



HAL
open science

Rôle des paramètres d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres

Guillaume Lacombe

► **To cite this version:**

Guillaume Lacombe. Rôle des paramètres d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14333 . tel-00681508

HAL Id: tel-00681508

<https://theses.hal.science/tel-00681508v1>

Submitted on 21 Mar 2012

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Guillaume LACOMBE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Rôle des paramètres d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres : études théoriques et expérimentales

Directeurs de recherche : M. Jean-François SILVAIN et M. Jean-Marc HEINTZ

Soutenance prévue le vendredi 28 Octobre 2011 à 10h

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. Anne JOULAIN, Maître de conférences HDR, Phymat Institut P', Université de Poitiers	Rapporteur
M. Christophe LAURENT, Professeur, Institut Carnot CIRIMAT, Université de Toulouse 3	Rapporteur
M. Claude DELMAS, Directeur de recherche CNRS, Directeur de l'ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. Jean-Luc BATTAGLIA, Professeur, Laboratoire TREFLE, Université de Bordeaux 1	Examineur
M. Jean-Luc DIOT, Responsable recherche et développement, Novapack, Vezeronce-Curtin	Examineur
M. Jacques SALAT, Ingénieur thermicien, Safran Hispano-Suiza, Moissy Cramayel	Examineur
M. Jean-François SILVAIN, Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
M. Jean-Marc HEINTZ, Professeur, ICMCB, ENSCBP, Université de Bordeaux 1	Directeur de thèse

Université Bordeaux 1

Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

Ma thèse s'est déroulée principalement à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dont Monsieur Claude Delmas est le directeur et que je souhaite remercier en premier lieu pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire ainsi que pour la présidence de mon jury.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail : Madame Anne Joulain, Maître de conférences (HDR) au Phymat à l'Université de Poitiers et Monsieur Christophe Laurent, Professeur à l'Institut Carnot au CIRIMAT à Toulouse pour avoir été mes rapporteurs et m'avoir donné des conseils avisés pour une meilleure présentation de mon manuscrit. Je remercie également Messieurs Jean-Luc Battaglia, Professeur au Laboratoire TREFLE à l'Université Bordeaux 1 et Jacques Salat, Ingénieur thermicien à Safran Hispano-Suiza, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie Monsieur Jean-Luc Diot, responsable R&D à Novapack et membre du jury lors de ma soutenance pour me permettre de continuer ma route au sein de la société Novapack dans le développement de nouveaux matériaux.

Un grand merci à mes directeurs de thèse Jean-François Silvain et Jean-Marc Heintz que je me permets de citer sans grade car non seulement les encadrants, je tiens à remercier les personnes que j'ai côtoyé pendant ces 3 années (et bien plus !). J'ai découvert le monde de composites et des céramiques grâce à eux et ce fut une grande fierté d'avoir pu contribuer à leur travail à ma modeste échelle.

Mes remerciements vont jusqu'à Melbourne University pour le Professeur Kenong Xia (and his fabulous team : Shouqie, Daniel, Morgan...) sans qui je n'aurais pu réaliser une partie de ces travaux, et en particulier la partie sur l'ECAP, dans un merveilleux pays qu'il me tarde de retrouver pour en admirer l'immensité dans un environnement paisible.

Je remercie également les membres du groupe 4 dont Mario et Cathy pour leur gentillesse permanente. Également les spécialistes dans leur domaine, sans qui il serait difficile d'obtenir des résultats fiables, pour m'avoir aiguillé sur des caractérisations plus complexes les unes que les autres : les membres du Cecama : Michel et Christine; Elisabeth Sellier pour m'avoir formé à la microscopie électronique et Michel Couzi (pour son aide précieuse sur la spectroscopie Raman).

Le personnel de l'ICMCB toujours de bonne humeur et d'une aide précieuse: Carole, les gestionnaires Gérard et Christine, Rodolphe, Bertrand, Eric, Sandrine, Angéline, Lydia, l'infra en général, Sandrine et Stéphane qui sait toujours où se trouve le livre pour répondre à "la" question et sans qui la partie documentation ne serait pas aussi complète.

Je tiens à adresser un petit mot de remerciement à la bonne équipe du groupe Fluor qui m'a sportivement aidé pour m'aérer la tête : Etienne, Manuel, Romain, Nicolas et bien d'autres tels qu'Olivier et Annelise pour leur soutien sportif et moral.

Un grand merci à mes collègues de bureau dont certains sont devenus des amis qui m'ont soutenu et avec qui j'ai toujours travaillé dans une excellente ambiance, dans le désordre : Valérie, Amélie, Cécile, Marion, Marianne, Erwan, Nicolas, Matthieu, Philippe, Pierrick, Baptiste, Guy-Marie, Maxime, Greg H., Greg L., Thomas et les extérieurs au groupe qui se sont greffés à nos rassemblements Lionel, Kévin.

Je remercie mes amis de tous les jours, ceux que je vois souvent toujours avec plaisir : Arnaud, Stéphanie, Jérôme, Johanne, Jessica ; ceux que je ne vois pas assez souvent : les sport-ét nîmois, Ingrid, Annabelle et tant d'autres

Enfin, merci à mes parents, Vincent et Charlotte pour leur soutien sans faille et que j'ai la chance d'avoir tout le temps à mes côtés même éloignés.

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Situation du sujet et travaux d'études préliminaires.....	3
Avant-propos.....	3
I-Electronique de puissance.....	4
I-1-Généralités.....	4
I-2-Packaging.....	4
I-3-Structure d'un module d'électronique de puissance.....	5
I-4-Evolution.....	11
I-5-Faiblesses des systèmes.....	12
I-6-Simulation thermomécanique des contraintes induites dans un module d'électronique de puissance pendant son utilisation.....	15
II-Dissipation thermique.....	22
II-1-Principe.....	22
II-2-Flux de chaleur.....	23
III-Solutions envisagées.....	25
IV-Conclusion.....	26
Table des figures.....	27
Table des tableaux.....	29
Bibliographie.....	31
Chapitre 2 : Mise en forme d'un drain thermique adaptatif composite à matrice métallique.....	33
I-Les matériaux composites à matrices métalliques.....	33
I-1-Définition générale d'un matériau composite.....	33
I-2-Les matériaux composites à matrice métallique pour application thermique.....	34
I-3-Propriétés thermiques attendues des matériaux composites Cu/C.....	50
I-4-Conclusion.....	51
II-Mise en forme des matériaux composites par métallurgie des poudres.....	51
II-1-Métallurgie des poudres.....	51
II-2-Frittage sous charge par induction.....	52
II-3-Déformation Plastique Sévère (DPS).....	61
III-Extrusion de matériaux composites densifiés.....	69
III-1-Extrusion des composites.....	70
IV-Evolutions des propriétés des propriétés thermiques.....	74
IV-1-Le coefficient de dilatation thermique ou CTE.....	74
IV-2-Analyse de diffusivité thermique (ADT).....	80

IV-3-Analyses EBSD et conséquences microstructurales de chaque méthode d'élaboration.....	85
V-Conclusion générale.....	96
Table des figures.....	97
Table des tableaux.....	101
Bibliographie.....	103
Chapitre 3 : Méthode de report d'un DBC sur un drain thermique composite à l'aide d'un métal d'apport déposé par voie électrolytique.....	109
I-Assemblage de métaux.....	109
I-1-Techniques d'assemblage.....	109
I-2-Simulations de systèmes sans joints de brasure.....	110
II-Choix du(des) métal(-aux) et du procédé de métallisation envisagé.....	111
II-1-Etude de la solution d'un joint à base étain.....	112
II-2-Etude de la solution d'un joint à base or.....	116
II-3-Etat des films électrolytiques.....	119
II-4-Conclusion.....	121
II-5-Transfert de masse, diffusion et transport des espèces.....	121
II-6-Conclusion.....	128
III-Elaboration de nouveaux joints élaborés par la technique de report direct.....	129
III-1-Dispositif expérimental de report direct.....	129
IV-Caractérisation de nouveau joints élaborés par la technique de report direct.....	132
IV-1-Caractérisation microstructurale.....	142
IV-2-Tests d'adhésion mécanique.....	151
V-Conclusion.....	151
Table des figures.....	152
Table des tableaux.....	154
Bibliographie.....	155
Conclusion générale.....	159

Introduction

La gestion de l'énergie électrique est une des principales problématiques technologiques actuelles. Les pertes observées dans les zones de stockage ainsi qu'au cours de l'acheminement de l'énergie électrique sont des points décisifs dans de nombreux domaines et, afin d'augmenter le rendement énergétique, les développements actuels font état d'une vitesse d'exécution induisant des intensités de courants et des tensions élevées. Dans les domaines tels que le ferroviaire, l'avionique ou l'automobile, l'information transite par des modules de puissance qui présentent d'excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques.

Depuis la découverte et l'exploitation des technologies à semi-conducteurs qui est considérée comme le début réel de l'électronique de puissance dans les années 50, la miniaturisation des systèmes électroniques à hautes performances n'a eu de cesse de régir l'évolution des modules dans l'électronique de puissance.

Ces modules ont une bonne maturité technologique qui n'empêche cependant pas leurs défaillances dues à la manière d'assembler les différents matériaux (technique de brasure) et aux propriétés des matériaux eux-mêmes (température de fonctionnement de la puce en silicium, substrat céramique isolant). Ces défaillances sont principalement la cause des contraintes thermomécaniques générées par les comportements différents des matériaux composant le module de puissance au cours des cycles de fonctionnement. Les variations de température brutales durant les cycles ON/OFF à hautes fréquences provoquent des cycles de dilatation-contraction des matériaux qui réagissent de manière différente en fonction de leur composition. Ces évolutions seront étudiées dans le Chapitre 1 et les modes de défaillance recensés d'après une étude bibliographique mise en relation avec une simulation d'un module de puissance standard qui serviront de base d'étude pour mettre en évidence les améliorations possibles et les solutions à envisager pour parer à ces faiblesses.

Dans le cadre d'un projet FNRAE (Fondation de Recherche pour l'Aéronautique et l'Espace) intitulé THERMONC et en collaboration avec les laboratoires CIRIMAT et LET et les industriels Thermidrain et Hispano-Suiza, il nous est demandé d'améliorer l'efficacité thermique et la fiabilité de systèmes d'électroniques de puissance en proposant un nouveau système de dissipation de chaleur. Le but du travail présenté est, dans un premier temps, de développer un drain thermique performant et capable de s'adapter à tout type de substrat céramique au niveau du coefficient de dilatation thermique linéique (CTE). Dans un deuxième temps, les joints de brasure qui composent le module de puissance devront être substitués pour obtenir un module multicouche avec une fiabilité accrue lors de son fonctionnement. Les joints de brasure ciblés sont ceux des parties inférieures des substrats céramiques qui permettent un lien, à la fois mécanique et thermique, entre la partie supérieure des substrats et le drain thermique.

Le deuxième chapitre présentera une solution de drain thermique composite à matrice métallique pour avoir des CTE variables en fonction des taux des différents éléments qui le composent. Il nous sera possible de fabriquer nos composites à l'aide de différents procédés pour créer des propriétés thermiques anisotropes qui seront déterminantes pour que le drain thermique joue un rôle important dans la répartition surfacique de la chaleur afin de répartir les contraintes thermomécaniques à l'interface avec la partie supérieure du module. Les composites obtenus seront testés thermomécaniquement pour déterminer leurs aptitudes à conduire la chaleur ainsi que de se déformer en fonction de la température. Le module de référence est composé d'un DBC avec une céramique en alumine qui servira de valeur à atteindre en terme de CTE pour nos composites.

Le troisième chapitre présentera une nouvelle méthode d'assemblage reposant sur la formation d'une liaison chimique entre les deux parties à assembler à l'aide d'un film métallique déposé sur les surfaces du DBC et du drain thermique. Nous travaillerons sur un procédé le plus simple possible au moyen d'une diffusion entre les espèces en présence (le cuivre des substrats et les métaux choisis que sont l'étain et l'or). Nous déterminerons les forces d'adhésion et le ou les composé(-s) formé(-s) qui permet(-tent) la liaison entre le drain thermique et le DBC en validant les hypothèses par l'expérimentation.



Avant-propos

L'énergie électrique fut une découverte ô combien importante au vue de son utilisation actuelle (qui passe quasiment inaperçue sauf en cas de disfonctionnement générant une panne...).

L'électrotechnique est, au sens propre, l'étude des applications techniques de l'électricité; on la considère à la fois comme une science et une technologie. En France on a pour habitude de l'appeler Génie Électrique et de réserver ce terme pour les applications utilisant une énergie et non un signal électrique. Elle regroupe la production, le transport, la distribution, le traitement, la gestion, l'utilisation et la transformation de l'énergie électrique.

Cependant nous la connaissons la plupart du temps sous son aspect domestique. En effet, sa distribution (industrielle ou publique) se fait sous tension faible (220 V ou 380V) pour des raisons de sécurité et de facilité d'emploi. Au contraire, le transport de l'énergie électrique se fait sous tension très élevée pour éviter des pertes par effet Joule provenant du courant de ligne. Ces deux aspects opposés appellent l'utilisation de transformateur capable de convertir l'énergie électrique (U, I) tout en la consommant le moins possible. La partie de l'électrotechnique qui traite cette problématique est appelée électronique de puissance ou "électronique de conversion d'énergie" et a à peine 50 ans.

I- Electronique de puissance

I-1- Généralités

L'électronique de puissance doit donc assurer la conversion de l'énergie électrique dite statique pour l'adapter selon son utilisation. Les optimisations clés dans ce domaine sont une meilleure gestion de l'électricité (transport et distribution) et une réduction des dimensions/masses des systèmes utilisés. Les convertisseurs statiques sont des dispositifs qui transforment de l'énergie électrique disponible en une forme appropriée à l'alimentation d'une charge. Ces convertisseurs sont constitués d'éléments à dissipation minimale tel que des semi-conducteurs fonctionnant en interrupteur, des inductances, des condensateurs et des transformateurs. Ils sont de différents types selon la source énergétique (alternative, continue, fréquence...). Ce fonctionnement en commutation, interrupteur ouvert (résistance nulle, tension aux bornes nulles)-interrupteur fermé (résistance infinie, courant traversant nul), ne dissipe aucune énergie en théorie. Cependant les pertes sont de l'ordre de 2 à 10 %.

La conversion d'énergie nécessite un rendement optimal car :

- Si les pertes sont trop importantes, il sera impossible de les dissiper (points chauds).
- Le coût des dissipateurs thermiques est relativement important.
- La fiabilité d'un système et des composants qui le constituent diminue quand la température de fonctionnement augmente.
- Le bilan économique doit toujours être équilibré.

(Remarque : l'électronique de puissance utilise essentiellement des semi-conducteurs fonctionnant en régime de commutation, des inductances et des condensateurs alors que l'électronique analogique utilise des semi-conducteurs fonctionnant en régime linéaire, des résistances, des condensateurs et peu d'inductance.)

I-2- Packaging

Stocker ou traiter de l'information d'un point de vue électronique demande des interconnexions diverses et complexes faisant intervenir plusieurs domaines tels que la mécanique, la statistique, la science des matériaux et l'électronique. L'interaction de ces domaines donne naissance à des assemblages qui doivent être optimisés afin d'obtenir des boîtiers capables de traiter l'information de manière rapide et fiable : il s'agit du packaging. Ici, un "assemblage" est un terme général désignant une combinaison de plusieurs matériaux avec des continuités (ou liaisons) électriques, mécaniques et thermiques. Le packaging traite également de l'environnement du ou des système(s) pour assurer une durée de vie maximale. Ainsi, le packaging doit garantir la protection chimique, mécanique et au rayonnement. Enfin, même si l'étude scientifique se termine avec ces paramètres, il faudra déterminer le coût des assemblages pour l'offre commerciale. Le coût va dépendre de l'application directe du système en termes de quantité et de types d'utilisateurs touchés. Dans le domaine du grand public (télécommunications par exemple), la répartition des coûts sera très différente de celle du militaire ou de l'aéronautique. C'est dans ces domaines que les prix deviennent très élevés du fait de la haute fiabilité demandée et des petites séries produites.

I-3- Structure d'un module d'électronique de puissance

Les composants de puissance à semi-conducteur sont apparus depuis plus d'une cinquantaine d'année et, de nos jours, nous arrivons à la limite des propriétés du matériau en terme de densité de puissance qui le traverse (supérieure à 100 W/cm²).

Un convertisseur se compose de plusieurs modules connectés les uns aux autres acheminant un signal électrique de grande puissance. Nous ne différencierons pas dans cette étude les composants discrets (une puce par boîtier) des modules de puissance (plusieurs puces reliées en série ou en parallèle) car les problèmes thermiques sont relativement similaires. Ces modules sont stratifiés selon un ordre précis liés aux valeurs de courant élevées et aux fréquences élevées d'utilisation. Un schéma simple d'un module de puissance est présenté en Figure 1.

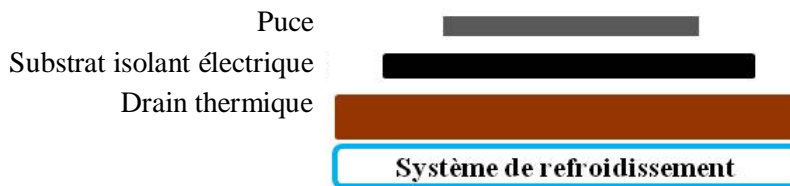


Figure 1 : Schéma des différentes couches d'un module en électronique de puissance

Ce schéma simpliste respecte l'architecture de tout système électronique, c'est-à-dire une puce qui réalise des calculs et délivre de l'information électrique créant un échauffement en son sein, un isolant électrique préservant l'information dans la partie supérieure du module et un système de refroidissement qui évacue la chaleur du système. L'élément de refroidissement est relié au reste de l'assemblage par un drain thermique qui doit accélérer l'évacuation de la chaleur vers l'extérieur du module pour éviter toute détérioration.

Le tout peut être incorporé dans un boîtier qui va servir de support d'interconnexion. Les boîtiers sont censés protéger le circuit intégré, réaliser la connexion électrique et avoir une fonction d'évacuation de la chaleur générée par le circuit intégré. Un schéma complet d'un module de puissance est présenté en Figure 2. Il est important de comprendre les rôles de chaque niveau du module afin d'optimiser les matériaux utilisés.

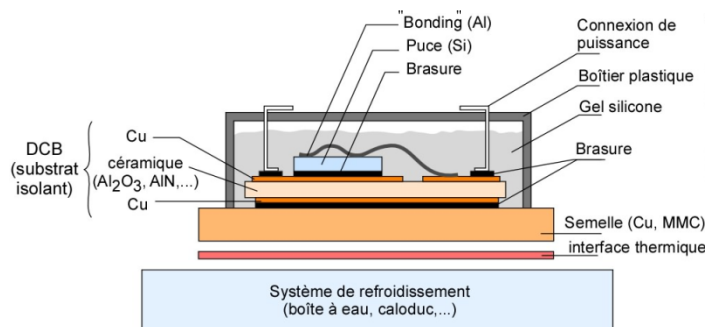


Figure 2 : Schéma de la structure stratifiée d'un module de puissance

I-3-a- Le circuit intégré ou puce semiconductrice

Ce sont les éléments actifs du module de puissance par lesquels transite l'information à traiter. Elles sont principalement en silicium dont la limite haute température d'utilisation est voisine de 150°C pour les applications hautes tensions et de 250°C pour les basses tensions. Au-delà, le matériau perd ses

propriétés et le phénomène de court-circuit devient la principale cause de défaillance. Chaque puce a, en général, deux métallisations (surface supérieure et surface inférieure) de part et d'autre du silicium pour assurer le brasage de la puce et les connexions externes supérieures. Une passivation est rajoutée sur la face supérieure de la puce pour réduire les courants de fuite en surface.

Un assemblage électronique est une multitude de composants qu'il faut relier par des supports d'interconnexions à l'aide de procédés d'assemblage et dont les pièces maîtresses sont les circuits intégrés. L'évolution du packaging est directement liée à l'augmentation de la puissance et de la complexité des circuits intégrés (wafers de silicium plus de 30 cm de diamètre, voir Figure 3).

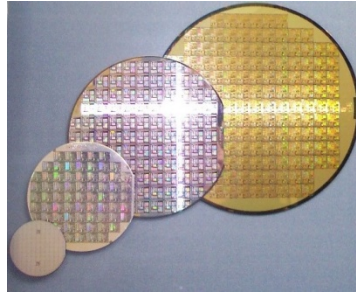


Figure 3 : Photographie de différentes plaques de silicium ou "wafers"

Le circuit intégré est lui-même un support d'interconnexion car il met en relation des millions de transistors. Les puces de puissance (diodes, MOSFET, IGBT, thyristor...) ont une structure dite verticale où les deux surfaces supérieure et inférieure jouent un rôle électrique car la différence de potentiel est appliquée à travers l'épaisseur de la puce. D'un point de vue packaging, il faudra que l'attache de la partie inférieure de la puce assure, en plus du refroidissement et de la tenue mécanique, la connexion électrique.

I-3-b- Les substrats diélectriques

Le substrat diélectrique a deux fonctions principales : il supporte les pistes conductrices (en cuivre principalement) et assure également l'isolation électrique entre les puces semi-conductrices et les systèmes de refroidissement. La continuité du signal électrique est préservée par une métallisation du substrat sur la face supérieure alors que la face inférieure est elle aussi métallisée pour plusieurs raisons différentes : assurer une symétrie du système par rapport à l'axe horizontal centré sur le la céramique, contribuer à une diffusion de chaleur surfacique et, enfin, faciliter le brasage du substrat céramique. On regroupe en général les supports en deux classes :

Les substrats organiques : il s'agit de verre-époxyde (fibres de verre noyées dans une résine) ou un matériau non-tramé tels que du polytétrafluoroéthylène (Téflon) ou du polyimide (Kapton) qui résistent mieux à la contrainte et à la chaleur. Les lignes conductrices en cuivre sont gravées chimiquement ($e = 30 \mu\text{m}$) sur la feuille de verre-époxyde ($e = 200 \mu\text{m}$). Plusieurs feuilles sont ensuite compressées à chaud pour obtenir un substrat. Ces circuits imprimés classiques ont donc des propriétés bien spécifiques : mauvais conducteurs de chaleur, ils possèdent une constante diélectrique basse ($\epsilon_r = 4$) ce qui favorise l'intégrité du signal mais ils se dilatent de manière plus importante (coefficient de dilatation thermique ou *Coefficient of Thermal Expansion* (CTE) dans le cas d'un circuit polyimide de l'ordre de : $\text{CTE} = 35.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que le circuit intégré.

Les substrats céramiques : les lignes conductrices sont réalisées par sérigraphie (encre conductrice à base de poudre métallique, de diamètre 10 μm , qui est incorporée dans une phase organique et déposée sur la céramique). Pendant le frittage de l'encre sérigraphiée (en phase solide) la phase organique va s'évaporer et les grains métalliques vont coalescer (multi ou co-cuissons). Il est très difficile de percer les supports céramiques pour élaborer des trous métallisés ; donc on ne pourra pas utiliser des boîtiers à broches avec ce type de substrat. Ils ont les caractéristiques suivantes :

- Conductivité thermique supérieure à celles des substrats organiques,
- CTE mieux adapté aux dilatations des autres composants,
- Hermétiques,
- Fragiles,
- Constante diélectrique élevée ($\epsilon_r = 7$ à 10) ce qui peut perturber l'intégrité du signal électrique.

Les supports d'interconnexion céramiques sont utilisés pour des systèmes requérant une grande fiabilité. Le substrat doit assurer l'extraction des calories et harmoniser le CTE de la ou des puce(s) vers les zones de refroidissement.

Dans l'application "électronique de puissance", seuls les substrats céramiques sont utilisés. Plusieurs substrats sont commercialisés : les SMU (Substrat Métallique Isolé), les DBC (*Direct Bonding Copper*) et les substrats céramiques brasés. Ces deux dernières catégories sont les plus répandues du fait de leurs excellentes tenues mécaniques et leur bonne aptitude à conduire la chaleur (conductivité thermique (k)) (cf. Tableau 1).

	DBC		SMU	
	Al ₂ O ₃ (96%)	AlN	Si ₃ N ₄	BeO
<i>CTE ($10^{-6} K^{-1}$)</i>	7,1	4,5	2,7	7,2
<i>k (W/m.K)</i>	20-30	170	60	250
<i>Contrainte maximale à la flexion (MPa)</i>	350	400	850	200
<i>Constante diélectrique [ANC2010]</i>	9-9,5	8,6	10,3	6,7

Tableau 1: Propriétés physiques des céramiques isolantes à température ambiante [DUP2006]

Le **DBC** est une plaque céramique (Al₂O₃, Si₃N₄, AlN) sur laquelle des métallisations de cuivre sont reportées de part et d'autre [SCH2003] comme indiquée sur la Figure 4.

Le procédé de formation DBC utilisant l'alumine est breveté. Il consiste dans un premier temps, en une oxydation de la surface de métallisation en cuivre qui est ensuite mise en contact avec l'alumine à une température proche de la fusion des films métalliques (entre 1065 et 1080°C). A ces températures une liaison chimique très forte est ainsi formée avec l'eutectique Cu-O qui mouille l'alumine et réagit avec elle formant une phase spinelle CuAl₂O₄. Une liaison chimique forte est ainsi créée entre le cuivre et l'alumine. La couche CuAl₂O₄ étant isolante thermiquement, il est nécessaire de trouver un compromis pour avoir une tenue mécanique suffisante tout en préservant la diffusion de la chaleur au travers du DBC. Il est possible de faire des substrats similaires avec des métallisations en aluminium et un substrat en nitrure d'aluminium, on parle dans ce cas de DBA (Direct Bonding Aluminium).

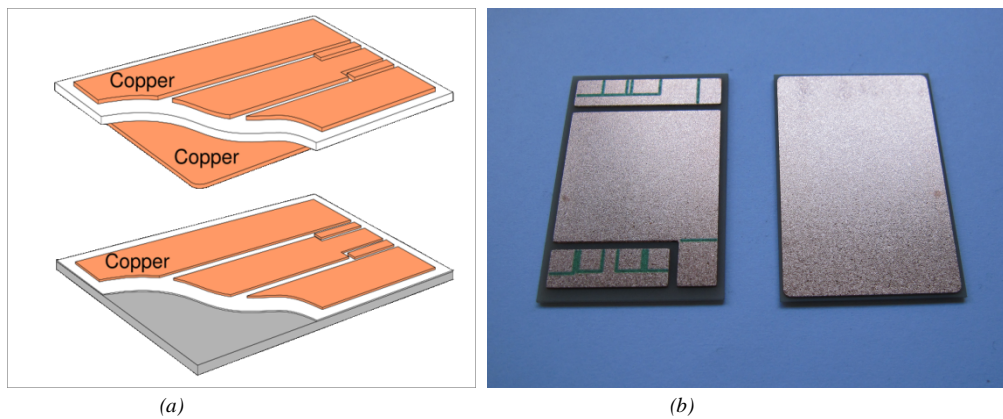


Figure 4 : Schéma de DBC et de DBA (l'aluminium se situe sur la face inférieure du système)(a) et photographie d'un DBC classique (b)

Un autre procédé existe mettant en jeu un métal et une céramique. Il s'agit de la brasure à métal réactif ou AMB (*Active Metal Brasing*) ou encore substrat céramique brasé. Dans cette méthode, un film appelé "film AMB" est intercalé entre le substrat céramique et le film de cuivre. Une augmentation de température jusqu'à celle de la fusion du film AMB et une mise sous pression de l'ensemble permettent de faire réagir par des phénomènes de diffusion le film AMB avec, d'une part le cuivre, et d'autre part le substrat céramique. Il faut noter que, dans la majorité des cas, le substrat céramique est constitué soit d'alumine soit de nitrure d'aluminium.

En général les températures de formation de ce type de liaison sont très élevées pour avoir une bonne mouillabilité entre les métallisations de cuivre et le substrat céramique et obtenir une liaison chimique céramique-métal optimale. La composition des AMB est complexe. En effet, une première phase est composée de cuivre et/ou d'alliages binaires (Ag-Cu, Sn-Cu...) qui assure la tenue mécanique de la brasure tandis qu'une deuxième phase dite "métal actif" permet d'optimiser la mouillabilité de la brasure liquide ainsi que la formation d'une liaison chimique avec la céramique. Les métaux actifs les plus courants sont le titane [NAK1990][MAN2006], le chrome [ZHA2002] et, dans une moindre mesure, le vanadium qui peut être également associé au chrome [XIO2007].

Lors de la brasure, réalisée à haute température ($800 < T < 1300^{\circ}\text{C}$), le métal dit actif va diffuser vers la céramique et ainsi permettre le mouillage du joint brasé par création d'intermétallique aux interfaces avec la céramique. Cependant, cette "démixtion" au sein de l'alliage formant le joint peut provoquer une fragilisation dans ce dernier, et certains systèmes ternaires (Sn-Cu-Ti) redeviennent binaires (Sn-Cu + Ti). On utilise également l'AMB pour la fabrication de substrats complexes Al_2O_3 et AlN avec métallisation aluminium ou cuivre [JOY2002].

I-3-c- Les brasures

Il s'agit du facteur limitant d'utilisation du boîtier du module de puissance. En effet, les températures de limite d'utilisation sont, pour les brasures basses températures classiques, inférieures 200°C .

La micro-électronique offre plusieurs possibilités techniques d'assemblage telles que le brasage, la thermocompression ou encore l'assemblage à base de colles époxydes chargées. Ces deux dernières techniques n'ont pas leur place dans l'électronique de puissance étant données les températures élevées de fonctionnement. Les différents éléments d'un module de puissance sont assemblés à l'aide de joints de brasure qui vont assurer à la fois la tenue mécanique du système tout en préservant la dissipation du flux de chaleur au travers de ce dernier. Un joint de brasure est constitué d'un matériau d'apport qui va connecter électriquement et mécaniquement les éléments à relier par un procédé jointif passant par une voie liquide. Il ne faut pas confondre la brasure avec la soudure qui consiste à relier directement les

éléments sans ajout d'élément de jonction. Les brasures ont une épaisseur qui varie de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres et ont des compositions variables suivant les propriétés recherchées (tenue mécanique, température d'utilisation...).

Le brasage dit "tendre" est le procédé le plus répandu et représente 95% des mises en forme des brasures dans l'électronique. La brasure tendre s'effectue à une température inférieure à 400°C (à la température de fusion de la brasure) avec formation d'une liaison chimique entre le support et la brasure [TU2003].

Cette technique nécessite l'apport d'un flux dans lequel sont mélangées les poudres de brasages. Il contient généralement un acide qui permet de décaper la couche d'oxyde résiduelle du substrat et qui abaisse également les énergies de surfaces en mouillant la ou les surfaces à braser. Enfin il protège les éléments de l'oxydation potentielle durant la formation de la liaison chimique en température. Dans les pâtes à braser traditionnelles, l'eutectique étain-plomb (63-37) est le plus couramment utilisé du fait de sa faible température de fusion (176°C). Il existe également l'eutectique étain-plomb avec 2% d'argent qui est plus résistant mécaniquement. Des alliages étain plomb (10-90 et 90-10), dont la température de fusion est voisine de 300°C, peuvent être préalablement utilisés avant d'autres joints pour augmenter la réactivité chimique. Enfin les alliages étain-indium sont ceux qui disposent de température de fusion les plus basses.

Le joint de brasure le plus compatible avec les demandes actuelles, et qui possède des propriétés physiques et mécaniques supérieures aux joints de brasure précédemment énoncées, est le ternaire cuivre-argent-étain ou SAC (pour Sn-Ag-Cu). On retrouve également des méthodes de codépositions électrochimiques ayant une composition $\text{Sn}_{3,5}\text{Ag}_{0,8}\text{Cu}$ [JOS2008].

Deux types de brasages industriels existent :

- par piquage : les composants sont directement insérés dans le circuit imprimé et la brasure est insérée dans les trous. Cette technique dite "brasage à la vague" est de moins en moins utilisée.
- le montage en surface (SMT) de composants étudiés pour ce type d'assemblage (Composants Montés en Surface (CMS)). Les composants sont directement posés sur les pistes cuivrées entre lesquels la brasure est intercalée. L'assemblage est obtenu après un traitement thermique par reflux appelé refusion. Le procédé de refusion est simple et très reproductible puisqu'on utilise toujours le même profil de température adapté pour remplir toutes les conditions de mouillage de la brasure.

Une des dernières solutions est l'utilisation de pâtes à braser. La plus utilisée est la pâte d'argent composée de nano poudres incorporées dans un flux organique bien que l'on trouve des pâtes contenant des nanoparticules de SAC [JIA2008]. Après la mise en contact des pièces à assembler par cette pâte d'argent on chauffe l'ensemble pour fritter la poudre d'argent. Les pressions utilisées sont relativement élevées (de l'ordre de 40 MPa) et les adhésions observées par test de cisaillement atteignent des valeurs voisines de 50 MPa [ZHI2002]. Pour comparaison, une valeur moyenne d'adhésion pour une brasure classique Sn-Pb est voisine de 20 MPa.

Les brasures des modules de puissance se font en deux étapes successives :

- le report des puces sur le substrat céramique métallisé,
- le report du substrat sur la semelle.

Il faut donc deux types de joints de brasure différents pour que la brasure de la puce ne repasse pas à l'état liquide durant l'assemblage de la seconde brasure. La différence de température de fusion entre

les deux brasures doit être d'au moins 40°C. De plus, chaque brasure doit avoir une température de fusion supérieure d'au moins 10°C à la température de jonction maximale du module (de 125 à 175°C) et inférieure à la température maximale que peut supporter une puce en silicium (voisine de 150°C).

I-3-d- Le drain thermique ou "semelle"

Comme son nom l'indique le drain thermique assure l'extraction de la chaleur dégagée des parties supérieures du module de puissance vers le système de refroidissement. Il a également un rôle de maintien mécanique pour tout l'assemblage ce qui requiert des propriétés thermiques et mécaniques bien spécifiques selon les constituants reportés sur le drain. Cette partie de la structure est le "tampon mécanique" qui doit avoir les propriétés thermomécaniques les plus proches possibles de celles de la partie supérieure du module de puissance bien que ces propriétés soient antagonistes dans la majeure partie des cas. Les métaux remplissent partiellement ces conditions car leurs CTE sont trop différents de ceux des substrats métallisés qui seront directement brasés sur les semelles. Des associations de matériaux sont développées pour atteindre des CTE inférieurs à ceux des métaux purs tout en conservant une conductivité thermique suffisamment élevée pour une application de dissipation de chaleur (cf. Tableau 2).

Le Tableau 3 présente les propriétés thermiques principales des métaux et des semi-conducteurs utilisés en électronique de puissance.

Matériau	CTE ($10^{-6} K^{-1}$)	Conductivité thermique (W/m.K)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
Al	23,6	220	2,7
Cu	17,8	399	8,96
AlSiC (60% SiC)	6,5 à 9	170 à 200	3
CuW (10 à 20% Cu)	6,5 à 8,3	180 à 200	15,7 à 17
Ni/Fe	5,2	11 à 17	8,1

Tableau 2 : Caractéristiques physiques, à 25°C, des matériaux utilisés pour les semelles à 25°C [MEN2010]

Matériaux	Conductivité thermique (W/m.K)	Capacité thermique massique (J/kg.K)
Argent	428	254
Cuivre	399	380
Or	296	127
Aluminium	220	888
Silicium	146	752

Tableau 3: Conductivités et capacités thermiques d'éléments utilisés en électronique [SMI2004]

I-3-e- Connectiques extérieures

Ces connectiques représentent les liens entre les métallisations des substrats et l'extérieur des boîtiers. Dans les cas de modules de grandes dimensions ces connectiques peuvent relier les substrats métallisés entre eux. La conductivité électrique des connecteurs doit être la plus élevée possible ; le cuivre est donc le matériau privilégié pour créer ces liaisons. Néanmoins le cuivre allié est préféré pour sa mouillabilité supérieure à celle du cuivre pur qui reste insuffisante. Il existe encore une production importante de fils de "bonding" en aluminium malgré leurs CTE élevés.

Pour améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure un traitement de surface peut être appliqué sur les connecteurs. Ce revêtement est réalisé avec des métaux traditionnels de protection tels que le nickel, l'argent, l'or ou l'étain.

Il existe différents types d'assemblage connectique-substrats métallisés que l'on appelle également terminaux. Ces terminaux, reliés généralement par des fils de bonding, peuvent unir aussi bien des métallisations entre elles que les puces en séries avec d'autres puces ou métallisations.

I-4- Evolution

I-4-a- Evolution au niveau des puces semi-conductrices

Les convertisseurs de puissance sont amenés à fonctionner à des températures de plus en plus élevées à destination notamment des industries aéronautique, de forage et militaire. Le Tableau 4 présente les différentes technologies de semi-conducteur, actuelles et futures, pour des applications à hautes températures. L'acronyme SOI désigne la technologie d'une puce en silicium sur un substrat isolant (*Silicium On Insulator*).

Applications électroniques dites haute température	Température ambiante maximale (°C)	Puissance requise (kW)	Technologie actuelle	Technologie future
Automobile				
Contrôle moteur	150	<1	Si et SOI	Si et SOI
Cylindre/échappement	600	<1	-	WBG (SiC)
Suspension/freins	250	>10	Si	WBG (SiC)
Éléments hybrides	150	>10	Si	WBG (SiC)
Turbines				
Capteurs	300-600	<1	Si et SOI	WBG (SiC)
Vérins hydrauliques	150-600	>10	Si et SOI	WBG (SiC)
Aéronautique				
Gestion énergie	150-300	>1-10	Si et SOI	WBG (SiC)
Spatiaux (sondes...)	550	1	-	WBG (SiC)
Industrie hautes temp.	300-600	<1	SOI	SOI et WBG (SiC)
Exploration souterraine				
Pétrole, gaz	300	<1	SOI	SOI et WBG
géothermie	600	<1	-	WBG (SiC)

Tableau 4 : Technologies semi-conducteur disponibles pour diverses applications hautes température [TOU2007]

De nouvelles puces à base de carbure de silicium (SiC), dites à grande bande interdite (appelées aussi WBG), permettent des fonctionnements durables à des températures dépassant les 200°C [TOU2007] (cf. Figure 5). Cependant certaines applications requièrent des besoins de fonctionnement pour des températures de jonctions pouvant atteindre 300 voire 600°C. Les matériaux dits "actifs" pour réaliser ces composants existent mais les moyens de les mettre en forme et leur fiabilité restent à évaluer.

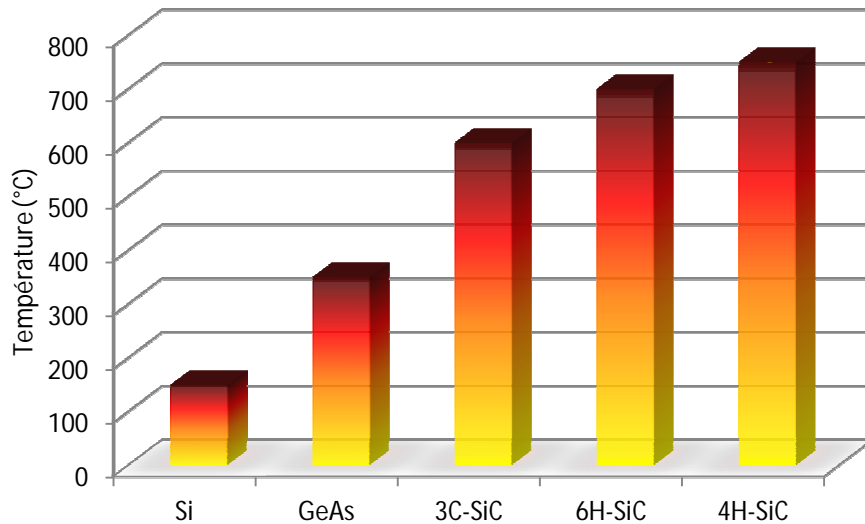


Figure 5 : Graphique représentant les températures limites de fonctionnement de certains matériaux semi-conducteurs pour des applications en électronique de puissance [WON1999]

La manière d'évacuer les flux de chaleur des nouvelles puces est un des principaux enjeux des équipements électroniques à venir et les systèmes de refroidissements se doivent d'avoir une grande efficacité tout en ayant un dimensionnement de plus en plus restreint [ANA2008].

I-4-b- Evolution au niveau des boîtiers

Les composants semi-conducteurs sont encapsulés dans un boîtier pour être facilement intégrés dans les équipements. Cette encapsulation doit obéir à un cahier des charges très strict, le boîtier doit :

- Avoir des connexions électriques à faible résistance.
- Eviter les courants de fuite et les claquages en assurant l'isolation électrique entre les différentes électrodes à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des boîtiers.
- Posséder une faible résistance thermique pour assurer un bon transfert de chaleur entre le composant électronique et l'extérieur.
- Avoir une étanchéité parfaite pour sécuriser les composants de la pollution.
- Présenter de faibles coûts de réalisation et d'utilisation.

Il existe une grande quantité de boîtiers (isolants, non-isolants, simples, plastiques, métalliques) ; nous nous limiterons aux composants sur substrat isolant qui sont utilisés en électronique de puissance.

I-5- Faiblesses des systèmes

Des problèmes thermiques apparaissent lors du refroidissement des composants de puissance. Tout dispositif ne fonctionne correctement que dans un certain domaine de température. Une fois ce domaine dépassé, il existe un risque de dégradation de ses performances due à son vieillissement accéléré ou sa destruction.

Outre le fait de ces limites thermiques d'utilisation, le principal problème réside dans les contraintes thermomécaniques générées lors du fonctionnement cyclique du système. L'origine de ces contraintes vient de la différence de coefficient de dilatation thermique des différents matériaux assemblés les uns

aux les autres qui, durant l'utilisation, obligent les brasures à compenser les déplacements latéraux non uniformes.

I-5-a- Défaillances d'ordre structural

La sollicitation des matériaux à haute fréquence provoque un échauffement de ces derniers. Si l'on additionne un flux de chaleur, il apparaît une zone froide et une zone chaude au sein du même matériau. Ainsi les énergies d'activation de certains mécanismes atomiques sont atteintes et conduisent à la formation de défauts structuraux. Ce phénomène de désordre structural va s'amplifier au fur et à mesure de la sollicitation du matériau.

Au niveau du DBC, les liaisons chimiques étant très fortes entre les métallisations et la céramique au travers la structure spinelle CuAl_2O_4 , la différence de comportement entre le cuivre et l'alumine lors de la sollicitation de la puce va solliciter cette zone comme cela sera démontré dans la partie simulation (voir partie I-6-b-). En plus, les cyclages thermiques de grandes amplitudes provoquent un durcissement structural des métallisations cuivrées qui accentue les contraintes thermomécaniques déjà existantes entre le métal et la céramique. On observe alors le décollement des métallisations du substrat qui peut ensuite engendrer une fissuration dans la céramique (cf. Figure 6).

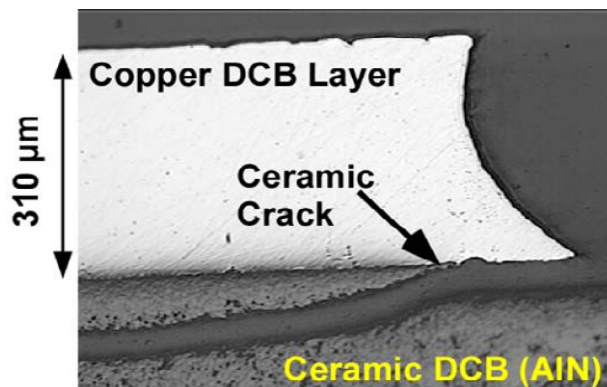


Figure 6: Micrographie électronique en électrons secondaires d'une fracture d'une céramique AlN dans un substrat DBC [PIE2008]

La surface des fils de liaison peut subir une corrosion métallique si cette partie n'est pas protégée de l'atmosphère extérieure (Figure 7). À terme, cette corrosion amène à une cassure du fil de liaison détérioré ce qui a pour effet de modifier l'information et peut alors provoquer de fortes résistances locales et échauffer le système.

Il peut arriver que ces échauffements locaux donnent lieu à une croissance granulaire dans le métal du fil de liaison au sein duquel le taux de contrainte augmente; une déformation plastique apparaît durant le fonctionnement et de la porosité se crée autour des zones changeant de microstructures. Enfin, des fissures se propagent et conduisent à la rupture catastrophique du fil.

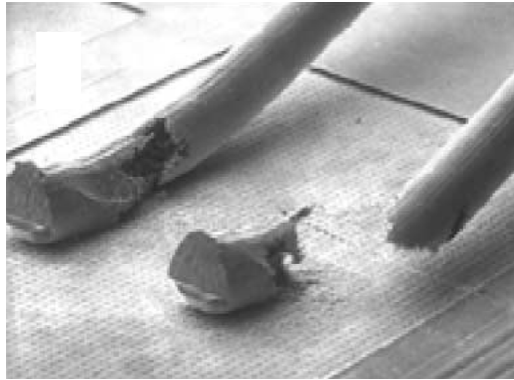


Figure 7: Micrographie électronique en électrons secondaires d'une rupture d'un fil de bonding suite à un phénomène de corrosion [CIA2002]

Une évolution de la composition chimique de certaines zones est possible du fait de la présence d'éléments miscibles qui peuvent former des solutions solides ou des composés définis. En général, cette transformation intervient au niveau des brasures du fait du nombre d'éléments différents qui les composent (deux ou trois en général). La formation d'intermétalliques altère alors les propriétés thermiques dans un premier temps car ils constituent une nouvelle barrière thermique. Dans un deuxième temps, la croissance de ces phases augmente les contraintes internes du fait des différentes structures cristallographiques amenant une inhomogénéité des densités dans une brasure. Ces défauts peuvent jouer le rôle de sites de germination de fissures ou alors peuvent aider à leur propagation comme nous pouvons l'observer sur la Figure 8.

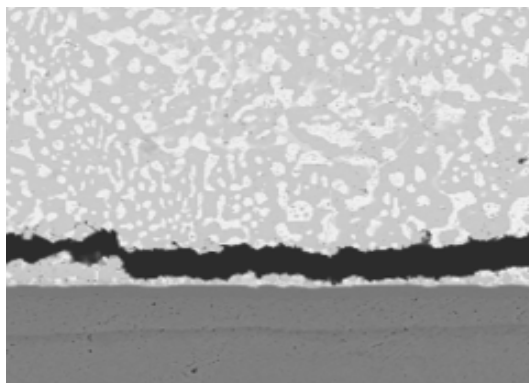


Figure 8 : Micrographie en électrons secondaires d'un joint de brasure AgSn sur un substrat Cu

I-5-b- Défaillances d'ordre mécanique

Les différents CTE des différents matériaux peuvent induire, pendant le fonctionnement des modules de puissance, l'apparition de contraintes thermomécaniques dans les joints de liaison. Plusieurs phénomènes peuvent être observés :

1- Les **fils de liaison** peuvent se désolidariser des substrats et une dégradation du signal transmis est observée (Figure 9). Ce phénomène est d'autant plus important que la différence de dilatation des matériaux est élevée; par exemple, pour des fils de liaison en aluminium directement en contact avec une puce de silicium pure, une fissure se propage dans la zone de liaison suite à une délamination du système [RAM1998]. Pour palier ce phénomène, et pour éviter les surcharges de courant sur un seul fil de liaison qui amènerait sa fusion par effet Joule, plusieurs fils sont montés en parallèle ou des bandes épaisses sont de plus en plus utilisées.

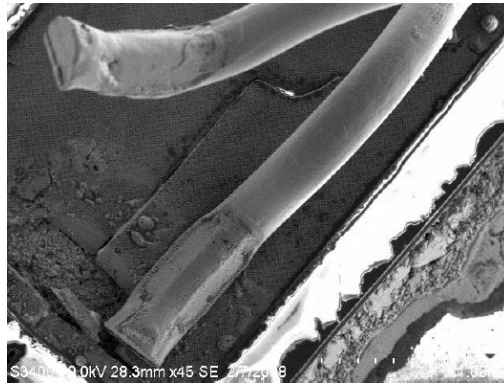


Figure 9 : Micrographie en électrons secondaires d'une "levée de patte" sur une puce

2- De la même manière la **céramique** peut se fissurer du fait de sa sollicitation par les métallisations et entrainer une casse du système. A terme l'isolation électrique n'est plus assurée créant une augmentation de la résistance thermique. La céramique va alors se briser et le système n'aura plus aucun maintien.

3- La fissuration de la **brasure** est un des phénomènes les plus rencontrés. Elle est directement influencée par la formation d'intermétalliques au sein du joint de brasure. Ces intermétalliques sont plus fragiles et vont permettre à une fissure de se propager plus rapidement. Il peut arriver que certains défauts soient présents dès la mise en œuvre des brasures telles que des cavités ou des amorces de fissure pouvant être issues d'une hétérogénéité ou d'une densification défectueuse. Ces défauts vont ensuite s'accroître au fur et à mesure de la sollicitation du joint [SME2008]. La brasure n'assurera plus la tenue du système et les composants vont se désunir. La Figure 10 illustre cette dégradation aussi bien au niveau de la brasure supérieure entre la puce et le substrat céramique, qu'au niveau de la brasure inférieure entre le substrat céramique et la semelle.

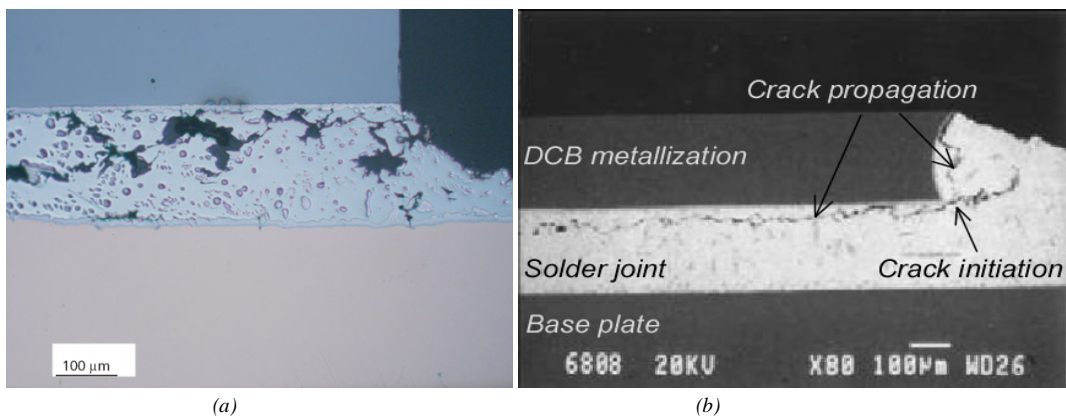


Figure 10: Fissurations de brasures entre la puce (partie haute) et la métallisation du substrat (partie basse) [BUT2010] (a) ainsi qu'entre le DBC et la semelle [PIE2008] (b)

I-6- Simulation thermomécanique des contraintes induites dans un module d'électronique de puissance pendant son utilisation

Pour évaluer ces contraintes thermomécaniques, une simulation est effectuée sur un module d'électronique de puissance classique c'est-à-dire avec la structure décrite en Figure 11. Cette simulation se fait à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics© se basant sur la méthode de calcul par des éléments finis. La géométrie de chacun des constituants du module est discrétisée par un maillage trigonal morcelé définissant ainsi les éléments finis. La résolution d'un algorithme mathématique va permettre d'approcher la solution d'une équation aux dérivées partielles sur le domaine total des

conditions aux limites de la géométrie complète. Cette résolution permet de représenter de manière analytique le comportement dynamique thermique du système.

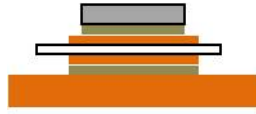


Figure 11 : Schéma d'un module de puissance à une seule puce

La première étape est donc la discrétisation du domaine total en sous-domaines ; on établit ce que l'on appelle le maillage (cf. Figure 12). Ici nous établissons un premier maillage assez fin pour avoir un calcul de tendance. Si le maillage est trop précis ou détaillé alors le calcul prend un temps beaucoup plus important et la convergence des solutions est alors complexe même si la résolution n'en est que plus précise. Pour avoir une solution suffisamment précise avec un maillage très fin, il suffit de restreindre le volume ou les surfaces des géométries sur lesquelles le calcul est appliqué. Ainsi les modules de puissance n'ont pas besoin d'être entièrement représentés et le calcul se fera donc sur un demi-module pour un gain de temps et de précision.

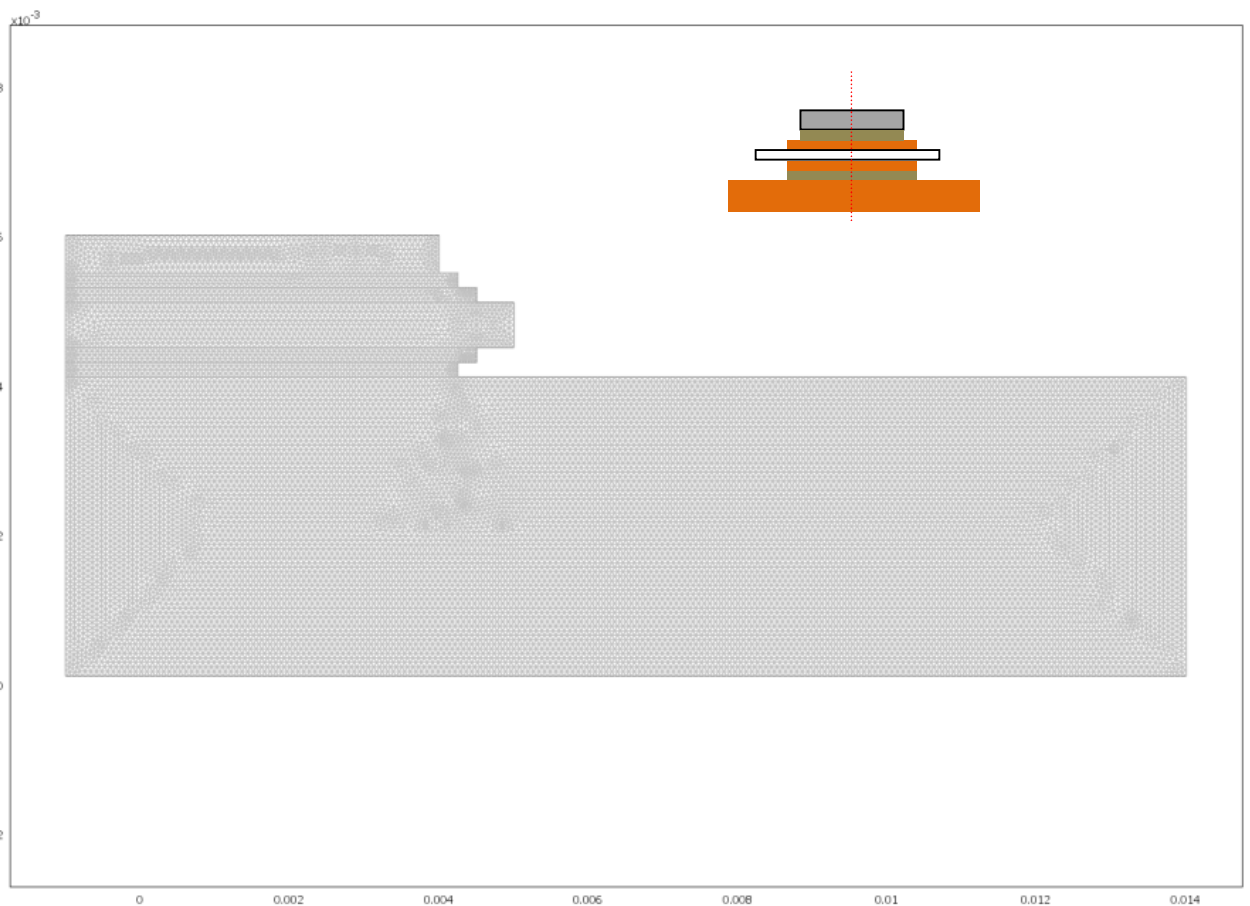


Figure 12: Etape de maillage d'un module de puissance à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®

Les paramètres de chaque matériau que nous utilisons pour la résolution du calcul se trouvent dans la base de données du logiciel et sont présentés dans le Tableau 5, les propriétés sont supposées isotropes pour chaque matériau des différentes couches (Tableau 6).

Matériaux	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	CTE ($10^{-6} K^{-1}$)	k (W/m.K)	Densité
<i>Silicium</i>	131	0,270	4,15	163	2,33
<i>Brasure (SnAgCu)</i>	4,16	0,355	22	70	7,40
<i>Alumine</i>	390	0,254	6,6	35	3,99
<i>Cuivre</i>	110	0,350	17,8	400	8,90

Tableau 5: Propriétés des matériaux qui composent le module de puissance.






	Composant	Matériaux
	Puce	Silicium
	Brasure	SAC (Sn-Ag-Cu)
	substrat	DBC (Cu-Al ₂ O ₃ -Cu)
	Brasure	SAC
	Drain thermique	Cuivre

Tableau 6 : Composition des différentes parties d'un module de puissance

Pour commencer cette étude une puce en silicium est associée à un DBC en alumine avec des pistes conductrices en cuivre, la semelle est en cuivre.

I-6-a- Cartographies de température

La première cartographie présente l'évolution de la température en tout point du système pour une température de puce en fonctionnement voisine de 100°C (cf. Figure 13). On peut ainsi évaluer l'aptitude du montage à diffuser la chaleur et la capacité de dissipation de chaleur de la semelle. D'après la cartographie en température nous pouvons constater que l'extraction de la chaleur se fait plus rapidement en profondeur (ou en volume) qu'en surface. De plus, la chaleur reste concentrée dans la partie haute du module au-dessus du substrat ce qui est un résultat évidemment attendu. La variation de température dans le module, de la partie active vers la semelle, ne dépend que peu du matériau utilisé pour la fabrication de la semelle. En effet, le substrat céramique est l'élément limitant pour le transfert de la chaleur et quelque soit le drain utilisé, on constate qu'il jouera son rôle de dissipateur thermique.

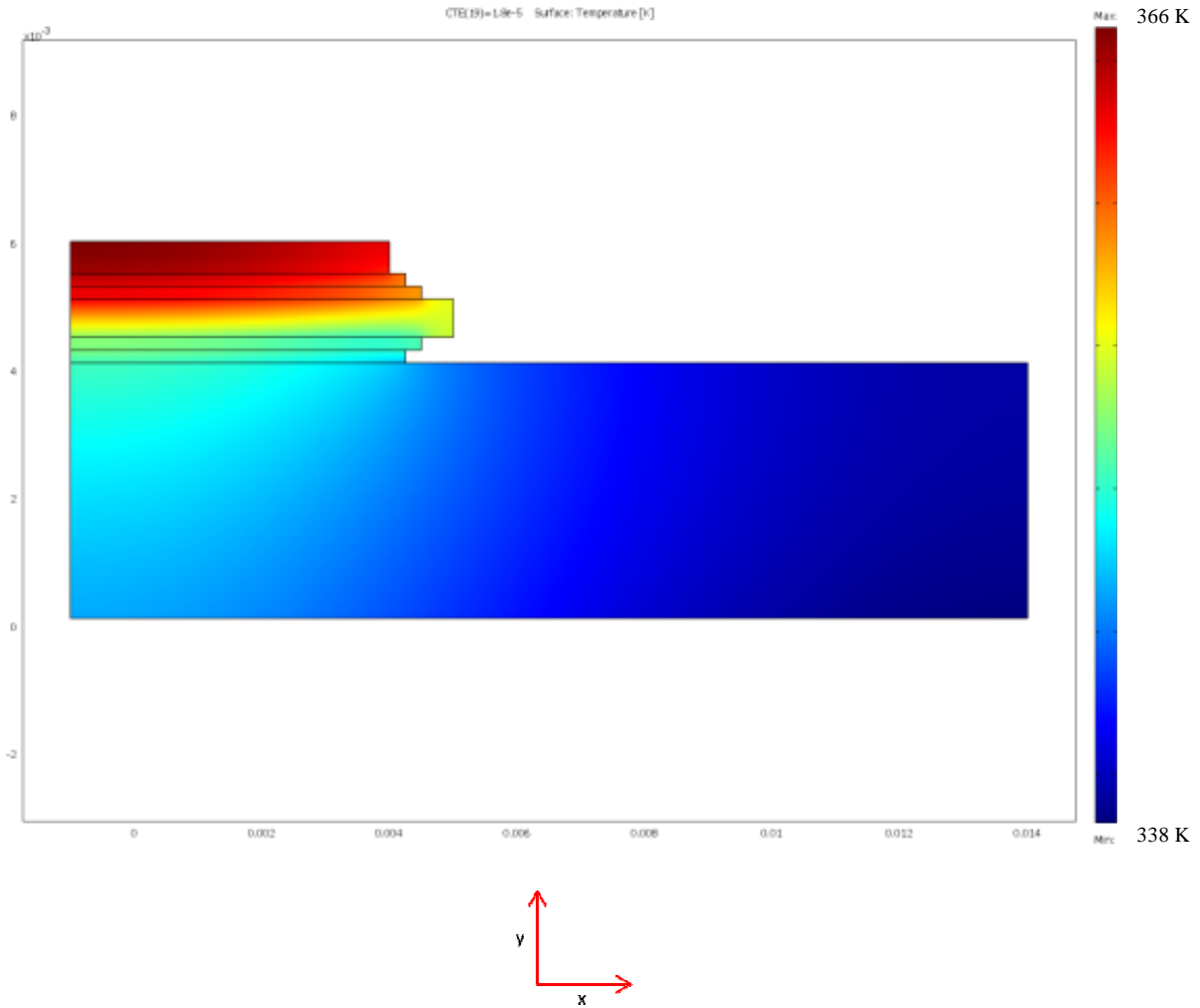


Figure 13 : Cartographie de températures d'un module de puissance classique avec une semelle en cuivre

Cependant, il existe une variation de température en sortie de module, au niveau du drain thermique, qui diffère selon les matériaux utilisés. Le Tableau 7 montre les températures maximales et minimales d'un module de puissance pour une puissance de puce qui dissipe $1,3 \cdot 10^9 \text{ W/m}^3$ selon deux types de drain thermique en cuivre et en aluminium.

Les températures maximales se situent sur la source de chaleur, en l'occurrence la puce en silicium, et les températures les plus basses se situent au niveau des zones périphériques du drain thermique. Nous constatons que le drain thermique en cuivre évacue la chaleur générée par la puce plus efficacement que celui en aluminium car la température de puce est plus faible de 7°C . Néanmoins, la température la plus basse du module est plus élevée pour le système en cuivre que celui en aluminium. Ce résultat apparemment surprenant nécessite de préciser les éléments qui lient la température à la conductivité thermique.

Type de drain	Cu	Al
Température maximale du module (puce) en $^\circ\text{C}$	93	100
Température minimale du module (drain thermique) en $^\circ\text{C}$	65	62

Tableau 7: Températures calculées par simulation pour des modules avec drain thermique de différente composition

La diffusion de la chaleur sera approfondie dans la partie II- de ce chapitre. Malgré tout, il est nécessaire d'introduire ici la notion de flux thermique pour comprendre ces variations de température. Considérons un matériau de conductivité thermique k , la variation d'énergie sous forme de chaleur dQ s'écrit en fonction de la température T , la section S et la distance x selon :

$$dQ = -k \cdot S \cdot \frac{dT}{dx} \cdot dt \quad [1-1]$$

Le flux de chaleur produit, noté Φ [W], est la dérivée de cette énergie interne en fonction du temps :

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = -k \cdot S \cdot \frac{dT}{dx} \quad [1-2]$$

La densité de chaleur φ [W/m²] représente alors le flux de chaleur divisée par la surface traversée par ce flux :

$$\varphi = \frac{\Phi}{S} = -k \cdot \frac{dT}{dx} \quad [1-3]$$

Le flux de chaleur est supposé constant, c'est-à-dire que : $cte = -\frac{\Phi}{k \cdot S} = \frac{dT}{dx}$ [1-4], sur une distance e dans le matériau. Les températures aux bornes de l'échantillon sont tirées de [1-4] sont alors :

$$\text{- pour } x = 0 : T_0 = -\frac{\Phi}{k \cdot S} \cdot x_0 \quad [1-5]$$

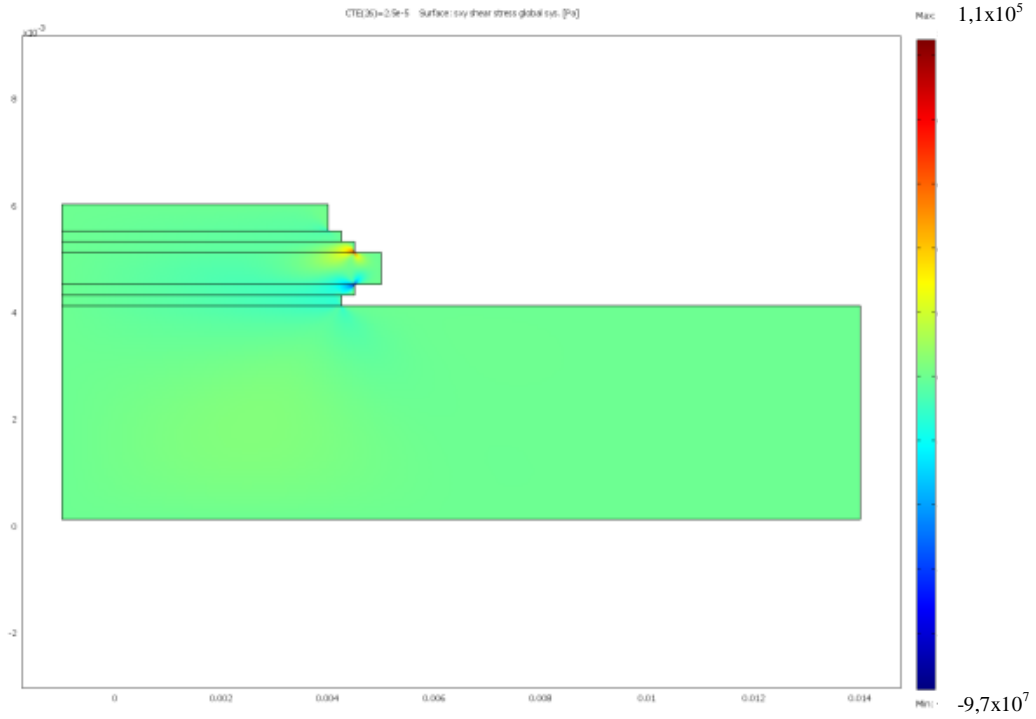
$$\text{- pour } x = e : T_e = -\frac{\Phi}{k \cdot S} \cdot e + T_0 \quad [1-6]$$

On constate que le terme négatif des équations précédentes varie en $-1/k$, donc plus le matériau utilisé a une conductivité thermique importante, plus la température la plus éloignée de la source de chaleur, ici T_e , est importante. Ceci explique la température plus élevée dans le drain thermique en cuivre que celui en aluminium dans les mêmes conditions de sollicitation thermique.

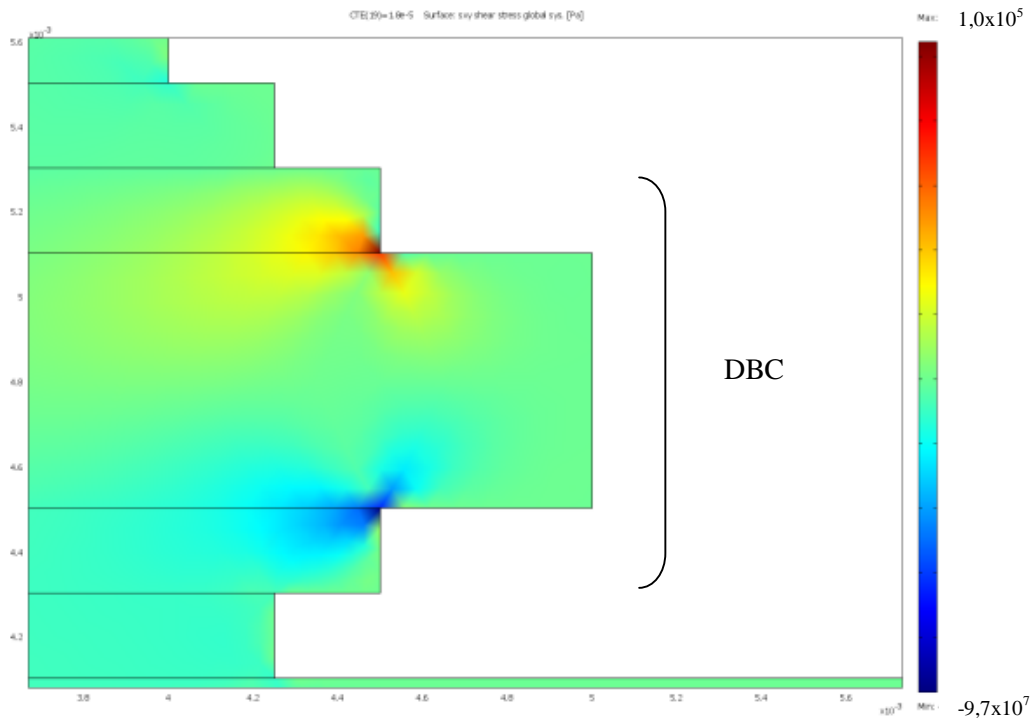
I-6-b- Cartographie de contrainte

Un second type de cartographie met en évidence les contraintes de cisaillement présentes dans le module en tenant compte des CTE des matériaux couplés aux températures locales (à l'unité de maillage près). Les zones colorées dans les couleurs extrêmes (chaudes et froides) ont les contraintes de cisaillement les plus importantes. La différence de couleur vient du fait que ces contraintes peuvent être en traction ou en compression c'est-à-dire positives ou négatives.

Si nous réalisons une simulation sur un demi-module complet avec un drain en cuivre alors les contraintes thermomécaniques sont concentrées entre les métallisations cuivrées et le substrat d'alumine principalement (cf. Figure 14 (a) et (b)). Cette partie n'étant pas modifiable, une deuxième simulation portant sur la partie semelle-joint de brasure inférieure indique clairement que de fortes contraintes sont concentrées à cette interface (cf. Figure 14 et 15).



(a)



(b)

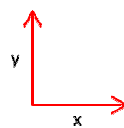


Figure 14 : Cartographie en contrainte de cisaillement dans le plan xy d'un module de puissance durant son fonctionnement pour une température de puce de 100°C avec une semelle en cuivre (a) et zoom de la partie DBC (b)

L'utilisation d'un drain thermique à CTE adapté (voisin de celui de la céramique du DBC) doit pouvoir diminuer le taux de contrainte à cette interface et ainsi augmenter la fiabilité du module de puissance.

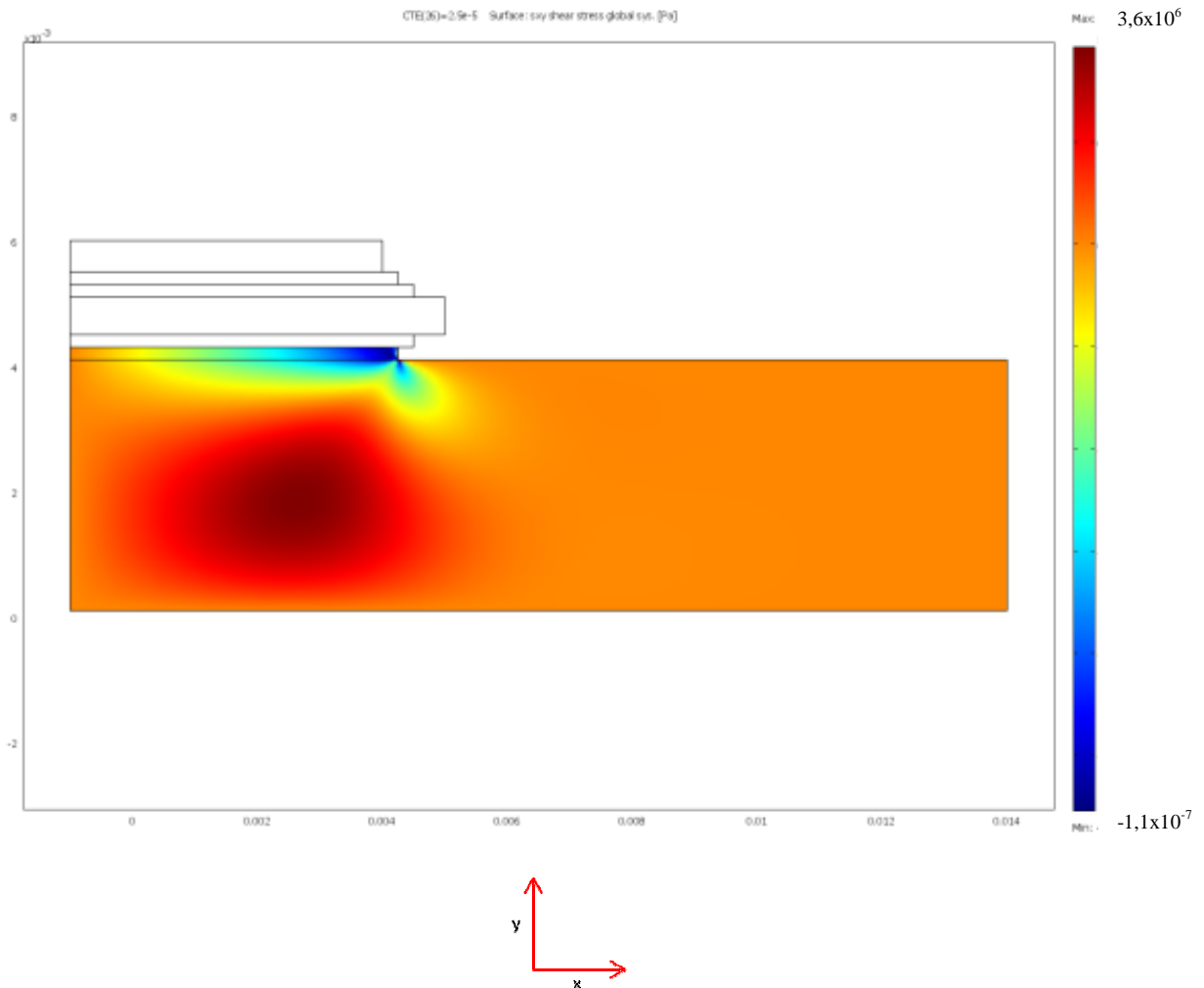


Figure 15 : Cartographie en contrainte de cisaillement dans le plan entre un drain en cuivre et de la brasure d'un module de puissance durant son fonctionnement pour une température de puce de 100°C

I-6-c- Conclusion

Cette partie simulation nous a donné plusieurs informations en vue de l'amélioration du système. Les variations de température entre la puce et le drain ne varient que très peu en fonction du matériau drain utilisé. La conductivité thermique de notre drain thermique doit néanmoins rester performante dans le cas de puce produisant une chaleur plus importante et fonctionnant à des températures plus élevées (SiC).

L'amélioration des propriétés thermomécaniques du drain thermique ne fera pas varier les contraintes thermomécaniques présentes au niveau des interfaces cuivre-alumine du DBC. Cependant, les contraintes thermomécaniques induites par les différentes valeurs de CTE entre le drain et le DBC, peuvent être minimisées si on utilise un drain ayant un CTE proche de celui de la céramique du DBC (de l'ordre de 8.10^{-6} K^{-1} pour l'alumine).

II- Dissipation thermique

On appelle dissipateur thermique (ou heat sink) tout dispositif situé au contact d'un boîtier de composants et dont le rôle est d'accélérer le refroidissement du système. La dissipation de la chaleur due aux puces en fonctionnement est essentiellement, voire uniquement, assurée par conduction thermique dans l'ensemble du module de puissance. Pour éviter la destruction catastrophique de la puce il faut faciliter l'évacuation de cette énergie qui ne peut avoir lieu par simple convection naturelle vers l'air ambiant. Le but du dissipateur est d'augmenter la surface diffusive de la puce et d'évacuer plus efficacement la chaleur et permet à la puce de fonctionner à de plus hautes fréquences en réduisant le risque de dégradation lors des cyclages en fonctionnement. Ses performances doivent être maximisées pour permettre un flux de chaleur important vers le système de refroidissement.

II-1- Principe

Dissiper de la chaleur passe par 3 phénomènes différents : la convection, le rayonnement et la conduction.

- La convection est un échange de chaleur entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide par déplacement de particules.
- Le rayonnement est une transmission directe de la chaleur d'un corps vers un corps froid par radiations électromagnétiques et n'a pas besoin de milieu matériel pour se propager (le soleil en est un exemple).
- la conduction qui est le phénomène le plus important dans la conduction de la chaleur au sein d'un solide. La chaleur se transmet alors à l'intérieur d'un matériau ou par contact direct entre deux pièces.

La chaleur est une forme d'énergie. En fonction de l'énergie incorporée ou apportée à une substance, la température de la substance va augmenter sauf dans le cas d'un changement de phase ou une partie de cette énergie va être consommée par ce phénomène.

La température est donc considérée comme la manifestation mesurable de la quantité de chaleur stockée dans un corps. Un moyen de la déterminer est de considérer la température reliée directement au mouvement des atomes c'est-à-dire à l'énergie cinétique moyenne du corps que provoque cette vibration atomique. Cette égalité est retranscrite dans l'équation :

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{3}{2} k_b \cdot T \quad [1-6]$$

Avec k_b constante de Boltzmann.

La chaleur est, comme toute énergie, transformable et diffusable. Elle obéit à une loi de conservation en fonction des transferts subits :

$$Q + \Delta Q = Q' \quad [1-7]$$

La chaleur spécifique caractérise l'aptitude d'un corps à stocker de la chaleur et est fonction de la structure et de la phase du matériau. C'est une propriété physique dépendant de la température. Elle est définie comme étant la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un Kelvin la température de l'unité de masse d'une substance. Rapporté à un kilogramme de matériau, on parle de capacité thermique massique ou de chaleur massique. On la calcule par l'équation : $c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T}$ [1-8];

où un corps de masse m stocke une énergie ΔQ (en joules) provoquant une élévation de température ΔT .

La chaleur spécifique est donc une grandeur intensive et se note en $J/(kg.K)$.

De cette chaleur spécifique on peut définir une enthalpie c'est-à-dire une quantité d'énergie présente dans le matériau de masse m sur un intervalle de température s'exprimant en J/kg :

$$\Delta H = c_p \cdot \Delta T = \frac{\Delta Q}{m} \quad [1-9]$$

Cette énergie prend en compte les énergies de transformations de phases pouvant se produire sur l'intervalle de température envisagé. Lors d'une transformation de phase, l'énergie nécessaire pour ce changement d'état est nommée chaleur latente spécifique (J/kg) et se quantifie comme étant l'apport énergétique nécessaire pour un kilogramme de matériau à changer de phase sans variation de température.

II-2- Flux de chaleur

Comme son nom l'indique le flux de chaleur est un débit quantifiable de chaleur et s'exprime par $F = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$. Son unité est le J/s plus communément noté Watt (W). Tous les transferts de chaleur sont mesurés par des flux thermiques quand une différence de température ΔT existe entre deux points. Le flux thermique est proportionnel à cette différence de température ΔT ainsi qu'à la surface S par laquelle se propage ce flux, on peut en déduire l'équation suivante :

$$F = h.S.\Delta T \quad [1-10]$$

h étant un coefficient d'échange de chaleur fonction de la température et surtout du matériau ;

$$\text{l'équation aux dimensions nous donne } h = \frac{F}{S\Delta T} \left[\frac{[W]}{[m^2].[K]} \right] \quad [1-11]$$

Dans le cas d'un transfert de chaleur par conduction entre deux points en régime stationnaire, le flux de chaleur s'exprime par $F = \frac{k}{e} . S\Delta T$ [1-12]

Le coefficient d'échange thermique $h = k/e$ où k est la conductibilité thermique, ou encore conductivité thermique, du matériau et e la distance entre les deux points considérés.

Dans un milieu continu soumis à un gradient de température, le transfert de chaleur se produit des zones les plus chaudes vers les zones plus froides, le flux de chaleur est alors noté \vec{W} . Ce transfert est régi par la loi de Fourier adaptée à l'énergie thermique et est proportionnel à ∇T ce qui définit le coefficient de conductivité thermique k (en $J/(m.s)$) directement :

$$\vec{W} = -k . \overrightarrow{grad} \Delta T \quad [1-13]$$

Pour chaque matériau, il est nécessaire de définir une grandeur intensive : la diffusivité thermique notée a et exprimée en m^2/s . Une des méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer la conductivité thermique est de mesurer la diffusivité thermique et de remonter à k par l'équation :

$$k(T) = c_p(T) \cdot \rho(T) \cdot a(T) \quad [1-14]$$

où ρ est la masse volumique du matériau. Le calcul se fait à température constante. Il sera important, pour tout matériau ayant un rôle de conduction de chaleur, de mesurer la diffusivité thermique de chaque corps afin de calculer sa conductivité thermique.

L'existence d'un gradient de température sous-entend un équilibre thermique local. Les particules sont donc thermalisées durant un temps relativement court. Particules n'est pas le terme approprié car la chaleur est transférée dans un solide par deux modes supposés particuliers : les phonons et les électrons.

II-2-a- Conductivité thermique électronique

Dans un métal, c'est au travers les électrons que s'effectue la majeure partie de la conduction thermique ; ceci explique que les conducteurs électriques sont toujours de bons conducteurs thermiques (l'inverse n'est pas forcément vrai !). Ce mode est dominant en ce qui concerne les métaux car nous avons affaire à un gaz d'électrons qui permet de transférer l'énergie thermique sur une grande distance et à très grande vitesse.

II-2-b- Conductivité thermique phononique ou de réseau

Il s'agit de vibrations collectives d'un réseau d'atomes. Ce mode de conduction thermique n'existe que dans des solides cristallins. Chaque atome étant en interaction directe avec ses voisins directs, si un mouvement perturbateur est imposé localement (surface d'un échantillon), il va en déplacer certains et les éloigner de leurs positions d'équilibre. Les atomes vibrent et vont perturber les atomes voisins. Ainsi une perturbation va se propager assimilable à une onde dans le solide tout entier. Cette onde est nommée phonon et est le porteur de chaleur associé à une vibration élémentaire de réseau. Le diamant est un isolant électrique mais il est également un excellent conducteur thermique en raison de la rigidité de son réseau cristallin. L'énergie thermique transmise par voie phononique se fait à très grande vitesse et c'est pour cela que le diamant est, comme la plupart des métaux, froid au toucher.

La conduction de la chaleur est un domaine complexe. Si les valeurs de conduction peuvent être obtenues par des méthodes simples sur les échantillons, il est beaucoup plus difficile de dissocier les contributions des différents modes de conduction de la chaleur que sont les modes électronique et phononique sur nos matériaux.

II-2-c- Conclusion

La chaleur émanant de la puce va se dissiper par conduction vers le bas du module dans un premier temps puis, dans un deuxième temps, de manière horizontale, produisant un front de chaleur de plus en plus large. Le but de la semelle est d'augmenter la surface d'évacuation de la chaleur de la partie haute du système. Néanmoins le phénomène majeur reste la conduction thermique en volume quand le refroidissement est très efficace. Ainsi la concentration surfacique des puces sur le DBC peut être très importante sans qu'aucune interférence thermique ne soit générée.

Cependant, l'amélioration de la diffusion thermique a son importance pour le bon fonctionnement du module de puissance et plus particulièrement pour la puce. De plus, un flux de chaleur important et homogène permet de diminuer les sollicitations thermomécaniques entre les différentes parties, surtout au niveau des joints de brasures.

III- Solutions envisagées

Nous avons vu que les principaux problèmes des modules d'électronique de puissance résident dans les différents CTE des matériaux assemblés. Les solutions actuelles sont des brasures qui vont absorber les contraintes générées. C'est pour cela que leurs épaisseurs restent importantes du fait de l'évolution possible de composition au sein du joint de brasure. Mais, à terme, cette solution conduit à une dégradation de l'interface au cours de son utilisation, générant alors une variation des propriétés thermomécaniques de la brasure.

Nous proposons en fait de prendre le problème à l'envers. Au lieu d'utiliser un joint évolutif et pour éviter la formation de défauts (intermétalliques, porosités...), nous allons essayer de produire un joint mince et stable dès sa formation.

Cette idée pourrait, d'une part, permettre une conduction de chaleur plus rapide sans résistance thermique importante du fait de la faible épaisseur du joint. D'autre part, sa fiabilité dans le temps ne peut être que structurellement parlant et pour cela il faut prendre en compte les contraintes thermomécaniques auxquelles le nouveau joint sera soumis. Pour que cette solution soit viable il est très important que les dilatations des matériaux de part et d'autre de ce joint soient identiques car un film mince n'a pas de propriétés mécaniques très importantes en rapport aux épaisseurs des pièces à assembler. Il faut repenser le système DBC-drain thermique et nous devons le modifier.

Dans la partie simulation de ce chapitre, nous avons mis en évidence la latéralité des contraintes thermomécaniques dues aux différences de CTE de chaque constituant (Figure 16 (a)). Les composants étant assemblés sur de grandes surfaces il nous faut répartir les contraintes et surtout les diminuer fortement dans le plan horizontal pour éviter de solliciter les joints en cisaillement. Optimiser un matériau selon un plan ou un axe signifie amener une anisotropie de propriétés. Pour un métal pur, il est possible de le contraindre dans un plan en introduisant une anisotropie microstructurale par voie mécanique (écrouissage) mais cela altérera sensiblement les propriétés du métal telles que les conductivités thermique et électrique. Dans notre cas il nous faut introduire un matériau ayant un CTE le plus proche possible des substrats céramiques (Figure 16 (b)).

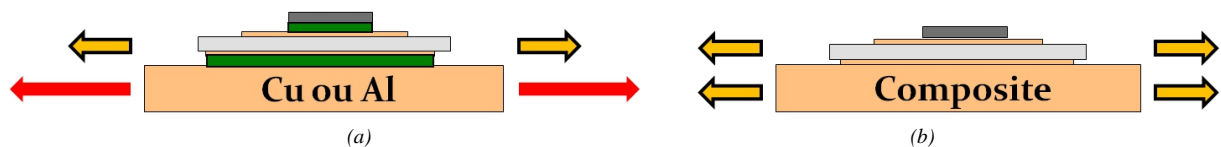


Figure 16: Schémas d'un module de puissance conventionnel actuel (a) et de nouvelle génération développé dans cette étude (b) et de la dilatation des différentes parties

Le drain thermique est la seule partie dont nous pouvons moduler le CTE car les autres composants sont des standards utilisés et fournis par l'industrie électronique. Il convient donc de développer un drain thermique adaptatif, à propriété de dilatation thermique anisotrope, en prenant comme CTE de référence celui de l'alumine présente dans le DBC. De tels matériaux ne peuvent être obtenus que par mélanges de différentes phases dans des proportions adéquates pour atteindre les propriétés recherchées : alliages ou matériaux composites.

IV- Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'architecture d'un module de puissance. Chaque partie jouant un rôle bien défini, il est important de garder à l'esprit que tout changement dans cet assemblage peut induire des modifications dans toutes les parties voisines du module en termes de composition ou de dimensionnement. Ainsi, pour améliorer la fiabilité de ces modules, nous proposons de s'affranchir au maximum des interfaces de type brasures ou des phases évolutives. Pour ces dernières, les évolutions chimiques peuvent être limitées si les contraintes thermomécaniques sont minimisées entre la semelle et le substrat. Cette harmonisation des CTE passe par un drain thermique de type adaptatif pouvant proposer des propriétés différentes selon ses éléments d'assemblages afin d'assurer son rôle pour tous les modules du marché.

Dans un premier temps nous mettrons au point un drain thermique adaptatif composite ayant des propriétés thermomécaniques optimisées pour une application en électronique de puissance, c'est-à-dire en conservant une bonne propriété de conductivité thermique. La partie simulation nous indique une diffusion de la chaleur en profondeur de type volumique. Pour éviter les variations de température en surface de drain, et donc de contraintes thermomécanique entre les zones de différentes températures, il serait intéressant d'associer une anisotropie de diffusion de chaleur pour homogénéiser la conduction thermique. Elargir le cône de diffusion revient à fabriquer un matériau de type *heat spreader* permettant d'utiliser l'ensemble de la surface de la semelle comme dissipateur.

Dans un deuxième temps le drain thermique sera intégré dans un module de puissance avec une nouvelle interface produite entre ce dernier et le DBC. L'épaisseur de cette interphase sera suffisamment importante pour relier mécaniquement l'ensemble des surfaces des parties supérieure et inférieure mais ne devra pas interférer avec le flux de chaleur à dissiper. La notion de résistance thermique devra aussi être prise en compte en vue de réalisation d'interfaces dans un module d'électronique de puissance.

Table des Figures

Figure 1 : Schéma des différentes couches d'un module en électronique de puissance	5
Figure 2 : Schéma de la structure stratifié d'un module de puissance.....	5
Figure 3 : Photographie de différentes plaques de silicium ou "wafers"	6
Figure 4 : Schéma de DBC et de DBA (l'aluminium se situe sur la face inférieure du système)(a) et photographie d'un DBC classique (b)	8
Figure 5 : Graphique représentant les températures limites de fonctionnement de certains matériaux semi-conducteurs pour des applications en électronique de puissance [WON1999].....	12
Figure 6: Micrographie électronique en électrons secondaires d'une fracture d'une céramique AlN dans un substrat DBC [PIE2008].....	13
Figure 7: Micrographie électronique en électrons secondaires d'une rupture d'un fil de bonding suite à un phénomène de corrosion [CIA2002]	14
Figure 8 : Micrographie en électrons secondaires d'un joint de brasure AgSn sur un substrat Cu.....	14
Figure 9 : Micrographie en électrons secondaires d'une "levée de patte" sur une puce	15
Figure 10: Fissurations de brasures entre la puce (partie haute) et la métallisation du substrat (partie basse) [BUT2010] (a) ainsi qu'entre le DBC et la semelle [PIE2008] (b)	15
Figure 11 : Schéma d'un module de puissance à une seule puce	16
Figure 12: Etape de maillage d'un module de puissance à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics© ...	16
Figure 13 : Cartographie de températures d'un module de puissance classique avec une semelle en cuivre	18
Figure 14 : Cartographie en contrainte de cisaillement dans le plan xy d'un module de puissance durant son fonctionnement pour une température de puce de 100°C avec une semelle en cuivre (a)et zoom de la partie DBC (b)	20
Figure 15 : Cartographie en contrainte de cisaillement dans le plan entre un drain en cuivre et de la brasure d'un module de puissance durant son fonctionnement pour une température de puce de 100°C	21
Figure 16: Schémas d'un module de puissance conventionnel actuel (a) et de nouvelle génération développé dans cette étude (b) et de la dilatation des différentes parties.....	25

Table des Tableaux

Tableau 1: Propriétés physiques des céramiques isolantes à température ambiante [DUP2006].....7
Tableau 2 : Caractéristiques physiques, à 25°C, des matériaux utilisés pour les semelles à 25°C [MEN2010]10
Tableau 3: Conductivités et capacités thermiques d'éléments utilisés en électronique [SMI2004].....10
Tableau 4 : Technologies semi-conducteur disponibles pour diverses applications hautes température [TOU2007]11
Tableau 5: Propriétés des matériaux qui composent le module de puissance.17
Tableau 6 : Composition des différentes parties d'un module de puissance.....17
Tableau 7: Températures calculées par simulation pour des modules avec drain thermique de différente composition18

Bibliographie

- [ANA2008] : S. S. Anandan, V. Ramalingam, "Thermal management of electronics : a review of literature", Thermal Science, Vol. 12, No. 2, pp. 5-26 (2008)
- [ANC2010] : Documentation technique AnCeram GmbH, consultée en janvier 2010.
- [ALL2010] : B. Allard, V. Bley, L. Ménager, "Conditionnement des modules de puissance", Techniques de l'Ingénieur, E3385, (2010)
- [BOU2002] : D. Bouvard *et al.*, "Métallurgie des poudres", Ed. Hermes sciences, (2002)
- [BUT2010] : C. Buttay, "Modules et boîtiers de puissance (packaging)", Techniques de l'Ingénieur, D3116, (2010)
- [CIA2002] : M. Ciappa, "Selected failure mechanisms of modern power modules". Microelectronics reliability, No.42, pp. 653-667 (2002)
- [DUP2006] : L. Dupont, "Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans des environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude", Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 192 p., Juin 2006
- [GUI1994] : J. Leclercq, "Electronique de puissance - Eléments de technologie", Techniques de l'Ingénieur, D3220, (1994)
- [JIA2008] : H. Jiang, K.-S. Moon, C. P. Wong, "Tin/Silver/Copper alloy nanoparticle pastes for low temperature Lead-free interconnect applications". IEEE Electronic Components and technology conference, pp. 1400-1404 (2008)
- [JOS2008] : S. Joseph, G. J. Phatak, "Effect of surfactant on the bath stability and electrodeposition of Sn-Ag-Cu films", Surface and Coatings technology, Vol. 202, Issue 13, pp. 3023-3028 (2008)
- [JOY2002] : T. Joyeux, J. Jarrige, J. C. Labbe, J. P. Lecompte, "Amélioration de la dissipation thermique dans les assemblages Cu/AlN", Matériaux (2002)
- [MAN2004] : S. Mandal, V. Rao, A. K. Ray, "Characterization of the brazed joint interface between Al₂O₃ and (Ag-Cu-Ti)", Journal of materials science, No. 39, pp. 5587-5590 (2004)
- [MEN2010] : L. Ménager, B. Allard, V. Bley, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Conditionnement des modules de puissance", E3385, pp. 1-16 (2010)
- [NAK1990] : M. Naka, M. Tsuyoshi, I. Okamoto, "Ti-precoating effect on wetting and joining of Cu to SiC", ISIJ International, vol. 30, No. 12, pp. 1108-1113 (1990)

[PIE2008] : Pietranico S., "Rupture fragile et fatigue des substrats DBC pour applications hautes températures", JCGE'08 (2008)

[RAM1998] : S. Ramminger, P.Türkes, G.Watchutka, "Crack mechanism in wire bonding joints", Microelectronics reliability, N°38, pp. 1301-1305 (1998)

[REB2008] : Extrait du fascicule de cours de Master deuxième année intitulé "les matériaux composites", enseignement de l'université de Bordeaux 1 pour la section Chimie des granulats et des colloïdes

[SME2008] : V. Smet, "Fiabilité et analyse de défaillances de modules de puissance à IGBT", Conférence JGGE'08 Lyon, 16 et 17 Décembre (2008)

[SMI2004] : C. J. Smithells, W. F. Gale, T. C. Totemeier, "Smithells metals reference book", Elsevier Butterworth Heinemann cop. (2004)

[SCH2003] : J. Schulz-Harder, "Advantages and new development of direct bonded copper substrates", Microelectronics Reliability, No. 43, pp. 359-365 (2003)

[TOU2007] : D. Tournier, "Composants de puissance en SiC-Applications", Techniques de l'Ingénieur, D3122, (1994)

[TU2003] : K. N. Tu, A. M. Gusak, M. Li, "Physics and materials challenges for Lead-free solders", Journal of applied physics, vol. 93 No. 3, pp.1335-1353 (2003)

[WON1999] : W. Wondrak, "Physics limits and lifetime limitations of semiconductor devices at high temperatures", Microelectronics reliability, No. 39, pp.1113-1120 (1999)

[XIO2007] : H.-P. Xiong, W. Dong, B. Chen, Y.-S. Kang, A. Kawasaki, "Wettability of Ni-V, Co-V, and Ni-Cr6V system brazing alloys on Si₃N₄ ceramic and interfacial reactions", Materials science and engineering A, No. 474, pp. 376-381 (2008)

[YOO2003] : J.-W. Yoon et al., "Mechanical reliability of Sn-rich A-Sn/Ni chip solder joints fabricated by sequential electroplating method", Microelectronics reliability, N°48, pp.1857-1863 (2008)

[ZHA2002] : J.X. Zhang, R.S. Chandel, H.P. Seow, "Effects of chromium on the interface and bond strength of metal-ceramic joints", Materials chemistry and physics, No. 75, pp. 256-259 (2002)

[ZHI2002] : Z., Zhang, G.-Q. Lu, "Pressure-assisted low-temperature sintering of silver paste as an alternative die-attach solution to solder reflow", IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing, Vol. 25, No. 4 (2002)

Ce chapitre développe le choix des constituants de notre matériau adaptatif composite qui devra assurer une diminution des contraintes thermomécaniques dans un plan particulier, ce qui implique le recours à un renfort anisotrope qui soit aussi conducteur thermique. Ensuite, une méthode d'élaboration sera choisie parmi les différentes méthodes de mise en forme proposées afin de fabriquer le drain thermique. Enfin, nous déterminerons les propriétés des drains thermiques ainsi élaborés.

Une des exigences primordiales de la stabilité d'un module de puissance est la gestion des efforts thermomécaniques. Nous avons vu précédemment que la tenue mécanique est principalement assurée par le drain thermique mais qu'il existe de fortes contraintes générées par son coefficient de dilatation qui est différent des parties supérieures et plus particulièrement de celui de la céramique. Nous devons donc parvenir à contrôler le CTE de notre drain thermique tout en ayant une extraction de chaleur efficace. La solution composite est la plus adaptée étant donné l'antagonisme de la problématique diffusion de la chaleur - déformation induite par la variation de température. En général, un matériau composite est hétérogène en terme de composition et anisotrope en terme de propriétés dans le cas de l'utilisation de renforts non-particulaires. Dans notre cas, nous avons besoin d'une matrice conductrice avec un renfort mécanique empêchant une déformation trop importante induite par une variation thermique.

Le chapitre précédent nous a permis de déterminer les contraintes relatives à l'électronique de puissance pour un drain thermique. Nous avons alors défini un cahier des charges de telle sorte que le matériau optimal pour la réalisation du drain doit avoir une conductivité thermique élevée et un CTE faible.

L'association de renforts possédant un faible CTE et une grande conductivité thermique avec une matrice à grande conductivité thermique doit répondre à ce cahier des charges spécifique. Nous pourrions faire varier la fraction volumique de renfort ; nous parlerons alors de matériau à propriétés thermique et thermomécanique adaptatives.

I- Les matériaux composites à matrice métallique

I-1- Définition générale d'un matériau composite

Un matériau composite est la combinaison de plusieurs matériaux non miscibles entre eux qui possède des caractéristiques ne pouvant pas être obtenues à partir d'un matériau unique. Il nécessite une association d'au moins deux composants : le renfort et la matrice qui doivent s'assembler entre eux au travers d'une interface. Le matériau obtenu possède des propriétés nouvelles que ses constituants n'ont pas quand ils ne sont pas associés. Une troisième phase peut être introduite dans le composite pour faciliter l'adhésion entre le renfort et la matrice, il s'agit de charges ou d'additifs. Elle augmente la mouillabilité de la matrice sur le renfort tout en évitant un retrait trop grand qui créerait une zone poreuse par délamination entre les constituants durant leur utilisation. Elle peut servir d'éléments d'alliage ou d'association pour former un composé défini.

Du point de vue mécanique, le renfort est intégré à une matrice qui assure la cohésion de la structure et la répartition de l'effort mécanique dans l'ensemble du matériau. Les renforts peuvent alors soutenir un effort mécanique jusqu'à la rupture du matériau ou dans d'autres cas relaxer des contraintes.

Les matériaux composites peuvent être classés en fonction de la manière dont les propriétés finales sont obtenues à partir des propriétés des composants élémentaires.

On distingue ainsi les matériaux composites à propriétés "sommées" et les matériaux composites à propriétés "produits". Dans le premier cas l'association des différentes phases donne lieu à des

propriétés à l'échelle macroscopique qui résultent de la somme des propriétés de chaque constituant pondérée par la fraction volumique respective. Dans ce cas là, la propriété X du composite vérifie la loi des mélanges avec V_i la fraction volumique de l'espèce i .

$$V_{renfort} + V_{matrice} = 1 \quad [1.1]$$

$$X = \sum X_i \cdot V_i \quad [1.2]$$

Ainsi dans le cas de renforts filamenteux continus, agencés de manière unidirectionnelle dans une matrice, des propriétés telles que la masse volumique, le module d'Young longitudinal vérifient cette loi. Dans le second cas, les propriétés du composite peuvent être couplées de façon à obtenir des résultats très différents de ceux des composants pris séparément voire opposées. Dans ce cas là la loi des mélanges doit être fortement nuancée. Une deuxième façon de classer les composites est en fonction de leur structure. Les renforts particuliers dispersés dans une matrice de façon homogène donneront naissance à des matériaux isotropes.

Les matériaux composites élaborés lors de ce travail seront obtenus par métallurgie des poudres où une poudre métallique sera mélangée à un renfort céramique réparti uniformément puis ce mélange sera densifié à chaud sous pression afin d'obtenir un matériau final dense. Ces matériaux seront à classer dans la catégorie matériau composite à propriétés sommes avec un renfort anisotrope comme tout cela sera décrit dans ce chapitre.

I-2- Les matériaux composites à matrice métallique pour application thermique

Le renfort d'une matrice métallique a plusieurs buts :

- Augmenter les propriétés mécaniques à température ambiante et aux températures élevées
- Réduire la densité du matériau
- Améliorer la résistance à la fatigue
- Préserver le matériau contre l'abrasion
- Abaisser le fluage de la matrice
- Apporter une réduction du CTE tout en préservant (voire améliorant) la conductivité thermique pour les applications thermiques.

I-2-a- Les matrices

Comme vu précédemment, nous avons besoin de définir une matrice et un renfort de façon à obtenir, après élaboration, un matériau composite performant d'un point de vue thermique [CHU2001].

Dans le cas de dissipateurs thermiques, les matrices les plus performantes sont les matrices métalliques. Quelques matériaux métalliques, et leur conductivité respective, sont référencés dans le Tableau 1 qui fait ressortir les candidats potentiels pouvant être utilisés comme matrice conductrice.

	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
N° atomique	13	22	26	27	28	29	30	47
M (g/mol)	27	47,9	95,7	58,7	58,7	63,5	65,4	107,9
T fusion (°C)	660	1675	1535	1495	1453	1090	420	961
E (GPa)	70	115	210	214	210	120	110	83
Résistance à la rupture (MPa)	80	600	200	500	300	150	150	-
Structure cristalline	CFC	HC CC (882°C)	CC CFC (912°C) CC (1394°C)	HC CFC (417°C)	CFC	CFC	HC	CFC

Tableau 1 : Propriétés générales des principaux métaux utilisés dans l'industrie métallurgique

	CTE ($10^{-6} K^{-1}$)	k (W/mK)	d	Coût (€/kg)[BOU2010]
Aluminium	23,1	218	2,7	1,58
Cuivre	18	398	8,96	4,54
Argent	18,9	428	10,5	566

Tableau 2 : Propriétés et coûts des principaux métaux utilisés comme dissipateur thermique. [SMI2004]

Le Tableau 2 donne les principales propriétés des trois métaux pouvant être utilisés comme matrice. Afin de pouvoir classer ces trois métaux, il est nécessaire de définir des facteurs de qualité qui nous aideront à choisir le métal le plus adapté et qui sera alors utilisé lors de ce travail. La définition de ces critères est arbitraire mais demeure cohérente car elle est liée aux propriétés principales recherchées qui sont : une conductivité thermique (k) élevée, un coefficient de dilatation thermique (CTE) faible et une densité (d) faible. Ces trois paramètres physiques peuvent être pondérés par un facteur économique au travers du prix des matières premières, en l'occurrence le prix du cours de chaque métal.

Remarque : les facteurs de qualité énoncés ci dessous seront définis à titre indicatif et leurs valeurs n'auront pas d'unité et seront relatives d'un métal à un autre.

Afin de prendre en compte les paramètres précédents, deux facteurs sont définis :

- Un facteur relatif à l'électronique non embarquée : $A_{NE} = \frac{k}{CTE}$
- Un facteur relatif à l'électronique embarquée : $A_E = \frac{A_{NE}}{d}$

Evidemment, l'électronique embarquée prend en compte de façon plus importante la densité des matériaux utilisés. Le métal ayant le facteur A le plus élevé sera à privilégier pour des applications purement thermique (conductivité et coefficient de dilatation). Un facteur global est ensuite calculé avec pour définition : $A_G = A_{NE} \cdot A_E$. Le facteur global détermine le métal le plus performant.

	<i>CTE</i> ($10^{-6} K^{-1}$)	<i>k</i> (W/mK)	<i>d</i>	A_{NE}	A_E	A_G
Al	23,1	218	2,70	9,4	3,5	32,9
Cu	18,0	398	8,96	22,1	2,5	55,3
Ag	18,9	428	10,50	22,6	2,2	49,7

Tableau 3: Propriétés et facteurs calculés pour les différents métaux choisis

En pondérant le facteur global A_G par l'aspect financier, nous obtenons un facteur global financier tenant compte du prix au kilogramme de chaque métal : $A_{GF} = \frac{A_G}{\text{prix au kg}}$

Ainsi nous pouvons définir un facteur total A_{TOT} comme le produit du facteur global relatif aux propriétés physiques par le facteur global financier. Ces résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	A_G	<i>Cout</i> (€/kg)	A_{GF}	A_{TOTAL}
Al	32,9	1,6	21	691
Cu	55,3	4,5	12	664
Ag	49,7	10,5	0,1	5

Tableau 4 : Facteurs finaux calculés pour les différents métaux choisis

L'aluminium est le métal le plus adapté pour l'électronique de puissance dans les systèmes embarqués du fait de sa faible densité. Le cas des systèmes non embarqués n'est pas tranché entre l'argent et le cuivre car les indices A_{NE} sont très proches avec des valeurs de 22,6 et 22,1 respectivement.

Le facteur financier permet de trancher entre l'argent et le cuivre et : l'argent est un métal trop cher pour être une matrice de drain thermique étant donnée la grande quantité nécessaire pour en fabriquer. Le facteur total (A_{TOT}) nous conforte dans le choix d'écarter définitivement l'argent et de conserver l'aluminium et le cuivre. Enfin, le cuivre se distingue favorablement pour ses propriétés thermiques plus adaptées à notre cahier des charges que l'aluminium.

La matrice métallique sélectionnée sera donc le cuivre.

Les métaux existent sous forme pulvérulente avec des morphologies et granulométries différentes suivant le procédé de synthèse de ces poudres (extraction, raffinement, atomisation...). Des poudres obtenues par atomisation vont être composées de particules sphériques avec des distributions granulométriques étroites. La coulabilité de ces poudres est grande mais elle ne permet pas d'obtenir aisément de bonnes compacités sous pression ce qui se traduit par des difficultés de densification complète par frittage

Les poudres produites par voie électrolytique ont, elles, une forme dendritique moins régulière. Cette morphologie conduit à d'excellentes compacités obtenues par pressage malgré une coulabilité plus faible que celle des poudres obtenues par atomisation, ce qui se traduit finalement par une densification facilitée. De plus, la production de poudre par voie électrolytique évite toute contamination et permet d'obtenir des poudres de grande pureté. Le but de cette matrice étant d'avoir une conductibilité thermique la plus élevée possible, c'est-à-dire une grande pureté combinée à un faible taux de porosité, nous utiliserons une poudre de cuivre électrolytique.

I-2-b- Histoire du cuivre

Il est difficile de donner une date précise des premières utilisations du cuivre. C'est un métal connu depuis des millénaires en différents endroits du globe car il est mentionné dans la Bible, l'Iliade et dans des anciens ouvrages perses et chinois. Il est vraisemblable que certains outils et armes retrouvés datent du néolithique (environ 5000 avant J.-C.). A cette époque, il était plus simple d'utiliser le cuivre car il se trouvait dans la nature à l'état natif sans combinaison avec d'autre élément ce qui lui procurait le statut de métal noble. Cependant son haut point de fusion a poussé l'homme à l'utiliser sous des formes alliées telle que le bronze (avec l'étain) qui est toujours coulé aujourd'hui selon des techniques inventées en Grèce en 290 avant J.-C.

Plus tard l'armement et l'instrumentation marine et scientifique font du bronze une des matières les plus utilisées (boussoles, poudre à canon...) avec un autre alliage de cuivre et de zinc : le laiton, dont les propriétés mécanique en terme de résistance à l'usure ou de résilience en font un alliage de choix pour l'intérieur des bateaux.

A partir de la fin du XIXe et début du XXe siècle le cuivre pur connaît une renaissance grâce à la découverte et au développement de l'électricité qui reste à ce jour son utilisation principale.

I-2-c- Propriétés du cuivre

Le cuivre est un métal très ductile qui présente des propriétés de conduction thermique et électrique extrêmement intéressantes. Cependant sa masse volumique $\rho = 8,960 \text{ g.cm}^{-3}$ en fait un métal lourd par rapport aux métaux utilisés dans les domaines aéronautique et ferroviaires. Pour des applications de type électronique embarquée l'aluminium lui est parfois préféré, malgré des propriétés de conduction plus faibles que le cuivre, en raison d'une masse volumique quatre fois moins importante. Le cuivre est très utilisé sous forme alliée avec de l'étain (bronze) ou du zinc (laiton) afin d'améliorer ses propriétés mécaniques tout en conservant de bonnes conductivités électriques. Cependant, tout élément ajouté au cuivre diminue sa conductivité thermique comme le montre le Tableau 5, une forte chute de diffusivité thermique apparaît dès les plus faibles valeurs d'addition.

Matériau	Composition (% at.)	d	T_f (°C)	CTE ($10^{-6}K^{-1}$) (25 → 300°C)	k (W/m.K)
Cu pur	99,9	8,94	1083	17,7	399
CuCr	0,6 Cr	8,89	1081	17	167-188
CuZn10	10 Zn	8,80	1040	18,2	188
CuZn20	20 Zn	8,65	1000	19,1	138
CuZn30	30 Zn	8,55	965	19,9	121
CuZn40	40 Zn	8,40	600	20,8	126
CuSn3,5P	3,5 Sn-0,12 P	8,85	1070	18,8	85
CuSn5P	5 Sn-0,09 P	8,85	1060	18,0	75
CuSn7P	7 Sn-0,12 P	8,80	1050	18,5	67
CuSn8P	8 Sn-0,05 P	8,80	1040	18,0	63

Tableau 5 : Propriétés physiques du cuivre et de ses alliages [SMI2004]

I-2-d- Caractéristiques de la matrice de cuivre

Notre poudre, que nous avons choisie par souci de pureté et de facilité de densification, est obtenue par électrolyse effectuée en solution aqueuse. En général les poudres de cuivre électrolytiques se font suivant les conditions énoncées dans le tableau ci-dessous avec des électrodes en alliages Pb/Sb (88/12).

[Cu ²⁺] (g/l)	[H ₂ SO ₄] (g/l)	Densité de courant anodique (A/m ²)	Densité de courant cathodique (A/m ²)	Température (°C)	Tension (V)
30	150-250	300-600	600-4000	40-60	1-2

Tableau 6 : Exemples de conditions opératoires de production de cuivre électrolytique [BOU2002]

Le dépôt obtenu se détache de l'électrode puis est lavé à l'eau, séché à l'air à une température avoisinant les 100°C puis est broyé et recuit. Selon les densités de courant appliquées, les concentrations des différentes espèces et les températures du bain, la morphologie des poudres de cuivre obtenues est modifiée. Ainsi, la surface spécifique des poudres varie de 300 à 1800 cm²/g.

La microstructure des poudres de cuivre électrolytique utilisées lors de cette étude a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires (Figure 1).

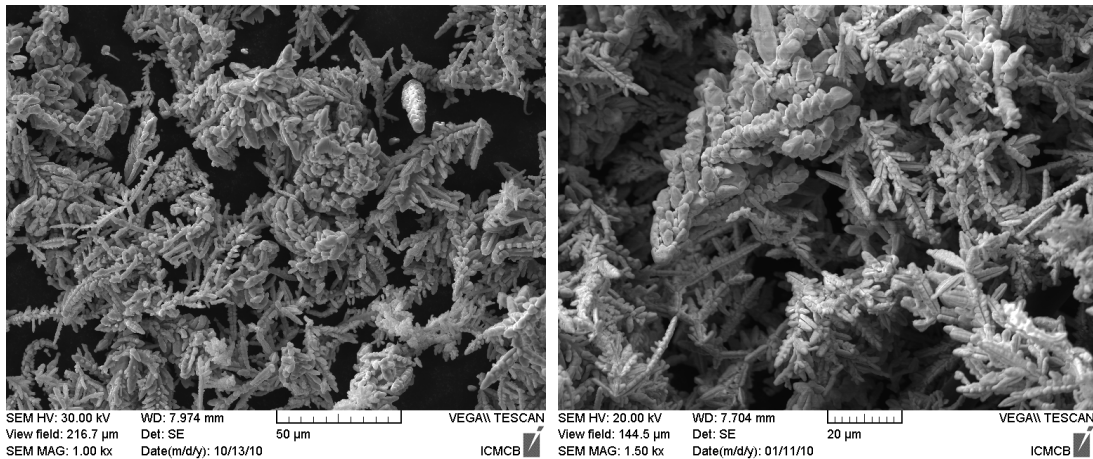


Figure 1: Micrographies MEB, en électrons secondaires de poudre de cuivre dendritique

L'aspect dendritique de cette poudre apparaît clairement sur ces micrographies où les particules sont constituées d'une multitude de grains allongés assemblés à la manière de branches. Cette morphologie est particulièrement intéressante pour une élaboration d'un matériau par métallurgie des poudres. Compte tenu de la ductilité du cuivre, cette poudre se déforme facilement et se compacte aisément. Le faible taux de porosité résiduelle ainsi que l'augmentation des surfaces de contact entre grains élémentaires facilite alors la densification de la poudre.

Des mesures de distribution granulométrique de cette poudre ont été réalisées par granulométrie laser (Mastersizer 2000 Malvern) afin d'avoir une idée des volumes équivalents des particules. Une taille moyenne (d_{50}) voisine de 50 µm a été obtenue. Cette valeur n'est qu'indicative en raison de la forme très particulière des grains de la poudre.

I-2-e- Le renfort

Le renfort recherché doit avoir une conductivité thermique la plus élevée possible, un coefficient de dilatation faible et une densité la plus faible possible. En utilisant le même système de facteurs de qualité que pour les métaux nous pouvons orienter notre choix pour la suite de l'étude.

I-2-f- Les différents types de renforts

Nous n'avons pas considéré les renforts de type métallique qui conduisent à des solutions solides ou intermétalliques qui sont en général utilisés dans le but unique de durcir la structure. Dans le domaine

de la thermique il s'agit d'avoir un renfort qui améliore les propriétés mécaniques tout en préservant ses avantages de conduction (électrique et thermique). Le Tableau 7 présente les renforts céramiques les plus utilisés dans les applications thermiques. Les renforts sont sous différentes formes fibreuses ou particulaires. Cette morphologie est à prendre en compte car un renfort à propriétés anisotropes va conférer des propriétés anisotropes au matériau final.

Type de Renforts	Diamètre moyen (μm)	d	λ (W/m.K)	CTE (10^{-6} K^{-1})	Coût (€/kg)
SiC	30-300	3,2	200-300	4,5	100
FC	10	2,0-2,2	// 100-900	// -1,0	100
NFC	0,1-0,2	2,0	// 1000	// -1,0	500
NTC	0,01-0,1	2,0	// 3000	// -1,0	2000
Diamant	20-400	3,1	1500	1,0	500

FC : Fibres de Carbone

NFC : NanoFibres de Carbone

NTC : NanoTubes de Carbone

Tableau 7: Caractéristiques morphologiques et thermiques de différents renforts céramiques

Nous ne pouvons pas nous contenter de prendre en compte seulement les propriétés thermiques même si elles varient de manière importante.

C'est pourquoi nous introduisons le paramètre $A = \frac{k}{\text{CTE} \cdot d}$, qui doit être le plus élevé possible. Deux conditions sont établies pour le calcul de ce paramètre et simplifier la comparaison entre les différents renforts :

- Etant donné que les renforts sous forme de fibres sont orientés après densification dans un plan ou dans une direction, les propriétés utilisées pour le calcul du facteur A sont toujours dans le sens favorable, c'est-à-dire dans le sens de la longueur de la fibre
- Pour les CTE négatifs, dits de rétraction, nous prendrons une valeur égale à 1 du CTE car un résultat négatif de A n'est pas exploitable par rapport aux autres valeurs.

Le paramètre économique est aussi pris en compte avec un facteur financier $A_F = \frac{A}{\text{prix au kg}}$ qui permettra de prendre une décision finale dans le choix du renfort.

Nous obtenons le tableau suivant.

Type de Renforts	d	k (W/m.K)	CTE (10^{-6} K^{-1})	A	Coût (€/kg)	A_F
SiC	3,2	200	4,5	1,4	100	0,014
FC	2,0-2,2	// 500	// -1,0	250	100	2,5
NFC	2,0	// 1000	// -1,0	500	500	1
NTC	2,0	// 3000	// -1,0	1500	2000	0,75
Diamant	3,1	1500	1,0	484	500	0,97

Tableau 8 : Propriétés et paramètres calculés de plusieurs types de renforts utilisés dans des applications thermiques

Le facteur A relatif aux propriétés physiques recherchées est clairement favorable aux nanotubes de carbone ; les nanofibres de carbone, le diamant ainsi que les fibres de carbone ont des performances très intéressantes mais à un degré moindre. En revanche, le facteur économique A_F représente une forte contrainte pour l'utilisation des nanotubes de carbone ; et les fibres et les nanofibres de carbone deviennent l'option la plus favorable.

Ainsi les fibres de carbone sont un excellent compromis d'un point de vue thermique et économique tout en affichant une faible densité. Etant donnée leur dimension, il est possible de contrôler leur orientation selon le mode d'élaboration, ce qui est beaucoup plus complexe avec les nanofibres et nanotubes de carbone. Les matériaux composites densifiés, par compression uniaxiale et contenant des fibres de carbone, auront des propriétés thermiques et thermomécaniques anisotropes; c'est-à-dire que les propriétés seront différentes dans les plans perpendiculaire et parallèle à l'axe de compression.

I-2-g- Généralités sur les fibres de carbone

Une fibre de carbone est obtenue par filage d'un précurseur issu de fibre organique ou de polymère qui subi plusieurs traitements successifs appelés stabilisation (ou méthode d'infusibilité), pyrolyse et graphitisation. Pour notre part, nous comptons mettre à profit l'ensemble des propriétés du carbone sous forme graphite, y compris thermiques. Cette structure particulière du carbone est schématisée en Figure 2.

Il s'agit de la structure la plus stable des différentes variétés allotropiques du carbone. Elle est organisée au travers d'une superposition de plans qualifiés de graphitiques et composés d'hexagones réguliers. Dans le plan graphitique, les atomes de carbone sont liés de façon covalente avec une hybridation des orbitales atomiques de type sp^2 ce qui explique la rigidité de ce plan et le point de fusion très élevé du graphite mesuré à 3550 °C. Ces plans graphitiques sont reliés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals.

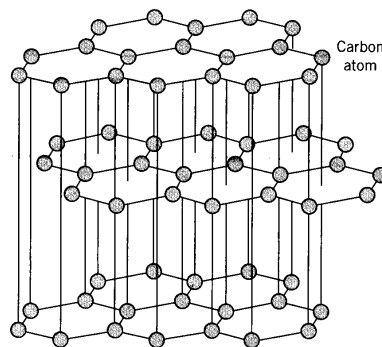


Figure 2 : Structure du carbone graphite, 3 feuillets sont représentés

Compte tenu de cette structure en feuillets et des différences de forces de liaison intra et interplans les propriétés du graphite sont fortement anisotropes [DRE1967].

Le graphite est donc très utilisé en raison de :

- Son faible coefficient de frottement
- Son aptitude à conduire l'électricité et la chaleur
- Sa résistance à la corrosion
- Sa tenue mécanique à très haute température

Le graphite s'apparente souvent aux métaux de par son éclat métallique et ses propriétés de conduction. Les propriétés physiques et mécaniques du graphite sont directement liées :

- A la nature chimique du précurseur carboné
- Aux conditions physiques et chimiques de la fabrication de ces précurseurs
- Aux conditions de traitement thermique du précurseur

Les principaux précurseurs pour la fabrication de fibres de carbone sont le polyacrylonitrile (PAN) $[-CH_2-CH-CN-]_n$, la cellulose, le pitch (appelé encore brai ou goudron) et le polychlorure de vinyl [EDI1998]. Le précurseur PAN est de loin le plus utilisé car les autres précurseurs nécessitent des étapes supplémentaires de déshydrogénation et fournissent des fibres de carbone avec un plus grand nombre de défauts de structure.

L'origine de la fibre de carbone revient à Thomas Alva Edison qui, en 1879, juste après la découverte du courant continu, cherchait un moyen de faire rayonner une fibre pour éclairer sa lampe électrique. Après plusieurs essais de fibres (textile, bambou, cheveux...) et la mise sous cloche et sous-vide de son système, un fil de coton carbonisé permit d'apporter une lumière pendant quelques heures. Une amélioration fut apportée peu de temps après par ce même Edison en carbonisant une fibre de cellulose sous-vide puis dans une atmosphère riche en hydrocarbures (benzène) afin d'améliorer les propriétés. Les premiers brevets arrivèrent dans la foulée et l'amélioration de cette invention ne cessera de s'accroître principalement aux USA. Au Japon, les premières fibres de carbone à haut module voient le jour en 1961 grâce à la découverte du précurseur PAN. En parallèle, William Watt fit la même découverte en Angleterre avec son équipe de la Royal Aircraft Establishment at Farnborough (RAE) en 1963 avec un module plus important que l'équipe japonaise de A. Shindo. C'est à cette période que le géant Rolls-Royce lance un programme de recherche des renforts possibles pour des composites résistants à de hautes températures tels que de la silice associée à de l'aluminium. Beaucoup de fibres sont développées (alumine et autres oxydes) mais voyant les travaux publiés par A. Shindo l'équipe britannique se concentre sur le précurseur PAN et commence à commercialiser en grande quantité des fibres de carbone suivie par les groupes japonais Toray et Soho (1976). Depuis la production est partagée entre trois grands sites géographiques

- USA (Fortafil, Avcarb...)
- Japon et Asie de l'est (Toho Rayon, Toray Ind, Mitsubishi Rayon, Sumitomo, Indcarb...)
- l'Europe et le Moyen-Orient (SGL Technik, Afikim, Soficar...)

La méthode de fabrication des fibres de carbone dites ex-PAN est une suite d'étapes de pyrolyse que subissent des fils de PAN obtenus par filage traditionnel de polymère. Ces fils sont constitués d'environ 1200 filaments de base ayant un diamètre proche de 10 microns que l'on étire pour obtenir une structure à anisotropie axiale importante. La fibre tendue passe par différents fours tout en restant sous tension entre des bobines qui la déroulent pour la stocker après la dernière étape. Le mode opératoire est décrit dans le Tableau 9.

Etape	Phénomènes intervenant	Composition de la fibre (%)			
		C	H	N	O
Filature	Alignement et étirement des chaînes de PAN	68	6	26	-
Réticulation	Déshydrogénation, fixation d'oxygène (formation de ponts oxygène entre les chaînes)	65	5	22	8
Carbonisation ou cokéfaction > 1100°C	Cyclisation avec départs de O ₂ , H ₂ , N ₂	93	1	6	-
Traitement haute température > 2500°C	Départs des derniers hétéro-atomes, croissance de l'orientation et de la taille des feuillettes polyaromatiques	100	-	-	-

Tableau 9 : Rôle des différentes étapes du traitement pyrolytique et variation de composition d'un précurseur PAN pour former une fibre de carbone

Les propriétés mécaniques recherchées pour ce type de fibres de carbone sont de deux types différents et antagonistes car il est nécessaire de stopper les traitements thermiques à des étapes différentes. Si le traitement thermique des fibres de carbone se termine par une cokéfaction à la température de 1500°C alors ces dernières auront des valeurs de contraintes à rupture les plus élevées possibles comme l'indique la Figure 3. Ces fibres sont dites à haute résistance (HR).

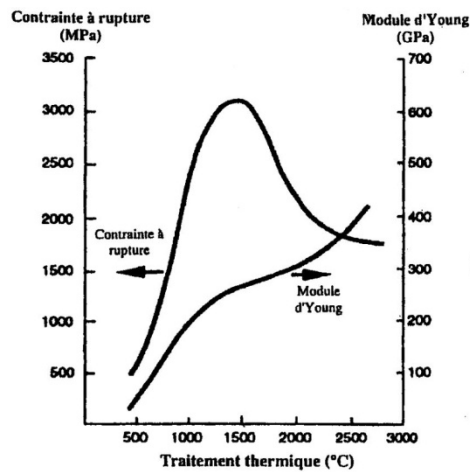


Figure 3 : Evolution des propriétés d'une fibre de carbone ex-PAN en fonction de sa température de traitement [REB2008]

Dans le cas de fibres portées à très hautes températures (> 2500°C), les porosités résiduelles disparaissent, les fibres s'enrichissent en carbone (départ des hétéroéléments) et cela conduit à une structure beaucoup plus compacte et rigide. Les fibres ont un module d'Young très élevé (> 600 GPa) et sont dites haut module (HM), des fibres de ce type sont présentées en Figure 4.

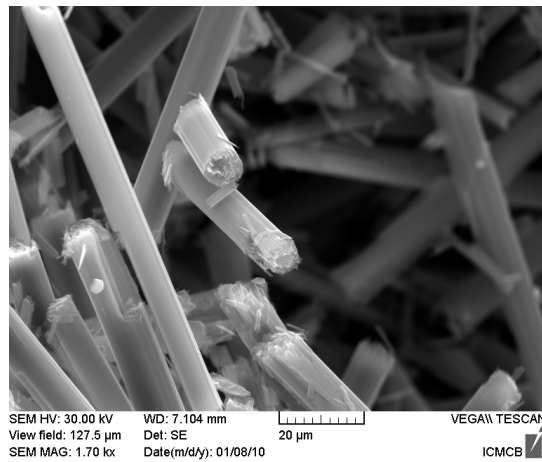


Figure 4: Micrographie MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone XN100 brutes

I-2-h- Caractéristiques des fibres de carbone utilisées

Dans ce mémoire deux types de fibres de carbone sont étudiées : les fibres CN80C et les fibres XN100 de la firme japonaise Nippon Graphite Corporation. Toutes deux sont des fibres de carbone à précurseurs PAN et leurs propriétés sont fournies par le fabricant (cf. Tableau 10).

Type	Longueur (mm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Conductivité thermique (W/mk)	<i>d</i>
XN100	50,150,250	-	-	900	2,22
CN80C	3,6	780	3430	320	2,17

Tableau 10 : Propriétés mécaniques et thermiques de différentes fibres de carbone du fabricant Nippon Graphite Corporation (NGC), données fournisseur

Les fibres XN100 ont une conductivité thermique élevée pour des fibres de carbone. Leur taux de graphitisation est vraisemblablement très élevé et malgré le manque d'information du fournisseur nous pouvons supposer qu'il s'agit de fibres de carbone à haut module (HM). Les fibres CN80C ont des propriétés qui sont en corrélation avec celles de fibres de haute résistance (HR) comme indiqué dans la Figure 3.

Des micrographies en électrons secondaires ont été réalisées sur les différentes fibres de carbone afin de visualiser leur morphologie et d'analyser les différentes structures qui nous permettraient d'expliquer les propriétés du Tableau 10.

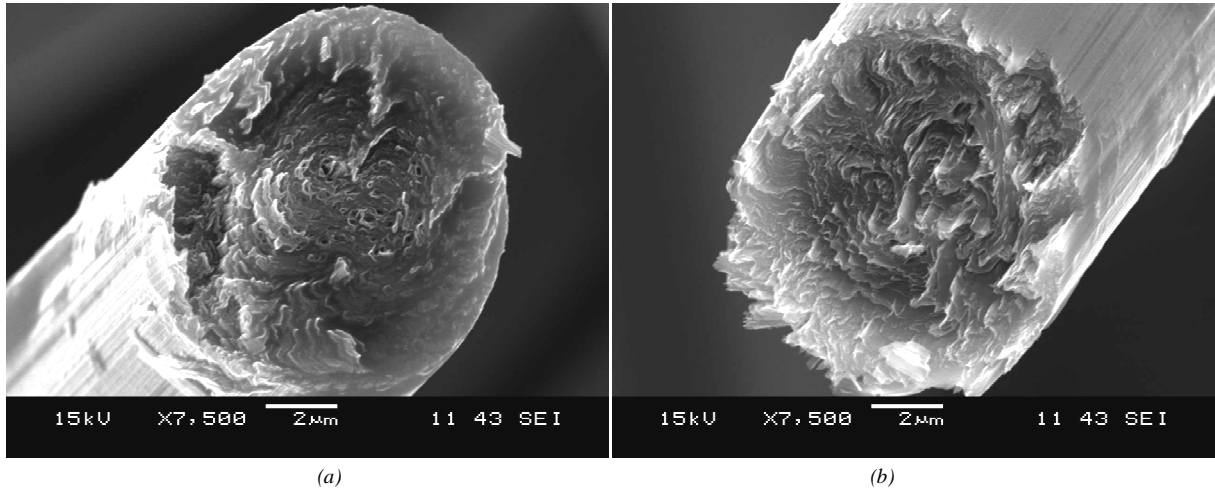


Figure 5 : Micrographies MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone CN80C

La Figure 5 présente deux micrographies de fibres CN80C. Des feuillets de graphite disposés les uns autour des autres de manière concentrique sont clairement visibles sur la micrographie de gauche (Figure 5-(a)). Cette organisation apparaît moins nettement sur la micrographie de la Figure 5-(b) ; les feuillets graphitiques semblent être disposés de manière plus aléatoire parfois radialement pour certains plans.

Les fibres XN100 ont une microstructure plus complexe avec une organisation assez aléatoire des plans graphitiques (Figure 6).

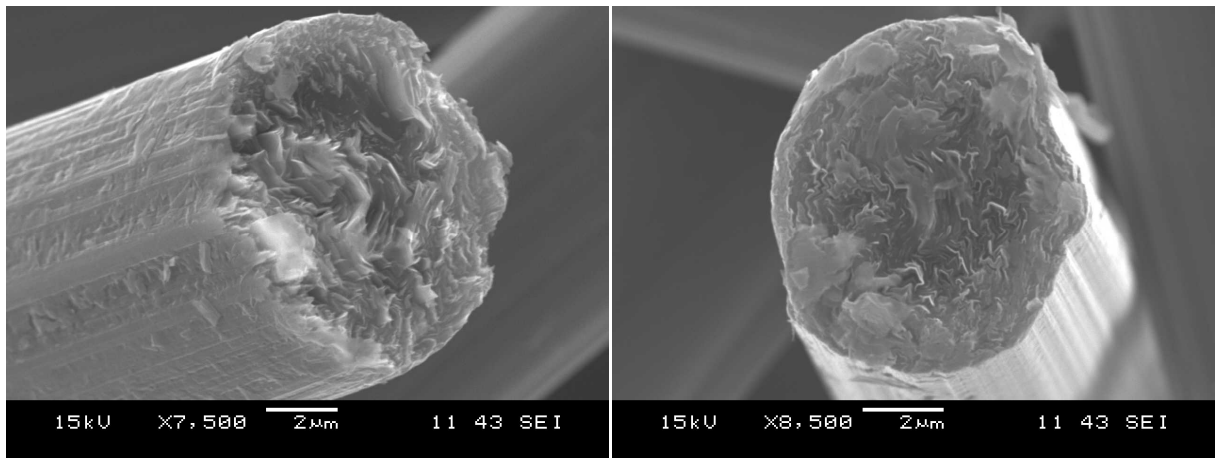


Figure 6 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone XN100

I-2-i- Influence du broyage des fibres de carbone

L'état et les caractéristiques du renfort (surface, longueur, ...) sont très importants afin obtenir une bonne densification du matériau et les meilleures propriétés finales possibles. Les fibres de carbone que nous avons utilisées sont fournies "ensimées", c'est-à-dire enrobées dans une résine. Une mise en température sous air permet d'éliminer cette protection ; les fibres passent alors d'un état aggloméré (ensimé) à un état discrétisé (dé-ensimé).

Cependant, les fibres de carbone présentent toujours une dimension longueur trop importante (voisine de 1 millimètre) par rapport à la taille des grains de la poudre de cuivre (d_{50} voisin de 50 micromètres).

Cela risque de rendre la densification difficile car, du fait de leurs longueurs, les fibres vont s'enchevêtrer et piéger de la porosité où la matrice ne pourra pas s'infiltrer (excepté si une voie liquide sous pression est utilisée).

Pour réduire la longueur des fibres, nous avons choisi de les "broyer". En fait, le terme de broyage n'est pas tout à fait correct et il s'agit plutôt d'une découpe au moyen de couteaux en rotation et d'une grille qui reste statique, comme représenté Figure 7. Les fibres sont entraînées par un circuit d'aspiration et passent au travers une grille dont le diamètre des orifices est connu. Chaque fibre ne pourra traverser cette grille qu'après avoir été redimensionnée à la taille des trous. Les couteaux en rotation vont venir couper les fibres bloquées dans la grille qui seront récupérées en fin de processus. La vitesse de rotation des couteaux est réglable pour permettre l'obtention une longueur moyenne des fibres la plus reproductible possible. Chaque étape de broyage, avec une grille donnée est reproduite deux fois dans un souci d'homogénéité en terme de dimensions des fibres de carbone (cf. Figure 8).

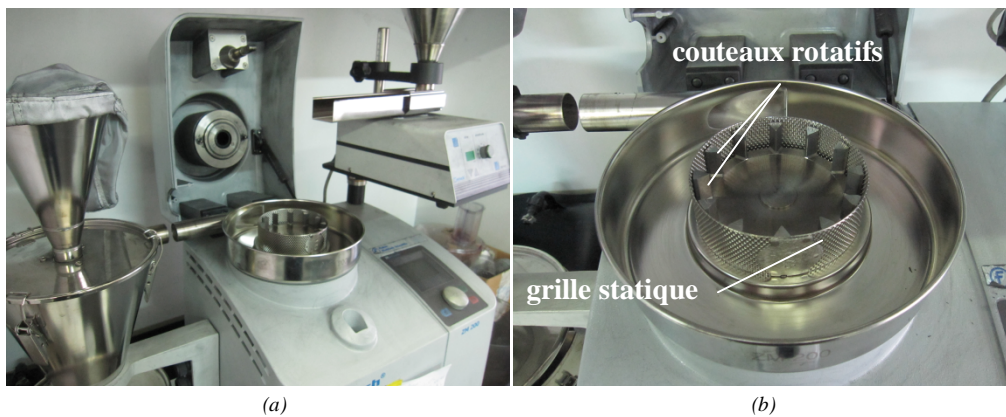


Figure 7 : Photographies du (a) broyeur de fibre rotatif avec plusieurs tailles de trous et (b) enceinte où la réduction de la longueur des fibres de carbone s'opère

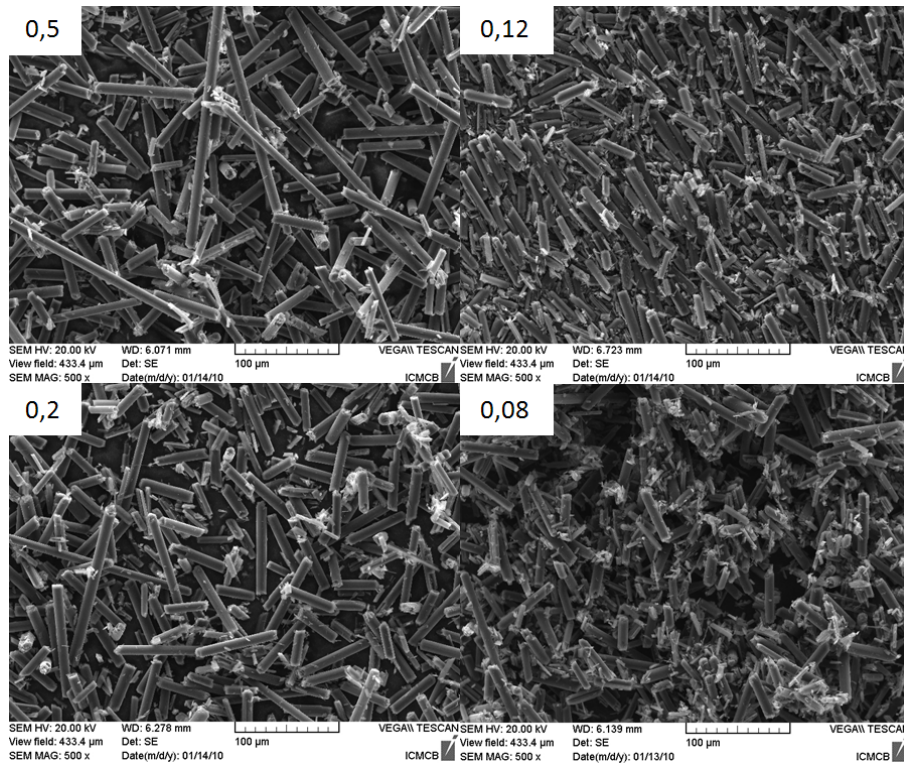


Figure 8 : Micrographies MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone CN80C broyées à l'aide des grilles de 0,5; 0,2; 0,12 et 0,08 mm

Les analyses MEB de la Figure 8 permettent de montrer l'efficacité de ce processus de découpe. En revanche, l'évolution des propriétés thermo-mécaniques des fibres de carbone après broyage ne peut pas être visualisée. Ces propriétés sont difficiles à mesurer sur fibres courtes. Cependant, nous avons cherché à quantifier l'effet du broyage sur les fibres de carbone par spectroscopie Raman. Après irradiation de l'échantillon par une onde électromagnétique dont on connaît la longueur d'onde (source laser), nous nous intéressons à la partie diffusée du rayonnement. Son analyse spectrale montre deux types de réponse :

- Une raie intense de même fréquence que la radiation incidente (ν_0) appelée pic Rayleigh,
- Des raies de fréquences beaucoup plus faibles et symétriques par rapport à la raie intense.

Dans ce type de réponse deux modes sont différenciés : les raies anti-Stokes dont les fréquences sont inférieures à ν_0 , et les raies Stokes dont les fréquences sont supérieures à ν_0 . Ces raies résultent de transitions énergétiques vibrationnelles et rotationnelles. Dans les solides seules les bandes vibrationnelles sont observées du fait de la rigidité des réseaux cristallins.

Le graphite parfaitement cristallisé présente une raie principale de diffusion située entre 1100 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} ainsi qu'une raie du second ordre entre 2400 cm^{-1} 3300 cm^{-1} . Le mode G (ou raie G) du graphite se situe à 1580 cm^{-1} , il représente la symétrie de la liaison $\text{sp}^2\text{ C} = \text{C}$ [ZIC2006]. Le spectre Raman est très sensible à la présence de cristallites désorganisées qui donnent naissance à la bande D autour de 1350 cm^{-1} . Dès que la structure en feuillets du graphite est modifiée, la surface de la bande D a une intensité relative qui augmente par rapport à la raie G. Ainsi, nous pouvons avoir une information quantitative sur l'état des fibres lors des étapes de broyages grâce à un taux de détérioration calculé en faisant le rapport de l'intensité de la raie du mode G sur l'intensité de la raie du mode D.

Les résultats des analyses par spectroscopie Raman, des fibres brutes, déliantées puis broyées avec différentes grilles sont présentés dans le graphique de la Figure 9. Le rapport I_G/I_D est calculé pour 20 spectrogrammes de différentes parties de chaque échantillon.

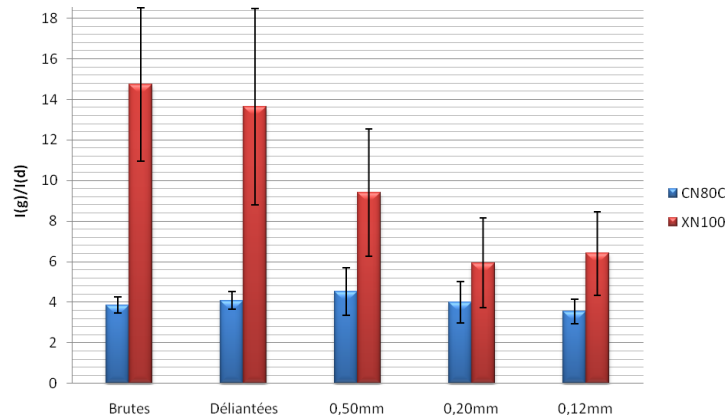


Figure 9 : Rapports I_G/I_D pour des fibres de carbone CN80C et XN100 pour différents états et modes de broyage

Nous rappelons que les fibres de carbone brutes sont fournies ensimées, c'est-à-dire agglomérées à l'aide d'un liant : organique pour les fibres CN80C et de type poudre de carbone pour les fibres XN100. Le déliantage correspond au traitement thermique éliminant l'ensimage. Les différents traitements thermiques sont indiqués dans le Tableau 11.

Type de fibre de carbone	Température de palier (°C)	Durée de palier (heure)	Atmosphère
CN80C	400	2	Air
XN100	500	2	Air

Tableau 11 : Conditions de déliantage des fibres de carbone CN80C et XN100

Les résultats montrent la présence d'un taux de défauts plus important (I_G/I_D plus faible) pour les fibres CN80C que pour les fibres XN100 et ce quels que soient les traitements thermiques ou de broyage (Figure 9). Ceci est en accord avec les propriétés données par le fabricant car une fibre de carbone est d'autant plus conductrice de la chaleur que sa structure est cristallisée et donc, ne comporte qu'un très faible taux de défauts. Les fibres de carbone CN80C ont un taux de défauts qui varie très peu au cours des traitements de broyage ; cependant on constate que, pour une taille de grille de 0,5 mm, le rapport I_G/I_D est le plus élevé par rapport à ceux obtenus pour les autres dimensions de grille. Cette tendance est différente pour les fibres XN100 dont le taux de défauts augmente sensiblement avec la réduction de la taille des trous de la grille de broyage. Ces fibres ont un module plus élevé que les CN80C. Cette plus grande rigidité se traduit vraisemblablement par des fractures plus aisées lors des chocs avec les couteaux rotatifs.

L'application thermique des composites requiert des fibres de carbone courtes mais qui conservent des propriétés thermiques intéressantes. Le broyage à l'aide d'une grille de 0,5 mm de taille d'orifices nous a semblé le meilleur compromis pour obtenir des fibres courtes et dont le taux de défauts (et donc les propriétés thermiques) est minimisé.

I-2-j- Le mélange composite

Pour obtenir un matériau composite satisfaisant il est primordial d'avoir un mélange homogène entre la matrice et le renfort fibreux tout en évitant de dégrader chaque constituant durant la phase de mélange. La préservation des constituants durant le mélange est un point aussi important que la non-incorporation d'impuretés (qui peuvent être néfastes pour les propriétés finales de l'échantillon densifié). La caractérisation de l'homogénéité d'un mélange composite avant sa densification n'est pas aisée et en général, c'est à partir des propriétés finales ou de l'observation de la microstructure de l'échantillon dense que l'optimisation du procédé d'homogénéisation est menée.

Pour mélanger des poudres, il existe différentes techniques à notre système :

- Le Turbula© tridimensionnel est très utilisé dans le mélange de poudre de compositions différentes, avec l'ajout possible de billes. Nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants avec nos matériaux car la différence de densité entre la poudre de cuivre et les fibres de carbone est trop importante et induit alors un mélange non-homogène. Des essais ont aussi été réalisés avec des billes métalliques mais dans ce cas, les fibres de carbone sont endommagées et des particules métalliques issues des billes sont incorporées dans le mélange final.
- Le mélangeur à hélices qui ne nécessite aucun ajout de substance extérieure

Le mélange de la poudre de cuivre et des fibres de carbone a donc été réalisé dans un mélangeur à deux lames de type mixeur ménager. Un mélange de 4 minutes est nécessaire pour obtenir une excellente homogénéité visuelle (cf. Figure 10), qui est confirmée par une caractérisation en microscopie électronique à balayage (Figure 11).

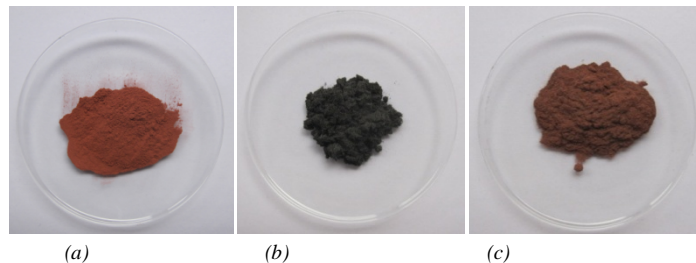


Figure 10 : Photographies de poudre de cuivre dendritique (a), de fibres de carbone CN80C (b) et d'un mélange composite non densifié à 40% volumique de fibres CN80C obtenu dans un mélangeur à deux lames (c)

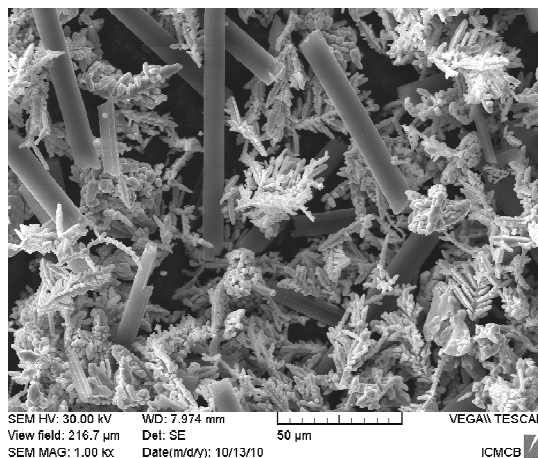


Figure 11 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'un mélange de poudre de cuivre dendritique et de fibres de carbone CN80C (30% vol.) broyées à 0,5mm

I-2-k- Les zones interfaciales ou interfaces

L'association des deux matériaux d'un composite (matrice et renfort) doit apporter de nouvelles propriétés ou une complémentarité des propriétés des deux composants. Le transfert de propriété entre la matrice et le renfort est lié aux propriétés des zones interfaciales matrice/renfort. Les composites ont deux types d'interfaces : réactive et non-réactive.

Pour un système réactif, il existe une miscibilité assez importante entre la matrice et le renfort permettant la formation d'une liaison chimique grâce à l'apparition d'une troisième phase : on parle alors **d'interphase**. Cette troisième phase peut modifier considérablement les propriétés du matériau en modifiant le transfert de propriétés entre la matrice et le renfort et il est donc important de pouvoir contrôler sa nature et son épaisseur.

A contrario, dans un système non-réactif, il n'existe aucune affinité entre les deux éléments à assembler (pas de miscibilité significative). La liaison peut alors se faire grâce à la différence de rugosité qu'il existe en surface des matériaux à lier on parle alors d'une liaison purement mécanique. Ce phénomène d'adhésion mécanique est appelé **frettage** (cf. Figure 12) et, est lié à la différence de CTE entre la matrice et le renfort.

Le frettage : il s'agit d'un phénomène thermomécanique se produisant lorsque deux matériaux ont des coefficients de dilatation très différents. Ici, le CTE de la matrice cuivre est supérieur à celui de la fibre de carbone dans toutes les directions et lors du refroidissement du système après densification la matrice va se rétracter sur une plus grande distance ce qui va avoir un effet de compression sur les fibres de carbone. Les fibres ainsi frettées sont liées par l'intermédiaire d'une liaison interfaciale mécanique. A noter que cette liaison reste pérenne du moment que la matrice métallique reste dans le domaine de déformation élastique; dans le cas contraire, nous assistons à une déformation matricielle plastique et la matrice ne sera plus en mesure d'être assez rigide pour maintenir les fibres sous tension en son sein.

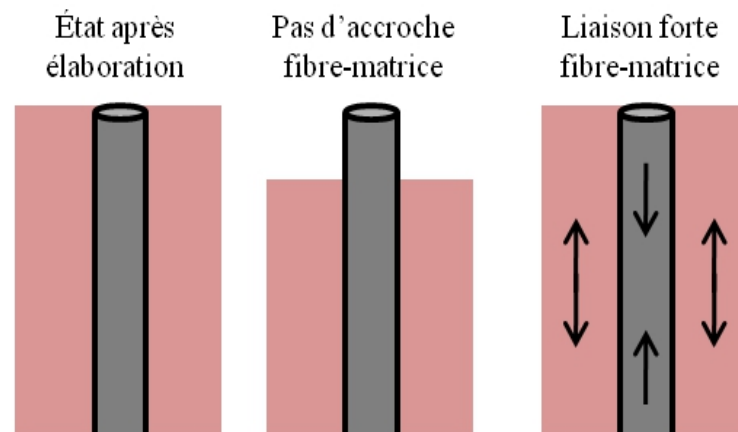


Figure 12: Schéma explicatif de la mise en compression de la fibre par la matrice en tension au cours de l'élaboration et évolution de l'accroche selon l'affinité matrice-fibre

Dans le cas du matériau composite Cu/C, plusieurs solutions ont été envisagées pour associer fibre et matrice comme la fonctionnalisation des fibres de carbone par voie liquide ou l'ajout d'éléments carburigènes miscibles dans la matrice cuivre et formant ensuite des composés définis entre le cuivre et le carbone (des carbures en l'occurrence). L'ajout d'éléments d'addition dits "réactifs" dans la matrice et/ou un traitement chimique des renforts peut permettre de passer d'un système non réactif à un système réactif. Les éléments d'addition les plus utilisés sont le chrome, le bore et le zirconium

[VEI2009]. Cette solution est une alternative intéressante dans le cas où l'élément carburigène est introduit en très petite quantité dans la matrice de cuivre (< 1% massique). Certaines études ont démontrées que des matrices de cuivre faiblement alliées en éléments carburigènes; par exemple le titane et le chrome, ont des propriétés métallurgiques très peu modifiées et proches de celles du cuivre car l'élément d'addition ne réagit qu'au niveau de l'interface cuivre-carbone [BED1999]. Il est possible de faire un prétraitement par voie liquide [SIL2009] ou gazeuse [SCH2004] sur les fibres de carbone afin de créer une affinité avec la matrice de cuivre, cependant, cette étape de prétraitement n'est possible que sur une quantité limitée de fibres et difficile à mettre en œuvre industriellement.

Le système Cu/C avec interface mécanique, via le processus de frettage, sera privilégié dans cette étude pour son aspect simple de mise en œuvre mais également pour sa stabilité chimique. Toutes les précautions seront prises dans les différentes étapes afin que la matrice ne soit pas excessivement contrainte pour atteindre son domaine plastique, ce qui provoquerait une détérioration catastrophique, dans le temps, de la liaison mécanique matrice-renfort.

I-3- Propriétés thermiques attendues des matériaux composites Cu/C

Pour estimer les propriétés de nos composites, nous avons calculé de façon théorique, en utilisant la loi des mélanges, les propriétés thermiques ainsi que les densités des composites en fonction du taux de renfort (Tableau 12). Il s'agit, ici, plus de donner une tendance et un ordre de grandeur des propriétés thermomécaniques des matériaux composites Cu/C plutôt que de réaliser une simulation rigoureuse de ces propriétés.

Dans notre cas, la méthode de densification utilisée mettra en jeu la température et la pression uniaxiale. Du fait de leur rigidité importante ($E \geq 780$ GPa), les fibres de carbone ont tendance à s'orienter préférentiellement, sous l'effet d'une pression unidirectionnelle, dans le plan perpendiculaire à la direction de densification. De ce fait, après densification, le matériau obtenu possédera des propriétés anisotropes induites par l'orientation et l'anisotropie des fibres de carbone. Nous donnerons donc les propriétés en précisant l'orientation par rapport à l'axe des renforts.

Les fibres de carbone sont orientées aléatoirement dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression. Ainsi, la conductivité thermique retenue des fibres de carbone dans ce plan est une moyenne entre la conductivité parallèle et celle perpendiculaire à l'axe de la fibre (voisine de 10 W/m.K pour toutes les fibres de carbone répertoriées). Cette valeur moyenne est égale à $(320 + 10)/2 = 165$ W/m.K. Le cuivre, lui, a des propriétés isotropes du fait de sa structure cubique et nous utilisons les mêmes valeurs dans toutes les directions de l'espace.

% vol. FC	% wt. FC	d théorique	CTE théorique // ($10^{-6} K^{-1}$)*	CTE théorique \perp ($10^{-6} K^{-1}$)*	k théorique // (W/m.K)*
0	0	8,960	18,0	18,0	400
10	2,538	8,274	16,1	17,8	394
20	5,535	7,588	14,2	17,7	387
30	9,128	6,902	12,3	17,5	379
40	13,514	6,216	10,4	17,2	368

*Calcul du CTE et de k : $CTE_x = x.CTE_{CN80C} + (1-x).CTE_{Cu}$; avec $CTE_{CN80C//} = -1.10^{-6} K^{-1}$ et $CTE_{CN80C\perp} = 12.10^{-6} K^{-1}$

$k_x = x.K_{CN80C} + (1-x).k_{Cu}$; avec $k_{CN80Cmoyen} = 165$ W/m.K et $k_{Cu} = 400$ W/mK

Nous procédons de la même manière pour les calculs de densité et k perpendiculaire

Tableau 12 : Propriétés thermomécaniques calculées par la loi des mélanges pour des composites cuivre/fibres de carbone (CN80C) en fonction du taux de renforts

Les propriétés des composites sont calculées dans deux directions : dans l'axe de la longueur du renfort et perpendiculairement à ce même axe. La présence de fibres de carbone pointant hors du plan

perpendiculaire à l'axe de compression n'est pas prise en compte, en d'autres termes, les composantes perpendiculaires dans le calcul de la propriété (CTE et k) parallèle et la composante parallèle dans le calcul de la propriété (CTE et k) perpendiculaire sont négligées.

Plusieurs tendances peuvent être mises en avant :

- Le CTE calculé dans l'axe perpendiculaire varie très peu selon le taux de renforts introduit dans le composite.

- La densité, le CTE dans le sens parallèle de l'axe des fibres de carbone et la conductivité thermique dans le sens parallèle de l'axe des fibres de carbone diminuent quand le taux de fibres de carbone augmente.

- Le meilleur compromis entre les propriétés thermiques que sont le CTE et la conductivité thermique est obtenu pour un composite ayant une fraction volumique de fibres de carbone voisine de 40%.

I-4- Conclusion

A partir de la définition de facteurs de qualité prenant en compte la conductivité thermique, le CTE, la densité et le prix au kilogramme, nous avons démontré que la matrice de cuivre a les propriétés les plus adaptées à une application de drain thermique dans l'électronique de puissance. Le défaut majeur de ce métal étant son CTE, un renfort fibreux a alors été choisi pour limiter ses effets. Le choix du renfort s'est porté sur la fibre de carbone. Nous avons sélectionné deux qualités de fibres ayant un CTE identiques mais des conductivités thermiques différentes. Une interface mécanique assurera la liaison entre la matrice et les renforts au travers du phénomène thermomécanique appelé fretage. Nous ferons varier les fractions volumiques de renforts de 0 à 40%.

Les matériaux composites seront élaborés par métallurgie des poudres ce qui aura pour effet d'orienter les fibres de carbone dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression et occasionnera une anisotropie de structure. Un calcul simplifié utilisant la loi des mélanges a été effectuée pour prédire l'évolution de la conductivité thermique, du CTE et de la densité en fonction du type de fibre de carbone et de leur fraction volumique.

II- Mise en forme des matériaux composites par métallurgie des poudres

Il existe plusieurs méthodes pour densifier un mélange composite par métallurgie des poudres. Nous en dénombrons trois principales : la densification isostatique à chaud (HIP), la compression uniaxiale à chaud et le procédé d'extrusion angulaire (ECAP).

Le HIP permet de densifier des mélanges composites sans possibilité d'orienter des renforts anisotropes au sein de la matrice car la pression appliquée s'exerce sur toute la surface de l'échantillon. De plus, c'est une technique coûteuse. Nous avons donc choisi de nous concentrer sur les deux autres méthodes de mise en forme que sont le frittage sous charge et l'ECAP.

II-1- Métallurgie des poudres

Dans la majorité des cas, la métallurgie classique a pour but la mise en forme par solidification d'un métal fondu. La métallurgie des poudres permet, elle, de produire des pièces de forme complexe aux cotes ajustées ("net-shape") et à grande échelle. Ce procédé est connu depuis très longtemps par les céramistes et la filière métallurgique a conservé les opérations essentielles : la compression à froid et le traitement thermique).

La métallurgie des poudres est particulièrement intéressante pour élaborer des matériaux sans passer par la fusion. Cette méthode est aussi beaucoup développée pour contrôler la composition (phases, textures...) et obtenir ainsi des propriétés bien spécifiques.

Par contre, dans le cas de matériaux multiphasés, l'étape cruciale est celle du mélange des différents constituants.

Du point de vue industriel, le rendement de la métallurgie des poudres est voisin de 100% (les seuls déchets étant les pièces rebutées).

Le procédé est adapté à la production en grandes séries. Il s'avère intéressant pour les industries qui nécessitent des pièces standards et dont le coût des investissements sera compensé par la simplicité des opérations.

II-2- Frittage sous charge par induction

Cette technique de mise en forme correspond à deux phénomènes bien distincts : la compression et le frittage. Les mécanismes ne sont pas les mêmes mais leur association permet de diminuer l'énergie requise pour obtenir un matériau dense.

La compression a pour but de réduire la porosité au sein d'une poudre brute en déformant les particules pour que la poudre adopte la forme du moule tout en ayant une tenue mécanique. La porosité résiduelle est d'autant plus faible que la pression appliquée est importante ; la forme et la taille des poudres peuvent avoir un fort impact sur la compacité. On utilise dans certains cas un liant ou un lubrifiant et deux ou trois tailles de particules différentes pour avoir une densité optimale.

La compression peut être uniaxiale (bilatéral) ou isostatique. Dans ce deuxième cas, la poudre est enfermée dans un container élastique qui transmet intégralement la pression isostatique tout en évitant la perte de matière. Dans le cas de la compression à chaud, la méthode a trois degrés de liberté : la pression, la température et le temps. En jouant sur ces trois paramètres nous pouvons faire évoluer la densité et la microstructure des matériaux.

Le frittage est un mécanisme de consolidation d'une poudre, initialement à l'état de particules divisées, lors d'un traitement thermique amenant à la formation d'un solide contenant une faible porosité. La consolidation est le résultat de la formation de joints de grains qui augmente les surfaces de contact entre les particules puis de l'élimination de la porosité (cf. Figure 13). Un retrait macroscopique des dimensions des pièces traduit la densification du matériau. Le frittage s'accompagne aussi d'un phénomène microstructural qui est le grossissement des grains.

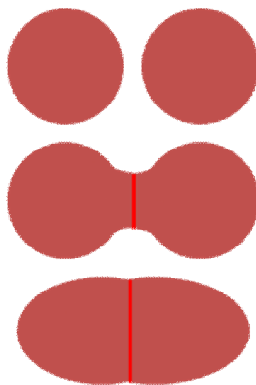


Figure 13 : Schéma de formation d'un joint de grain entre deux particules au cours du frittage

II-2-a- Forces motrices du frittage, description des différentes étapes de ce processus et modèles cinétiques

La minimisation de l'énergie d'un système est un principe fondamental de la thermodynamique qui permet d'atteindre l'état le plus stable de celui-ci. Cette loi régit donc le monde et ses mécanismes les plus complexes ; le frittage ne déroge pas à cette règle.

Dans le cas du frittage, la minimisation de l'énergie du système correspond à celle des grains de la poudre. Cela se traduit par un abaissement de l'énergie de surface ; la force motrice est donc la réduction de l'énergie interfaciale de l'ensemble des grains du matériau.

Pour un matériau monophasé, le bilan de l'énergie interfaciale fait intervenir les contributions des interfaces solide-gaz (surface de la poudre) et solide-solide (joints de grains). L'excès d'énergie de surface notée E est le produit de la surface considérée S par la tension de surface γ (en $N.m^{-1}$) entre les deux corps formant cette surface (ici solide et/ou gaz). Le bilan énergétique s'écrit donc :

$$E = \gamma_{SG} \cdot S_{SG} + \gamma_{SS} \cdot S_{SS} \quad [2.1]$$

En général les interfaces solide-gaz sont plus énergétiques que les interfaces solide-solide. Au début du frittage, E diminue du fait de la substitution d'interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide : c'est la création des joints de grains.. La première étape du frittage est donc la formation et la croissance des joints de grain entre les particules. Le second stade est l'élimination de la porosité ouverte (poursuite de la diminution de S_{SG}) avec coalescence des particules et grossissement des joints de grain. Le processus se termine avec l'élimination de la porosité fermée suite à l'instabilité des canaux poreux résiduels et le début de la croissance granulaire (diminution de S_{SS}).

L'analyse thermodynamique nous permet d'indiquer les phénomènes de minimisation d'énergie produisant la densification d'un matériau, il est important de s'intéresser à la vitesse de cette densification au moyen d'une analyse cinétique où les paramètres expérimentaux auront un rôle essentiel.

Le cas de matériau polyphasé non-réactif est le plus approprié à notre étude. La présence d'inclusions inertes et rigides, au sein d'un matériau métallique à fritter, entraîne l'apparition de gradients de vitesse de densification localisés. La vitesse de densification du composite peut être décrite par une loi des mélanges dans le cas où la solubilité du renfort dans la matrice métallique est négligée :

$$\varepsilon_C = (1 - f_i) \varepsilon_M + f_i \varepsilon_R \quad [2.2]$$

Avec ε_C , ε_M , ε_R les vitesses de densification, respectivement, du composite, de la matrice et du renfort et f la fraction volumique du renfort, ou inclusions, i .

Lorsque le taux de renfort est supérieur au seuil de percolation (15-35% pour des particules sphériques) le renfort forme un squelette continu qui va gêner ou empêcher la densification. Ce phénomène est illustré sur la Figure 14 dans le cas d'un composite Cu/FC où la présence d'une zone riche en fibres de carbone provoque la percolation des fibres empêchant la matrice de pénétrer le "squelette" formé par l'enchevêtrement des fibres. Après densification l'échantillon présente un taux important de porosité.

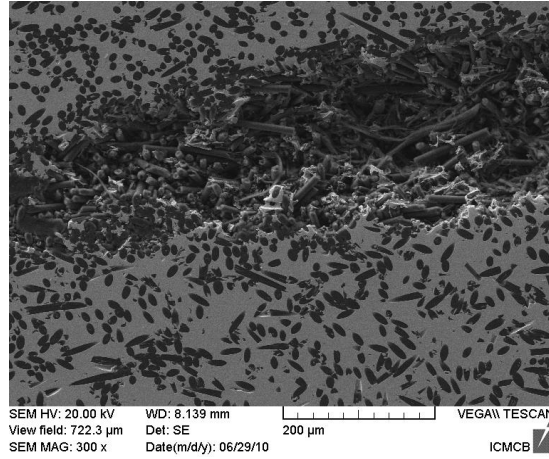


Figure 14 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'une zone poreuse du fait d'un effet d'inhomogénéité dans un échantillon composite avec un taux de fibres de carbone de 40% vol. (CN80C)

Le frittage contraint ou sous charge permet de faire varier les deux degrés de liberté que sont la température et la pression lors de la densification d'un mélange pulvérulent. Des modélisations théoriques du frittage contraint ont été développées principalement pour des particules sphériques avec la possibilité de prendre en compte une certaine polydispersité de taille de grains. Malgré cette description simplifiée d'une poudre, les simulations qui en sont issues aident à comprendre l'influence des paramètres de contrôle des procédés ainsi qu'à définir des conditions expérimentales optimales.

- **Densification par déformation plastique**

La densification macroscopique est la somme des effets microscopiques subis par chaque grain au cours du temps. La pression extérieure se transmet au matériau au travers du contact continu existant entre les grains selon un réseau aléatoire complexe. En fonction du nombre de contacts moyens par grain et de la surface de chaque contact, une pression effective (P_{eff}) est définie sachant que le nombre de contacts et leurs surfaces augmentent en fonction du temps [BOU2002] :

$$P_{eff} = 4\pi R^2 \frac{P}{Zad} \quad [2.3]$$

où Z est le nombre de contact entre particule, a l'aire moyenne de chaque contact, d la densité relative, P la pression appliquée au système et R le rayon des particules.

Pour une poudre métallique, la déformation plastique de la poudre dépend de la limite d'élasticité du matériau σ_y à la température d'élaboration. La pression appliquée P doit au moins être égale à une pression limite (P_{lim}) pour déformer plastiquement la poudre. En partant de l'équation [2.3] on définit P_{lim} :

$$P_{lim} = \frac{3\sigma_y}{4\pi R^2} Zad \quad [2.4]$$

Nous pouvons ainsi en déduire une densité limite obtenue par simple déformation plastique de la poudre métallique. Ce modèle est, en général, bien vérifié pour des compacités finales inférieures à 0,9 (il est rare d'atteindre des densités relatives plus élevées par simple déformation plastique).

$$d_{lim} = \left[\frac{(1-d_0)P + d_0^3}{1,3\sigma_y} \right]^{1/3} \quad [2.5]$$

Avec d_0 la densité relative initiale sans pression appliquée.

- **Densification par fluage**

Pour atteindre des densités relatives supérieures à 0,9, il faut avoir recours à un autre mécanisme. Il s'agit du fluage qui correspond à la déformation irréversible du matériau soumis pendant un certain temps à une contrainte constante (notée σ_0), inférieure à sa limite élastique. Ce phénomène est activé thermiquement et peut prendre place dans la mesure où les paramètres pression et température sont suffisamment élevés. La vitesse de déformation est régie par la présence des dislocations et le matériau devient beaucoup plus sensible à la pression. Le fluage suit alors une loi de puissance :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad [2.6]$$

Dans le cadre du second stade du frittage (réduction de la porosité ouverte), la vitesse de déformation se note :

$$d \left(\frac{D}{t} \right) = 5,3 (d^2 \cdot d_0)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{x}{R} \cdot \varepsilon_0 \cdot \left(\frac{P_{eff}}{3\sigma_0} \right)^n \quad [2.7]$$

avec x le rayon moyen des contacts entre particules.

Ces deux étapes ont des vitesses différentes. A noter qu'à des températures élevées, les coefficients de diffusion ont un rôle prépondérant même pour des faibles pressions.

En conclusion de cette partie, nous avons vu que les modèles cinétiques décrivant le frittage sont basés essentiellement pour des renforts sphériques et la plupart du temps monodisperses; l'effet de l'élément d'addition est souvent non pris en compte pour des taux de renforts importants.

Le paramètre pression est indispensable pour densifier un composite contenant des renforts fibreux et l'ajout de ce paramètre doit être considéré pour provoquer le fluage de la matrice cuivre afin d'atteindre des densités finales intéressantes. Le paramètre température est moins prépondérant que la pression pour des densifications sous charge et les deux paramètres associés provoquent une déformation plastique et un fluage des poudres qui, lors de la densification, conduisent à un abaissement du taux de porosité.

Dans notre cas, nous allons étudier l'effet conjoint de la pression et de la température sur le taux de porosité des matériaux élaborés. La porosité est le paramètre important pour qualifier la qualité du frittage. De plus il s'agit d'une grandeur influente des propriétés des matériaux Cu/C. Enfin, la densité est une grandeur facile à mesurer soit géométriquement, soit par la méthode d'Archimède.

II-2-b- Procédé d'élaboration de composites à matrice métallique

Nous avons donc choisi d'utiliser le frittage sous charge pour élaborer nos matériaux composites à matrice cuivre.

Dans ce cas, seule la matrice métallique est soumise à une déformation plastique et au phénomène de frittage. Par ailleurs, la dispersion et l'orientation des fibres au sein du composite sont des éléments importants à contrôler. Pour ce qui est de la dispersion, l'homogénéité du mélange dès sa mise en place dans le moule est primordiale. Pour l'orientation, nous souhaitons avoir une orientation préférentielle des fibres de carbone dans le plan de sollicitation maximale de la semelle pour abaisser le CTE de la matrice de cuivre. Une compression de type isostatique n'est donc pas pertinente et de ce fait nous

avons mis en œuvre une compression de type uniaxiale. Cette méthode est efficace comme le montre la Figure 15.

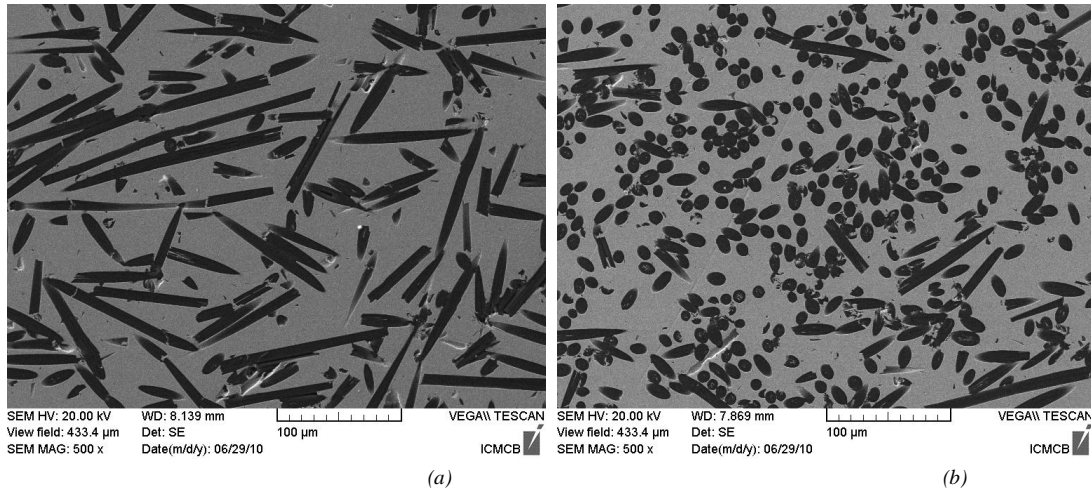


Figure 15 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'un échantillon composite avec un taux de fibres de carbone de 40% vol. (CN80C) densifié par compression uniaxiale dans les plans perpendiculaire (a) et parallèle (b) à l'axe de compression

La densification est réalisée dans un moule, sous atmosphère contrôlée, dans laquelle la poudre est comprimée entre deux pistons. L'échantillon est mis en température par chauffage par induction : le courant électrique induit par le champ électromagnétique (présence d'une bobine de cuivre autour du moule) se dissipe sous forme de chaleur dans le moule puis dans l'échantillon. L'enceinte utilisée est présentée en Figure 16.

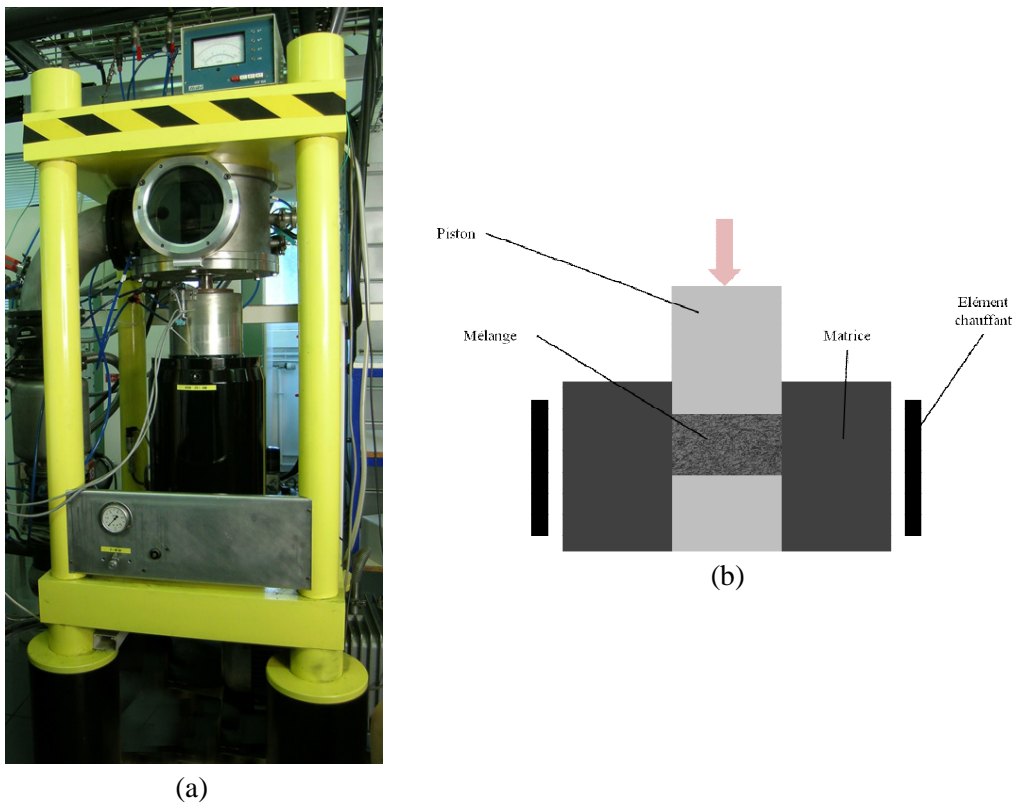


Figure 16 : (a) Photographie de l'enceinte de densification à chaud par induction et (b) schéma d'un montage de compression en matrice fermée

II-2-c- Détermination des conditions d'élaboration

La densité finale du matériau composant le drain thermique doit être la plus élevée possible pour favoriser la conduction thermique. La porosité joue un rôle d'isolant au sein du matériau conducteur et tout en s'opposant au flux de chaleur (cf. Figure 17).

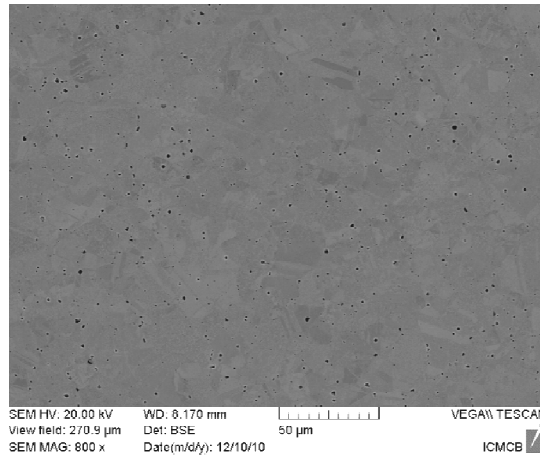


Figure 17: Micrographie d'un échantillon de poudre de cuivre pure densifiée par compression uniaxiale à chaud et présentant un taux de porosité de 5% avec une diffusivité thermique inférieure de 20% par rapport à celle du cuivre pur

Pour optimiser la densification de nos composites (cuivre dendritique-fibres de carbone à 20% volumique en renforts) nous allons faire varier les trois paramètres principaux des conditions d'élaboration que sont la température, la pression et le temps de densification. Le frittage est effectué sous vide primaire.

Connaissant la température de fusion du cuivre (1090°C), nous en déduisons une température de frittage se situant vers 700°C ($T_{\text{frittage}} = 2/3 T_{\text{fusion}}$). Les échantillons seront donc compressés à 550, 650 et 750°C avec les autres paramètres fixes comme indiqué en Figure 18.

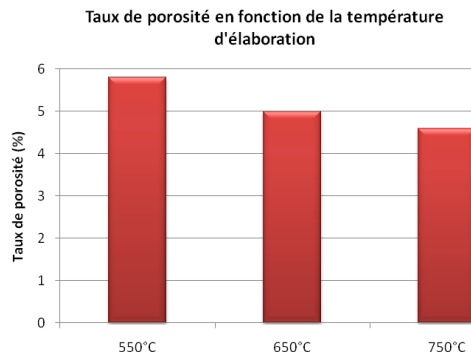


Figure 18 : Evolution du taux de porosité d'échantillons composites cuivre-20% vol. fibres de carbone (CN80C) en fonction des températures d'élaboration sous pression fixe de 40 MPa et un temps de mise sous pression de 10 minutes

Les résultats des mesures de taux de porosité en fonction de la température montrent qu'à pression et durée de mise sous pression fixes la porosité des échantillons densifiés diminue faiblement quand la température d'élaboration augmente.

Nous avons vu dans la partie "théorie du frittage" qu'il existe, en absence de fluage, une densité relative limite, fonction de la pression appliquée et de la limite d'élasticité (relation [2.5]). Ici, la pression est constante (40 MPa) et la valeur de compacité du mélange de poudre de cuivre-fibres de carbone peut être approximée à $d_0 \sim 0,6$ (la densité relative d'un empilement de particules sphériques

disposées aléatoirement est proche de 0,64 et ici cet arrangement est perturbé par la présence des fibres). L'égalité [2.5] devient alors :

$$d_{lim} = \left[\frac{c\sigma_y}{\sigma_y} \right]^{1/3} \quad [2.8]$$

Dans ce cas, la constante est égale à $123,077 \cdot 10^5$ pour σ_y en MPa.

Il est ainsi possible de calculer l'évolution de la densité relative limite en fonction de la limite élastique du cuivre et en connaissant son évolution en fonction de la température.

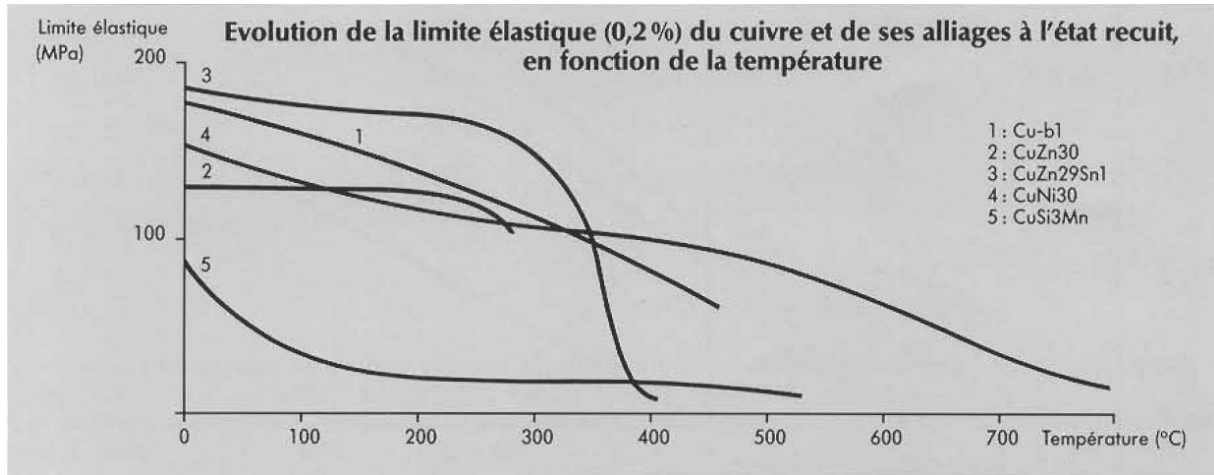


Figure 19 : Graphique donnant l'évolution de la limite élastique (à 0,2% de déformation) du cuivre et de ses alliages à l'état recuit en fonction de la température [CEN1992]

La Figure 19 montre la variation de la limite élastique du cuivre en fonction de la température jusqu'à 450°C (courbe 1). Pour les températures supérieures à 450°C, nous pouvons extrapoler linéairement la courbe jusqu'à une valeur constante d'environ 10 MPa pour 700°C (valeur minimale des autres échantillons). Les valeurs de d_{lim} calculées sont présentées dans le Tableau 13.

Température d'élaboration (°C)	σ_y (MPa)	d_{lim}
550	40	0,74
650	12	1
750	10	1,07

Tableau 13: Evaluation de la limite d'élasticité σ_y , et calcul de la densité limite pour les températures d'élaboration utilisées

Ces résultats montrent d'une part une évolution très forte des densités finales entre 550°C et 650°C, qui n'est pas observée expérimentalement. Cela démontre que la densification des composites met bien en jeu le fluage en plus de la déformation plastique. D'autre part, en ne considérant que ce dernier processus, une température de 650°C est suffisante pour consolider complètement le matériau. Finalement, la température apparaît comme un facteur peu influent pour des densifications effectuées à des températures supérieures ou égales à 550°C et pour des pressions appliquées égales à 40 MPa.

La Figure 20 montre l'évolution du taux de porosité en fonction de la pression appliquée, pour un temps de maintien de 10 minutes et une température de moule de 650°C (température optimale définie précédemment). Il faut noter que pour des pressions appliquées supérieures à 60 MPa, nous avons observé que les fibres de carbone présentaient un taux de défaut important et que les pistons du moule

avaient tendance à se briser pendant la densification. Nous pouvons observer expérimentalement que le taux de porosité décroît linéairement en fonction de la température dans ce domaine de pression. Ainsi, dans la suite de ce travail, nous fixerons la température et la pression de densification respectivement à 650°C et 60 MPa.

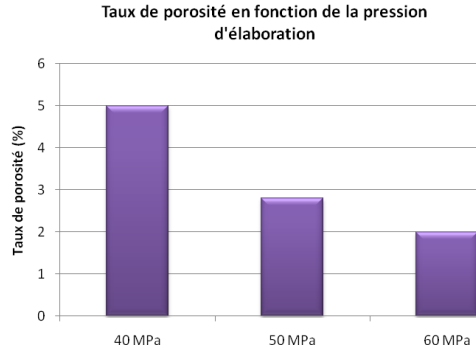


Figure 20 : Taux de porosité d'échantillons composites cuivre-20% volumique en fibres de carbone (CN80C) en fonction des pressions d'élaboration sous température fixe de 650°C et un temps de mise sous pression de 10 minutes

Dans une dernière étape, le paramètre temps, qui correspond à la durée de maintien sous pression de l'échantillon à la température fixée, est étudié. Pour 4 durées différentes, l'évolution du taux de porosité en fonction du temps est reportée dans le graphique de la Figure 21.

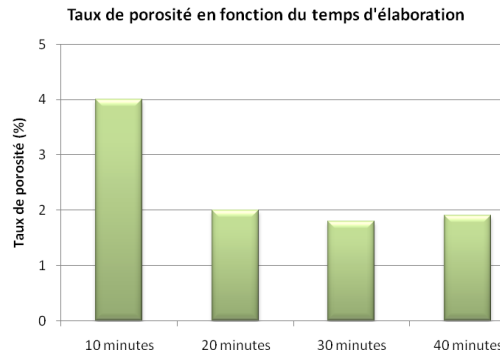


Figure 21 : Taux de porosité d'échantillons composites cuivre-20% vol. fibres de carbone (CN80C) en fonction des temps d'élaboration sous pression fixe de 60 MPa et une température de 650°C

Nous observons que le taux résiduel de porosité est constant et voisin de 2% pour des temps de maintien supérieurs à 20 minutes.

En conclusion, les paramètres expérimentaux choisis pour l'élaboration de nos matériaux composites seront les suivants : temps de maintien = 20 minutes, pression appliquée = 60 MPa et température = 650°C.

II-2-d- Microstructure des matériaux Cu/C après densification uniaxiale à chaud

Les Figure 23 montrent l'anisotropie d'orientation des fibres de carbone dans les plans perpendiculaire et parallèle à l'axe de densification et ceci pour des fractions volumique de fibre de carbone égales à 20% et 40%. On peut cependant voir que l'ensemble des fibres de carbone n'est pas parfaitement

orienté. Cet écart à l'orientation principale peut être lié à un effet d'encombrement stérique qui empêche une réorganisation complète des renforts. Cet écart est d'autant plus important que la fraction volumique de fibre augmente. En effet, on remarque une meilleure orientation des renforts sur la Figure 22 pour un composite densifié avec 20% volumique de fibres de carbone. La répartition des fibres de carbone est cependant globalement homogène pour les deux fractions volumiques de fibres utilisées.

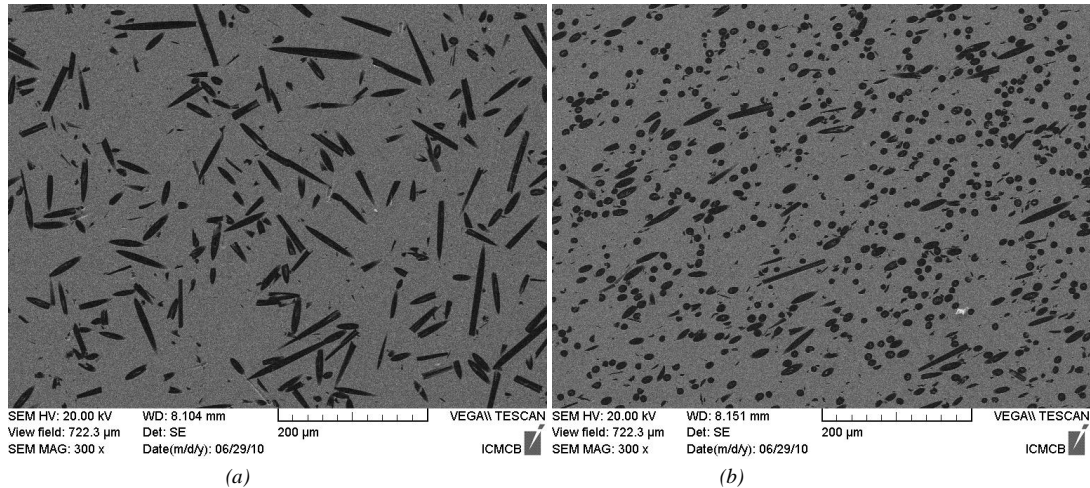


Figure 22: Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'énobés de composites Cu/fibres de carbone CN80C à 20 % volumique densifié par pression uniaxiale à chaud en coupe transversale (a) et axiale (b)

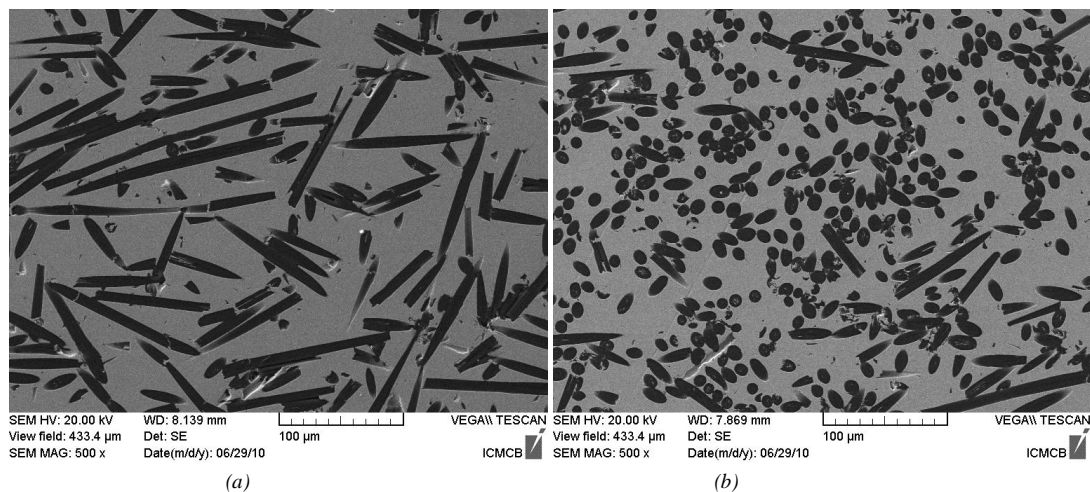


Figure 23: Micrographie MEB, en électrons secondaires, de composites Cu/fibres de carbone CN80C à 40 % volumique densifié par pression uniaxiale à chaud en coupe transversale (a) et axiale (b)

II-2-e- Conclusion

Pour maximiser la densité de nos matériaux composites nous avons choisi une méthode de frittage sous charge avec un chauffage par induction. Nous avons cherché à optimiser les conditions de densification (c'est-à-dire les valeurs de température, de pression et de temps) afin d'avoir un taux de porosité faible dans l'échantillon fritté et favoriser ainsi la conductivité thermique du composite. Nous avons choisi de mesurer le taux de porosité, car il s'agit d'une valeur simple à obtenir par la méthode de mesure d'Archimède, et la conductivité thermique de nos matériaux composites frittés est directement liée au taux de porosité résiduel après densification [VIN2008].

Ces conditions d'élaboration optimales correspondent à une compression sous 60 MPa durant 20 minutes à une température de 650°C et seront appliquées pour le reste de l'étude. Dans ces conditions de densification, les fibres de carbones tendent à s'orienter dans un plan perpendiculaire à la direction de densification. Les matériaux ainsi obtenus présenteront donc des propriétés physiques (conductivité et dilatation thermiques) anisotropes.

II-3- Déformation Plastique Sévère (DPS)

La déformation plastique sévère permet d'obtenir des échantillons avec un faible taux de porosité en partant de poudres ou d'échantillons pré-densifiés ou frittés. C'est une voie de densification qui se redéveloppe depuis le début des années 2000 du fait de la formation de microstructures nanométriques tout en évitant les impuretés dues au broyage. De plus cette technique d'élaboration permet de produire des échantillons de grandes dimensions. Il s'agit une méthode alternative à la compaction des poudres et des nanopoudres et deux voies principales existent : "Severe Plastic Torsion Straining" (SPTS) et "Equal Channel Angular Pressing" (ECAP).

II-3-a- Severe Plastic Torsion Straining (SPTS)

Cette méthode est utilisée principalement pour augmenter la dureté de surface de pièces métalliques bien que l'on trouve des études de densification de poudres métalliques pures et de poudres composites [ALE1998]. Elle s'emploie uniquement pour les pièces de révolution et le montage est constitué de deux pistons dont un adopte un mouvement de rotation durant la compression de l'échantillon (Figure 24).

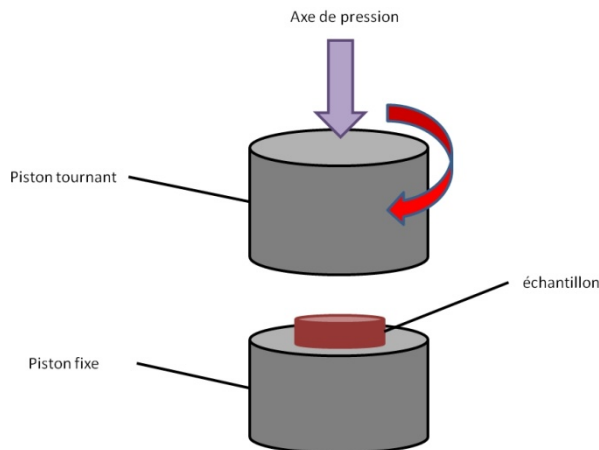


Figure 24 : Schéma d'un montage de SPTS

La valeur de la contrainte en cisaillement introduite dans l'échantillon par cette technique est donné par la relation : $\gamma = \frac{2\pi RN}{l}$ [VAL2000] où R est la distance par rapport au centre de l'échantillon à laquelle la valeur de la contrainte en cisaillement est calculée, N le nombre de rotations et l l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas précis il est habituel de constater une augmentation linéaire de la valeur de contrainte du centre de l'échantillon vers l'extérieur avec une valeur maximale quand la valeur de R est égale à celle du diamètre de l'échantillon. Pour évaluer cette contrainte, il est possible de calculer une contrainte équivalente e_{eq} suivant le critère de Mises : $e_{eq} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$. Cette contrainte varie linéairement de 0 (centre de l'échantillon) à son maximum (bord de l'échantillon). Durant la mise sous pression, l'épaisseur de l'échantillon varie car il est soumis à une pression uni-axiale. L'épaisseur finale est de l'ordre de la moitié de l'épaisseur initiale [VAL2000].

Cette technique conduit à la formation de nanostructure avec apparition de tensions à la fois internes et externes au niveau des grains. D'une manière générale, les modèles n'évaluent la contrainte qu'au travers des tensions internes, c'est pour cela que l'on considère le nombre de rotation par rapport au calcul théorique pour évaluer la déformation.

II-3-b- ECAP (Equal Channel Angular Pressing)

II-3-b-i- Principe

L'équipe russe de Segal *et al* a été pionnière pour mettre au point cette méthode dans les années 1980. Le but de cette méthode est d'introduire de fortes contraintes dans un matériau en le déformant plastiquement tout en conservant une section constante (cf. Figure 25 (a) et (b)).

Durant les années 90, le procédé se développe. Dans ce procédé, le matériau subi plusieurs passages au travers un moule formé de deux canaux de même section qui se rejoignent en formant un angle Φ (90° dans la grande majorité des cas) comme montré dans le schéma de la Figure 25 (b). Le chauffage du moule permet d'optimiser les taux de déformations et de contraintes présents dans le matériau à la sortie du moule.

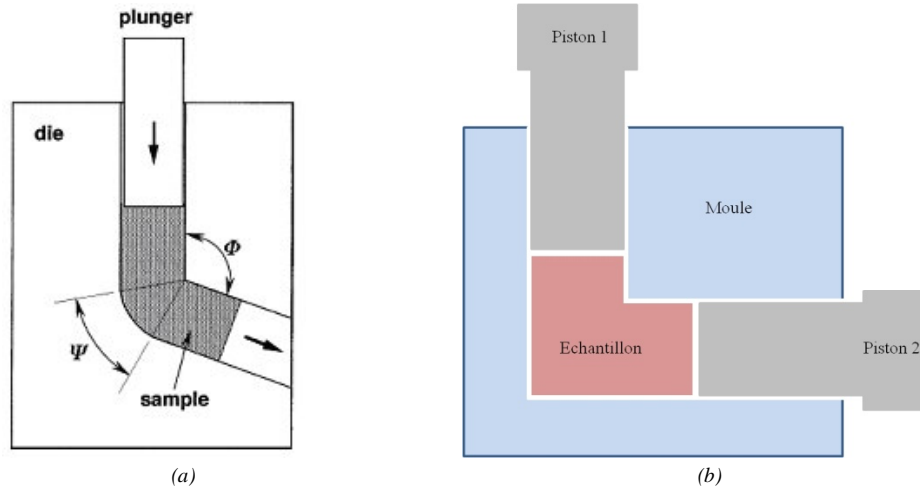


Figure 25 : Schéma d'un montage d'ECAP général(a), et à $\Phi = 90^\circ$ (b)

La valeur totale de la déformation ϵ_N est fonction du nombre de passages ($\epsilon_N = N \times \Delta\epsilon_i$). Plus généralement on note [VAL2006] [VIS2006]:

$$\epsilon_N = \left(\frac{N}{\sqrt{3}}\right) \cdot \left(2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)\right) \quad [2-9]$$

avec N = nombre de passages à travers le coude

Φ = angle formé par les deux conduits ou angle du coude

Ψ = angle décrit par l'extérieur du coude

En général $\Psi = 20\%$ et $\Phi = 90\%$ pour que chaque passage soit équivalent à $\epsilon_N = 1$.

Il existe 3 principales voies de cycles en ECAP : A, B et C. Ces différentes méthodes se différencient par un angle de rotation différent de l'échantillon le long de son axe avant de passer au cycle $N+1$. La voie A est la plus simple car elle est exempte de rotation (0°), B et C ont respectivement des angles de 90 et 180° avec une variante pour la voie B selon si l'échantillon fait une rotation complète ou non (cf. Figure 26).

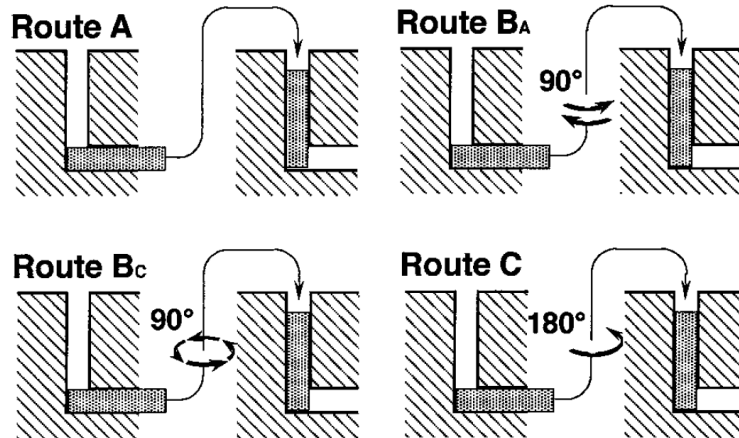


Figure 26 : Schéma des quatre différentes voies d'ECAP cycliques [FUR2001]

L'expérience montre que, pour des échantillons de cuivre ou de nickel purs, les trois premiers passages sont primordiaux et conduisent à une importante augmentation de la pression ou de la déformation au sein de l'échantillon. Cette pression n'augmente que très peu avec les cycles suivants. Les propriétés mécaniques du cuivre pur augmentent du fait de l'augmentation de la concentration des dislocations. Les tailles de grains varient et il peut arriver que la population au sein d'un même échantillon soit bimodale entre des grains de tailles nanométriques et des grains métalliques de tailles plus importantes [ZI2010]. Ce type de microstructure peut stabiliser le matériau car les nanograins vont mieux résister aux contraintes subies par le matériau et répartir les tensions dans le matériau qui sont issues des déformations locales [KUZ2008].

Le SPTS permet d'obtenir des tailles de grains de l'ordre de 100 nanomètres et l'ECAP génère des tailles de grains allant de 200 à 300 nanomètres qui sont généralement équiaxes. Par exemple pour du cuivre pur après 12 passages en voie B, la taille des grains est de l'ordre de 210 nanomètres. De plus on distingue trois familles de taille de grains :

- < 100 nm (ne contenant quasiment pas de dislocation)
- de taille intermédiaire (densité de dislocations augmente dans le grain déformé)
- larges grains de 400-500 nm avec une tendance à former des sous-grains (réarrangements des dislocations en sous-joint de grain)

Pour des alliages métalliques, les tailles de grains obtenues sont plus faibles (pour des alliages d'aluminium trempés et déformés par SPTS, les tailles de grains sont de l'ordre de 70-80 nm).

La présence d'une seconde phase, même en faible quantité dans l'alliage métallique, joue un rôle déterminant en SPD, en raison de sa nature et de sa morphologie. Les déformations générées par le procédé contraignent cette phase et amènent à l'apparition de fissures dans les zones à fortes concentrations en élément d'alliage ou à une dissolution forcée jusqu'à l'obtention d'une solution solide dite « sursaturée ». Un alliage sursaturé peut donc être obtenu mécaniquement. Il est également possible d'obtenir des macles très fines (quelques nanomètres) qui se réorganisent assez facilement au cours d'un recuit de 350°C.

II-3-b-ii- Elaboration par ECAP de composites à matrice métallique

Cette technique peut être utilisée pour densifier des composites à matrices métalliques à basse température en partant d'un mélange pulvérulent de la matrice et du renfort. A titre d'exemple, un

mélange de poudres Cu+Al (micro-poudres) + SiO₂ (nanopoudre) densifié par SPTS permet d'obtenir un taux de porosité voisine de 2% ainsi que des tailles de grain de l'ordre de 60 nanomètres pour la matrice cuivre et de 200 nanomètres pour la matrice aluminium. La taille de grain obtenue pour des échantillons d'alliages d'aluminium par voie ECAP peut être stabilisée par des inclusions ou des précipités (formant ainsi un composite) inhibant la croissance cristalline [FUR2002].

De façon générale les procédés de déformation plastique sévère sont principalement utilisés pour créer des microstructures nanométriques au niveau de la matrice métallique et une distribution homogène des particules céramiques qui ne changent ni de forme ni de taille. C'est un procédé qui permet une densification des composites à matrice métalliques à plus basse températures que par la métallurgie classique ou par la métallurgie des poudres.

La littérature actuelle ne montre aucune étude conduite pour des composites à matrices métalliques à renforts céramiques fibreux. Nous comptons sur cette méthode pour densifier notre mélange composite et orienter les fibres de carbone de façon à obtenir un composite à structure anisotrope et selon un seul axe. La densification par ECAP du mélange poudre de cuivre dendritique-fibres de carbone a été faite en collaboration avec le Professeur Kenong Xia de l'Université de Melbourne (Australie). C'est un des experts internationalement reconnu de cette technique. Dans ce travail, les effets de la méthode sur l'orientation et la forme finale des renforts fibreux seront particulièrement étudiés.

II-3-b-iii- Mode opératoire

Dans le cadre de l'élaboration de nos matériaux composites cuivre-fibres de carbone, le procédé d'ECAP a été utilisé pour déterminer l'influence d'une telle contrainte sur l'orientation et l'état des fibres de carbone dans un premier temps puis sur la microstructure de la matrice dans un second temps.

II-3-c- Route ECAP utilisée

La voie utilisée n'est pas l'une des méthodes traditionnelles standards car nos échantillons ont été soumis à plusieurs passages au travers du coude par de simples aller-retours sans les sortir du moule. Il s'agit d'une variante de la voie A car dans notre cas, la rotation de l'échantillon n'est pas réalisée.

De nombreux paramètres peuvent être ajustés lors la réalisation d'un échantillon :

- La température du moule
- La pression appliquée pour faire passer l'échantillon au travers du moule
- La contre-pression appliquée à l'opposé de la pression appliquée
- L'angle du coude entre les 2 canaux
- La vitesse d'avance
- La forme de la section des canaux (circulaire et carré)
- Le type de lubrifiant
- L'état de l'échantillon avant ECAP (mélange de poudres, échantillon prédensifié à froid...).

Pour limiter le nombre de paramètres à contrôler, nous avons fixé, pour tous nos échantillons, la température d'élaboration, la vitesse d'avance des pistons, la valeur de la contre-pression aux pistons et la forme de la section (Tableau 14).

<i>Paramètre fixe</i>	<i>Vitesse d'avance (mm/min).</i>	<i>Contre-pression (MPa)</i>	<i>Angle du coude</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Section</i>	<i>Lubrifiant</i>
Valeur	5	2,206	90°	400	carré	C + Ta

Tableau 14 : Paramètres fixés pour les échantillons composites élaborés par le procédé ECAP

Avec la vitesse d'avance prédéfinie nous voyons qu'il est impossible de contrôler la pression appliquée car elle dépendra directement de la vitesse paramétrée. L'angle formé par les deux canaux est de 90 degrés car c'est pour cette valeur que les résultats d'affinement de microstructure sont les plus importants et nous pourrions déterminer plus simplement une tendance de cet affinement de structure. Les moules utilisés pour nos échantillons avec des sections carrés ou circulaires sont présentés en Figure 27.

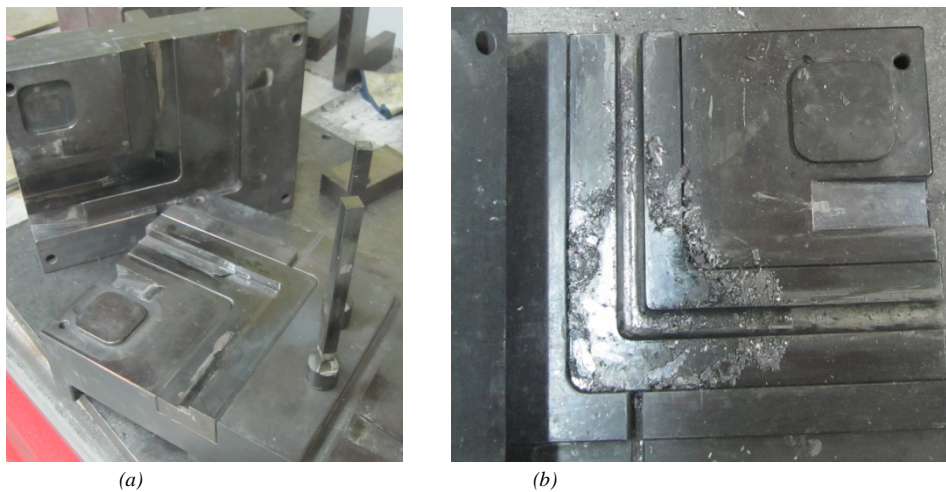


Figure 27 : Photographies du moule d'ECAP d'angle 90° et de section carré ouvert en deux parties avec les pistons (a) et de section circulaire (b)

L'échantillon est placé dans un des canaux puis le moule est inséré sur un système de guidage pour que les canaux soient en face de leur vérin latéral respectif (Figure 28 (a)). Le moule est fermé et tenu scellé par un vérin. Les résistances sont introduites contre le moule et les pistons sont introduits puis mis en contact avec les pistons de part et d'autre. La Figure 28 (b) montre le système prêt à l'emploi pour une expérimentation d'ECAP.

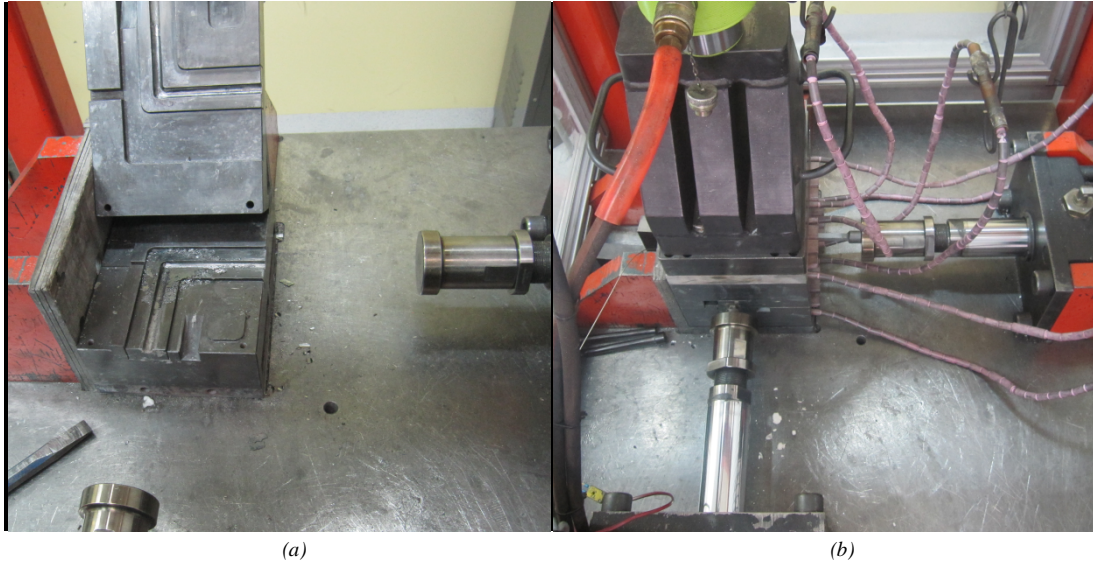


Figure 28 : Photographies du moule d'ECAP mis en place ouvert (a) et en position fermé pendant l'élaboration d'un matériau (b)

II-3-d- Nombre de passages

Nous avons tout d'abord regardé l'influence du nombre de passage sur l'orientation des fibres et sur la structure de la matrice. Nous nous sommes limités à deux valeurs assez différentes pour évaluer l'influence réelle de ce paramètre. Ainsi, pour chaque composition (pourcentage volumique de fibres de carbone) les mélanges composites subiront 2 et 8 passages.

II-3-d-i- Densification par ECAP

La densification par ECAP est particulière car il s'agit de cycles d'extrusion sans changement de dimension au niveau de la section et la température est nettement plus faible (400°C) que dans les autres procédés d'élaboration. La densification se fait dès le premier passage du coude. Nous constatons visuellement que les très fortes contraintes générées par le procédé se traduisent par la pénétration du revêtement lubrifiant dans certaines zones périphériques dans l'échantillon (Figure 29).

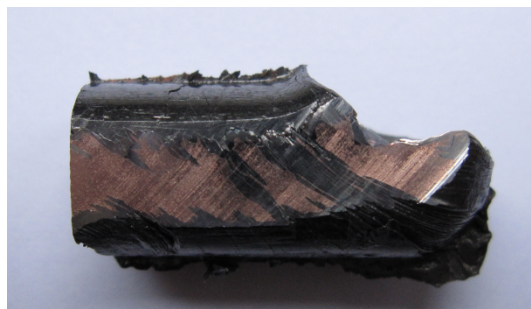


Figure 29 : Photographie d'un échantillon composite avec par 40% vol. de fibres de carbone CN80C après deux passages dans un moule de section cylindrique produit par ECAP (ecap15)

Seul le cœur de chaque pièce extrudée est bien exempt de toute contamination et cette partie sera utilisée pour toutes les caractérisations ultérieures des matériaux.

Pour des échantillons ayant subi deux passages d'ECAP (un aller-retour), nous constatons une orientation des fibres de carbone à 45° par rapport au sens de l'extrusion (Figure 30). En effet, dans

cette configuration de déformation, les lignes de contraintes se situent parallèlement à la bissectrice de l'angle du coude après passage d'un échantillon (Figure 31).

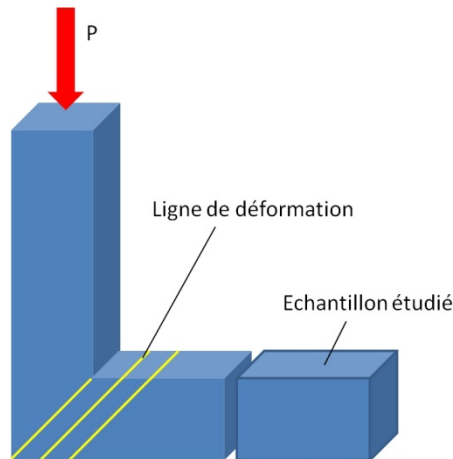


Figure 30 : Schéma d'un échantillon densifié par ECAP et orientation de la déformation lors du passage dans le coude

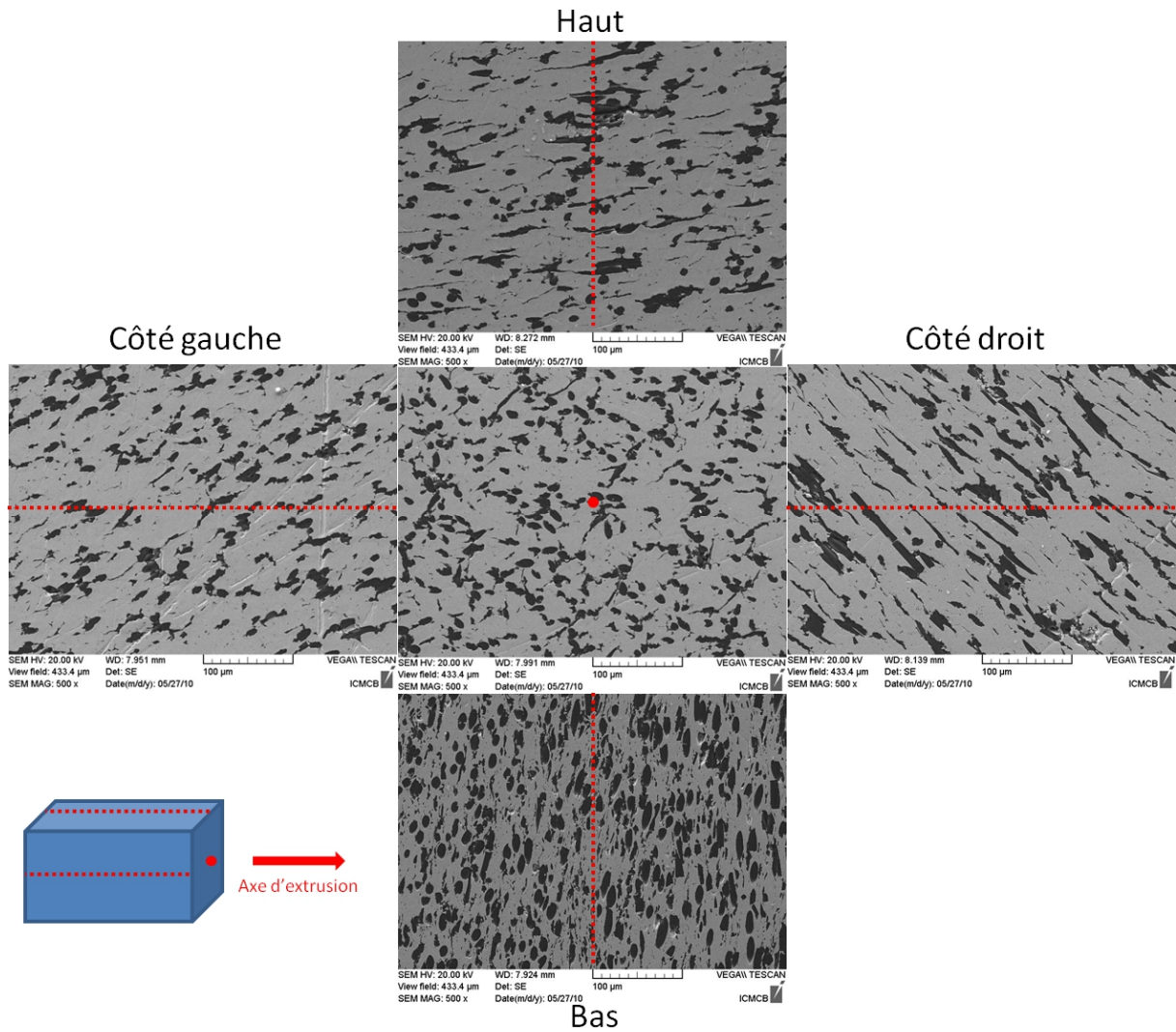


Figure 31 : Micrographie MEBs en électrons secondaires d'enrobés d'un échantillon composites Cu/fibres de carbone CN80C à 40 % volumique de section carré, densifié par ECAP après 2 passages. Les différentes surfaces de l'échantillon se présentent à la manière d'un livre ouvert en partant du centre de l'échantillon qui se situe dans l'axe de compression comme le schéma l'indique.

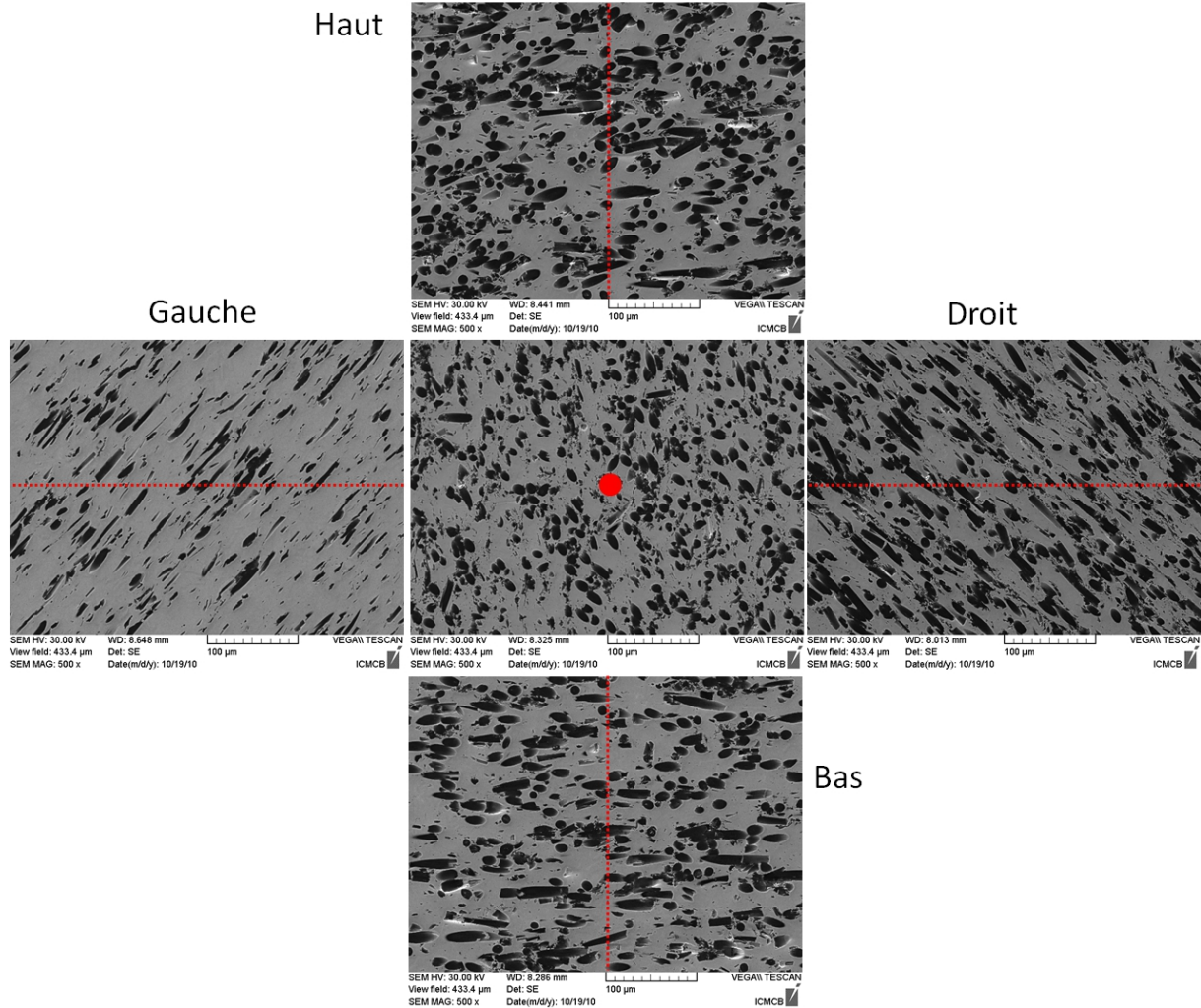


Figure 32 : Micrographies MEB en électrons secondaires d'enrobés d'un échantillon composites Cu/fibres de carbone CN80C à 40 % volumique de section carré, densifié par ECAP après 8 passages. Les différentes surfaces de l'échantillon se présentent à la manière d'un livre ouvert en partant du centre de l'échantillon qui se situe dans l'axe de compression comme le schéma l'indique.

Pour un échantillon ayant subi 8 passages, l'orientation des fibres de carbone est plus marquée comme on peut le distinguer sur les micrographies de la Figure 32. Les micrographies MEB réalisées dans la partie centrale des échantillons ayant subis 2 et 8 passages montrent la présence de fissures dans la partie métallique des composites. La taille et la forme des fibres de carbone ont été analysées après ECAP par dissolution de la matrice dans une solution riche en acide nitrique. Contrairement aux matériaux obtenus par compression uniaxiale, nous avons pu montrer que les fibres de carbone étaient fortement détériorées (diminution de la longueur moyenne et dégradation des feuillets de graphite composant les fibres). La dégradation du renfort sera reliée ultérieurement aux propriétés physiques mesurées sur ces échantillons.

En conclusion, nous avons montré que le procédé ECAP induit une orientation non aléatoire des renforts fibreux incorporés dans une matrice métallique cuivre. Cette orientation est parallèle aux lignes de contraintes principales qui se situent parallèlement à la bissectrice de l'angle du coude du moule utilisé (ici coude à 90°) soit à 45°. Il faut cependant noter que les renforts fibreux sont fortement dégradés après la densification des mélanges Cu + C. Cette dégradation des renforts doit induire une détérioration de leurs propriétés physiques et mécaniques et donc une dégradation des propriétés finales des matériaux composites Cu/FC ainsi élaborés.

II-3-e- Conclusions

Deux méthodes différentes de métallurgie des poudres ont été utilisées pour densifier des matériaux composites cuivre-fibres de carbone. La densification uniaxiale à chaud et l'ECAP orientent de manière non aléatoire les renforts fibreux dans la matrice de cuivre. Cependant, nous avons vu que le procédé ECAP détériore de façon irrémédiable les fibres de carbone ce qui diminue fortement l'effet composite recherché initialement.

Les matériaux élaborés par compression uniaxiale à chaud présentent un état satisfaisant des renforts ce qui laisse présager de bonnes propriétés thermiques. Nous allons donc utiliser des matériaux composites denses issus de cette méthode de mise en forme et leur appliquer un traitement post-élaboration pour chercher à orienter les fibres de carbone différemment. L'ECAP avec un coude d'angle 90° et une contre pression n'étant pas une bonne solution, nous avons alors opté pour une voie à 180° qui introduisent des contraintes par changement de dimensions (les rapports de sections d'entrée et de sortie de l'échantillon sont différents). Ce procédé correspond en fait à de l'extrusion directe de matériaux denses. En se basant sur les résultats de l'ECAP de ce chapitre, une orientation des renforts parallèlement à la direction d'extrusion devrait être obtenue car les lignes des contraintes suivront l'écoulement de matière dans l'axe d'extrusion [SCH2007].

III- Extrusion de matériaux composites densifiés

L'extrusion est un procédé de forgeage qui consiste à réduire la section d'un matériau, sous contrainte, en passant au travers d'une filière. C'est une méthode de mise en forme qui s'est fortement développée ces dernières années pour obtenir des pièces de plus en plus complexes et de grandes dimensions. Sous l'effet d'une pression constante, ou d'une vitesse d'avance constante, une pièce brute (souvent appelée billette) est déformée plastiquement pour former la pièce finie appelée extrudat. En général on utilise l'extrusion pour avoir des extrudats, ou profilés, de longueur importante que l'on découpe aux longueurs souhaitées. On obtient un matériau de section constante qui est produit en continu (suivant l'apport de matière). La densification est obtenue au travers des contraintes hydrostatiques qui permettent la déformation plastique. Les contraintes de cisaillement affinent la microstructure et sont suffisamment importantes pour éliminer des films d'oxydes entourant des particules métalliques et facilitant ainsi la densification.

Beaucoup de simulations ont été réalisées sur le procédé d'extrusion avec comme objectif la détermination de l'angle optimal du cône d'extrusion afin d'éviter la casse du moule [WU2000], [CHE2007] ou de la forme de la réduction de section (oblique ou incurvée) pour avoir une idée de la distribution des contraintes [KIM2001]. Dans notre cas, nous avons choisi de garder des épaisseurs de moules constantes et donc la pente de la filière (ou de la réduction de section) est tributaire du changement de dimensions rapporté à l'épaisseur de la filière et n'a pas fait l'objet d'une optimisation particulière.

Les contraintes induites dans les matériaux sont d'autant plus importantes que le rapport R entre la section de la matrice et celle de la filière est élevé. Afin de limiter les contraintes de friction il est important de lubrifier la matrice avec du verre (procédé développé par Jacques Séjournet en 1940 dit "procédé Séjournet"), du graphite ou du nitrure de bore.

L'extrusion s'applique aux matériaux déformables (matières plastiques, métaux, argile, pâtes alimentaires...) et se différencie des autres méthodes de mise en forme du fait de sa précision et d'un excellent état de surface final. Ainsi, l'utilisation de pièces extrudées, sans usinage post-procédé est possible. On peut partir de matériaux pulvérulents ou déjà densifiés (préformes) afin d'en améliorer la densité ou d'en modifier la microstructure.

La préforme peut réagir sous certaines atmosphères ou avec le lubrifiant et le moule à haute et moyenne températures. Il est alors possible de la protéger en l'encapsulant dans une enveloppe protectrice dans laquelle l'on fait le vide ; l'extrusion se fait sur l'ensemble. Les paramètres à faire varier sont nombreux; ainsi l'extrusion peut se faire à froid (on parle de forgeage de précision) ou en température (le moule et la filière sont alors les matériaux à propriétés limitantes). L'opération d'extrusion peut être très rapide et met en jeu des températures peu élevées.

III-1- Extrusion des composites

En général il s'agit d'augmenter les propriétés mécaniques à l'aide de particules d'oxydes ou d'affiner la structure cristalline de la matrice métallique à l'image du procédé d'ECAP. Dans certaines applications, l'extrusion peut remplacer le pressage isostatique à chaud. Ainsi, en ajoutant des particules de phases "dures" (alumine, carbures, borures) à une matrice métallique, il est possible d'obtenir des matériaux denses grâce à l'extrusion à chaud [THE2007]. Ces renforts ne sont pas sans effets sur les matrices métalliques. Par exemple, des particules de SiC renforçant une matrice de magnésium retardent la croissance granulaire au niveau des joints de grain. Par contre, si l'extrusion empêche la ségrégation des particules, elle les abîme tout de même [WAN2007].

L'ajout de particules graphitiques (plaquettes, nanoparticules, fibres...) a été étudié pour de faibles concentrations et ne dépassant que très rarement le pourcent massique. L'extrusion de matériaux composites peut se faire soit en phase liquide, en phase visqueuse [VIJ2006] ou en phase solide. Dans tous les cas d'extrusion de composites à matrice métallique il est nécessaire d'augmenter la température du système afin d'optimiser les propriétés mécaniques (module d'Young, limite de tenue élastique). Les matrices en aluminium sont les plus utilisées par extrusion à chaud et on les associe souvent avec du carbone pour augmenter les propriétés mécaniques [FLO2007] ou thermiques [LAL2010]. Les renforts de type fibres peuvent également permettre d'augmenter la tenue mécanique des matrices à l'image des nanofibres de carbone utilisées pour augmenter le module d'Young de matrice polymère [SUI2007]. Le cas du cuivre est traité la plupart du temps sous forme d'alliages associés à des renforts que l'on peut extruder avec de grands rapports de surface sans défauts visibles et en préservant des propriétés mécaniques qui sont de l'ordre de celles des alliages purs correspondant [NAT1997].

III-1-a- Paramètres expérimentaux

Un usinage est nécessaire pour avoir des dimensions en adéquation avec le moule c'est-à-dire des parallélépipèdes de $34 \times 7 \times 40 \text{ mm}^3$. Une lubrification du moule et de la filière d'extrusion doit être réalisée avant chaque extrusion pour éviter d'endommager le moule par un phénomène de friction avec les renforts [KAR2008]. Plusieurs solutions existent : des huiles grasses [OBI1996][KAN2002] jusqu'au nitrure de bore [LEE2007] [HSI2003] en passant par le graphite. Nous avons choisi d'utiliser du graphite comme lubrifiant car, à haute température celui-ci forme un film plus compact que le nitrure de bore et évite toute adhésion grâce à une friction moins importante de l'échantillon densifié par rapport au moule [CHE2008]. Du graphite en bombe aérosol est appliqué sur l'ensemble du moule et des filières utilisées. L'échantillon n'est pas lubrifié, il est simplement inséré dans le moule pré-lubrifié. Quand la température de consigne est atteinte, un vérin hydraulique se met en contact avec le poinçon au niveau de la partie supérieure et adapte la pression appliquée à la vitesse d'avance choisie. L'échantillon traverse la filière sous contrainte et se déforme pour atteindre le profil souhaité. La vitesse de passage de l'échantillon dans le moule d'extrusion est de 1 mm/min. La pression appliquée par le piston supérieur est fonction de la dimension des matériaux avant extrusion et de la vitesse de passage. La méthode utilisée est l'extrusion directe (Figure 33), le moule est porté à la température de

400°C à l'aide d'un collier chauffant. Les échantillons à extruder sont les matériaux composites densifiés par compression uniaxiale à chaud et présentés dans le chapitre (densification à chaud).

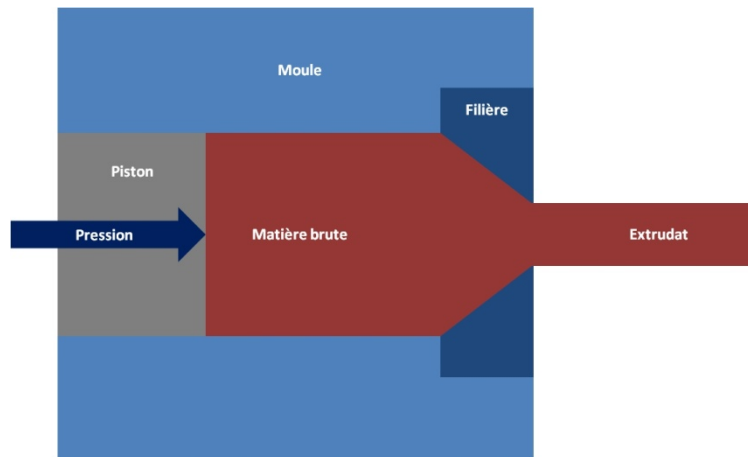


Figure 33 : Schéma d'un montage d'extrusion directe

III-1-b- Microstructure

Nous disposons de deux filières ayant un rapport de surface différent pour pouvoir comparer les effets de la géométrie sur les microstructures des composites. La Figure 34 illustre le passage d'un échantillon composite brut au travers une filière qui va réduire sa section d'un facteur 5 pour obtenir un échantillon final de section $7 \times 7 \text{ mm}^2$.

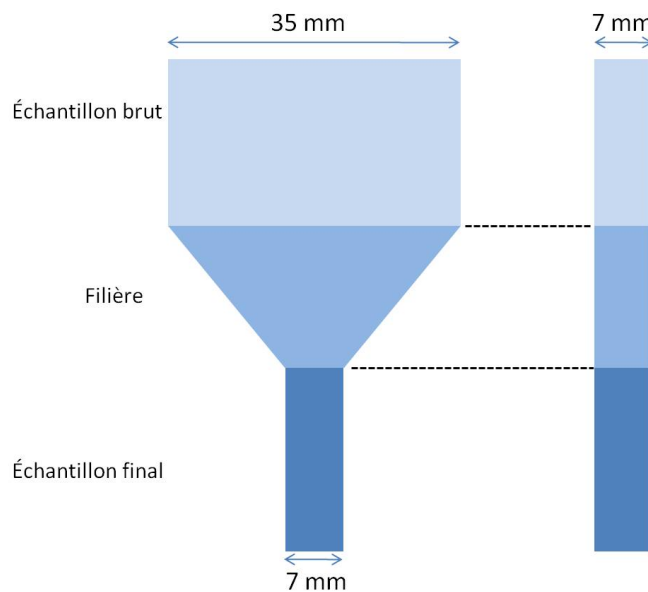


Figure 34 : Schéma de l'écoulement d'un échantillon au travers une filière d'extrusion $7 \times 7 \text{ mm}^2$

La Figure 35 illustre le passage d'un échantillon composite brut au travers une filière qui va réduire sa section d'un facteur 11,7 pour obtenir un échantillon final de section $7 \times 3 \text{ mm}^2$.

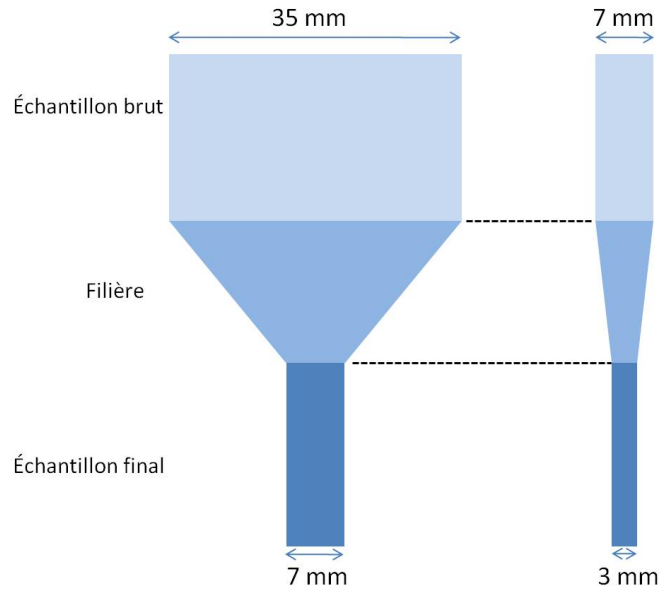


Figure 35 : Schéma de l'écoulement d'un échantillon au travers une filière d'extrusion 7x3 mm²

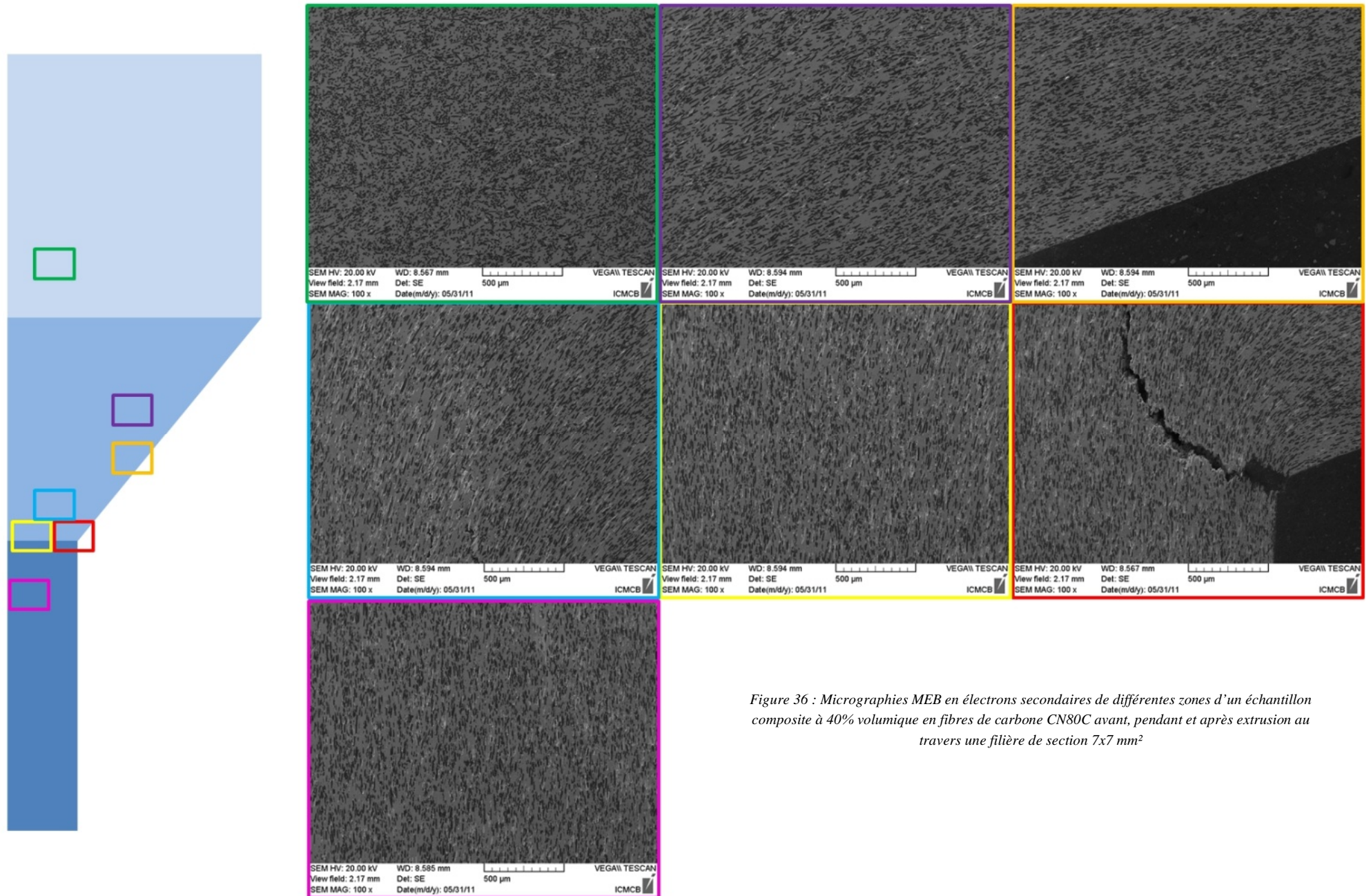


Figure 36 : Micrographies MEB en électrons secondaires de différentes zones d'un échantillon composite à 40% volumique en fibres de carbone CN80C avant, pendant et après extrusion au travers une filière de section 7x7 mm²

Les micrographies de la Figure 36 montrent une évolution de l'orientation des fibres de carbone avec la position de l'analyse métallographique sur l'échantillon final. Au fur et à mesure de l'écoulement de la matière au travers de la filière, les fibres de carbone s'alignent le long de l'axe d'extrusion. Les échantillons extrudés ne présentent plus une orientation aléatoire des fibres de carbone dans le plan perpendiculaire à la direction de densification mais selon une direction parallèle à celle de l'extrusion. Après dissolution de la matrice de cuivre les fibres de carbones ont été analysées par MEB. Contrairement au procédé ECAP, aucune dégradation des fibres de carbone, à l'échelle d'observation, n'a été mise en évidence. Les contraintes mécaniques, induites par ce procédé et liées à la géométrie et au facteur de forme des moules utilisés, sont suffisantes pour assurer une réorientation des fibres de carbone sans pour cela les endommager de façon catastrophique. Pour de nombreux échantillons, une fissure apparaît au niveau du rétrécissement de la filière témoignant de la forte déformation engendrée par le procédé. Néanmoins les extrudats ne présentent pas de fissures en sortie de filière. Ainsi, le choix de l'extrusion apparaît pertinent pour orienter de manière axiale (selon la direction d'extrusion) les fibres de carbone dans la matrice de cuivre.

IV- Evolutions des propriétés thermiques

Nous nous limiterons volontairement à l'étude des propriétés les plus importantes des modules de puissance c'est-à-dire les propriétés thermiques. Il s'agira donc, dans un premier temps, de mesurer les coefficients de dilatation (CTE) de chacun des échantillons, puis, dans un second temps, de mesurer leur diffusivité thermique (k) et enfin de corréliser les propriétés thermiques des matériaux composites Cu/C avec leur mode d'élaboration (unidirectionnel et ECAP) et post traitement (extrusion).

IV-1- Le coefficient de dilatation thermique ou CTE

Tout matériau évolue géométriquement en fonction de la température à laquelle il est soumis. Ces phénomènes de dilatation ou de contraction sont reliés aux vibrations atomiques qui modifient les distances entre les atomes. Ce phénomène est mesurable macroscopiquement sur un matériau massif en utilisant la relation :

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T$$

ΔL est la variation de la longueur de l'échantillon ($L-L_0$) sur le domaine de température considéré $\Delta T = T-T_0$ et α est le coefficient de dilatation linéique ou CTE exprimé en K^{-1} .

Le coefficient d'expansion thermique est mesuré à l'aide d'un dilatomètre DIL 402C (Netzsch) qui effectue des mesures horizontales directes à partir d'un fichier étalon (Figure 37). Un poussoir est en contact avec l'échantillon sur lequel une force de 30 cN est appliquée de façon à suivre l'évolution dimensionnelle lors d'une variation de température. Le CTE (α) est obtenu expérimentalement à partir de la pente des courbes $\Delta L/L = f(T)$

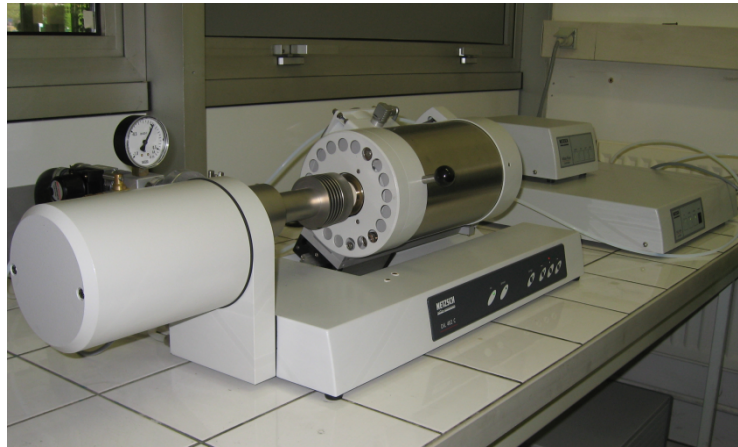


Figure 37 : Dispositif horizontal de mesure dilatométrique

Les modules de puissance ont des domaines d'utilisation assez variés. Nous avons donc choisi un domaine d'essai en température de grande amplitude pour mesurer la dilatation de nos matériaux. Le profil de température suivi est schématisé en Figure 38 et il se compose de deux cycles de montée en température jusqu'à 250°C et de deux descentes en température (vers 50°C puis 25°C) ; entre chaque rampe un palier est réalisé pour éviter des problèmes d'inertie thermique de l'enceinte de chauffage.

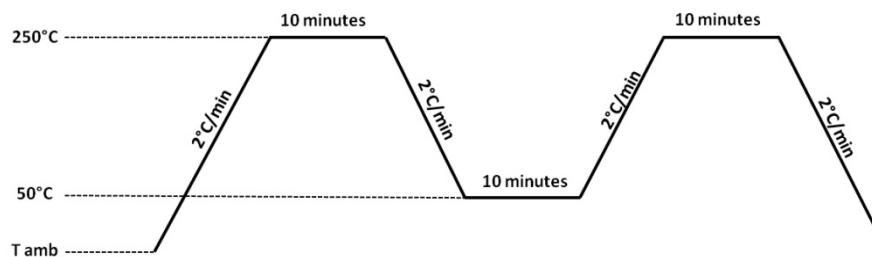


Figure 38 : Cycle de température pour la mesure du CTE d'un échantillon par dilatométrie

- Le coefficient de dilatation du matériau est déterminé entre 50 et 220°C car cet intervalle de température permet d'éviter les évolutions non linéaires de dilatation liées à l'inertie entre la mise en température de l'échantillon et la température réelle du four, ainsi que celles relatives à la régulation au voisinage du palier. Ceci étant établi, le CTE est calculé en moyennant les pentes de montée et de descente sur deux cycles de valeurs reproductibles.
- Les portes échantillons à notre disposition peuvent être en alumine ou en silice. Nous avons choisi l'alumine qui est moins fragile que la silice afin de faciliter les manipulations bien que sa dilatation en température soit plus importante que celle de la silice.

Des échantillons sont découpés sous forme de cylindres de dimensions $6 \times 6 \times 25 \text{ mm}^3$ au sein de grandes pastilles composites (diamètres 60 mm et épaisseur 7 mm). La mesure dilatométrique se fait selon des axes correspondants au plan perpendiculaire à l'axe de compression. Les échantillons sont découpés de façon aléatoire dans ce plan afin de s'affranchir de tout effet d'orientation et d'obtenir une mesure moyenne la plus juste possible. Il faut noter que pour chaque grande pastille composite analysée, les valeurs de CTE sont constantes pour tous les échantillons qui le composent (4 en moyenne). Cela montre que les valeurs de CTE sont isotropes dans le plan perpendiculaire à la direction de densification. Les valeurs indiquées dans les tableaux et les graphes suivants sont donc une moyenne des échantillons mesurés au sein d'une pastille ; l'écart-type des mesures, pour un même échantillon, est inférieur à 1 ppm.

Pour chaque échantillon deux cycles de mesure sont réalisés. Un effet de relaxation des contraintes, due au mode d'élaboration et/ou de la découpe de l'échantillon, peut être observé lors de la première mesure (Montée 1 de la Figure 39). Après ce premier cycle en température (montée + descente), les valeurs se stabilisent et conduisent à des valeurs de pentes très proches (Figure 40). Ainsi le CTE est déterminé sur la moyenne des pentes des deux mesures, sous réserve que le CTE ne dérive pas suite à une évolution de l'échantillon au cours du cyclage. Dans ce cas, la mesure du CTE est effectuée sur plusieurs cycles de manière à conclure sur la stabilité du comportement du composite.

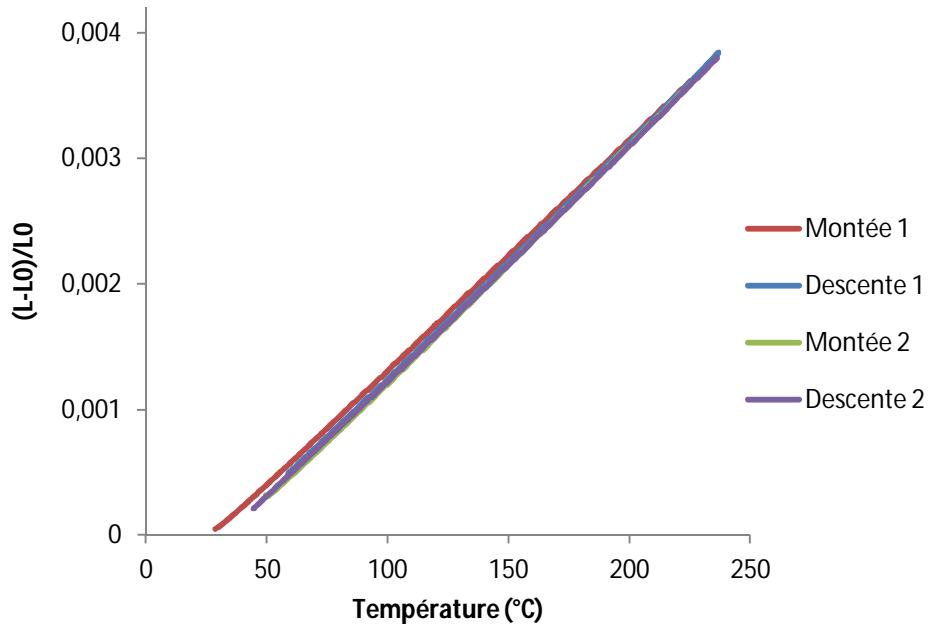


Figure 39 : Courbes de dilatométrie d'un échantillon composite cuivre/fibres de carbone lors de son premier cycle de mesures selon le profil de température décrit dans la Figure 38

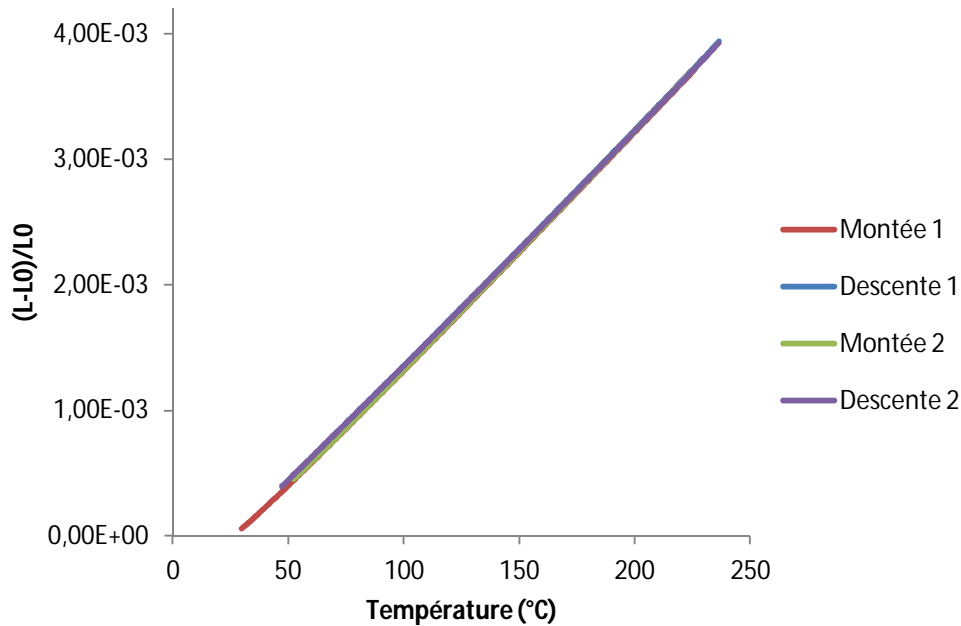


Figure 40 : Courbes de dilatométrie d'un échantillon composite cuivre/fibres de carbone lors de son deuxième cycle de mesures selon le profil de température décrit dans la Figure 38

IV-1-a- Variation du CTE selon le taux de fibres de carbone

Le CTE du composite va varier en fonction de la fraction de fibres de carbone. Les matériaux à fort taux de fibres devraient avoir un CTE plus faible car la surface de contact fibre-matrice va augmenter et permettre à la matrice de moins se dilater.

Des échantillons contenant des fractions volumiques de 0 à 40% de fibres de carbone CN80C ont été densifiés par compression uniaxiale à chaud. Il faut noter que le taux de porosité résiduel mesuré dans l'ensemble des échantillons a toujours été inférieur à 2%. Les résultats des mesures de CTE sont présentés en Figure 41.

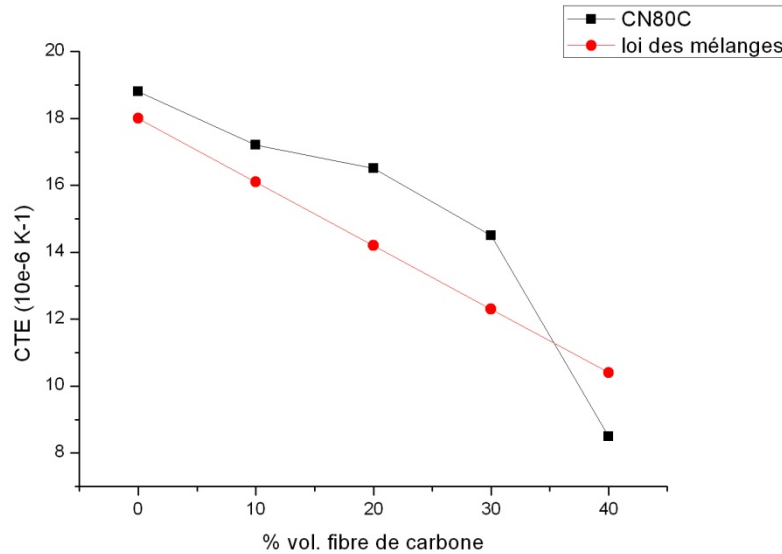


Figure 41 : CTE de composites renforcés avec des fibres de carbone CN80C en fonction de la fraction volumique

Nous constatons une diminution des CTE mesurés quand la fraction volumique de fibre de carbone augmente. Cette évolution expérimentale est comparée avec l'évolution théorique calculée à partir de la loi des mélanges (cf. Chapitre 1) si on suppose une adhésion forte entre le renfort et la matrice. La Figure 41 montre clairement que, pour des fractions volumiques en renfort inférieures ou égales à 30% volumique, les valeurs expérimentales de CTE suivent les valeurs calculées mais sont toujours supérieures à ces valeurs. Il faut cependant noter que la loi des mélanges utilisée ne peut donner qu'une valeur estimée en raison du comportement complexe de ces matériaux composites. Pour une fraction volumique de fibre de carbone de 40%, le résultat est inversé ; la valeur de CTE mesurée est inférieure à la valeur théorique. Pour des fractions volumiques, supérieures au seuil de percolation des renforts (compris entre 10 et 30 % en fonction du rapport de forme des renforts), une préforme « rigide » de fibres de carbone peut se former et diminuer la dilatation intrinsèque de la fibre individuelle. C'est alors les propriétés de CTE de la préforme et non plus de la fibre individuelle qui vont gouverner les propriétés finales des matériaux composites ; c'est ce que nous observons pour des taux de fibre de carbone supérieures à 30%.

Le Tableau 15 présente les résultats des mesures de CTE pour les deux types de fibres mises en œuvre. Il apparaît que le comportement dilatométrique des matériaux composites est en tout point similaire.

Type de fibre\fraction volumique	10%	20%	30%	40%
CN80C	17,2	16,5	14,5	8,5
XN100	18,0	16,0	13,1	8,5

Tableau 15 : CTE ($10^{-6}K^{-1}$) de composites Cu/FC en fonction du taux et de la nature des fibres de carbone

IV-1-b- Variation du CTE selon le mode d'élaboration

IV-1-b-i- CTE des échantillons après compression uniaxiale et ECAP

Les valeurs de CTE des échantillons composites Cu/C renforcés avec 20 et 40% volumique de fibres de carbone CN80C et XN100 sont présentées et comparées dans le Tableau 16. Il faut noter que le CTE du cuivre pur métallurgique est $17,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$; notre valeur mesurée est de $19 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$.

CTE	20%		40%	
	CN80C	XN100	CN80C	XN100
Compression uniaxiale	16,5	16,0	8,5	8,5
ECAP 8 passages	16,6	16,6	15,2	15,6
ECAP 2 passages	17,7	17,5	17,2	15,7

Tableau 16 : CTE (en $10^{-6} K^{-1}$) de matériaux composites Cu/FC avec différentes fractions volumiques et fibres de carbone et suivant différents modes d'élaboration

Les points importants à relever sont les suivants :

- Quelque soit la méthode d'élaboration et le type de fibres de carbone, le CTE diminue quand la fraction volumique de fibre de carbone augmente.
- Les CTE des matériaux composites sont équivalents pour les deux types de fibres de carbone excepté pour le composite élaboré par ECAP deux passages où les matériaux composites contenant la fibre XN100 présentent une expansion thermique plus faible que ceux élaborés avec la fibre CN80C.
- A 20% en volume de fibre de carbone, les matériaux composites élaborés par compression uniaxiale à chaud ou par ECAP sont équivalents. L'effet composite est similaire pour les 2 méthodes d'élaboration même si l'orientation et l'intégrité des renforts sont différentes (fibres de carbone détériorées après ECAP).
- Pour 40% en volume de fibres de carbone, les valeurs de CTE mesurées sont très différentes entre les méthodes de densification uniaxiales et par ECAP. Cette différence peut être attribuée à l'orientation imparfaite des fibres dans le cas de l'ECAP et surtout à la détérioration des fibres observée pour ce mode de densification. Dans ce cas, les fibres de carbone jouent, de manière partielle, leur rôle de renforts.

IV-1-b-ii- CTE des échantillons après compression uniaxiale suivi d'une extrusion à chaud

Pour analyser l'évolution des propriétés thermiques (CTE) des échantillons extrudés, le CTE de chaque échantillon brut est préalablement mesuré avant le post-traitement d'extrusion. Les résultats des échantillons bruts et après extrusion sont reportés dans le graphique de la Figure 42 pour un rapport de section de 5 et dans le graphique de la Figure 43 pour un rapport de section de 11,7.

Remarque : après extrusion, l'ensemble des échantillons sont usinés et les mesures se font dans le sens de l'extrusion c'est-à-dire dans le sens de l'axe principal des fibres de carbone.

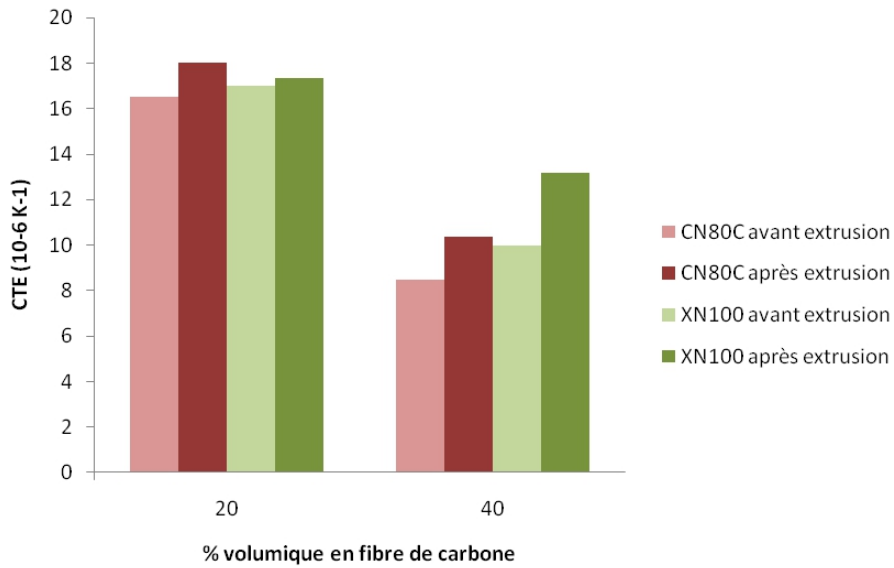


Figure 42 : Variation des CTE pour des échantillons composites avant et après extrusion dans une filière de section 7x7 mm² (rapport de section égal à 5)

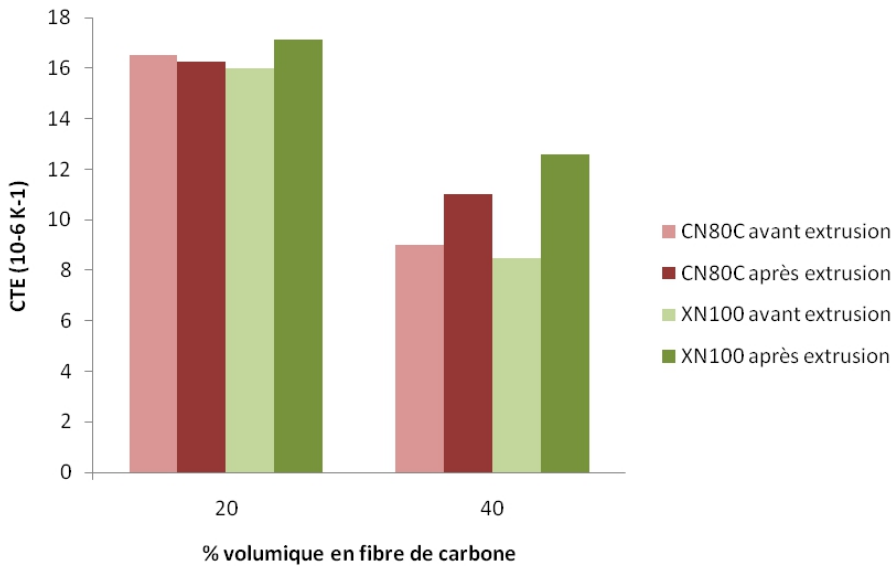


Figure 43 : Variation des CTE pour des échantillons composites avant et après extrusion dans une filière de section 7x3 mm² (rapport de section égale à 11,7)

Nous pouvons noter que :

- Pour une fraction volumique de 20% et quelque soit la qualité des fibres de carbone (XN100 et CN80C), aucune variation du CTE n'est mesurée.
- Pour une fraction volumique de 40%, le CTE après extrusion est toujours supérieur (de l'ordre de 10%) pour les fibres les moins graphitisées (CN80C) et de l'ordre de 20% pour les fibres les mieux graphitisées (XN100). Deux explications sont possibles :

- Les fibres de carbone sont détériorées après extrusion. En effet, même si aucune détérioration visible n'a pu être observée, les propriétés mécaniques peuvent être affectées par le procédé d'extrusion (fissuration).
- La qualité de l'interface fibre/matrice est détériorée. En effet, si les contraintes mécaniques, engendrées par le procédé d'extrusion, induisent une plastification de la matrice de cuivre alors le frettage mécanique induit lors du refroidissement sera plus faible ce qui induira un transfert de charge moindre entre la matrice de cuivre et le renfort de carbone.

IV-1-c- Conclusions

Dans cette partie nous avons étudié les variations du CTE de composites en fonction de la méthode d'élaboration, du taux de renfort et du type de renfort. Nous pouvons en conclure que la meilleure méthode pour obtenir des matériaux composites cuivre-fibres de carbone à faible coefficient de dilatation thermique est la densification uniaxiale. En effet, cette méthode d'élaboration n'induit aucune dégradation des renforts et conduit à une interface mécanique optimale ce qui permet un transfert de charge maximale entre la matrice de cuivre et les renforts de carbone. Les deux autres méthodes d'élaboration ou de post traitement, qui induisent également une orientation non aléatoire des fibres de carbone, engendrent une dégradation des propriétés mécaniques des renforts et/ou une diminution de la force d'adhésion mécanique (frettage) entre le renfort et la matrice et, ainsi, un effet composite moins important.

IV-2- Analyse de diffusivité thermique (ADT)

La diffusivité thermique est mesurée par la méthode flash laser sur un appareil LFA 457 MicroFlash (Netzsch). C'est une méthode de mesure de la diffusivité thermique utilisant une source lumineuse à impulsion de type laser pour éliminer le phénomène de résistance thermique et de manière à minimiser les pertes de chaleur sur un temps de mesure suffisamment court. Les échantillons doivent avoir une forme cylindrique avec des faces opposées parfaitement parallèles l'une par rapport à l'autre. Le diamètre de l'échantillon doit être supérieur à sa hauteur. Notre appareillage est équipé de porte-échantillons pouvant recevoir des échantillons de diamètres de 6, 8 et 10 mm. Toutes les mesures de ce mémoire ont été réalisées sur des pastilles de 6 mm de diamètre et d'épaisseurs comprises entre 2,5 et 5 mm.

Chaque face de l'échantillon est graphitée à l'aide d'un spray graphite (Graph33) pour noircir la surface ce qui permettra une absorption plus efficace de l'énergie incidente. Dans le cas de matériaux transparents à la longueur d'onde émise, ce film opaque évite une transmission du flux optique dans l'échantillon qui pourrait fausser la mesure.

Le principe de la mesure est le suivant : l'échantillon est irradié de manière uniforme par une source lumineuse impulsionnelle sur une des faces avec une impulsion d'énergie de rayonnement la plus courte possible (on parle alors d'impulsion de Dirac). Cette énergie est instantanément absorbée au niveau de la face avant (inférieure en l'occurrence) et se propage par diffusion dans l'échantillon. L'observation de la face arrière (face supérieure) de l'échantillon par un détecteur de mesure infrarouge en InSb permet de réaliser un thermogramme (relevé de température en fonction du temps). Le montage est décrit dans la Figure 44.

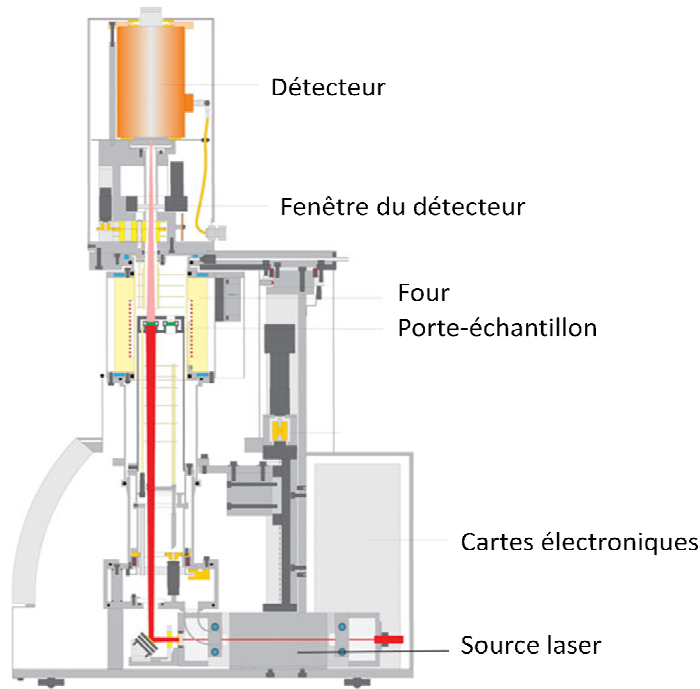


Figure 44 : Schéma du LFA 457 MicroFlash de chez Netzsch [NET]

L'analyse du thermogramme permet d'en déduire la diffusivité thermique a de l'échantillon en mm^2/s . La valeur de la conductivité thermique du matériau peut alors être calculé à partir de la relation suivante : $k = a \cdot \rho \cdot C_p$.

La masse volumique ρ de l'échantillon est, elle, déterminée par la méthode d'Archimède et la capacité calorifique (C_p en J/g.K) est obtenue par un calcul de loi des mélanges.

IV-2-a- Evolution de la diffusivité thermique en fonction de la fraction volumique de renfort

Le type de fibres de carbone et la fraction volumique de ces dernières dans le composite sont les deux paramètres qui doivent permettre d'ajuster les propriétés thermiques de nos drains thermiques composites. Après avoir étudié l'effet de ces paramètres sur le CTE, nous nous sommes intéressés à leur effet sur la diffusivité thermique. Cette propriété a été mesurée perpendiculairement à la direction de densification soit dans le plan principal du drain thermique.

Les résultats des diffusivités thermiques, mesurées par la méthode flash, des matériaux composites renforcés par des fibres de carbone CN80C sont présentés en Figure 45. Les valeurs des conductivités thermiques correspondantes sont présentées en Figure 46. Il faut noter que l'ensemble des échantillons analysés a un taux de porosité constant et voisin de 1%. Ainsi les variations de conductivité thermique ne peuvent pas être attribuées à une variation du taux de porosité résiduel.

La conductivité k étant mesuré dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression, la valeur de conductivité thermique de la fibre ne peut pas être uniquement celle de l'axe de la fibre mais une valeur moyenne des conductivités perpendiculaire et parallèle soit une conductivité moyenne :

$$k_{\text{moy}} = (320 + 10)/2 = 165 \text{ W/m.K.}$$

Pour ce type de fibre, il a été montré, par simulation, dans le chapitre I-1, que la conductivité thermique des matériaux composites décroît de façon linéaire avec l'augmentation de la fraction volumique de fibre de carbone. Les résultats expérimentaux suivent bien cette tendance même si les valeurs mesurées sont inférieures aux résultats obtenus numériquement. Il faut noter que, comme pour

le CTE dont les valeurs sont calculées en prenant une loi des mélanges simple, les valeurs de diffusivités calculées représentent une limite haute qui suppose une orientation parfaite des renforts (ce qui n'est jamais le cas) et une résistance thermique d'interface nulle (ce qui n'est également jamais le cas).

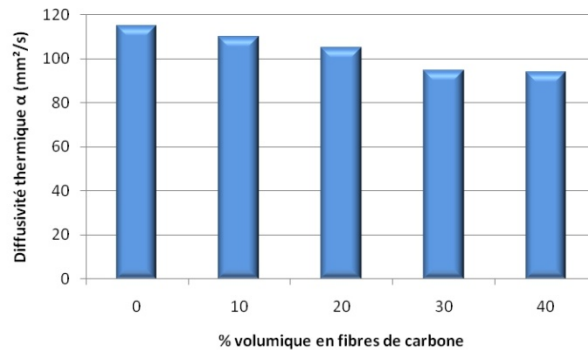


Figure 45 : Evolution de la diffusivité thermique de composites Cu-fibres de carbone CN80C élaborés par compression uniaxiale à chaud en fonction de la fraction volumique en renforts

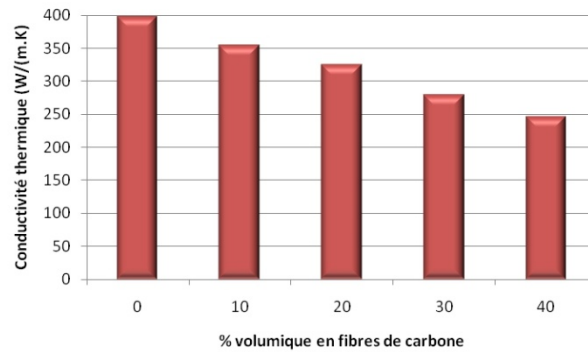


Figure 46 : Evolution de la conductivité thermique de composites Cu-fibres de carbone CN80C élaborés par compression uniaxiale à chaud en fonction de la fraction volumique en renforts

IV-2-b- Evolution de la diffusivité thermique en fonction du type de renfort

Les deux types de fibres de carbone utilisées dans ce travail présentent des propriétés thermiques (k) différentes, liées à leur état de graphitisation. L'évaluation de la variation des propriétés de diffusivité et de conductivité thermique en fonction du type de renfort a été conduite uniquement sur des composites obtenus par une seule méthode la densification uniaxiale à chaud.

La Figure 47 illustre l'évolution de la diffusivité thermique pour des composites contenant des fibres de carbone différentes à fraction volumique identique. La "qualité" de la fibre de carbone a une importance prépondérante dans la diffusion de la chaleur : les composites élaborés avec la fibre XN100, de meilleure qualité et de meilleure conductivité, ont des valeurs de diffusivité supérieures à ceux élaborés avec la fibre CN80C. Pour la fibre XN100, la conductivité moyenne à prendre en compte, $k_{moy} = (540 + 10)/2 = 275$ W/m.K., est proche de la valeur du cuivre (400 W/mK). Ainsi l'ajout de fibre de carbone XN100 va moins dégrader les propriétés thermiques des matériaux composites Cu/C que l'ajout des fibres CN80C.

La valeur maximale de diffusivité thermique mesurée, pour un composite cuivre-20% volumique de fibres XN100, est égale à 128 cm²/s. Dans le cas des fibres XN100, la valeur de la diffusivité ne varie que très peu en fonction du taux de renforts contrairement aux échantillons de la fibre CN80C.

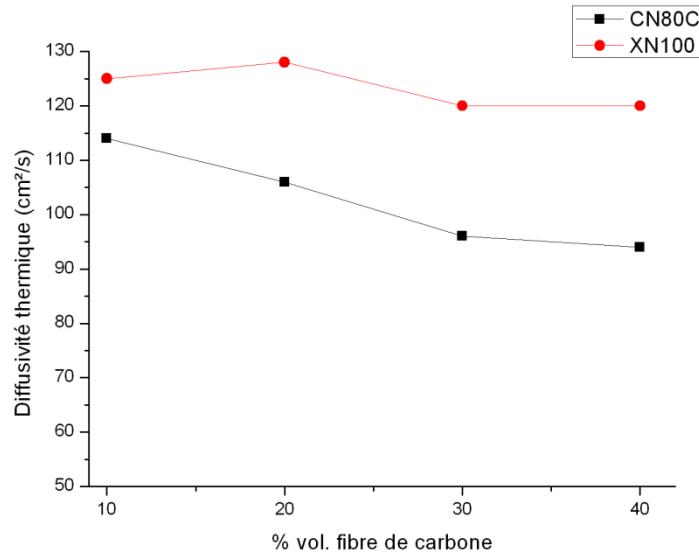


Figure 47 : Diffusivités thermiques de composites renforcés avec des fibres de carbone CN80C et XN100 en fonction de la fraction volumique

L'évolution précédente est confirmée en comparant les conductivités thermiques de ces composites (Figure 48). La masse volumique étant prise en compte, on observe toujours des valeurs plus élevées pour les composites à fibre XN100. La valeur maximale de conductivité thermique mesurée correspond à l'échantillon composite cuivre-10% volumique de fibres XN100 et elle est égale à 408 W/m.K ce qui est un peu supérieur à la valeur théorique du cuivre pur.

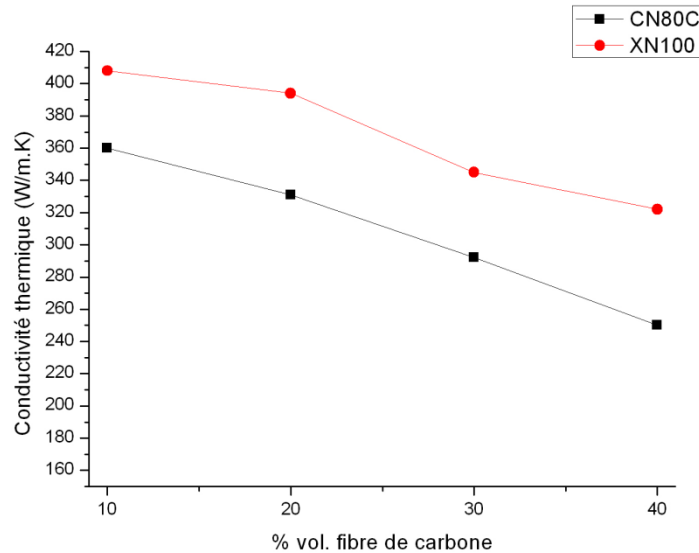


Figure 48 : Conductivités thermiques de composites renforcés avec des fibres de carbone CN80C et XN100 en fonction de la fraction volumique

IV-2-c- Evolution de la diffusivité thermique en fonction du mode d'élaboration

Deux voies différentes de mise en forme de matériaux composites ont été étudiées jusqu'à présent : la densification uniaxiale à chaud et la déformation plastique sévère (ECAP). Pour chaque méthode de

nombreux composites ont été élaborés et il est important de comparer des échantillons de même compositions et de taux de porosité équivalents. Nous avons donc comparé la diffusivité et la conductivité thermique de composites contenant des fibres CN80C ou XN100 pour des fractions volumiques de 20 et 40% (Tableau 17).

(a)

20% volumique	a (cm ² /s)		k (W/m.K)	
	CN80C	XN100	CN80C	XN100
Compression uniaxiale	105	128	330	394
ECAP 8 pass	89	80	280	246
ECAP 2 pass	102	100	318	312

(b)

40% volumique	a (cm ² /s)		k (W/m.K)	
	CN80C	XN100	CN80C	XN100
Compression uniaxiale	95	126	250	325
ECAP 8 pass	58	46	150	121
ECAP 2 pass	69	53	179	138

Tableau 17 : Diffusivités et conductivités thermiques de composites Cu/FC avec différentes fibres de carbone et suivant différents modes d'élaboration pour des teneurs en fibres de carbone égale à 20 (a) et à 40% (b) en volume

Les valeurs de diffusivité thermique les plus élevées sont obtenues pour des échantillons densifiés par compression uniaxiale. Il faut également noter que les valeurs de conductivité thermique diminuent quand le nombre de passage ECAP augmente. Cette tendance, déjà observée pour les mesures de CTE de ces mêmes échantillons, doit être associée à la dégradation des fibres de carbone et de l'interface mécanique cuivre/fibre de carbone.

IV-2-d- Evolution de la diffusivité thermique en fonction d'un traitement post élaboration : l'extrusion à chaud

Les échantillons élaborés par densification uniaxiale à chaud et extrudés au travers de la filière 7x7 mm² ont été caractérisés thermiquement. Les matériaux ont été mesurés dans l'axe d'extrusion étant donnée la dimension de la section. Les résultats avant et après extrusion pour des fractions volumiques de 20 et 40% sont présentés dans la Figure 49.

Une légère augmentation de la diffusivité thermique des composites après extrusion, pour toutes les compositions et pour les deux types de fibres de carbone, est observée. Cette augmentation peut être reliée à l'orientation des fibres de carbone observées, après extrusion, par MEB.

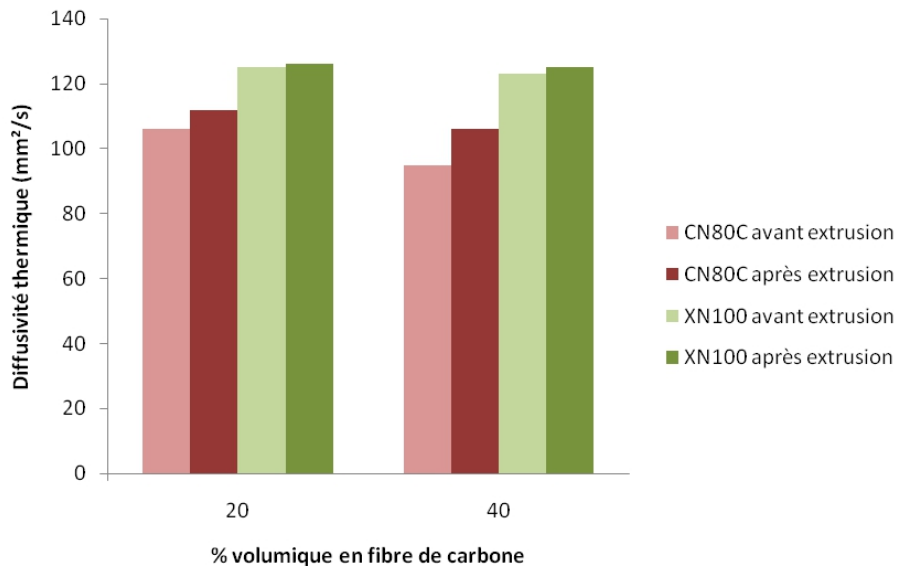


Figure 49 : Variation des diffusivité thermique des échantillons composites avant et après extrusion dans une filière de section 7x7 mm² (rapport de section égale à 5)

IV-2-e- Conclusion

Plusieurs modes d'élaboration des matériaux composites ont été investigués d'un point de vue thermique avec des taux et des types de renforts différents. Les valeurs les plus déterminantes de l'étude étant le CTE et la diffusivité thermique, nous en avons déterminé les valeurs les plus pertinentes pour des échantillons densifiés à chaud uniaxialement.

Les matériaux élaborés par ECAP donnent, dans tous les cas, de moins bons résultats malgré de faibles taux de porosités. L'ECAP est bien un procédé permettant la densification de matériaux composites et une orientation des renforts fibreux à partir de mélanges pulvérulents. Toutefois, pour obtenir une densité élevée il est nécessaire d'appliquer de fortes pressions qui, additionnées aux contraintes engendrées par le coude de 90°, occasionnent des dommages irréversibles aux fibres de carbone. De ce fait, la méthode de frittage sous charge uniaxiale apparaît comme la méthode d'élaboration la plus fiable et conduisant à de fortes densités relatives pour obtenir de bonnes propriétés thermiques.

Par contre, l'orientation des renforts dans le plan perpendiculaire à l'axe de densification n'est pas suffisante et il faut donc trouver une autre méthode pour améliorer cette microstructure et obtenir une orientation suivant un axe. En partant de composites densifiés par compression uniaxiale à chaud, nous allons donc envisager un traitement de post-densification par extrusion.

IV-3- Analyses EBSD et conséquences microstructurales de chaque méthode d'élaboration

Trois procédés différents nous permettent d'élaborer trois types de matériaux composites Cu/C qui présentent des orientations de fibres différentes:

- Procédé 1 : la compression unidirectionnelle avec chauffage induction,
- Procédé 2 : l'ECAP
- Procédé 3 : l'extrusion à chaud des matériaux obtenus par le procédé 1.

L'effet du procédé sur le renfort a été analysé précédemment mais l'effet du procédé sur la matrice n'a pas été étudié. Dans un souci de simplification, des matériaux de cuivre pur élaborés avec les 3 procédés, en partant de poudre dendritique de cuivre ont été densifiés avec des conditions identiques aux matériaux composites Cu/C.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer des orientations locales au sein d'une microstructure. La diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron BackScattered Diffraction, EBSD) associée à un microscope électronique à balayage (MEB) est devenue un outil très répandu dans les laboratoires universitaires et industriels. Depuis les années 1990, il est possible d'obtenir des cartographies d'orientations (reconstruction de la microstructure à partir de la mesure des orientations cristallographiques) et des phases. Le principe de l'EBSD est le suivant : une faible partie des électrons rétrodiffusés par l'échantillon analysé subissent une réflexion de Bragg sur les plans réticulaires. Ces électrons sont réfractés suivant un cône de diffraction dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires avec l'échantillon. Ils sont détectés grâce à un capteur CCD placé derrière un écran phosphorescent. L'intersection entre cet écran et les cônes forment des lignes dites de « pseudo-Kikuchi » dont le nombre, la disposition (i.e. symétrie), l'intensité et la largeur sont caractéristiques du réseau cristallographique et de son orientation. Ces diagrammes « pseudo Kikuchi » sont alors comparés avec une base de données de diagrammes présente dans le logiciel de traitement et ainsi indexés. À partir de ces cartographies, une multitude de données, outre la texture cristallographique elle-même, est accessible, comme la taille et forme des grains, la distribution des joints de grains, les gradients d'orientations intragranulaires.

IV-3-a- Analyse EBSD d'un échantillon de cuivre non renforcé élaboré par densification unidirectionnelle (Procédé 1)

La Figure 51 montre une cartographie EBSD d'orientation des grains ainsi que leur répartition en taille pour un échantillon de cuivre élaboré par le procédé 1, la zone étudiée est schématisée dans la Figure 50. Dans cette cartographie, toute surface qui présente la même orientation cristallographique (la couleur étant directement liée à l'orientation) est considérée comme un grain unique. L'histogramme de répartition de taille des grains montre deux populations principales de taille de grains. La première, majoritaire, est centrée autour de 40 μm et la deuxième, minoritaire, est centrée autour de 15 μm . Il faut rappeler que le d_{50} des poudres de cuivre dendritiques, avant densification, est voisin de 50 μm ce qui correspond grossièrement à la famille de grains majoritaire définie par EBSD. Aucune orientation cristallographique préférentielle n'est visible sur la cartographie EBSD (distribution homogène des 3 orientations cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$).

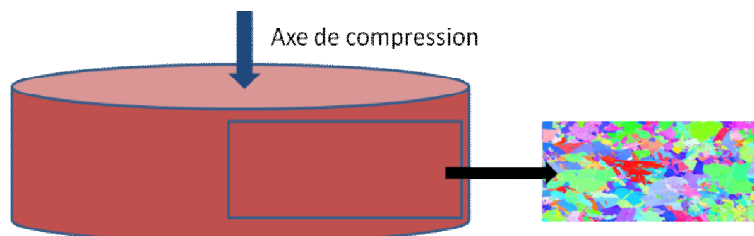


Figure 50 : schéma explicatif de la zone observée par EBSD sur un échantillon de cuivre densifié par le procédé 1

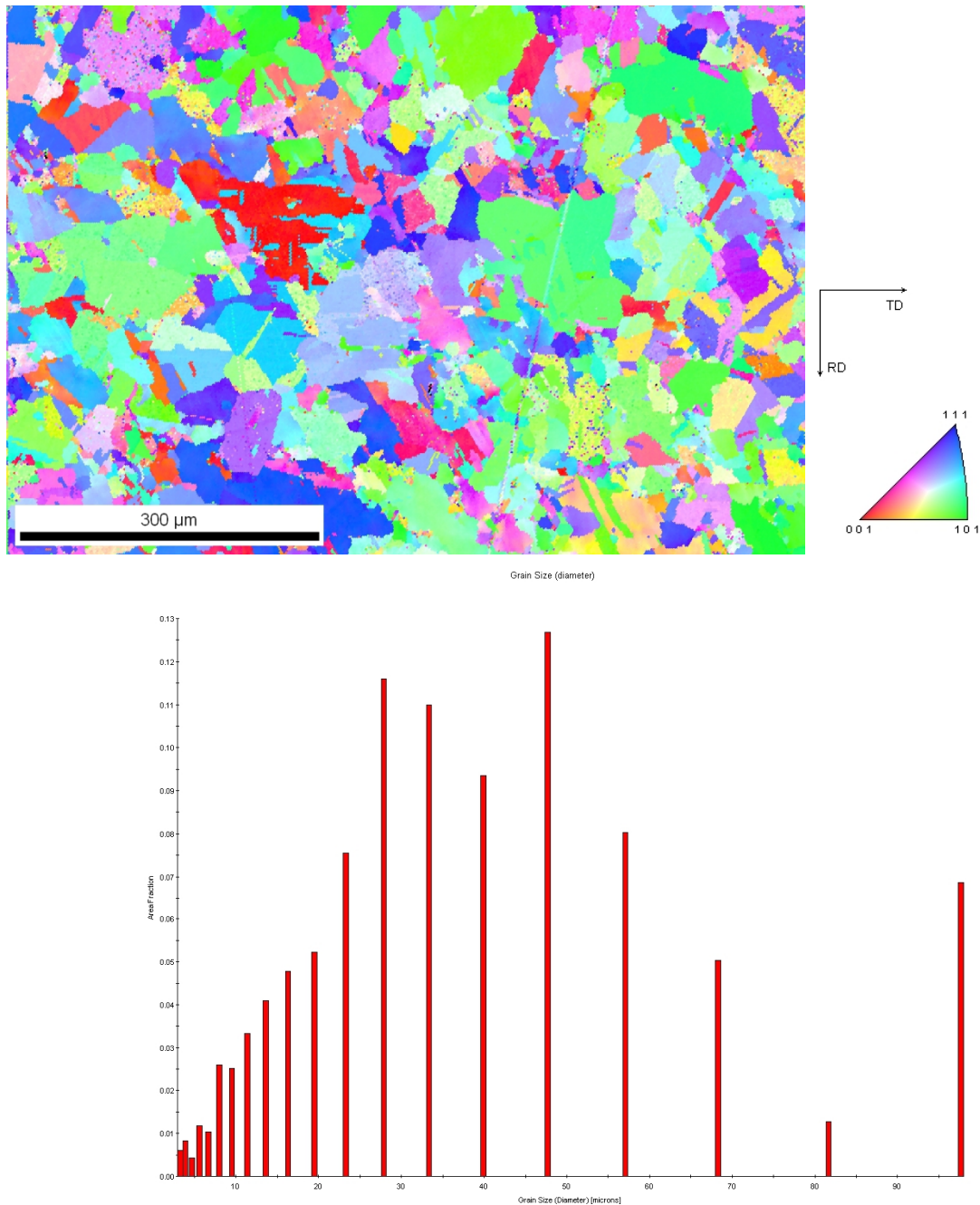


Figure 51 : Cartographies EBSD d'orientation et répartition en taille d'un matériau cuivre pur après densification par le procédé 1

IV-3-b- Analyse EBSD d'un échantillon de cuivre non renforcé élaboré par ECAP (Procédé 2)

La Figure 52 représente, de façon schématique, le moule ECAP à 90° et l'échantillon cuivre en sortie du moule. Les faces A et B de l'échantillon densifié ont été analysées par EBSD. Une représentation, schématique, de l'orientation et de la forme des grains de cuivre, définies après analyse EBSD, est indiquée sur cette même figure.

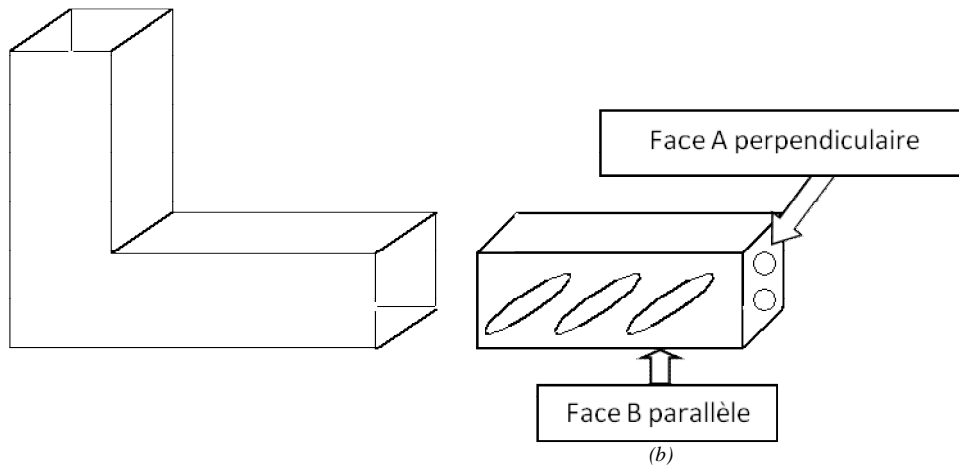
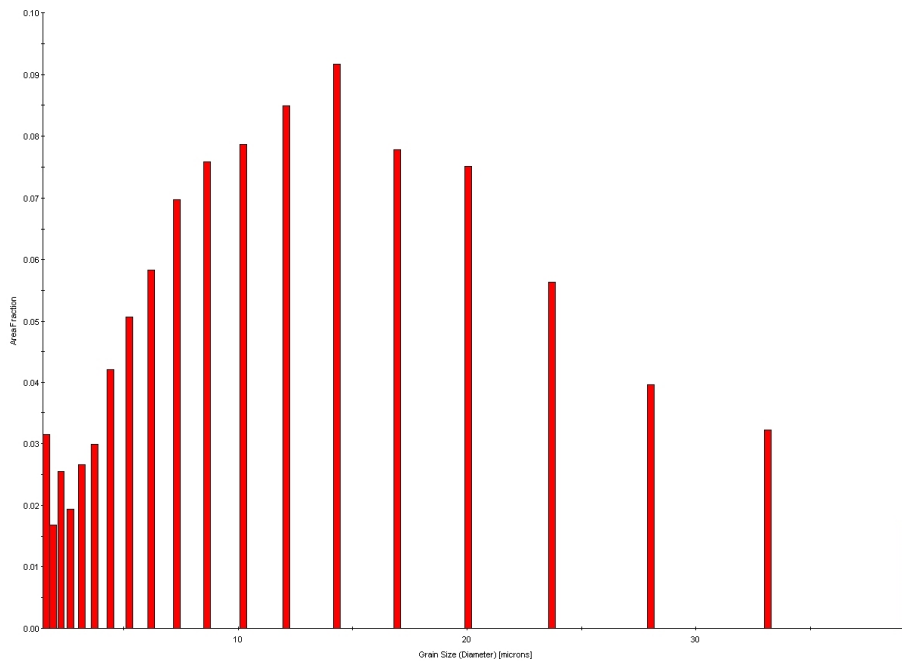
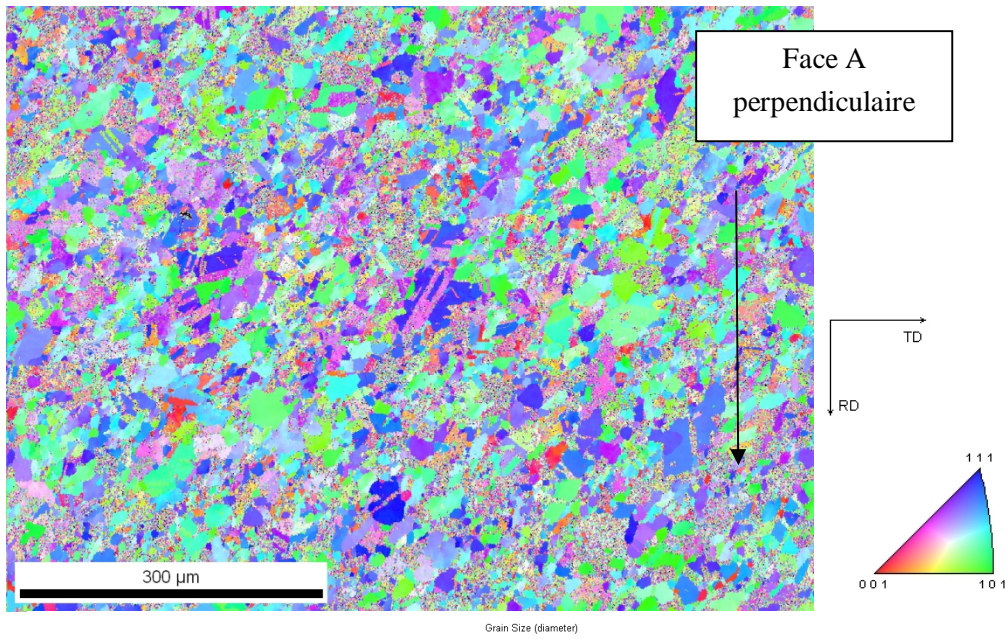


Figure 52 : a) Schéma d'un moule à 90° ECAP et b) de l'échantillon densifié en sortant du moule (2 faces d'analyses sont définies : une première A parallèle à la face de sortie du moule, et une deuxième B perpendiculaire à l'axe de sortie du moule)

La Figure 53 montre une cartographie EBSD d'orientation des grains de cuivre après ECAP (deux passages) ainsi que la répartition en taille des grains pour les deux faces A et B définies dans la Figure 52. Les deux faces A et B présentent très clairement des formes de grains différentes.



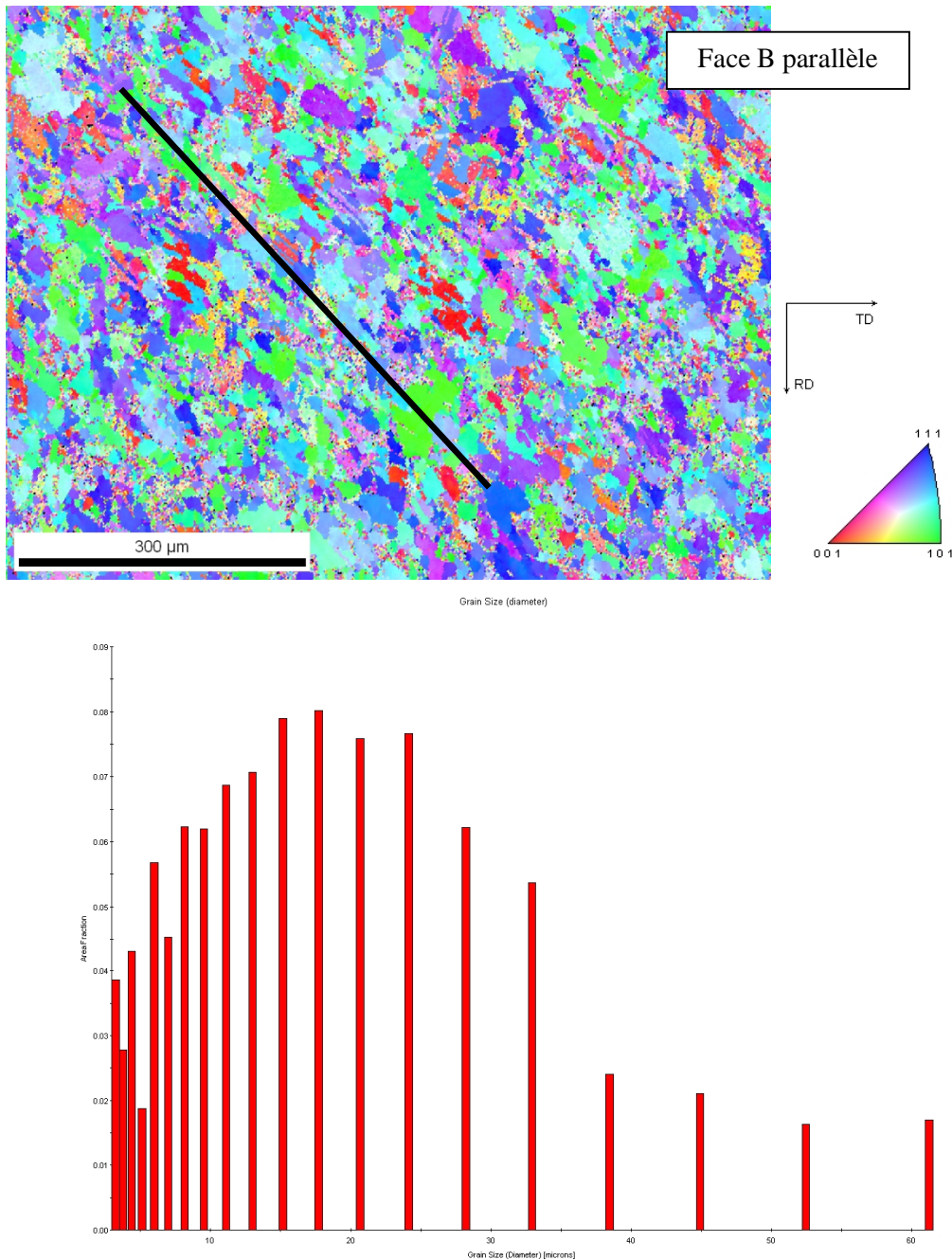


Figure 53 : Cartographies EBSD d'orientation et répartition en taille d'un matériau cuivre pure après densification par le procédé 2. Le trait en noir (face B) indique l'orientation préférentielle des grains elliptiques

Dans la face A, les grains ne présentent pas d'orientations particulières. A contrario, l'analyse EBSD de la face B montre que les grains de cuivre sont plutôt sous forme d'ellipse avec une orientation de l'axe principal voisin de 45° par rapport à l'axe de sortie du moule ECAP. Cette orientation correspond à la bissectrice du coude à 90° du moule ECAP où sont concentrés les maximums de contraintes engendrés par ce procédé. On obtient ainsi, en sortie de moule ECAP, une structure colonnaire inclinée à 45° par rapport à l'axe de sortie du moule. L'histogramme en taille de grain de cuivre indique une taille de grain centrée autour de $15 \mu\text{m}$.

La faible taille de grains est une caractéristique de ce procédé. En effet, la température d'élaboration ECAP est inférieure à celle du procédé 1 (400°C contre 650°C) et les dislocations induites par ce procédé à grande déformation peuvent s'assembler sous forme de joints de grains et ainsi réduire la

taille initiale des grains métalliques utilisés (initialement 50 μm). Contrairement au procédé 1, une orientation cristallographique préférentielle est observée sur les cartographies EBSD des faces A et B. Ainsi on peut observer que les orientations $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont majoritaires et donc favorisées ; à noter que les plans $\langle 111 \rangle$ sont les plans denses du système cubique à faces centrées.

IV-3-c- Analyse EBSD d'un échantillon de cuivre après densification unidirectionnelle et extrusion (Procédé 3)

La Figure 54 représente, de façon schématique, le moule d'extrusion à 180° et l'échantillon cuivre en sortie du moule. Les faces A et B de l'échantillon densifié ont été analysées par EBSD. Une représentation, schématique, de l'orientation et de la forme des grains de cuivre, définies après analyse EBSD, est indiquée sur cette même figure.

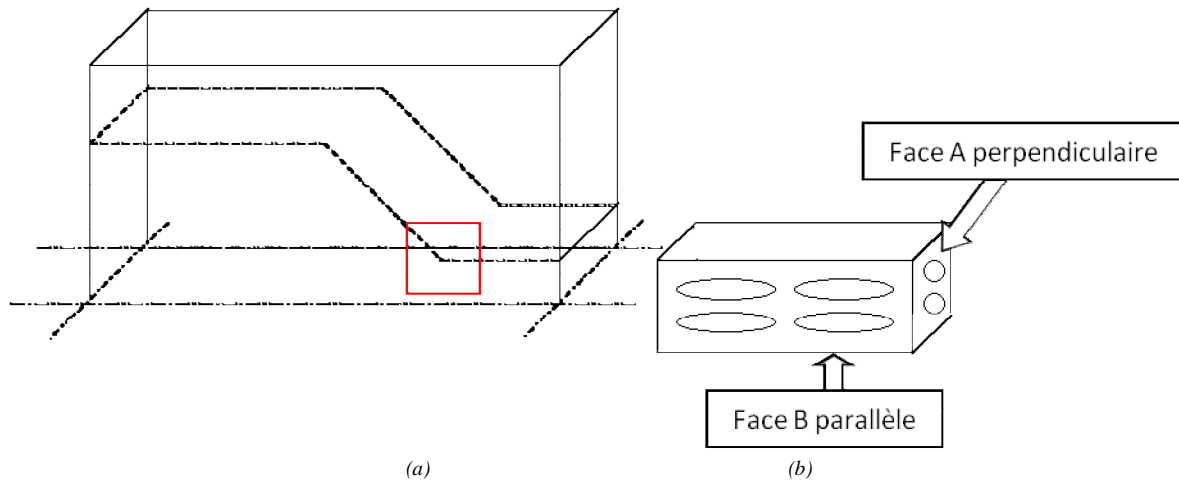


Figure 54 : a) Schéma d'un moule d'extrusion à 180° et b) de l'échantillon densifié en sortie du moule (2 faces d'analyses sont définies : une première A parallèle à la face de sortie du moule, et une deuxième B perpendiculaire à l'axe de sortie du moule). Le carré en rouge représente la surface analysée en figure 6.

La Figure 55 est une cartographie EBSD d'un échantillon (face B) prise dans le moule d'extrusion. Cette cartographie montre clairement que les déformations induites par la géométrie du moule d'extrusion engendrent une modification de la forme des grains de cuivre : de forme régulière considérée « sphérique » vers elliptique et de l'orientation des grains (les ellipses s'orientent parallèlement à la surface intérieure du moule).

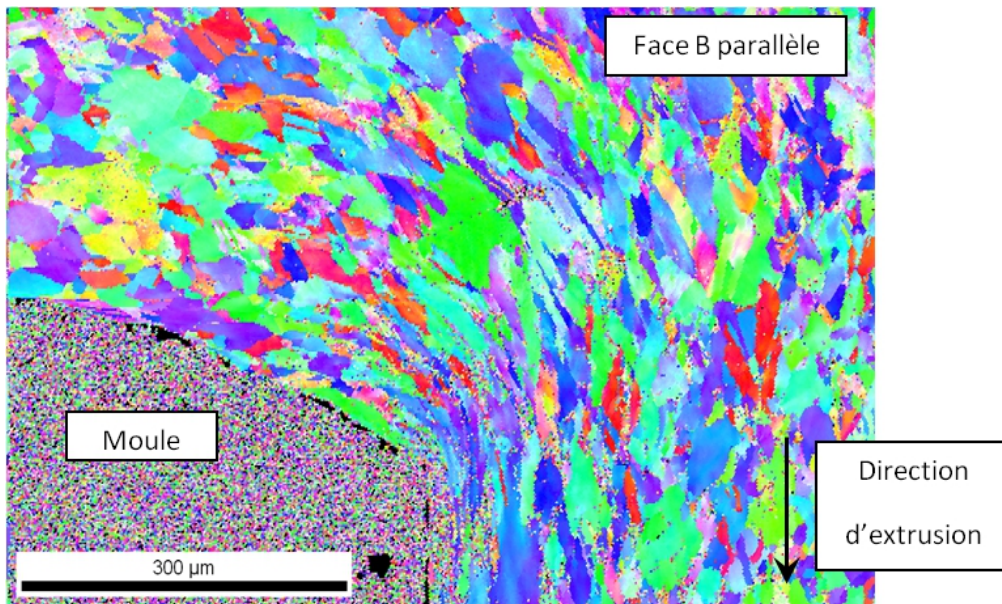
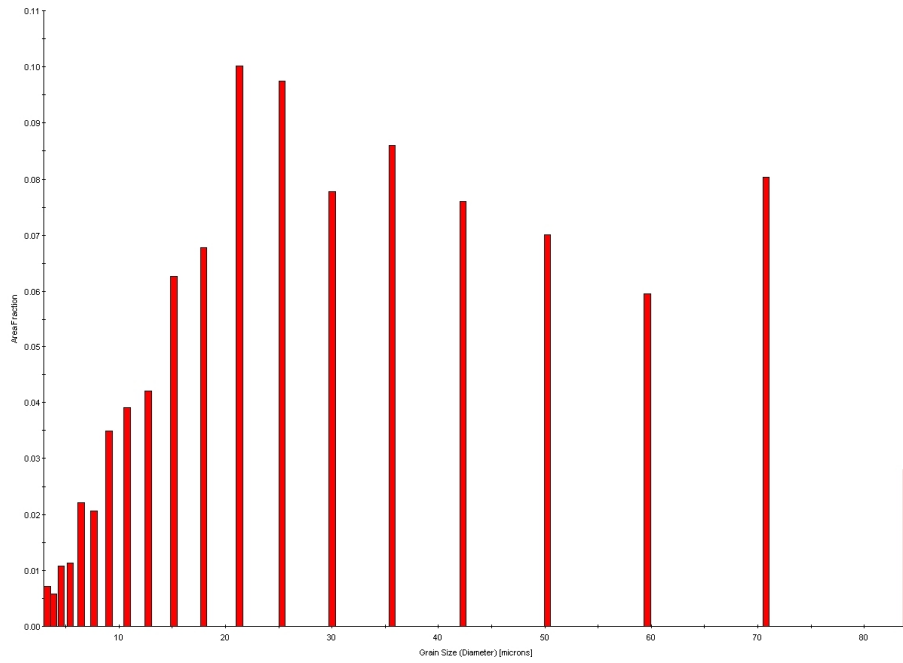
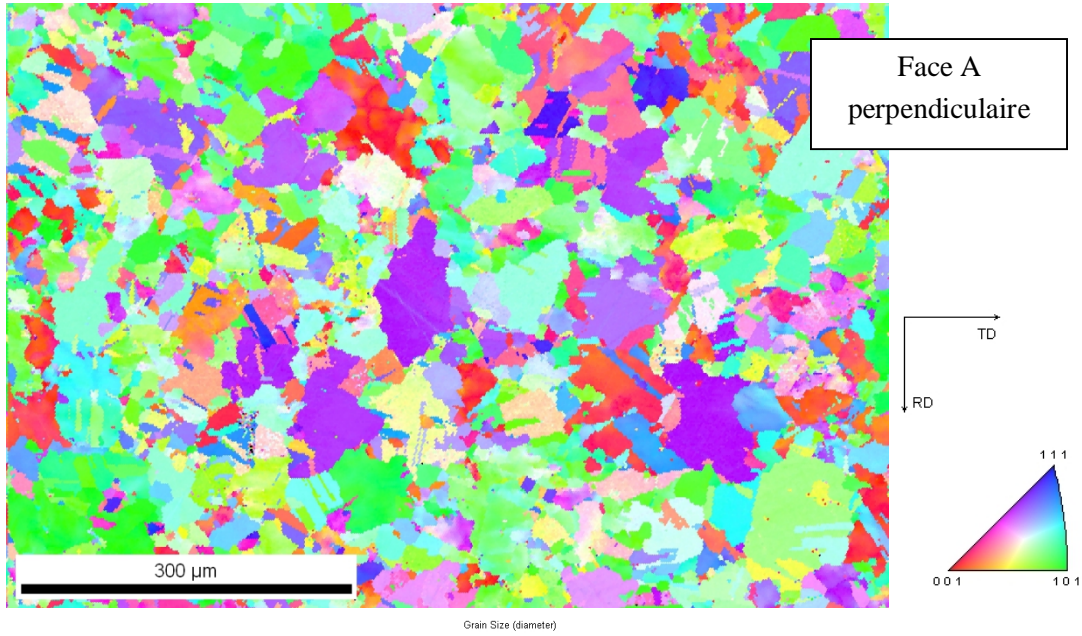


Figure 55 : Cartographies EBSD d'orientation d'un matériau cuivre pure après densification par le procédé 3

La Figure 56 montre une cartographie EBSD d'orientation des grains d'un échantillon de cuivre extrudé (procédé 3) ainsi que la répartition en taille des grains pour les deux faces A et B définies dans la Figure 54. Les deux faces, A et B, présentent des formes de grains très différentes.

Dans la face A, les grains ne présentent pas d'orientations particulières. A contrario, l'analyse EBSD de la face B montre que les grains de cuivre sont plutôt sous forme d'ellipse avec une orientation de l'axe principal parallèle à l'axe de sortie du moule d'extrusion. On obtient ainsi une structure colonnaire parallèle à l'axe de sortie du moule. L'histogramme en taille de grain de cuivre indique une taille de grain centrée autour de 30 µm.

Contrairement au procédé 1, une orientation cristallographique préférentielle peut être observée sur les cartographies EBSD des faces B où les orientations $\langle 111 \rangle$ sont majoritaires ; les plans $\langle 111 \rangle$ étant les plans denses du système cubique à face centrées.



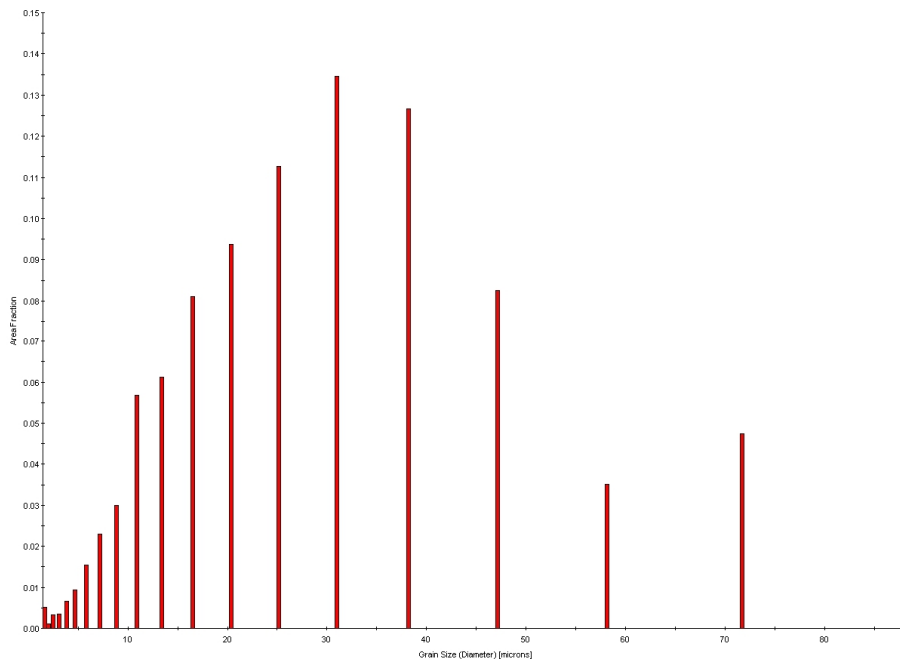
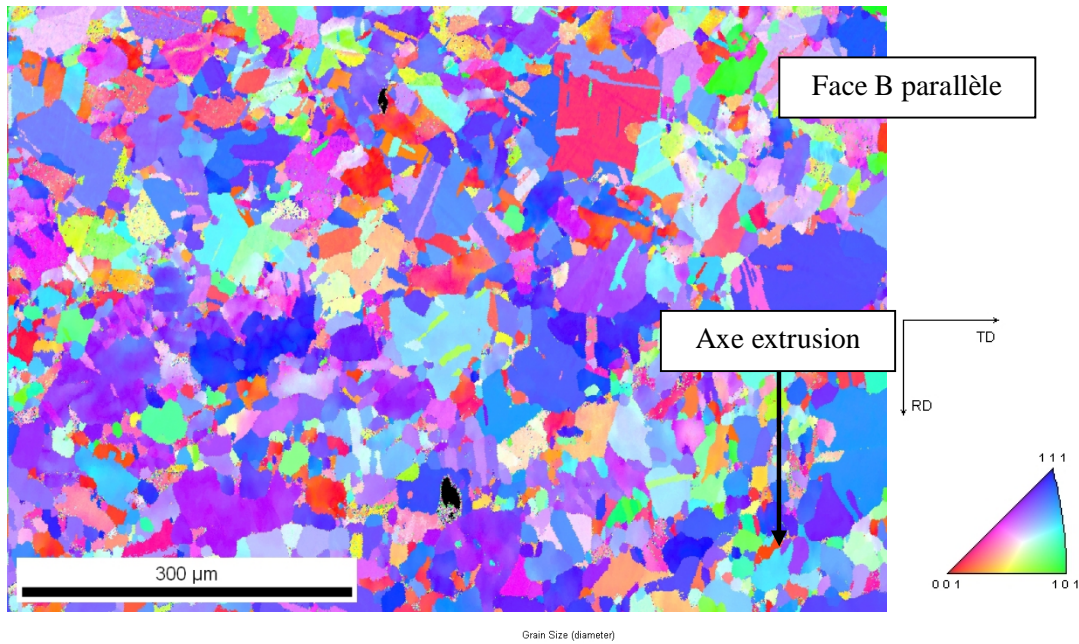


Figure 56 : Cartographies EBSD d'orientation et répartition en taille d'un matériau cuivre pure après densification par le procédé 3

IV-3-d- Conclusion

L'analyse par EBSD des échantillons de cuivre pur densifiés par les trois méthodes d'élaboration utilisées dans ce mémoire ont mis en évidence des microstructures différentes. Lors de fortes déformations (procédé 2 et 3), les grains sont orientés dans le sens des contraintes les plus importantes, nous avons observé une orientation préférentielle suivant les plans (111) qui sont les plans de plus haute densité atomique du cuivre et des systèmes cristallisant dans un réseau cubique à face centrée. Ces plans denses sont les plans de glissement préférentiels lors de l'application d'une contrainte sur le cuivre, il s'agit des plans "fermant" les dislocations (ou traversant la ligne de dislocation) se formant dans le matériau ; la direction de glissement est généralement orientée en $\langle 110 \rangle$.

Cette observation démontre une contrainte importante générée au sein des matériaux élaborés par les procédés 2 et 3 contrairement au procédé 1 qui n'offre pas de direction d'orientation cristallographique préférentielle.

La taille et la forme des grains varient en fonction du mode de mise en forme. Pour les procédés d'extrusion 2 et 3, nous pouvons distinguer un allongement des grains de forme ellipsoïdale qui va conférer une anisotropie microstructurale forte. En effet, les joints de grains seront beaucoup plus nombreux dans le sens perpendiculaire à l'axe de contrainte maximal que dans le sens d'extrusion du fait du facteur de forme des grains. Ainsi nous pouvons donner un début d'explication de l'augmentation de la diffusivité thermique pour le procédé d'extrusion à chaud suivant l'axe d'extrusion.

Au contraire, la diminution importante de la taille de grains pour le procédé d'ECAP va augmenter le nombre de barrières thermiques au sein de la matrice qui, rajouté aux observations des renforts, nous permet de mettre en évidence la sévérité trop importante de déformation de ce procédé pour des applications thermiques.

La matrice de cuivre subit donc des modifications microstructurales selon le mode d'élaboration.

V- Conclusion générale

Pour jouer le rôle de dissipateur de chaleur, un composite à matrice métallique en cuivre et contenant des fibres de carbone a été choisi avec pour objectif de limiter les déformations engendrant des contraintes thermomécaniques néfastes à la durée de vie des modules en électronique de puissance. Les matériaux utilisés pour ce composite ont été choisis par une analyse en termes de facteurs de qualité définis pour ces applications thermiques. Le cuivre, par sa conductivité thermique et malgré son coefficient d'expansion thermique élevé, présente le meilleur profil pour remplir le rôle de matrice métallique et les fibres de carbone sont choisies comme renforts afin d'abaisser le CTE du cuivre dans un plan donné. Deux fibres présentant des taux différents de graphitisation sont retenues pour évaluer les effets de leurs structures sur les propriétés physiques finales.

Différentes mises en forme ont été envisagées en se basant sur la métallurgie des poudres ; les deux méthodes investiguées (densification uniaxiale à chaud et ECAP) ont permis d'orienter les renforts fibreux dans un plan (cas de la compression uniaxiale) et selon une direction (ECAP). Les résultats en terme de propriétés thermiques des composites obtenus ont révélé une forte dégradation des fibres de carbone dans le cas des matériaux élaborés par voie ECAP du fait de l'angle générant des contraintes importantes et dommageables.

La densification uniaxiale à chaud s'est donc révélée comme le procédé préservant tous les éléments du matériau composite et permettant un bon transfert de propriétés entre la matrice de cuivre et les fibres de carbone intéressant dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression.

Les objectifs étaient multiples et la plupart ont été remplis avec une bonne reproductibilité pour cette méthode d'élaboration, à savoir :

- Obtenir des matériaux denses
- Obtenir un CTE le plus faible possible
- Obtenir une gamme de CTE adaptés aux CTE des différents substrats céramiques de l'électronique de puissance pour harmoniser les contraintes dans des modules industriels.
- Obtenir des conductivités thermiques performantes
- Parvenir à moduler les propriétés thermiques en contrôlant l'orientation des fibres de carbone dans un plan ou un axe choisi.

Pour parfaire l'orientation des fibres de carbone selon une direction, un post-traitement de densification a été proposé, à savoir une extrusion à 180° avec une réduction de section de l'échantillon suivant deux filières de rapports de surface égales à 5 et 11,7. L'extrusion n'a pas apporté l'évolution attendue, à savoir un CTE plus faible dans l'axe d'extrusion. La conductivité thermique a été faiblement améliorée et le taux de porosité des matériaux a été réduit car tous échantillons caractérisés possèdent une densité relative supérieure à 99%.

Enfin, une étude microstructurale par EBSD a permis de mettre en évidence une variation de la microstructure de la matrice de cuivre suivant son mode de densification. Les variations de taille et de forme des grains de cuivre permettent d'expliquer une partie des résultats thermomécaniques.

Table des Figures

Figure 1: Micrographies MEB, en électrons secondaires de poudre de cuivre dendritique	38
Figure 2 : Structure du carbone graphite, 3 feuillets sont représentés	40
Figure 3 : Evolution des propriétés d'une fibre de carbone ex-PAN en fonction de sa température de traitement [REB2008].....	42
Figure 4: Micrographie MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone XN100 brutes	43
Figure 5 : Micrographies MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone CN80C	44
Figure 6 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone XN100	44
Figure 7 : Photographies du (a) broyeur de fibre rotatif avec plusieurs tailles de trous et (b) enceinte où la réduction de la longueur des fibres de carbone s'opère	45
Figure 8 : Micrographies MEB, en électrons secondaires, de fibres de carbone CN80C broyées à l'aide des grilles de 0,5; 0,2; 0,12 et 0,08 mm	46
Figure 9 : Rapports Ig/Id pour des fibres de carbone CN80C et XN100 pour différents états et modes de broyage	47
Figure 10 : Photographies de poudre de cuivre dendritique (a), de fibres de carbone CN80C (b) et d'un mélange composite non densifié à 40% volumique de fibres CN80C obtenu dans un mélangeur à deux lames (c).....	48
Figure 11 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'un mélange de poudre ce cuivre dendritique et de fibres de carbone CN80C (30% vol.) broyées à 0,5mm	48
Figure 12: Schéma explicatif de la mise en compression de la fibre par la matrice en tension au cours de l'élaboration et évolution de l'accroche selon l'affinité matrice-fibre	49
Figure 13 : Schéma de formation d'un joint de grain entre deux particules au cours du frittage.....	52
Figure 14 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'une zone poreuse du fait d'un effet d'inhomogénéité dans un échantillon composite avec un taux de fibres de carbone de 40% vol. (CN80C).....	54
Figure 15 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'un échantillon composite avec un taux de fibres de carbone de 40% vol. (CN80C) densifié par compression uniaxiale dans les plans perpendiculaire (a) et parallèle (b) à l'axe de compression	56
Figure 16 : (a) Photographie de l'enceinte de densification à chaud par induction et(b) schéma d'un montage de compression en matrice fermée	56
Figure 17: Micrographie d'un échantillon de poudre de cuivre pure densifiée par compression uniaxiale à chaud et présentatnt un taux de porosité de 5% avec une diffusivité thermique inférieure de 20% par rapport à celle du cuivre pur.....	57
Figure 18 : Evolution du taux de porosité d'échantillons composites cuivre-20% vol. fibres de carbone (CN80C) en fonction des températures d'élaboration sous pression fixe de 40 MPa et un temps de mise sous pression de 10 minutes	57
Figure 19 : Graphique donnant l'évolution de la limite élastique (à 0,2% de déformation) du cuivre et de ses alliages à l'état recuit en fonction de la température [CEN1992]	58
Figure 20 : Taux de porosité d'échantillons composites cuivre-20% volumique en fibres de carbone (CN80C) en fonction des pressions d'élaboration sous température fixe de 650°C et un temps de mise sous pression de 10 minutes	59
Figure 21 : Taux de porosité d'échantillons composites cuivre-20% vol. fibres de carbone (CN80C) en fonction des temps d'élaboration sous pression fixe de 60 MPa et une température de 650°C.....	59
Figure 22: Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'enrobés de composites Cu/fibres de carbone CN80C à 20 % volumique densifié par pression uniaxiale à chaud en coupe transversale (a) et axiale (b)	60

Figure 23: Micrographie MEB, en électrons secondaires, de composites Cu/fibres de carbone CN80C à 40 % volumique densifié par pression uniaxiale à chaud en coupe transversale (a) et axiale (b).....	60
Figure 24 : Schéma d'un montage de SPTS	61
Figure 25 : Schéma d'un montage d'ECAP général(a), et à $\Phi = 90^\circ$ (b).....	62
Figure 26 : Schéma des quatre différentes voies d'ECAP cycliques [FUR2001]	63
Figure 27 : Photographies du moule d'ECAP d'angle 90° et de section carré ouvert en deux parties avec les pistons (a) et de section circulaire (b)	65
Figure 28 : Photographies du moule d'ECAP mis en place ouvert (a) et en position fermé pendant l'élaboration d'un matériau (b)	66
Figure 29 : Photographie d'un échantillon composite avec par 40% vol. de fibres de carbone CN80C après deux passages dans un moule de section cylindrique produit par ECAP (ecap15)	66
Figure 30 : Schéma d'un échantillon densifié par ECAP et orientation de la déformation lors du passage dans le coude	67
Figure 31 : Micrographie MEBs en électrons secondaires d'enrobés d'un échantillon composites Cu/fibres de carbone CN80C à 40 % volumique de section carré, densifié par ECAP après 2 passages. Les différentes surfaces de l'échantillon se présentent à la manière d'un livre ouvert en partant du centre de l'échantillon qui se situe dans l'axe de compression comme le schéma l'indique.	67
Figure 32 : Micrographies MEB en électrons secondaires d'enrobés d'un échantillon composites Cu/fibres de carbone CN80C à 40 % volumique de section carré, densifié par ECAP après 8 passages. Les différentes surfaces de l'échantillon se présentent à la manière d'un livre ouvert en partant du centre de l'échantillon qui se situe dans l'axe de compression comme le schéma l'indique.	68
Figure 33 : Schéma d'un montage d'extrusion directe.....	71
Figure 34 : Schéma de l'écoulement d'un échantillon au travers une filière d'extrusion $7 \times 7 \text{ mm}^2$	71
Figure 35 : Schéma de l'écoulement d'un échantillon au travers une filière d'extrusion $7 \times 3 \text{ mm}^2$	72
Figure 36 : Micrographies MEB en électrons secondaires de différentes zones d'un échantillon composite à 40% volumique en fibres de carbone CN80C avant, pendant et après extrusion au travers une filière de section $7 \times 7 \text{ mm}^2$	73
Figure 37 : Dispositif horizontal de mesure dilatométrique	75
Figure 38 : Cycle de température pour la mesure du CTE d'un échantillon par dilatométrie	75
Figure 39 : Courbes de dilatométrie d'un échantillon composite cuivre/fibres de carbone lors de son premier cycle de mesures selon le profil de température décrit dans la Figure 54	76
Figure 40 : Courbes de dilatométrie d'un échantillon composite cuivre/fibres de carbone lors de son deuxième cycle de mesures selon le profil de température décrit dans la Figure 54	76
Figure 41 : CTE de composites renforcés avec des fibres de carbone CN80C en fonction de la fraction volumique.....	77
Figure 42 : Variation des CTE pour des échantillons composites avant et après extrusion dans une filière de section $7 \times 7 \text{ mm}^2$ (rapport de section égal à 5)	79
Figure 43 : Variation des CTE pour des échantillons composites avant et après extrusion dans une filière de section $7 \times 3 \text{ mm}^2$ (rapport de section égale à 11,7).....	79
Figure 44 : Schéma du LFA 457 MicroFlash de chez Netzsch [NET]	81
Figure 45 : Evolution de la diffusivité thermique de composites Cu-fibres de carbone CN80C élaborés par compression uniaxiale à chaud en fonction de la fraction volumique en renforts	82
Figure 46 : Evolution de la conductivité thermique de composites Cu-fibres de carbone CN80C élaborés par compression uniaxiale à chaud en fonction de la fraction volumique en renforts	82
Figure 47 : Diffusivités thermiques de composites renforcés avec des fibres de carbone CN80C et XN100 en fonction de la fraction volumique	83

Figure 48 : Conductivités thermiques de composites renforcés avec des fibres de carbone CN80C et XN100 en fonction de la fraction volumique	83
Figure 49 : Variation des diffusivité thermiques des échantillons composites avant et après extrusion dans une filière de section 7x7 mm ² (rapport de section égale à 5).....	85
Figure 50 : schéma explicatif de la zone observée par EBSD sur un échantillon de cuivre densifié par le procédé 1	86
Figure 51 : Cartographies EBSD d'orientation et répartition en taille d'un matériau cuivre pur après densification par le procédé 1	87
Figure 52 : a) Schéma d'un moule à 90° ECAP et b) de l'échantillon densifié en sortie du moule (2 faces d'analyses sont définies : une première A parallèle à la face de sortie du moule, et une deuxième B perpendiculaire à l'axe de sortie du moule).....	88
Figure 53 : Cartographies EBSD d'orientation et répartition en taille d'un matériau cuivre pure après densification par le procédé 2. Le trait en noir (face B) indique l'orientation préférentielle des grains elliptiques	90
Figure 54 : a) Schéma d'un moule d'extrusion à 180° et b) de l'échantillon densifié en sortie du moule (2 faces d'analyses sont définies : une première A parallèle à la face de sortie du moule, et une deuxième B perpendiculaire à l'axe de sortie du moule). Le carré en rouge représente la surface analysée en figure 6.	91
Figure 55 : Cartographies EBSD d'orientation d'un matériau cuivre pure après densification par le procédé 3	92
Figure 56 : Cartographies EBSD d'orientation et répartition en taille d'un matériau cuivre pure après densification par le procédé 3	94

Table des Tableaux

Tableau 1 : Propriétés générales des principaux métaux utilisés dans l'industrie métallurgique	35
Tableau 2 : Propriétés et coûts des principaux métaux utilisés comme dissipateur thermique. [SMI2004]	35
Tableau 3: Propriétés et facteurs calculés pour les différents métaux choisis	36
Tableau 4 : Facteurs finaux calculés pour les différents métaux choisis	36
Tableau 5 : Propriétés physiques du cuivre et de ses alliages [SMI2004]	37
Tableau 6 : Exemples de conditions opératoires de production de cuivre électrolytique [BOU2002] ..	38
Tableau 7: Caractéristiques morphologiques et thermiques de différents renforts céramiques	39
Tableau 8 : Propriétés et paramètres calculés de plusieurs types de renforts utilisés dans des applications thermiques.....	39
Tableau 9 : Rôle des différentes étapes du traitement pyrolytique et variation de composition d'un précurseur PAN pour former une fibre de carbone.....	42
Tableau 10 : Propriétés mécaniques et thermiques de différentes fibres de carbone du fabricant Nippon Graphite Corporation (NGC),.....	43
Tableau 11 : Conditions de déliantage des fibres de carbone CN80C et XN100	47
Tableau 12 : Propriétés thermomécaniques calculées par la loi des mélanges pour des composites cuivre/fibres de carbone (CN80C) en fonction du taux de renforts	50
Tableau 13: Evaluation de la limite d'élasticité σ_y et calcul de la densité limite pour les températures d'élaboration utilisées.....	58
Tableau 14 : Paramètres fixés pour les échantillons composites élaborés par le procédé ECAP	65
Tableau 15 : CTE ($10^{-6}K^{-1}$) de composites Cu/FC en fonction du taux et de la nature des fibres de carbone.....	78
Tableau 16 : CTE (en $10^{-6} K^{-1}$) de matériaux composites Cu/FC avec différentes fractions volumiques et fibres de carbone et suivant différents modes d'élaboration	78
Tableau 17 : Diffusivités et conductivités thermiques de composites Cu/FC avec différentes fibres de carbone et suivant différents modes d'élaboration pour des teneurs en fibres de carbone égale à 20 (a) et à 40% (b) en volume	84

Bibliographie

- [AGB2001] : S. G. Agbalyan *et al.*, "Powder metallurgy composite materials strengthened with fibers", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 40, Nos 11-12 (2001)
- [ALE1998] : I. I. Alexandrov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. K. Islamgaliev, R. Z. Valiev, "Microstructures and properties of nanocomposites obtained through SPTS consolidation of powders", Metallurgical and materials transactions A, Vol. 29A, pp. 2253-2260 (1998)
- [BED1999] : B. A. Bednarczyk, M. -J. Pindera, "Inelastic response of a woven carbon/copper composite, Part I : experimental and characterization", Journal of composite materials, Vol. 33, Issue 19, pp. 1807-1842 (1999)
- [BOU2002] : D. Bouvard *et al.*, "Métallurgie des poudres", Ed. Hermes sciences, 380 p., 2002.
- [BOU2010] : Valeurs des matières premières au 14/06/2010, http://bourse.lesechos.fr/bourse/matieres/matieres_premieres.jsp
- [CEN1992] : Centre d'information du cuivre laitons et alliages, "Les propriétés du cuivre et de ses alliages", Edition Variance conseil (1992)
- [CHE2007] : D.-C. Chen, S.-K. Syu, C.-H. Wu, S.-K. Lin, "Investigation into cold extrusion of aluminium billets using three-dimensional finite element method", Journal of Materials Processing Technology, No. 192-193, pp. 188-193 (2007)
- [CHE2008] : B. Chen, Q. Bi, J. Yang, Y. Xia, J. Hao, "Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites", Tribology International, No. 41, pp. 1145-1152 (2008)
- [CHU2001] : D. D. L. Chung, "Materials for thermal conduction", Applied thermal engineering, No. 21, pp. 1593-1605 (2001)
- [DRE1967] : B. Dreyfus, R. Maynard, "Analyse de la conductibilité thermique du graphite. II Théorie", article publié en ligne par EDP Sciences issu de : Le Journal de physique, Tome 28, No. 11-12, pp. 955-966 (1967)
- [EDI1998] : D. D. Edie, ""The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers", Carbon, Vol. 36, No. 4, pp.345-362 (1998)
- [FLO2007] : M.-I. Flores-Zamora *et al.*, "Aluminium-graphite composite produced by mechanical milling and hot extrusion", Journal of Alloys and Compounds, No. 434-435, pp. 518-521 (2008)
- [FUR2001] : M. Furukawa, T. G. Langdon, Z. Horita, M. Nemoto, "Review Processing of metals by equal-channel angular pressing", Journal of material science, No. 36, pp. 2835-2843 (2001)

[FUR2002] : M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, "The use of severe plastic deformation for microstructural control", *Materials science and engineering*, No. A343, pp. 82-89, (2002)

[KAR2008] : M. B. Karamis, F. Nair, "Effects of reinforcement particle size in MMCs on extrusion die wear", *Wear*, doi : 10.1016/j.wear.2008.04.044 (2008)

[KIM2001] : N.H. Kim, C.G. Kang, B.M. Kim, "Die design optimization for axisymmetric hot extrusion of metal matrix composites", *International Journal of Mechanical Sciences*, No. 43, pp. 1507-1520 (2007)

[KUZ2008] : R. Kuzel *et al.*, "Structural studies of submicrocrystalline copper and copper composites by different methods", 5th Size-Strain conference "Diffraction analysis of the microstructure of materials", Munich : edited by Oldenbourg Wissenschaftsverlag, Suppl. 27, pp. 73-80 (2008)

[LI2006] : S.-B. Li, J.-X. Xie, "Processing and microstructure of functionally graded W/Cu composites fabricated by multi-billet extrusion using mechanically alloyed powders", *Composites Science and technology*, No. 66, pp. 2329-2336 (2006)

[NAT1997] : D. Nath, A. K. Gupta, P. K. Rohatgi, "Extrusion of lead-free cast Copper alloy-graphite particle composite", *Journal of Materials Science Letter*, No. 16, pp. 1595-1596 (1997)

[NET] : Notice de l'appareillage de mesure LFA 457 de Netzsch.

[POU2004] : J.-L. Pouchou, "L'analyse EBSD. Principes et applications", Ed. EDP Sciences, 213 p. (2004)

[RHE2004] : K. Y. Rhee, W. Y. Han, H. J. Park, S. S. Kim, "Fabrication of Aluminium/Copper clad composite using hot hydrostatic extrusion process and its material characteristics", *Materials Science and Engineering A*, No. 384, pp. 70-76 (2004)

[SCH2004] : C. Schrank, C. Eisenlenger-Sittner, E. Neubauer, H. Bangert, A. Bergauer, "Solid state de-wetting observed for vapor deposited copper substrates", *Thin solid films*, No. 459, pp. 276-281 (2004)

[SCH2007] : M. Schikorra, M. Kleiner, "Simulation-based analysis of composite extrusion processes", *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, No. 56(1), pp. 317-320 (2007)

[SIL2009] : J.-F. Silvain, C. Vincent, J.-M. Heintz, N. Chandra, "Novel processing and characterization of Cu/CNF nanocomposite for high thermal conductivity applications", *Composites science and technology*, No. 69, pp. 2474-2484 (2009)

[SMI2004] : C.J. Smithells, W.F. Gale, T.C. Totemeier, "Smithells metals reference book", Elsevier Butterworth Heinemann cop. (2004)

[SUI2007] : G. Sui, W.-H. Zhong, M. A. Fuqua, C. A. Ulven, "Crystalline structure and properties of Carbon nanofiber composites prepared by melt extrusion", *Macromolecular Chemistry and Physics*, No. 208, pp. 1928-1936 (2007)

[THE2007] : W. Theisen, M. Karlsruhn, "Hot direct extrusion-A novel method to produce abrasion-resistant metal-matrix composites", *Wear*, No. 263, pp. 896-904 (2007)

[VAL2000] : R. Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation", *Progress in materials science*, No. 45, pp. 103-189 (2000)

[VAL2006] : R. Z. Valiev, T. G. Langdon, "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement", *Progress in materials science*, No. 51, pp. 881-981 (2006)

[VEI2009] : A. Veillère, "Drains thermiques adaptatifs : cuivre allié / fibres de carbone", Thèse de doctorat de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de Bordeaux, 192 p., Septembre 2009

[VIJ2006] : T. R. Vijayaram, S.Sulaiman, A. M. S. Hamouda, M. H. M. Ahmad, "Fabrication of fiber reinforced metal matrix composites by squeeze casting technology", *Journal of materials processing technology*, No. 178, pp. 34-38 (2006)

[VIS2006] : V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, "Challenges and advances in nanocomposite processing techniques", *Materials Science and Engineering A*, No. 54, pp. 121-285 (2006)

[VIN2008] : C. Vincent, "Le composite cuivre / nanofibres de carbone ", Thèse de doctorat de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de Bordeaux, 156 p., Novembre 2008

[WAN2007] : X.-J. Wang *et al.*, "Effect of hot extrusion on the microstructure of a particulate reinforced Magnesium matrix composite", *Materials Science and Engineering A*, No. 465, pp. 78-84 (2007)

[WU2000] : C.-W. Wu, R.-Q. Hsu, "Theoretical analysis of extrusion of rectangular, hexagonal and octagonal composite cold rods", *International Journal of Mechanical Sciences*, No. 42, pp. 473-486 (2000)

[ZI2010] : A. Zi, "Pure copper processed by extrusion preceded equal channel angular procession", *Materials characterization*, No. 61, pp. 141-144 (2010)

[ZIC2006] : G. A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, "A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy", *Carbon*, No. 44, pp. 3239-3246 (2006)

L'étude sur les drains thermiques composites nous a permis de déterminer une méthode d'élaboration fiable et reproductible pour obtenir des matériaux possédant des propriétés thermomécaniques adaptées et notamment un CTE proche de celui du DBC. Il est maintenant important de pouvoir incorporer ce nouveau drain thermique dans les modules de puissances et fabriquer un nouveau module de puissance. Ce nouveau module de puissance doit prendre en compte l'harmonisation des CTE, conséquence directe du nouveau drain thermique, par la création d'un nouveau joint se substituant aux brasures classiques sans accroître la difficulté de conception du module. Dans le Chapitre 1 nous avons présenté les différents types de joint possibles pour assembler un substrat céramique et un drain thermique, nous nous proposons de développer sur cette base un procédé novateur et de le caractériser afin de vérifier son adéquation.

I- Assemblage de métaux

I-1- Techniques d'assemblage

L'assemblage de deux métaux peut se faire par deux voies principales :

- la fusion
- la diffusion

L'assemblage par fusion de métaux requiert des procédés à températures élevées ce qui est incompatible avec l'assemblage de composants électroniques en structure multicouche dans la grande majorité des cas. De plus, l'industrialisation de procédé technologique demande une certaine facilité d'exécution couplée avec des températures de mises en œuvre les plus basses possibles. C'est dans cet esprit d'élaboration simple et efficace que nous abordons l'étape d'assemblage entre le DBC et le drain thermique précédemment optimisé.

Le report direct est une voie de soudage par diffusion (SD) dont il existe de nombreuses techniques différentes selon les applications. Cependant, nous distinguons deux voies différentes pour créer un assemblage par diffusion :

- Les assemblages en phase solide
- Les assemblages avec une des phases en phase liquide

L'assemblage en phase solide est un procédé reposant sur deux phénomènes physico-chimique : la diffusion et la déformation viscoplastique. Ces deux phénomènes dépendent de trois facteurs d'élaboration :

- La température : elle se situe entre 60 et 90 % de la température de fusion du matériau ayant le plus bas point de fusion
- La pression de mise en contact des matériaux à assembler : elle ne doit pas excéder la plus faible des contraintes d'écoulement des matériaux en présence à la température d'élaboration. Les pressions usuelles pour ce type de procédé sont inférieures à 20 MPa.

- Le temps de mise en œuvre : son optimisation dépend directement des valeurs de pression et de température de mise en œuvre et des coefficients de diffusion des divers constituants.

Les obstacles au niveau d'une interface sont la porosité et tout composé stable, et en particulier les oxydes et les carbures, car ils peuvent ralentir les divers processus de diffusion. Cette discontinuité peut engendrer des zones de faiblesse et provoquer une désolidarisation de l'assemblage.

Le soudage par diffusion est très souvent utilisé pour des assemblages de matériaux homogènes ; bien que ce soit le cas dans notre étude avec deux surfaces cuivrées à assembler, nous concluons rapidement que les températures d'élaboration seront trop importantes (de l'ordre de 600°C minimum). Nous décidons d'adapter ce procédé de report avec une nouvelle approche. En général, la liaison des assemblages hétérogènes conduit à des réactions chimiques avec formation de nouvelles phases (intermétalliques, solutions solides...). L'épaisseur de ces phases doit être la plus faible possible pour éviter des problèmes d'inhomogénéité au sein du joint métallique ; phénomène qui empirera au fur et à mesure de cycles thermiques [SUH2000] (élaboration par refusion ou utilisation normale du système final).

Afin de produire un joint ayant une structure stable durant sa sollicitation en température, nous nous orientons vers une solution où l'ensemble du métal d'apport, qui sera intercalé entre les deux couches à assembler, va réagir chimiquement lors de l'étape d'assemblage. Cette stratégie n'est possible seulement quand les deux parties à assembler ont une différence de coefficient de dilatation très faible ; ceci afin de limiter les contraintes thermomécaniques lors des variations de température et, ainsi, éviter la rupture catastrophique du joint de liaison [ZOU2008].

I-2- Simulations de systèmes sans joints de brasure

En considérant le même type de module que dans le Chapitre 1, nous réalisons des simulations similaires sur un système dépourvu de joint de brasure. En fait, la mise en œuvre d'un joint fin d'épaisseur de l'ordre du micron ne peut pas être prise en compte dans les simulations car il existe un facteur de taille supérieur à 100 avec les dimensions des autres parties. En négligeant l'existence du joint nous idéalisons la diffusion thermique du fait de la non prise en compte de la résistivité que la nouvelle interphase va occasionner. En revanche, les contraintes thermomécaniques entre les matériaux à assembler doivent être négligeables afin d'éviter tout délaminage durant les divers cycles en température. En effet, si un joint de brasure classique ductile peut absorber ces contraintes thermomécaniques, un joint de très faible épaisseur non-ductile sera beaucoup plus fragile et se détériorera plus facilement durant les cycles thermiques.

Type de drain	Cu	Al
Température maximale du module (puce) en °C	93	100
Température minimale du module (drain thermique) en °C	65	62

(a)

Type de drain	Cu	Al
Température maximale du module (puce) en °C	89	96
Température minimale du module (drain thermique) en °C	65	62

(b)

Tableau 1: Températures de la puce de Si (point chaud) et du drain thermique (point froid) des modules calculées, par simulation, pour un assemblage (a) avec joint de brasure classique et (b) sans joint de brasure

Comme le montre le Tableau 1-(b), la température maximale du système diminue lorsque le système a moins d'interfaces. Le système avec drain thermique en cuivre possède toujours la meilleure efficacité pour évacuer la chaleur et abaisser la température du système en fonctionnement.

Remarque : la simulation considère un contact thermique parfait entre les différentes strates du module de puissance, c'est pour cela que les valeurs des températures maximales du module sont inférieures à celles présentées dans le Chapitre 1 (cf. Tableau 1-(a)).

II- Choix du(des) métal(-aux) et du procédé de métallisation envisagé

La solution envisagée de formation d'intermétalliques, liée à la réaction globale du métal d'apport lors de la phase d'assemblage, dans les brasures est novatrice. La stabilité chimique du joint de brasure dans le temps doit permettre d'augmenter la fiabilité mécanique du joint de brasure et, ainsi, d'augmenter la fiabilité générale du système électronique.

Les critères du choix du métal constituant le joint avec le cuivre seront :

- Une bonne résistance à la corrosion
- Une toxicité faible
- L'aptitude à réagir chimiquement avec le cuivre et à former des intermétalliques stables.

Plusieurs méthodes permettent de déposer un film métallique sur un substrat. Citons les plus connues que sont le trempage liquide (dip-coating), le soudage diffusif, les méthodes de déposition par voie gazeuse chimique (CVD) ou physique (PVD) et le dépôt électrochimique.

L'électrodéposition est une méthode simple à mettre en œuvre et peu coûteuse car les métaux complexés ont un coût moins élevés que celui des métaux purs. De plus, la méthode électrolytique est la voie la plus fiable car la réduction des cations métalliques en solution se fait dans des conditions très précises suivant l'étude des potentiels d'oxydo-réduction. C'est une méthode très sélective, à condition de ne pas avoir de réduction du solvant, et la pureté du métal obtenue est très élevée (supérieure à

99,5%). C'est d'ailleurs par cette méthode que les poudres métalliques de très hautes puretés (99,999%) sont obtenues (comme la poudre de cuivre utilisée tout au long de ce mémoire).

Cependant certains métaux nécessitent des conditions de dissolution ou de déposition qui peuvent être très polluantes. Nous pouvons prendre pour exemple les bains cyanurés pour des dépôts électrolytiques d'argent où le recyclage du bain est un problème à l'échelle industrielle très contraignant et très coûteux.

Tous les métaux pouvant être obtenus sous forme de film électrolytique, il nous faut établir des critères pour choisir le métal que l'on va associer avec le cuivre pour former un joint stable. Les composés formés devront avoir une épaisseur suffisamment fine d'une part pour diminuer la barrière thermique d'interface liée au joint de liaison, et d'autre part pour conserver une cohésion structurale. En effet, une interphase intermétallique se fragilise et devient sensible aux contraintes thermomécaniques pour des épaisseurs supérieures à 2 μm [LER2003].

Les métaux les plus dangereux sont exclus bien évidemment, ainsi que les métaux alcalins qui ont une réactivité trop importante dans notre cas. L'ordre croissant de toxicité des métaux est donné par l'OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) : $\text{Bi} < \text{Zn} < \text{In} < \text{Sn} < \text{Cu} < \text{Sb} < \text{Ag} < \text{Pb}$. La production limitée de certains métaux (l'indium par exemple), due à leur rareté, en font des matériaux à éliminer d'un point de vue coût. Généralement l'indium est utilisé en très faible quantité pour des industries électroniques à applications de niche. L'argent seul est également utilisé en petite quantité, de l'ordre de 4% massique, pour des raisons de coût et également pour préserver une bonne pénétration de l'alliage car l'argent a tendance à renforcer mécaniquement le métal avec lequel il est associé.

Après analyse des diagrammes binaires avec le cuivre et en prenant en compte les facteurs précédents (aptitude au dépôt électrolytique, toxicité, métaux utilisés en électronique, ...) nous avons retenu deux candidats : l'étain et l'or. Le système binaire Sn/Cu sera néanmoins à privilégier, par rapport au système Au/Cu, car son coût de revient est beaucoup plus faible que l'or et il forme des composés intermétalliques à beaucoup plus basse température. Cependant, l'or, qui est utilisé comme couche protectrice sur de nombreux composants électroniques, peut-être un bon candidat pour certaines applications « high cost ».

En résumé nous avons choisi un procédé de report direct lié à la formation d'intermétallique lors du stade de report. Le métal intercalé entre les substrats sera déposé par un procédé électrolytique qui est simple et peu coûteux à mettre en œuvre, et qui permet également le dépôt d'une couche métallique à épaisseur fine et contrôlée.

Le métal le plus adapté pour la formation d'un joint intermétallique à basse température est l'étain. Néanmoins, nous garderons une solution de joint adapté pour des systèmes à très hautes températures et pouvant également servir de joint entre la puce et le substrat céramique. L'or est le candidat idéal malgré son prix particulièrement élevé ; l'épaisseur du joint sera à optimiser afin de minimiser les coûts de revient.

II-1- Etude de la solution d'un joint à base étain

II-1-a- Le système binaire cuivre-étain : généralités

Plus communément appelés bronzes, les alliages cuivre-étain sont connus depuis le début de la protohistoire qui succède à l'âge du cuivre signifiant le début de l'utilisation des métaux par l'être

humain. Il est reconnu que l'ajout d'étain augmente la résistance mécanique et la dureté du cuivre mais il en diminue considérablement ses propriétés de conduction électrique et thermique. Le diagramme cuivre-étain présenté ci-dessous dans la Figure 1 permet de visualiser la présence des différentes phases existantes dans ce système et d'en comprendre les enjeux dans son utilisation.

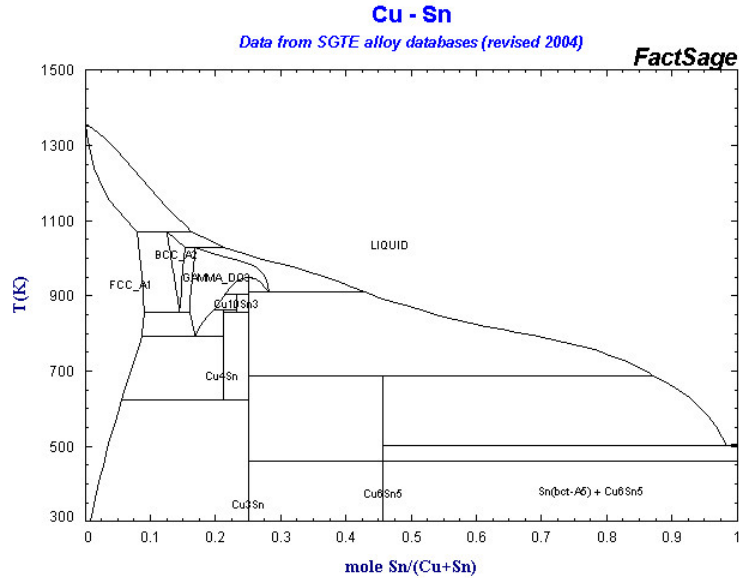


Figure 1: Diagramme binaire Cu-Sn[SGTE2004]

Nous observons une solubilité infiniment faible du cuivre dans l'étain mais plus significative pour l'étain dans le cuivre (pour des températures supérieures à la température ambiante). Dans le domaine de cette étude, c'est-à-dire pour des températures allant jusqu'à 250-300°C, nous sommes en présence de plusieurs phases en équilibre.

- Une phase liquide, riche en étain, issue de l'eutectique à 227°C pour une composition atomique en étain de 98,7% :

$$L \leftrightarrow Cu_6Sn_5 + \beta Sn$$
- Une solution solide, riche en cuivre (αCu), avec une limite de solubilité de l'étain dans le cuivre de 0,74% massique vers 170°C qui diminue jusqu'à devenir voisine de zéro pour une température de 100°C.
- Deux composés définis ou intermétalliques Cu_3Sn (ϵ) et Cu_6Sn_5 (η et η')
- Une solution solide riche en étain βSn où le cuivre est quasi-insoluble (une quantité de cuivre inférieure à 0,006% massique en réalité).

La fusion de l'étain intervenant à basse température (232°C), nous notons, à partir de cette température, une solubilité du cuivre dans la phase liquide (jusqu'à 2% massique à 240°C) qui aura pour effet de former après refroidissement un des composés définis mentionnés ci-dessus. Il faut aussi noter qu'à ces températures, l'étain peut se solubiliser dans le cuivre pour former une solution solide. Les parties riches en cuivre (en l'occurrence les substrats) pourront se dissoudre dans l'étain liquide créant un front de diffusion qui laissera une solution solide saturée derrière la diffusion du cuivre dans le film d'étain. Cette saturation va automatiquement entraîner la formation de composés cuivre-étain définis par précipitation en relation avec le diagramme de phase de la Figure 1.

II-1-b- Composés définis entre le cuivre et l'étain et évolution

Quand la température de fusion de l'étain est atteinte en présence de cuivre un seul composé est en équilibre, il s'agit de Cu_6Sn_5 qui se forme dans un premier temps. Dans des études de dépôts électrochimiques d'étain sur des substrats cuivrés il est connu que le dépôt électrochimique d'étain produit ce même intermétallique (noté IMC) de façon quasi-instantanée en fonction de l'épaisseur de film et surtout quand le substrat a une rugosité faible [ZHA2005]. Cet IMC est connu depuis de nombreuses années et l'on avait recouru à sa formation pour jouer un rôle dans les brasures SnPb sur substrat cuivré [AL1996].

Il a également été démontré que la formation de ce composé est instantanée du fait du temps très court nécessaire aux atomes de cuivre pour atteindre la limite de solubilité. Cette limite est atteinte pour des temps inférieurs à la seconde [LEE2000] et de nombreuses études du système binaire Cu-Sn ne relatent l'apparition d'aucune autre phase au niveau de l'interface réactionnelle [LIU1996][LEE1999].

La formation d'un composé défini contraint le film d'étain qui va relaxer ces contraintes par une croissance de trichites vers l'extérieur du film [WIN2006] [MOO2005]. La diffusion du cuivre dans l'étain va exercer une contrainte interne hétérogène en raison de l'anisotropie structurale de l'étain. Le film d'oxyde d'étain en surface va se délaminer et les atomes d'étain vont migrer [LEE1998]. Ces trichites vont se former lors du stockage des pièces étamées et continuent à croître tant que de l'étain est consommable [CHE2007]. La présence de ces trichites a des répercussions négatives pour des applications thermiques ou électriques car ces filaments cristallisés occasionnent des court-circuits et des arcs électriques. La formation de trichite est cependant limitée pour des températures supérieures à 150°C pour un film d'étain sur un substrat de cuivre pur car la diffusion entre les deux éléments est beaucoup plus rapide que la création de filament d'étain [TU1994].

On comprend aisément que dans le cas de joints épais il est préférable de ne pas former ces IMC ou, tout au moins, de ralentir leur croissance. La technique la plus répandue est l'ajout de particules dans le joint de brasure qui a pour effet d'augmenter les énergies d'activation des processus de formation des IMC, la croissance des intermétalliques est alors fortement ralentie [WU1993]. Des éléments d'addition, tels que le chrome ou le fer, peuvent être également inclus dans la matrice de cuivre pour freiner la création d'IMC [KAT2007].

La croissance de la couche continue d'IMC est irrégulière car les processus de germination-croissance sont complètement modifiés par l'apparition de Cu_6Sn_5 . En effet, pour des températures supérieures à 232°C , le système cuivre solide-étain liquide laisse place à une interface solide-solide et le système Cu-Sn se décale vers le système Cu- Cu_6Sn_5 . Cu_6Sn_5 n'est pas le composé en équilibre pour les températures voisines de 250°C ainsi, une nouvelle phase stable avec le cuivre apparaît, il s'agit de l'intermétallique dont la composition est proche de Cu_3Sn .

La première phase formée entre du cuivre et de l'étain est donc toujours Cu_6Sn_5 puis Cu_3Sn croît. Il faut atteindre des températures proches de celle de la fusion de l'étain pour former le composé le Cu_3Sn , car les réactions interfaciales sont plus contrôlées par la cinétique de diffusion des espèces que par la stabilité des composés IMC correspondante [FLA2007]. La phase Cu_3Sn a une structure orthorhombique avec des paramètres de maille égaux à : $a = 5,530 \text{ nm}$, $b = 47,8 \text{ nm}$ et $c = 4,34 \text{ nm}$. Cette maille peut encore être considérée encore comme une surstructure de la structure hexagonale ayant comme paramètres : $a = 2,76 \text{ nm}$, $c = 4,33 \text{ nm}$, $c/a = 1,57 \text{ nm}$.

II-1-c- Propriétés physiques et mécaniques des bronzes

Composition Sn (% massique)	Densité	k (W/m.K)	Température liquidus (°C)	Température solidus (°C)	CTE (20-300°C) ($10^{-6} K^{-1}$)
1,25	8,89	192	1075	1035	17,8
5	8,86	75	1050	950	17,8
8	8,80	52	1020	880	18,2
10	8,78	44	1000	845	18,4

Tableau 2 : Propriétés électriques et mécaniques de certains bronzes [PAS1963]

Comme montre le Tableau 2, l'ajout d'étain dans du cuivre modifie les propriétés des matériaux résultants. Nous constatons une forte baisse de la conductivité thermique et une augmentation du CTE à mesure que le taux d'étain augmente dans le cuivre. C'est pourquoi il est important de créer un joint d'interface avec la plus faible épaisseur possible contrairement aux brasures actuelles qui ont une épaisseur supérieure à 10 microns. Plus cette épaisseur sera faible, plus la barrière thermique que provoquera cette nouvelle interface sera faible.

II-1-d- Mise en forme du film d'étain par voie électrolytique sur le substrat

Cette partie a été réalisée en collaboration avec la société L'ELECTROLYSE à Latresne (33) qui a un savoir faire important pour les étamages électrochimiques. Les bains utilisés sont ceux de la gamme ENTHONE. Cependant des matériaux ont été étamés à l'ICMCB pour éviter un temps d'attente trop long entre le dépôt électrochimique et l'assemblage des substrats.

Les conditions optimisées de dépôt sont référencées dans le Tableau 3 pour un rendement de dépôt de 1 micron par minute :

[Sn ²⁺] (g/l)	[H ₂ SO ₄] (g/l)	Densité de courant cathodique (A/m ²)	Température (°C)	Agitation (rpm)
40	120	200	20-40	10

Tableau 3 : Conditions opératoires optimisées d'étamage d'un échantillon de cuivree

Chaque échantillon est préalablement dégraissé à l'acétone et subit une attaque à l'acide chlorhydrique (dilué à 50% en volume dans de l'acétone à 50°C) pour enlever le film d'oxyde passivant la surface du cuivre. Tous les rinçages intermédiaires sont réalisés à l'aide d'eau déionisée.

II-1-e- Conclusion

L'étude du couple étain-cuivre a permis de mettre en évidence la formation spontanée de composés intermétalliques par diffusion des espèces selon les températures d'élaboration mises en œuvre. D'après la littérature, le composé en équilibre pour des températures de fonctionnement voisines de 100°C est l'intermétallique Cu₃Sn. Pour obtenir cet intermétallique il faut remplir deux conditions :

- Avoir une température de report entre les surfaces à assembler supérieure à 230°C et, si besoin, effectuer un recuit d'homogénéisation avec une température supérieure à 130°C pour obtenir un film intermétallique Cu₃Sn pur [FLA1997].

- Avoir une réserve d'atomes de cuivre infinie à l'échelle du film, c'est-à-dire un substrat plus épais que le film voulu d'un ordre de grandeur supérieur à 10.

Nous procéderons à une analyse théorique de la diffusion des différentes espèces pour vérifier et optimiser les conditions d'assemblage de la partie pratique.

II-2- Etude de la solution d'un joint à base or

Ici nous changeons d'optique et allons un peu au-delà du cahier des charges en raison de la noblesse du métal utilisé. Les principales raisons de ce choix reposent sur l'aptitude de l'or à former avec le cuivre des composés définis ou intermétalliques dès la température ambiante. De plus, nous rappelons que l'or, comme tous les métaux nobles, présente une grande résistance à l'oxydation et qu'il est très courant de l'utiliser sous formes complexées dans des bains électrolytiques.

Pour la partie applications techniques, l'or est souvent utilisé pour protéger les différents composants ou comme joint de brasure associé à de l'étain [YOO2008] en électronique. Un flash d'or de quelques centaines de micromètres est déposé en fin de chaîne pour pouvoir stocker les matériaux dans une atmosphère moins contraignante que celle des laboratoires spécialisés (salle blanche).

II-2-a- Le système binaire cuivre-or : généralités

L'or est un métal noble ce qui en fait un choix idéal pour protéger, sous forme de film, des métaux sensibles à des atmosphères oxydantes. Il s'agit du métal le moins électropositif de la classification périodique et son inertie chimique est démontrée à froid et à chaud au contact de l'air et de l'eau. Les acides ne réagissent pas non plus avec l'or pour des températures inférieures à 200°C [PAS1963]. Dans l'électronique, la technique du "flash d'or" en finition de pièces à hautes valeurs ajoutées est souvent utilisée pour les protéger lors de leur stockage ou de leur transport. Cependant cette finition se fait rarement sur une finition cuivre car, comme le montre le digramme binaire de ce système en Figure 2, le cuivre et l'or réagissent ensemble pour former des composés et ce dès la température ambiante. Le flash d'or sur pièces en cuivre se fait avec présence d'éléments qui jouent le rôle de barrière de diffusion tels que le carbone ou le nickel [MAD1990].

Ces composés cuivre-or sont en fait des solutions ordonnées que l'on nomme également surstructures.

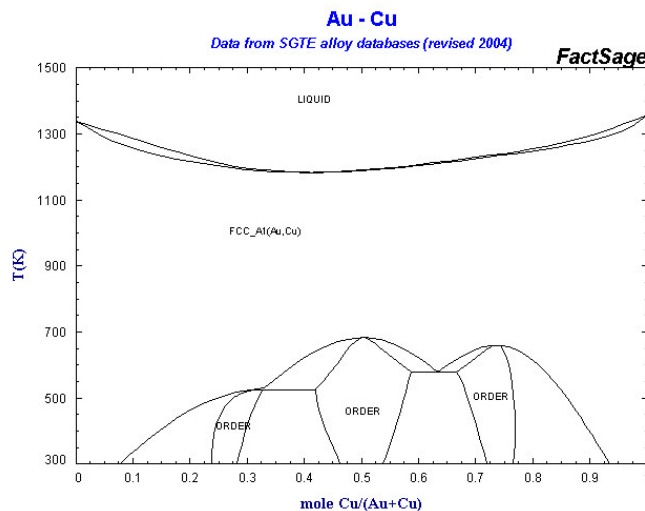


Figure 2 : Diagramme binaire Cu-Au[SGTE]

Pour des températures supérieures à 450°C, les deux métaux forment une solution solide totale de types CFC dont la caractéristique commune est qu'elle est désordonnée. Il s'agit d'une solution solide ordinaire, les différents atomes sont répartis aléatoirement sur les nœuds du réseau en remplacement des atomes initiaux de la structure de l'élément pur. Les propriétés varient d'une manière continue tout comme le paramètre cristallin (cf. Tableau 4) qui présente une variation positive par rapport à la loi de Vegard [PAS1963].

Au % ato.	0	8	18	32	56	100
a (Å)	3,615	3,662	3,716	3,792	3,901	4,078

Tableau 4 : Variation du paramètre de maille de l'alliage Cu-Au en fonction du taux de Au

Les alliages de type AB ont une structure aléatoire en terme de positionnement des atomes A et B sur les nœuds du réseau. Dans certain cas, la répartition est très aléatoire et les positions des atomes sur les nœuds peuvent donner lieu à des regroupements d'atomes de même espèce laissant les atomes de l'autre espèce se placer sur les nœuds restant : nous parlons alors de surstructure ou de solution solide de substitution ordonnée. Une solution désordonnée est un type de surstructure à la différence que les plans atomiques sont identiques de manière statistique. Ainsi, dans la maille élémentaire, nous ne trouverons pas forcément un atome A ou un atome B sur une position atomique mais plutôt un pourcentage d'atome A et d'atome B qu'il est possible de trouver sur cette position (cf. Figure 3 (b)). La formation de ce type de structure se fait à basse température et donne lieu à des compositions de formules simples (AB ou AB₃). Au-dessus d'une température dite critique le désordre de la surstructure subsiste, si on abaisse la température, la structure devient de plus en plus ordonnée.

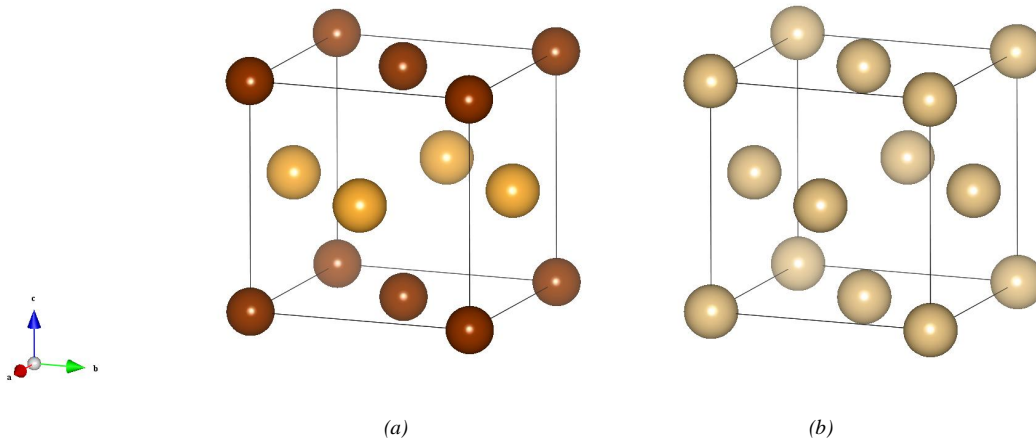


Figure 3 : Schémas des mailles cristallographiques d'une solution solide CuAu ordonnée (a) et désordonnée (b); les atomes de cuivre sont représentés en marron et les atomes d'or en jaune clair [XIE2011]

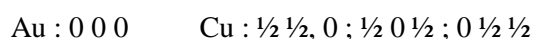
Pour des recuits d'alliage ou des procédés de plus basses températures, les atomes s'organisent et le réseau peut être décrit par une répétition périodique dans les trois directions de l'espace. Nous parlons alors de phase ou solution ordonnée. Trois phases ordonnées sont connues avec certitude pour le système Cu-Au : Cu₃Au, CuAu et CuAu₃.

II-2-b- Les solutions ordonnées Cu-Au

Les températures de transition ordre-désordre varient en fonction de la composition stœchiométrique et sont plus élevées pour les compositions exactes des trois solutions solides ordonnées présentées ci-dessous.

Cu₃Au

Cette solution solide ordonnée de composition atomique d'or proche de 25% possède une structure où les atomes d'or se trouvent au sommet de la structure CFC et les atomes de cuivre sont au centre de chaque face. La température ordre-désordre de cette phase est proche de 390°C. En phase désordonnée, il existe une probabilité pour les atomes de Cu et d'Or de se trouver sur les nœuds du réseau. Elle est de 25% pour les atomes d'or et de 75% pour les atomes de cuivre avec les positions équivalentes dans la maille cubique suivantes :



La mise en ordre se fait sans changement de structuration de la maille mais avec une légère contraction, le paramètre de maille passant de 0,3756 à 0,3751 nm.

CuAu

Une solution ordonnée existe pour des teneurs en or comprises entre 47 et 53% atomique, avec une température de transition de 450°C. L'insertion induit de nouveau une surstructure pour laquelle les plans (001) sont alternativement des plans d'atomes d'or et de cuivre (cf. Figure 3 (a)). La maille est alors déformée et le réseau n'est plus cubique à faces centrées (CFC) mais tétragonal avec $c/a = 0,93$. Il faut noter que pour cette composition il existe une autre structure stable qui est l'équivalence de 10 mailles. La maille élémentaire est alors orthorhombique avec deux axes quasi-identiques b/a variant de 1,003 à 1,031 alors que c a une dimension beaucoup plus grande (d'un facteur dix environ).

CuAu₃

C'est une solution solide structurellement proche de Cu₃Au sauf que les atomes d'or et de cuivre sont inversés dans la maille élémentaire.

Pour chaque phase, il existe des structures à stœchiométries variables du fait des larges intervalles de compositions possibles pour une même phase comme indiqué dans le Tableau 5.

Nom de phase	Composition (% ato. en Cu)	Groupe d'espace	Structure	Référence
Cu ₃ Au II	A partir de 66	P ₄ mm	-	Cu ₃ Pd
Cu ₃ Au I	81 à 37	Pm ₃ m	L12	Cu ₃ Au
CuAu II	63 à 38	Imma	-	CuAu II
CuAu I	57 à 42	P4/mmm	L10	Au/Cu
CuAu ₃	38,5 à 10	Pm ₃ m	L12	CuAu ₃
(Au, Cu)	De 10 à 0	Fm ₃ m	A ₁	Cu

Tableau 5 : Compositions et structures cristallines des composés Cu-Au [OKA1987]

Quel que soit le type de surstructure, les propriétés mécaniques varient en fonction de l'ordre de la solution solide. Le changement d'état désordre-ordre se fait par germination-croissance de domaines ordonnés à partir de ségrégation locales et, ces domaines vont croître jusqu'à leur rencontre. Cette théorie est toutefois discutée car plusieurs travaux ont démontré une mise en ordre homogène ou

continue c'est-à-dire que le changement de phase se fait de manière uniforme au sein d'un grain monophasé. Pour des temps de recuit appropriés, il est possible de créer un ordre à grande échelle (difficile à réaliser dans l'industrie pour des raisons de durée et de coût). Généralement l'ordre se fait à courte distance et il est observé que la réaction est à la fois continue et discontinue créant des domaines d'antiphases.

Domaines d'antiphase : ce sont des domaines ayant un état d'ordre à courte distance faisant le lien entre la notion de désordre caractérisant la solution solide et l'état d'ordre à grande distance de la surstructure.

II-2-c- Propriétés des alliages cuivre-or

Très peu de données existent sur ce type d'alliages souvent utilisés en joaillerie pour obtenir de l'or rouge, jaune, rose et gris en orfèvrerie ou pour la production de monnaie. Le cuivre, en faible teneur, sert à durcir l'or qui a des propriétés mécaniques faibles, notamment la résistance à l'usure. Pour des teneurs en cuivre plus importantes, il est possible d'obtenir des phases ductiles et malléables lorsque l'on trempe l'état désordonné. Si un recuit est réalisé sur cet état désordonné, l'état ordonné recuit possède alors des phases dures et plus fragiles.

L'or confère aux métaux auxquels il est associé une meilleure résistance à la corrosion. Pour une application pure d'anti-corrosion il faut une teneur en or supérieure à 60%. Pour des teneurs d'or supérieures ou égales à 0,5% atomique, les alliages sont pratiquement insensibles à l'acide sulfurique et à l'acide nitrique.

II-2-d- Mise en forme du film d'or sur le substrat

Cette partie est faite en collaboration avec la société PRODEC METAL à Canéjan (33) qui a un savoir faire reconnu pour la dorure de précision par électrodéposition. Plusieurs épaisseurs sont réalisées pour évaluer le meilleur rapport propriétés/coût et pour déterminer l'épaisseur limite d'adhésion du film par diffusion.

II-2-e- Conclusion

L'étude du couple or-cuivre a permis de mettre en évidence la formation spontanée de diverses phases par diffusion des espèces selon les températures d'élaboration mises en œuvre. Des phases désordonnées existent pour des températures supérieures à 450°C. En dessous de cette température, plusieurs phases s'organisent sans changement de stœchiométrie mais avec un réarrangement structural. Il est donc possible de créer directement ces phases ordonnées ou d'avoir une température de mise en forme plus élevée pour former une solution solide désordonnée qui va s'ordonner durant les recuits successifs du joint en fonctionnement. L'or sera l'élément limitant. Les phases riches en cuivre devraient se former par précipitation de solutions de substitution ordonnées riches en cuivre.

II-3- Etat des films électrolytiques

Beaucoup d'études décrivent les phénomènes de germination-croissance de l'étain électrolytique sur différents substrats que nous ne décrivons pas dans ce mémoire. Cependant, il est important de savoir ce qu'il se passe au niveau de l'interface cuivre-étain pour comprendre l'évolution du système au cours des futures étapes de chauffage et compression du film. Notons tout de même que la morphologie des

dépôts dépend du courant cathodique et qu'il est possible d'avoir une croissance des germes contrôlés permettant d'obtenir un film fin par coalescence des germes. Lorsque le courant cathodique est trop important la germination est stoppée laissant place à une croissance rapide et le dépôt est sous forme filamenteuse avec une répartition inhomogène [WEN2004].

Certains travaux ont montré la formation spontanée de Cu_6Sn_5 , dès la fabrication d'un film électrolytique [CHE2007] bien qu'il soit parfois difficile à mettre en évidence et qu'il puisse être considéré également comme négligeable car de l'ordre de quelques nanomètres [BOE2005].

Une fois les échantillons étamés et dorés le processus d'assemblage est réalisé pour éviter une évolution du film d'étain pur. Une analyse par diffraction des rayons X donne comme information les phases présentes sur les échantillons de cuivre étamés et dorés et permet de vérifier la présence de composés intermétalliques. Pour les deux dépôts métalliques, on ne distingue qu'une seule phase pure de métal électrodéposé. En effet, les raies correspondant aux structures du matériau correspondent en tous points à celles du métal pur de la base de données de diffraction des rayons X.

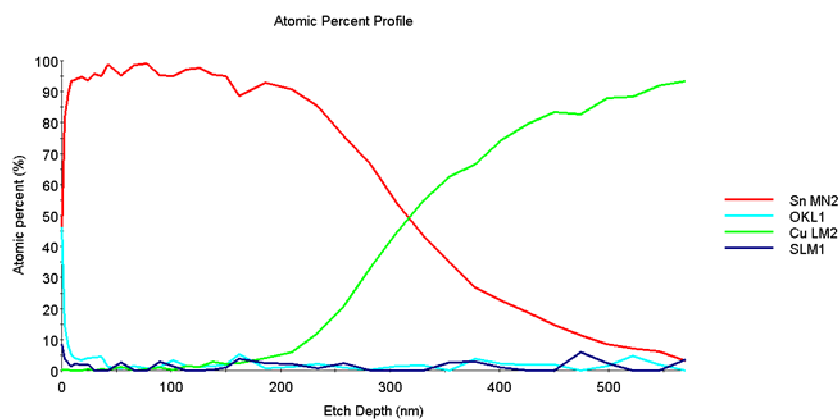


Figure 4 : Profil en profondeur par AES d'un film d'étain électrodéposé sur un substrat de cuivre dans les conditions présentées précédemment durant un temps de 30 secondes

Pour les échantillons étamés à l'ICMCB, un profil AES (spectroscopie d'électrons Auger), en profondeur, a été réalisé afin de mettre en évidence les composés présents après électrodéposition d'étain en surface d'un substrat cuivré (cf. Figure 4) et d'en évaluer l'épaisseur. Nous observons que le film d'étain présente une fine couche d'oxyde en surface (ici l'échantillon a été stocké une semaine sous atmosphère ambiante) puis la concentration en étain diminue alors que la concentration atomique de cuivre augmente. L'allure de ces courbes nous montre une évolution diffusive sans apparition de palier constant en concentration de chaque élément qui peut suggérer la présence de composé défini au niveau de l'interface Cu-Sn. L'épaisseur et la structure des films d'étain et d'or sont également analysées MEB (cf. Figure 5). À cette échelle d'observation, les épaisseurs des films déposés (Sn et Au) sont constantes et les interfaces entre les films déposés et les substrats de cuivre sont exempt de porosité et relativement lisses.

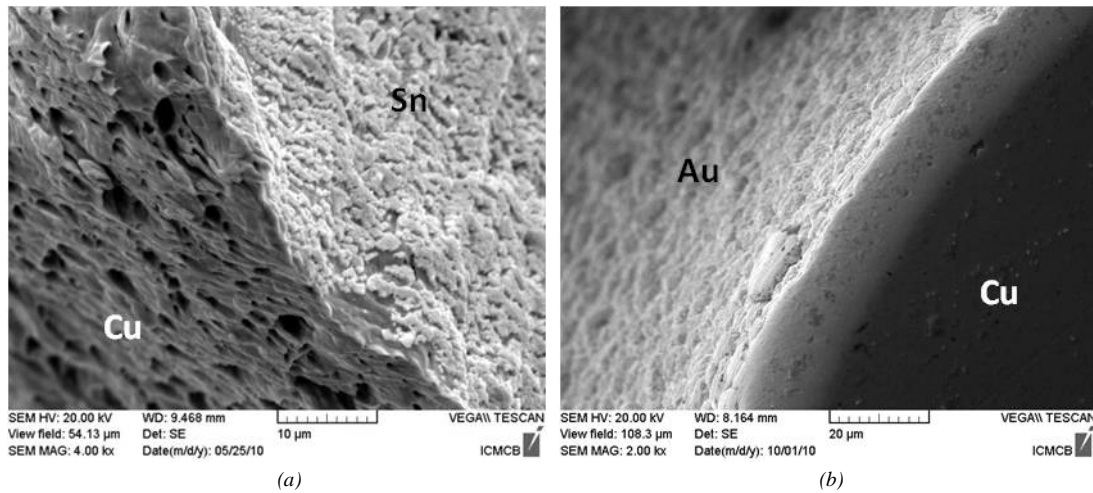


Figure 5 : Micrographies MEB en électrons secondaires de films électrodéposés d'étain d'épaisseur 1 micron (a) et d'or d'épaisseur 10 micron (b) sur des substrats de cuivre pur

II-4- Conclusion

Nous avons déterminé deux types de joints métalliques, ou intermétalliques, à mettre en œuvre pour assembler le drain thermique au substrat DBC. Les deux possibilités peuvent être présentées comme étant :

- D'une part, un procédé réalisé à basse température utilisant le système binaire cuivre-étain
- D'autre part, un procédé réalisé à plus haute température, qui est plus coûteux utilisant le système binaire cuivre-or qui doit former des phases à grands domaines d'existence.

Les deux métaux sont déposés en surface des substrats par une voie électrolytique fiable qui ne provoque pas l'apparition d'intermétallique lors de sa mise en œuvre. Ainsi, il est possible d'étudier les évolutions possibles entre les films métalliques déposés et les substrats de cuivre.

II-5- Transfert de masse, diffusion et transport des espèces

II-5-a- Théorie de la diffusion

Les bases générales de la diffusion ont été établies par Fick où les atomes suivent une loi d'écoulement physique en étant assimilé à un flux de particules. Dans un solide cristallin, ce flux d'atomes est le résultat à des sauts atomiques au travers des défauts du cristal qu'il est difficile à percevoir pour des températures élevées par rapport à la température de fusion du matériau caractérisé.

La première équation de Fick établit cette notion de flux de particules (lacunes, atomes, ions, électrons...) de concentration $c(x,t)$ selon l'axe x et durant un temps t est exprimée en quantité de particules (nombre, mole) par unité de volume. Un gradient de concentration de ces particules le long de l'axe x s'écrit $\delta c/\delta x$ établissant un flux de particules proportionnel à ce gradient.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad [3-1]$$

D est appelé le coefficient de diffusion ou encore diffusivité et s'exprime en m^2/s . A noter que la loi de Fick est directement tirée de la loi de Fourier pour l'écoulement de chaleur :

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad [3-2]$$

avec k la conductivité thermique du matériau et q la densité de flux de chaleur $q = \frac{dF}{dS}$ [W/m²]. Il faut prendre en compte la diffusion de la chaleur dans les trois directions de l'espace et l'équation de la première loi de Fick devient :

$$J = -D \cdot \nabla c \quad [3-3]$$

En régime non-permanent l'équation de Fick doit être complétée afin d'établir une conservation des espèces et on appelle équation de continuité :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad [3-4]$$

Cette relation signifie simplement que le flux sur une certaine distance diminue à mesure que les concentrations entre les points considérés s'égalisent au fur et à mesure du déplacement des espèces. En prenant en compte que seul le gradient de concentration ne suffit pas entièrement à déplacer les atomes et qu'une force extérieure appelée force de transport à une contribution durant cette diffusion alors le flux thermique est constitué de deux termes :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c \quad [3-5]$$

avec v vitesse moyenne du transport des espèces provoquant un flux $\langle v \rangle c$. L'équation générale de la diffusion devient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial (\langle v \rangle c)}{\partial x} \quad [3-6]$$

Cette équation aux dérivées du second ordre peut se simplifier car elle ne peut pas être résolue si D et v dépendent de la concentration reliée directement à x et t. Dans le cas de système chimiquement homogène tel que l'autodiffusion alors D et v sont indépendants de la concentration et l'équation se simplifie en :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial c}{\partial x} \quad [3-7]$$

Sans terme de transfert on retrouve l'équation injustement appelée seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [3-8]$$

Pour ces deux dernières équations la solution analytique existe permettant d'établir des profils de diffusion c(x,t) et, à partir des profils expérimentaux il est possible de déterminer le coefficient de diffusion D.

Pour les métaux cubiques, les coefficients Dx, Dy et Dz sont égaux étant donnée la symétrie contrairement à tous les autres systèmes cristallins. Ce coefficient de diffusion n'est valable que pour une certaine gamme de température car l'agitation des atomes, la concentration des défauts et l'entropie

générale varient avec la température. Comme tous phénomènes activés thermiquement ce coefficient obéit à une loi exponentielle de type relation d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad [3-9]$$

avec Q l'énergie d'activation (J/mol), R constante des gaz parfaits, T la température considérée et D_0 le facteur de fréquence.

Le facteur de fréquence : dans toute loi de cinétique chimique dépendant de la température il existe un facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius.

Remarque : D_0 a les mêmes dimensions que D et a une valeur égale à ce dernier pour une température dite infinie (solution de l'équation pour $1/T = 0$).

La détermination des coefficients de diffusion se fait de manière empirique suivant le système étudié. Dans les cas d'un métal pur (autodiffusion) et d'un métal pur A avec un élément B sous forme de traces ou impuretés (hétérodiffusion à dilution infini des atomes de B) des traceurs artificiels sont incorporés pour pouvoir suivre leur évolution. Dans le cas d'une solution solide concentrée entre A et B le système devient vite complexe en raison des coefficients de diffusion différents et des flux croisés qui donnent naissance à des coefficients de diffusion mutuels. Dans ce cas là les mesures sont faites ponctuellement directement en formant des couples A et B de diffusion, c'est-à-dire en mettant en contact les deux métaux purs en contact directement et en observant l'interface.

Comme dit précédemment, la migration atomique est activée thermiquement mais ne dispose pas d'un seul mode de déplacement car le procédé diffusif lacunaire n'est pas atteint à des températures trop basses (moins de la moitié de la température de fusion) et les matériaux massifs de cette étude ne sont jamais monocristallin et il faut prendre en compte d'autres défauts dans les phénomènes de diffusion.

II-5-b- Modes de diffusion

Les zones instables du solide polycristallin nécessitent une énergie d'activation des processus de diffusion pour les atomes les constituant les plus faibles, plus l'arrangement atomique est stable, plus l'énergie à fournir pour déplacer les atomes sera importante. Ainsi il est classique de considérer trois différents paliers de diffusion :

- À basse température : les mouvements atomiques se font dans les zones les plus instables, c'est-à-dire à la surface où au niveau de rupture physique du réseau cristallin (fissure interne, liaisons soupées par endommagement). Il est d'usage de nommer ces phénomènes la diffusion superficielle.
- À température moyenne ou proche de $0,5 T_f$: l'activation des atomes proches des joints de grain débute et ils échangent leurs positions avec les défauts du joint de grain. On parle de diffusion intergranulaire.
- à haute température : pour des températures allant de la température de frittage du matériau ($0,7T_f$) jusqu'à la température de fusion. La diffusion en volume est activée car l'agitation thermique augmente la concentration des défauts au sein des cristallites.

II-5-c- Diffusion dans le système étain-cuivre

II-5-c-i- Étude des coefficients de diffusion du couple Cu-Sn

Nous mettrons en œuvre plusieurs voies afin d'assembler deux substrats de cuivre pur par l'intermédiaire d'un ou de deux films d'étains électrodéposés sur une ou deux surfaces des substrats. Deux températures de report, inférieure à la température de fusion d'étain (voie solide), et supérieure à la température de fusion (voie liquide), seront expérimentées. Il faut noter que le substrat inférieur de cuivre peut être considéré comme la partie supérieure du drain thermique (cuivre pur ou composite cuivre/carbone avec une surface de cuivre pur (Cu-Cu/C)) et le substrat supérieur de cuivre comme la face inférieure du DBC (Cu- Al₂O₃-Cu).

Le Tableau 6 présente les coefficients de diffusion des différents couples de diffusion qui existent dans le système Cu-Sn sur différents intervalles de température.

	<i>A1</i> (cm ² /s)	<i>A2</i> (cm ² /s)	<i>Q1</i> (kJ/mol)	<i>Q2</i> (kJ/mol)	<i>D</i> (m ² /s)	Température (°C)	Ref.
Cu dans Cu	0,13	4,5	197,8	237,4		300-1061	[SMI2004]
	0,34				6,22. 10 ⁻²⁶	220	[FOU2001]
Sn dans Sn	3,24.10 ⁻⁴	-	11,6			267-683	[SMI2004]
	1,2.10 ⁻⁵	-	43,89		2,67. 10 ⁻¹⁴	220	[FOU2001]
⊥c	21,0	-	108,4			152-227	[SMI2004]
	10,7	-	105,1			160-228	[SMI2004]
//c	12,8	-	108,9			152-227	[SMI2004]
	7,7	-	107,2			160-228	[SMI2004]
Cu dans Sn	2,4. 10 ⁻³	-	33,02	-	7,57. 10 ⁻¹¹	220	[FOU2001]
⊥c	2,4.10 ⁻³	-	33,1	-	-	140-225	[SMI2004]
//c	-	-	-	-	2.10 ⁻⁶	25	[SMI2004]
Sn dans Cu	1,55. 10 ⁻⁸	-	15,5	-	5,09. 10 ⁻¹⁰	220	[FOU2001]

Tableau 6 : Constantes d'autodiffusion et d'interdiffusion du couple cuivre-étain

Pour plus de lisibilité, la variation des coefficients de diffusion en fonction de la température pour chaque couple de diffusion est tracée en Figure 6 en appliquant la loi d'Arrhenius [3-9], cette équation peut se décliner en plusieurs termes dans les tables donnant lieu à une équation composée de type :

$$D = A_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{Q_2}{RT}} + \dots \quad [3-10]$$

Nous constatons que, pour les températures envisagées de 220 à 260°C, les ordres de diffusions restent les mêmes. L'autodiffusion cuivre-cuivre est très négligeable. Ainsi, pour le reste de l'étude, nous ne la prendrons pas en compte. En revanche nous pouvons commenter un ordre réactionnel ou plutôt un classement de vitesse réactionnelle. L'autodiffusion étain-étain est la réaction ayant l'énergie d'activation la plus faible sur la gamme de température observée. Le cuivre va diffuser plus vite dans

l'étain que l'étain dans le cuivre, le film d'étain va être consommé par les atomes de cuivre des deux substrats.

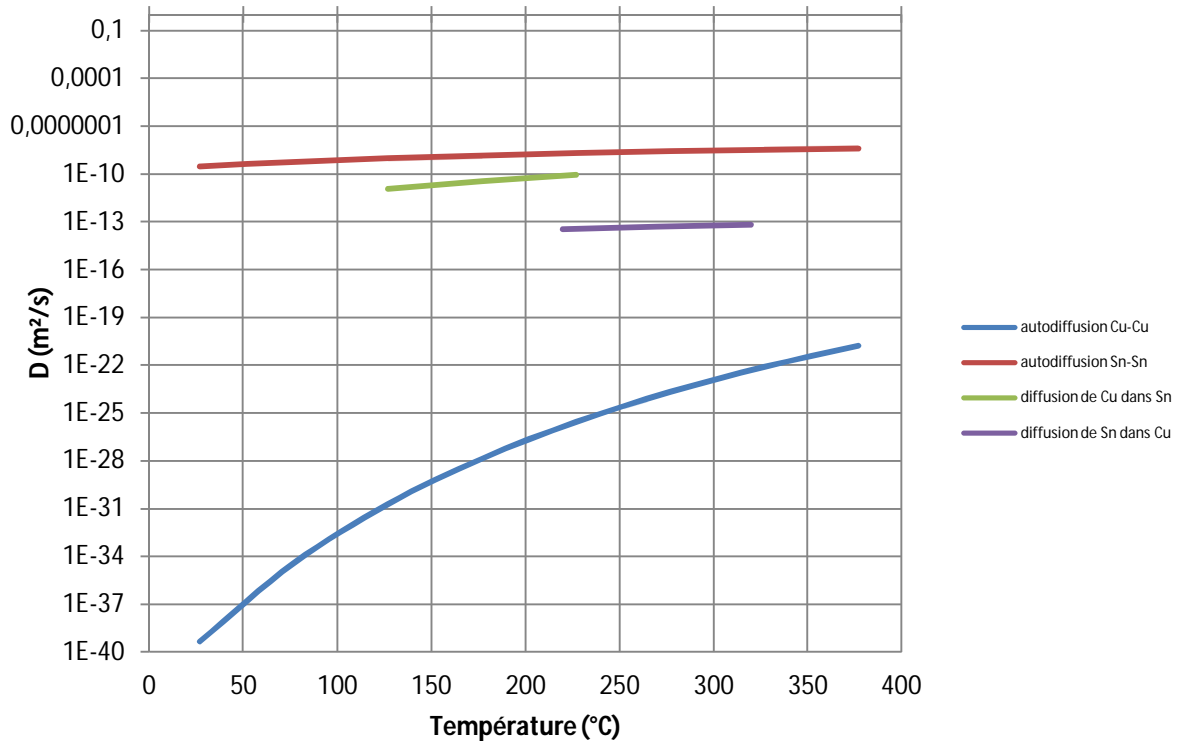


Figure 6 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la température des différents couples présents dans le système binaire Cu/Sn

Cependant, ce modèle ne prend pas en compte la formation d'intermétallique. Le Tableau 7 présente les coefficients de diffusion du cuivre et de l'étain au travers les intermétalliques formés par ces deux éléments, à savoir Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 . Les valeurs de diffusion de l'étain et du cuivre dans les intermétalliques suivants sont assez faibles et quasi-identiques. Cependant, le cuivre est toujours plus mobile que l'étain au travers des deux composés envisagés ce qui va se traduire par une consommation du film d'étain et une augmentation de l'épaisseur de la phase riche en cuivre, c'est-à-dire Cu_3Sn au détriment de Cu_6Sn_5 [ZEN2005].

	D (m^2/s)	Température ($^{\circ}C$)	Ref.
Cu dans Cu_3Sn	$18,0 \cdot 10^{-16}$	150	[KUM2011]
	$3,67 \cdot 10^{-17}$		[CHA2007]
Sn dans Cu_3Sn	$9,5 \cdot 10^{-16}$	150	[KUM2011]
	$2,35 \cdot 10^{-16}$		[CHA2007]
Cu dans Cu_6Sn_5	$14,0 \cdot 10^{-16}$	150	[KUM2011]
	$7,04 \cdot 10^{-16}$		[CHA2007]
Sn dans Cu_6Sn_5	$4,4 \cdot 10^{-16}$	150	[KUM2011]
	$6,49 \cdot 10^{-16}$		[CHA2007]

Tableau 7 : Constantes d'interdiffusion du cuivre et de l'étain dans les intermétalliques du couple cuivre-étain

II-5-c-ii- Schéma de diffusion

Lors de la diffusion des différentes espèces (cuivre et étain) nous considérons que le cuivre provenant du ou des substrats a une quantité d'apport en atomes qui est infinie. De plus le cuivre dissout l'étain liquide ou solide du film dont la quantité est limitée par l'épaisseur du dépôt métallique. Une compétition réactionnelle va avoir lieu durant le report car, même si nous avons étudié un ordre de diffusion réactionnel, nous ne pouvons pas contrôler la cinétique de toutes les réactions et évaluer un ordre précis. Une fois les films d'étain interpénétrés, la consommation de l'étain va alors s'effectuer de part et d'autre de l'interphase.

D'après le diagramme binaire, l'étain liquide est en équilibre avec l'intermétallique Cu_6Sn_5 qui va se former en premier à l'interface cuivre-étain sous la forme de germes ovoïdes (Figure 7) qui vont coalescer pour former un film continu.

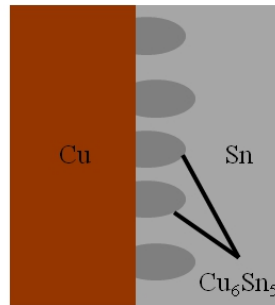


Figure 7 : schéma de diffusion des espèces Cu et Sn en contact et formation d'intermétallique

Ce film intermédiaire ne croît pas de manière plane et provoque un changement dans les flux de matières, ainsi les coefficients de diffusion de chaque espèce sont changés lors de la migration des atomes au travers de cette nouvelle phase. Cependant, le système reste évolutif car l'intermétallique Cu_6Sn_5 n'est pas stable thermodynamiquement. Le composé en équilibre avec le cuivre est le Cu_3Sn qui se développe au détriment du composé Cu_6Sn_5 . Ainsi la zone d'interphase est constituée d'une multitude de couches évolutives comme le présente la Figure 8.

Au-delà de 220°C , Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn se retrouvent soit pour des films minces d'étain soit pour une quantité de cuivre suffisante pour réapprovisionner en atomes de cuivre le film jusqu'à sa complète transformation en intermétallique [LIA2004]. Quand le cuivre est en quantité infinie et après formation totale de Cu_6Sn_5 alors l'interface Cu- Cu_6Sn_5 va évoluer. L'apport d'atomes de cuivre va enrichir cette interface et déstabiliser la phase η , cet enrichissement va alors former une nouvelle phase à l'interface Cu- Cu_6Sn_5 plus riche en Cu : Cu_3Sn (cf. Figure 8).

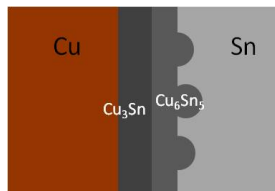


Figure 8 : schéma de diffusion des espèces Cu et Sn et formation de multiples composés intermétalliques

La migration du cuivre dans l'étain étant plus rapide que celle de l'étain dans le cuivre, il va se créer des zones lacunaires qui vont se concentrer à l'interface Cu-intermétallique et des porosités vont exister. Notons tout de même que ceci est observé pour des épaisseurs d'étain importantes sur un substrat cuivré, ces porosités sont formées par une accumulation de lacunes qui coalescent. Ce

phénomènes est appelé effet Kirkendall et peut être expliqué par deux phénomènes bien distincts mais complémentaires :

- Un flux diffusif du cuivre dans le système par rapport à l'étain qui entraîne un flux de matière inconstant et déplace les interfaces de façon non uniforme.
- Des contractions de réseau suite à l'apparition de nouvelles phases ayant des paramètres de maille différents des espèces présentes initialement. En effet, [KUM2011] a récemment montré que le système Cu-Sn était contraint avec la formation de structures de compacité plus élevée, cette contraction du volume créant des zones poreuses.

Après de multiples reports nous ne pouvons pas exclure la présence de Cu_6Sn_5 néanmoins ce composé intermétallique n'a jamais été mis en évidence sur des reports dont les adhésions ont été observées. La littérature indique néanmoins une tendance assez significative sur la formation des composés intermétalliques en fonction de la quantité de matière des deux éléments en présence :

- Quand la quantité d'étain est supérieure à celle du cuivre alors la formation de Cu_6Sn_5 est avantagée.
- Quand la quantité de cuivre est supérieure à celle de l'étain alors la formation de Cu_3Sn est avantagée [LEE2001].

Le drain thermique et la métallisation inférieure du DBC représentent une réserve d'atomes de cuivre supposée infinie par rapport à la faible quantité d'étain déposée en surface de chacun des substrats.

Le Tableau 7 nous permet de nous faire une idée des coefficients de diffusion des atomes purs de cuivre et d'étain au travers les deux IMC formés. Nous constatons que les diffusions sont relativement lentes par rapport à celles dans les métaux purs. Cependant nous pouvons conclure que la diffusion, aussi bien du cuivre que de l'étain, se fait en moyenne plus rapidement dans le composé Cu_6Sn_5 que dans le composé Cu_3Sn . Ainsi Cu_6Sn_5 sera consommé plus facilement et Cu_3Sn se formera plus rapidement.

II-5-d- Diffusion dans le système or-cuivre

II-5-d-i- Étude des coefficients de diffusion du couple Cu-Au

Contrairement au report "étain", un seul type de schéma sera réalisé afin d'assembler deux substrats de cuivre pur par l'intermédiaire d'un film d'or électrodéposé sur une surface des substrats. De plus, dans le cas de l'or, et étant donnée sa température de fusion élevée, seule une diffusion de type solide-solide sera expérimenté. Malgré les propriétés de protection surfacique du film d'or, nous choisissons un procédé d'assemblage sous vide pour éviter l'oxydation du cuivre en profondeur dans les zones non dorées. Les températures sont plus élevées et la cinétique d'oxydation accélérées et une étape de réduction en sortie de presse serait dommageable pour l'alumine du substrat céramique.

	$A1(\text{cm}^2/\text{s})$	$A2(\text{cm}^2/\text{s})$	$Q1(\text{kJ/mol})$	$Q2(\text{kJ/mol})$	Température($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
Au dans Au	0,025	0,83	164,3	212,3	330-760	[SMI2004]
Au dans Cu	0,61	-	194,7	-	600-1000	[SMI2004]
Cu dans Au	0,105	-	170,2	-	700-906	[SMI2004]

Tableau 8 : Constantes d'interdiffusion et d'autodiffusion du cuivre et de l'or

Les rayons atomiques des deux atomes étant très proches, les coefficients de diffusion de l'or dans le cuivre et du cuivre dans l'or sont très proches mais le cuivre reste légèrement plus mobile que l'or pour des températures identiques (cf. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**Tableau).

II-6- Conclusion

Nous appelons report direct la réalisation d'un joint entre un métal et une céramique à l'aide d'un procédé simple, c'est-à-dire avec peu d'étapes, peu coûteux et ne nécessitant peu ou pas d'intervention manuelle. Beaucoup de méthodes peuvent se prêter à cette appellation par leur simplicité ou la facilité de les automatiser cependant il persiste souvent un facteur économique (température élevée, atmosphère, atmosphère neutre...) qui rendra le procédé plus cher lors d'une étape. De ce fait un métal à bas point de fusion, comme l'étain, et un métal à haut point de fusion, comme l'or, répondent à ce cahier des charges. Ce procédé repose sur la diffusion d'espèces différentes et met en jeu des mécanismes thermodynamiques complexes et tributaires de règles fondamentales. En effet, la diffusion d'un élément dans un matériau massif de ce même élément (autodiffusion) est différente dans le cas où l'élément diffusant est de nature différente (diffusion hétérogène ou interdiffusion). Il en est de même quand des matériaux diffusent l'un dans l'autre où l'on assiste en règle générale à un déplacement de l'interface. Mais il est fréquent de produire des composés inorganiques stables générés par une stœchiométrie cohésive des deux éléments diffusants laissant apparaître une nouvelle espèce qui va jouer un rôle sur la diffusion atomique du système.

En conclusion, nous pouvons évaluer les différents types de reports théoriquement possibles d'après les lois de diffusion entre les différents métaux envisagés. La Figure 9 est un schéma récapitulatif des cinq modes de reports qui vont être réalisés dans la partie opératoire de ce chapitre.

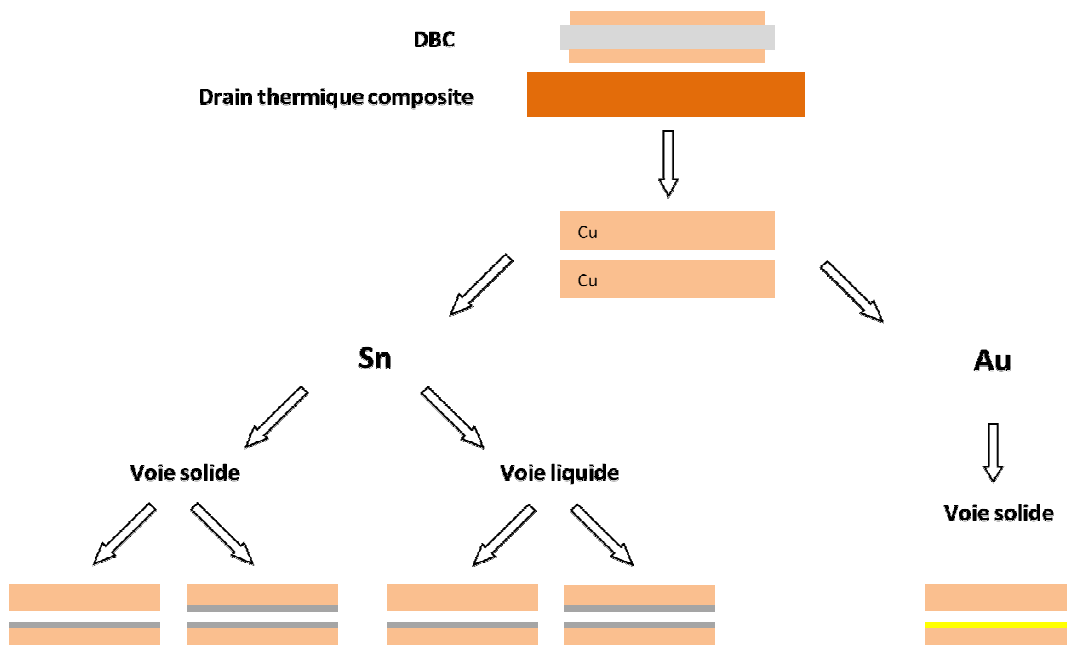


Figure 9: Schéma des différents modes de report déterminés pour les métaux d'apports étain et or sur des substrats en cuivre

III- Elaboration de nouveaux joints élaborés par la technique de report direct

Pour l'ensemble des reports réalisés pendant cette étude, les substrats de cuivre pur sont polis avec des draps SiC de grade 800 à 4000 et rincés à l'eau déionisée puis à l'éthanol avant les différentes étapes de dépôt (Sn et Au). Après dépôts, les substrats dorés et étamés sont rincés à l'éthanol pour enlever les impuretés susceptibles de s'être accumulées à la surface des matériaux lors du stockage des échantillons.

III-1- Dispositif expérimental de report direct

III-1-a- Montage simple sous atmosphère ambiante

Un premier système a été développé pour une mise en œuvre simple et facile à industrialiser. Ce montage consiste en une presse uniaxiale à 2 plateaux en aluminium dont le plateau supérieur est mobile et mis en mouvement par un vérin actionné manuellement. Le plateau inférieur est thermo-régulé et chauffé de manière résistive à l'aide de cartouches chauffantes intégrées dans la matière. Le montage est présenté en Figure 10. La température est mesurée au centre du plateau inférieur au plus près de l'échantillon. Compte tenu de la bonne diffusivité thermique des substrats nous considérons que la température indiquée est identique à celle au niveau de l'interface cuivre- film reporté (Sn ou Au). Afin d'éviter une détérioration irréversible des deux plateaux en aluminium (renforcé en surface avec une plaque d'acier bleu), ce montage ne sera utilisé que pour les reports avec un film d'étain.

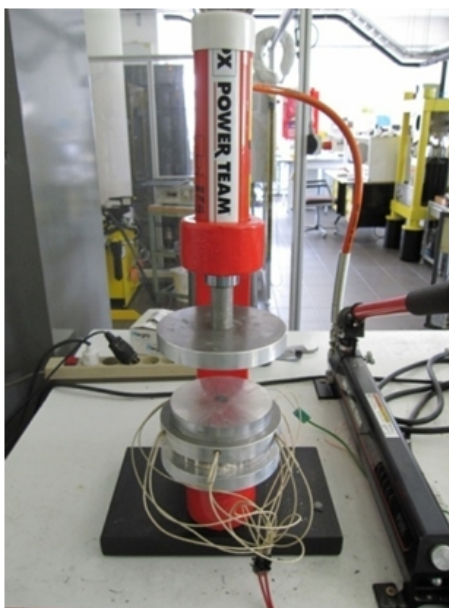


Figure 10 : Photographie de la presse uniaxiale à plateau chauffant utilisée pour assembler deux substrats métalliques étamés

Des premiers tests à différentes pressions et à différentes températures ont été réalisés sur des dépôts d'étain avec un seul substrat étamé pour des reports en phase solide et liquide. Il est apparu que la rugosité importante des substrats ne favorise pas le mouillage de l'étain sur la partie cuivrée. Les échantillons assemblés ont une adhésion faible ou inexistante. Des tests d'adhésion sur des échantillons cuivre sans films d'étain ont été assemblés par cette méthode pour des conditions expérimentales équivalentes, c'est-à-dire deux substrats de cuivre purs joints à 220°C durant 1 minute avec une pression de l'ordre de 5 MPa. On observe alors une force d'adhésion similaire aux échantillons étamés. Ce résultat démontre donc que l'adhésion observée après report est

principalement mécanique pour les systèmes Cu-Sn-Cu et Cu-Cu. L'oxyde de cuivre, présent à la surface du film de cuivre, doit constituer une barrière à la diffusion de l'étain et ainsi empêcher la formation de l'intermétallique Cu-Sn qui doit se former pendant la phase de report. L'oxyde d'étain peut également être généré par un chauffage sous air et constitue également une barrière de diffusion [LI2010]. Afin d'empêcher ou de minimiser la formation de ces oxydes (cuivre et/ou étain), plusieurs flux ont été testés. Le glycérol, liquide à température ambiante et aux températures de report (supérieures à 200°C), a été finalement utilisé car l'acide phosphorique a une réactivité chimique trop agressive en raison de la faible épaisseur des dépôts qui seraient consommés (cf. Figure 11).

En examinant la qualité métallurgique de la zone interfaciale Sn-Sn fabriquée, après report à 220°C pour une pression de 5 MPa avec flux de glycerol, nous distinguons toujours deux zones différentes bien distinctes. Une première qui montre une interface Sn-Sn nette et exempte de porosité et qui est associée à la diffusion étain-étain. Une seconde, plus diffuse, avec un fort taux de porosité où la diffusion Sn-Sn a été bloquée par la présence de glycérol piégé pendant la phase de report. Cette présence de glycérol entre les deux surfaces à reporter peut-être associée à la rugosité résiduelle des deux surfaces et/ou à un défaut de parallélisme des deux surfaces des plateaux de la presse de report.

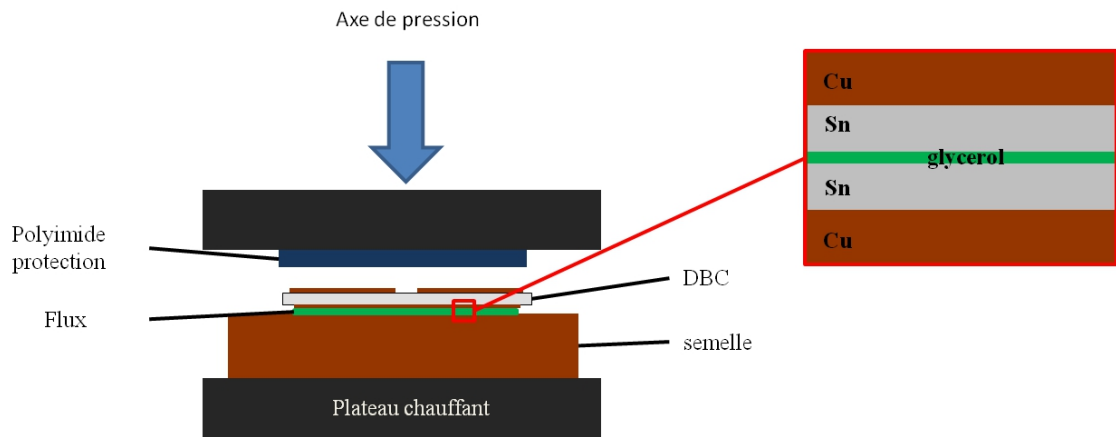


Figure 11 : Schéma du système de report sous air avec flux organique (glycérol)

En conclusion, nous avons démontré que le report direct sous atmosphère non contrôlée (air), pour l'étain, est possible après l'ajout d'un agent inorganique qui va empêcher l'oxydation, pendant la phase de report, des deux surfaces en contact. Le glycérol répond à ce cahier des charges. Cependant, afin d'obtenir une interdiffusion sur toute la surface report, la qualité des surfaces à reporter (rugosité) ainsi que la qualité du montage (parallélisme des deux plateaux) doit être optimisée. Dans ces conditions et pour des conditions expérimentales optimales une adhésion interfaciale forte a été observée.

III-1-b- Sous atmosphère contrôlée

Le système précédent a montré ses limites et l'oxydation des surfaces non-protégées devient problématique pour obtenir des liaisons chimiques optimales. Un second système de report (presse sous atmosphère contrôlée) et ainsi été optimisé.

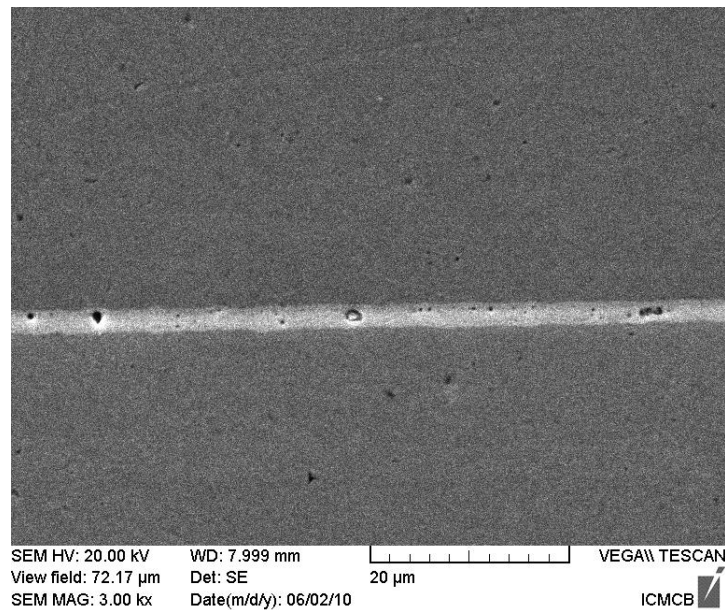


Figure 12 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'un report de deux substrats de cuivre avec un joint à base étain dans un système de pressage sous vide primaire

Ce dispositif permet de réaliser des reports sous vide primaire (10^{-1} mbar), sous atmosphère contrôlée en gaz neutre (Ar, N₂...) ou sous atmosphère réductrice (Ar/H₂). Dans ce dispositif expérimental, la pression entre les deux surfaces à assembler est réglée par l'intermédiaire d'une presse hydraulique. Un chauffage par induction permet de réguler la température des systèmes à densifier. Les pistons supérieurs et inférieurs sont en aciers spéciaux et permettent ainsi le report étain et or. Les échantillons sont insérés dans un moule en graphite placé dans un inducteur. La qualité métallurgique des zones interfaciales est bonne (cf. Figure 12).

La reproductibilité des reports est optimale. Avec cette technique, les assemblages ont une adhésion bien supérieure aux reports réalisés sous air et il est alors possible de les caractériser dans leur totalité.

III-1-c- Conclusion

Deux types de montage ont été étudiés et optimisés : le premier sous air et le second sous atmosphère contrôlée. Dans le premier, un agent inorganique doit être ajouté afin d'éviter l'oxydation des surfaces à reporter. La géométrie de la presse ainsi que la rugosité des surfaces à reporter doivent être optimisées afin d'éviter la formation de porosité aux interfaces. Ces porosités sont liées à la présence résiduelle du composé inorganique (glycérol). Un montage similaire sous atmosphère a été mis au point. L'absence de flux dans ce deuxième montage induit des zones interfaciales exemptes de porosité et une très bonne reproductibilité de leur qualité métallurgique.

IV- Caractérisation de nouveaux joints élaborés par la technique de report direct

IV-1- Caractérisation microstructurale

IV-1-a- Report direct de substrats de cuivre au moyen d'un film métallique d'étain par voie solide

IV-1-a-i- Un seul substrat étamé (voie 1)

Conditions expérimentales : Température de report (T) = 220°C, Pression appliquée (P) [1-20] MPa, temps de maintien (t) [1-40] minutes.

Il a été impossible de lier chimiquement des substrats de cuivre recouvert d'une seule couche d'étain par cette méthode et dans ces conditions expérimentales. Après augmentation des temps de maintiens sous pression et de la pression appliquée, des échantillons présentaient une adhésion très faible. Malgré tout nous avons pu observer quelques échantillons après découpe et enrobage. La micrographie de la Figure 13 (a) montre un exemple significatif de zone d'interface entre les deux substrats. Les différents contrastes visibles sur les micrographies obtenues en électrons rétrodiffusés étant proportionnelles au Z moyen (quand Z augmente le contraste visualisé sur la micrographie MEB est supérieur (zone plus claire)), une représentation schématique des produits de réaction est présentée en figure 13 (b). Pour cela les 4 contrastes observés, du plus foncé au plus clair, sont assignés, à la porosité d'interface, au cuivre, à un intermétallique Cu-Sn et enfin à de l'étain pur ou un oxyde d'étain. Les cinq zones (du haut en bas de la micrographie) sont donc les suivantes :

- Le substrat de cuivre (1) qui a été étamé
- Une première couche de réaction étain-cuivre qui doit être liée à la création d'intermétallique Cu-Sn(1)
- Une deuxième couche de réaction étain-cuivre qui doit être liée à la création d'intermétallique Cu-Sn(2)
- Une bande continue de vide qui montre clairement l'absence de liaison chimique et mécanique à l'interface étain-cuivre (2)
- Le substrat de cuivre (2) qui a été étamé

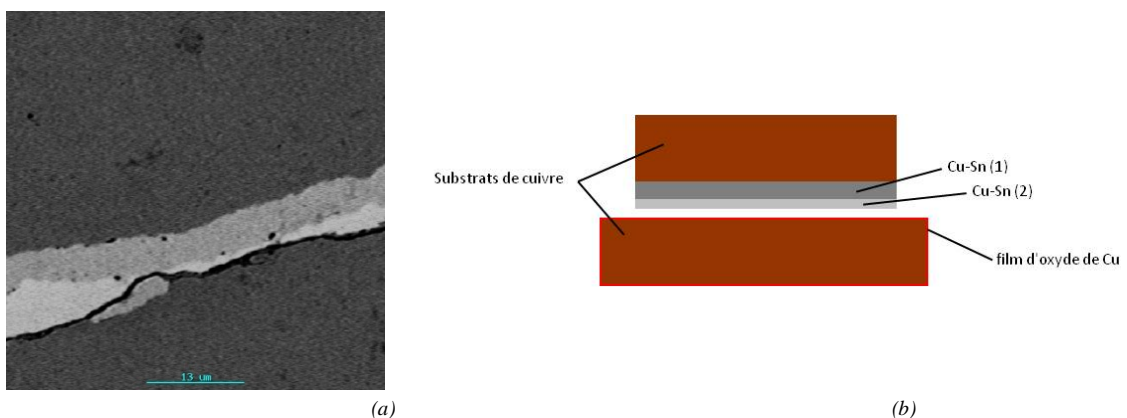


Figure 13 : a) Micrographies MEB, en électrons rétrodiffusés d'une interface substrat de cuivre étamé-substrat de cuivre pur après un essai d'assemblage par report direct sous air sous 5MPa durant 2 minutes et b) Schéma de diffusion

IV-1-a-ii- Deux substrats étamés (voie 2)

Conditions expérimentales : T = 220°C, P = 1MPa pendant 1 minute.

Les échantillons obtenus en étamant les deux substrats de cuivre et en les densifiant avec les conditions expérimentales données ci-dessus présentent tous une adhésion après découpe mécanique des échantillons. La Figure 14 (a) présente une micrographie caractéristique d'un échantillon assemblé, avec ces conditions expérimentales, sous air et avec un flux organique. Deux types d'interfaces sont clairement visibles sur la micrographie et notés (1) et (2).

En (1), un seul contraste est visible. Il peut être assigné à la réaction des deux films d'étain avec les deux substrats de cuivre et ainsi à la création d'un intermétallique Cu-Sn. Contrairement aux matériaux élaborés avec un seul substrat de cuivre, les deux films d'étain ont entièrement réagi chimiquement avec le cuivre. Aucune interface entre les deux films d'intermétallique Cu-Sn n'est visible à cette échelle d'observation. En fonction des paramètres de diffusion des couples étain-étain et étain-cuivre le processus d'adhésion entre les deux couches d'étain est le suivant :

1. Diffusion étain-cuivre et formation d'un intermétallique (IMC): (Cu(1) - IMC(1) – Sn(1) - contact physique – Sn(2) - IMC(2) – Cu(2)
2. Diffusion de l'étain(1) dans l'étain(2) à l'interface pour former une liaison chimique d'interface Sn-Sn : (Cu(1) - IMC(1) – Sn(1) – Sn(1)Sn(2) -Sn(2) - IMC(2) – Cu(2)
3. Diffusion finale de cuivre dans l'étain résiduel : Cu(1) - IMC(1) + IMC(2) – Cu(2)

En (2), une interphase complexe est présente entre les 2 films (cf. Figure 14 (b)). Cette interface est associée à la présence résiduelle de glycérol après densification. Les résidus de décomposition du glycérol, à la température de densification, empêche toute liaison chimique entre les deux films d'étain et ainsi induisent des zones non adhérentes sur ce type de système.

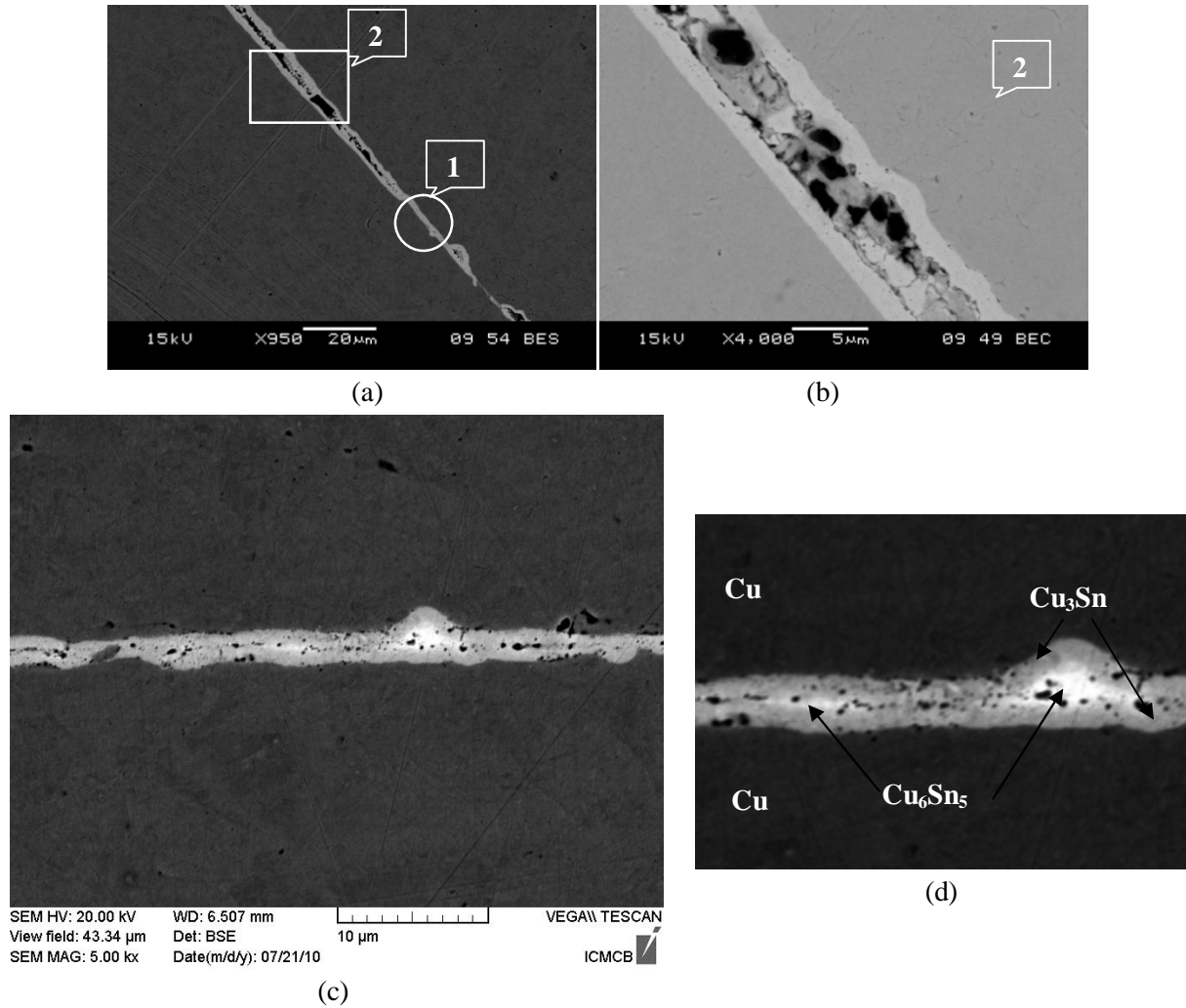


Figure 14 : (a) Micrographies en électrons secondaires d'un joint étain réalisé par report direct sous air avec un flux organique et (b) Agrandissement de la région 2 (rectangulaire) du même joint et micrographies MEB en électrons rétrodiffusés (c) d'un report de deux substrats Cu étamés à 220°C durant 1 minute et (d) Agrandissement de la région 2 (rectangulaire) du même joint

Afin d'éliminer ce problème, des échantillons bi étamés ont été reportés sous vide, sans glycérol, pour des conditions expérimentales similaires aux échantillons densifiés sous air. Un exemple caractéristique de report est montré en Figure 14 Erreur ! Source du renvoi introuvable. (c) et (d). Pour ces reports, les deux zones poreuses ne sont plus observables. Cependant, on peut noter la présence de porosités résiduelles présente essentiellement à l'interface entre les deux films d'étain, ainsi que d'un contraste qui peut être associé à la présence résiduelle d'oxyde d'étain. Cet oxyde d'étain, présent aléatoirement en surface des films d'étain, agit alors comme à barrière à la diffusion entre le cuivre et l'étain. Il faut cependant noter que pour ces deux types de zones, une interface lisse exempte de délimitation visible.

IV-1-a-iii- Conclusion : Diffusion en phase solide (cuivre solide infini et étain solide fini)

Pour des températures de report inférieur à la température de fusion de l'étain seuls les coefficients de diffusion en phase solide sont considérés. La création de report entre les deux couches étamées de cuivre s'effectue ainsi (cf. Figure 15) :

- Mise en contact mécanique des 2 substrats étamés

- Formation de l'intermétallique Cu_6Sn_5 aux 2 interfaces solide cuivre-étain Elle est le résultat de la réaction suivante : $6\text{Cu} + 5\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$. La croissance de la couche d'intermétallique est régie par la diffusion à l'état solide du cuivre et/ou de l'étain.
- Diffusion Sn-Sn à l'interface entre les 2 couches d'étain
- Croissance de l'intermétallique Cu_6Sn_5 sur la totalité du film d'étain
- Croissance de l'intermétallique Cu_3Sn par diffusion des atomes de cuivre vers l'intermétallique Cu_6Sn_5 suivant la $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 9\text{Cu} \rightarrow 5\text{Cu}_3\text{Sn}$.
- Croissance de l'intermétallique Cu_3Sn sur la totalité ou non du film d'étain

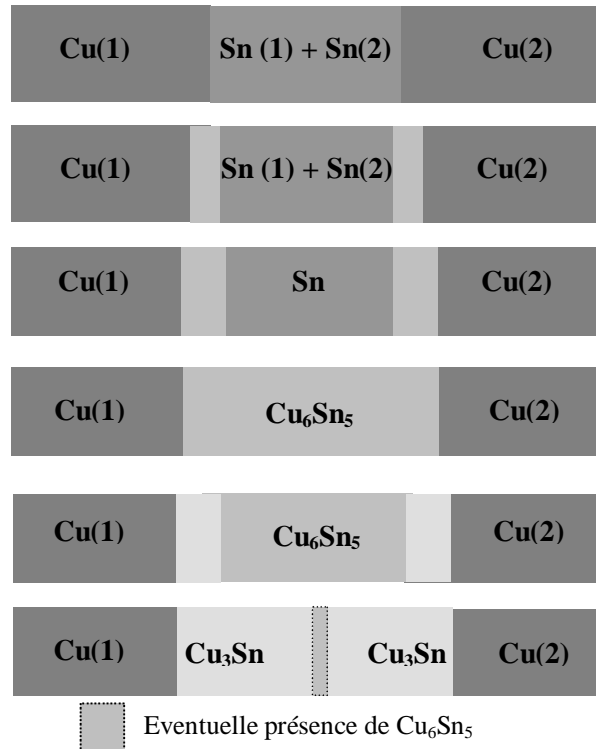


Figure 15 : Croissance de la couche de composé intermétallique Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn

IV-1-b- Report direct de substrats de cuivre au moyen d'un film métallique d'étain par voie liquide

Les conditions opératoires pour ces échantillons sont une température d'élaboration de 260°C , une mise en contact des substrats de 1 minute avec une pression inférieure à 1 MPa.

IV-1-b-i- Un seul substrat étamé (voie 3)

Conditions expérimentales : $T = 260^\circ\text{C}$, $P = [1-5]$ MPa pendant [1-20] minutes.

Ces échantillons devraient présenter une adhésion plus importante car, la température étant plus élevée, les vitesses de diffusion sont accélérées et la réactivité du système est augmentée avec le film d'étain passant en phase liquide. Malgré tout, les reports obtenus par cette voie ont une adhésion faible et ceci quel que soit les conditions expérimentales. Les échantillons se délaminent partiellement ou totalement lors de leur manipulation ou de leur préparation pour une caractérisation en microscopie électronique. La Figure 16 présente un exemple d'une zone non délaminée après une préparation métallographique. Un seul contraste est visible sur les micrographies MEB réalisées en électron

secondaire ce qui tendrait à prouver que l'ensemble du film d'étain a réagit avec le cuivre pour former un intermétallique Cu-Sn avec les deux substrats de cuivre. L'adhésion cuivre étamé-cuivre pur se fait alors à travers la création de cet intermétallique. Dans les cas des zones non adhérentes, la présence d'un film d'oxyde en surface du substrat de cuivre et/ou la planéité des deux substrats peut être la cause de l'absence de réaction chimique entre l'étain et le cuivre non étamé.

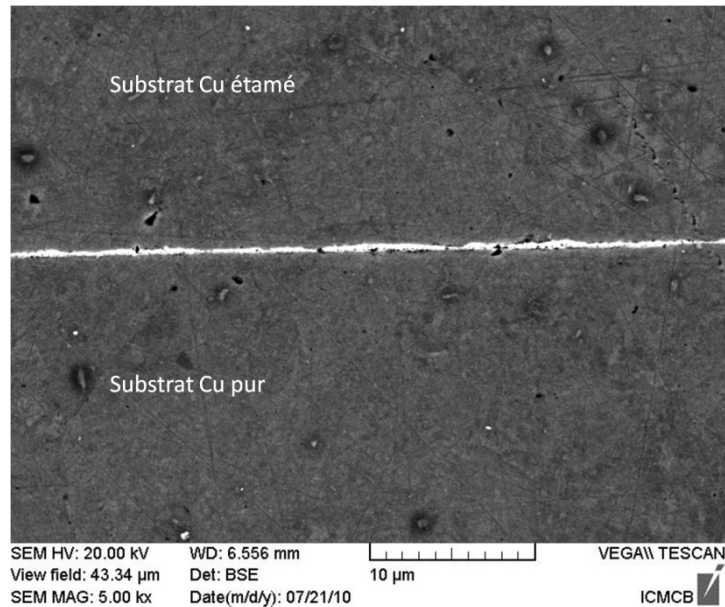


Figure 16 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats en Cu dont le substrat supérieur est étamé, à 260°C durant 1 minute

IV-1-b-ii- Les deux substrats étamés (voie 4)

Conditions expérimentales : T = 260°C, P = 1MPa pendant 1 minute.

Pour ce mode de report, tous les échantillons obtenus possèdent une adhésion suffisante pour les usiner afin de les caractériser. La Figure 17 (a) présente une micrographie d'un report caractéristique pour ce type d'échantillon. Comme pour le report en voie solide, on peut noter la présence de porosités résiduelles présente essentiellement aux interfaces cuivre/étain (zone délimitée dans la Figure 17 (b)) Ces porosités ne peuvent pas être associées à un effet Kirkendall (éventuellement lié à la diffusion en phase solide) mais plutôt à un problème de mouillage/démouillage de l'étain liquide sur les substrats de cuivre. Les interfaces sont beaucoup plus propres entre les 2 films d'étain et aux interfaces cuivre/étain, nous observons un contraste de phase au sein de l'interphase qui peut être associé à la présence résiduelle d'oxyde d'étain (zone zoomée dans le rectangle). Des analyses en ligne, réalisées par spectroscopie en électron Auger, montrent la présence d'un seul palier dont les proportions atomiques en étain et en cuivre, 23 et 77 % respectivement, sont associées à la formation de l'intermétalliques Cu₃Sn (cf. Figure 18).

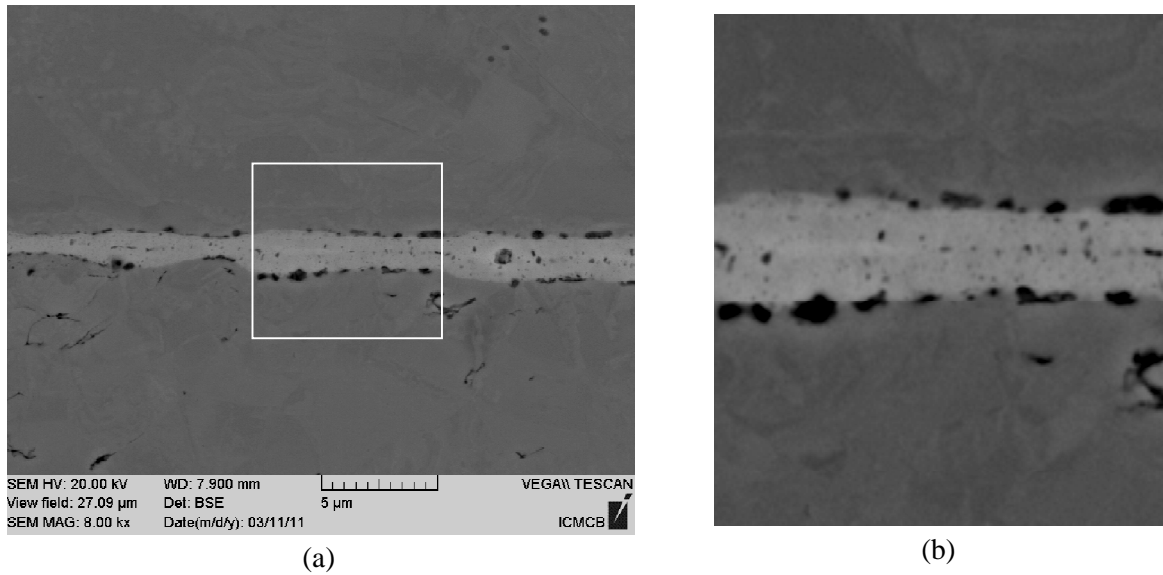


Figure 17 : a) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats Cu étamés et b) agrandissement de la zone encadrée en a)

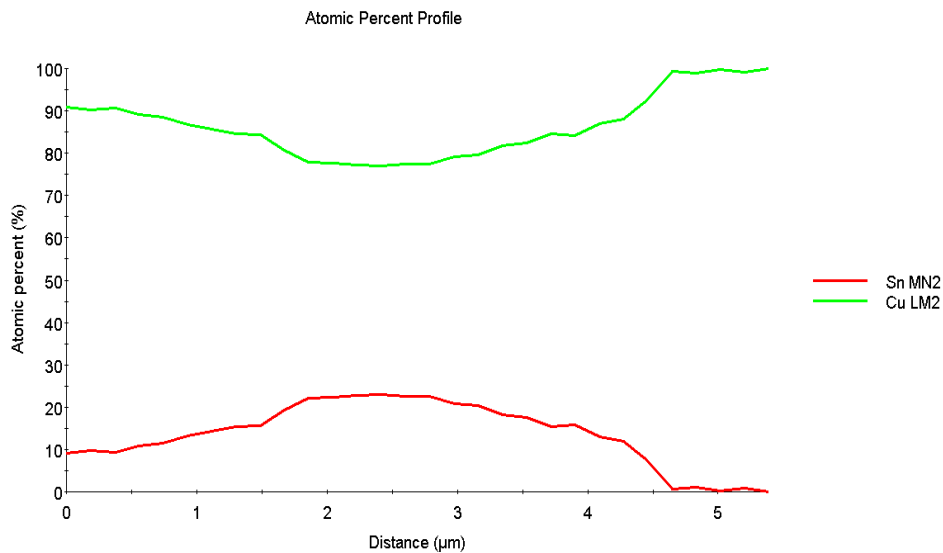


Figure 18 : Profil en ligne par spectroscopie Auger de la zone d'interphase entre deux substrats de cuivre étamés et assemblés par la voie de mise en œuvre 4

IV-1-b-iii- Conclusion : Diffusion en phase liquide (cuivre solide infini et étain liquide fini)

A 240°C la solubilité du cuivre dans l'étain liquide est de 2 % (massique). Lors de la montée en température et dès que l'on aura dépassé la température de fusion de l'alliage (217°C), le cuivre provenant du substrat va se dissoudre dans l'étain liquide. Dans le cas où les sources d'étain et de cuivre sont infinies, l'alliage va alors s'enrichir en cuivre entraînant ainsi l'apparition d'un gradient de concentration en cuivre au sein du liquide (cf. Figure 19 (a)). La concentration en cuivre à l'interface va alors atteindre la limite de solubilité (cf. cf. Figure 19 (b)). Dans notre cas, l'épaisseur d'étain étant très faible on peut considérer que très rapidement la totalité de l'étain liquide atteint la limite de solubilité de l'étain soit 2% massique.

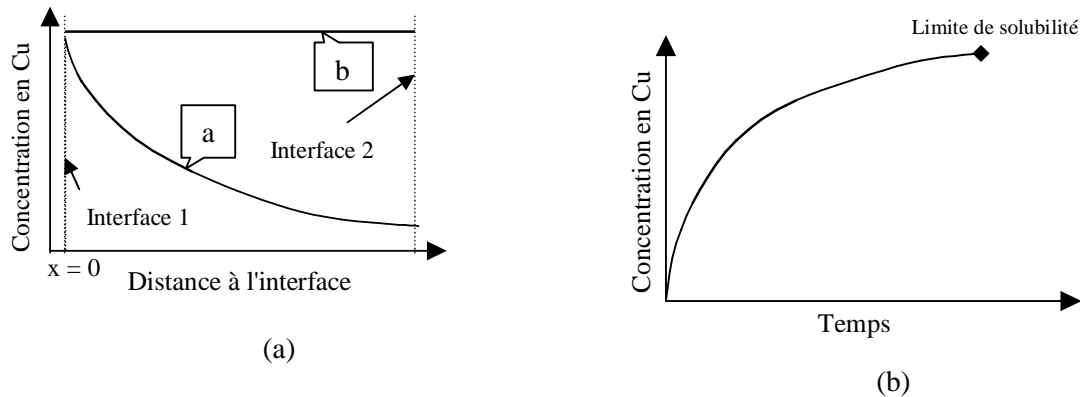


Figure 19 : (a) Evolution de la concentration en Cu en fonction de la distance à l'interface.. a) une interface solide et b) 2 interfaces solide rapprochées et (b) évolution de la concentration en cuivre solide à l'interface solide/liquide en fonction du temps

Le gradient de concentration établi par la réaction entraîne une diffusion continue du cuivre dans l'étain. Ce phénomène entraîne ainsi une sursaturation en cuivre dans la zone interfaciale et, par conséquent, la formation de composés cuivre - étain par précipitation. La germination de ces composés s'effectue par précipitation à partir de l'alliage liquide sursaturé en cuivre. Le composé en équilibre avec l'étain liquide est l'intermétallique Cu_6Sn_5 (phase η). C'est donc ce composé qui va se former le premier à l'interface entre le cuivre et l'alliage liquide. Le temps nécessaire pour atteindre la limite de solubilité du cuivre étant extrêmement court (inférieur à la seconde), la formation du composé intermétallique Cu_6Sn_5 peut être considérée comme instantanée. La composition de la couche d'étain liquide étant supposée uniforme (solubilité limite de 2% en Cu), une couche continue d'intermétallique va se former instantanément entre les deux substrats de cuivre

Comme pour le report en phase solide, le diagramme de phase Cu-Sn montre qu'à des températures inférieures ou égales à 240°C , le composé Cu_6Sn_5 n'est pas en équilibre, d'un point de vue thermodynamique, avec le cuivre. Le composé en équilibre avec le cuivre est l'intermétallique Cu_3Sn (phase ϵ). La formation de l'intermétallique Cu_3Sn est associée à la consommation de l'intermétallique Cu_6Sn_5 et ainsi à l'enrichissement local en cuivre de la phase Cu_6Sn_5 près de l'interface Cu/ Cu_6Sn_5 suivant la réaction : $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 9 \text{Cu} \rightarrow 5 \text{Cu}_3\text{Sn}$. La quasi-totalité du composé Cu_6Sn_5 va se transformer en Cu_3Sn .

En conclusion de cette partie traitant des reports liés en moyen d'un dépôt électrolytique d'étain sur des substrats de cuivre par différentes méthodes nous pouvons déduire différentes informations. Un joint intermétallique basé sur le système binaire métallique cuivre-étain a été mis en œuvre et caractérisé pour des assemblages à deux substrats cuivre avec un dépôt électrolytique d'étain en surface. Nous avons démontré que les conditions d'assemblage étaient déterminantes pour l'obtention d'un joint fiable. Des schémas de formation des zones interfaciales ont été proposés pour les reports en phases solides et liquides. Dans les deux cas, seule la présence majoritaire de l'intermétallique Cu_3Sn a été analysée. Dans tous les cas des porosités parasites sont présentes aux interfaces Cu/Sn et/ou aux interfaces Sn/Sn.

IV-1-c- Report direct de substrats de cuivre au moyen d'un film métallique d'or par voie solide

Une première série de report a été réalisé pour des pressions de contact faibles de l'ordre de 1MPa et une température de 400°C et un temps de maintien en température de 10 min. L'épaisseur du film d'or est de 2 μm . Figure 20 (a) montre une micrographie d'un report de cette série sur laquelle nous

constatons une adhésion partielle. La diffusion n'a pas été complète et le joint présente des porosités importantes aux interfaces avec le cuivre. L'épaisseur de la zone interfaciale est voisine de 2,5 μm . Le front diffus, visible à l'interface cuivre/or du film doré, est associé à la réaction chimique interfaciale Cu-Au. Nous pouvons noter la présence de porosités résiduelles présentes dans le cuivre, aux interfaces cuivre/or (zone sélectionnée et agrandie en Figure 20 (b)). Ces porosités peuvent être associées à un effet Kirkendall ce qui tendrait à prouver que le cuivre diffuse plus rapidement dans l'or que l'inverse ($J_{\text{Cu}} > J_{\text{Au}}$).

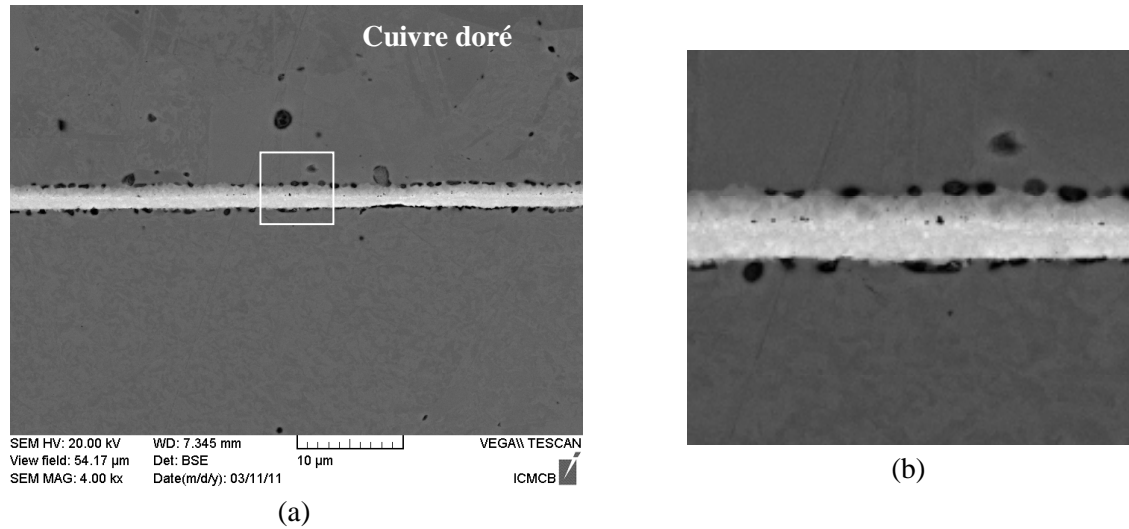


Figure 20 : (a) Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre dont un est doré avec un film de deux microns d'or ; (b) agrandissement de la zone encadrée en a)

La micrographie de la Figure 21 (a) montre le même type de report mais pour un temps de maintien en température de 40 minutes. L'épaisseur de la zone interfaciale est maintenant voisine de 4,5 μm . Deux fronts diffus ont alors visibles aux deux interfaces cuivre/or du film doré et or/cuivre non doré.

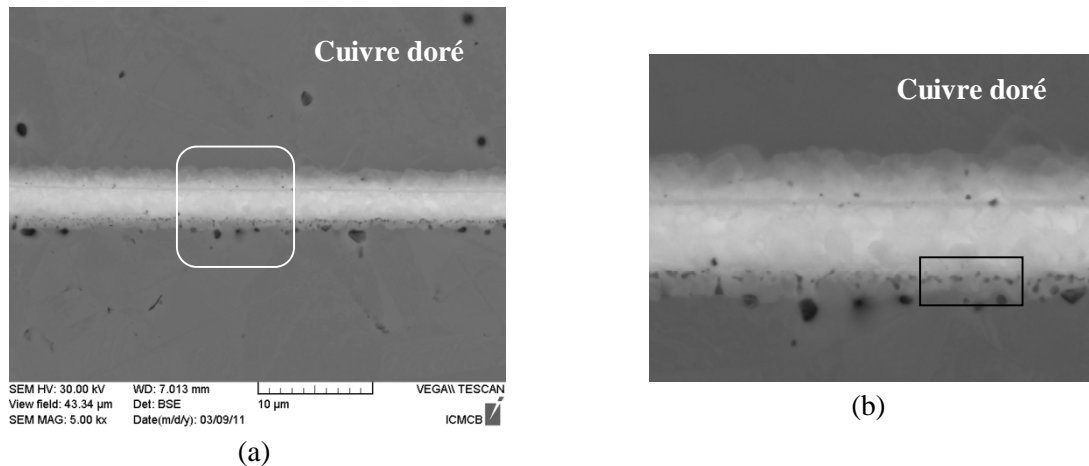


Figure 21 : (a) Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre pur dont un est doré avec un film de 2 micron d'or, (b) agrandissement de la zone encadrée en a).

Un agrandissement d'une partie de la zone interfaciale (montré en Figure 21 (b)) met en évidence des précipités de faibles tailles (inférieur au micromètre) qui sont visibles à l'interface entre le film d'or et le substrat en cuivre pur non doré et dont le contraste d'intensité est proche de celui du substrat de cuivre.

Un profil en ligne, réalisé par spectroscopie d'électron Auger (AES), est présenté en Figure 22. Plusieurs tracés sont effectués au travers l'interphase et les compositions sont toute quasi-similaires à savoir des compositions maximales sous forme de palier pour des taux atomiques en cuivre égaux à 80% en moyenne et à 20% pour l'or. Ceci correspond à la gamme de composition de la phase ordonnée Cu_3Au riche en cuivre.

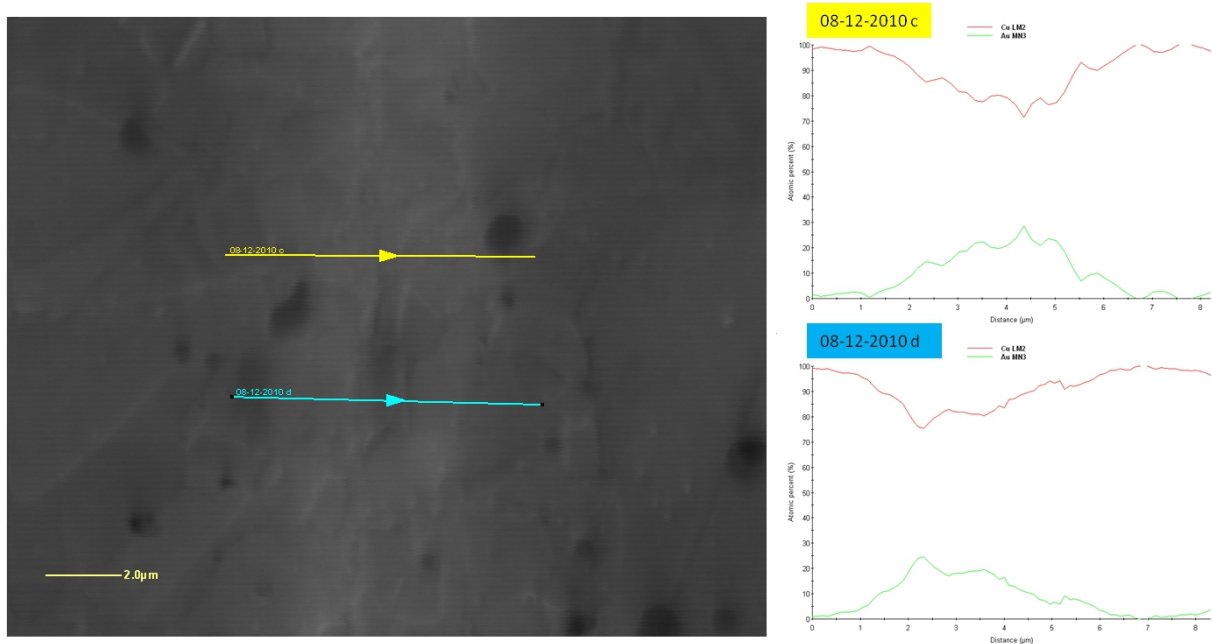


Figure 22 : Profil en ligne AES et évolution des concentrations élémentaires pour le cuivre et l'or sur un échantillon de report optimisé

Afin d'éliminer les précipités de type cuivre, présents à l'interface or/cuivre non doré, des reports à plus hautes températures ont été réalisés. La température de reports est alors de 480°C pour des conditions de pression et de temps similaires à l'échantillon précédent (5 bars, 40 min). Nous observons une amélioration significative de l'interface or-substrat en cuivre et les précipités ne sont plus présents dans ces zones interfaciales (cf. Figure 23 (a) et (b)).

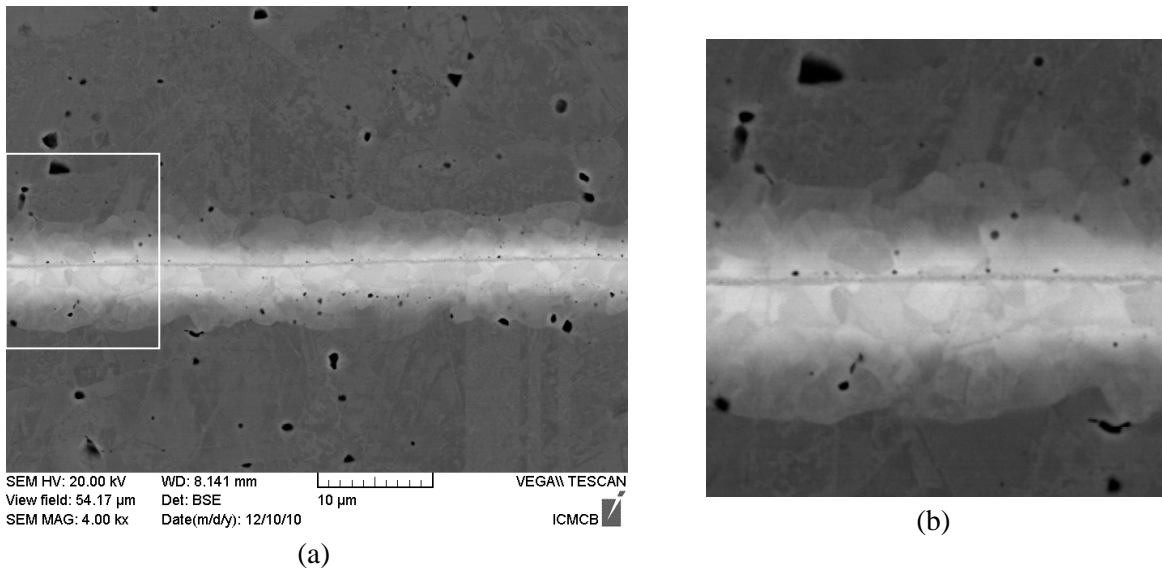


Figure 23 : a) Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre pur dont un est doré avec un film de 2 micron d'or, b) agrandissement de la zone encadré en a).

Les précipités de type cuivre sont visibles dans le joint élaboré à 400°C et ne sont plus visibles dans le joint réalisé à 480°C. Des grains de diamètre voisin de 2 à 4 µm sont visibles dans le joint intermétallique Cu₃Au. Ils peuvent être associés au large intervalle de composition de cette phase (entre 10 et 38,5 % en Au) et ainsi à des compositions en Au différentes de grain en grain. Des profils AES ont été réalisés sur ces joints et sont similaires au profil de la Figure 22.

Des recuits à 300°C avec des variations de temps de une heure à 15 heures ont été réalisés sur ces derniers échantillons (cf. Figure 24 et 25). Aucune variation de composition ni de microstructure n'a été observée.

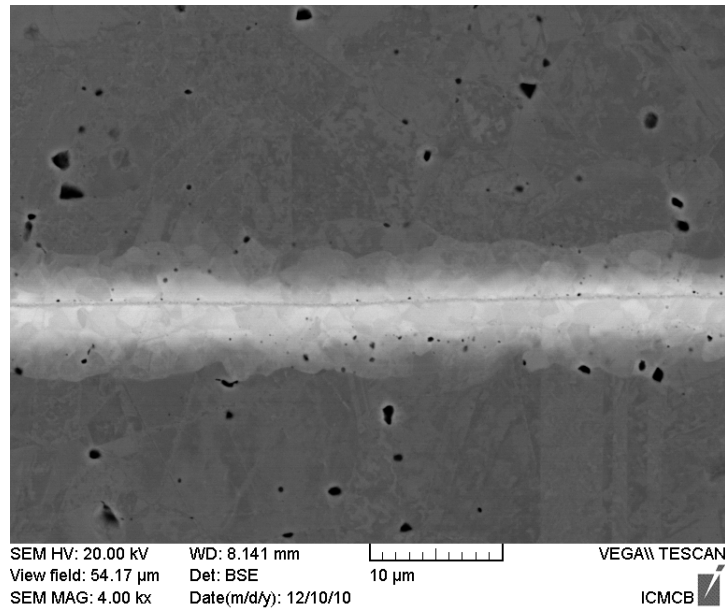


Figure 24 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre pur dont un est doré avec un film de 2 micron d'or, les conditions d'élaboration sont de 500°C avec une pression de 5 bars durant 40 minutes.

La Figure 25 présente le même échantillon que la figure précédente après un recuit de 15 heures à 300°C pour accélérer le processus de mise en service du joint et établir les phases qui se forment et qui seront considérées comme état d'équilibre. Nous constatons que le joint doré n'a pas évolué.

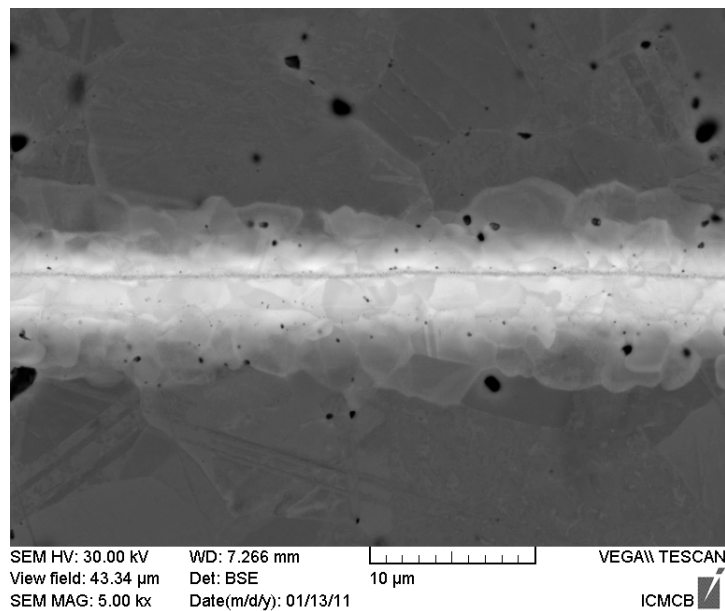


Figure 25 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés du report de la Figure 24 après un recuit de 15h à 300°C

En conclusion, nous pouvons établir que, pour des températures de report inférieur à la température de fusion de l'or, seuls les coefficients de diffusion en phase solide sont considérés. La création de report entre les deux couches étamées de cuivre s'effectue ainsi (cf.

Figure 26) :

- Mise en contact mécanique du substrat cuivre doré et du substrat cuivre non doré
- Diffusion du cuivre vers l'or pour former un intermétallique Au-Cu.
- Croissance de l'intermétallique Cu_3Au polycristallin de différente composition sur la totalité du film d'or

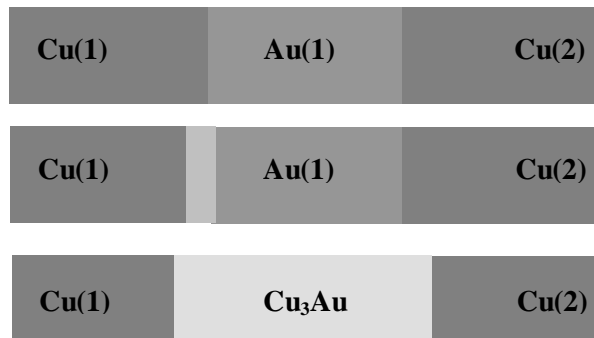


Figure 26 : Croissance de la couche de composé intermétallique Cu_3Au

IV-1-d- Conclusion sur les reports liés au dépôt électrolytique d'or sur substrat de cuivre

Un joint intermétallique basé sur le système binaire métallique cuivre-or a été mis en œuvre et caractérisé pour des assemblages à deux substrats cuivre avec un dépôt électrolytique d'or en surface. Nous avons démontré que les conditions d'assemblage étaient déterminantes pour l'obtention d'un joint fiable. Un schéma de formation des zones interfaciales a été proposé pour les reports en phases solides. Seule la présence de l'intermétallique Cu_3Au a été analysée par spectroscopie d'électron Auger.

IV-2- Tests d'adhésion mécanique

Des tests d'adhésions mécaniques sont menés sur des échantillons modèles afin d'évaluer la force d'adhésion des différentes techniques d'assemblage mises en œuvre dans ce chapitre. Le test d'adhésion ne peut pas être réalisé sur l'assemblage DBC-drain thermique directement du fait de la faible épaisseur du substrat céramique et, surtout, de sa fragilité. De plus, beaucoup de tests mécaniques pour mesurer une adhésion entre des CMS électroniques sont réalisés au moyen d'une sollicitation en traction [CHA2003] [SUG2000].

Ceci est une erreur car les contraintes principales entre les différentes strates des montages sont en cisaillement comme nous l'avons démontré dans la partie simulation du Chapitre 1.

Ces tests d'adhésion ont pour but :

- de vérifier que les nouveaux joints produits possèdent des propriétés mécaniques d'adhésion supérieures à une brasure conventionnelle ou à des joints existants.
- de mettre en évidence la zone de rupture de nos joints développés afin de mieux comprendre les forces et les faiblesses des systèmes proposés.

IV-2-a- Mode opératoire d'un test en cisaillement pour avoir une valeur d'adhésion de surface

Pour cette partie, les échantillons sont uniques et ne servent à aucune autre caractérisation du fait de l'aspect destructif de ce test. Chaque échantillon est composé de deux substrats de cuivre densifié à chaud de façon à obtenir des surfaces planes, parallèles entre elles et sans porosité résiduelle. Les échantillons sont polis et traités électrochimiquement en utilisant les mêmes méthodes que les échantillons caractérisés dans les premières parties de ce chapitre. Un joint semblable est reproduit dans les mêmes enceintes et mis en place ensuite sur une machine de traction qui va simuler une contrainte en cisaillement comme décrit dans la Figure 27.

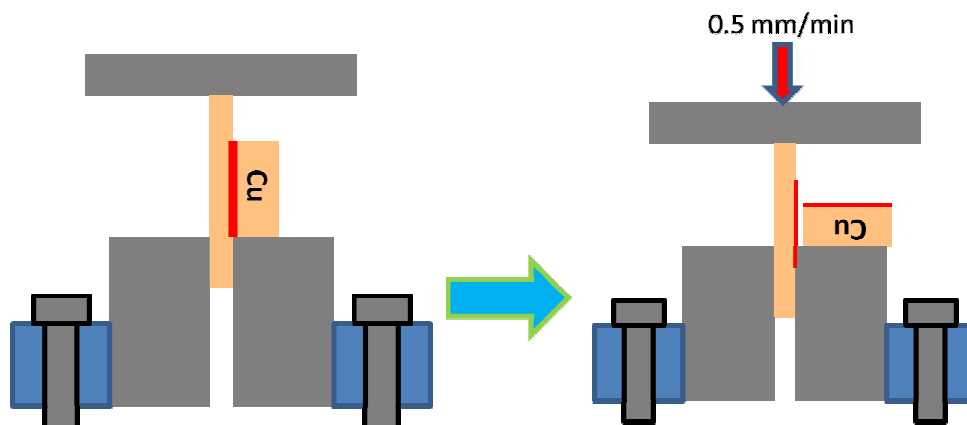


Figure 27 : schéma du système utilisé pour la sollicitation d'un joint en cisaillement, à une vitesse de déplacement de 0,5 mm/min, afin de déterminer son adhésion

La rupture du joint se produit et nous déterminons la force maximale appliquée sur chaque éprouvette que nous pondérons par la surface totale de la zone assemblée. Nous obtenons une force sous forme de pression de cisaillement à appliquer pour délaminer les deux substrats.

Des échantillons similaires à ceux testés dans notre laboratoire sont testés dans l'entreprise ALSTOM Transport qui réalise ce type de test d'adhésion en cisaillement. Ces résultats serviront de comparatifs car le test est normalisé et utilisé dans une routine industrielle.

IV-2-b- Tests d'adhésion en cisaillement sur échantillons modèles à base de cuivre pur

Pour chaque méthode de mise en œuvre d'un joint, une population représentative de 3 à 8 échantillons est testée par résistance au cisaillement. Pour les tests réalisés à l'extérieur du laboratoire (ALSTOM) un seul échantillon a été testé pour chaque méthode. Les valeurs obtenues sont donc présentées à titre purement indicatif.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 9. Nous pouvons constater une relation directe entre la qualité de l'interface, c'est-à-dire la présence de porosité, l'homogénéité de la phase faisant la jonction. Les forces d'adhésion sont de plus en plus importantes quand l'interface est propre et dénuée de porosité. Les joints à base étain illustrent cette tendance et les valeurs d'adhésion les plus importantes sont mesurées pour la voie 4 (phase liquide) pour des valeurs maximales proches de 25 MPa.

	Cu-Sn voie solide 1	Cu-Sn voie solide 2	Cu-Sn voie liquide 3	Cu-Sn voie liquide 4	Cu-Au voie solide
Adhésion en cisaillement ICMCB (MPa)	<5	4-8	7-9	12-16	>70
Adhésion en cisaillement ALSTOM (MPa)	-	2-4	2-3	14-25	>35

Tableau 9 : Valeurs d'adhésion pour les différentes voies de report investiguées pour les deux systèmes de tests utilisés

Les valeurs de forces d'adhésion mesurées sur nos échantillons sont à mettre à relation avec les forces d'adhésion mesurées sur des joints de brasure classiques. Quelques travaux répertorient des valeurs de joints de brasure existants et sont présentées dans la Figure 28. Pour les joints de basse température (Sn), les valeurs mesurées sur nos joints obtenus par report sont supérieures ou égales aux joints de brasure correspondant (Pb-Sn) et ceci malgré la présence de porosité résiduelle et/ou de Cu_6Sn_5 non consommé pendant la phase d'élaboration de nos joints. Pour les joints haute température, Au, les valeurs mesurés sur nos joints report sont très supérieurs aux joints de brasure correspondant (Au-Sn).

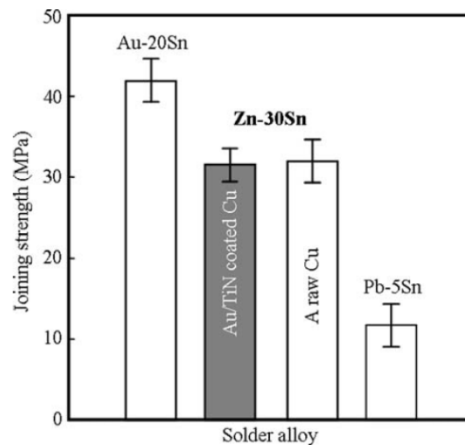


Figure 28 : Valeurs de forces d'adhésion sur des joints substrat Cu/brasure/substrat Cu sollicités en cisaillement [KIM2009]

Remarque : les joints développés par reports réalisés à basse et à haute température lors de cette étude sont amenés à être utilisés sur des substrats composites optimisés dans le Chapitre 2. Les propriétés en cisaillement de ces composites Cu/C sont inférieures ou égales à celles des joints à bases étain et or. Pour cette raison, l'ensemble des tests de cisaillement a été réalisé avec des substrats de cuivre pur dans le but de tester l'adhésion des joints de report uniquement.

A noter que les substrats de cuivre assemblés à l'aide d'un joint d'or n'ont jamais été délaminés entièrement, le joint or a épousé la forme des substrats se déformant comme indiqué dans les micrographies de la Figure 29.

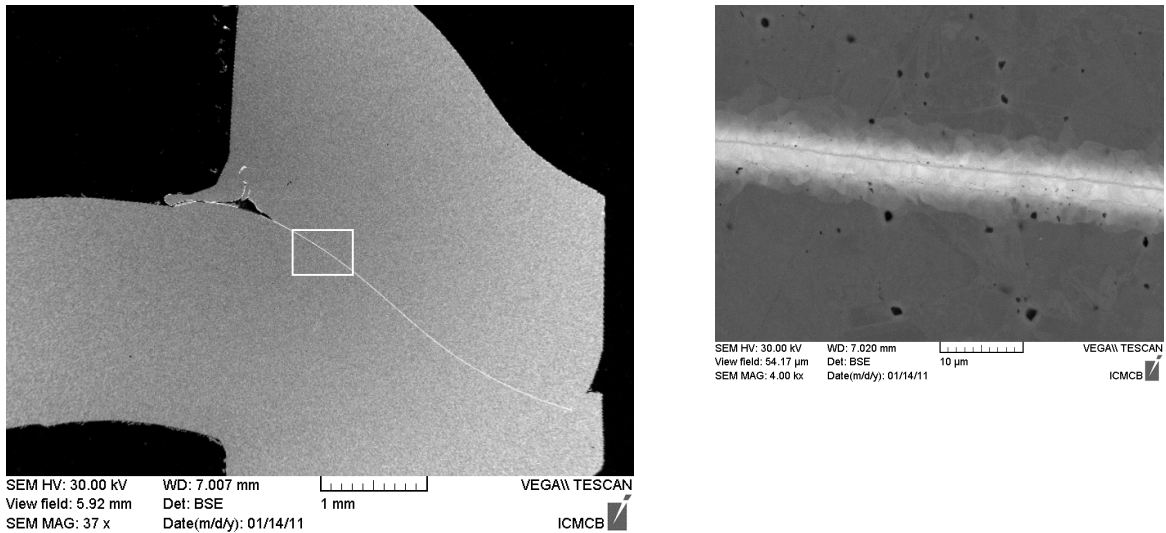
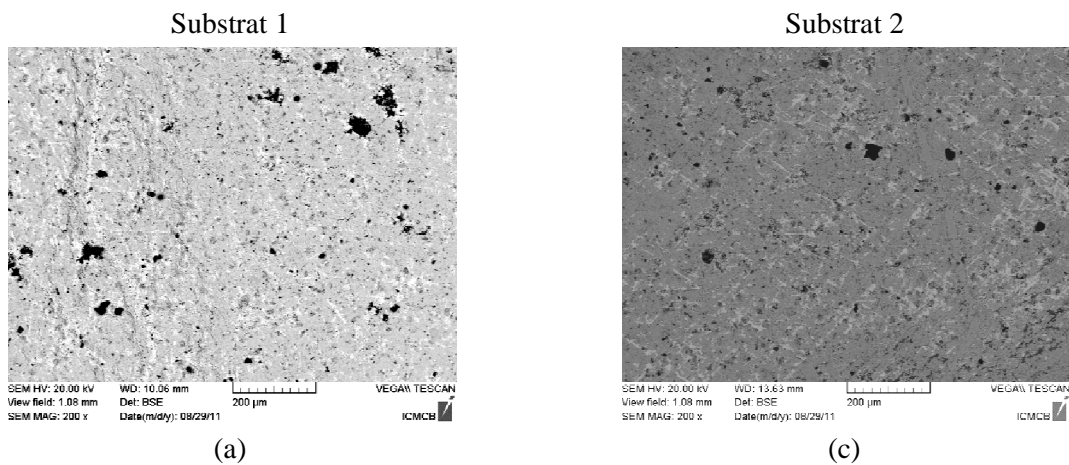


Figure 29 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé d'un échantillon de report direct avec joint d'or déformé ayant subi un test d'adhésion par cisaillement sans rupture

IV-2-c- Etude des faciès de rupture

Des zones caractéristiques des différents faciès de rupture des voies de report basse température (Sn) et hautes températures (Au) sont analysés par microscopie électronique à balayage et des analyses quantitatives en composition atomique sont réalisées par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) pour déterminer les phases en présences sur les deux faces après rupture à l'exception des échantillons assemblés par la voie 1 qui présente une adhésion quasi-nulle. Les différents échantillons testés sont analysés, sur les deux faces nommés substrat 1 et substrat 2, par MEB. Les trois contrastes principaux (outre ceux associés à une porosité (noir)) sont associés du plus foncé au plus clair à Cu, Cu₃Sn et Cu₆Sn₅.

IV-2-c-i- Faciès de rupture d'un report de deux substrats étamés par voie liquide sous air (Voie 2)



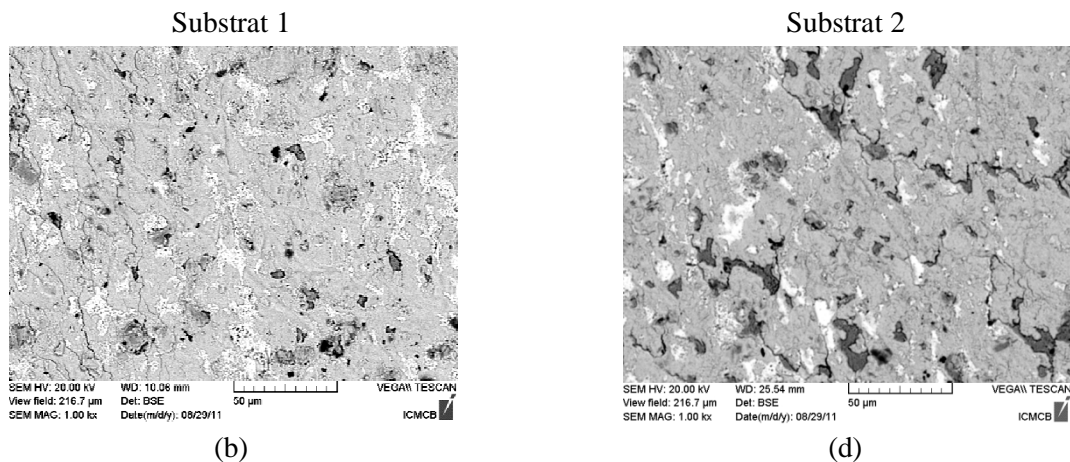
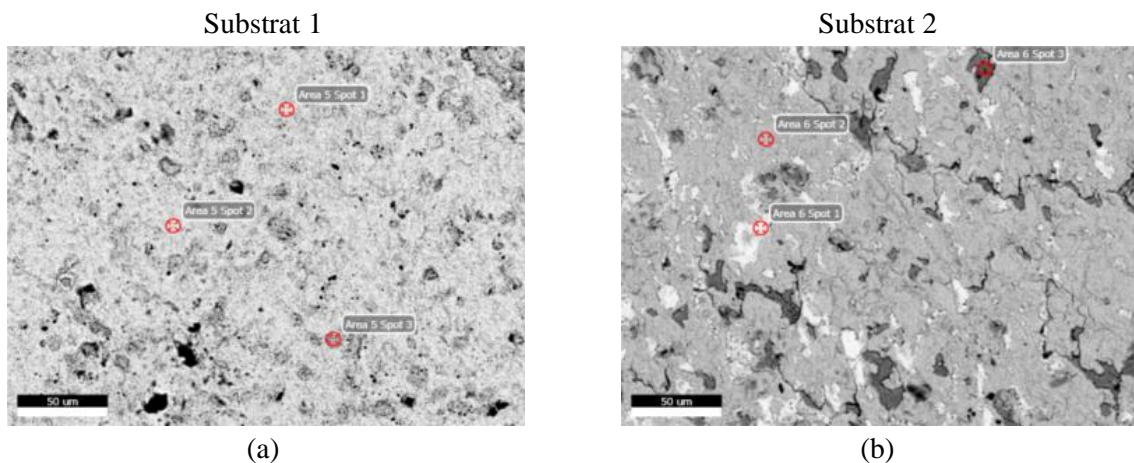


Figure 30 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé sur les surfaces, après rupture, de substrats étamés et assemblés suivant le mode opératoire de la voie 2

La Figure 30 montre les deux faciès de rupture du substrat 1 ((a) et (b)) et du substrat 2 ((c) et (d)) et met en évidence trois contrastes associés à trois compositions chimiques différentes. Les deux faciès de rupture sont globalement équivalents ce qui tendrait à prouver que l'arrachement se fait principalement dans le joint report Sn d'où une rupture de type cohésive. La Figure 31 ((a) et (b)) donne l'analyse chimique de ces différentes phases. L'analyse EDS nous permet d'identifier la présence des intermétalliques Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 (cf. tableaux de la Figure 31). Le fait de retrouver Cu_6Sn_5 dans les zones de rupture du joint permet de mettre en évidence l'inhomogénéité de l'interphase et assure la contribution de l'intermétallique à la fissuration. Cette phase n'a jamais été détectée jusqu'à maintenant mais sa présence a toujours été supposée du fait de sa cinétique de formation. Sur ces micrographies la fraction surfacique de la phase Cu_6Sn_5 est cependant faible est voisine de 8%.



(a)	Spot1	Spot2	Spot3 (zone proche trou)
% Cu atomique	54	71	57
% Sn atomique	46	29	43
Composé correspondant	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn	Cu_6Sn_5

(b)	Spot1	Spot2	Spot3 (zone sombre)
% Cu atomique	52	70	96
% Sn atomique	48	30	4
Composé correspondant	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn	Cu

Figure 31 : Détermination en composition chimique de certaines zones des surfaces des deux substrats au niveau de la rupture

Nous pouvons en conclure que les deux surfaces présentent des faces similaires et nous observons une rupture cohésive du joint avec certaines zones non-cohésives du fait de l'arrachement total de l'interphase par endroit où nous pouvons distinguer du cuivre pur (cf. Figure 31 (b))

IV-2-c-ii- Faciès de rupture d'un report avec un seul substrat étamé par voie solide sous vide (Voie 3)

La Figure 32 montre les deux faciès de rupture du substrat 1 ((a) et (b)) et du substrat de cuivre pur (c) et (d)) et met en évidence trois contrastes associés à trois compositions chimiques différentes. Les deux faciès de rupture sont globalement équivalents ce qui tendrait à prouver que l'arrachement se fait principalement dans le joint report Sn d'où une rupture pouvant être qualifiée cohésive. Les Figure 33 (a) et (b) donnent l'analyse chimique de ces différentes phases. L'analyse EDS nous permet d'identifier la présence des intermétalliques Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 (cf. tableaux de la Figure 33). Sur ces micrographies la fraction surfacique de la phase Cu_6Sn_5 est très proche de celle de la phase Cu_3Sn .

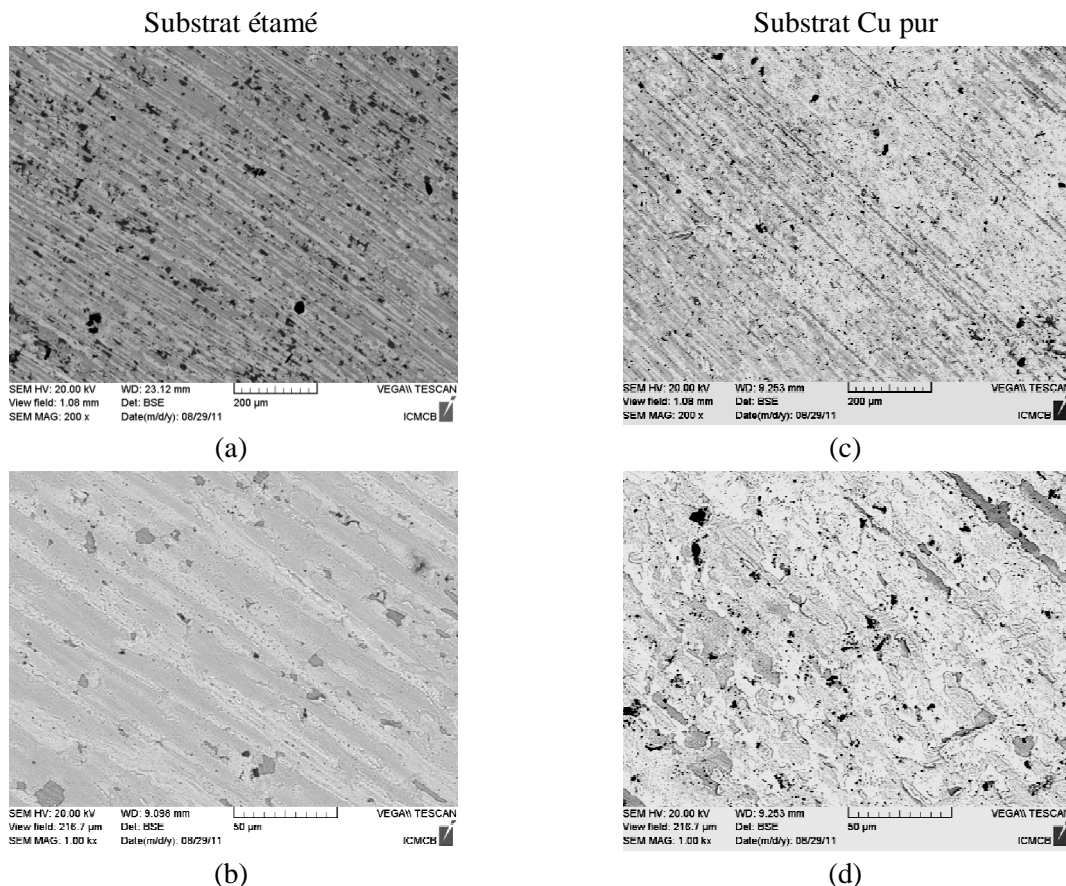
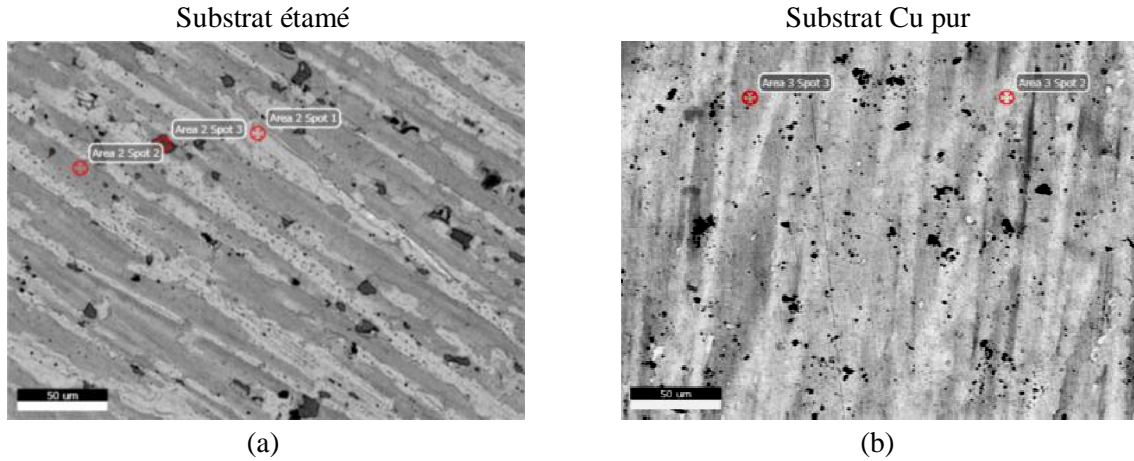


Figure 32 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé sur les surfaces, après rupture, d'un substrat de cuivre étamé et d'un substrat de cuivre pur assemblés suivant le mode opératoire de la voie 3

Le substrat de cuivre pur non étamé a bien réagi avec le film d'étain mais on ne retrouve que deux types de phases qui sont la phase Cu_3Sn et une phase riche en cuivre qui correspond à la superposition d'une couche intermétallique et d'une couche de cuivre. Nous constatons des zones d'arrachage de matière de part et d'autre de la rupture. La rupture est une nouvelle fois cohésive et se déroule au sein même du joint.



(a)	Spot1 (zone claire)	Spot2	Spot3 (zone arrachée)
% Cu atomique	40	57	99
% Sn atomique	60	43	1
Composé correspondant	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn	Cu

(b)	Spot1	Spot2
% Cu atomique	12	73
% Sn atomique	88	27
Composé correspondant	zone riche en Cu	Cu_3Sn

Figure 33 : Détermination en composition chimique de certaines zones des surfaces des deux substrats au niveau de la rupture

IV-2-c-iii- Faciès de rupture d'un report avec deux substrats étamés par voie liquide sous vide (Voie 4)

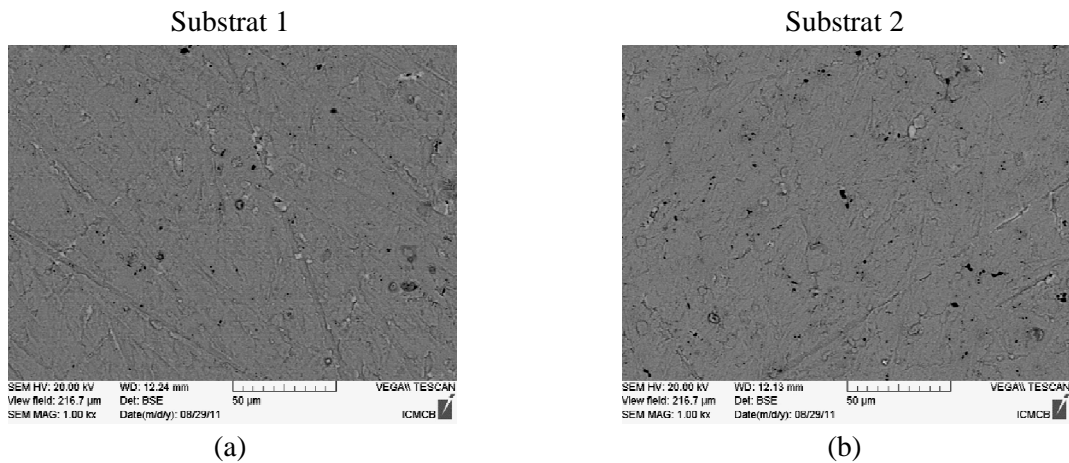


Figure 34 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé sur les surfaces, après rupture, de deux substrats de cuivre étamés assemblés suivant le mode opératoire de la voie 4

L'analyse des faciès de rupture réalisée par MEB (cf. Figure 34) nous permet de mettre en évidence la présence d'une phase majoritaire et de quelques spots d'une seconde phase minoritaire (zones claires). L'analyse EDS nous permet d'identifier la présence des intermétalliques Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 au niveau de la zone de rupture entre les deux substrats. Le composé Cu_3Sn est très majoritaire et représente l'essentiel de l'interphase de liaison. Les clusters minoritaires observés sur les micrographies sont des précipités de Cu_6Sn_5 . Ainsi, contrairement aux reports Sn obtenus par voie solide, les faciès de rupture des reports Sn obtenus par voie liquide montrent clairement que la quasi-totalité de l'intermétallique initial Cu_6Sn_5 s'est transformé pendant la phase d'assemblage en Cu_3Sn . La présence quasi unique de cet intermétallique peut être reliée aux valeurs élevées d'adhésion de ces joints. La présence d'un seul intermétallique (Cu_3Sn) semble ainsi être une condition nécessaire pour obtenir des forces d'adhésion, pour un joint métallique d'étain, optimales.

IV-2-c-iv- Conclusions de l'étude des faciès de rupture d'un joint à base Sn reliant deux substrats de cuivre

Les faciès de rupture des reports réalisés à température basse, pour des joints à base d'étain, élaborés en voie solide et liquide ont été analysés. La présence de l'intermétallique Cu_6Sn_5 associée à l'intermétallique Cu_3Sn a été mise en évidence. Le taux de Cu_6Sn_5 est très faible pour les reports en phase liquide par rapport aux reports en phase solide. Il faut rappeler que la formation de Cu_3Sn est associée à la réaction de Cu_6Sn_5 avec le cuivre du substrat. Ainsi la présence de Cu_6Sn_5 est liée à la réaction non totale de Cu_6Sn_5 avec les substrats cuivre. Compte tenu des résultats des tests d'adhésion par sollicitation en cisaillement nous pouvons mettre en évidence le fait que la présence de la phase Cu_6Sn_5 dans le joint de report va détériorer les propriétés mécaniques des joints réalisés. Ainsi les joints élaborés en phase liquide ont un taux de Cu_6Sn_5 inférieur et des propriétés mécaniques bien supérieures par rapport aux joints élaborés en voie solide. Le mode de rupture est principalement cohésif même si une certaines zones très minoritaires laissant apparaître un arrachement au niveau du substrat démontrent une rupture de type adhésive.

IV-2-c-v- Faciès de rupture d'un report d'un substrat doré et d'un substrat de cuivre pur par voie solide sous vide

Aucune rupture n'a été constatée durant tous les tests de sollicitation en cisaillement (cf. Figure 29). Néanmoins, une amorce de rupture s'est produites sur deux échantillons que nous avons séparés au moyen de pinces par une contrainte qui s'apparente plus à de la résilience que du pur cisaillement. L'analyse des faciès de rupture de ce joint élaboré à plus haute température à l'aide d'un film d'or est montré en Figure 35 pour évaluer les phases en présence tout en tenant rigoureusement compte du fait que nous observons un faciès de rupture différent de celui que nous aurions obtenu par notre test d'adhésion.

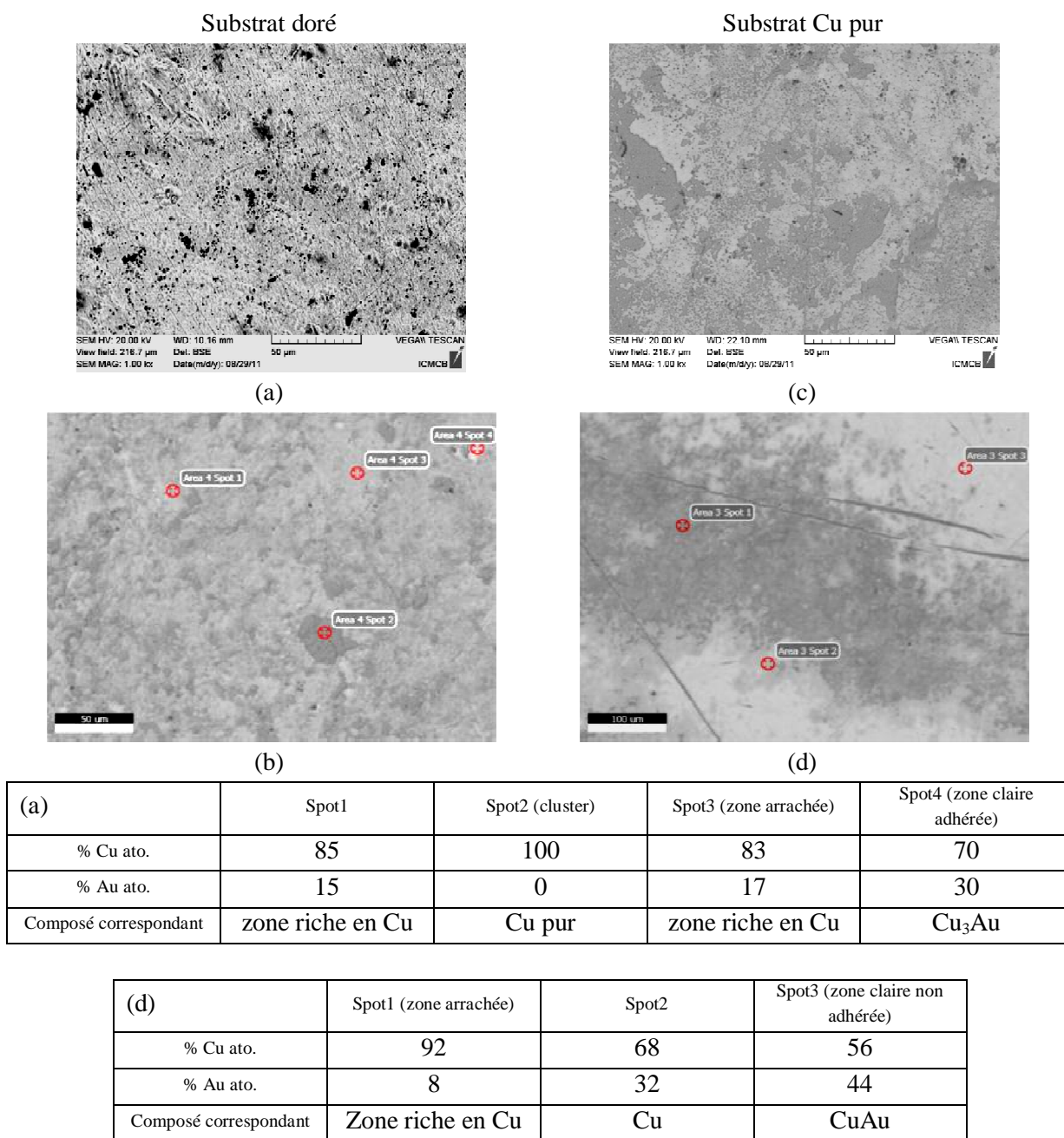


Figure 35 : Détermination en composition chimique de certaines zones des surfaces des deux substrats au niveau de la rupture

L'analyse des faciès de rupture réalisée par MEB (cf. Figure 35) nous permet de mettre en évidence la présence de deux phases principales et de quelques spots éparses d'une troisième phase minoritaire. L'analyse EDS nous permet d'identifier la présence des deux intermétalliques majoritaires Cu₃Au et CuAu (zone gris foncé et gris clair respectivement) et de cuivre pur (points les plus sombres). La proportion des deux intermétalliques pour chaque faciès de rupture est quasi-égale. Il faut noter que la présence de la phase intermétallique CuAu n'avait pas été détectée par analyse en ligne AES sur un échantillon poli mécaniquement. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence :

- Le volume analysé différent en AES et EDS : quelque dizaine de nanomètre cube en AES et de l'ordre du micromètre cube en EDS
- Une distribution non homogène de la phase CuAu dans le joint report intermétallique
- La présence de la phase CuAu se trouve principalement au niveau des faces de ruptures

V- Conclusion

Pour reporter nos drains thermiques composites à matrice cuivre à un DBC, nous avons choisi d'intercaler un métal entre ces deux substrats et de le faire réagir de part et d'autre pour créer des liaisons chimiques fortes. Ce métal est déposé électrolytiquement pour conserver l'aspect simple et bon marché du procédé d'assemblage. De plus, l'électrodéposition sur un métal nous permet d'avoir un film pur et d'épaisseur fine et contrôlée.

Les métaux choisis réagissent chimiquement avec le cuivre pour former, par diffusion, des composés définis stables et non évolutifs pendant les cycles de température de fonctionnement. Deux solutions de procédés à températures basse et élevée sont choisit avec l'étain et l'or comme métaux réactifs respectivement.

Après une analyse bibliographique, plusieurs modes opératoires sont déterminés pour obtenir une adhésion efficace. Ainsi, pour l'étain, deux voies ont été investiguées en fonction de l'état du film (solide ou liquide) pour former l'intermétallique stable Cu_3Sn sans recuit d'homogénéisation. Les différentes voies explorées ont donné des adhésions caractérisées par microscopie électronique laissant apparaitre une liaison chimique à travers le composé Cu_3Sn . Des tests d'adhésions mécaniques ont permis d'évaluer des forces d'adhésion moyenne pour chaque méthode et les meilleurs résultats ont été obtenus pour un report de deux substrats étamés en voie liquide (260°C) dans une enceinte sous-vide primaire. Une analyse des faciès de rupture a apporté l'explication de cette différence d'adhésion entre les différentes méthodes de report par la présence du composé Cu_6Sn_5 qui, en fonction de la quantité retrouvée en surface des zones rompues, détériore considérablement les propriétés mécaniques de l'interphase.

Dans le cas de l'or, une solution avec un seul substrat doré mis en contact avec un substrat de cuivre pur a montré une adhésion très intéressante car les deux parties assemblées ne se sont jamais séparées. L'étude de ce système binaire montre une formation spontanée de trois phases ordonnées entre le cuivre et l'or dès la température ambiante, au-delà de 450°C le cuivre et l'or forment une solution solide désordonnée qui se réarrange avec des recuits successifs. Après une caractérisation microstructurale de ces joints, la solution ordonnée Cu_3Au est apparue comme étant la principale phase de la jonction. Des zones de composition proche de CuAu ont cependant été trouvées sur les faces d'un échantillon désolidarisé par résilience. Il est difficile d'expliquer la présence de cette phase qui n'avait jamais été analysée par profil en ligne (AES et EDS) sur les différentes zones interfaciales.

Ce chapitre a ainsi traité une méthode d'assemblage novatrice, pour l'électronique de puissance, liée à la transformation chimique d'un film métallique en intermétallique stable lors de la phase de report. Les paramètres temps, température, pression appliquée et atmosphère ont été optimisés et corrélés aux propriétés mécaniques des interphases ainsi formés. Des valeurs d'adhésions égales et supérieures aux joints de brasures classique ont été obtenues respectivement pour des films de report étain et or.

Table des figures

Figure 1: Diagramme binaire Cu-Sn[SGTE2004]	113
Figure 2 : Diagramme binaire Cu-Au[SGTE]	116
Figure 3 : Schémas des mailles cristallographiques d'une solution solide CuAu ordonnée (a) et désordonnée (b); les atomes de cuivre sont représentés en marron et les atomes d'or en jaune clair [XIE2011]	117
Figure 4 : Profil en profondeur par AES d'un film d'étain électrodéposé sur un substrat de cuivre dans les conditions présentées précédemment durant un temps de 30 secondes	120
Figure 5 : Micrographies MEB en électrons secondaires de films électrodéposés d'étain d'épaisseur 1 micron (a) et d'or d'épaisseur 10 micron (b) sur des substrats de cuivre pur	121
Figure 6 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la température des différents couples présents dans le système binaire Cu/Sn	125
Figure 7 : schéma de diffusion des espèces Cu et Sn en contact et formation d'intermétallique.....	126
Figure 8 : schéma de diffusion des espèces Cu et Sn et formation de multiples composés intermétalliques	126
Figure 9: Schéma des différents modes de report déterminés pour les métaux d'apports étain et or sur des substrats en cuivre	128
Figure 10 : Photographie de la presse uniaxiale à plateau chauffant utilisée pour assembler deux substrats métalliques étamés	129
Figure 11 : Schéma du système de report sous air avec flux organique (glycérol)	130
Figure 12 : Micrographie MEB, en électrons secondaires, d'un report de deux substrats de cuivre avec un joint à base étain dans un système de pressage sous vide primaire.....	131
Figure 13 : a) Micrographies MEB, en électrons rétrodiffusés d'une interface substrat de cuivre étamé-substrat de cuivre pur après un essai d'assemblage par report direct sous air sous 5MPa durant 2 minutes et b) Schéma de diffusion.....	132
Figure 14 : a) Micrographies en électrons secondaires d'un joint étain réalisé par report direct sous air avec un flux organique et b) Agrandissement de la région 2 (rectangulaire) du même joint et micrographies MEB en électrons rétrodiffusés (a) d'un report de deux substrats Cu étamés à 220°C durant 1 minute et (b) Agrandissement de la région 2 (rectangulaire) du même joint.....	134
Figure 15 : Croissance de la couche de composé intermétallique Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn	135
Figure 16 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats en Cu dont le substrat supérieur est étamé, à 260°C durant 1 minute	136
Figure 17 : a) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats Cu étamés et b) agrandissement de la zone encadrée en a).....	137
Figure 18 : Profil en ligne par spectroscopie Auger de la zone d'interphase entre deux substrats de cuivre étamés et assemblés par la voie de mise en œuvre 4	137
Figure 19 : a) Evolution de la concentration en Cu en fonction de la distance à l'interface. a) une interface solide et b) 2 interfaces solide rapprochées et (b) évolution de la concentration en cuivre solide à l'interface solide/liquide en fonction du temps	138
Figure 20 : a) Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre dont un est doré avec un film de deux microns d'or ; b) agrandissement de la zone encadrée en a).....	139
Figure 21 : a) Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre pur dont un est doré avec un film de 2 micron d'or, b) agrandissement de la zone encadrée en a).....	139
Figure 22 : Profil en ligne AES et évolution des concentrations élémentaires pour le cuivre et l'or sur un échantillon de report optimisé	140

Figure 23 : a) Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre pur dont un est doré avec un film de 2 micron d'or, b) agrandissement de la zone encadré en a).....	140
Figure 24 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'un report de deux substrats de cuivre pur dont un est doré avec un film de 2 micron d'or, les conditions d'élaboration sont de 500°C avec une pression de 5 bars durant 40 minutes.....	141
Figure 25 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés du report de la Figure 94 après un recuit de 15h à 300°C.....	141
Figure 26 : Croissance de la couche de composé intermétallique Cu ₃ Au	142
Figure 27 : schéma du système utilisé pour la sollicitation d'un joint en cisaillement, à une vitesse de déplacement de 0,5 mm/min, afin de déterminer son adhésion.....	143
Figure 28 : Valeurs de forces d'adhésion sur des joints substrat Cu/brasure/substrat Cu sollicités en cisaillement [KIM2009].....	144
Figure 29 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé d'un échantillon de report direct avec joint d'or déformé ayant subi un test d'adhésion par cisaillement sans rupture.....	145
Figure 30 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé sur les surfaces, après rupture, de substrats étamés et assemblés suivant le mode opératoire de la voie 2.....	146
Figure 31 : Détermination en composition chimique de certaines zones des surfaces des deux substrats au niveau de la rupture.....	147
Figure 32 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé sur les surfaces, après rupture, d'un substrat de cuivre étamé et d'un substrat de cuivre pur assemblés suivant le mode opératoire de la voie 3.....	147
Figure 33 : Détermination en composition chimique de certaines zones des surfaces des deux substrats au niveau de la rupture.....	148
Figure 34 : Micrographies MEB en électron rétrodiffusé sur les surfaces, après rupture, de deux substrats de cuivre étamés assemblés suivant le mode opératoire de la voie 4.....	148
Figure 35 : Détermination en composition chimique de certaines zones des surfaces des deux substrats au niveau de la rupture.....	150

Table des tableaux

Tableau 1: Températures de la puce de Si (point chaud) et du drain thermique (point froid) des modules calculées, par simulation, pour un assemblage (a) avec joint de brasure classique et (b) sans joint de brasure	111
Tableau 2 : Propriétés électriques et mécaniques de certains bronzes [PAS1963].....	115
Tableau 3 : Conditions opératoires optimisées d'étamage d'un échantillon de cuivree.....	115
Tableau 4 : Variation du paramètre de maille de l'alliage Cu-Au en fonction du taux de Au	117
Tableau 5 : Compositions et structures cristallines des composés Cu-Au [OKA1987].....	118
Tableau 6 : Constantes d'autodiffusion et d'interdiffusion du couple cuivre-étain	124
Tableau 7 : Constantes d'interdiffusion du cuivre et de l'étain dans les intermétalliques du couple cuivre-étain.....	125
Tableau 8 : Constantes d'interdiffusion et d'autodiffusion du cuivre et de l'or.....	127
Tableau 8 : Constantes d'interdiffusion et d'autodiifusion du cuivre et de l'or.....	127
Tableau 9 : Valeurs d'adhésion pour les différentes voies de report investiguées pour les deux systèmes de tests utilisés.....	144

Bibliographie

[AL1996] : C. K. S. Alex, A. C. Chan, "Reliability studies of surface mount solder joints - Effect of Cu-Sn intermetallic compounds", IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology, Part. B, Vol. 19, No. 3 (1996)

[BOE2005] : W.J. Boettinger, C.E. Johnson, L. A. Bendersky, K.-W. Moon, M. E. Williams, G.R. Stafford, "Whisker and Hillock formation on Sn, Sn-Cu and Sn-Pb electrodeposits", Acta materialia, No. 53, pp. 5033-5050 (2005)

[CHA2003] : T. -C. Chang, Y. -T. Hsu, M. -H. Hon, M. -C. Wang, "Enhancement of the wettability and solder joint reliability at the Sn-9Zn-0.5Ag solder alloy-Cu interface by Ag precoating", Journal of alloys and compounds, No. 360, pp. 217-224 (2003)

[CHA2007] : B. Chao, S.H. Chae, X. Zhang, K.-H. Lu, J. Im, P. S. Ho, "Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu-Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing", Acta materialia, No. 55, pp. 2805-2814 (2007)

[CHE2007] : Y.-H. Chen, Y.-Y. Wang, C.-C., Wan, "Microstructural characteristics of immersion tin coatings on copper circuitries in circuit boards", Surface and coatings technology, No. 202, pp. 417-424 (2007)

[FLA1997] : D. R. Flanders, E. G. Jacobs, R. F. Pinizzotto, "Activation energies of intermetallic growth of Sn-Ag eutectic solder on copper substrates", Journal of electronic materials, vol. 26, No.7, pp.883-887 (1997)

[FLA2007] : H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef, A. Sabbar, H. Ipser, "Interfaces in lead-free solder alloys : enthalpy of formation of binary Ag-Sn, Cu-Sn and Ni-Sn intermetallic compounds", Thermochemical acta, No. 459, pp. 34-39 (2007)

[FOU2001] : O. Fouassier, "Brasure composite sans plomb. De la conception à la caractérisation", Thèse de doctorat de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de Bordeaux, 216 p., Septembre 2001

[FOU2006] : O. Fouassier, J.-M. Heintz, J. Chazelas, P.-M. Geffroy, J.-F. Silvain, "Microstructural evolution and mechanical properties of SnAgCu alloys", Journal of applied physics, No. 100 (2006)

[KAT2007] : T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, T. Hashimoto, A. Nishimura, "Effects of minor elements in Cu on whisker initiation from electrodeposited Sn/Cu coating", IEEE transactions on electronics packaging manufacturing, vol.30, No. 4 (2007)

[KUM2011] : S. Kumar, C. A. Handwerker, M. A. Dayananda, "Intrinsic and interdiffusion in Cu-Sn system", Journal of phase equilibria and diffusion Basic and applied research : Section I, doi : 10.1007/s11669-9907-9 (2011)

[LEE1998] : B.-Z. Lee, D. N. Lee, "Spontaneous growth mechanism of tin whiskers", Acta materialia, vol. 46, No. 10, pp. 3701-3714 (1998)

[LEE1999] : Y. G. Lee, J. G. Duh, "Interfacial morphology and concentration profile in the unleaded solder/Cu joint assembly", Journal of materials science : materials in electronics, No. 10, pp. 33-43 (1999)

[LEE2000] : J. H. Lee, D. Park, J.-T. Moon, Y.-H Lee, D.-H. Shin, Y.-S. Kim, "Characteristics of the Sn-Pb eutectic solder bump formed via fluxless laser reflow soldering", Journal of electronics materials, vol. 29, No. 10, pp. 1153-1159 (2000)

[LEE2001] : H.-T. Lee, M. -H. Chen, "Influence of intermetallic compounds on the adhesive strength of solder joints", Materials science and engineering A333, pp. 24-34 (2001)

[LER2003] : M. Lerbs, R. Billat, "Brasures sans plomb pour l'électronique", Lavoisier Hermès science publications (2003)

[LI2010] : Characterization and solderability of cold spray Sn-Cu coatings on Al and Cu substrates", Surface and coatings technology, No. 204, pp. 1395-1404 (2010)

[LIA2004] : C. N. Liao, C. T. Wei, "Effect on intermetallic compound formation on electrical properties of Cu/Sn interface during thermal treatment", Journal of electronic materials, vol. 33, No. 10, pp. 1153-1159 (2004)

[LIU1996] : A. A. Liu, H. K. Kim, K. N. Tu, "Spalling of Cu₆Sn₅ spheroids in the soldering reaction of eutectic SnPb on Cr/Cu/Au thin films", Journal of applied physics, No. 80, pp.2774-2780 (1996)

[MAD1990] : P. Madakson, J. Karasinski, "Effects of C⁺ implantation on the interdiffusion and resistivity of Cu/Ni/Au thin films", Journal of applied physics, No. 67, pp.6189-6193 (1990)

[MOO2005] : K.-W. Moon *et al.*, "Observed correlation of Sn oxide film to Sn whisker growth in Sn-Cu electrodeposited for Pb-free solders", Journal of electronic materials, vol. 34, No. 9 (2005)

[OKA1987] : H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, T. B. Massalski, "The Au-Cu (Gold-Copper) system"; Bulletin of alloys phase diagrams, Vol. 8, No. 5, pp. 454-474 (1987)

[PAS1963] : P. Pascal; "Nouveau traité de chimie minérale", Editions Masson et Cie. (1951)

[SGTE2004] : SGTE alloy phase diagrams, http://www.sgte.org/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm, site consulté en janvier 2010

[SUG2000] : K. Suganuma, T. Murata, H. Noguchi, Y. Toyoda, "Heat resistance of Sn-9Zn solder/Cu interface with or without coating", Journal of materials research, Vol. 15, No. 4, pp. 884-891 (2000)

[SUH2000] : M.-S. Suh, C.-J. Park, H.-S. Kwon, "Growth kinetics of Cu-Sn intermetallic compounds at the interface of a Cu substrate and 42Sn-58Bi electrodeposits, and the influence of the intermetallic compounds on the shear resistance of solder joints" Materials chemistry and physics, No. 110, pp. 95-99 2008]

[TU1994] : K. N. Tu, "Irreversible processes of spontaneous whisker growth in bimetallic Cu-Sn thin-film reactions", *Physical review B*, vol.49, No. 3, pp. 2030-2034 (1994)

[WEN2004] : S. Wen, S. Omanovic, J. A. Szpunar, "The nucleation and growth mechanism in Tin electrodeposition", *EPD Congress 2004*, edited by M. E. Schlesinger TMS (The Minerals, Metals and Materials Society) (2004)

[WIN2006] : J. P. Winterstein, M. G. Norton, "The influence of porosity on whisker growth in electroplated tin films", *Journal of material research*, vol. 21, No. 12, pp.2971-2974 (2006)

[WU1993] : Y. Wu *et al.*, "The formation and growth of intermetallics in composite solder", *Journal of electronic materials*, Vol. 22, No. 7 (1993)

[XIE2011] : Y. Q. Xie *et al.*, "Characteristic atom arranging crystallography of alloy phases for Au-Cu system", *Science China technological sciences*, Vol. 54, No. 6, pp. 1560-1567 (2011)

[YOO2008] : J.-W. Yoon *et al.*, "Mechanical reliability of Sn-rich Au-Sn/Ni flip chip solder joints fabricated by sequential electroplating method", *Microelectronics reliability*, No. 48, pp. 1857-1863 (2008)

[ZEN2005] : K. Zeng, R. Stierman, T.-C. Chiu, D. Edwards, "Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability", *Journal of applied physics*, No. 97, 024508 (2005)

[ZHA2005] : W. Zhang, A. Egli, F. Schwager, "Investigation of Sn-Cu intermetallic compounds by AFM : new aspects of the role of intermetallic compounds in whisker formation", *IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing*, vol. 28, N°1 (2005)

[ZOU2008] : H. Zou, Q. Zhu, Z. Zhang, "Growth kinetics of intermetallic compounds and tensile properties of Sn-Ag-Cu/Ag single crystal joint", *Journal of alloys and compounds*, No. 461, pp. 410-417 (2008)

Conclusion

Après avoir étudié les différents rôles de chaque matériau qui composent les strates d'un module de puissance, nous sommes revenus sur le rôle de chaque partie et nous avons répertorié les propriétés requises pour assumer le bon fonctionnement du système. La longévité des modules de puissance dépend en grande partie de l'évolution des jonctions entre les différents matériaux. Cette évolution étant le résultat de l'effet des contraintes thermomécaniques introduites par les comportements de dilatation différents des matériaux, nous avons en avons déduit une nécessité d'harmoniser les CTE des matériaux et d'utiliser une jonction entre le drain thermique et le DBC non évolutive en opposition avec les joints de brasure classiques.

Le meilleur moyen pour abaisser le CTE d'un matériau est l'association composite de matériau, les contraintes thermomécaniques étant orientées dans le plan de cisaillement des couches composantes du module de puissance, un renfort anisotrope comme les fibres de carbone permet de réduire le CTE d'une matrice de cuivre.

La matrice de cuivre transfère la chaleur le plus efficacement que les autres matériaux envisagés, son point faible reste un CTE trop élevé ($18.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Deux fibres de carbone (à bas et à haut taux de graphitisation) ont été introduites dans une matrice de poudre de cuivre dendritique à différentes fractions volumiques. Ces deux renforts présentent des propriétés thermomécaniques différentes en termes de conduction de la chaleur, mais elles possèdent un coefficient de dilatation identique dans l'axe des fibres de carbone ($-1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). L'association de ces deux matériaux se fait via une liaison mécanique forte par frettage des fibres de carbone lorsque la mise en forme du composite se fait par un procédé en température.

Plusieurs procédés de mise en forme ont été testés pour avoir une orientation des fibres de carbone dans le composite et obtenir des propriétés thermomécaniques intéressantes suivant un plan. La densification uniaxiale permet une orientation planaire des fibres de carbone. Les propriétés d'un composite ayant un taux de fibre de carbone de 40% en volume élaboré par ce procédé sont intéressantes car nous avons une bonne conduction de la chaleur vers l'extérieur du système tout en réduisant considérablement le CTE du drain thermique ($8,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Ces échantillons ont ensuite été extrudés à chaud et nous avons observés une orientation axiale des fibres de carbone suivant le sens de l'extrusion. La diffusivité thermique est améliorée après ce traitement de post-densification dans un axe précis. Néanmoins, les CTE ne diminuent pas suivant ce même axe alors que cette tendance était attendue. Il apparaît que l'extrusion directe à chaud modifie le transfert de propriétés de la matrice vers la fibre et que les renforts se retrouvent abimés alors que la matrice de cuivre semble régir la partie conduction de la chaleur. Le renfort perd son rôle lorsque le procédé provoque une déformation trop importante. Cette affirmation est encore plus vrai pour les échantillons élaborés par voie ECAP, ou déformation plastique sévère, qui contraint le mélange de poudres composite à des valeurs très élevées modifiant considérablement la microstructure de la matrice mais également altérant de manière irréversible les fibres de carbone tout en les orientant tout de même suivant un axe.

Le meilleur compromis conductivité thermique/CTE ont été obtenues pour des échantillons densifiés par compression uniaxiale à chaud.

Une nouvelle méthode de jonction a été mise en œuvre afin d'assembler un DBC et le drain thermique précédemment produit. Appelée report direct, cette technologie repose sur la diffusion d'un film métallique, déposé par voie électrolytique, dans les substrats en cuivre.

L'étain est choisi comme métal de jonction pour des reports réalisés à basse température. Quatre voies sont exploitées, elles diffèrent du nombre d'interfaces étamés et de la phase du ou des film(s) (solide ou liquide). La méthode apportant un joint avec des propriétés d'adhésion les plus intéressantes est un report où les deux substrats sont étamés et les films sont amenés à la fusion. L'interphase formée est composée, dans sa grande majorité, de l'intermétallique Cu_3Sn et nous avons détecté l'intermétallique Cu_6Sn_5 après étude de faciès de rupture des assemblages.

L'or est choisi pour réaliser des assemblages à température plus élevée. Seule une diffusion en voie solide avec un seul substrat doré est exploitée par rapport aux exigences des procédés utilisés dans l'électronique et pour minimiser les coûts de production. La caractérisation microstructurale de l'interface a démontré une interphase composée principalement d'une phase ordonnée riche en cuivre qui se situe dans le domaine de composition stoechiométrique Cu_3Au . Les caractéristiques d'adhésion de cette jonction sont grandement satisfaisantes et il n'a pas été possible de désolidariser les substrats assemblés par cette voie.

Dans un futur proche, il sera intéressant de tester ce nouveau système par cyclage thermique. Une première campagne de tests sur des joints à base Au entre un DBC et un drain composite ont été réalisés et observés. Il apparaît une stabilité de ce type de joint pour 500 cycles de fonctionnement. Il serait intéressant de déterminer la résistivité thermique de ce nouveau type d'interface intermétallique et de comparer les valeurs avec celles de brasures classiques ou de joints existants. Ces travaux ont fait l'objet de multiples collaboration dont l'une d'entre elles a abouti à un accord pour optimiser les drains thermiques composites dans un premier temps ; et dans un deuxième temps de les reporter au moyen d'une interphase intermétallique. Tout ceci ayant pour finalité une production de nouveaux modules pour l'électronique de puissance à faible dilatation thermique et de haute performance.