Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance : influence du vieillissement.

Vincenzo Caccuri

▶ **To cite this version:**

Vincenzo Caccuri. Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance : influence du vieillissement.. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique - Poitiers, 2014. Français. NNT : 2014ESMA0002 . tel-01196618

HAL Id: tel-01196618

https://theses.hal.science/tel-01196618

Submitted on 10 Sep 2015

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.

NNT 2014 ESMA0002

THESE

pour l'obtention du Grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique.

Secteur de Recherche :
Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces.

Présentée par :

Vincenzo CACCURI

****

Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance : influence du vieillissement

****

Directeur de thèse : Michel GERLAND
Co-encadrant : Xavier MILHET
Co-encadrant : Pascal GADAUD

****

Soutenue le 16 janvier 2014

devant la Commission d'Examen

****

-JURY-

M. J.F. BARBOT	Professeur à l'Université de Poitiers (Institut P')	Président
M. M. LEGROS	Directeur de Recherche CNRS (CEMES)	Rapporteur
M. E. WOIRGARD	Professeur à l'Université de Bordeaux 1 (IMS)	Rapporteur
M. Z. KHATIR	Directeur de Recherche à l'IFFSTAR (LTN)	Examinateur
M. M. GERLAND	Chargé de Recherches à l'ENSMA (Institut P')	Examinateur
M. X. MILHET	Maître de Conférences à l'Université de Poitiers (Institut P')	Examinateur

ENSMA BIBLIOTHEQUE
B00010506

NNT 2014 ESMA0002

THESE

pour l'obtention du Grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique.

Secteur de Recherche :
Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces.

Présentée par :

Vincenzo CACCURI

****

Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance : influence du vieillissement

****

Directeur de thèse : Michel GERLAND
Co-encadrant : Xavier MILHET
Co-encadrant : Pascal GADAUD

****

Soutenue le 16 janvier 2014

devant la Commission d'Examen

****

-JURY-

M. J.F. BARBOT	Professeur à l'Université de Poitiers (Institut P')	Président
M. M. LEGROS	Directeur de Recherche CNRS (CEMES)	Rapporteur
M. E. WOIRGARD	Professeur à l'Université de Bordeaux 1 (IMS)	Rapporteur
M. Z. KHATIR	Directeur de Recherche à l'IFFSTAR (LTN)	Examinateur
M. M. GERLAND	Chargé de Recherches à l'ENSMA (Institut P')	Examinateur
M. X. MILHET	Maître de Conférences à l'Université de Poitiers (Institut P')	Examinateur

ENSMA BIBLIOTHEQUE
B00010506

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Jean-Claude Grandidier, Professeur à l'ENSMA, de m'avoir accueilli au laboratoire.

Je tiens ensuite remercier tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse : Monsieur Jean-François Barbot, Professeur à l'Université de Poitiers, pour avoir accepté la présidence du jury, Monsieur Marc Legros, Directeur de recherche CNRS au CEMES de Toulouse et Monsieur Eric Woirgard, Professeur à Université de Bordeaux pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs et Monsieur Zoubir Khatir, Directeur de recherche à l'IFSTTAR de Versailles pour avoir accepté de participer au jury.

J'adresse bien sûr mes sincères remerciements à mes encadrants Michel Gerland, Pascal Gadaud et Xavier Milhet qui m'ont accompagné pendant ces trois ans de thèse à développer un travail expérimental et théorique.

Dans cette équipe il ne faut pas oublier Denis Bertheau dont la contribution a été importante dans la définition du protocole d'échantillons massifs ainsi que pour les tests de traction.

Ensuite je tiens à remercier François LeHenaff, doctorant à l'IMS de Bordeaux, qui a permis de réaliser le frittage et le cyclage thermique des échantillons.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à justifier le comportement d'un matériau très difficile à étudier comme l'argent microcristallin fritté et nanoporeux, notamment Jérôme Colin, Sylvain Dubois pour le mûrissement d'Ostwald et Loïc Signor pour l'analyse stéréologique.

L'étude de la microstructure dans la configuration réelle a été possible par une tomographie 3D à l'échelle nanométrique pouvant révéler la géométrie des pores. Dans ce cadre, je remercie l'équipe de l'Université de Manchester – UK, James Carr doctorant, et les professeurs George Thompson et Peter Lee, qui ont mis en place toute la démarche expérimentale 3D présentée au sein du chapitre 2. Je remercie aussi Séverine Boyer pour sa participation à cette collaboration.

Je souhaite remercier vivement tout le staff technique qui a participé de façon active au déroulement de mon travail : Florence Hamon pour la microscopie électronique à balayage (MEB), Anne-LaureGorge pour la microscopie optique et David Mellier pour les analyses DSC et EDS.

Finalement je tiens à remercier les techniciens de l'atelier Jean-Louis Brangeon et Laurent Jouvanneau pour la découpe des échantillons.

Table de matières

Introduction générale 9

Chapitre 1 – Report de puce 15

Introduction 15
1.1 Techniques de report de puce 16
1.1.1 Fils d'aluminium 16
1.1.2 Dépôt métallique 17
1.1.3 Couche d'époxy 18
1.1.4 Frittage 18
1.1.5 Choix de la technique de report 20
1.2 Frittage : aspects théoriques 21
1.2.1 Etapes du processus 21
1.2.2 Mécanismes diffusifs du processus 22
1.3 Démarche industrielle du procédé de frittage 25
1.3.1 Problèmes liés au processus 25
1.3.2 Composition chimique de la pâte 27
1.3.3 Procédure de report – pâte d'argent 28
1.3.3.1 Dégazage 28
1.3.3.2 Solidification et compactage 30
1.4 Propriétés mécaniques de la pâte 31
1.5 Vieillissement des matériaux de report 37
1.5.1 Phases intermétalliques 38
1.5.2 Type de vieillissement 40
Bilan 43

Chapitre 2- Matériau : élaboration et caractérisation 47

Introduction 47
2.1 Stratégie d'avancement 48
2.1.1 Matériau de report 48
2.1.2 Problématiques 49
2.1.3 Types d'échantillons 50
2.2 Protocole de préparation d'échantillons massifs 50
2.2.1 Du dépôt au massif : conception du protocole 51
2.2.2 Etude du temps de dégazage à $T_{ambiante}$ 52
2.2.2.1 Analyse DSC 53
2.2.2.2 Analyse de la perte de masse 56
2.2.3 Réalisation des échantillons 57
2.2.4 Type d'échantillons réalisés 58
2.3 Représentativité des échantillons : état brut 60
2.3.1 Etude de la microstructure 60

2.3.2 Analyse d'images 63
2.3.2.1 Choix du volume de référence VE 63
2.3.3 Gradient de porosité 65
2.3.4 Microstructure : taux de porosité surfacique et sphéricité 67
2.3.5 Relation TPS/densité 68
2.3.5.1 Corrélation TPS/densité 69
2.3.5.2 Techniques stéréologiques 70
2.3.5.2.1 Algorithme pour le calcul de la taille des pores 71
2.3.5.2.2 Résultats 74
2.3.5.3 Comparaison entre les techniques 2-D 77
2.3.6 Technique d'imagerie 3D 77
2.3.6.1 Démarche expérimentale 78
2.3.6.2 Reconstruction 3-D 79
2.3.7 Bilan 84
2.4 Représentativité des échantillons : état vieilli 84
2.4.1 Microstructure des massifs à l'état vieilli 85
2.4.1.1 Vieillissement isotherme 85
2.4.1.2 Vieillissement cyclique 89
2.4.1.3 Phénomènes diffusifs liés au vieillissement 90
2.4.2 Microstructure des joints à l'état vieilli 93
2.4.3 Comparaison massifs / brasures 96
2.4.4 Calcul de la sphéricité 97
2.4.5 Technique d'imagerie 3D 98
2.5 Microstructure (à l'échelle des grains d'argent) 103
Bilan 105

Chapitre 3 – Caractérisation mécanique du matériau de report 109

Introduction 109
3 Caractérisation mécanique 109
3.1 Essais de Traction 110
3.2 Résultats en traction 112
3.2.1 Essais à température ambiante 112
3.2.1.1 Massif Brut 113
3.2.1.2 Massif vieilli 117
3.2.1.3 Discussion 122
3.2.2 Essai en température 124
3.2.2.1 Matériau brut 125
3.2.2.3 Matériau vieilli 128
3.2.2.4 Discussion 131
3.2.3 Tricouches 132
3.2.3.1 Essais à température ambiante 132
3.2.3.1.1 Joint tricouche brut 132
3.2.3.1.2 Joint Vieilli 133
3.2.4 Bilan 136
3.3 Mesures dynamiques 136
3.4 Résultats expérimentaux 147
3.4.1 Température ambiante 147
3.4.1.1 Massif brut 147

3.4.1.2 Massif vieilli 149
3.4.1.3 Comparaison essais dynamiques / essais quasi-statiques : 150
3.4.1.4 Bicouche brut : essai à température ambiante 151
3.4.1.5 Bicouche vieillie 152
3.4.1.6 Discussion : modèle de Ramakrishnan 152
3.4.2 Essais en température 156
3.4.2.1 Massif brut 157
3.4.2.2 Massif vieilli 157
3.4.2.3 Bicouches bruts/vieillis 160
3.4.3 Bilan 163

Conclusion générale et perspectives 167

ANNEXE A 173

ANNEXE B 177

ANNEXE C 183

ANNEXE D 189

BIBLIOGRAPHIE 193

Introduction générale

Introduction générale

A bord des véhicules conventionnels apparaissent de plus en plus d'organes électriques pour répondre aux besoins de confort, de réduction de la consommation et d'optimisation de fonctions. Par ailleurs, dans le cas de véhicules électriques (VE) et hybrides (VEH), des fonctions de traction sont assurées par des convertisseurs électroniques de puissance. Pour ces dernières applications, les marchés des véhicules hybrides dans les différentes architectures possibles commencent à se développer à une échelle « série ». En particulier en Europe, sur la base d'architectures micro-hybrides jusqu'à mild-hybrides, en général en basse tension (< 50V), les annonces de production série sont de plus en plus nombreuses. En même temps, l'utilisation de composants de puissance se généralise pour la commande d'actionneurs de faible puissance (auxiliaires) ainsi que pour des fonctions de protections (disjonction statique)[Zoubir Khatir – Présentation projet ANR VTT FIDEA].

L'ensemble de ces éléments conduit à une augmentation constante du nombre de composants à semi-conducteurs de puissance installés dans un véhicule et de ce fait à une plus grande occurrence des défaillances de ces composants. L'environnement thermique est généralement sévère et simultanément, pour réduire les coûts, la zone active de ces composants est de plus en plus réduite. Ceci entraîne une augmentation continue du stress électro-thermo-mécanique appliqué. Du fait des processus de fabrication et des méthodes modernes de maintenance, la défaillance d'un composant conduit en général à la destruction du module avec, dans certains cas, un risque d'incendie. Tout ceci conduit à une exigence très élevée en termes de niveau de fiabilité, exigence qui va croître au fur et à mesure de l'augmentation progressive de puissance électrique installée, sous peine d'handicaper fortement cette évolution nécessaire aux objectifs de réduction de consommation.

La fiabilité des modules de puissance passe notamment par une meilleure maîtrise de la résistance à long terme des technologies de report de puces (brasures) sur les substrats. Dans ce contexte, notre objectif est l'étude des propriétés mécaniques et l'influence du vieillissement des matériaux utilisés pour réaliser les reports. L'intérêt se portera plus particulièrement sur une technologie émergente sans plomb afin de concilier performances

électromécaniques et norme roHs, visant à garantir le recyclage de vieux appareillages électriques ainsi que l'interdiction des matériaux nuisibles à la santé. Ceci s'inscrit dans le cadre de l'ANR VTT FIDEA (VTT : Véhicules pour Transports Terrestres et FIDEA : Fiabilité et Diagnostic des Composants Electroniques de Puissance pour applications Automobiles) qui finance ce travail.

La fiabilité des cartes électroniques est essentiellement liée à la technique d'interconnexion employée pour assembler les composants fonctionnels (puce, diode) au circuit imprimé (couche principale d'une carte électronique). En fait, les assemblages électroniques sont les parties les plus faibles d'un circuit car, dans les conditions d'usage, ceux-ci subissent l'état de sollicitation le plus élevé.

Dans ce contexte, la température représente le paramètre qui affecte le plus la vie des assemblages électroniques, car elle entraîne des :

- Contraintes de cisaillement dans le matériau d'assemblage à cause de la différence entre le coefficient d'expansion thermique du composant électronique et celui du circuit imprimé.
- Changements microstructuraux qui altèrent les conditions de vie des assemblages ainsi que les propriétés mécaniques du matériau. Ce phénomène est couramment appelé « vieillissement ».

Ainsi, le but de cette thèse est de développer une stratégie visant à l'étude des propriétés mécaniques du matériau de report ainsi que leur évolution sous conditions vieillissantes représentatives (en température).

Dans le cadre de l'ANR FIDEA, on se propose d'étudier la pâte d'argent, candidat principal pour remplacer le plomb, car elle présente d'excellentes propriétés électroniques (REF) en respectant en même temps les normes établies sur le respect de l'environnement (roHs). Dans le champ d'application électronique, l'emploi de ce matériau, sous forme de poudre, passe notamment par l'application du processus industriel de frittage.
Le principe général de report par frittage consiste à déposer, sur le circuit imprimé, une couche de pâte mince sur laquelle on vient déposer la puce. Dès que l'assemblage est complet, il est fritté en appliquant le traitement thermique et la pression souhaitée. A la fin du

processus, le matériau de report se présente sous forme compactée avec un taux de porosité résiduel dont la valeur est liée à la pression choisie.

Sous ces conditions, les caractéristiques géométriques de l'assemblage rendent complexe l'étude des propriétés mécaniques car l'épaisseur du matériau de report est très faible pour réaliser des essais mécaniques bien contrôlés. De plus l'empilement de différents types de matériaux (substrat en cuivre – brasure – puce) joints entre eux induit des effets composites rendant les essais mécaniques relativement complexes à établir/analyser. Pourtant, le développement des modèles numériques en mesure de bien représenter le comportement électronique du matériau de report, passe notamment par la connaissance des propriétés mécaniques de chaque composant constituant l'assemblage.

Ainsi le besoin de découpler ces effets a mené à la conception de trois types d'échantillons complémentaires entre eux :

- Echantillons massifs d'argent fritté avec une épaisseur importante, permettant une large caractérisation du matériau par essais mécaniques « classiques » et comme nous le verrons, nécessite une indispensable caractérisation microstructurale.
- Bicouches cuivre/argent (dépôt Ag de 70 µm) représentatifs des assemblages électriques, utilisés pour la caractérisation dynamique.
- Tricouches cuivre/argent/cuivre, le plus représentatif du montage réel, sur lesquels ont été réalisés des essais de cisaillement.

Sur le premier type d'échantillon, les propriétés dépendantes de la densité du matériau (taux de porosité résiduel) peuvent être aisément déterminées, alors que sur le bicouche plusieurs effets peuvent être pris en compte (tels que contrainte résiduelle, effets d'interface, etc.).

Dans le **premier chapitre** de cette thèse, les différentes techniques de report de puce candidats pour remplacer les alliages à base de plomb sont décrites en soulignant pour chacune les avantages et inconvénients. Parmi celles-ci, l'attention se focalisera sur la technique de report par frittage de pâte d'argent, en introduisant les principes physiques liés à ce processus ainsi que les caractéristiques initiales du matériau employé. Une revue bibliographique des propriétés mécaniques de ce système sera donnée, notamment en cours de vieillissement.

Le **deuxième chapitre** résume la démarche expérimentale adoptée pour aborder les problèmes de caractérisation liés au matériau de report. Tout d'abord, le protocole de réalisation d'échantillons massifs, obtenu à l'aide de l'analyse de perte de masse et DSC

(differential scanning calorimetry), est présenté. La validité de la méthodologie développée est démontrée au moyen d'une analyse de « représentativité » 2D/3D à l'état brut et vieilli des échantillons obtenus en comparaison avec les brasures réelles.

Les résultats expérimentaux obtenus par les essais mécaniques sur les trois types d'échantillons réalisés, sont soigneusement analysés dans le **troisième chapitre**. L'effet des vieillissements isotherme et cyclique est également pris en compte dans ce chapitre. Les évolutions des propriétés mécaniques et microstructurales du matériau sont analysées en parallèle pour mieux comprendre les mécanismes physiques responsables du vieillissement.

Les deux techniques utilisées, mesure dynamique résonante et essais mécaniques quasi statiques, sont tout d'abord présentés. Ensuite, nous verrons que les résultats issus des deux techniques peuvent être corrélés, en particulier, en s'appuyant sur un modèle mécanique de milieu poreux. Finalement en conclusion, un bilan des résultats obtenus lors de la caractérisation mécanique du matériau de report sera présenté et corrélé à l'évolution microstructurale, et des perspectives seront données.

Chapitre 1- Report de puce

Chapitre 1 – Report de puce

Introduction

Les performances d'une carte électronique, caractérisée par assemblages de type substrat – matériau de report – puce, sont affectées par la qualité des composants employés, par la disposition choisie pour leur installation et surtout par la technologie de report adoptée.

Durant les vingt dernières années, le besoin d'intégrer un nombre de fonctions de plus en plus élevé dans les dispositifs, a mené la recherche à la « miniaturisation » des composants électroniques ainsi qu'à en augmenter leur nombre dans les cartes électroniques. Pourtant, ceci a amplifié les problèmes de conductivité électrique entre le substrat et la puce ainsi que ceux de dissipation thermique et sollicitation mécanique, étant donné que la surface d'interconnexion est sensiblement réduite en termes d'extension.

Par ailleurs, l'introduction des nouvelles normes roHs visant au recyclage des anciens appareillages électroniques, a entraîné l'interdiction de techniques de report classiquement utilisées, employant des matériaux nuisibles à l'environnement, notamment le plomb.

Ainsi, de nouvelles techniques d'interconnexion ont été développées afin de répondre aux besoins de miniaturisation de composants électroniques et garantir le respect vis-à-vis de l'environnement.

La première partie de ce chapitre résume toutes les techniques classiques largement employées dans l'industrie électronique ainsi que les techniques émergentes. Parmi celles-ci on se focalisera sur la technique de report par frittage permettant de maximiser la surface d'interconnexion afin d'assurer une bonne conductivité électrique et thermique. Les principes physiques de diffusion liés à ce processus seront décrits dans la deuxième partie du chapitre.

La démarche industrielle liée à cette technique à partir de la connaissance de la composition chimique du matériau de report, dans notre cas, la pâte d'argent, sera ensuite présentée.

Cette technique étant émergente au niveau industriel, la disponibilité de résultats expérimentaux liés au comportement mécanique du matériau de report est assez faible. Pourtant, le besoin de caractériser le matériau d'un point de vue mécanique oblige à chercher la solution dans la bibliographie classique concernant la fiabilité des assemblages électroniques. Des résultats obtenus sur la nano pâte d'argent seront montrés pour témoigner

de la connaissance mécanique succincte liée à ce type de matériau et pour tracer les bases de développement de notre stratégie d'étude.
L'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques de différents types de matériau de report sera analysé dans la partie finale du chapitre afin de fournir d'autres informations exploitables lors de l'étude expérimentale souhaitée.

1.1 Techniques de report de puce

Dans un premier temps, il faut définir quelques termes spécifiques d'électronique pour décrire les types de circuits et composants présents dans les dispositifs électroniques.
Circuit intégré (IC ou puce) : système électronique reproduisant une fonction électronique plus ou moins complexe, intégrant souvent plusieurs types de composants électroniques de base dans un volume réduit, rendant le circuit facile à mettre en œuvre. Le circuit électronique est réalisé sur un substrat de matériau semi-conducteur, en général du silicium, et peut être constitué de quelques unités jusqu'à quelques centaines de millions de composants électroniques élémentaires.

DBC (Direct Bond Copper) : substrat sur lequel tous les composants électroniques sont assemblés par une technique de report spécifique. Dans la plupart des cas, il est constitué par une couche de matériau céramique (notamment l'alumine) revêtue par une feuille de cuivre.

Le circuit intégré peut être fixé sur la carte électronique par différentes méthodes (méthodes d'interconnexions) :

Les méthodes d'interconnections les plus utilisées dans les dispositifs électroniques sont [1]:

- Fils d'aluminium (Wirebond interconnexion)
- Dépôt métallique
- Par brasure
- Par une couche d'époxy

1.1.1 Fils d'aluminium

La méthode **wirebond** est basée sur l'usage de fils d'aluminium pour connecter les différentes parties d'un circuit électronique. Dans les circuits hybrides, les puces et tous les autres composants électroniques sont assemblés directement sur la base du substrat DBC. La

connexion entre ces composants est faite en utilisant des fils d'aluminium de 125 à 500 microns d'épaisseur. La Figure 1 montre deux exemples d'assemblages électroniques obtenus à l'aide de la technique wirebond. Les raisons pour lesquelles cette technique continue à trouver un large emploi dans l'industrie électrique, sont liées à la flexibilité d'installation des composants combinée à un coût de processus assez faible.

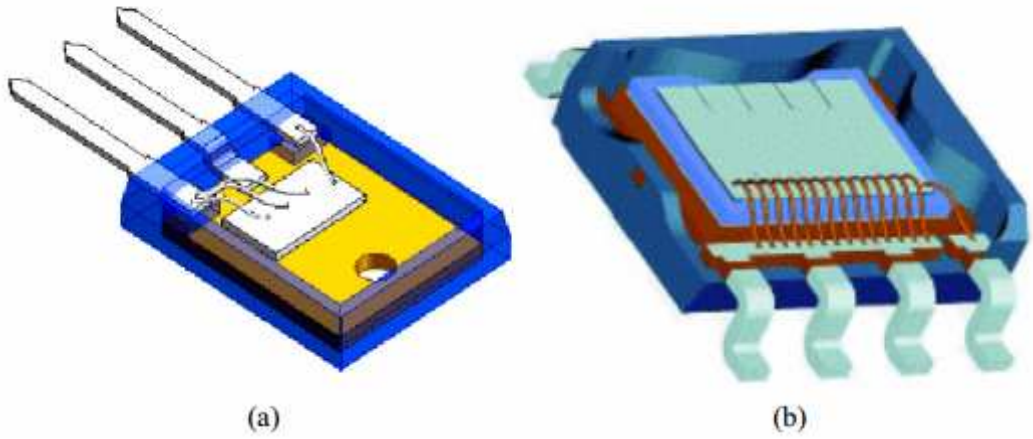


Figure 1 - a) TO-247 et b) MOSFET modules obtenus avec la technique wirebond [1]

Le principal problème de cette technologie est lié aux pertes thermiques et électriques. Ceci est dû aux inductances parasites des fils d'aluminium se manifestant aux hautes fréquences, qui provoquent un chauffage très fort du dispositif et s'accompagnent d'une chute de performance. De plus, la possibilité d'intégration de plusieurs composants dans la même carte électronique est réduite.

1.1.2 Dépôt métallique

La méthode de **dépôt métallique** est une technique d'assemblage très efficace. Par rapport au wirebond, pour lequel tous les composants électroniques sont liés directement par les fils d'aluminium, le dépôt métallique est effectué en utilisant une couche de matériau métallique (titane, nickel, cuivre) par des procédés de pulvérisation cathodique (bombardement) et de dépôt électrolytique. La Figure 2 montre une section d'un module de puissance réalisé avec une couche de cuivre métallisé.

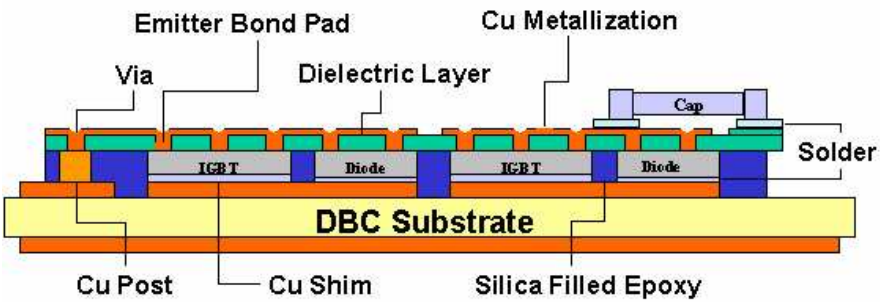


Figure 2 – Schéma de la section d'un module de puissance [1]

Contrairement à la méthode wirebond, cette méthode est capable d'assurer de meilleures performances électroniques et thermiques dans les dispositifs, parce qu'il y a une réduction sensible de l'inductance et surtout la surface de conduction électrique est plus importante que dans le cas du wirebond. Le principal inconvénient de cette méthode est lié à l'apparition de contraintes thermomécaniques dans l'interface métal déposé - puce. Celles-ci résultent de la grande différence entre les coefficients d'expansion thermique du métal et du matériau semi-conducteur. Par ailleurs, les coûts de processus élevés liés au bombardement ionique ainsi qu'au dépôt électrolytique en empêchent un large emploi à un niveau industriel.

1.1.3 Couche d'époxy

La méthode, basée sur l'emploi d'une **couche d'époxy**, vise à limiter le problème lié aux contraintes thermiques qui sont générées dans le matériau d'assemblage. En effet, en utilisant une couche d'époxy pour joindre la puce et le DBC, il est possible d'obtenir une réduction des contraintes thermiques car la couche a un module élastique plus faible et elle est donc en mesure de « relaxer » l'état de sollicitation. Le principal problème de cette technologie est la basse conductivité électrique et thermique ainsi que l'emploi limité à de faibles températures (<180°C).

1.1.4 Frittage

La troisième méthode assure l'interconnexion entre les composants électroniques par processus de **frittage** de poudre sous pression. Dans ce cadre, le matériau d'assemblage se présente sous forme de pâte liquide, constituée de particules sphériques de taille micrométrique ou nanométrique. Dès que la couche de pâte est déposée sur le substrat DBC, la puce vient se placer au-dessus de celle-ci de façon à compléter l'assemblage. L'application

du processus de frittage (Figure 3) permet ensuite de solidifier, compacter et densifier. Ceci est garanti par un traitement en température pouvant aller jusqu'à 300 °C combiné à l'application d'une pression d'intensité variable dépendant du matériau employé.

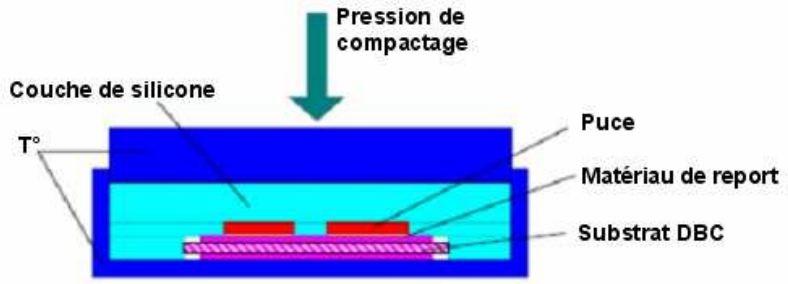


Figure 3 – Frittage [1]

La faible raideur du matériau de report permet de relâcher les contraintes mécaniques apparaissant lors du processus d'élaboration et de l'utilisation à cause de la différence des coefficients d'expansion thermique. Ceci permet de préserver les performances thermoélectriques de l'assemblage. En fait, l'état de sollicitation mécanique résultant de ce processus est plus faible qu'avec la technique par dépôt métallique. Par ailleurs, les températures de processus sont largement inférieures (<300°C) à celles de fusion des matériaux employés ce qui permet d'éviter la dégradation de la puce, généralement réalisée en silicium. Par rapport aux techniques précédentes, la zone de conduction électrique est maximisée car la surface d'assemblage est égale à celle de la puce.

Malheureusement un des problèmes majeurs de cette technologie est lié à la présence de pores résiduels dus à la méthode d'élaboration qui affecte la conductivité électrique et favorise l'amorçage des fissures en condition d'usage. Les effets mécaniques dus à l'évolution de la porosité du matériau de report au cours du temps sont assez compliqués à prévoir et très peu étudiés dans la littérature, ce qui demande une étude plus approfondie. Finalement, le coût de processus est élevé à cause de l'emploi de pâte normalement composée par des matériaux précieux (argent, or) et demandant un procédé de fabrication assez complexe.

Cette technique de report suscite un intérêt croissant de la part des industriels, notamment grâce à l'évolution des matériaux utilisés, réduisant de manière significative la température et les pressions de processus.

1.1.5 Choix de la technique de report

Le Tableau 1 [1] présente une comparaison des avantages et des inconvénients de toutes les technologies envisagées :

Technologie de report	Matériau de report	Avantages	Désavantages
Fils d'aluminium	Aluminium pur avec 1 % de silicone ou or	Flexibilité de montage Coût bas	Inductances parasites Faibles performances thermoélectriques Intégration réduite
Dépôt métallique	Ti,Ni,Cr,Cu, Ag,Mo,Au	Bonnes performances thermoélectriques	Coût élevé à cause des usinages de préparation Capacité parasite
Frittage	Pâte d'argent	Performances optimales Relaxation de contraintes résiduelles	Matériau de report cher Influence de la porosité
Couche d'époxy	Époxydique	Relaxation de contraintes résiduelles	Performances thermoélectriques limitées Emploi limité aux faibles températures

Tableau 1- Avantages et inconvénients des technologies étudiées [1]

L'analyse de toutes ces méthodes permet de souligner deux problèmes principaux :

1. les matériaux utilisés pour assembler les composants électroniques peuvent être les « points faibles » dans le dispositif électronique, à cause de leurs capacités thermiques et électroniques insuffisantes (wirebond et couche d'époxy).
2. les matériaux utilisés pour assembler les composants électroniques peuvent posséder d'excellentes propriétés thermiques et électroniques. Cependant, ceci peut entraîner l'apparition de contraintes thermiques dues à une grande différence entre les coefficients d'expansion thermique du métal déposé et des autres composants (dépôt métallique).

Afin de trouver le bon compromis entre toutes ces problématiques, l'ANR FIDEA a choisi le frittage de pâte d'argent, comme le principal candidat à remplacer les techniques de report au plomb. D'un point de vue thermoélectrique, le matériau fritté manifeste des performances excellentes en condition d'usage [2] et une dégradation très lente au cours du temps comme la Figure 4 le montre.

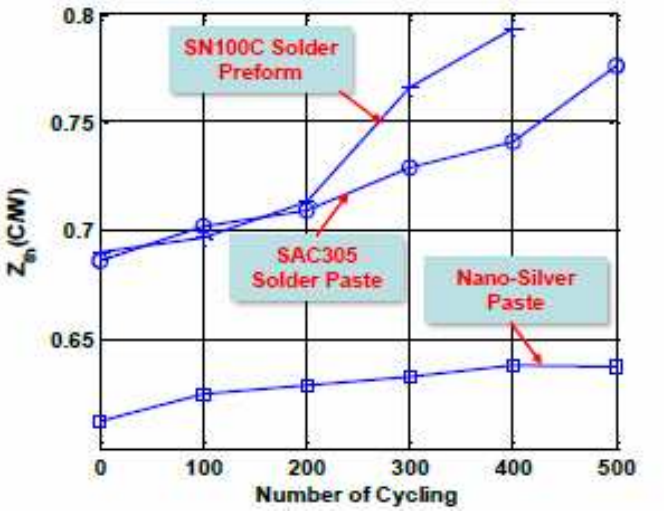


Figure 4 - Evolution de l'impédance thermique de pâte d'argent, SAC305 et SN100C [2]

Bien que le comportement thermoélectrique global de la pâte soit assez bien connu, très peu de choses sont connues sur les phénomènes locaux de distribution de la porosité ainsi que son évolution au cours du temps (vieillissement).

1.2 Frittage : aspects théoriques

Le frittage est un procédé de compaction d'une poudre d'un matériau en dessous de sa température de fusion. Le processus consiste à éliminer la porosité présente entre les particules de la poudre de départ, à assurer la croissance des particules et à former des liaisons robustes (cous) entre elles.

1.2.1 Etapes du processus

Cette méthode se divise en trois étapes différentes [3, 4]

- *1ère étape* : toutes les particules de poudre obtiennent une position stable en tournant et en glissant les unes par rapport aux autres avec ou sans charge appliquée. Pendant ce réarrangement, il y a une augmentation de la zone de contact entre les particules qui provoque la naissance du cou. La formation et la croissance du cou sont liées aux phénomènes de diffusion. Cette étape se termine lorsque le rayon du cou atteint la valeur de 40 à 50% du rayon des particules de poudre (en supposant que les rayons des particules soient tous égaux).

- *2ème étape* : la zone du cou continue à augmenter jusqu'à l'obtention d'une taille d'équilibre pour tous les pores (ceci est directement lié aux énergies d'interface). Lors de cette étape, la croissance des grains débute.
- *3ème étape* : il y a élimination des pores à l'intersection de plusieurs particules jusqu'à l'obtention de la densification souhaitée.

1.2.2 Mécanismes diffusifs du processus

Les mécanismes de frittage sont liés principalement à ceux de diffusion. Six types de mécanismes sont reportés dans le tableau suivant [1, 3, 4] :

Matériau	Mécanisme	Source	Destination	densification
Polycristallin	Diffusion par surface	Surface	Cou	Non
	Diffusion par réseau	Surface	Cou	Non
	Transport de vapeur	Surface	Cou	Non
	Diffusion par joints de grain	Joints de grain	Cou	Oui
	Diffusion par réseau	Joints de grain	Cou	Oui
	Diffusion par réseau	Dislocations	Cou	Oui
Amorphe	Flux visqueux	Non spécifié	Non spécifié	Oui

Tableau 2 - Mécanismes de diffusion dans le procédé de frittage

Dans ce tableau, les mécanismes provoquant ou non la densification sont clairement mis en évidence : la diffusion aux joints de grain et la diffusion aidée par les dislocations sont les mécanismes en mesure d'assurer la densification des particules de poudre pour les matériaux polycristallins. Pour obtenir une compacité maximale, il faut donc chercher à favoriser ces mécanismes de densification pendant les procédés de frittage.

Au début du frittage, le matériau n'est pas chimiquement homogène. La diffusion va donc s'activer et entraîner le processus de frittage. Ce processus se divise en trois étapes :

Lors de la première étape [5], seuls les mécanismes diffusifs s'amorcent dans la zone d'interface entre les particules de poudre. La Figure 5 montre la « localisation » des phénomènes diffusifs sur un ensemble de quatre particules en contact.

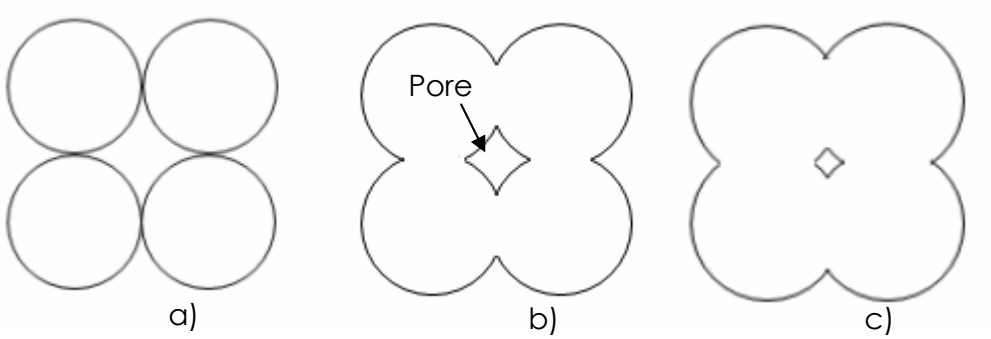


Figure 5 – 1ère étape du frittage

Dans cette figure deux zones principales sont observées :

- Zone de contact entre les particules (zone du cou),
- Zone vide entre les particules (pore).

Dans la première zone, la quantité d'énergie demandée pour l'amorçage des mécanismes diffusifs est beaucoup plus faible que celle nécessaire au niveau du pore. C'est pour cela que les phénomènes se concentrent à la surface de contact, et contrôlent la croissance. L'augmentation progressive du cou (Figure 5 b)- c)) entraîne une réduction de la taille du pore et, en même temps, de la quantité d'énergie demandée pour l'amorçage de la diffusion dans cette zone. Lorsque la taille du pore devient très petite, les joints entre les particules grandissent et la deuxième étape du frittage débute [5].

Les mécanismes de diffusion mis en jeu dans l'interface de contact des particules sont les suivants [6]:

1. Diffusion volumique depuis la zone du contact (identifié par une surface plate obtenue par compression) jusqu'à la zone du cou.
2. Diffusion volumique depuis les surfaces courbes proches de la zone du contact jusqu'à la zone du cou.
3. Diffusion par joints de grains par la surface du contact.

Le deuxième mécanisme se vérifie lorsqu'il n'y a pas une surface de contact très grande et lorsque les particules sont plus petites. Il y a donc une réduction de courbure de la surface proche du cou. Cette réduction de courbure favorise les mécanismes de diffusion. Les autres mécanismes se vérifient quand il y a une surface de contact assez ample pour assurer la diffusion jusqu'à la zone du cou (obtenue avec compression des particules). La Figure 6 explique les parcours diffusifs par les mécanismes A et B :

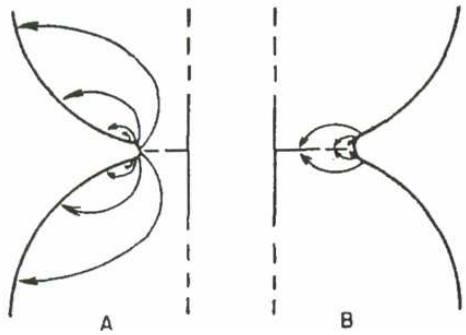


Figure 6 - (A) Parcours diffusif des lacunes par surfaces courbes (B) Parcours diffusif des lacunes par surface de contact [6]

Pendant l'étape intermédiaire, les grains de poudre croissent de plus en plus et les canaux entre les particules de poudre subissent une réduction graduelle jusqu'à leur fermeture [5]. La Figure 7 montre une micrographie caractéristique de cette étape :

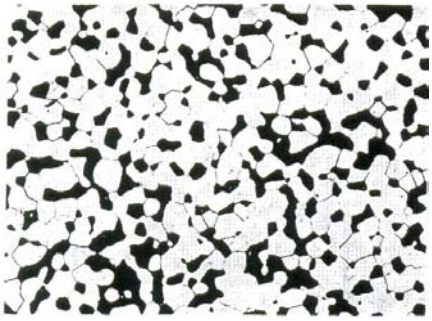


Figure 7 – Photo micrographique de la 2ème étape [5]

Pendant la troisième étape, il y a uniquement la disparition des pores résiduels à l'intersection entre les joints et les particules provenant des zones de contact différentes. Les figures suivantes montrent les deux étapes finales possibles.

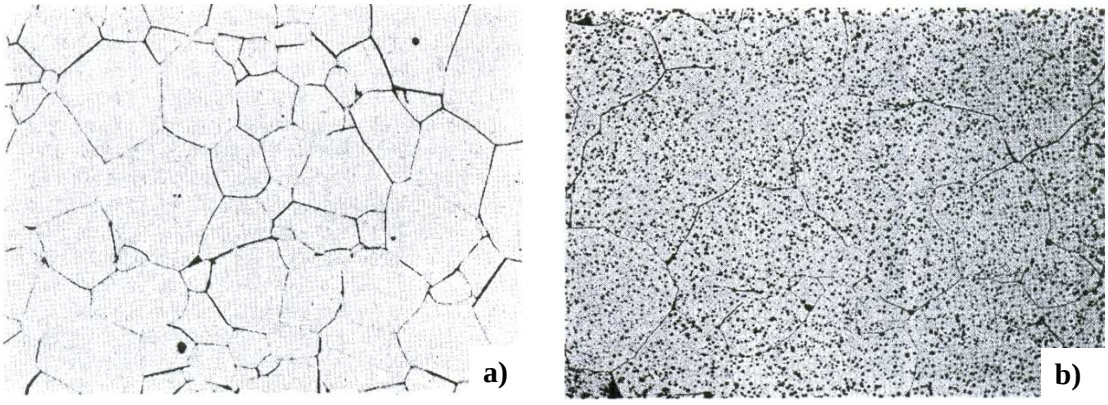


Figure 8 – Etape finale a) Les pores ont complètement disparu ; b) Porosité résiduelle [5]

Sur la Figure 8-a, tous les pores ont disparu, contrairement à la Figure 8 b. Dans le deuxième cas, les grains sont plus gros et la probabilité de présence rémanente de pores est plus élevée. Dans ce cas, l'étape finale est capable d'assurer la disparition des pores proches des coins des joints entre particules. Il est possible d'éviter le second cas en employant des particules de poudre très petites. Il faudra donc utiliser une poudre fine au départ pour obtenir une bonne densification et donc la disparition des pores dans le matériau. Malheureusement le coût de ce matériau augmente au fur et à mesure que la taille moyenne des pores diminue.
La Figure 9 montre les étapes liées au frittage :

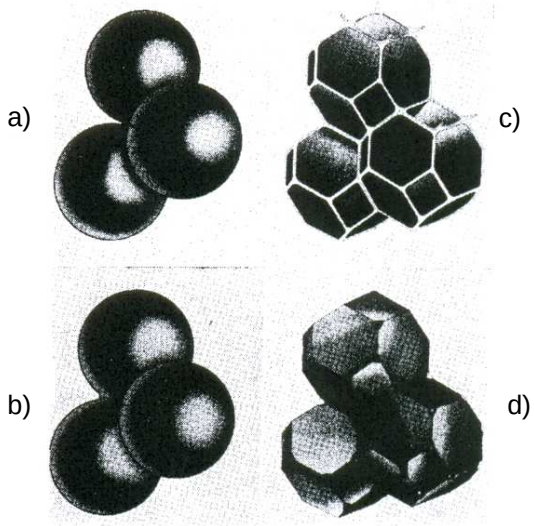


Figure 9 – Etapes du frittage : a) première étape – b) fin première Etape (apparition du cou) c)- deuxième étape d) étape finale [5]

Dans l'ANNEXE A sont montrés des modèles mathématiques utilisés pour l'étude des différentes étapes de frittage montrées jusqu'à présent.

1.3 Démarche industrielle du procédé de frittage

1.3.1 Problèmes liés au processus

Dans ce paragraphe, nous décrirons le frittage utilisant des particules de poudre de taille micrométrique. En effet, puisque les mécanismes de diffusion engendrant le maximum de densification, sont ceux qui exploitent les joints de grain et les dislocations comme parcours diffusifs, pour assurer ces mécanismes, il est nécessaire de réduire la taille des particules. Le nombre de joints augmente alors, et à volume égal, la surface de contact entre les particules

augmente. De cette façon, il est possible d'améliorer le degré de densification et de réduire la température de frittage, grâce à l'augmentation de l'énergie de surface.

Pendant la préparation de la poudre, il faudra éviter les agglomérations et agrégations [7]. En effet, à cause de la taille très réduite de la poudre, il existe deux configurations pour lesquelles les particules s'attirent entre elles. L'amplitude des charges d'attraction a une influence importante concernant le type de configuration obtenue :

- Lorsque la charge d'attraction est de type Van Der Walls, on obtient un agglomérat de particules, dans lequel les liaisons sont faibles.
- Lorsque la charge d'attraction est de type métallique, on obtient une agrégation de particules avec une zone de contact très résistante (naissance du cou).

Les Figure 10 a) et b) montrent la différence entre ces deux types de configuration :

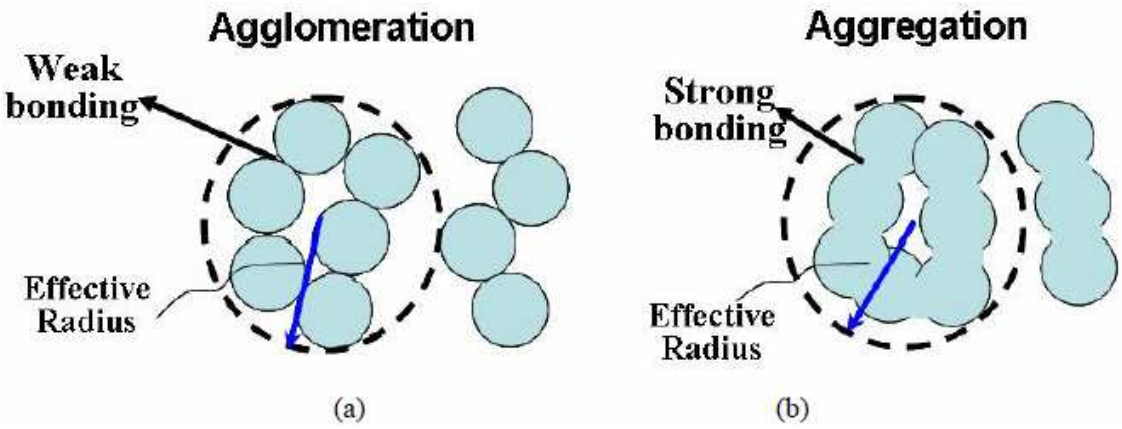


Figure 10 - a) Agglomération des particules - b) Agrégation des particules [1]

Pendant la préparation de la poudre, il faudra donc éviter la naissance d'agglomérats et surtout celle d'agrégats, car dans le cas contraire, il ne sera plus possible de réarranger les particules de départ. En effet, ces configurations empêchent de réduire le degré de densification dans le matériau fritté.

Une deuxième question est liée aux températures de diffusion. En effet, les mécanismes diffusifs n'apportant pas de densification s'activent lorsque les valeurs de température sont faibles, contrairement aux mécanismes avec densification [8]. Durant le processus de frittage, il faudra donc faire particulièrement attention à la vitesse de chauffage, en tâchant de réduire au maximum le temps de transition par les basses températures. De cette façon, il sera possible d'éviter les mécanismes sans densification. La Figure 11 montre différents résultats de densification :

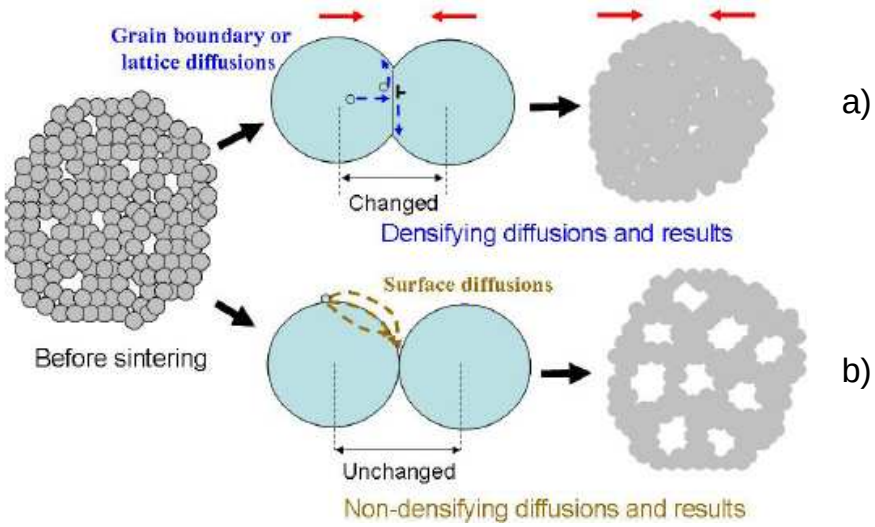


Figure 11 - a) Absence d'agrégations et d'agglomérations de départ + présence des mécanismes diffusifs avec densification – b) Présence d'agrégations et d'agglomérations de départ + présence des mécanismes diffusifs sans densification [1]

1.3.2 Composition chimique de la pâte

La préparation de la poudre est réalisée en utilisant des composants organiques afin d'éviter les agglomérats/agrégations [9, 10] :

- Dispersant,
- Binder liant,
- Diluant (thinner).

Le dispersant a une fonction acide polaire d'un côté et une chaîne hydro-carbonée de l'autre côté : de cette façon, l'acide a la possibilité de s'agripper à la particule et de l'autre côté, la chaîne hydro-carbonée, en tournant autour de la particule, réussit à prévenir la naissance d'agglomérations et d'agrégats [11].

Le binder est un composant avec longues chaînes hydro-carbonées, qui permet de maintenir les particules dispersées en prévenant la naissance de fissures pendant le chauffage du processus de frittage.

Le diluant est un composant avec des chaînes hydro-carbonées courtes, utilisées pour maîtriser la viscosité de la pâte frittée. Dans les figures suivantes, il est possible de voir les fonctions des composants organiques et les étapes pour réaliser la pâte à braser :

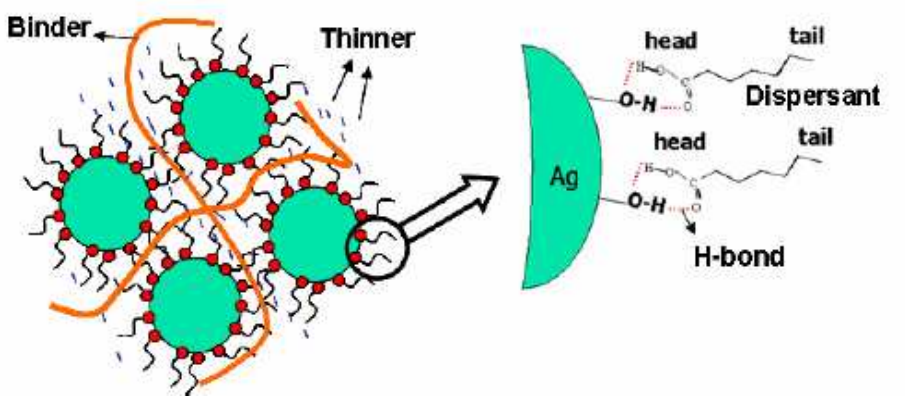


Figure 12 – Fonctions des dispersants, binders et thinners [1]

Figure 13 - Etapes de préparation de la pâte frittée [1]

1.3.3 Procédure de report – pâte d'argent

La fabrication de pièces frittées se divise en deux étapes principales :

- Dégazage des solvants chimiques employés dans la pâte (dispersant, binder, thinner).
- Solidification et compactage.

1.3.3.1 Dégazage

Au cours de la première étape, tous les composants organiques s'évaporent sous l'effet d'un chauffage thermique caractérisé par de faibles vitesses de montée. Ce choix vise à réduire les contraintes thermiques qui peuvent entraîner la naissance de fissures dans le matériau. Pour comprendre de quelle façon la vitesse de chauffage affecte la microstructure de la pâte lors du dégazage, deux profils de température différents sont envisagés [12]:

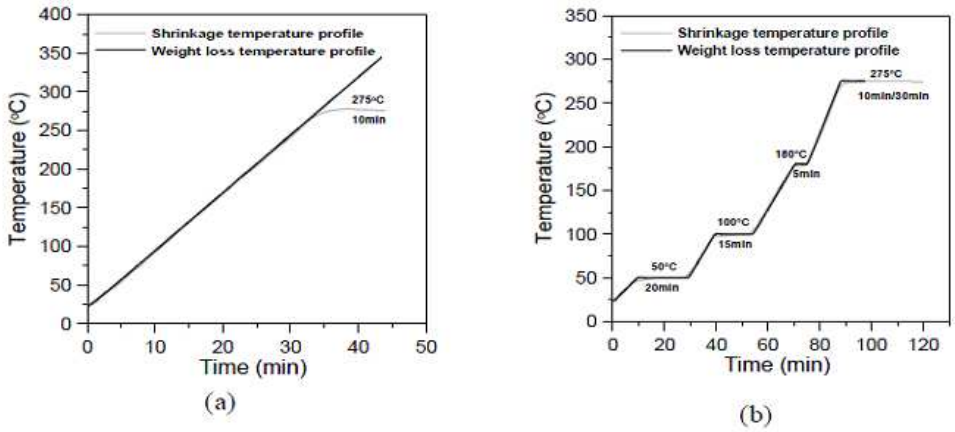


Figure 14 - a) Chauffage rapide, b) Chauffage lent divisé par étapes [12]

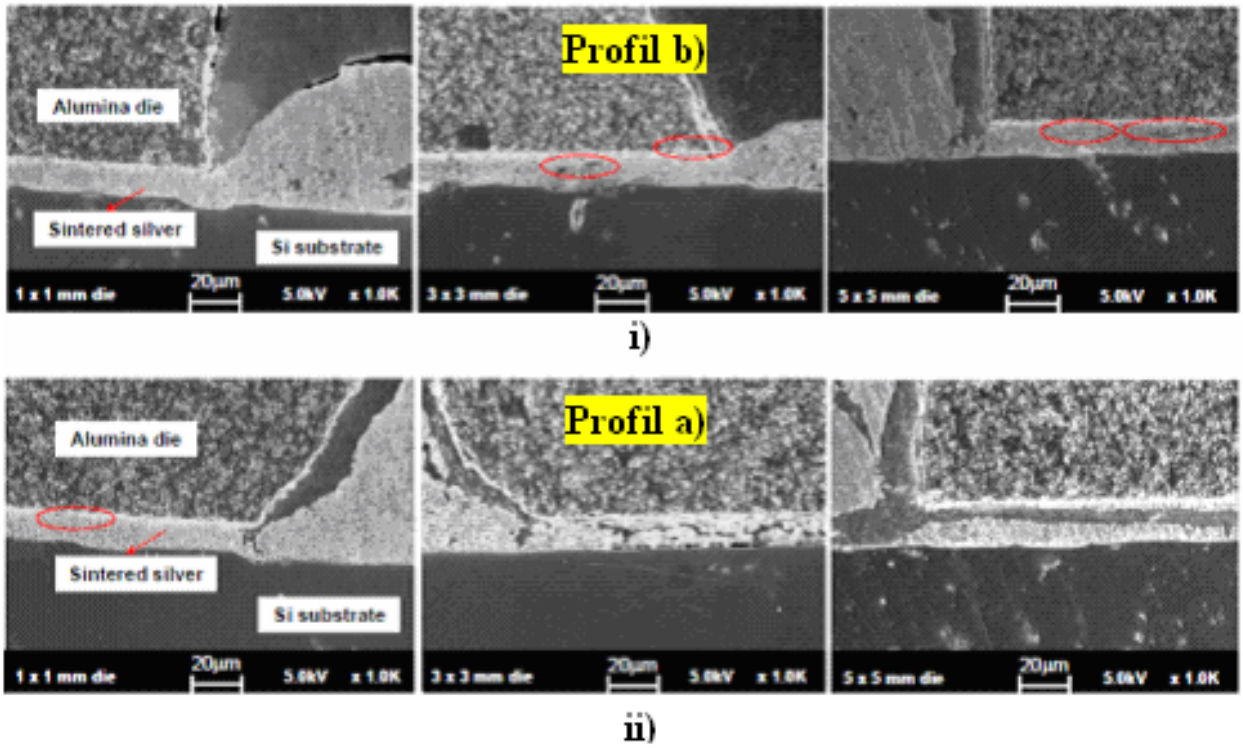


Figure 15 – Micrographies au MEB d'échantillons Silicium-Ag-Silicium dégazés avec le profil a) et b) [12]

La présence de fissures de grande taille illustrée par la Figure 15 a) souligne l'évolution microstructurale du matériau au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente : plus la vitesse augmente, plus la microstructure présente de larges porosités. Ceci peut être justifié du point de vue physique en envisageant les mécanismes d'évaporation lors du processus de dégazage. Ces mécanismes sont en effet liés à deux types de diffusion (Figure 16) :

- Diffusion interne au matériau,
- Diffusion à l'interface matériau-air.

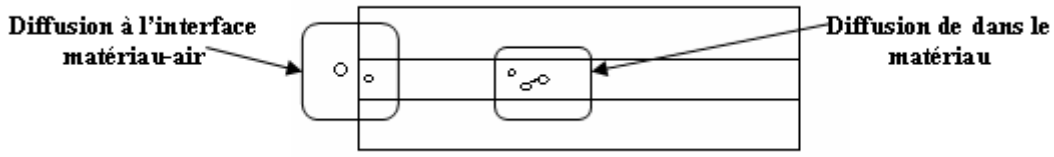


Figure 16 - Différents mécanismes de diffusion lors du dégazage

Notamment l'évaporation des solvants près du bord entraîne un retrait de matériau, provoquant l'amorçage de fissures. La figure suivante souligne bien cet aspect :

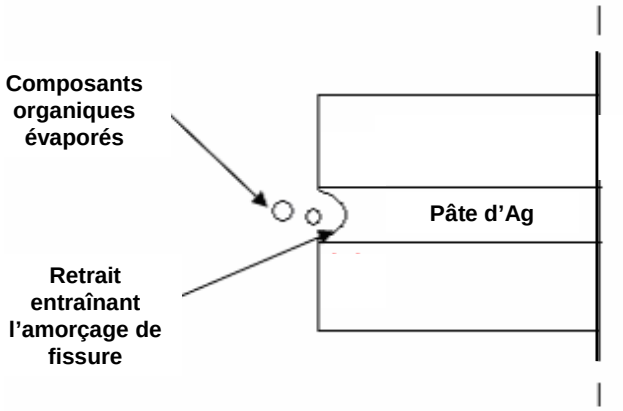


Figure 17 - Contrainte de traction au bord de l'échantillon

En conclusion, l'optimisation de la procédure de dégazage des solvants nécessite une bonne maîtrise de la température et de la vitesse de montée de façon à assurer un chauffage très doux.

1.3.3.2 Solidification et compactage

La démarche du frittage requiert, par contre, un chauffage rapide afin de garantir les mécanismes de diffusion densifiant (tableau 2) et limiter ainsi la présence de porosités dans le matériau, en faisant particulièrement attention aux contraintes thermiques.
Une pression externe appliquée sur les joints à fritter améliore le degré de densification de la pâte tels que le décrit la figure suivante :

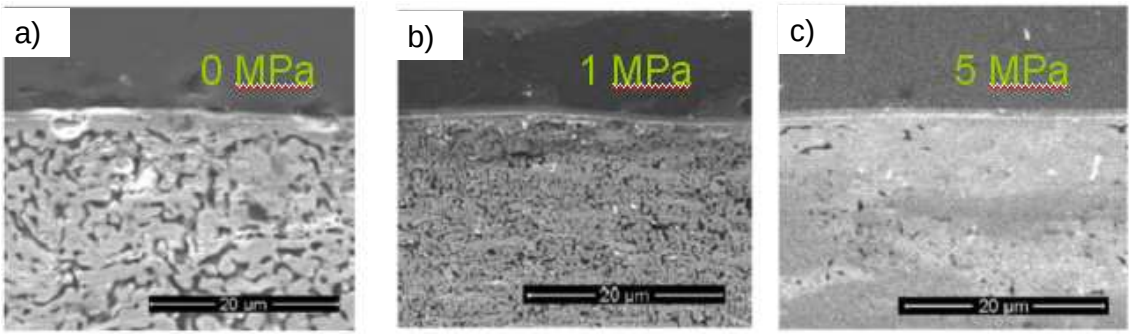


Figure 18 - MEB - Densification de la pâte à l'aide d'une pression externe de a) 0 MPa, b) 1 MPa, c) 5 MPa [13]

La valeur de pression à choisir dépend fortement de la taille de la poudre employée dans la pâte et de la température de frittage. Les valeurs apparaissant dans la Figure 18 font référence à la nano poudre et à une température de frittage d'environ 275 °C.

Finalement, la Figure 19 montre un profil de température typique employé lors des processus de dégazage et frittage (exemple pour une nano poudre d'argent) :

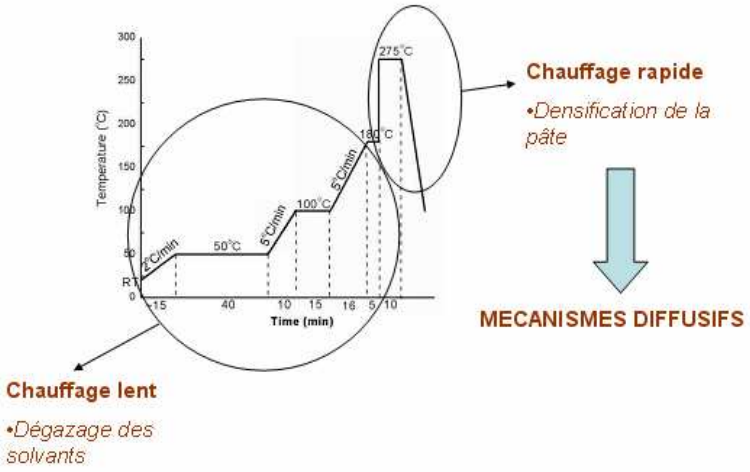


Figure 19 - Profil de température employé pour le dégazage/ frittage de la pâte [14]

1.4 Propriétés mécaniques de la pâte

Dans ce chapitre, nous allons aborder les résultats obtenus sur le matériau fritté et les techniques utilisées expérimentalement dans la littérature. Les caractéristiques des matériaux prises en compte sont :

- Les propriétés élastiques,
- La dureté

- La résistance en cisaillement
- La contrainte à rupture

Une étude a déjà été menée sur la nano pâte d'argent afin de déterminer ses caractéristiques mécaniques [1]. Le but a été atteint par la conception d'éprouvettes massives d'épaisseur importante permettant la réalisation d'essais mécaniques contrôlés. Leur préparation a été menée en employant un moule de matériau polymérique dans lequel la pâte est directement déposée. Après ce dépôt, la pâte est frittée ce qui la porte à une épaisseur finale de 100 µm. Cette opération est répétée quatre fois pour obtenir des éprouvettes empilées d'épaisseur suffisante pour mener l'étude des propriétés. Finalement, le démoulage se fait en utilisant une solution HCl très diluée et des vibrations ultrasonores. Tout de suite après, le matériau fritté est coupé en échantillons plus petits. Des tests de traction sont effectués pour déterminer les caractéristiques mécaniques de la nano pâte. Cette démarche d'élaboration garantit une adhésion parfaite entre les différentes couches empilées mais peut induire au même temps des non homogénéités à cause de l'application répétée du frittage. Etant donné les empilements successifs, les différents dépôts subissent un nombre de traitements en température différents l'un de l'autre susceptibles d'entraîner une évolution différente de leur microstructure.
Les courbes de traction liées à ces échantillons [1] donnent des valeurs du module de Young proches de 9 GPa et celles de contrainte à rupture et de la limite d'élasticité sont toutes les deux proches de 43 MPa. La faible valeur de ces données est liée à la porosité résiduelle présente dans le matériau fritté (donc plus fragile). Néanmoins, aucune mesure de la porosité n'a été faite, ce qui empêche de lier les résultats obtenus à la densité du matériau de report.

D'autres auteurs [15] ont adopté le même protocole de préparation d'éprouvettes et étudié le comportement du module en fonction de la température Figure 20.

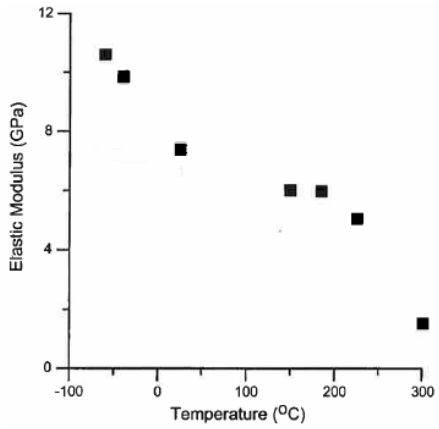


Figure 20 - Module de la nano pâte en fonction de la température [15]

Elle montre que, dans la gamme de température envisagée, la valeur de module chute de 12 à 2 GPa. D'autres auteurs [16] ont analysé le comportement élastique du matériau à travers l'étude du module d'indentation (Figure 21 a) ainsi que la limite d'élasticité (Figure 21b).

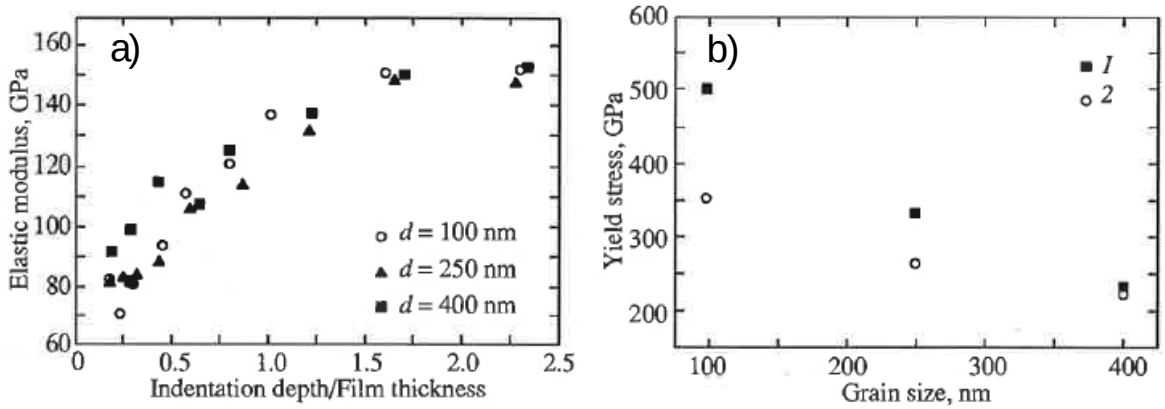


Figure 21 - a) Module d'indentation en fonction de la profondeur de l'empreinte b) Limite d'élasticité en fonction de la taille de grain pour :*1)* valeurs expérimentales et *2)* valeurs calculées avec le modèle de Nix-Freund[16]

La première figure montre l'évolution du module d'indentation en fonction de la profondeur de l'empreinte : le module d'indentation augmente jusqu'à saturation vers 150 GPa. Il faut bien souligner que le module d'indentation, déterminé localement, est très différent du module d'élasticité macroscopique issu des essais classiques (i.e. traction). La Figure 21b montre les valeurs de la limite d'élasticité, déterminées expérimentalement (1) ainsi que par application du modèle de Nix-Freund, en fonction de la taille de grains. Ces résultats se placent dans une gamme de valeurs importantes comprises entre 200 et 500 GPa, ce qui semble très surprenant en considérant les autres résultats reportés dans la littérature pour des systèmes équivalents.

Greer [17] a abordé l'analyse de la dureté du matériau de report ainsi que son module d'indentation en fonction de l'épaisseur de la couche de nano pâte employée, ce qui est montré Figure 22.

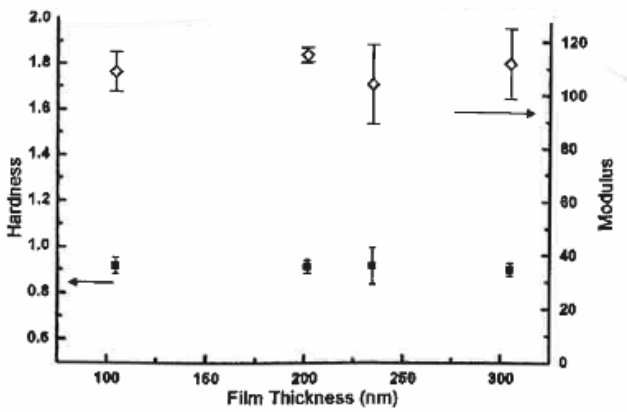


Figure 22 - Dureté et module d'indentation en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent [17]

Ces propriétés sont très peu affectées par l'épaisseur de la couche et le module d'indentation présente une valeur comprise entre 100 et 120 GPa.

Le test classiquement employé pour la détermination de la résistance en cisaillement est connu comme « shear test ». Dans cet essai, un joint constitué par deux types de matériaux (cuivre-argent) est installé sur un porte-objet et mis en contact avec un couteau mobile. Normalement, le point de contact est fixé au milieu du matériau de report afin de favoriser sa rupture plutôt qu'à l'interface avec le substrat. En maîtrisant la vitesse de déplacement du couteau, il est aisé de déterminer la valeur de la résistance en cisaillement. Les résultats présents dans la littérature concernent, dans la plupart des cas, la nano pâte et ils montrent souvent l'évolution de la contrainte en fonction des deux paramètres de pilotage du frittage : temps et pression.

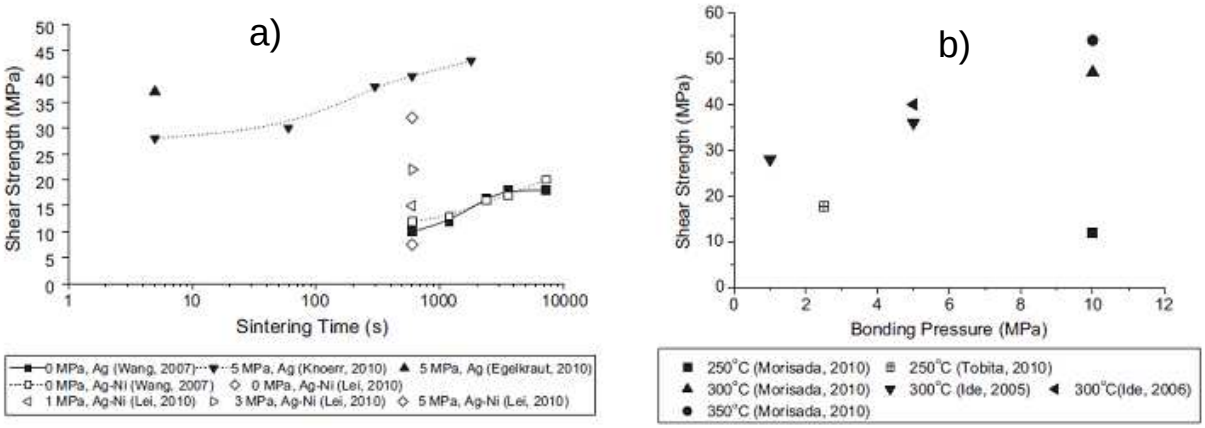


Figure 23 - a) Influence du temps - b) Influence de la pression [18]

La Figure 23 montre clairement comment la contrainte de cisaillement croît au fur et à mesure que le temps et la pression de frittage augmentent, ce qui est dû à une meilleure densification de la pâte [18].

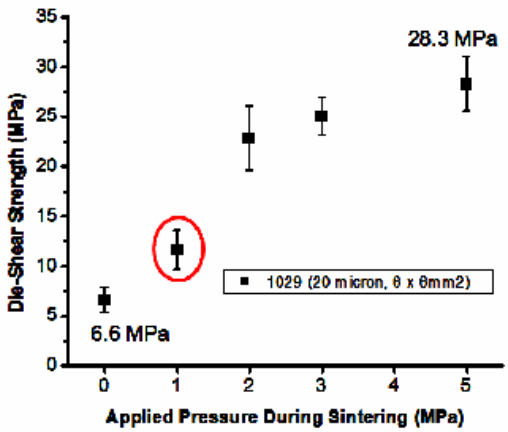


Figure 24 - Résistance au cisaillement par rapport à différentes pressions de frittage [19]

L'étude de l'influence des paramètres du processus de frittage sur les propriétés du matériau de report a été abordée par différents auteurs. La Figure 24 montre les résultats de résistance au cisaillement obtenus sur un autre type de pâte d'argent nanométrique [19] à différentes pressions. Bien que l'évolution de cette grandeur soit comparable à celle montrée Figure 23 b), les valeurs de résistance au cisaillement sont différentes car obtenues avec d'autres conditions. La comparaison montrée Figure 25 témoigne de cet aspect.

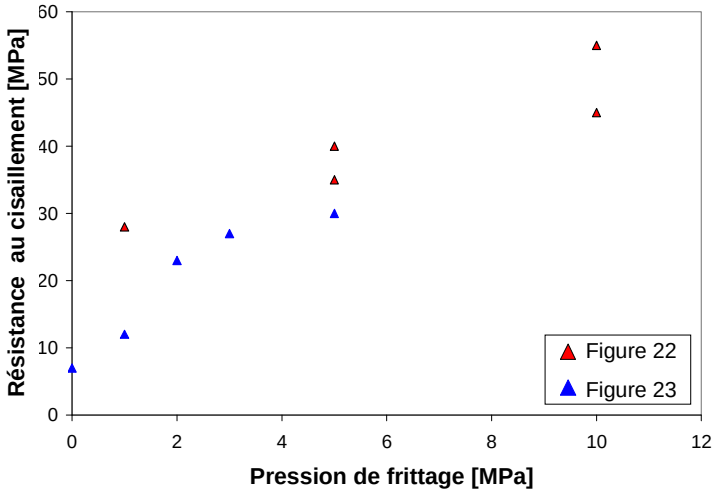


Figure 25 - Comparaison des résultats

Ceci est dû au type de pâte choisie, à la machine employée pour le processus et aux paramètres de pilotage choisis pour le processus.

Des tests de traction ont été menés sur la nano pâte par Hirose et al. [20] afin de pouvoir étudier la contrainte à rupture en fonction des différents paramètres de frittage.

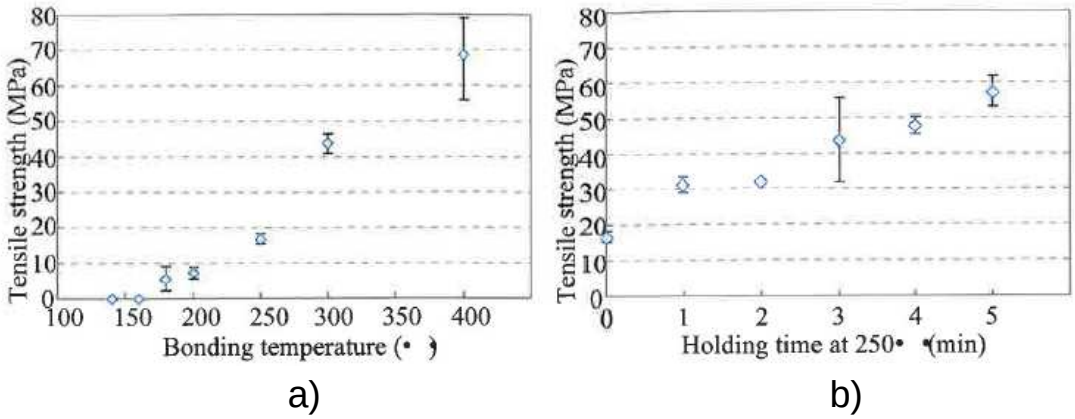


Figure 26 – a) Contrainte à rupture en fonction de la température de frittage et b) Contrainte à rupture en fonction du temps de maintien à la température de frittage [20]

La Figure 26a montre une évolution de la contrainte à rupture en fonction de la température de frittage, avec des valeurs augmentant sensiblement jusqu'à arriver à 70 MPa. Dans la Figure 26b, l'influence du temps de maintien à la température de frittage sur la contrainte à rupture montre une augmentation de cette propriété jusqu'à 60 Mpa.

Bai G. [21] a déterminé la courbe contrainte déformation sur des échantillons réalisés en nano pâte d'argent, ce qui est montré dans la Figure 27 :

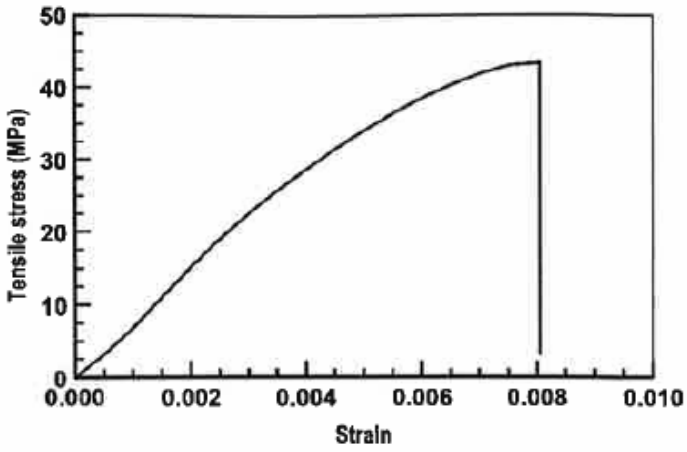


Figure 27 - Courbe contrainte déformation[21]

Dans ce cas, la valeur de la contrainte à rupture a été obtenue par extrapolation de la courbe pour une valeur de 45 MPa.

En conclusion, les résultats montrés semblent être assez différents entre eux, ce qui peut être lié à la composition de la pâte ainsi qu'aux paramètres du processus.

L'effet de densification de la pâte après frittage a été observé sur des faciès de rupture d'éprouvettes tricouche de type silicium – argent – silicium, employées en shear test. Après frittage, ce phénomène s'accompagne d'un retrait du matériau de 40 % en volume [12]. La Figure 28 présente l'évolution de la microstructure du matériau obtenue par application de paliers de différentes durées dans la gamme 260°C - 275°C. Un effet de densification de la pâte dû à une quantité de pores moindre ainsi qu'à un grossissement de pores a été observé. Finalement, un palier de 15 minutes à 275 °C semble suffisant à assurer une densification complète de la pâte, étant donné une différence négligeable entre la Figure 28 d) et la Figure 28 e) en termes d'évolution microstructurale.

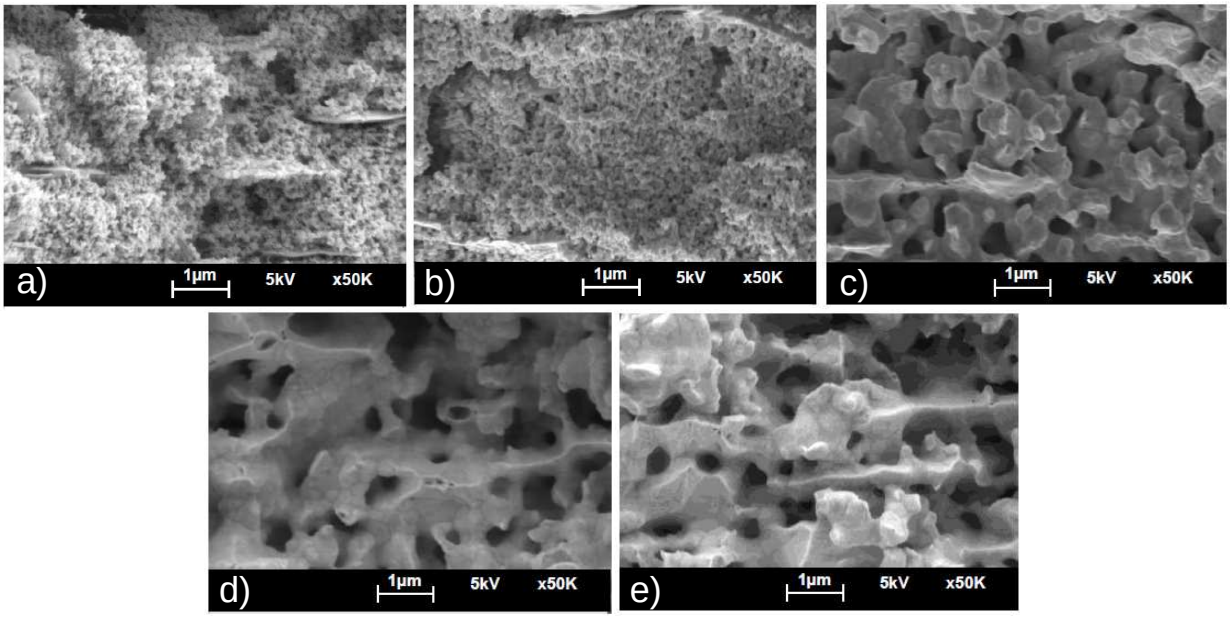


Figure 28 - Faciès de rupture joint tricouche silicium-argent- silicium après frittage à : a) 260°C, b) 275°C, c) 275°C 4 min, d) 275°C 15 min, e) 275°C 20 min [12]

1.5 Vieillissement des matériaux de report

Généralement, le vieillissement en température induit des changements microstructuraux qui jouent un rôle fondamental sur le comportement mécanique du matériau. Les étapes à poursuivre pour la prise en compte de cet aspect dans l'étude du matériau de report sont :

- Caractériser les différents types de composants intermétalliques qui apparaissent lors du vieillissement de la brasure.
- Evaluer l'influence du type de traitement de vieillissement sur l'évolution de la microstructure du matériau.

1.5.1 Phases intermétalliques

La caractérisation des composés intermétalliques, lors du vieillissement, est très liée au type de matériaux qui sont employés pour l'assemblage des échantillons. Dans le travail de Kaabi et al.[22] une pâte à braser est obtenue en mélangeant des particules de poudre d'alliage Sn-4Ag-0.5Cu avec un matériau réfractaire tel que Mo ou SiC (MLCTE). En soumettant l'échantillon à un palier de 200°C durant 24 heures, le cuivre (Cu) et l'étain (Sn) diffusent l'un dans l'autre pour former un composé Sn_5Cu_6 à l'interface Cu-Sn. Tout de suite après, un nouveau composé Cu_3Sn apparaît à l'interface Cu - Sn_5Cu_6. La Figure 29 souligne la différence microstructurale des échantillons, avant et après vieillissement :

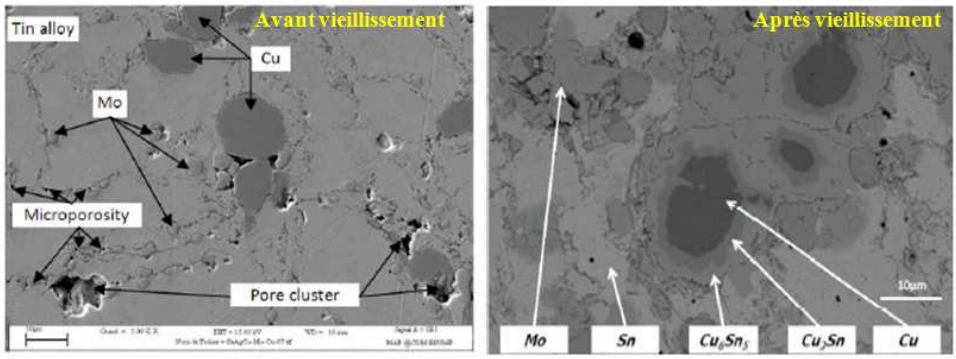


Figure 29 - Micrographies MEB de SnAgCu-Mo-Cu avant et après vieillissement [22]

Pang et al. [23] ont mené des essais de vieillissement, en envisageant une brasure obtenue par mélange des particules de poudre d'un alliage 63Sn/37Pb. L'échantillon exploité dans le plan de test est obtenu en frittant une petite bille de brasure de 0.5 mm de diamètre entre deux couches en cuivre (12x3x0.5 mm^3). La Figure 30 montre l'éprouvette employée :

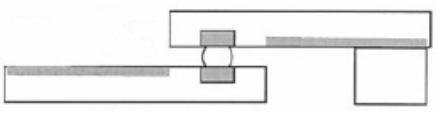


Figure 30 - Choix de l'échantillon [23]

Différents niveaux de vieillissement sont atteints dans les échantillons en appliquant les traitements thermiques suivants :

- 500 cycles avec Tmax = 125°C et Tmin = -40°C
- 1000 cycles avec Tmax = 125°C et Tmin = -40°C
- 2000 cycles avec Tmax = 125°C et Tmin = -40°C

La Figure 31 montre l'évolution de la microstructure du joint depuis 0 jusqu'à 2000 cycles de température.

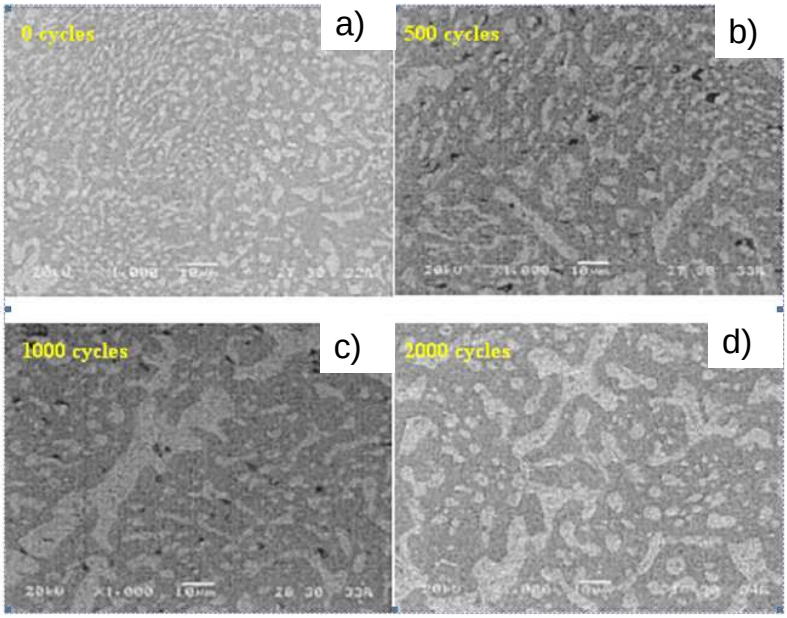


Figure 31 - Micrographies MEB de l'échantillon après a) 0 cycle, b) 500 cycles, c) 1000 cycles, d) 2000 cycles [23]

En comparant ces images, il apparaît qu'au cours des cycles, le matériau devient de plus en plus hétérogène. Ceci peut être expliqué en analysant le type de composants intermétalliques qui se développent pendant le vieillissement. A partir de 500 cycles, deux phénomènes peuvent être observés :

- Croissance des composants intermétalliques obtenus par liaisons Sn-Cu.
- Changement de la matrice Sn-Pb à cause de la déperdition de l'étain qui s'est joint au cuivre.

Au fur et à mesure que les cycles augmentent, ces deux effets deviennent de plus en plus marqués. En envisageant la zone d'interface entre la plaque de cuivre et la bille de brasure, une couche avec une concentration très élevée de composants intermétalliques apparait, suivie par une couche de matrice très riche en plomb.

1.5.2 Type de vieillissement

Pour évaluer l'influence du vieillissement sur l'argent utilisé pour les assemblages électroniques, Dutta et al. [24] ont mené des essais sur des échantillons constitués par une bille de brasure de 100 µm joignant deux couches de cuivre. Le matériau employé pour l'assemblage est un alliage Sn-4Ag-0.5Cu. Les éprouvettes sont soumises aux traitements suivants :

Type de traitement	**Tmax [K]**	**Tmin[K]**	**Temps de maintenance [h]**	**Vitesse de montée/descente [K/s]**	**Temps total de l'essai**
Isotherme	423	423	500	-	500 h
Cyclique	433	208	1/6	0.7	250 h=1500 cycles

Tableau 3 - Traitements de vieillissement choisis pour les essais

Sur les images MEB suivantes, on observe l'apparition des phases Ag_3Sn qui croissent au fur et à mesure que les conditions de vieillissement deviennent plus sévères. Par ailleurs la Figure 32 c) montre que la taille des phases intermétalliques est beaucoup plus importante que dans les deux autres cas. Cela signifie que le vieillissement cyclique affecte de façon plus sévère les changements microstructuraux de la brasure.

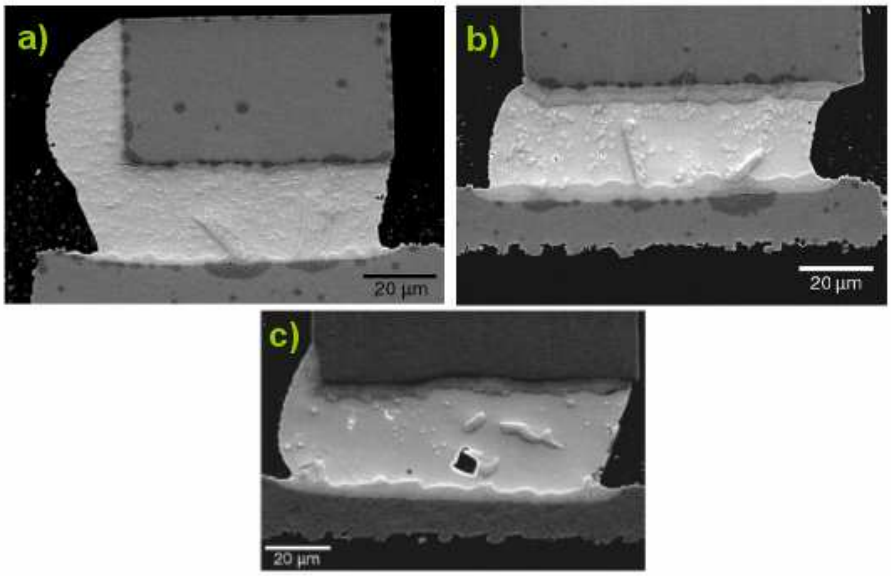


Figure 32 - Micrographies au MEB d'un échantillon a) sans vieillissement, b) après 500h de vieillissement isotherme à 423K, c) après 1500 cycles entre 208-433 K [24]

Dans le cadre des essais expérimentaux, deux types de traitements de vieillissement sont utilisés :

- Isotherme
- Cyclique

Kaabi et al. [22] ont observé (Figure 29) que les phases qui apparaissent lors du vieillissement ont des raideurs et des fragilités plus élevées que celles de l'étain pur. Ces phases dégradent donc sévèrement les conditions de vie en fatigue de la brasure. Par ailleurs, ils ont montré que le traitement cyclique de vieillissement entraîne un processus de changement microstructural plus rapide que l'isotherme. Cela signifie que les cycles de température affectent plus les propriétés mécaniques du matériau employé pour l'assemblage.

Pang et al. [23] ont étudié l'effet du traitement cyclique sur les propriétés en cisaillement d'échantillons tel que celui montré Figure 30. Le montage montré Figure 33 est utilisé pour mener des essais où les échantillons sont soumis à un état de charge uni-axial.

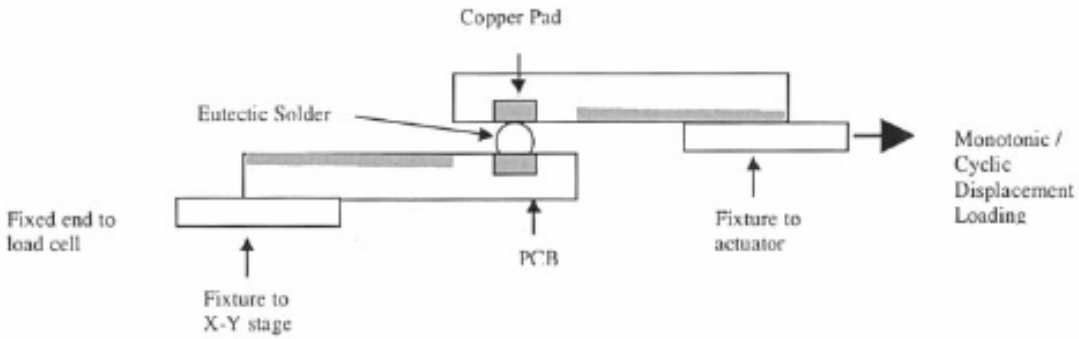


Figure 33 - MTS Tytron system employé pour le test de cisaillement et de fatigue [23]

La vitesse de déplacement durant le test de cisaillement est bien contrôlé. Le vieillissement appliqué varie entre -40 et 125 °C pour une durée totale de 56 minutes et une vitesse de montée/ descente de 12.7°C/min. Le palier à 125 °C est de 15 minutes [23].

La Figure 34 montre l'évolution de la charge de cisaillement moyenne en fonction de la vitesse de déplacement :

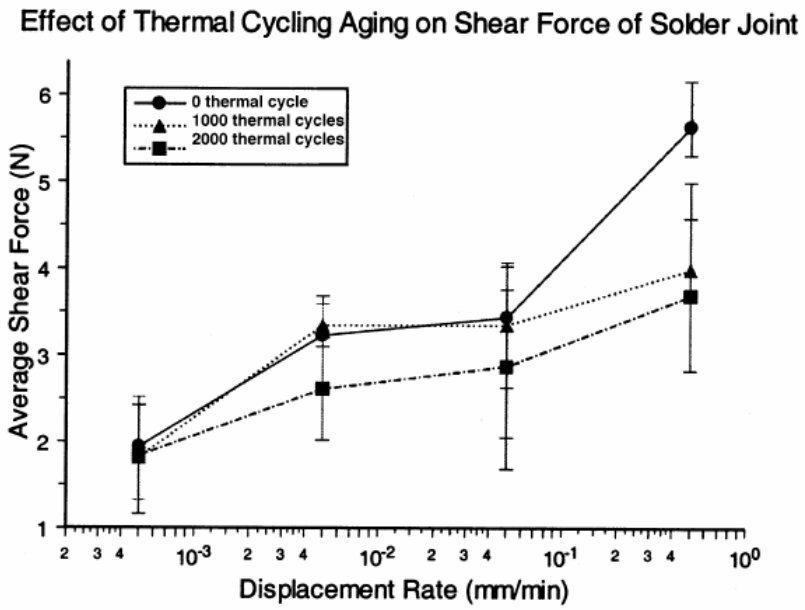


Figure 34 - Evolution de la charge de cisaillement moyenne en fonction de la vitesse de déformation – Influence du vieillissement [23]

La Figure 34 montre deux aspects importants :

- Des valeurs faibles de vitesse de déplacement dégradent les propriétés en cisaillement du matériau.
- Au fur et à mesure que le traitement de vieillissement devient plus sévère, les propriétés en cisaillement tendent à se dégrader de plus en plus.

Ainsi, ce paragraphe souligne bien l'importance de corréler les changements microstructuraux induits par le vieillissement aux propriétés mécaniques du matériau de report.

Bilan

Dans ce chapitre, différentes techniques de report de puce, candidates à remplacer les technologies basées sur le plomb, ont été présentées en insistant sur les avantages et inconvénients pour chacune d'elles. En particulier nous pouvons nous focaliser sur le processus de frittage, assurant de bonnes performances électriques et une grande fiabilité, au cours du temps. Ce travail, proposé dans le cadre de l'ANR Fidea, sera donc concentré sur cet aspect. Pour cela, nous avons décrit les stades principaux du processus et les mécanismes diffusifs maîtrisant la densification de particules. Ensuite la démarche industrielle liée au frittage a été analysée à partir de la connaissance de la composition chimique de la pâte d'argent. Ceci a permis de concevoir le traitement en température montré Figure 19 où la série de paliers montant jusqu'à 180°C représente le stade de dégazage alors que le palier à 275°C représente la phase de solidification et compactage. Ce type de traitement est celui le plus employé au sein de l'industrie électronique.

Bien que cette technique garantisse de bonnes performances électroniques, d'un point de vue mécanique, l'incertitude règne sur ce qu'il se passe au cours du temps en utilisation réelle. Comme le matériau fritté présente potentiellement un taux de porosité non négligeable, comment le comportement mécanique local dû à la présence de pores peut-il affecter la vie des assemblages électroniques ? Par ailleurs, les changements microstructuraux se manifestant au cours du temps en fonction du paramètre température en particulier peuvent jouer un rôle fondamental sur la fiabilité mécanique du matériau. Ainsi, dans la partie finale du chapitre sont présentés des résultats inspirant une démarche expérimentale potentielle pour l'étude mécanique du matériau de report. Les propriétés de la pâte d'argent sont d'abord montrées en prenant en compte tous les effets composites de l'assemblage, sans envisager l'influence de la porosité. Bien que ces aspects ne soient pas directement liés aux besoins de l'ANR, cette partie nous aidera à définir les lignes guides pour réaliser une stratégie de caractérisation. Tout d'abord, le matériau de report isolé du reste de l'assemblage sera étudié et la technique d'empilement pour la réalisation des échantillons massifs sera adoptée en modifiant le processus de frittage classique. Ensuite, pour bien analyser l'influence de la porosité, des éprouvettes présentant des valeurs de densité très différentes les unes des autres seront préparées. Cet objectif sera obtenu en maîtrisant la valeur de pression de frittage.

Finalement, l'effet du vieillissement sera étudié à partir de la corrélation entre changements microstructuraux (évolution de la porosité, phases intermétalliques) et propriétés mécaniques.

Chapitre 2 – Matériau : élaboration et caractérisation

Chapitre 2- Matériau : élaboration et caractérisation

Introduction

Le but principal de cette thèse est de caractériser le matériau de report d'un point de vue mécanique, ce qui demande l'utilisation de moyens expérimentaux tels que machine de traction ou méthode résonante. L'emploi de ces appareillages permet de quantifier les propriétés du matériau d'autant mieux que la forme de l'échantillon et de la sollicitation sont simplifiées. Dans le cas réel, le matériau de report se présente sous forme de couche mince (de l'ordre de 30 µm) joignant le substrat en cuivre à la puce. Dans ces conditions, il n'est pas possible de mener une caractérisation mécanique fine et intrinsèque au matériau de report, étant donnée l'épaisseur de la couche trop faible ainsi que les effets composites dus à la présence d'un sandwich substrat/puce (contraintes résiduelles bien contrôlées, différence du coefficient d'expansion thermique) trop difficiles à gérer lors des essais mécaniques. Ainsi, afin de décomposer ce problème en cas plus simples à résoudre, un protocole de réalisation d'échantillons massifs a été mis en place. Ces échantillons sont constitués uniquement par le matériau de report, et avec des caractéristiques géométriques adaptées aux essais mécaniques. L'objectif du protocole est donc de fournir des éprouvettes sur lesquelles les propriétés du matériau pourront être simplement déterminées, en éliminant toutes les autres sources pouvant affecter son comportement mécanique. En parallèle, des échantillons bicouches cuivre-argent (dépôt mince) et tricouche cuivre-argent-cuivre représentant de façon plus réaliste le vrai assemblage électronique, sont réalisés afin de les comparer avec les massifs au niveau microstructural et ainsi valider le protocole ou non.

La première partie du chapitre présente la stratégie générale adoptée qui part de la méthodologie d'avancement jusqu'à arriver au recalage des propriétés du massif au bicouche. Ensuite nous présenterons les étapes principales du protocole ainsi que son développement réalisé à l'aide de l'analyse de perte de masse et DSC. Une analyse de « représentativité » est menée en comparant les échantillons massifs avec les bicouches en termes de microstructure ainsi que de distribution de la porosité dans l'épaisseur. Ceci sera fait à l'état brut ainsi qu'à l'état vieilli.

Une attention particulière sera portée sur les techniques de calcul 2-D et 3-D permettant le calcul de la densité à partir de la connaissance du taux de porosité surfacique.

2.1 Stratégie d'avancement

La stratégie d'avancement développée afin d'atteindre les objectifs souhaités est présentée par la Figure 35.

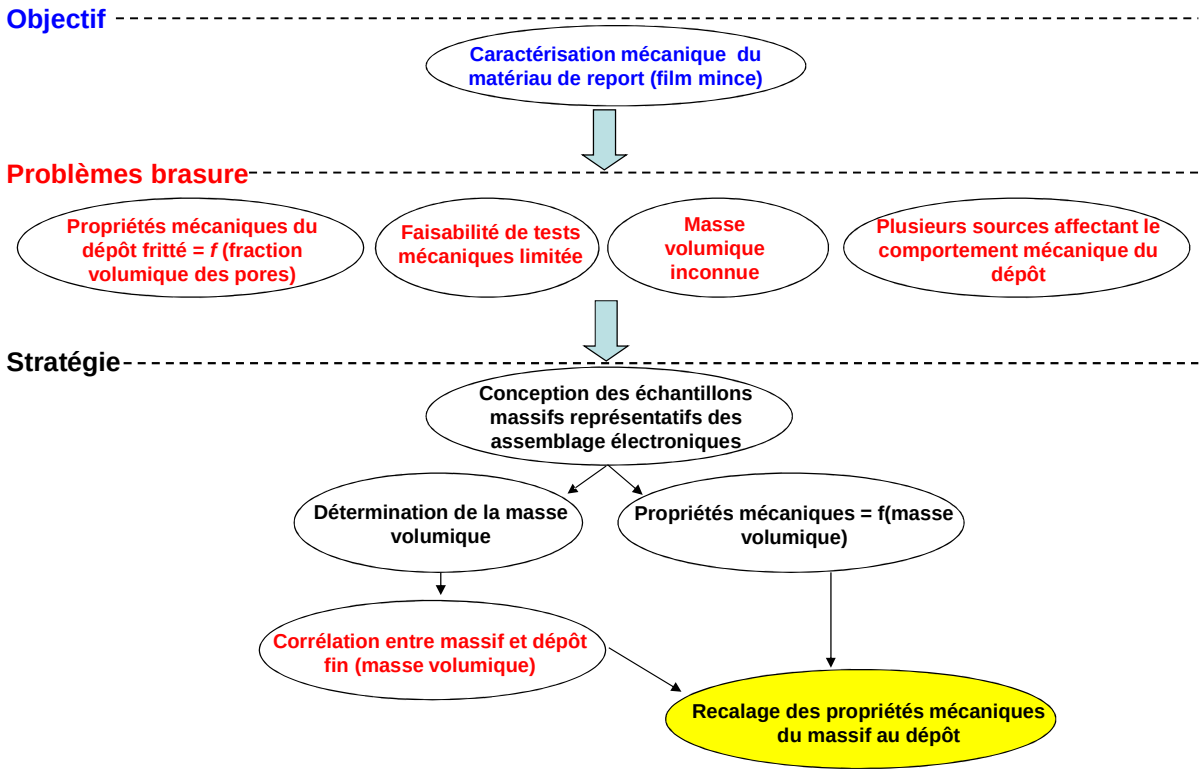


Figure 35 - Démarche expérimentale

2.1.1 Matériau de report

Le matériau choisi par l'ANR est la pâte HERAEUS LTS 043 04P2. Elle est constituée par des grains de taille de 3-4 µm de diamètre moyen, mélangés avec des solvants empêchant la naissance des agrégats et agglomérats. La Figure 36 montre le résultat en Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) de l'analyse de composition chimique de la pâte après frittage, suivant le protocole décrit en Figure 19. La Figure 36 montre que la brasure est uniquement constituée d'argent, comme attendu.

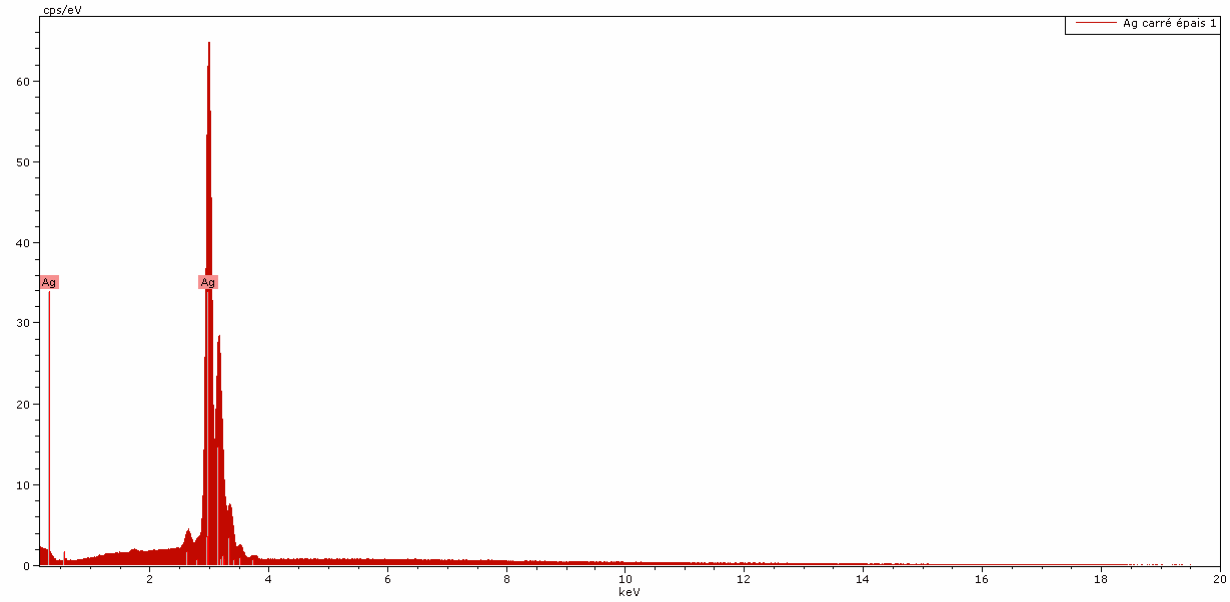


Figure 36 - Spectre EDS de la pâte d'argent

2.1.2 Problématiques

Dans le cas d'un vrai assemblage électronique (substrat - dépôt d'argent - puce) les effets affectant les propriétés mécaniques du matériau de report sont :

- Effets d'interface substrat-dépôt et dépôt-puce (par exemple croissance des phases intermétalliques).
- Différents coefficients d'expansion thermique induisant des contraintes mécaniques dans le matériau de report / Contraintes résiduelles de fabrication.
- Taux de porosité résiduel après frittage (très difficile à analyser).

Ce dernier aspect est vraiment lié au matériau de report alors que les autres peuvent être envisagés comme des conséquences du type de montage choisi pour l'assemblage. Bien qu'il y ait un risque de s'éloigner de la réalité, il est toutefois primordial de séparer le matériau de report des autres composants. En fait, la quantité des données propres concernant les propriétés des brasures réelles est assez faible dans la littérature. En effet, l'étude de la brasure d'argent sous forme mince (séparée du reste de l'assemblage) est très difficile à maîtriser lors des essais mécaniques à cause de la faible épaisseur (30 µm). De plus, les propriétés de la brasure devront être forcément liées à sa porosité, i.e. à sa masse volumique. Celle-ci ne peut pas être évaluée à l'aide d'outils classiques car dans le cas des couches minces, l'erreur commise sur la mesure de l'épaisseur peut mener à des résultats de densité aberrants.

2.1.3 Types d'échantillons

Afin d'éviter ces problèmes, des éprouvettes massives d'épaisseur 500-600 µm ont été réalisées à l'aide d'un protocole *ad hoc*. L'avantage principal de l'emploi d'un échantillon de ce type est d'élargir le champ de mesure à plusieurs propriétés mécaniques qui ne pourraient pas être déterminées autrement. De plus, la densité du matériau fritté est facilement estimée grâce à des caractéristiques géométriques adaptées. La Figure 37 présente la schématisation des deux types d'éprouvettes réalisées avec leurs avantages et inconvénients :

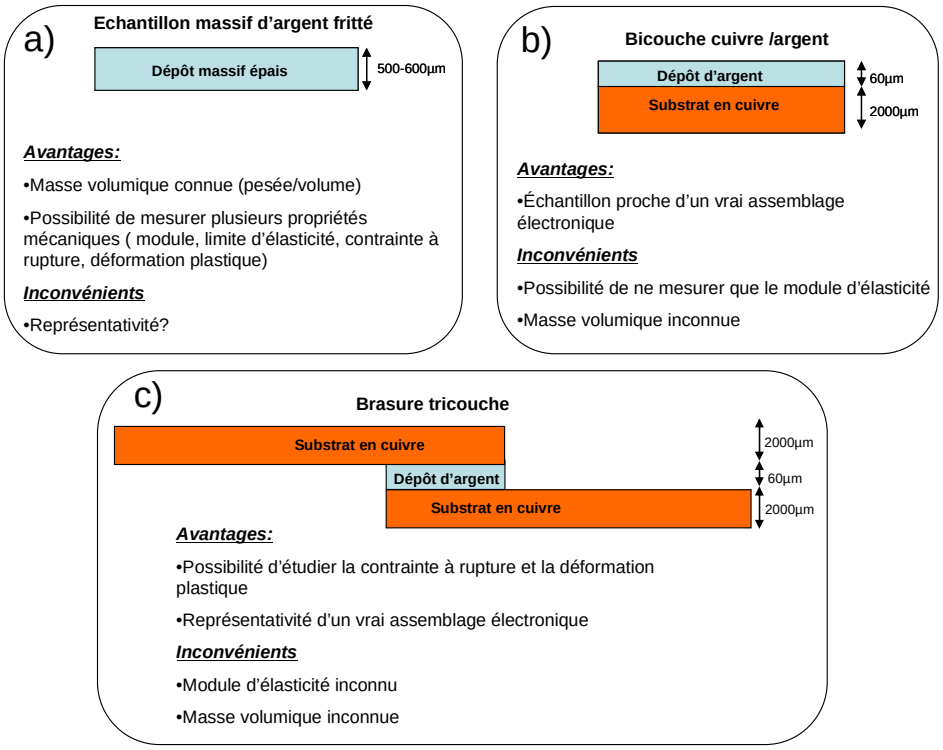


Figure 37 - a) échantillon massif - b) bicouche et c) brasure tricouche

Le problème essentiel soulevé par l'utilisation d'éprouvettes massives, concerne la représentativité vis-à-vis du cas de la brasure réelle. Ceci sera analysé avec soin dans la suite du manuscrit.

2.2 Protocole de préparation d'échantillons massifs

Le processus de frittage industriel prévoit deux étapes : la première consiste à faire un dégazage des solvants et la seconde consiste à compacter la pâte. Les vitesses de chauffage en jeu sont liées au type de mécanismes diffusifs que l'on veut favoriser pendant le processus,

comme vu dans le chapitre 1. Lors du dégazage, des vitesses assez faibles et plusieurs paliers en température sont choisis pour que tous les solvants puissent se dégager de la pâte sans endommager le matériau, en provoquant des cavités de taille très importante (Figure 15, Figure 16). Au contraire, dans la phase de compactage, il faut favoriser les mécanismes diffusifs de volume permettant une meilleure densification de la pâte, ce qui entraîne le choix d'une vitesse de chauffage assez élevée. Ces considérations portent à la conception d'un traitement thermique comme celui montré dans la Figure 19 qui a été validé pour des applications électroniques réelles employant des couches de report de l'ordre de 30-40 µm.

2.2.1 Du dépôt au massif : conception du protocole

Le premier test que nous avons fait pour réaliser des échantillons massifs a consisté à fritter directement une couche d'argent épaisse (environ 1 mm) en appliquant le protocole de frittage standard montré dans la Figure 19. Dans ces conditions, le matériau fritté présente des cavités de taille très importante comme montré dans la Figure 38-b). En effet en passant du dépôt à l'échantillon massif, l'épaisseur affecte tous les mécanismes diffusifs caractérisant le processus de frittage. Notamment, lors du dégazage, les cinétiques de diffusion des solvants qui en résultent, sont insuffisantes à garantir une évacuation complète des solvants, ce qui fait qu'ils restent piégés dans le matériau. Ce phénomène entraîne l'apparition de cavités dont la taille et le nombre augmentent avec l'épaisseur (Figure 38-b)). Dans le cas de la couche mince, ce phénomène est négligeable grâce à la faible épaisseur (Figure 38 a)).

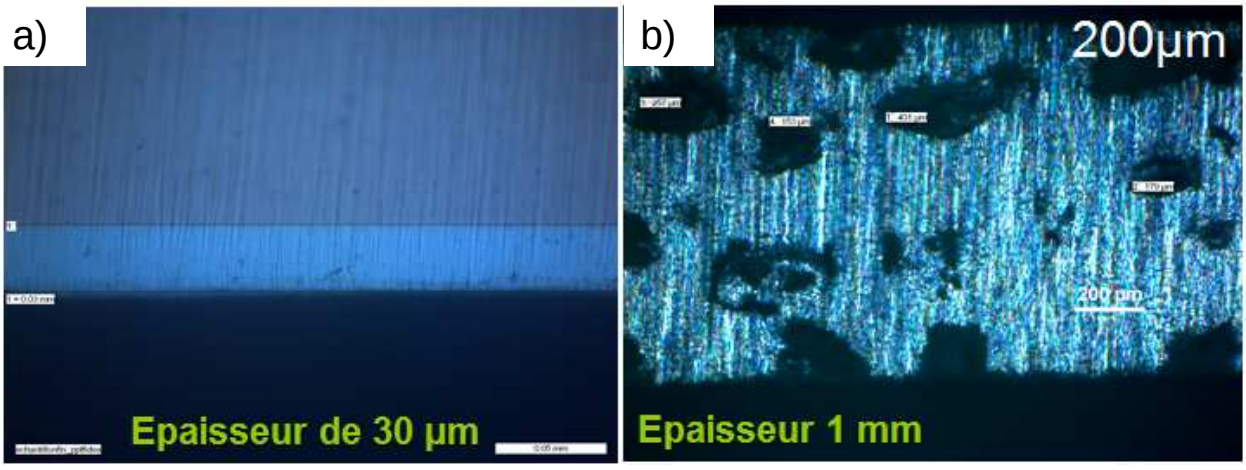


Figure 38 - a) Frittage sur couche mince- b) Frittage sur couche épaisse

De plus, comme vu dans le chapitre 1 (Figure 16 et Figure 17), des effets de retrait se manifestent au bord de l'échantillon [12]. Etant donné que le parcours diffusif est grand dans le cas du massif, ce phénomène provoque une non-homogénéité importante le long de l'épaisseur de l'échantillon (plus dense au bord qu'au milieu). Ces problèmes peuvent être résolus en concevant l'échantillon massif comme empilement de plusieurs couches minces où chacune d'entre elles est traitée séparément lors du dégazage. Notre méthode s'inspire de travaux précédents [1] où chaque couche empilée est dégazée en température en suivant le traitement de frittage industriel. Dans notre cas, l'intérêt d'étudier les effets de vieillissement sur ce type de matériau nous empêche d'adopter cette stratégie de préparation d'éprouvettes. En fait, en choisissant de suivre le traitement en température recommandé, les couches empilées subiraient un nombre de cyclages thermiques différent les unes des autres. L'étude de l'effet de vieillissement sur l'évolution de la microstructure en relation avec les propriétés mécaniques risque donc d'être altérée par cette méthodologie. En effet, un gradient de microstructure risque d'apparaître le long de l'épaisseur de l'éprouvette. Cet aspect nous oblige à modifier le processus de frittage classique en éliminant la contribution de la température pendant l'évaporation des solvants. Ainsi, cette étape a été modifiée en introduisant un traitement sous vide à l'ambiante au lieu de celui en température (Figure 39).

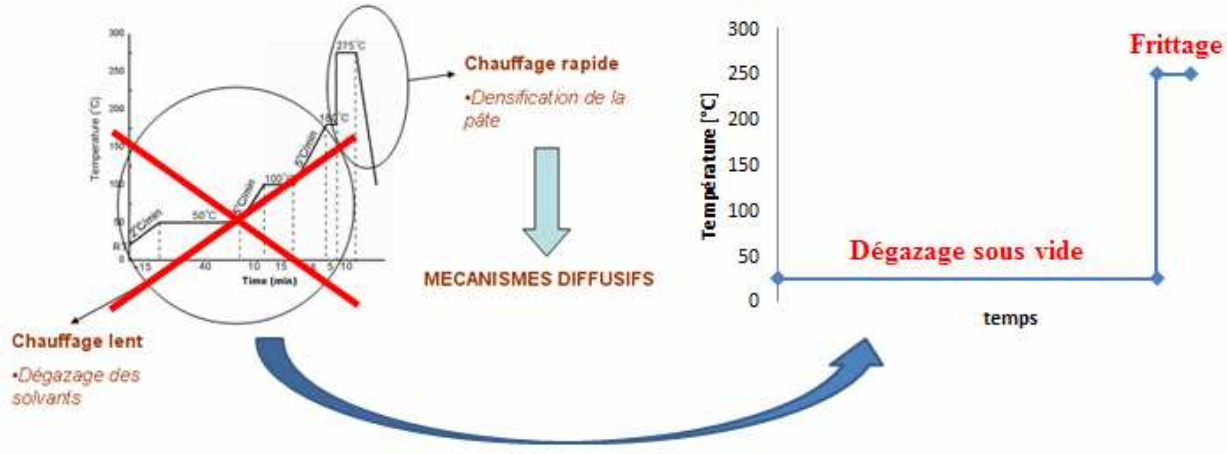


Figure 39 - Traitement de frittage modifié

2.2.2 Etude du temps de dégazage à $T_{ambiante}$

A priori, il n'est pas sûr que le dégazage à température ambiante soit vraiment capable d'éliminer tous les solvants présents dans la pâte. Aussi, une analyse couplant DSC (Differential Scanning Calorimetry) et perte de masse a été mise en place.

2.2.2.1 Analyse DSC

La DSC est un outil permettant d'étudier les changements de phases du matériau. Le principe consiste à comparer la distribution du flux de chaleur entre une capsule de repère vide et une capsule contentant une petite quantité de l'échantillon à analyser (< 10 mg). Les transformations de phase se manifestent par des pics caractéristiques dans les graphes du flux de chaleur en fonction de la température (Figure 40).

La valeur maximale de température à chaud est de 550 °C. La vitesse de chauffage peut être maîtrisée grâce à un étalonnage préalable et elle reste fixe pendant l'essai (soit en montée de température soit en descente).

Enfin, le nombre de cycles de montée/descente en température peut être géré lors d'un essai DSC.

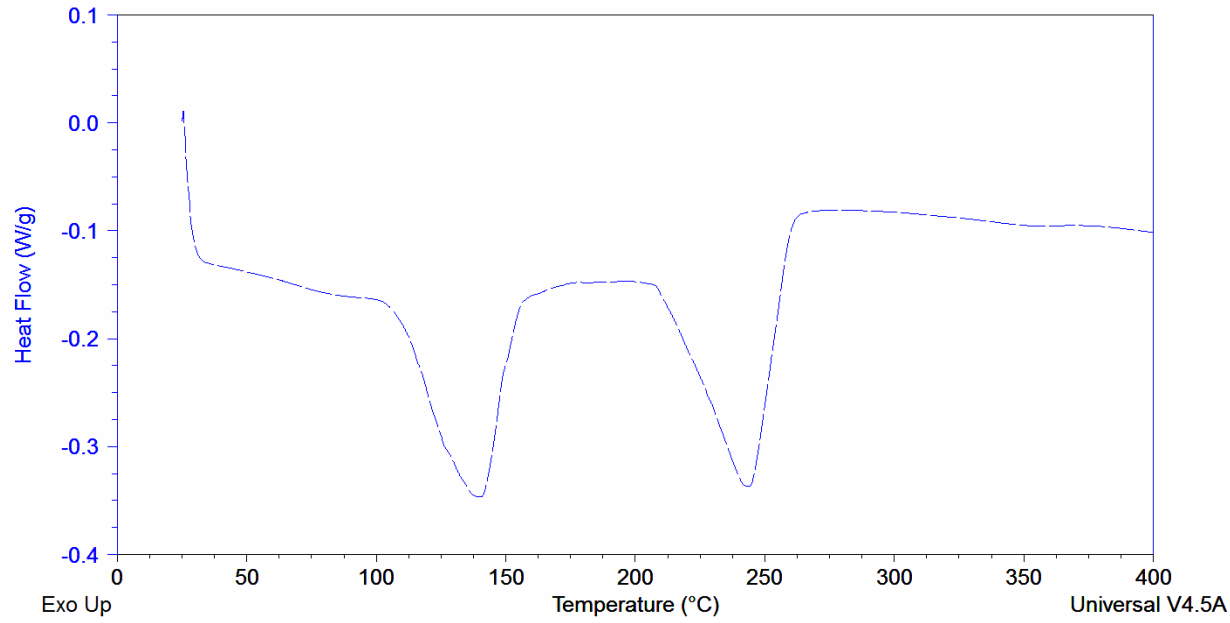


Figure 40 – Exemple de pics obtenus par DSC sur la pâte d'argent

Dans notre étude, nous avons adopté les paramètres de pilotage suivants :

- Gamme de température 25-550 °C
- Vitesse de chauffage 3°C/min, 10°C/min et 20°C/min
- 2 cycles montée/descente

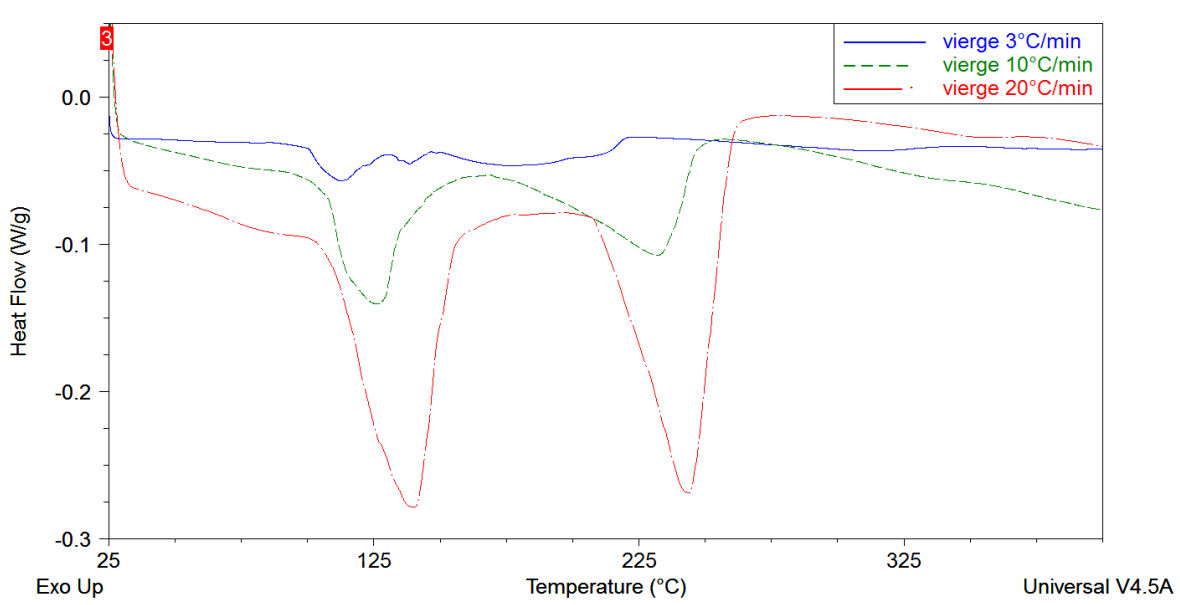


Figure 41 - DSC: spectres à différentes vitesses de chauffage

La Figure 41 montre une analyse DSC menée préalablement sur de la pâte brute à différentes vitesses de chauffage (3°C/min, 10 °C/min et 20°C/min). La vitesse de chauffage la plus faible correspondant à la vitesse de dégazage recommandée par le fournisseur (Figure 19), ne permet pas d'observer deux pics séparés tandis que les deux vitesses les plus élevées mettent en évidence deux pics distincts. Il a été montré, dans la littérature, que ces deux pics obtenus en DSC [20, 25] correspondent au dégazage et au frittage de la pâte d'argent. Dans le cas de la rampe la plus lente, il est supposé que le pic d'évaporation des solvants est étendu à cause du ralentissement du phénomène alors que celui de frittage est décalé vers la gauche étant donné que les mécanismes diffusifs de surface (se manifestant à température plus faible et à faible vitesse de chauffage) sont privilégiés à ceux en volume ; ainsi, dans ces conditions, les deux transformations se joignent l'une à l'autre en formant un seul pic.

Dans le cas de 20 °C/min et 10 °C/min, les deux pics sont bien séparés entre eux, étant donné que le dégazage rapide et le frittage sont maîtrisés par les mécanismes diffusifs en volume.

La Figure 42 montre le comportement du matériau après deux cycles DSC à 3 °C/min. Le pic de la première montée disparaît à la deuxième montée en température, attestant que tout le dégazage est terminé dès la fin du premier cycle.

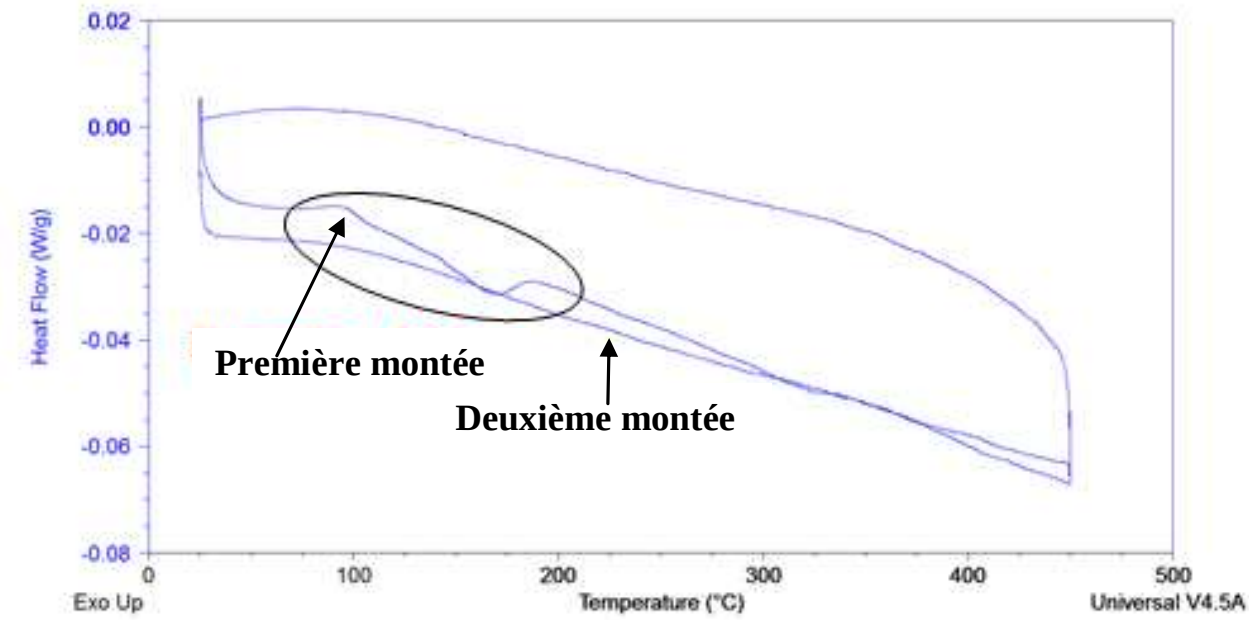


Figure 42 – Evolution du spectre DSC au cours du cyclage

Ceci nous permet de nous limiter à un seul cycle de température d'étude.

Afin d'estimer la valeur du temps permettant un dégazage complet à l'ambiante, des capsules DSC, contenant une quantité de pâte d'argent brut inférieure à 10 mg, ont été séchées préalablement à température ambiante dans une enceinte atteignant un vide de 2000 Pa. Le Tableau 3 montre les temps choisis pour le séchage :

n° capsule	temps de traitement [h]
1	3
2	19
3	26
4	50
5	70

Tableau 3 - Temps de séchage [h] choisis pour étudier le dégazage complet

Les capsules ont été étudiées en DSC en gardant la même gamme de température que précédemment sur un seul cycle montée/descente. La Figure 43 compare les courbes concernant les différents temps de séchage sous vide.

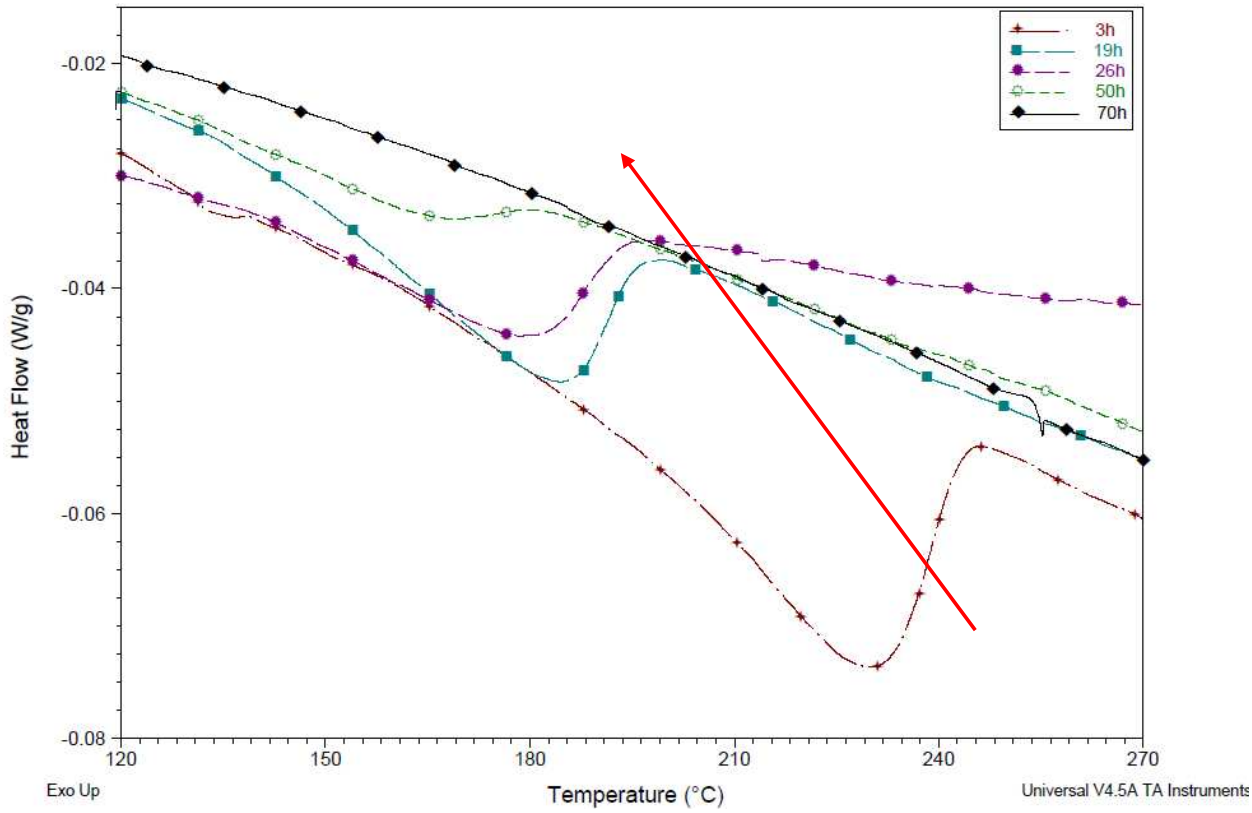


Figure 43 - Comparaison des spectres pour différents temps de séchage

L'amplitude du pic diminue lorsque le temps de séchage augmente et parallèlement un décalage vers les plus basses températures est noté. Enfin, sa disparition complète survient entre 50 h et 70 h.

2.2.2.2 Analyse de la perte de masse

En parallèle à l'analyse DSC, l'étude de perte de masse a été menée sur une capsule DSC contenant 10 mg de pâte d'argent brute ainsi que sur une couche mince de dimensions représentatives d'un vrai assemblage électronique (3 x 1 cm^2 de surface) et de l'épaisseur employée pour l'empilement des échantillons massifs (125 µm). Ces deux échantillons ont été dégazés dans les mêmes conditions que précédemment (sous vide à l'ambiante) et pesés plusieurs fois au cours du temps. La Figure 44 montre l'évolution de la perte de masse en fonction du temps pour la capsule et pour la couche mince massive.

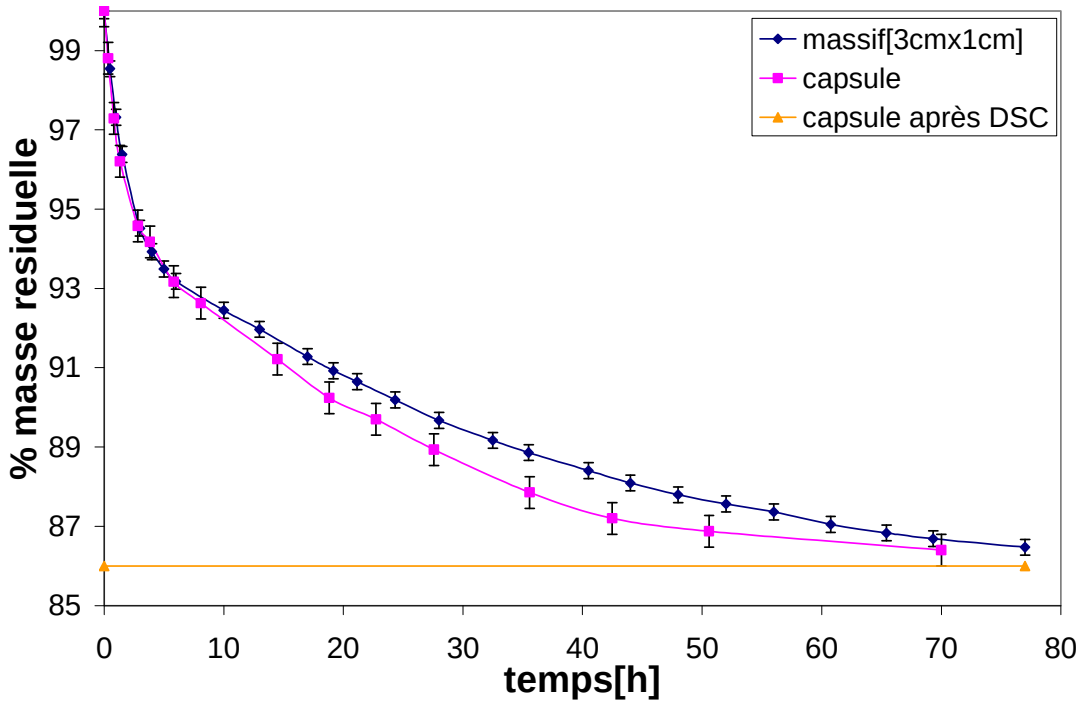


Figure 44 – Evolution de la perte de masse sur une capsule, couche massive et capsule après DSC

Les deux courbes se superposent pratiquement, ce qui démontre que le pic de transformation est vraiment caractéristique du matériau étudié et, jusqu'à une certaine limite, il n'est pas affecté par les dimensions de l'éprouvette. Pour référence, la courbe jaune montre la valeur de perte de masse sur une capsule totalement dégazée car soumise à un essai DSC ayant subi deux cycles montant à 550 °C. Après 70 heures, les deux courbes se superposent assez bien à la courbe jaune autour de la valeur de 85 % de masse résiduelle (Figure 44), ce qui correspond à la disparition complète des solvants. Ce résultat permet d'établir un protocole d'élaboration car le dégazage à l'ambiante sous vide est capable, après 70 heures, d'éliminer complètement les solvants présents dans la pâte sans emploi de la température. Bien que cette approche ne soit pas exploitable à niveau industriel à cause de cinétiques de dégazage trop longues, elle respecte quand même les principes liés au processus de frittage classique. Notamment il apparaît que, dans le processus industriel, le dégazage est mené par paliers en température de façon très lente : dans notre cas ceci est encore plus assuré puisque l'évaporation des solvants se fait à température ambiante.

2.2.3 Réalisation des échantillons

La Figure 45 résume toutes les étapes liées au protocole développé. Cette technique peut être même adaptée aux bicouches en se limitant au dégazage d'une seule couche.

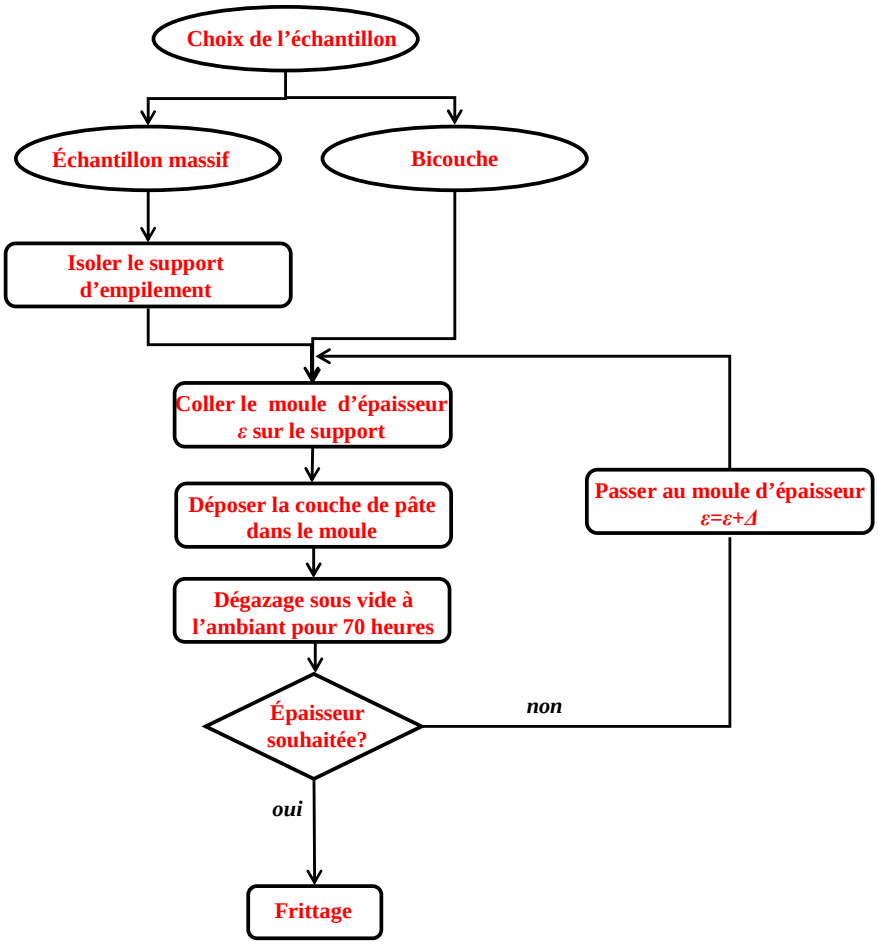


Figure 45 – Protocole d'élaboration de différents types d'échantillons

Dans notre cas, un substrat en cuivre a été choisi comme support d'empilement des couches d'argent. Lors de la réalisation des échantillons massifs, le substrat a été isolé à l'aide d'une feuille de polyimide (collée) afin d'éviter l'accrochage avec la couche déposée. Un moule en PE, allant d'une épaisseur de 125 µm jusqu'à 1000 µm avec un pas Δ = 125 µm, a été collé sur le support afin de contenir, lors du dégazage, la couche d'argent déposée. Chacune couche a été dégazée sous vide pendant 70 heures. Dès que l'épaisseur totale souhaitée est atteinte, l'échantillon est fritté en gardant les mêmes conditions du processus industriel avec un compactage final de l'ordre de 40-50 %.

2.2.4 Type d'échantillons réalisés

Les échantillons réalisés à l'aide de cette technique sont présentés dans la Figure 46 (deux types pour les essais de traction et deux types pour les mesures de module par méthode résonante) :

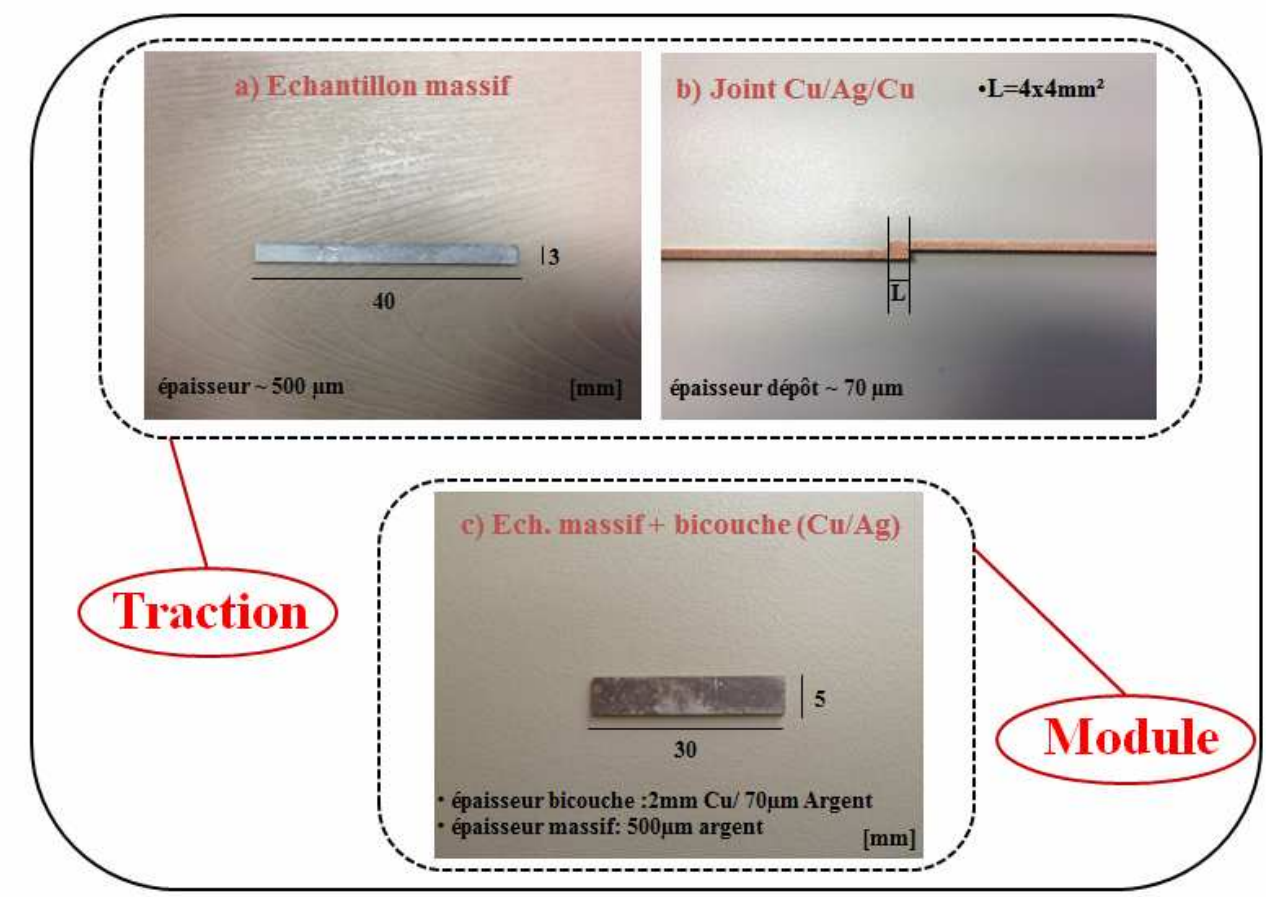


Figure 46 a) Echantillon massif pour essai de traction - b) Joint Cu/Ag/Cu pour essai de traction - c) Echantillon massif+ bicouche pour essai de module

Les échantillons a) et c) ont été réalisés en suivant les étapes montrées dans la Figure 45. Une démarche légèrement différente sur la réalisation des couches a été appliquée sur les joints Cu/Ag/Cu (b Figure 46). Dans ce cas, deux plaques carrées en cuivre, ont été percées sur le bord et traversées ensuite par deux chevilles afin d'assurer un alignement parallèle entre les deux (Figure 47). De cette façon, l'épaisseur de la couche d'argent entre les deux plaques reste le plus possible uniforme. De petites cales, ayant une épaisseur d'une plaque en cuivre plus celle de la couche d'argent, ont été collées sur la plaque supérieure pour que la pression soit distribuée au mieux sur toute la couche d'argent, lors du frittage. Par contre, pour l'étape de dégazage, les mêmes conditions du protocole ont été gardées (sous vide à T° ambiante pendant 70 heures). La Figure 47 montre la démarche adoptée pour la réalisation des joints :

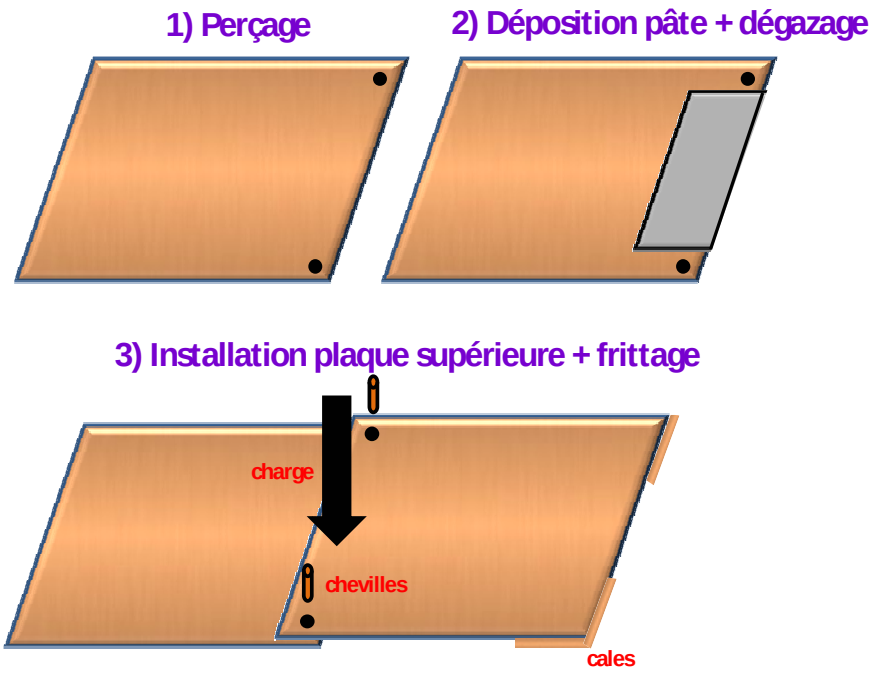


Figure 47 - Réalisation des joints cuivre – argent - cuivre

2.3 Représentativité des échantillons : état brut

Avec les caractéristiques géométriques des échantillons massifs, adaptées aux différents types d'appareillages expérimentaux, le champ de mesure des propriétés mécaniques peut être aisément élargi. Pourtant, ceci entraîne un éloignement important vis-à-vis de la configuration d'assemblage réelle ce qui amène la nécessité d'une analyse de représentativité de l'échantillon massif en termes de microstructure. Les sources potentiellement en mesure d'affecter l'état interne du matériau par rapport à l'assemblage réel sont :

- Densité ainsi que taux de porosité différents par rapport à la bicouche, avec mêmes conditions de frittage (même pression et même temps de processus).
- Gradient de porosité dans l'épaisseur en raison de différents temps de dégazage selon les couches empilées.
- Microstructure hétérogène.

2.3.1 Etude de la microstructure

La nécessité d'étudier la microstructure des échantillons demande un outil expérimental capable de l'identifier. Les techniques métallographiques classiques sont basées sur l'observation de la surface après polissage puis attaque chimique.

Classiquement, la surface est polie à l'aide de disques SiC suivi d'un polissage à la pâte diamantée jusqu'à 1 µm (cette étape est répétée plusieurs fois selon le niveau de finition souhaité). Ce polissage permet d'obtenir une surface qui peut être facilement observée au microscope optique.

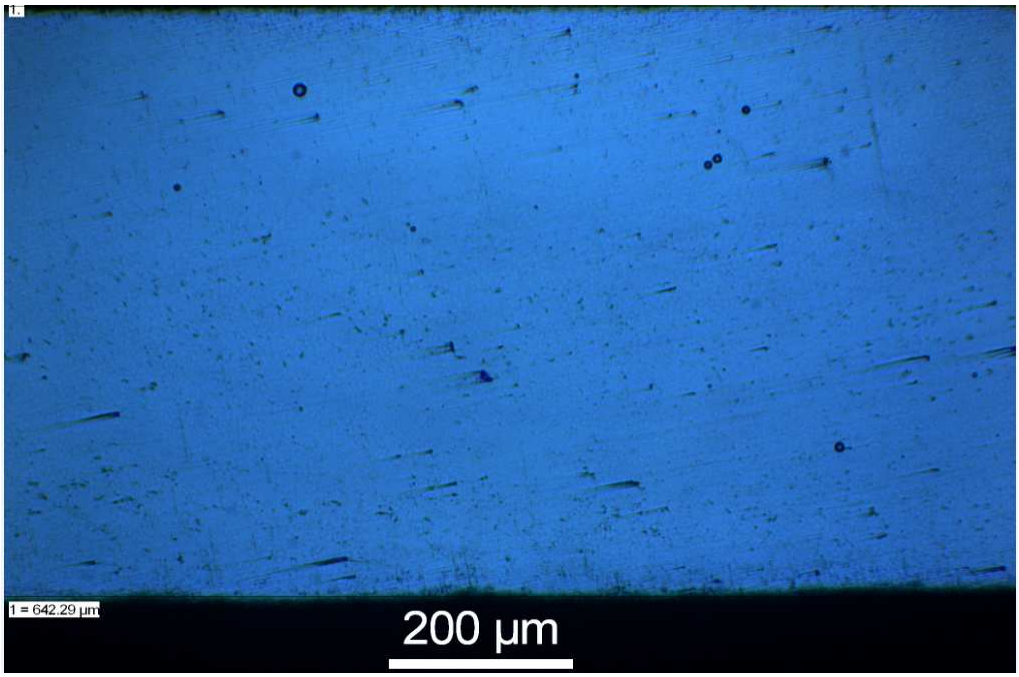


Figure 48 – Pâte d'argent : microscopie optique après polissage

La Figure 48 présente une image par microscopie optique d'un échantillon poli, sans porosité marquante. Néanmoins, dans le cas de matériau poreux comme l'argent fritté, les particules de polissage s'accumulent et peuvent reboucher les pores ce qui entraîne une surface d'observation différente de l'état réel. De plus les particules d'argent arrachées lors du polissage peuvent également venir reboucher la porosité.

De plus, une attaque chimique adéquate permet classiquement de relever la microstructure (grains – joints de grains). Après essais de diverses solutions chimiques, cette étude s'est révélée infructueuse. Il a donc fallu trouver une technique qui évite la plastification de la surface ainsi que le rebouchage des pores. Le choix s'est porté sur l'emploi du surfaçage par découpe microtome, qui consiste en l'ablation de la surface à l'aide d'un couteau diamanté (Figure 49) ; cette technique est d'habitude utilisée sur les matériaux viscoélastiques ou composites organiques.

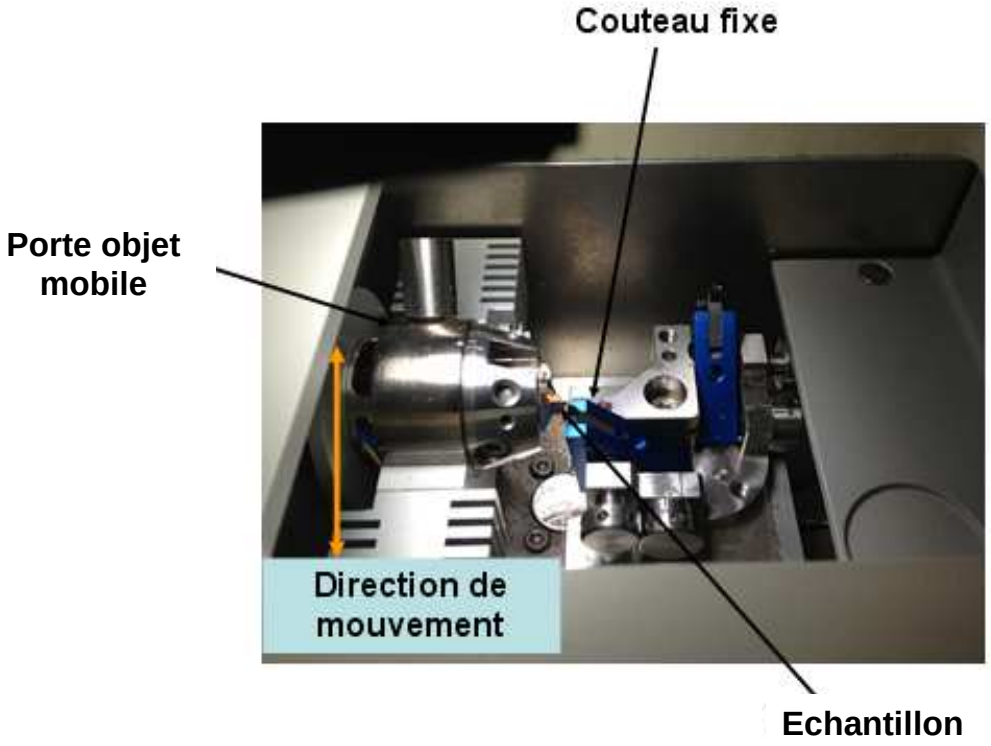


Figure 49 - Montage de l'échantillon dans le microtome

L'avantage de cette technique est de couper l'échantillon en surface avec une avance progressive du couteau, ce qui permet d'éviter la re-déposition de particules de matériau d'abrasif sur la partie déjà usinée. L'état surfacique propre obtenu à l'aide de cette technique est montré Figure 50.

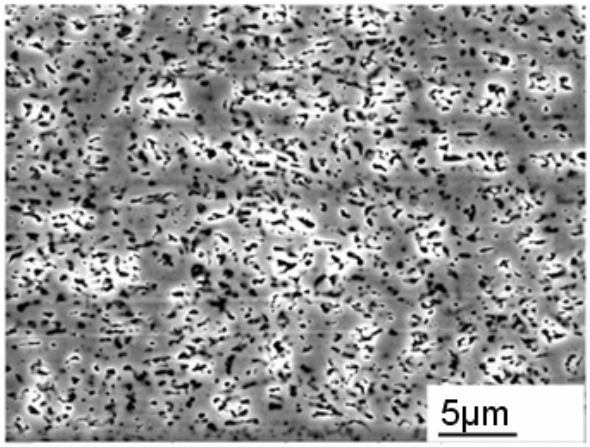


Figure 50 - Surface obtenue au microtome observée au MEB

Cette technique se révèle donc parfaitement adaptée à l'observation de la structure de notre matériau. En effet, elle permet de bien révéler la porosité réelle. De plus, la Figure 51 montre

une parfaite adhésion parmi les couches empilées sur une image MEB à plus faible grossissement démontrant que le protocole d'empilement des couches est bien maîtrisé. En fait aucune trace d'empilement n'est visible. Le matériau ressemble donc en tout point à un massif et non pas à un stratifié.

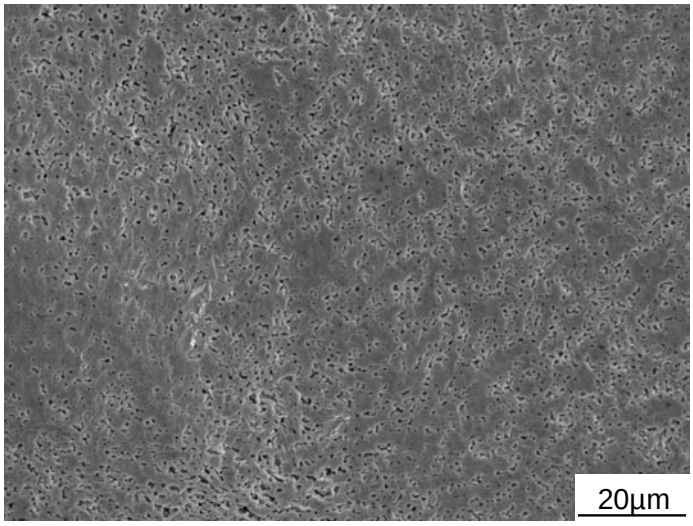


Figure 51 - Parfaite adhésion entre les couches empilées : aucune trace de l'empilement n'est visible

2.3.2 Analyse d'images

Une fois que la surface est préparée au microtome, les différentes techniques de filtrage, développées à l'aide du logiciel MATLab, peuvent être appliquées. Dans ce contexte, trois techniques sont présentées :

- Filtrage passe-bas.
- Filtrage par transformée de Fourier.
- Filtrage par gradient de couleur.

L'explication détaillée de cette partie est reportée dans l'ANNEXE B.

2.3.2.1 Choix du volume de référence VE

Etant donné que la porosité est assez diffuse dans le matériau (Figure 50) l'influence de la taille de l'image dans le calcul du TPS (taux de porosité surfacique) est normalement négligeable, jusqu'à une certaine limite (taille du même ordre de grandeur du pore). Pour mieux comprendre cette affirmation, prenons l'exemple de trois volumes de référence VE1, VE2, VE3 appliqués à un milieu continu avec une faible densité de précipités (Figure 52 a)).

En référence au cas a), étant donné la distance importante entre les particules, les valeurs de TPS calculées pour les trois volumes sont différentes entre elles (notamment pour le VE3 où la présence de cercles rouges est nulle). Ceci nous oblige à choisir un VE dont les côtés sont beaucoup plus grands que la distance moyenne entre particules, afin d'inclure un nombre représentatif de particules du matériau.

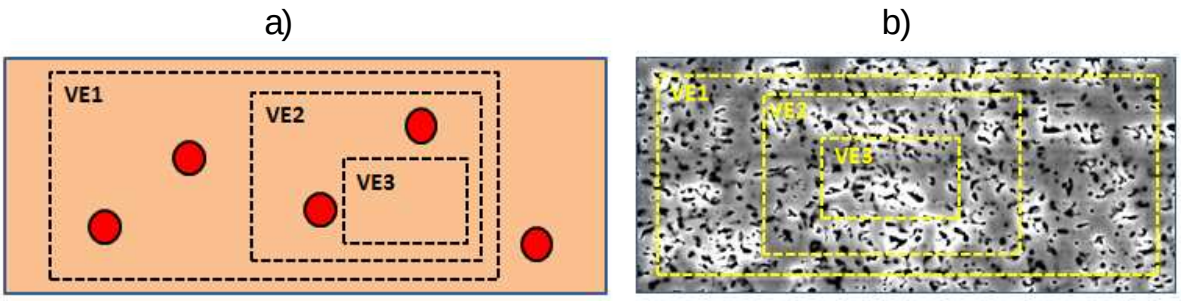


Figure 52 - Volume de référence VE1, VE2, VE3- a) cas de faible densité de précipitants – b) cas de la porosité diffuse

Dans le cas b) les pores sont plus nombreux et moins écartés entre eux, ce qui fait que le TPS est moins affecté par la taille du VE. Ceci est d'autant plus vrai que le pourcentage de pores est élevé et leur distribution uniforme. Pour vérifier ceci, une analyse a été menée sur des échantillons de densité différente, en calculant le taux de porosité surfacique sur des zones de taille différente appartenant à la même image. En particulier, cinq VE caractéristiques de 20, 100, 200, 400 et 900 µm² ont été choisis où, pour chacun d'eux, quatre zones ont été sélectionnées dans l'image. La Figure 53 montre l'influence sur l'analyse de la densité, au fur et à mesure que la taille de VE se réduit :

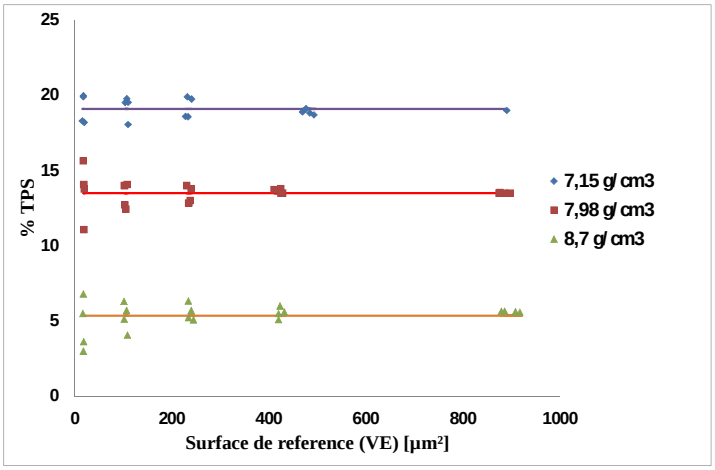


Figure 53 – Taux de porosité surfacique en fonction du volume de référence [µm²]

Pour un VE élevé, les points TPS se superposent bien les uns aux autres alors que la dispersion augmente sensiblement pour des surfaces de taille inférieures à 100 µm². En outre, ces valeurs s'éloignent de plus en plus entre elles au fur et à mesure que la densité du matériau augmente et par conséquent que celle des pores se réduit. En effet, les échantillons massifs frittés à une pression uniforme de 7 MPA (avec une masse volumique < 7,5 g/cm^3), présentent une morphologie microstructurale en termes de pores permettant de négliger l'étude du volume de référence (pour un faible VE, la distance entre les valeurs TPS est comprise entre 19 et 20 %). Ceci n'est pas le cas pour des pressions de frittage supérieur à 8 MPa entraînant une porosité beaucoup plus réduite dans le matériau, ce qui entraîne une augmentation de la dispersion des valeurs (TPS entre 3-7 % pour une densité de 8,7 g/cm^3 pour VE< 100 µm²).

Ainsi, l'analyse faite jusqu'à présent nous mènerait à choisir comme taille de l'image la plus grande possible. Pourtant ceci n'a pas été fait car l'usinage par microtome risque de laisser localement de petites traces sur la surface de l'éprouvette à cause d'un certain endommagement du couteau, cachant ainsi une partie de la porosité. Pour éviter ce problème, un VE de 600 µm² (assez loin de la zone de dispersion) a été choisi pour le calcul du taux de porosité surfacique.

2.3.3 Gradient de porosité

Même si aucune trace des couches empilées n'est visible et que la température a été exclue du protocole d'élimination des solvants des échantillons massifs (afin d'éviter le pré vieillissement du matériau), il n'est pas possible de savoir, a priori, si les couches empilées présentent une microstructure différente les unes des autres à cause des différents temps de séchage. De plus, étant donné l'épaisseur de l'échantillon total, l'application de la pression peut induire un compactage plus important dans les zones du bord qu'au milieu de l'échantillon. Ainsi une analyse du taux de porosité surfacique sur l'épaisseur a été faite à l'aide de l'analyse d'images obtenues par MEB. Un filtrage passe-bas (ANNEXE B) a été appliqué sur les images MEB afin de bien isoler les pores du reste du matériau. La figure 44 montre une image obtenue au microscope à balayage et sa réplique filtrée :

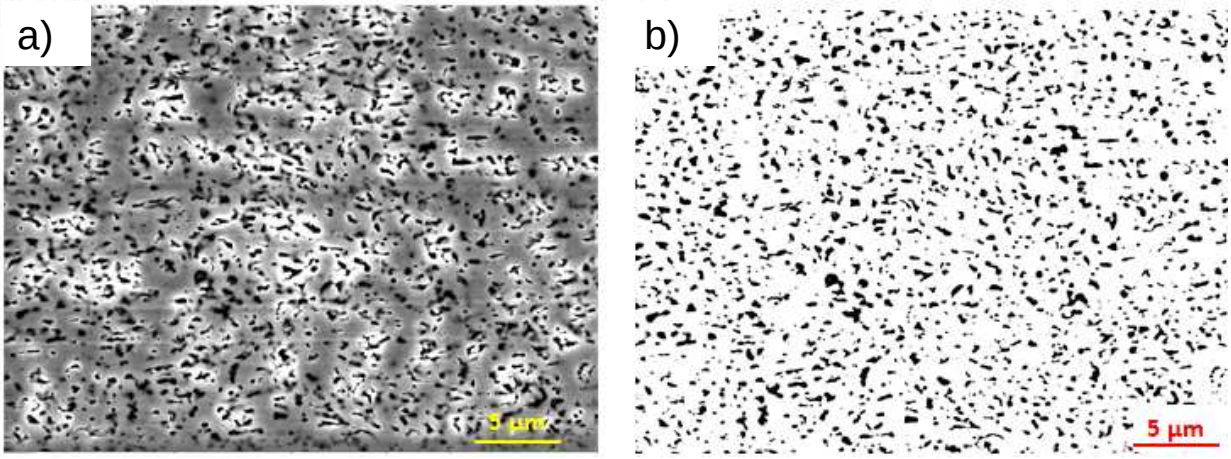


Figure 54 - a) Porosité au MEB b) Porosité filtrée

Ce procédé a été reproduit plusieurs fois le long l'épaisseur de l'échantillon massif. Au moins trois images ont été utilisées pour estimer la porosité surfacique de chaque zone. La Figure 55 présente l'évolution du taux de porosité surfacique d'un échantillon fritté à 10 MPa et présentant une masse volumique de 7.9 g/cm^3, calculé comme rapport entre la partie noire sur la surface (longueur · largeur) de l'image, en fonction de la profondeur x :

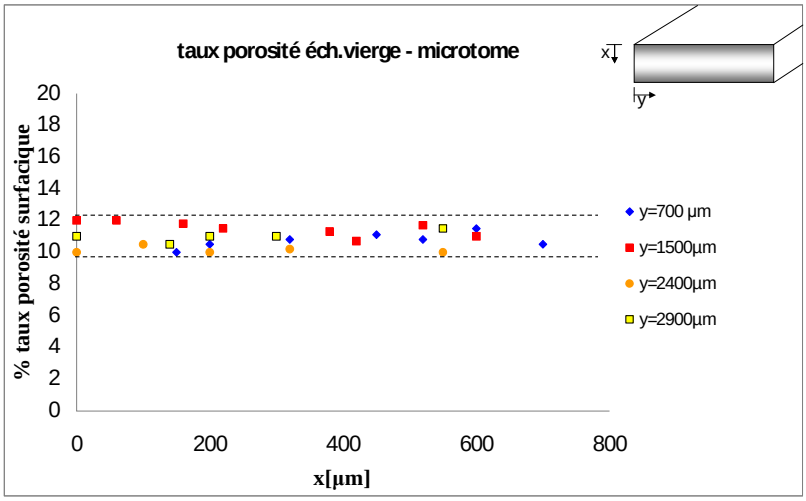


Figure 55 - TPS (taux porosité surfacique) en fonction de l'épaisseur

La Figure 55 montre que le taux de porosité surfacique reste uniforme en profondeur aux alentours de 10-12 %. Pour ceux frittés à 15 MPa donnant une masse volumique de 8.7 g/cm^3 le pourcentage reste compris entre 7 et 9 %. Nous pouvons donc conclure que la microstructure du massif obtenu par le protocole précédent, constitué de l'empilement de n couches, est bien homogène à la fin du processus. Le matériau peut être assimilé à un massif homogène en tout point.

2.3.4 Microstructure : taux de porosité surfacique et sphéricité

L'étude d'une coupe effectuée sur une brasure (bicouche) et un massif, révèle que les structures sont très proches entre elles, présentant des porosités de taille et de distribution surfacique similaires pour une pression de frittage identique (Figure 56).

La Figure 56 a) montre une coupe microtome d'un échantillon massif tandis que la Figure 56 b) montre celle d'une brasure. Les traits longitudinaux observés sur la Figure 56 b) proviennent d'un défaut du couteau diamant et ne sont donc pas intrinsèques à la couche.

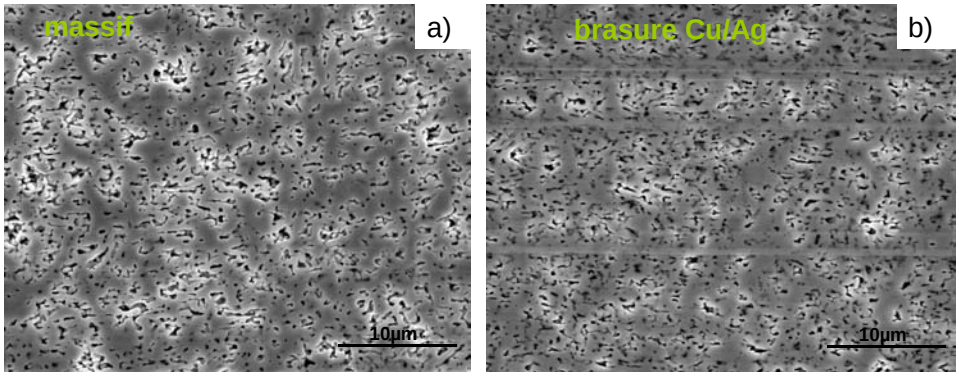


Figure 56 - a) Massif - b) Dépôt bicouche

La Figure 57 montre l'évolution du taux de porosité surfacique en fonction de la pression de frittage dans le cas de brasures et des massifs. D'après la Figure 57, une bonne corrélation existe entre les deux types d'échantillon quant à cette évolution.

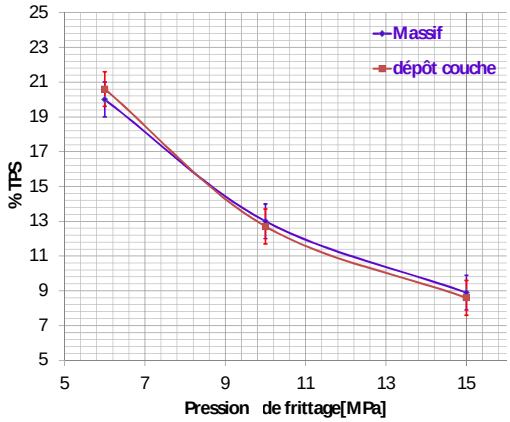


Figure 57 - TPS en fonction de la pression de frittage

Il est donc raisonnable de conclure que le protocole expérimental développé pour obtenir des échantillons représentatifs de la brasure réelle est valide.

Afin d'élargir la connaissance des paramètres caractéristiques de la morphologie microstructurale du matériau, le calcul de la sphéricité des pores a été effectué à l'aide d'un algorithme de traitement d'image présenté au sein de l'ANNEXE D. Dans ce cadre, des échantillons massifs et des bicouches de masse volumique différente ont été analysés et les valeurs obtenues, reportées dans les Tableau 4 et Tableau 5 :

Echantillon massif	
densité	***s (sphéricité)***
7.20 ± 0.05	0.75 ± 0.1
7.50 ± 0.05	0.80 ± 0.1
7.80 ± 0.05	0.78 ± 0.1
8.20 ± 0.05	0.81 ± 0.1
8.50 ± 0.05	0.77 ± 0.1

Tableau 4 – Sphéricité du matériau massif pour différentes valeurs de densité

Echantillon massif	
densité	***s (sphéricité)***
7.5 ± 0.2	0.77 ± 0.2
8.0 ± 0.2	0.81 ± 0.2
8.3 ± 0.2	0.79 ± 0.2

Tableau 5 – Sphéricité du bicouche pour différentes valeurs de densité

Les valeurs de sphéricité calculées sont peu affectées par la densité aussi bien pour les échantillons massifs que pour les brasures, avec, dans les deux cas, une valeur moyenne estimée de 0.80.

2.3.5 Relation TPS/densité

La masse volumique des échantillons massifs est relativement simple à déterminer. En effet, les dimensions et leurs masses peuvent être aisément mesurées en utilisant des techniques classiques (palmer et balance). Cela permettra de relier directement leurs propriétés à leur densité. En revanche, les dimensions des couches minces ou des brasures ne permettent pas une mesure directe de leur masse volumique de par leurs dimensions trop petites. Néanmoins, une corrélation entre pression de frittage et TPS a été établie et est identique pour les

échantillons massifs et bicouches. Dans le chapitre suivant, nous proposons deux méthodes pour relier le TPS à la masse volumique pour tout type d'échantillon en utilisant la technique d'analyse d'image reportée dans le paragraphe 2.3.2.

2.3.5.1 Corrélation TPS/densité

Des échantillons massifs de masse volumique différente comprise dans la gamme 7-9 g/cm^3 ont été employés pour la construction de la courbe TPS-masse volumique. Pour chacun d'eux, vingt surfaces de taille égale à celle du VE (600 µm²) ont été traitées pour le calcul du taux de porosité surfacique. Ensuite, les données des valeurs moyennes du TPS (sur 20 mesures) ainsi que les valeurs de masse volumique correspondantes (mesurées comme masse/volume), sont recalées dans un graphe afin de tracer une courbe de tendance (Figure 58). La corrélation trouvée dans la gamme de masse volumique d'intérêt 7-9 g/cm^3 est de type linéaire.

Le but de cette technique est d'obtenir une courbe de corrélation entre les valeurs TPS calculées par traitement d'image et les valeurs de densité mesurées sur échantillons massifs. Dans ce cadre, les images MEB, identifiant la porosité du matériau, ont été employées comme base pour le calcul des valeurs souhaitées.

Le déroulement de cette méthode passe préalablement par l'étude du volume de référence.

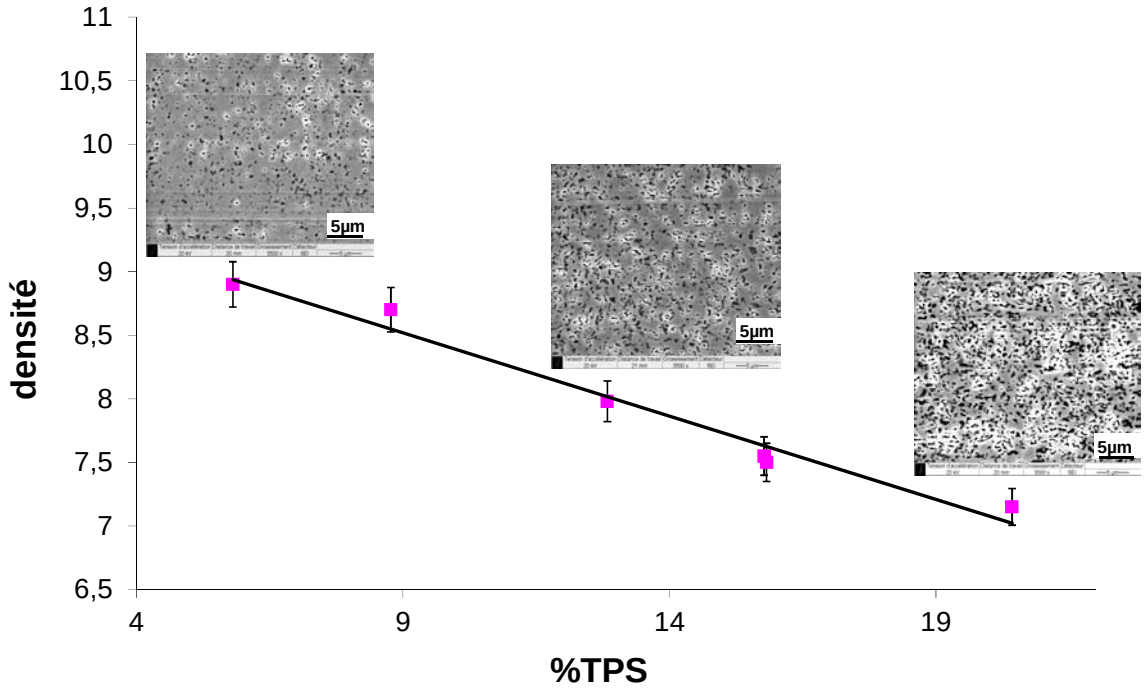


Figure 58 - Courbe de corrélation TPS - Densité

Le principe de validation de cette technique part de l'uniformité de la distribution des pores dans l'épaisseur de l'échantillon massif. Effectivement, les Figure 55 et Figure 56 ont montré que le taux de porosité reste inchangé le long de l'épaisseur et que les microstructures des deux types d'échantillons (massif et bicouche) sont assez proches l'une de l'autre. Ceci signifie que la surface de l'échantillon massif envisagée pour le calcul du TPS, est représentative du dépôt, quel que soit l'endroit où elle a été choisie. Par conséquent, la même courbe de corrélation TPS- masse volumique peut être employée pour les deux types d'échantillons.

Ainsi le TPS représente le meilleur paramètre 2D en mesure de caractériser la masse volumique du matériau.

2.3.5.2 Techniques stéréologiques

La courbe établie précédemment nécessite de connaître la masse volumique du matériau. Elle est accessible sur les massifs, mais dans le cas des brasures, une analyse stéréologique permettant de passer d'une analyse de surface à une information en volume, peut être imaginée.

Cette technique vise à reconstruire la distribution de rayons des pores présents dans l'image 2-D, afin de remonter à leur volume en 3-D. En général, le but de la stéréologie est celui de remonter aux grandeurs 3-D à partir d'une distribution statistique d'un paramètre caractéristique 2-D [26-29]. Dans ce contexte, la méthode de Saltykov-Schwartz [30] a été choisie, étant assez bien adaptée au cas des particules (solides ou vides) dans un milieu continu.

Les hypothèses liées à l'application de ce modèle sont :

- Particules sphériques,
- Forme de particules circulaires dans le plan de découpe,
- Mesurabilité des particules circulaires dans l'image 2-D,
- Aucune intersection entres les cercles (overlap).

La première étape de cette méthode, est de déterminer le spectre des diamètres présents dans l'image analysée et ainsi de calculer le pas Δ comme :

$$\Delta = \frac{d_{A,\max}}{k} \qquad 2.1)$$

où $d_{A,max}$ représente le diamètre maximum appartenant au spectre et k le nombre de classes.
Ensuite, il est nécessaire de classifier les sections de pores de l'image dans les différentes classes créées, chacune d'elles correspondant à un des diamètres appartenant au spectre. La construction du diagramme $N_A(i) - d_A(i)$, dont les grandeurs représentent respectivement le nombre de sections appartenant à la classe *i* et le diamètre correspondant, est alors créée. A ce point, la translation de Saltykov, pouvant remonter au volume des particules à partir des informations 2-D recueillies jusqu'à présent, est appliquée par la formule suivante :

$$N_V(j) = A_{ij}^{-1} N_A(i) \qquad 2.2)$$

où $N_v(j)$ est le nombre de particules relevé dans la classe *j* et les valeurs A_{ij}^{-1} représentent les coefficients de Saltykov calculés à partir d'hypothèses de nature probabiliste. Une explication plus soignée, ainsi que le calcul de ces coefficients, est présentée dans l'ANNEXE C.
D'un point de vue pratique, l'application de cette méthode se réduit au déroulement des étapes suivantes :

- Construction du diagramme $N_A(i) - d_A(i)$,
- Calcul des coefficients $A(i,j)$,
- Calcul de $N_V(j)$ par la formule 2.2),
- Calcul du volume des pores en multipliant $N_V(j)$ par le volume de la sphère de diamètre $d_v(j)$.
- Somme de toutes les valeurs obtenues pour remonter à la densité volumique de pores.

Malheureusement, ce modèle ne peut pas être employé directement à notre cas, étant donné que la forme des pores est complètement aléatoire comme la montre Figure 56 a). Dans ce contexte, une conversion en cercles a été faite préalablement à l'aide d'un code implémenté sous MATLab.

2.3.5.2.1 Algorithme pour le calcul de la taille des pores

L'algorithme employé pour faire ceci calcule d'abord la surface de chaque pore en enregistrant la valeur obtenue dans un « vecteur » et ensuite, convertit sa forme en cercle équivalant (même surface). Cette logique est expliquée en détail dans la Figure 59, par un diagramme de flux. Ainsi l'image de départ est filtrée et convertie dans une matrice A contenant les valeurs de 0 pour le noir (pore) et 1 pour le blanc (matériau). En parallèle, deux

matrices Av et Mc de la même taille que A, sont créées pour y enregistrer respectivement les valeurs visitées dans la matrice A et les nouvelles cordonnées convertissant le pore en cercle.

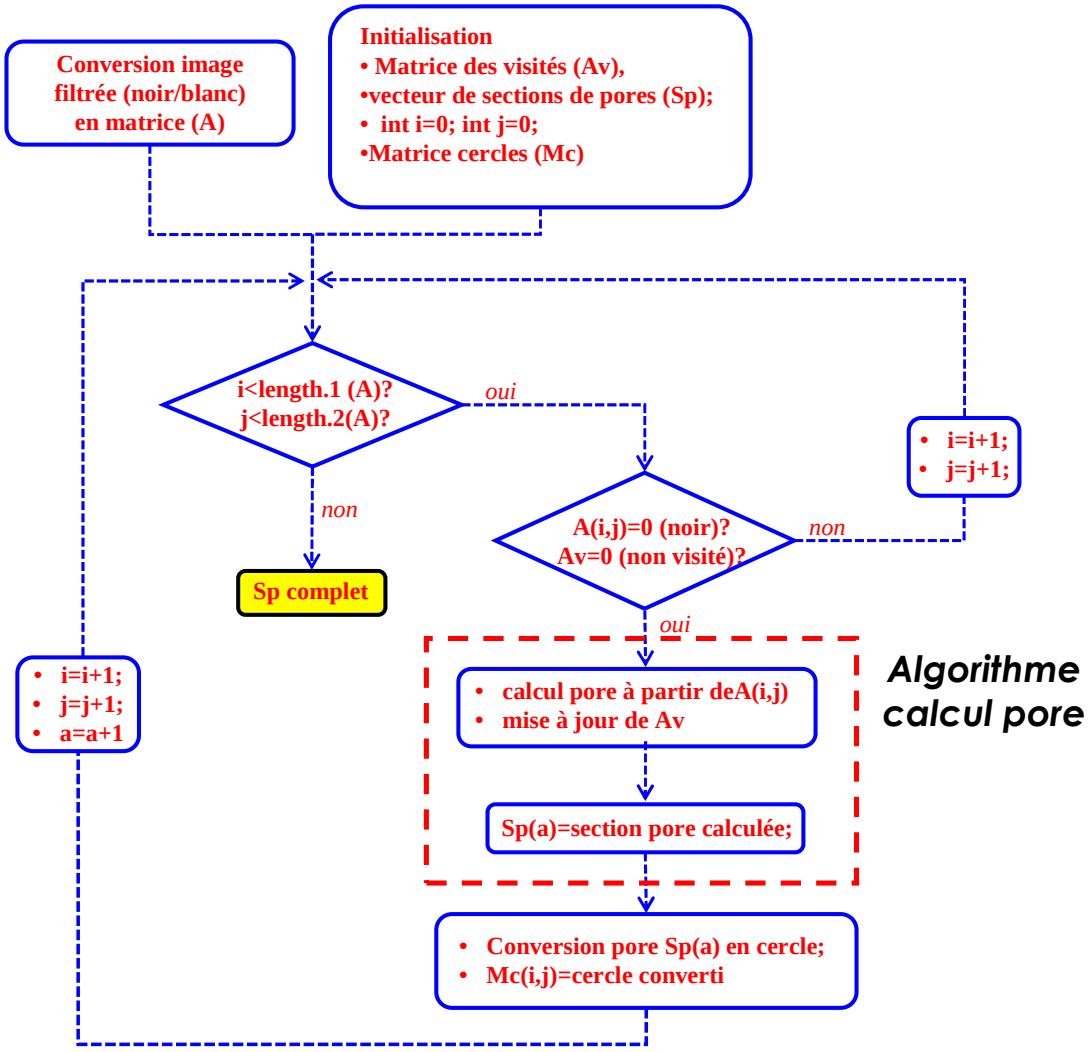


Figure 59 - Algorithme de conversion des pores

Une fois que ces variables ont été initialisées, les éléments de la matrice A sont inspectés ainsi que ceux de Av. Si l'élément A(i,j) est égal à 0 (noir) et qu'il n'a été pas visité (Av(i,j)=0), un algorithme calcule la surface du pore à partir des cordonnées (i,j). La valeur finale en issue sera enregistrée dans le « vecteur » Sp et, en parallèle, un cercle avec un rayon obtenu par équivalence des surfaces (pore et cercle) sera construit à partir des cordonnées (i,j).

Avant d'expliquer en détail l'algorithme de calcul de surface d'un pore (encadré par une ligne en trait rouge, Figure 59), il faut donner impérativement la définition d'un pore d'un point de vue matriciel. Selon la logique adoptée, un pore est un ensemble d'éléments ayant pour valeur 0, unis entre eux par au moins une cellule de valeur 0. Cette affirmation nous permet de déterminer la surface du pore par exploration des cellules adjacentes à l'élément en cours

d'inspection. La Figure 60 montre le diagramme de flux concernant l'algorithme de calcul du pore :

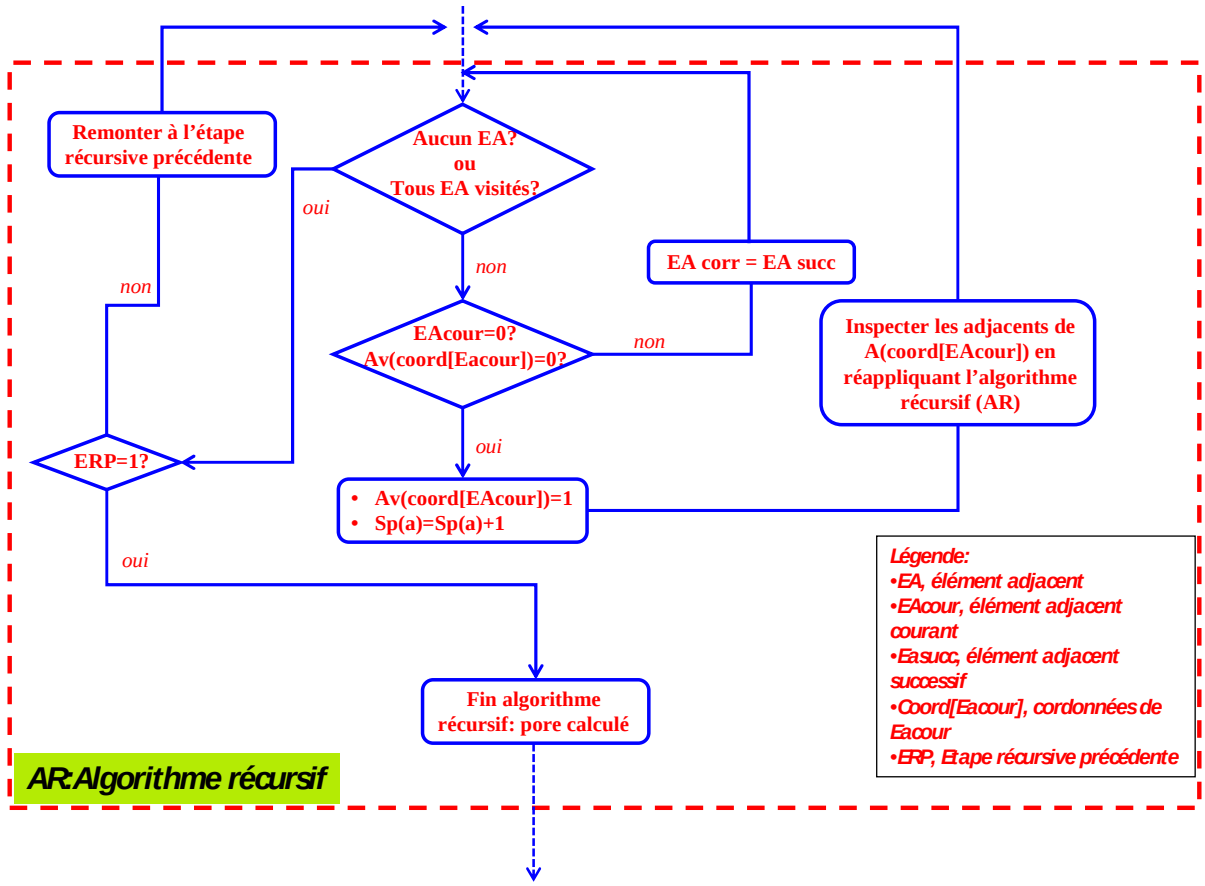


Figure 60 - Algorithme de calcul de la surface du pore

La logique prévoit que si il n'y a aucun élément adjacent égal à 0 ou si tous les adjacents ont été visités, il faut remonter à l'étape récursive précédente (ERP). Si ERP représente la première itération de l'algorithme alors le calcul du pore est terminé.

Si l'élément inspecté présente, autour de lui, des cellules de valeur 0 non visitées, la première adjacente disponible est prise (EAcour), la matrice de visités Av est mise à jour et le vecteur Sp(a) est incrémenté de 1. Ceci une fois fait, l'algorithme est réappliqué pour explorer le contour de l'élément adjacent courant.

D'un point de vue spatial, l'exploration des adjacents consiste à analyser le carré autour de l'élément sous inspection comme le montre la Figure 61. Dans ce cas, avec la première valeur adjacente à (i,j) trouvée (en rouge), est relancée une deuxième exploration d'un carré dont la valeur rouge en représente le pivot (carré 2). Selon la logique de l'algorithme, l'analyse du carré 2 sera terminée avant celle du carré 1 (point de départ), étant donné que l'analyse récursive implique que le carré de départ sera le dernier à être terminé.

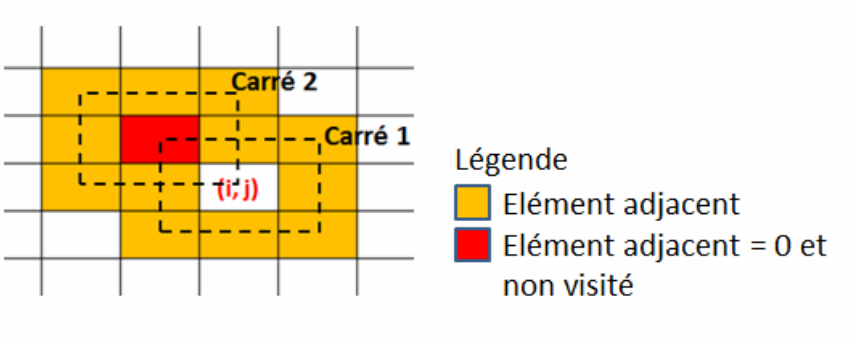


Figure 61 - interprétation graphique de l'algorithme de calcul du pore

L'application de cet algorithme nous permet d'obtenir un vecteur Sp contenant les sections des pores calculées comme somme de pixels, et une matrice Mc ayant les nouvelles cordonnées de conversion pore-cercle. Afin d'exploiter ces résultats dans la méthode de Saltykov, il faut calculer le diamètre de pores en partant des sections reportées dans le vecteur Sp, par équivalence de surfaces. Ensuite, il faut les multiplier par la taille d'un pixel obtenu comme rapport entre la longueur de l'image en µm et le nombre de pixels contenu dans la longueur. Ceci dépend du grossissement (3500 dans notre cas) adopté lors des observations au MEB ainsi que de la résolution (1200x900) choisie pour l'acquisition de l'image.
La Figure 62 montre la conversion pore – cercle effectuée sur un échantillon présentant un TPS de 8 %.

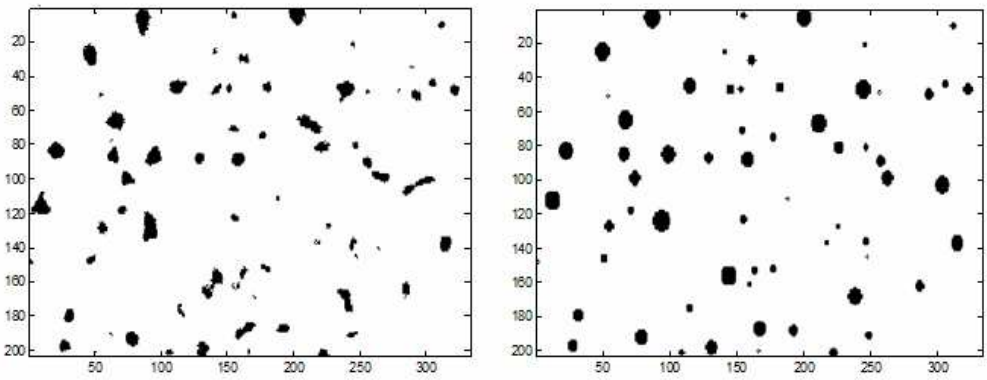


Figure 62 - Conversion pore-cercle

2.3.5.2.2 Résultats

La méthode de Saltykov est ainsi appliquée en partant du choix du nombre de classes à employer dans le calcul. Ce paramètre affecte de façon importante les résultats en issue en raison de deux facteurs :

- Pas entre $i\Delta$ et $(i+1)\Delta$,
- Calcul de volumes négatifs (N_V^-) en correspondance de quelques classes.

Lors du calcul du volume $N_v(j)$, la valeur du diamètre à envisager est l'extrême supérieure de la classe (j). S'il est choisi d'adopter un Δ grand, il y a risque de recueillir des particules trop différentes entre elles en termes de taille, dans la même classe. Ceci entraine une erreur dans le calcul qui augmente avec la taille de Δ.

La deuxième source d'erreur intervient surtout pour un nombre de classes élevé (>50). Dans ce cas, le pas Δ peut être tellement petit qu'il peut ne plus contenir un seul diamètre de pore. Pour comprendre ceci, supposons que la moindre différence entre tous les diamètres des pores présents dans l'image, soit égale à Δε et que le pas Δ soit fixé à Δε/n avec n> 1. Selon cette configuration, il y aura forcément un certain nombre de classes vides, n'ayant aucun pore pour les valeurs de Δ<Δε. Par conséquent, l'application de la formule pour le calcul A(i,j), passant par soustractions successives, entraînera des volumes Nv négatifs en correspondance de ces classes vides.

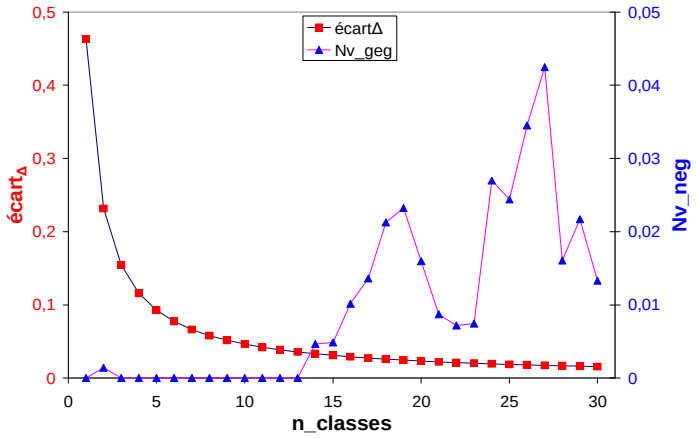


Figure 63 - Sources d'erreurs liées à la méthode de Saltykov

La Figure 63 présente l'allure des deux sources d'erreur en fonction du nombre de classes choisi. La zone de minimisation de deux courbes est aux alentours de 11-15 classes, ce qui correspond bien aux valeurs recommandées par Saltykov [26, 27] lors de l'application de la méthode.

Ainsi, les calculs ont été faits pour toutes les valeurs entières de classes comprises entre 11 et 15 et finalement la moyenne en est faite. La Figure 64a) montre le diagramme $N_A(i) – d_A(i)$ construit à partir du vecteur Sp contenant tous les diamètres des pores présents dans l'image.

Ensuite le diagramme concernant le volume Nv (Figure 64b)) a été déterminé par la formule générale 1.2) dont les coefficients A_{ij} ont été calculés préalablement.

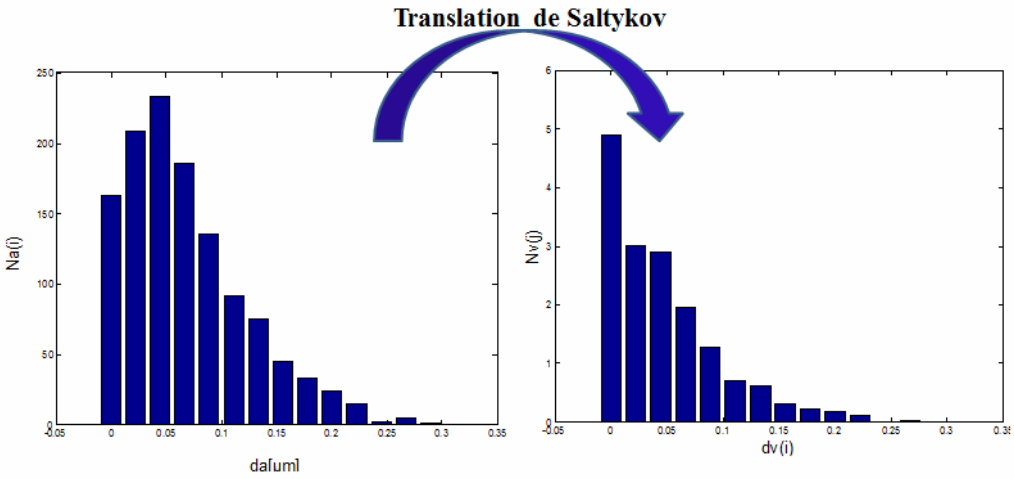


Figure 64- a) Diagramme de Saltykov Na(i)-da(i) et b) Nv(j) et dv(j)

Pour obtenir la valeur de la fraction volumique de pores, il faut multiplier chaque valeur Nv(j) par le volume de la sphère ayant un diamètre dv(j) et ensuite en faire la somme.
La méthode a été appliquée sur 5 échantillons massifs, révélant une masse volumique variable dans la gamme 7-9 g/cm^3. Le tableau résume pour chaque éprouvette la valeur de masse volumique mesurée ainsi que celle obtenue à l'aide de ce modèle :

échantillon	**Densité mesurée**	**Densité calculée**
1	*7.1 ±0.05*	*7.2 ±0.2*
2	*7.6 ±0.05*	*7.7 ±0.2*
3	*8.0 ±0.05*	*8.1 ±0.2*
4	*8.7 ±0.05*	*8.8 ±0.2*
5	*8.9 ±0.05*	*9.1 ±0.2*

Tableau 6- Valeurs de densité mesurées et calculées

Les valeurs sont peu écartées entre elles, ce qui nous permet de valider la méthode employée. La différence systématique observée peut être très probablement induite par la transformation de la forme des pores de aléatoire à sphérique.

2.3.5.3 Comparaison entre les techniques 2-D

Finalement, la Figure 65 compare les courbes concernant les deux techniques 2D développées.

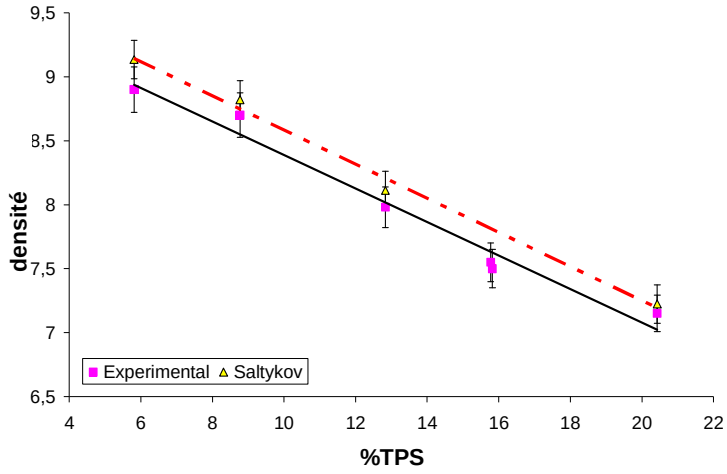


Figure 65 - Comparaison entre la courbe de corrélation et celle de Saltykov

L'approche stéréologique donne un résultat très comparable à celui de la technique expérimentale de corrélation. La faible différence observée entre les deux courbes peut provenir de :

- l'approximation de pores en cercles,
- la précision des mesures expérimentales,
- la distribution 3D non homogène.

A partir de ces courbes, la même méthode, visant au calcul du TPS, doit être appliquée aux échantillons bicouches. Ainsi, des dépôts minces sur cuivre ont été usinés sur la tranche à l'aide du microtome et observés au MEB. Lors du traitement d'image, les mêmes conditions de filtrage (passe-bas) ainsi que le même volume de référence (600 μm^2) ont été gardés. A ce point, les valeurs du taux de porosité ont été calculées et la masse volumique correspondante peut être obtenue en utilisant la courbe de Figure 58. Ceci est en effet raisonnable car comme montré précédemment, le TPS des massifs et des bicouches évolue de la même façon en fonction de la pression de frittage (Figure 57).

2.3.6 Technique d'imagerie 3D

Les techniques 2D présentées ont permis d'estimer des valeurs de densité qui sont en plein accord avec celles mesurées sur les massifs. Toutefois la morphologie 3D de pores peut jouer un rôle non négligeable sur les propriétés du matériau. Il faut donc évaluer la taille, la distribution en taille et la distribution spatiale réelle de pores. Pour cela, seule une technique tomographique peut être utilisée. Il faut noter que la taille des pores est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui demande l'emploi d'une technique fine en termes de résolution.

Ainsi, en collaboration avec l'Université de Manchester, une campagne d'essais visant à la reconstruction du volume des éprouvettes massives de différentes densités en 3D, a été mise en place.

2.3.6.1 Démarche expérimentale

La technique utilisée pour faire ceci est la découpe successive par microtome. Celle-ci consiste à installer l'échantillon dans un porte-objet à l'intérieur de l'enceinte du microscope à balayage (MEB) et à surfacer le plan d'observation de l'éprouvette à l'aide d'un couteau diamanté déjà présent dans la chambre. Ces étapes sont rebouclées selon le nombre de découpes souhaitées.

A la fin de ce procédé, des images écartées les unes des autres avec un pas qui, dans notre cas, a été fixé à 30 nm, sont obtenues. Finalement, la reconstruction du volume en 3D sera faite par empilement des images obtenues, à l'aide du logiciel de traitement d'images Fiji. La Figure 66 résume la démarche expérimentale adoptée pour obtenir des images à différentes profondeurs.

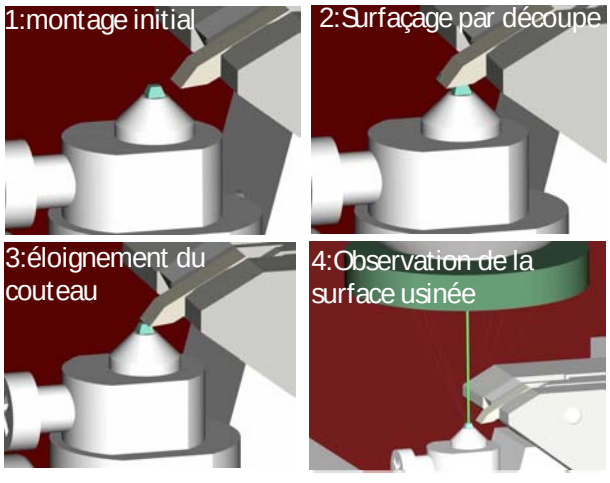


Figure 66 - Démarche expérimentale adoptée pour la reconstruction du volume en 3D

Cette technique demande un usinage préalable de l'échantillon afin de pouvoir l'installer dans le porte-objet du MEB. La forme de l'éprouvette doit être adaptée à celle d'une allumette pyramidale avec une surface d'observation dont les dimensions ne doivent pas excéder 100 µm.

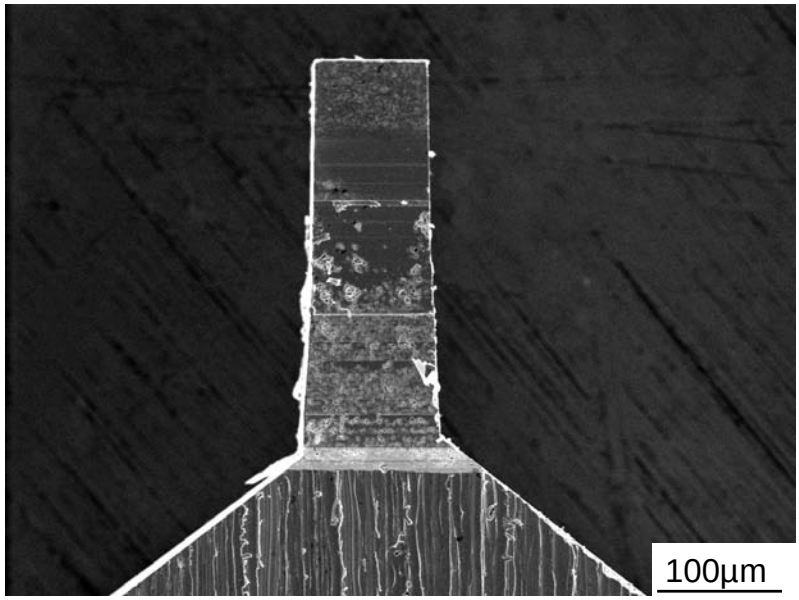


Figure 67 - Allumette 300x30x90µm^3

Pour faire ceci, le microtome a été employé à nouveau pour réaliser une barre comme celle montrée Figure 67, ayant une hauteur de 300 µm et une surface d'observation de 30x90 µm². La reconstruction du volume en 3D a été effectuée sur deux échantillons massifs ayant respectivement une masse volumique mesurée de 7.8 g/cm^3 et 8.5 g/cm^3.

2.3.6.2 Reconstruction 3-D

La reconstruction du volume en 3 D a été réalisée par empilement de 1000 images successives obtenues à l'aide de la démarche expérimentale mentionnée. Avant ceci, les images ont été traitées de façon similaire à celle montrée dans le paragraphe 2.3.2, afin d'obtenir une configuration binaire où les pores correspondent à la valeur 0 (noir) et tout le reste du matériau à 1 (blanc). La Figure 68 montre la conversion de l'image réelle en image binaire. Dans ce cas, le seuillage de OTSU similaire au filtrage par gradient (ANNEXE C), a été adopté afin de bien marquer les contours de pores

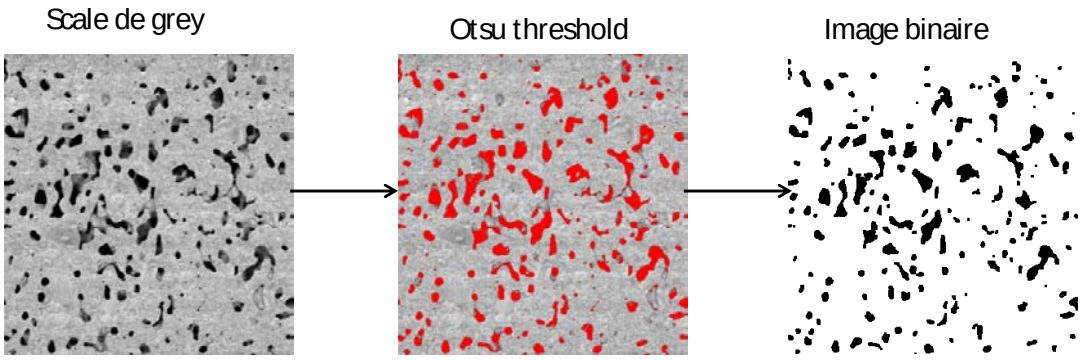


Figure 68 - Conversion de l'image réelle en image binaire

La Figure 69 compare l'allure du TPS calculé sur les différentes images d'empilement, en fonction de la profondeur atteinte sur les deux échantillons analysés. Dans cette figure, le « solder » 7 correspond à une densité de 7.8 et le « solder » 8 à une densité de 8.5.

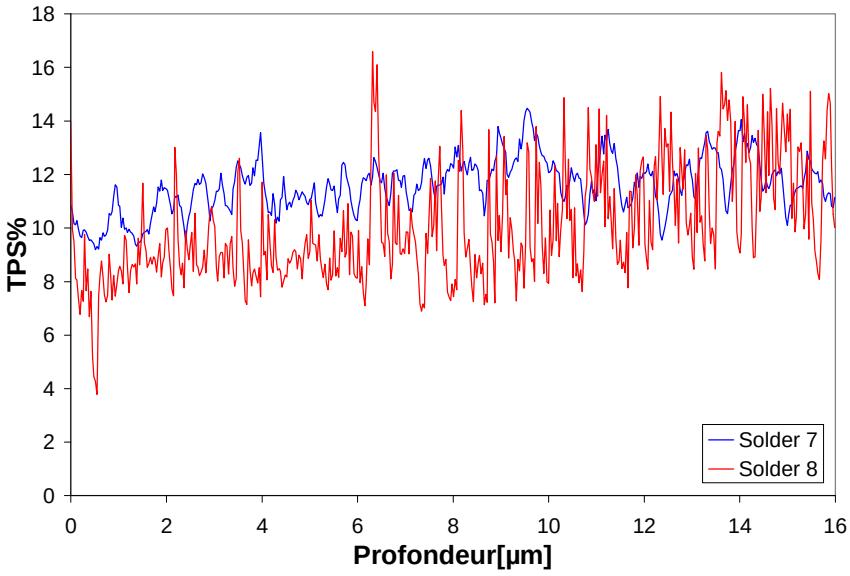


Figure 69 - TPS calculé sur les images empilées en fonction de la profondeur atteinte

Les fluctuations observées semblent être plus atténuées sur l'échantillon de plus faible densité. Pour expliquer ceci, il faut se reporter à ce qui a été dit dans le paragraphe 2.3.2.1 : la dispersion obtenue diminue avec l'augmentation du nombre de pores ainsi qu'une plus faible distance entre eux, ce qui est d'autant plus vrai dans le cas de l'échantillon de plus faible densité.

Les valeurs du taux de porosité, mesurées pour les différentes profondeurs, ont été utilisées sur la courbe de corrélation 2D déjà présentée, afin d'estimer la valeur de densité correspondante. La Figure 70 présente l'allure du TPS ainsi que des densités

correspondantes, dans la gamme de profondeur allant de 0 jusqu'à 6 µm. Bien que la courbe du taux de porosité surfacique manifeste des fluctuations assez importantes, l'allure de la densité, en correspondance aux mêmes valeurs de profondeurs, est beaucoup plus lisse surtout dans le cas de l'échantillon le moins dense. Toutefois des valeurs complètement aberrantes du TPS peuvent conduire à des valeurs de densité très différentes de celle réelle : par exemple dans la Figure 70 b) en correspondance d'une profondeur de 6.7 µm on relève un TPS de 16 % correspondant à une densité de 7.5, valeur très différente de celle réelle estimée à 8.5 g/cm^3.

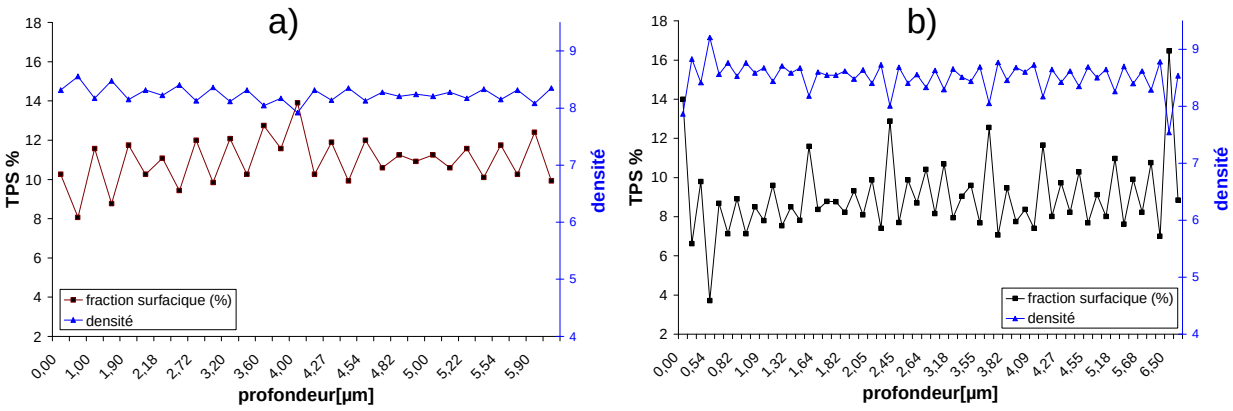


Figure 70 - Extrapolation de la valeur de densité de la courbe de corrélation 2D à partir des TPS mesurés sur les différentes profondeurs sur a) « solder » 7 et b) « solder » 8

Cet aspect souligne donc le besoin d'employer, dans le calcul du TPS, un nombre d'images élevé surtout dans le cas de masse volumique importante.

Les valeurs moyennes de densité calculées à l'aide de cette technique sont directement comparées avec celles mesurées expérimentalement, dans le Tableau 7.

Echantillon	*TPS moyen [%]*	*Densité calculée*	*Densité mesurée*
Solder 7	*12 ±1*	*8.1 ±0.2*	*7.8 ±0.05*
Solder 8	*9 ±3*	*8.5 ±0.4*	*8.5 ±0.05*

Tableau 7 - Comparaison entre la valeur de densité calculée et celle mesurée

Dans les deux cas, la différence entre la densité extrapolée par la courbe de corrélation et celle mesurée est limitée.

Une fois que toutes les images ont été filtrées, leur empilement peut être réalisé à l'aide du logiciel Fiji.

La Figure 71 compare le volume reconstruit sur les deux échantillons de densité respectivement de 7.8 et 8.5, où les zones en rouges représentent les pores connectés entre eux.

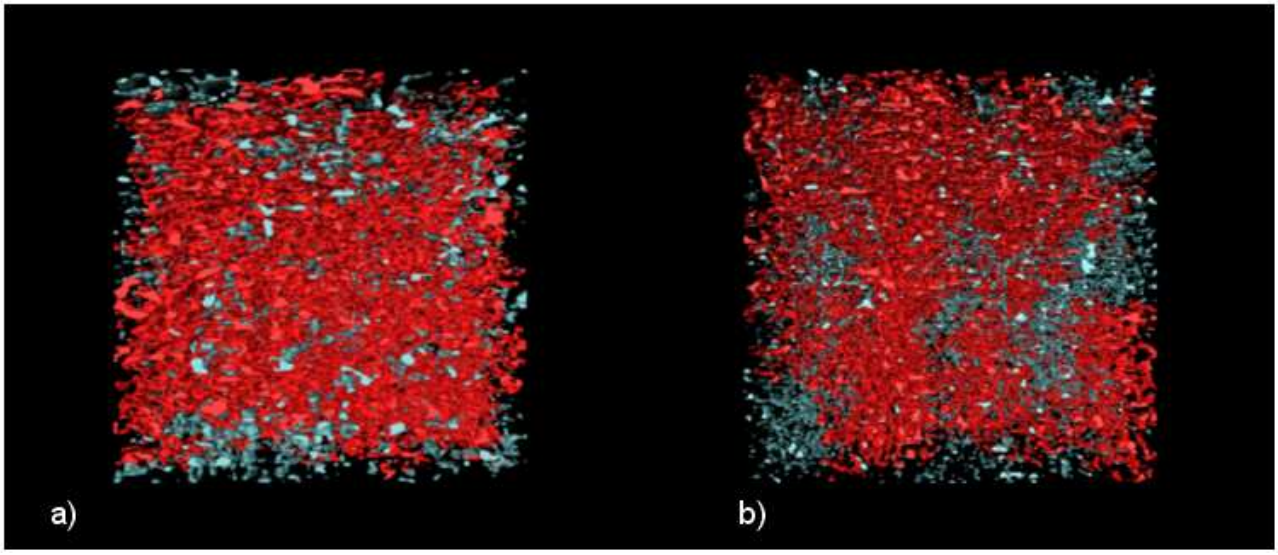


Figure 71 - Reconstruction 3D du volume a) éprouvette de densité 7.7 et b) éprouvette de densité 8.5

Dans le cas le moins dense (Figure 71 a), le taux de porosité est plus important que dans le cas le plus dense, ce qui est cohérent avec les valeurs de masses volumiques mesurées. De plus, la distribution de la porosité semble être mieux répartie dans l'échantillon de densité 7.8, ce que justifierait une présence de fluctuations plus atténuée. Par contre, dans le cas de la densité la plus élevée, les pores semblent être regroupés par zones.

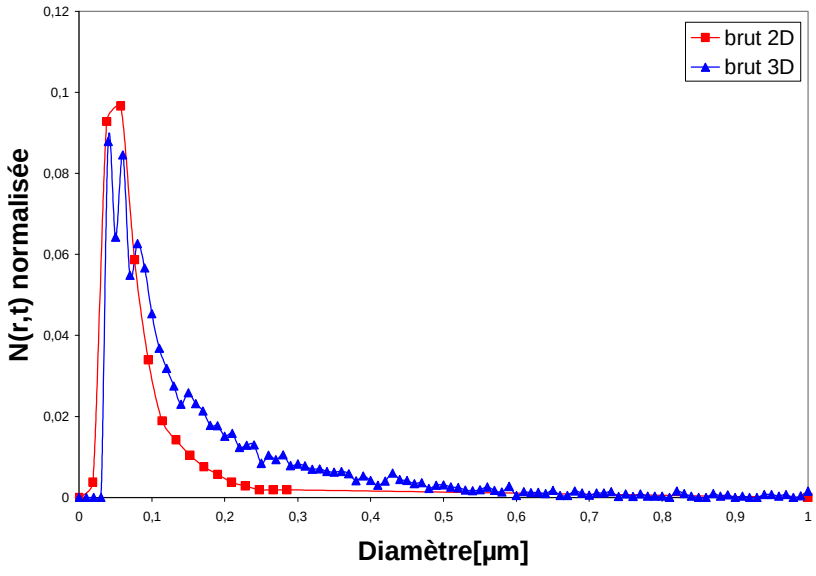


Figure 72 – Comparaison brut 2D/brut 3D

La Figure 72 compare la distribution normalisée 3D de l'échantillon à faible densité avec celle 2D déterminée sur un échantillon de densité quasiment identique. Il apparait que :

- La forme de la distribution 3D est assez semblable à celle obtenue par technique 2D,
- La gamme de diamètres est comprise dans les deux cas entre 0 et 0.4 µm.

Ce deuxième résultat permet ainsi de valider la technique stéréologique 2D présentée au sein du paragraphe 2.3.5.2.

La reconstruction du volume en 3D a permis d'étudier d'autres grandeurs représentatives de la répartition de la porosité dans le matériau.

La Figure 73 présente plus particulièrement la distribution des distances entre les pores.

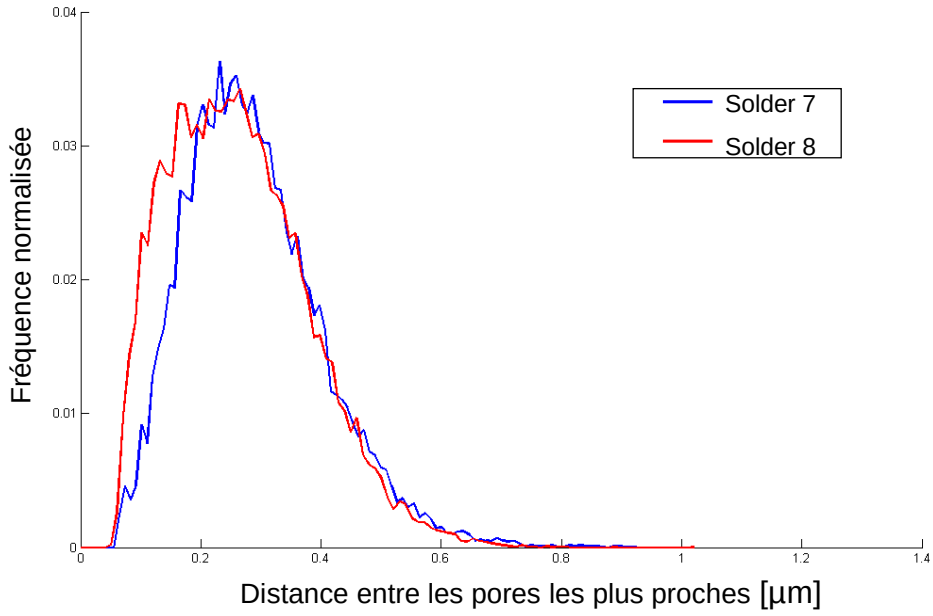
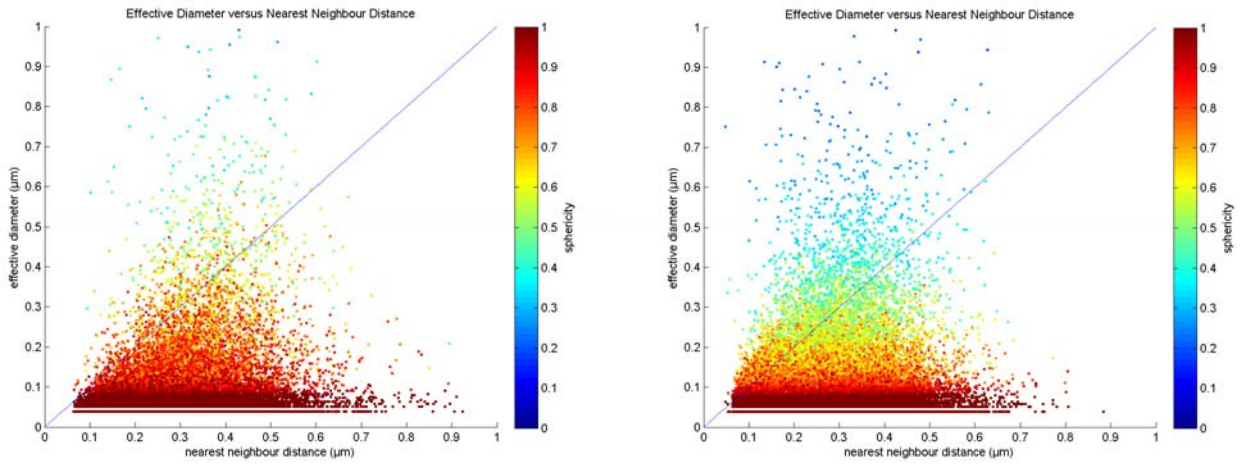


Figure 73 - Distribution des distances entre les pores

Pour les deux échantillons, cette grandeur est pratiquement comprise dans la gamme 0.15-0.4 µm.

Finalement, une analyse de sphéricité de la porosité du matériau a été menée. La Figure 74 reporte les diamètres de pores en fonction de la distance entre eux sur les deux échantillons analysés. La barre de couleur à droite de chaque figure indique le degré de sphéricité de pores, fixé à 1 (sphéricité parfaite) en rouge et 0 (sphéricité nulle) en bleu.



a) b)

Figure 74 - Analyse de sphéricité a) densité 7.7 et b) densité 8.5

Contrairement au calcul de sphéricité effectué en 2D (Tableau 4 Tableau 5), dans ce cas il apparaît une différence non négligeable entre les deux échantillons massifs de densité différente. Ceci peut être lié à l'interconnexion des pores non détectable dans le cas du calcul 2D. Quoi qu'il en soit, les valeurs de sphéricité sont surtout concentrées dans la zone 70-80 % ce qui est en accord avec le résultat calculé.

2.3.7 Bilan

La technique de passage 2D / 3D développée dans cette partie donne des résultats en accord avec l'analyse tomographique en terme de masse volumique. La technique tomographique donne en revanche des informations plus complètes sur la connectivité des pores, ainsi que sur leur distribution spatiale et dimensionnelle.

Ces analyses confirment la bonne représentativité des échantillons massifs à l'état brut vis-à-vis des couches, caractéristiques du système réel.

2.4 Représentativité des échantillons : état vieilli

Des vieillissements représentatifs des conditions d'usage ont été réalisés.

Dans le premier cas, différents paliers de temps ont été envisagés dans la gamme 0 / 1500h heures à une température de 125 °C. Le traitement a été appliqué à l'aide d'une enceinte Fisher, atteignant une température de 200°C sous air.

Le traitement cyclique à choc thermique est obtenu à l'aide de l'enceinte de la Figure 75 a), constituée de deux chambres séparées entre elles, chacune ayant une valeur de température différente. La condition de choc est reproduite par un piston porte-échantillon se déplaçant entre les deux chambres avec un temps assez faible (<10 s). L'enceinte permet de reproduire des conditions thermiques extrêmes allant de -90 à 220°C. Le temps des paliers ainsi que le nombre de cycles peuvent être aisément maîtrisés par un logiciel ad hoc.

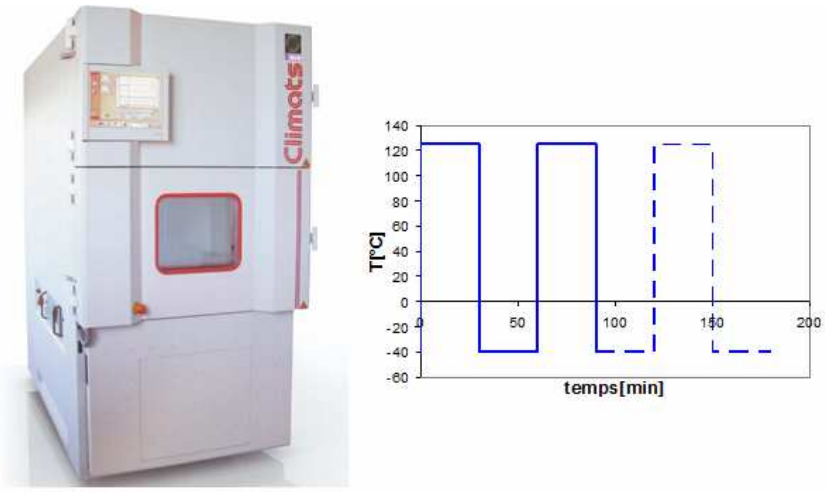


Figure 75 - a) Enceinte cyclique Climats - b) Cyclage choisi

Dans notre cas, les cycles prévoient des températures allant de -40°C à 125°C par paliers de 30 minutes et le vieillissement est mené sous air (Figure 75 b). Ce traitement a été mené par François Lehenaff au Laboratoire IMS de l'Université de Bordeaux 1.

2.4.1 Microstructure des massifs à l'état vieilli

2.4.1.1 Vieillissement isotherme

La Figure 76 compare la microstructure en termes de porosité sur un échantillon massif brut et sur un échantillon vieilli de façon isotherme pendant 1500 heures. Ainsi, il apparaît qualitativement une réduction du nombre de pores, un grossissement des pores et une présence de zones densifiées plus grandes (interpores).
Le calcul du taux de porosité surfacique ainsi que la mesure de la densité ont été effectués sur les deux états du matériau concernant le même échantillon.

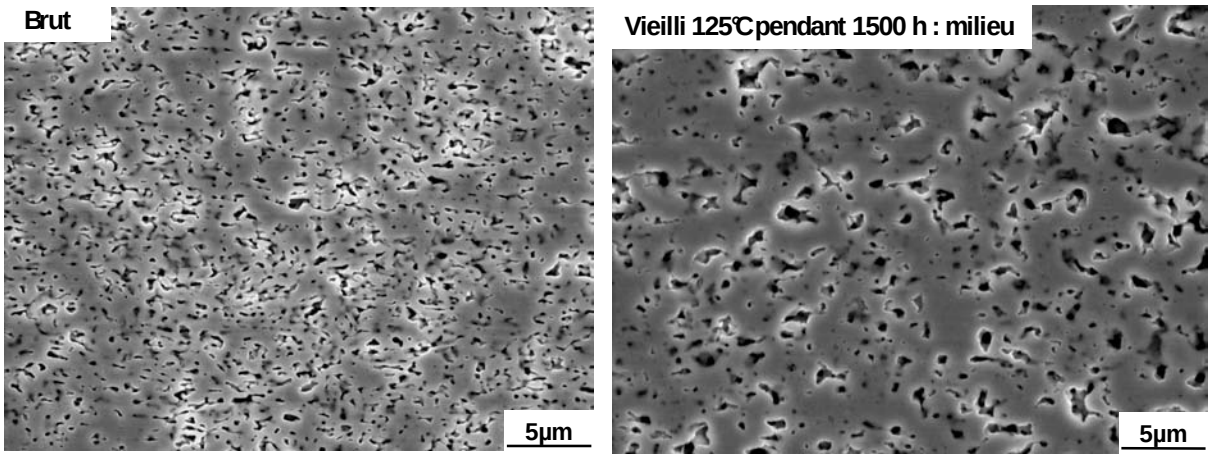


Figure 76 - Evolution de la porosité au cours du vieillissement (1500 h à 125°C)

La Figure 77 montre l'évolution de la taille de pores se manifestant au bord de l'échantillon massif sur une quinzaine de microns : dans cette zone, le phénomène de grossissement est beaucoup plus atténué que dans le cas de la Figure 76 b) où l'image a été prise au milieu de l'échantillon.

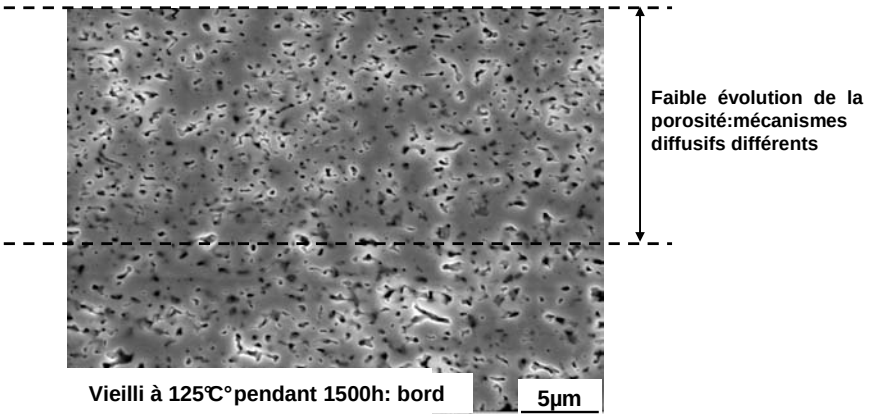


Figure 77 - Evolution de la porosité au bord de l'éprouvette

En comparaison de l'épaisseur totale de l'échantillon (environ 500 µm), l'épaisseur de cette couche est négligeable. En effet, elle ne représente que 6 % du volume total de l'échantillon après 1500 heures.

Ces deux types d'évolution de la porosité peuvent être analysés en considérant deux phénomènes :

- La migration des lacunes vers l'extérieur (proche surface),
- La diffusion par lacunes pour réduire la surface libre de pores (proche surface / volume).

Ces observations ont été systématiques pour tous les échantillons massifs.

Bien qu'il y ait une évolution microstructurale importante, la masse volumique mesurée et le taux de porosité surfacique restent inchangés au cours du vieillissement (7.7 g/cm^3 et 15% dans le cas de Figure 76). Cet aspect a été détecté sur différents échantillons de différentes masses volumiques et pour différents temps de vieillissement. Le Tableau 8 montre que les valeurs de masse volumique avant et après vieillissement restent pratiquement inchangées.

Echantillon	***Temps de vieillissement [h]***	***Masse volumique mesurée avant vieillissement [g/cm^3]***	***Masse volumique mesurée après vieillissement [g/cm^3]***
1	360	7.87 ± 0.05	7.88 ± 0.05
2	720	7.87 ± 0.05	7.87 ± 0.05
3	1080	7.72 ± 0.05	7.72 ± 0.05
4	1500	7.54 ± 0.05	7.56 ± 0.05

Tableau 8 - Valeurs de masse volumique inchangées pour différents temps de vieillissement

Pour quantifier les effets liés à l'évolution de la microstructure en termes de porosité, des images MEB ont été prises à différents instants de vieillissement sur le même échantillon après découpe au microtome, puis en appliquant le même traitement d'image (filtrage et calcul des pores) que celui employé pour établir la classification de Saltykov [31]. Afin de s'affranchir des effets de surfaces évoqués précédemment, l'épaisseur de la tranche coupée au microtome est au minimum de 100 µm. La démarche expérimentale adoptée est schématisée dans la Figure 78 : la première surface observée est celle correspondant au matériau brut (t_0). Ensuite, l'échantillon est soumis à vieillissement jusqu'à un temps t_n (n = 1, 2…n).

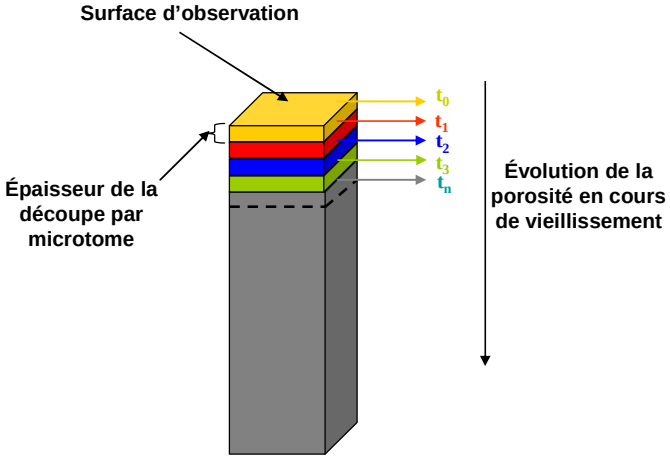


Figure 78 - Démarche liée à l'étude de l'évolution de la porosité au cours du vieillissement

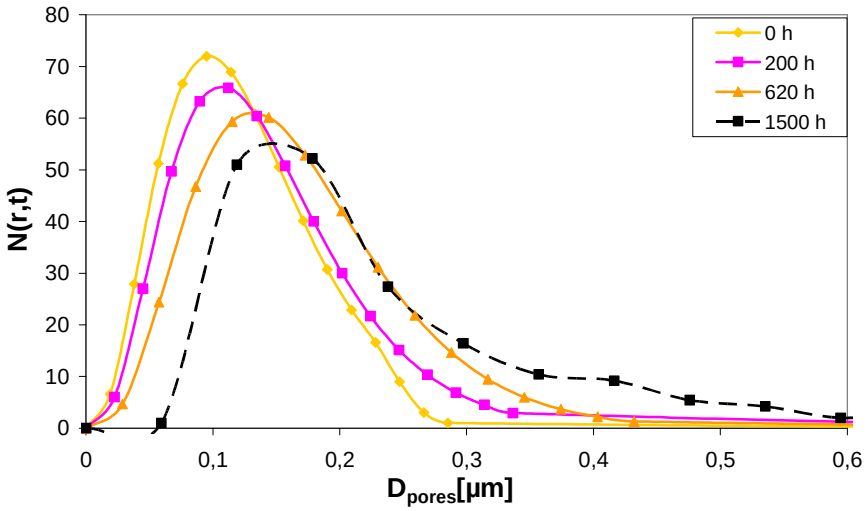


Figure 79 - Fonction de distribution N(r,t) en fonction du rayon pour différents temps de vieillissement

La Figure 79 montre les courbes de distribution de pores pour les différents temps de vieillissement. Un décalage des courbes vers les rayons de taille plus importante au cours du temps est observé. Le nombre de pores au cours du vieillissement (Figure 80) diminue en accord avec les observations qualitatives de surface (Figure 76). Cette évolution du nombre de pores au cours du vieillissement a été quantifiée dans l'hypothèse où la distribution de pores reste assez inchangée d'une découpe à l'autre (homogénéité du matériau).

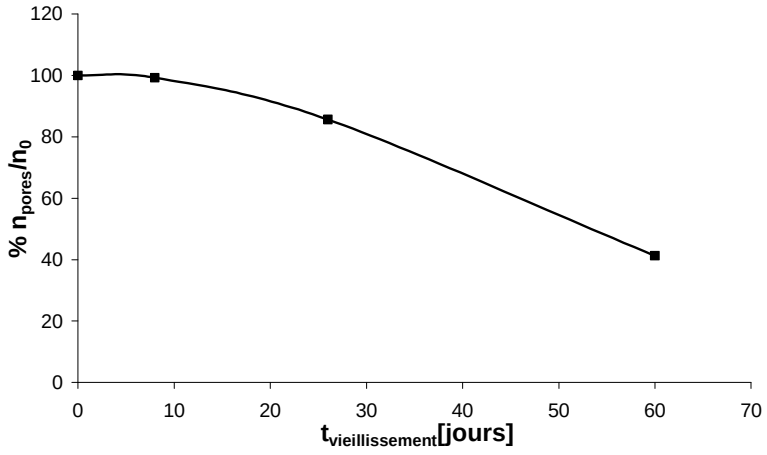


Figure 80 – Nombre de pores en fonction du temps de vieillissement

Les décalages des courbes de la Figure 79 vers les tailles les plus importantes sont en accord avec les valeurs des rayons moyens calculés pour les différents temps de vieillissement, ce qui est montré Figure 81

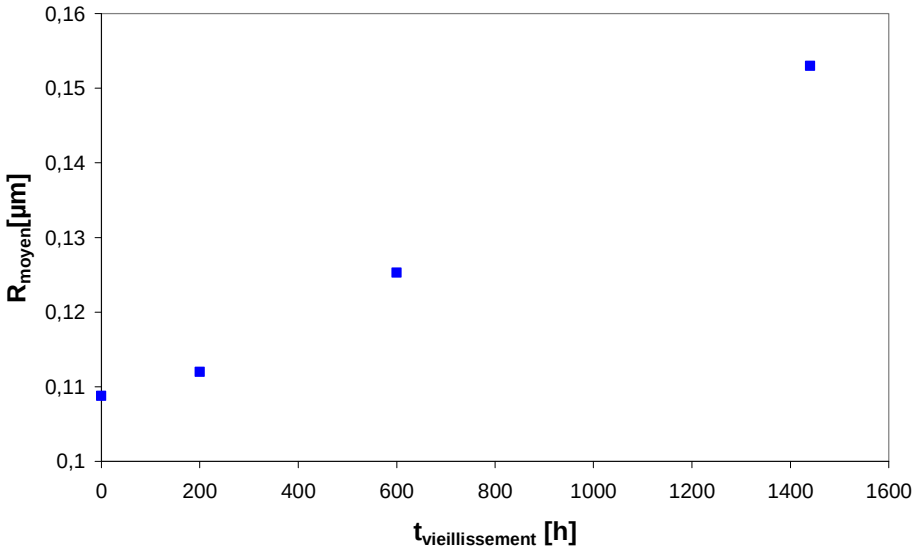


Figure 81 - Rayon moyen en fonction du temps de vieillissement

Dans ce cas, la croissance de la taille moyenne de pores avec le temps de vieillissement est bien visible.

2.4.1.2 Vieillissement cyclique

Afin de se rapprocher des conditions représentatives en service, des cycles thermiques ont été réalisés. Un cycle correspond à 30 minutes à -40°C et 30 minutes à 125°C. 2400 cycles ont été effectués, ce qui correspond à 1200 h à -40°C et 1200 h à 125°C.

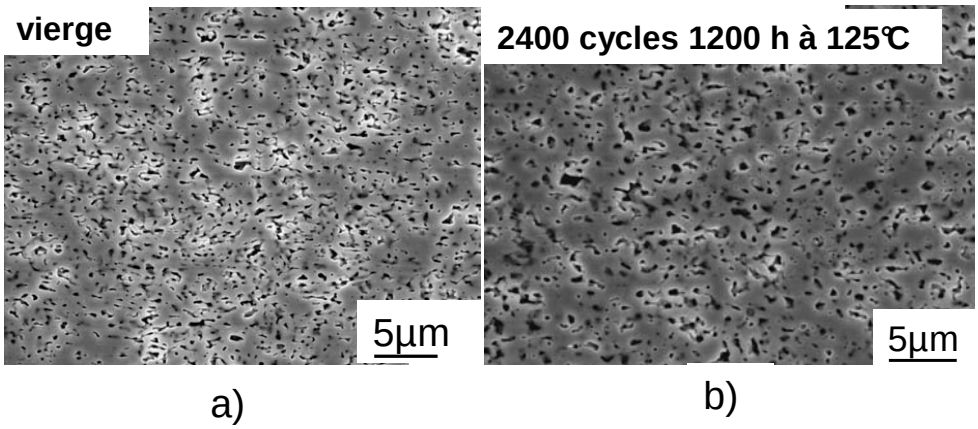


Figure 82 – a) Microstructure à l'état brut - b) Microstructure à l'état vieilli cycliquement

Bien qu'une légère évolution entre ces deux stades du vieillissement du matériau existe, la cinétique de croissance de pores dans le cas cyclique semble être moindre que dans le cas isotherme.

2.4.1.3 Phénomènes diffusifs liés au vieillissement

Le phénomène diffusif qui entraîne un grossissement de pores lors du vieillissement est connu comme « mûrissement d'Ostwald » [32-34]. Ce phénomène passe par la définition d'un rayon critique défini comme le seuil au-dessous duquel les particules disparaissent par migration vers celles les plus grandes et au-dessus duquel elles grossissent par coalescence des plus petites. Comme la distance au bord est importante, la condition de conservation du volume est respecté, ce qui nous permet de calculer le rayon critique comme la moyenne des rayons des particules pour différents temps de vieillissement [35].
Les paramètres qui permettent d'étudier ce type de phénomène sont :

- N(r,t) : fonction de distribution de la porosité en fonction du rayon et du temps de vieillissement,
- Rayon moyen (ou critique).

Différents modèles analytiques existent pour étudier la fonction de distribution des pores au cours du temps [32] mais celui qui semble le mieux reproduire l'allure des données expérimentales est représenté par l'équation suivante, envisageant une cinétique de croissance de pores du deuxième ordre :

$$N(\rho)=\begin{cases}\dfrac{\rho^2\exp\left[-3\displaystyle\int_0^{\rho}\dfrac{x^2dx}{x^3+\dfrac{27}{4}(x-1)^2}\right]}{\rho^3+\dfrac{27}{4}(\rho-1)^2} & pour\ 0<\rho<1\\ const.\dfrac{\rho^2\exp\left(-\dfrac{12}{3-\rho}\right)}{(3-\rho)^{14/3}\left(\rho-\dfrac{3}{4}\right)^{4/3}} & pour\ 1\le\rho<3\end{cases} \qquad 2.3)$$

avec $\rho = R_{pore}/Rc$
Rc = rayon critique = rayon moyen

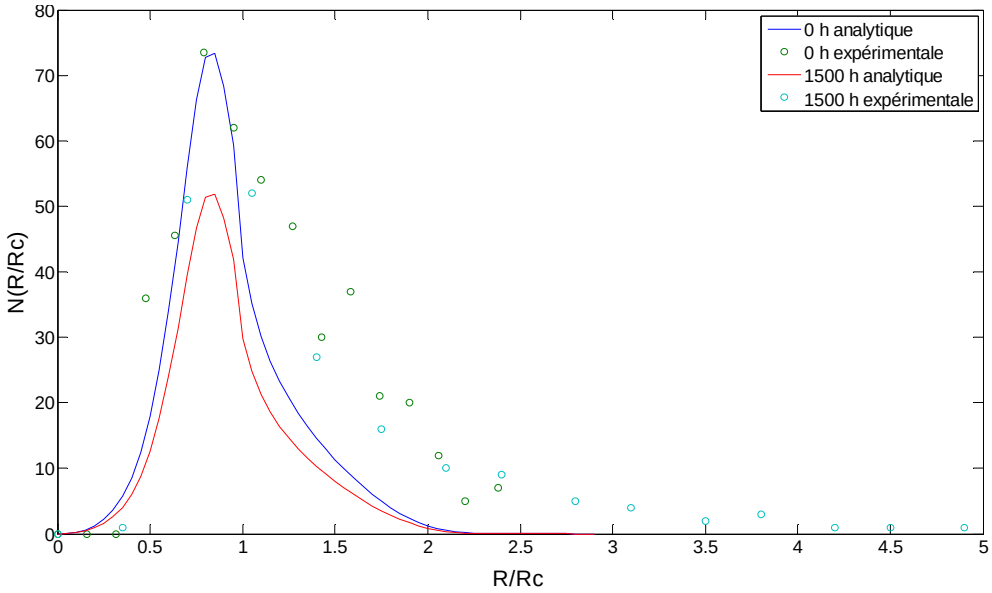


Figure 83 - Fonction de distribution analytique et expérimentale

La Figure 83 compare la courbe théorique concernant l'équation 2.3) et les données expérimentales montrées dans la figure précédente concernant 0 et 1500 heures de vieillissement isotherme : la forme des courbes théoriques est semblable à celle expérimentale mais le recalage des données n'est pas optimal surtout pour les rayons les plus grands. Cet aspect peut être justifié au travers de deux facteurs :

- Conversion des pores réels en cercles. Cet aspect induit des erreurs d'approximation, qui croissent au fur à mesure que la taille des pores augmente, ce qui justifie un éloignement plus important de la courbe théorique des données expérimentales pour des rayons élevés.
- Valeurs expérimentales déterminées sur différentes surfaces d'observation. Ce deuxième aspect est lié au choix de la démarche (Figure 78), empêchant la possibilité de garder la même surface d'observation. Comme une petite dispersion du taux de porosité est présente dans l'échantillon, les différentes surfaces observées ne présentent pas exactement la même morphologie microstructurale, ce qui peut affecter le calcul des rayons.

Un modèle analytique [35] (représentatif du mûrissement d'Ostwald), estimant l'évolution du rayon moyen au cours du temps de vieillissement est représenté par l'équation suivante :

$$\langle R \rangle^3 - \langle R \rangle_0^3 = \frac{8\gamma c_\infty v^2 D}{9 R_g T} t \qquad 2.4)$$

avec :

$\langle R \rangle$: Rayon moyen des pores

$\langle R \rangle_0$: Rayon moyen des pores à $t_{vieillissement} = 0$

γ : Energie de surface

c_∞ : Solubilité de la particule (dans ce cas, le pore)

v^2 : Volume molaire

D : Coefficient de diffusion

R_g : Constante des gaz réels

T : Température absolue

t : Temps de vieillissement

L'estimation de tous ces paramètres est assez complexe à obtenir ; en revanche, une vérification de corrélation entre les rayons moyens au cube et le temps de vieillissement peut être aisément effectuée par extrapolation directe des données expérimentales. La Figure 84 compare les courbes obtenues par application de l'équation 2.4) pour les deux vieillissements.

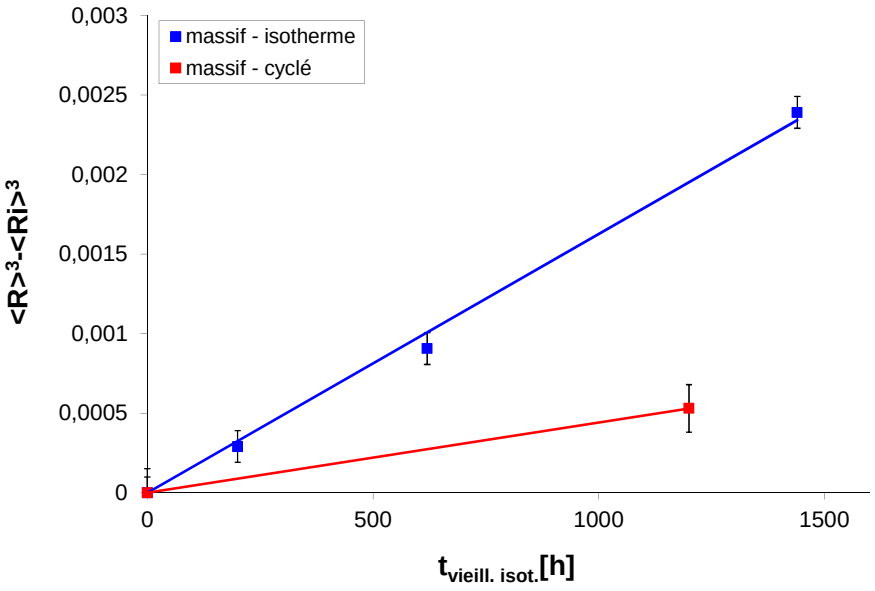


Figure 84 – Variation du rayon moyen au cube en fonction du temps de vieillissement : cyclique et isotherme

L'analyse des ces paramètres a permis d'établir que, bien que le temps cumulé en température soit quasiment identique pour les vieillissements isotherme et cyclique, les mécanismes diffusifs entraînant un grossissement des pores sont ralentis dans le cas du vieillissement

cyclique. En effet, dans le cas du cyclage, le mûrissement d'Ostwald peut s'exprimer sous la forme $R^3 - R_0^3 = A(T+dT)$ avec dT correspondant au temps nécessaire pour atteindre la température de 125°C lors de la transition -40 °C / 125 °C en cours de cycle.

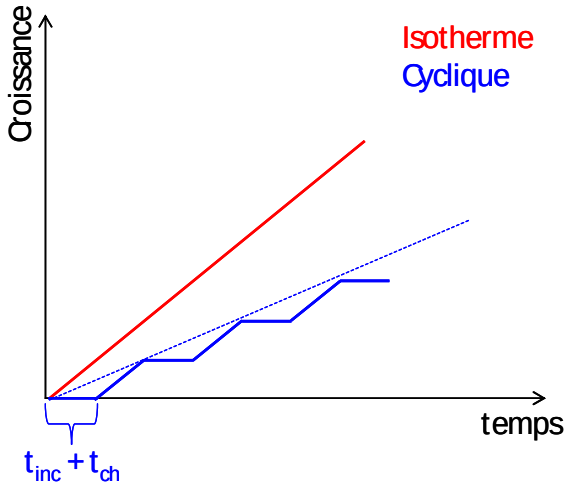


Figure 85 - Croissance des pores dans le cas cyclique et isotherme

La Figure 85 présente l'évolution de la croissance des pores dans les cas isotherme et cyclique. Dans le premier cas on peut imaginer que la croissance des pores évolue de manière constante au cours du vieillissement alors que dans le cas cyclique il y a un certain temps transitoire (palier) au-delà duquel le phénomène de croissance s'active. Ce temps peut être envisagé comme la somme d'un temps de chauffage (t_{ch}) de l'éprouvette (négligeable dans ce cas, étant donné l'épaisseur de l'éprouvette faible) et un temps d'incubation (t_{inc}) lié à l'activation des phénomènes diffusifs mentionnés. En interpolant tous les points d'intersection montée/palier dans le cas cyclique (Figure 85-courbe bleue en pointillé) on obtient une courbe de croissance dont la pente est beaucoup plus faible que celle à l'isotherme.

Il faut donc envisager d'inclure un temps d'incubation nécessaire pour activer le phénomène de diffusion une fois la température cible atteinte comme cela est couramment observé lors de la croissance des grains. Tout ceci va vers un ralentissement des cinétiques d'évolution en cyclage.

2.4.2 Microstructure des joints à l'état vieilli

Avant d'aborder l'étude de la porosité du matériau sous forme de joint, il nous faut d'abord vérifier la présence de composants intermétalliques cuivre – argent pouvant apparaître au cours du vieillissement. La Figure 86 a) montre un spectre EDS scanné sur tout le bicouche

nous montrant seulement la présence d'argent et de cuivre. L'analyse à travers l'interface (Figure 86 b) montre qu'aucune phase intermétallique n'a été détectée, ce qui permet de se concentrer sur l'étude de l'évolution de la porosité au cours du vieillissement.

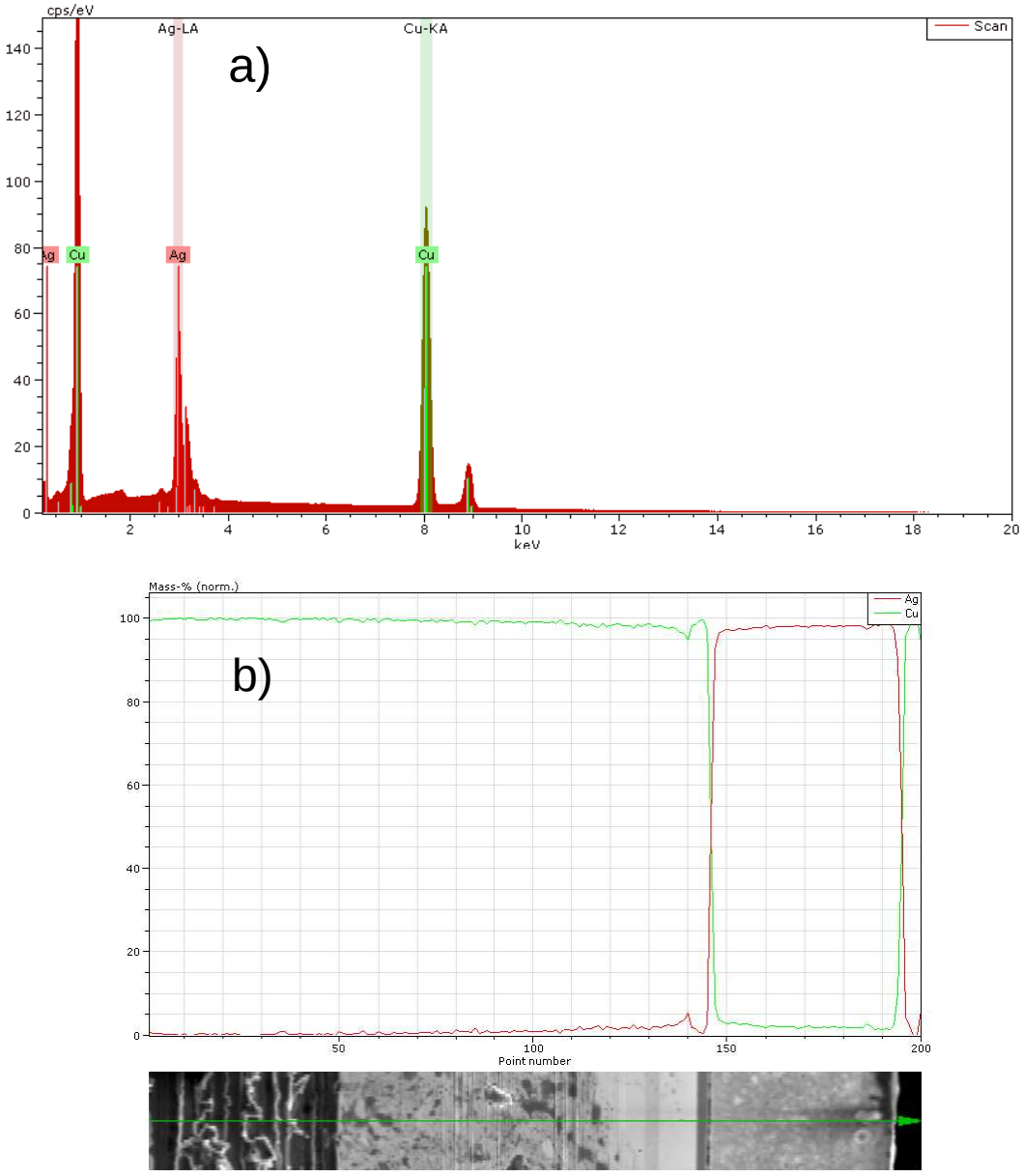


Figure 86 – a) Spectre EDS de la pâte d'argent – b) Analyse d'interface

Les mécanismes diffusifs apparaissant au cours du vieillissement dans les différents types d'échantillons employés sont résumés dans la Figure 87 :

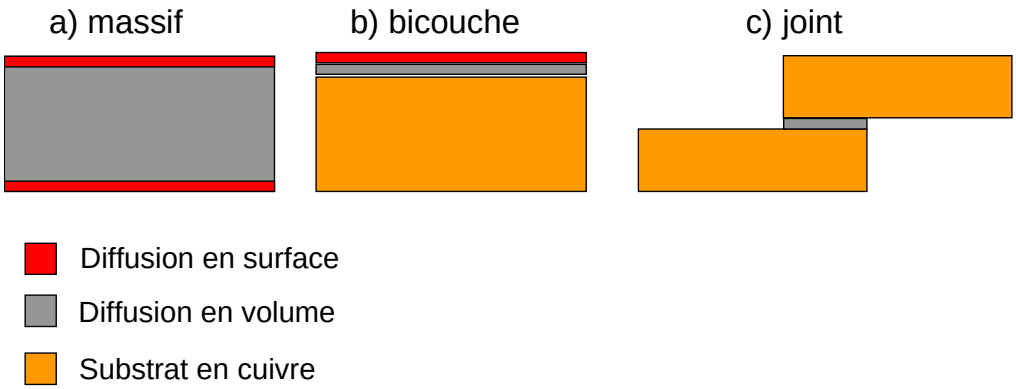


Figure 87 - Mécanismes diffusifs apparaissant au cours du vieillissement liés au type d'échantillon

Dans le cas du massif, le mécanisme maîtrisant l'évolution microstructurale du matériau est la diffusion par lacunes visant la réduction de la surface libre des pores, ce qui entraîne un grossissement de ceux-ci, accompagné d'une réduction en nombre. Par contre, le bicouche présente une surface libre importante ainsi qu'une épaisseur faible, ce qui induit également une migration des lacunes vers l'extérieur importante. La même évolution que pour le massif près de la surface est observée. L'épaisseur de la couche modifiée (15 µm) représente alors environ 20% du volume total. En fait, l'assemblage réel est normalement constitué par un substrat et une puce, joints par un dépôt au milieu, ce qui fait qu'aucune surface libre n'existe. Dans ce cadre, il devient plutôt intéressant d'analyser la microstructure des joints vieillis, afin de détecter le mécanisme diffusif qui en caractérise l'évolution. Ainsi, le dépôt restant sur les joints a été usiné au microtome afin de relever la porosité du matériau. La Figure 88 résume le scénario général concernant l'évolution microstructurale du matériau :

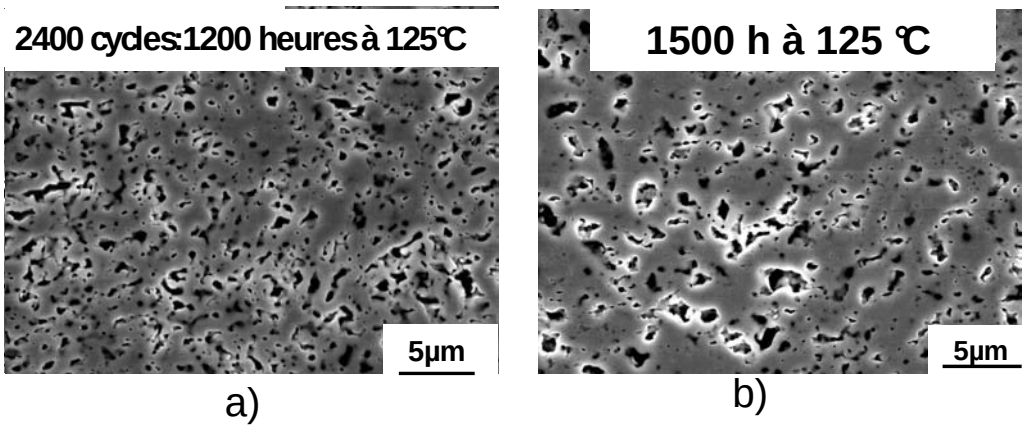


Figure 88 - Evolution microstructurale au cours du vieillissement a) cyclique et b) isotherme

Dans le cas des brasures, il apparaît un phénomène de grossissement de pores plus accéléré dans le cas isotherme qu'en cyclage, à temps de vieillissement quasiment identique.

Cependant pour bien vérifier la représentativité des massifs / brasures à l'état vieilli, une analyse quantitative a été menée à travers l'étude des paramètres du mûrissement d'Ostwald sur les brasures.

2.4.3 Comparaison massifs / brasures

Afin de simplifier la lecture des résultats, une nomenclature est adoptée, indiquant le type de vieillissement ainsi que le temps passé à 125°C exprimé en heures :

- i-*n* pour l'isotherme,
- c-*m* pour le cyclique.

La Figure 89 re-propose les courbes, déterminées précédemment sur les massifs, représentant la variation du rayon moyen au cube, en fonction du temps cumulé en température pour les deux types de vieillissement, avec le recalage des valeurs concernant les joints tricouches. Bien qu'il n'y ait que deux points, ils se superposent quand même avec la courbe d'origine. A priori, ceci permet de dire que le rayon moyen des pores croît dans les joints de la même manière que dans les massifs pour les deux types de vieillissement envisagés. Par ailleurs, l'effet du ralentissement de diffusion entraîné par le cyclage thermique se répète, même dans le cas des joints.

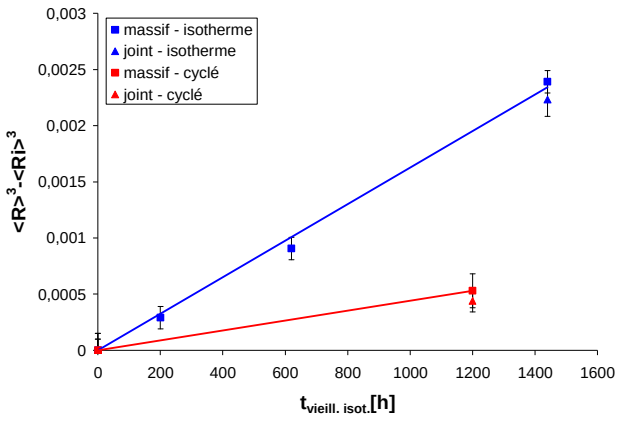


Figure 89 – Variation du rayon moyen au cube en fonction du temps de vieillissement : recalage joint massif

La Figure 90 compare la fonction de distribution des pores pour les deux types d'échantillons, soit à l'état brut, soit à l'état vieilli à l'isotherme. D'une manière cohérente avec la Figure 89, la fonction N(r,t) du massif est assez similaire à celle du joint, soit à l'état brut, soit à l'état vieilli.

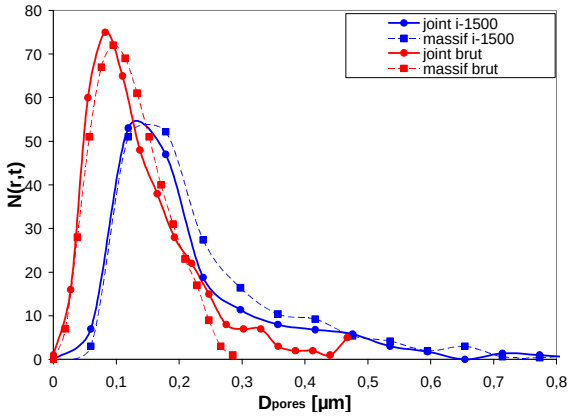


Figure 90 - N(r,t) joints + massifs, bruts et vieillis à l'isotherme

La même comparaison a été effectuée pour le vieillissement cyclique comme la Figure 91 le montre. Dans ce cas, une bonne superposition des courbes issues des massifs à celles des joints tricouches pour les deux états du matériau est encore observée. De plus, même dans ce cas, l'effet du ralentissement de la croissance des pores est assez évident.

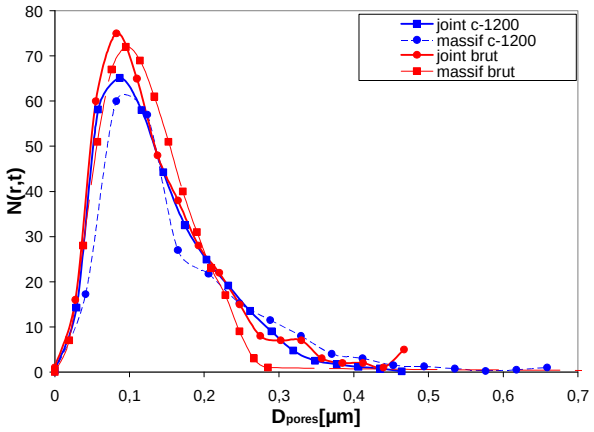


Figure 91 - N(r,t) joints + massifs , bruts et vieillis cycliquement

Il peut donc être conclu que les effets d'évolution de la microstructure dans les massifs sont pratiquement identiques à ceux induits dans les joints, ce qui permet de valider la démarche expérimentale développée, même dans le cas du vieillissement.

2.4.4 Calcul de la sphéricité

Le calcul de la sphéricité de pores a été effectué sur des échantillons massifs et tricouches vieillis. Dans le cas de cyclage thermique, la sphéricité n'a pas été calculée, étant donné que ce type de vieillissement (correspondant à 1200 heures passées à 125 °C) a très peu affecté la

microstructure du matériau (comme observé précédemment). Le Tableau 9 et le Tableau 10 résument les valeurs issues du calcul, respectivement pour les massifs et les bicouches.

Echantillon massif	
densité	***s (sphéricité)***
7.50 ± 0.05	0.86 ± 0.1
7.80 ± 0.05	0.89 ± 0.1
8.21± 0.05	0.87 ± 0.1

Tableau 9 – Sphéricité du matériau massif pour différentes valeurs de densité

Echantillon massif	
densité	***s (sphéricité)***
7.5 ± 0.2	0.88 ± 0.2
8.0 ± 0.2	0.86 ± 0.2

Tableau 10 – Sphéricité du tricouche pour différentes valeurs de dénsité

Pour les deux types d'échantillons, la valeur de sphéricité calculée passe, par rapport au cas brut, de 80% à 87%. Dans le cas du vieilli, la sphéricité semble donc être plus prononcée que dans le cas brut : cet aspect peut être à nouveau justifié, d'un point de vue physique, par le phénomène diffusif s'activant au cours du traitement en température. En effet, au niveau local, lorsqu'un flux de lacunes migre vers un pore de taille importante, celui-ci tend à réduire sa surface libre afin de trouver la stabilité. Après saturation du phénomène, le pore aura atteint la forme correspondant au minimum d'énergie libre, ce qui correspond à une géométrie proche d'une sphère.

2.4.5 Technique d'imagerie 3D

La même étude 3D, précédemment présentée pour le cas brut, a été effectuée pour l'état vieilli. Etant donné que le vieillissement isotherme est le plus sévère, comme observé dans l'analyse 2D, la reconstruction du volume en 3D a été menée seulement sur un échantillon soumis à 125 °C pendant 1500 h et présentant une masse volumique de 8 g/cm^3.

La fraction surfacique a été d'abord calculée, de manière analogue à l'état brut, sur les différentes découpes microtome en profondeur (coupe de pas 40 nm). La Figure 92 compare les courbes normalisées, obtenues soit pour l'état brut, soit pour l'état vieilli.

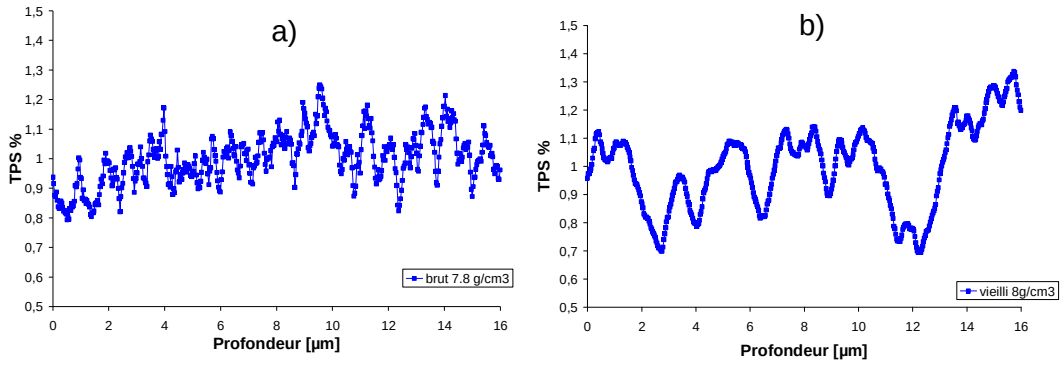


Figure 92 – comparaison de l'évolution normalisée de la fraction surfacique en profondeur a) brut et b) vieilli

Il apparaît tout de suite que l'effet des fluctuations dans le cas vieilli (b) est beaucoup plus atténué que dans le cas brut (a). Ceci semble tout à fait logique avec les observations faites en 2D à l'état vieilli : la croissance des pores au cours du vieillissement entraîne une interconnexion entre les pores, même en volume. En passant d'une découpe à l'autre, étant donné le faible pas de 40 nm, la disparition des pores de taille plus importante n'est pas assurée. Pour mieux comprendre cet aspect, le schéma de Figure 93 présente les plans de découpes dans les cas brut (a) et vieilli (b)

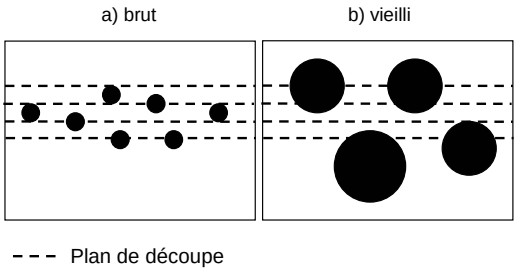


Figure 93 – Schéma montrant l'état des pores aux différentes découpes en a) état brut et b) état vieilli

Dans le premier cas, en passant d'une découpe à l'autre, il y a des pores qui disparaissent complètement à cause de leur faible taille, alors que dans le cas b), cela nécessite plusieurs découpes. En conclusion on peut dire que la réduction de fluctuations sur la courbe de la fraction surfacique à l'état vieilli est tout à fait cohérente avec la croissance des pores observée. Cet aspect est confirmé dans l'analyse en volume 3 D présentée en Figure 94, comparant le volume de l'échantillon massif brut de densité de 7.8, précédemment présenté, avec l'échantillon vieilli.

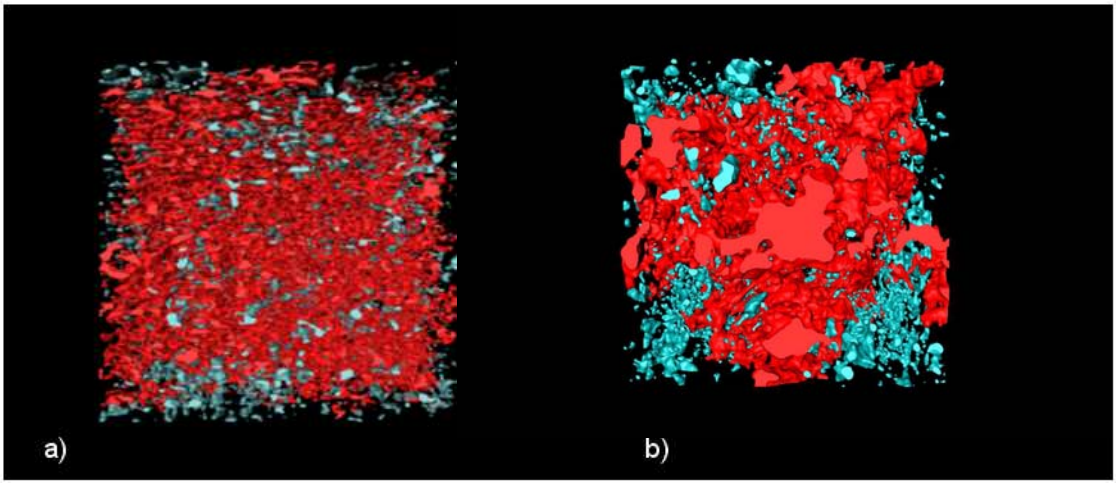


Figure 94 - Reconstruction 3D du volume a) massif brut de 7.8 g/cm^3 et b) massif de 8 g/cm^3 vieilli en isotherme pendant 1500 heures

Il apparaît tout de suite que les deux microstructures obtenues à l'aide de la reconstruction 3D, sont bien différentes entre elles : la porosité est évidement mieux répartie dans le cas brut alors que la taille moyenne des pores semble être beaucoup plus importante dans le cas du vieilli à l'isotherme, ce qui serait en accord avec les observations faites précédemment sur l'analyse 2D.

D'autres paramètres caractéristiques de la porosité 3D sont maintenant étudiés.

La Figure 95 montre la distribution normalisée 3D des pores en fonction du diamètre équivalent obtenu en convertissant les cavités en sphères.

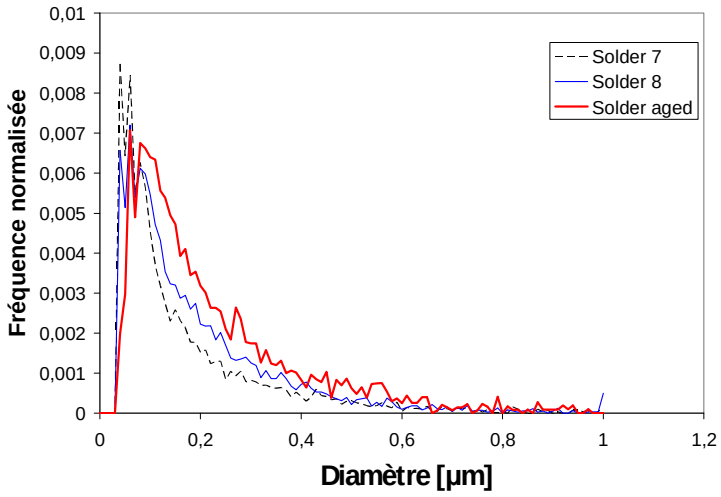


Figure 95 - Fonction de distribution de la porosité : comparaison « solder » 7, « solder » 8 et échantillon vieilli en isotherme pendant 1500 heures

Sur la courbe concernant le vieilli, il apparaît un décalage vers les tailles plus importantes et une réduction de l'amplitude, ce qui a été déjà observé à l'aide des techniques 2D sur les images MEB. En comparant les courbes de distribution des pores en 2D avec celles en 3D, à temps de vieillissement égal de 1500 heures (Figure 96), au-delà d'un petit décalage dû probablement à une petite différence en densité, les courbes semblent être assez cohérentes entre elles.

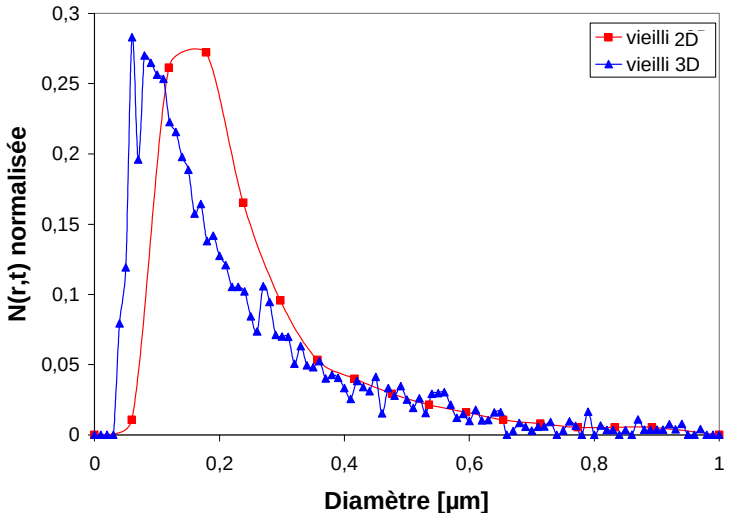


Figure 96 - Comparaison vieilli 2D/vieilli 3D

La reconstruction du volume en 3D a permis d'étudier d'autres grandeurs représentatives de la répartition de la porosité dans le matériau.

La Figure 97 présente plus particulièrement la distribution des distances entre les pores.

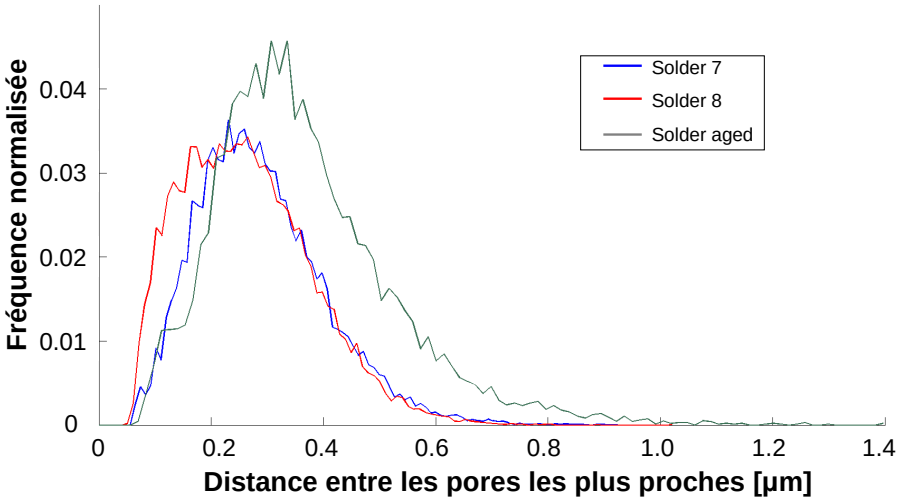


Figure 97 - Distribution des distances entre les pores

La courbe du vieilli est nettement décalée vers les distances plus importantes que les courbes des bruts. Ce résultat est absolument cohérent avec les phénomènes diffusifs précédemment observés : le grossissement des pores entraîne, comme déjà vu, une réduction du nombre de pores due à la disparition de ceux qui ne dépassent pas le rayon critique défini à un moment donné. Par conséquent, la stabilisation du phénomène (réduction de l'énergie de surface) prévoit que les distances entre les pores restants soient assez importantes afin d'empêcher la migration des lacunes. Donc en conclusion, ceci entraîne une augmentation de la distance moyenne entre les pores. Ce résultat est aussi en accord avec les images MEB de la Figure 76 b) où en parallèle au grossissement de pores, apparaissent des « plages densifiées » plus grandes en surface que dans le cas du brut (Figure 76 a)).

Finalement, une analyse de sphéricité de la porosité du matériau a été menée. La Figure 98 reporte les diamètres de pores en fonction de la distance entre eux sur les deux échantillons analysés. La barre de couleur à droite de chaque figure indique le degré de sphéricité de pores, fixé à 1 (sphéricité parfaite) en rouge et 0 (sphéricité nulle) en bleu.

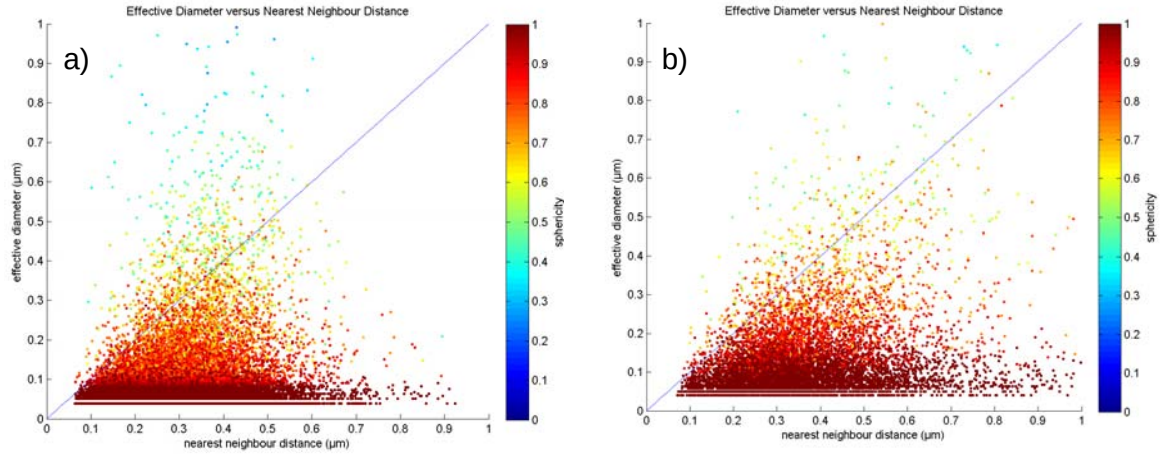


Figure 98 - Analyse de sphéricité a) brut et b) vieilli

De façon cohérente avec l'augmentation estimée dans le calcul de sphéricité en 2D, la quantité des points proches de 90-100 de sphéricité semble être plus important dans le cas du vieilli que dans le cas brut. Comme dit précédemment, ceci est en accord avec les phénomènes diffusifs de croissance de pores.

En conclusion, la représentativité des échantillons massifs par rapport aux brasures a été confirmée même pour les deux types de vieillissement envisagés. La comparaison 2D/3D a permis de valider l'hypothèse du mûrissement d'Ostwald. L'approche 2D, extrapolée en 3D,

relativement simple, donne une information semi-quantitative sur le matériau. L'approche 3D, plus complète, permet de remonter quantitativement aux informations de distribution spatiale et géométriques des pores, mais sa mise en œuvre demande des moyens techniques plus complexes.

2.5 Microstructure (à l'échelle des grains d'argent)

Une analyse de la taille des grains d'argent a été effectuée par microscopie électronique à transmission (MET). Deux types d'échantillons, de même masse volumique ont été observés : brut d'élaboration et vieilli en isotherme à 125°C pendant 3600 h (5 mois). Après découpe à la scie à fil, les échantillons ont été amincis par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 40 µm environ. La transparence électronique a été obtenue par amincissement ionique (PIPS Gatan) sous 5 kV / 3 mA. L'analyse a été réalisée avec un CM 20 Philips travaillant sous 200 kV. Pour les deux types d'échantillons, les mêmes conditions d'observation ont été conservées afin de pouvoir faire une comparaison objective des deux états.

La Figure 99 compare les microstructures d'un échantillon brut et d'un vieilli. La taille des grains est très similaire pour les deux microstructures et les clichés de diffraction, présentant des anneaux ponctués, indiquent que la microstructure est nanométrique (Figure 99). Les grains apparaissent dans les deux cas très écrouis, présentant de nombreux défauts (mâcles, dislocations).

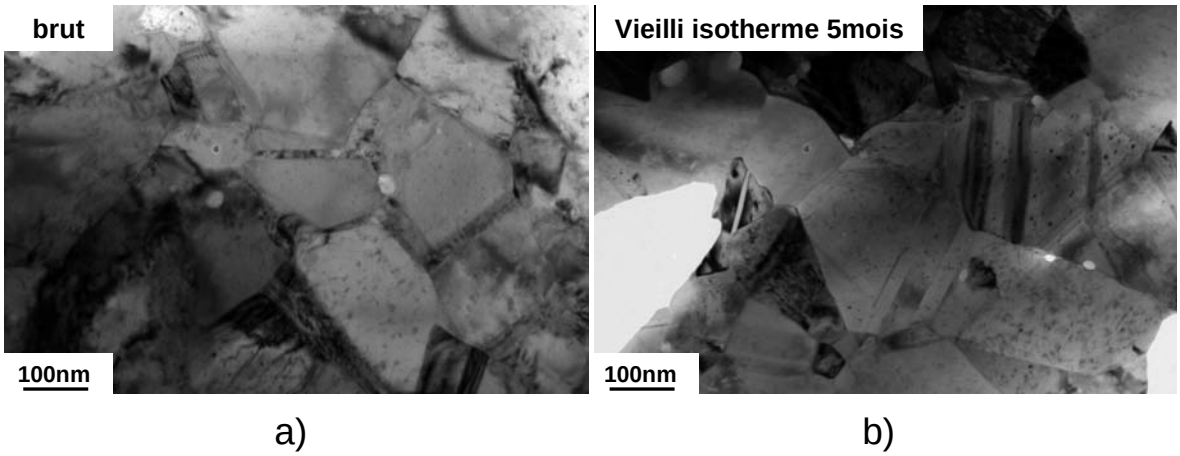


Figure 99 - a) grains échantillon brut - b) grains échantillon vieilli 3600 h à 125°C

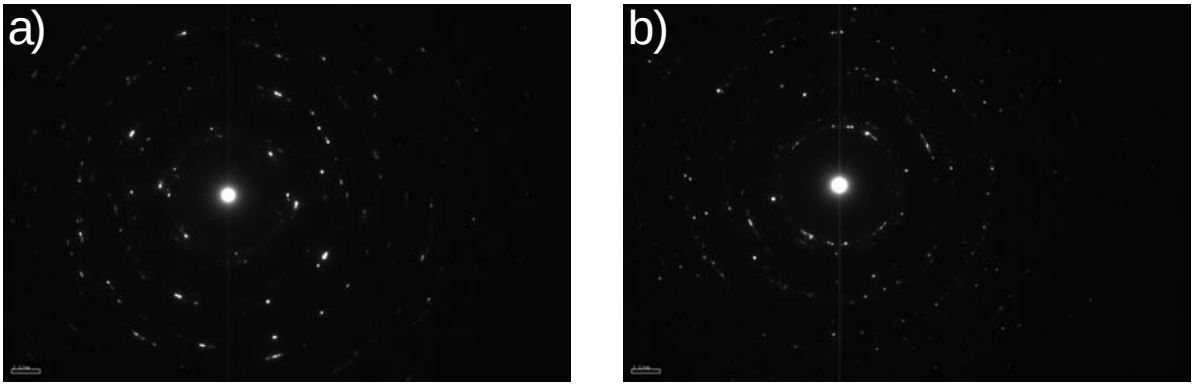


Figure 100 – Clichés de diffraction a) échantillon brut b) échantillon vieilli 3600 h à 125°C

La méthode des interceptes a été employée pour le calcul du rayon moyen des grains :

R_{grain} = 197 ± 33 nm pour le matériau brut,

R_{grain} = 207 ± 43 nm pour le matériau vieilli isotherme.

En conclusion, malgré un temps de vieillissement important de 3600 h (5mois), aucune évolution de la microstructure n'est observée à l'échelle des grains d'argent.

Bilan

Dans ce chapitre, la démarche expérimentale visant à la caractérisation mécanique du matériau de report a été décrite. Notamment, celle-ci passe par la conception d'échantillons massifs permettant l'étude des propriétés réelles du matériau ainsi qu'un plus large emploi à niveau expérimental. Afin d'assurer une morphologie microstructurale la plus proche de celle d'une vraie brasure électronique, un protocole ad hoc de fabrications d'éprouvettes massives a été développé. Ceci a été fait à partir de la détection des problèmes apparaissant lors du frittage. Normalement, une épaisseur importante de la couche à fritter empêche les solvants de se dégager complètement lors l'étape de dégazage, étant donné les cinétiques de diffusion insuffisantes. Ainsi, l'échantillon massif a été conçu comme empilement de plusieurs couches minces, chacune manifestant une épaisseur assez faible afin d'assurer un dégazage complet. Dans cette configuration, chaque couche est dégazée pendant un certain temps. Afin d'éviter un vieillissement prématuré dans le matériau empilé, le dégazage a été fait à température ambiante. Le temps d'évaporation pouvant assurer une disparition complète des solvants a été déterminé à l'aide de l'analyse DSC et de la perte de masse. Ces essais ont estimé 70 heures comme durée nécessaire à dégazer complètement le matériau.

Une analyse de représentativité soignée a permis d'établir que la microstructure des massifs est assez similaire à celle des brasures réelles.

Selon le même principe mais avec une seule couche, des échantillons bicouches et tricouches ont été réalisés avec des dépôts minces d'argent. Bien que ceux-ci soient plus représentatifs des assemblages électroniques réels que les massifs, leur caractérisation mécanique est assez limitée. Un des problèmes principaux liés à ceci, est l'impossibilité d'estimer leur densité à cause de la faible épaisseur. Ainsi des techniques de corrélation 2D, pouvant remonter à la valeur de masse volumique du dépôt mince, ont été développées, notamment la technique de corrélation et celle stéréologique de Saltykov. Ces méthodologies exploitent respectivement les informations liées au taux de porosité surfacique et à la distribution de la porosité en surface, ce qui peut être déterminé par traitement d'image. La stratégie adoptée vise à vérifier la validité de ces techniques sur les échantillons massifs, où la densité est aisément mesurable, afin de pouvoir les appliquer aux bicouches et tricouches.

La reconstruction en 3D du volume de deux éprouvettes massives de densité différente, par technique de découpes successives, a permis de valider les technique 2D, étant donné que la

densité calculée est assez proche de celle mesurée et que la distribution des pores dans le cas 2D est complètement similaire à celle 3D.

Dans le cadre des essais mécaniques, les techniques 2D ont été employées pour le calcul de la densité dans le cas de bicouches et tricouches. L'analyse 3D a été menée pour valider les techniques 2D ainsi que pour élargir la connaissance des grandeurs représentatives de la répartition de la porosité.

La même étude de représentativité a été abordée sur les échantillons soumis à vieillissement isotherme et cyclique. Le vieillissement isotherme accélère l'évolution de la microstructure du matériau de report, ce qui témoigne d'un grossissement en taille de la porosité. Ce phénomène est connu comme mûrissement d'Ostwald.

En cyclage, la cinétique de grossissement de pores semble être beaucoup plus atténuée à cause d'un retard d'activation de la diffusion dû au passage de -40 °C à 125°C.

Ce phénomène a été relevé aussi bien sur les massifs que sur les bicouches. D'un point de vue quantitatif, les paramètres caractéristiques d'Ostwald, notamment le rayon moyen et la distribution en taille de la porosité, ont été calculés afin de pouvoir démontrer la représentativité des échantillons en vieillissement. Les résultats obtenus permettent de confirmer la validité du protocole de préparation des échantillons massifs bruts et vieillis. Finalement, l'analyse 3 D d'un échantillon vieilli pendant 1500 heures a permis de confirmer que le phénomène de grossissement observé est bien lié au mûrissement d'Ostwald.

Chapitre 3 – Caractérisation mécanique du matériau de report

Chapitre 3 – Caractérisation mécanique du matériau de report

Introduction

Le protocole décrit dans le chapitre 2 nous a permis de réaliser différents types d'échantillons, chacun avec un objectif spécifique dans le cadre de la caractérisation mécanique du matériau de report. Notamment, les échantillons massifs obtenus par technique d'empilement seront employés pour les essais de traction afin de déterminer les propriétés mécaniques de la pâte d'argent et pour la méthode de résonance, permettant de remonter au module d'élasticité du matériau à partir de sa fréquence de résonance.

En parallèle, les effets composites dus à l'interaction entre substrat et matériau de report seront pris en compte à l'aide d'éprouvettes bicouches Cu-Ag et tricouches Cu-Ag-Cu obtenues à l'aide du même protocole. L'influence de la structure composite sur les propriétés mécaniques étudiées est inconnue a priori, ce qui demande une analyse soignée de l'assemblage entier.

Afin de bien comprendre toutes les étapes de caractérisation, ce chapitre sera divisé en trois parties : une première partie sera dédiée aux méthodes de caractérisation mécanique, une deuxième concernera les propriétés mécaniques obtenues par essais de traction et une troisième partie sera consacrée aux résultats issus des mesures dynamiques. Dans ces deux derniers sous-chapitres, les échantillons massifs et bicouches, soit à l'état brut soit à l'état vieilli (isotherme et cyclique), seront étudiés à température ambiante et à 125 °C pour les essais de traction et en fonction de la température pour les essais dynamiques.

3 Caractérisation mécanique

L'équipement dynamique mesurant le module d'élasticité ainsi que le montage de la machine de traction, méthodes choisies pour la caractérisation mécanique, seront décrites précisément dans cette partie. En effet, la première technique reste originale et tous les aspects analytiques

et expérimentaux doivent être décrits. Quant à la seconde, plus classique, elle a nécessité des adaptations propres à la géométrie des échantillons étudiés.

3.1 Essais de Traction

a) Echantillons :

Les essais de traction ont été effectués sur des échantillons dont la masse volumique varie de 7 g/cm^3 et 9 g/cm^3, correspondant à un frittage sous une pression variant de 6 MPa à 15 MPa.
Dans le cas des échantillons massifs, la géométrie a été spécialement adaptée afin de s'affranchir d'éventuels effets de concentration de contraintes. Pour cela des barreaux parallélépipédiques de 40 x 3 x 0.5 mm^3 ont été réalisés avec la même technique multicouche que celle reportée dans le chapitre 2 (Figure 101).

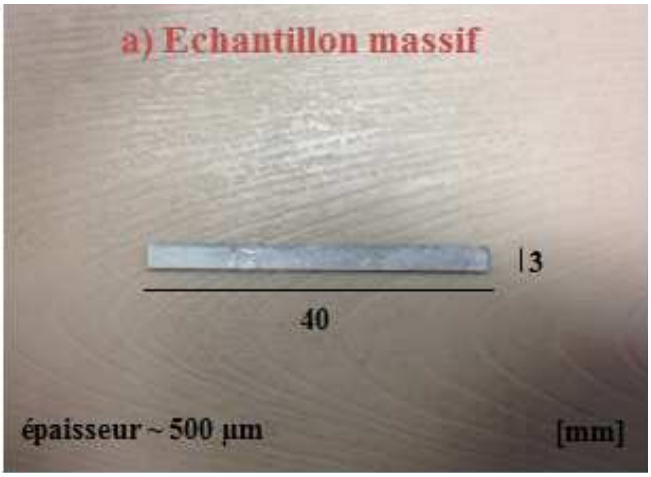


Figure 101 - Echantillon massif

Dans le cas des échantillons tricouches, la brasure est réalisée entre deux barreaux de Cu de longueur 120 mm de long, permettant de ne tester que l'argent. Les dimensions de la brasure sont 4 x 4 x 0,07 mm^3. Ces dimensions ont été choisies car représentatives d'un report réel sous puce (Figure 102) .

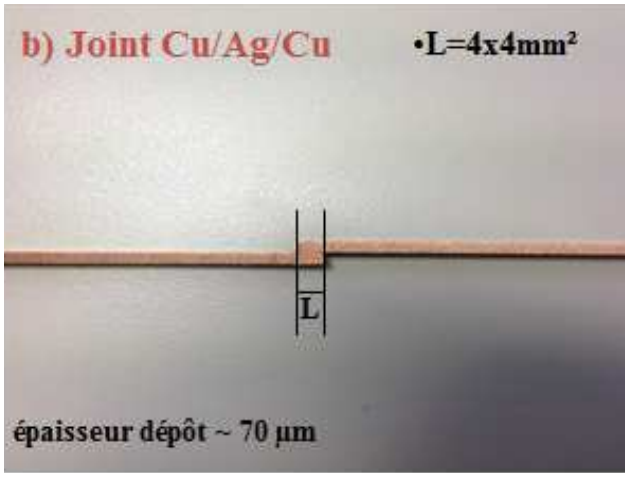


Figure 102 - Joints tricouches

Comme vu dans le chapitre 2 du manuscrit, deux types de vieillissements ont été effectués sur les échantillons massifs :

- isotherme : 10 à 62 jours à 125°C. Ils seront notés dans la suite par la lettre i suivie du nombre d'heures effectivement passées à 125°C soit i-240 (10 jours), i-720 (30 jours), i-1080 (45 jours) et i-1500 (62jours),
- cyclique : 2400 cycles d'une heure entre -40°C et 125°C (0,5 h par température). Les phénomènes diffusifs responsables de l'évolution de la microstructure ne pouvant se passer qu'à une température suffisante, seul le temps passé à 125°C est considéré dans la suite. Il sera noté c-1200 (2400 cycles de 0,5 h à 125°C).

b) Protocole d'essai :

Les tests de traction ont été menés à la température ambiante et à 125°C, à l'aide d'une machine de traction (E1000 – Instron). La charge maximale admissible pour cette machine est de 1000 N. Lors de la traction, ces échantillons ont été maintenus par des mors autoserrants. L'influence de la vitesse d'essai a été étudiée à température ambiante pour trois vitesses différentes (4.10^{-6} s^{-1}, 4.10^{-5} s^{-1}et 4.10^{-3} s^{-1}). Les évolutions de propriétés mécaniques en fonction de la température et de la masse volumique ont tous été menés à la vitesse intermédiaire de 4.10^{-5} s^{-1}. Un soin particulier a été porté à l'alignement des échantillons par rapport à la ligne afin d'assurer une bonne reproductibilité des essais. Pour cela, un système laser a été utilisé (Figure 103 a). Pour réaliser les essais en température, le chauffage de l'échantillon a été assuré par l'utilisation d'un décapeur thermique, dont la température

maximale peut atteindre 250°C. Afin de limiter le gradient thermique sur l'échantillon, le flux de chaleur a été canalisé par un tube en cuivre dans lequel l'échantillon est inséré (Figure 104). La température a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé sur l'échantillon et le gradient thermique a été estimé à moins de 2 °C pour une température utile de 125°C.

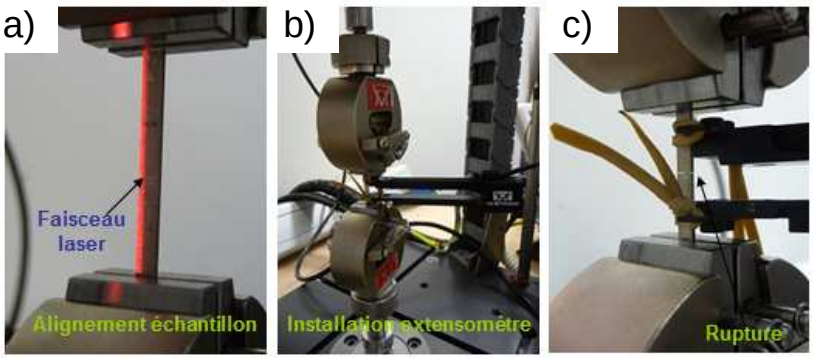


Figure 103 - a) Alignement échantillon - b) Montage extensomètre - c) Rupture

Enfin, un extensomètre (Figure 103 b) a été utilisé pour les essais à température ambiante sur les échantillons massifs. Ceci a permis de s'affranchir de la raideur de la machine de manière à obtenir la vraie déformation de l'échantillon et ainsi estimer le module d'élasticité du matériau. L'extensomètre n'a pu être utilisé lors des essais en température car non adapté.

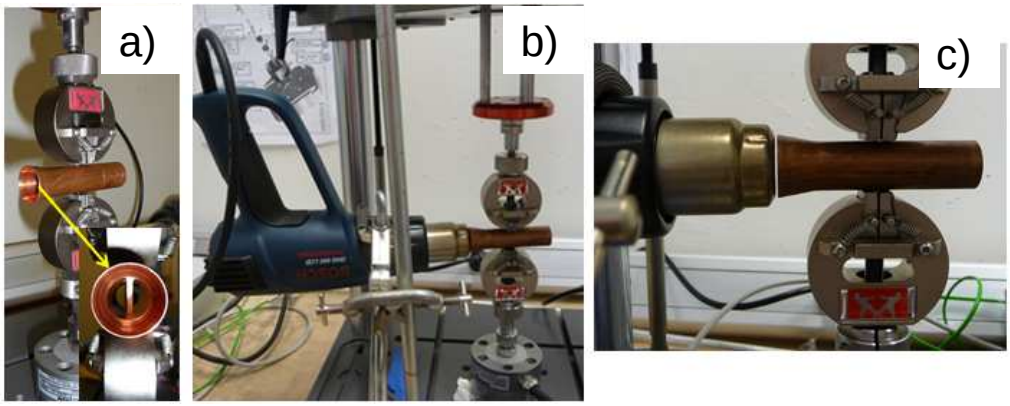


Figure 104 - a) Tube en cuivre passant par l'échantillon et fixé entre les mors - b) Montage décapeur thermique - c) Grossissement de la zone chauffée

3.2 Résultats en traction

3.2.1 Essais à température ambiante

3.2.1.1 Massif Brut

La Figure 105 montre l'allure des différentes courbes contrainte-déformation concernant différentes valeurs de masse volumique comprises entre 7 et 9 g/cm^3 obtenues avec une vitesse de déplacement fixée à 4.10^{-5} s^{-1}.

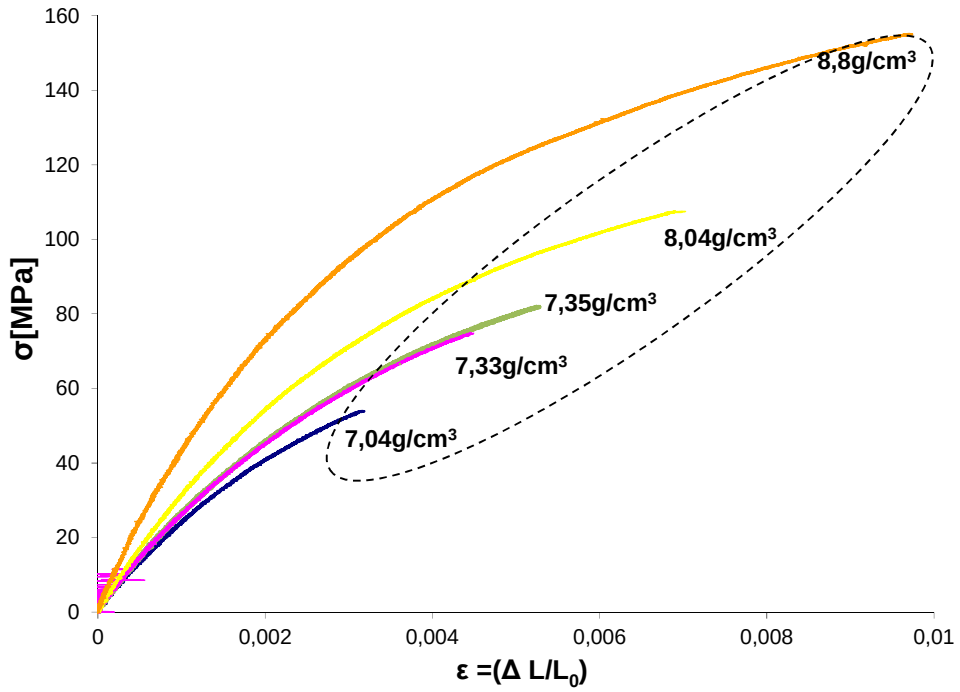


Figure 105 - Courbe contrainte déformation concernant différentes valeurs de masse volumique

Les courbes de traction présentent un aspect classique : après une partie élastique d'amplitude relativement limitée, le matériau se comporte plastiquement jusqu'à la rupture. Il faut remarquer que le comportement mécanique global du matériau de report est fortement affecté par la masse volumique : plus la masse volumique tend vers la masse volumique théorique (ρ = 10,5 g/cm3), meilleures sont les propriétés. Il faut aussi noter que si la courbe est caractéristique d'un matériau ductile, la déformation atteinte à rupture est relativement faible même dans le cas du matériau le plus dense.

Les propriétés issues des courbes de traction sont résumées dans le Tableau 11 pour les échantillons de masse volumique différente utilisés. Pour information, les propriétés de l'Ag dense, obtenues après traction à une vitesse de 2.10^{-3} s^{-1}et ont été ajoutées.

Echantillon	ρ [g/cm^3]	E [GPa]	Re [MPa]	Ru [MPa]	A%
1	*7.04 ± 0.05*	*25.2*	*12.0*	*53.7*	*0.09*
2	*7.33 ± 0.05*	*27.7*	*15.0*	*75.1*	*0.16*
3	*7.36 ± 0.05*	*28.3*	*15.3*	*82.1*	*0.21*
4	*8.04 ± 0.05*	*33.8*	*26.0*	*108.1*	*0.37*
5	*8.80 ± 0.05*	*52.0*	*35.0*	*155.0*	*0.67*
Ag dense	*10.5*	*70.0*	*150.0*	*300.0*	*3.50*

Tableau 11 - Données expérimentales issues de la traction sur bruts : essais à température ambiante

a) *Module d'élasticité en traction :*

Grâce à l'utilisation de l'extensomètre, le module d'élasticité est obtenu directement par le calcul de la pente de la tangente à la partie de déformation linéaire de la courbe σ = f(ε). La Figure 106 montre l'évolution du module de traction en fonction de la densité du matériau

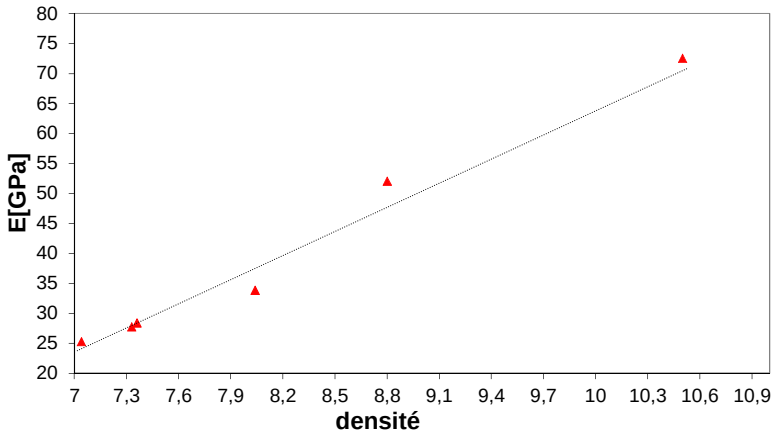


Figure 106 - Module d'Young en traction à température ambiante

Les valeurs trouvées sont assez bien corrélées entre elles : plus la densité du matériau est grande, plus le matériau est rigide. Il faut noter la faible dispersion des résultats obtenus.

b) *Limite d'élasticité*

La limite d'élasticité est par convention définie comme la contrainte à 0,2% de déformation plastique. Nous n'avons pas utilisé la convention car les niveaux de déformation plastique atteinte lors des essais sont du même ordre de grandeur que celle définie par la convention, ce

qui donne des résultats totalement aberrants et non réalistes du comportement réel. Nous avons donc estimé la valeur de Re comme la transition entre le domaine élastique (linéaire) et le domaine plastique (non linéaire) en prenant un soin particulier à la détection du point de transition. Comme dans le cas des modules d'élasticité, nous retrouvons une très bonne corrélation entre la limite d'élasticité et la densité (Figure 107), comprise entre 13 et 35 MPa dans la gamme de densité étudiée. Il faut aussi remarquer la faible dispersion des résultats obtenus.

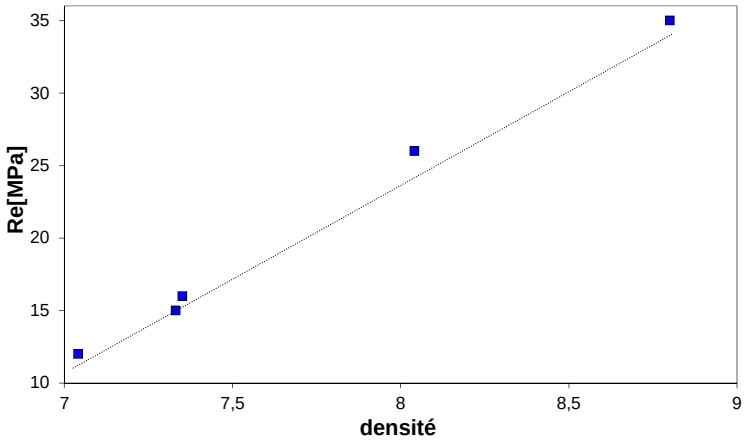


Figure 107 –Limite d'élasticité = f(densité)

c) Résistance maximale et allongement à rupture

La résistance mécanique (Ru) et l'allongement à rupture (A%) représentent les propriétés en plasticité du matériau de report. Ces grandeurs sont toujours déduites des courbes de la Figure 105.

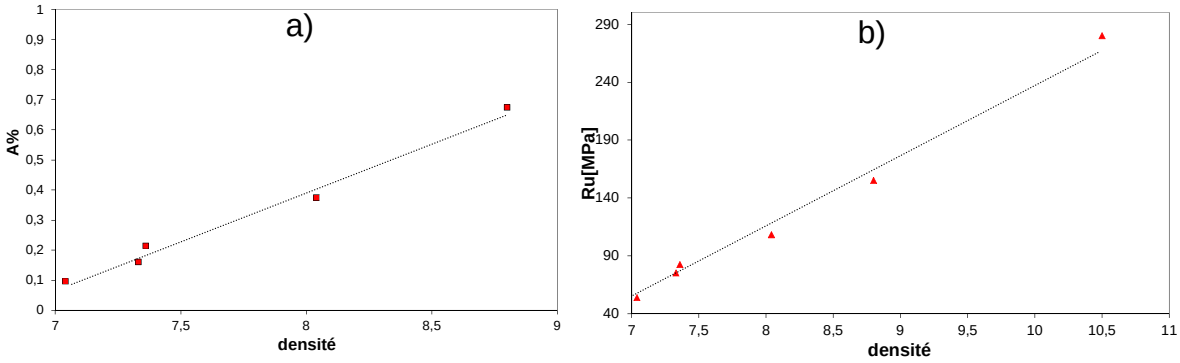


Figure 108 - a) Déformation plastique - b) Contrainte à rupture

L'évolution de ces propriétés en fonction de la masse volumique montre toujours une relativement bonne corrélation entre Ru ou A% et la densité (Figure 108).

d) Faciès de rupture

La Figure 109 montre les faciès de rupture de deux échantillons de densité très différente.

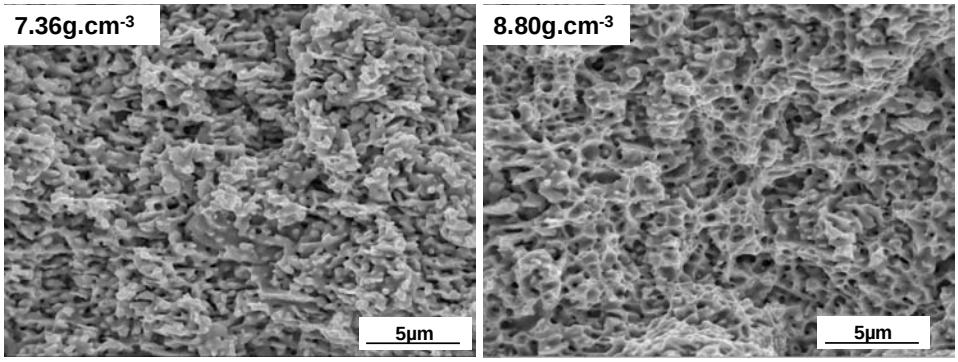


Figure 109 - Faciès de rupture

Si la densité des échantillons affecte bien évidement la fraction volumique de pores, les faciès sont relativement similaires. Ils sont très accidentés et présentent un aspect plastique assez marqué avec la présence de cupules. La Figure 110 présente le détail d'un faciès à plus fort grossissement, montrant des lignes de crête pour lesquelles la rupture, présentant des cupules, est indéniablement de type ductile. Les parties en « creux » pour lesquelles la porosité sous-jacente est visible, ont une taille de l'ordre de grandeur des grains de la poudre initiale (~ 2 - 4 µm) qui semblent avoir été arrachés lors de la traction au moment de la rupture. Ce résultat peut résulter d'un frittage incomplet au regard des efforts mis en jeu lors de la rupture. En effet, la contrainte à rupture est supérieure à 50 MPa dans tous les cas étudiés alors que le frittage a été effectué entre 6 et 15 MPa pendant quelques minutes. Comme cela a été rapporté dans le chapitre 2 de ce manuscrit, ces contraintes sont largement insuffisantes pour atteindre une densification complète du matériau. Il est donc assez raisonnable d'envisager que le frittage dans cette gamme de contrainte n'a pas permis d'assurer une cohésion suffisante entre certains grains de la poudre.

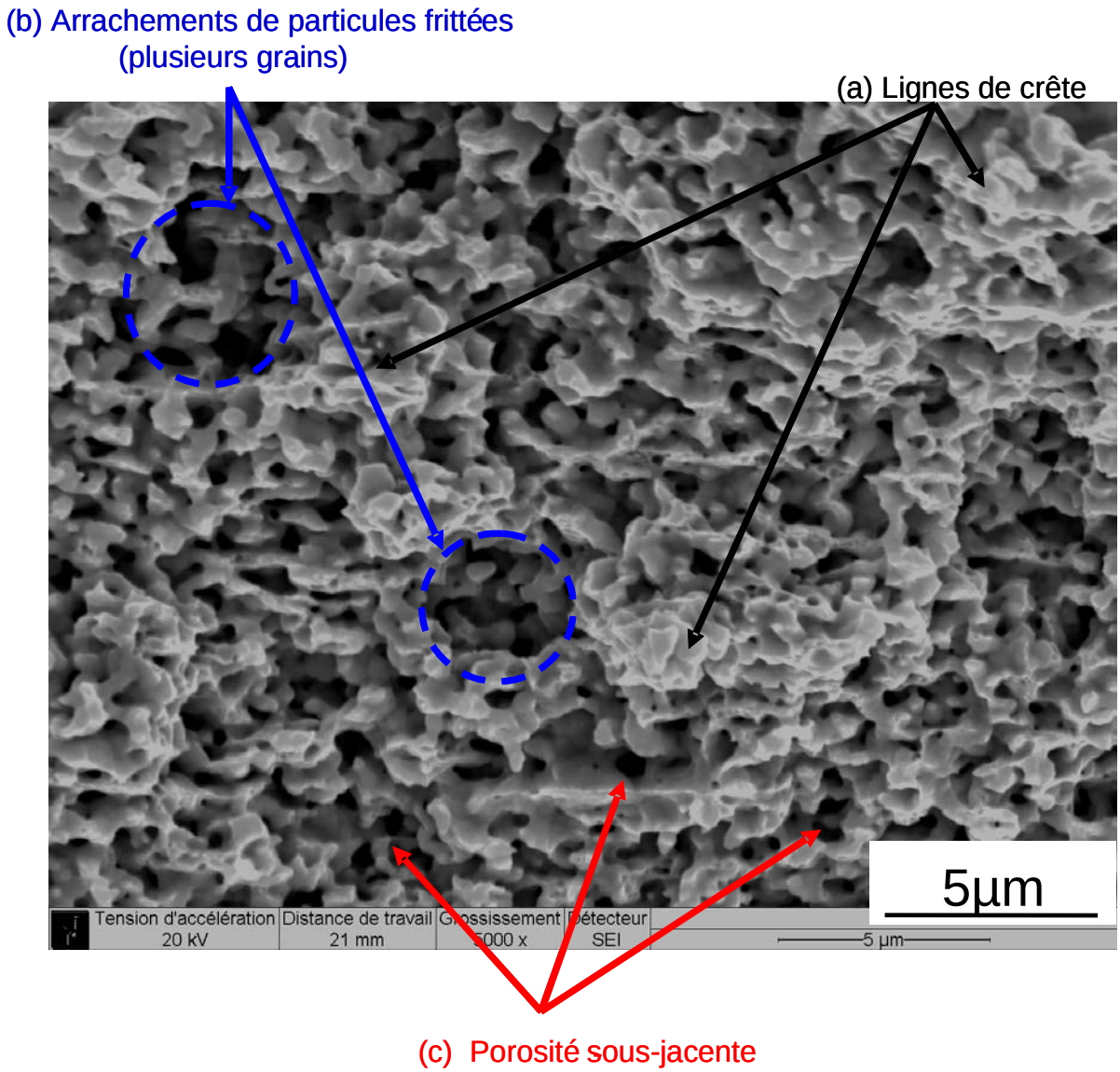


Figure 110 - Zoom de faciès de rupture

3.2.1.2 Massif vieilli

La Figure 111 regroupe les résultats obtenus pour les échantillons de densité équivalente vieillis en isotherme pour des temps différents. D'une manière qualitative, une diminution des propriétés est observée avec l'augmentation de l'allongement à rupture et une diminution de la résistance mécanique, lorsque le temps de vieillissement augmente.

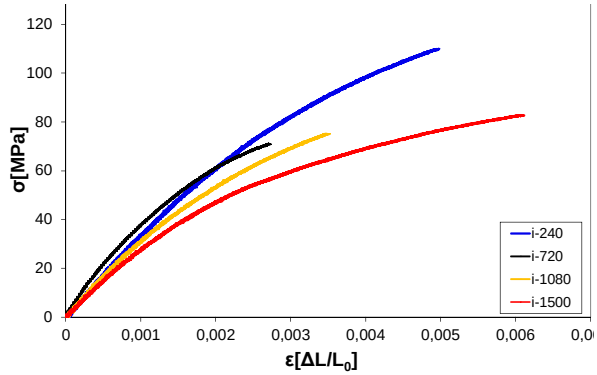


Figure 111 - Vieillissement isotherme pour différents temps

La Figure 112 montre la comparaison du comportement des échantillons de densité différente à même temps de vieillissement. La Figure 112 a) montre le cas du vieillissement isotherme tandis que la courbe de la Figure 112 b) montre le cas du vieillissement cyclique. Dans le cas du vieillissement isotherme, la résistance mécanique est améliorée avec la densité mais l'allongement à rupture est très fortement réduit avec l'augmentation de la densité (Figure 112 a). Cette dernière observation va donc à l'inverse de ce qui avait été observé dans le cas du matériau brut. Dans le cas du matériau vieilli cycliquement (Figure 112 b), si la résistance mécanique augmente elle aussi avec la masse volumique, l'allongement à rupture suit sensiblement la même tendance, comme ce qui a été observé dans le cas du matériau brut. Le type de vieillissement impacte donc directement le comportement en traction à température ambiante du matériau.

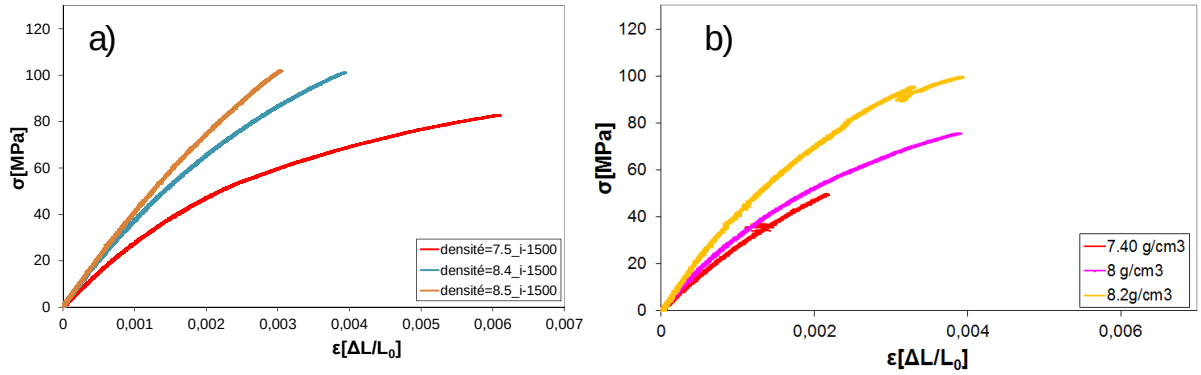


Figure 112- Courbes contrainte-déformation pour différentes masses volumiques pour a) 1500 heures de vieillissement isotherme et b) 1200 heures à 125°C en cyclique.

Le tableau ci-dessous récapitule toutes les propriétés obtenues pour les essais sur le matériau vieilli.

Ech.	Type de vieill.	temps de vieill. [h]	ρ [g/cm^3] avant vieill.	ρ [g/cm^3] après vieill.	E [GPa]	Re [MPa]	Ru [MPa]	A%
1	*isotherme*	*360*	*7.70*	*7.72*	*34*	*25*	*80*	*0.17*
2	*isotherme*	*720*	*7.57*	*7.57*	*33*	*22*	*71*	*0.10*
3	*isotherme*	*1080*	*7.73*	*7.76*	*33*	*22*	*75*	*0.12*
4	*isotherme*	*1500*	*7.54*	*7.53*	*30*	*21*	*83*	*0.32*
5	*isotherme*	*1500*	*8.44*	*8.45*	*40*	*29*	*103*	*0.13*
6	*isotherme*	*1500*	*8.52*	*8.54*	*43.4*	*33*	*103*	*0.06*
1	*cyclique*	*1200 à chaud et 1200 à froid*	*7.4*	*7.42*	*29.6*	*17*	*50*	*0.06*
2	*cyclique*	*1200 à chaud et 1200 à froid*	*7.96*	*7.97*	*35.4*	*20*	*76*	*0.17*
3	*cyclique*	*1200 à chaud et 1200 à froid*	*8.21*	*8.21*	*44.2*	*30*	*100*	*0.17*

Tableau 12 - Données expérimentales issues des essais de traction sur vieillis : T ambiante

a) Module d'élasticité en traction

La Figure 113 montre l'évolution du module d'élasticité en fonction de la densité. Les valeurs obtenues pour le matériau brut ont été ajoutées afin d'effectuer une comparaison des résultats obtenus. Il apparaît que l'évolution du module reste une fonction de la densité mais ne semble pas affecté par le vieillissement. En effet, les points se regroupent de façon relativement bien autour d'une courbe moyenne (en pointillés). Sa valeur augmente avec l'accroissement de la densité.

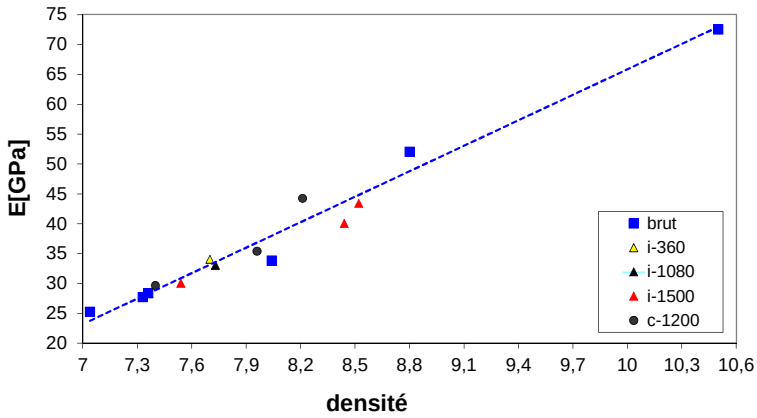


Figure 113 – Module état brut et modules d'éprouvettes vieillies.

b) Limite d'élasticité

La limite d'élasticité suit la même tendance que le module d'élasticité (Figure 114) : tous les points se regroupent suivant une courbe moyenne (en pointillés). Sa valeur augmente elle aussi régulièrement avec l'augmentation de la densité.

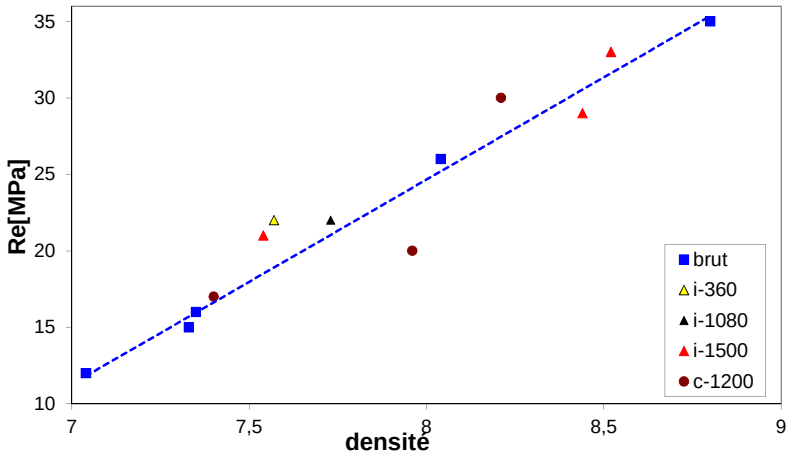


Figure 114 – Limite d'élasticité état brut et éprouvettes vieillies.

En conclusion, quel que soit le type de vieillissement choisi, son influence sur les propriétés élastiques du matériau est négligeable.

c) Résistance maximale et allongement à rupture

La Figure 115 montre l'évolution de la résistance maximale et de l'allongement à rupture après vieillissement. Pour référence, les points obtenus pour le matériau brut ont été ajoutés. Les Figure 115a et 115c se rapportent au matériau vieilli cycliquement (respectivement pour Ru = f(densité) et A% = f(densité)) tandis que les Figure 115b et 115d concernent le matériau vieilli en isotherme (respectivement pour Ru = f(densité) et A% = f(densité)). Une dispersion des résultats est observée tant pour Ru que pour A% mais en moyenne, les propriétés plastiques chutent comparativement au matériau brut. Il est aussi notable que si Ru est toujours une fonction croissante de la densité (Figure 115a et 115b), l'allongement à rupture semble y être beaucoup moins sensible. Il semble donc que le vieillissement tende à fragiliser le matériau. Ce comportement en vieillissement est compilé sur la Figure 116, où les résultats

obtenus pour les deux types de vieillissements sont reportés (Ru = f(densité) – Figure 116b, A% = f(densité) – Figure 116a).

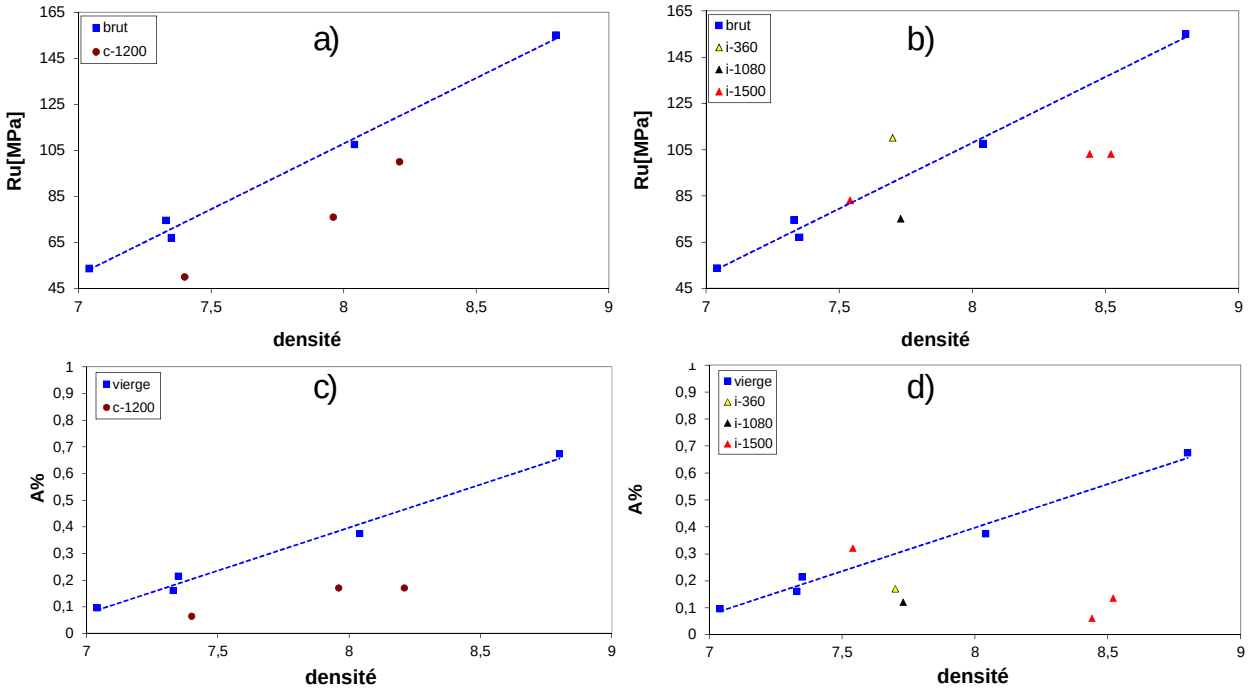


Figure 115 – a) Ru - 2400 cycles, b) A% - 2400, c) Ru - 0/60 jours isotherme d) A% - 0/60 jours isotherme

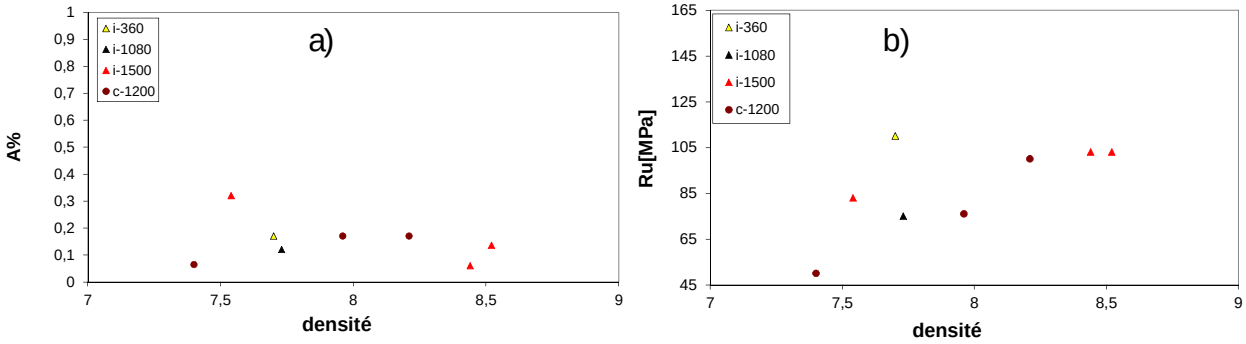


Figure 116 - Influence du vieillissement isotherme et cyclique a) A% et b) Ru

d) Faciès de rupture

La Figure 117 compare les faciès de rupture pour des échantillons de densité quasiment identique (~ 7,5) à l'état brut (Figure 117a), vieilli en isotherme pour 1500 h (Figure 117b) et vieilli cycliquement (Figure 117c).

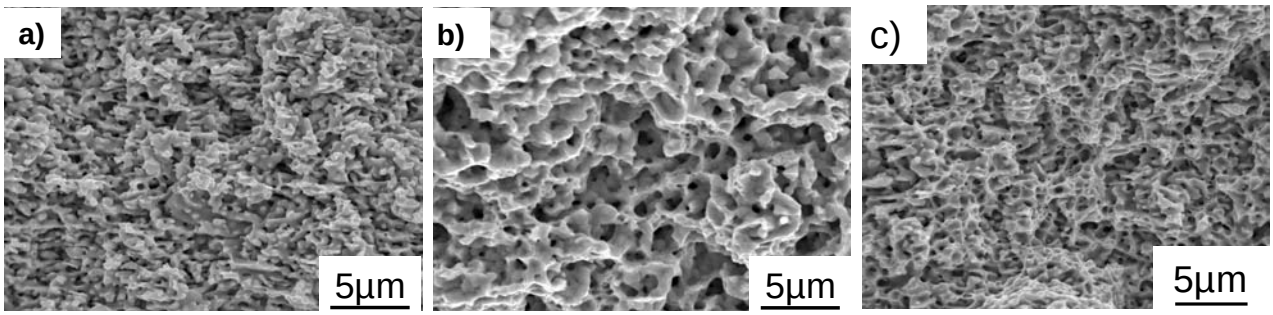


Figure 117 - Faciès de rupture a) échantillon brut - b) i-1500 - c) c-1200

Il apparaît une différence morphologique importante dans le cas du vieilli en isotherme (Figure 117 b) par rapport à la microstructure observée pour le matériau brut ou le vieilli cycliquement. Ceci est cependant en accord avec l'analyse microstructurale menée dans le chapitre 2, montrant que seul le vieillissement isotherme long influe de façon drastique sur la structure de pores. En effet, si le temps passé à 125°C en vieillissement cyclique est presque identique à celui passé pour le vieillissement isotherme le plus sévère, l'évolution de la structure de pores correspondait plus à celle observée pour un vieillissement isotherme de 240 h (par extrapolation de la courbe d'évolution de la structure des pores). Les différences de comportement en traction entre les matériaux brut et vieilli vont être discutés au regard des évolutions microstructurales dans le paragraphe suivant.

3.2.1.3 Discussion

Au cours du vieillissement, il a été vu que si le taux surfacique de pores n'évoluait pas, leur morphologie évoluait. En effet, il est observé une diminution du nombre de pores accompagnée du grossissement de ceux restants. De plus, pour des raisons de minimisation de l'énergie de surface, les pores, dont la forme initiale après frittage est relativement ellipsoïdale, tendent à se sphéroïdiser : la sphéricité, (annexe D) tend vers 1.

Le module d'élasticité des matériaux poreux est très sensible à la densité du matériau. Dans notre cas, les modules montrent une dépendance à la densité mais l'évolution reste insensible au vieillissement. Dans le cas de l'Ag fritté, il semble donc que la morphologie des précipités, modifiée par le vieillissement, n'influe pas de façon significative sur la mesure de module d'élasticité obtenue par traction. De plus, lors du vieillissement, les propriétés intrinsèques de l'Ag ne semblent pas modifiées : la taille des grains reste proche de 200 nm, même après

3600 h passées à 125 °C. Il faut noter que ce vieillissement est beaucoup plus sévère que celui qui a été appliqué aux échantillons. En considérant la loi de Hall et Petch

$$Re = \sigma_0 + k.D^{-0,5} \qquad 3.1)$$

avec k et σ_0 des constantes matériaux et D, le diamètre moyen des grains, la limite élastique Re ne sera pas donc affectée par le vieillissement, conformément à ce qui a été observé. Elle reste uniquement une fonction de la densité.

En revanche, l'évolution de la morphologie des pores à iso-fraction volumique permet de mieux appréhender l'évolution des propriétés plastiques après vieillissement. Le matériau brut présente de petits pores de forme ellipsoïdale, répartis aléatoirement dans le matériau.

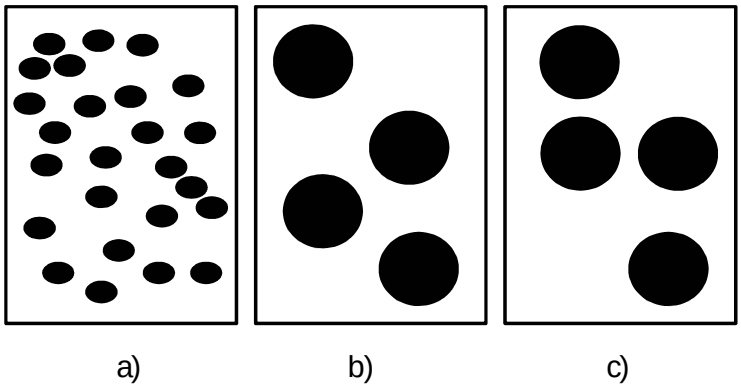


Figure 118 – Morphologie de pores : a) Brut : dispersion aléatoire - b) Vieilli : distribution type 1 - c) Vieilli : distribution type 2

La forme ellipsoïdale peut créer un effet d'entaille qui localement peut provoquer une concentration de contrainte amenant à une rupture prématurée du matériau poreux (Figure 118a) [36]. Au contraire, la sphéroïdisation des pores au cours du vieillissement devrait atténuer cet effet, le rayon de courbure du pore étant plus grand et régulier sur toute la surface du pore (Figure 118b) [36]. Ce mécanisme intuitif est contraire aux résultats expérimentaux et ne permet donc pas d'expliquer le comportement observé. En effet, un effet d'entaille plus marqué devrait augmenter la dispersion et affaiblir le matériau. Cela dit, l'évolution de la sphéricité des pores n'est pas très marquée au cours du vieillissement (voir chapitre 2) : la différence entre les effets d'entaille dans le matériau brut et le matériau vieilli est probablement relativement peu marquée dans la gamme de vieillissement étudiée. On peut

aussi rappeler qu'il existe une taille de défauts critique en dessous de laquelle les propriétés mécaniques sont relativement insensibles à leur présence. Même si une évolution de la taille moyenne des porosités est observée en cours du vieillissement, la distribution en taille de défaut reste tout de même assez large même à l'état brut (voir chapitre 2) et reste du même ordre de grandeur pour les deux états, brut et vieilli. En revanche, lors du vieillissement, l'analyse 3D a montré que la connectivité entre les pores augmentait de façon significative (Chapitre 2). De plus, il est observé dans les échantillons vieillis, des zones présentant une faible quantité de pores à côté de zones très poreuses. Ceci est reproduit qualitativement dans les Figure 118b et 118c. En s'appuyant sur ces figures, Il est facile d'imaginer que la distribution de pores, homogène dans le volume du matériau brut, de plus en plus hétérogène au cours du vieillissement, rend le comportement du matériau vieilli plus dispersé. En effet, un simple effet de structure en termes de section portante, difficilement quantifiable, suffit à permettre de comprendre qualitativement le comportement plastique du matériau vieilli en première approche : diminution de la résistance mécanique et de l'allongement à rupture.

3.2.2 Essais en température

a) essais de traction à vitesses différentes

Des essais de traction à vitesse de déformation différente ont été effectués sur des échantillons de même densité (7,7) (Figure 119).

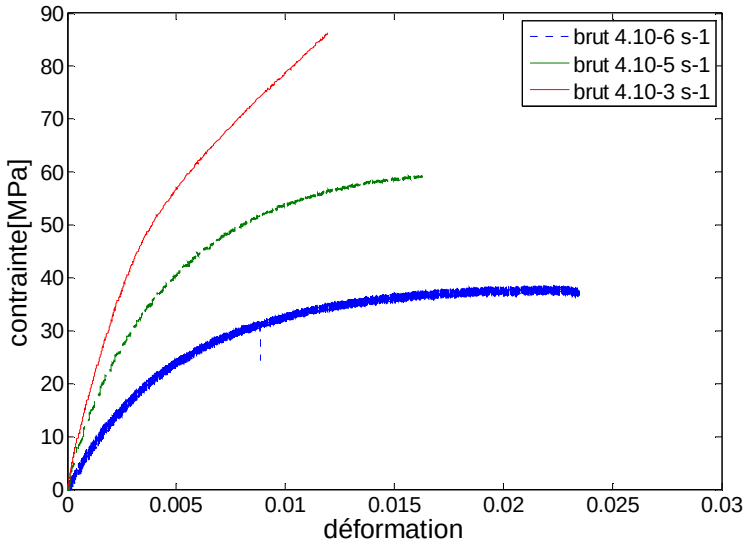


Figure 119 - Courbe contrainte- déformation à différentes vitesses : 4.10^{-6} s^{-1}, 4.10^{-5} s^{-1}et 4.10^{-3} s^{-1}

Trois vitesses ont été choisies : 4.10^{-6} s^{-1}, 4.10^{-5} s^{-1}et 4.10^{-3} s^{-1}. Le comportement du matériau évolue de façon très importante en fonction de la vitesse de sollicitation : plus la vitesse est rapide, plus Rm et Re augmente et plus A% diminue. Ce comportement classique est typique d'un matériau avec un comportement visco–élasto-plastique.

Vitesse [s^{-1}]	ρ [g/cm^3]	Re [MPa]	Ru [MPa]	A%
4.10^{-6}	*7.70±0.3*	*12*	*36*	*1.70*
4.10^{-5}	*7.70 ±0.3*	*15*	*58*	*1.20*
4.10^{-3}	*7.70 ±0.3*	*16*	*86*	*0.75*

Tableau 13 - Résultats des essais de traction à différentes vitesses

3.2.2.1 Matériau brut

La Figure 120 présente les courbes obtenues sur différentes éprouvettes de masse volumique comprise entre 7 et 8.5 g/cm^3.

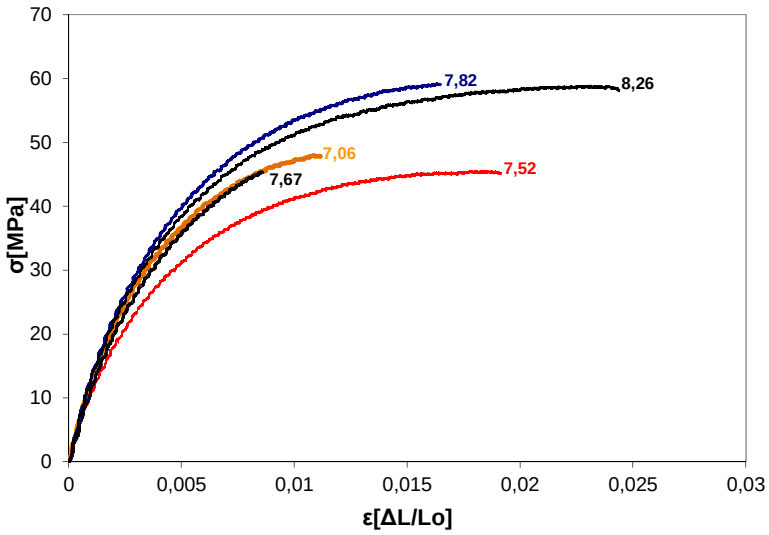


Figure 120 - Courbes de traction à 125°C

En résumé, le Tableau 14 montre les caractéristiques obtenues en traction à 125°C sur les matériaux bruts :

Echantillon	ρ [g/cm^3]	Re [MPa]	Ru [MPa]	A%
1	*7,06 ± 0.05*	*8*	*48*	*0,75*
2	*7,52 ± 0.05*	*11*	*46*	*1,48*
3	*7,67 ± 0.05*	*12*	*44*	*0,48*
4	*7,82 ± 0.05*	*15.*	*59*	*1,30*
5	*8,26 ± 0.05*	*16*	*59*	*2,05*

Tableau 10 – Données expérimentales issues de la traction sur bruts : essai en température

Comparativement à ce qui a été observé pour les essais à température ambiante (Figure 105), il paraît difficile d'établir une relation aussi claire entre évolution des propriétés et densité.

b) Module d'élasticité apparent

La Figure 121 montre l'évolution du module élastique apparent en fonction de la densité. Il faut noter que ce module n'est pas le vrai module du matériau car aucun extensomètre n'a été utilisé pour cette mesure, mais nous avons estimé que la rigidité machine étant constante, l'évolution du module apparent restait qualitativement exploitable et caractéristique du matériau testé. En revanche, aucune comparaison ne pourra être faite avec les valeurs obtenues à température ambiante, pour lesquelles un extensomètre a été utilisé.

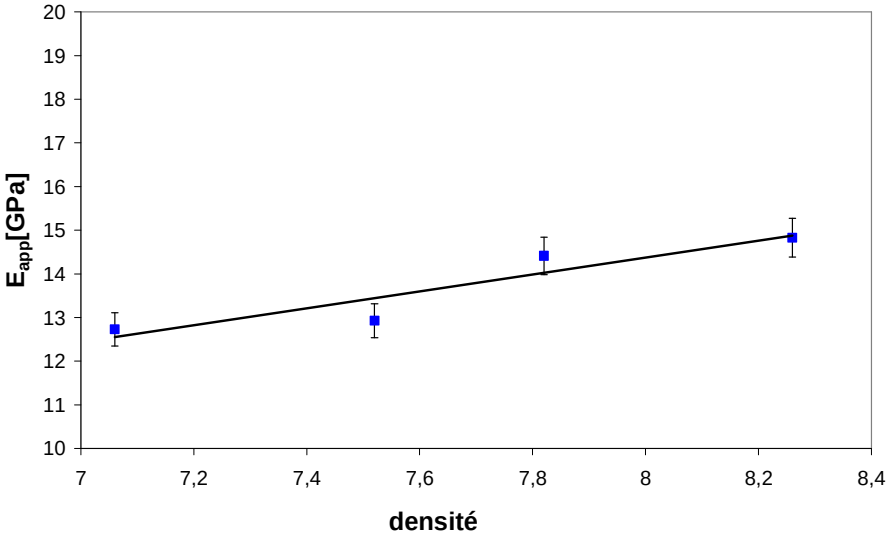


Figure 121 - Module apparent E_{app}-densité

c) Limite élastique

La Figure 122 montre l'évolution de la limite élastique en fonction de la densité. Une très bonne corrélation avec la densité est observée. La comparaison avec les résultats obtenus à température ambiante met en évidence une diminution de la limité élastique avec la température ainsi qu'une évolution moins rapide avec l'augmentation de la densité.

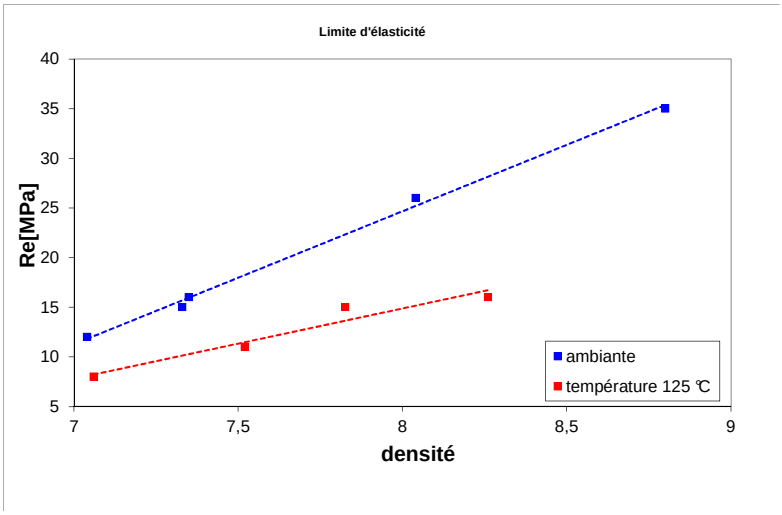


Figure 122 – Comparaison de l'évolution Re - densité entre les cas ambiante et 125°C

d) Résistance mécanique et allongement à rupture

Les Figure 123a et 123b montrent l'évolution de la résistance mécanique Ru et de l'allongement à rupture A%. Même si une corrélation semble apparaître en fonction de la densité, la dispersion est plus importante. Par ailleurs, comme pour ce qui a été observé pour l'évolution de Re, l'évolution de Ru en fonction de la densité est moins rapide que dans le cas des tests menés à température ambiante alors que déformation plastique A% est plus importante.

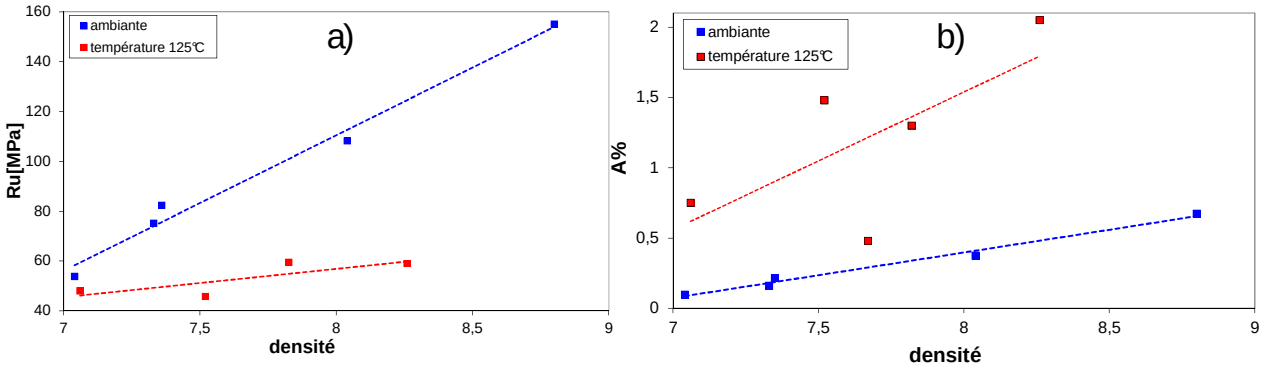


Figure 123 – Comparaison à la température ambiante et à 125°C de l'évolution de a) Ru et b) A%

e) Faciès de rupture

La Figure 124 présente les faciès de rupture concernant l'échantillon le moins dense et celui le plus dense. Les faciès sont très comparables aux faciès obtenus après rupture à température ambiante. Devant l'aspect extrêmement perturbé des faciès dû essentiellement à la présence d'une porosité très importante, il est relativement difficile de conclure sur une différence de mécanisme quant aux résultats en traction à température ambiante et en température.

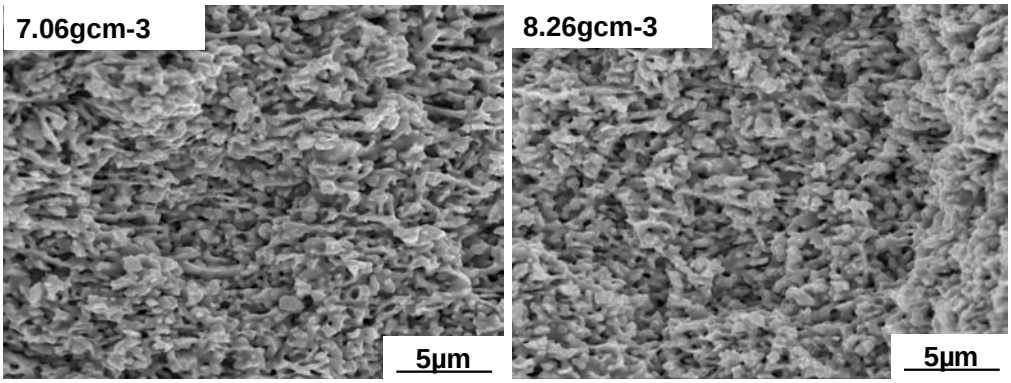


Figure 124 - Faciès de rupture

3.2.2.3 Matériau vieilli

La Figure 125 montre les résultats obtenus pour les essais de traction à 125°C pour les matériaux vieillis.

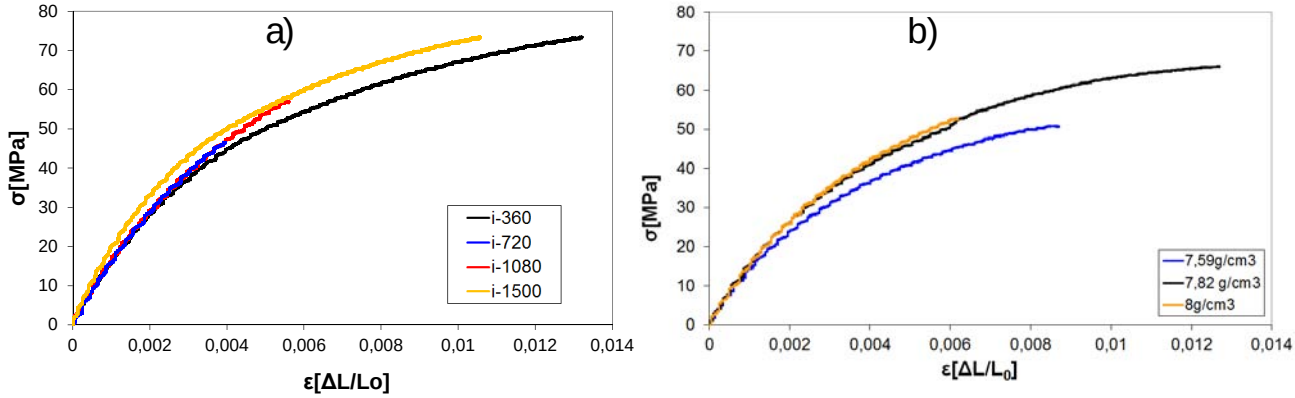


Figure 125 - Courbe de traction a) vieillissement cyclique et b) vieillissement isotherme

Ech.	Type de vieill.	temps de vieill. [h]	ρ [g/cm^3] avant vieill.	ρ [g/cm^3] après vieill.	Re [MPa]	Ru [MPa]	A%
1	*isotherme*	*360*	*7.86 ±0.05*	*7.86 ±0.05*	*15.2*	*73*	*0,9*
2	*isotherme*	*720*	*7.86 ±0.05*	*7.87 ±0.05*	*15*	*46*	*0,13*
3	*isotherme*	*1080*	*7.63 ±0.05*	*7.63 ±0.05*	*14*	*57*	*0,23*
4	*isotherme*	*1500*	*7.70 ±0.05*	*7.71 ±0.05*	*14*	*73*	*0,71*
5	*cyclique*	*1200 à chaud et 1200 à froid*	*7.58 ±0.05*	*7.59 ±0.05*	*11.8*	*49.5*	*0,54*
2	*cyclique*	*1200 à chaud et 1200 à froid*	*7.82 ±0.05*	*7.81 ±0.05*	*15*	*62*	*0,83*
3	*cyclique*	*1200 à chaud et 1200 à froid*	*7.98 ±0.05*	*8,00 ±0.05*	*14.6*	*64.5*	*0 ,28*

Tableau 14 - Données expérimentales issues de la traction sur état vieilli : essai en température

a) limite élastique

La Figure 126 montre les résultats obtenus en terme de limite d'élasticité pour les deux types de vieillissement et comparés aussi aux résultats obtenus pour les essais sur le matériau brut à 125°C. De façon cohérente à ce qui a été observé précédemment, l'évolution des valeurs de limites élastiques en fonction de la densité suit une courbe moyenne et est peu dispersée. Le vieillissement ne semble donc pas affecter cette propriété, même en température.

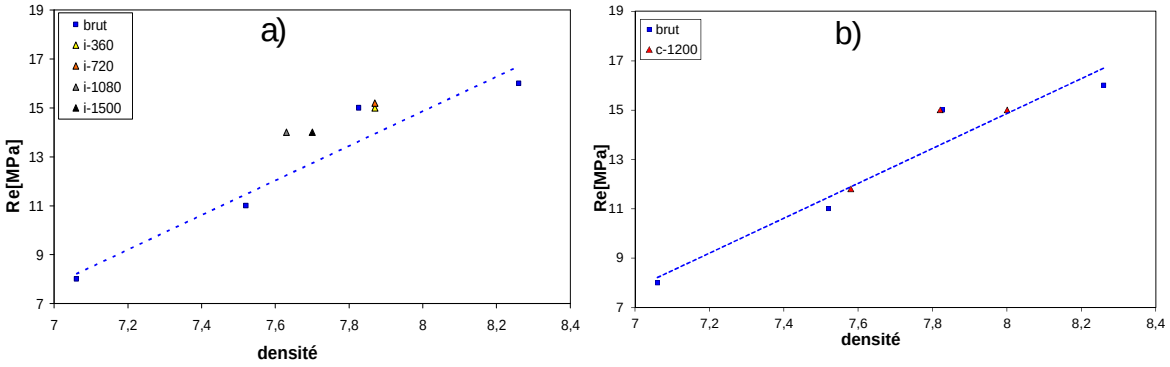


Figure 126 - Re pour a) vieillissement isotherme et b) vieillissement cyclique

b) Résistance mécanique et allongement à rupture

La Figure 127 montre l'évolution de la résistance mécanique en fonction de la densité. Dans ce cas, la forte dispersion des résultats est notable. Cette dispersion est beaucoup plus

importante dans le cas du matériau vieilli en isotherme que dans le cas du matériau vieilli cycliquement. En revanche, en ce qui concerne l'allongement à rupture (Figure 128), tous les vieillissements donnent une dispersion très importante en comparaison avec les résultats obtenus pour le matériau brut.

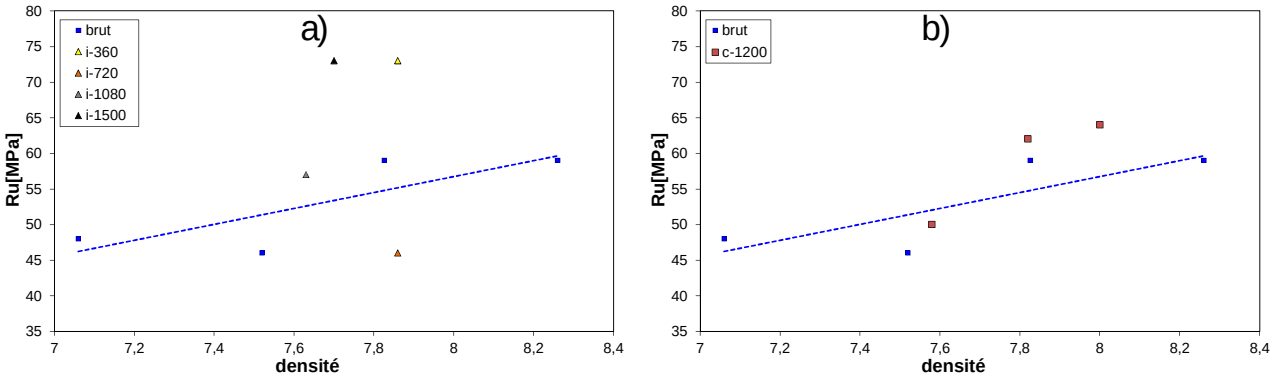


Figure 127 - Ru pour a) vieillissement isotherme et b) vieillissement cyclique

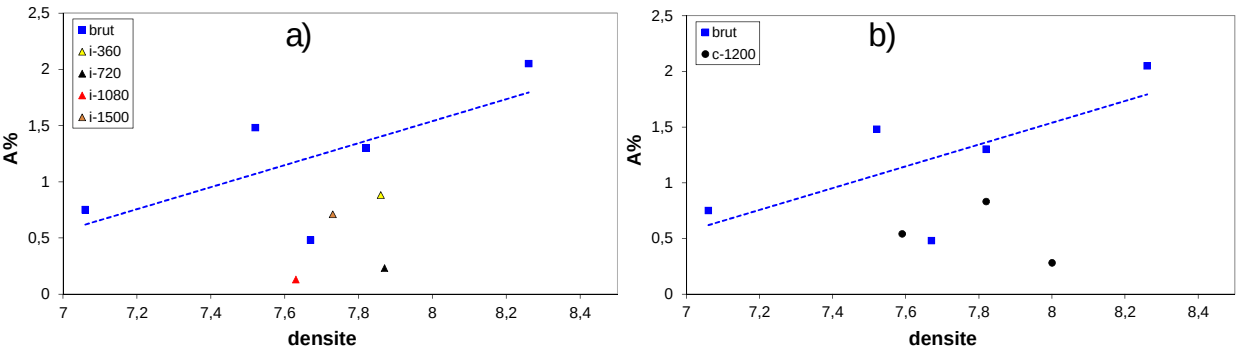


Figure 128 - A% pour a) vieillissement isotherme et b) vieillissement cyclique

c) faciès de rupture

A nouveau, les faciès à rupture présentent un aspect très irrégulier et aucune différence notable n'est vraiment observée en comparaison des faciès présentés précédemment. La Figure 129 présente la même évolution microstructurale que dans le cas des essais sans vieillissement.

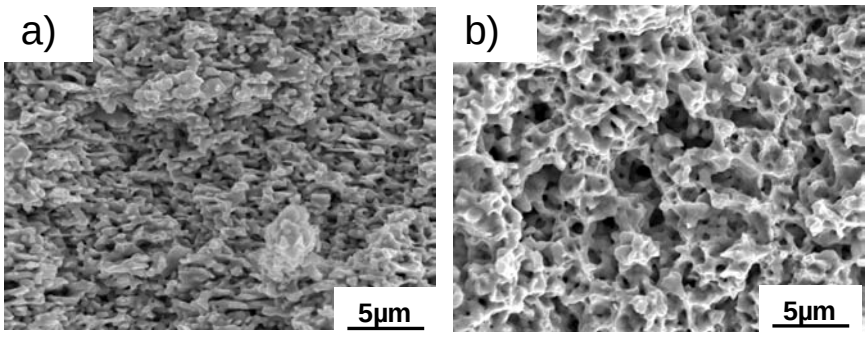


Figure 129 - Faciès de rupture échantillon a) brut et b) vieilli en isotherme pendant 1500 heures

3.2.2.4 Discussion

D'après les résultats obtenus après traction à 125°C, il faut noter une diminution générale des propriétés du matériau qu'il soit à l'état brut ou à l'état vieilli. Comme signalé précédemment, nous n'avons pas pu utiliser d'extensomètre pour les tests en température, ce qui empêche une comparaison de l'évolution du module d'élasticité avec ce qui avait été obtenu à température ambiante. Néanmoins, l'étude qualitative du module apparent révèle qu'en température, il existe une très forte corrélation entre pente élastique et densité avec très peu de dispersion. La température d'essai étant la même que celle du vieillissement (pour laquelle aucune densification du matériau n'est mesurée), aucune densification n'est attendue, d'autant plus que cette température n'est pas très élevée au regard de la température d'élaboration et que le temps d'essai est très court. Comme dans le cas des essais à température ambiante, aucune variation de la taille des grains d'argent n'a été mesurée après vieillissement, ce qui est cohérent avec une évolution de la limite élastique Re uniquement en fonction de la porosité. De même que dans le cadre des essais à température ambiante, la dispersion observée pour les valeurs de la résistance mécanique et de l'allongement à rupture est cohérente avec une distribution potentiellement moins aléatoire des gros pores après vieillissement.

En conclusion, les essais de traction sont très cohérents entre eux. Le vieillissement n'influence de manière significative que les propriétés en plasticité (Ru et A%) de par la croissance des pores, leur connectivité et leur répartition un peu moins aléatoire que dans le cas brut.

3.2.3 Tricouches

La géométrie des échantillons a été adaptée afin de reproduire un montage et le type de test le plus proche possible de la réalité. Les tests de traction effectués deviennent un test de cisaillement de la brasure d'argent. Les dimensions de la couche d'argent sont trop petites pour permettre une mesure directe de la masse volumique par une méthode traditionnelle. La masse volumique a donc été déterminée en utilisant la courbe de corrélation masse volumique = f(fraction surfacique de pores) établie dans le chapitre 2. Cette méthode, qui nécessite un usinage de la surface au microtome, étant destructive, la masse volumique des brasures d'argent n'a pu être déterminée qu'a posteriori (après essai).

3.2.3.1 Essais à température ambiante

3.2.3.1.1 Joint tricouche brut

La Figure 130 montre les courbes de déformation obtenues pour trois brasures frittées à 10 MPa et possédant une densité de 7,8. Selon la convention choisie, la contrainte a été calculée comme le rapport entre la charge et la surface de recouvrement du dépôt (16 mm²). La déformation plastique correspond à celle du montage et est donc non représentative de celle de la brasure seule.

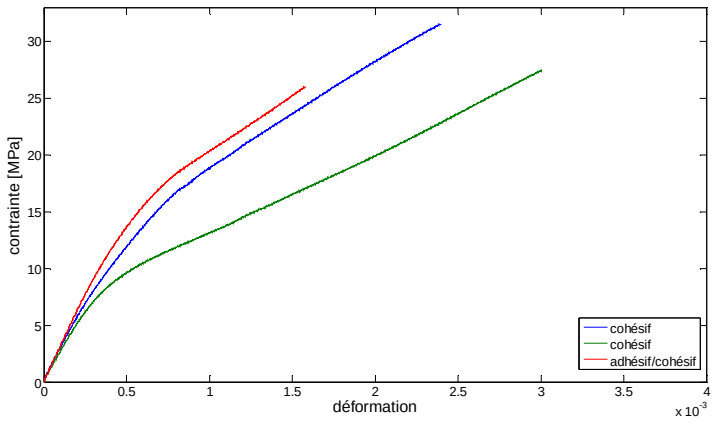


Figure 130 - Courbe contrainte déformation d'un joint fritté à 10 MPa

Seules les valeurs de contrainte à rupture sont exploitables sur cet essai complexe car la rupture intervient uniquement dans la brasure. Elles sont comprises dans la gamme 26 -33 MPa. Les valeurs obtenues sont assez comparables à celles obtenues par shear test et comprises dans la fourchette 30-50 MPa [15, 17](Figure 24). Cela dit, les vitesses d'essais des shear tests sont rarement reportées mais sont très souvent élevées. Dans ce cas, les valeurs obtenues pour les contraintes à rupture sont aussi plus élevées à cause du comportement visco-élasto-plastique du matériau. La dispersion observée pour des échantillons équivalents provient pour partie du mode de rupture différent. La meilleure résistance est constatée pour la rupture cohésive (intervenant dans de la couche d'argent) et la plus faible résistance, pour une rupture adhésive (décohésion à l'interface Cu / Ag). Il faut donc noter que seules les valeurs obtenues pour une rupture cohésive sont vraiment caractéristiques du matériau de report.

La Figure 131 montre le faciès de rupture cohésive d'un joint. Contrairement à ce qui a été observé pour la rupture des échantillons massifs en traction, la surface est très plane. La porosité est toujours visible mais aucun arrachement de grains de la poudre initiale n'est observé. Au contraire, des zones cisaillées de la taille des grains de la poudre initiale sont observées à la surface (Figure 131).

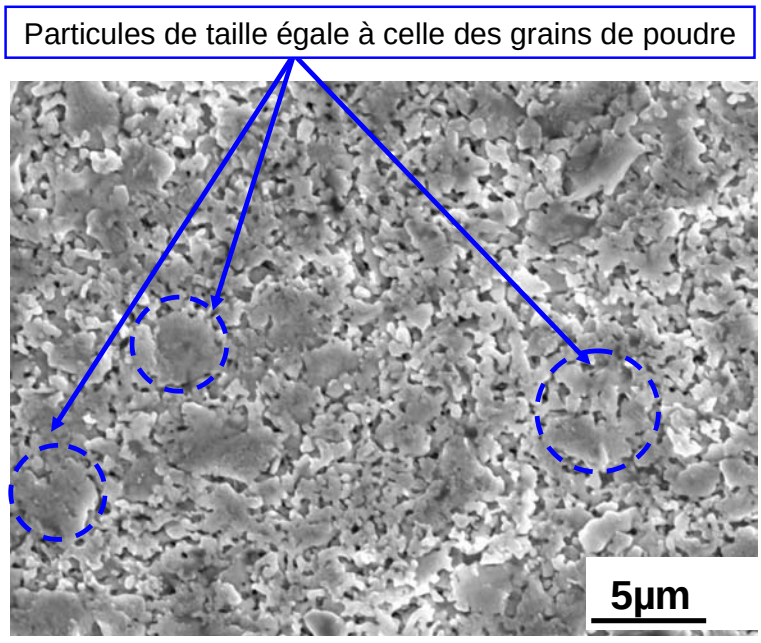


Figure 131 - Faciès de rupture cohésive

3.2.3.1.2 Joint vieilli

La Figure 132 montre les courbes de cisaillements obtenues pour les échantillons vieillis. Seules les courbes se rapportant aux échantillons ayant eu une rupture cohésive sont reportées. Pour référence, les courbes des échantillons bruts ont été aussi reportées.

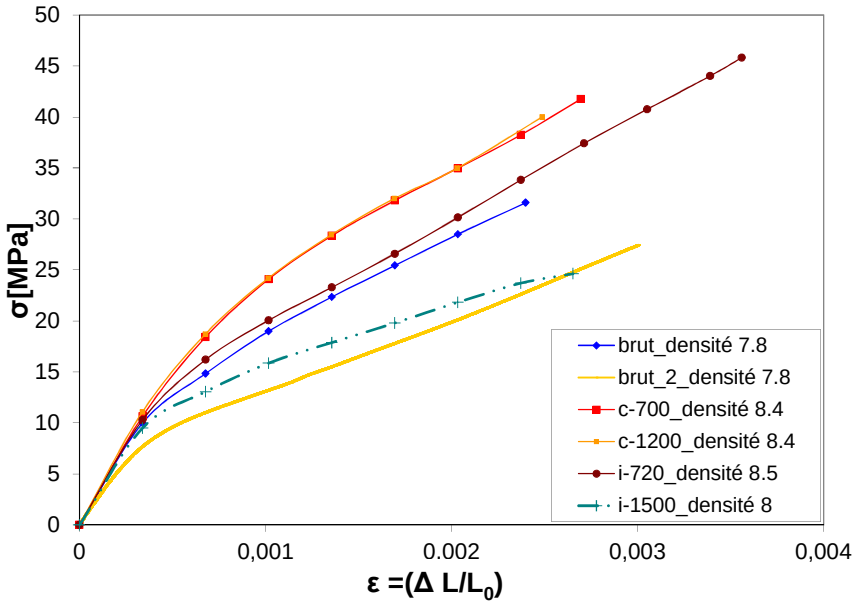


Figure 132 – Courbes contrainte-déformation de joints vieillis

Les densités des échantillons sont très différentes, ce qui rend la comparaison directe des résultats assez difficile et cela augmente la dispersion naturelle observée pour les essais à iso-densité. Seul l'échantillon vieilli durant 1500 heures a une densité relativement proche des échantillons bruts (8,0 et 7,7 respectivement). Dans ce cas, une diminution de la résistance à rupture est observée.

Si les résultats des échantillons vieillis, dont les masses volumiques sont assez proches (8,4 g/cm^3 en moyenne), sont comparés entre eux, une tendance se dégage : le vieillissement cyclique semble améliorer légèrement la résistance mécanique (une plus forte contrainte est nécessaire à iso-déformation) comparativement au vieillissement isotherme. Cela dit, ce point peut aussi être confondu avec de la dispersion. Ceci devra être vérifié sur un plus grand nombre d'essais.

La Figure 133 présente les faciès de rupture correspondants.

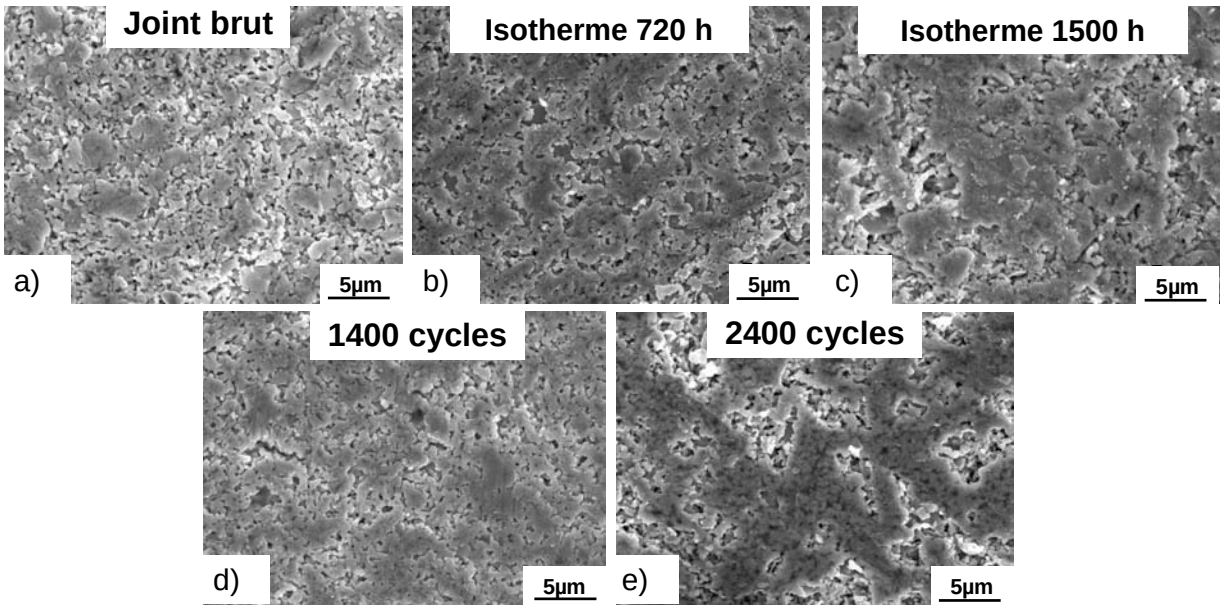


Figure 133 - Faciès de rupture des joints

Dans tous les cas, les faciès présentent une surface relativement plane comparativement aux faciès observés après traction. En revanche, les faciès après rupture par cisaillement sont assez peu différents entre eux à l'exception du matériau vieilli en isotherme pendant 1500 h. Ceci est relativement cohérent avec le peu de différences enregistrées en termes de comportement, tant d'un point de vue de la déformation que de la résistance mécanique. Dans le cas du matériau vieilli en isotherme pendant 1500 h (Figure 133c), dont la densité est proche du matériau brut (Figure 133a), le faciès de rupture est relativement différent. L'augmentation de la taille de pores est clairement visible et les zones plus denses sont d'extension nettement supérieure à ce qui est observé dans le cas du matériau brut. Elles ne correspondent plus aux dimensions initiales des grains de poudre d'argent. Elles sont clairement cisaillées, avec un mode très ductile. Si l'on se réfère aux évolutions de la morphologie des pores rapportées dans le chapitre 2, ces zones sont l'illustration des zones « densifiées », entourées par des zones présentant des pores de grande taille beaucoup moins denses. Comme dans le cas des résultats de traction uni-axiale, la rupture peut être une fonction de la répartition spatiale des pores et peut donc entraîner une assez forte dispersion des résultats. Des essais complémentaires avec des échantillons similaires seraient donc nécessaires afin de pouvoir décorréler l'influence de la densité des effets de vieillissement. Ils permettraient de mettre en évidence les mécanismes intrinsèques responsables de la rupture.

3.2.4 Bilan

Des essais de traction ont été effectués sur deux types d'échantillons. Les échantillons massifs bruts montrent une très bonne corrélation des propriétés en fonction de la densité. Une baisse des propriétés est observée lors des tests à 125°C. Le vieillissement des échantillons n'altère pas les propriétés élastiques (E et Re) mais une forte dispersion apparaît quant aux propriétés plastiques. Peu de différences sont notables entre les vieillissements isotherme ou cyclique. Les propriétés sont reliées aux évolutions microstructurales apparaissant au cours du vieillissement. La porosité n'évoluant pas avec le vieillissement, le module d'élasticité reste une simple fonction de la porosité et est insensible au vieillissement. La limite d'élasticité reste elle aussi seulement une fonction de la densité et n'est pas altérée par le vieillissement car il n'entraîne pas de modification de la taille des grains d'argent. La dispersion observée pour la résistance mécanique et l'allongement à rupture après vieillissement vient essentiellement de la modification de distribution spatiale des pores résultant de leur croissance. Les essais de cisaillement donnent quant à eux des résultats beaucoup plus dispersés. Dans ce cas, le montage est probablement plus critique, car s'il est relativement proche de la structure réelle, des problèmes d'adhésion sont mis en évidence. Seule la résistance mécanique peut être évaluée dans notre cas. Devant la très grande dispersion des résultats, il est difficile de donner des tendances. Néanmoins, il apparaît que le vieillissement le plus long entraîne une diminution de la résistance mécanique, en accord avec ce qui a été observé sur les échantillons massifs en traction. Ceci étant, une campagne d'essais plus exhaustive devra être menée afin d'évaluer les paramètres importants responsables du comportement en cisaillement, particulièrement après vieillissement.

3.3 Mesures dynamiques

a) Echantillons

Deux types d'échantillons ont été utilisés pour l'étude des modules élastiques par la technique résonante. Des échantillons massifs d'argent ont été frittés avec la technique « couche par couche » rapportée au chapitre 2. Des échantillons bicouches, plus représentatifs du système réel, ont aussi été utilisés afin d'étudier l'influence de la présence du substrat. Le choix du bicouche permet de simplifier au maximum la forme de l'échantillon à analyser. Cette

technique permet la détermination du module dans le cas d'un tricouche (plus représentatif d'un assemblage), mais d'un point de vue expérimental un tel échantillon est plus difficile à gérer en raison de la nécessité de calibrer l'élasticité et la géométrie de deux substrats ; ceci peut affecter la qualité du calcul servant à déterminer le module du report. Dans ce contexte, le choix de l'échantillon bicouche permet de simplifier le problème grâce à la calibration d'un seul substrat. De plus, ce type de forme garantit lui aussi la prise en compte des effets d'interaction entre substrat et dépôt (contraintes d'élaboration dues à la différence entre les coefficients d'expansion thermique) inhérents au frittage. Les bicouches réalisés pour cette caractérisation présentent une épaisseur du dépôt la plus proche possible de celle trouvée dans un assemblage réel. En fonction des pressions de frittage choisies, leur épaisseur sera située entre 50 et 80 µm.

Le principe de calcul du module sera présenté plus loin et nécessite la connaissance de la densité du dépôt qui n'est pas mesurable.

La densité du dépôt est alors déterminée par la technique d'extrapolation 2 D présentée au sein du deuxième chapitre, notamment la technique de corrélation ainsi que celle stéréologique de Saltykov.

Des essais sur des échantillons d'argent de fonderie (99.5% pur –Goodfellow) ont aussi été menés après recuit de détentionnement. Ce matériau, parfaitement dense (ρ = 10,4 g/cm^3), sert de référence. Les échantillons ont été vieillis cycliquement dans les mêmes conditions que ce qui a été rapporté précédemment. Des vieillissements isothermes plus courts à plus haute température ont aussi été réalisés dans le but i) d'accélérer les cinétiques de vieillissement et ii) d'étudier le comportement induit. Les dimensions des éprouvettes sont de 30 x 5 x 0.5 mm^3 pour la mesure du module en flexion et 30 x 10 x 0.5 mm^3 pour le module en cisaillement.

b) Description du montage expérimental

Les propriétés élastiques macroscopiques des matériaux de report ont été déterminées en utilisant une méthode de spectroscopie mécanique, non-destructive, appelée méthode dynamique résonante en flexion ou torsion libre sur fil [37]. Le principe de mesure de cette technique est basé sur la détection de la fréquence de résonance d'une lame vibrante. L'échantillon (i.e. la lame) est placé sur une tête de mesure (Figure 134). Il est maintenu élastiquement à l'horizontale entre des fils d'acier situés aux nœuds naturels de vibration et

est excité par une électrode. Une capacité est ainsi créée entre l'électrode et l'échantillon (Figure 135). La détection de la fréquence de résonance est assurée également par ce système électrostatique capacitif.

Les mesures peuvent être effectuées sur une gamme de température allant de -50°C à 1200°C. Les mesures à haute température sont effectuées sous vide secondaire (10^{-3} Pa) pour éviter l'oxydation du système et des échantillons. La Figure 136 présente la vue d'ensemble du montage expérimental.

Cette méthode présente l'avantage d'éviter tout contact entre l'échantillon et le système de mesure. Par ailleurs, les niveaux de déformation générés lors des essais sont très faibles (de l'ordre de 10^{-6} à la résonance), ce qui engendre des niveaux de contraintes appliquées très faibles sur les échantillons, autours de 0,2 MPa, selon la rigidité du matériau étudié pour des fréquences de l'ordre de quelques kHz.

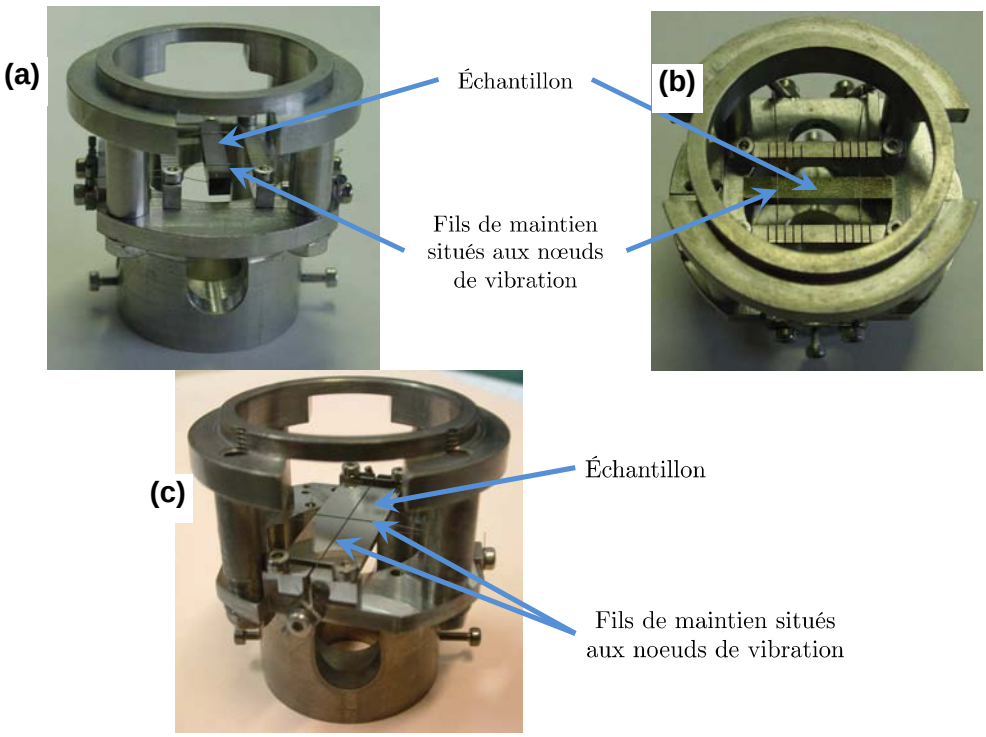


Figure 134 - Tête de mesure en flexion libre sur fil (a) vue de côté (b) vue de dessus Tête de mesure en torsion libre (c) vue de côté.

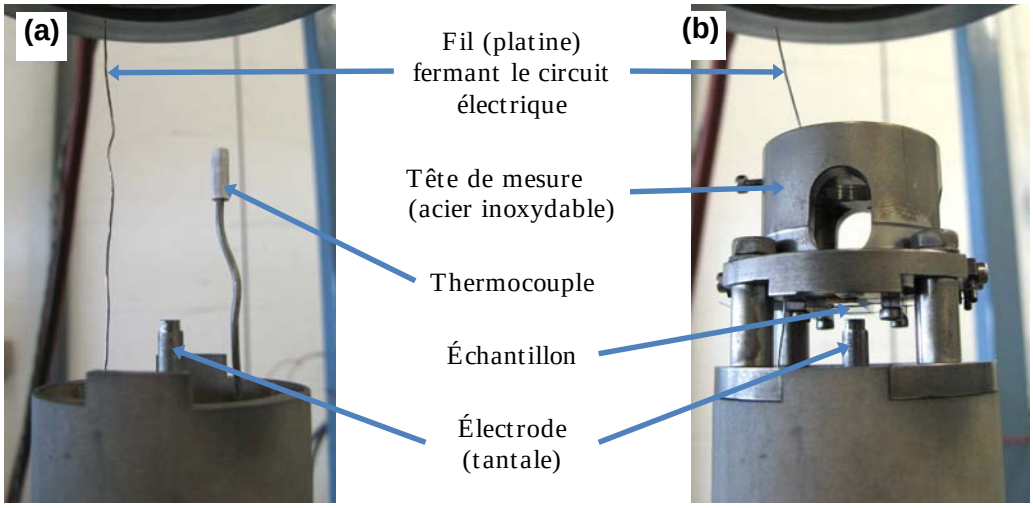


Figure 135 - Système électrostatique (a) sans la tête de mesure (b) avec la tête de mesure.

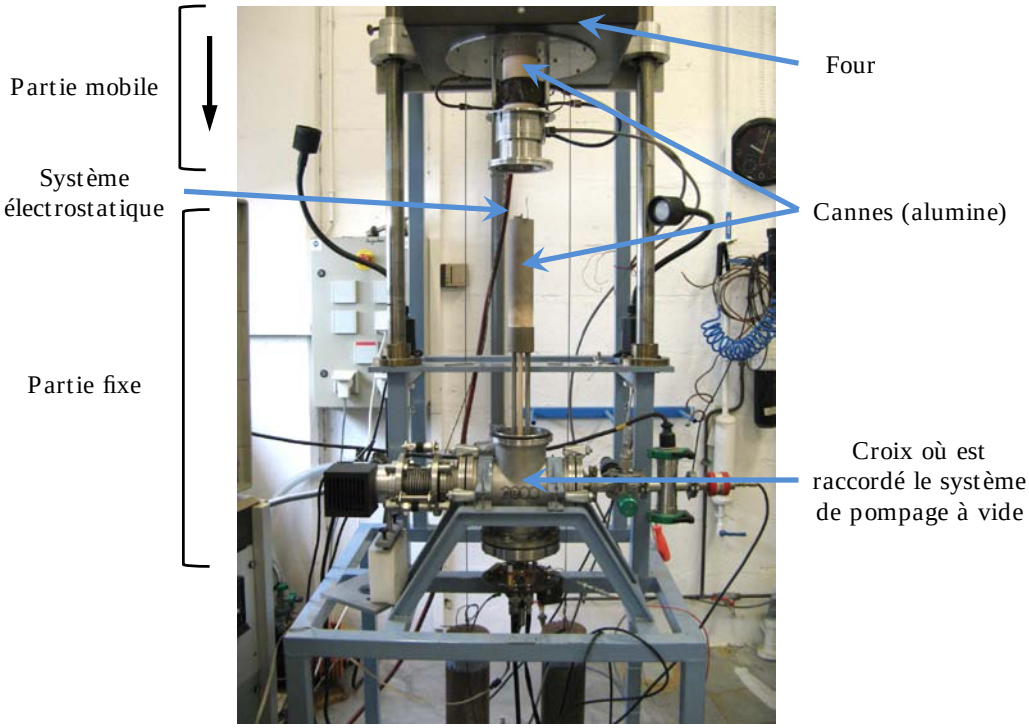


Figure 136 - Système de mesure

La résolution de l'équation de Navier (régime stationnaire d'une onde élastique se propageant dans un milieu homogène, en l'absence de force de volume) permet d'établir une relation entre la fréquence de résonance du matériau, sa masse volumique et ses propriétés élastiques. Chaque cas de géométrie, de mode de déformation et de conditions limites conduit à une solution analytique ou approchée particulière. Le mode de déformation en flexion, associé à

une géométrie d'échantillon de type poutre (Figure 134 (a) et (b)), conduit à un formalisme permettant de déterminer le module d'Young longitudinal E du matériau ; le mode de déformation en torsion, associé à une géométrie de type plaque (Figure 134 (c)), conduit à un autre formalisme permettant de déterminer le module de cisaillement G.

c) Formalisme analytique

Cette technique permet, non seulement de caractériser les propriétés élastiques macroscopiques des matériaux massifs, mais aussi, celles des matériaux revêtus lorsque le revêtement est homogène et régulier. Il est alors possible de déterminer les modules d'élasticité du composite, du substrat et du revêtement, difficilement accessibles par d'autres moyens classiquement utilisés. Pour cela, il est nécessaire de réaliser deux mesures :

- une première mesure sur le substrat non revêtu (le revêtement peut être retiré par polissage par exemple) afin d'obtenir la fréquence de résonance N_s du substrat et d'en déduire le module d'élasticité du substrat (E_s ou G_s respectivement selon le mode de sollicitation),
- une seconde mesure sur le substrat revêtu afin d'obtenir la fréquence de résonance N_c du composite et d'en déduire le module d'élasticité du revêtement (E_c ou G_c selon le mode de déformation et la géométrie de l'échantillon).

La présence du revêtement introduit un décalage en fréquence $\Delta N = N_c - N_s$ par rapport à la fréquence N_s du substrat. Un modèle analytique (de poutre composite pour le mode flexion ou de plaque composite pour le mode torsion) permet alors d'établir une relation donnant le module d'élasticité du revêtement (respectivement E_r ou G_r) en fonction de la fréquence de résonance du substrat N_s, du décalage en fréquence ΔN, du module d'élasticité du substrat (respectivement E_s ou G_s), de la masse volumique du substrat ρ_s et celle du revêtement ρ_r.
La Figure 137 est une schématisation du protocole expérimental permettant de déterminer les modules d'élasticité d'un matériau massif revêtu.

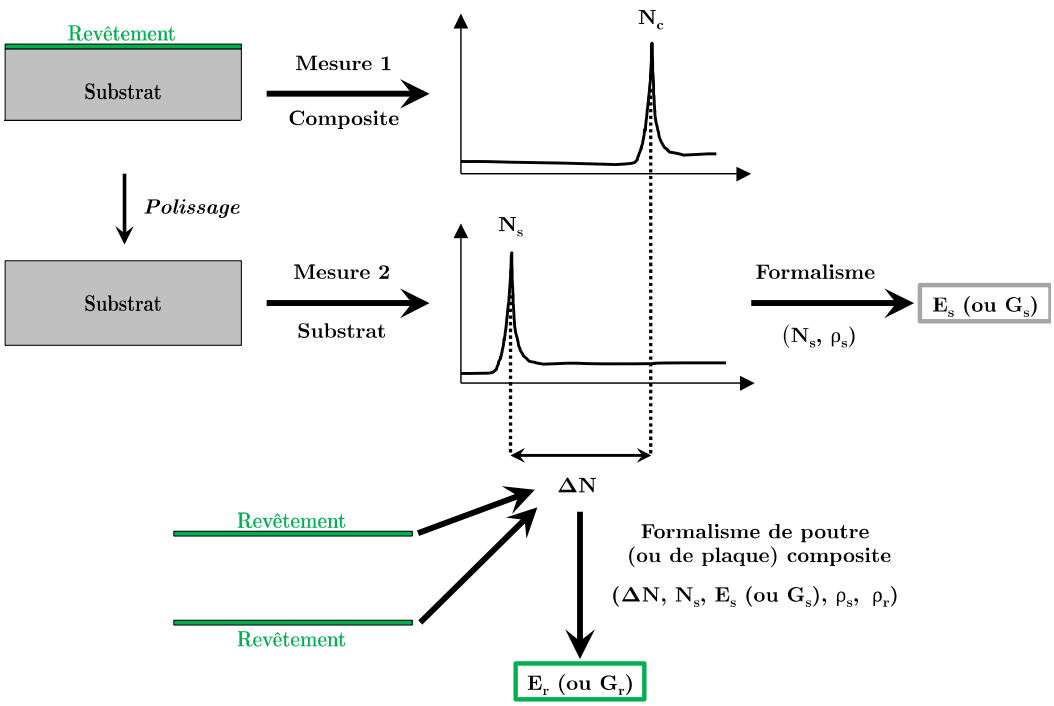


Figure 137 - Schématisation du protocole expérimental pour déterminer les modules d'élasticité d'un matériau massif revêtu des deux côtés.

Dans le cas du mode flexion libre associé à une géométrie de l'échantillon permettant d'appliquer la théorie des poutres, la résolution de l'équation de vibration permet de déterminer le module d'Young longitudinal E selon le formalisme analytique suivant :

$$E = 0{,}94645 C \rho N_f^2 \frac{l^4}{h^2} \qquad 3.2)$$

avec

N_f est la fréquence de résonance.

ρ est la masse volumique de l'échantillon.

ℓ la longueur de l'échantillon.

h l'épaisseur de l'échantillon.

C un facteur de correction tenant compte du cisaillement.

Les dimensions des poutres sont de 30 x 5 x 0,5 mm^3.

Le facteur de correction C, très proche de 1, est fonction des dimensions de l'échantillon h et ℓ et du coefficient de Poisson v et est donné par la relation suivante [38] ; il prend en compte le faible cisaillement existant dans le cas des poutres peu épaisses.

$$C = 1 + 6{,}58500 \cdot (1 + 0{,}0752\nu + 0{,}8109\nu^2) \cdot \left(\frac{h}{l}\right)^2$$
$$- 9{,}208299 \cdot (1 + 0{,}1832\nu + 19682\nu^2) \cdot \left(\frac{h}{h}\right)^4 \qquad 3.3)$$
$$+ 52{,}86300 \cdot (1 + 0{,}3431\nu + 3{,}712\nu^2 + 0{,}6167\nu^3 + 3{,}337\nu^4 \cdot \left(\frac{h}{l}\right)^6$$

Le module d'Young du revêtement E_r est déduit, à partir de la mesure différentielle des fréquences de résonance du substrat revêtu (i.e. du composite) et du substrat non revêtu, par un formalisme de poutre composite [39] :

$$\mathrm{E_r} = \frac{\mathrm{E_s}}{3} \cdot \left[\frac{\rho_\mathrm{r}}{\rho_\mathrm{s}} + \frac{\mathrm{h_s}}{\mathrm{h_r}} \cdot \left(\frac{2\mathrm{N_f}\Delta\mathrm{N_f} + \Delta\mathrm{N_f^2}}{\mathrm{N_f^2}} \right) \right] \qquad 3.4)$$

avec

E_s, le module d'Young du substrat

N_f, la fréquence de résonance en flexion du substrat

ΔN_f , le décalage en fréquence introduit par le revêtement

ρ_r, la masse volumique du revêtement

ρ_s, la masse volumique du substrat

h_r, l'épaisseur du revêtement

h_s, l'épaisseur du substrat

La relation 3.4) s'applique pour un ratio des épaisseurs de la couche et du substrat e_r/e_s inférieur à 0,1 et résulte d'une relation plus générale développée quel que soit le ratio des épaisseurs.

Dans le cas du mode de torsion libre, la géométrie des échantillons est différente de celle en mode flexion : les dimensions sont modifiées (30 x 10 x 0,5 mm^3), afin d'obtenir, non plus des poutres, mais des plaques. La torsion libre est obtenue par le maintien entre fils croisés le long des fibres neutres.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation de vibration permet de déterminer le module de cisaillement G selon le formalisme analytique suivant [40] :

$$G = 4\rho l^2 N_t^2 B$$

3.5)

avec

N_T , la fréquence de résonance en torsion

ρ, la masse volumique de l'échantillon

ℓ, la longueur de l'échantillon

B, un facteur géométrique prenant en compte les trois dimensions de l'échantillon et donné par la relation suivante :

$$B = \frac{4}{\frac{h^2}{L^2 + h^2} \cdot \left(1 - \frac{h}{L\sqrt{3}}\right)} \qquad 3.6)$$

avec *h* et *L*, respectivement l'épaisseur et la largeur de l'échantillon.

Le module de cisaillement du revêtement G_r est déduit à partir de mesures différentielles de fréquence de résonance en torsion du substrat revêtu (i.e. du composite) et du substrat non revêtu par le formalisme de plaque composite suivant [40] :

$$G_r = \frac{G_s\left[\left(\frac{N_T}{\Delta N_T}\right)^2\left(1+\left(\frac{\rho_r}{\rho_s}\right)\left(\frac{h_r}{h_s}\right)\left(\frac{L^2+3h_s^2}{L^2+h_s^2}\right)\right)-1\right]}{\left(\frac{h_r}{h_s}\right)\left(3-\frac{h_s}{L\sqrt{3}}\right)} \qquad 3.7)$$

avec

G_s, le module de cisaillement du substrat

N_T, la fréquence de résonance du substrat

ΔN_T, le décalage en fréquence introduit par le revêtement

ρ_r , la masse volumique du revêtement

ρ_s, la masse volumique du substrat

h_r, l'épaisseur du revêtement

h_s, l'épaisseur du substrat

L, la largeur de l'échantillon

d) Contraintes internes

Une spécificité de la méthode dynamique résonante est sa sensibilité aux contraintes résiduelles macroscopiques. En effet, il a été mis en évidence des variations du module d'Young mesuré par méthode dynamique résonante lors du cyclage en température de matériaux massifs ou revêtus [41]. Ces matériaux présentent une microstructure stable sur les plages de températures étudiées. Ces effets ont pu être attribués au relâchement de contraintes résiduelles d'élaboration. Inversement, il est possible de remonter à la valeur des contraintes résiduelles initiale en mesurant une variation de fréquence de résonance (i.e. de module) avant et après relâchement des contraintes et en intégrant la présence de ces contraintes dans le formalisme de vibration.

Seul le relâchement de la composante macroscopique longitudinale de la contrainte peut être analysé dans le cas de la flexion libre. Une analogie extrêmement simple peut être établie avec l'accordage d'une corde d'instrument musical pour laquelle on règle la fréquence par une contrainte statique.

Pour les matériaux massifs, la présence de cette composante σ_R donne, par mesure différentielle, le module apparent E_{σ_R} associé [41] :

$$E_{\sigma_R} = E - 0{,}309\frac{\sigma_R l^2}{h^2} \qquad 3.8)$$

avec :

E_{σ_R} , Module d'élasticité après relaxation des contraintes,

E, Module du matériau non relaxé

σ_R , Contrainte relaxée

l, Longueur de l'échantillon

h, Epaisseur de l'échantillon

Cet effet est illustré par la Figure 138 dans le cas d'une phase frittée HIP (frittage haute-pression sous pression isostatique) où on observe le relâchement total des contraintes à 300°C. Un niveau initial de 220 MPa de contraintes de compression est alors déduit.

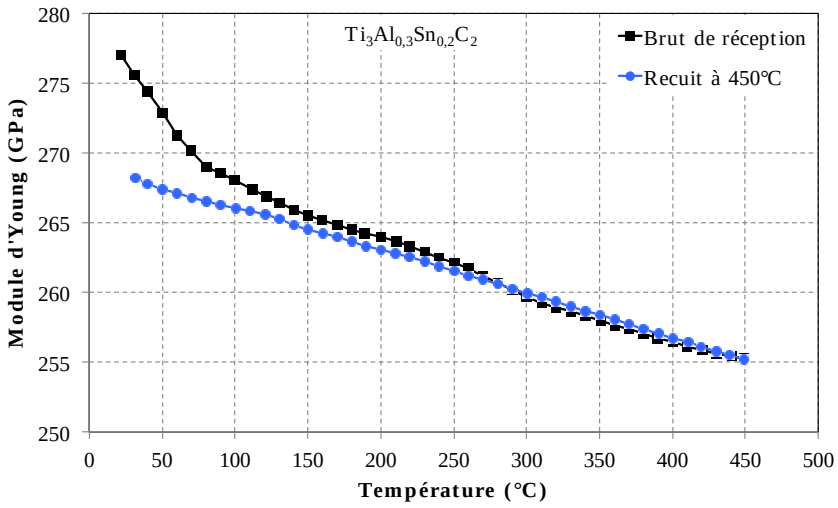


Figure 138 - . Relâchement des contraintes résiduelles d'une phase MAX frittée HIP [37]

De façon très générale, le module diminue lorsque les contraintes macroscopiques de compression sont relâchées, alors qu'il augmente quand il s'agit de contraintes de tension. Afin de comprendre comment le relâchement de contraintes statiques de l'ordre de 100 MPa (10^{-3} en déformation) peut entraîner des variations de module dynamique apparent de l'ordre de 10 GPa, il faut prendre en compte le fait que les vibrations dynamiques expérimentales imposent une déformation maximale en flèche de l'ordre de 10^{-6}.

Cet effet a également été observé dans le cas du relâchement des contraintes pour un matériau revêtu par projection plasma. L'hypothèse est faite que les contraintes sont concentrées dans le revêtement et **qu'en moyenne elles sont nulles dans le substrat**. Le problème mécanique est alors traité similairement et la nouvelle formulation donnant le module apparent du revêtement $E_{r\sigma_R}$ est [41] :

$$E_{r\sigma_R} = E_r - 0{,}309\,\frac{h_r \sigma_R l^2}{h_s^3} \qquad 3.9)$$

avec

$E_{r\sigma_R}$, module du revêtement relaxé,

E_r, module du revêtement non relaxé,

σ_R, contrainte relaxée,

h_r, épaisseur du revêtement,

h_s, épaisseur du substrat,

l, Longueur échantillon,

Enfin, la méthode permet donc d'estimer un niveau de contraintes internes macroscopiques **mais nécessite une mesure avant et après leur relâchement et devient donc destructrice.**

e) Frottement intérieur

La méthode dynamique résonante permet également de caractériser la capacité d'amortissement d'un matériau à partir du pic de résonance.

Un matériau parfaitement élastique soumis à une sollicitation mécanique cyclique vibre sans perte d'énergie sauf par frottement externe éventuel avec des éléments environnants (gaz, fluide, contact avec une autre structure ou un système mécanique, etc.). En réalité, les matériaux ne présentent pas ce comportement idéal, même en considérant l'absence de frottement externe ; leurs vibrations sont amorties car une partie de l'énergie mécanique de déformation est dissipée. Ainsi, l'amortissement intrinsèque à la structure dans un matériau, appelé aussi frottement intérieur, peut être défini comme étant la dissipation interne de l'énergie mécanique, lorsque le matériau est soumis à des contraintes mécaniques cycliques impliquant des déformations élastiques.

L'amortissement est défini par le facteur de perte mécanique Q^{-1} :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi}\frac{\Delta W}{W} \qquad 3.10)$$

avec

ΔW, l'énergie dissipée pendant un cycle

W, l'énergie élastique maximale dans le matériau au cours du même cycle.

L'amortissement interne est généralement lié à un comportement anélastique (viscoélasticité sous faible charge). Le caractère anélastique provient du mouvement de défauts structuraux sous l'effet d'une contrainte appliquée.

Dans le cas de notre étude, nous avons déterminé l'amortissement par la méthode dynamique résonante (simultanément lors des mesures des fréquences de résonance permettant la caractérisation des modules d'élasticité). Lorsque l'échantillon est excité sur une plage de fréquence comprenant sa fréquence de résonance N_0, le facteur de perte Q^{-1} correspond à la largeur de bande ΔN du pic de résonance à -3 dB normalisé par N_0:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta N}{N_0} \qquad 3.11)$$

Cette méthode de la « largeur de bande à -3 dB » est aussi appelée méthode de demi-puissance, puisque les deux fréquences délimitant la largeur de bande sont déterminées telles que la puissance dissipée soit la moitié de la dissipation maximale.

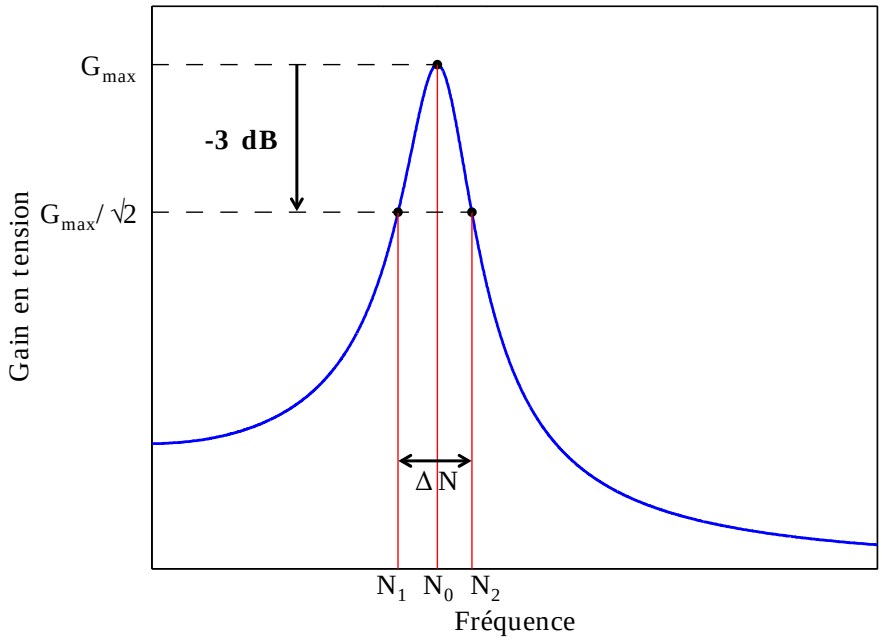


Figure 139 - Méthode de la largeur à -3dB

3.4 Résultats expérimentaux

3.4.1 Température ambiante

3.4.1.1 Massif brut

Les Tableau 15 et Tableau 16 résument les valeurs de module d'élasticité et de cisaillement obtenues sur les échantillons massifs par mesure en flexion et torsion respectivement. Les valeurs obtenues pour le matériau de référence à température ambiante (E_m = 82.5 GPa et G_m = 30.2 GPa) sont cohérentes avec les résultats rapportés dans la littérature [42-44].

Ech.	ρ [g/cm^3]	E [GPa]
1	*6.64 ± 0.05*	*25.4*
2	*6.98 ± 0.05*	*28,0*
3	*7.40 ± 0.05*	*35.9*
4	*7.64 ± 0.05*	*34.4*
5	*7.64 ± 0.05*	*39,0*
6	*8.15 ± 0.05*	*49.1*
7	*8.26 ± 0.05*	*50,0*
8	*8.44 ± 0.05*	*50.4*
9	*9.07 ± 0.05*	*54,0*
10	*10,40 ± 0.05*	*82,5*

Tableau 15 – Evolution du module d'élasticité en fonction de la masse volumique

Ech.	ρ [g/cm^3]	G [GPa]
1	*6.10 ± 0.05*	*7.3*
2	*6.22 ± 0.05*	*8.2*
3	*6.48 ± 0.05*	*8.7*
4	*7.43 ± 0.05*	*14,0*
5	*7.69 ± 0.05*	*14.2*
6	*7.97 ± 0.05*	*16.5*
7	*8.15 ± 0.05*	*17.9*
8	*10,40 ± 0.05*	*30,2*

Tableau 16 – Evolution du module de cisaillement en fonction de la masse volumique

La Figure 140 reprend les résultats présentés dans les deux tableaux précédents sous forme graphique. Elle permet de mettre en évidence deux résultats importants :

- Comme pour ce qui a été observé en traction à température ambiante, il existe une très bonne corrélation entre le module d'élasticité et la densité. Cette corrélation est aussi observée pour le module de cisaillement.
- Les valeurs expérimentales sont assez peu dispersées.

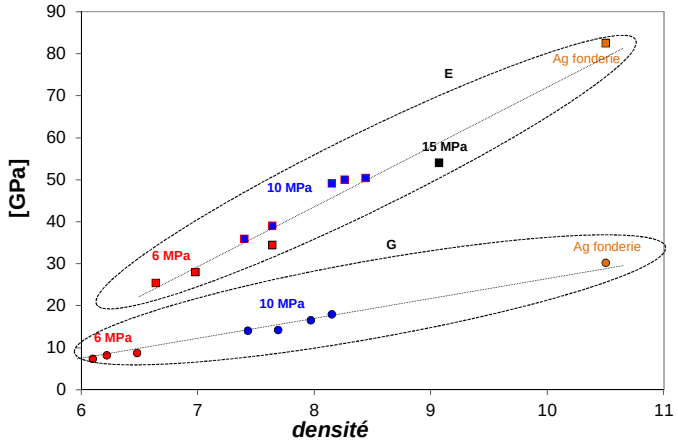


Figure 140 - Evolution du module d'Young E et du module de cisaillement G en fonction de la densité

3.4.1.2 Massif vieilli

La caractérisation par mesures dynamiques a été menée sur échantillons soumis au vieillissement cyclique. Les mêmes échantillons ont été caractérisés deux fois, d'abord en conditions bruts et après vieillissement. Le vieillissement cyclique est allé jusqu'à trois mois (c - 2160 h). Le Tableau 17 résume les valeurs de module en flexion et celles de masse volumique, obtenues sur les états brut et vieilli du matériau.

	brut		*Vieilli cycliquement*	
échantillon	**ρ [g/cm^3]**	**E [GPa]**	**ρ [g/cm^3]**	**E [GPa]**
1	*6.98 ±0.05*	*28.2*	*7,00 ±0.05*	*28.4*
2	*7.64 ±0.05*	*34.1*	*7.65 ±0.05*	*34.6*
3	*8.26 ±0.05*	*50.0*	*8.26 ±0.05*	*50.8*

Tableau 17 - Valeurs du module en flexion avant et après vieillissement cyclique

Le Tableau 18 donne les résultats obtenus pour le module de cisaillement :

	brut		*Vieilli cycliquement*	
échantillon	**ρ [g/cm^3]**	**G [GPa]**	**ρ [g/cm^3]**	**G[GPa]**
1	*6.22 ±0.05*	*8.2*	*6.23 ±0.05*	*8.5*
2	*6.48 ±0.05*	*8.7*	*6.49 ±0.05*	*8.8*
3	*7.26 ±0.05*	*14.1*	*7.28 ±0.05*	*15.5*

Tableau 18 - Valeurs du module en torsion avant et après vieillissement cyclique

La Figure 140 reprend les résultats présentés dans les deux tableaux précédents sous forme graphique. Les résultats obtenus sur le matériau brut ont été ajoutés. La Figure 140 permet de mettre en évidence deux résultats importants :

- Comme pour ce qui a été observé en traction à température ambiante, il existe une très bonne corrélation entre le module d'élasticité et la densité, indépendamment du vieillissement effectué. Cette corrélation est aussi observée pour le module de cisaillement.

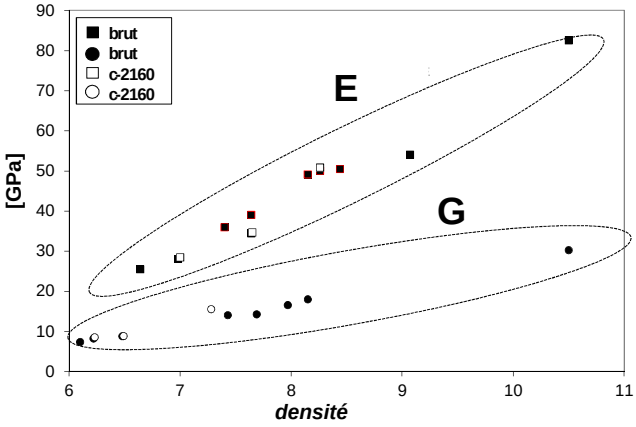


Figure 141 - Comparaison des valeurs entre l'état brut et celui vieilli pour E et G

Comme cela a été observé lors des essais de traction, les densités ne subissent aucun changement au cours de vieillissement. Le matériau ne se densifie donc pas au cours du vieillissement effectué, et il en résulte la non-évolution des modules d'élasticité avec le vieillissement. Ceux-ci ne restent qu'une fonction de la densité. Ceci parait quelque peu contradictoire avec les résultats bibliographiques qui rapportent une densification au cours du vieillissement. Il faut noter que les essais mentionnés sont souvent menés à la température de frittage (proche de 250°C) avec des temps de maintien plus ou moins longs, et les auteurs cherchent à densifier le matériau parfois en appliquant une charge. Ces résultats ne sont donc pas directement comparables avec les nôtres, qui considèrent des conditions d'usage plus réalistes.

3.4.1.3 Comparaison essais dynamiques / essais quasi-statiques :

Les résultats dynamiques peuvent être comparés avec les résultats des essais quasi-statiques. La Figure 142 récapitule les différentes valeurs provenant des deux types d'essais.

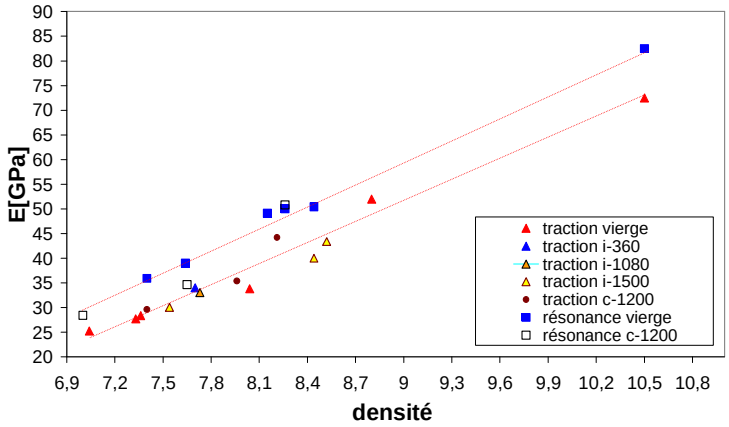


Figure 142 – Courbes module-densité, obtenues par essais de résonance et de traction

Nous observons un décalage systématique entre les valeurs obtenues par les deux méthodes. Ceci peut être tout à fait expliqué dans le cadre de l'étude de l'élasticité des matériaux viscoélastiques [45] avec la notion de module dynamique. Si le module obtenu par essais en résonance (haute fréquence, déformation de l'ordre de 10^{-6}) représente le « module de phonons », à savoir la rigidité réelle du cristal, le module obtenu par essais de traction (quasistatique et sur les métaux denses jusqu'à 0.2% de déformation) intègre une partie de déformation viscoélastique linéaire et ceci même en dessous de la limite d'élasticité conventionnelle. Il en résulte une sous-estimation du module réel, d'autant plus importante que l'essai est lent et que le matériau présente un caractère visqueux.

3.4.1.4 Bicouche brut : essai à température ambiante

Le tableau suivant résume les valeurs de masse volumique calculées à l'aide de la technique de corrélation 2D ainsi que celles de Saltykov et les valeurs de module en flexion correspondantes :

Ech.	ρ corrél.[g/cm^3]	ρ Saltykov [g/cm^3]	E[GPa] corrél.	E[GPa] Saltykov
1	*7.6 ± 0.2*	*7.7 ± 0.2*	*32.1*	*32.6*
2	*7.6 ± 0.2*	*7.7 ± 0.2*	*32.5*	*33,0*
3	*8.0 ± 0.2*	*8.2 ± 0.2*	*37.5*	*38.3*
4	*8.6 ± 0.2*	*8.9 ± 0.2*	*40,0*	*41.4*

Tableau 19 - Valeurs de masse volumique calculées par les techniques 2D et modules correspondants

3.4.1.5 Bicouche vieillie

Deux temps de vieillissement cyclique ont été effectués. Le premier temps de vieillissement a été fixé à 1 mois, après lequel la mesure du module a été effectuée. Ensuite, le vieillissement a été prolongé pour atteindre 3 mois au total. Le Tableau 20 montre l'évolution du module après vieillissement. Au-delà d'un 1 mois , le module d'élasticité ne varie plus.

	brut	*Vieilli cycl. 1 mois*	*Vieilli cycl. 3 mois*
échantillon	**E [GPa]**	**E [GPa]**	**E [GPa]**
1	*40.0*	*46.0*	*46.0*
2	*29.1*	*36.2*	*36.2*

Tableau 20 - Module en flexion sur bicouches vieillies cycliquement

Les mêmes considérations peuvent être étendues aussi au module de torsion (Tableau 21) à savoir qu'au bout d'un mois de vieillissement, l'évolution est saturée:

	brut	*Vieilli cycl. 1 mois*	*Vieilli cycl. 3 mois*
échantillon	**G [GPa]**	**G [GPa]**	**G [GPa]**
1	*9.0*	*16.2*	*16.2*
2	*20.1*	*23.8*	*23.8*

Tableau 21 - Module en torsion sur bicouches vieillies cycliquement

3.4.1.6 Discussion : modèle de Ramakrishnan

Les courbes d'évolution entre le module d'élasticité et la densité montrent une assez bonne corrélation entre tous les résultats obtenus. Dans cette partie, nous nous intéresserons surtout au module d'élasticité, les évolutions observées pour le module de cisaillement étant du même type.

En première approche, il serait tentant d'associer la corrélation E = f(densité) à une évolution linéaire. Néanmoins, si cette approche donne un résultat relativement correct, elle n'est basée sur aucune réalité physique comme la répartition spatiale des pores, la distribution géométrique etc… Parmi les nombreux modèles disponibles dans la littérature, le modèle de

Ramakrishnan [46] semble très approprié pour notre étude car il prend en compte des porosités sphériques distribuées aléatoirement spatialement et en taille. Le modèle donne l'évolution des propriétés élastiques suivant le taux de porosité volumique *p* :

$$E = \frac{(1-p)^2}{1+p(2-3\nu)} E_m \qquad 3.12)$$

avec :

$$\nu = \frac{\nu_m + \frac{3}{4}p - \frac{7}{4}p\nu_m}{1+2p-3p\nu_m} \qquad 3.13)$$

avec E_m, le module d'élasticité et ν_m le coefficient de Poisson du matériau massif.

La Figure 143 compare les résultats expérimentaux avec le modèle. A part un léger écart pour les densités moyennes (frittage à 10 MPa), une très bonne corrélation est observée que ce soit pour E (Figure 143a) ou G (Figure 143b)

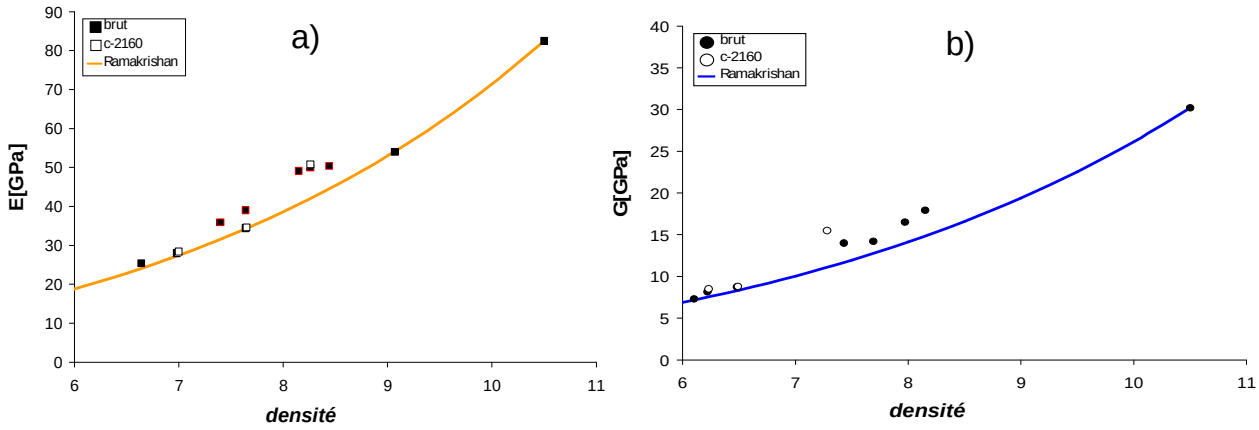


Figure 143 – Comparaison des valeurs expérimentales avec le modèle de Ramakrishnan pour a) E et b) G

Comme les valeurs de module des échantillons vieillis se superposent tout à fait à celles des bruts, ils ne seront plus envisagés par la suite.

Comme cela a été rapporté dans le chapitre 2, la sphéricité des pores n'est pas parfaite. Si une sphère a une sphéricité s = 1, un écart à la sphéricité entraîne un rapport s < 1. Le défaut de sphéricité introduit une anisotropie structurale qui, en conséquence, induit une anisotropie mécanique. Dans le cas du module d'élasticité (obtenu par flexion) ou seule intervient une déformation longitudinale, il est possible d'intégrer le défaut de sphéricité dans le modèle

isotrope de Ramakrishnan. Nous pouvons donc corriger la porosité surfacique transversale p_T pour évaluer les variations sur le module longitudinal mesuré. Si le défaut de sphéricité est s=a/b (ANNEXE D), la conservation de porosité volumique implique que :

$$R^3 = ab^2 \tag{3.14}$$

où R est le rayon de la porosité sphérique. Les mesures dans le sens longitudinal ne « voient » que la porosité surfacique p_T proportionnelle à ab.

$$p_T = p\frac{ab}{R^2} = p\left(\frac{b}{a}\right)^{1/3} = ps^{1/3} < p \tag{3.15}$$

De même dans le sens transverse, si l'on pouvait mesurer normalement à la surface, on trouverait une densité p_N :

$$p_N = p\frac{b^2}{R^2} = p\left(\frac{a}{b}\right)^{2/3} = ps^{-2/3} > p \tag{3.16}$$

Le modèle de Ramakrishnan intégrant s devient donc :

$$E = \frac{(1-p_0 s^{1/3})^2}{1+p_0 s^{1/3}(2-3\nu)} \tag{3.17}$$

avec une valeur de s de 0.8 déterminée dans le chapitre 2 par l'algorithme de traitement d'image (ANNEXE D). La Figure 144 compare les valeurs des modules avec ou sans défaut de sphéricité. Nous voyons que les valeurs changent assez peu, mais intègrent mieux la dispersion observée.

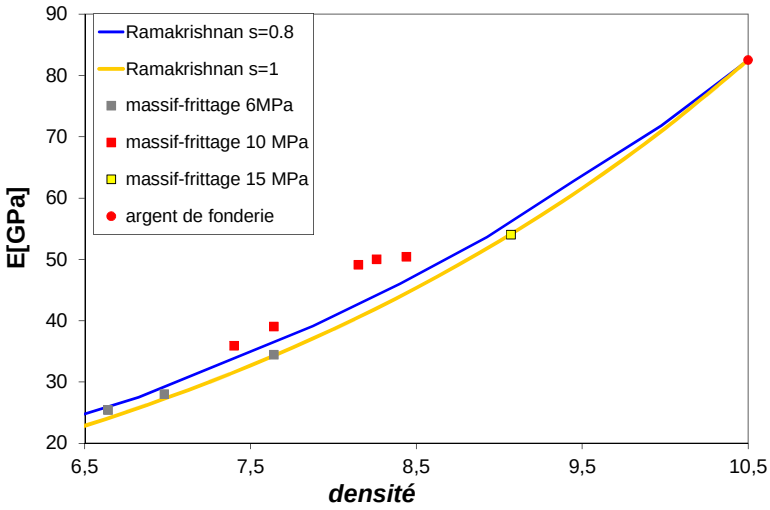


Figure 144 – Valeurs de module sur les massifs, avec ou sans sphéricité

Nous avons reporté les valeurs du module en flexion obtenues sur les différentes bicouches brutes sur la Figure 145 en les comparant avec le modèle de Ramakrishnan précédemment appliqué aux massifs. La corrélation devient nettement moins bonne en particulier pour les valeurs de module/densité les plus élevées.

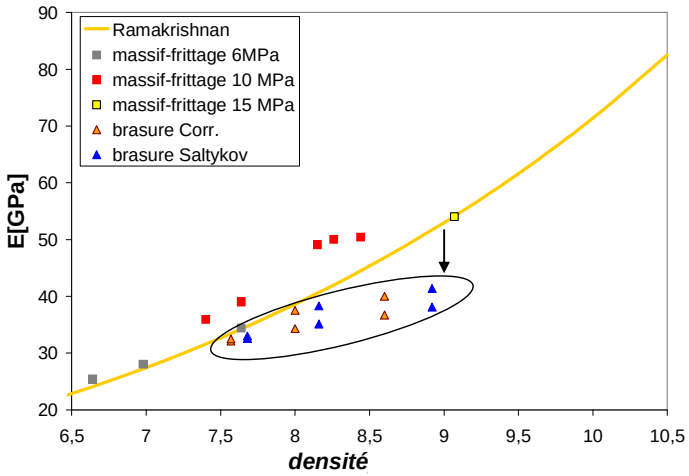


Figure 145 - Modèle de Ramakrishnan - recalage résultats bicouches

La Figure 146 montre le modèle de Ramakrishan avec les valeurs de modules des brasures vieillies avec pour référence, celles obtenues sur l'état brut.

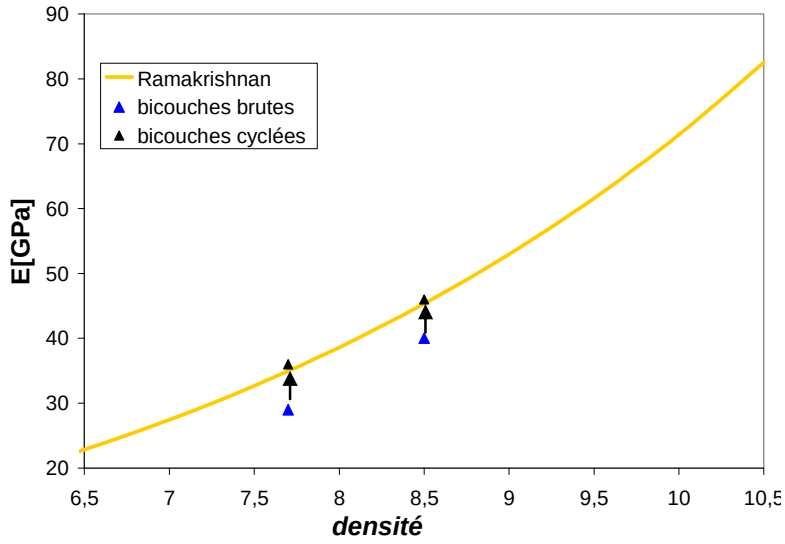


Figure 146 - Ramakrishnan + module des brasures

Contrairement à ce qui à été observé jusqu'à présent sur les matériaux massifs, une évolution assez sensible du module d'élasticité est observée après vieillissement. En revanche, comme rapporté précédemment (Tableau 20), la valeur du module atteint une valeur saturée dans le premier mois de vieillissement, et plus aucune évolution n'est mesurée après. Ceci ne peut donc être relié aux évolutions microstructurales éventuelles, qui de toutes façons sont négligeables au cours du vieillissement (voir chapitre 2). Il est plus probable que cela soit relié à un phénomène de relaxation de contraintes résiduelles apparaissant lors de l'élaboration en température de la couche sur son substrat.

3.4.2 Essais en température

L'évolution des propriétés élastiques du matériau a été suivie sur une gamme de température représentative des conditions potentiellement rencontrées en service. Au maximum, la gamme de température étudiée s'étend de -50°C à 200°C. Dans quelques cas, l'étude s'est limitée à la gamme 20°C – 125°C, conditions déjà étudiée en traction. Un soin particulier a été apporté au suivi des évolutions du module d'élasticité après vieillissement. En effet, jusqu'à présent, peu d'évolutions des propriétés élastiques ont été mises en évidence après des vieillissements assez longs mais une saturation des phénomènes a été observée pour les bicouches. Dans ce contexte, des traitements de vieillissement spécifiques à différentes températures, toujours en dessous de celle de frittage, pour différents temps de maintien, ont été appliqués au même

échantillon dans le but d'étudier dans quelle mesure le vieillissement peut faire varier le module et dans quelles proportions.

3.4.2.1 Massif brut

La Figure 147 montre l'évolution du module en flexion (a) ainsi que celui en cisaillement (b) :

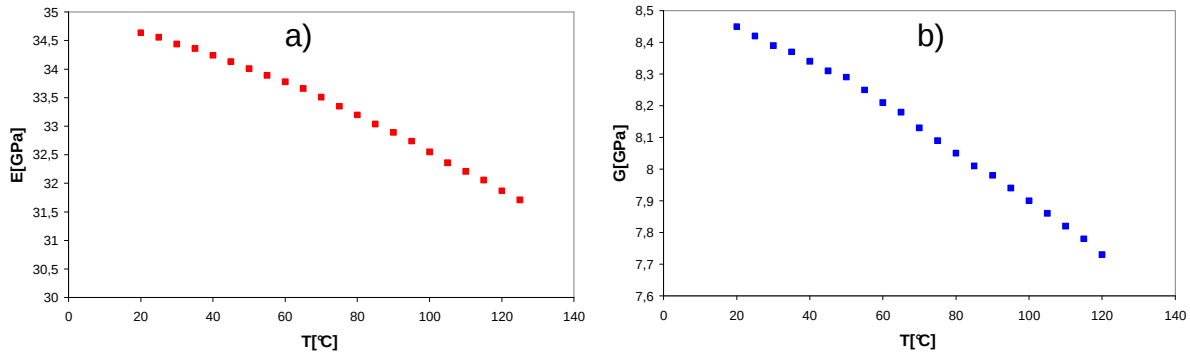


Figure 147 - Evolution du module en température a) module en flexion b) module en cisaillement

La chute du module est relativement faible dans la gamme de température d'étude , de 34 GPa à 31 GPa pour E et 8,4 GPa à 7,7 GPa pour G.

3.4.2.2 Massif vieilli

Divers temps de vieillissement ont été appliqués. Nous nous sommes limités à 240°C, température de frittage avec des temps et des températures croissants.

Traitement	*Temps du palier[h]*	*Température [°C]*
1	1	125
2	15	125
3	3	210
4	9	210
5	3	240

Tableau 22 - Traitements de vieillissement accéléré

La Figure 148 a) présente l'évolution du module d'un échantillon massif fritté à 10 MPa, possédant une masse volumique de 7.6 g/cm^3, recuit de manière successive suivant les traitements cumulatifs reportés dans le Tableau 22 avec une masse volumique du matériau restant pratiquement inchangée après l'application de ces traitements thermiques. La Figure 148 b) montre l'évolution du coefficient d'amortissement correspondant. Nous observons qu'une saturation des évolutions intervient sur les derniers paliers de vieillissement. Cela nous permet, pour la suite, de limiter le vieillissement à un palier de 4 h à 200°C afin de limiter le temps d'expérimentation.

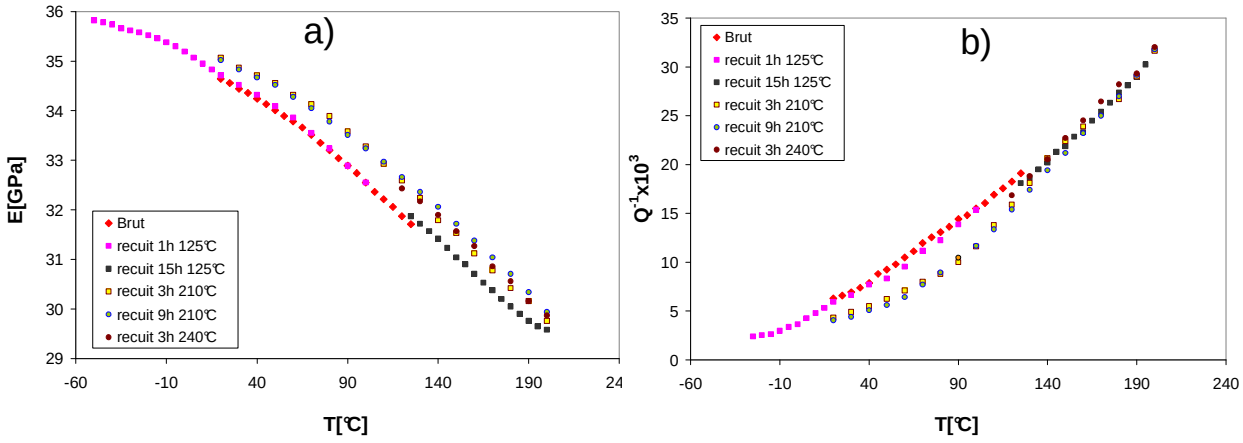


Figure 148 - a) Evolution du module d'élasticité pour différents vieillissement b) Evolution de l'amortissement correspondant

La Figure 149 a) montre l'évolution de E sur un échantillon fritté à 15 MPa possédant une masse volumique de 8.5 g/cm^3 en nous limitant au seul recuit de 4h à 200°C et la Figure 149 b) l'amortissement correspondant :

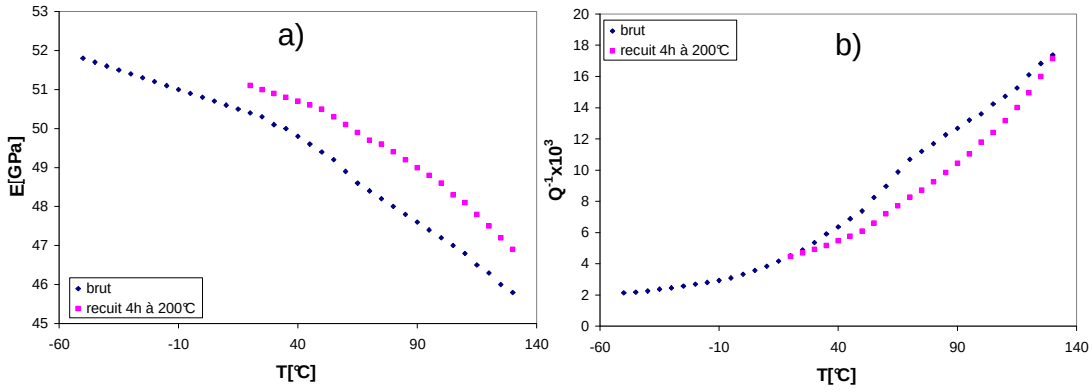


Figure 149 - –Evolutions en température d'un échantillon de masse volumique 8.5 g/cm3 a) E, b) Q-1

La Figure 150 présente l'allure d'évolution du module ainsi que celle de l'amortissement pour un échantillon massif de masse volumique de 6.6 g/cm^3 fritté à 6 MPa.

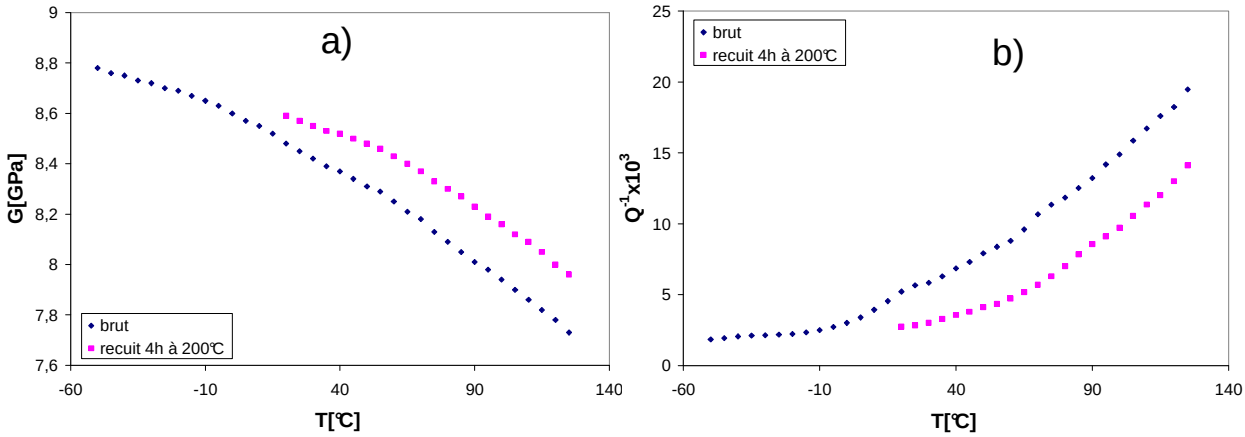


Figure 150 – a) Module de cisaillement G et b) Coefficient d'amortissement en fonction de la température

Nous observons d'abord que le module du matériau décroît de façon monotone avec la température. Ceci est un comportement tout à fait classique, l'amortissement croissant par contre très rapidement dès la température ambiante, ce qui signifie que le caractère viscoélastique du matériau croît également de façon rapide, ce qui est également logique pour un matériau comme l'argent qui est ductile aux températures assez faibles.

Les paliers successifs de vieillissement amènent une légère augmentation du module et un faible affaissement du coefficient d'amortissement Q^{-1}.

Dans le cas du massif, les évolutions mesurées restent de faible amplitude. Elles sont très reproductibles et sont donc caractéristiques de changements internes au matériau. Le phénomène de saturation des évolutions des modules élastiques permet d'exclure les évolutions microstructurales comme mécanisme dominant car si la densité ne varie pas au cours des vieillissements effectués, l'évolution de la morphologie de la porosité au cours du vieillissement, ne peut pas à elle seule à expliquer le phénomène de saturation observé. En revanche, le frittage étant réalisé par l'application d'une contrainte, il peut induire des contraintes résiduelles dans les échantillons. Au cours du vieillissement, la température peut aider au relâchement des contraintes résiduelles de frittage du massif. Nous avons appliqué le calcul par l'équation 3.8) et nous trouvons un relâchement très faible de contraintes de tension de 0,6 MPa et 1,4 MPa pour l'échantillon fritté à 10 MPa et 15 MPa respectivement. Ces

valeurs ne sont pas aberrantes devant les contraintes de frittage et la logique est respectée : une plus grande contrainte de frittage entraîne de plus grandes contraintes internes.
D'un autre côté, le pré-vieillissement à 200 °C revient à accélérer les mécanismes comme le mûrissement d'Ostwald. L'effet observé ne serait alors que la conséquence de l'évolution morphologique de la porosité.
L'évolution du coefficient d'amortissement est également très faible et irait également dans ce sens : comme c'est le rapport énergie dissipée/énergie élastique, une légère augmentation de cette dernière entraîne une faible diminution du coefficient. De plus, nous avons vu dans le chapitre 2 que la taille des grains ainsi que la microstructure des particules frittées n'évoluait pas ou peu après vieillissement ; la viscoélasticité, i.e. le coefficient d'amortissement, ne doit donc pas être sensible au vieillissement.

3.4.2.3 Bicouches bruts/vieillis

Le vieillissement de 4 h à 200°C a lui aussi été choisi afin d'étudier son impact sur les évolutions des modules élastiques des brasures en température. Ainsi ce traitement sera appliqué aux bicouches afin de pouvoir comprendre les résultats obtenus en vieillissement.
La Figure 151 présente l'évolution du module dans la gamme de température envisagée avant et après vieillissement.

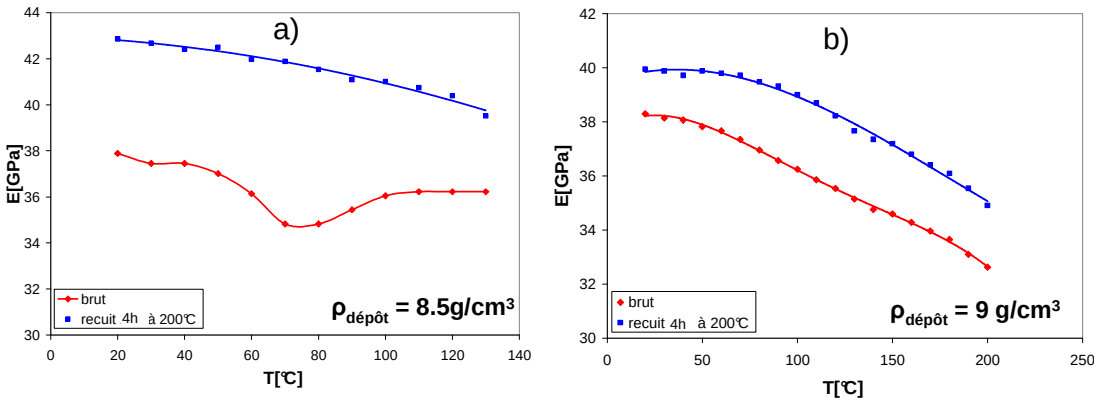


Figure 151 - Evolution du module en fonction de la température avant et après pré-vieillissement : a) bicouche avec masse volumique de 8.5 g/cm^3 et b) bicouche avec masse volumique de 9 g/cm^3

Si l'on compare la Figure 151 à la Figure 148 a) relative à l'étude du massif en température, on voit que lors de la première montée en température, et dès 70°C, le module présente une

évolution non monotone. Cet effet disparaît après recuit, et l'accroissement du module est nettement plus important. Ceci est moins marqué pour l'échantillon de densité 9 mais il apparaît toutefois une inflexion sur la courbe du module. Dans ce cas, et contrairement aux massifs, nous sommes certains que l'effet observé est bien dû à la relaxation des contraintes thermiques d'élaboration.

Le calcul des contraintes par l'équation 3.9) donne ici respectivement une relaxation de contraintes de 55 et 22 MPa pour les échantillons de masse volumique 8,5 g/cm^3 et 9 g/cm^3 respectivement. Ces valeurs sont très supérieures au niveau des contraintes de frittage (10 MPa).

L'équation 3.18) suivante permet de donner une estimation des contraintes thermiques engendrées lors de l'élaboration des couches :

$$\sigma_r = \frac{E}{1-\upsilon^2}\Delta T.\Delta\alpha \qquad 3.18)$$

où $\Delta\alpha$ est la différence des coefficients de dilatation thermique du cuivre et de l'argent et ΔT la variation de température. Si ΔT est de 220 K et $\Delta\alpha$ est égale à 2.4 x 10^{-6} K^{-1}, nous obtenons des contraintes thermiques résiduelles de tension de l'ordre de 35 MPa.

Nous avons vu précédemment, grâce aux essais de traction, que la limite d'élasticité conventionnelle à température ambiante évoluait entre 20 et 40 MPa suivant la densité du matériau (Figure 107) et que le caractère viscoélastique croissait dès la température ambiante (Figure 148 b). Le scénario envisagé est donc le suivant : après frittage et descente en température, le niveau de contraintes de tension d'origine thermique est de l'ordre de 35 MPa. Contrairement au relâchement de contraintes qui est un phénomène purement élastique dans une structure mécaniquement hors équilibre, la relaxation est ici d'origine viscoélastique et demande donc que la limite d'élasticité macroscopique soit du même ordre de grandeur que les contraintes initiales, ce qui est le cas dans notre étude : lors du chauffage, les mécanismes viscoélastiques peuvent commencer à relaxer ces contraintes. Le Tableau 23 met à jour les valeurs du Tableau 19, en prenant en compte la relaxation des contraintes d'élaboration. Si l'incertitude sur ces valeurs est difficile à apprécier en raison de trop nombreux paramètres analytiques, nous voyons que la valeur moyenne est bien de l'ordre de grandeur de la valeur théorique estimée.

Ech.	ρ corrél.[g/cm^3]	ρ Saltykov [g/cm^3]	E [GPa] corrél.	E [GPa] Saltykov	E [GPa] corrél. relaxé	E [GPa] Saltykov relaxé	Contrainte relaxée [MPa]
1	*7.6 ± 0.2*	*7.7 ± 0.2*	*32.1*	*32.6*	*34.3*	*34.7*	*23*
2	*7.6 ± 0.2*	*7.7 ± 0.2*	*32.5*	*33,0*	*34.7*	*35.2*	*35*
3	*8.0 ± 0.2*	*8.2 ± 0.2*	*37.5*	*38.3*	*40.0*	*40.7*	*41*
4	*8.6 ± 0.2*	*8.9 ± 0.2*	*40,0*	*41.4*	*42.6*	*43.9*	*25*

Tableau 23 - Valeurs des modules de bicouches mises à jour avec la relaxation de contraintes d'élaboration

Si nous reportons les nouvelles valeurs de module après relaxation sur le diagramme module densité (Figure 152), nous voyons que les points corrigés (triangles) sont maintenant bien corrélés à la courbe modèle.

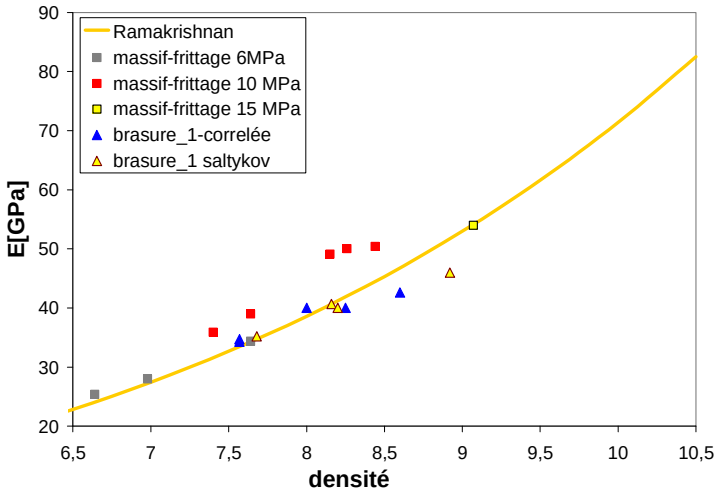


Figure 152 - Recalage du module des dépôts sur la courbe de Ramakrishnan. Comparaison avec tous les échantillons

3.4.3 Bilan

L'étude du module d'élasticité des brasures par méthode dynamique a tout d'abord permis d'établir que la contrainte d'élaboration représente le seul effet composite lié à l'interaction substrat dépôt. En fait, en éliminant cette contrainte par chauffage de l'éprouvette ou par vieillissement cyclique, les valeurs du module « corrigées » se recalent parfaitement avec celles du massif et peuvent être modélisées par un modèle isotrope de porosité. De plus, la comparaison des valeurs de module dynamique à celles en statique permet de confirmer le caractère visco-élasto-plastique du matériau de report, cette donnée étant primordiale pour la compréhension des faciès de rupture. Nous avons donc, d'une part, établi les propriétés élastiques intrinsèques du matériau avec l'étude sur les massifs. D'autre part, lors de l'intégration, les brasures d'Ag vont naturellement tendre vers leur état mécanique d'équilibre en relaxant les contraintes liées à l'élaboration. Il faut noter que leur rigidité apparente va « s'améliorer » au cours des premiers cycles d'utilisation en raison du fort caractère viscoplastique du matériau dès les basses températures.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse, initié et financé par l'ANR VTT FIDEA, a porté sur la caractérisation mécanique de l'argent fritté, matériau et technique potentiels dans le cadre du développement de nouvelles technologies de report de puces pour l'électronique de puissance embarquée dans les véhicules électriques et hybrides, respectant les nouvelles normes roHs.

Les deux principales problématiques abordées sont une caractérisation des propriétés mécaniques intrinsèques du matériau et l'étude de la répercussion d'un vieillissement représentatif des conditions d'utilisation sur ces propriétés. Ce dernier point est prépondérant en termes de fiabilité des modules électroniques de puissance.

Peu de données existent dans la littérature concernant les propriétés intrinsèques du matériau de report et les quelques données issues de shear tests et de vieillissement sur des composites intégrant le report sont ou soit contradictoires ou soit incomplètes dans le sens ou l'analyse du matériau est insuffisante.

Il nous a donc fallu imaginer une démarche expérimentale novatrice afin de répondre à ces challenges. Trois grandes étapes ont donc été nécessaires :

- Elaboration d'échantillons massifs représentatifs des brasures réelles,
- Analyse fine des microstructures obtenues et influence du vieillissement,
- Caractérisation mécanique d'échantillons massifs et sous forme de dépôt; influence de la microstructure et du vieillissement.

En ce qui concerne l'élaboration d'échantillons massifs, un protocole a pu été validé grâce à l'aide d'études DSC et de perte de poids : un frittage unique représentatif des préconisations du fournisseur est effectué sur un empilement de couches dégazées successivement sous vide primaire à l'ambiante. Cette méthode assure une bonne cohésion entre couches et évite un vieillissement prématuré des premières couches déposées.

L'analyse des microstructures a révélé que les structures ainsi obtenues étaient homogènes et reproductibles ; de plus, les microstructures obtenues sur les échantillons massifs sont identiques à celles de brasures. Le paramètre microstructural prépondérant révélé est le taux de porosité qui est variable même à pression de frittage constant. Des études 2D et 3D ont été

nécessaires afin de corréler le taux de porosité surfacique (TPS) avec la porosité volumique réelle. Dans ce cadre, le vieillissement isotherme a révélé une évolution plus importante mais similaire au cas cyclique : la taille des pores augmente suivant une cinétique de croissance respectant le mécanisme de mûrissement d'Oswald et une légère variation de la sphéricité des pores est observée. Néanmoins, aucune densification du matériau n'a été mise en évidence après les différents vieillissements, contrairement à ce qui peut être trouvé dans la littérature.

Les essais mécaniques ont été menés en traction et en mesure dynamique. Tous les résultats expérimentaux ont pu être analysés de façon cohérente et les points les plus importants sont les suivants :

- La très bonne corrélation des propriétés mécaniques entre échantillons massifs et brasures sous forme de revêtement, validant ainsi tout le protocole de fabrication et d'analyse microstructurale.
- Une forte dépendance des propriétés mécaniques en fonction de la densité existe et peut expliquer, en partie, les disparités trouvées dans la littérature, où seule la pression de frittage intervient comme paramètre, de façon insuffisante comme le prouve cette étude.
- Un effet de vieillissement très faible sur les propriétés mécaniques si ce n'est une augmentation de la dispersion dans le cas du vieillissement isotherme, effet correspondant à une hétérogénéité plus importante du matériau à l'échelle microscopique comme l'analyse microstructurale le révèle.
- Un caractère viscoélastique important du matériau poreux représentatif du matériau dense équivalent permet d'expliquer les faciès de rupture observés, que ce soit en traction ou en cisaillement. Il permet également de comprendre comment les contraintes thermiques d'élaboration des dépôts de report disparaissent rapidement en début de vieillissement.

Ce travail a donc montré que les propriétés mécaniques de la pâte d'argent microscopique pouvaient être corrélées à l'aspect microstructural si l'on prenait un grand soin à la caractérisation de celui-ci. Ceci ouvre la voie à des études complémentaires concernant la

poudre d'argent microscopique mais également à des perspectives d'études sur d'autres types de matériaux de report.

Les résultats obtenus en termes de vieillissement montrant une très faible influence de celui-ci, le seul aspect thermique cyclique représentatif de l'usage réel ne révèle que très peu d'évolution. Le vieillissement isotherme plus sévère apporte quelques évolutions microstructurales mais est très peu impactant au niveau des propriétés mécaniques. Il serait certainement très intéressant de coupler le vieillissement cyclique avec du fluage, de la fatigue à faible niveau de charge ou encore avec du passage de courants forts afin d'observer si ces conditions encore plus réalistes d'utilisation n'apportent pas une évolution plus importante des caractéristiques microstructurales et des propriétés mécaniques ; ceci apporterait des données plus pertinentes en termes de fiabilité.

Enfin, la première partie de ce travail a permis de valider une stratégie de fabrication d'échantillons d'essais mécaniques et d'analyse microstructurale de milieu poreux applicables à d'autres matériaux de report par frittage. Il peut être envisagé que de nouvelles poudres alliées émergent dans le processus industriel de frittage afin d'améliorer par exemple la densification, auquel cas, le protocole complet peut être appliqué à l'identique. En ce qui concerne la pâte d'argent nanométrique, concurrent direct de la pâte micrométrique, il faudra au contraire reformuler tout le protocole, du temps de dégazage aux moyens d'observation et de caractérisation 2D et 3D, l'échelle structurale n'étant plus du tout la même.

Annexes et bibliographie

ANNEXE A

Modèles mathématiques pour l'étude des étapes de frittage

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour chercher à maîtriser les mécanismes diffusifs dans les matériaux lors du frittage. Tous ces modèles sont basés sur l'étude de la vitesse de densification pendant le processus de frittage. Ce paramètre est très important parce qu'il est en mesure d'évaluer l'état du frittage dans le matériau de façon quantitative. Dans cette annexe, nous expliquerons ces modèles mathématiques qui sont en accord avec les données expérimentales à disposition.

Les méthodes les plus utilisées pour l'étude de la première étape du frittage évaluent la vitesse de croissance du cou, et chacune fait référence à un mécanisme spécifique de diffusion.

L'équation suivante est utilisée pour la première étape du frittage lorsqu'il y a diffusion volumique entre la zone du contact et le cou [6]:

$$\frac{x^5}{r^2} \cong \frac{10\pi\gamma a^3 D_V t}{kT} \qquad \text{A.1)}$$

où x est le rayon du cou, r est le rayon initial des particules, γ l'énergie de surface, T la température, a le rayon atomique, k la constante de Boltzmann, D_v le coefficient de diffusion et t le temps de frittage.

Par contre, l'équation suivante est utilisée lorsqu'il y a diffusion par les joints de grains dans la zone du cou :

$$\frac{x^5}{r^2} \cong \frac{80\gamma a^3 D_V t}{kT} \qquad \text{A.2)}$$

Pour la 2ème étape, une forme du grain tétrahédrale au début [5] est envisagée, et le pourcentage du volume des pores par rapport au volume total Pc est choisi comme paramètre d'étude.

L'équation suivante est employée pour la 2ème étape du frittage lorsqu'il y a diffusion par joints de grains entre les cous des particules :

$$P = \frac{r^2}{l^2} = \left[2\frac{D_b W \gamma a_0^3}{l^4 kT} t\right]^{\frac{2}{3}} \quad \text{A.3)}$$

Une forme des joints de grains de type cylindrique est alors envisagée.

Dans l'équation A.3), r est le rayon du joint cylindrique, l la longueur du cylindre, D_b le coefficient de diffusion, γ l'énergie de surface et a_0 le volume initial des pores.

La troisième étape est analysée par l'équation suivante où une forme des pores de type sphérique [5] est envisagée:

$$P_c = \left(6\pi/\sqrt{2}\right)\left[\left(D\gamma a_0^3\right)/\left(l^3 kT\right)\right]\left(t_f - t\right) \quad \text{A.4)}$$

où t_f est le temps au bout duquel les vides disparaissent.

ANNEXE B

Techniques de filtrage

. Dans ce contexte, trois techniques sont présentées :

- Filtrage passe-bas
- Filtrage par transformée de Fourier
- Filtrage par gradient de couleur

Lors de l'acquisition par MATLab, l'image est convertie en une matrice constituée par des valeurs comprises dans la gamme 0 - 255. Ces valeurs correspondent à une couleur spécifique présente dans l'image, et notamment les extrêmes concernent le noir (0) et le blanc (255). Pour l'application du filtrage passe-bas, il faut tout d'abord choisir un certain seuil compris dans la gamme d'intérêt. A ce point, tout ce qui est au-dessus du seuil devient blanc (255) alors que tout ce qui est au-dessous devient noir (0). Le résultat obtenu est montré dans la Figure 153

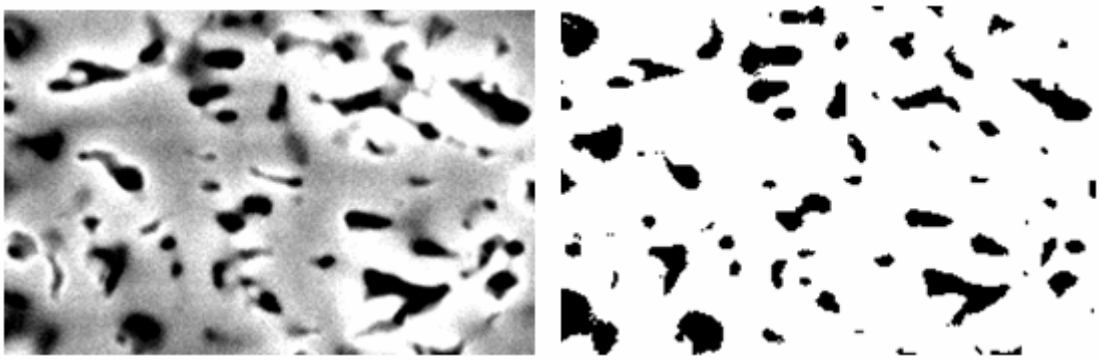


Figure 153 - Filtrage passe-bas

Cette technique est la plus simple ainsi que la plus employée dans le traitement d'image. Normalement, la perte d'information liée au filtrage passe-bas (en termes de pores) est négligeable et la forme de pores reproduite est assez fidèle à la réalité. Ceci est d'autant plus vrai que le contraste en termes de couleur entre les pores et le reste du matériau est net. Dans le cas contraire, il existe un risque d'obtenir des résultats aberrants obligeant à changer le type de filtrage.

Le principe du filtrage de Fourier est de déterminer la transformée de Fourier de l'image à analyser et filtrer son spectre de fréquence bidimensionnel à l'aide du filtre souhaité.

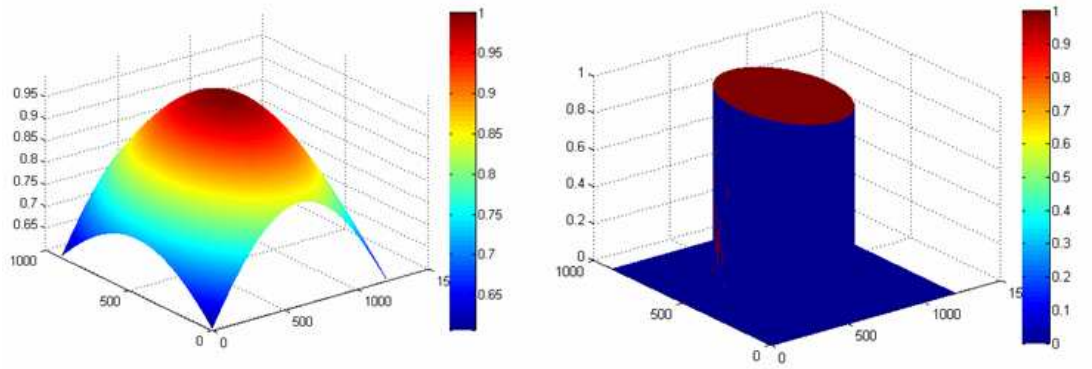


Figure 154 - a) Filtre gaussien – b) Filtre cylindrique

Etant donné que le spectre est symétrique par rapport à ses axes centraux, le type de filtre à employer doit être lui-même symétrique ce qui représente la seule contrainte prévue dans l'application de cette technique. Normalement, les filtres utilisés sont cylindrique, gaussien ou parabolique et ils sont montrés dans la Figure 154.

Pourtant, ce type de filtrage seul ne permet qu'une atténuation des sources de bruit. Ainsi un filtrage passe-bas en cascade est nécessaire pour calculer la valeur de TPS (taux de porosité surfacique). La Figure 155 présente l'image analysée avec son spectre de fréquence.

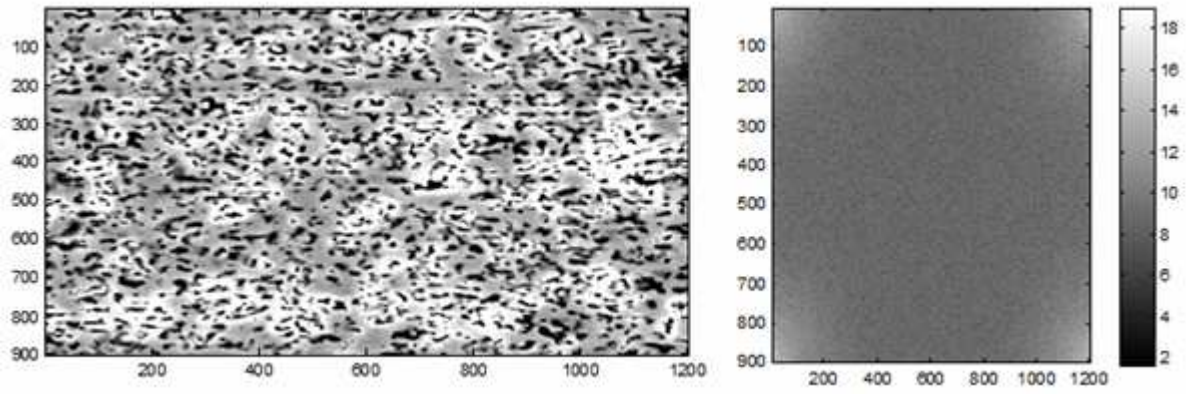


Figure 155 a) Image MEB - b) Spectre de fréquence

En multipliant le spectre de fréquence au filtre de Gauss et en refaisant l'anti-transformée de Fourier, le résultat de Figure 156 est obtenu :

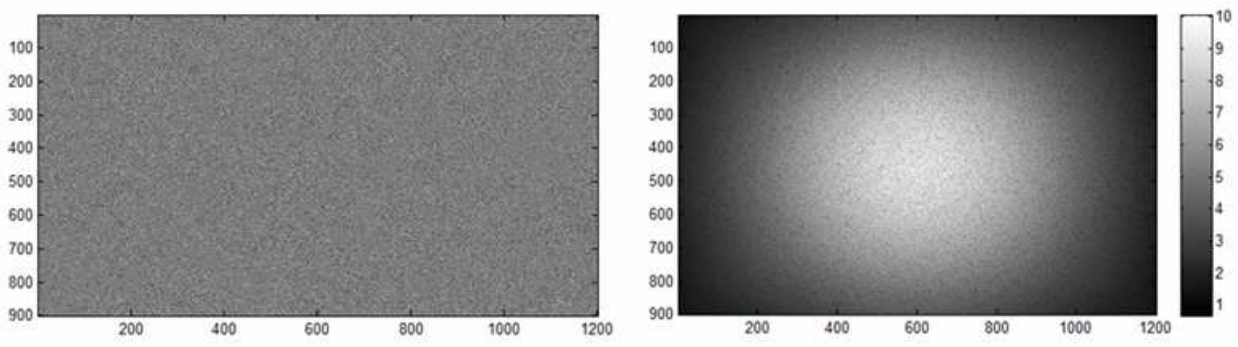


Figure 156 -a) Image MEB filtrée- b) Spectre x filtre gaussien

Par ce filtrage, la partie extérieure du spectre est éliminée, entraînant ainsi une perte d'information totale, les pores ayant complètement disparu. En faisant le contraire c'est-à-dire en multipliant le spectre par (1-le filtre de Gauss) le résultat est celui de Figure 157 :

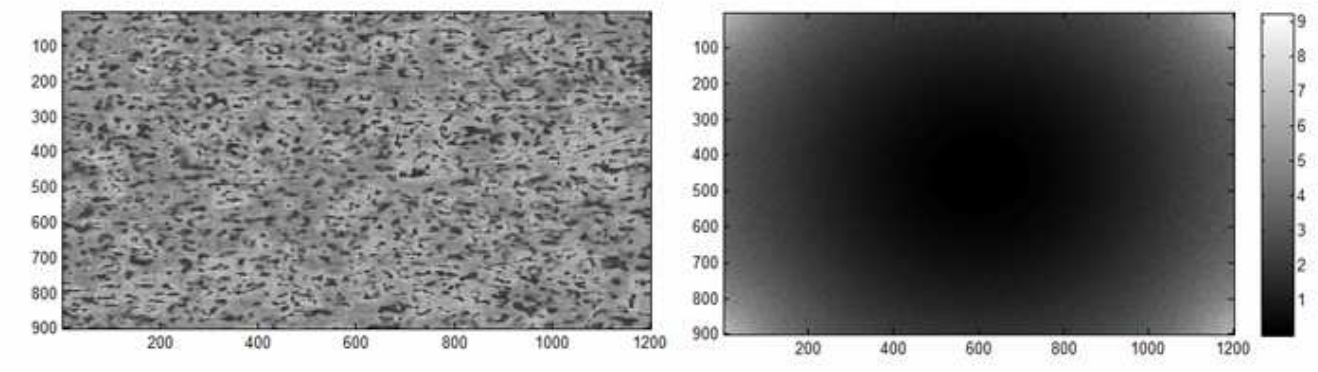


Figure 157 - a) Image MEB filtrée -b) Spectre x (1-filtre gaussien)

Dans ce cas , les sources de bruits présentes dans l'image ont été éliminées et le contour de pores semble un peu plus net qu'avant. Pourtant ce filtrage entraine une perte d'information utile étant donné que la couleur de pores est moins nuancée (moins noire). Ainsi un post traitement par filtre passe-bas ou autre technique marquant la couleur de pores doit être appliqué afin de calculer la valeur de TPS.

Dans le déroulement de ce travail, l'emploi de ce type de filtrage a été très rare, étant donné que les images étaient déjà bien contrastées en termes de pores. L'application de cette technique a été prévue pour les images riches en sources de bruit ainsi que celles moins nettes en termes de pores (contour).

La technique de filtrage par gradient vise à détecter ainsi qu'isoler les zones de l'image où il y a un brusque changement de couleur (les contours). L'emploi de cette méthode est prévu quand le pore ne manifeste pas une coloration uniforme (normalement le noir). La Figure 158 montre l'image d'un pore assez hétérogène avec son profil de couleur correspondant à la ligne de découpe jaune :

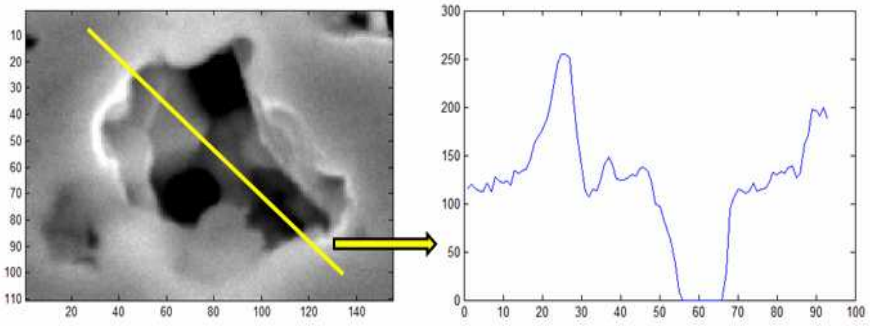


Figure 158 - a) Pore hétérogène - b) Allure de la coloration selon la ligne jaune

Les zones à fort gradient de coloration (pics) correspondent aux points d'intersection entre la ligne jaune et le contour extérieur du pore.
En appliquant le filtrage passe-bas à ce cas, la seule zone qui est gardée est la noire, mais une grosse partie d'information liée au contour réel du pore est perdue (Figure 159).

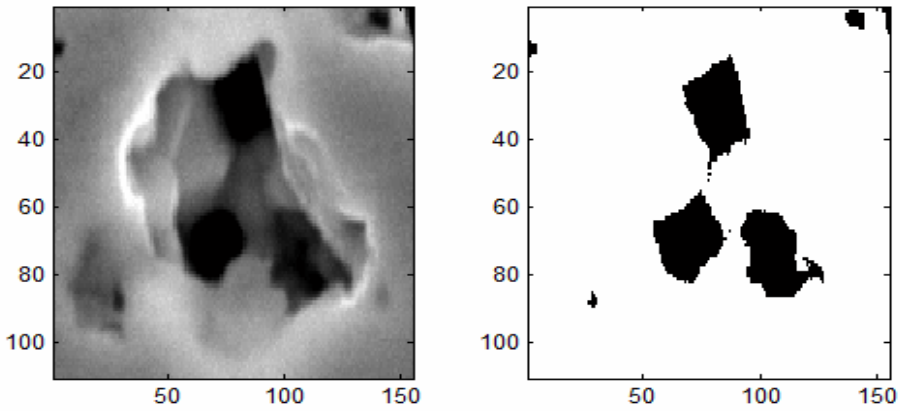


Figure 159 - Filtrage passe-bas

Au contraire, l'application du filtrage par gradient permet de reproduire de façon assez fidèle la forme du pore, comme la Figure 160 en témoigne :

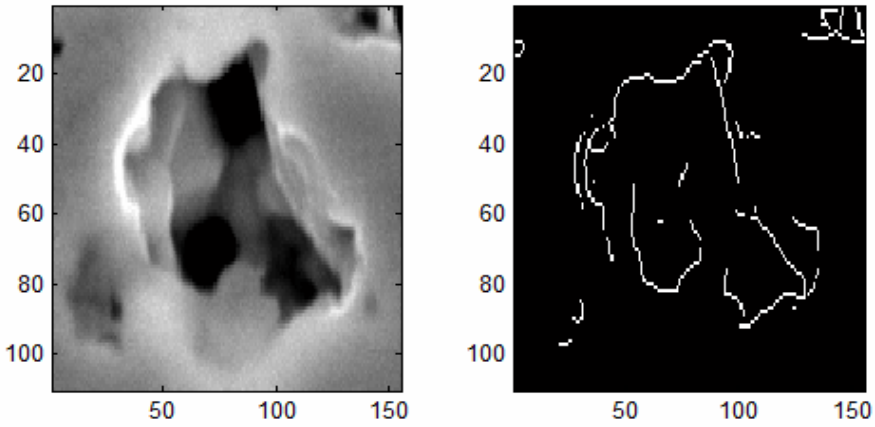


Figure 160 -Filtrage par gradient

Le désavantage de cette technique est lié au besoin d'un post traitement de l'image après filtrage, visant à bien fermer les parties ouvertes du contour extérieur. Ceci peut être fait à la main en cas d'un nombre de pores faible où en employant un filtrage de Fourier avant celui par gradient (pour mieux définir le contour). Une fois ceci fait, les contours sont remplis de noir comme la Figure 161 le montre :

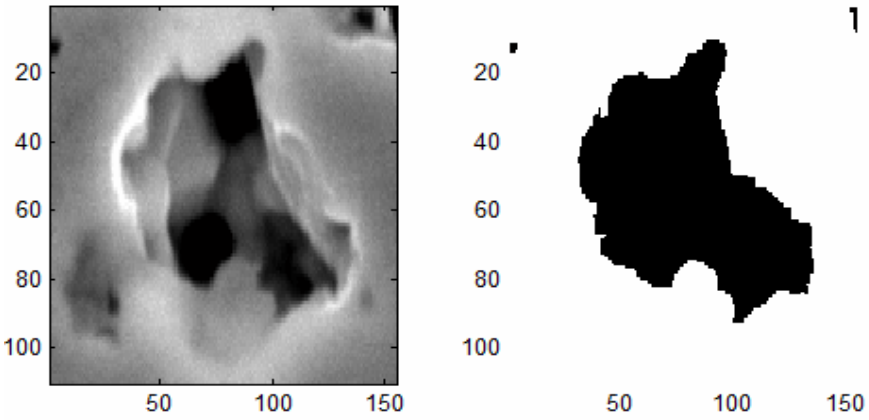


Figure 161 - Remplissage pore

Dans le cadre de la thèse, cette technique a été surtout appliquée sur les échantillons vieillis à l'isotherme, manifestant une porosité plus importante en termes de taille et plus hétérogène par rapport au cas vierge.

ANNEXE C

Méthode stéréologique de Saltykov-Schwartz

La première étape de cette méthode est de déterminer le spectre des diamètres présents dans l'image analysée et de calculer le pas Δ comme :

$$\Delta = \frac{d_{A,\max}}{k} \qquad \text{C.1)}$$

où $d_{A,max}$ représente le diamètre maximum appartenant au spectre et k le nombre de classes. Ensuite, les sections de pores de l'image sont classifiées dans les différentes classes créées, chacune correspondante à un des diamètres appartenant au spectre. Puis le diagramme $N_A(i)$ – $d_A(i)$ dont les grandeurs représentent respectivement le nombre de sections appartenant à la classe *i* et le diamètre correspondant est construit. A ce point, la translation de Saltykov, pouvant remonter au volume des particules à partir des informations 2-D recueillies jusqu'à présent, est appliquée par la formule suivante :

$$N_V(j) = A_{ij}^{-1} N_A(i) \qquad \text{C.2)}$$

où $Nv(j)$ est le nombre de particules relevées dans la classe *j* et A_{ij}^{-1} représente les coefficients de Saltykov calculés à partir d'assomptions de nature probabiliste. Pour comprendre comment ces paramètres sont déterminés, la nomenclature suivante est tout d'abord adoptée pour la désignation des dimensions et nombre de sections et sphères :

Particule (j)			*Section (i)*		
N° group	**$d_V(j)$**	**Nv(j)**	**N° group**	**$d_A(i)$**	**Na(i)**
1	**Δ**	**Nv(1)**	**1**	**0 à Δ**	**$N_A(1)$**
2	**2Δ**	**Nv(2)**	**2**	**Δ à 2Δ**	**$N_A(2)$**
3	**3Δ**	**Nv(3)**	**3**	**2Δ à 3Δ**	**$N_A(3)$**
j	**jΔ**	**Nv(j)**	**i**	**(i-1)Δ à (i)Δ**	**$N_A(i)$**
k	**kΔ**	**Nv(k)**	**k**	**kΔ**	**$N_A(k)$**

Tableau 24 – Nomenclature adoptée pour la méthode de Saltykov

Une fois que tous ces paramètres sont connus, une nouvelle grandeur $N_A(i,j)$ définie comme le nombre de sections appartenant à la classe *i* détectées par la particule de diamètre $j\Delta$ est introduite dans les équations précédentes, :

$$N_V(j) = \frac{N_A(i,j)}{p} \times \frac{1}{j\Delta} \qquad \text{C.3)}$$

où p est la probabilité que la particule de diamètre $j\Delta$ coupe le plan d'observation avec une section de diamètre compris entre $(i-1)\Delta$ et $i\Delta$. Ce paramètre se calcule géométriquement par l'équation suivante :

$$p = \frac{h_{ij}}{j\,\Delta/2} \qquad \text{C.4)}$$

où h_{ij} est la hauteur de la particule comprise entre (i-1)Δ et iΔ.

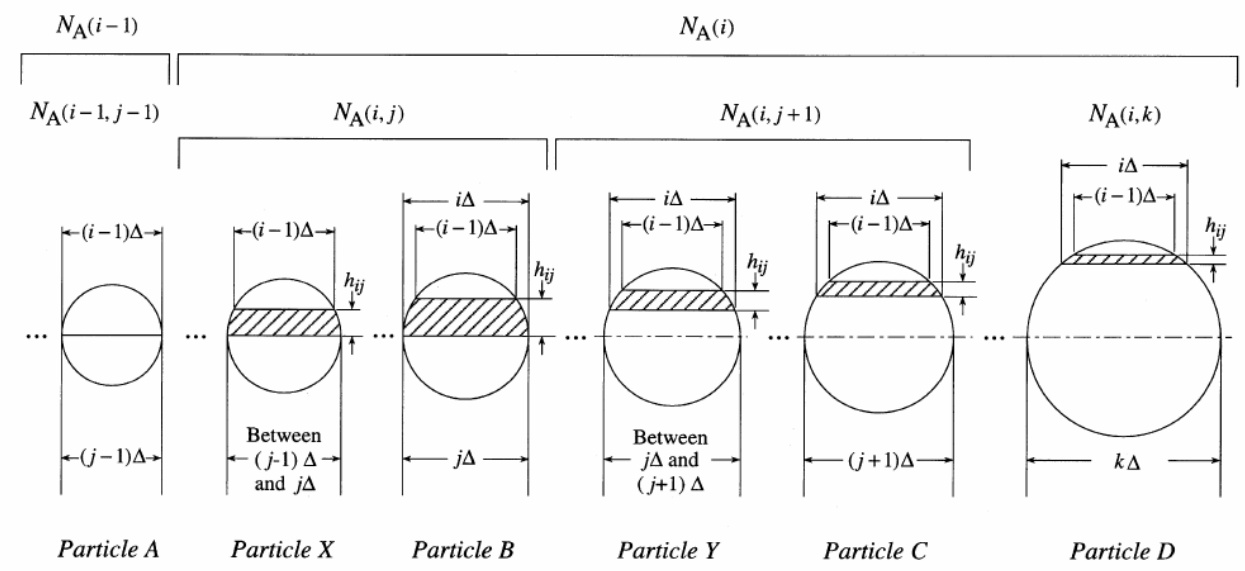


Figure 162 - Relation entre sections et particules

La Figure 162 explique géométriquement comment est déterminée la valeur $N_A(i)$. Elle est formée par les valeurs $N_A(i,j)$ avec $j=j, j+1, ..k$, chacune d'elle étant représentée par la section hachurée coupée par la particule de rayon $j\Delta$, $(j+1)\Delta$, $k\Delta$, et détectée en hauteur par la différence entre$(i-1)\Delta$ et Δ. La valeur h_{ij} est ainsi le paramètre probabiliste qui prend en compte la contribution que chaque particule donne à la valeur $N_A(i)$, et qui se réduit au fur et à mesure que j s'approche de k (sections hachurées moindres). A partir des équations C.3) et C.4) on arrive à écrire que :

$$N_A(i, j) = 2h_{ij} \times N_V(j) \qquad \text{C.5)}$$

En prenant en compte la relation entre h_{ij} et $i\Delta$, $j\Delta$ on arrive à la formulation suivante

$$N_V(j) = \frac{1}{\Delta} \times \frac{N_A(i, j)}{A(i, j)} \qquad \text{C.6)}$$

avec

$$N_A(i) = \sum_{j=i}^{k} N_A(i, j) \qquad \text{C.7)}$$

L'expression finale s'écrit :

$$N_A(i) = \Delta \sum_{j=i}^{k} A(i, j) N_V(j) \qquad \text{C.8)}$$

où *A(i,j)* sont les coefficients de Saltykov présentés dans la première équation qui prennent en compte la relation géométrique entre la particule et la section détectée par la hauteur h_{ij} :

$$A(i, j) = (j^2 - (i-1)^2)^{1/2} - (j^2 - i^2)^{1/2} \qquad \text{C.10)}$$

ANNEXE D

Algorithme de calcul de l'aspect ratio

Avant l'application de l'algorithme de sphéricité, l'image au MEB a été filtrée afin d'obtenir une configuration binaire (avec les valeurs de 0 ou 1) sous forme de matrice.
Ensuite, cette matrice est étudiée, à l'aide de l'algorithme présenté au sein du paragraphe 2.3.5.2.1, de façon que chaque pore soit isolé dans une autre matrice, comme la Figure 163 le montre :

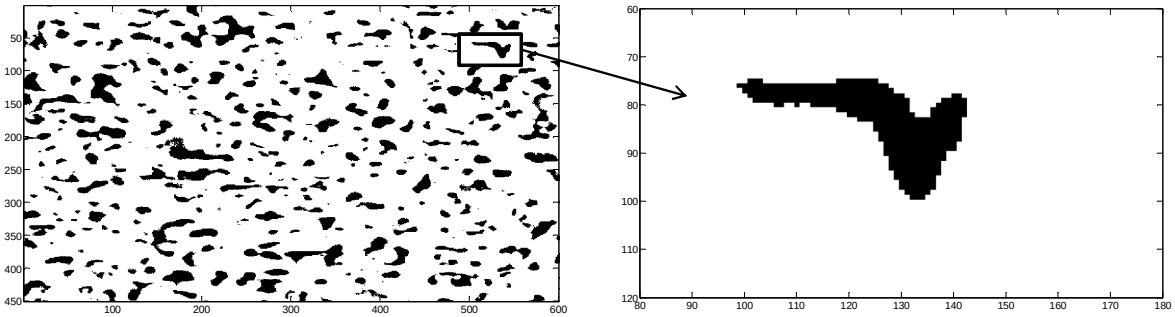


Figure 163 - Isolation d'un pore dans une autre matrice

Cette étape est répétée selon le nombre de pores présents dans l'image analysée.
Dès que le pore a été isolé dans la nouvelle matrice, le calcul des distances du bord x et y est effectué comme montré dans la Figure 164 :

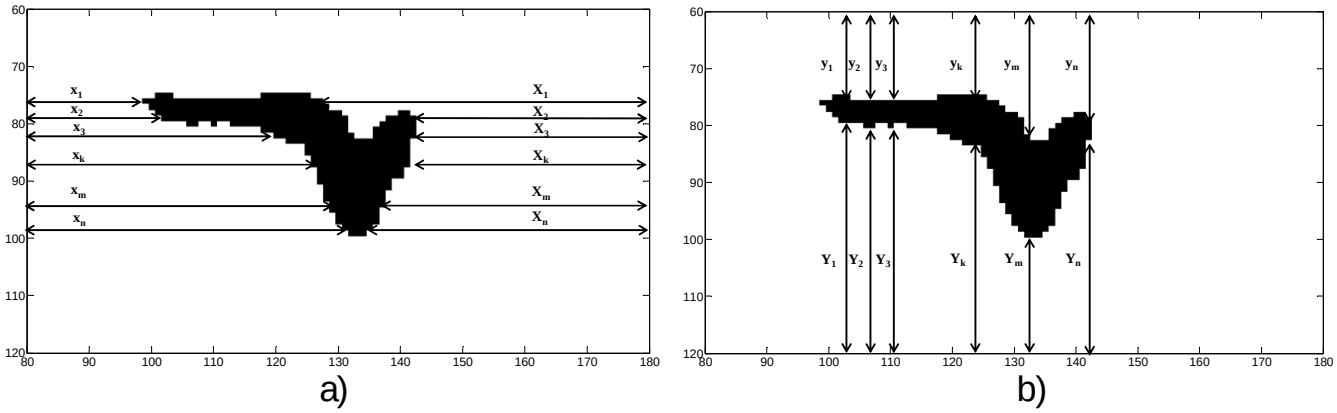


Figure 164 - a) calcul distances en x et b) calcul distance en y

où les x_n représentent les distances entre le bord de gauche de la matrice et le premier point

noir détecté sur le pore, les X_n représentent les distances entre le premier point noir détecté sur le pore et le bord droit de la matrice, les y_n représentent les distances entre le bord supérieur et le premier point noir détecté sur le pore et finalement les Y_n représentent les distances entre le premier point noir détecté sur le pore et le bord inférieur.

Dès que ces distances ont été calculées, la moyenne en est faite. De cette façon, l'aspect ratio du pore peut être calculé comme le rapport a/b avec a < b et a = (L_y-Yn_{moy}-yn_{moy}) et b = (L_x-Xn_{moy}-xn_{moy}) où L_y est la longueur totale de la matrice en y et L_x est la longueur totale en x. La Figure 165 schématise cette démarche.

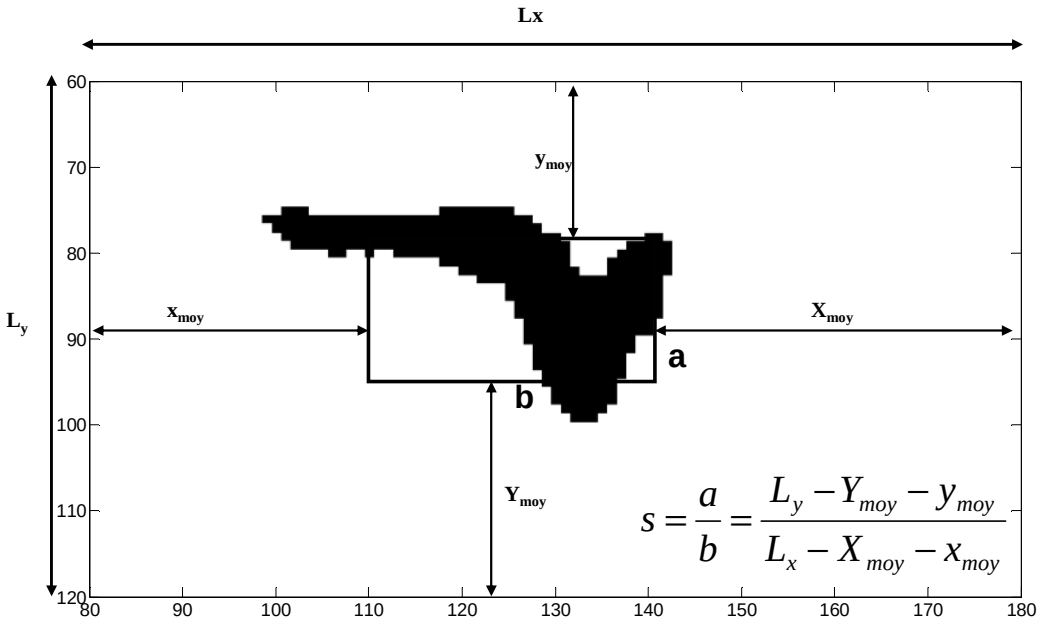


Figure 165 - Calcul de l'aspect ratio s

Ce calcul est effectué sur tous les pores présents dans l'image au MEB et les valeurs d'aspect ratio obtenues sont toutes enregistrées dans un « vecteur ». Dès que l'analyse des pores est terminée, le calcul de la moyenne, sur les valeurs d'aspect ratio présentes dans le « vecteur », est effectué.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Bai, "Low-temperature sintering of nanoscale silver paste for semiconductor device interconnection," Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.

[2] X. Cao, T. Wang, G.-Q. Lu, and K. Ngo, "Characterization of Lead-Free Solder and Sintered Nano-Silver Die-Attach Layers Using Thermal Impedance Measurement," IEEE Trans.
Compon. Packag. Manuf. Technol.", vol. 1, no. 4, pp. 495–501, Apr. 2011

[3] D. W. Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design* vol. 29: CRC press, 2006.

[4] R. M. German, "Fundamentals of sintering," *ASM International, Engineered Materials Handbook.,* vol. 4, pp. 260-269, 1991.

[5] R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids.1. Intermediate and Final State Diffusion Models", *Journal of Applied Physics,* vol. 32, pp. 787-792, 1961.

[6] W. D. Kingery and M. Berg, "Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, ans Self-Diffusion," *Journal of Applied Physics,* vol. 26, pp. 1205-1212, 1955.

[7] P. Bowen and C. Carry, "From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides," *Powder Technology,* vol. 128, pp. 248-255, Dec 2002.

[8] M. J. Mayo, "Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles," *International Materials Reviews,* vol. 41, pp. 85-115, 1996.

[9] S. M. Heard, F. Grieser, C. G. Barraclough, and J. V. Sanders, "The Characterization of Ag Sols by Elecron-Microscopy, Optical-Absorpion, and Electrophoresis" *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 93, pp. 545-555, 1983.

[10] F. C. Meldrum, N. A. Kotov, and J. H. Fendler, "Utilization of Surfactant - Stabilized Colloidal Silver Nanocrystallites in the Construction of Moniparticulate and Multiparticulate Langmuir-Blodgett-Films", *Langmuir,* vol. 10, pp. 2035-2040, Jul 1994.

[11] M. N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", 1995

[12] T. Wang, M. Zhao, X. Chen, S. Luo, K. D. T. Ngo, and G.-Q. Lu, "*In Situ* Observation of Thermal Properties and Densification Behavior of Nanoscale Silver Paste Enabling Lead-free, High-temperature Die-attach Technology," Conference CPEM 2010

[13] L. Guo-Quan, Z. Meihua, L. Guangyin, C. J. N., C. Xu, and L. Susan, "Emerging Lead-free, High-temperature Die-attach Technology Enabled by Low-temperature Sintering of Nanoscale Silver Pastes," Conference CPEM 2009

[14] K. Xiao, T. Lei, T. Wang, G. Chen, K. Ngo, and G. Lu, "Creep behavior of sintered nano-silver paste," Conference CPEM 2010

[15] X.Chen, R. Li, K. Qi, G. Lu, "Tensile Behaviors and Ratcheting Effects of Partially Sintered Chip-Attachment Films of a Nanoscale Silver Paste", vol. 37, Journal of Electronic Materials, 2008, pp. 1574-1579.

[16] A. V. Panin, A. R. Shugurov, and K. V. Oskomov, "Mechanical Properties of Thin Ag Films on a Silicon Substrate Studied Using the Nanoindentation Technique", vol. 47, Physics of the Solid State, 2005, pp. 2055-2059.

[17] G. Street, "Mechanical characterization of solution-derived nanoparticle silver ink thin films," vol. 101, Journal of Applied Physics , 2007, pp. 103529.1 - 103529.5.

[18] K. S. Siow, "Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 514, pp. 6-19, 2/15/ 2012.

[19] T. Lei, J. Calata, K. Ngo, G.-Q. Lu, and M. IEEE, "Pressure-Assisted Sintering of Nanoscale Silver Paste," Conference CPEM 2010

[20] A. Hirose, H. Tatsumi, N. Takeda, Y. Akada, and T. Ogu, "A novel metal-to-metal bonding process through in-situ formation of Ag nanoparticles using Ag2O microparticles," vol. 165, Journal of Physics: Conference Series, 2009.

[21] G. Bai, Z. Z. Zhang, J. N. Calata, and G. Q. Lu, "Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver as a Novel Semiconductor Device-Metallized Substrate Interconnect Materials," vol. 29, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2006, pp. 589-593.

[22] A. Kaabi, Y. Bienvenu, D. Ryckelynck, J. Idrac, and E. Font, "Brasures composites architecturés sans plomb pour les modules électroniques de puissance", Matériaux 2010.

[23] H. L. J. Pang, K. H. Tan, X. Q. Shi, and Z. P. Wang, "Microstructure and intermetallic growth effects on shear and fatigue strength of solder joints subjected to thermal cycling aging," *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing,* vol. 307, pp. 42-50, Jun 2001.

[24] I. Dutta, D. Pan, R. A. Marks, and S. G. Jadhav, "Effect of thermo-mechanically induced microstructural coarsening on the evolution of creep response of SnAg-based microelectronic solders," *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing,* vol. 410, pp. 48-52, Nov 2005.

[25] Lei, Calata, Lu, Chen, Luo, "Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Attaching Large-Area (>100 mm2) Chips" , IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, vol. 33

[26] T. Suito, "Evaluation of the Accuracy of the Three-Dimensional Size Distribution Estimated from the Schwartz-Saltykov Method," vol. 34A, ed: Metallurgical and Materials Transaction A, 2003, pp. 171-181.

[27] J. Takahashi and H. Suito, "Random dispersion model of two-dimensional size distribution of second-phase particles," *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 711-719, 2/23/ 2001.

[28] M. Groeber, S. Ghosh, M. D. Uchic, and D. M. Dimiduk, "A framework for automated analysis and simulation of 3D polycrystalline microstructures.: Part 1: Statistical characterization," *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 1257-1273, 2008.

[29] M. Groeber, S. Ghosh, M. D. Uchic, and D. M. Dimiduk, "A framework for automated analysis and simulation of 3D polycrystalline microstructures. Part 2: Synthetic structure generation," *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 1274-1287, 2008.

[30] Saltykov, *Stereometric Metallography*, 2nd edition, Metallurgizdat, Moscow, 1958.

[32] M. Kahlweit, "Ostwald ripening of precipitates," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 5, pp. 1-35, 1975.

[33] J. P. Y Adda, *La diffusion dans les solides*, 1966.

[34] J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo, and M. Grant, "Late stage droplet growth," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 204, pp. 770-788, 3/1/ 1994.

[35] J. Philibert, *Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids*: Editions de Physique, pp. 468-481, 1991.

[36] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui, "Comportement mécanique des matériaux," ed: Hermès, 1995.

[37] P. Gadaud, "Characterisation of the elasticity of bulk materials and coatings by means of dynamical resonant technique," *International Journal of Materials & Product Technology*, vol. 26, pp. 326-338, 2006.

[38] S. Spinner, T. W. Reichard, and W. E. Tefft, "A comparison of experimental and theoretical relations between Young modulus and the flexural and longitudinal resonance frequencies of uniform bars," *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry*, vol. 64, pp. 147-155, 1960.

[39] P. Mazot, J. de Fouquet, J. Woirgard, and J. P. Pautrot, "Elastic-constants and internal-friction measurements on solids, by dynamic resonance method, from 20-degrees-C up to 1200-degrees-C in vacuum," *Journal de Physique III*, vol. 2, pp. 751-764, May 1992.

[40] P. Gadaud, X. Milhet, and S. Pautrot, "Bulk and coated materials shear modulus determination by means of torsional resonant method," *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing,* vol. 521-22, pp. 303-306, Sep 2009.

[41] P. Gadaud and S. Pautrot, "Determination of Residual Stresses by Means of Dynamic Resonant Method," *Internal Friction and Mechanical Spectroscopy,* vol. 184, pp. 461-466, 2012.

[42] A. R. Boccaccini and Z. Fan, "A new approach for the Young's modulus-porosity correlation of ceramic materials," *Ceramics International,* vol. 23, pp. 239-245, 1997.

[43] A. P. Roberts and E. J. Garboczi, "Elastic properties of model random three-dimensional open-cell solids," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids,* vol. 50, pp. 33-55, 2002.

[44] A. P. Roberts and E. J. Garboczi, *Elastic properties of model porous ceramics* vol. 83. Malden, MA, ETATS-UNIS: Wiley, pp.3041-3048, 2000.

[45] P. Gadaud, "Measurements of elastic constants," in *Chapter 3, Structural Components-Mechanical Tests and behaviour laws, Wiley Editions*, 2008, pp. 41-69.

[46] N. A. Ramakrishnan, V.S, "Effective elastic moduli of porous materials," vol. 76, Journal American Ceramic Society, 1993, pp. 2745-2752.