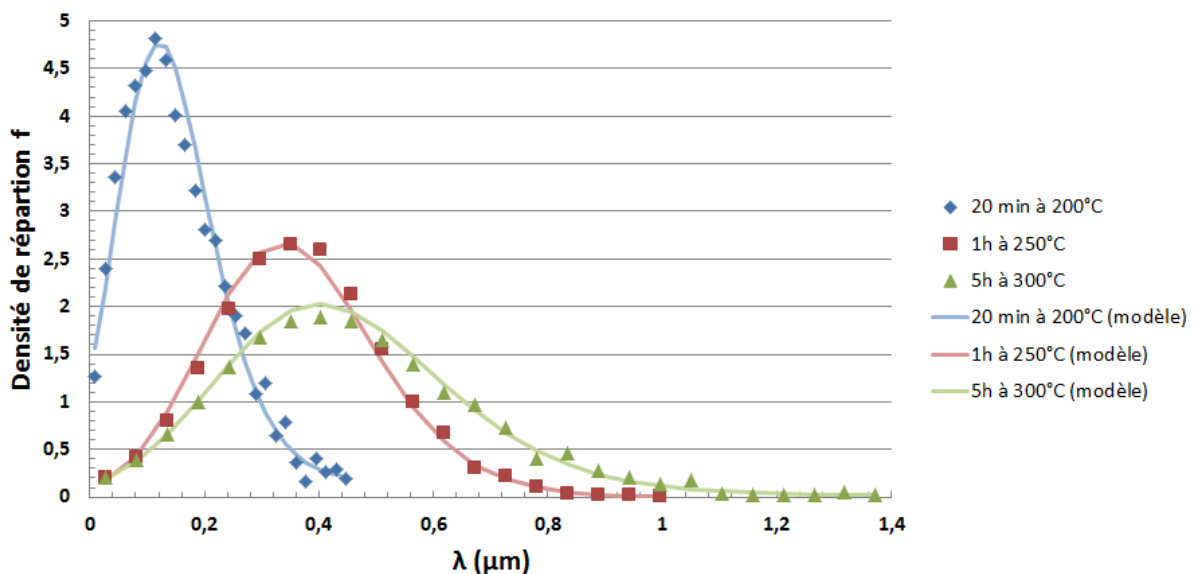


Figure 3 - 27 : Mesure et modélisation de la densité de répartition de la porosité pour les 3 échantillons étudiés

Le modèle polynômial a été utilisé pour calculer la fraction Γ de la porosité ayant pour une dimension caractéristique λ comprise dans l'intervalle $[\lambda_1 ; \lambda_2]$. Ces calculs, dont les résultats sont donnés pour chaque échantillon par les figures 3-28 à 3-30, sont effectués grâce à l'équation 3-8.

$$\Gamma = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Equation 3 - 8}$$

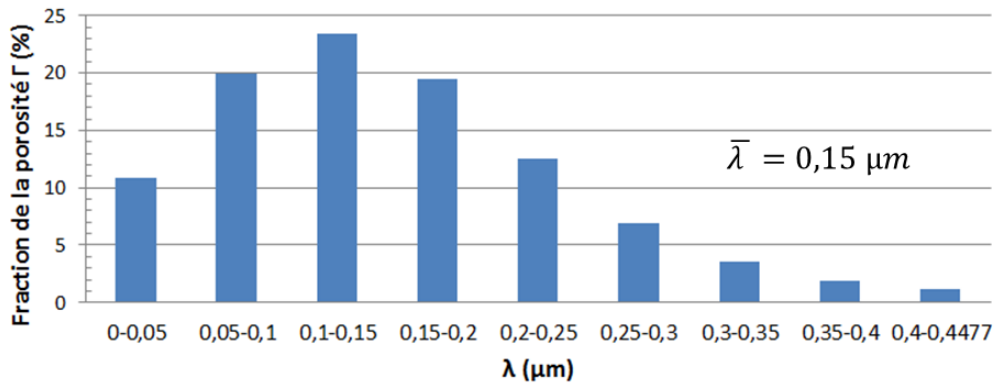


Figure 3 - 28 : Répartition de la porosité en fonction de sa taille pour l'échantillon fritté 20 min à 200°C ($\bar{\lambda}$ représente la dimension caractéristique moyenne de la porosité)

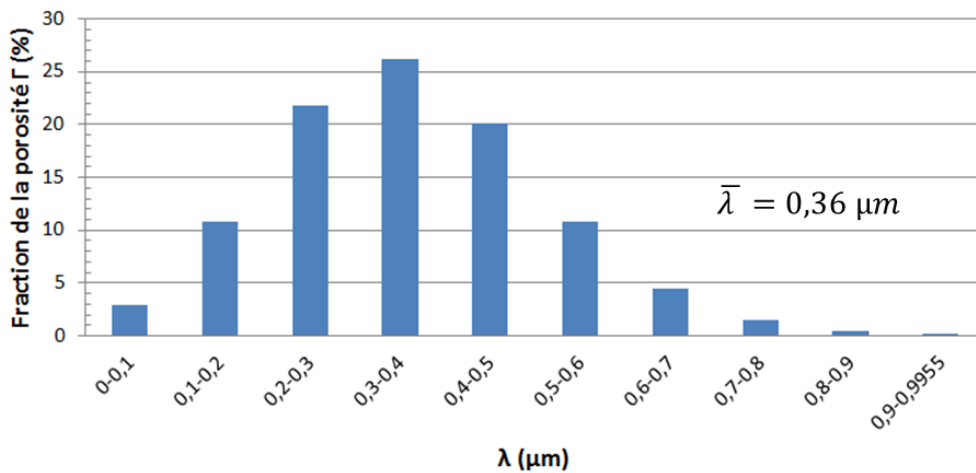


Figure 3 - 29 : Répartition de la porosité en fonction de sa taille pour l'échantillon fritté 1h à 250°C ($\bar{\lambda}$ représente la dimension caractéristique moyenne de la porosité)

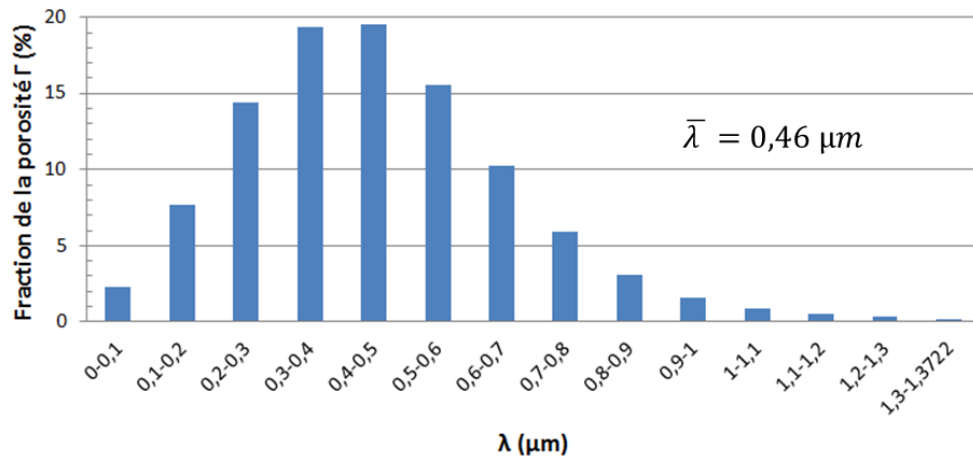


Figure 3 - 30 : Répartition de la porosité en fonction de sa taille pour l'échantillon fritté 5h à 300°C ($\bar{\lambda}$ représente la dimension caractéristique moyenne de la porosité)

Les figures 3-28 à 3-30 confirment que, dans la gamme de températures [200°C ; 300°C], les pores sont d'autant plus gros que la température est élevée et que le temps de frittage est grand. Quel que soit le modèle utilisé ou l'échantillon considéré, la dimension caractéristique moyenne de la porosité obtenue est quasi identique.

Afin de comparer le modèle de Rosin-Ramler et le modèle « polynômial », les « écarts » entre chacun des deux modèles et les résultats expérimentaux en fonction de λ sont présentés à la figure 3-31.

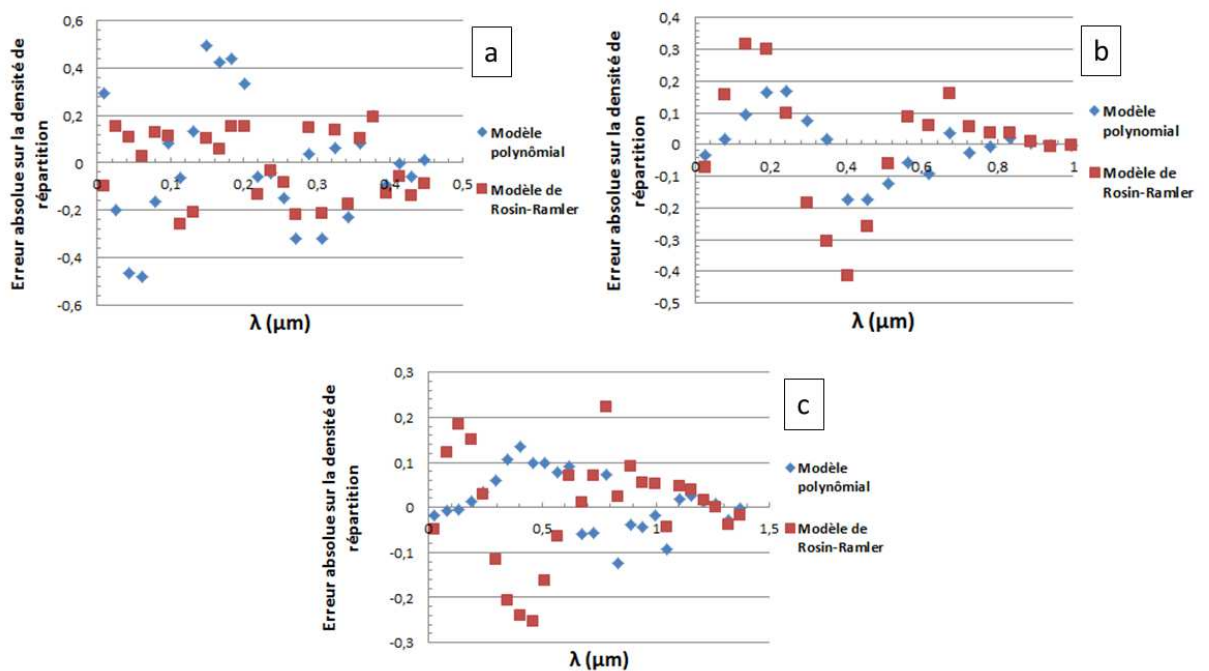


Figure 3 - 31 : « Ecart » entre chacun des deux modèles présentés et les résultats expérimentaux en fonction de λ (a : échantillon fritté 20 min à 200°C, b : échantillon fritté 1 h à 250°C, c : échantillon fritté 5 h à 300°C)

Sur la figure 3-31, il est visible que, globalement, le modèle de Rosin-Ramler modélise plus précisément la densité de réparation de la porosité de l'échantillon fritté 20 min à 200°C alors que le modèle polynômial modélise plus précisément la densité de répartition de la porosité des deux autres échantillons.

2.7.4. Conclusion des mesures par analyse d'images

Lorsque des échantillons sont frittés à des températures inférieures à 300°C, la densification du corps cru est très faible, voire inexistante. En revanche, à ces températures, les pores grossissent d'autant plus que le palier à température constante est prolongé et que la température se rapproche de 300°C.

2.8. Taille des grains

Comme cela est visible sur les figures 3-13 à 3-16, le polissage de l'argent fritté ne permet pas, à cause de l'importante ductilité de l'argent, de révéler la structure granulaire de ce métal. Le polissage ionique, quant-à-lui, ne laisse entrevoir que très partiellement les grains. Une autre stratégie a donc été utilisée afin de voir la structure granulaire de l'argent. Des gouttes de pâte d'argent (pâte 1) ont été déposées sur des lames de verre et frittées sous différents profils thermiques. Après frittage, la face des échantillons en contact avec le verre avait une bonne planéité et pouvait facilement être observée au microscope électronique à balayage. Le résultat de ces observations est présenté par les figures 3-32 à 3-35.

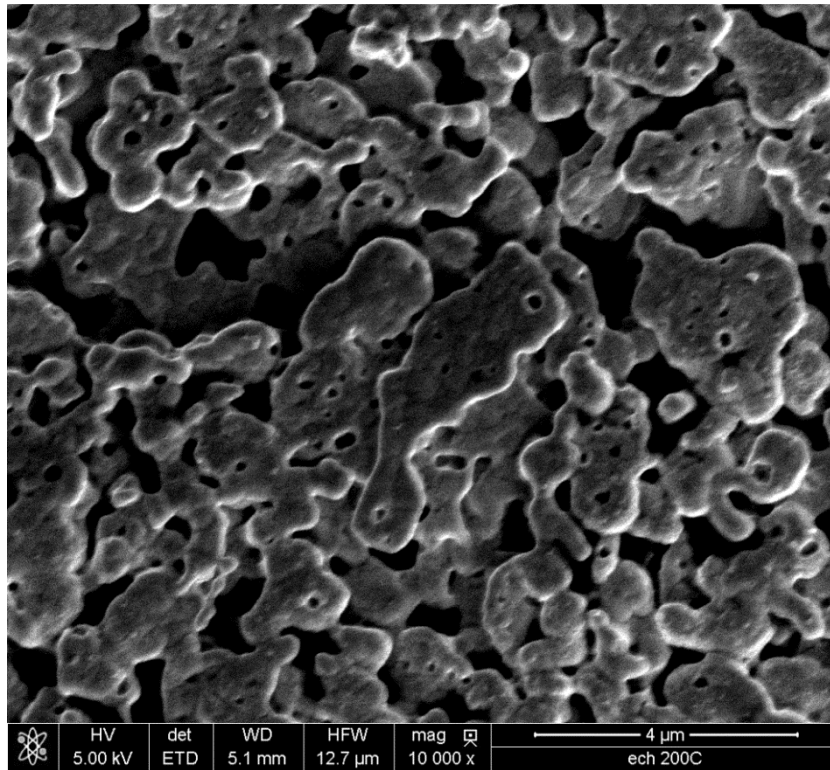


Figure 3 - 32 : Echantillon fritté 20 min à 200°C vu en électrons secondaires (grossi environ 10 000 fois)

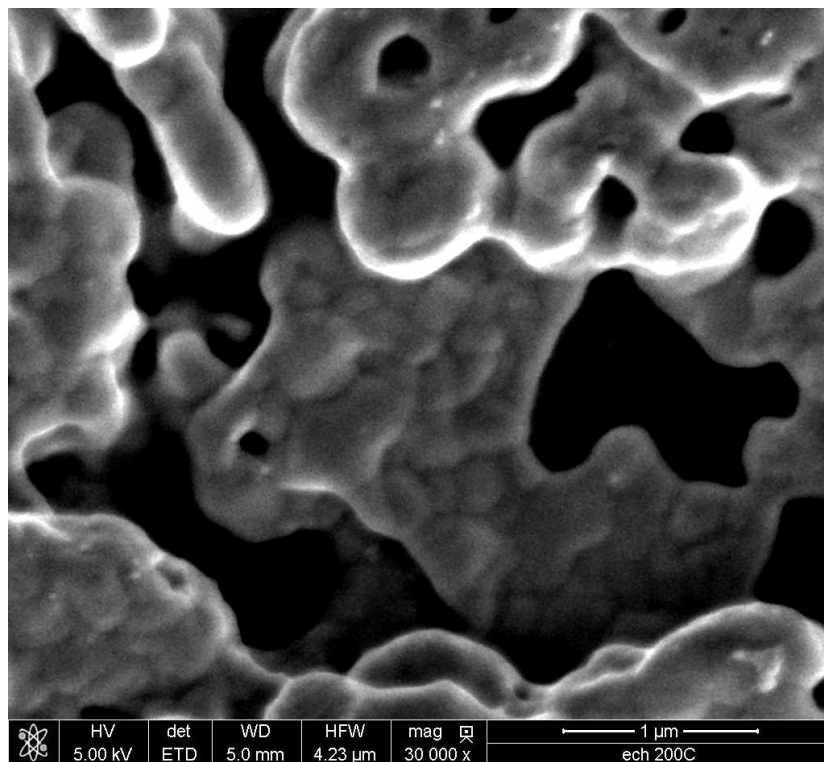


Figure 3 - 33 : Echantillon fritté 20 min à 200°C vu en électrons secondaires (grossi environ 30 000 fois)

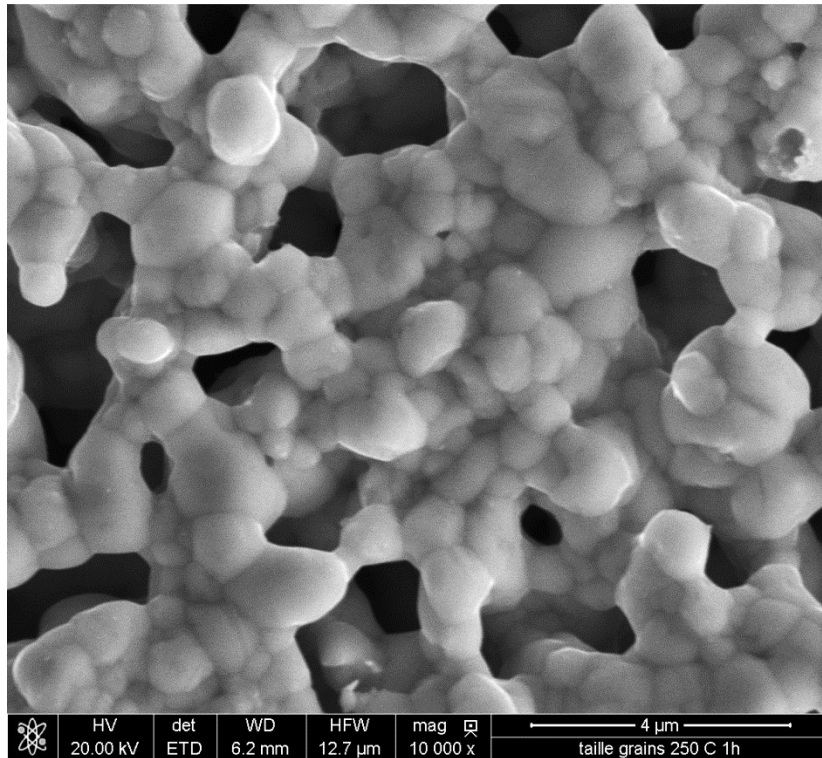


Figure 3 - 34 : Echantillon fritté 1 heure à 250°C vu en électrons secondaires (grosi environ 10 000 fois)

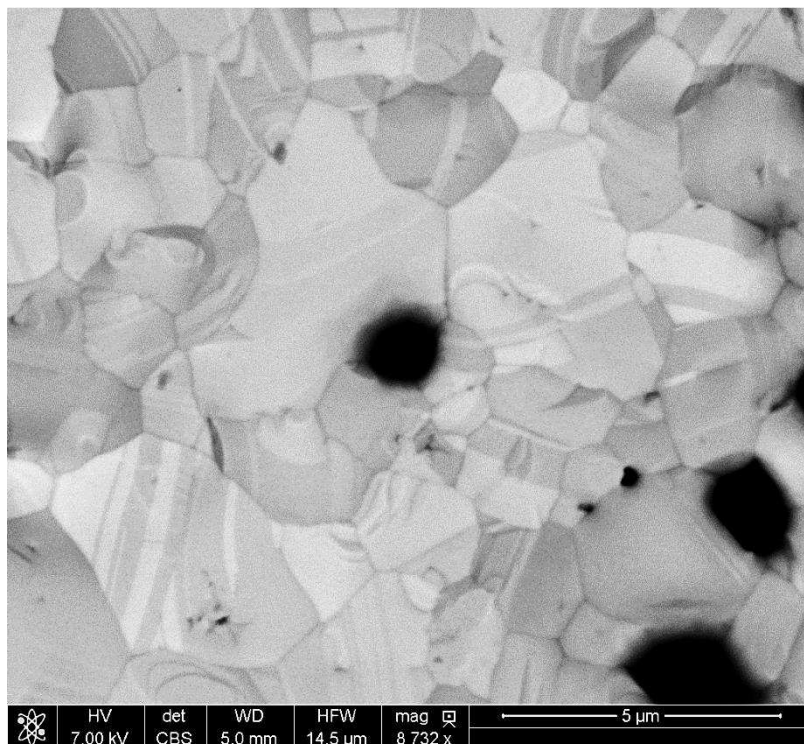


Figure 3 - 35 : Echantillon pré-fritté 20 min à 200°C puis ayant été recuit 1 heure à 480°C vu en électrons rétrodiffusés

Le diamètre des grains est de l'ordre de 250 nm après 20 min de frittage à 200°C, entre 700nm et 1 µm après 1 heure de frittage à 250°C et entre 1 et 4 µm après 20 min de pré-frittage à 200°C suivie d'une étape de densification d'une heure à 480°C.

L'observation de l'échantillon fritté 20 min à 200°C (figures 3-32 et 3-33) montre que les particules d'argent présentes dans la pâte à fritter sont encore discernables dans la microstructure du matériau. Ce n'est pas le cas dans les échantillons présentés sur les figures 3-34 et 3-35. Cela prouve que l'avancement du frittage d'argent est très faible pour des conditions de frittage de 20 min à 200°C.

Une simple observation d'un échantillon fritté 5h à 300°C (non représenté) ne montre pas de différence notable au niveau de la taille des grains avec un échantillon fritté 1h à 250°C. Une automatisation de la mesure de la taille des grains (difficile à mettre en œuvre pour des échantillons d'argent poreux) pourrait peut-être, en fournissant les mesures d'un grand nombre de grains, montrer une différence de taille de grains entre les deux échantillons.

Tous les échantillons ayant subi une étape de densification d'une heure à 480°C ont des grains du même ordre de grandeur (mais n'ont pas le même taux de porosité). Par ailleurs, la figure 3-35 montre que les grains d'argent sont très souvent maclés. Sur cette figure, le mode « électrons rétrodiffusés » a été utilisé afin de bien révéler les joints de macle.

Enfin, il doit être noté que la technique de préparation utilisée (dépôt de pâte d'argent sur une lame de verre) permet de faire une estimation de la taille des grains et non une mesure précise. En effet, lors de l'observation de la face plane des échantillons préparés avec cette technique, la microstructure d'une interface (l'interface verre-argent) est observée. Or, un effet de bord ayant une influence sur la taille des grains et / ou le taux de porosité peut se produire. Cette raison est également la raison pour laquelle le frittage sur lame de verre n'a pas été utilisé pour estimer des taux de porosité (et en particulier celui des échantillons subissant une étape de densification).

3. Mesures de masse volumique

3.1. Objectif

Un taux de porosité peut être déduit d'une mesure de masse volumique [11]. Les mesures de masse volumique effectuées dans cette partie permettront donc :

- de déterminer le taux de porosité des échantillon dont le taux de porosité n'a pas pu être déterminé par analyse d'images (échantillons frittés à des températures supérieures à 300°C)
- vérifier les taux de porosité obtenus par analyse d'images

3.2. Principe de la mesure

Les mesures de densité mises en œuvre dans cette partie l'ont été indirectement, par mesures de la poussée d'Archimède exercée sur des échantillons en argent fritté immergés dans un liquide.

Tout d'abord, l'échantillon est pesé sans être immergé dans un fluide afin de connaître son poids P . L'échantillon est ensuite pesé dans un liquide de masse volumique connue. Le poids de l'échantillon dans le liquide P_l est alors mesuré.

$$\text{Or} \quad P_l = P - F_a$$

où F_a est la poussée d'Archimède

Le poids de l'échantillon dans le liquide est mesuré grâce au dispositif présenté à la figure 3-36.

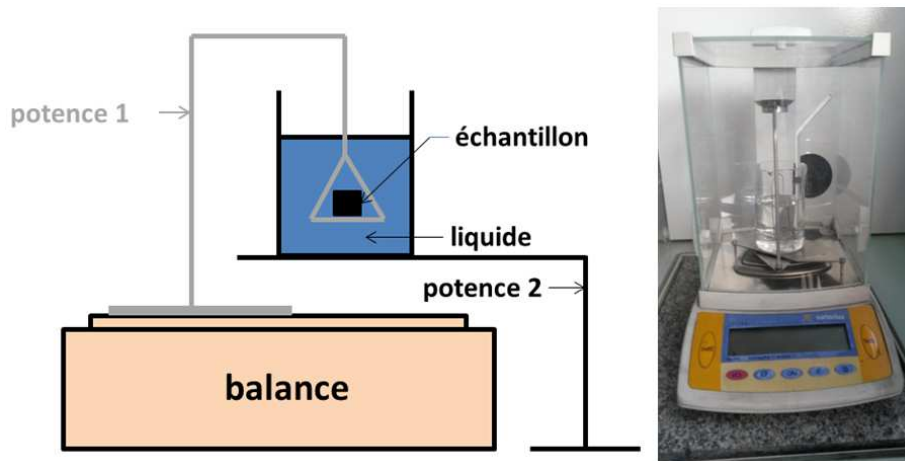


Figure 3 - 36 : Système de mesure du poids d'un échantillon dans un liquide

La poussée d'Archimède est égale au poids du fluide déplacé lors de l'immersion de l'échantillon.

$$\text{Donc} \quad F_a = g \cdot \rho_l \cdot V_{\text{éch}}$$

où g est l'accélération de la pesanteur, $V_{\text{éch}}$ le volume de l'échantillon et ρ_l est la masse volumique du liquide utilisé.

Le volume de l'échantillon peut donc être déduit facilement des pesées successives dans l'air et dans le liquide.

$$V_{\text{éch}} = \frac{1}{\rho_l} \cdot \frac{P - P_l}{g}$$

Par conséquent

$$\rho_{éch} = \frac{P/g}{V_{éch}} = \rho_l \cdot \frac{P}{P-P_l} \quad \text{Equation 3 - 9}$$

3.3. Lien entre masse volumique et porosité

Le taux de porosité ϕ dans un échantillon d'argent fritté est défini de la manière suivante :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_{éch}}$$

où V_p est le volume occupé par la porosité

Or
$$V_{éch} = V_p + V_{Ag}$$

où V_{Ag} est le volume occupé par l'argent

Donc
$$\Phi = \frac{V_{éch} - V_{Ag}}{V_{éch}} = 1 - \frac{V_{Ag}}{V_{éch}}$$

Soit m_{Ag} la masse d'argent contenue dans l'échantillon :

$$\Phi = 1 - \frac{V_{Ag}/m_{Ag}}{V_{éch}/m_{Ag}} = 1 - \frac{m_{Ag}/V_{éch}}{m_{Ag}/V_{Ag}}$$

En considérant que la masse totale de l'échantillon est égale à la masse m_{Ag} de l'argent contenu dedans (autrement dit, la porosité à une masse nulle devant celle de l'argent) :

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{éch}}{\rho_{Ag}} \quad \text{Equation 3 - 10}$$

En combinant les équations 3-9 et 3-10 :

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_l}{\rho_{Ag}} \cdot \frac{P}{P-P_l} \quad \text{Equation 3 - 11}$$

3.4. Echantillons utilisés

Afin de fabriquer des échantillons pour effectuer des mesures de densité, de la pâte d'argent (pâte 1) a été coulée dans des moules et frittée dans des étuves et/ ou fours. Ces moules ont été fabriqués en fraisant des trous circulaires de 3 centimètres de diamètre dans des plaques d'inox de 2,3 millimètres d'épaisseur. Encore une fois, ces échantillons ont été conçus de manière à être assez peu épais pour permettre aux solvants présents dans la pâte d'argent de pouvoir s'évaporer facilement sans faire de « voids » dans les échantillons. De plus, le large diamètre de ces échantillons

a été choisi de sorte à augmenter leur poids et leur volume et ainsi d'améliorer la précision de la mesure. En effet, en différentiant l'équation 3-11, une relation donnant l'erreur absolue sur la porosité est obtenue (équation 3-12).

$$err\phi = (\phi - 1) \cdot \left(\frac{errP}{P} + \frac{errP + errP_l}{g\rho_l V_{éch}} \right) \quad \text{Equation 3 - 12}$$

L'équation 3-12 montre bien que l'augmentation du poids et du volume de l'échantillon diminue l'erreur absolue sur la mesure du taux de porosité.

Les 6 échantillons fabriqués ont tous été frittés selon des profils thermiques de frittage différents. Ces profils thermiques de frittage sont résumés dans le tableau 3-7.

Nom	Etape de Pré-frittage	Etape de densification
Echantillon 1	20 min à 200°C	1h à 480°C
Echantillon 2	1h à 250°C	1h à 480°C
Echantillon 3	5h à 300°C	1h à 480°C
Echantillon 4	20 min à 200°C	Néant
Echantillon 5	1h à 250°C	Néant
Echantillon 6	5h à 300°C	Néant

Tableau 3 - 7 : Profils de frittage appliqués aux différents échantillons

Avant de pré-fritter les échantillons, la pâte a été séchée à 90°C pendant 30 min. Etant donné le volume important des pastilles fabriquées, cette étape de séchage est indispensable pour éliminer les solvants de la pâte et ne pas créer de « voids » qui auraient faussé la mesure de porosité. Toutefois, la température et le temps de séchage utilisés sont suffisamment faibles pour ne pas amorcer le processus de frittage. Ensuite, la rampe de montée en température utilisée pour atteindre la température de pré-frittage a été de 6°C.min⁻¹ pour tous les échantillons. Les échantillons auxquels les mêmes conditions de pré-frittage ont été appliquées, ont été pré-frittés en même temps, dans la même étuve. À la suite du pré-frittage, les échantillons ont tous été sortis de l'étuve et démoulés. Après démoulage, les échantillons qui devaient subir une étape de densification ont tous été placés dans un four et ont subi l'étape de densification en même temps. La vitesse de montée en température lors de cette étape était de 30°C.min⁻¹.

Avant la mesure de densité, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche de parylène par CVD (Chemical Vapor Deposition) [12]. Cette couche de polymère évite que le liquide dans lequel les échantillons ont été plongés pénètre dans la porosité et fausse la mesure. En effet, si le liquide envahissait l'ensemble de la porosité, la densité de l'argent non-poreux serait mesurée.

Pour connaître la masse exacte d'argent dans chaque échantillon, ceux-ci ont été pesés avant le dépôt de parylène. Puis, la méthode présentée au paragraphe 3.2 (mesure de la poussée d'Archimède), effectuée après dépôt de parylène, a permis de déterminer le volume total de chaque échantillon. Ensuite, l'épaisseur de parylène déposée sur chaque échantillon a été mesurée par microsection (un exemple est donné à la figure 3-38). Cette mesure a permis d'évaluer le volume de parylène déposé à la surface de chaque échantillon et de le soustraire au volume total de chaque échantillon (ce volume total ayant été déterminé par mesure de la poussée d'Archimède). Globalement, ces corrections de volume n'ont eu que peu d'influence sur les taux de porosité mesurés. Par ailleurs, les microsections effectuées sur chaque échantillon ont permis de vérifier l'absence de « voids » dans l'argent (ceux-ci auraient pu perturber la mesure).



Figure 3 - 37 : Photographie des échantillons utilisés

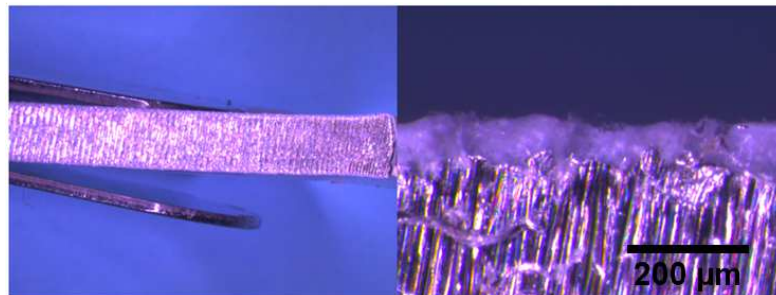


Figure 3 - 38 : Micro-section de l'échantillon 1

3.5. Résultats

Les résultats des mesures de porosité par la méthode décrite dans le paragraphe précédent sont donnés dans le tableau 3-8. Ces résultats ont été obtenus par mesure de la poussée d'Archimède dans l'eau déminéralisée et dans l'éthanol dénaturé. Les grandeurs mesurées $\rho_{eau} = 997,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\rho_{éthanol} = 793,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ont été utilisées dans les calculs. La valeur mesurée

de ρ_{eau} correspond à celle qui peut être trouvée dans la littérature à la température des mesures mais pas $\rho_{\text{éthanol}}$ car l'éthanol utilisé a été dénaturé.

N° de l'échantillon	1	2	3	4	5	6
Pesée dans l'eau déminéralisée	8,1 %	11,5 %	39,2 %	47,7 %	42,3 %	39,3 %
Pesée dans l'éthanol dénaturé	8,9 %	12,2 %	38,2 %	48,2 %	41,8 %	39,8 %

Tableau 3 - 8 : Résultat des mesures de porosités des 6 échantillons par densitométrie

Les résultats obtenus avec les deux liquides sont très proches. Ils confirment une tendance déjà observée en dilatométrie : les échantillons ayant subi une étape de densification d'une heure à 480°C sont d'autant moins poreux que l'étape de pré-frittage, préalable à la densification, a été courte et effectuée à basse température.

Par ailleurs, les mesures présentées dans le tableau 3-8 semblent relativement répétables. Le taux de porosité de l'échantillon n°4 a été mesuré 5 fois par pesée dans l'eau déminéralisée et 5 fois par pesée dans l'éthanol. Les écart-types obtenus sur ces deux séries de mesures sont respectivement 0,09% et 0,06%. L'échantillon 4 a été choisi pour tester la répétabilité des mesures car c'est le plus poreux. En effet, l'infiltration du liquide utilisé dans la porosité des échantillons est le principal facteur pouvant nuire à la répétabilité des mesures.

4. Calculs de taux de porosité à partir de courbes de dilatométrie

4.1. Lien théorique entre rétreint et porosité

Soit un cube de côté L et de volume V. Si, de manière isotrope, ses dimensions varient d'une longueur ΔL alors sa variation de volume ΔV peut être exprimée de la manière suivante :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{L^3 - (L - \Delta L)^3}{L^3} \quad \text{Equation 3 - 13}$$

L'équation 3-13 peut se développer et s'exprimer en fonction du rétreint ε :

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\varepsilon - 3\varepsilon^2 + \varepsilon^3 \quad (\text{Equation 3 - 14}) \quad \text{où } \varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$$

Soit un matériau ayant pour taux de porosité P et pour volume V_T . Le volume de pores V_p dans ce matériau est donné par le produit :

$$V_p = P \cdot V_T$$

Par conséquent, si le taux de porosité initiale de la pastille pré-frittée introduite dans le dilatomètre est P_i , alors la porosité P peut être exprimée en fonction de sa variation de volume:

$$P = \frac{V_{pi} - \Delta V}{V_T - \Delta V} = \frac{P_i \cdot V_T - \Delta V}{V_T - \Delta V} = \frac{P_i - \left(\frac{\Delta V}{V_T}\right)}{1 - \left(\frac{\Delta V}{V_T}\right)} \quad \text{Equation 3 - 15}$$

Grâce aux équations 3-14 et 3-15, à tout moment, la porosité peut donc être exprimée en fonction du rétreint :

$$P(\varepsilon) = \frac{P_i - 3\varepsilon + 3\varepsilon^2 - \varepsilon^3}{1 - 3\varepsilon + 3\varepsilon^2 - \varepsilon^3} \quad \text{Equation 3 - 16}$$

4.2. Mesure de la porosité initiale des pastilles d'argent utilisées

Grâce à l'équation 3-16, le suivi du rétreint dans le temps permet d'estimer le taux de porosité en fonction du temps. Toutefois, pour pouvoir appliquer cette équation, le rétreint doit être isotrope et la porosité initiale de l'échantillon doit être connue.

L'essai décrit ci-dessus permet d'estimer la porosité initiale des pastilles d'argent frittées utilisées en dilatométrie, ainsi que de vérifier que le rétreint lié au frittage est bien isotrope. Lors de cet essai, 4 marques et un méplat ont été faits sur une pastille d'argent (qui a été fabriquée avec de la pâte à fritter n°1 comme indiqué au paragraphe 1.1). Les distances entre les marques ainsi que l'épaisseur de la pastille au niveau du méplat ont été mesurées par analyse d'image avec le logiciel Image J (voir figure 3-39). Puis, la pastille a été chauffée à 920°C (soit proche de la température de fusion de l'argent qui est de 962°C) pendant 2 heures afin d'éliminer complètement la porosité. A l'issue de ce recuit, les mêmes distances entre les mêmes marques ont été mesurées à nouveau en utilisant la même méthode. L'avantage de l'analyse d'images par rapport à la dilatométrie est justement que le rétreint peut être mesuré dans plusieurs directions. De plus, pour vérifier que le recuit a bien éliminé toute la porosité de la pastille, la surface de celle-ci a été observée au microscope électronique à balayage (figures 3-40 et 3-41). L'opération a ensuite été répétée sur 3 autres pastilles faites à base de pâte à fritter n°1 et sur 3 pastilles faites à base de pâte à fritter n°2.

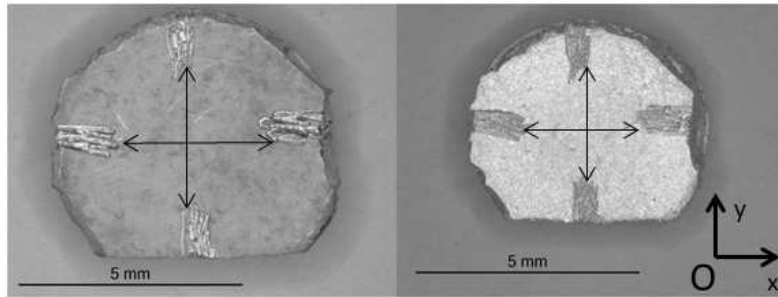


Figure 3 - 39 : Pastilles sur lesquelles le rétreint a été mesuré par suivi optique (à gauche : avant le recuit de 2 heures à 920°C et à droite après le recuit)

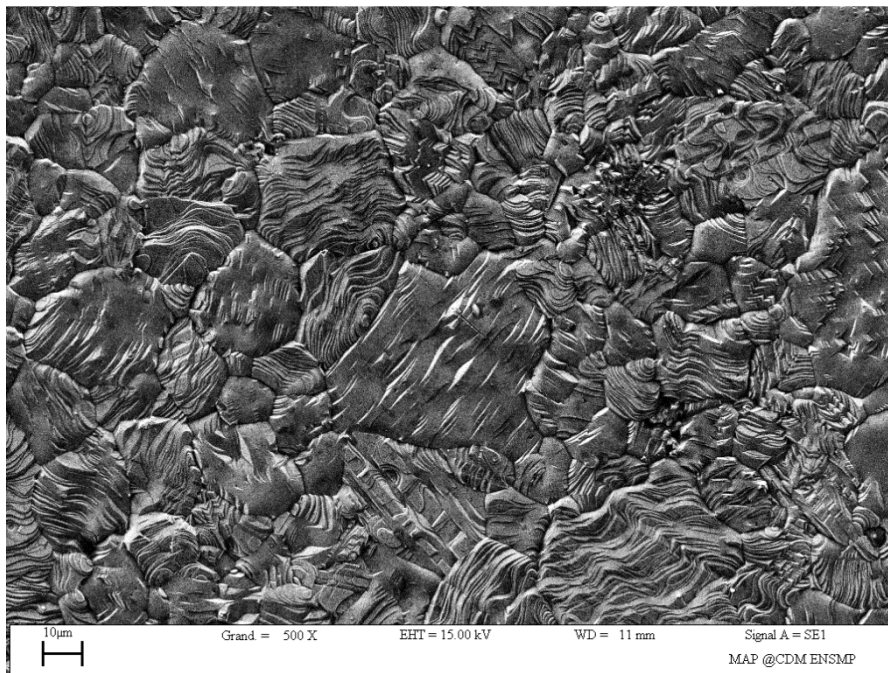


Figure 3 - 40 : Surface d'une pastille de dilatométrie ayant été recuite à 920°C pendant 2 heures

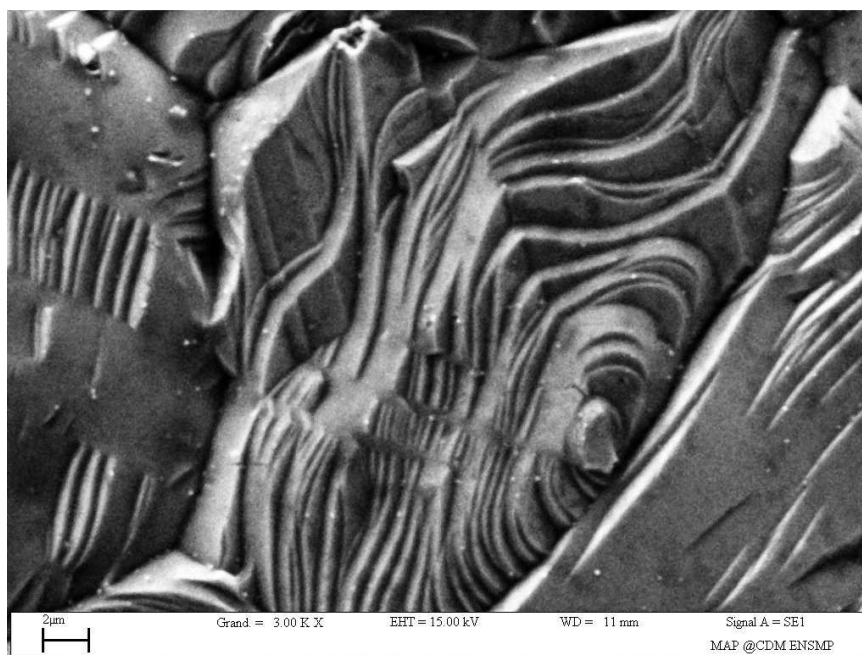


Figure 3 - 41 : Lignes d'évaporation à la surface d'une pastille de dilatométrie ayant été recuite à 920°C pendant 2 heures

La figure 3-40 confirme que la porosité a été totalement éliminée par le recuit à 920°C. Une micro-section est habituellement faite pour vérifier que la porosité a également été éliminée en profondeur, mais dans le présent cas, cela n'aurait pas été très utile car le « beurrage » de l'argent aurait bouché les éventuels pores. Toutefois, la très haute température du recuit et l'absence de porosité de surface laisse très peu de chance pour que de la porosité ait subsisté en profondeur. Les lignes d'évaporation présentes à la surface de la pastille après le recuit à 920°C (figure 3-41) témoignent d'ailleurs du fait qu'elle a été chauffée à une température proche de sa température de fusion (température où il y a un peu de sublimation de l'argent). Le rétreint de toutes les pastilles suivant 3 directions est donné dans les tableaux 3-9 et 3-10.

	O _x	O _y	O _z	moyenne
échantillon 1	20,0 %	21,3 %	20,0 %	20,4 %
échantillon 2	21,2 %	20,3 %	20,4 %	20,6 %
échantillon 3	20,9 %	21,6 %	19,0 %	20,5 %
échantillon 4	20,7 %	21,3 %	21,1 %	21,0%
moyenne	20,7 %	21,1 %	20,1 %	20,7 %

Tableau 3 - 9 : Rétreint suivant 3 directions de mesure de 4 pastilles de dilatométrie faites à partir de pâte d'argent n°1 et recuites 2 heures à 920°C

	O _x	O _y	O _z	moyenne
échantillon 1	21,5 %	21,4 %	21,4 %	21,4 %
échantillon 2	20,0 %	19,2 %	19,3 %	19,5 %
échantillon 3	19,6 %	19,9 %	21,2 %	20,2 %
moyenne	20,4 %	20,2 %	20,6 %	20,4 %

Tableau 3 - 10 : Rétreint suivant 3 directions de mesure de 3 pastilles de dilatométrie faites à partir de pâte d'argent n°2 et recuites 2 heures à 920°C

Les tableaux 3-9 et 3-10 montrent qu'à 1% près, le rétreint de l'ensemble des pastilles est le même dans les trois directions de mesure. Le rétreint peut donc être considéré comme isotrope et l'application de l'équation 3-16 donnera une estimation valable du taux de porosité des pastilles, dont le rétreint est mesuré par dilatométrie, en fonction du temps.

Si le rétreint après le recuit de 2 heures à 920°C est noté ε_{max} , alors d'après l'équation 3-16 :

$$P_i = 3\varepsilon_{max} - 3\varepsilon_{max}^2 + \varepsilon_{max}^3 \quad \text{Equation 3 - 17}$$

Il peut être déduit de l'équation 3-17 que la porosité initiale des pastilles de dilatométrie faites à partir de pâte d'argent n°1 est de 50 % et que la porosité initiale des pastilles de dilatométrie faites à partir de pâte d'argent n°2 est de 49% .

Au paragraphe 3.5, il a été montré par mesure de densité que la porosité d'un échantillon fabriqué à partir de pâte d'argent n°1 et fritté 20 min à 200°C était d'environ 48%. Les pastilles de dilatométrie ayant été pré-frittés 20 min à 200°C, leur porosité initiale de 50% mesurée dans ce paragraphe est parfaitement en accord avec les mesures de densité du paragraphe 3.5. Dans la suite, un taux de porosité initial de 49% sera donc pris pour les pastilles de dilatométrie. C'est d'ailleurs une valeur typique en métallurgie des poudres pour la densité d'une poudre non tassée.

4.3. Evolution du taux de porosité en fonction du temps

Grâce à l'équation 3-16, les courbes de la partie 1 de ce chapitre donnant un rétreint en fonction du temps peuvent être transformées en courbes donnant un taux de porosité en fonction du temps. Ainsi, la figure 3-42 est issue de l'application de l'équation 3-16 à la figure 3-3.

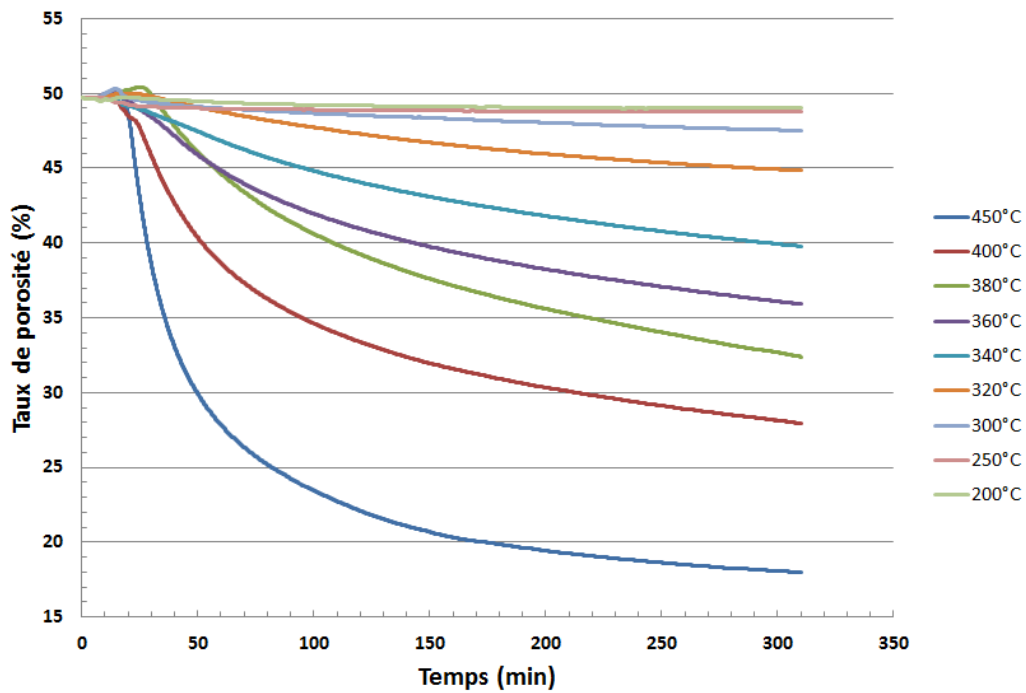


Figure 3 - 42 : Taux de porosité de pastilles d'argent pré-frittées en fonction du temps lors de l'application d'une rampe de montée en température de 30°C/min suivie de paliers à température constante de 5h

L'observation de la figure 3-42 confirme que le taux de porosité final des échantillons est d'autant plus faible que la température de frittage est élevée et que la cinétique de frittage est rapide au début de la phase de maintien à température constante puis ralentit nettement ensuite. Il est également visible sur la figure 3-42 que les procédés de frittage au cours desquels la température n'excède pas 300°C sont très peu densifiants.

L'équation 3-16 peut également être utilisée pour déterminer le taux de porosité d'échantillons à l'issue de procédés de frittage en deux étapes (pré-frittage + densification). La figure 3-43 donne les taux de porosité obtenus avec cette équation pour les procédés 1, 2 et 3 décrits au paragraphe 1.3.4 de ce chapitre.

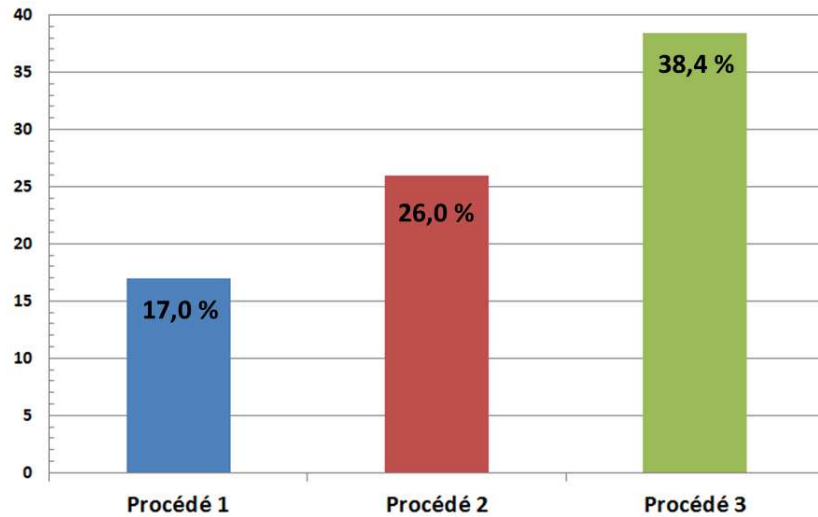


Figure 3 - 43 : Taux de porosité d'échantillons ayant été frittés en utilisant les procédés 1, 2 et 3 décrits au paragraphe 1.3.4 (calculés avec l'équation 3-16)

L'observation de la figure 3-43 confirme que pour les procédés de frittage en deux étapes, plus le pré-frittage est long et effectué à une température proche de 300°C, plus le taux de porosité final (après densification) de l'échantillon est élevé.

Enfin, les mesures de dilatométrie présentées à la figure 3-12 ne permettaient pas de déterminer laquelle des pâtes 1 ou 2 donnait la structure d'argent la moins poreuse après 2 heures de frittage à 480°C. La détermination de la porosité initiale P_i des pastilles de dilatométrie (paragraphe 4.2) et l'utilisation de l'équation 3-16 permettent à présent de déterminer cela (figure 3-44).

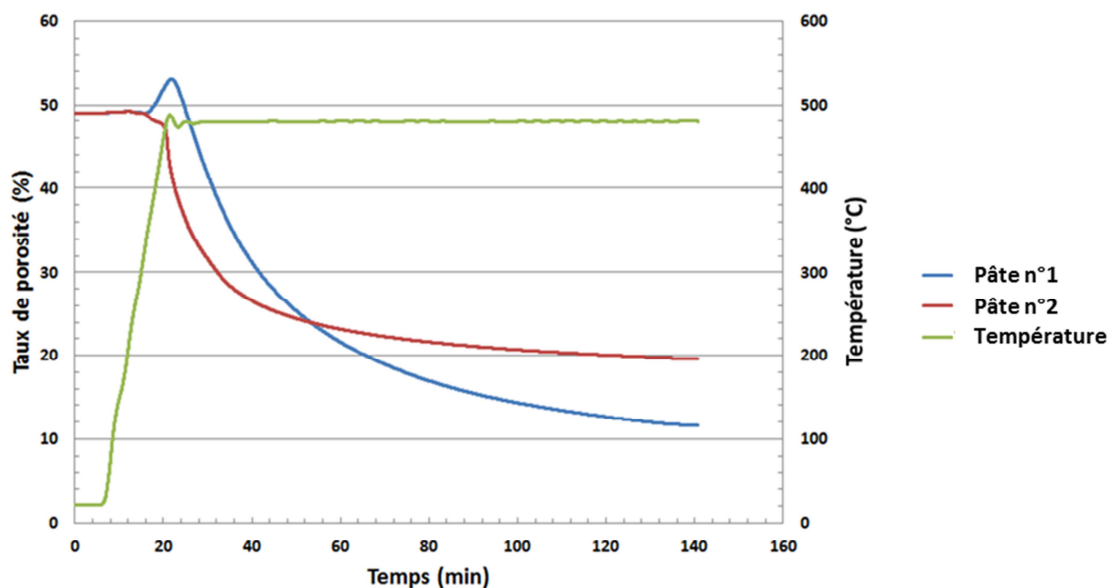


Figure 3 - 44 : Evolution du taux de porosités d'échantillons faits à partir de pâtes 1 et 2 au cours d'un procédé de frittage de 2 heures à 480°C

Il semble qu'à l'issue des 2 heures de frittage à 480°C l'échantillon fait à partir de pâte 1 se soit plus densifié que l'échantillon fait à partir de pâte 2. Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par l'utilisation de différents solvants dans les deux pâtes ou de particules d'argent n'ayant pas les mêmes tailles et formes.

5. Interprétation

5.1. Discussion

Dans ce chapitre, le taux de porosité d'échantillons frittés selon différents procédés a été mesuré selon différentes méthodes (dilatométrie, analyse d'images et mesures de densité). Les taux de porosité mesurés diffèrent quelque peu selon la méthode de mesure utilisée, toutefois ces mesures montrent toutes les mêmes évolutions du taux de porosité en fonction du procédé.

Les essais de dilatométrie présentés en début de chapitre ont montré qu'il existait deux régimes de frittage d'argent : au-dessus d'environ 300°C, le frittage d'argent est densifiant alors qu'en dessous de 300°C, il ne l'est pas. Les analyses d'images confirment le caractère peu densifiant du frittage en dessous de 300°C quelle que soit la durée du procédé, toutefois, cette méthode d'analyse a tendance à sous-estimer le taux de porosité des échantillons. En effet, même lorsque les images sont prises dans des zones de l'échantillon où la porosité est remplie de résine d'enrobage, il y a certainement un léger artéfact lié à l'étalement de l'argent sous l'effet du polissage mécanique (effet de « beurrage »). Cet effet introduit un biais lors de la mesure du taux de porosité par analyse d'images. Le caractère peu densifiant du frittage d'argent effectué à des températures inférieures à 300°C reste visible par mesures de densité même si cela est un peu moins marqué qu'avec les deux autres méthodes de mesure. En effet, les mesures de densité montrent qu'il n'y a que 8 % d'écart entre le taux de porosité de l'échantillon fritté 20min à 200°C et l'échantillon fritté 5h à 300°C alors qu'il y a 32 % d'écart entre le taux de porosité de l'échantillon fritté 5h à 300°C et celui de l'échantillon ayant subi 20 min de pré-frittage à 200°C suivi d'une étape de densification d'une heure à 480°C.

En plus de permettre de mesurer des taux de porosité, l'analyse d'images a permis, au paragraphe 2, d'estimer la taille des pores. Ainsi il a pu être montré par cette méthode que lors de procédés de frittage peu densifiants (donc effectués en dessous de 300°C), les pores sont d'autant plus gros que le frittage est long et effectué à des températures proches de 300°C. Par exemple, la taille moyenne des pores est multipliée par 2,5 lorsqu'on passe d'un frittage de 20 min à 200°C à un frittage d'une heure à 250°C et par 1,3 lorsqu'on passe d'un frittage d'une heure à 250°C à un frittage de 5h à 300°C. Cet effet de grossissement des pores semble rapide en début de frittage et se ralentit par la suite.

Par ailleurs, les méthodes de mesure de la porosité présentées dans ce chapitre ont toutes montré que, dans le cas de procédés de frittage en deux étapes, le temps et la température de pré-frittage ont un fort impact sur le taux de porosité des échantillons à l'issue de l'étape de densification. Ainsi, plus le pré-frittage est long et effectué à des températures proches de 300°C,

moins l'étape de densification est efficace et plus l'échantillon final est poreux. Cet effet est certainement dû au fait que des pores de grosses tailles (formés pendant des pré-frittages longs et proches de 300°C) sont plus difficiles à éliminer pendant l'étape de densification que des pores de petites tailles. De plus, le grossissement de grains se produisant pendant l'étape de pré-frittage est à lui seul un facteur défavorable à la densification. En effet, d'après [13] l'effet néfaste du grossissement de grain sur la densification se rencontre dans de nombreux matériaux : Al_2O_3 , BaTiO_3 , ZrO_2 , etc...

Les deux paragraphes qui suivent expliquent pourquoi les pores sont susceptibles de grossir pendant une étape de frittage non densifiante et pourquoi les gros pores sont particulièrement stables et difficiles à éliminer même à haute température. Les explications qui y sont présentées sont inspirées et adaptées des références [14], [13].

5.2. Interprétation du grossissement de la porosité lors du pré-frittage

Comme cela a été souligné au paragraphe 2.8, les grains de l'argent fritté grossissent d'autant plus que le temps de pré-frittage est long et que la température de pré-frittage se rapproche de 300°C. Ce grossissement de grains résulte de la diffusion d'atomes d'argent de certains grains (qui rétrécissent jusqu'à disparaître) vers d'autres grains (qui grossissent). La porosité pouvant être définie comme l'ensemble complémentaire des grains d'argent, les grains qui rétrécissent causent le grossissement des pores adjacents alors que les grains qui grossissent causent le rétrécissement des pores adjacents (jusqu'à ce que ces derniers disparaissent). Par conséquent, lors du grossissement de grains, on observe symétriquement un grossissement des pores.

Le mécanisme décrit ci-dessus explique que, comme cela a été observé expérimentalement, la taille caractéristique de la porosité d'un échantillon fritté 5h à 300°C est plus grande que celle d'un échantillon fritté 1h à 250°C qui elle-même est plus grande que celle d'un échantillon fritté 20 min à 200°C.

5.3. Stabilité des pores

Afin d'expliquer l'influence du pré-frittage sur l'efficacité de l'étape de densification, il reste à expliquer pourquoi les pores de grande taille sont difficilement éliminés. Le modèle qui suit donne des explications à cela.

Lorsque les pores sont entourés de plusieurs grains, il existe des points triples définis par l'intersection des joints de grains avec les parois des pores (figure 3-45).

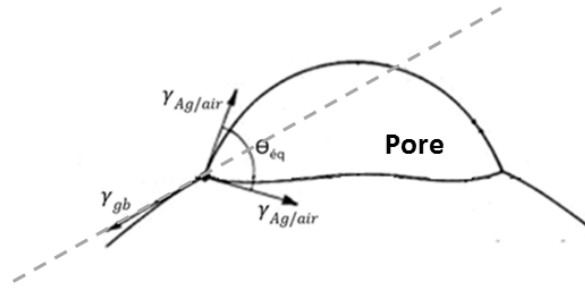


Figure 3 - 45 : Équilibre des tensions de surfaces et interfaces aux points triples de la périphérie d'un pore [14]

Il est possible d'écrire les équations d'équilibre des tensions de surface et d'interface au niveau de ces points triples. La projection sur l'axe en pointillés donne :

$$\gamma_{gb} = \gamma_{Ag/air} \cos\left(\frac{\theta_{\acute{e}q}}{2}\right) + \gamma_{Ag/air} \cos\left(\frac{\theta_{\acute{e}q}}{2}\right) = 2\gamma_{Ag/air} \cos\left(\frac{\theta_{\acute{e}q}}{2}\right)$$

D'où

$$\cos\left(\frac{\theta_{\acute{e}q}}{2}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{Ag/air}}$$

Localement, l'angle $\theta_{\acute{e}q}$ d'équilibre existant à l'intersection entre un joint de grains et la paroi d'un pore est défini par la nature du matériau fritté.

On considère qu'un pore est à l'équilibre si et seulement si ses parois ne sont pas incurvées. Pour satisfaire cette condition, les pores doivent prendre la forme de polygones réguliers dont les sommets coïncident avec les points triples (figure 3-46).

On nomme θ les angles intérieurs aux sommets des polygones formés en reliant tous les points triples à la périphérie d'une porosité.

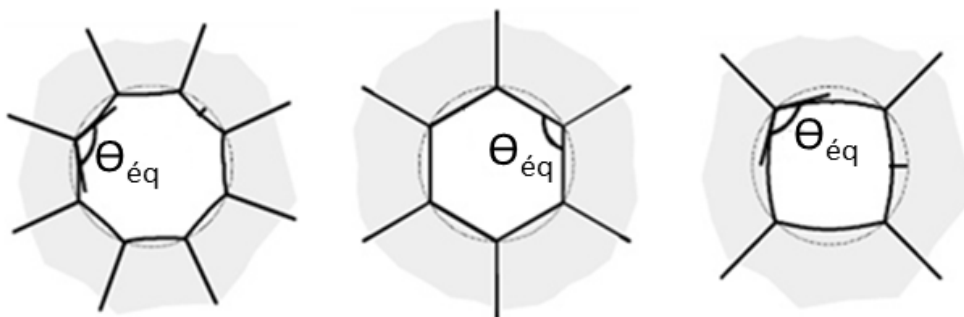


Figure 3 - 46 : Figure illustrant les cas où les porosités grossissent et ceux où les porosités diminuent [13]

Les angles d'un polygone régulier d'ordre n (n sommets) mesurent $\left(1 - \frac{2}{n}\right) \times \pi$ radians. Par conséquent la porosité est à l'équilibre si :

$$\theta_{\acute{e}q} = \left(1 - \frac{2}{n_{\acute{e}q}}\right) \times \pi$$

$$\Leftrightarrow \cos\left(\left(1 - \frac{2}{n_{\acute{e}q}}\right) \times \frac{\pi}{2}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{Ag/air}} \quad \text{Equation 3 - 18}$$

A la périphérie d'un pore, il existe un nombre de points triples $n_{\acute{e}q}$ tel que le pore soit à l'équilibre. Si le nombre de points triples autour d'une porosité est différent, elle grossit ou diminue.

- Si $\theta < \theta_{\acute{e}q}$ (ie $n < n_{\acute{e}q}$) le pore diminue
- Si $\theta > \theta_{\acute{e}q}$ (ie $n > n_{\acute{e}q}$) le pore grossit

Il est à noter que le nombre de points triples autour d'un pore est égal au nombre de grains autour du pore. $\theta_{\acute{e}q}$ dépend surtout de la nature du matériau (et légèrement de l'atmosphère et de la température).

L'équation 3-22 permet de tracer le graphe de la figure 3-47.

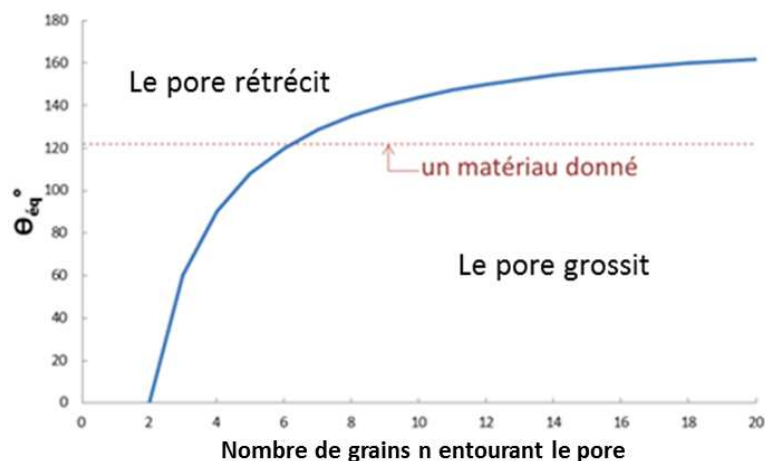


Figure 3 - 47 : Courbe d'équilibre des pores en 2 dimensions

Le modèle présenté ci-dessus se généralise à une microstructure en 3 dimensions. C'est ce que présente la figure 3-48.

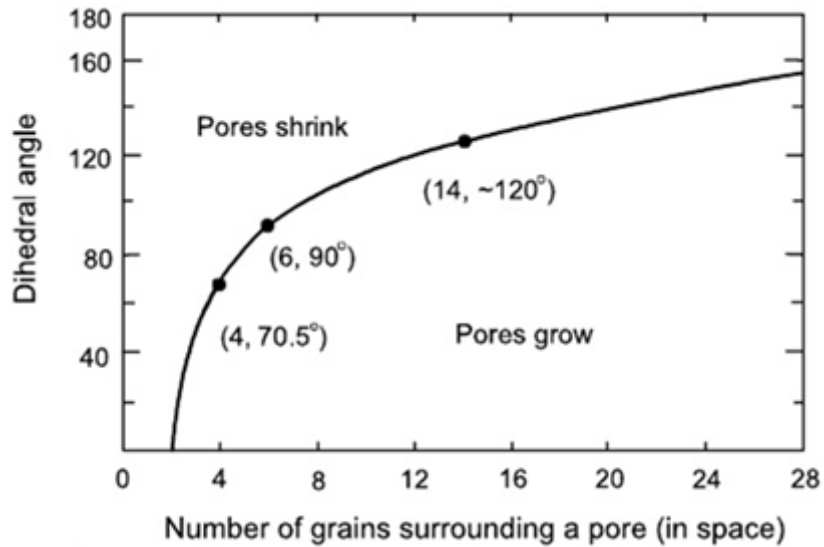


Figure 3 - 48 : Courbe d'équilibre des pores en 3 dimensions [13]

Le nombre de grains entourant un pore est fonction du ratio : $\frac{D}{G}$

Où D est le diamètre du pore

G est le diamètre moyen des grains

Des grains plus gros que les pores favoriseront un n faible et par conséquent le rétrécissement et la disparition des pores. A l'inverse, des grains plus petits que les pores favoriseront un n élevé et par conséquent le rétrécissement et la disparition des pores.

Un pré-frittage long et effectué à des températures proches de 300°C a certainement tendance à faire grossir les pores plus que les grains. A l'issue d'un tel pré-frittage, le nombre moyen de points triples entourant chaque pore est probablement assez élevé. Par conséquent, les pores sont très stables et peuvent certainement avoir tendance à grossir lors de l'étape de densification.

Les essais de dilatométrie réalisés dans ce chapitre montrent que le frittage de microparticules d'argent est peu densifiant au-dessous de 300°C et qu'il le devient au-delà (d'autant plus que la température de frittage est élevée). Par ailleurs, il a été montré que pour des profils thermiques de frittage ayant des étapes de densification identiques, la durée et la température de pré-frittage ont un fort impact sur la porosité finale des échantillons. La porosité d'un échantillon en argent fritté dépend donc de l'ensemble de son histoire thermique et pas seulement des étapes les plus « chaudes » du procédé. L'influence des paramètres de pré-frittage du procédé original de frittage haute température décrit au chapitre 2 sur la microstructure de l'argent a pu être évaluée.

Pour cela, l'analyse quantitative d'images s'est révélée être un complément précieux à la dilatométrie et aux mesures de densité par gravimétrie.

L'étude faite dans ce chapitre montre donc que le contrôle du profil thermique de frittage est important afin de bien maîtriser le taux de porosité des joints d'attache des composants. Or, le taux de porosité de l'argent fritté est un paramètre crucial puisque, comme cela sera montré dans le chapitre 4, celui-ci a un fort retentissement sur ses propriétés mécaniques, notamment sa tenue en fatigue.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] N. Heuck, S. Müller, G. Palm, A. Bakin et A. Waag, «Swelling Phenomena in Sintered Silver Die Attach Structures at High Temperatures: Reliability Problems and Solutions for an Operation above 350°C,» *High Temperature Electronics Conference (HiTEC)*, Albuquerque, 2010.
- [2] D. Uskokovic et H. Exner, «The Kinetics of Contact Formation During Sintering by Diffusion Mechanisms,» *Science of Sintering*, vol. 3, n° 19, pp. 256-303, 1977.
- [3] R.E. Hoffman et D. Turnbull, «Lattice and Grain Boundary Self-Diffusion in Silver,» *Journal of Applied Physics*, vol. 22, n° 1634, 1951.
- [4] G. Antczak et G. Ehrlich, *Surface Diffusion: Metals, Metal atoms and Clusters*, Cambridge University Press, 2010, pp. 315-328.
- [5] J. Kucera, «Self-Diffusion in Polycrystalline silver,» *Czech. J. Phys.*, n° 1B14, 1954.
- [6] M. Coster et J. Chermant, *Précis d'analyse d'images*, Editions du CNRS, 1989.
- [7] J. Missiaen et S. Rolland du Roscoat, «Analyses Quantitative des Microstructures,» Cours de l'école doctorale I-MEP2, Grenoble, 2016.
- [8] G. Matheron, *Théorie des variables régionalisées et applications*, Les cahiers du centre de morphologie mathématique de Fontainebleau, 1970.
- [9] J. Missiaen et J. Chaix, «The homogeneity of phase repartition in TiB₂-Fe composites using variance and covariance analysis,» *Journal of Microscopy*, vol. 3, n° 1175, pp. 195-204, 1994.
- [10] P. Rosin et E. Rammler, «The Laws Governing the Fineness of Powdered Coal,» *Journal of the Institute of Fuel*, n° 17, p. 29–36, 1933.
- [11] P. Patrick, «Détermination de la porosité de roches calcaires : méthode et incertitude de mesure,» *Revue française de métrologie*, Vols. 1, n° 137, pp. 37-53, 2015.
- [12] S. C. S. (SCS), «SCS parylene properties,» En ligne : <http://www.physics.rutgers.edu/~podzorov/parylene%20properties.pdf>. [Accès le 09 octobre 2016].
- [13] S.-J. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth and microstructure*, Elsevier, 2005, pp. 140-161.
- [14] M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, 2007.

Chapitre 4 : Caractéristiques mécaniques et vieillissement des joints d'attache en argent fritté de composants électroniques

Comme cela a été évoqué précédemment, il semble que le taux de porosité de l'argent influence significativement le comportement mécanique de ce métal. Or, le chapitre 3 a montré que le profil thermique de frittage utilisé impacte fortement le taux de porosité de l'argent. Dans un premier temps, ce chapitre a donc pour objectif de caractériser les propriétés mécaniques de l'argent fritté. Cette caractérisation est réalisée à l'aide de divers essais mécaniques et complétée par des éléments bibliographiques. Dans un deuxième temps, les données mécaniques obtenues sont utilisées afin d'interpréter le vieillissement de différents assemblages de composants électroniques soumis à des cycles thermiques.

1. Caractérisation mécanique de l'argent fritté

1.1. Indentation instrumentée

1.1.1. Principe de la mesure

L'indentation instrumentée consiste à enfoncer un pénétrateur dans un matériau à caractériser tout en mesurant simultanément la force appliquée et la profondeur d'indentation. Le pénétrateur utilisé dans ce chapitre est un pénétrateur Berkovich (figure 4-1) fixé à l'extrémité d'une poutre miniature.

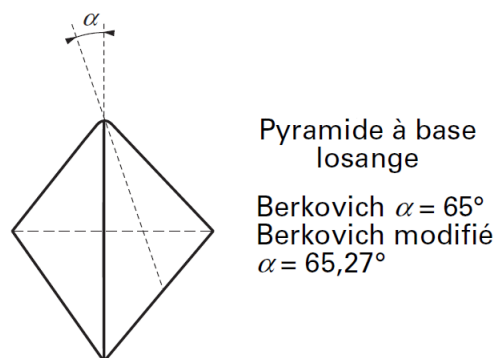


Figure 4 - 1 : Géométrie du pénétrateur de type Berkovich [1]

Suite à ces mesures, des courbes de la forme de celle présentée à la figure 4-2 sont obtenues.

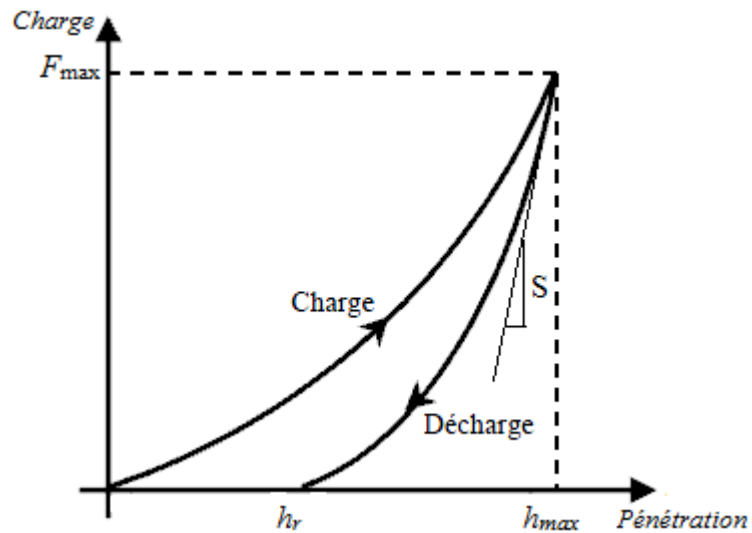


Figure 4 - 2 : Allure de la courbe charge-déplacement obtenue au cours d'un essai d'indentation instrumentée [2]

Des grandeurs permettant de calculer la dureté ainsi que le module d'élasticité des matériaux caractérisés peuvent être lues sur les courbes charge-déplacement obtenues après indentation. Ces grandeurs sont représentées sur la figure 4-2 (F_{max} , h_{max} , h_r , S). Par ailleurs, le sens physique de la profondeur maximale d'indentation h_{max} , de la hauteur de contact h_c , de l'aire de contact A_c ainsi que de la profondeur résiduelle d'indentation h_r est illustré par la figure 4-3.

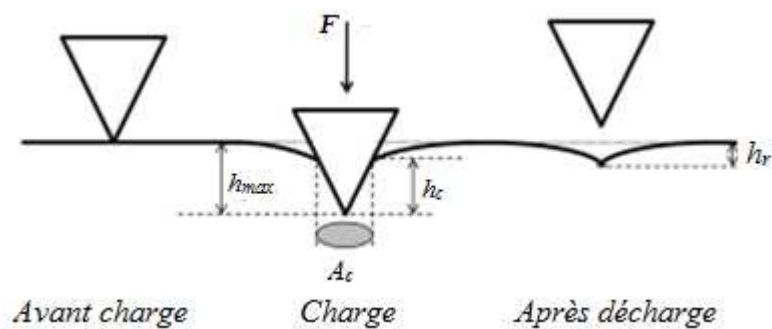


Figure 4 - 3 : Signification physique de h_{max} , h_c , A_c , h_r [2]

1.1.2. Echantillons

Tout comme les échantillons de dilatométrie, les échantillons d'indentation ont été réalisés en coulant de la pâte d'argent dans des trous circulaires de 14 mm de diamètre faits dans une plaque d'incox de 2,3 mm d'épaisseur (la plaque en incox reposant sur une plaque de verre). Les échantillons ont ensuite été frittés selon des procédés en deux étapes thermiques décrits au tableau 4-1.

Nom	Etape de Pré-frittage	Etape de densification
Echantillon 1	20 min à 200°C	1h à 480°C
Echantillon 2	1h à 250°C	1h à 480°C
Echantillon 3	5h à 300°C	1h à 480°C
Echantillon 4	20 min à 200°C	Néant
Echantillon 5	1h à 250°C	Néant
Echantillon 6	5h à 300°C	Néant

Tableau 4 - 1 : Procédés de frittage appliqués aux différents échantillons destinés aux essais d'indentation

Les échantillons auxquels les mêmes conditions de pré-frittage ont été appliquées, ont été pré-frittés en même temps, dans la même étuve. A la suite du pré-frittage, les échantillons ont tous été sortis de l'étuve et démoulés. Après démoulage, les échantillons qui devaient subir une étape de densification ont tous été placés dans un four et ont subi l'étape de densification en même temps.

La lame de verre placée sous la plaque en inox permet d'assurer la bonne planéité des échantillons et d'éviter un polissage. En effet, le polissage materait la surface des échantillons, boucherait localement la porosité (effet de « beurrage ») et introduirait des contraintes résiduelles qui fausseraient nettement la mesure de module d'élasticité par indentation instrumentée. Par ailleurs, le polissage des échantillons nécessiterait de les enrober et la résine d'enrobage s'infiltrerait dans la porosité formant un matériau composite n'ayant plus les mêmes propriétés que l'argent fritté.

Après frittage sur lame de verre, la face arrière des échantillons a été limée afin que les 2 faces soient parallèles. Pendant ce limage, un grand soin a été pris afin de ne pas abimer ou mater la face destinée aux essais d'indentation.

Parmi les 6 échantillons ayant subi des tests d'indentation, seuls 4 ont donné des résultats concluants (les échantillons 1, 2, 4 et 5). Ces échantillons sont présentés à la figure 4-4. Les échantillons 3 et 6 se sont galbés pendant le frittage. A cause de ce phénomène, les indentations n'ont pas pu être effectuées perpendiculairement à la surface de ces échantillons. Cela est visible au fait que les empreintes laissées lors de ces essais ne sont pas symétriques (voir figure 4-5). Par conséquent, les surfaces de contact réelles entre les échantillons 3 et 6 et le pénétrateur sont différentes des surfaces de contact calculées par les méthodes habituelles. Les essais réalisés sur ces échantillons n'ont donc pas été exploités.

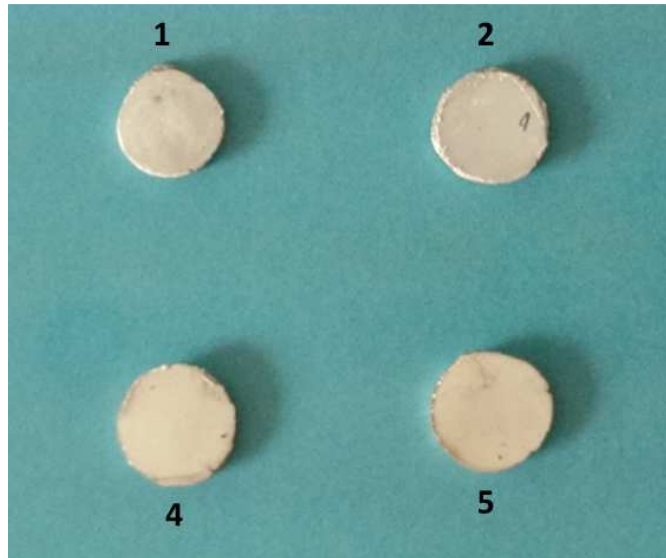


Figure 4 - 4 : Présentation des échantillons utilisés pour l'indentation instrumentée

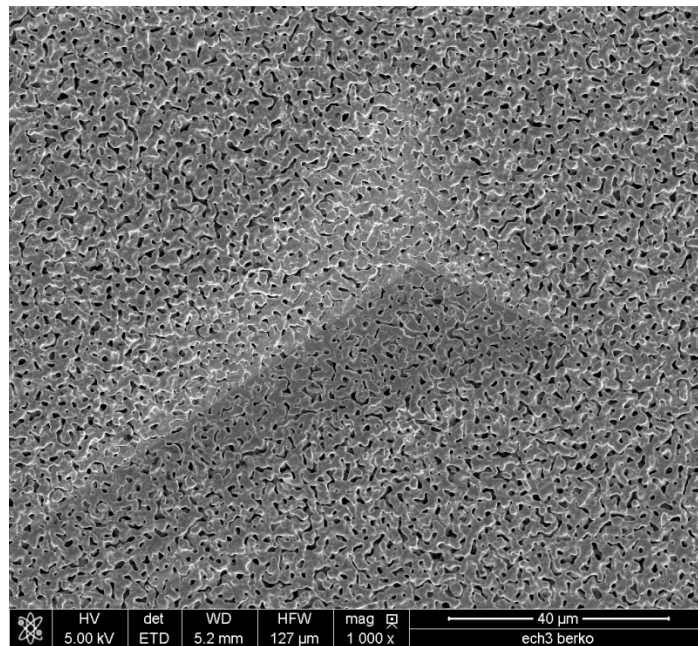


Figure 4 - 5 : Empreinte laissée par le pénétrateur de Berkovich sur l'échantillon 6. L'asymétrie de l'empreinte rend la mesure inexploitable.

1.1.3. Calcul du module d'élasticité par la méthode d'Oliver et Pharr

La méthode d'Oliver et Pharr permet de calculer le module d'élasticité d'un matériau à partir de la courbe charge-déplacement obtenue en indentation instrumentée et notamment à partir de S , la pente de la courbe au début de la décharge.

La courbe charge-déplacement, au moment de la décharge, est de la forme :

$$F(h) = C(h - h_r)^m$$

où F est la charge, h le déplacement, h_r la profondeur résiduelle de l’empreinte et C et m des constantes.

Le tracé de F en fonction de $(h-h_r)$ permet de faire une régression donnant les paramètres C et m (figure 4-6).

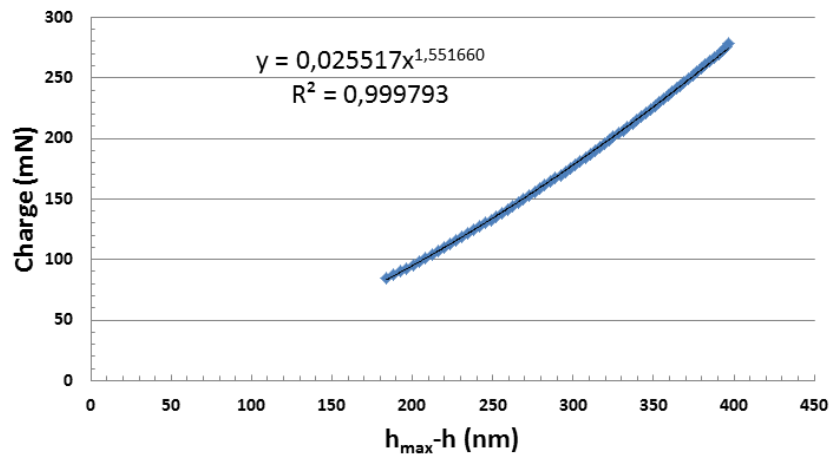


Figure 4 - 6 : Tracé de la charge F (au moment de la décharge) en fonction de $h-h_r$ et régression permettant de déterminer les coefficients C et m

Le calcul de la dérivée de la fonction $h \rightarrow F(h)$ en h_{max} permet de connaître la pente S en début de décharge.

$$S = \frac{\partial F}{\partial h}(h_{max}) = mC(h_{max} - h_r)^{m-1}$$

S est relié au « module d'élasticité relatif » du matériau E_r par la relation suivante [2]:

$$E_r = \frac{S \cdot (1 - \nu^2)}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{\frac{A_c}{\pi}}}$$

où ν est le coefficient de Poisson du matériau indenté, et β une constante égale à 1,034 pour l'utilisation d'un pénétrateur de type Berkovich.

E_r est appelé module d'élasticité relatif du matériau caractérisé car il dépend du matériau avec lequel le pénétrateur utilisé est fait (dans les essais qui suivent, un pénétrateur en diamant a été utilisé).

De par la géométrie du pénétrateur Berkovich, l'aire de contact A_c est reliée à la profondeur de contact h_c (voir figure 4-7) par la relation suivante :

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2$$

Pour déterminer h_c , Oliver et Pharr postulent que le déplacement maximal h_{max} est la somme de la profondeur de contact h_c et du déplacement lié à la déflexion élastique de la surface du matériau h_s (h_s est défini sur la figure 4-7).

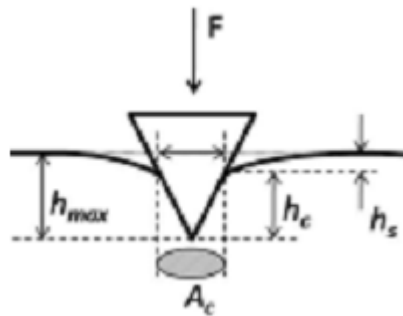


Figure 4 - 7 : Signification physique de h_s et relation avec h_c et h_{max} [2]

Or

$$h_s = \varepsilon \frac{F_{max}}{S}$$

où $\varepsilon = 0,72$ pour un pénétrateur de type Berkovich

Donc

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{F_{max}}{S}$$

Le module d'élasticité du matériau caractérisé se déduit du module d'élasticité relatif par la relation suivante :

$$E = \frac{(1 - \nu^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}$$

où E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du pénétrateur.

1.1.4. Calcul du module d'élasticité par la méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement)

Souvent, les appareils d'indentation instrumentée permettent d'effectuer des indentations en faisant osciller le pénétrateur (voir figure 4-8) tout en mesurant le déphasage φ entre la charge et le déplacement ainsi que les amplitudes F_0 et z_0 de la charge et du déplacement. D'après [2], la raideur du contact S peut se déduire de l'équation 4-1.

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_0}{z_0} \cos \varphi + m\omega^2 - K_s} - \frac{1}{K_f} \right]^{-1} \quad \text{Equation 4 - 1}$$

où m est la masse de l'instrument d'indentation, ω est la pulsation des oscillations, K_f la raideur de l'instrument d'indentation et K_s la raideur des lames-ressorts maintenant l'instrument d'indentation.

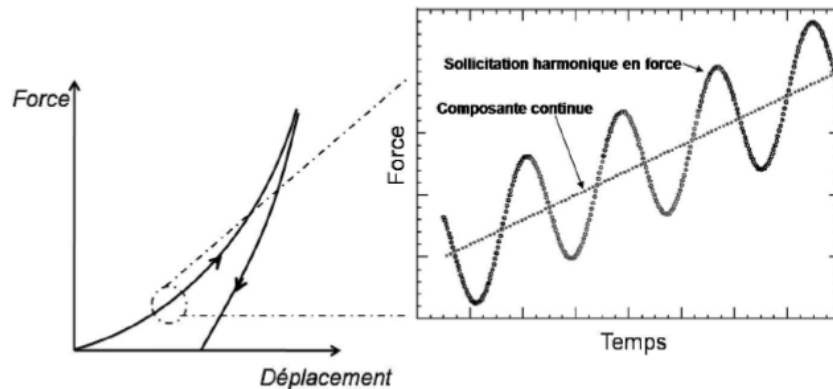


Figure 4 - 8 : Présentation des oscillations appliquées au matériau caractérisé lors de l'utilisation de la méthode CSM [2]

A chaque oscillation, le module d'élasticité peut être calculé à partir de la raideur du contact S et de l'aire de contact A_c , déterminées comme indiqué au paragraphe précédent.

1.1.5. Avantages et inconvénients des deux méthodes de mesure du module d'élasticité

La méthode d'Oliver et Pharr permet de calculer le module d'élasticité d'un matériau pour une profondeur d'indentation donnée : la profondeur d'indentation maximale atteinte au cours de l'essai. A l'inverse, lors de l'utilisation de la méthode CSM, le module d'élasticité est mesuré à chaque oscillation, donc pour une multitude de profondeurs d'indentation différentes. L'ensemble des résultats obtenus par la méthode CSM est ensuite moyenné sur une plage de profondeur pour laquelle le module d'élasticité obtenu est fiable. La méthode CSM a donc tendance à donner une estimation plus précise du module d'élasticité d'un matériau que la méthode d'Oliver et Pharr. Toutefois, les oscillations de la pointe lors de l'utilisation de la méthode CSM étant relativement rapides, la méthode CSM donne des modules d'élasticité obtenus pour des vitesses rapides de déformation des matériaux alors que la méthode d'Oliver et Pharr donne des modules d'élasticité obtenus pour des vitesses lentes de déformation des matériaux. Ceci peut expliquer des différences de résultats lorsque ces deux méthodes sont appliquées à un même matériau.

Le fait que la méthode CSM mette en jeu des vitesses de déformation élevées a toutefois un avantage : cela permet de s'affranchir des effets de fluage qui peuvent fausser la mesure du module d'élasticité. D'ailleurs, le fluage des matériaux indentés sous la pression du pénétrateur peut avoir un

impact sur la mesure du module d'élasticité par la méthode d'Oliver et Pharr. Pour limiter cet impact, un palier à charge constante de 10 à 60 secondes est souvent effectué entre la phase de mise en charge et la phase de décharge.

Enfin, quelle que soit la méthode de mesure du module d'élasticité utilisée, il peut y avoir lors d'un essai d'indentation des effets de « pile-up » et de « sink-in ». Le « pile-up » correspond à la formation d'un bourrelet de matière autour de l'empreinte d'indentation alors que le « sink-in » correspond à la déflexion plastique de la surface de l'échantillon sous l'effet des contraintes imposées par le pénétrateur (voir figure 4-9). Le « pile-up » conduit à sous-estimer l'aire de contact A_c et donc à surestimer le module d'élasticité (la dureté) alors que le « sink-in » conduit à sous-estimer h_s donc surestimer A_c et par conséquent à sous-estimer le module d'élasticité (et la dureté). Il est donc important de vérifier par analyse microscopique qu'il n'y ait pas de « pile-up » ou de « sink-in » notables au niveau des empreintes d'indentation.

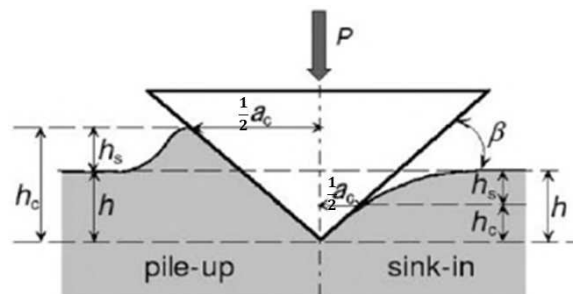


Figure 4 - 9 : Illustration des phénomènes de « pile-up » de « sink-in » [3]

1.1.6. Valeurs des coefficients de Poisson utilisés pour les calculs

Le coefficient de Poisson utilisé pour le calcul du module d'élasticité d'un matériau caractérisé par indentation instrumentée influence la valeur de celui-ci (voir paragraphe précédent).

La référence [4] donne des mesures du coefficient de Poisson de l'argent fritté en fonction du taux de porosité. Ces mesures ont été obtenues par mesure de la vitesse de propagation d'ondes sonores dans le matériau. Le graphe de cette référence donnant les résultats de ces mesures est présenté à la figure 4-10.

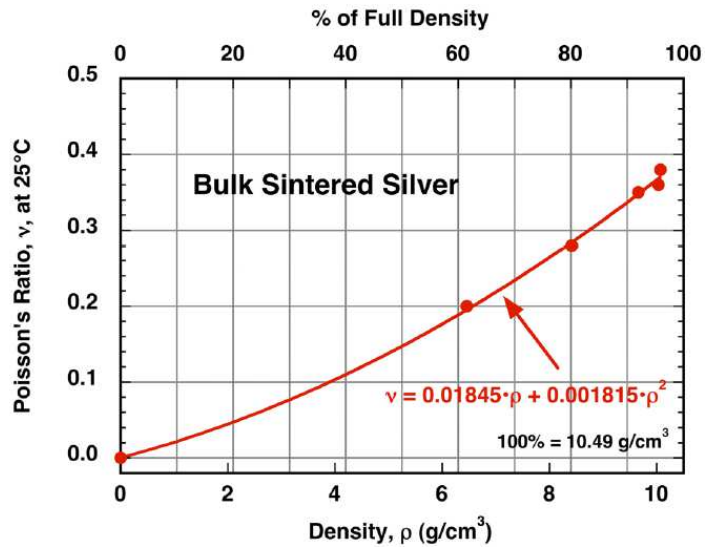


Figure 4 - 10 : Coefficient de Poisson de l'argent fritté en fonction du taux de porosité [4]

Toutefois, la référence [4] reste floue sur la manière utilisée pour déterminer le taux de porosité des échantillons ayant servi aux mesures. Or, il a été vu dans le chapitre 3 qu'il peut être compliqué d'obtenir une mesure précise du taux de porosité de l'argent fritté.

Par ailleurs, d'après la référence [5], divers modèles mathématiques montrent que le coefficient de Poisson des matériaux poreux tend vers 0,2 quand la porosité augmente et ce, quel que soit le coefficient de Poisson du matériau non poreux. C'est ce que montre la figure 4-11 issue de cette référence.

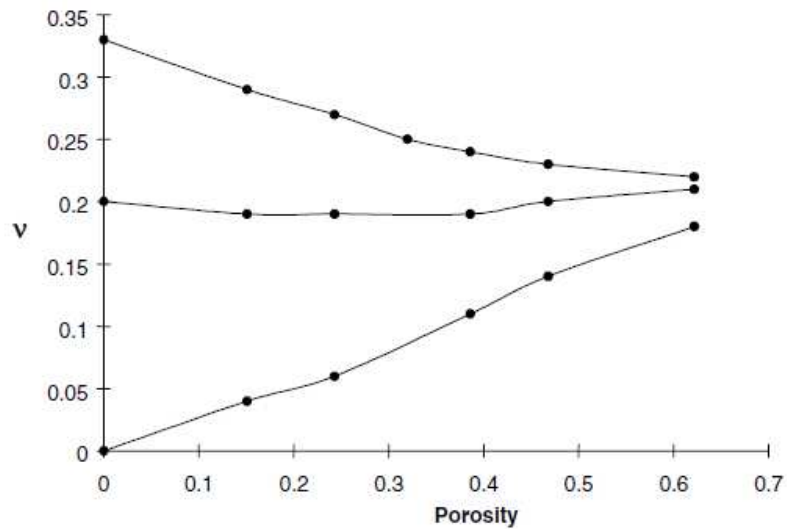


Figure 4 - 11 : Modèle mathématique montrant la convergence vers 0,2 du coefficient de Poisson de matériaux initialement différents lorsque le taux de porosité augmente [5]

Cette convergence du coefficient de Poisson vers 0,2 est confirmée par des résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux autres que l'argent [6]. Par conséquent, le fait que le

graphe de la référence [4] (présenté à la figure 4-10) passe par le point de coordonnées (0,0) ne semble pas vraisemblable. Les résultats des mesures du coefficient de Poisson donnés par la référence [4] doivent donc être pris avec précaution.

Le Tableau 4-2 donne une estimation du taux de porosité des différents échantillons utilisés pour les essais d'indentation ainsi que les coefficients de Poisson utilisés pour déterminer leur module d'élasticité. Ces coefficients de Poisson ont été déterminés d'après les données présentes dans les références commentées précédemment ([4], [5], [6],...).

Echantillon	Porosité estimée	Coefficient de Poisson
N°1	17%	0,35
N°2	26%	0,3
N°4	43%	0,2
N°5	49%	0,2

Tableau 4 - 2 : Coefficients de Poisson utilisés pour le dépouillement des essais d'indentation

Même si le choix du coefficient de Poisson utilisé a une influence sur le module d'élasticité déterminé à partir des résultats d'indentation instrumentée, il ne peut faire varier le module d'élasticité relatif de plus de 14%. Un choix de coefficient de Poisson approximatif ne faussera donc pas beaucoup la mesure du module d'élasticité.

1.1.7. Résultats

Les mesures d'indentation ont été effectuées à l'INSA de Lyon (au laboratoire MATEIS) à l'aide d'un appareil G200 d'Agilent Technologies. Lors des mesures, les profondeurs de pénétration sont mesurées au nm près. La dilatation de la pointe et du bâti sur lequel elle est fixée peut avoir une influence non négligeable sur la précision de la mesure. Par conséquent, pour éviter toute variation de température, les mesures ont été effectuées de nuit, sous un capot protecteur et après plusieurs heures de stabilisation thermique. De plus, la dérive thermique (vitesse de dilatation de la pointe et du bâti en nm.s^{-1}) a été mesurée et corrigée tout au long des mesures. Les mesures n'ont pas été prises en compte lorsque cette dérive a dépassé les $0,05 \text{ nm.s}^{-1}$. Enfin, la grande profondeur des indentations effectuées (entre 8 et 10 μm) limite l'impact de la dérive thermique.

Les courbes charge-déplacement obtenues lors des essais d'indentation sont présentées à la figure 4-12 et l'exploitation de ces courbes donnant le module d'élasticité et la dureté des matériaux caractérisés est faite au tableau 4-3. De plus, des images MEB des empreintes d'indentation à angle de tilt 0° (figure 4-13) et à angle de tilt 25° (figure 4-14) sont présentées afin de montrer qu'il n'y a pas eu de « pile-up » ou de « sink-in » lors des mesures.

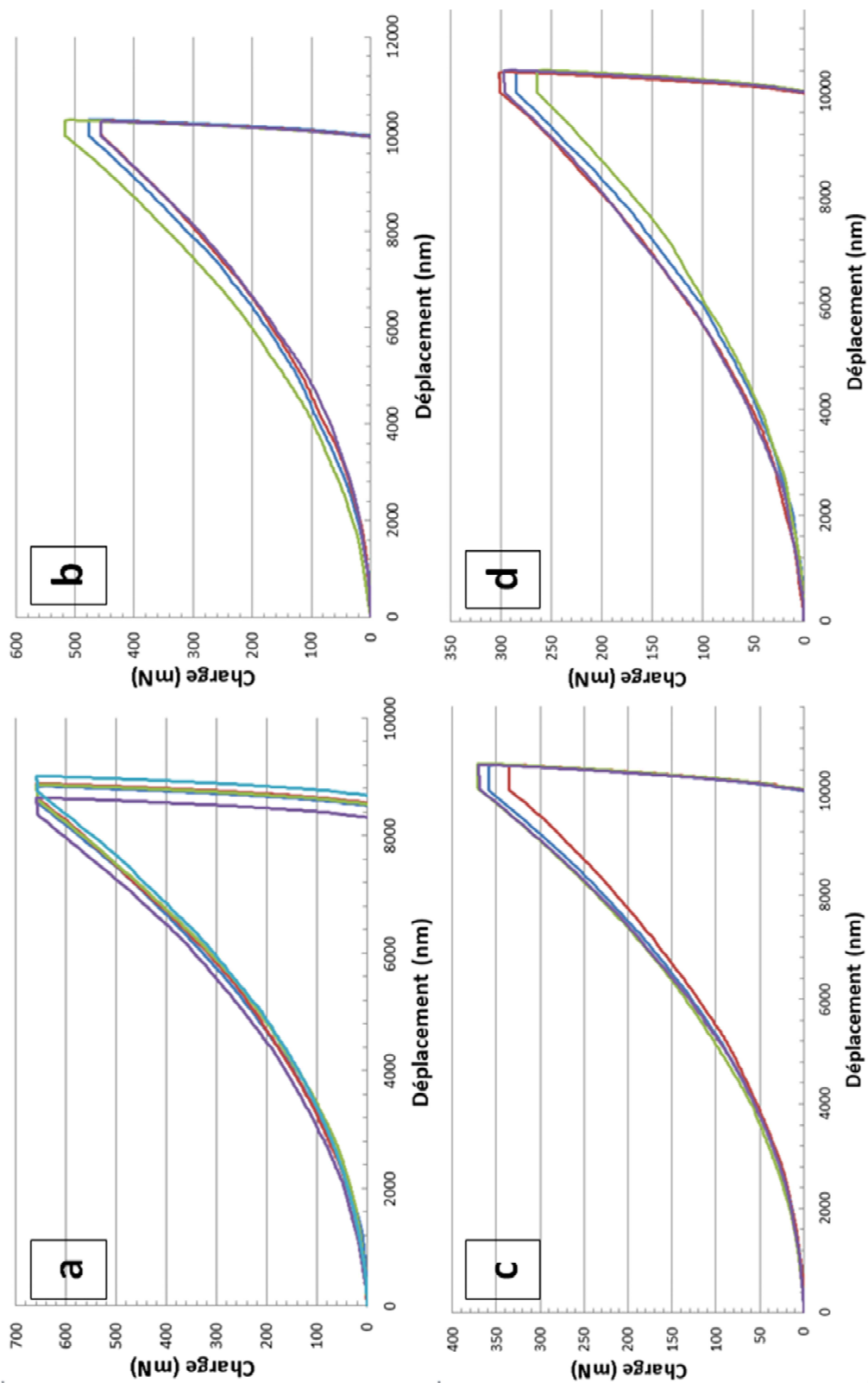


Figure 4 - 12 : Courbes Charge – Déplacement obtenues lors des essais d'indentation effectués sur les différents échantillons (image a : échantillon 1, image b : échantillon 2, image c : échantillon 4, image d : échantillon 5)

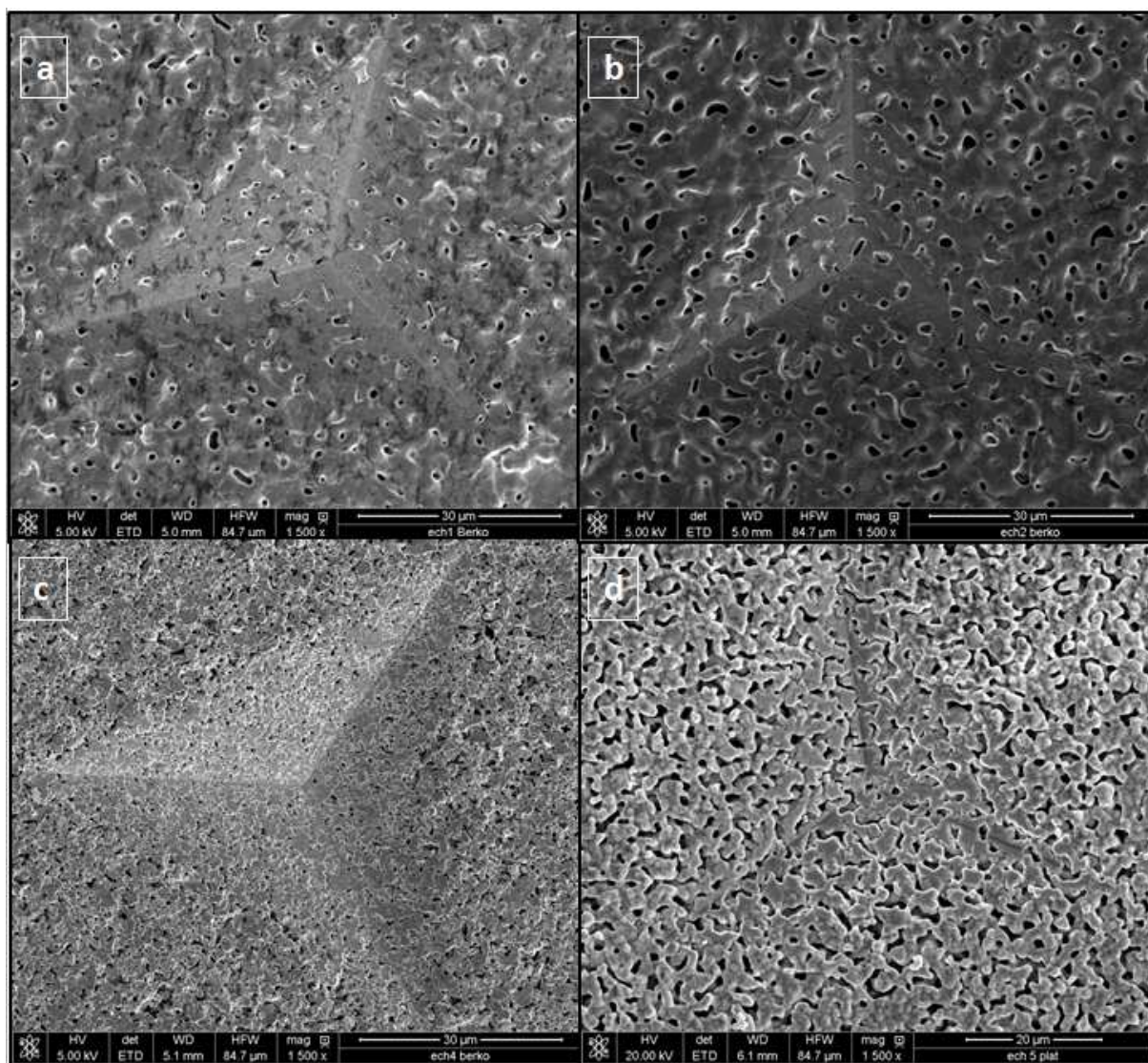


Figure 4 - 13 : Empreintes laissées par le pénétrateur de Berkovich sur les différents échantillons caractérisés – images faites au MEB sans tilt (image a : échantillon 1, image b : échantillon 2, image c : échantillon 4, image d : échantillon 5)

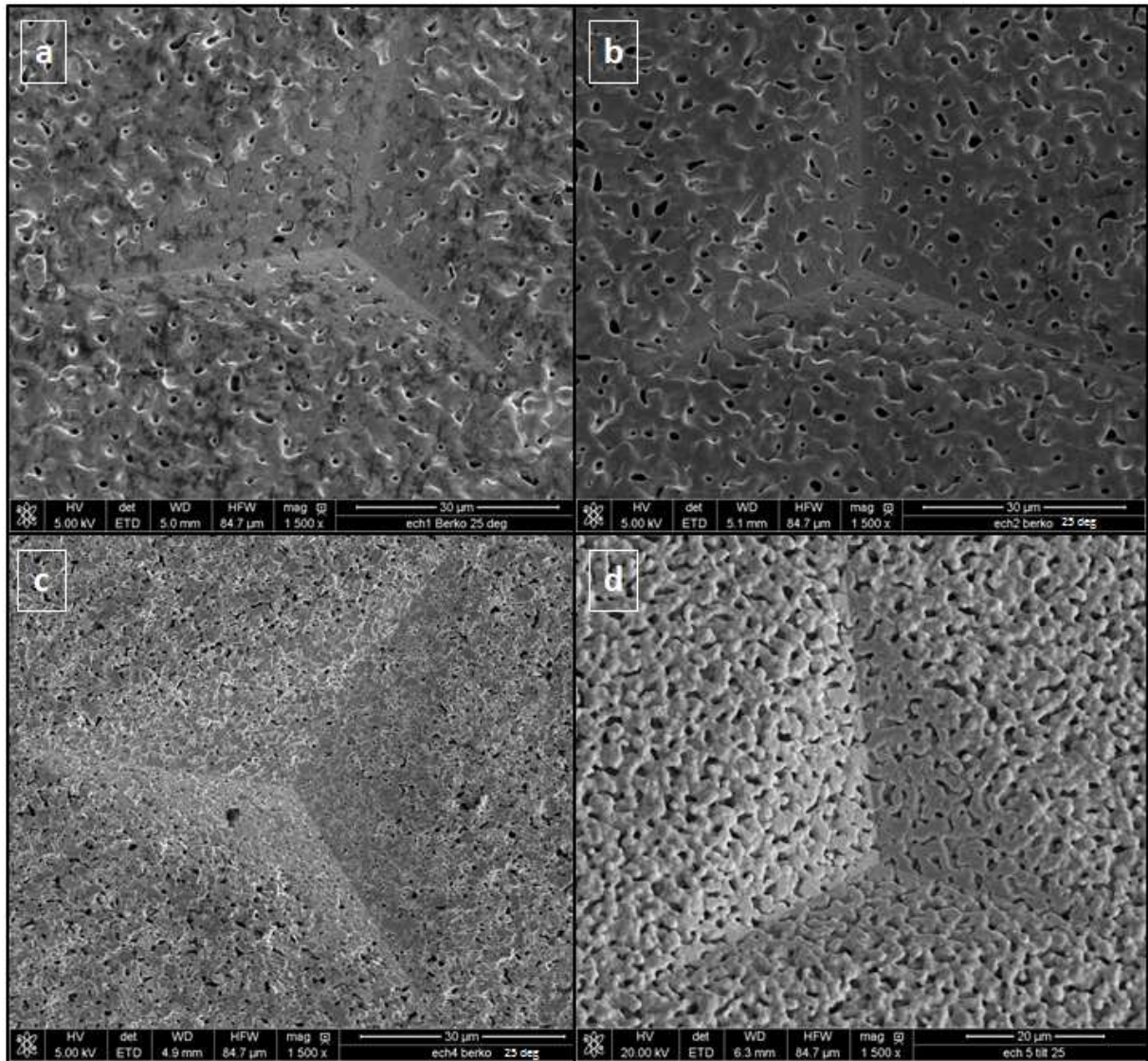


Figure 4 - 14 : Empreintes laissées par le pénétrateur de Berkovich sur les différents échantillons caractérisés – images MEB tilt 25° (image a : échantillon 1, image b : échantillon 2, image c : échantillon 4, image d : échantillon 5)

N° Echantillon	1	2	4	5
Taux de porosité visé	17 %	26%	43 %	49 %
Nombre de mesures	5	4	4	4
E selon O&P avec ν selon tableau 4-2 (GPa)	49	31	17	17
E selon O&P avec $\nu=0,3$ (GPa)	53	31	15	15
H _{IT} selon O&P (GPa)	0,35	0,18	0,13	0,11
Correspondance HV	32	16	12	10
E selon CSM avec ν selon tableau 4-2 (GPa)	56	34	19	19
E selon CSM pour $\nu=0,3$ (GPa)	60	34	17	17

Tableau 4 - 3 : Résultats des essais d'indentation. Les résultats donnés sont une moyenne sur l'ensemble des mesures effectuées (Abréviations – E : Module d'élasticité – O&P : Oliver & Pharr - H_{IT} : Dureté de pénétration - HV : Dureté Vickers – ν : Coefficient de Poisson)

Les figures 4-13 et 4-14 montrent que la taille des empreintes effectuées dans les échantillons avec la charge maximale choisie est très nettement supérieure à la taille des pores. Cela montre qu'une caractérisation macroscopique des propriétés mécaniques de diverses nuances d'argent fritté a été effectuée grâce à ces essais d'indentation dits « d'indentation instrumentée ».

Dans le tableau 4-3, il existe un écart entre les modules d'élasticité mesurés par la méthode d'Oliver et Pharr et ceux mesurés par la méthode CSM (surtout pour l'échantillon n°1). Ces écarts peuvent être liés au fait que la méthode d'Oliver et Pharr fournit une mesure quasi-statique du module d'élasticité alors que la méthode CSM fournit une mesure dynamique. Par ailleurs, il est à noter que, pour les échantillons 1 et 2, les taux de porosité visés (tableau 4-3) ont été déterminés à partir des résultats de dilatométrie du chapitre 3 alors que, pour les échantillons 4 et 5, les taux de porosité visés ont été déterminés à partir des mesures de densité du chapitre 3. Globalement, la correspondance porosité-module d'élasticité du tableau 4-3 est relativement proche de celle présentée dans la référence [4].

Quelle que soit la méthode de mesure, l'échantillon 1 est l'échantillon ayant le module d'élasticité le plus élevé, suivi de l'échantillon 2 puis des échantillons 4 et 5 ayant des modules d'élasticité égaux. Ces différences de valeurs de modules d'élasticité sont la conséquence des différences de taux de porosité des échantillons et non du choix des coefficients de Poisson utilisés pour faire l'exploitation des mesures d'indentation. En effet, même dans le cas hypothétique où le coefficient de Poisson de tous les échantillons serait 0,3, la hiérarchie des échantillons vis-à-vis de leur module d'élasticité est conservée (voir tableau 4-3).

1.1.8. Viscoplasticité sous le pénétrateur lors de la charge maximale

Il est à noter sur la figure 4-11 que lorsque les courbes charge-déplacement atteignent leur maximum, un petit palier de 10 secondes à charge constante est effectué avant la décharge. Ce petit palier est traditionnellement réalisé afin de permettre au matériau de fluer sous le pénétrateur. Cela permet de rendre plus précise la mesure de la raideur de contact lors de la décharge. En effet, si ce palier n'était pas opéré, un effet de fluage important se superposerait à la décharge élastique du matériau lors de la décharge.

Les figures 4-15 et 4-16 montrent que pendant le palier de 10 secondes effectué à la charge maximale, les échantillons 2 et 5 subissent un fluage augmentant de 3 à 4 % la profondeur d'indentation.

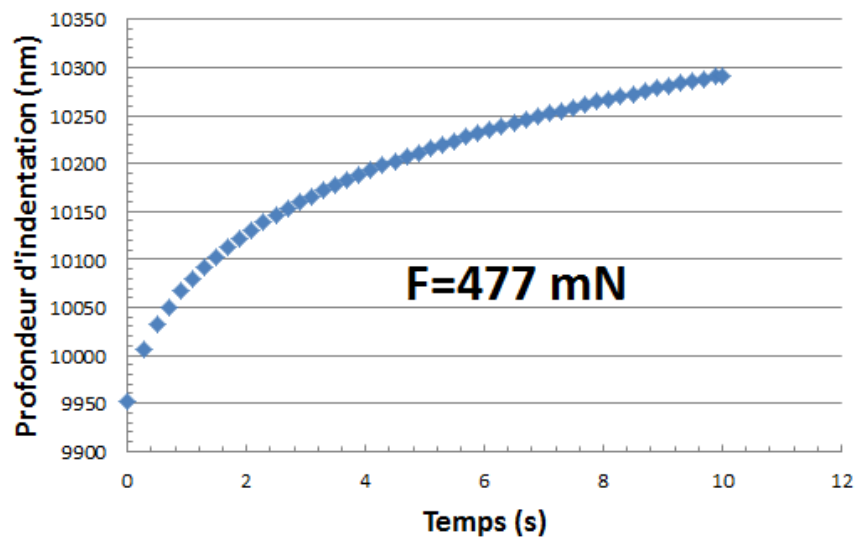


Figure 4 - 15 : Fluage de l'échantillon n°2 sous une charge de 477 mN

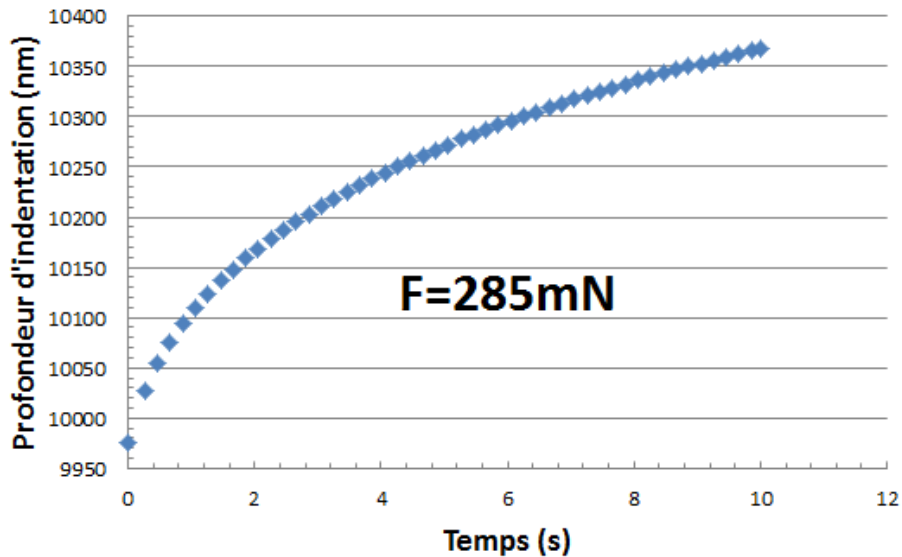


Figure 4 - 16 : Fluage de l'échantillon n°5 sous une charge de 285 mN

Il est visible sur les figures 4- 15 et 4-16 que la vitesse de fluage est nettement plus élevée en début de palier qu'en fin de palier. Ces paliers permettent donc bien de rendre l'effet de fluage négligeable en début de décharge et donc de rendre plus précise la mesure du module d'élasticité. Il est en revanche difficile, voire même impossible d'utiliser les données des figures 4-15 et 4-16 pour déterminer les lois de fluage des échantillons 2 et 5.

1.2. Essai de traction sur de l'argent fritté selon un profil thermique haute température

Afin de vérifier et de compléter les essais d'indentation, des essais de traction ont été réalisés. Pour réaliser les éprouvettes, de la pâte d'argent a été coulée dans un moule parallélépipédique et frittée en utilisant un profil de température comprenant une étape de pré-frittage d'une heure à 250°C et une étape de densification d'une heure à 480°C. La mise en œuvre des essais de traction ayant été très compliquée, seul ce profil de température a été utilisé pour la fabrication des éprouvettes de traction. Après frittage, le bloc d'argent obtenu a été découpé par électroérosion afin d'obtenir les éprouvettes de traction. Etant donné le profil thermique utilisé, le taux de porosité des éprouvettes était d'environ 26%.

Les éprouvettes fabriquées étaient de petites dimensions (2 cm de long, 3,6 mm de large dans la partie efficace et 1,1 mm d'épaisseur). Ces dimensions ont permis d'économiser de la matière et donc de réduire le coût de fabrication des éprouvettes (l'argent est un métal onéreux) mais aussi d'éviter la présence de « voids » dans l'argent fritté. En effet, la faible épaisseur du bloc d'argent dans lequel les éprouvettes sont découpées permet une évacuation facile des solvants de la pâte lors du frittage.

Bien que présentant des avantages, l'utilisation d'éprouvettes de petites dimensions fut la source de contraintes. Réaliser des essais de traction sur ce type d'éprouvettes n'est pas chose simple. Pour cela, il faut :

- Disposer d'une platine de traction ayant des dimensions adaptées aux éprouvettes,
- Disposer de jauges de déformation adaptées aux éprouvettes,
- Disposer d'une cellule de force permettant de mesurer de petites forces,
- Disposer de systèmes d'attache s'adaptant aux éprouvettes et permettant de les relier à la platine de traction. Ces systèmes d'attache doivent être conçus de sorte à limiter la concentration de contraintes dans la tête des éprouvettes et à conserver un bon alignement de l'éprouvette tout au long de l'essai de traction (pour cela, l'éprouvette est retenue mais pas fixée : elle peut donc s'auto-centrer).

La platine utilisée est présentée par la figure 4-17 et les systèmes d'attache des éprouvettes à la figure 4-18.

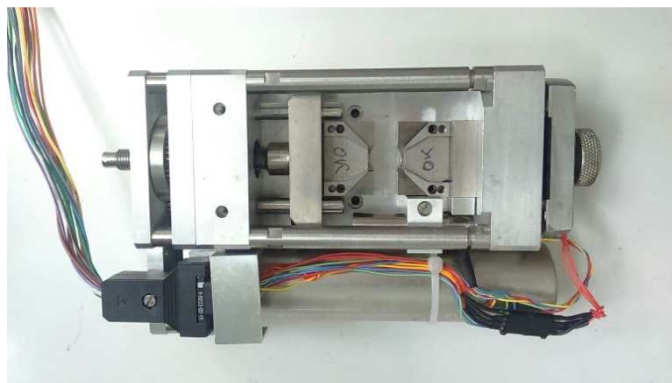


Figure 4 - 17 : Platine de traction adaptée aux dimensions des éprouvettes

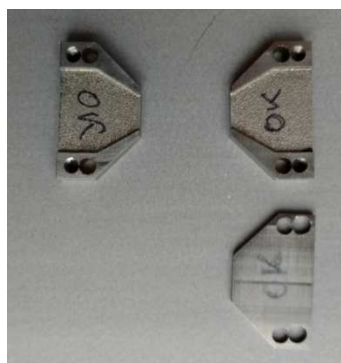


Figure 4 - 18 : Système d'attache des éprouvettes

La figure 4-19 montre une éprouvette après un essai de traction. Sur cette photo, il est visible que, malgré les précautions prises, la rupture a eu lieu dans la tête et non dans la partie utile de l'éprouvette.



Figure 4 - 19 : Eprouvette et sa jauge de contrainte après traction

Les résultats des essais de traction sont présentés à la figure 4-20. Un grossissement de la partie de la courbe permettant de déterminer le module d'élasticité du matériau caractérisé est proposé à la figure 4-21.

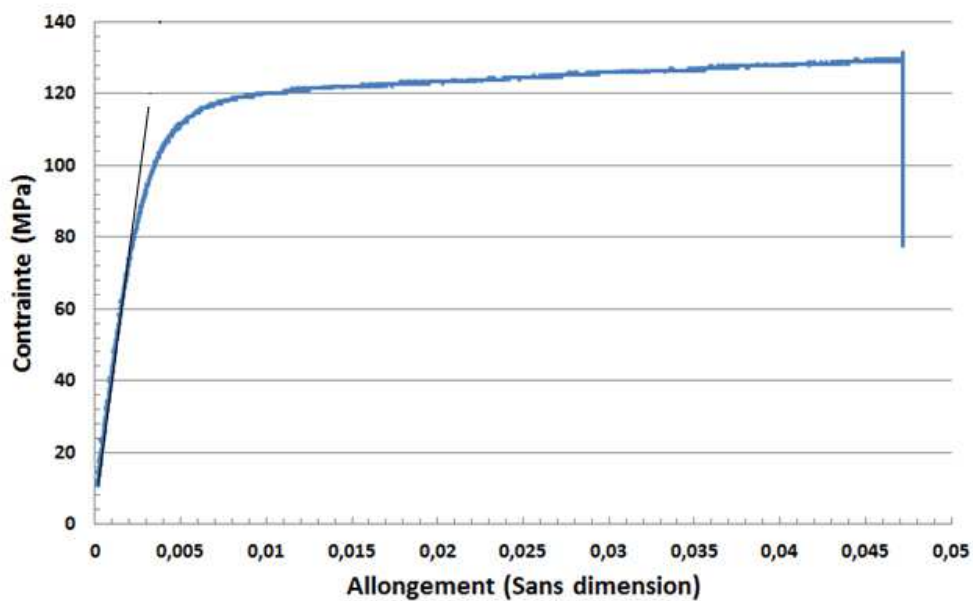


Figure 4 - 20 : Courbe de traction (argent pré-fritté 1h à 250°C et « densifié » 1h à 480°C)

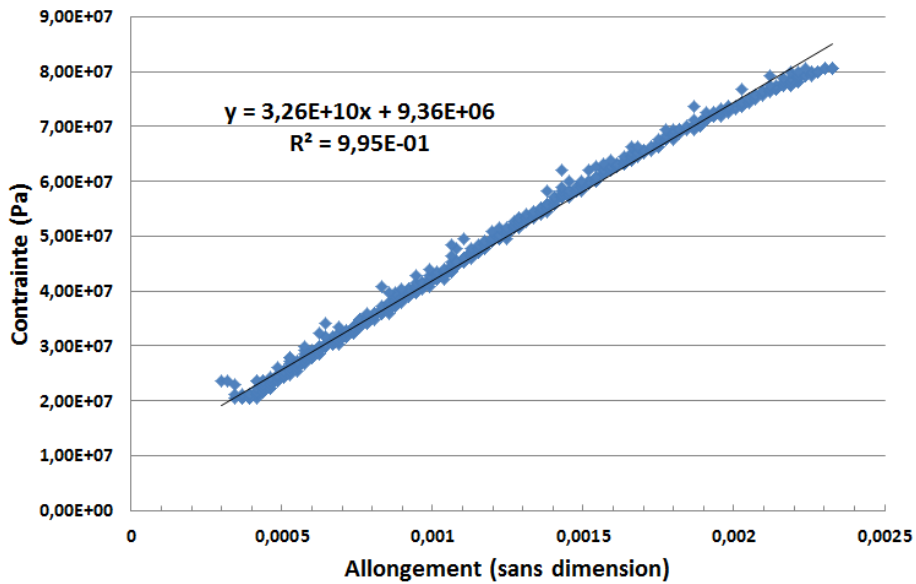


Figure 4 - 21 : Grossissement de la partie élastique de la courbe de traction de la figure 4-20

Le module d'élasticité de 33 GPa déterminé à l'aide des essais de traction décrits dans ce paragraphe est conforme aux résultats des essais d'indentation présentés au paragraphe précédent. Par ailleurs, ces essais de traction donnent des informations supplémentaires par rapport aux essais d'indentation : la figure 4-20 permet par exemple de déterminer que la limite d'élasticité (macroscopique) du matériau caractérisé se situe autour de 80 MPa. Cette courbe permet aussi de montrer que le domaine de plasticité de l'éprouvette utilisée s'étend sur une plage d'allongement beaucoup plus grande que le domaine élastique. L'analyse de la pente de la courbe dans la zone plastique permet de déterminer un coefficient d'écrouissage (bilinéaire) de 236 MPa. Enfin, il doit être souligné que l'arrêt de la courbe de la figure 4-20 à environ 4,8 % d'allongement ne peut être considéré comme la limite à rupture du matériau. En effet, comme le montre la photo de la figure 4-19, la rupture s'est faite dans la tête de l'éprouvette et non dans la partie utile.

1.3. Essai de cisaillement instrumenté

Comme cela a été décrit au chapitre 2, l'essai de cisaillement est un moyen d'avoir des informations sur les caractéristiques mécaniques de l'attache d'un composant électronique. Certains appareils permettant d'effectuer des essais de cisaillement sont équipés de dispositifs permettant de mesurer le déplacement du composant en fonction de l'effort de cisaillement qui lui est appliqué. Cette mesure permet d'avoir des informations sur les caractéristiques mécaniques du matériau d'attache (à condition que celui-ci soit bien moins rigide que la puce et le substrat, ce qui est le cas ici). La figure 4-22 présente les courbes déplacement-contrainte obtenues grâce à des essais de

cisaillement instrumenté sur 2 puces de dimensions 2,7mmx3,2mmx0,38mm reportées par un procédé de frittage standard (1h à 250°C).

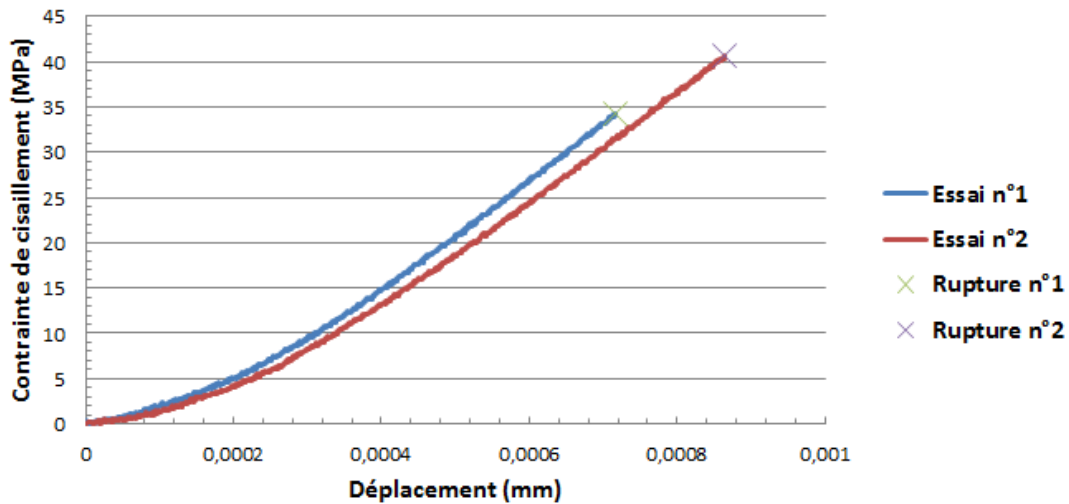


Figure 4 - 22 : Essais de cisaillement instrumenté sur 2 puces de dimensions 2,7mmx3,2mmx0,38mm reportées par un procédé de frittage standard (1h à 250°C)

Sur la figure 4-22, la légère non-linéarité en début de courbe est liée au bourrelet formé par le matériau d'attache ayant « débordé » sur le pourtour de la puce. Une fois que l'outil de test de cisaillement a « émietté » ce bourrelet, la courbe déplacement-contrainte devient linéaire. Cette linéarité perdure jusqu'à la rupture du joint d'attache.

1.4. Eléments bibliographiques sur les caractéristiques mécaniques de l'argent

1.4.1. Essais de traction sur de l'argent massif

La figure 4-23, extraite de [7], donne la courbe allongement-contrainte obtenue en réalisant un essai de traction sur un wire-bonding en argent pur de 50 μm de diamètre. Cette courbe donne des indications sur le comportement mécanique de l'argent 100% dense (à grains plus grossiers que les échantillons précédemment étudiés).

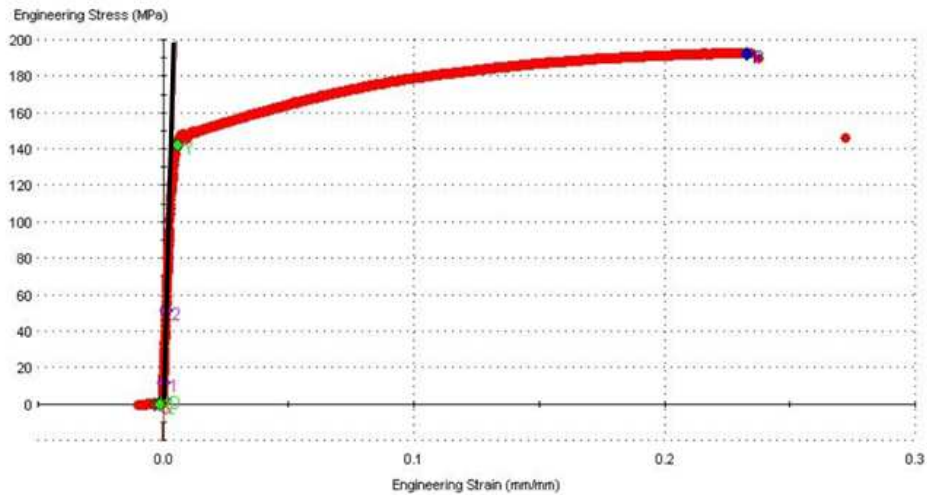


Figure 4 - 23 : Courbe allongement – contrainte d’argent pur non poreux (vitesse de traction $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) [7]

D’après la figure 4-23, l’argent commence à avoir un comportement non linéaire à partir de 120 MPa et cette tendance est vraiment marquée à partir de 140 MPa. La limite d’élasticité de l’argent non poreux se situe donc autour de 120 MPa. Cette valeur peut toutefois varier avec la taille des grains et l’écroutissage du matériau. Par ailleurs, la figure 4-23 montre que l’argent 100% dense est un matériau ductile et que l’allongement dans le domaine plastique est bien plus grand que l’allongement dans le domaine élastique.

1.4.2. Essais de traction sur de l’argent poreux

Un fort taux de porosité modifie significativement le comportement mécanique de l’argent lors d’un essai de traction. La figure 4-24, extraite de la référence [8], montre la courbe allongement-contrainte obtenue en traction uni-axiale à partir d’argent poreux.

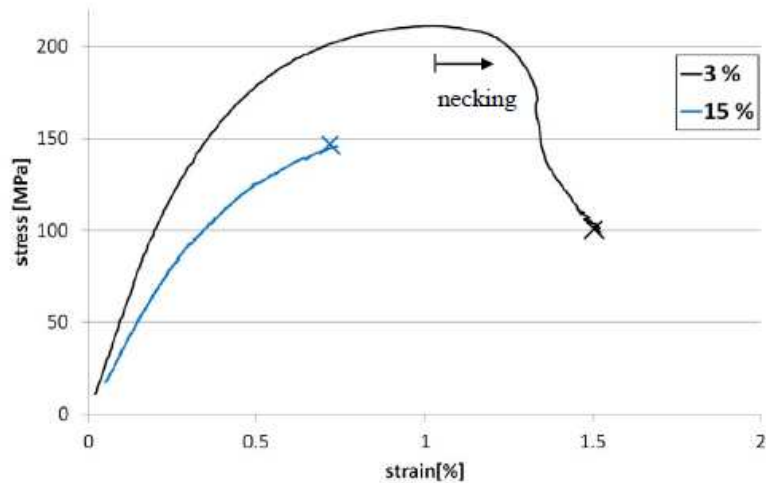


Figure 4 - 24 : Essai de traction sur de l'argent poreux - courbe allongement – contrainte [8] – Les 3% et 15% correspondent à la porosité de l'argent constituant les éprouvettes

Sur la figure 4-24, il est possible de voir qu'à mesure que le taux de porosité augmente dans l'argent, le comportement de celui-ci tend vers le comportement d'un matériau fragile. Ce résultat semble indiquer que l'argent fortement poreux a un comportement macroscopique linéaire même à forte contrainte. Toutefois, un comportement macroscopique linéaire n'empêche pas pour autant qu'il puisse y avoir localement de la plastification au sein du matériau poreux.

1.5. Fatigue des matériaux poreux

1.5.1. Éléments bibliographiques

Il existe peu de données bibliographiques décrivant l'impact du taux de porosité de l'argent sur son comportement en fatigue. En revanche, ce type d'étude a été réalisé sur d'autres métaux. La figure 4-25 extraite de la référence [9] présente des graphes montrant l'évolution de la vitesse de propagation des fissures de fatigue en fonction de ΔK dans le nickel pour divers taux de porosité. Ces données ont été obtenues par des essais de fatigue mégacyclique. On notera par ailleurs que, tout comme l'argent, le nickel est un métal ayant une cristallographie cubique à faces centrées.

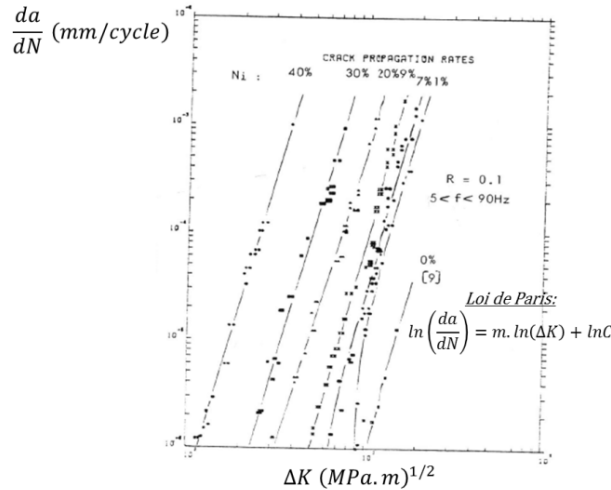


Figure 4 - 25 : Vitesse de propagation des fissures de fatigue dans différentes nuances de nickel poreux en fonction de ΔK [9]

D'après la figure 4-25, la propagation des fissures de fatigue est d'autant plus rapide que le taux de porosité du nickel est élevé. Il est probable que cette tendance soit la même quel que soit le métal poreux utilisé lors des essais de fatigue car ce phénomène résulte certainement de la concentration de contrainte par les microstructures poreuses. Par ailleurs, il est à noter que, sur la figure 4-25, l'exposant de Paris est indépendant du taux de porosité (hormis pour les très faibles taux de porosité).

1.5.2. Essais de fatigue sur éprouvettes

Des essais qualitatifs de fatigue sur éprouvette ont été menés afin d'évaluer si, comme pour le nickel, l'augmentation du taux de porosité de l'argent accélère la vitesse de propagation des fissures de fatigue.

Fabrication des éprouvettes :

De la pâte d'argent a été coulée dans un moule en forme de pavé droit de dimensions 50mmx40mmx2mm. Le moule a été conçu de sorte à être de faible épaisseur afin de favoriser l'évacuation des solvants de la pâte d'argent. Une fois frittés, les pavés d'argent ont été découpés en forme d'éprouvettes par électroérosion. Les paramètres d'électroérosion ont été choisis de sorte à minimiser les contraintes résiduelles liées à ce procédé de découpe. Ces éprouvettes ont ensuite été placées dans un bâti de traction et cyclées mécaniquement en traction compression. La figure 4-26 montre le bâti de traction utilisé ainsi que la forme et dimensions des éprouvettes utilisées.

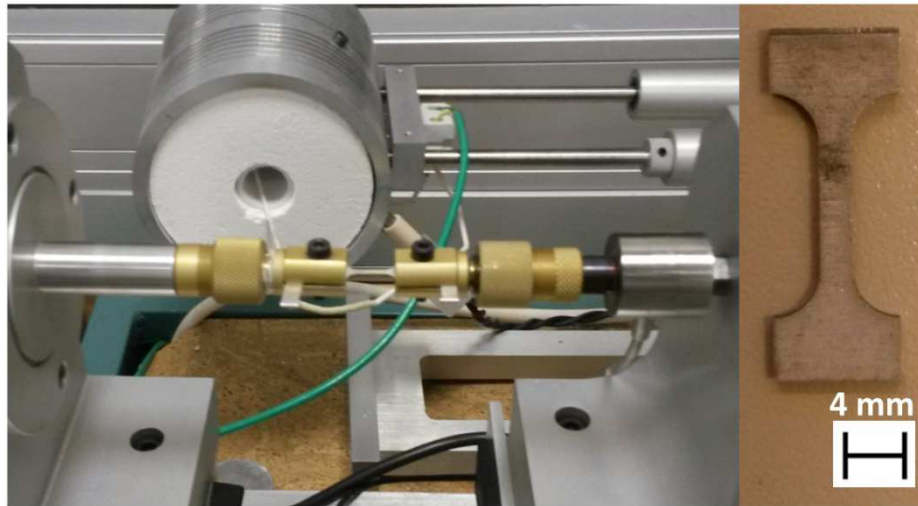


Figure 4 - 26 : Bâti de traction et éprouvettes utilisées (épaisseur éprouvettes : 1 mm)

Essais de fatigue :

Deux types d'éprouvettes ont été cyclées mécaniquement : des éprouvettes ayant été frittées avec un procédé de type « standard » (1 h à 250°C) et des éprouvettes ayant été cyclées avec un procédé haute température (1h de pré-frittage à 250°C puis 1h de densification à 480°C). Les 4 éprouvettes fabriquées ont été cyclées en traction/compression pour deux niveaux de contraintes : +/-10 MPa et +/- 20 MPa. La fabrication des éprouvettes était trop complexe et coûteuse pour en faire plus de 4.

Les résultats de ces essais de fatigue sont donnés dans le tableau 4-4.

Procédé	Procédé "standard"	Procédé HT
Taux de porosité visé	43%	12%
Nombre de cycles +/-10MPa à rupture	6 974	90 925
Nombre de cycles +/-20MPa à rupture	36	2 513

Tableau 4 - 4 : Essais de fatigue sur éprouvettes de différentes porosités

Le tableau 4-4 montre que l'argent fritté est d'autant plus résistant à la fatigue qu'il est peu poreux. Cette expérience montre donc l'intérêt de la mise en place de procédés minimisant la porosité dans les joints d'attache des condensateurs.

Les résultats des essais de fatigue sont par nature relativement dispersés. Comme seules 4 éprouvettes ont été cyclées pour obtenir le tableau 4-4, il n'est pas possible d'établir des lois de

fatigue quantitatives à partir de ces résultats-là. Toutefois, ils permettent d'avoir une idée à propos de l'impact de la porosité sur la tenue en fatigue.

Après rupture, les faciès de rupture des éprouvettes ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB). Un exemple de faciès (d'une éprouvette frittée selon un procédé haute température) est présenté à la figure 4-27.

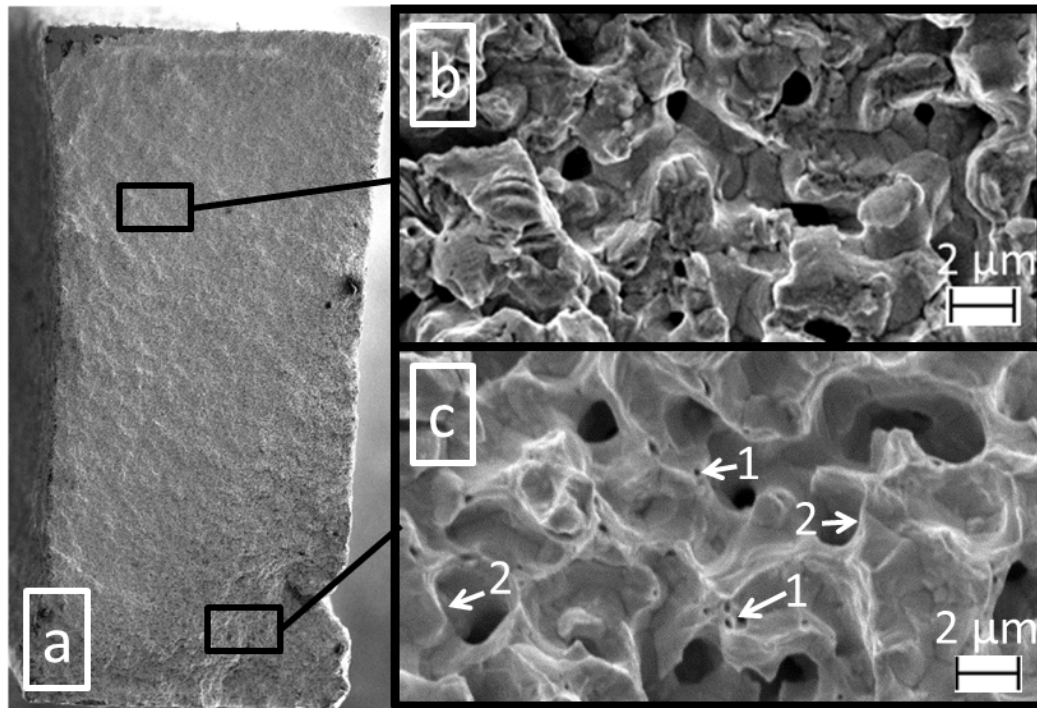


Figure 4 - 27 : Faciès de rupture en fatigue d'une éprouvette frittée selon un procédé « haute température » (légende : 1- microcupules, 2-striction)

Sur le faciès de rupture de la figure 4-27 deux zones peuvent être distinguées : une zone correspondant à de la rupture en fatigue (image b) et une zone correspondant à la rupture ductile du ligament final après que la majeure partie de la section de l'éprouvette ait été fissurée (image c). La rupture ductile se distingue de la rupture en fatigue par la présence de micro-cupules (repérées par le chiffre 1 sur l'image) et de strictions (repérées par le chiffre 2 sur l'image). On notera également qu'aucune strie de fatigue n'est observable sur le faciès de rupture en fatigue. Cela est certainement lié à la porosité de l'argent. Cette absence de striation est regrettable car les stries de fatigue permettent souvent d'estimer la vitesse de propagation des fissures.

2. Caractérisation des condensateurs haute température

2.1. Essais d'indentation

Les condensateurs NPO utilisés en électronique haute température sont fabriqués à partir d'une céramique ayant une composition complexe. Celle-ci doit avoir une permittivité diélectrique la plus élevée possible et surtout stable en température.

Après avoir retiré l'enveloppe protectrice d'un condensateur NPO par polissage, la céramique diélectrique a été caractérisée par micro-indentation instrumentée. Cette céramique étant le matériau largement majoritaire du condensateur, il peut être considéré que le composant dans sa globalité a les mêmes propriétés mécaniques que cette céramique. La microstructure de cette dernière est présentée à la figure 4-28.

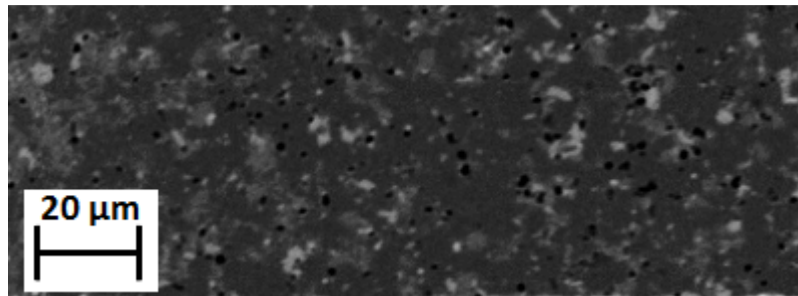


Figure 4 - 28 : Microstructure de la céramique diélectrique d'un condensateur NPO de marque Exxelia

Sur la figure 4-28 il est visible que la céramique diélectrique des condensateurs NPO a une microstructure hétérogène et que la variation spatiale de la composition de cette microstructure s'étend sur des distances d'un à cinq micromètres (soit un volume élémentaire représentatif d'environ $125 \mu\text{m}^3$).

La figure 4-29 présente les courbes charge-déplacement obtenues lors des 6 indentations effectuées sur la céramique diélectrique du condensateur NPO caractérisé. Par ailleurs, la figure 4-30 montre que pour l'indentation n°1, il y a une bonne corrélation entre la courbe de décharge et une loi « puissance ». Ce fut également le cas pour les 5 autres indentations.

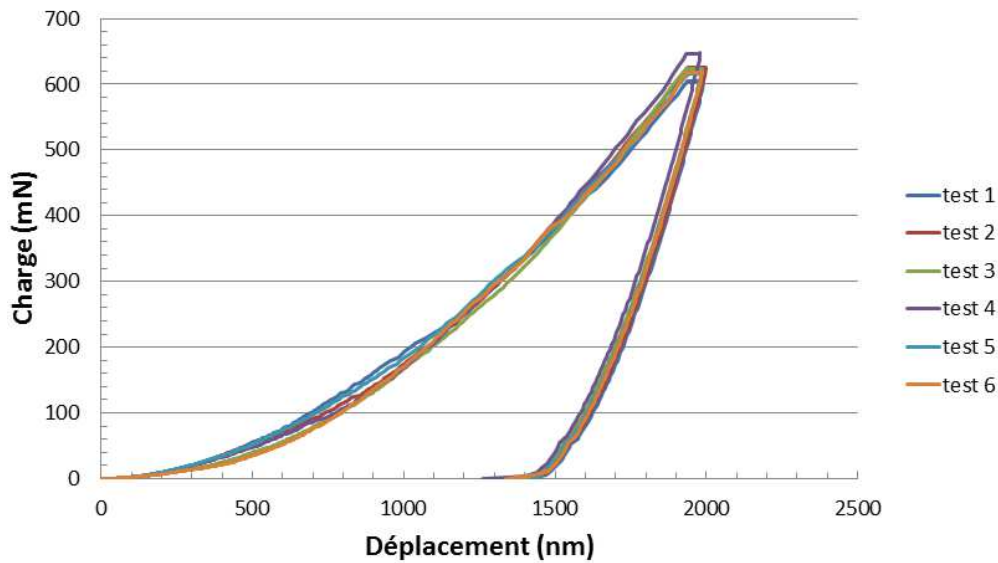


Figure 4 - 29 : Courbes charge-déplacement obtenues lors des essais d'indentation instrumentés effectués sur la céramique diélectrique d'un condensateur NPO de marque Exxelia

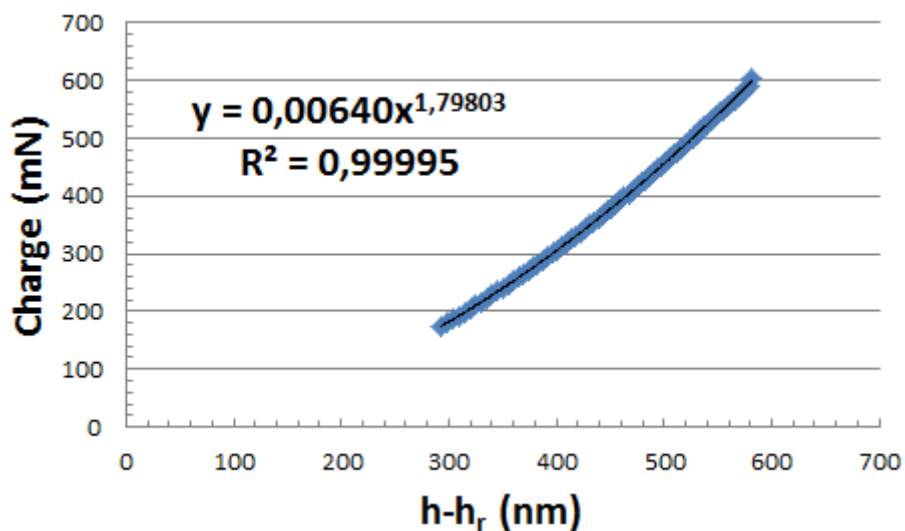


Figure 4 - 30 : Bonne corrélation entre la courbe de décharge et une loi « puissance »

La bonne répétabilité des courbes charge-déplacement présentées à la figure 4-29 atteste du fait qu'une caractérisation macroscopique de la céramique diélectrique a été effectuée. En effet, dans le cas inverse, la pointe aurait indenté aléatoirement une phase, l'autre phase ou un pore et les courbes obtenues auraient été très dispersées.

Un coefficient de Poisson de 0,25 a été utilisé pour faire l'exploitation des données obtenues lors de l'indentation de cette céramique diélectrique. Ce coefficient de Poisson est classique pour un matériau céramique.

Pour ces 6 indentations, le module d'élasticité moyen obtenu par la méthode Oliver et Pharr est de 195 GPa alors que le module d'élasticité moyen obtenu par la méthode CSM est de 217 GPa.

Une fois encore cette différence peut être expliquée par la différence de vitesse de sollicitation du matériau d'une méthode à l'autre. L'écart-type sur les modules d'élasticité est de 9,8 GPa pour ceux obtenus par la méthode d'Oliver et Pharr et de 3,5 GPa pour ceux obtenus par la méthode CSM. Cette faible dispersion des mesures est encore une indication permettant de voir que le matériau a été caractérisé à l'échelle macroscopique.

2.2. Mesure dilatométrique

Afin de pouvoir faire des calculs thermomécaniques sur des assemblages dans lesquels des condensateurs NPO sont montés, le coefficient de dilatation de ce type de condensateur a été aussi mesuré. Pour cela, un condensateur Exxelia NPO de taille 2220 dont les électrodes (externes) en argent ont été limées a été introduit dans un dilatomètre horizontal NETZSCH DIL 402. La figure 4-31 décrit le profil thermique utilisé pour faire ces mesures de coefficient de dilatation et donne les variations de dimensions de l'étalon en alumine polycristalline utilisé pour faire le « blanc ». La figure 4-32 donne les résultats des essais de dilatométrie sur le condensateur NPO étudié. Le profil thermique présenté à la figure 4-31 a été appliqué 2 fois à ce condensateur NPO afin de vérifier la répétabilité de la mesure et le coefficient de dilatation a été mesuré lors des montées et des descentes en température.

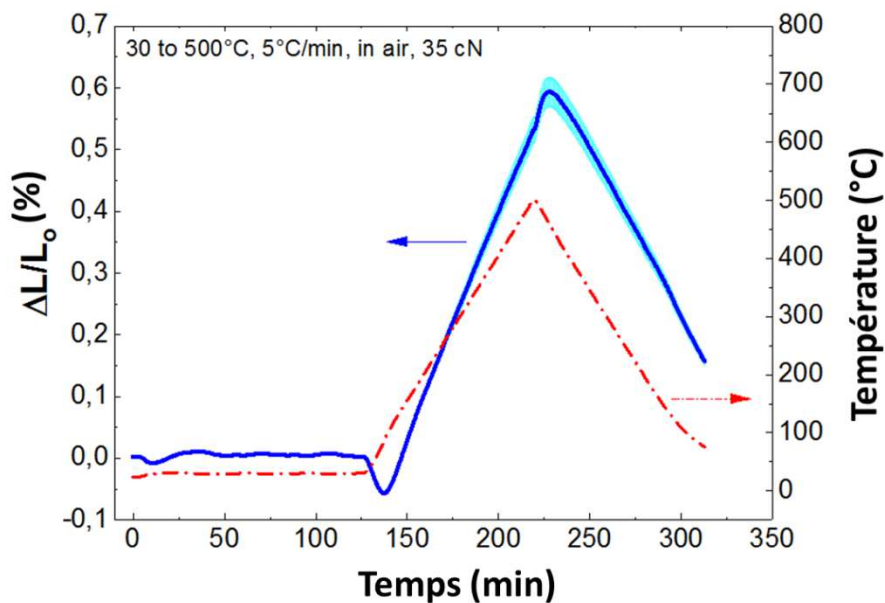


Figure 4 - 31 : Profil de température utilisé pour les mesures de coefficient de dilatation et enregistrement de la dilatation de l'étalon

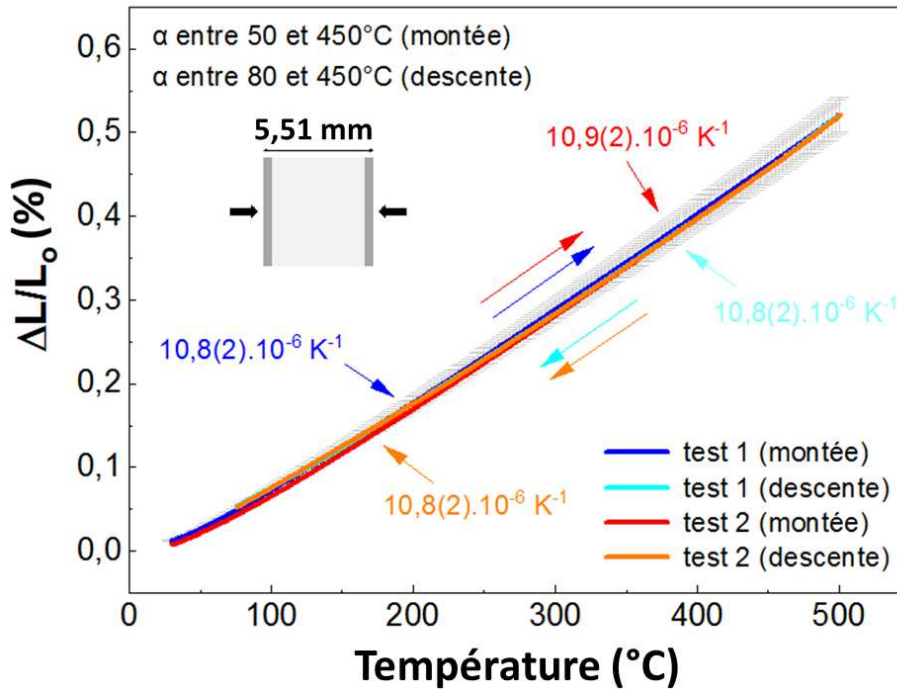


Figure 4 - 32 : Résultats des mesures de coefficients de dilatation sur un condensateur NPO de marque Exxelia

Les mesures présentées à la figure 4-32 montrent que le coefficient de dilatation d'un condensateur NPO de marque Exxelia est de l'ordre de $10,8 \text{ ppm.K}^{-1}$. Ce coefficient de dilatation semble relativement constant sur l'ensemble de la plage de température $50^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, les mesures de la figure 4-32 sont relativement proches de celles de la référence [10] attribuant un coefficient de dilatation de $10,3 \text{ ppm.K}^{-1}$ à un condensateur NPO de marque Kemet (sachant que la composition des matériaux diélectriques utilisés dans les condensateurs en céramique peut varier d'une marque à l'autre).

3. Essais de vieillissement accélérés

3.1. Présentation des véhicules de test

Deux séries de véhicules de test ont été fabriquées afin d'évaluer l'impact du vieillissement en conditions partiellement représentatives des profils de missions demandés sur l'électronique assemblée par frittage d'argent. Au sein de chaque série de véhicules de test, un ou plusieurs assemblages ont subi des tests mécaniques destructifs après diverses durées de vieillissement accéléré.

1^{ère} série de véhicules de test (VT 2014) :

Cette première série de véhicules de test, fabriquée en 2014, avait à la fois une visée scientifique et industrielle. Une photo d'un de ces véhicules de test est présentée à la figure 4-33.

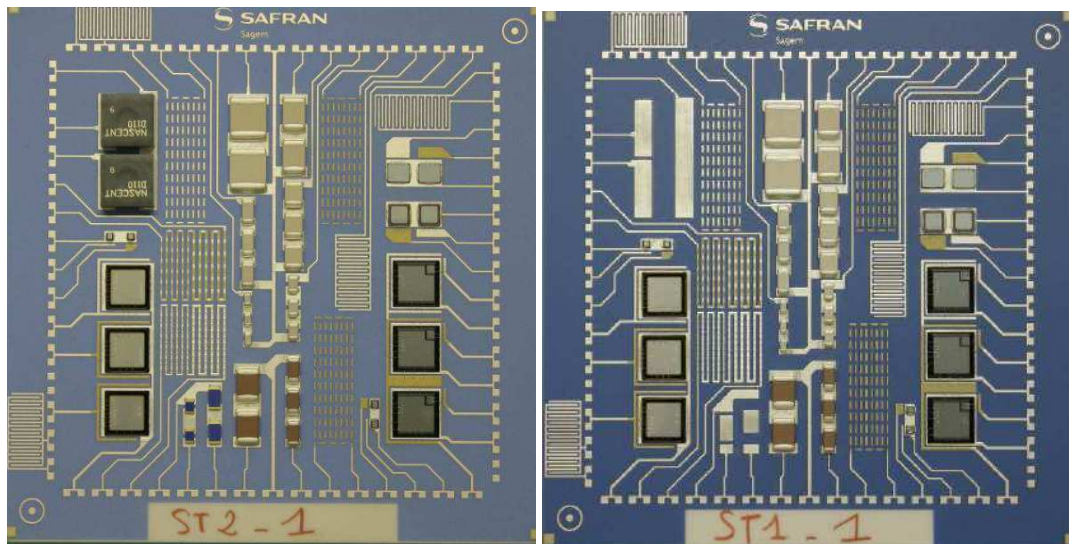


Figure 4 - 33 : Photographie d'un des véhicules de test 2014 (à gauche diélectrique bleu clair / à droite diélectrique bleu foncé)

Tous les assemblages de cette première série de véhicules de test ont été réalisés sur des substrats en alumine. Leur couleur bleue est donnée par une fine couche de matériaux diélectrique (10 à 20 μm) insérée entre la plaque d'alumine et les pistes conductrices. Ce type de diélectrique est généralement utilisé pour la fabrication de circuits ayant plusieurs niveaux de pistes conductrices afin d'assurer l'isolation électrique entre elles. L'utilisation de ce diélectrique ici, dans un circuit monocouche, a pour but de tester son comportement face à des profils de mission « hautes températures » et de voir s'il résiste aux contraintes thermo-mécaniques imposées par les composants. Deux diélectriques ont été utilisés : un bleu clair et un bleu foncé (pour ne pas citer les références).

Un grand nombre de composants, de tailles, de formes et de natures différentes, faits de matériaux différents, ont été assemblés sur ces véhicules de test. Le premier objectif était de valider la capacité industrielle de Safran à assembler par frittage d'argent l'ensemble des composants les plus fréquemment utilisés dans les circuits électroniques.

En plus du frittage, la fabrication de la série de véhicules de test n°1 a été l'occasion de tester d'autres technologies d'interconnexion haute température comme divers types de wire-bondings, des « overlaps » (recouvrement de pistes conductrices faites de différents métaux), la protection parylène, etc...

Pour répondre aux impératifs industriels et aux impératifs de coût, cette série de véhicules de test n'a pu embarquer suffisamment de composants de chaque sorte pour établir des lois de

vieillissement fiables. Par ailleurs, la métallisation de certaines puces embarquées sur ces véhicules de test était si fragile, qu'en vieillissement, elle a rompu avant le joint d'attache en argent fritté, ne permettant pas d'avoir d'informations sur la tenue en vieillissement de ces joints. Enfin, du point de vue du placement des composants, cette série de véhicules de tests, pour laquelle il avait été fixé d'avoir 50 μm d'épaisseur de joints en argent fritté sous les puces, a montré que cet objectif était difficile à tenir de manière régulière.

Enfin, les VT 2014 ont été recouverts de parylène haute température.

2^{ème} série de véhicules de test (VT 2015) :

La deuxième série de véhicules de test a été conçue et fabriquée en 2015, en tenant compte des enseignements apportés par la première série. Par exemple, des séries de 10 puces et de 10 condensateurs de même taille ont été embarquées sur ces VT 2015 afin d'avoir des résultats sur de plus grands échantillons de composants, donc statistiquement plus fiables. Cette série de véhicules de test a été conçue uniquement pour faire des mesures sur la tenue en fatigue thermomécanique des joints d'attache de composants en argent fritté. Les éléments pouvant avoir un impact négatif sur ces mesures, comme les métallisations de puces fragiles ou le diélectrique revêtant le substrat, tous deux pouvant rompre avant le joint d'attache, ont été retirés. De plus, l'épaisseur de pose des puces a été réduite à 10 μm car cette épaisseur de pose est bien plus répétable que celle utilisée sur la première série de véhicules de test. Il est à noter que les VT 2015 n'ont pas été recouverts de parylène.

Enfin, la deuxième série de véhicules de test a été réalisée sur trois natures de substrats différentes : des substrats en alumine, des substrats en inox ferritique et des substrats en nitrure d'aluminium. Ces types de substrats ayant respectivement pour coefficients de dilatation 6,5 ppm.K^{-1} , 11 ppm.K^{-1} et 4,5 ppm.K^{-1} , ils imposent des contraintes et/ou déformations différentes dans les joints d'attache des différents composants. Une illustration de ces trois types de substrats est donnée par la figure 4-34.

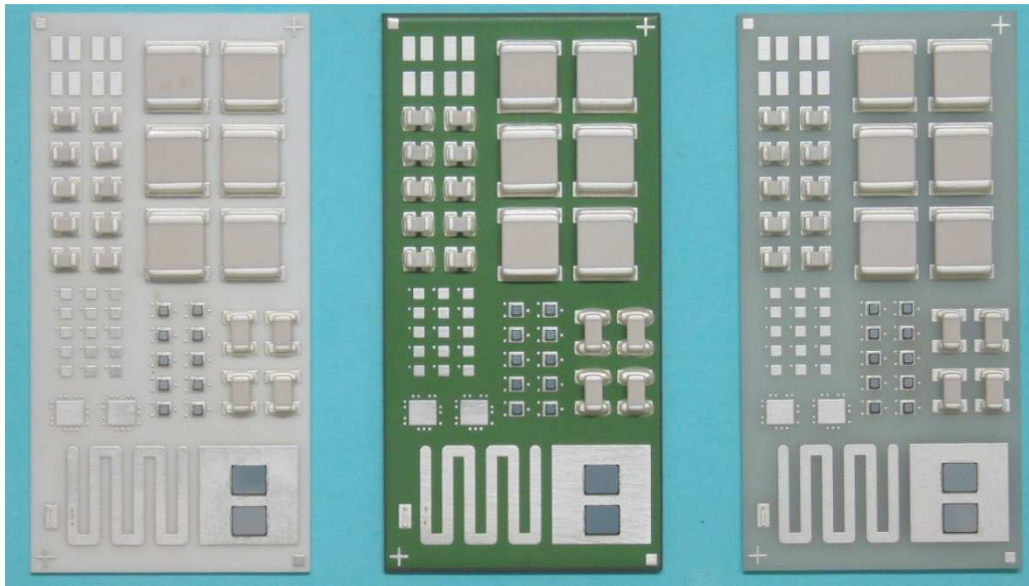


Figure 4 - 34 : Image montrant les véhicules de test de la deuxième série. A gauche, un assemblage sur alumine, au centre un assemblage sur inox, à droite, un assemblage sur nitrure d'aluminium.

Les pistes conductrices sur lesquelles les composants sont reportés n'adhèrent pas directement sur l'inox, un matériau diélectrique (de couleur verte) adhérent sur l'inox a été intercalé entre les pistes et le substrat. Ce diélectrique est généralement utilisé afin d'éviter les courts-circuits entre les pistes conductrices lorsqu'un circuit ayant une fonction électrique est assemblé sur substrat inox (ce qui n'est pas le cas ici puisque cette deuxième série de véhicules de test est uniquement destinée à des essais « mécaniques »). Cet isolant est appliqué à la surface de l'inox par sérigraphie et fritté à 850°C pendant environ 30 min.

La figure 4-35 montre une vue en coupe de l'interface diélectrique / inox ainsi que la localisation où un profil EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) a été enregistré. Ce profil EDX est présenté sur la figure 4-36.

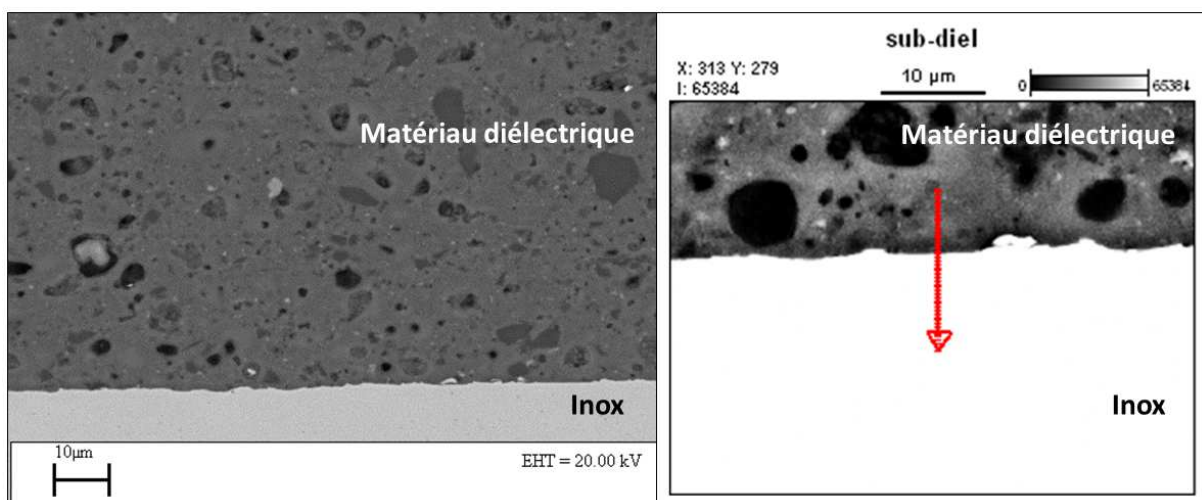


Figure 4 - 35 : Interface diélectrique / inox ferritique S430 et localisation de l'analyse EDX

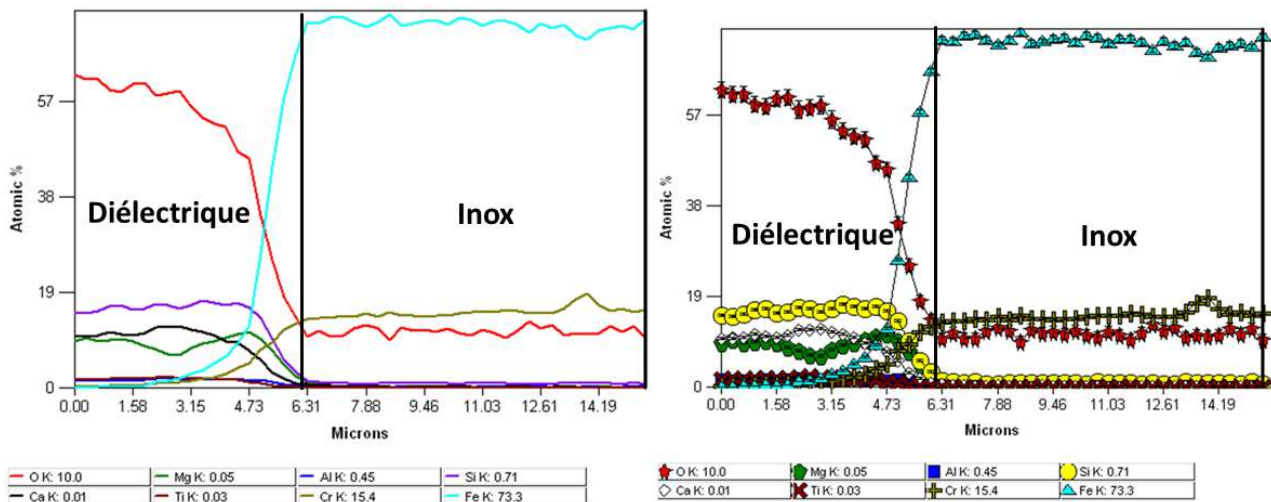


Figure 4 - 36 : Analyse EDX à l'interface diélectrique / inox

Il est visible sur la figure 4-36 que la matrice du matériau diélectrique revêtant l'inox est majoritairement composée d'oxydes de silicium, de calcium et de magnésium. Les inclusions sombres dans le diélectrique visibles sur la figure 4-35 sont plus riches en oxygène et en silicium et moins en calcium et en magnésium. D'autres éléments (comme l'aluminium par exemple) ont été ajoutés à ce matériau en plus petites quantités afin d'adapter son coefficient de dilatation à celui de l'inox et pour améliorer son comportement mécanique (ce diélectrique est un verre, il a donc tendance à être fragile).

De plus, sur la figure 4-36 il peut être remarqué que le fer diffuse sur une relativement grande distance dans le diélectrique (environ 5 μm). Le chrome diffuse également dans le diélectrique mais sur une distance moins grande (environ 3 μm). Enfin, la figure 4-36 montre qu'au niveau de l'interface diélectrique-inox, l'oxygène a diffusé en profondeur dans l'inox (sur plus de 10 μm). En effet, au niveau de cette interface, l'inox est composé de 13% d'atomes d'oxygène, 15% d'atomes de chrome et 72% d'atomes de fer. Cela correspond en pourcentage massique à 4% d'oxygène, 16% de chrome et 80% de fer. En ne tenant pas compte de l'oxygène qui a diffusé après la fabrication de l'alliage, la teneur massique en chrome atteint 17%. Cela correspond bien à la teneur massique en chrome de la nuance S430 d'inox (ferritique) utilisé pour fabriquer les substrats de la deuxième série de véhicules de test.

Profils thermiques d'assemblage :

Sauf indication contraire, dans ce qui suit :

- Les joints d'attache des puces ont été frittés grâce à un étuvage d'une heure à 250°C (montée en température : 6°C/min).
- Les joints d'attache des condensateurs ont été frittés grâce à une étape de pré-frittage d'une heure à 250°C (montée en température : 6°C/min) suivie d'une étape de densification d'une heure à 480°C (montée en température : 30°C/min).

3.2. Cycles thermiques de vieillissement

Les véhicules de test présentés au paragraphe précédent ont été soumis à deux types de cycles de vieillissement accéléré différents présentés à la figure 4-37 et 4-38.

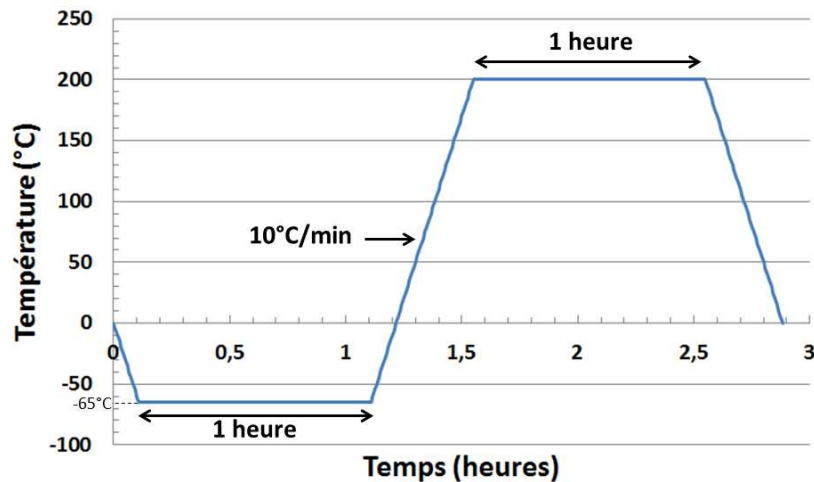


Figure 4 - 37 : Profil thermique de vieillissement n°1 (cycle -65°C, +200°C) – Lors des vieillissements accélérés, ce cycle est répété

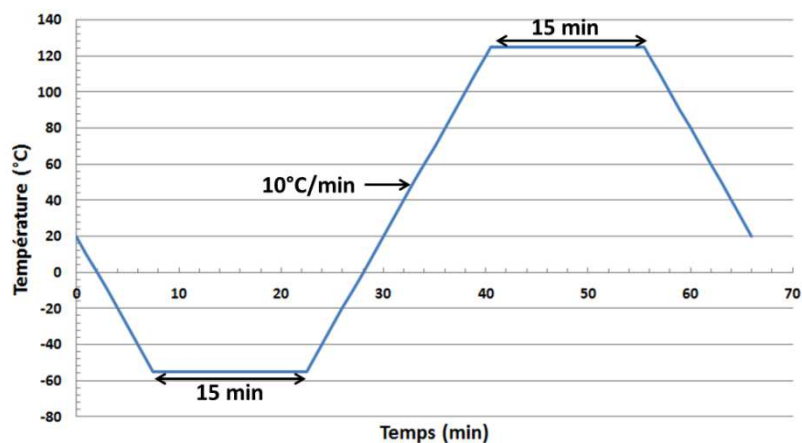


Figure 4 - 38 : Profil thermique de vieillissement n°2 (cycle -55°C, +125°C) – Lors des vieillissements accélérés, ce cycle est répété

La première série de véhicules de test ainsi que les circuits de la deuxième série de véhicules de test assemblés sur substrats en alumine et sur substrats en inox ont été vieillis à l'aide du profil thermique de vieillissement n°1.

Les circuits assemblés sur substrats en nitrure d'aluminium ont été vieillis à l'aide du profil thermique de vieillissement n°2. En effet, en cas d'utilisation du profil thermique de vieillissement n°1 et étant donné le grand écart de coefficients de dilatation entre le substrat et les condensateurs, les assemblages risquaient d'être fortement dégradés dès les tous premiers cycles (casse de composants, arrachement de pistes conductrices, etc...).

A t_0 puis au bout de 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 et 2250 cycles de vieillissement, les composants embarqués sur les véhicules de test présentés au paragraphe 3.1 ont été soumis à des tests de cisaillement. Les essais de cisaillement sur les VT 2014 et 2015 ont tous été effectués sur un appareil Royce 550 (figure 4-39).

Les fissures de fatigue affaiblissant la tenue mécanique des joints d'attache des composants, les résultats des essais de cisaillement effectués au cours du vieillissement par cyclage thermique donnent une idée de la vitesse de propagation des fissures de fatigue. Toutefois, pour avoir des informations sur la fatigue de l'argent fritté, il faut que la rupture lors du test de cisaillement ait lieu dans le joint d'attache en argent fritté.



Figure 4 - 39 : Photo d'un essai de cisaillement

Les essais de cisaillement ont été effectués en veillant à ce que l'outil applique la force de cisaillement à la base du composant et sur son côté le plus large. Après chaque essai de cisaillement une inspection visuelle a systématiquement été effectuée pour relever dans quelle partie de l'assemblage la rupture a eu lieu et pour vérifier qu'il n'y ait pas de « voids » dans les joints d'attache. Dans les rares cas où il y a eu présence de « voids » dans le joint d'attache d'une puce, le résultat n'a pas été pris en compte.

Malgré le fait que les véhicules de test assemblés sur substrats en nitrure d'aluminium aient été soumis à des cycles thermiques de vieillissement moins sévères que ceux appliqués aux autres

véhicules de test, de nombreux problèmes de décollement de pistes conductrices et de plages de report de composants ont été rencontrés. Ces problèmes de décollement des pistes conductrices n'ont pas permis de caractériser la tenue mécanique des joints en argent fritté lors des essais de cisaillement. Par conséquent, les résultats des essais de vieillissement des véhicules de test assemblés sur substrats en nitrure d'aluminium ne seront pas présentés par la suite.

3.3. Vieillissement des assemblages de puces

3.3.1. Véhicules de test 2014

Les résultats des essais de cisaillement des puces assemblées dans les véhicules de test 2014 étaient relativement dispersés et il n'était pas possible d'en tirer des « lois de vieillissement » de l'argent fritté. Cette dispersion était entre autre liée à la présence de voids sous les puces (à cause de problèmes liés à la technique de dépôt de la pâte), à l'épaisseur variable des joints d'attache et au fait que les métallisations des puces étaient parfois trop fragiles, si bien que celles-ci rompaient avant le joint d'attache lors des essais de cisaillement. Ces véhicules de test ont toutefois permis de sélectionner les puces pouvant être utilisés dans les VT 2015.

Par ailleurs, la présence de « voids » dans les joints d'attache en argent fritté des VT 2014 a permis de mettre en évidence qu'ils sont néfastes au bon vieillissement des assemblages. Comme le montre la figure 4-40, ces « voids » sont sources de propagation de fissures.

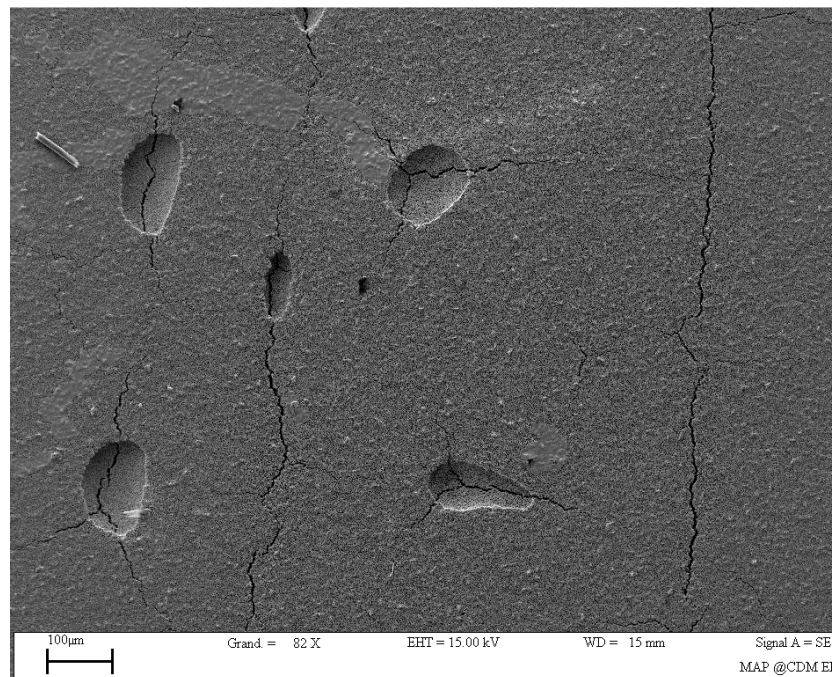


Figure 4 - 40 : Faciès de rupture côté substrat après 1000 cycles de vieillissement (profil -65°C/+200°C) et essai de cisaillement – Le joint en argent fritté est resté attaché côté substrat – Sur cette image, il est visible que les « voids » sont les points de départ de fissures

3.3.2. Véhicules de test 2015

Les dimensions des puces assemblées dans les véhicules de tests 2015 sont données dans le tableau 4-5.

Puce	Longueur	Largeur	Epaisseur
Type A	0,9 mm	0,9 mm	0,33 mm
Type B	3,2 mm	2,7 mm	0,38 mm

Tableau 4 - 5 : Dimension des puces assemblées dans les VT 2015

Lors de l'assemblage des véhicules de test 2015, la pâte d'argent a été déposée avec grand soin de sorte à ce qu'il n'y ait pas de « voids » sous les puces. Le fait que les puces choisies soient relativement épaisses a aidé à éviter la présence de « voids » : lorsque la puce est très fine, la quantité de pâte d'argent utilisée doit être relativement faible car dans le cas contraire la pâte déborde des bords de la puce lors de sa mise en place et vient la recouvrir. Les surfaces faibles à moyennes des puces utilisées ont également aidé à éviter les « voids ».

Plastification des joints d'attache :

Des simulations par éléments finis d'assemblages de puces de type A et B ont été faites sous ANSYS pour $\Delta T=265^{\circ}\text{C}$ (cycles -65°C / $+200^{\circ}\text{C}$), $E_{\text{argent fritté}}=18$ GPa et $\nu=0,2$ (simulations en élasticité linéaire). Comme le montre la figure 4-41, les contraintes de Von Mises les plus élevées se situent sur le pourtour du joint d'attache de la puce.

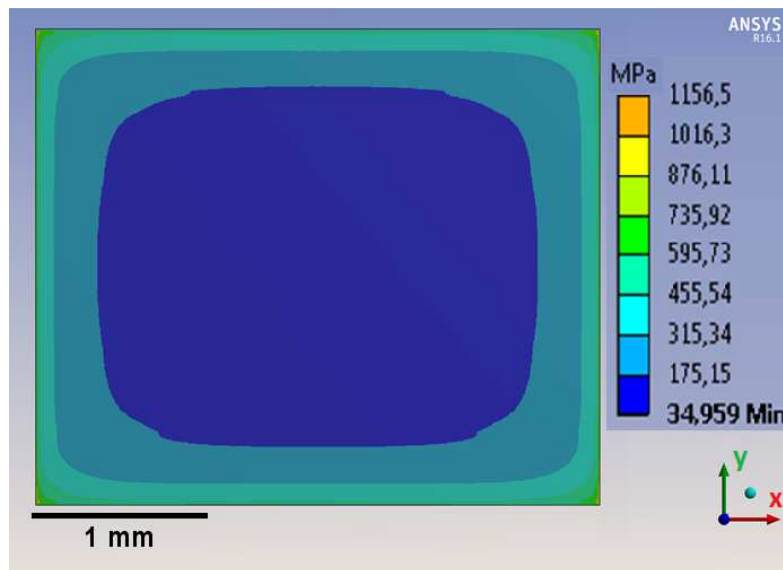


Figure 4 - 41 : Contraintes de Von Mises dans le joint d'attache d'une puce de type B (3,2mmx2,7mm) assemblée par frittage d'argent sur un substrat en inox – Les contraintes cartographiées sont les contraintes à proximité de l'interface avec la puce

Les figures 4-42 à 4-45 montrent la cartographie des contraintes de Von Mises en bord de joint d'attache pour 4 configurations d'assemblage (puce de type A sur substrat inox, puce de type B sur substrat inox, puce de type A sur substrat alumine, puce de type B sur substrat alumine). Ces cartographies sont présentées sous forme de vues en coupe. Les coupes ont été faites perpendiculairement au plus grand côté de la puce et passent par le centre de celle-ci.

Nota bene : Toutes les simulations par éléments finis présentées dans ce chapitre (chapitre 4) ont pour résultats des écarts de contraintes thermomécaniques $\Delta\sigma$ entre 200°C et -65°C et non des contraintes « absolues ». Or, les simulations étant réalisées en élasticité linéaire, $\Delta\sigma$ est indépendant de la « température de process » ou de la température à laquelle les contraintes sont nulles (zéro de contrainte).

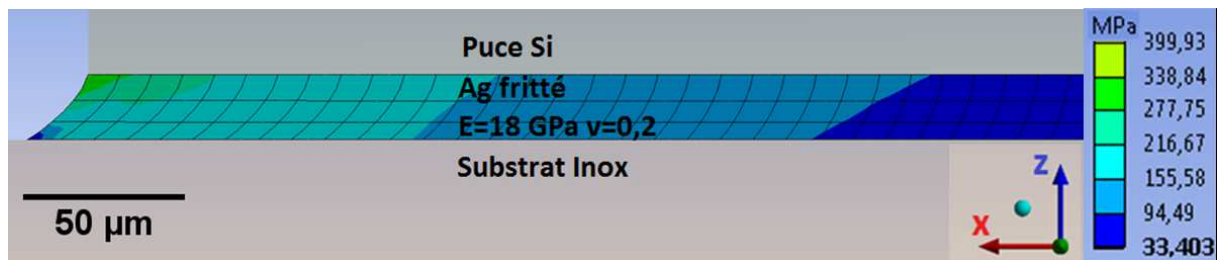


Figure 4 - 42 : Ecart de contraintes de Von Mises $\Delta\sigma$ au bord du joint d'attache d'une puce de type A (0,9mmx0,9mm) reportée sur substrat inox ($\Delta T=265^\circ\text{C}$)

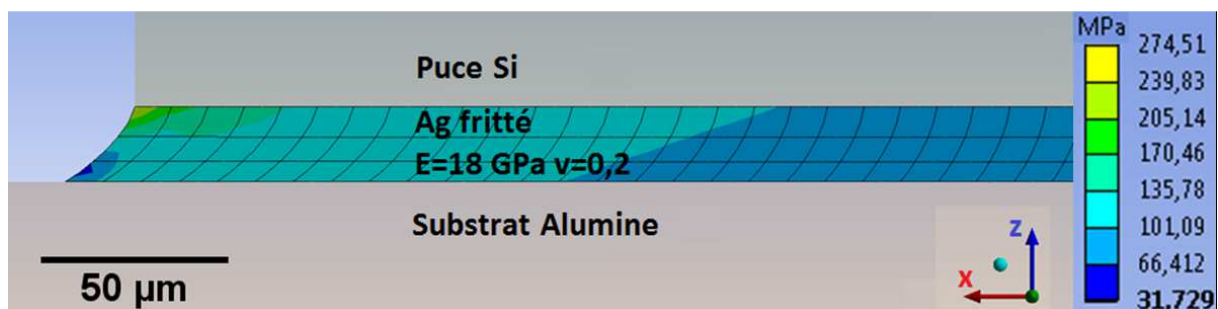


Figure 4 - 43 : Ecart de contraintes de Von Mises $\Delta\sigma$ au bord du joint d'attache d'une puce de type A (0,9mmx0,9mm) reportée sur substrat alumine ($\Delta T=265^\circ\text{C}$)

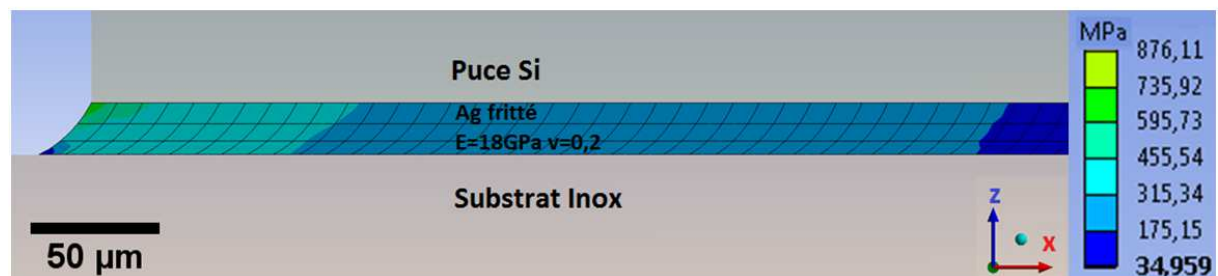


Figure 4 - 44 : Ecart de contraintes de Von Mises $\Delta\sigma$ au bord du joint d'attache d'une puce de type B (3,2mmx2,7mm) reportée sur substrat inox ($\Delta T=265^\circ\text{C}$)

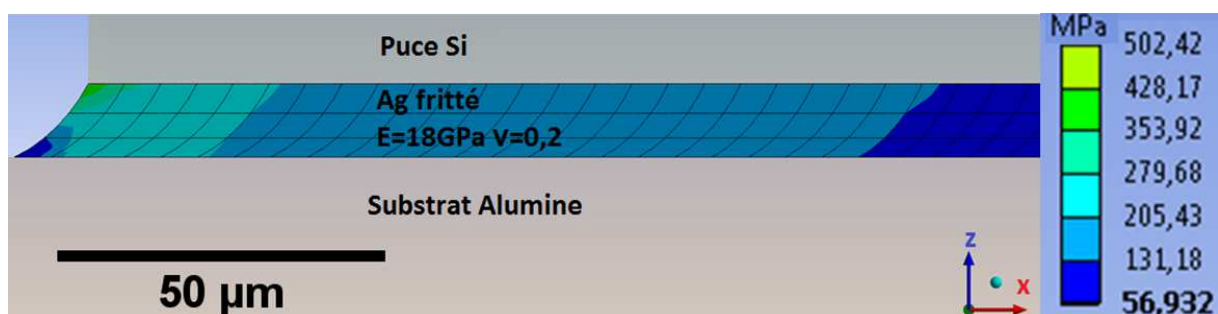


Figure 4 - 45 : Ecart de contraintes de Von Mises $\Delta\sigma$ au bord du joint d'attache d'une puce de type B (3,2mmx2,7mm) reportée sur substrat alumine ($\Delta T=265^\circ\text{C}$)

Toutes les simulations présentées de la figure 4-42 à la figure 4-45 montrent que les contraintes de Von Mises atteintes dépassent largement la limite d'élasticité de l'argent non poreux (120 MPa). Or, la porosité concentrant la contrainte, il semble inéluctable que le joint d'attache soit déformé plastiquement à l'échelle locale. Toutefois, un comportement plastique local n'empêche pas certains matériaux poreux d'avoir un comportement macroscopique déformations-contraintes linéaire jusqu'à la rupture (comportement fragile). C'est ce qui semble être le cas pour l'argent poreux étant donné l'essai de cisaillement instrumenté présenté à la partie 1.3 de ce chapitre.

Modèle :

Les modèles classiques de fatigue tels que le modèle Coffin-Manson (voir chapitre 1) sont difficilement applicables à des pièces mécaniques dans lesquelles les déformations ne sont pas homogènes. C'est pour cette raison que les lois de fatigue sont souvent déterminées à partir d'essais sur éprouvettes.

Le modèle présenté ci-après permet de déterminer l'exposant de Coffin-Manson de l'argent fritté, à l'aide d'essais de fatigue thermo-mécanique sur pièces mécaniques (joints d'attache de puces) dans lesquelles les déformations ne sont pas homogènes. Ce modèle s'appuie sur le schéma de la figure 4-46.

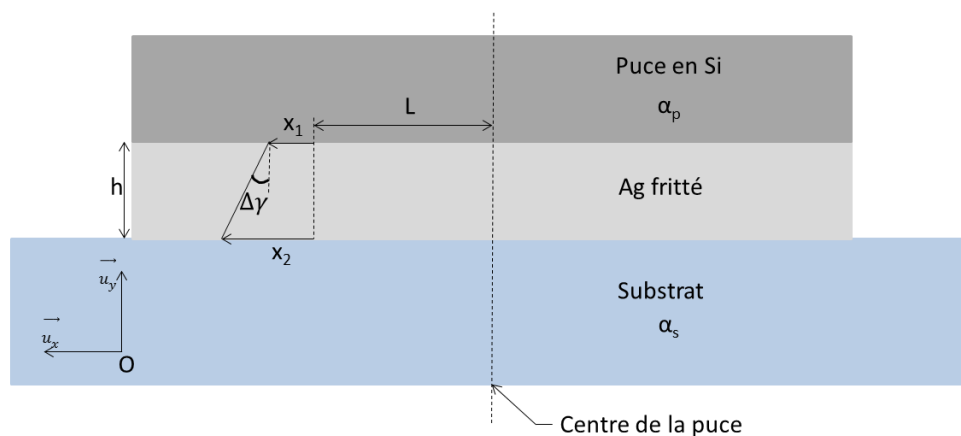


Figure 4 - 46 : Illustration de la déformation en cisaillement dans le joint d'attache d'une puce après un changement de température ΔT (la figure n'est pas à l'échelle réelle)

Le joint en argent fritté est considéré comme étant d'épaisseur suffisamment faible (10 à 20 μm) pour que la contrainte de cisaillement ne varie pas dans la direction \vec{u}_y .

Dans ce modèle, il est considéré que l'effort appliqué par le joint en argent fritté sur le substrat et le composant n'a pas d'influence sur leur déformation qui n'est liée qu'à la dilatation. Cette approximation semble pertinente puisque le composant et le substrat sont beaucoup plus rigides et épais que le matériau d'assemblage (modules d'élasticité : 255 GPa ou 220 GPa pour le substrat, 163 GPa pour le composant et 18 GPa pour le matériau d'attache).

Lorsque la température varie de ΔT , le champ de déplacement à l'interface puce-joint d'attache, à une distance L du centre de la puce peut être exprimé de la manière suivante :

$$x_1 \vec{u}_x = \alpha_p L \Delta T \vec{u}_x$$

Lorsque la température varie de ΔT , le champ de déplacement à l'interface substrat-joint d'attache, à une distance L du centre de la puce peut être exprimé de la manière suivante :

$$x_2 \vec{u}_x = \alpha_s L \Delta T \vec{u}_x$$

La déformation en cisaillement $\Delta \gamma$ induite par le changement de température ΔT est alors donnée par :

$$\tan \Delta \gamma = \frac{x_1 - x_2}{h} = \frac{(\alpha_p - \alpha_s) L \Delta T}{h}$$

Comme γ est petit, $\tan \gamma \approx \gamma$, d'où :

$$\Delta \gamma = \frac{(\alpha_p - \alpha_s) L \Delta T}{h} \quad \text{Equation 4 - 2}$$

Considérons à présent deux assemblages ayant la même géométrie (celle de la figure 4-46) dont l'un est réalisé sur substrat alumine (de coefficient de dilatation α_A) et l'autre sur substrat inox (de coefficient de dilatation α_I). Les déformations en cisaillement de ces deux assemblages liées au changement de température ΔT sont respectivement données par :

$$\Delta \gamma_A = \frac{(\alpha_p - \alpha_A) L \Delta T}{h} \quad \text{et} \quad \Delta \gamma_I = \frac{(\alpha_p - \alpha_I) L \Delta T}{h}$$

où $\Delta \gamma_A$ est la déformation en cisaillement sur substrat alumine et $\Delta \gamma_I$ la déformation en cisaillement sur substrat inox.

Par conséquent, le ratio $\frac{\Delta \gamma_I}{\Delta \gamma_A}$ est indépendant de L, h et ΔT (équation 4-3).

$$\frac{\Delta \gamma_I}{\Delta \gamma_A} = \frac{\alpha_I - \alpha_p}{\alpha_A - \alpha_p} = \frac{10,5 - 2,7}{6,5 - 2,7} = 2,05 \quad \text{Equation 4 - 3}$$

Bien que relativement simple, la validité de ce modèle peut être vérifiée par éléments finis. Les déformations élastiques de cisaillement dans les joints d'attache de puces de type A et B sur substrats alumine et inox ont été modélisées sous ANSYS ($E_{\text{argent}}=18$ GPa, $\nu=0,2$). L'utilisation d'une modélisation élastique correspond bien au comportement macroscopique fragile (linéaire) de l'argent poreux (voir partie 1.3 de ce chapitre). Les figures 4-47 et 4-48 donnent les déformations en cisaillement dans le joint en argent fritté le long de l'axe coupant la puce perpendiculairement à son côté le plus large en son milieu, dans le sens bord-centre de la puce et à 8 μm sous l'interface puce-joint.

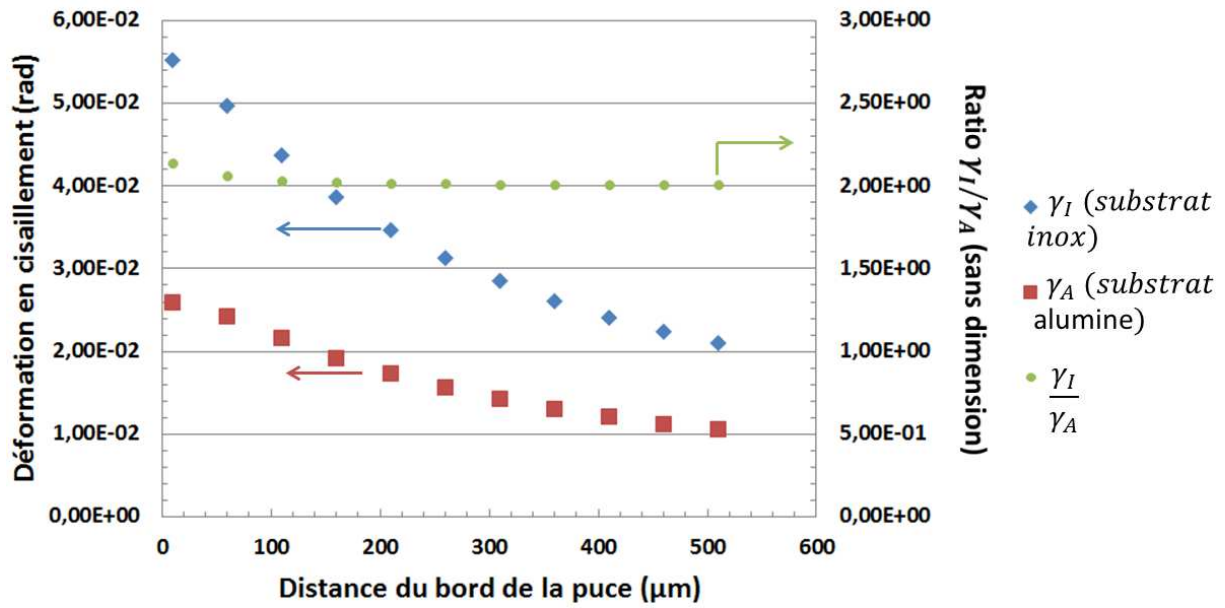


Figure 4 - 47 : Résultats des modélisations par éléments finis (ANSYS) de l'assemblage d'une puce de type A (3,2mmx2,7mm) sur un substrat en inox et sur un substrat en alumine

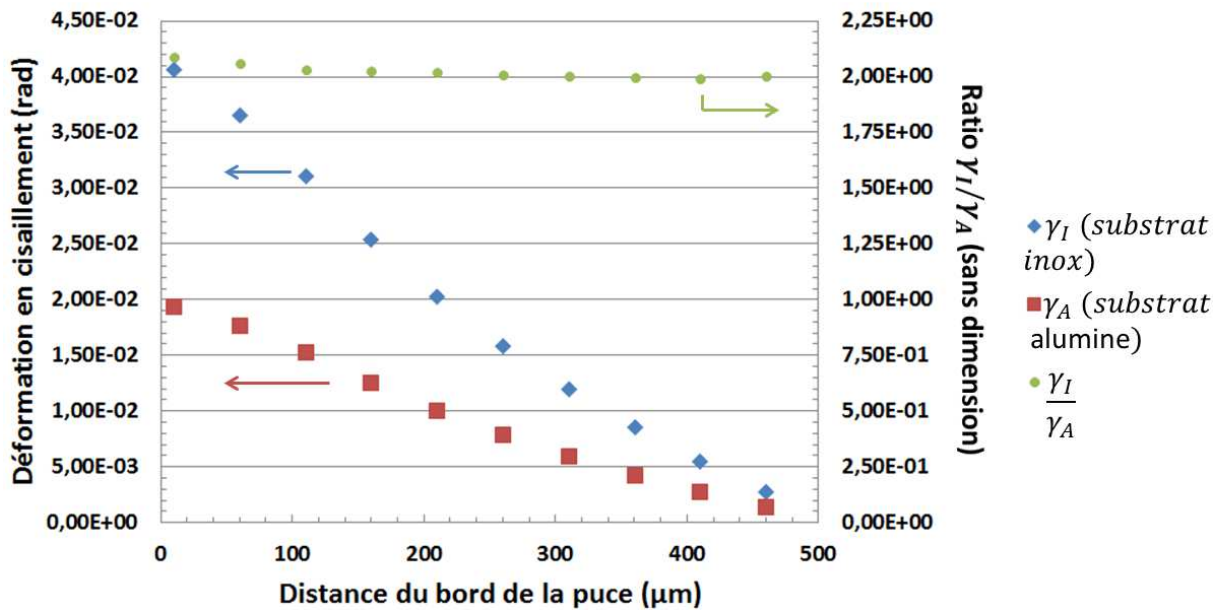


Figure 4 - 48 : Résultats des modélisations par éléments finis (ANSYS) de l'assemblage d'une puce de type B (0,9mmx0,9mm) sur un substrat en inox et sur un substrat en alumine

Les résultats des modélisations par éléments finis présentés par les figures 4-47 et 4-48 montrent que le ratio γ_I/γ_A est constant et voisin de 2. Cela valide l'équation 4-3.

Pour ΔT suffisamment grand et comme l'argent est un métal ductile dont le domaine plastique est relativement large devant le domaine élastique (voir partie 1.4 de ce chapitre), il peut être considéré que :

$$\gamma_p \gg \gamma_{él}$$

où γ_p est la déformation plastique de cisaillement et $\gamma_{él}$ est la déformation élastique de cisaillement.

Par conséquent :

$$\frac{\Delta\gamma_I}{\Delta\gamma_A} \approx \frac{\Delta\gamma_{I-p}}{\Delta\gamma_{A-p}} \quad \text{Equation 4 - 4}$$

En combinant les équations 4-2 et 4-3, il vient :

$$\frac{\Delta\gamma_{I-p}}{\Delta\gamma_{A-p}} \approx \frac{\alpha_I - \alpha_p}{\alpha_A - \alpha_p} \quad \text{Equation 4 - 5}$$

Comme cela a été mis en évidence par les modélisations présentées de la figure 4-42 à la figure 4-45, dans tous les cas d'assemblages étudiés, il y a plastification du joint d'attache des puces. La loi de Coffin-Manson semble donc appropriée pour modéliser la fatigue de ces joints d'attache (voir chapitre 1). Pour des déformations en cisaillement, cette loi est exprimée par l'équation 4-6.

$$\Delta\gamma_p = \varepsilon_f (N_R)^{-p} \quad \text{Equation 4 - 6}$$

où N_R est le nombre de cycles à rupture

L'équation 4-7 peut être déduite des équations 4-5 et 4-6.

$$\frac{\alpha_I - \alpha_p}{\alpha_A - \alpha_p} = \left(\frac{N_{RI}}{N_{RA}} \right)^{-p} \quad \text{Equation 4 - 7}$$

L'utilisation de ce type de « ratio » de loi de Coffin-Manson est courante lors de l'application des méthodes HALT et HASS (Highly Accelerated Lift Test et Highly Accelerated Stress Screening) [11].

Par conséquent, p peut être exprimé grâce à l'équation 4-8.

$$p = - \frac{\ln\left(\frac{\alpha_I - \alpha_p}{\alpha_A - \alpha_p}\right)}{\ln\left(\frac{N_{RI}}{N_{RA}}\right)} \quad \text{Equation 4 - 8}$$

Résultats des essais de cisaillement :

Lors des essais de cisaillement sur les puces des VT 2015, la rupture s'est systématiquement produite dans le joint d'attache en argent fritté (grâce au choix des puces). Dans les très rares cas où cela ne s'est pas produit, la contrainte d'arrachement n'a pas été comptabilisée pour tracer les graphes des figures 4-49 et 4-50.

- Puces de type A

La figure 4-49 présente les essais de cisaillement effectués sur les puces de type A (0,9mmx0,9mm) au cours du vieillissement par cyclage thermique. Sur cette figure, chaque point vert est la moyenne de 20 essais de cisaillement (sur 2 véhicules de test ayant enduré le même nombre de cycles de vieillissement) et chaque point bleu est la moyenne de 10 essais de cisaillement (sur 1 seul véhicule de test).

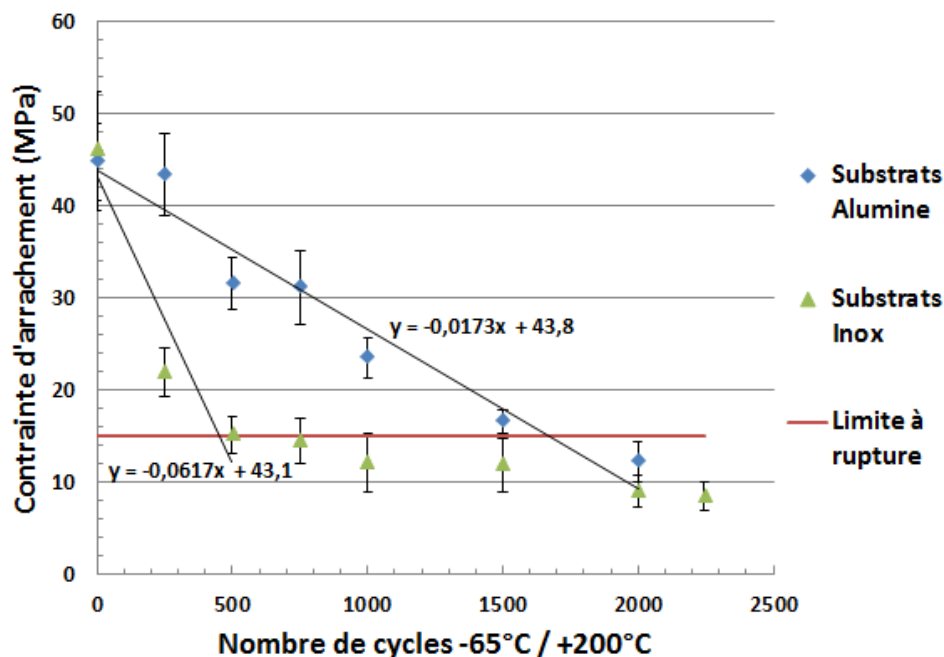


Figure 4 - 49 : Résultats des essais de cisaillement sur les puces de type A tout au long du vieillissement par cyclage thermique -65°C / +200°C (les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la série d'essais de cisaillement)

La figure 4-49 montre que la tenue mécanique des puces testées est la même à t_0 quel que soit le substrat utilisé mais qu'en revanche, cette tenue mécanique décroît à un rythme différent selon que les puces soient assemblées sur un substrat inox ou sur un substrat alumine. La tenue mécanique des puces assemblées sur alumine semble décroître linéairement tout au long de la durée de vieillissement alors que la dégradation de la tenue mécanique des puces assemblées sur inox semble se produire en deux temps. De 0 à 500 cycles, la tenue mécanique des puces assemblées sur inox chute brusquement puis au-delà de 500 cycles la dégradation est nettement plus lente. Cette courbe à 2 pentes peut être liée avant 500 cycles à une propagation rapide des fissures puis après 500 cycles à une relaxation des contraintes causées par les fissures précédemment formées et donc à une déformation plus faible des parties du joint par lequel la puce est attachée. Cette diminution de la déformation du joint argente provoquerait une diminution de la vitesse de propagation des fissures de fatigue. De plus, il semble logique qu'à mesure que les fissures avancent vers le centre de la puce, la déformation en cisaillement en tête de fissure diminue, d'où un ralentissement de la propagation (voir profil de contraintes de cisaillement dans le joint d'attache d'une puce au chapitre 1).

L'étude précédemment faite de la déformation en cisaillement des joints d'attache des puces a été menée sur des joints non endommagés. Par conséquent, afin de pouvoir déterminer l'exposant

de Coffin-Manson, il semble pertinent de placer le critère de rupture à un stade de vieillissement où les fissures n'ont pas encore trop perturbé le champ de déformations dans le joint d'attache. Ce critère de rupture a donc été placé à la fin de la première pente de la courbe. Sur la figure 4-49, il est matérialisé par le trait rouge (15 MPa).

Remarque : Le choix du critère de rupture est généralement différent lors d'un essai de fatigue sur éprouvette puisque le champ de déformations est imposé par la machine de traction/compression. La propagation des fissures de fatigue ne risque donc pas de perturber ce champ de déformations et le critère de rupture peut être la vraie rupture.

A l'aide des régressions linéaires faites sur la figure 4-49, le nombre de cycles à rupture des assemblages sur substrats inox a été fixé à 455 cycles et le nombre de cycles à rupture des assemblages sur alumine a été fixé à 1665 cycles.

L'application de l'équation 4-7 donne $p=0,55$. Cette valeur est typique d'un exposant de Coffin-Manson (voir chapitre 1). Par ailleurs, tant que la limite à rupture est choisie dans la première partie de la courbe verte (avant 500 cycles), le choix de cette limite a peu d'influence sur p . Pour toute limite prise entre 15 et 25 MPa, p reste égal à 0,55.

Enfin, la courbe verte mériterait d'avoir plus de points avant 500 cycles, toutefois, cette tendance était difficile à prévoir avant la réalisation des essais de vieillissement et des essais de cisaillement. Des vieillissements de puces assemblées sur inox mériteraient d'être refaits avec, avant 500 cycles, des essais de cisaillement tous les 50 à 100 cycles.

- Puces de type B

La figure 4-50 présente les essais de cisaillement effectués sur les puces de type B (2,7mmx3,2mm) au cours du vieillissement par cyclage thermique. Sur cette figure, chaque point vert est la moyenne de 4 essais de cisaillement (sur 2 véhicules de test ayant enduré le même nombre de cycles de vieillissement) et chaque point bleu est la moyenne de 2 essais de cisaillement (sur 1 seul véhicule de test). Un nombre moins important de puces de type B a été soumis à des essais de cisaillement car la dispersion de ces essais est d'autant plus faible que la surface des puces est importante. Par ailleurs, les puces de type B sont plus onéreuses que les puces de type A.

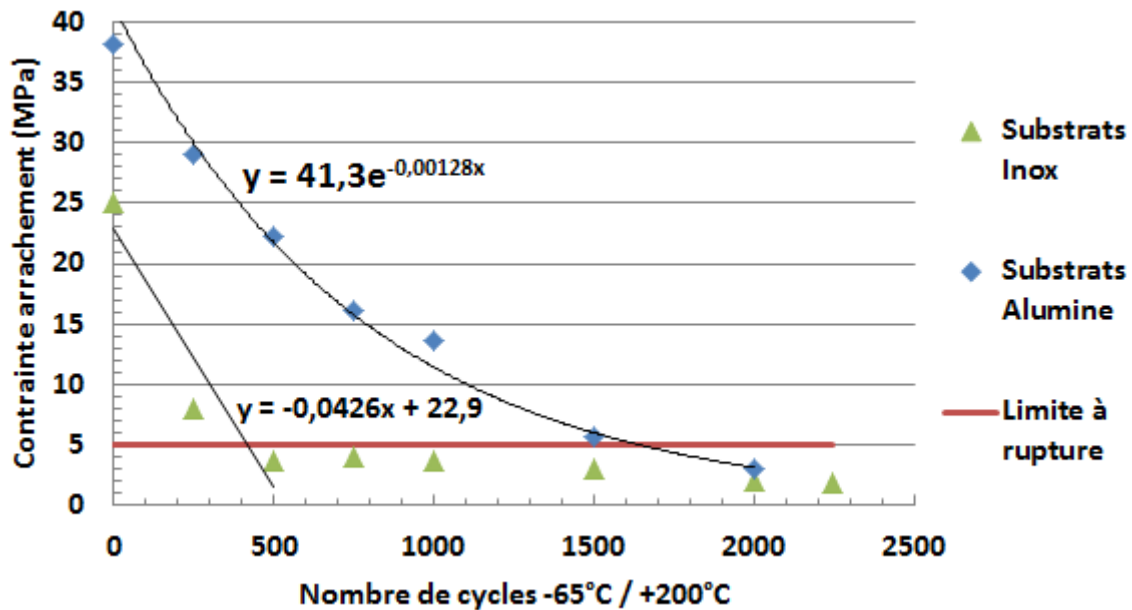


Figure 4 - 50 : Résultats des essais de cisaillement sur les puces de type B tout au long du vieillissement par cyclage thermique -65°C / +200°C

La figure 4-50 présente des résultats similaires à la figure 4-49 : globalement, la tenue mécanique des puces assemblées sur inox chute beaucoup plus rapidement que celle des puces assemblées sur alumine. De plus, la courbe décrivant le comportement en vieillissement des puces assemblées sur inox présente encore deux parties : une décroissance rapide de la tenue mécanique avant 500 cycles puis une stabilisation après 500 cycles. La limite à rupture a donc à nouveau été placée à la fin de la première partie de la courbe verte. Une différence entre les figures 4-49 et 4-50 est toutefois à noter : sur la figure 4-49, à t_0 , les puces assemblées sur inox ont une contrainte d'arrachement égale à celle des puces assemblées sur alumine alors que sur la figure 4-50, à t_0 , les puces assemblées sur inox ont une contrainte d'arrachement nettement inférieure à celles assemblées sur alumine. Cela signifie certainement que le joint d'attache des puces de type B assemblées sur inox est dégradé dès le procédé d'assemblage par la forte différence de dilatation entre puce et substrat. Le même phénomène ne se produit pas sur les puces de type A car leur petite taille limite le taux de cisaillement dans le joint.

A l'aide des régressions faites sur la figure 4-49, le nombre de cycles à rupture des assemblages sur substrats inox a été fixé à 421 cycles et le nombre de cycles à rupture des assemblages sur alumine a été fixé à 1650 cycles. L'application de l'équation 4-7 donne $p=0,53$. Une fois encore, cette valeur est typique d'un exposant de Coffin-Manson et proche de celle obtenue pour les puces de type A.

Remarque : Il pourrait être considéré que le procédé d'assemblage compte comme un cycle de vieillissement, que la contrainte d'arrachement à t_0 des puces de type B assemblées sur inox est de 38 MPa (comme les puces assemblées sur alumine) et que leur contrainte d'arrachement à 1 cycle est de 25 MPa. Dans ce cas, seul le « bas » de la courbe verte serait représenté sur la figure 4-50. Toutefois, le fait de ne disposer que d'une partie de la courbe verte ne change pas la détermination du nombre de cycles à rupture.

Exploitation de l'exposant de Coffin-Manson :

L'exposant de Coffin-Manson déterminé précédemment peut servir à estimer le nombre de cycles à rupture (la rupture étant définie à 15 MPa) d'un assemblage de type A cyclé sur l'intervalle [-55°C ; +125°C] (soit $\Delta T_2=180^\circ\text{C}$). Ce résultat s'obtient à l'aide du nombre de cycles à rupture du même assemblage cyclé sur l'intervalle [-65°C ; +200°C] ($\Delta T_1=265^\circ\text{C}$) et de l'équation suivante :

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = \left(\frac{N_{R1}}{N_{R2}} \right)^{-p}$$

D'où

$$N_{R2} = 1665 \times \left(\frac{265}{180} \right)^{1/0,55} = 3364 \text{ cycles}$$

De manière similaire, le nombre de cycles à rupture N_{R3} d'un assemblage par frittage d'argent de puces de type A sur un substrat de puissance en nitrure de silicium (de formule Si_3N_4 et de coefficient de dilatation $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4}=4 \text{ ppm.K}^{-1}$) soumis à des cycles de vieillissement -55°C / +150°C ($\Delta T_3=205^\circ\text{C}$) est donné par :

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta T_3} \cdot \frac{\alpha_A - \alpha_p}{\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4} - \alpha_p} = \left(\frac{N_{R1}}{N_{R3}} \right)^{-p}$$

Soit

$$N_{R3} = 1665 \times \left(\frac{265}{205} \cdot \frac{6,5 - 2,7}{4 - 2,7} \right)^{1/0,55} = 18\,669 \text{ cycles}$$

L'assemblage par frittage d'argent semble donc bien adapté à l'électronique de puissance sur substrats céramiques à faible coefficient de dilatation.

NB : Il a été vérifié par modélisation par éléments finis que dans le cas de l'assemblage sur Si_3N_4 , il y a bien plastification du joint d'attache en argent fritté à chaque cycle -55°C/+150°C.

3.4. Vieillessement des assemblages de condensateurs

3.4.1. Méthodologie

Modes de rupture :

A chaque essai de cisaillement le mode de rupture ainsi que la contrainte à rupture des condensateurs ont été relevés. Les modes de rupture peuvent être classés en 4 catégories différentes. Ces catégories sont présentées à la figure 4-51.


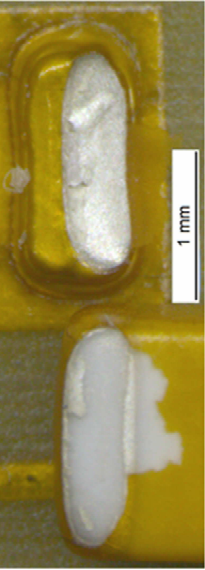
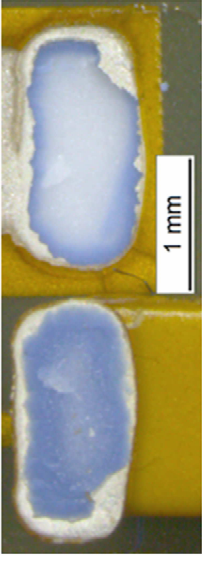
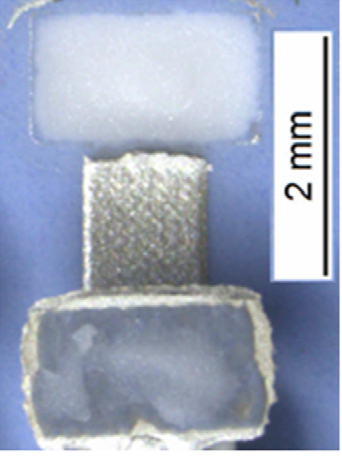
Mode de rupture	Signification	Illustration	Description
Mode B	Base du joint		<p>Une fissure se crée par fatigue dans le joint d'attache en argent. Cette fissure apparaît proche de l'interface avec la métallisation du substrat car c'est l'endroit où la contrainte est la plus élevée. Lors du <i>shear test</i>, la rupture se fait au niveau de la fissure. La majeure partie du joint en Ag reste alors attachée au composant.</p>
Mode E	Electrode		<p>La rupture se fait au niveau de l'électrode du condensateur. Dans la très grande majorité des cas, la métallisation du condensateur est arrachée. Ce mode de rupture est favorisé par le fait que la surface d'attache au niveau de l'électrode est plus faible que la surface d'attache au niveau de la métallisation du substrat.</p>
Mode D	Diélectrique		<p>Lorsque le diélectrique est pré-fissuré pendant les cycles de vieillissement, il se peut que la rupture y intervienne pendant le <i>shear test</i>. Dans ce cas, des morceaux de diélectrique restent attachés au joint en argent.</p>
Mode C	Céramique		<p>Il se peut que la céramique du substrat fissure au cours des cycles de vieillissement accéléré. Dans ce cas, après <i>shear test</i>, un copeau de céramique recouvre le dessous du joint en argent fritté.</p>

Figure 4 - 51 : Typologie des modes de rupture des condensateurs

Parfois, les deux attaches d'un même condensateur ne rompent pas selon le même mode de rupture. Par conséquent, dans les statistiques données aux paragraphes qui suivent, le mode de rupture de chaque attache est comptabilisé et le pourcentage de rupture dans chaque mode est donné par rapport au nombre total d'attaches et non par rapport au nombre total de condensateurs.

Analyse détaillée du mode B :

Le mode B est un mode de rupture causé par une fissuration de fatigue à la base du joint d'attache des condensateurs (figure 4-52).

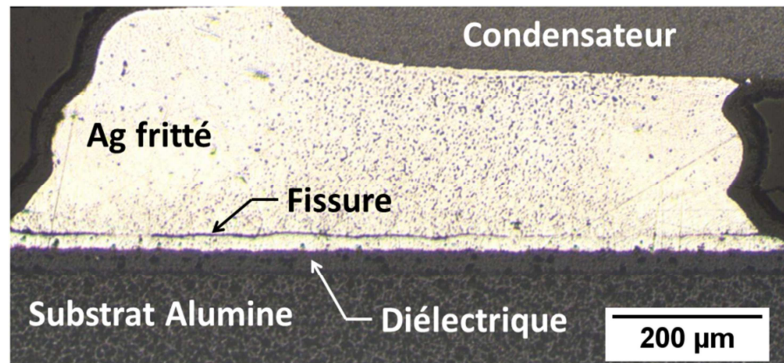


Figure 4 - 52 : Vue en coupe d'un joint d'attache qui aurait certainement rompu en mode B lors d'un essai de cisaillement

La rupture en mode B intervenant très près de la métallisation du substrat et les résidus de joints d'attache étant difficilement observables à la loupe binoculaire sur ces métallisations, il est difficile de déterminer le caractère adhésif ou cohésif du mode B. Pour lever le doute, des analyses au microscope électronique à balayage ont été menées et ont montré la présence de résidus de joints d'attache sur les métallisations du substrat de plusieurs échantillons.

La figure 4-53 présente la surface de rupture après essai de cisaillement à l'emplacement d'un condensateur côté métallisation du substrat (750 cycles de vieillissement). Ce cliché est comparé à la métallisation du substrat nu après le même nombre de cycles de vieillissement.

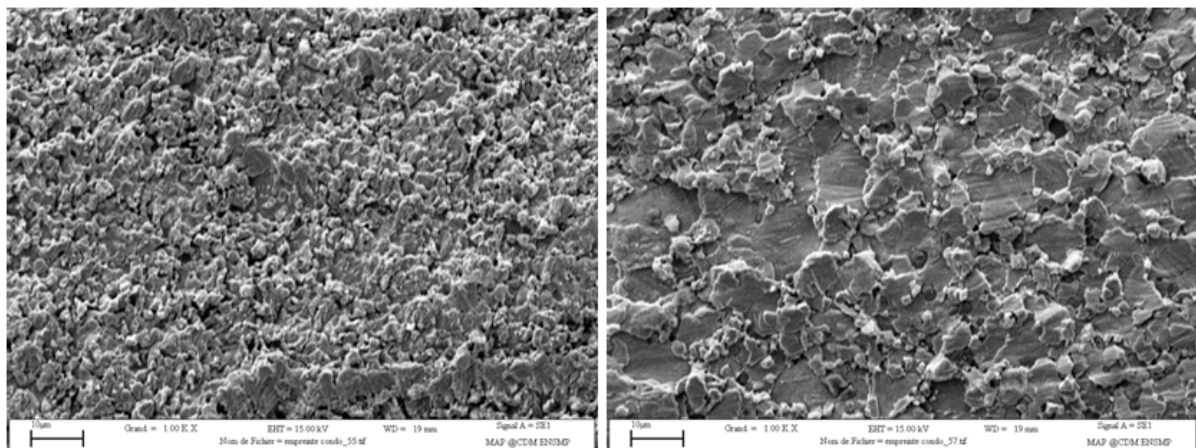


Figure 4 - 53 : Comparaison entre la surface de rupture en mode B d'un condensateur côté substrat (à gauche) et la métallisation du substrat nu après 750 cycles de vieillissement (à droite)

La différence de topographie entre les deux zones d'observation prouve qu'il y a des résidus de joints en argent fritté à l'emplacement où se trouvait le condensateur. La rupture en mode B est

donc bien une rupture cohésive du joint argent. Ces résidus se retrouvent systématiquement en cas de rupture en mode B à la fois pour les VT 2104 et pour les VT 2015. Le frittage d'argent sur métallisation argent ne semble jamais donner de rupture adhésive.

Il est par ailleurs important de remarquer que la métallisation du substrat craquelle au cours du vieillissement par cyclage thermique sous l'effet de sa différence de dilatation avec le substrat.

Enfin, il est important de noter que le mode B était déjà le mode de rupture rencontré au chapitre 2 pour des condensateurs ayant été assemblés par un procédé standard de frittage (1h d'étuvage à 250°C) puis vieillis. D'ailleurs, les essais d'indentation réalisés au début du chapitre 4 ont permis de déterminer les caractéristiques mécaniques de l'argent fritté selon un procédé standard et donc de modéliser les contraintes thermomécaniques dans les joints d'attache d'un condensateur assemblé en utilisant un tel procédé (1h d'étuvage à 250°C). Cette modélisation est présentée par la figure 4-54.

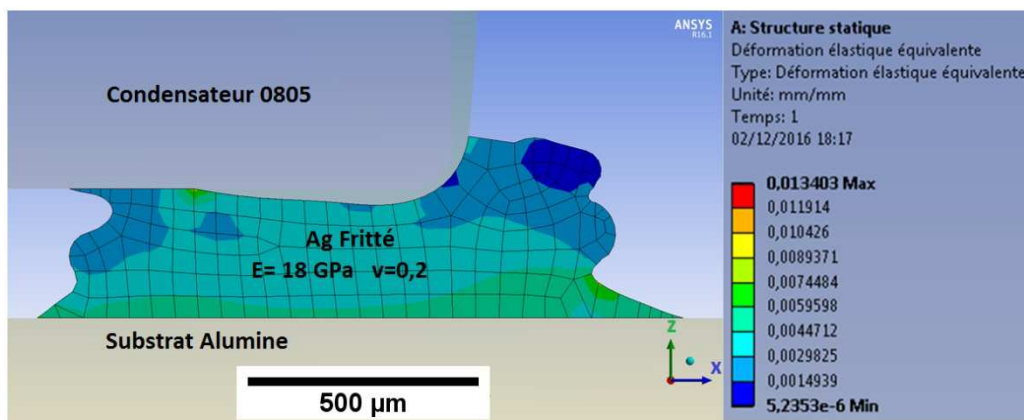


Figure 4 - 54 : Vue en coupe des déformations dans le joint d'attache (E=18 GPa) d'un condensateur causées par une variation thermique de 265°C. Les déformations les plus élevées se trouvent le long de l'interface avec le substrat

La simulation par éléments finis présentée à la figure 4-54 montre que le mode B correspond au mode de rupture se produisant à l'endroit où la déformation équivalente de Von Mises est la plus élevée dans le joint d'attache. Comme le montre la figure 4-55, cela reste vrai pour un joint d'attache dont le module d'élasticité est 35 MPa.

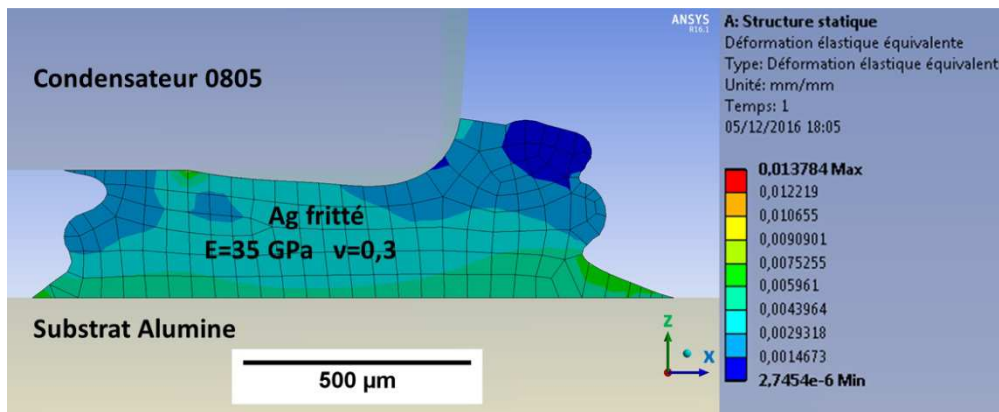


Figure 4 - 55 : Vue en coupe des déformations dans le joint d'attache ($E=35$ GPa) d'un condensateur causées par une variation thermique de 265°C . Les déformations les plus élevées se trouvent le long de l'interface avec le substrat

Calcul de la contrainte d'arrachement :

Lors d'un essai de cisaillement, la surface de rupture de l'attache d'un condensateur est fonction du mode de rupture. En effet, les joints d'attache des condensateurs étant tronconiques, la surface d'attache entre le joint et l'électrode du composant est plus petite que la surface d'attache entre le joint et la métallisation du substrat. La surface de rupture d'une attache sera différente selon que le mode de rupture soit E ou qu'il soit B, C ou D (ces trois derniers modes étant considérés comme ayant la même surface de rupture). Ensuite, pour calculer la contrainte d'arrachement du condensateur, les surfaces de rupture des deux attaches sont sommées et la force d'arrachement est divisée par cette somme.

Pour chaque taille de condensateur, la surface de rupture typique obtenue en mode E et celle obtenue pour les 3 autres modes ont été mesurées par observation à la loupe binoculaire puis par traitement informatique. Les figures 4-56 et 4-57 donnent une idée du traitement informatique effectué.

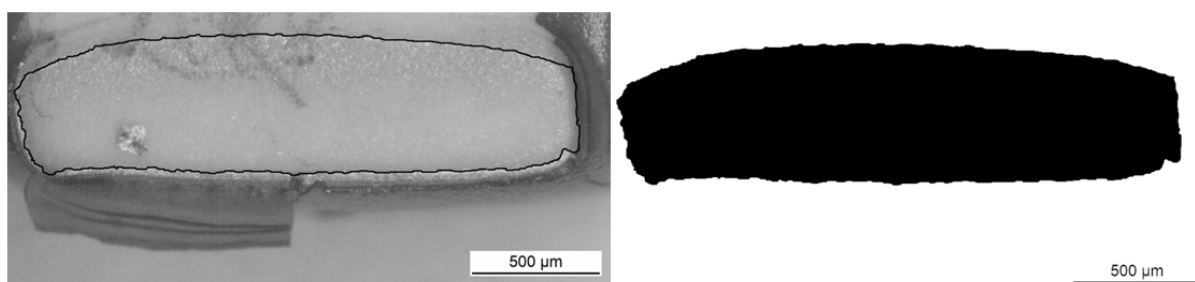


Figure 4 - 56 : A gauche, image prise à la loupe binoculaire d'un condensateur 1210 sur laquelle le contour du faciès de rupture (mode E) a été tracé manuellement (non détectable par l'ordinateur) et à droite, image après retraitement informatique montrant en noir la surface à partir de laquelle l'aire du faciès de rupture a été calculée

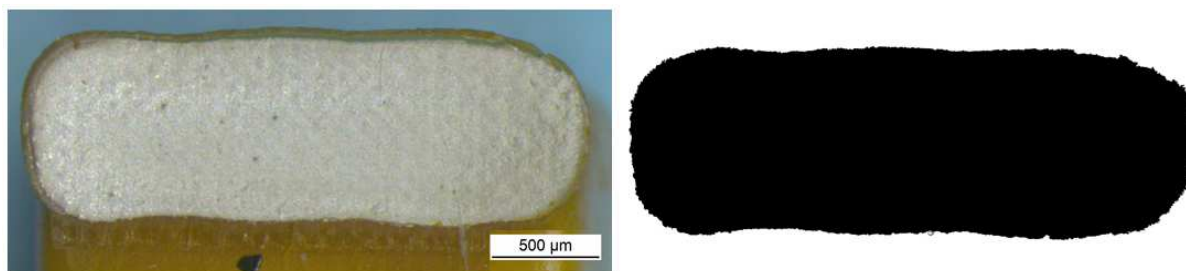


Figure 4 - 57 : A gauche, image prise à la loupe binoculaire d'un condensateur 1210 sur laquelle le contour du faciès de rupture (mode B) a été détecté automatiquement par ordinateur et à droite, image après traitement informatique montrant en noir la surface à partir de laquelle l'aire du faciès de rupture a été calculée

Les surfaces de rupture ne pouvant être photographiées et traitées par analyse d'image à chaque test de cisaillement, celles-ci ont été mesurées sur deux à trois échantillons différents. La pâte d'argent avec laquelle les joints d'attache ont été fabriqués ayant été déposée à l'aide d'un robot, la taille de ces joints et par conséquent les surfaces de ruptures sont relativement constantes d'un échantillon à l'autre (pour une même taille de condensateur).

Les mesures de surfaces de rupture précédemment décrites sont consignées dans le tableau 4-6.

	Mode E	Modes B, C ou D
Dénomination	mm ²	mm ²
0603	0,242	0,272
0805	0,475	0,812
1206	0,648	1,40
1210	1,09	2,09
1812	1,41	3,12
2220	1,86	4,58

Tableau 4 - 6 : Surface de rupture des attaches des condensateurs en fonction de la taille du condensateur (exprimée selon la dénomination usuelle en microélectronique) et en fonction du mode de rupture

Nota Bene: Chaque taille de condensateur porte une dénomination usuelle différente (celles inscrites dans la colonne de gauche du tableau 4-6). Les deux premiers chiffres de la dénomination correspondent à la longueur du composant en centième de pouce du condensateur et les deux derniers chiffres à sa largeur dans la même unité.

3.4.2. Résultats des VT2014

A titre indicatif, le tableau 4-7 donne le nombre de condensateurs NPO embarqués sur chaque VT 2014 en fonction de leur taille (en centième de pouce).

Taille du condensateur	Nombre
0603	3
0805	3
1206	3
1210	3
1812	2
2220	2

Tableau 4 - 7 : Type et nombre de condensateurs NP0 embarqués sur les VT 2014

Les figures 4-58 et 4-59 donnent des statistiques sur les modes de rupture des condensateurs toutes tailles confondues. Le diagramme de la figure 4-58 porte sur les VT fabriqués avec le diélectrique bleu clair alors que le diagramme de la figure 4-59 porte sur les VT fabriqués avec le diélectrique bleu foncé.

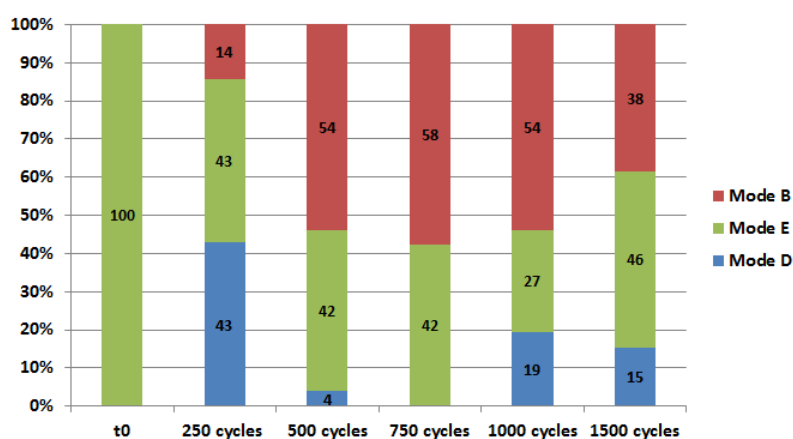


Figure 4 - 58 : Modes de rupture des assemblages de condensateurs réalisés sur diélectrique bleu clair (lors des essais de cisaillement)

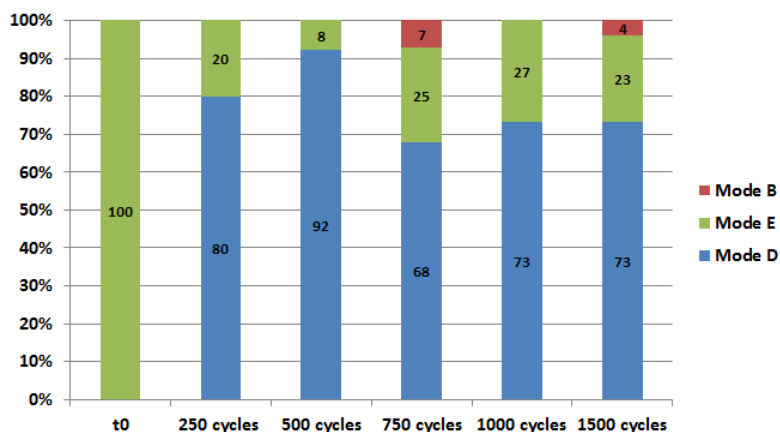


Figure 4 - 59 : Modes de rupture des assemblages de condensateurs réalisés sur diélectrique bleu foncé (lors des essais de cisaillement)

A t_0 , l'intégralité des joints d'attache des condensateurs rompt en mode E. Ce n'est plus du tout le cas passé 250 cycles de vieillissement, quel que soit le diélectrique utilisé. Cela prouve que les ruptures selon les modes D et B sont les conséquences de fragilisations des assemblages au cours du vieillissement. En outre, le fait qu'il y ait 100 % de mode E à t_0 prouve que le procédé de report n'endommage pas l'assemblage ou les éléments le composant. Dans ce cas, la rupture se produit à l'endroit où la surface d'attache est la plus petite (joint tronconique).

Tout au long du vieillissement, le taux de rupture en mode D des assemblages réalisés sur le diélectrique bleu clair est nettement plus faible que sur le diélectrique bleu foncé. Cela indique que le diélectrique bleu foncé est plus fragile que le diélectrique bleu clair et donc qu'il se fissure plus vite sous l'effet des contraintes imposées par les condensateurs au cours des cycles de vieillissement. Ainsi, lors de la conception d'un packaging électronique, les propriétés mécaniques de l'ensemble des matériaux mis en jeu doivent être prises en considération et pas seulement celles du matériau de report (frittage, brasures, etc...).

Enfin, sur la figure 4-58, il est possible de voir qu'à partir de 250 cycles, environ la moitié des joints d'attache des condensateurs rompt en mode B alors que l'autre moitié environ rompt dans un des deux autres modes. Cela provient du fait que souvent, les deux joints d'attache d'un même condensateur rompent dans deux modes différents et que parmi ces deux modes de rupture se trouve le mode B.

A titre indicatif, la figure 4-60 donne les contraintes d'arrachement des condensateurs (toutes tailles confondues) assemblés sur les VT 2014 revêtus de diélectrique bleu clair. Toutefois, ces contraintes d'arrachement ne donnent que partiellement des indications sur la résistance aux cycles thermiques des joints en argent fritté puisque beaucoup de ruptures sont liées à une défaillance du diélectrique. Par ailleurs, la fissuration du diélectrique lors du vieillissement peut modifier la contrainte thermomécanique endurée par le joint d'attache (la fissuration relâchant les contraintes) et par conséquent augmenter sa longévité par rapport au cas où il n'y aurait pas de diélectrique.

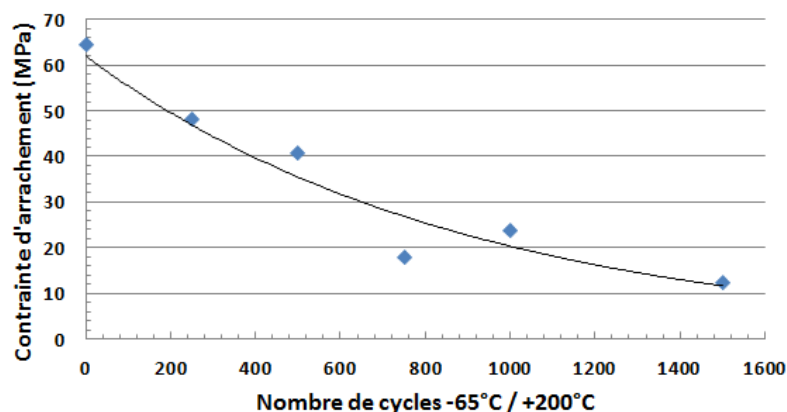


Figure 4 - 60 : Résultats des essais de cisaillement au cours du vieillissement sur les VT 2014 fabriqués avec du diélectrique bleu clair

3.4.3. Résultats des VT2015

Condensateurs 0805 sur substrat alumine :

La figure 4-61 donne les statistiques des modes de ruptures rencontrés lors des essais de cisaillement effectués sur les condensateurs 0805 assemblés sur substrat alumine alors que la figure 4-62 donne la contrainte de cisaillement à rupture moyenne de ces mêmes assemblages à plusieurs stades de vieillissement différents. A chaque stade de vieillissement, 10 condensateurs 0805 ont été soumis à des essais de cisaillement.

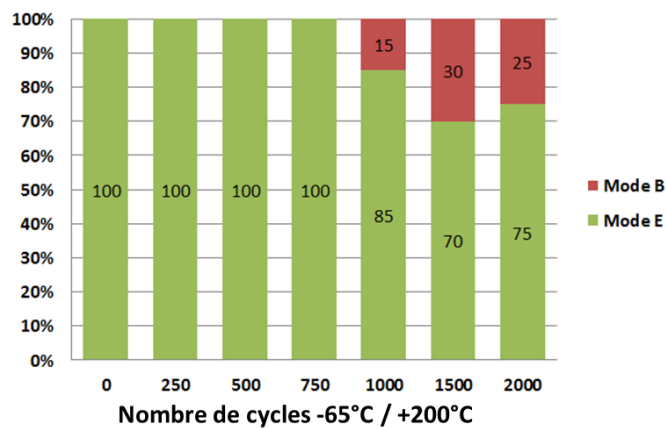


Figure 4 - 61 : Modes de rupture des condensateurs 0805 assemblés sur substrats en alumine

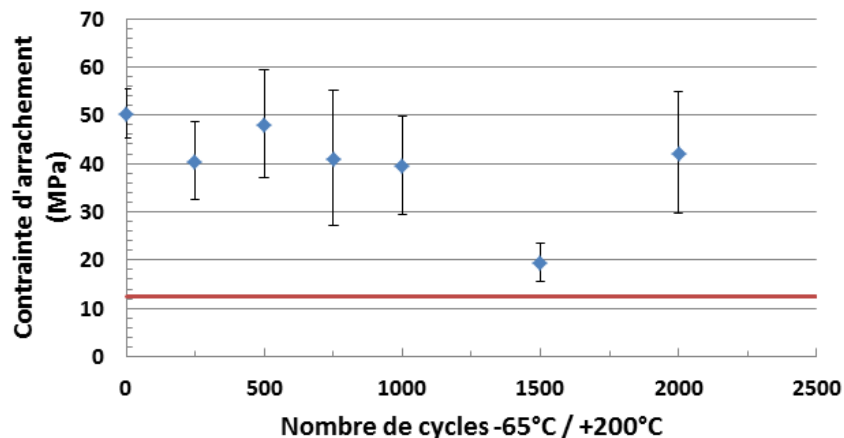


Figure 4 - 62 : Contraintes d'arrachement des condensateurs 0805 assemblés sur substrats en alumine en fonction du nombre de cycles de vieillissement (la ligne rouge marque la tenue mécanique minimum selon la norme MIL-883 J) - Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la série d'essais de cisaillement

Le mode E est l'unique mode de rupture jusqu'à 750 cycles. A partir de 1000 cycles, le mode B fait son apparition. Bien qu'il ne soit pas majoritaire, ce mode de rupture, caractéristique de l'usure par fatigue témoigne du vieillissement de l'assemblage.

La contrainte d'arrachement est relativement constante sur les 2000 cycles de vieillissement à l'exception du point à 1500 cycles qui est plus bas que tous les autres mais qui reste toutefois supérieure à la tenue mécanique minimum définie par la norme MIL-883 J. D'ailleurs, cette contrainte d'arrachement relativement basse à 1500 cycles n'est peut-être pas seulement liée au vieillissement mais peut également être due à une variabilité de la tenue mécanique à t_0 .

Dans l'ensemble, la figure 4-62 montre que les condensateurs assemblés par un procédé de frittage « haute température » (procédé composé d'une étape de pré-frittage et d'une étape de densification) résistent bien mieux aux cycles thermiques $-65^{\circ}\text{C} / +200^{\circ}\text{C}$ que les condensateurs assemblés par un procédé de frittage « standard » consistant en 1h d'étuvage à 250°C (voir chapitre 2). Cette meilleure résistance à la fatigue thermomécanique des condensateurs assemblés par le procédé de frittage « haute température » est due à la réduction de la porosité de l'argent dans les joints d'attache.

Condensateurs 0805 sur substrat inox :

Les figures 4-63 et 4-64 sont équivalentes aux figures 4-61 et 4-62 pour des condensateurs 0805 assemblés sur substrats inox. Ici encore, à chaque stade de vieillissement, 10 condensateurs 0805 ont été soumis à des essais de cisaillement.

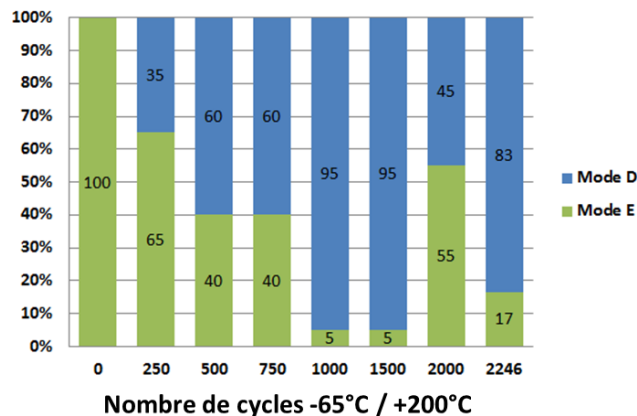


Figure 4 - 63 : Modes de rupture des condensateurs 0805 assemblés sur substrats en inox

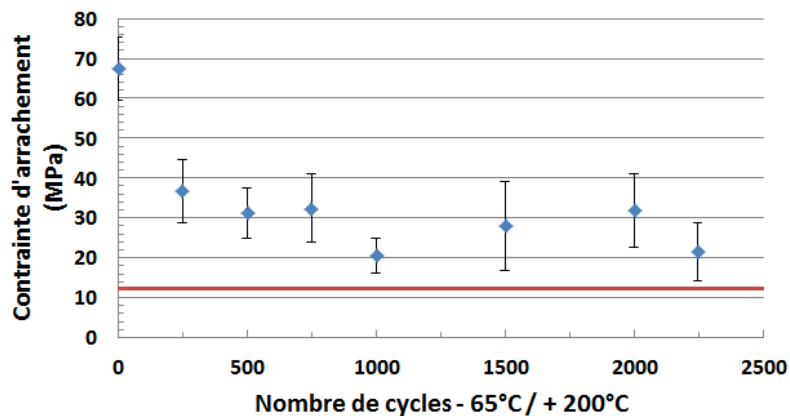


Figure 4 - 64 : Contraintes d'arrachement des condensateurs 0805 assemblés sur substrats en inox en fonction du nombre de cycles de vieillissement (la ligne rouge marque la tenue mécanique minimum selon la norme MIL-883 J) - Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur la série d'essais de cisaillement

Les essais de cisaillement effectués sur les condensateurs 0805 assemblés sur substrats inox montrent que les cycles thermiques de vieillissement provoquent la fissuration du diélectrique se trouvant entre les joints d'attache et le substrat. En effet, alors que le mode E est systématique à t_0 , le mode D devient très fréquent au-delà de quelques centaines de cycles de vieillissement. Par conséquent, les résultats des essais de cisaillement présentés par la figure 4-64 ne donnent pas vraiment d'informations sur la résistance aux cycles thermiques des joints d'attache en argent fritté.

En outre, le coefficient de dilatation de l'inox utilisé étant très voisin de celui des condensateurs NPO, il est surprenant de voir le diélectrique fissurer, la contrainte imposée par le condensateur dans celui-ci devant normalement être faible. Toutefois, c'est peut-être la différence de dilatation entre l'argent et le diélectrique qui est responsable de la fissuration de ce dernier.

Condensateurs 1206 sur substrat alumine :

La figure 4-65 donne les statistiques des modes de ruptures rencontrés lors des essais de cisaillement effectués sur les condensateurs 1206 assemblés sur substrat alumine alors que la figure 4-66 donne la contrainte de cisaillement à rupture moyenne de ces mêmes assemblages à plusieurs stades de vieillissement. A chaque stade de vieillissement, 4 condensateurs 1206 ont été soumis à des essais de cisaillement.

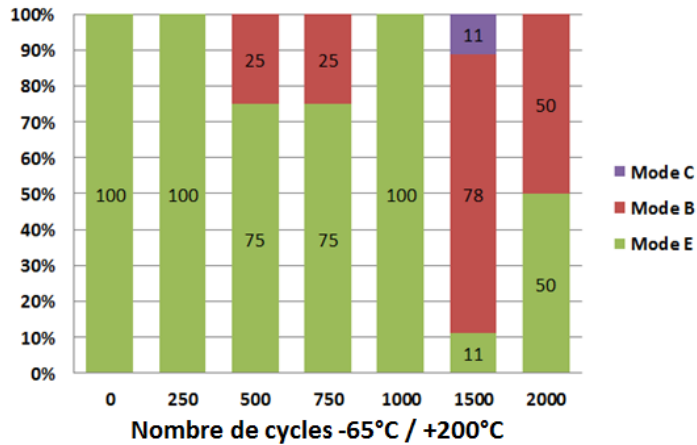


Figure 4 - 65 : Modes de rupture des condensateurs 1206 assemblés sur substrats en alumine

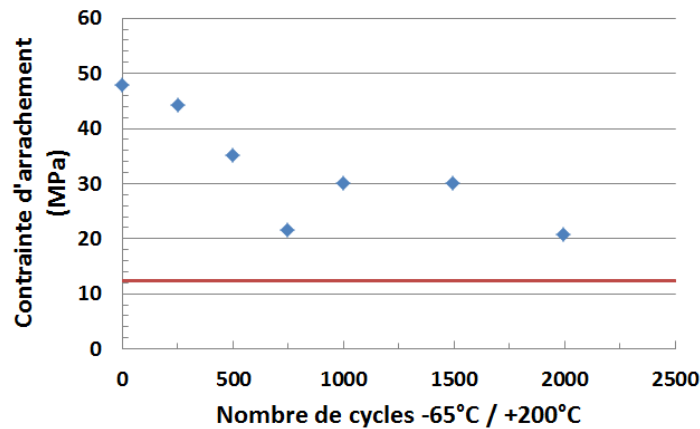


Figure 4 - 66 : Contraintes d'arrachement des condensateurs 1206 assemblés sur substrats en alumine en fonction du nombre de cycles de vieillissement (la ligne rouge marque la tenue mécanique minimum selon la norme MIL-883 J)

La figure 4-66 montre que pour les condensateurs 1206, comme pour les condensateurs 0805, le mode B n'existe pas à t_0 et apparaît au cours du vieillissement. Par ailleurs, la figure 4-66 montre aussi que le procédé de frittage « haute température » améliore nettement la résistance des assemblages de condensateurs aux cycles thermiques de vieillissement par rapport au procédé de frittage « standard » (1h à 250°C).

Une différence semble exister entre les assemblages de condensateurs 0805 (procédé « haute température ») et les assemblages 1206 (procédé « haute température ») : la tenue mécanique des condensateurs 0805 semble relativement stable sur les 2000 cycles de vieillissement -65°C / +200°C alors que la tenue mécanique des condensateurs 1206 a globalement tendance à décroître. Cela semble cohérent avec le fait que les condensateurs 1206 imposent des contraintes plus élevée à leurs joints d'attache que les condensateurs 0805 (à cause de leur longueur plus grande).

Condensateurs 1206 sur substrat inox :

Les figures 4-67 et 4-68 sont équivalentes aux figures 4-65 et 4-66 pour des condensateurs 1206 assemblés sur substrats inox. Ici encore, à chaque stade de vieillissement, 4 condensateurs 1206 ont été soumis à des essais de cisaillement.

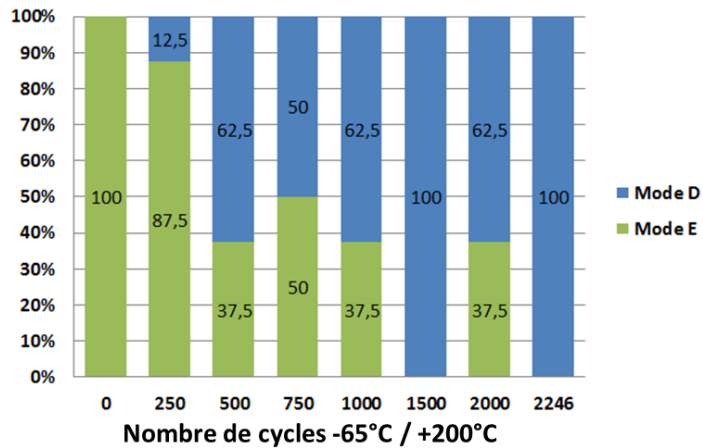


Figure 4 - 67 : Modes de rupture des condensateurs 1206 assemblés sur substrats en inox

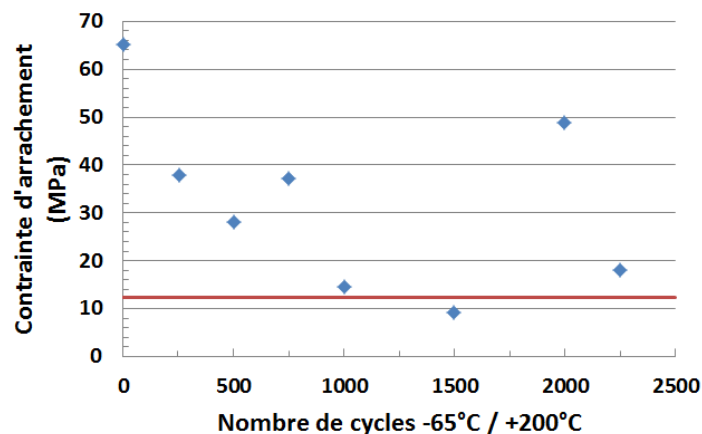


Figure 4 - 68 : Contraintes d'arrachement des condensateurs 1206 assemblés sur substrats en inox en fonction du nombre de cycles de vieillissement (la ligne rouge marque la tenue mécanique minimum selon la norme MIL-883 J)

Le comportement du matériau diélectrique sous les joints d'attache des condensateurs 1206 (assemblés sur substrat inox) est identique à celui du diélectrique sous les joints d'attache des condensateurs 0805 : il fissure au cours du vieillissement. Toutefois, dans le cas des condensateurs 1206, cette fissuration du diélectrique fait passer la tenue mécanique moyenne de l'assemblage sous la limite définie par la norme MIL-883 J (à 1500 cycles, le franchissement du seuil défini par la norme MIL-883 J coïncide avec 100% de rupture en mode D).

Condensateurs 2220 sur substrat alumine :

Le contrôle visuel des condensateurs 2220 reportés sur alumine a montré que le corps en céramique de ces capacités a tendance à fissurer au cours des cycles $-65^{\circ}\text{C} / +200^{\circ}\text{C}$. En effet, la grande taille de ces condensateurs a tendance à provoquer de fortes contraintes dans les assemblages.

3.4.4. Essai additionnel

Afin de voir l'influence qu'aurait une réduction encore plus forte de la porosité des joints d'attache des condensateurs sur la résistance des assemblages aux cycles thermiques, 10 condensateurs 0805 ont été assemblés sur substrat alumine (recouvert de diélectrique bleu clair) par un procédé de frittage comprenant 20 minutes de pré-frittage à 200°C (au lieu d'une heure à 250°C) suivi d'une heure de densification à 480°C . Les modules d'élasticité des joints d'attache de ces condensateurs devraient donc être d'environ 55 GPa contre 35 GPa pour les assemblages des paragraphes précédents (en raison de la réduction du taux de porosité). Ces nouveaux assemblages de condensateurs ont subi des essais de cisaillement après 500 cycles $-65^{\circ}\text{C} / +200^{\circ}\text{C}$. Leurs modes de rupture sont présentés par la figure 4-69.

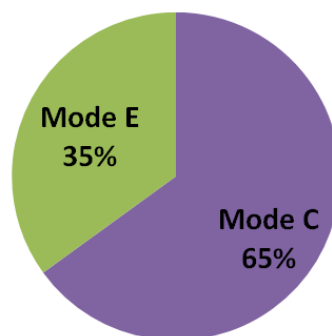


Figure 4 - 69 : Modes de rupture de condensateurs 0805 assemblés par un procédé de frittage comprenant 20 min de pré-frittage à 200°C et une heure de densification à 480°C (après 500 cycles de vieillissement $-65^{\circ}\text{C} / +200^{\circ}\text{C}$)

Les nombreuses ruptures en mode C (plus nombreuses que pour tous les autres assemblages étudiés auparavant) sont illustrées par la figure 4-70 et la micro-section d'un condensateur (assemblé par le même procédé de frittage et ayant aussi subi 500 cycles de vieillissement $-65^{\circ}\text{C} / +200^{\circ}\text{C}$) montrant une fissuration du substrat est présenté à la figure 4-71.

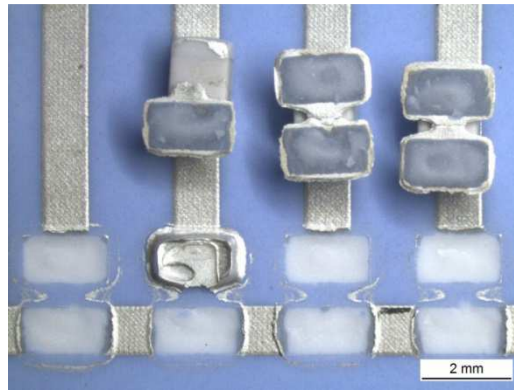


Figure 4 – 70 : Illustration des ruptures en essai de cisaillement selon le mode C

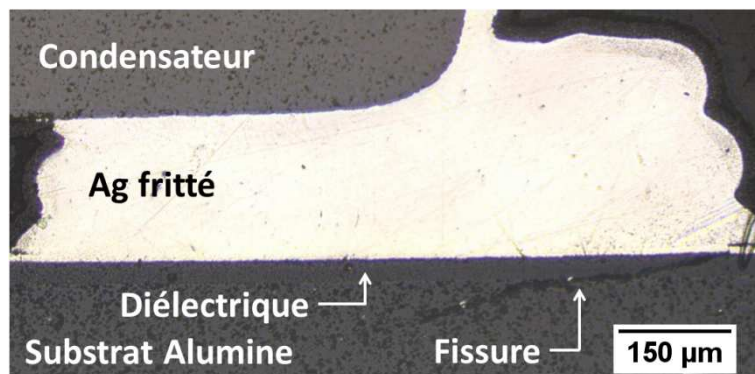


Figure 4 – 71 : Vue en micro-section de la fissuration du substrat en alumine

Les résultats de cet essai additionnel tendent donc à montrer que lorsque les joints d'attache en argent fritté deviennent plus rigides (car moins poreux), ils se déforment moins et par conséquent la contrainte thermomécanique dans le substrat augmente, ce qui le fait fissurer.

L'influence de la rigidité des joints d'attache des condensateurs sur les contraintes dans le substrat est confirmée par les simulations numériques présentées à la figure 4-72. Celles-ci montrent que pour un ΔT de 265°C, le $\Delta\sigma$ dans le substrat est d'autant plus élevé que le module d'élasticité des joints d'attache en argent fritté est élevé.

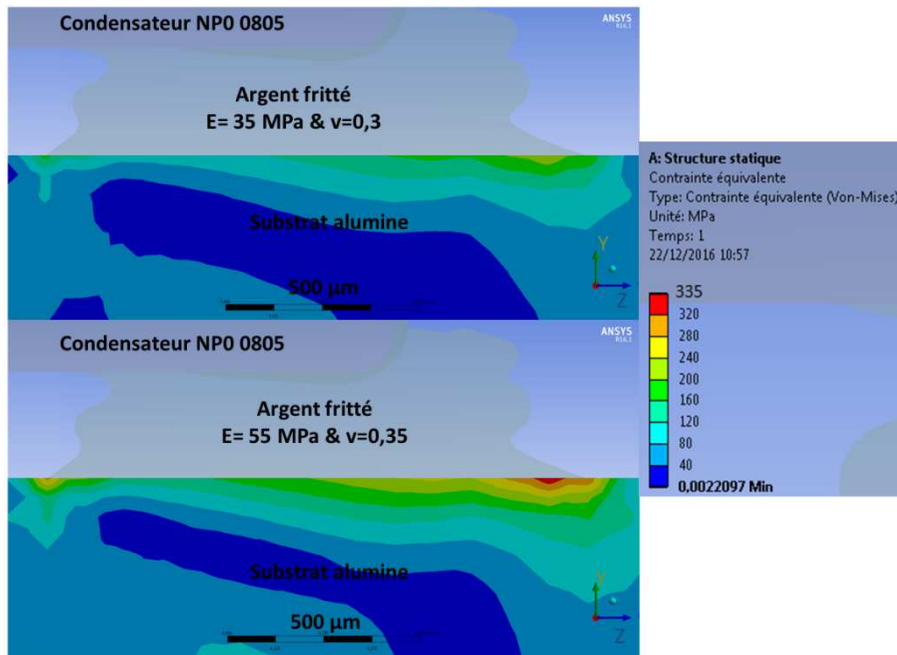


Figure 4 - 72 : $\Delta\sigma$ dans le substrat alumina pour $\Delta T = 265^\circ\text{C}$ et pour deux rigidités de joint en fritté différentes

Dans le chapitre 4, le vieillissement des joints d'attache en argent fritté engendré par les sollicitations thermomécaniques répétées est étudié pour une variété de substrats, de diélectriques et de composants. Le procédé original de frittage haute température des condensateurs montre son intérêt dans la recherche de la résistance à la fatigue thermomécanique. Toutefois, d'autres causes et mécanismes de vieillissement des attaches de composants en argent fritté existent. Par exemple, les interactions métallurgiques entre l'argent et les métallisations des composants et/ou du substrat peuvent être en cause dans la survenue rapide de la défaillance des assemblages. Ce type de vieillissement sera détaillé dans le chapitre 5.

Bibliographie du Chapitre 4

- [1] D. FRANÇOIS, «Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté,» *Techniques de l'ingénieur*, n° 1M4160 v1, 2005.
- [2] «Chapitre III. Caractérisation mécanique des couches minces par nanoindentation,» 24 Mai 2013. En ligne : <http://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-des-couches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9>. [Accès le 20 Octobre 2016].
- [3] F. Yang et J. C. Li, *Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices*, Springer, 2008.
- [4] W. Andrew A., V. Daniel J., W. Hsin et F. Mattison K., «Properties of Bulk Sintered SilverAsa Function of Porosity,» Juin 2102. En ligne : <http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub35727.pdf>.
- [5] S. Meille et E. Garboczi, «Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects,» *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, p. 371–390, 2001.
- [6] A. Roberts et E. Garboczi, «Elastic properties of model porous ceramics,» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 83, p. 3041, 2000.
- [7] X. Chen, «Plastic deformation of silver micro-wires under uniaxial tension (Mater thesis),» University of Hong-Kong, 2011. En ligne : <http://hdl.handle.net/10722/144804>.
- [8] T. Herboth, M. Guenther, A. Fix et J. Wilde, «Failure Mechanisms of Sintered Silver Interconnections for Power Electronic Applications,» chez *Electronic Components & Technology Conference (IEEE)*, 2013.
- [9] P. Bompard et D. François, «Effects of porosity on fatigue crack propagation in sintered nickel,» chez *International Conference on Fracture*, New Delhi (India), 1984.
- [10] A. Teverovsky, «NEPP Task : Effect of Manual-Soldering-Induced Stresses on Ceramic Capacitors (Part I),» NASA Electronic Parts and Packaging (NEPP) Program, 2008.
- [11] R. Weglinski, «Highly Accelerated Stress Screeing for Air-Cooled Switching Power Supplies - Part I : Understand Stress Test Methodology,» 1 Février 2007. En ligne : http://www.tdipower.com/PDF/white_paper/hass.pdf.

Chapitre 5 : Interactions métallurgiques entre l'argent fritté et certaines métallisations courantes de composants et de substrats

Dans les chapitres 1 à 4, des métallisations en argent pur de composants et de substrats ont systématiquement été utilisées afin d'éviter toute interaction métallurgique non désirée entre l'argent fritté utilisé pour le report des composants et les métallisations. Cependant, composants et substrats peuvent être métallisés à l'aide de divers métaux. L'objet de ce chapitre est donc d'étudier les interactions métallurgiques de l'argent fritté avec les métallisations de substrats et de composants les plus courantes.

Les fabricants de condensateurs produisent souvent par défaut des condensateurs « haute température » en céramique avec des électrodes (externes) en argent-palladium. La présence de palladium dans les électrodes permet d'éviter la dissolution de l'argent des électrodes dans les brasures provoquant la défaillance des assemblages (phénomène appelé « leaching »).

En raison de sa bonne conductivité électrique et de son coût, les substrats pour l'électronique sont souvent métallisés avec du cuivre. Toutefois, ce métal s'oxyde systématiquement au cours des procédés de frittage d'argent présentés dans cette thèse (même sous balayage d'azote). La formation d'oxydes de cuivre diminue la conductivité électrique des circuits et détériore la tenue mécanique des composants. Cette métallisation ne sera donc pas étudiée dans ce chapitre.

Pour les équipements haut-de-gamme, les pistes conductrices en cuivre sont souvent recouvertes de plusieurs couches métalliques dont la plus externe est constituée d'or pur (pour éviter tout problème d'oxydation). Par ailleurs, en électronique hybride, des métallisations de substrats en or, sous forme de « couche épaisse » déposées par sérigraphie, sont fréquemment employées. Il pourrait être commode d'utiliser ces différents types de substrats en combinaison avec le frittage d'argent. C'est pourquoi, dans ce chapitre, les interactions entre l'argent fritté et l'or seront étudiées.

1. Report par frittage d'argent de condensateurs ayant des électrodes en argent-palladium

Afin de déterminer si les condensateurs en céramique ayant des électrodes en argent-palladium (voir figure 5-1) peuvent être assemblés par frittage d'argent, 14 condensateurs 0805 de ce type ont été assemblés par un procédé de frittage « standard » (1h à 250°C) et 14 autres condensateurs ont été assemblés par un procédé « haute température » (pré-frittage : 1 h à 250°C, densification : 1h à 480°C). Sans avoir subi de vieillissement (à t_0), ces assemblages ont été soumis à des essais de cisaillement. Les diagrammes de la figure 5-2 permettent de comparer les résultats de ces essais à ceux obtenus avec des condensateurs 0805 ayant des électrodes en argent (essais des chapitres 2 et 4).

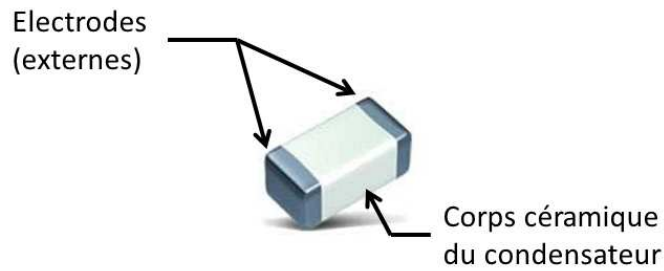


Figure 5 - 1 : Vue macroscopique d'un condensateur multicouche en céramique et positionnement des électrodes (Image: [1])

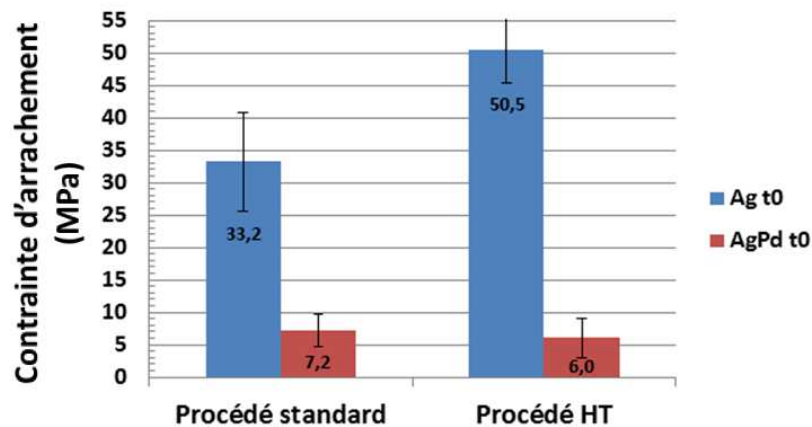


Figure 5 - 2 : Résultats d'essais de cisaillement sur des condensateurs 0805 NPO (sans vieillissement) ayant des électrodes en Ag et sur d'autres ayant des électrodes en AgPd

La figure 5-2 montre que la tenue mécanique des condensateurs ayant des électrodes en argent est nettement meilleure que celle des condensateurs ayant des électrodes en AgPd, et ce, pour les deux procédés d'assemblage utilisés. Les condensateurs ayant des électrodes en Ag ont une contrainte d'arrachement moyenne en essais de cisaillement nettement supérieure à la contrainte minimale d'arrachement de 12,4 MPa imposée par la norme MIL-STD-883J (classiquement utilisée en assemblage électronique). Les condensateurs ayant des électrodes en argent-palladium ont, quant à eux, une contrainte d'arrachement moyenne inférieure au seuil imposé par cette norme. Il doit d'ailleurs être souligné que, pour les condensateurs ayant des électrodes en AgPd, les ruptures lors des essais de cisaillement sont toutes intervenues à l'interface.

Afin de comprendre les raisons expliquant la mauvaise tenue mécanique des condensateurs ayant des électrodes en argent-palladium, une inspection de ces électrodes au microscope électronique à balayage (MEB) a été menée. Des clichés pris au cours de cette inspection sont présentés à la figure 5-3.

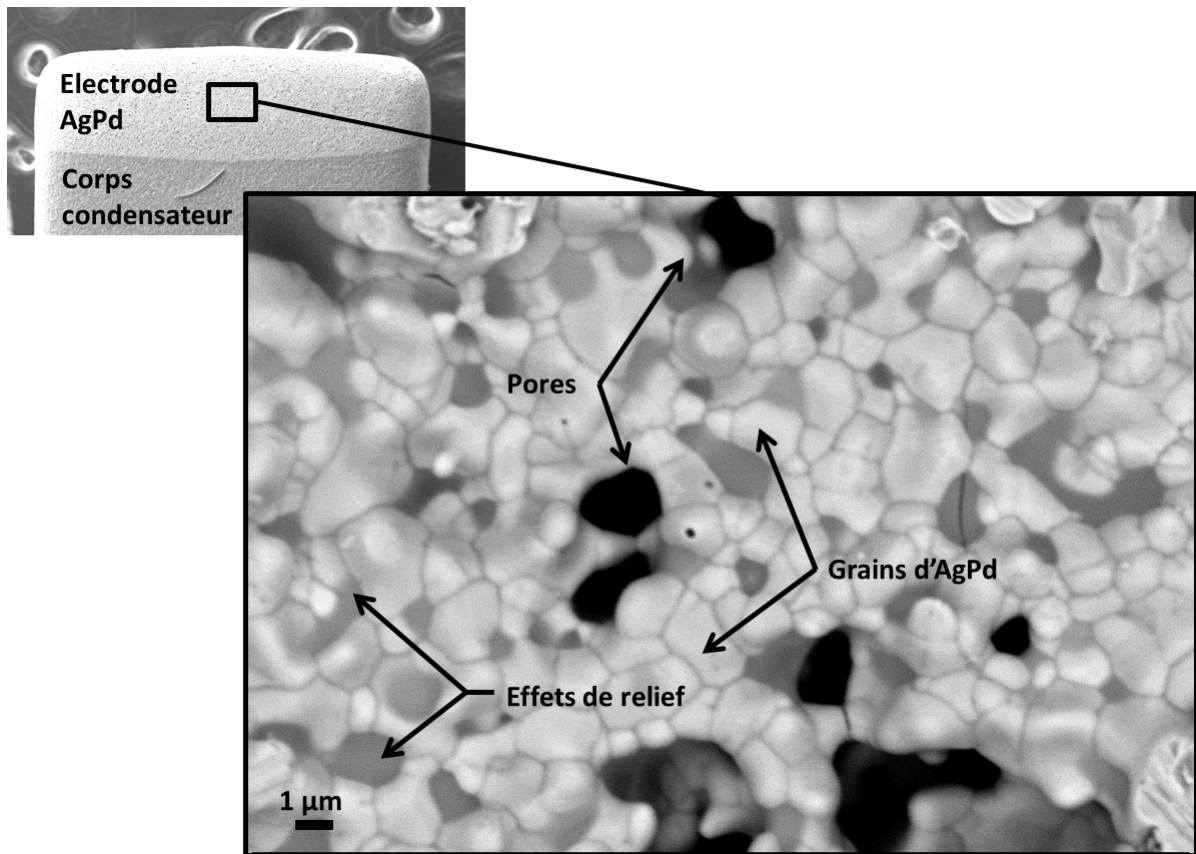


Figure 5 - 3 : Observation de l'électrode en AgPd d'un condensateur NP0 (Image MEB en mode « électrons retro-diffusés »)

Après inspection des électrodes en AgPd, aucune salissure ou trace d'oxydation pouvant expliquer le manque d'adhésion de l'argent fritté à l'argent-palladium n'a été trouvée. Cette inspection au MEB a été complétée par des essais de diffraction des rayons X (DRX) sur un condensateur 1210 ayant des électrodes en AgPd (cette taille de condensateur est mieux adaptée à la DRX que les condensateurs 0805, car il faut avoir une électrode ayant une surface suffisamment importante afin d'avoir un faisceau diffracté assez intense pour être exploité). Lors de cet essai, l'électrode du condensateur est balayée par un faisceau de rayons X et les angles de diffraction 2θ sont mesurés. Les résultats de la DRX sont présentés sur les figures 5-4 à 5-6. Sur le diffractogramme de la figure 5-4, les « pics » de diffraction de l'électrode du condensateur étudié sont comparés aux « pics » de diffraction théoriques de l'oxyde de palladium PdO (oxyde se formant le plus vraisemblablement sur l'argent-palladium).

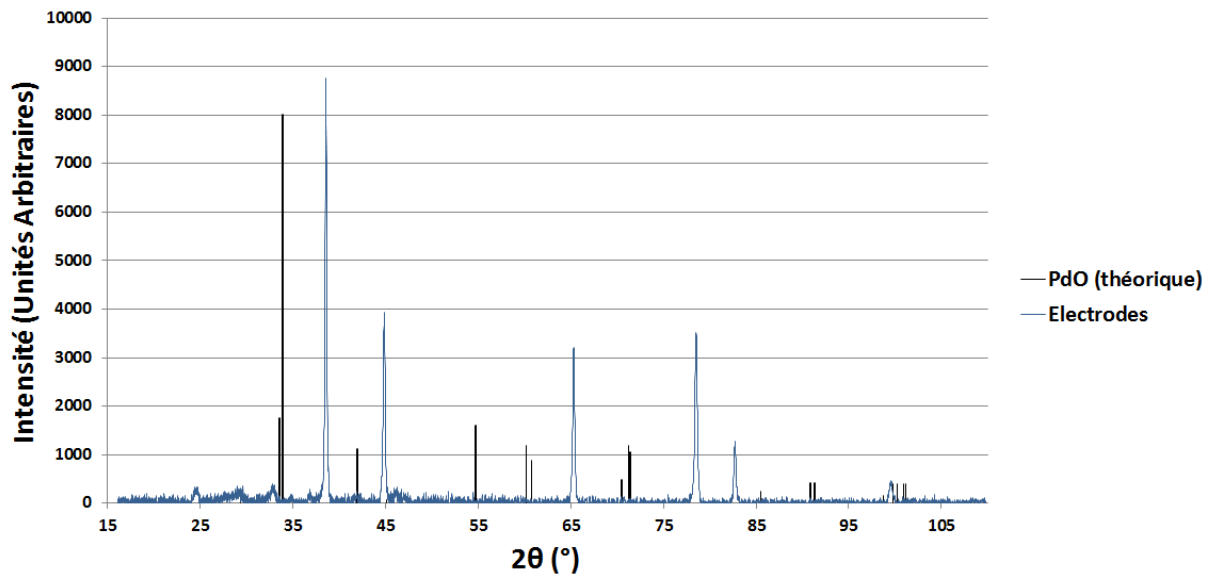


Figure 5 - 4 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de l'électrode AgPd d'un condensateur avec les pics théoriques de diffraction de l'oxyde PdO (anticathode de cuivre – $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=1,5418 \text{ nm}$)

L'analyse de la figure 5-4 semble montrer qu'il n'y a pas de trace d'oxyde de palladium (PdO) sur les électrodes de condensateur en AgPd. En revanche, d'autres pics de diffraction, caractéristiques de l'argent-palladium, sont présents sur le diffractogramme. Sur la figure 5-5, ces pics de diffraction sont comparés aux pics de diffraction théoriques de l'argent (pur) et à ceux du palladium (pur).

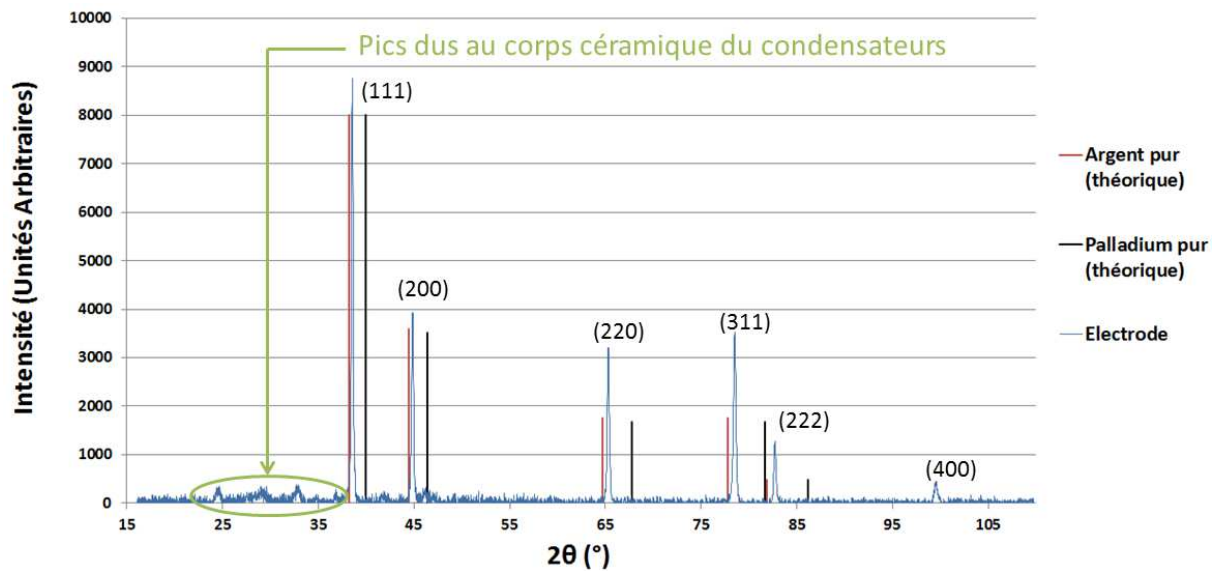


Figure 5 - 5 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de l'électrode AgPd d'un condensateur avec les pics théoriques de diffraction de l'argent (pur) et du Palladium (pur) - anticathode de cuivre – $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=1,5418 \text{ nm}$

Sur la figure 5-5, il est visible que les pics de diffraction de l'argent-palladium se situent entre les pics de diffraction de l'argent (pur) et ceux du palladium (pur), plus proche de ceux de l'argent puisque cet élément chimique est l'élément majoritaire. La position des pics de diffraction de l'argent-palladium permettra d'ailleurs, dans la suite de ce chapitre, de doser la proportion des deux constituants de l'alliage.

Sur la gauche du diffractogramme de la figure 5-5, quelques pics de petites tailles ne correspondant pas à la diffraction des rayons X par l'argent-palladium sont visibles. Comme le montre la figure 5-6 ces petits pics correspondent à la diffraction des rayons X par le corps céramique du condensateur (dont le spectre de diffraction a été enregistré et est présenté en rouge sur la figure 5-6).

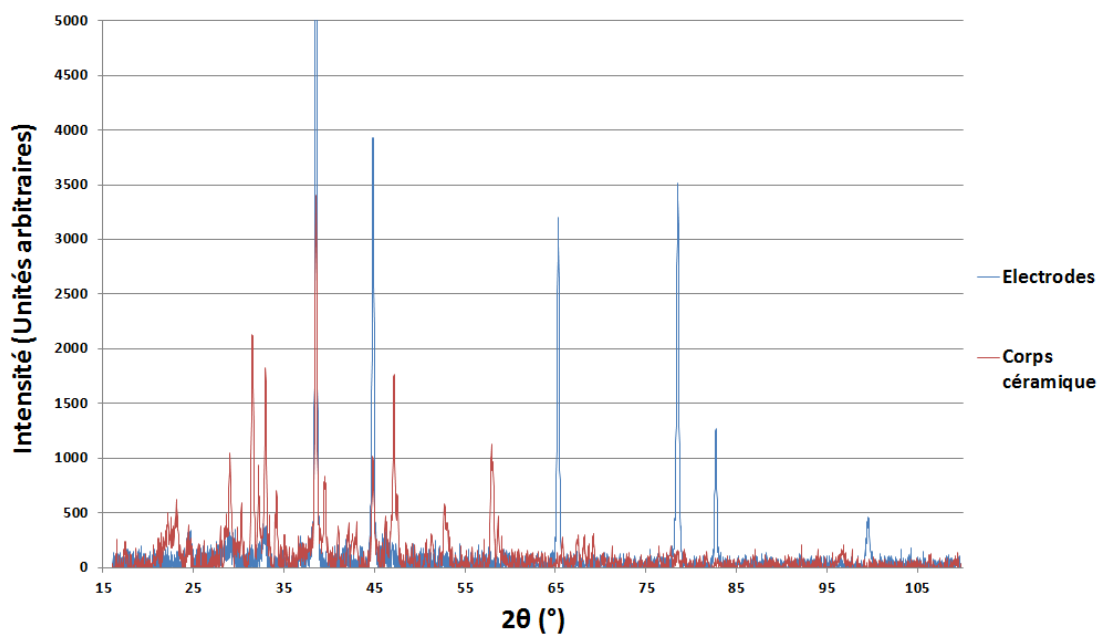


Figure 5 - 6 : Superposition des spectres de diffraction du corps céramique du condensateur et de celui de des électrodes en argent-palladium du même condensateur (anticathode de cuivre – $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=1,5418 \text{ nm}$)

Calculs de la proportion d'argent et de palladium par la loi de Vegard :

Les pics théoriques de l'Argent et du Palladium présentent les mêmes séquences (111), (200), (220), etc... car ces métaux ont une structure cristallographique commune (cubique à faces centrées). Leurs différences de positions tiennent à la taille des atomes Ag et Pd.

Le système Ag-Pd associe deux métaux « nobles » de structures électroniques très proches. La seule différence entre ces deux métaux est que la couche 4d de Ag est pleine alors que celle de Pd ne l'est pas totalement puisqu'elle ne comporte que 9 électrons (Ag et Pd n'ayant qu'un électron dans la couche 5s). De plus, l'argent et le palladium ont des distances interatomiques proches : 0,289 nm pour Ag et 0,275 nm Pd soit moins de 15% d'écart. Les deux éléments respectent donc les règles de Hume-Rothery et peuvent donc former, conformément au diagramme de phase de la figure 5-8, une solution solide mutuelle étendue (en fait totale) de AgPd. C'est la raison pour laquelle les pics

caractérisant l'argent-palladium de l'électrode de la capacité se situent systématiquement entre les pics théoriques de l'argent et ceux du palladium.

$$d_{hkl}(AgPd) \approx x_{Ag} \cdot d_{hkl}(Ag) + x_{Pd} \cdot d_{hkl}(Pd) \quad \text{Equation 5 - 1}$$

où d_{hkl} est la distance interplanaire entre les plans hkl et x_{Ag} , x_{Pd} les concentrations respectives en argent et en palladium.

La loi de Bragg permet de déduire les distances interplanaires correspondant aux angles de diffraction 2θ .

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Loi de Bragg})$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les paramètres de maille peuvent être déduits des distances interplanaires grâce à la formule suivante (pour une structure cubique seulement) :

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Equation 5 - 2}$$

L'application numérique de la loi de Bragg ainsi que de l'équation 5-2 pour le pic 222 est présentée dans le tableau 5-1 (l'utilisation de ce pic du deuxième ordre pour lequel l'écart angulaire entre l'Ag, l'AgPd et le Pd est grand permet une meilleure précision que l'utilisation d'autres pics de diffraction) :

	$2\theta_{222} (^{\circ})$	$d_{222} (\text{Å})$	Paramètre de maille (Å)
Ag	81,909	1,1752	4,0710
Pd	86,126	1,1281	3,9080
AgPd	82,715	1,1658	4,0384

Tableau 5 - 1 : Calculs des distances interplanaires et des paramètres de maille

L'application de la loi de Vegard (équation 5-1) à partir des distances interplanaires présentées dans le tableau 5-1 permet de calculer la fraction atomique de palladium (équation 5-3).

$$x_{Pd} = \frac{d_{222}(AgPd) - d_{222}(Ag)}{d_{222}(Pd) - d_{222}(Ag)} = 20,01\% \quad \text{Equation 5 - 3}$$

Les électrodes du condensateur étudié sont donc constituées à 20% de palladium et à 80% d'argent.

Enfin, pour avoir une preuve supplémentaire du fait que le manque d'adhésion de l'argent fritté à l'argent-palladium n'est pas liée à un défaut de surface des électrodes en argent-palladium (oxydation très superficielle non détectable à la DRX, résidus organiques invisibles au MEB, etc...), des

condensateurs avec les électrodes (en AgPd) polies ont été reportés par frittage d'argent (procédé standard). Le polissage devrait permettre de retirer l'éventuel défaut de surface pouvant être à l'origine du manque d'adhésion. Ces assemblages (5 condensateurs) ont ensuite été soumis à des essais de cisaillement sans avoir été vieillis (t_0). Les résultats de ces essais sont présentés à la figure 5-7. Ils sont comparés aux résultats d'essais de cisaillement sur des condensateurs ayant des électrodes (en AgPd) non polies.

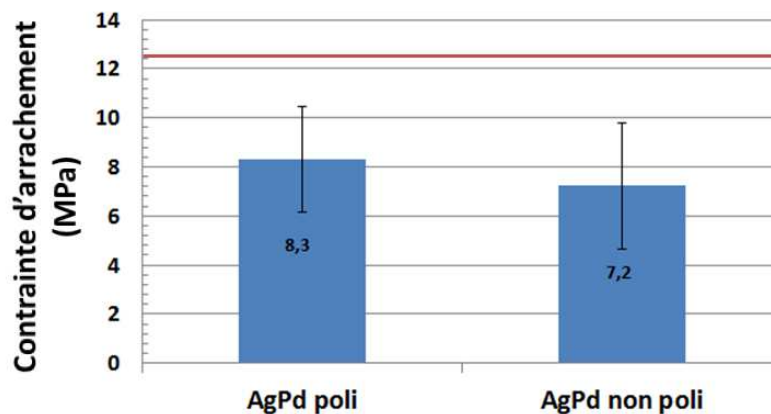


Figure 5 - 7 : Essais de cisaillement à t_0 effectués sur des assemblages de condensateurs ayant les électrodes (AgPd) polies et non polies. Le trait rouge indique la tenue mécanique minimale imposée par la norme MIL-STD-883 J pour des condensateurs 0805

La figure 5-7 montre que la tenue mécanique des condensateurs ayant des électrodes (AgPd) polies est aussi faible que la tenue mécanique des condensateurs ayant des électrodes non polies (pour un assemblage effectué par un profil thermique de frittage « standard »). Dans les deux cas, la contrainte d'arrachement en essai de cisaillement est nettement inférieure à la valeur seuil de 12,4 MPa imposée par la norme MIL-STD-883 J.

L'ensemble des essais de ce paragraphe prouve que le manque d'adhésion de l'argent fritté à l'argent-palladium n'est pas lié à un défaut de surface des électrodes en AgPd (de type salissures ou oxydation). En revanche, l'explication de ce manque d'adhésion peut être directement liée aux propriétés physiques de l'argent-palladium. Comme le montre le diagramme de phase de la figure 5-8, l'ajout de palladium dans l'argent fait considérablement augmenter la température de fusion du métal (température de solidus). Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, les phénomènes diffusifs dans un métal sont activés à des températures d'autant plus basses que la température de fusion de ce métal est basse. D'après les essais menés, il semble donc que des phénomènes diffusifs relativement importants existent dans l'argent pur en dessous de 480°C alors que ce n'est pas le cas dans l'argent-palladium. Or pour que l'argent adhère à l'argent-palladium, il faut que celui-ci puisse diffuser dans l'argent-palladium (ou au moins à sa surface).

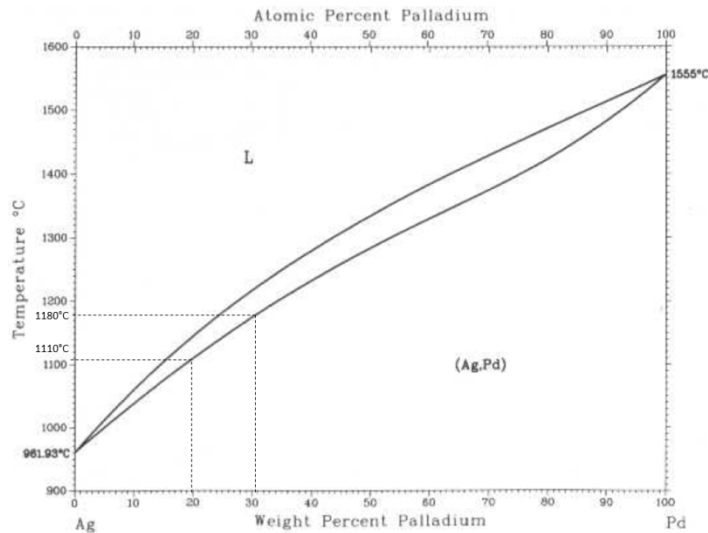


Figure 5 - 8 : Diagramme de phase binaire Ag-Pd [2]

Si les phénomènes diffusifs ne peuvent être activés dans l'argent-palladium à des températures inférieures ou égales à 480°C, ils peuvent l'être à des températures supérieures. Cela signifie qu'en chauffant les assemblages à une température suffisamment élevée, l'argent-fritté devrait adhérer à l'argent-palladium, conférant aux condensateurs une bonne tenue mécanique.

Afin de vérifier cette hypothèse, 14 condensateurs 0805 NPO ayant des électrodes en AgPd (non polies) ont été reportés par frittage d'argent à l'aide d'un profil thermique atteignant les 800°C pendant 2 heures (procédé Ultra Haute Température – UHT). Les assemblages ainsi fabriqués ont ensuite été soumis à des essais de cisaillement dont les résultats sont présentés à la figure 5-9. Ces résultats sont comparés aux résultats des essais de cisaillement effectués précédemment sur les mêmes condensateurs (résultats présentés à la figure 5-2).

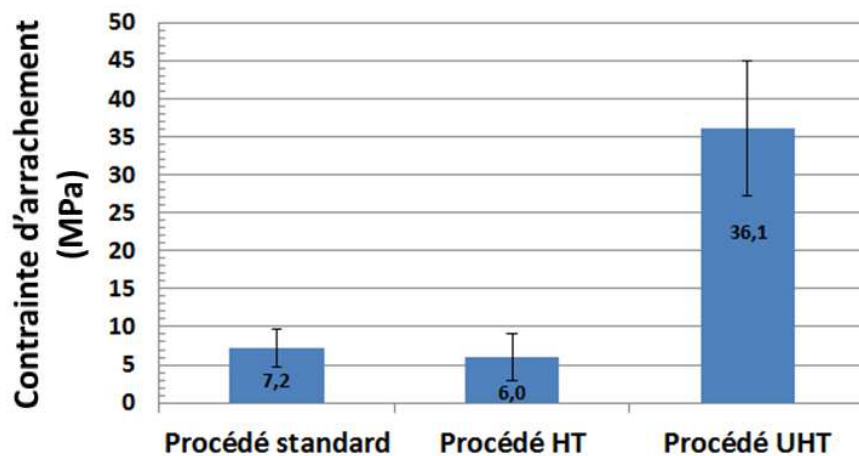


Figure 5 - 9 : Résultats des essais de cisaillement sur différents assemblages de condensateurs ayant des électrodes en AgPd (ces assemblages ont été fabriqués en utilisant des profils thermiques de frittage différents)

La tenue mécanique des condensateurs assemblés par le procédé UHT est nettement meilleure que celle des condensateurs assemblés par les autres procédés. Les températures mises en jeu lors du procédé UHT ont donc été suffisamment élevées pour activer les phénomènes diffusifs dans l'argent-palladium et ainsi garantir l'adhésion de l'argent fritté aux électrodes des condensateurs.

S'il peut exister des problèmes d'adhésion entre deux métaux à cause du « manque » d'interactions métallurgiques (c'est le cas entre l'argent et de l'argent-palladium assemblés à 250°C par exemple), d'autres problèmes ont pour cause les interactions métallurgiques entre l'argent fritté et les métallisations. Ce type de problème sera traité dans la deuxième partie de ce chapitre avec l'exemple du système or-argent.

2. Interactions argent fritté – métallisations en or

2.1 Vieillissement de condensateurs ayant des électrodes métallisées avec de l'or

Des condensateurs 0805 NPO ayant des électrodes métallisées avec de l'or (couche d'or d'environ 0,9 μm) ont été assemblés par un procédé « standard » de frittage (1 heure à 250°C) sur un substrat en alumine métallisé avec une encre Au. Ces assemblages ont ensuite été maintenus à 300°C pendant 250 heures pour les faire vieillir et en particulier pour accélérer les réactions métallurgiques pouvant se produire entre l'or et l'argent fritté. A l'issue de cette étape, la tenue mécanique des assemblages était si faible que certains condensateurs se détachaient et chutaient par simple inclinaison du substrat (ce n'était pas le cas avant vieillissement).

Afin de comprendre quel mécanisme de vieillissement avait pu se produire, les condensateurs n'ayant pas chuté spontanément après vieillissement ont été micro-sectionnés et observés au microscope électronique à balayage (LEO 1450 VP). La vue en coupe de la zone de contact entre une électrode métallisée avec de l'or et le joint d'attache en argent fritté est présentée par la figure 5-10.

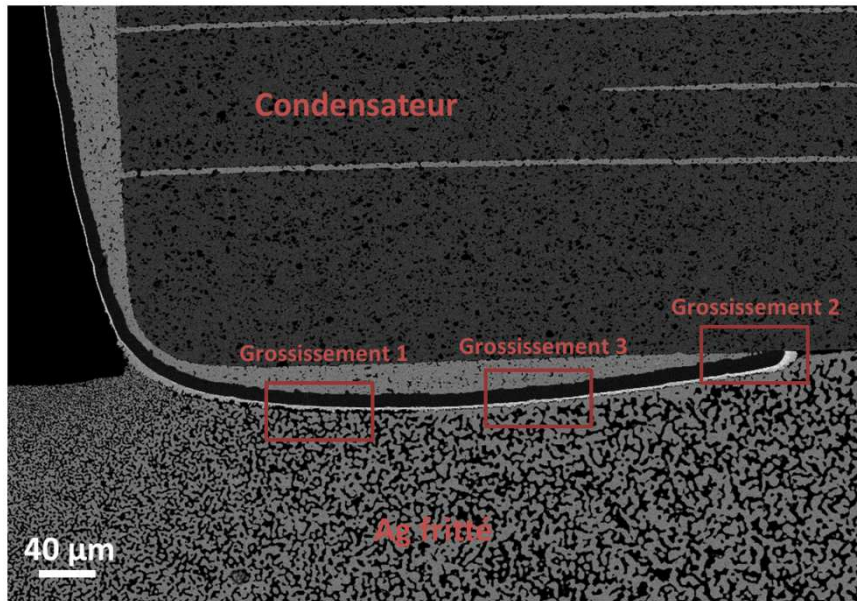


Figure 5 - 10 : Zone de contact entre une électrode métallisée avec de l'or et le joint d'attache en argent fritté après 250 heures de vieillissement à 300°C – Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

Sur la figure 5 - 10, il est possible d'apercevoir une « fissure » à l'interface entre la métallisation du condensateur et le joint en argent fritté. La position de cette fissure correspond à l'endroit où l'assemblage rompt « spontanément » après vieillissement à 300°C. Il est donc probable que l'apparition de cette « fissure » lors du vieillissement soit à l'origine de la dégradation de la tenue mécanique de l'assemblage. Cette décohésion entre métallisation Au et argent fritté après vieillissement à 300°C ressemble au phénomène décrit dans [3].

Trois grossissements de la « fissure » de la figure 5-10 sont présentés aux figures 5-11, 5-13 et 5-14.

Grossissement 1 :

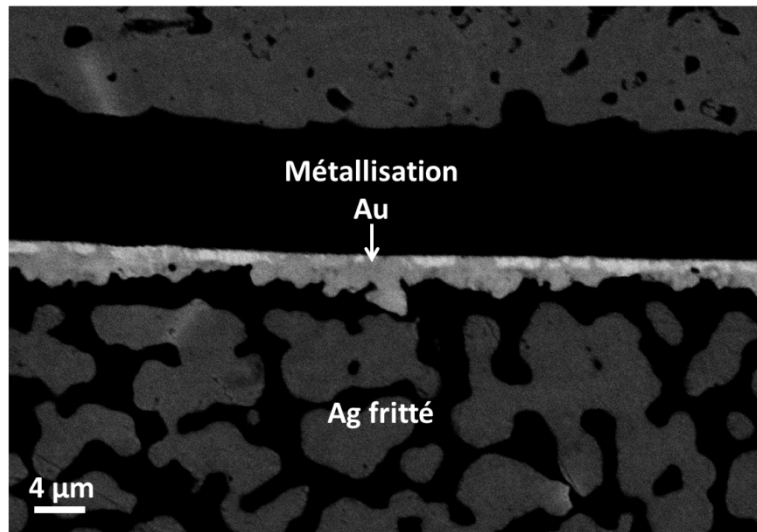


Figure 5 - 11 : Grossissement 1 de l'interface Au/Ag présentée à la figure 5-10 (après 250 heures de vieillissement à 300°C) – Image prise en mode « électrons rétrodiffusés »

Sur la figure 5-11, il est visible qu'un interstice d'environ 1 μm de large s'est formé entre la métallisation Au du condensateur et le joint en argent fritté. Par ailleurs, les nuances de gris dans la métallisation Au laissent penser que de l'argent a diffusé dans cette métallisation et qu'il existe des nuances de concentration d'or et d'argent en son sein. D'ailleurs, la figure 5-12 montre qu'une métallisation Au ne contenant pas d'argent (métallisation avant assemblage) prend une couleur plus claire et plus homogène au microscope.

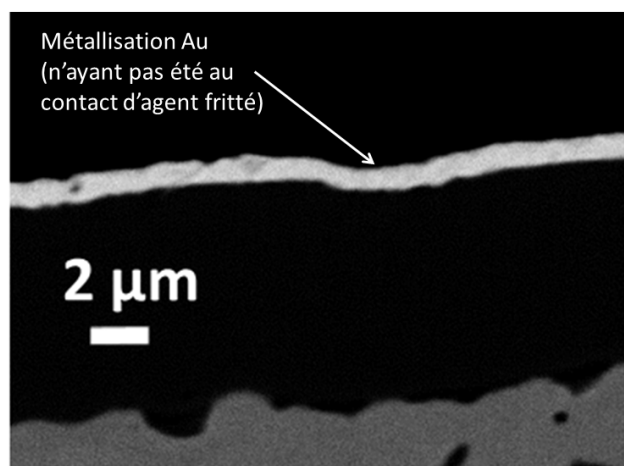


Figure 5 - 12 : Vue en coupe de la métallisation Au d'un des condensateurs avant assemblage (elle n'a pas été en contact avec de l'argent fritté) – Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

De plus, il est visible que la métallisation n'ayant pas « réagi » avec de l'argent fritté (figure 5-12) a une épaisseur d'environ 0,9 μm alors que l'épaisseur de la métallisation ayant « réagi » avec l'argent fritté (figure 5-11) peut atteindre jusqu'à 4 μm par endroits. Cela prouve que de la matière provenant du joint en argent a été incorporée à la métallisation Au. Enfin, la géométrie de la métallisation présentée à la figure 5-11 (présentant de nombreuses aspérités) laisse penser que des fragments entiers d'argent fritté se sont détachés du joint en argent pour venir fusionner avec la métallisation Au.

Grossissement 2 :

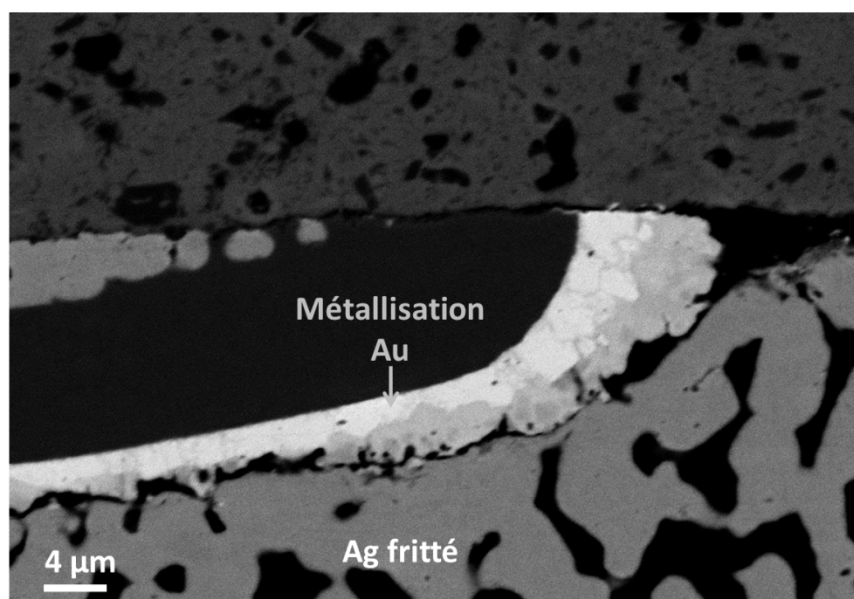


Figure 5 - 13 : Grossissement 2 de l'interface Au/Ag présentée à la figure 5-10 – Image prise en mode « électrons rétrodiffusés »

Les remarques faites pour la figure 5-11 sont applicables à la figure 5-13 si ce n'est que pour la figure 5-13, l'interstice entre argent fritté et métallisation est plus étroit que sur la figure 5-11 et qu'au sein de la métallisation du condensateur, Au et Ag semblent moins mélangés sur la figure 5-13 que sur la figure 5-11. Cela laisse penser qu'à mesure que ces métaux se mélangent, l'interstice décrit précédemment s'agrandit.

Grossissement 3 :

Le grossissement 3 présenté à la figure 5-14 fut l'occasion de tracer deux profils EDX (Energy dispersive X-Ray spectrometry). Ces profils sont présentés à la figure 5-15.

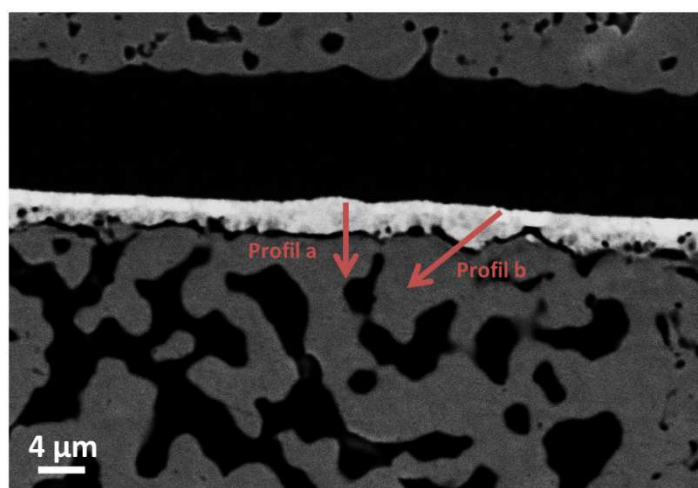


Figure 5 - 14 : Grossissement 3 de l'interface Au/Ag présentée à la figure 5-10 – Image prise en mode « électrons rétrodiffusés »

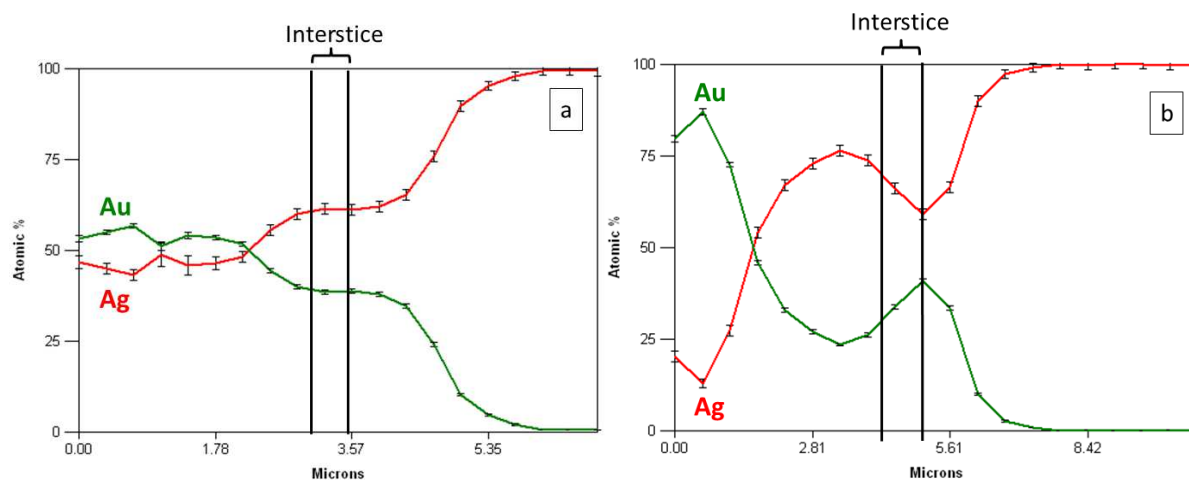


Figure 5 - 15 : Résultats des analyses EDX repérées sur la figure 5-15 (profils a et b)

Les profils EDX a et b confirment que l'argent a très largement diffusé dans la métallisation Au.

Profil a :

Sur le profil a de la figure 5-15, à gauche de l'interstice le mélange Au-Ag est relativement homogène et composé pour moitié de chacun des métaux (fractions molaires de 50%). L'absence de gradient de concentration d'or et d'argent montre que, de ce côté de l'interstice, le processus de diffusion est terminé.

A droite de l'interstice, ce n'est pas le cas : il y a encore un fort gradient de concentration d'or et d'argent. La diffusion de l'or dans l'argent s'étend sur 2 μm environ.

NB : Des éléments chimiques sont détectés même dans l'interstice car la poire d'interaction électron matière ($\sim 1 \mu\text{m}$) est plus grosse que la largeur de l'interstice.

Profil b :

A gauche de l'interstice, il est visible que deux couches se superposent, l'une riche en or et l'autre riche en argent. Cela indique qu'une partie du joint en argent fritté s'est retrouvé à gauche de l'interstice (sur la figure 5-15 b). L'interstice ne s'est donc pas formé à l'interface Au/Ag mais dans l'Ag fritté.

Si le vieillissement avait continué, les deux couches évoquées précédemment se seraient certainement mélangées et il y a de fortes chances pour que l'allure du profil b ait tendu vers l'allure du profil a.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de diffusion décrits précédemment, la surface des électrodes des condensateurs utilisés a été observée au microscope électronique (figure 5-16). Aucun grain n'a été observé au niveau de cette métallisation Au : celle-ci semble présenter une structure amorphe. Certains modes de dépôt de couches minces peuvent générer ce type de structure amorphe (Par exemple certaines méthodes de dépôt électrolytique de Au peuvent générer des structures amorphes, en particulier lorsqu'un peu de Ni est contenu dans Au [4], [5] – D'ailleurs, il ne serait pas étonnant qu'un peu de nickel se trouve dans la métallisation Au puisque celle-ci est déposée sur une barrière de nickel servant de barrière de diffusion).

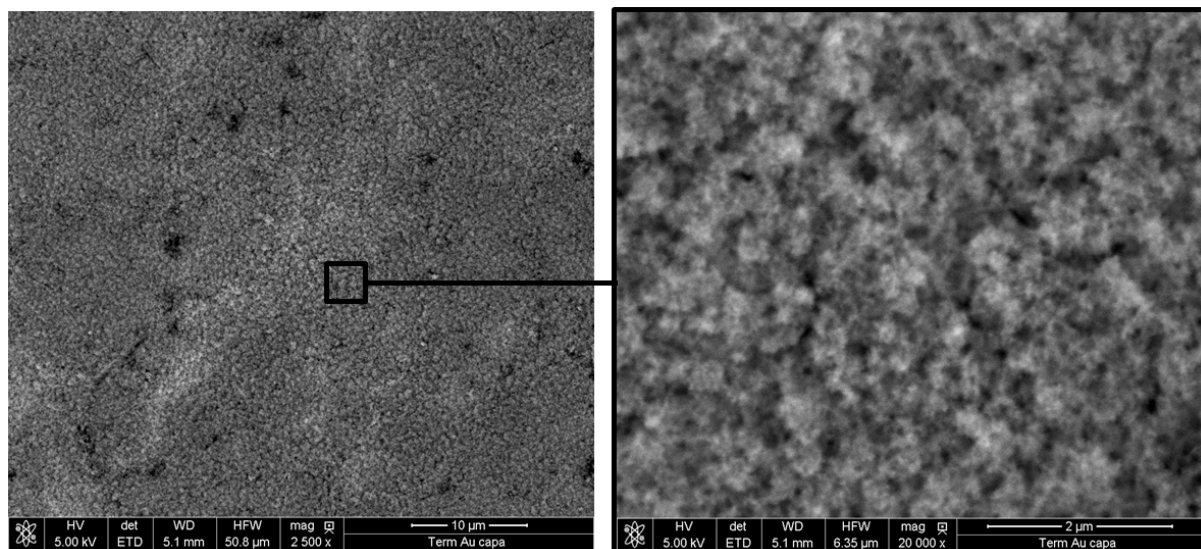


Figure 5 - 16 : Vue de dessus de la métallisation Au du condensateur utilisée – la partie observée de la métallisation n'a pas été en contact avec de l'argent fritté - Images MEB en mode « électrons secondaires »

La structure amorphe de l'or présentée à la figure 5-16 favorise la diffusion de l'argent dans la métallisation de l'électrode du condensateur (par rapport à une structure ordonnée de l'or). En effet, en règle générale, l'hétérodiffusion dans un milieu désordonné est plus rapide que

l'hétérodiffusion dans un milieu ordonné car, comme cela a été vu au chapitre 1, les mécanismes de diffusion mettent en jeu les lacunes atomiques et les sites interstitiels. Or ces défauts cristallographiques sont d'autant plus nombreux que le milieu de diffusion est désordonné. Ce phénomène peut être illustré par le fait que la diffusion volumique dans un cristal est généralement moins rapide que la diffusion aux joints de grains du même métal. De plus, dans un liquide (un matériau amorphe peut être assimilé à un liquide métastable de viscosité « infinie »), le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^4 fois plus élevé que le coefficient de diffusion dans le solide composé des mêmes atomes (à une température proche de la température de fusion de ce solide).

Après avoir étudié l'interface Au/Ag côté composant, l'interface Au/Ag côté substrat du même assemblage a été étudiée. Tout d'abord, la microstructure de la métallisation Au du substrat est présentée à la figure 5-17. Celle-ci est polycristalline donc très différente de la microstructure de la métallisation Au des électrodes du condensateur. Ses grains mesurent 4 à 6 μm de diamètre. Des promoteurs d'adhésion, visibles sur la figure 5-17, permettent de faire adhérer la métallisation Au au substrat en alumine.

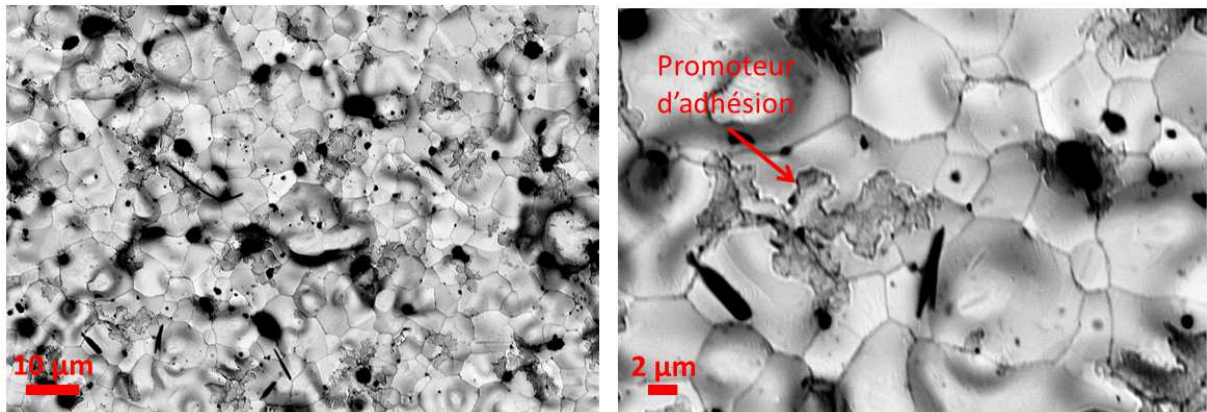


Figure 5 - 17 : Vue de dessus de la métallisation Au du substrat - Images MEB en mode « électrons secondaires »

La figure 5-18 montre une micro-section observée au MEB de l'interface Au/Ag côté substrat.

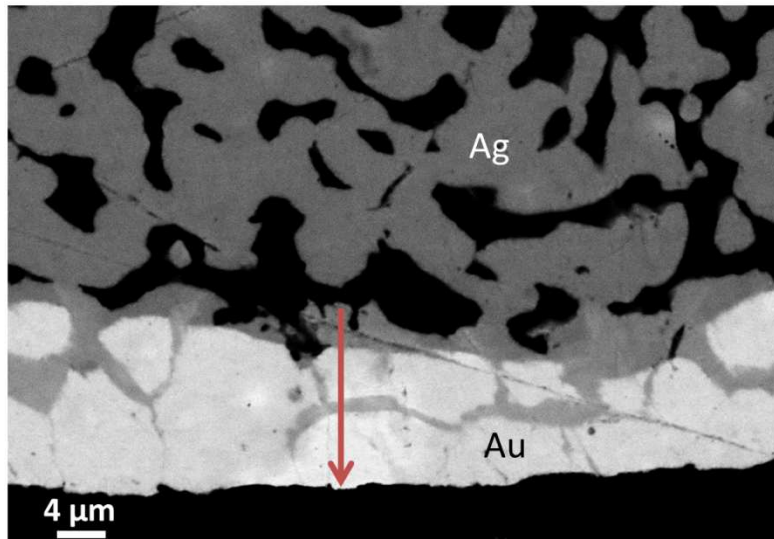


Figure 5 - 18 : Zone de contact métallisation Au de substrat / Ag fritté (vieillissement de 250 heures à 300°C) – Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

Sur la figure 5-18, il est possible de voir qu'un interstice continu ne s'est pas vraiment formé au-dessus de la métallisation Au. En revanche, la rupture d'une « ramification » en argent (au-dessus de la flèche rouge) laisse penser que cet interstice commence à se former. Cette observation confirme donc le fait que le vieillissement de l'interface Au/Ag est plus lent dans le cas d'une métallisation Au polycristalline que dans le cas d'une métallisation Au amorphe. Par ailleurs, des nervures grises sont discernables dans la métallisation Au. Ces nervures semblent être de l'argent ayant diffusé aux joints de grains de la métallisation Au. Elles sont relativement larges mais peu profondes (elles ne descendent pas jusqu'à la base de la métallisation). Cela peut être dû au fait que le vieillissement n'a pas été suffisamment long pour que l'argent descende jusqu'à la base de la métallisation Au. En revanche, il est probable que l'augmentation de la concentration en argent dans les joints de grains de l'or augmente la vitesse de diffusion de l'argent dans ces mêmes joints de grains (car l'argent diffuse plus facilement dans l'Au-Ag que dans l'Au). Cela peut favoriser le grossissement des nervures grises en largeur plutôt qu'en longueur.

Afin de vérifier que les nervures observées sont riches en argent, des mesures EDX ont été faites le long de la flèche rouge tracée sur la figure 5-18. Les résultats de ces mesures sont présentés à la figure 5-19.

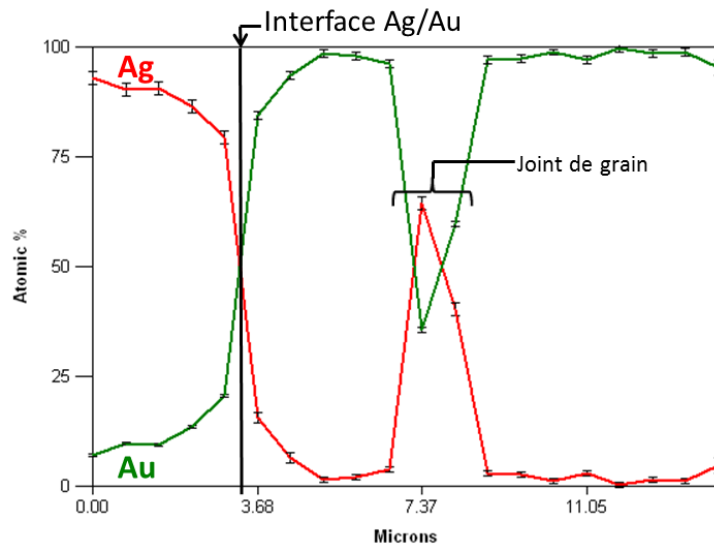


Figure 5 - 19 : Résultats des analyses EDX repérées sur la figure 5-18 (profil marqué en rouge)

L'analyse des profils de concentration d'or et d'argent présentés à la figure 5-19 montre que les nervures grises dans la métallisation Au sont riches en argent. Il est par conséquent très probable que ces nervures correspondent à de l'argent ayant diffusé aux joints de grains de la métallisation Au. En revanche dans les grains d'or, la concentration en argent est très faible voire nulle. Il ne semble donc pas y avoir eu de diffusion volumique de l'argent dans les grains d'or (ou très peu).

2.2 Interaction à 480°C d'argent fritté avec l'encre Au pour métallisation de substrats

Comme cela a été expliqué dans les chapitres précédents, le taux de porosité des joints d'attache des condensateurs doit être relativement faible afin d'améliorer leur résistance à la fatigue thermomécanique. Pour obtenir ce faible taux de porosité, les joints d'attache sont portés à 480°C pendant une heure. Or cette étape à haute température pourrait accélérer les interactions Au-Ag décrites dans le paragraphe 2.1. Afin de vérifier cela, trois dépôts de pâte d'argent (pâte n°1) de 300 µm d'épaisseur ont été réalisés sur des substrats en alumine recouverts d'une métallisation Au (celle de la figure 5-17). L'ensemble des dépôts réalisés a été fritté à 250°C pendant une heure. L'un des dépôts (dépôt « témoin ») a été micro-sectionné tel quel, les deux autres ont été recuits à 480°C, l'un pendant une heure et le second pendant deux heures. Les deux dépôts recuits à 480°C ont ensuite également été micro-sectionnés puis analysés au microscope électronique à balayage. Ces analyses sont présentées ci-après.

Sans recuit à 480°C :

La figure 5-20 présente le dépôt d'argent fritté une heure à 250°C et n'ayant pas été recuit à 480°C.

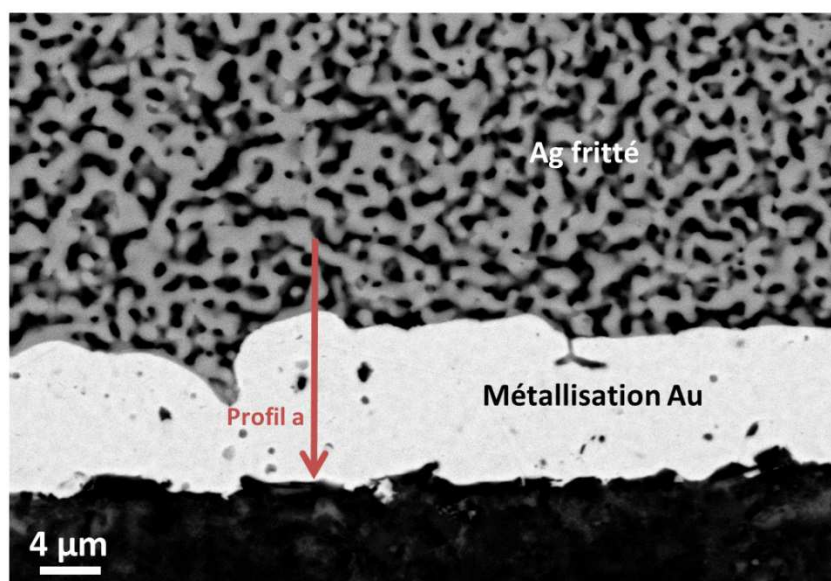


Figure 5 - 20 : Zone de contact métallisation Au de substrat / Ag fritté (sans recuit à 480°C) - Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

Aucune « nervure » grise n'est visible dans la métallisation Au. A 250°C, l'argent n'a donc pas diffusé dans les joints de grains de celle-ci. Afin de confirmer cela, des mesures EDX ont été faites le long de la flèche rouge tracée sur la figure 5-20. Les résultats de ces mesures sont présentés à la figure 5-21.

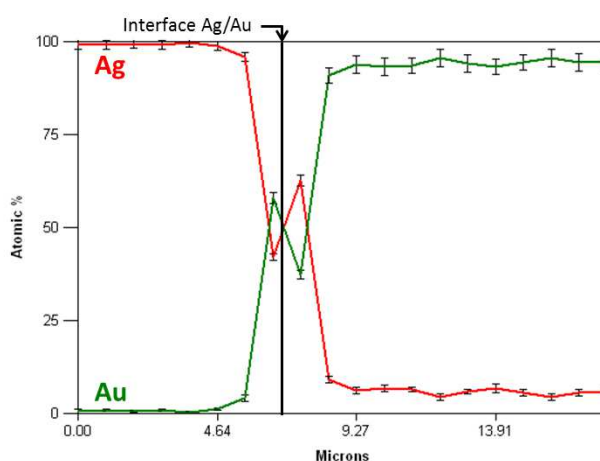


Figure 5 - 21 : Résultats des analyses EDX repérées sur la figure 5-21

Le profil EDX de la figure 5-21 confirme qu'à 250°C, il n'y a pas eu de diffusion de l'argent aux joints de grains de la métallisation Au. La légère présence d'argent dans l'or est due à la méthode de préparation de l'échantillon. Comme cela a été expliqué dans le chapitre 3, l'argent est un métal

ductile qu'il est courant d'étaler (effet « beurrage ») lors du polissage mécanique. La métallisation Au a donc pu être « polluée » par une petite quantité d'argent lors du polissage mécanique. Quoiqu'il en soit, l'horizontalité du profil de concentration de l'argent dans l'or sur une grande distance prouve que cette présence d'argent dans la métallisation du substrat ne peut pas être due à un phénomène diffusif.

1 heure de recuit à 480°C :

La figure 5-22 montre la micro-section d'un échantillon semblable à celui de la figure 5-20 avec, en supplément, un recuit d'une heure à 480°C.

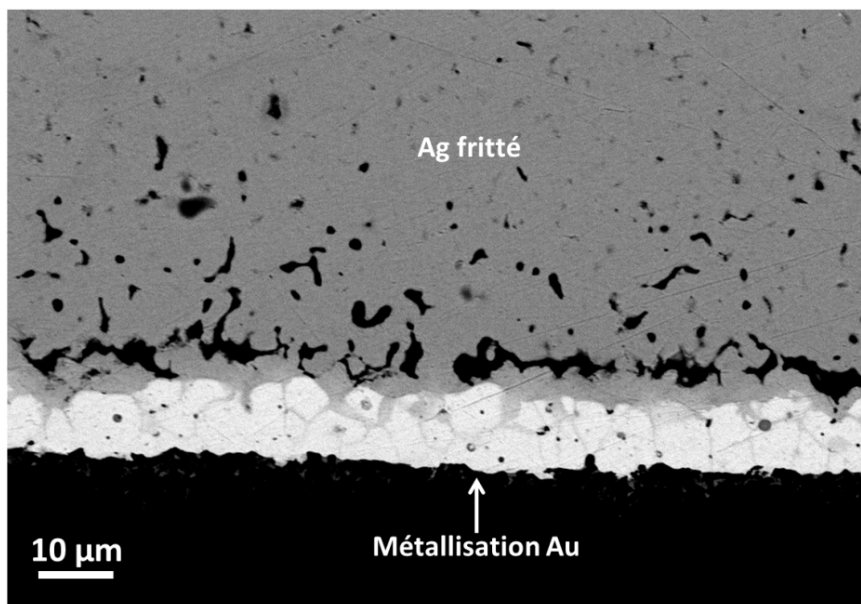


Figure 5 - 22 : Zone de contact métallisation Au de substrat / Ag fritté (recuit 1h à 480°C) - Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

Il est clairement visible sur la figure 5-22, que, lors du recuit à 480°C, un interstice commence à se former quelques micromètres au-dessus de l'interface Au-Ag. Cet interstice est plus visible que la porosité intrinsèque de l'argent fritté car il est de plus grande taille que les pores « habituels ». Il est donc moins facilement bouché par « beurrage » lors du polissage mécanique de l'échantillon que la porosité intrinsèque de l'argent fritté.

« L'interstice » présenté à la figure 5-22 fait penser à de la porosité de Kirkendall, notamment de par le fait que cet interstice ne se forme pas à l'interface Au/Ag mais 4 à 6 µm au-dessus.

A l'interface entre deux métaux A et B, de la porosité de Kirkendall se forme dans le métal A (à proximité de l'interface), lorsque le métal A diffuse plus vite dans B que B ne diffuse dans A. Dans ce cas, afin que la somme algébrique des flux de matière traversant l'interface entre A et B soit nulle, un flux de lacunes diffuse de B vers A, créant des cavités dans A. Ce phénomène est appelé effet Kirkendall. Parfois, ce phénomène est évité lorsque la différence entre la vitesse de diffusion du

métal A et celle du métal B est compensée par un déplacement « convectif » de l'interface A/B, souvent appelé de Matano.

Dans la littérature, de nombreuses références à des effets Kirkendall dans des systèmes Au-Ag existent. Par exemple, [6] et [7] décrivent la formation de porosité de Kirkendall dans l'argent à proximité d'interfaces or-argent non poreux. Il n'y a aucune raison de penser que le même phénomène ne se produise pas dans de l'argent poreux.

En revanche, il semble que la formation de porosité de Kirkendall prend un aspect particulier lorsqu'elle se produit dans un milieu qui est déjà poreux. Lorsque le flux de lacunes arrive dans l'argent poreux, en plus de créer de nouveaux pores, il agrandit les pores pré-existants. A mesure que les pores grossissent, ils deviennent adjacents et fusionnent. La chaîne continue de pores ainsi créée prend la forme d'un interstice.

La figure 5-23 montre à un grossissement supérieur le même échantillon que celui de la figure 5-22 au niveau de l'interface Au/Ag et de l'interstice formé lors du recuit à 480°C.

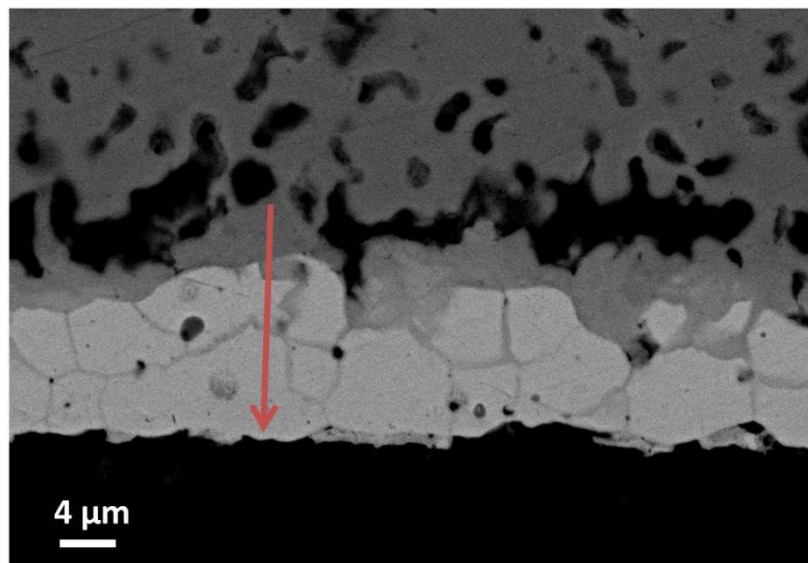


Figure 5 - 23 : Zone de contact métallisation Au de substrat / Ag fritté (recuit 1h à 480°C) - Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

La figure 5-23 montre que, dans le cas du recuit à 480°C pendant une heure, de l'argent a diffusé le long des joints de grains de la métallisation Au du substrat. Les nervures grises visibles sur l'image MEB sont plus fines que dans le cas du vieillissement de 250 heures à 300°C mais descendent jusqu'à la base de la métallisation. Pour expliquer cela, le graphe de la figure 5-24, récapitulant les différents coefficients d'hétérodiffusion de l'or et de l'argent (et d'autodiffusion des deux métaux), peut être utilisé. Sur cette figure, les coefficients de diffusion issus de la littérature sont tracés en traits pleins et les coefficients de diffusion extrapolés sont tracés en pointillés.

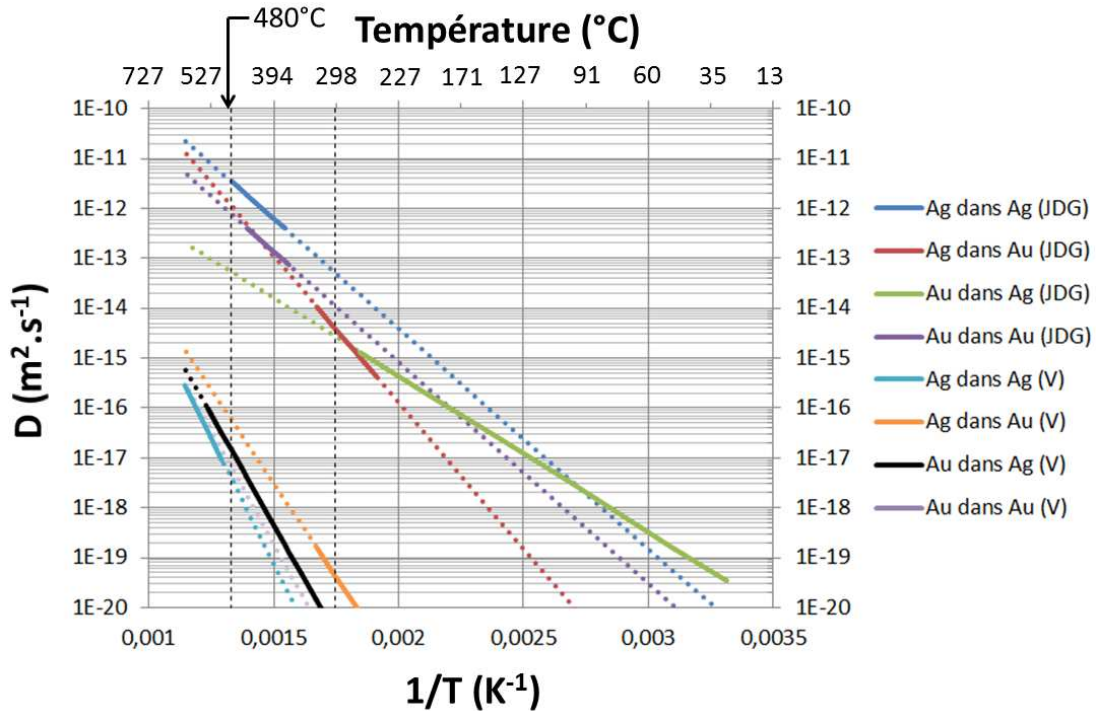


Figure 5 - 24 : Coefficients d'autodiffusion de Au et Ag ainsi que d'hétérodiffusion Au-Ag – Graphe établi à partir de la référence [8] – JDG signifie diffusion aux joints de grains – V signifie diffusion de volume

Comme cela a été expliqué précédemment, dans le cas du vieillissement à 300°C, dès que la concentration en argent commence à augmenter dans les joints de grains de l'or, la diffusion de l'argent est facilitée dans ces mêmes joints de grains. Cela est dû au fait que le coefficient d'autodiffusion de l'argent (JDG) est significativement plus élevé que le coefficient de diffusion de l'argent dans les joints de grains de l'or. Il est probable que cette différence de coefficients de diffusion favorise le grossissement des nervures grises plutôt que leur allongement. Dans le cas du recuit d'une heure à 480°C, le coefficient d'autodiffusion de l'argent (JDG) est voisin du coefficient de diffusion de l'argent dans les joints de grains de l'or. Cela pourrait expliquer que les nervures grises s'étendent sur toute la longueur des joints de grains (jusqu'à la base de la métallisation) et ne sont pas très épaisses.

Afin de vérifier que les nervures grises de la figure 5-23 sont bien riches en argent, un profil EDX a été effectué le long de la flèche rouge. Les résultats de cette analyse EDX sont présentés à la figure 5-25.

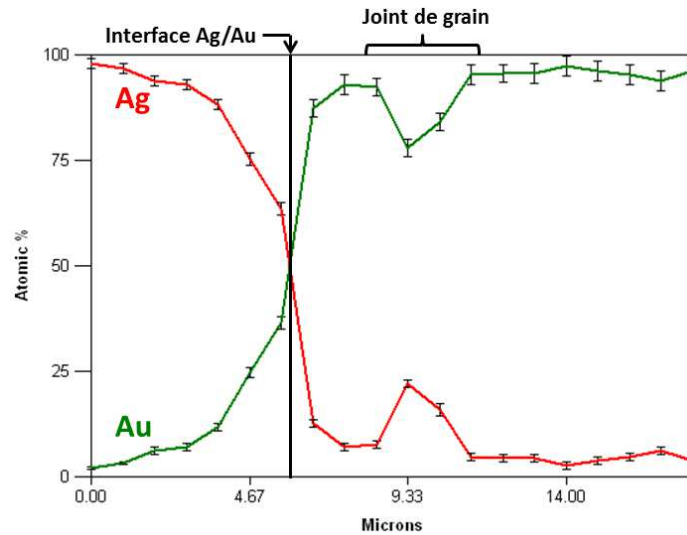


Figure 5 - 25 : Résultats des analyses EDX repérées sur la figure 5-24

L'analyse de la figure 5-25 confirme que les nervures grises sont riches en argent. Toutefois la concentration précise en argent de ces nervures ne peut être déterminée au MEB par EDX. En effet, la poire d'interaction entre le faisceau électronique et la matière (1 μm de diamètre environ) est plus large que les nervures. Par conséquent, lorsque le faisceau électronique est focalisé sur une « nervure », la concentration mesurée est la concentration moyenne en argent sur l'ensemble de la poire d'interaction (incluant la « nervure »). Toutefois, l'EDX suffit à déterminer que les nervures sont plus riches en argent que le reste de l'échantillon.

Sur la figure 5-25, il est également possible de voir que de l'or a diffusé dans l'argent sur environ 5 μm . Cette diffusion semble avoir eu lieu en volume mais cela reste difficile à déterminer car le phénomène n'est pas visible sur la figure 5-23 (peut-être y a-t-il eu diffusion de surface de l'or dans les pores « intrinsèques » à l'argent fritté puis « beurrage » lors du polissage).

2 heures de recuit à 480°C :

La figure 5-26 montre le dernier dépôt d'argent fritté sur métallisation Au, recuit 2 heures à 480°C.

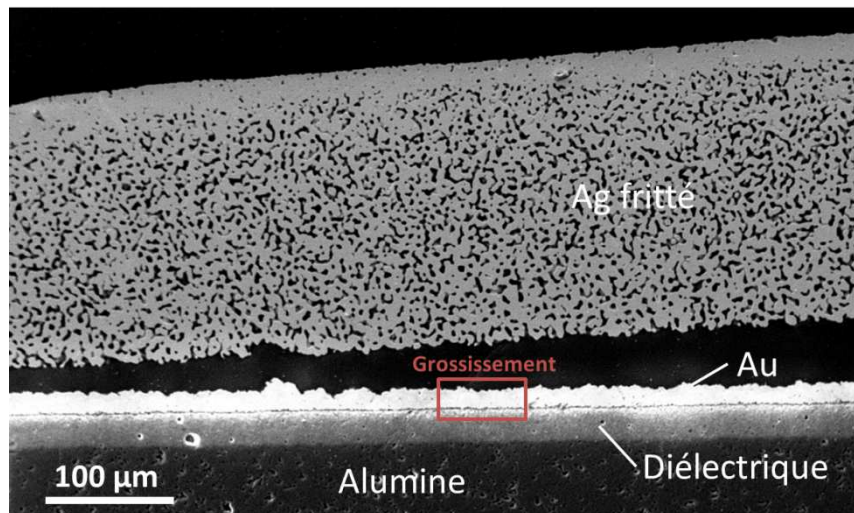


Figure 5 - 26 : Couche d'argent fritté sur métallisation Au après un recuit 2h à 480°C – Décollement de la couche d'argent
- Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

La figure 5-26 montre que, pour l'échantillon recuit 2 heures à 480°C, le phénomène de Kirkendall décrit précédemment a été si important que le dépôt d'Ag fritté s'est dissocié du substrat (au niveau de l'interstice décrit précédemment). Un agrandissement effectué à l'endroit indiqué sur la figure 5-26 est présenté à la figure 5-27.

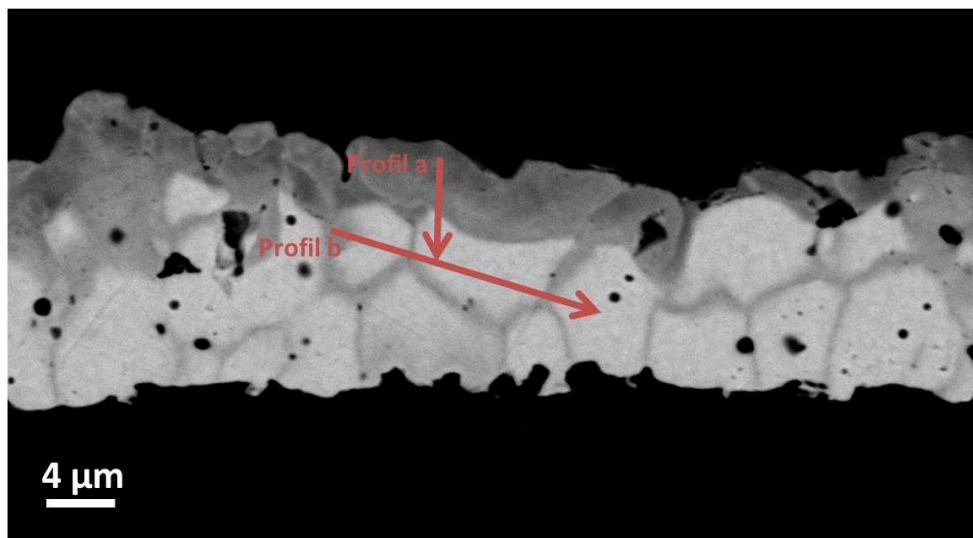


Figure 5 - 27 : Grossissement de la zone indiquée sur la figure 5-26 - Image MEB prise en mode « électrons rétrodiffusés »

L'observation de la figure 5-27 montre que les nervures grises se sont épaissies avec l'allongement de la durée du temps de recuit à 480°C. Le fait que la quantité d'argent ayant diffusé aux joints de grains de la métallisation Au ait augmenté en passant de une à deux heures de recuit à 480°C et que, dans le même temps, l'interstice formé grâce à la porosité de Kirkendall ait grandi confirme que les deux phénomènes sont liés.

Les grains d'or, visibles entre les « nervures grises », mesurent 4 à 6 micromètres de large. Cela correspond bien au diamètre des grains observé sur la photo de la métallisation Au vue de dessus (figure 5-17) et confirme donc que les nervures grises dans la métallisation matérialisent les joints de grains de l'or.

Une fois encore, des profils de concentrations d'or et d'argent ont été mesurés par EDX le long des 2 flèches rouges représentées sur la figure 5-27. Les résultats sont présentés à la figure 5-28.

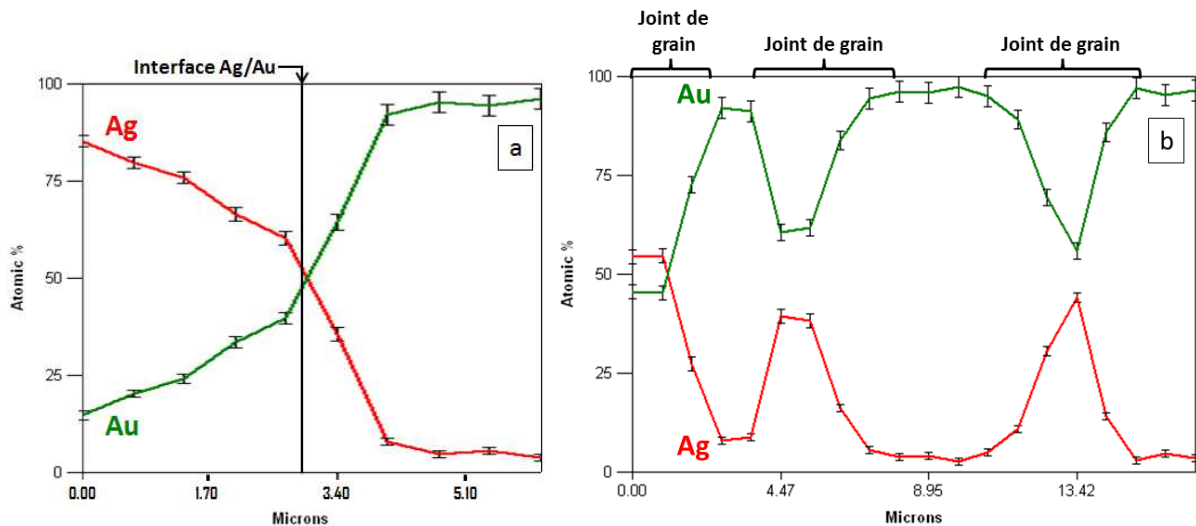


Figure 5 - 28 : Résultats des analyses EDX repérées sur la figure 5-27 (profils a et b)

Sans surprise, les nervures grises sont encore une fois riches en argent. L'analyse EDX montre, comme la figure 5-27, que les nervures grises sont plus larges au bout de deux heures de recuit à 480°C qu'au bout d'une heure. Cela est visible non seulement au niveau de la largeur de « pics » rouges de la figure 5-28 b mais aussi de leur hauteur : en effet, lorsque les nervures d'argent sont plus larges, elles occupent une plus grande proportion de la poire d'interaction électrons-matière et, par conséquent, la fraction d'argent détectée est plus élevée.

Par ailleurs, la figure 5-28 b montre que le profil de concentration de l'or dans l'argent (côté gauche de l'interface) a peu évolué entre une et deux heures de recuit : dans les deux cas, l'or a diffusé dans l'argent sur environ 5 µm.

L'ensemble des résultats de cette section montre que la diffusion de l'argent aux joints de grains des métallisations Au joue un rôle déterminant dans le vieillissement des interfaces Au / Ag fritté. Par ailleurs, l'étude menée dans la partie 2.1 de ce chapitre montre que la formation de la porosité de Kirkendall, principale marque de ce vieillissement, est d'autant plus rapide que la structure de l'or utilisé est proche d'une structure amorphe. Les joints de grains ayant une structure cristallographique désordonnée (c'est-à-dire proche d'une structure amorphe), il est fort probable que la vitesse de formation des porosités de Kirkendall dans l'argent fritté soit d'autant plus rapide que la densité de joints de grains dans la métallisation Au est élevée. Or cette dernière est d'autant plus élevée que les grains de l'or sont petits.

La figure 5-29 présente deux métallisations commerciales de substrat. Dans les deux cas, la couche externe de ces deux métallisations est en or. Toutefois, étant donné la taille des grains, il semblerait que le vieillissement au contact de l'argent fritté soit plus rapide lors de l'utilisation de la métallisation b.

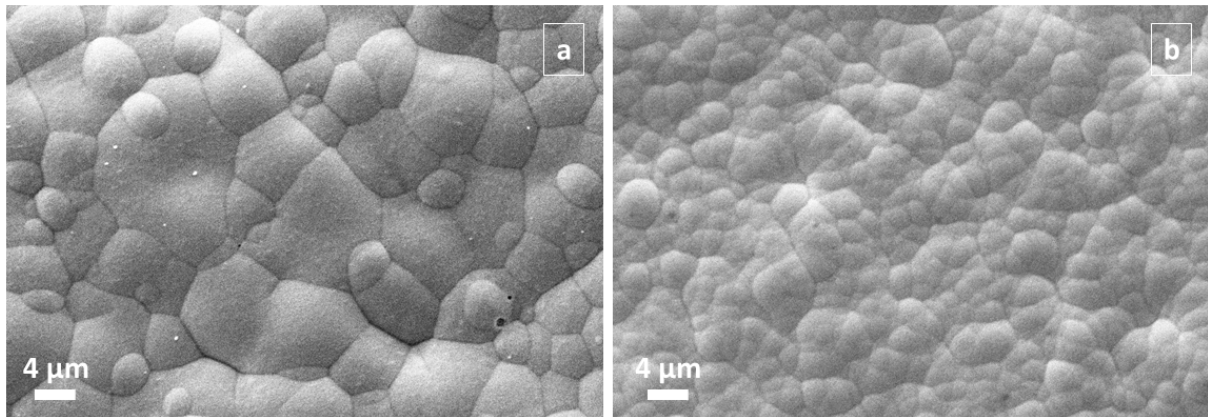


Figure 5 - 29 : Différences de tailles de grains des métallisations Au « commerciales » de substrats - Images MEB prise en mode « électrons secondaires »

L'ajout de palladium dans les métallisations en or pourrait permettre de réduire la vitesse de diffusion de l'argent dans celles-ci et par conséquent de ralentir le vieillissement. Toutefois, si le palladium est introduit en quantité suffisante pour ralentir notablement ce phénomène diffusif, il est peu probable que l'argent fritté puisse adhérer aux métallisations en Au-Pd à des températures de procédé et dans des temps raisonnables.

Le chapitre 5 permet de mettre en lumière une autre forme de vieillissement que le vieillissement mécanique décrit au chapitre 4. Ce vieillissement d'origine diffusionnelle peut s'avérer tout aussi nocif que le vieillissement par fatigue et doit être pris en considération lors de la conception des assemblages. A l'avenir, il est donc important d'étudier les interactions métallurgiques entre l'argent fritté et d'autres types de métallisations que celles présentées dans ce chapitre. Par ailleurs, le couplage entre le vieillissement par fatigue et le vieillissement lié aux interactions métallurgiques entre les différents métaux mis en jeu est un sujet qu'il semble utile d'approfondir.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] «Mouser electronics,» En ligne : mouser.fr.
- [2] A. International, ASM Handdbook -Volume 3 : Alloy Phase Diagrams, p. 34.
- [3] F. Yu, R. W. Johnson et M. Hamilton, «Pressureless low temperature sintering of microscale silver paste for die attach for 300°C applications,» *HITEC*, Albuquerque, 2014.
- [4] N. Togasaki, Y. Okinaka, T. Hommaa et T. Osaka, «Preparation and characterization of electroplated amorphous gold–nickel alloy film for electrical contact applications,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 882–887, 2005.
- [5] M. Kato, K. Senda, Y. Mushab, J. S. c, Y. Okinaka et T. Osaka, «Electrodeposition of amorphous gold alloy films,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 11–15, 2007.
- [6] S. Shenouda, G. Katona, G. Langer, L. Daróczy et D. Beke, «Nanoscale Kirkendall porosity formation during grain boundary intermixing in Au/Ag thin film system,» *Materials Letters*, vol. 145, pp. 67-69, 2015.
- [7] C. MONTY, A. ZEMSKOFF et Y. ADDA, «FLUX DE LACUNES ET PHENOMENES DE PRECIPITATION DANS L'EFFET KIRKENDALL,» SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A, 1969.
- [8] I. Kaur, W. Gust et L. Kozma, Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data - Volume 1.
- [9] N. Togasaki, Y. Okinaka, T. Hommaa et T. Osaka, «Preparation and characterization of electroplated amorphous gold–nickel alloy film for electrical contact applications,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 882–887, 2005.
- [10] M. Kato, K. Senda, Y. Mushab, J. Sasano, Y. Okinaka et T. Osaka, «Electrodeposition of amorphous gold alloy films,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 11–15, 2007.

Conclusion

Le frittage d'argent se démarque des autres technologies d'assemblage par le fait qu'il permet de reporter les composants dans les circuits électroniques par le biais d'un matériau ayant un point de fusion beaucoup plus élevé (962°C) que les alliages habituellement utilisés. Ainsi, l'assemblage par frittage permet de faire fonctionner de l'électronique dans des environnements où la température est trop élevée pour de l'électronique classique. En effet, les brasures couramment rencontrées en électronique ($\text{Sn}_{63}\text{Pb}_{37}$, SAC) fondent à des températures proches de 200°C. Or la sévérité des environnements proches des actionneurs des avions amplifiée par la dissipation thermique des composants électroniques impose parfois aux jonctions électriques (joints d'attache) de résister à des températures avoisinant les 200°C (voire éventuellement 250°C à l'avenir) et à des cycles thermiques dont l'amplitude peut approcher les 300°C.

Par ailleurs, le frittage d'argent est relativement bien adapté à l'électronique de puissance car cette technologie permet, lorsque le procédé est bien maîtrisé, d'éviter les « voids » (lacunes millimétriques) sous les composants de puissance. Ces défauts peuvent être trouvés dans les connectiques actuelles lorsque le mouillage des composants par les brasures à base d'étain est imparfait. Or les « voids » nuisent à l'évacuation de la chaleur dissipée par les composants de puissance et génèrent des points chauds pouvant mener à la défaillance de l'électronique. Comme le frittage est une technique permettant de fabriquer un joint d'attache sans jamais faire fondre le métal d'apport, il n'y a pas de problèmes de mouillage et donc pas de lacunes.

Bien que présentant des atouts significatifs par rapport aux méthodes de report traditionnelles, le frittage d'argent n'a pas un comportement idéal du point de vue mécanique. Afin de ne pas endommager les composants assemblés, le report par frittage d'argent se fait souvent à des températures avoisinant les 250°C, soit à 0,43 fois la température de fusion de l'argent. Ces procédés de frittage « basse température » produisent des microstructures très poreuses (à une échelle micronique). Or la porosité a généralement un effet néfaste sur la tenue en fatigue des métaux.

Dans la littérature, plusieurs stratégies ont été essayées pour améliorer le comportement mécanique de l'argent fritté. La première d'entre elle a été de modifier la composition des solvants contenus dans les pâtes à fritter afin d'optimiser leur élimination pendant le frittage. Le but est de faire en sorte que les résidus de solvants ne gênent pas le contact entre particules d'argent. Comme cela a été montré dans le chapitre 2, certaines pâtes à fritter commerciales utilisent des solvants performants s'éliminant à des températures relativement basses. Cependant, si l'optimisation des solvants utilisés est nécessaire, cette amélioration ne permet pas de réduire significativement le taux de porosité de l'argent fritté. La deuxième stratégie souvent adoptée par les fabricants de pâte à fritter pour améliorer les performances de leurs matériaux est de réduire la taille des particules d'argent incorporées à ces pâtes. Ainsi, l'utilisation de nano-poudres d'argent permet d'abaisser les températures minimales à appliquer pour que le frittage ait lieu. Toutefois, l'utilisation de ce type de poudres ne permet pas non plus de réduire significativement le taux de porosité de l'argent fritté. Enfin, les procédés de frittage d'argent avec application de pression sont également utilisés pour améliorer le comportement mécanique de l'argent fritté. Cette méthode a un impact positif sur le

taux de porosité de l'argent mais a pour inconvénient de ralentir nettement les cadences de fabrication et de casser certains composants fragiles.

Il découle des observations précédentes que l'augmentation de la température de frittage semble être un des seuls moyens industrialisables permettant de réduire de manière efficace le taux de porosité de l'argent fritté. Cependant, certains composants ne peuvent résister à des procédés de frittage au cours desquels les températures s'élèvent durablement au-dessus de 250°C. Par conséquent, la stratégie qui semble être la plus pertinente pour fabriquer de l'électronique résistant à des cycles thermiques de grande amplitude est d'utiliser un substrat ayant un coefficient de dilatation suffisamment proche de celui des composants assemblés par le procédé de frittage « standard » (à 250°C) pour leur assurer une durée de vie acceptable et d'assembler les autres composants par un procédé de frittage « haute température ». Conformément à ce principe, dans ce travail de thèse, des composants actifs en silicium ont été assemblés sur des substrats en alumine par un procédé de frittage « standard » et des condensateurs multicouches en céramique ont été assemblés sur ces mêmes substrats par un procédé de frittage « haute température » (frittage à 480°C). Puis, des simulations expérimentales de cycles typiques de condition de service ont été suivies d'essais mécaniques de « cisaillement » normalisés pour estimer la résistance mécanique résiduelle des joints d'attache après cyclage. Ainsi, il a été montré que les assemblages précédemment décrits (monocouche, sans diélectrique) pouvaient endurer environ 1700 cycles -65°C / +200°C avant défaillance (2000 cycles si le critère de défaillance de la norme MIL-883J est utilisé).

Le même type d'assemblage que celui décrit précédemment a été réalisé sur substrat inox ferritique (procédé « standard » pour les puces et « haute température » pour les condensateurs). Ce changement de substrat a eu un impact important sur la tenue des assemblages aux cycles thermiques puisque la durée de vie des composants en silicium n'a pas dépassé les 455 cycles -65°C / +200°C. Ce résultat compromet l'utilisation du frittage d'argent sur cartes électroniques traditionnelles (PCB) puisque celles-ci ont un écart de coefficient de dilatation encore plus éloigné du silicium que l'inox ferritique.

D'autres essais mécaniques, notamment des essais de micro-indentation instrumentée, ont permis de déterminer les modules d'élasticité d'argent fritté selon différents profils thermiques. Ces résultats ont ensuite été utilisés afin d'effectuer des modélisations par éléments finis des assemblages sur différents substrats précédemment évoqués. Les résultats expérimentaux et numériques obtenus ont permis de montrer que l'argent fritté par un procédé « standard » semble suivre une loi de fatigue oligocyclique de type Coffin-Manson avec un exposant de fatigue proche de 0,55.

Par ailleurs, ces travaux de thèse ont permis de confirmer le fait que la réduction de la porosité de l'argent permet de ralentir son vieillissement par fatigue thermomécanique. Pour cela, différentes méthodes de mesure du taux de porosité de l'argent fritté ont été mises en œuvre (analyse quantitative d'images, mesures de densité et dilatométrie). De plus, ces mesures ont été l'occasion de montrer que le taux de porosité de l'argent fritté ne dépend pas seulement de la durée et de la température du palier effectué à « haute température » mais de l'ensemble de l'histoire thermique du matériau. Toutefois, la réduction du taux de porosité a ses limites et la densification de l'argent fritté reste une solution à utiliser avec parcimonie car celle-ci rigidifie les joints d'attache des

composants. Cette rigidification mène à une augmentation des contraintes dans le substrat et les composants provoquant parfois la casse de ces derniers (lorsque le taux de porosité de l'argent est trop faible).

Enfin, au cours de ces travaux, il a été mis en évidence que le frittage d'argent n'était pas compatible avec tout type de métallisations de composants et de substrats. Ainsi, des problèmes d'adhésion de l'argent fritté sur les métallisations argent-palladium ont été rencontrés. Ce manque d'adhésion est dû à l'inhibition des phénomènes diffusifs dans l'argent par le palladium. D'autre part, un effet semblable à l'effet Kirkendall a été observé entre les métallisations en or et l'argent poreux. Cet effet entraîne parfois une perte d'adhésion entre l'argent fritté et la métallisation en or. Dans ce document, il a été rendu compte du fait que ce phénomène est lié à la diffusion de l'argent dans les joints de grains des métallisations en or. Par conséquent, le vieillissement métallurgique qui se produit entre les métallisations en or et l'argent fritté est d'autant plus lent que les grains de l'or sont gros (et donc que la densité de joints de grains est faible).

La majeure partie des substrats de puissance en céramique étant recouvert de métallisation en or, les problèmes de vieillissement évoqués précédemment sont susceptibles de poser des problèmes de fiabilité en cas d'utilisation du frittage d'argent. Or la puissance est une des applications majeures du frittage d'argent. Par conséquent, le contrôle de la microstructure de l'or déposé à la surface des substrats de puissance ou le développement de nouvelles métallisations des substrats de puissance sont des axes de recherche à développer dans les années à venir.

Liste des publications et brevets publiés pendant ma thèse

- Towards High Temperature Electronic Modules in which all Components would be attached using Silver Sintering, Thomas GEOFFROY, Jean-Christophe RIOU, Yves BIENVENU, Corinne PONS, Sylvain MEILLE, Eric BAILLY, HiTEC 2016, Albuquerque
- Influence of thermomechanical stress on the microstructure of sintered silver joints for microelectronics, Thomas GEOFFROY, Jean-Christophe RIOU, Eric BAILLY, Gilles TARRISSE, IEEE CPMT Symposium Japon, Kyoto, Novembre 2015
- Procédé d'assemblage par frittage d'argent sans pression, Thomas GEOFFROY, Jean-Christophe RIOU, Eric BAILLY, Brevet PCT/EP2016/071866, 15 septembre 2015
- Poster exposé à la journée des doctorants Safran Electronics & Defense

Résumé

La majeure partie des équipements électroniques qui nous entourent fonctionne dans des environnements plutôt cléments où les variations thermiques sont d'amplitudes faibles à modérées. En aéronautique, l'utilisation d'équipements fonctionnant dans des milieux beaucoup plus hostiles que les environnements traditionnellement rencontrés en électronique pourrait permettre d'améliorer considérablement les performances des aéronefs, notamment en terme de poids, de consommation de carburant et de coût de maintenance. Toutefois, l'utilisation d'assemblages électroniques « classiques » dans des environnements où les variations thermiques sont fortes pose des problèmes techniques majeurs : les hautes températures peuvent faire fondre les alliages de brasure courants et la fatigue thermomécanique peut très rapidement provoquer la défaillance des assemblages. Pour pallier ces problèmes, les composants électroniques peuvent être reportés par frittage d'argent dans les circuits. En effet, cette technologie d'assemblage permet de remplacer les brasures usuelles par un matériau ayant un point de fusion nettement plus élevé : l'argent pur ($T_{fus}=962^{\circ}C$). Cependant, le frittage a tendance à produire des matériaux poreux et la porosité peut avoir un effet néfaste sur le vieillissement des joints d'attache des composants électroniques. Par conséquent, dans cette thèse, les liens existant entre profil thermique de frittage et porosité ainsi que ceux existant entre porosité et résistance aux cycles thermiques ($-65^{\circ}C/+200^{\circ}C$) ont été étudiés. Par ailleurs, la question des interactions métallurgiques pouvant se produire à hautes températures entre l'argent fritté et certaines métallisations usuelles de composants et de substrats a également été abordée.

Mots Clés

Assemblage électronique, frittage d'argent, environnements sévères, électronique haute température, dilatométrie, analyse d'images, fatigue thermomécanique, système Au-Ag

Abstract

Most usual electronic devices operate in environments where the amplitude of temperature changes is limited. The use of electronic equipment operating in harsh environments in airplanes could however improve their performances, especially their weight, their gas consumption and their cost of maintenance. Unfortunately the use of classical electronic assembly technologies in environments where wide amplitude thermal variations take place raises major technical issues: the high temperatures reached in some parts of the aircraft can melt usual brazing materials and thermomechanical fatigue can induce early failure of the assemblies. To prevent these problems from happening, electronic components can be attached using silver sintering. One of the strengths of this technology is that it allows the replacement of traditional brazing material by a high melting point material: pure silver ($T_m=962^{\circ}C$). Silver sintering nevertheless leads to a porous material and porosity can have a negative impact on the ageing of the attachment joints of electronic components. One of the goals of this PhD thesis is therefore to study the link between the sintering temperature profile and the porosity of silver. Furthermore the impact of different rates of porosity on the mechanical behavior of silver has been assessed. These investigations have mainly been focused on the fatigue behavior of porous silver electrical junctions under thermal cycling ($-65^{\circ}C/+200^{\circ}C$). The question of the metallurgical interactions that may exist at high temperatures between silver and some of the usual metallization of components and/or substrates has lastly been addressed.

Keywords

Electronic assembly, silver sintering, harsh environments, high temperature electronics, dilatometry, Image processing, thermomechanical fatigue, Au-Ag systems