

Brasures composites architecturées sans plomb pour les modules électroniques de puissance

A. Kaabi^a, Y. Bienvenu^a, D. Ryckelynck^a, J. Idrac^b, E. Font^b,

^aMines-ParisTech, Centre des Matériaux, UMR CNRS 7633, BP 87, 91003 Evry Cedex France

^bLNE TRAPPES, 29 avenue Roger Hennequin 78197 TRAPPES Cedex France

RESUME:

Généralement, un module électronique de puissance utilisé pour les véhicules électriques et hybrides (EV/HEV) est un assemblage de plusieurs composants électroniques en silicium (transistors et diodes) brasés sur un substrat en cuivre. La brasure, qui est souvent un alliage riche en plomb de type PbSn, assure le transfert thermique et la conduction électrique entre les différents composants électroniques et le substrat. En fonctionnement, les modules de puissance sont soumis à des cycles thermiques. Sous l'effet de flux thermiques dissipés, l'assemblage de différents éléments dans un module de puissance génère des contraintes importantes dans la brasure. Elles sont essentiellement dues à des propriétés de dilatabilité différentes des matériaux qui constituent l'assemblage qui peuvent conduire à des défaillances caractérisées par l'amorçage puis la propagation de fissures au niveau de la brasure.

D'autre part, pour des raisons environnementales, l'élimination du plomb dans les alliages de brasage électronique est devenue une priorité industrielle. En effet, les nouvelles réglementations telle que la directive REACH, vont progressivement imposer l'élimination du plomb pour de telles applications.

Toutefois, les alliages sans plomb utilisés à ce jour souffrent d'une faible résistance au vieillissement thermique. Sous l'effet de la chaleur, la microstructure initiale de la brasure peut évoluer en donnant naissance à des intermétalliques. Ces dernières peuvent se développer sous la forme de plaquettes aciculaires (aiguilles) qui constituent des sites privilégiés à la concentration de contraintes. Ce phénomène de concentration réduit alors drastiquement la durée de vie du module électronique.

L'objectif principal de cette étude est de développer une brasure sans plomb mais relativement réfractaire présentant des conductivités thermique et électrique élevées associées à une dilatabilité la plus proche possible de celle du silicium ($CTE \sim 5.10^{-6}K^{-1}$). De plus, la microstructure de la brasure doit prendre en compte la maîtrise de croissance des intermétalliques lors du vieillissement.

MOTS-CLES : brasure composite, brasure sans plomb, module de puissance, frittage, diffusion, intermétalliques, dilatabilité thermique contrôlée, matériau architecturé, mécatronique.

1. Introduction

Depuis de nombreuses années, la plupart des brasages industriels dans le domaine automobile utilisent des alliages quasi-eutectiques à base de plomb de type Sn-37Pb ou PbSnAg pour les composants de puissance. Ce type d'alliage présente comme avantages une facilité de mise en forme au brasage, une bonne mouillabilité et une température de fusion relativement basse (entre 220 et 320°C selon la composition de l'alliage). En revanche, ses propriétés

thermiques et électriques ne correspondent plus aux nouvelles exigences des dispositifs mécatroniques. En particulier, en ce qui concerne la dilatabilité de ce type d'alliage ($CTE \sim 29.10^{-6}K^{-1}$) qui est trop élevée par rapport à celle des composants électroniques en silicium ($CTE \sim 5.10^{-6}K^{-1}$).

Ainsi, les nouvelles brasures tendres sans plomb doivent présenter des performances fonctionnelles, technologiques et économiques supérieures ou égales à celles des alliages Pb-

Sn. Les performances recherchées considèrent une bonne résistance au vieillissement thermique, une facilité de brasage tout en garantissant un prix de revient bas.

Actuellement, les alliages les plus étudiés pour remplacer le système binaire Sn-Pb sont constituées en Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Sb, Sn-In, Sn-Ag, Sn-Au, Sn-Cu, Sn-Zn-In, Sn-Bi-In, Sn-Zn-Sb, Sn-Ag-Zn, Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-In, Sn-Bi-In et Sn-Bi-Sb. Néanmoins, ces alliages présentent encore de nombreuses limitations telles qu'un point de fusion bas pour l'électronique de puissance, un prix de revient relativement élevé, une réactivité chimique importante, une résistance mécanique faible ou une mouillabilité réduite.

En parallèle des alliages, d'autres solutions de substitution aux brasures à base de plomb ont été étudiées comme des brasures composites. Ces brasures composites sont constituées d'une matrice et d'un ou de plusieurs types de renforts dont le coefficient de dilatation est faible. Citons par exemple le composite à matrice SnAgCu renforcée par des particules en « TiNi » à mémoire de forme [2] ou encore la matrice SnAg chargée par des fibres de carbone. Pour le dernier composite, l'utilisation des fibres de carbone génère des problèmes à l'interface matrice-renfort qui limitent l'utilisation des charges filamenteuses.

Le but de ce travail est donc de pallier les inconvénients des matériaux précités en proposant une nouvelle architecture de brasure pour les modules électroniques de puissance. Ce type de brasure architecturée doit présenter à la fois un coefficient de dilatation linéique proche de celui du silicium ainsi que des propriétés mécaniques et électriques élevées. Les évolutions microstructurales liées aux développements des intermétalliques lors de vieillissement doivent être maîtrisées pour que ce type de brasures assure une durée de vie supérieure à celle qui est proposée actuellement (durée de vie d'un véhicule à 300000km correspondant à 5000 cycles).

Cette étude rend compte du développement de brasures composites architecturées sans plomb composées d'une matrice SnAgCu renforcée par des particules réfractaires. Ces brasures composites ont été obtenues sous forme de préformes par la métallurgie des poudres. Les paramètres d'élaboration, tels que la température et le temps de frittage ont été étudiés afin

d'optimiser la microstructure. Enfin, des traitements thermiques pour simuler le vieillissement de la brasure en service ont été réalisés. Ceci a permis d'observer l'influence de l'évolution structurale sur les propriétés générales de ces brasures composites architecturées.

2. Conception de la brasure architecturée pour les modules électronique

Les propriétés recherchées pour une brasure destinée aux composants électroniques sont :

- une température de fusion comprise entre 220°C et 300°C
- une conductivité électrique $\geq 9\%$ IACS (valeur équivalente au cuivre pur)
- une conductivité thermique $\geq 35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- une dilatabilité thermique réduite (CTE proche de celui du Si)
- un coût de production faible (équivalent au coût des brasures actuelles).

Pour répondre à ces exigences, nous avons élaboré des brasures composites par un mélange de poudres. Les poudres mélangées sont constituées d'un matériau à dilatabilité faible (MLCTE), d'un matériau conducteur thermique et électrique et d'un alliage eutectique sans plomb (Sn-4Ag-0,5Cu). La poudre d'alliage Sn-4Ag-0,5Cu a été utilisée pour ses caractéristiques physiques, en particulier sa température de fusion (proche de 217°C), sa mouillabilité accrue sur des substrats en cuivre ou cuivre-nickelé ainsi que pour sa résistance au fluage.

L'association de ces différents matériaux génère des intermétalliques au sein de la brasure. Ces dernières apparaissent lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables à une interaction métallurgique. La croissance de ces intermétalliques évolue selon des directions et des plans privilégiés ; ceci reflète leur caractère cristallographique (anisotropie). Les espaces pour leur développement peuvent être limités par la présence d'obstacles physiques tels que les particules de matériaux réfractaires. En effet, l'introduction de matériaux réfractaires à coefficient de dilatation thermique faible (MLCTE) dans des parties définies de la brasure privilégie les zones d'apparition les plus favorables aux intermétalliques. En outre, ces zones sont délimitées par la présence de phases solides dures (MLCTE). Lorsque les conditions énergétiques et métallurgiques sont

favorables à l'apparition d'un intermétallique dans cette zone, ses dimensions ne peuvent pas dépasser la taille de l'espace physique. De ce fait, les intermétalliques sont plus courts lorsque l'espace physique est réduit. Ceci transforme la présence d'un intermétallique modélisé par un « site d'amorçage des fissures » en un renfort plus dur que la matrice (**Figure 1**). Par conséquent, le matériau réfractaire joue un double rôle dans la brasure :

- une diminution de la dilatation thermique
- une diminution de l'espace physique de développement des intermétalliques.

Les particules réfractaires sélectionnées sont constituées soit de Mo soit de SiC. Leur rôle sera également de renforcer mécaniquement la matrice.

Lors du vieillissement de la brasure, des intermétalliques apparaissent sous forme de plaquette aciculaire. L'apparition de ces intermétalliques constitue des sites privilégiés à l'amorçage de fissures au sein de la brasure.

C'est pourquoi, la brasure développée doit présenter une évolution microstructurale contrôlée. Ce nouveau concept de brasures architecturées considère donc également l'évolution microstructurale en vieillissement. Les travaux réalisés consistent à substituer les intermétalliques initialement sous forme d'aiguilles par des intermétalliques sous forme sphéroïdique (**figure 2**). Pour cela, il existe deux techniques couramment utilisées :

- le traitement thermique
- l'ajout d'additifs.

Dans une brasure à base SnAgCu, le cuivre, comme l'étain, diffuse aux températures considérées. Dans un premier temps, l'intermétallique Cu_5Sn_6 apparaît à l'interface Cu/Sn puis se transforme en Cu_3Sn par incorporation du cuivre dans Cu_5Sn_6 . En se basant sur ce mécanisme de diffusion, imaginons une particule en cuivre en immersion dans une matrice Sn. L'interface entre le cuivre et l'étain représente la surface extérieure de cette particule. A l'instant $t=0$, les deux éléments (Cu et Sn) sont mis en contact et la distance de diffusion est nulle. Au delà, deux solutions solides Sn(Cu) et Cu(Sn) se forment à la surface de la particule en cuivre. Le premier intermétallique Cu_5Sn_6 apparaît alors. Ceci se traduit par une particule en cuivre consommée dont le diamètre est plus petit qu'initialement. Cette nouvelle particule est entourée par une couche d'intermétallique puis par la solution solide d'étain. Au fur et à mesure, la taille de la particule du cuivre

diminue et la couche d'intermétallique Cu_5Sn_6 augmente. En même temps, un deuxième intermétallique, Cu_3Sn , apparaît à l'interface Cu/ Cu_5Sn_6 . Le flux des atomes de cuivre qui se déplacent par diffusion du centre de la particule vers la surface extérieure forme avec le Cu_5Sn_6 des intermétalliques de Cu_3Sn . Une nouvelle configuration apparaît alors, constituée par une sphère de cuivre plus petite, entourée par des intermétalliques Cu_3Sn elles même entourées par une couche constituée en Cu_5Sn_6 dans une phase riche en Sn. Toutefois, l'équilibre métallurgique n'est pas atteint avec cette configuration. Le système peut encore évoluer de part la diffusion qui est toujours active.

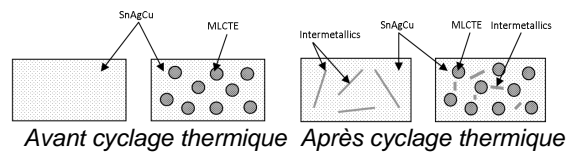


Fig. 1: SnAgCu Matrix reinforced by Mo or SiC (*MLCTE: Material with low coefficient of thermal expansion)

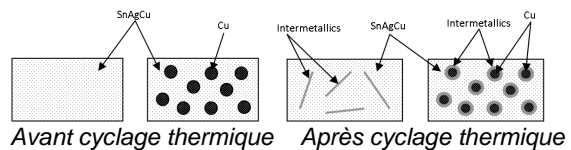


Fig.2: SnAgCu Matrix reinforced by Cu

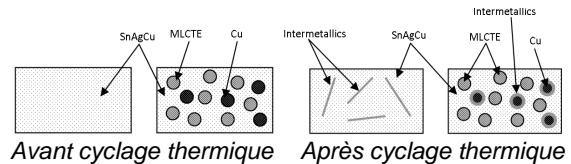


Fig. 3: SnAgCu Matrix reinforced by Cu and MLCTE (*MLCTE: Material with low coefficient of thermal expansion)

Il est important de noter que la présence des particules de cuivre dans la matrice en SnAgCu favorise la conductivité thermique et électrique de la brasure.

Néanmoins, l'évolution microstructurale du système ne permet pas de conserver ces propriétés accrues fournies initialement par le cuivre. En revanche, cette évolution microstructurale offre à la brasure de nouvelles propriétés mécaniques grâce à la dureté de ses intermétalliques. Ces derniers constituent donc des renforts sphériques pour lesquels l'interface matrice-renfort est obtenue par un processus métallurgique.

En réalité, les deux concepts proposés précédemment peuvent être regroupés dans un seul système (**figure 3**). Une brasure composite peut être renforcée à la fois par un matériau réfractaire ainsi que par des particules en cuivre.

La détermination du taux optimal de renfort et l'identification de la distribution des renforts présentent l'étape suivante dans la démarche de conception d'une brasure architecturée.

Selon les caractéristiques générales de ce matériau architecturé, les phases sont reliées entre elles par des interfaces mécaniques (rugosité) ainsi que par des interfaces métallurgiques.

3. Elaboration des brasures composites architecturées

Six mélanges à taux de charge variable (**tableau 1**) ont été réalisés dans un turbula® pendant une durée de deux heures à vitesse constante (70 tr/min). Ensuite, la densification de la poudre a été réalisée à l'aide d'un outil de compactage à un seul poinçon mobile (poinçon supérieur) (**figure 4**). L'outil a été chauffé à 150°C dans une étuve avant l'incorporation de la poudre. La pression a été appliquée progressivement avec des paliers de maintien de 3 min jusqu'à une valeur maximale (**figure 5**). La force de compression est de l'ordre de 5 tonnes, soit environ 160 MPa. Le temps de montée et le temps de maintien sont respectivement de 12 min (≈1 MPa/s) et de 15 min. Au stade de montée en pression, la température relativement élevée permet d'améliorer la coulabilité de la poudre et conduit par conséquent à un mélange relativement homogène. Au fur et à mesure, la température diminue et la préforme de brasure formée se densifie sous la pression appliquée. A la fin du cycle, les préformes sont suffisamment solides pour supporter des manipulations ultérieures.

Il est important de souligner que la rhéologie des mélanges au cours de la mise en forme est également influencée par les caractéristiques des poudres. La granulométrie et la forme des poudres sont les principaux facteurs. Les brasures composites élaborées contiennent des particules sphériques d'SnAgCu (12-24µm) et de Cu (13µm) en même temps que des particules de forme irrégulière de Mo ou de SiC.

Le frittage des préformes de brasure a été effectué sous atmosphère contrôlée (argon hydrogéné). Une opération de dégazage du four a été réalisée avant l'injection du gaz protecteur. Le cycle de frittage comprend deux

paliers de maintien à deux températures différentes (**figure 5**). Le cycle est décrit comme suit ;

- Chauffage à 10°C/min jusqu'à 110°C
- Maintien pendant 30 min à 110°C,
- Chauffage à 10°C/min jusqu'à 175°C,
- Maintien pendant 2h à 175°C,
- Refroidissement lent dans le four.

Le diamètre des préformes ainsi obtenues est de 20 mm et leur épaisseur varie de 2 à 5 mm.

Au cours de la mise en forme par compression, les particules peuvent présenter des vecteurs de déplacement dans l'espace (translation & rotation) pour arriver en position d'équilibre. Des efforts de frottement « Particule-Particule » et « Particule-Outil » sont présents tout au long de l'opération de compression. Ces efforts définissent les champs de déplacement ce qui influence l'orientation des composants au sein du matériau composite. La température peut modifier le coefficient de frottement ; par conséquent, les efforts de frottement peuvent varier.

La compression provoque la déformation des particules qui possèdent les propriétés mécaniques les plus faibles, c'est le cas de l'alliage SnAgCu. Au fur et à mesure que la force de compression augmente, le taux de porosité diminue progressivement laissant la place à de la matière ductile. Au stade du frittage, des liaisons peuvent s'établir entre les particules grâce à la diffusion favorisée par la chaleur. Le taux de porosité diminue et la densification du produit s'accroît d'autant plus que lors de l'opération de compression.

	A	B	C	D	E	F
SnAgCu	80%	75%	70%	80%	75%	70%
SiC	10%	15%	20%	-	-	-
Mo	-	-	-	10%	15%	20%
Cu	10%	10%	10%	10%	10%	10%

Tab.1 : Composition des brasures composites (vol. %)

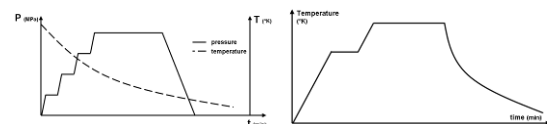


Fig.4: Cycle de compression **Fig.5:** Frittage

4. Analyse microscopique des brasures composites.

Dans un premier temps, la microstructure des brasures composites a été observée après frittage à l'aide d'un microscope optique. Sur les micrographies de la **figure 6**, on peut constater une homogénéité de la répartition

des particules renforts de molybdène et de SiC. L'utilisation des billes de zircone, lors de la réalisation des mélanges, a permis d'empêcher l'agglomération des renforts et a conduit à la déstructuration des amas de molybdène. Les particules de SiC sont uniformément réparties sur les surfaces observées en particulier entre les particules de SnAgCu. Les particules de molybdène se localisent généralement à l'intersection de trois particules d'SnAgCu. La taille moyenne de la charge en molybdène est d'environ 8µm tandis que celle des particules de SiC de l'ordre de 2µm.

Le cuivre se présente en section avec une taille variable de 7 à 20µm. La distribution du cuivre est moins homogène que celles des renforts réfractaires. On remarque aussi la présence de quelques agglomérats de particules de cuivre au sein du matériau. Ces agglomérats peuvent être constitués de trois à quatre particules dont la taille est proche. Les agglomérats constitués de cinq particules ou plus sont rares au sein de la brasure. On note également quelques cavités hémisphériques (zones en noir).

Jusqu'à présent, les résultats des observations obtenues par microscopie optique doivent être considérés avec prudence. En effet, à cette échelle d'observation on ne peut pas déterminer avec précision les interfaces entre les différents constituants du composite. Néanmoins, ce type d'observation renseigne sur la répartition globale des particules au sein de ces brasures. Il est important dans le cas d'étude des matériaux frittés de considérer à une échelle plus fine les zones de réaction interfaciale, les zones vides au sens densité ainsi que la répartition et la morphologie. Une observation plus fine a été réalisée par microscopie électronique à balayage MEB afin de caractériser ces zones et leur évolution.

En observant la **figure 7** d'une brasure composite à taux de charge égale à 10% (en Mo), on remarque la présence de molybdène sous deux formes :

- des particules isolées et emprisonnées entre les particules SnAgCu
- des agglomérats de deux ou trois particules.

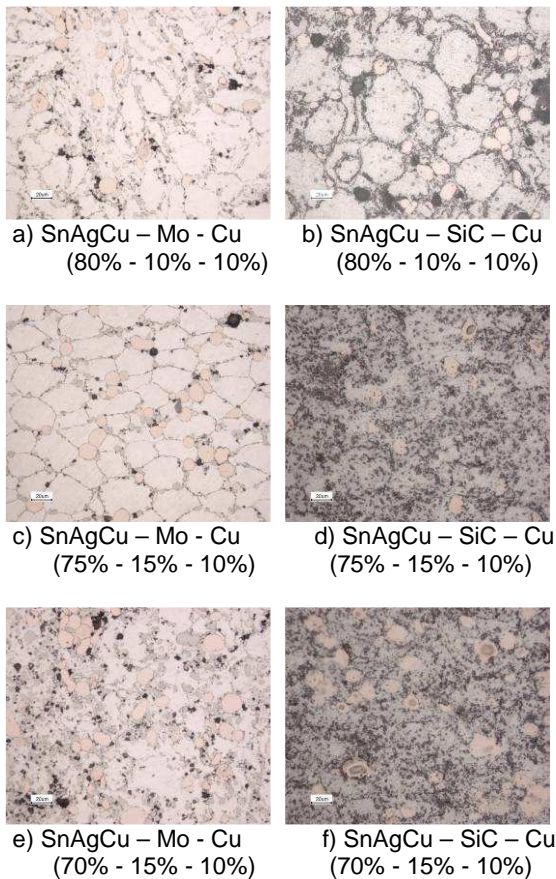


Fig. 6: Optical micrographs of composite solders
Il est probable que ces cavités soient associées aux particules de molybdène et/ou de cuivre qui se détachent lors du polissage.

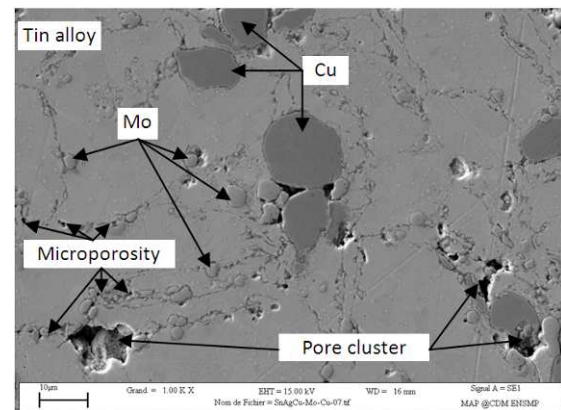


Fig. 7: SnAgCu – Mo – Cu (80% - 10% - 10%)

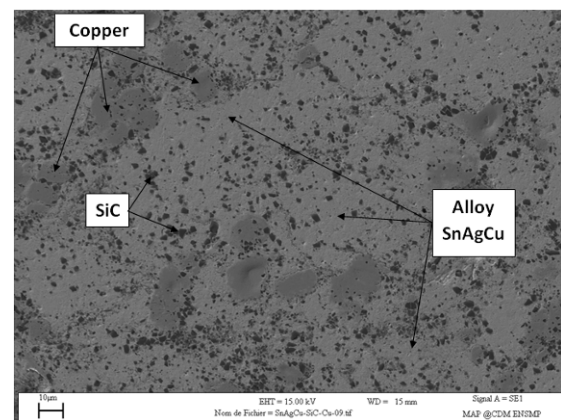


Fig. 8: SnAgCu –SiC – Cu (70% - 20% - 10%)

La poudre de molybdène possède une forme relativement sphérique.

Généralement, à chaque agglomérat de particules de Mo est associée une microporosité de taille inférieure à $1\mu\text{m}$. Nous supposons pour une première approche que la porosité est liée à :

- la forme des particules de molybdène qui présentent des zones concaves difficilement remplies par SnAgCu : dans ce cas, la taille des pores est inférieure à $1\mu\text{m}$,
- la dilatation différentielle : sous l'effet de la température du frittage, les constituants de la brasure se dilatent différemment. Par conséquent, des zones de séparation apparaissent au sein du matériau entre le renfort et la matrice. L'adhérence ne peut pas s'établir en l'absence de liaison. Les pores sont adjacents aux particules de renfort et leur taille recouvre la demi-surface des particules,
- un agglomérat de renfort : dans ce cas là, des espaces vides se forment entre les particules du renfort. SnAgCu ne peut pas s'extruder dans ces interstices même sous la force de compression exercée lors de la mise en forme,
- un agglomérat Mo-Cu : les particules de cuivre sont plus grosses que les particules de molybdène. Ces dernières peuvent se trouver emprisonnées entre le cuivre et l'alliage SnAgCu. La liaison peut se développer entre les particules de cuivre par diffusion mais la porosité persiste dans les zones concaves. La taille d'un pore peut atteindre $5\mu\text{m}$ et sa forme est triangulaire.

Il est important de souligner qu'aucune interconnexion entre les pores n'a été observée. L'absence de percolation de la porosité empêche la formation de fissures dans la brasure. Des études expérimentales ont montré que lorsqu'on diminue la densité relative d'un comprimé de poudre, la vitesse de densification au début du frittage est légèrement plus élevée. En revanche, la densité théorique est plus difficile à atteindre. Si le comprimé est moins dense, les zones vides sont plus larges et le matériau est plus hétérogène. Ceci signifie qu'on peut avoir un réarrangement des particules au premier stade du frittage. Ainsi, il est possible d'avoir une concentration de la porosité dans les agglomérats (amas) cités précédemment puis une croissance qui se développe. Nous pensons que la porosité liée aux phénomènes décrits précédemment peut s'accroître lorsque le nombre de particules de molybdène augmente, c'est-à-dire lorsqu'on augmente le taux de charge. Il apparaît donc que pour une

même pression appliquée, la densification du comprimé à 10% de molybdène est bien supérieure à celle d'un comprimé chargé à 20%. En outre, la taille, la forme et la fréquence des pores initiaux (avant frittage) sont influencées par la taille, la forme et la fraction de chaque poudre utilisée.

Sur la micrographie de la figure 8, il est presque impossible de déterminer avec précision les limites entre les particules d'SnAgCu. Les effets conjugués de la température et de la pression au stade de fabrication des comprimés conduisent à une diminution notable de la porosité. Néanmoins, cela provoque une déformation plastique des particules d'alliage SnAgCu au niveau de leurs zones de contact. Par la suite, le frittage a permis d'instaurer une adhérence entre ces particules.

Les particules de SiC possèdent une taille inférieure à $2\mu\text{m}$. Lors de la réalisation des mélanges, ces particules céramiques se localisent à la surface des particules SnAgCu et des particules de cuivre. Sous l'effet de la pression de compression, le SiC entoure les particules les plus ductiles, et dans certains cas il peut les intégrer.

Le SiC est un matériau inerte vis-à-vis des autres composés de la brasure. L'interface entre la matrice et le renfort reste de type mécanique. Le frittage ne permet pas de développer des réactions chimiques. Les contours externes des particules de SiC apparaissent parfaitement lisses et inchangés par rapport à leur état initial (avant frittage). En revanche, la taille réduite des particules de SiC par rapport aux particules SnAgCu est très favorable pour la densification.

D'un autre côté, on observe un changement notable des contours des particules de cuivre, particulièrement pour les composites à taux de charge supérieur à 10%. Les bords des particules de cuivre qui sont initialement lisses et circulaires deviennent irréguliers. Il est probable que les particules de SiC, qui se trouvent entre le cuivre et SnAgCu, empêchent la diffusion et la formation d'intermétalliques Cu_6Sn_5 dans ces zones. Toutefois, une forme irrégulière est très favorable à une adhérence mécanique. L'analyse microscopique des brasures composites chargées en SiC met en évidence l'importance de la taille et de la forme des particules de renfort ainsi que l'influence sur la densification. Des essais de caractérisation mécanique et thermique doivent être réalisés pour analyser l'effet du

renfort dans une brasure composite sans plomb.

5. Caractérisations physiques des brasures composites obtenues par métallurgie des poudres

En réalité, le frittage ne permet pas d'éliminer la totalité de la porosité. L'analyse microscopique a démontré la présence de microporosité. Les caractéristiques thermiques, électriques et mécaniques du produit final sont liées au taux de porosité interne ainsi qu'à leur morphologie (sphérique, irrégulière, etc). Il s'avère donc très important de réaliser des mesures permettant de quantifier les pores.

Nous avons utilisé la méthode de traitement d'images pour déterminer le taux de porosité dans chaque composite. Le principal avantage de cette technique est l'acquisition des informations précises sur la forme, la taille et la densité des pores. La mesure de la porosité par traitement d'image se base sur l'analyse des micrographies MEB des brasures composites. Ces micrographies sont constituées par un ensemble de pixels à différents niveaux de gris. La première étape consiste à distinguer les pores. Ensuite, il faut définir un seuil qui permette de transformer une image 24 bits en une image binaire (noir pour les pores et blanc pour la matière). La porosité est alors calculée via le rapport entre le nombre de pixels associés aux pores divisé par le nombre total de pixels dans une image.

En terme quantitatif, le taux de porosité ne dépasse pas 4% pour les six compositions de brasures architecturées et il reste plus faible dans le cas des composites au SiC. On remarque aussi que pour le taux de charge le plus faible (10%), la porosité dans la brasure au Mo et celle dans la brasure au SiC sont presque identiques. Ce qui laisse à penser que l'influence de la nature de la charge à faible taux est minime concernant la porosité. Pour les composites au molybdène, la porosité est multipliée par deux lorsque le taux de charge passe de 10 à 20%. Il apparaît que la quasi-totalité des pores est donc liée aux particules de molybdène. Les quatre mécanismes donnés précédemment expliquent la localisation des pores, ce qui privilégie cette hypothèse. Au contraire, pour les composites au SiC, la porosité varie différemment et de manière faible. Il est possible que d'autres

mécanismes responsables de la formation de porosités n'aient pas été identifiés par les observations microscopiques.

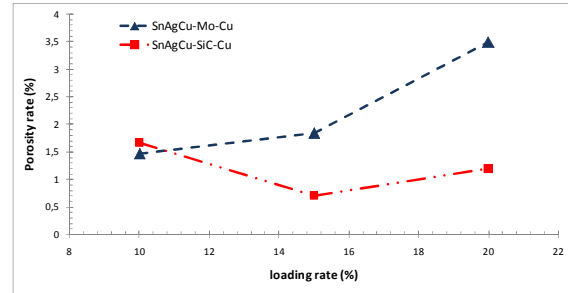


Fig. 9: Porosité dans les brasures composites en fonction du taux de charge (Mo ou SiC)

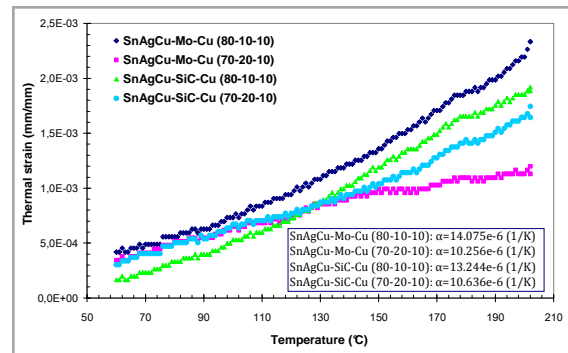


Fig. 10: Thermal expansion of SnAgCu-Mo-Cu and SnAgCu-SiC-Cu composite solders

Dans un deuxième temps, la dilatation thermique pour chacune des brasures a été déterminée. Ces mesures ont été réalisées grâce à un dilatomètre vertical entre 23 et 200°C à une vitesse de 10°C/min.

On remarque que l'introduction des charges dans une matrice SnAgCu permet de réduire de manière drastique la dilatabilité de la brasure. En effet, pour un taux de charge égal à 10%, la dilatation thermique est voisine de $14.10^{-6}/K$ et à peu près égale à $10.10^{-6}/K$ pour un taux de charge de 20% (figure 10). Les valeurs déterminées expérimentalement restent proches de celles obtenues par la méthode analytique. Rappelons que le coefficient de dilatation d'une puce en silicium est de l'ordre de $5.10^{-6}/K$ et celui d'un substrat en cuivre de $17,6.10^{-6}/K$. Les alliages de brasage pour l'électronique utilisés à ce jour présentent une dilatabilité supérieure à $23.10^{-6}/K$ (SnAgCu : $23.10^{-6}/K$). Lors du fonctionnement, la dilatation différentielle génère des contraintes de cisaillement dans la zone la plus fragile de l'assemblage, c'est-à-dire au niveau de la brasure. Ces contraintes

sont de plus en plus importantes lorsque la différence de dilatation thermique est importante. Les nouvelles brasures permettent d'avoir une expansion thermique intermédiaire entre celle de la puce et celle du substrat. De ce fait, les contraintes sont diminuées.

Dans un troisième temps, nous nous intéressons à la dureté des brasures avant et après le frittage. L'essai de dureté permet d'estimer la résistance mécanique du composé. Cette hypothèse est valable généralement pour les matériaux homogènes. Les brasures composites sont des matériaux hétérogènes qu'on peut considérer comme des matériaux homogènes à une échelle supérieure. L'essai de dureté Vickers a été réalisé sur une machine TESTWELL DIA-TESTOI-2RC. Les échantillons testés ont des diamètres de 20mm et une épaisseur de 3mm. Les essais ont été réalisés à température ambiante et la charge appliquée est égale à 1kg durant 15s. La **figure 11** illustre la valeur moyenne de dureté Vickers pour les brasures composites avant et après frittage.

La présence de particules réfractaires et dures dans une matrice SnAgCu permet d'améliorer d'une manière significative la dureté du matériau. L'alliage Sn95.5Ag4Cu0.5, comme la majorité des alliages de brasage, présente une dureté voisine de 16HV. Correspondant à un taux de charge de 10%, la dureté de la brasure peut augmenter d'une valeur comprise entre 10 et 20%, par rapport à la valeur initiale (16HV). Cette augmentation peut atteindre 42% pour un taux de renfort égal à 20%. On remarque aussi que la dureté des composites renforcés par du molybdène reste légèrement supérieure à celle des composites renforcés par du SiC pour un taux de charge égal.

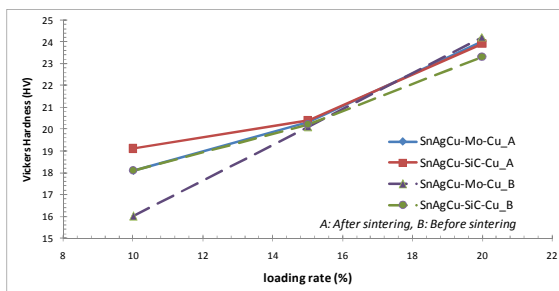


Fig.11: Dureté Vickers de brasures composites avant et après frittage

De plus, les échantillons frittés peuvent présenter une ductilité légèrement plus élevée

par rapport aux échantillons non frittés. En effet, la mise en forme par compression engendre des déformations plastiques permanentes des particules SnAgCu. Le traitement thermique de frittage permet alors la création de ponts entre les particules ainsi qu'un recuit.

La conductivité électrique de la brasure est une propriété majeure à considérer pour un assemblage électronique. La brasure ne doit pas présenter une résistivité électrique trop importante pour assurer la continuité électrique en fonctionnement puissance. La conductivité électrique des alliages SnAgCu est proche de 13,3 %IACS (soit 13 $\mu\text{ohm.cm}$) tandis que celle de Sn63Pb37 est d'environ 11,9 %IACS (soit 14,5 $\mu\text{ohm.cm}$). La détermination de la conductivité électrique des brasures composites est basée sur la mesure de la résistance d'un échantillon de section S et de longueur l parcouru par un courant I. Les mesures sont effectuées selon la « méthode deux points » et chaque point des courbes illustrées par la **figure 12** présente la moyenne de cinq mesures. Les résultats obtenus montrent que la conductivité électrique des brasures composites est proche de celle de l'alliage Sn-Pb, environ 9 %IACS. La courbe de variation de conductivité électrique en fonction de taux de charge pour les composites SnAgCu-SiC-Cu est monotone croissante.

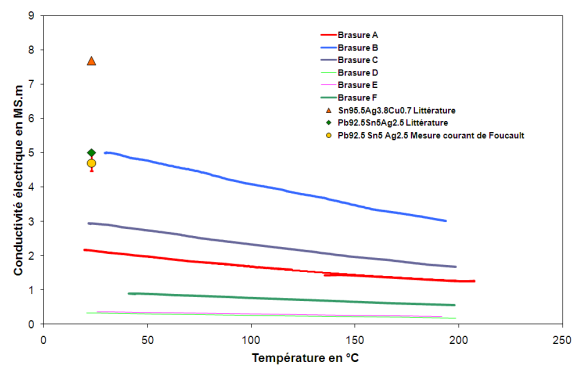


Fig.12: Conductivité électrique de brasures composites en fonction de la température

La **figure 12** montre que la conductivité électrique des brasures composites diminue en fonction d'une élévation de la température. De plus, les conductivités électriques mesurées pour les brasures composites SnAgCu-Mo-Cu restent supérieures à celles mesurées pour les composites SnAgCu-SiC-Cu.

Enfin, les conductivités électriques en fonction de la température pour une brasure SnAgCu-Mo-Cu à 15% de Mo présentent des valeurs similaires à celles mesurées et relevées dans la littérature pour des alliages Pb92,5Sn5Ag2,5 (couramment utilisées en électronique aujourd'hui).

6. Vieillessement thermique des brasures composites

Les brasures composites peuvent présenter des évolutions structurales à l'état solide sous l'effet de la chaleur. Lors du fonctionnement, la température du module électronique s'élève fortement due à la puissance dissipée. Ceci peut activer plusieurs mécanismes dans le composite tels que la densification du matériau, la restauration et la recristallisation, l'adoucissement, etc.

Les évolutions structurales peuvent être avantageuses ou néfastes pour le comportement d'une brasure en fonctionnement et donc pour la durée de vie de l'assemblage électronique. Il est important de connaître ces évolutions ainsi que les mécanismes associés. Dans un premier temps, quatre échantillons ont subi un traitement de vieillissement à 200°C durant 24 heures sous atmosphère air.

Les analyses au microscope électronique à balayage mettent en évidence des changements structuraux et plus particulièrement à l'interface renfort/matrice.

La **figure 13** montre la formation des deux intermétalliques Sn_5Cu_6 et Cu_3Sn entre les particules de cuivre et la matrice riche en étain.

A 200°C, l'étain et le cuivre diffusent l'un dans l'autre, comme discuté page 4, pour former un composé Sn_5Cu_6 à l'interface. Au fur et à mesure, cette première réaction se développe tandis qu'une deuxième réaction débute à l'interface Cu- Sn_5Cu_6 aboutissant à la formation d'une deuxième couche intermétallique en Cu_3Sn . Les intermétalliques possèdent des duretés supérieures à celles de l'alliage SnAgCu. Ces intermétalliques sphériques permettent de renforcer mécaniquement la brasure tout en assurant une cohésion de la structure. Sur la **figure 13**, on remarque aussi une amélioration notable de

la liaison entre les particules SnAgCu. Cette amélioration se traduit par la disparition de certaines limites par rapport aux brasures non vieilles. Il apparaît que le frittage reprend à la température de traitement conduisant à un produit plus densifié.

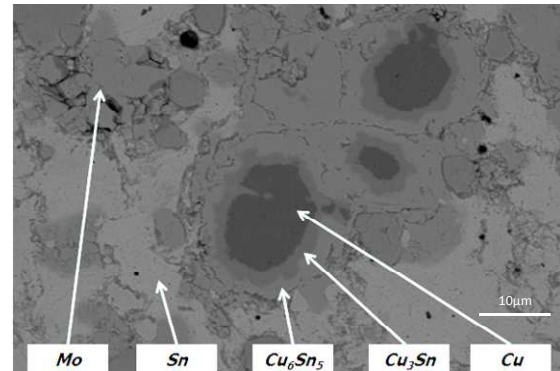


Fig. 13: SEM micrographs of aged SnAgCu-Mo-Cu composite solders (200°C / 24h)

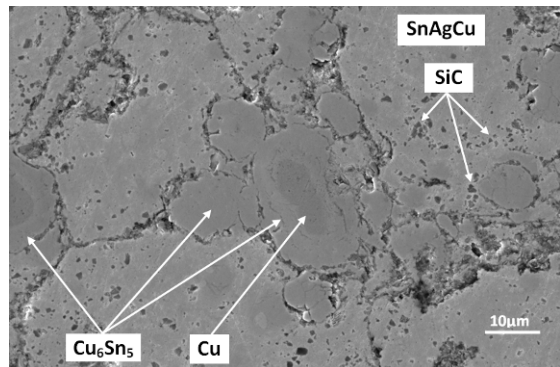


Fig. 14: SEM micrographs of SnAgCu-SiC-Cu composite solders (200°C / 24h)

En comparant les micrographies des brasures chargées en Mo (**figure 13**) et les brasures chargées en SiC (**figure 14**), on constate qu'on peut distinguer plus facilement les bords des particules dans le deuxième composite. Il apparaît encore que le cuivre disparaît plus lentement dans le premier cas que le deuxième. On peut en déduire donc que les mécanismes de diffusion sont différents pour les deux composites bien que ces derniers aient été traités simultanément et que la fraction de cuivre y est identique. Deux hypothèses sont proposées :

- la première hypothèse est liée à la taille de la surface d'échange entre les particules cuivreuses et la matrice,
- la deuxième hypothèse concerne la diffusion volumique et la diffusion surfacique.

Pour la première hypothèse, le SiC qui se localise aux limites des particules, comme précédemment montré, réduit la surface d'échange entre le cuivre et l'étain. Par conséquent, le flux d'atomes est limité dans les deux sens.

Pour la deuxième hypothèse, la présence de SiC entre les particules de cuivre et les particules d'SnAgCu peut empêcher la diffusion volumique. En effet, l'étain est obligé de parcourir la surface des particules SiC avant de parvenir au cuivre. En l'absence quasi-totale du contact Cu-Sn, la diffusion volumique ne peut pas se développer.

7. Conclusion

Les brasures architecturées ainsi développées proposent des solutions et des alternatives pour à la fois réduire le coefficient de dilatation thermique et assurer le contrôle de l'évolution microstructurale en vieillissement.

La matrice est un alliage sans plomb, répondant ainsi aux directives environnementales, et le renfort est constitué d'un matériau réfractaire dit MLCTE. Le renfort permet d'accroître les propriétés mécaniques et de dilatabilité de la brasure. Ce renfort réduit son coefficient de dilatation thermique, améliore sa résistance mécanique et limite les espaces physiques des intermétalliques. Des particules de cuivre sont également introduites afin que la microstructure adopte la formation d'intermétalliques de forme sphérique.

Les caractérisations microscopiques à l'aide d'un MEB ont montré une distribution homogène du renfort au sein de la matrice SnAgCu. La porosité mesurée par traitement d'image est inférieure à 4%, ce qui signifie une densification améliorée des comprimés. De plus, les brasures composites présentent une dureté supérieure à celle des brasures conventionnelles.

Les mesures ont montré une dilatabilité réduite des brasures composites. En fonction de taux de charge, ces brasures peuvent présenter un coefficient de dilatation thermique compris entre 7 et $14.10^{-6}/K$.

Le traitement thermique de vieillissement réalisé à 200°C pendant 24 heures montre une amélioration de la densification des matériaux frittés. Il conduit également à une transformation partielle des particules de

cuivre en intermétalliques Sn_5Cu_6 et Cu_3Sn comme prévu au stade de conception. Le cuivre se transforme alors en un renfort solide et dur au sein du matériau. L'adhérence est assurée suite à une réaction métallurgique activée par la diffusion.

Les observations microscopiques ont également révélé la neutralité chimique des renforts utilisés (Mo et SiC). Ces derniers conservent leurs formes initiales et n'engendrent aucune évolution structurale de la brasure. Le SiC et le Mo servent uniquement à réduire la dilatabilité thermique, à limiter les espaces physiques des intermétalliques qui se développent sous formes d'aiguilles et à accroître les propriétés mécaniques.

8. Remerciement

Les auteurs remercient les partenaires ; Armines et MOV'EO MENKAR pour leur support et leur collaboration. De même, nous remercions la société Inventec, groupe Dehon pour la fourniture de la poudre de brasage et pour leurs conseils.

9. Bibliographie

- [1] GUO, F.: *Composite lead-free electronic solders. Materials in Electronics* 18 (2007), pp. 129/145
- [2] FOUASSIER O.: *Brasure composite sans plomb ; de la conception à la caractérisation. Thèse Université de Bordeaux I, (2001).*
- [3] HO, C.T., CHUNG, D.D.L.: *Carbon fiber reinforced tin-lead alloy as a low thermal expansion solder perform. Journal of Material Research*, 5 (1990), no. 6, pp.1266/1270.
- [4] HO, C.E., YANG, S.C., KAO, C.R.: *Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders. Materials in Electronics* 18 (2007), pp. 155/174.
- [5] MEI, Z., SUNWOO, A.J., MORRIS, J.W.: *Analysis of low-temperature intermetallic growth in copper-tin diffusion couples, Metallurgical Transactions* 23A (1992), pp. 857/864.
- [6] GUO, C.G., SASTRY, S.M.L., JERINA, K.L.: *Creep-fatigue life prediction of in situ composite solders. Metallurgical and Materials Transactions* 26 (1995), pp.3265/75.
- [7] WU, C.M.L., WONG, Y.W.: *Rare-earth additions to lead-free electronic solders. Materials in Electronics* 18 (2007), pp. 77/91.
- [8] GUE, C.G., SASTRY, S.M.L., JERINA: *Tensile and Creep properties of In-Situ Composite Solders. in 1st Int'l Conf. on Microstructural and Mechanical Properties of*

Aging Materials- The Minerals, Metals and Materials Society (1993), pp. 409/15.

[9] CHEN S.W., WANG, C.H., LIN, S.K., CHIU, C.N.: *Phase diagrams of Pb-Free Solders and their Related Materials Systems. Materials in Electronics 18 (2007), pp. 19/37.*

[10] SIGELKO, J., CHOI, S., SUBRAMANIAN, K.N., LUCAS, J.P.: *The effect of small additions of copper on the aging kinetics of the intermetallic layer and intermetallic particles of eutectic tin-silver solder joints., Journal of Electronic Materials 29 (2000), no. 11, pp. 1307/11.*

[11] LEE, J.H., PARK, D.J., HEO, J.H., LEE, Y.H., SHIN, D.H., KIM, Y.S.: *Reflow characteristic of Sn-Ag matrix in-situ composite solders. Scripta Materialia 42 (2000), pp. 827/31.*