



**HAL**  
open science

# Mise en oeuvre de nouveaux matériaux d'assemblage dans les modules multipuces de puissance (MCM)

Stanislas Hascoët

► **To cite this version:**

Stanislas Hascoët. Mise en oeuvre de nouveaux matériaux d'assemblage dans les modules multipuces de puissance (MCM). Electronique. INSA de Lyon, 2013. Français. NNT : 2013ISAL0123 . tel-02003509

**HAL Id: tel-02003509**

**<https://theses.hal.science/tel-02003509>**

Submitted on 1 Feb 2019

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

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

Thèse

# Mise en œuvre de nouveaux matériaux d'assemblage dans les modules multipuces de puissance (MCM)

Présentée devant  
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

Formation doctorale : Energie et Systèmes  
École doctorale : Electronique, electrotechnique, automatique

Par  
Stanislas Hascoët  
(Ingénieur)

Soutenue le 19 Novembre 2013 devant la Commission d'examen

## Jury MM.

---

Invité	F. BARBARA	Schlumberger
	C. BUTTAY	CR-CNRS
Rapporteur	J-M. MISSIAEN	PR-INP Grenoble
Rapporteur	M. KARAMA	PR-ENI de Tarbes
	D. PLANSON	PR-INSA Lyon
Président	E. WOIRGARD	PR-Université de Bordeaux

Laboratoire de recherche : Laboratoire Ampère

**CONFIDENTIEL**

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><u>CHIMIE DE LYON</u>  <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a></p> <p>Sec :Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal            3<sup>e</sup> etage            Insa : R. GOURDON</p>	<p><b>M. Jean Marc LANCELIN</b>            Université de Lyon – Collège Doctoral            Bât ESCPE            43 bd du 11 novembre 1918            69622 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72.43 13 95  <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a></p>
E.E.A.	<p><u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u>  <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a></p> <p>Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN  <a href="mailto:eea@ec-lyon.fr">eea@ec-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Gérard SCORLETTI</b>            Ecole Centrale de Lyon            36 avenue Guy de Collongue            69134 ECULLY            Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17  <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a></p>
E2M2	<p><u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u>  <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a></p> <p>Insa : H. CHARLES</p>	<p><b>Mme Gudrun BORNETTE</b>            CNRS UMR 5023 LEHNA            Université Claude Bernard Lyon 1            Bât Forel            43 bd du 11 novembre 1918            69622 VILLEURBANNE Cédex            Tél : 06.07.53.89.13  <a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a></p>
EDISS	<p><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u>  <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a></p> <p>Sec :            Insa : M. LAGARDE</p>	<p><b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b>            INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1            Bâtiment IMBL            11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon            696621 Villeurbanne            Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16  <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a></p>
INFOMATHS	<p><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u>  <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a></p> <p>Sec :Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal            3<sup>e</sup> etage  <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a></p>	<p><b>Mme Sylvie CALABRETTO</b>            LIRIS – INSA de Lyon            Bat Blaise Pascal            7 avenue Jean Capelle            69622 VILLEURBANNE Cedex            Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87  <a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a></p>
Matériaux	<p><u>MATERIAUX DE LYON</u>  <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b>            INSA de Lyon</p>

**CONFIDENTIEL**

	<p>Secrétariat : M. LABOUNE  PM : 71.70 –Fax : 87.12  Bat. Saint Exupéry  <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>	<p>MATEIS  Bâtiment Saint Exupéry  7 avenue Jean Capelle  69621 VILLEURBANNE Cedex  Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28  <a href="mailto:Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a></p>
MEGA	<p><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u>  <a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a></p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE  PM : 71.70 –Fax : 87.12  Bat. Saint Exupéry  <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Philippe BOISSE</b>  INSA de Lyon  Laboratoire LAMCOS  Bâtiment Jacquard  25 bis avenue Jean Capelle  69621 VILLEURBANNE Cedex  Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37  <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a></p>
ScSo	<p>ScSo*  <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a>  Sec : Viviane POLSINELLI  Brigitte DUBOIS  Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p><b>M. OBADIA Lionel</b>  Université Lyon 2  86 rue Pasteur  69365 LYON Cedex 07  Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48  <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a></p>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

**CONFIDENTIEL**

# Remerciements

Cette thèse CIFRE a été réalisée entre le laboratoire Ampère (Lyon) et la société Schlumberger (Clamart). Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire et en particulier mon encadrant Cyril Buttay ainsi que mon directeur de thèse Dominique Planson. Je remercie aussi mes collègues de bureau avec qui j'ai passé de bons moments (de bons craquages aussi).

Je tiens également à remercier Schlumberger pour m'avoir permis de faire cette thèse, et plus particulièrement Nathalie Lacroix, Clara Carelli ainsi que Sandrine Lelong et François Barbara.

J'exprime aussi ma gratitude à Renaud de Langlade (Novapack) qui m'a mis en contact avec Schlumberger ainsi que Jean-Luc Diot pour ces conseils techniques. Je voudrais aussi remercier François Louvet pour son aide précieuse concernant la mise au point des plans d'expériences. Un grand merci aussi à tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre !

Mes remerciements vont aussi à ma famille ainsi qu'à ma compagne Jenna qui m'a supportée dans les moments difficiles ;)

*"Les anciens étaient avares de mots par crainte de ne pouvoir les  
confirmer dans leurs actes."*

***Confucius***

## Introduction

Les composants de puissance à semi-conducteurs ont fait leur apparition il y a maintenant plus de 50 ans. Durant cette période, leur technologie a évolué à un tel point que la limite théorique du matériau est parfois atteinte (densité de puissance, tenue en tension, température d'utilisation). De nouveaux matériaux semi-conducteurs ont été développés afin de repousser ces limites. Ces matériaux semi-conducteurs dits « grand gap » présentent des propriétés particulièrement intéressantes (SiC/GaN/AsGa). En effet, là où une puce en silicium (Si) est habituellement limitée en température de fonctionnement à 175 °C [1], une puce en carbure de silicium (SiC) peut fonctionner à des températures supérieures à 300°C (pour un même calibre en tension). Dans un tel cas, c'est l'environnement proche des composants qui va limiter sa température d'utilisation. Cet environnement (boîtier ou packaging) a pour rôle d'assurer les connexions électriques (brasure, fil utilisés pour le câblage), l'évacuation de la chaleur dissipée par le composant (brasure, substrat, semelle) ainsi que de le protéger de la poussière et de l'humidité (encapsulant, boîte). Par exemple, les brasures qui permettent d'attacher la puce au substrat ainsi que d'assurer la liaison électrique substrat/puce ne supportent généralement pas des températures supérieures à 200°C et restreignent donc les performances globales du système. De nouvelles techniques d'attache de puce sont en cours de développement afin de permettre une pleine exploitation de ces composants « grand gaps ». La technique de report par « frittage d'argent » est particulièrement prometteuse. Cette technique est aussi connue sous l'acronyme LTJT (Low Temperature Joining Technique) et consiste à chauffer et à appuyer sur les pièces à assembler entre lesquelles une couche de pâte à base de poudre d'argent est placée. En plus de nécessiter un équipement spécifique pour appliquer la pression qui est considérable (jusqu'à 40MPa<sup>1</sup>), cette dernière peut endommager les composants. Des techniques similaires pour lesquelles l'application de cette contrainte n'est pas nécessaire sont donc particulièrement attractives. Ce procédé, à la fois très intéressant mais moins connu fait donc l'objet de cette étude.

La première partie du mémoire est consacrée à une synthèse des différents constituants d'un module de puissance avec un accent particulier mis sur le domaine de la haute température. Les différentes options disponibles pour les éléments du packaging sont décrites. Le chapitre II

---

<sup>1</sup> Soit l'équivalent d'une masse de 400 Kg sur une puce d'un centimètre de côté.

présente les différentes finitions métalliques que l'on peut rencontrer dans un module de puissance. Les techniques de dépôt associées sont décrites et l'importance du choix des matériaux et de l'épaisseur des couches est soulignée. Des cas concrets de défaillance lié à la finition sont exposés. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description du phénomène de frittage et établit un état de l'art du frittage d'argent.

Le chapitre III présente la pâte d'argent utilisée, ainsi que son comportement vis-à-vis du traitement thermique, notamment l'évolution morphologique et structurale de la poudre d'argent. Les différents procédés d'assemblages ainsi que les outillages réalisés au cours de cette thèse sont présentés. L'influence des paramètres du traitement thermique ainsi que de la finition des substrats y sont abordés par le biais de plusieurs plans d'expérience.

Le chapitre IV est consacré à la compréhension des différences observées selon les finitions ainsi qu'au comportement des assemblages en vieillissement. Les effets de l'atmosphère ainsi que de l'application d'une charge pendant le procédé d'assemblage sont aussi étudiés.

Le chapitre V présente l'application des assemblages par frittage d'argent à la réalisation de démonstrateurs. Chacun de ces démonstrateurs comporte des contraintes spécifiques, comme l'impossibilité d'appliquer une charge pendant le procédé ou encore le fait de devoir assembler des composants de formes variées (puces, condensateurs, résistances...). Cela permet de valider la compatibilité de la technique d'assemblage à base de frittage d'argent avec les méthodes de production utilisées en électronique.

Enfin, le bilan sur l'ensemble des études expérimentales ainsi que les perspectives de recherches ouvertes par ce travail sont présentées dans la conclusion générale.

# Table des matières

Introduction.....	I
Table des matières .....	III
Chapitre I : Constitution d'un module de puissance .....	1
I.1    Semelle .....	3
I.1.1    Principe et propriétés.....	3
I.1.2    Alliages et composites.....	4
I.2    Substrat .....	7
I.2.1    Diélectrique .....	9
I.2.2    Métallisation.....	11
I.2.3    Résistance au cyclage thermique .....	15
I.3    Boîtier .....	18
I.4    Interconnexion .....	20
I.4.1    Attache puce/substrat et substrat/boîtier.....	20
I.4.2    Câblage .....	23
I.4.3    Encapsulant .....	24
I.4.4    Conclusion .....	25
Chapitre II. Compatibilité métallurgique et principe du frittage.....	27
II.1    Finitions .....	27
II.1.1    Généralités .....	27
II.1.2    Techniques de dépôt .....	29
II.1.3    Dépôt par voie humide.....	29
II.1.4    Dépôt par voie sèche.....	33
II.1.5    Compatibilité avec les brasures.....	36
II.1.6    Compatibilité concernant le câblage filaire.....	38
II.1.7    Conclusion .....	40
II.2    Procédé d'attache par frittage d'argent.....	41
II.3    Diffusion atomique.....	41
II.3.1    Diffusion interstitielle .....	42
II.3.2    Frittage .....	45
II.3.3    Etat de l'art du frittage d'argent .....	49
Chapitre III. Etude des paramètres de frittage.....	57

III.1	Pâte utilisée dans cette étude .....	57
III.1.1	Présentation .....	57
III.1.2	Caractérisation .....	60
III.1.3	Conclusion .....	65
III.2	Procédé d'assemblage.....	66
III.2.1	Dépôt de la pâte .....	67
III.2.2	Pose du composant .....	69
III.2.3	Séchage.....	69
III.2.4	Procédé de frittage libre (sans pression).....	70
III.2.5	Procédé de frittage sous charge (avec pression) .....	72
III.2.6	Conclusion .....	75
III.3	Effets des paramètres du traitement thermique et des finitions .....	75
III.3.1	Construction du plan d'expérience .....	78
III.3.2	Résultats .....	83
Chapitre IV. Compatibilité du frittage d'argent avec les finitions Ni-Au .....		99
IV.1	Présentation des substrats utilisés.....	99
IV.2	Caractérisation des finitions des substrats.....	100
IV.2.1	Morphologie .....	100
IV.2.2	Structure cristallographique.....	101
IV.3	Effet des différentes finitions Ni-Au (sous air) .....	104
IV.3.1	Analyse des faciès de rupture .....	105
IV.3.2	Evolution de la composition de surface du substrat .....	113
IV.4	Effet de l'atmosphère.....	118
IV.4.1	Faciès de rupture en fonction de l'atmosphère .....	118
IV.4.2	Evolution de la composition des substrats en fonction de l'atmosphère.....	121
IV.4.3	Couche or-argent en fonction de l'atmosphère.....	122
IV.4.4	Observation en zone non contrainte.....	126
IV.5	Effet de la pression (charge).....	128
IV.6	Effet du vieillissement .....	131
IV.6.1	Stockage sous air .....	131
IV.6.2	Cyclage thermique sous azote (échantillon assemblés sous azote).....	132
IV.7	Bilan .....	136
IV.8	Hypothèses.....	138

Chapitre V. Mise en œuvre de la technique d’attache par frittage d’argent.....	143
V.1    Redresseur.....	143
V.1.1    Report du substrat.....	144
V.1.2    Report des composants.....	146
V.2    Bras d’onduleur (assemblage CMS).....	148
Conclusion générale et perspectives.....	153
Annexe.....	157
Annexe 1 : Diagramme de phase des différents couples métalliques .....	157
Annexe 2 : Diagramme d’Ishikawa pour le procédé d’assemblage par frittage d’argent.....	160
Annexe 3 : calcul des effets moyens et des interactions (plan d’expérience « John 3/4) .....	161
Annexe 4 : DRX sur substrat fini Ni-Au .....	165
Annexe 5 : Démouillage de l’argent à l’état solide.....	166
Annexe 6 : Propriétés du joint d’argent fritté .....	169
Référence bibliographique : .....	176

## Chapitre I : Constitution d'un module de puissance

De manière générale, un module de puissance se décompose en deux parties. La première est constituée du composant de puissance (la ou les « puces »), qui assure la fonction électrique. La deuxième, le boîtier, se charge des connexions électriques, de la dissipation thermique ainsi que la stabilité mécanique du module. Lorsque le substrat (céramique métallisée) n'est pas suffisamment résistant, celui-ci est disposé sur une semelle métallique. Celle-ci va améliorer la résistance mécanique du module et permettre une évacuation efficace de la chaleur. La partie céramique du substrat joue le rôle d'isolant électrique tandis que la métallisation réalise les pistes conductrices (similaires à celle d'un circuit imprimé). La puce semi-conductrice est alors reliée au substrat via une brasure, une colle ou une autre technologie d'attache. Ce matériau d'attache devra être bon conducteur électrique dans le cas d'une puce à structure verticale (structure classique pour une puce de puissance). La face avant de la puce est reliée aux pistes du substrat ou aux terminaux/connecteurs via des fils d'or ou d'aluminium. Pour protéger les pistes et les composants de l'humidité ainsi que pour assurer une rigidité diélectrique suffisante entre les différents éléments du module, un gel diélectrique (encapsulant) peut parfois être appliqué. Le boîtier est fermé par un capot (métal, plastique ou composite), qui peut être collé, brasé ou soudé. Le schéma d'un module de puissance avec boîtier non hermétique est présenté Figure 1 et une vue écorchée d'un module du même type Figure 2.

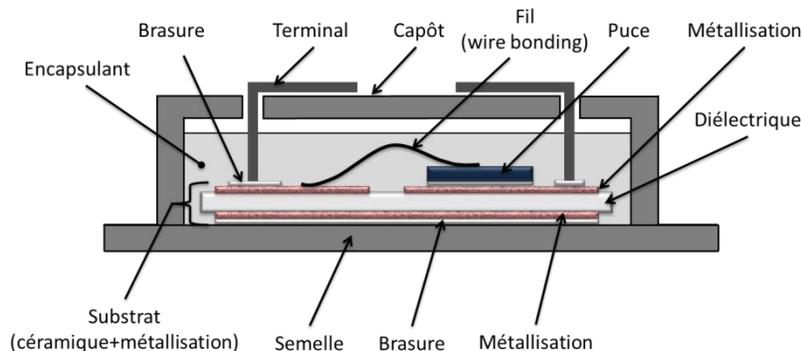


Figure 1: Schéma d'un module de puissance



Figure 2: Module SEMIKRON [2]

Dans certains cas, l'utilisation d'un boîtier hermétique est nécessaire. Ils sont en général sous vide ou rempli d'un gaz neutre (Ar, N<sub>2</sub>), ce qui permet de limiter l'apparition de certains phénomènes physico-chimiques réduisant la durée de vie du module. La présence d'un encapsulant n'est alors plus nécessaire. L'inconvénient majeur de ce type de boîtier est son coût

très important. Le prix de ces boîtiers (quelques centimètres de côté) peut aller jusqu'à plusieurs centaines d'euros voire plus de mille euros pièce. Ils seront donc utilisés pour des domaines tels que la prospection pétrolière, l'aéronautique, le spatial ou encore le militaire. Le schéma d'un module de puissance avec boîtier hermétique est présenté Figure 3. La photographie d'un module hermétique est présentée Figure 4.

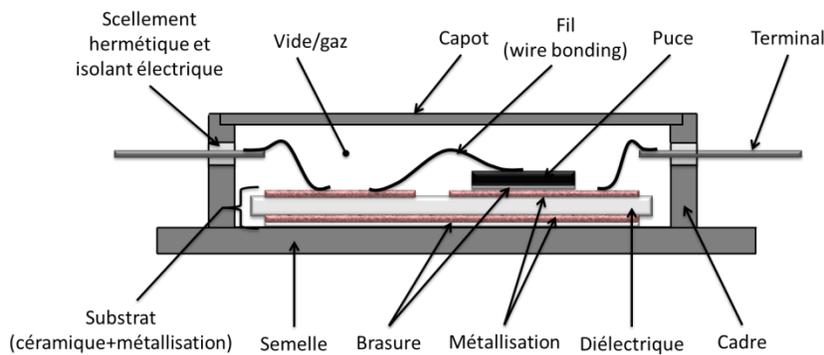


Figure 3 : Exemple de module de puissance avec boîtier hermétique

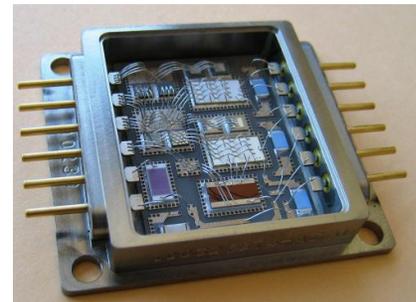


Figure 4: Multi-Chip Module (MCM) avec boîtier hermétique (capot retiré pour montrer les composants)

Les propriétés recherchées pour les divers éléments du module sont très différentes. Ceci se traduit par la présence d'une multitude de matériaux. Les Coefficients de Dilatation Thermique ou CDT (en anglais Coefficient of Thermal Expansion ou CTE) de ces matériaux étant différents, les changements de température au sein du module vont engendrer des contraintes thermo-mécaniques pouvant mener à une défaillance. Des ruptures sont notamment susceptibles d'intervenir à l'interface entre le fil (câblage) et la puce semi-conductrice, dans l'attache de puce (brasure ou colle), entre la céramique et les métallisations ainsi qu'entre le substrat et la semelle (voir Figure 5).

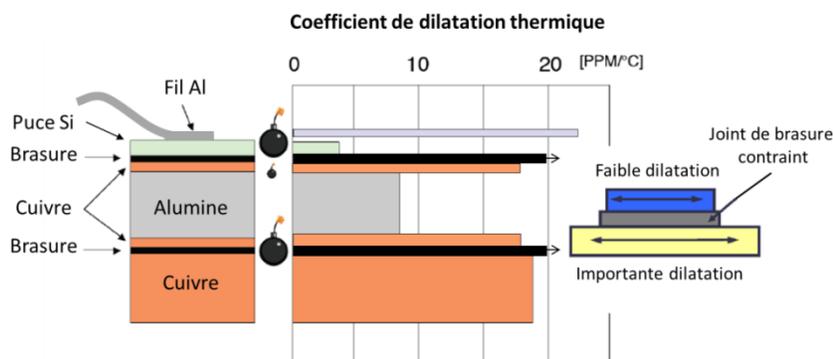


Figure 5: Vue en coupe d'un assemblage et représentation des CDT correspondants (d'après [3])

Les changements de température au sein du module sont une conséquence directe de son fonctionnement (« auto-échauffement ») ainsi que de l'évolution de la température à l'extérieure du module. Ainsi, la température à l'intérieur du module va dépendre du profil de mission du module et donc de son domaine d'utilisation.

En effet, les gammes de température ainsi que les gradients thermiques auxquels sont soumis des modules utilisés pour les applications de forage pétrolier seront différents de ceux que l'on rencontre dans l'avionique [4] . Par conséquent, les profils de vieillissement accélérés (cyclage thermique) permettant de prédire la durée de vie des modules seront sensiblement différents [5].

Pour le forage pétrolier (down hole), les gammes de température sont très larges (-40°C/+225°C) avec des rampes de montée et descente lentes de l'ordre de 3 à 5°C/min et des paliers très longs à la température maximale (plusieurs heures). Ces températures correspondent aux extrêmes auxquelles sera soumis l'outil en dehors et au fond du puit, avec une marge de température pour la qualification (marge de sécurité).

Nous allons maintenant passer en revue les différentes technologies pouvant être retenues pour chaque élément constitutif d'un module de puissance haute température.

## I.1 Semelle

### I.1.1 Principe et propriétés

La semelle sert de support mécanique au substrat prenant en charge les fonctions électriques, ce qui rend sa conductivité électrique secondaire. Par contre elle doit présenter une bonne conductivité thermique afin d'évacuer la chaleur dissipée par les composants à travers le substrat, vers l'extérieur du module. De bonnes propriétés mécaniques sont requises (résistance en flexion/traction), ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique le plus proche possible de celui du substrat. De manière générale, le coefficient de dilatation thermique du substrat est compris entre 3 et 7 ppm/°C [6]. Une semelle dont le matériau se dilatera de la même manière (CDT proche) permettra de limiter les contraintes à l'interface semelle/substrat, c'est-à-dire dans le matériau d'attache. Par ailleurs, la densité du matériau utilisé présente une importance lorsque le module est destiné à un domaine d'application sensible au poids (aéronautique, spatial etc..).

Le matériau idéal pour une semelle serait un excellent conducteur thermique, possédant de bonnes propriétés mécaniques, un faible CDT, une faible densité, une mise en forme aisée (usinage etc...) et enfin un faible coût. Le matériau le plus utilisé pour la réalisation de semelles est le cuivre, du fait de son excellente conductivité thermique et de son coût relativement peu

élevé. Il a cependant un CDT élevé (17,8 ppm/°C [6]) ainsi qu'une densité élevée. Dans le but d'améliorer les performances des semelles, de nombreux alliages et composites ont été développés.

### 1.1.2 Alliages et composites

La recherche de matériaux à faible dilatation thermique a conduit les industriels à utiliser des alliages à dilatation thermique contrôlée reposant sur l'effet « Invar », de type Invar/Kovar. Ces alliages, à base de fer et de nickel, présentent un effet de magnétostriction [7, 8]. Les atomes de fer présents dans la maille (cubique face centrée) peuvent adopter deux configurations électroniques d'énergie proche (état de spin). Lorsque la température s'élève, les atomes de fer changent progressivement d'état de spin. Ce nouvel état de spin correspond à un paramètre de maille du cristal plus faible (plus petit paramètre de maille). L'effet de magnétostriction compense la dilatation thermique du matériau, ainsi le volume du matériau reste invariable. Le premier alliage découvert présentant cet effet a ainsi été nommé Invar. Cependant, cet effet disparaît lorsque la température approche la température de curie du matériau (230 °C pour l'Invar [8]). En revanche, ces alliages présentent une faible conductivité thermique (<20 W/m.K [9]), ce qui limite fortement leur utilisation en tant que semelle. Ainsi, le kovar est plus couramment utilisé pour la fabrication des murs du boîtier (ring), brasé sur une semelle possédant une meilleure conductivité thermique. Dans ce cas, le Kovar présente l'avantage d'avoir un CDT « accordé » à ceux des verres de scellement utilisés pour isoler électriquement les connecteurs du boîtier [10]. Dans le but d'améliorer les propriétés thermiques du Kovar, celui-ci peut être laminé entre deux plaques de cuivre pour former un composite multicouche.

Un composite se présente généralement sous forme d'une matrice dans laquelle sont incorporées des inclusions (ou renfort). Les propriétés du composite sont fonctions des propriétés de ses constituants. Il est ainsi possible de réduire le CDT d'un métal en y incorporant des inclusions dont le CDT est plus faible. Par exemple, une matrice en aluminium (CDT d'environ 23 ppm/°C [6]) dans laquelle sont incorporées 63% en volume de particules de SiC (CDT environ 3 ppm/°C [11]) permet de réaliser un composite dont le CDT résultant est environ 8 ppm/°C [11] (voir Figure 6). On trouve aussi fréquemment des composites à base de matrice de cuivre et d'inclusions en molybdène ou en tungstène. Le même principe peut être appliqué aux performances thermiques : des inclusions conductrices à base de diamant (2000W/m.K)

permettent de réduire la résistance thermique d'une matrice moins performante (ex : cuivre 400W/m.K). Cependant, en particulier dans le domaine thermique, la qualité de l'interface inclusion/matrice va jouer un rôle important vis-à-vis des propriétés finales du composite.

Généralement, cette interface est réalisée par la formation de liaisons chimiques ou de composés mixtes entre la matrice et les inclusions. Ainsi, il est courant d'incorporer des dopants, qui réagiront à la fois avec la matrice et les inclusions, dans le domaine de température utilisé pour la mise en forme du composite. Dans le cas d'un composite cuivre/diamant (carbone en structure cubique), des éléments formant facilement des carbures avec les atomes de carbone du diamant sont ajoutés (Ti, Cr, B ou Zr). Pendant la mise en forme du composite (pressage à chaud ou infiltration du métal liquide), les dopants vont former des carbures avec le diamant et réagir avec la matrice (intermétallique, diffusion), formant ainsi une interface entre les deux entités [12].

Un soin particulier doit être apporté à cette interface, car des composés aux propriétés néfastes peuvent se former à l'interface matrice/inclusions. Par exemple, lors de la fabrication d'un composite aluminium/fibre de carbone, du carbure d'aluminium se forme à l'interface matrice/inclusion. Ce carbure étant fragile, il nuit à la qualité du composite [13]. Dans ce cas, il est nécessaire de protéger les inclusions en y ajoutant une couche protectrice.

Les inclusions peuvent être anisotropes, c'est-à-dire que leurs propriétés ne sont pas identiques dans toutes les directions (exemple : fibre de carbone). Selon le procédé de fabrication, cela peut rendre le composite anisotrope lui aussi (voir Figure 7 et Figure 8).

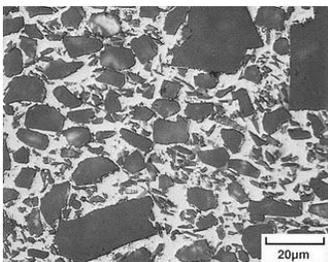


Figure 6: Coupe d'un composite isotrope aluminium/particules de SiC [14]

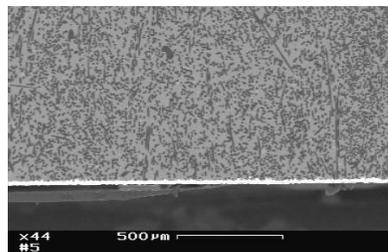


Figure 7: Coupe d'un composite anisotrope aluminium/fibre de carbone dans le plan perpendiculaire aux fibres (Novapack)

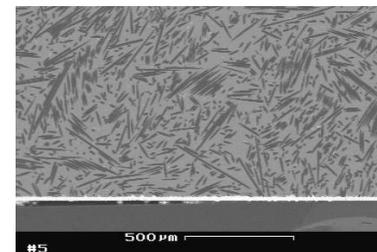


Figure 8: Coupe d'un composite anisotrope aluminium/fibre de carbone dans le plan parallèle aux fibres (Novapack)

Le choix d'un matériau pour réaliser une semelle repose aussi sur sa facilité de mise en forme. En effet, des composites telles que Al/SiC ou cuivre/diamant sont difficilement usinables de par la dureté de leurs inclusions. Ce type de matériau est généralement fabriqué à l'aide de préforme d'inclusions dont la géométrie est proche de la forme « finale » du produit, puis d'une étape d'infiltration du métal fondu (matrice). Cette technique produit des pièces quasi-finies en terme

de géométrie, dites « near net shape », ce qui limite les opérations d'usinage, particulièrement coûteuses, dans le cas de matériaux durs (voir Figure 9). Une autre technique consiste à fritter la matrice autour des inclusions par pressage/chauffage d'un mélange matrice/inclusions dans un moule (métallurgie des poudres). D'autres composites comme les composites à matrice aluminium et inclusions de fibres de carbone peuvent au contraire être usinés intégralement (voir Figure 10).

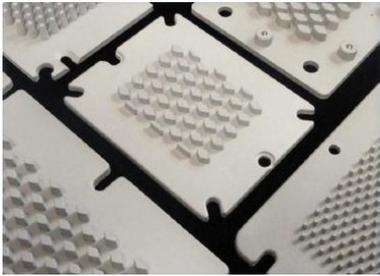
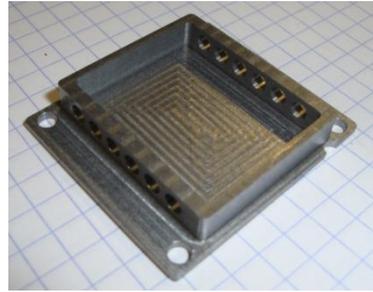
Figure 9: Semelle AlSiC “near net shape”<sup>2</sup>

Figure 10: Boîtier Al/fibre de carbone usiné (Novapack)

Un comparatif de quelques matériaux utilisés pour la réalisation de semelle est présenté dans le Tableau 1. Le tableau ci-dessus montre que le choix d'un matériau pour la fabrication d'une semelle nécessite de faire des compromis entre les différentes propriétés recherchées.

Matériau	Avantage	Inconvénient
Cu	- Peu coûteux - Bonne cond. Thermique (400W/m.K)	- CDT élevé (17ppm/°C) - Lourd (densité : 8,9)
Al	- Peu coûteux - Assez bonne cond. Thermique (240W/m.K) - Léger (densité : 2,7)	- CDT élevé (23,6ppm/°C)
Kovar (Fe-Ni-Co)	- CDT faible (accordé au substrat) (1 à 5ppm/°C) (CDT très dépendant de la température)	- Faible cond. thermique (<20W/m.K) - Assez lourd (densité : environ 8)
Invar (Fe-Ni)		
Al/SiC	- CDT faible (accordé au substrat) (7 à 10ppm/°C) - Assez bonne cond. thermique (~160W/m.K) - Léger (densité : 3)	- Difficile à usiner

<sup>2</sup> <http://www.alsic.com> (08/03/13)

Al/fibres de carbone	- CDT faible (accordé au substrat) (7 à 24ppm/°C) (24ppm/°C dans le plan perpendiculaire aux fibres)	- Assez faible résistance en traction
Cu/fibres de carbone	- Assez bonne cond. thermique (180 à 300W/m.K) - Léger (densité : 2,5 à 6) - Facilement usinable	- Anisotrope
Cu/Mo	- CDT faible (accordé au substrat) (6 à 8ppm/°C)	- Lourd (densité : 10 à 17)
Cu/W	- Assez bonne cond. thermique (160 à 200W/m.K)	- Difficile à usiner

Tableau 1 : Comparatif des matériaux utilisés pour la réalisation de semelle [1, 6, 9, 11]

## 1.2 Substrat

Le substrat a pour but de faire transiter le courant entre les différents composants. Il est constitué de pistes métalliques reposant sur un diélectrique qui va isoler ces pistes entre elles, voire d'une éventuelle semelle. Le substrat idéal possède une bonne rigidité diélectrique ainsi qu'une excellente conductivité thermique afin d'évacuer la chaleur de la puce jusqu'à la semelle (qui l'évacuera à son tour). Le coefficient de dilatation thermique du substrat doit aussi être le plus proche possible de celui de la puce (CDT Si  $\approx$  3 ppm/°C [3]) afin de limiter les contraintes à l'interface substrat/composant (brasure, colle etc...).

Le choix du substrat est fonction de la puissance à dissiper ainsi que de la température d'utilisation (continue ou pic). Pour des applications à faible puissance et faible température, l'utilisation d'un circuit imprimé sera préférée (PCB pour *printed circuit board*, Figure 11 et Figure 12). Ces circuits imprimés sont constitués d'un matériau diélectrique recouvert sur une ou deux faces d'une couche conductrice en cuivre. Ces couches de cuivre seront gravées afin de constituer les pistes conductrices. Les diélectriques utilisés sont souvent des composites ; par exemple le matériau nommé FR4 est constitué d'une résine époxy contenant des fibres de verre en tant qu'inclusions. Ce matériau est peu cher mais est limité par sa température de transition vitreuse (125 °C [15]) relativement faible limitant sa température d'utilisation en continue de ce substrat à 150 °C. De même, sa faible conductivité thermique (0,16 W/m.K [15]) ne lui permet pas de dissiper de fortes puissances.

Pour des puissances plus élevées, les substrats métalliques isolés sont plus efficaces (Figure 13 et Figure 14). Ceux-ci ressemblent au circuit imprimé classique à la différence près que la couche

diélectrique est très fine (100  $\mu\text{m}$ ) et que la face inférieure est constituée d'une plaque métallique (aluminium ou cuivre). Ils restent cependant limités en température de fonctionnement.

Enfin, pour les fortes puissances et températures, les substrats céramiques métallisés sont utilisés. Ceux-ci sont constitués d'un diélectrique céramique recouvert d'une couche de cuivre de chaque côté (Figure 15 et Figure 16). C'est sur ce type de substrat que nous allons nous concentrer dans cette étude.

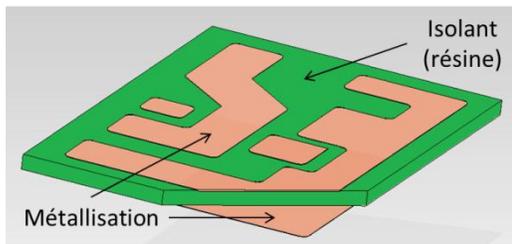


Figure 11: Vue écorchée d'un circuit imprimé

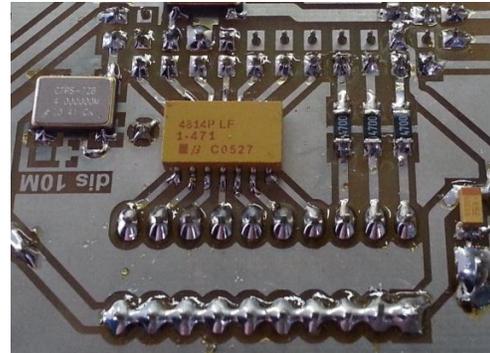


Figure 12: Composants montés sur circuit imprimé

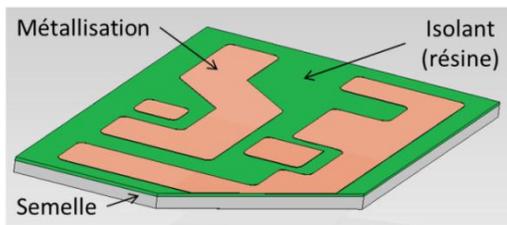


Figure 13: Vue écorchée d'un substrat métallique isolé (SMI)

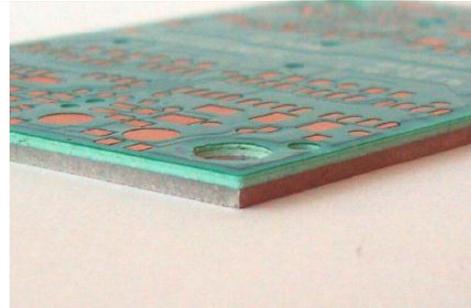


Figure 14: Substrat métallique isolé (SMI)<sup>3</sup>

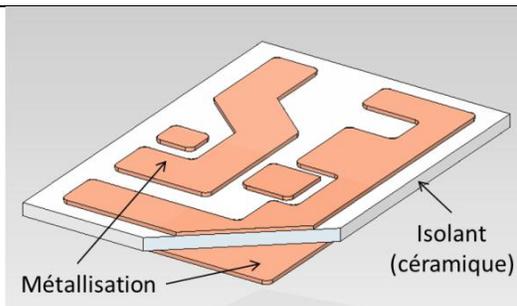


Figure 15: Vue écorchée d'un substrat céramique métallisé



Figure 16: Substrat céramique métallisé

<sup>3</sup> [http://www.ncabgroup.com/wp-content/uploads/2011/09/NCAB\\_Group\\_IMS.pdf](http://www.ncabgroup.com/wp-content/uploads/2011/09/NCAB_Group_IMS.pdf) (10/04/13)

### 1.2.1 Diélectrique

Il est très difficile de trouver un matériau qui concilie à la fois de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. De manière générale, le choix d'un substrat de puissance repose sur un compromis entre chacune de ces propriétés.

Voici une description succincte des principaux diélectriques utilisés aujourd'hui :

-L'**Alumine** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est la céramique la plus commune et la moins coûteuse. C'est un matériau dont les procédés de fabrication et de mise en forme sont bien maîtrisés (procédé Bayer par exemple [16]). L'alumine est disponible avec différents niveaux de pureté (96% ou 99%) qui influent sur ses propriétés (diminution de la rigidité diélectrique proportionnelle à l'augmentation d'impuretés). Ces impuretés sont des additifs participant principalement à améliorer le frittage (mise en forme) de la céramique. En raison de sa conductivité thermique assez faible (environ 30 W/m.K [6]), l'alumine est limitée aux applications faible/moyenne puissance. Il est possible de conserver une résistance thermique raisonnable en choisissant une plaque d'alumine plus fine, mais cela se fait aux dépens de la rigidité diélectrique et de la tenue mécanique.

-Le **nitruure d'aluminium** (AlN) présente une bien meilleure conductivité thermique que l'alumine (environ 180 W/m.K [17]) ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique plus proche de celui des puces de puissance. Cependant, un CDT plus proche de celui des puces de puissance ( $\approx 5$  ppm/°C pour l'AlN et 3 ppm/°C pour le Si), implique aussi un CDT plus éloigné de celui du cuivre ( $\approx 18$  ppm/°C) et donc une résistance au cyclage thermique du substrat moindre. Le coût d'un substrat à base d'AlN est environ 2,5 plus élevé que celui d'un substrat à base d'alumine (source Curamik au 15/02/13). Ces substrats sont utilisés pour les applications forte puissance (ferroviaire, avionique etc).

-L'**oxyde de béryllium** (BeO) présente de très bonnes propriétés, en particulier thermiques (270 W/m.K). Cependant, ce matériau est toxique sous forme de poudre et de vapeur ce qui limite son utilisation.

-Le **nitruure de silicium** ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) possède une bonne conductivité thermique (70 W/m.K) ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique quasi identique à celui des puces de puissance. La résistance en flexion de ce matériau étant très élevée, il est possible de l'utiliser sans ajouter de

semelle, ce qui présente un intérêt du point de vue thermique (limitation du nombre d'interfaces) mais aussi du poids. La ténacité<sup>4</sup> du nitrure de silicium est plus élevée que celle des autres céramiques utilisées pour les substrats de puissance ( $\approx 7 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$  pour  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $< 4 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{AlN}$  [18]) ce qui lui confère une meilleure résistance à la propagation des fissures et donc au cyclage thermique. En revanche, son coût est bien plus élevé que celui des autres substrats, environ 4 fois le coût d'un substrat à base d'alumine (source Curamik au 15/02/13).

Les images ci-dessous montrent la différence visuelle entre les différentes céramiques.



Figure 17: Substrat alumine Curamik

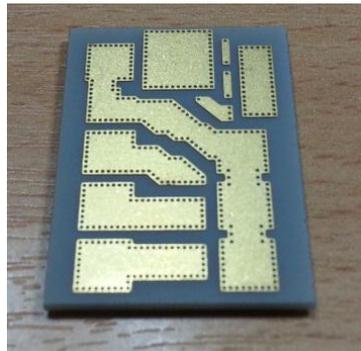


Figure 18: Substrat AlN Curamik



Figure 19: Substrat  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Kyocera

Le tableau ci-dessous (Tableau 2) récapitule les principales propriétés de céramiques utilisées en tant que diélectrique dans les substrats de puissance.

Matériau	CDT* (ppm/°C) 20<T<300°C	Conductivité thermique (W/m.K)	Rigidité diélectrique (KV/mm)	Contrainte max en flexion (MPa)	Coût relatif ref : alumine $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6,8	24	12	317	1
AlN	4,7	150-180	15	360	2,5
BeO	7,0	270	10	250	X
$\text{Si}_3\text{N}_4$	2,5	70	12	932	4

Tableau 2: Principales propriétés des céramiques constituant les substrats de puissance [6, 17]

\*La valeur du CDT global du substrat (céramique plus métallisation) peut varier en fonction des épaisseurs de la métallisation et de la céramique (entre 5 et 60% selon [17]).

Les propriétés présentées dans le tableau ci-dessus montrent que chacun de ces matériaux possède des points forts ainsi que des faiblesses. De manière similaire au choix du matériau constituant la semelle, un compromis sera nécessaire. Le tableau ci-dessous résume les forces et les faibles de ces matériaux.

<sup>4</sup> La ténacité d'un matériau représente sa capacité à résister à la propagation d'une fissure.

Matériau	Points forts	Points faibles
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Peu couteux - Procédé bien maîtrisé	- Conductivité thermique moyenne
AlN	- Très bonne conductivité thermique	- Coût
BeO	- Excellente conductivité thermique	- Toxique (particules/usinage)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	- Bonne conductivité thermique - CDT très proche puce - Excellentes propriétés mécaniques (résistance en flexion et ténacité) - Peut être utilisée sans semelle	- Coût - Procédé de métallisation complexe

Tableau 3: Avantages et inconvénients des céramiques utilisées pour la fabrication de substrats de puissance

### I.2.2 Métallisation

Généralement, ces céramiques sont métallisées avec du cuivre, de l'aluminium, de l'argent ou de l'or. La métallisation est très souvent appliquée des deux côtés de la céramique afin de compenser les contraintes induites par la différence de CDT entre le métal et la céramique. Il existe de nombreuses méthodes pour métalliser la céramique afin de créer les pistes conductrices.

Les métallisations **couche épaisse** ont une épaisseur généralement comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  (voire plus cf [19]). La méthode consiste à sérigraphier une pâte contenant une poudre à la surface de la céramique, puis de la sécher et de faire fritter la poudre qu'elle contient. Selon la nature du matériau contenu dans la pâte, la couche formée peut être conductrice, résistive, capacitive, etc. Généralement, les pâtes contiennent des polymères, des réfractaires, des Cermet (**ceramic-metallic** [20]) ou des métaux [6].

Les métallisations **couche mince** sont souvent réalisées par évaporation ou pulvérisation cathodique. Ces dépôts peuvent être effectués sur la surface entière ou sur surface masquée puis gravés par la suite afin de réaliser de motifs (pistes). Cette méthode permet de réaliser des couches fines (<5  $\mu\text{m}$  [21]) et offre une bonne résolution géométrique. Certains fabricants, comme Vishay, déposent les premières couches par pulvérisation cathodique puis procèdent à une recharge électrolytique afin d'augmenter l'épaisseur de métallisation.

Les dépôts obtenus par couche mince ou couche épaisse ne permettent pas toujours d'obtenir des épaisseurs suffisantes pour supporter les densités de courant requises dans les modules de puissance. Des méthodes pour reporter des couches massives pouvant supporter des courants de plusieurs dizaines d'ampères ont été développées. L'augmentation de l'épaisseur des couches conductrices améliore aussi grandement les performances thermiques de l'assemblage, ceci au détriment de la résistance au cyclage thermique et donc de la fiabilité du substrat [6].

Le procédé le plus répandu est intitulé **DBC (Direct Bonded Copper)**. Il consiste à créer des liaisons chimiques entre la céramique ( $Al_2O_3$  par exemple) et une feuille de cuivre. La feuille de cuivre est chauffée sous  $O_2$  dans le but de créer une couche d'oxyde de cuivre en surface. Il existe un eutectique entre le cuivre et l'oxygène (0,39% O massique) à une température légèrement inférieure à celle de fusion du cuivre (1066 °C contre 1088°C voir Figure 21). La feuille de cuivre recouverte de cet oxyde est appliquée sur l'alumine, puis est portée à 1070 °C. Ceci engendre la fusion du composé Cu-O mais pas celle du cuivre. Des oxydes mixtes, tels qu' $AlCuO_2$  ou le spinelle  $AlCu_2O_4$  sont alors formés à l'interface alumine-cuivre (voir Figure 20). La résistance mécanique d'un tel assemblage est d'environ 50 MPa en cisaillement et 150 MPa en traction [22].

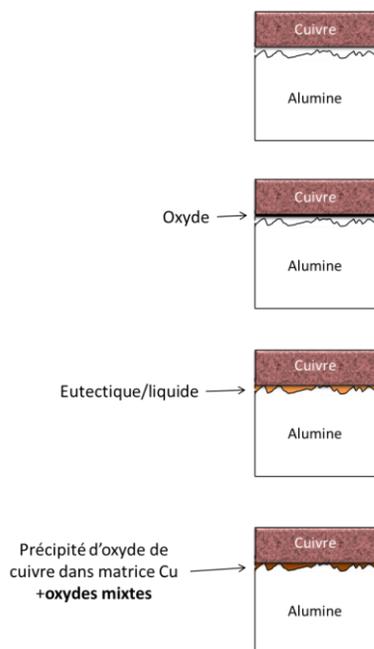


Figure 20 : Procédé DBC [23]

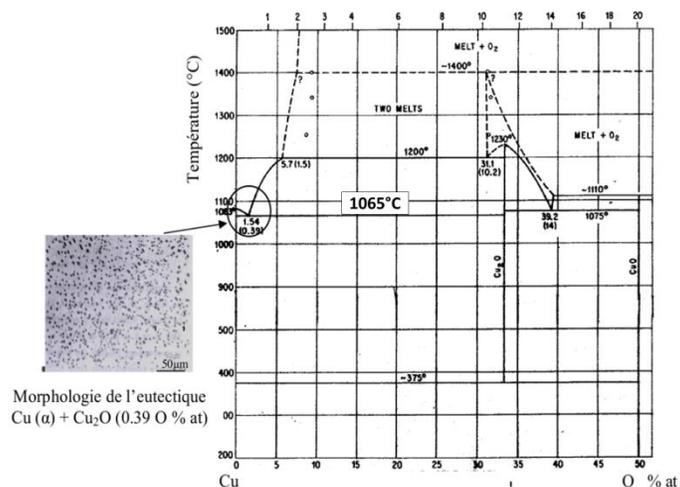
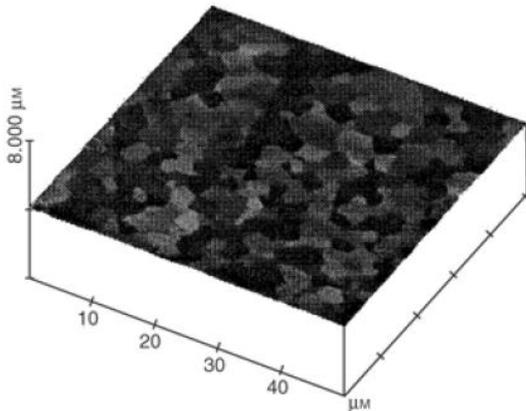
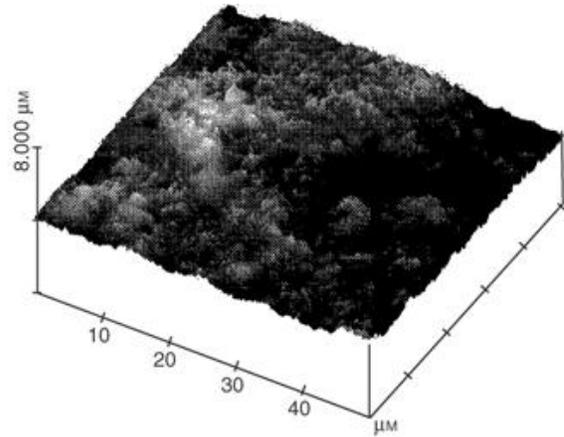


Figure 21 : Diagramme de phase Cu-O d'après [22]

Ce procédé peut être utilisé avec de l'AlN, cependant, une étape d'oxydation préalable du substrat est nécessaire. Cette étape est réalisée sous atmosphère oxydante, à une température supérieure à 1000 °C et engendre la formation d'une fine couche d'alumine (1 à 2 µm) à la surface de l'AlN (voir Figure 22 et Figure 23) [24, 25].



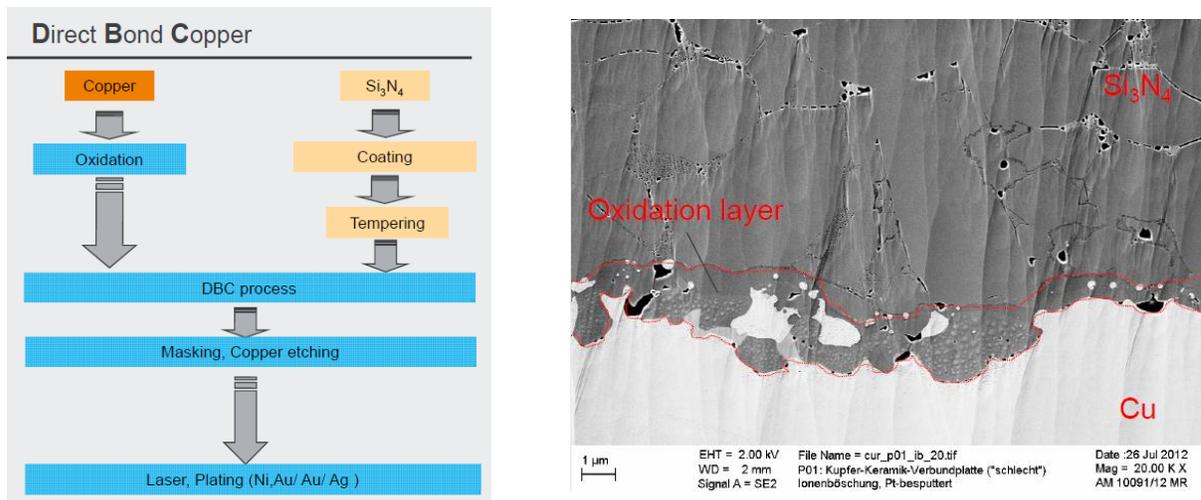
**Figure 22:** Cliché MEB d'un échantillon d'AlN oxydé (3h à 800 °C) [24]  
La faible rugosité indique que l'oxyde est peu présent



**Figure 23:** Cliché AFM montrant la rugosité d'un échantillon d'AlN oxydé (3h à 1200 °C) [24]  
La forte rugosité indique la présence d'oxyde

Cette technique présente un inconvénient pour l'AlN, car l'oxygène ajouté afin de créer la couche d'oxyde va diffuser par les joints de grains et en conséquence réduire la conductivité thermique du matériau [6].

Curamik propose des substrats à base de nitrure de silicium pour lesquels la métallisation est appliquée par la technique DBC. Une fine couche d'une pâte spéciale est appliquée sur le nitrure de silicium. Celle-ci va former une couche de silice (SiO<sub>2</sub>) après traitement thermique à haute température. Le nitrure de silicium ainsi passivé, est alors compatible avec le procédé DBC. L'adhésion entre le cuivre et la céramique se fait alors par le biais de silicate de cuivre (oxydes mixtes cuivre/silicium) (voir Figure 24).

Figure 24: Procédé DBC pour  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [17]

Ce procédé est cependant peu utilisé pour le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), pour lequel la technologie AMB (Active Metal Braze / brasure active) est préférée.

La brasure active (Active Metal Braze : AMB) est la méthode la plus courante pour métalliser le nitrure de silicium. Généralement, les brasures ne mouillent pas suffisamment les céramiques pour obtenir un assemblage de bonne qualité. De ce fait, un élément actif (Ti, Zr, Be) est ajouté à la brasure afin de réagir avec la céramique. Cette réaction forme des composés intermétalliques qui pourront être mouillés de manière satisfaisante par la brasure. Le titane est fréquemment utilisé dans ce but en raison de sa grande réactivité avec l'oxygène, l'azote ainsi que le carbone. Ce type de brasure peut être utilisé sur des matériaux tel que le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le SiC, l'AlN, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par exemple, dans le cas de la métallisation cuivre du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par le biais d'une brasure active Ti-Ag-Cu, il se produit une réaction entre le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le Ti (voir Figure 25). Les produits de cette réaction sont du  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  et du TiN sur lequel peut alors venir mouiller la brasure Ag-Cu (voir Figure 26) [26, 27]. L'alliage de brasure Ag-Cu réagit aussi du côté du cuivre pour former un alliage.

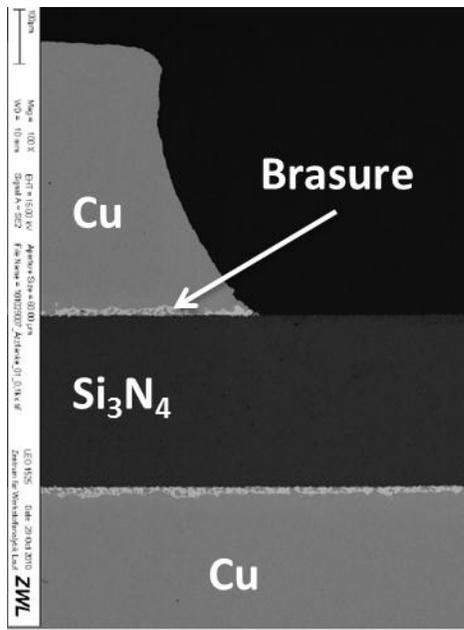


Figure 25: Vue en coupe à faible grossissement d'un substrat  $\text{Si}_3\text{N}_4$  DBC (d'après [18])

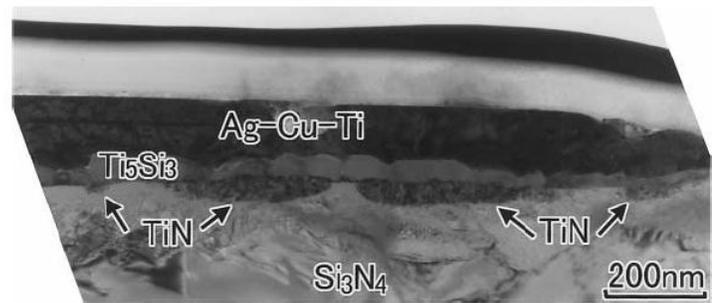


Figure 26: Vue en coupe à fort grossissement (TEM) de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /brasure [27]

### I.2.3 Résistance au cyclage thermique

La résistance au cyclage thermique d'un substrat représente sa capacité à résister à des variations de température. Les températures mini et maxi ainsi que les rampes utilisées pour les tests de cyclage thermique dépendent de l'application visée. Ainsi, la gamme de cyclage pour l'aéronautique s'étendra de  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  (pire configuration de stockage avant décollage) à  $+200\text{ }^\circ\text{C}$  (température environnante de l'électronique en vol) alors que pour le forage pétrolier, les cycles seront plus amples ( $-40/+240\text{ }^\circ\text{C}$ ) avec des paliers plus longs (20 h à  $T_{\text{max}}$  contre 1 h). La différence de CDT entre la céramique et la métallisation (généralement cuivre) va engendrer des contraintes pouvant aboutir à la défaillance du substrat. Ces contraintes seront d'autant plus élevées que la céramique aura un coefficient de dilatation faible, que l'épaisseur de cuivre sera importante et que l'épaisseur de céramique sera faible. Ci-dessous, l'exemple de deux substrats DBC dont les dimensions sont différentes. Le premier est une alumine de  $640\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur recouverte de  $300\text{ }\mu\text{m}$  de cuivre et le deuxième, une alumine d' $1\text{ mm}$  d'épaisseur recouverte de  $127\text{ }\mu\text{m}$  de cuivre. Après 100 cycles « lents » ( $-40/+225\text{ }^\circ\text{C}$ , 1h à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 20h à  $225\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  de rampe) représentant 2400h de cyclage (dont 2000h passée à  $225\text{ }^\circ\text{C}$ ), le premier substrat n'est plus fonctionnel alors que le deuxième est intact (voir Figure 27 et Figure 28). On remarquera tout de même que la taille des pads est plus importante pour le substrat qui a n'a pas résisté au cyclage, ce qui a pu contribuer à la défaillance du substrat. Un substrat avec un ratio

cuivre/céramique faible aura une meilleure résistance en cyclage thermique qu'un substrat un ratio cuivre/céramique élevé. Concernant les performances thermiques et électriques, l'effet est inversé.

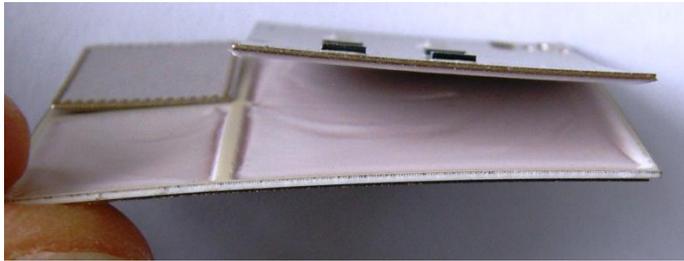


Figure 27: Substrat défaillant (0,64 mm alumine/300  $\mu\text{m}$  cuivre)

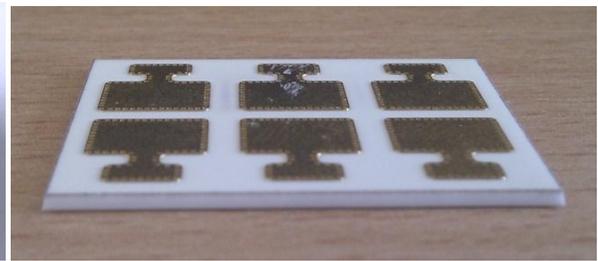


Figure 28: Substrat (alumine 1 mm/127  $\mu\text{m}$  cuivre)

Dans le cas du substrat visible Figure 27, l'alumine se fissure (cassure conchoïdale/phénomène de fatigue) sous l'effet de contraintes thermomécaniques liées à la différence de CDT (Figure 27 et Figure 29). Les bords de métallisation sont les zones où les concentrations de contraintes sont les plus élevées et par conséquent les zones où les fissures se forment. Afin de limiter ceci, il est possible d'ajouter des « dimples » en périphérie de la métallisation, qui vont agir comme une diminution locale de l'épaisseur de métallisation et donc des contraintes. L'ajout de « dimples » permet alors d'augmenter la durée de vie du substrat en cyclage (Figure 30). On remarquera que malgré la présence de « dimples » (Figure 27), le substrat n'a pas résisté au cyclage en raison d'un ratio cuivre/céramique trop élevé.

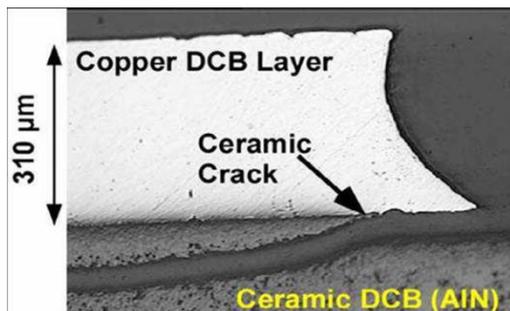


Figure 29: Fissure dans la céramique [9]

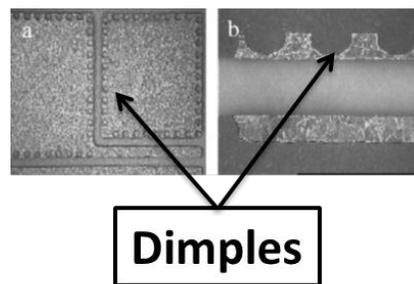


Figure 30: Dimples [9]

La défaillance d'un substrat intervient au niveau de la zone la plus faible mécaniquement. Celle-ci pouvant être la céramique, ou l'interface céramique cuivre (Figure 27, Figure 29 et Figure 31). Le mode de défaillance va donc dépendre de la céramique utilisée, du procédé de métallisation et donc obligatoirement du fabricant. Ainsi, il est possible d'observer des ruptures par cassure conchoïdale comme par délamination (rupture interface cuivre/céramique) sur divers substrats (Figure 31, Figure 32 et Figure 33).



Figure 31: Cassure conchoïdale de l'alumine [18]

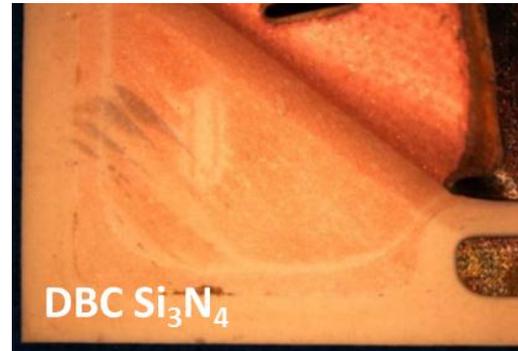
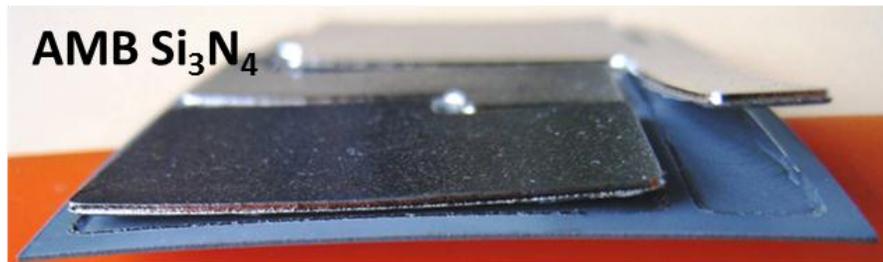
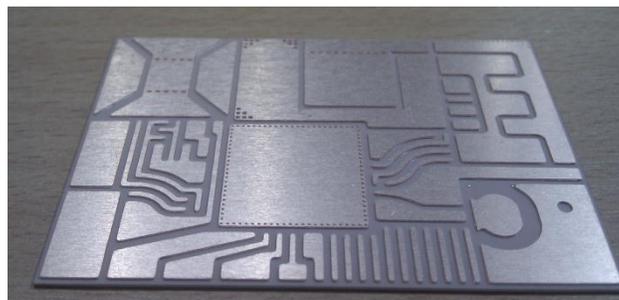


Figure 32: Délamination du cuivre sur nitrure de silicium [18]

Figure 33:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  AMB de Kyocera présentant une casse conchoïdale après cyclage thermique

Concernant le choix des matériaux et le dimensionnement du substrat, un compromis devra être trouvé entre la résistance au cyclage du substrat, sa capacité à dissiper la chaleur ainsi que le courant maximum qu'il sera capable de supporter.

Nous avons réalisé des essais de cyclage thermique relativement extrêmes sur les différents substrats proposés par le fabricant Curamik. Le but de ces essais est de discriminer les différents types de technologie entre elles du point de vue de la résistance au cyclage thermique. Les essais ont été réalisés au Schlumberger Riboud Product Center. Les cycles utilisés sont : 15 min à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 15 min à  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , avec une pente de  $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le motif de test des substrats est celui de Curamik (Figure 34).

Figure 34: Substrat de test Curamik, 59x42 mm (ici  $\text{Si}_3\text{N}_4$  DBC)

Les substrats sont considérés défectueux lorsqu'une ou plusieurs délaminations apparaissent.

Diélectrique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>			
Epaisseur diélectrique	1mm	1mm	0,32 mm			
Attache	DBC	DBC	DBC		AMB	
Epaisseur de cuivre	127µm	127µm	127µm	200µm	127µm	200µm
Nombre de substrats défailants après 125 cycles	0/3	3/3	0/3	0/3	0/3	0/3
Nombre de substrats défailants après 250 cycles	3/3	3/3	0/3	1/3	0/3	0/3

Tableau 4: Résultats des essais de vieillissement des substrats

Ces essais montrent que les substrats Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont plus résistants au cyclage. On note aussi une meilleure résistance des substrats Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dont l'attache cuivre/céramique est réalisée par AMB. Concernant la résistance au cyclage « rapide » pour les substrats Curamik, on peut donc émettre le classement suivant : AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> DBC et le plus résistant Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> AMB. Néanmoins, les besoins de la présente étude en terme de résistance au cyclage ainsi qu'en terme de performances thermiques/électriques ne nécessitent pas l'utilisation de substrat à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui sont coûteux. Les performances du substrat à base d'alumine (1 mm d'alumine et 127 µm de cuivre) présentées Figure 28 sont amplement suffisantes et ceux-ci permettront de réaliser des tests de cyclage d'assemblage puces/substrat réalisé par frittage d'argent avec le cycle (-40/+225 °C, 1h à -40 °C, 20h à 225 °C, 3 °C/min de rampe) sans que le substrat soit à l'origine de défaillances.

### 1.3 Boîtier

Le boîtier a pour but de protéger les composants et le substrat de l'environnement extérieur. Les boîtiers permettent aussi de relier électriquement l'intérieur du boîtier à l'extérieur via des terminaux. Ils se présentent sous diverses formes et peuvent être composés de différents matériaux selon l'application visée. Pour des applications de faible puissance et faible température, pour laquelle la chaleur à dissiper est faible, un boîtier plastique surmoulé sera utilisé. Dans ce cas ; l'assemblage puce/substrat/semelle est englobé dans le plastique constituant le boîtier. A noter qu'il existe des plastiques pouvant résister à des températures de plus de 200 °C. Parmi ces plastiques on peut citer le polyétheréthercétone (PEEK pour

PolyEtherEtherKetone en anglais) ainsi que les polymères à cristaux liquides (LCP pour Liquid Crystal Polymer).

Dans certains cas, lorsque sa résistance mécanique est suffisante, le substrat pourra lui-même jouer le rôle du fond de boîtier, c'est-à-dire de semelle (exemple substrat HTCC/LTCC ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Dans ce cas, un cadre métallique (ring) y est brasé pour former les « murs » du boîtier, puis le capot y est assemblé. Le matériau le plus souvent rencontré est le kovar en raison de son CDT proche de celui du substrat (Figure 35 et Figure 36).

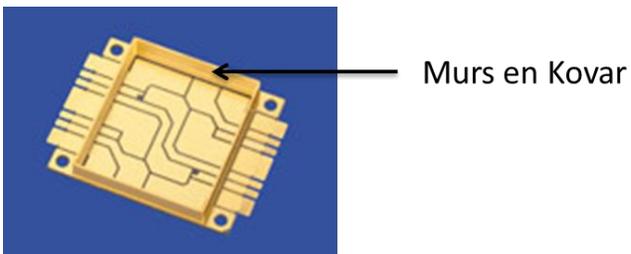


Figure 35: Boîtier à base de nitrure de silicium Kyocera<sup>5</sup>

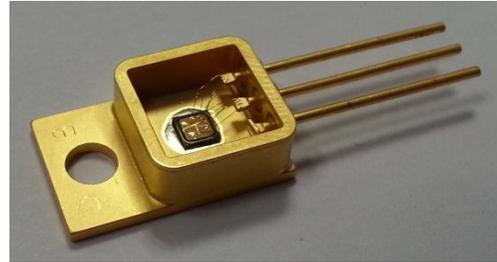


Figure 36: Boîtier TO Kyocera, cadre Kovar brasé sur semelle cuivre avec substrat BeO

Dans d'autre cas, le boîtier est usiné en un seul bloc comprenant la semelle ainsi que les murs. Le capot y est ensuite brasé ou soudé ou fermé à la molette (Figure 37, Figure 38).

D'une manière générale, le choix du matériau formant le cadre (ring) est assez similaire à celui de la semelle, même si d'un point de vue thermique, son importance est moindre. Il doit en revanche être compatible au niveau CDT avec les connecteurs qui y sont assemblés. Le matériau constituant le capot doit être compatible avec la méthode de fermeture envisagée.

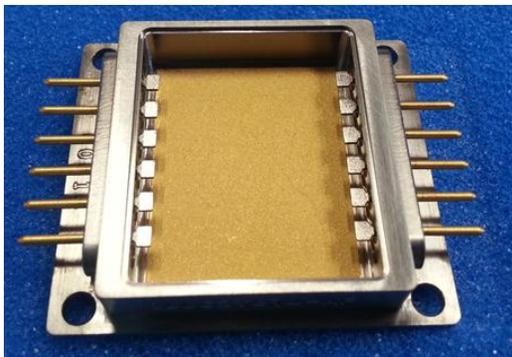


Figure 37: Boîtier titane pour MCM

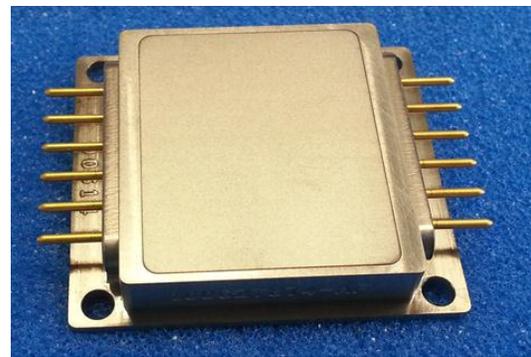


Figure 38: Boîtier titane avec capot pour MCM

<sup>5</sup> <http://global.Kyocera™.com/prdct/semicon/power/index.html> (07/03/13)

Pour certaines applications, notamment dans le domaine de la prospection pétrolière, le boîtier doit être amagnétique afin de ne pas perturber les mesures de champ magnétique. Le titane, amagnétique, sera alors utilisé (Figure 38).

## 1.4 Interconnexion

### 1.4.1 Attache puce/substrat et substrat/boîtier

Il existe de nombreuses techniques permettant d'assembler les différents éléments du module. Les méthodes d'attache sont choisies en fonction de leurs différentes propriétés (thermique/mécanique/électrique), mais aussi de la température à laquelle le procédé d'assemblage doit être réalisé. Selon l'application visée, une grande importance sera attachée à la température à laquelle cette attache pourra être utilisée, ainsi qu'à sa cinétique de dégradation. La technique la plus utilisée pour les applications de puissance est la brasure. Généralement, les brasures contiennent du plomb, cependant la directive RoHS vise à en limiter l'utilisation. Ainsi de nouveaux alliages de brasures ne contenant pas de plomb ont vu le jour (Sn-Ag-Cu, Au-Sn ou encore Au-Ge).

Le principe de la brasure est de déposer (préforme, pâte) un alliage dont le point de fusion est suffisamment bas pour ne pas endommager les composants, mais suffisamment élevé par rapport à la température d'utilisation du module. Cet alliage est généralement chauffé sous vide ou en atmosphère neutre afin d'éviter son oxydation. Lorsque l'alliage fond, il va mouiller les surfaces à assembler, puis diffuser pour former un alliage et/ou réagir avec les matériaux à assembler (formation d'intermétalliques, voir Figure 39). Il est évident qu'une grande attention doit être accordée à la compatibilité métallurgique des différents matériaux du système, c'est-à-dire au choix de l'alliage de brasure ainsi que des métaux constituant les composants/substrats.

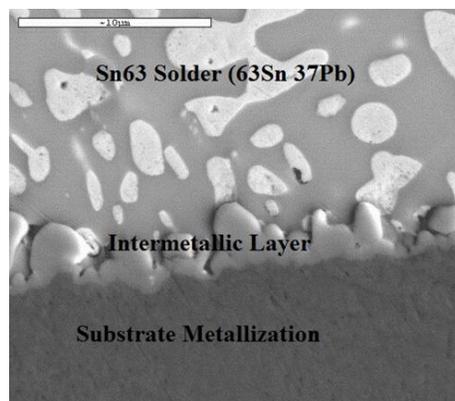


Figure 39 : Interface entre la brasure et le substrat [28]

Le tableau ci-dessous (Table 1) présente les principales propriétés de quelques alliages de brasure.

Alliage	Point de fusion (°C)	CDT (ppm/°C)	Cond. thermique (W/m.K)	Résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ )	Module d'Young (GPa)
<b>A base de plomb</b>					
63Sn/37Pb	183	24	51	14,5	18-25
95Pb/5Sn	308-312	28	32	X	7
95,5Pb/2,5Ag/2Sn	300	30	23	28,6	14
<b>Sans plomb</b>					
95,5Sn/4Ag/0,5Cu	216	23	55	10-15	40-53
96,5Sn/3,5Ag	221	30	64	12,7	$\approx 50$
88Au/12Ge	356	13	44	X	73
97Au/3Si	370	X	X	X	X
80Au/20Sn	280	16	57	16,4	68
58Bi/42Sn	138	15	19	38	42
52In/48Sn	120	20	34	10-15	X

Table 1: Propriétés de quelques alliages de brasure [1, 6, 9, 29]

L'alliage de brasure idéal formerait un joint dont les conductivités électrique et thermique sont élevées afin de limiter les pertes et d'évacuer rapidement la chaleur dissipée par la puce vers le substrat. Il présenterait un faible CDT pour s'accorder avec le substrat et le composant. Néanmoins, un faible module d'Young permettrait d'absorber les contraintes liées à un désaccord de CDT. Finalement, le matériau serait intrinsèquement résistant à la fatigue. Lors de cyclage thermique, la différence de coefficient de dilatation entre les deux éléments assemblés par la brasure, y créer des contraintes. L'application de ces contraintes de manière cyclique entraîne une fatigue du matériau constituant la brasure. La fatigue se caractérise par une rupture du matériau pour des contraintes inférieures à sa limite d'élasticité, après un certain nombre de cycle charge/décharge (ici chauffage/refroidissement) (Figure 40). Pour les hautes températures, un phénomène de fluage peut s'y ajouter. Il se caractérise par une déformation irréversible de la structure sous un chargement constant, similaire à un écoulement. Le fluage dépend du temps, de la contrainte, de la température ainsi que du matériau. Ce phénomène intervient généralement

pour des températures supérieures à environ  $0,5T_f$ , où  $T_f$  représente la température de fusion du matériau. Cette température ( $0,5T_f$ ) est appelée température homologue et représente la limite en température à partir de laquelle l'activation thermique commence à influencer de manière notable le comportement mécanique du matériau. Ainsi, plus un alliage de brasure est utilisé près de son point de fusion, plus il sera susceptible d'être soumis à des phénomènes de fluage.

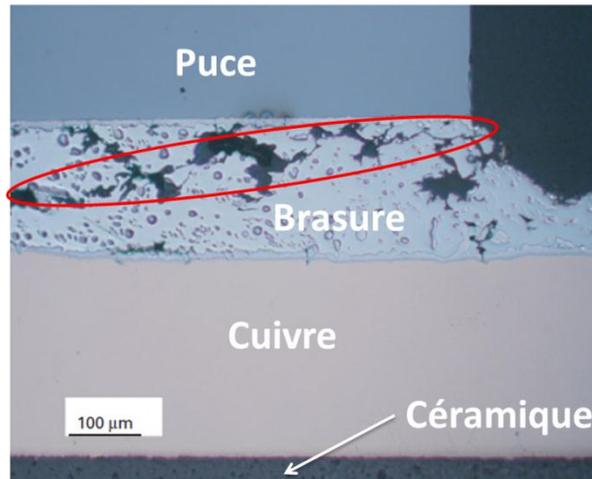


Figure 40 : Fissure dans un joint de brasure [1]

Le tableau ci-dessous (Table 2) présente les avantages et inconvénients des alliages de brasure les plus communs.

Alliage	Avantages	Inconvénients
<b>A base de plomb</b>		
95Pb/5Sn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible coût</li> <li>- Bonne résistance au fluage</li> <li>- Absorbe bien les contraintes mécaniques dues à la différence de CDT entre les pièces assemblées</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Contient du plomb</li> </ul>
63Sn/37Pb	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible cout</li> <li>- Bonne conductivité thermique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Absorbe assez peu les contraintes mécaniques dues à la différence de CDT entre les pièces assemblées</li> <li>- Contient du plomb</li> <li>- Température de fusion basse</li> </ul>

Sans plomb		
95,5Sn/4Ag/0,5Cu	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne conductivité thermique</li> <li>- Bonne résistance au fluage</li> <li>- Bonne résistance à la fatigue</li> <li>- Bonne résistance en traction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cout élevé</li> <li>- Température de fusion basse</li> </ul>
96,5Sn/3,5Ag	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très bonne conductivité thermique</li> <li>- Bonne résistance au fluage</li> <li>- Bonne résistance à la fatigue</li> <li>- Bonne résistance en traction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé</li> </ul>
80Au/20Sn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très bonne conductivité thermique</li> <li>- Faible CDT</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Absorbe très peu les contraintes mécaniques dues à la différence de CDT entre les pièces assemblées</li> <li>- Coût élevé</li> </ul>

Table 2: Avantages et inconvénients des principaux alliages de brasure

Pour les applications hautes températures, des techniques alternatives à la brasure ont vu le jour. La brasure en phase liquide transitoire (TLPB pour Transient Liquid Phase Bonding en anglais [30]) ainsi que les techniques à base de frittage de poudre d'argent semblent prometteuses (cette dernière sera décrite plus en détail dans le chapitre suivant).

### 1.4.2 Câblage

La connexion électrique entre les connecteurs du boîtier, le substrat et les puces se fait généralement en câblage filaire (wire bonding en anglais). Ces fils sont principalement à base d'aluminium ou d'or (voir Figure 41 et Figure 42). Cependant, pour des raisons de performances et de coût, l'utilisation de fils en cuivre se développe. Il existe aussi des fils en cuivre avec une couche externe (enrobage) d'aluminium qui permet leur utilisation avec un équipement standard (CucorAl de chez Heraeus par exemple). L'adhésion du fil sur le substrat est liée à la diffusion du matériau du fil dans le métal de finition du substrat et vice-versa (inter-diffusion). Cette diffusion est provoquée par un apport d'énergie au moment de la mise en contact du fil et du substrat (énergie ultrasonore et/ou température). À l'issue de cette inter-diffusion, des composés intermétalliques peuvent être formés. Comme pour le procédé de brasure, la compatibilité des

différents matériaux devra être prise en compte. Ce point sera expliqué plus en détails au chapitre suivant.

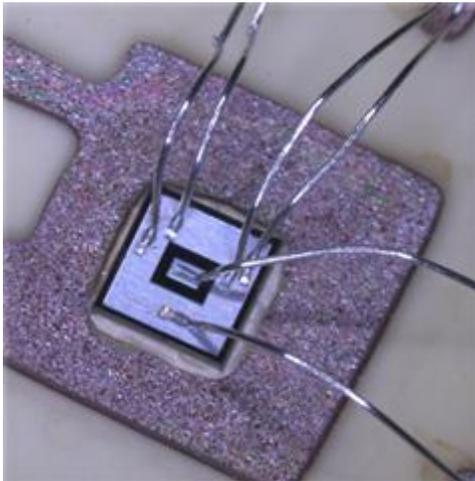


Figure 41: Fil aluminium sur JFET

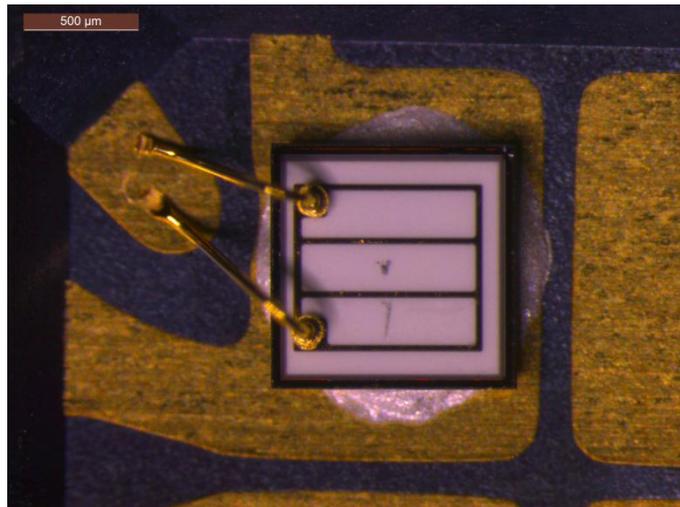


Figure 42: Fil or sur LED (d'après Novapack)

### I.4.3 Encapsulant

Lorsque le boîtier n'est pas hermétique, l'utilisation d'un encapsulant est nécessaire pour protéger composants et fils (câblage) de l'environnement extérieur (humidité, gaz etc...). L'encapsulant peut aussi améliorer la tenue en tension du module en apportant une isolation diélectrique supplémentaire entre les pistes conductrices (tension de claquage de l'encapsulant supérieure à celle de l'air). Certains encapsulants se présentent sous forme de gels (en silicone par exemple, voir Figure 43), d'autres sont solides (acryliques ou epoxy) ou encore sous forme de couches minces (parlyène) [6]. Pour les environnements sévères, les boîtiers hermétiques sont préférés et ne nécessitent pas d'encapsulant, ce qui est notre cas.



Figure 43: Composants brasés et câblés sur substrat avec encapsulant (gel silicone)

#### I.4.4 Conclusion

Le choix des constituants d'un module de puissance dépend de la puissance à faire transiter ainsi que du profil de mission. Pour un module soumis à des gradients de température élevés ainsi qu'à des sollicitations mécaniques (chocs, vibrations), ce choix sera d'autant plus crucial. Pour le boîtier et surtout la semelle d'un tel module, on écartera les matériaux à fort coefficient de dilatation qui engendreront trop de contraintes lors des variations de température.

Pour évacuer au mieux la chaleur dissipée par les composants du module, les matériaux très bons conducteurs thermiques seront favorisés. Au final les composites Al/fibres de carbone, Al/SiC, Cu-Mo ou encore Cu-W seront très performants. Afin de coupler les performances thermiques de certains matériaux et la faible densité d'autres, il arrive qu'un matériau performant thermiquement (Cu-Mo) mais lourd soit utilisée comme semelle ou insert d'un boîtier constitué d'un matériau léger mais assez peu conducteur thermique (Ti). L'utilisation de ce type de matériau reste cependant réservée aux applications pour lesquelles le coût n'est pas un facteur déterminant. Dans les autres cas, des matériaux plus classiques du type Kovar ou alliage à base de cuivre seront utilisés.

Concernant les substrats, la céramique doit bien conduire la chaleur ce qui limite le choix au nitrure d'aluminium et au nitrure de silicium. Pour des applications « extrêmes », le nitrure de silicium semble toutefois plus robuste (au détriment des performances thermiques comparé à l'AlN). Dans le but de conserver une bonne fiabilité, l'épaisseur de cuivre devra être la plus faible possible sans toutefois nuire au passage du courant (environ 200  $\mu\text{m}$ ). A noter qu'un élargissement des pistes peut compenser la réduction de leur épaisseur.

La fiabilité des fils en or et en aluminium utilisés pour le câblage est bonne, à condition de les utiliser sur des finitions adaptées. Le cas échéant, des phénomènes métallurgiques pourront dégrader la qualité de l'attache. De nouvelles technologies, comme les assemblages 3D ou les micro-poteaux de cuivre permettent d'éviter l'utilisation de ces fils [19].

Du point de vue de l'attache des composants, seules les brasures à haut point de fusion pourront être utilisées. Actuellement, les brasures HMP (High Melting Point solder) à base de plomb sont les plus utilisées, mais vont être progressivement remplacées par d'autres technologies sans plomb. Il est clair qu'industriellement, l'élimination du plomb des modules va entraîner des changements importants concernant les procédés de fabrication et que cette transition va prendre un certain temps. Parmi les technologies susceptibles de remplacer la brasure au plomb se

trouvent des alliages de brasures à base d'or (Au-Sn par exemple), meilleures thermiquement, mais aussi bien plus rigides. Cette transition permet à des techniques alternatives à la brasure de voir le jour. Le report par frittage d'argent en fait partie et semble particulièrement prometteur. Cette technique permet de créer un joint d'attache à très haut point de fusion pour une température de procédé raisonnable, contrairement à une brasure où la température du procédé est celle de fusion de l'alliage. Néanmoins, comme pour les brasures, la compatibilité métallurgique du matériau d'attache et des finitions substrat/composant ainsi que substrat/boîtier devra être considérée.

Dans le prochain chapitre, les différentes méthodes pour réaliser les finitions et les incompatibilités métallurgiques pouvant être rencontrées avec ces dernières (brasures/câblage filaire) seront détaillées. La technologie de report par frittage d'argent sera introduite et le phénomène physico-chimique du frittage sera expliqué.

## Chapitre II. Compatibilité métallurgique et principe du frittage

### II.1 Finitions

#### II.1.1 Généralités

Certains matériaux, de par leurs propriétés, ne sont pas compatibles avec certains procédés (brasure, câblage filaire..). Parfois, il arrive aussi que deux matériaux assemblés ne présentent pas une fiabilité suffisante en raison de la formation de composés mixtes induisant des propriétés ou phénomènes indésirables. Afin d'y remédier, il est alors nécessaire d'ajouter, à la surface de ces matériaux, une ou plusieurs couches métalliques (finitions) qui seront compatibles avec le procédé d'assemblage et offrant des interfaces stables. Les principales interfaces ainsi que les finitions possibles et leurs épaisseurs typiques sont présentées Figure 44.

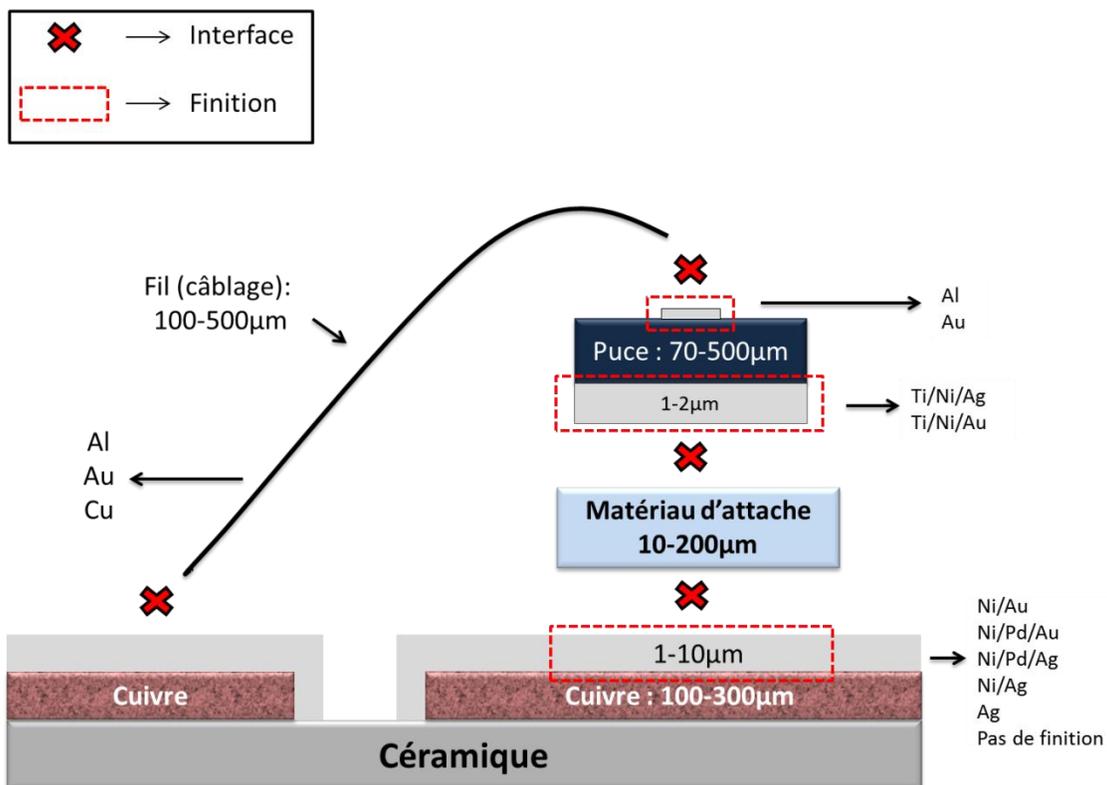


Figure 44: Interfaces à assembler et principales finitions possibles

Par exemple, la brasure est la méthode d'assemblage la plus utilisée en électronique de puissance. Or durant le procédé de brasure, l'alliage à l'état liquide peut dissoudre une quantité importante de métal et même dans des cas extrêmes, une électrode entière. Selon leur nature, la cinétique de dissolution des métaux est différente. La cinétique de dissolution du nickel dans une brasure

liquide, est par exemple, beaucoup plus lente que celle du cuivre ou même de l'argent (Figure 45). Par conséquent, une couche de nickel est généralement déposée par-dessus les électrodes des composants ou la métallisation des substrats/circuits imprimés (Figure 46). Dans ce cas, le nickel empêche aussi le métal sous-jacent de diffuser vers la brasure, ce qui évite certains problèmes métallurgiques. Le nickel joue alors le rôle de barrière de diffusion. Ce matériau est résistant à la corrosion, cependant une fine couche d'oxyde peut se former à sa surface, réduisant sa capacité à être mouillée par une brasure ou encore wire bondé. Afin d'éviter l'apparition de ce phénomène, il est courant de protéger le nickel avec une fine couche d'or (Figure 47). L'or est parfaitement mouillé par les brasures et s'y dissout très rapidement. L'alliage de brasure peut alors diffuser et/ou réagir avec le nickel provoquant une adhésion.

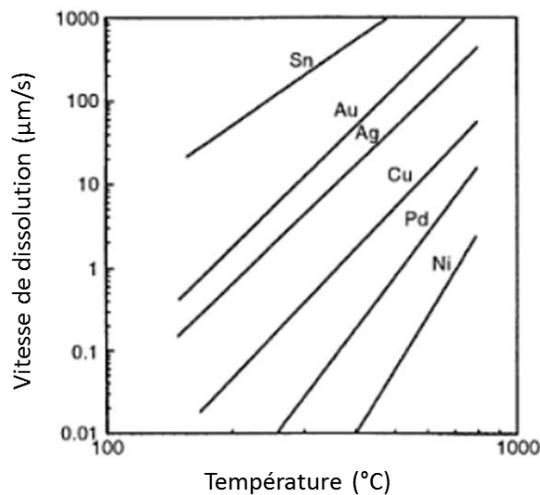


Figure 45: Vitesse de dissolution de différents métaux dans une brasure Sn-Pb [31]

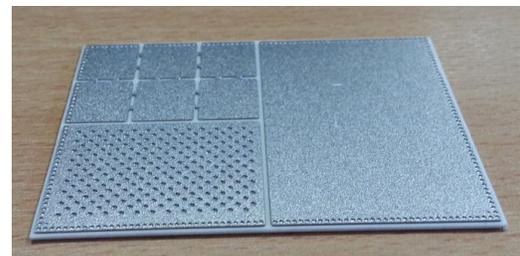


Figure 46: Substrat de puissance nickelé



Figure 47: Substrat de puissance nickelé doré (flash Au)

Les techniques de dépôt utilisées pour métalliser une puce ou un substrat sont différentes. Initialement, les puces se présentent sous forme de wafer (disque de plusieurs cm de diamètre combinant plusieurs dizaines ou centaines de puces) et les substrats sous forme de mastercard (plaque regroupant plusieurs substrats). Pour des raisons de productivité, les substrats comme les puces sont métallisés lorsqu'ils sont sous forme de wafer et de mastercard, ce qui permet de traiter un maximum de pièce. Dans le cas des puces, toute la face arrière est à métalliser alors que dans le cas des substrats, la métallisation n'est nécessaire que sur la partie cuivre (et proscrite sur la céramique pour conserver son caractère isolant). De plus, dans le cas des puces, il est nécessaire d'utiliser une technique de dépôt qui permet de faire adhérer des couches métalliques

sur un support non métallique (Si ou SiC par exemple). Ainsi, il sera nécessaire d'utiliser un procédé différent selon le type de pièce à métalliser. L'épaisseur des dépôts réalisés est un paramètre important, puisque qu'il peut parfois être à l'origine d'instabilité, que ce soit au niveau de la brasure ou du fil de câblage.

### II.1.2 Techniques de dépôt

Il existe de nombreuses techniques de dépôt qui présentent chacune des spécificités. Ceci concerne notamment l'épaisseur qu'il est possible de déposer, la composition, la structure du dépôt ainsi que la difficulté de réalisation du dépôt. Les différentes techniques utilisées dans le domaine de l'électronique sont détaillées ci-dessous.

### II.1.3 Dépôt par voie humide

Les dépôts par voie humide nécessitent l'immersion de la pièce à traiter dans un bain contenant le matériau à déposer. Ceux utilisés dans le domaine de l'électronique sont : dépôt électrolytique (electroplating), par déplacement (immersion), par réduction chimique (electroless). Ces trois techniques reposent sur des réactions d'oxydo-réduction. En revanche le mode d'approvisionnement des électrons est différent (Figure 48).

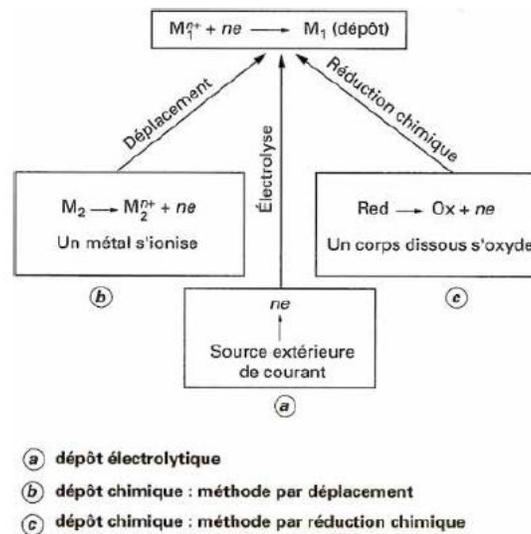


Figure 48: Mode d'approvisionnement en électrons [32]

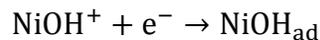
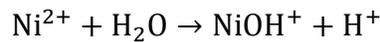
Ces différentes techniques sont détaillées ci-dessous :

### II.1.3.1 Electrolytique (*galvanoplastie*)

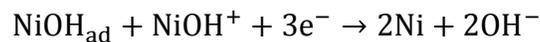
Ce procédé est basé sur le principe de l'électrolyse. Les ions métalliques nécessaires sont issus de la dissolution d'un sel du métal à déposer. La source d'électrons est un générateur de courant. La réaction qui se produit est :



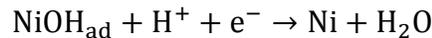
Prenons l'exemple d'un dépôt de nickel électrolytique avec l'un des bains les plus utilisés, le bain de Watts. L'apport en ion nickel s'effectue essentiellement via du sulfate de nickel de formule  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (solubilité élevée dans l'eau) [33]. Ce dépôt s'effectue à pH acide (entre 2 et 5), à des températures comprises entre 50 et 75°C et des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm<sup>2</sup> [33]. Le dépôt de nickel est lié à la formation d'un hydroxyde de nickel, adsorbé ( $NiOH_{ad}$ ) à la cathode selon les réactions suivantes :



Le nickel métallique se forme par la suite selon deux mécanismes :



ou



La réaction globale s'écrit alors :



Les épaisseurs déposées via ce type de procédé, peuvent varier de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de microns. Cependant, ce procédé requiert un contrôle très strict des paramètres de dépôt (température, pH, courant, etc...). En effet, du type de bains utilisé, ainsi que des paramètres de dépôt, vont dépendre la qualité du dépôt ainsi que sa structure (exemple Figure 49). Il est important de considérer que les zones à métalliser doivent être conductrices et électriquement reliées au générateur (ce qui peut poser problème pour certaines pièces, par exemple pour un substrat comprenant de nombreuses pistes indépendantes). De plus, le dépôt sera dépendant de la distribution du courant dans les pièces et donc de leurs géométries. Cette technique est généralement utilisée pour déposer des couches épaisses (quelques microns), de nickel, d'or ou d'argent. Typiquement, les dépôts d'or épais particulièrement adaptés aux fils d'or utilisés pour le câblage, sont déposés via cette technique.

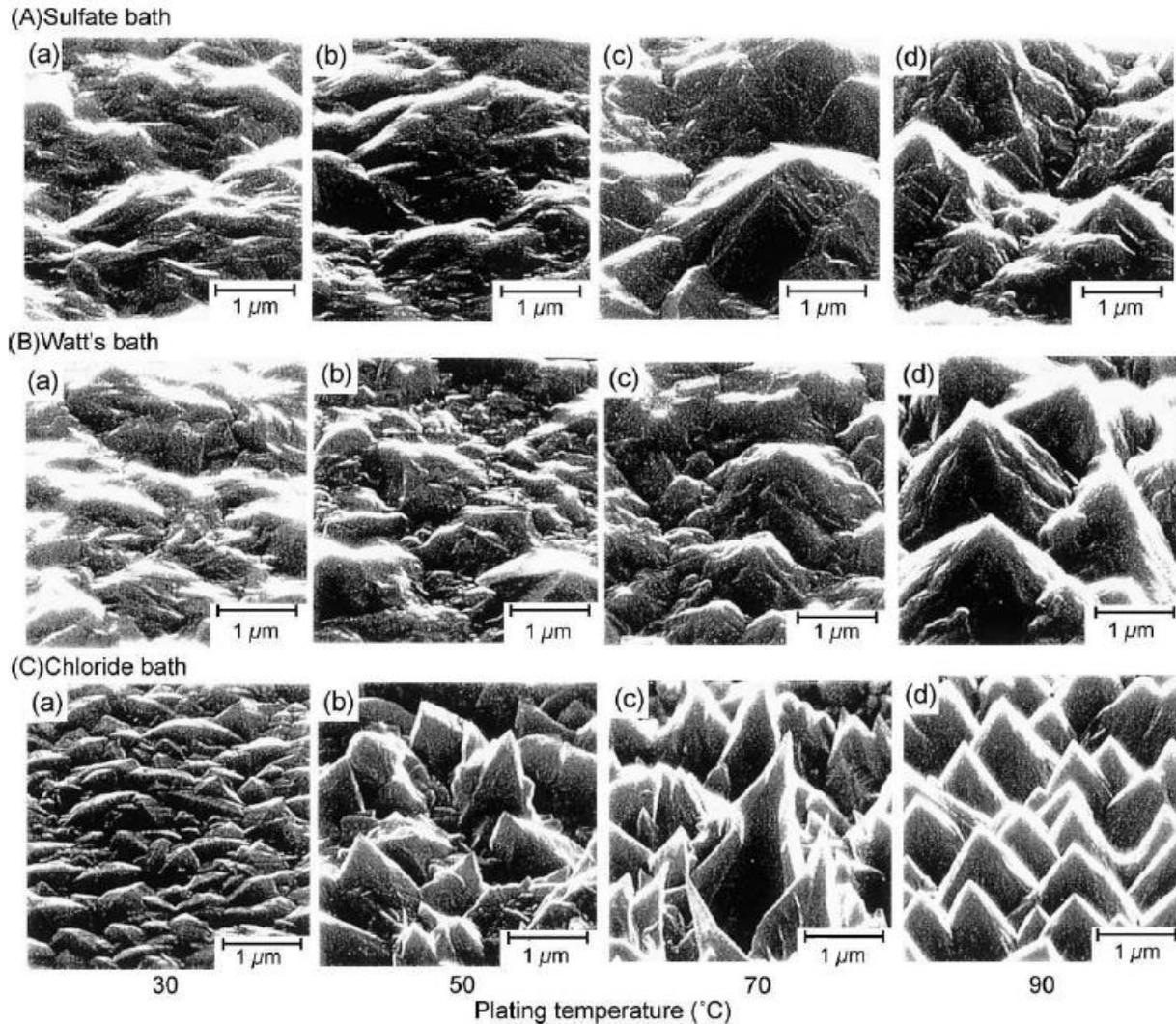


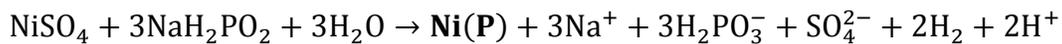
Figure 49: Morphologie de surface d'un dépôt de Nickel électrolytique pour différents bains et différentes températures [34]

### II.1.3.2 Déplacement

Lorsqu'un métal  $M_2$  est immergé dans une solution contenant des ions  $M_1^{n+}$ , où  $M_1$  est plus noble que  $M_2$ . Il se produit une oxydation de la surface de  $M_2$  ( $M_2$  passe en solution sous forme d'ion  $M_2^{n+}$ ) et la réduction de  $M_1^{n+}$  en métal  $M_1$  à la surface de  $M_2$ . Durant ce procédé, l'échange se produit à l'interface métal/solution. La réaction s'arrête lorsque le métal  $M_2$  est totalement recouvert. Ceci induit que les épaisseurs déposées sont relativement faibles (de l'ordre de la centaine de nanomètres). Cette technique est généralement utilisée pour recouvrir le nickel (barrière de diffusion) d'une fine couche d'or afin de le protéger contre l'oxydation. L'avantage de cette technique est qu'il n'est pas nécessaire de relier les zones à métalliser à un générateur.

### II.1.3.3 Dépôt chimique (autocatalytique)

Ce procédé consiste à déposer un métal à partir d'une solution aqueuse sans utiliser un courant électrique (contrairement au dépôt électrolytique). Avec ce procédé, les ions métalliques sont réduits en métal solide qui se dépose sur le substrat via des agents réducteurs. Nous prendrons ici l'exemple du dépôt autocatalytique de nickel. La pièce à traiter est immergée dans un bain contenant des sels de nickel (généralement sulfate de nickel) ainsi que des réducteurs et autres additifs. Le réducteur majoritairement utilisé est de l'hypophosphite de sodium ( $3\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ). La réaction autocatalytique qui se produit est la suivante :



Équation 1: Réaction autocatalytique au cours du dépôt de nickel chimique où Ni(P) correspond au dépôt, composé de nickel et de phosphore [35]

Cette réaction, conduisant au dépôt de nickel-phosphore, s'accompagne d'un dégagement gazeux ( $\text{H}_2$ ) ainsi que d'une acidification du bain ( $\text{H}^+$ ). Les ions orthophosphites produits ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ) ainsi que les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) s'accumulent dans le bain jusqu'à une certaine concentration à partir de laquelle la qualité du dépôt est dégradée. L'avantage majeur de ce type de dépôt est d'autoriser des épaisseurs importantes (plusieurs microns) et particulièrement uniformes. En effet, contrairement au dépôt électrolytique, il n'y a pas de problème de distribution du courant dans les pièces, responsable d'inégalités des épaisseurs déposées (Figure 50).

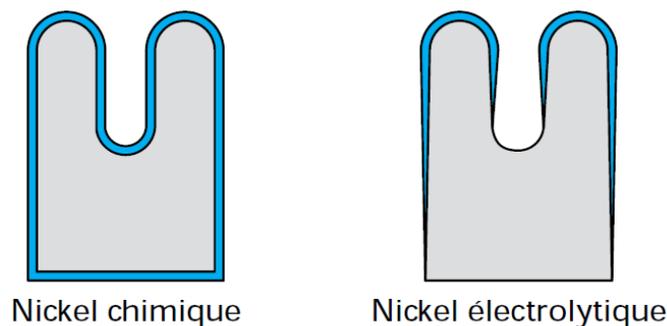


Figure 50: Comparaison de l'uniformité du dépôt [35]

Il est important de comprendre que le nickel déposé par ce procédé n'est pas pur. Il s'agit d'un alliage contenant des éléments du réducteur utilisé. Dans le cas où le réducteur est un composé dérivé du bore, le dépôt contiendra du bore. Ainsi, dans le cas le plus fréquent où le réducteur est un sel d'hypophosphite, le dépôt sera à base de phosphore. Les alliages déposés par ce procédé n'auront donc pas les mêmes propriétés que le dépôt quasi pur (>99% de pureté) obtenus par voie électrolytique (galvanoplastie). La teneur en phosphore du nickel influence de manière

significative ses propriétés ainsi que sa structure. Une augmentation de la quantité de phosphore engendre une augmentation de la résistivité, une diminution de la température de fusion ainsi que de la masse volumique. On notera aussi qu'à partir de 8% de phosphore, le nickel est amagnétique (propriété qu'il est susceptible de perdre en température) [32].

D'un point de vue structural, le nickel phosphore est amorphe ou possède une structure cristalline ultrafine (contrairement au nickel électrolytique qui est cristallin). Le dépôt de nickel phosphore est considéré comme totalement amorphe au-delà d'une teneur en phosphore de 10,5% [35]. La structure amorphe du nickel « chimique » lui confère une très bonne résistance à la corrosion. En effet, un matériau amorphe ne possède pas de joint de grains et est par conséquent immunisé contre la corrosion inter granulaire. Ce procédé de dépôt est susceptible d'être utilisé sur tous types de matériau (même non conducteurs). Généralement les métaux nobles sont de bons catalyseurs pour l'initiation de la réaction et ne nécessitent pas de préparation particulière. Dans le cas d'un support moins noble que le nickel, un dépôt préalable de nickel par déplacement permettra à la réaction d'avoir lieu. Les substrats non métalliques pourront être rendus catalytiques via un traitement d'activation (notamment avec du palladium, métal noble particulièrement catalytique). Les couches de nickel rencontrées sur les substrats de puissance sont majoritairement déposées via cette technique.

#### II.1.4 Dépôt par voie sèche

À la différence des dépôts par voie humide, les dépôts par voie sèche ne requièrent pas l'immersion de la pièce à revêtir dans un bain contenant une solution du métal à déposer.

##### II.1.4.1 Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide consiste à faire chauffer puis évaporer le matériau à déposer. Celui-ci se condense ensuite sur la surface de la pièce à revêtir (généralement fixée sur un support rotatif voir Figure 51). Selon la pression régnant dans l'enceinte, il est possible de faire évaporer un matériau sans le faire fondre. Ainsi, un matériau chauffé sous une pression très inférieure à la pression de vapeur de ce dernier, va se sublimer (évaporation sans étape de fusion). Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de disposer d'un creuset pour contenir le matériau fondu. Un vide suffisant dans l'enceinte permet un libre parcours moyen important pour que les particules évaporées puissent atteindre la cible. Par exemple, pour un vide de  $10^{-4}$  Pa, le libre parcours moyen d'une particule sera d'environ 50 m. C'est-à-dire, qu'une particule évaporée sous un tel vide pourra en moyenne parcourir 50m avant d'entrer en collision avec une autre particule [36]. Un niveau de

vide poussé permet aussi de conserver une bonne pureté des dépôts. Il existe plusieurs méthodes de chauffe de l'élément à déposer tel le chauffage par effet Joule, par induction, par bombardement ionique/laser ou encore avec un canon à électrons<sup>6</sup>.

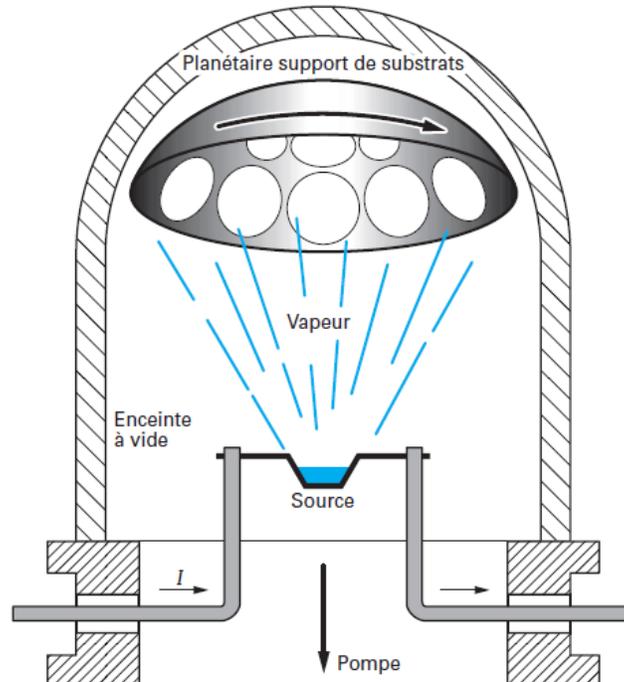


Figure 51: Bâti d'évaporation sous vide [36]

A noter que cette technique est limitée aux matériaux non alliés. En effet, les constituants d'un alliage peuvent posséder des valeurs de pression de vapeur saturante différentes. Elle permet de déposer des couches très fines dont l'épaisseur est mesurée in-situ par un capteur piézo-électrique. Ce dernier est recouvert du dépôt au même titre que la pièce à revêtir, ce qui l'alourdit et par conséquent modifie sa fréquence de résonance. La densité du matériau déposé étant connue, il est donc possible d'estimer l'épaisseur de la couche déposée.

Ce procédé est fréquemment utilisé pour métalliser les faces arrière des puces de puissance (structure verticale). Cependant cette technique tend toutefois à être remplacée par la pulvérisation cathodique, qui permet un meilleur recouvrement de la surface des pièces, ainsi qu'une meilleure adhérence du dépôt.

<sup>6</sup> [http://www.citra-limousin.com/fr/ts\\_pvd\\_1.php](http://www.citra-limousin.com/fr/ts_pvd_1.php) (16/04/13)

### II.1.4.2 Pulvérisation cathodique (sputtering)

Lors de ce procédé, une différence de potentiel est appliquée entre la cible et la paroi du réacteur en présence d'un gaz (Argon) ce qui crée un plasma (voir Figure 52).

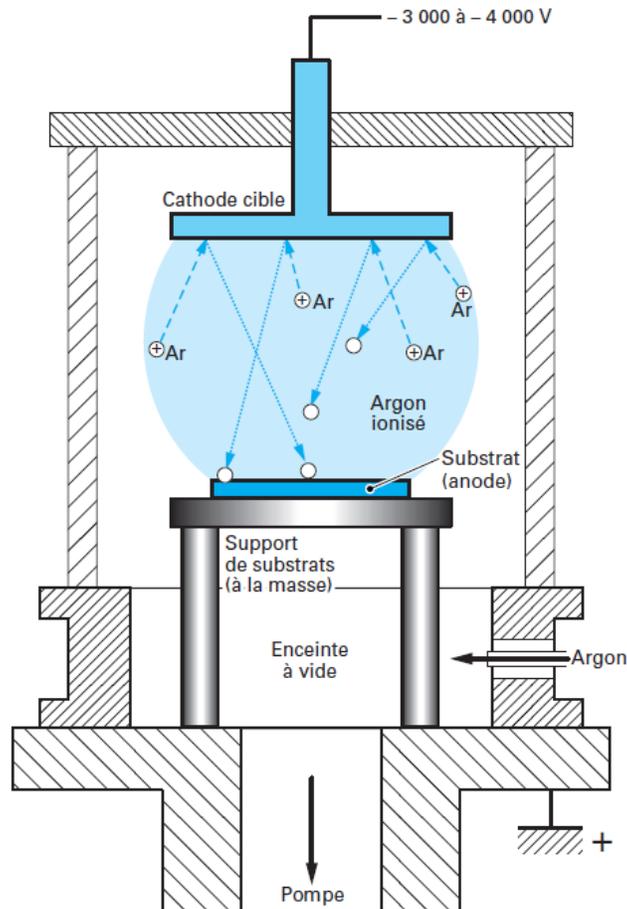


Figure 52: Réacteur de pulvérisation cathodique [36]

Les espèces positives du plasma ( $\text{Ar}^+$ ) sont alors accélérées vers la cathode par le champ électrique et entrent en collision avec le matériau à déposer. Ses atomes de surface sont alors pulvérisés (phase gazeuse) dans toute l'enceinte du réacteur avec une certaine énergie (transfert de quantité de mouvement). Une partie de ces atomes parvient jusqu'à la pièce à revêtir et condense pour former une couche. L'énergie avec laquelle la pièce à revêtir est atteinte par ces atomes est bien plus élevée que dans le cas d'une évaporation sous vide (quelques eV contre environ 0,15eV [36]), ce qui confère au dépôt une meilleure adhésion. L'avantage majeur de ce procédé de dépôt est qu'il est possible de déposer un grand nombre de matériaux (dont des alliages) sur un grand nombre de supports (notamment non conducteurs).

### II.1.5 Compatibilité avec les brasures

Le choix d'une métallisation et de son épaisseur sont fonction de l'alliage de brasure qui sera utilisé ainsi que de la nature des fils (câblage) à y reporter. Il est important de considérer que dans la majorité des cas, l'adhésion de l'alliage de brasure sur le substrat se fait via la formation d'un intermétallique. Durant le fonctionnement du module, sous l'effet de la température, certains éléments peuvent diffuser (diffusion atomique à l'état solide) et engendrer une augmentation de l'épaisseur d'un intermétallique et/ou encore la formation de nouveaux composés. Certains intermétalliques sont dit fragiles et considérés comme néfastes par rapport à la résistance du joint. Cependant, lors de la défaillance de tels assemblages, la fissure est fréquemment localisée à l'interface entre l'intermétallique et la brasure, ce qui démontre également une faiblesse de l'interface intermétallique/brasure en plus de la fragilité de l'intermétallique en lui-même [37].

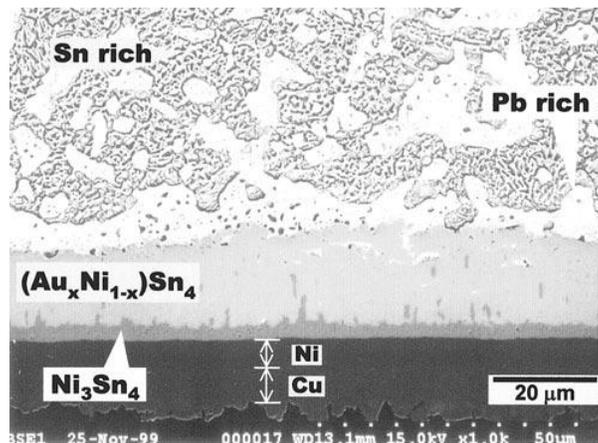


Figure 53: Vue en coupe d'une brasure Sn-Pb sur pad Ni-Au [38]

Par exemple, pour une brasure Sn-Pb sur substrat finis Ni-Au, l'intermétallique responsable de l'accroche est le  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (Figure 53). Celui-ci est formé par la réaction entre l'étain (Sn) de la brasure et le nickel du substrat. L'or qui protégeait la couche de nickel est dissout dans le joint de brasure et forme de l' $\text{AuSn}_4$  lorsqu'il est en quantité suffisante. Ce dernier migre alors vers l'interface substrat/brasure pour créer une couche d'intermétallique ternaire du type  $(\text{Au}_x, \text{Ni}_{1-x})\text{Sn}_4$  par-dessus la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (Figure 53). Lorsque cette couche devient continue, la fiabilité de l'assemblage décroît en raison de la fragilité de l'interface  $(\text{Au}, \text{Ni})\text{Sn}_4$  et  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  [38-41]. En conséquence, il est recommandé de ne pas dépasser une concentration en or comprise entre 2 et 3% [39, 40]. Ainsi, lorsqu'un substrat est destiné à recevoir une brasure type Sn-Pb, Sn-Pb-Ag ou encore Sn-Ag-Cu, seule une fine couche d'or de l'ordre de 100 nm d'épaisseur sera utilisée (flash or, généralement déposée par déplacement/immersion gold).

Dans d'autre cas, la défaillance de l'attache peut être liée à la formation de vides de Kirkendall. Ceux-ci se forment lorsque deux matériaux en contact ne diffusent pas à la même vitesse. Les atomes du matériau A qui diffuse le plus vite, sont « consommés » plus rapidement qu'ils ne sont remplacés par ceux du matériau B (voir Figure 54 ) augmentant ainsi la concentration de lacunes dans le matériau A. Finalement, la coalescence des lacunes engendre la formation de pores [42].

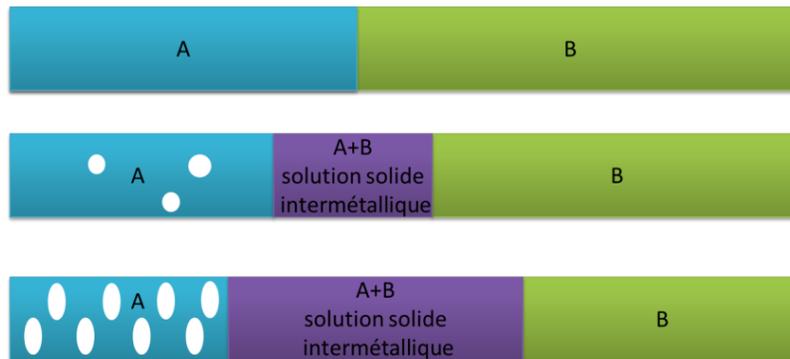


Figure 54: Effet Kirkendall

Cet effet peut se produire entre deux métaux, mais aussi entre un métal et un intermétallique. Par exemple, lors de l'utilisation d'une brasure contenant de l'étain sur substrat cuivre, deux intermétalliques se forment entre le cuivre et la brasure :  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Le  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est formé durant le procédé de brasure, puis est progressivement remplacé par  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  lors du vieillissement de l'assemblage. Dans le  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , les atomes de cuivre diffusent plus vite que l'étain créant ainsi une augmentation de la concentration de lacune à l'interface cuivre/ $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Ainsi, de la porosité se développe, diminuant la résistance mécanique de l'assemblage (Figure 55).

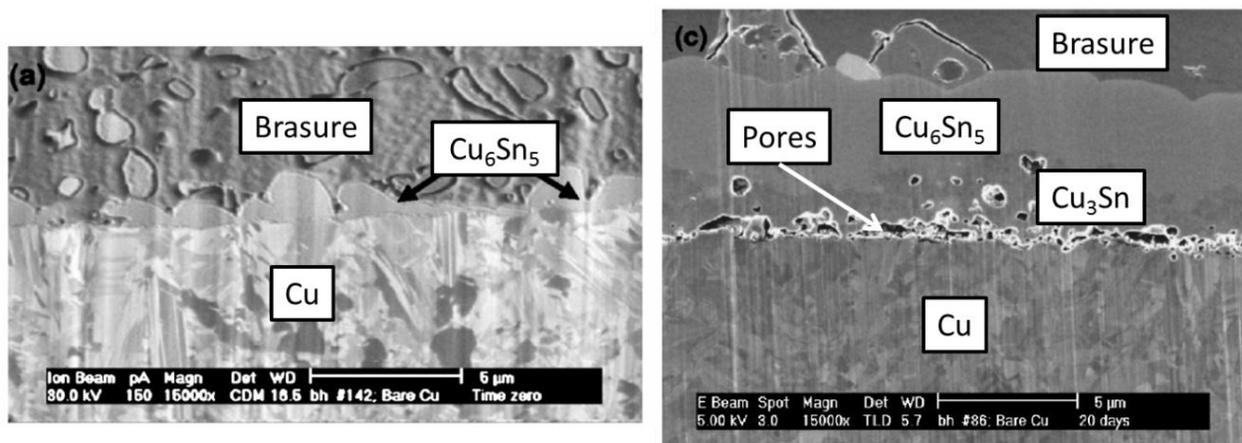


Figure 55: Cliché MEB de l'interface brasure/cuivre ; avant vieillissement à gauche et après 20 jours à 150°C à droite [43]

### II.1.6 Compatibilité concernant le câblage filaire

De la même manière que pour les brasures, le choix d'une finition doit être fait en accord avec la nature des fils qui y seront rapportés. Les matériaux les plus utilisés en tant que fils sont l'or, l'aluminium et plus récemment le cuivre. A noter, que dans la majorité des cas, les métaux utilisés pour les fils sont dopés (Beryllium pour l'or et silicium pour l'aluminium) afin d'améliorer leur propriétés mécaniques (durcissement par solution solide). Concernant les finitions (côté composants et substrats/boîtiers), on pourra trouver de l'or, du nickel, de l'argent, de l'aluminium et enfin du cuivre (voir Figure 44). Ci-dessous, un bref récapitulatif des compatibilités finitions/fils :

- **Système Au-Au :**

Ce système est extrêmement fiable, même à haute température. Il est très peu sensible aux problèmes de corrosion, et la nature identique des matériaux évite la formation d'intermétalliques et l'effet Kirkendall ne peut se produire. L'adhésion est due à une diffusion atomique entre le fil et le support.

- **Système Ag-Au :**

Ce système métallurgique est fiable, y compris à des températures élevées. En effet, le couple Ag-Au présente une miscibilité totale, sans présence d'intermétallique dans le diagramme de phase (Figure 56).

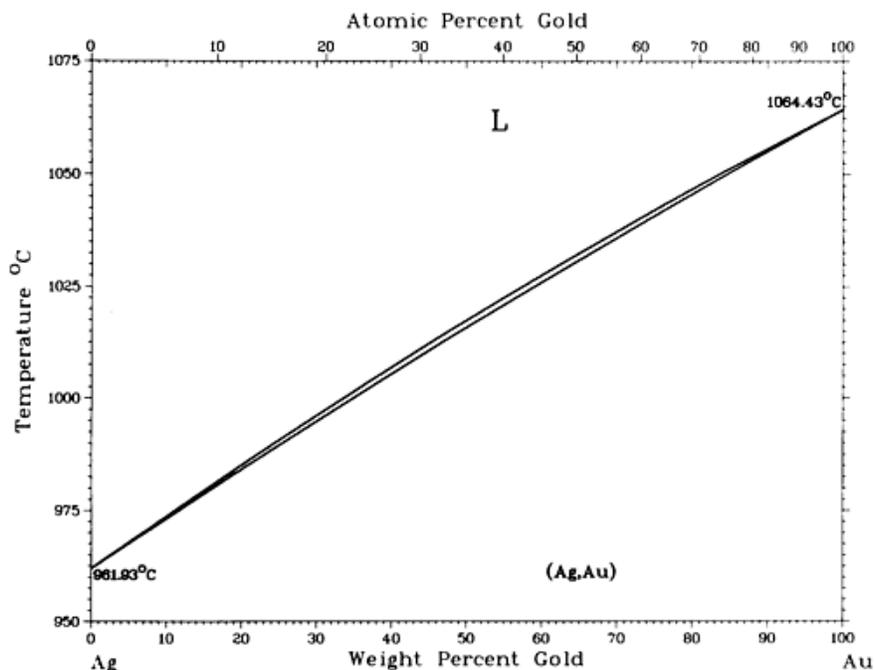


Figure 56: Diagramme de phase Ag-Au [44]

En revanche, des problèmes peuvent être rencontrés à cause de contaminants à la surface de l'argent. L'argent est assez peu sensible à l'oxydation, mais réagit rapidement à certain contaminants (souffre par exemple). On notera aussi une vitesse de diffusion de l'argent dans l'or plus rapide que celle de l'or dans l'argent [45]. Des cas d'effet Kirkendall ont par ailleurs été rapportés [46]. Néanmoins, l'importance de la structure cristalline (taille des grains en particulier) rend difficile la comparaison des différentes configurations rencontrés.

- **Système Al-Al :**

Les fils en aluminium adhèrent très bien aux pads en aluminium et forment un système très fiable (pas d'intermétallique etc.).

- **Système Al-Au :**

De nombreux intermétalliques se forme entre l'aluminium et l'or ([47]) et peuvent engendrer la création de vides (effet Kirkendall) et par conséquent un détachement du fil (Figure 57).

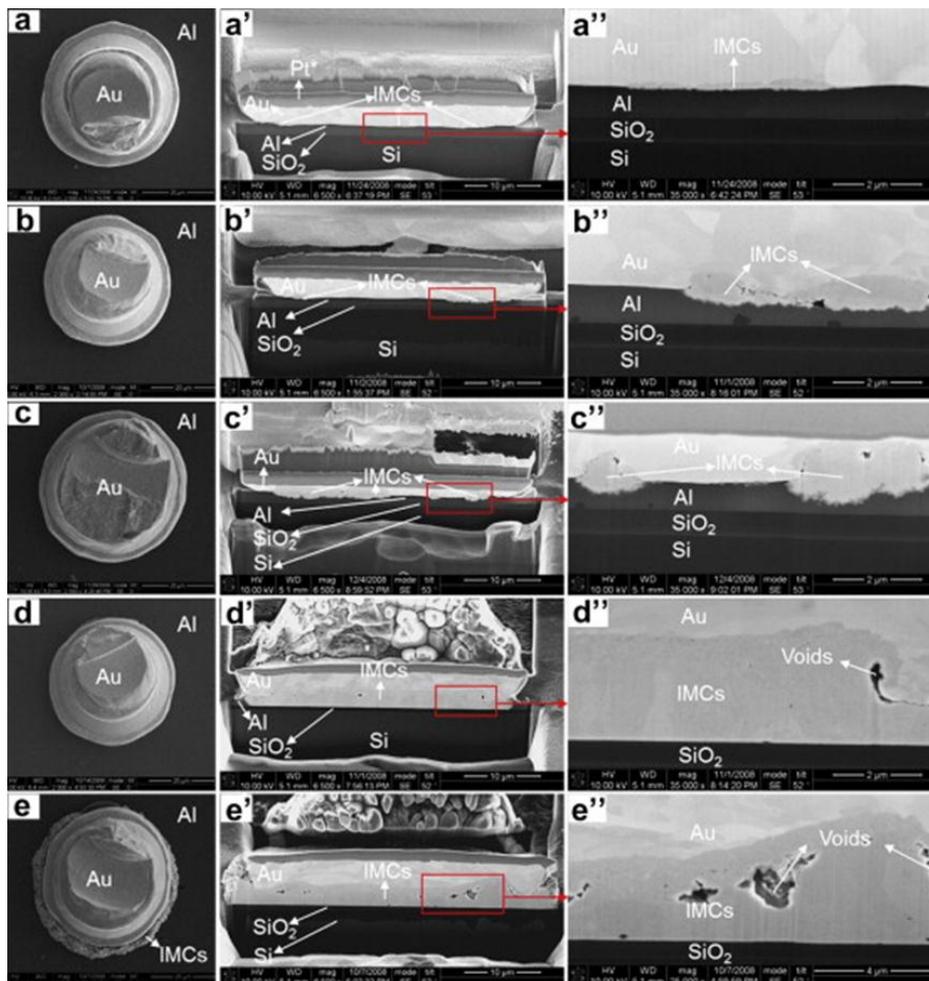


Figure 57: Clichés MEB d'un fil Au sur un pad Al après vieillissement à 175 °C pendant : (a, a', a'') 0 h; (b, b', b'') 1 h; (c, c', c'') 5 h; (d, d', d'') 25 h et (e, e', e'') 100 h. Sur ces clichés, on observe la croissance des couches d'intermétalliques puis la formation de vide de Kirkendall [47].

Le diagramme de phase correspondant est présenté en annexe 1.

- **Système Ni-Al :**

Ce système, généralement fiable est particulièrement utilisé dans les modules de puissance pour des applications haute température. En revanche, la tendance du nickel à rapidement s'oxyder peut poser des problèmes d'adhésion du fil. Par conséquent, le nickel est fréquemment recouvert d'une fine couche d'or pour empêcher son oxydation. L'épaisseur d'or doit être faible (quelques dizaines de nanomètres) afin de limiter la formation d'intermétalliques Al-Au et des vides (cf système Al-Au). Le diagramme de phase correspondant au couple Ni-Al est présenté en annexe 1.

### II.1.7 Conclusion

Nous avons vu que pour les procédés de brasure et de câblage, une métallisation adaptée est nécessaire afin d'obtenir un assemblage fiable. De manière générale, la diffusion et la formation d'intermétalliques sont à la fois nécessaires pour la tenue mécanique de l'assemblage et à la fois une cause potentielle de défaillance, qu'il s'agisse d'une brasure ou d'un câblage. Idéalement, les matériaux assemblés seraient de même nature afin de ne pas pouvoir former d'intermétalliques ou encore posséder des vitesses de diffusion différentes (câblage filaire Au-Au ou Al-Al). Dans une moindre mesure, ceux-ci seraient différents mais ne pourraient pas former d'intermétalliques et auraient des vitesses de diffusion proches.

Les interactions potentielles entre le matériau d'attache et la finition des éléments à assembler sont donc d'une grande importance. C'est aussi le cas pour le procédé d'attache par frittage d'argent, pour lequel de nouvelles interfaces devront être étudiées (Ag-Cu, Ag-Ni etc.).

## II.2 Procédé d'attache par frittage d'argent

Le procédé d'attache par frittage d'argent consiste à déposer une pâte contenant de la poudre d'argent sur une des deux pièces à assembler. Ce dépôt peut être effectué via une seringue (dispense), par stamping (tampon) ou encore par sérigraphie (à travers un masque). Les deux pièces sont ensuite mises en contact et l'assemblage est chauffé. Durant la première partie du chauffage (basse température : 50-150°C), les solvants contenus dans la pâte s'évaporent, laissant la poudre d'argent au contact des pièces à assembler. Le phénomène de frittage intervient lorsque la température dépasse 200°C environ et engendrent la formation de ponts entre les particules d'argent, transformant la pâte en un bloc cohésif. Ce phénomène est basé sur la diffusion atomique. Ceci est aussi responsable de l'adhésion du joint d'argent fritté sur les matériaux à assembler. Le mécanisme de diffusion et de frittage est détaillé plus bas.

## II.3 Diffusion atomique

La diffusion atomique est un phénomène thermiquement activé pouvant intervenir dans un système gazeux, liquide (cas d'une brasure) ou dans un système solide (frittage, effet Kirkendall). Nous allons traiter plus particulièrement de la diffusion à l'état solide (généralement plus lente que la diffusion à l'état liquide). La diffusion à l'état solide correspond à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal. Il existe plusieurs mécanismes de diffusion, c'est-à-dire, des possibilités pour les atomes de se déplacer dans la maille cristalline. Lorsque l'atome d'un matériau diffuse dans un même matériau, on parle d'autodiffusion. Lorsqu'un matériau « A » diffuse dans un matériau « B », on parle d'hétérodiffusion.

Le schéma basique d'une particule (généralement polycristalline) ainsi que des défauts qu'elle peut contenir est représenté Figure 58. Une particule contenue dans une poudre, peut être composée de plusieurs cristallites (grains). Ces cristallites sont séparées entre elles par des joints de grains<sup>7</sup>. Il peut exister des vides dans la maille cristalline, c'est-à-dire des sites atomiques vacants. Ces défauts ponctuels sont nommés lacunes.

---

<sup>7</sup> Le terme grains est utilisé par les métallurgistes pour désigner les cristallites, ce qui peut dans le cas présent engendrer une confusion entre le grain (cristallite) et le grain de poudre (particule). Pour éviter cela, nous appellerons le grain de poudre, une particule.

Sous l'effet de l'agitation thermique, cette lacune peut se déplacer, et donc laisser la place à un autre atome de la maille, voire à un atome étranger (atome de substitution). Il existe aussi des espaces entre les atomes dans lesquels certains atomes de petites tailles peuvent s'insérer. Ces sites sont des sites interstitiels. Il est enfin possible pour des atomes étrangers de s'adsorber à la surface de la particule.

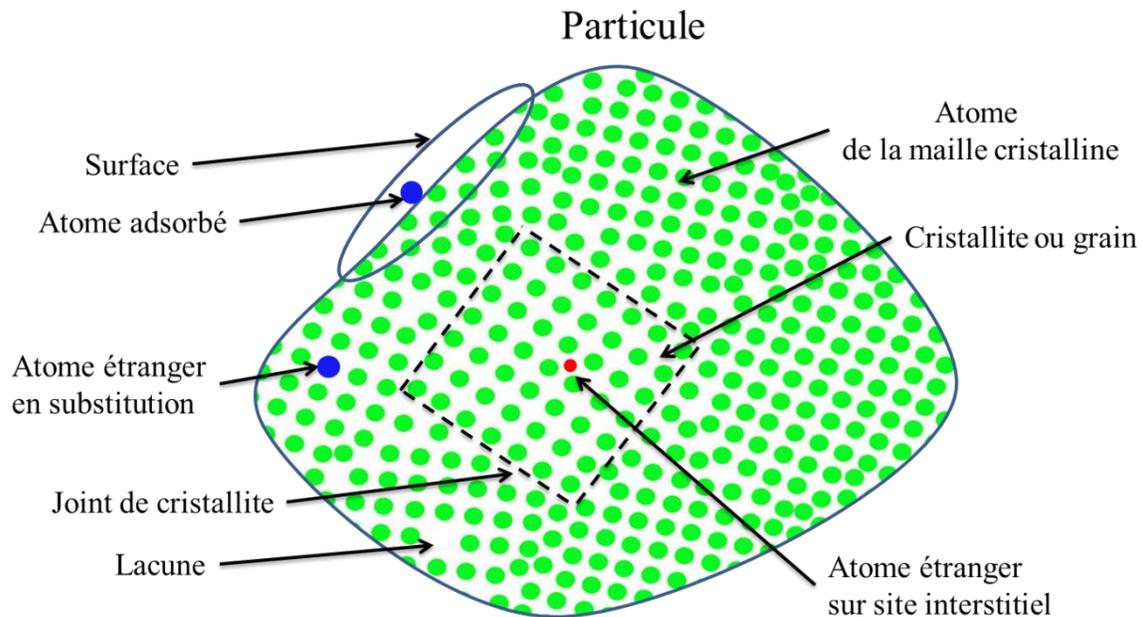


Figure 58: Particule polycristalline

### II.3.1 Diffusion interstitielle

Ce mécanisme concerne les atomes de petite taille qui peuvent s'insérer dans les sites interstitiels, voir Figure 58). Les atomes migrent alors d'un site interstitiel à un autre lorsqu'une énergie thermique suffisante est appliquée au système. Dans une maille cubique face centrée, il existe deux types de sites interstitiels: tétraédrique et octaédrique. Ce mécanisme est possible pour des éléments ayant un rayon inférieur à  $1\text{\AA}$  tel que le carbone, l'azote ou l'hydrogène [42]. On peut prendre comme exemple les aciers carbonés pour lequel des atomes de carbones sont situés au niveau des sites interstitiels et engendrent un durcissement du matériau. Ce phénomène est appelé durcissement par solution solide et est provoqué par un ralentissement du mouvement des dislocations (pour plus d'information voir [48]).

### II.3.1.1 Diffusion lacunaire

Ce mécanisme concerne les cas classiques de diffusion (autodiffusion/hétérodiffusion). Une lacune est un défaut ponctuel d'un cristal dû à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé (Figure 58). Les atomes vont donc « sauter » de lacune en lacune dans la maille sous l'effet d'un apport d'énergie suffisant (thermique) et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin. Ce phénomène peut être responsable de la formation d'intermétalliques et de vides de Kirkendall.

### II.3.1.2 Diffusion volumique avec pour source les dislocations (« pipe » diffusion)

Les dislocations et plus particulièrement leur mobilité sont à l'origine de la ductilité des métaux (déformation plastique). La déformation plastique du métal (sous une contrainte) est liée au mouvement des dislocations et donc au réarrangement des liaisons atomiques autour de celles-ci.

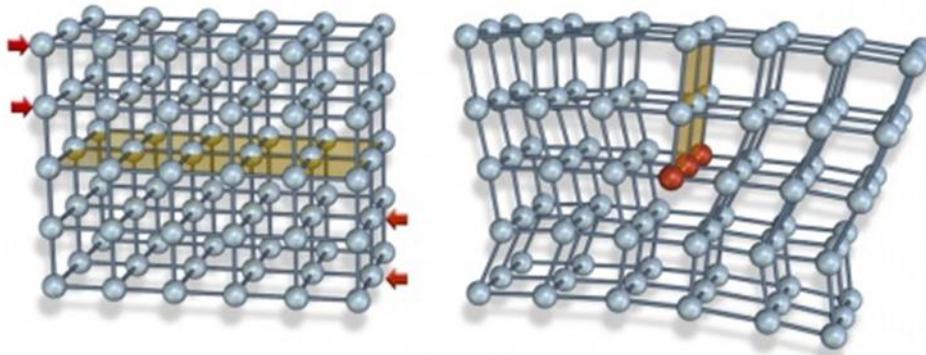


Figure 59 : Une dislocation est une déformation plastique dans un cristal qui apparaît sous l'effet d'une contrainte le long d'un plan de cisaillement (à gauche). Il s'agit d'une ligne où l'arrangement périodique des atomes est rompu : le plan atomique vertical (à gauche en jaune) s'interrompt brutalement et les plans atomiques situés autour de cette ligne de défaut sont distordus<sup>8</sup>.

L'argent par exemple est très ductile, ce qui signifie que les dislocations présentes dans le réseau cristallin sont particulièrement mobiles. Les dislocations peuvent être assimilées à des distorsions élastiques et représentent une zone où la diffusion est favorisée (plus de place pour le passage des atomes, Figure 59). La vitesse de diffusion dans le cœur de la dislocation est multipliée par 10 à  $10^5$  par rapport à la diffusion dans le réseau cristallin [49].

### II.3.1.3 Diffusion de surface

La zone la plus libre d'un cristal est sa surface. En effet, la surface d'un cristal peut être vue comme la partie de la maille où les liaisons sont coupées. Cette zone est favorable à l'adsorption

<sup>8</sup> [http://momprou.free.fr/wiki/index.php?title=La\\_Plasticit%C3%A9\\_des\\_Nanocristaux](http://momprou.free.fr/wiki/index.php?title=La_Plasticit%C3%A9_des_Nanocristaux) 25/06/13

d'atomes (Figure 58). Les atomes adsorbés (adatomes) sautent d'un site d'adsorption à un autre sous l'effet d'un apport d'énergie (généralement thermique). Un échange peut aussi se produire entre un adatome et un atome de surface du réseau cristallin. L'adatome devient alors un atome de la maille cristalline et l'atome de la maille cristalline devient un adatome.

### II.3.1.4 Diffusion au joint de grains

Les matériaux sont très souvent des polycristaux, c'est-à-dire qu'ils sont composés de plusieurs monocristaux (appelés grains ou cristallites) de taille et d'orientation différentes (Figure 58). Les zones inter-granulaires ou joint de grains sont des zones très perturbées du réseau cristallin, ce qui en fait des zones privilégiées pour la diffusion.

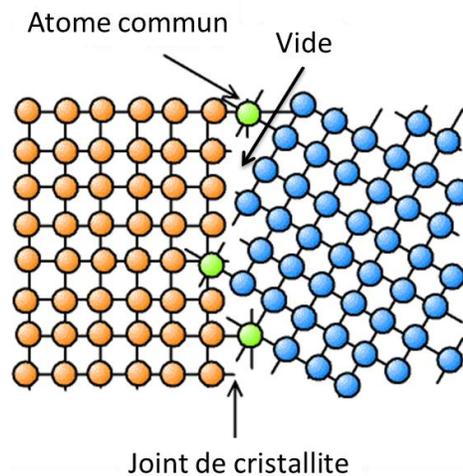


Figure 60: Schéma d'un joint de grain<sup>9</sup>

De la même manière, la surface (voir Figure 58) peut être considérée comme un défaut de grande dimension du réseau cristallin et ainsi favoriser la diffusion atomique.

Ainsi, la surface et les joints de grains seront les zones du réseau cristallin pour lesquelles l'énergie à fournir pour « activer » la diffusion sera la moins élevée. Au contraire, la diffusion dans le volume des grains demandera une plus grande énergie en raison de la présence moindre de défauts dans cette zone. Finalement, on pourra considérer que pour une température éloignée de la température de fusion du matériau, le mécanisme prédominant sera la diffusion de surface. Lorsque la température atteint 0,3 à 0,5  $T_f$  (où  $T_f$  est la température absolue de fusion), la diffusion aux joints de grains commence à intervenir. À des températures élevées ( $>0,7 T_f$ ), la diffusion en volume se met en place. Ces trois modes de diffusion peuvent coexister [42].

<sup>9</sup> D'après <http://deuns.chez.com/sciences/cristallo/default41.html> le 25/04/13

### II.3.2 Frittage

« Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur »[50]. Les particules denses constituant une poudre peuvent être composées de plusieurs cristallites (grains). Une poudre est moins stable qu'un massif en raison de son énergie superficielle plus élevée (surface spécifique). Ainsi la poudre va tendre naturellement à évoluer vers un état plus stable. Pour cela, le système peut diminuer l'aire des interfaces solide-gaz en diminuant le nombre de particules, ce qui équivaut à un grossissement de ces particules (mûrissement d'Ostwald). Il peut aussi remplacer les interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide moins énergétiques par formation de ponts entre les particules (frittage). Lors du frittage, des liaisons se forment par diffusion entre les particules à des températures inférieures au point de fusion du matériau (Figure 61). La surface des particules sera alors progressivement remplacée par des joints de grains. Au cours de ce procédé, le matériau n'entre pas en fusion et garde donc sa géométrie initiale (d'avant frittage). En revanche, si le frittage est densifiant, les dimensions seront réduites de manière isotrope (retrait).

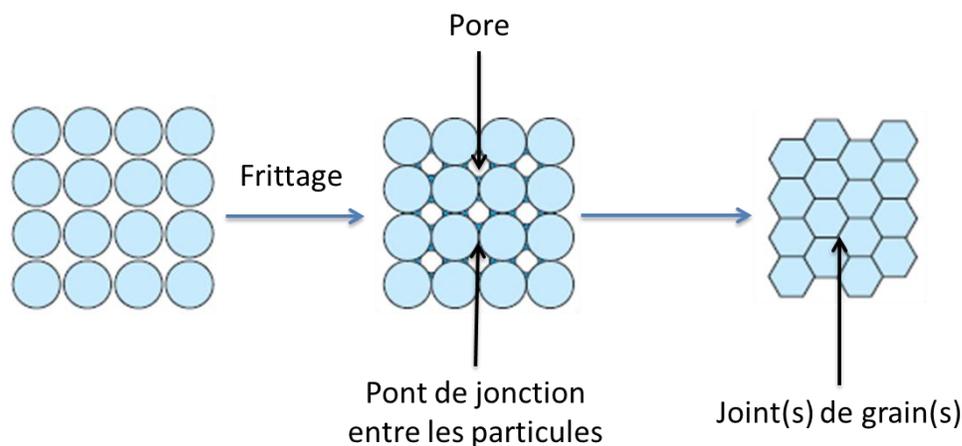


Figure 61: Principe du frittage (d'après [50])

Il existe deux types de frittage :

- Le frittage en phase solide, durant lequel, tous les constituants demeurent solides (pas de fusion).
- Le frittage en phase liquide, où le liquide formé par la fusion d'un des constituants (à la température de frittage) permet un réarrangement des particules ainsi que la formation de ponts liquides entre les particules par capillarité. Le frittage en phase liquide a pour but d'accélérer le frittage car la diffusion en phase liquide est  $10^4$  fois plus rapide que la diffusion en phase solide [49].

Lorsque la composition du matériau après frittage est identique à la composition initiale, on parle de frittage non réactif. Dans le cas contraire, on parle de frittage réactif.

A noter que le processus de frittage peut être effectué avec l'aide d'une pression mécanique, ce qui permet d'améliorer le contact entre les particules et ainsi d'augmenter la densité du matériau fritté. Dans le cas du frittage d'un matériau métallique, l'action de la pression peut aussi engendrer des déformations plastiques et donc de dislocations. La présence de ces dislocations accélère la diffusion et donc le procédé de frittage (voir « pipe » diffusion, au II.3.1.2).

Ce type de frittage est appelé frittage sous charge (avec pression) et fait opposition au frittage naturel (sans pression). Afin d'obtenir une densité finale satisfaisante lors d'un frittage naturel, la poudre est préalablement compactée (à l'aide d'une presse, de liants etc.). Cette mise en forme préalable au traitement thermique, aux dimensions quasi-finale de la pièce, est similaire à la réalisation d'une préforme. Cette étape pourrait avoir un intérêt dans le cas d'assemblage par frittage d'argent. On peut par exemple imaginer d'utiliser une préforme (compactée grâce à plusieurs dizaines de MPa) puis effectuer un frittage sous très faible charge (quelques MPa) ou même sans charge tout en obtenant une densité finale du joint d'argent proche de celle de l'argent massif.

Les différents types de frittage sont résumés dans la classification ci-dessous :

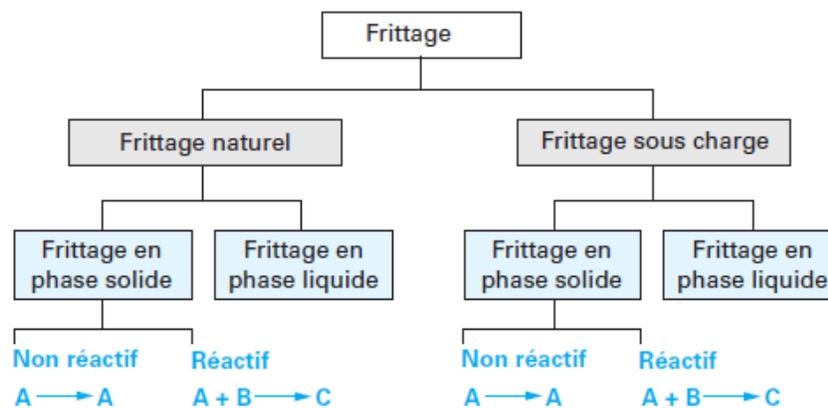


Figure 62: Les différents types de frittage [50]

Nous décrivons ici les causes du phénomène de frittage en phase solide uniquement (non réactif) puisque c'est le cas qui correspond au frittage d'argent. La pression régnant dans une particule sphérique de rayon  $r$  (ou une goutte) est fonction de son rayon ainsi que de la tension superficielle solide-gaz ( $\gamma_{sg}$ ).

Cette pression est régie par la loi de Laplace :

$$P_i = P_\infty + \frac{2\gamma_{sg}}{r}$$

Où  $P_i$  est la pression qui règne dans le solide,  $P_\infty$  est la pression sous une surface plane (plan).

La pression à l'intérieur d'une particule est donc plus grande que celle sous un plan, ce qui équivaut à une force de compression qui contraint la particule sphérique. Suivant cette même formule, plus une particule est petite, plus les forces de compression auxquelles elle sera soumise seront grandes. Pour un pore (espace entre les particules), l'effet inverse se produit, ainsi, plus un pore sera petit, plus les forces de tension auxquelles il sera soumis seront grandes.

De la même manière, les contraintes appliquées à deux particules en contact sont illustrées dans la figure ci-dessous :

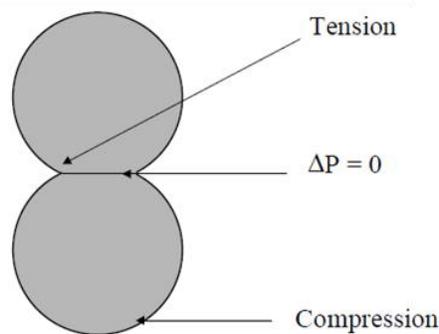


Figure 63: Contraintes exercées sur deux particules en contact [51]

Ces contraintes vont avoir une grande influence sur le transport de matière puisqu'elles vont favoriser le transit de la matière vers le(s) joint(s) de grain(s) pour former le pont de jonction entre les particules. La matière peut alors provenir de plusieurs sources : la surface des particules, le centre du joint de grain et le volume de la particule. Différents modes de transport sont envisageables depuis trois sources (voir Tableau 5) et avec le pont comme puits de matière. Les modes de transport se rapportent aux mécanismes de diffusion décrits au paragraphe II.3

Source de matière	Mode de transport	Remarque
Surface des particules	Evaporation-condensation	Consolidation
	Diffusion superficielle (voir §II.3.1.3)	Consolidation
	Diffusion en volume (voir §II.3.1.1)	Consolidation
Joint de grains	Diffusion aux joints de grains (voir §II.3.1.4)	Consolidation/densification
	Diffusion en volume (voir §II.3.1.1)	Consolidation/densification

Volume de la particule	Diffusion en volume (voir §II.3.1.2) Diffusion/dislocation	Consolidation/densification <b>Intervient plus généralement pour les métaux (ductiles)</b>
------------------------	---	---

Tableau 5: Modes de transport de matière

Il faut savoir que plusieurs modes de transport de matière peuvent intervenir en même temps et que leur cinétique dépend de la température ainsi que de la taille des particules (Figure 64).

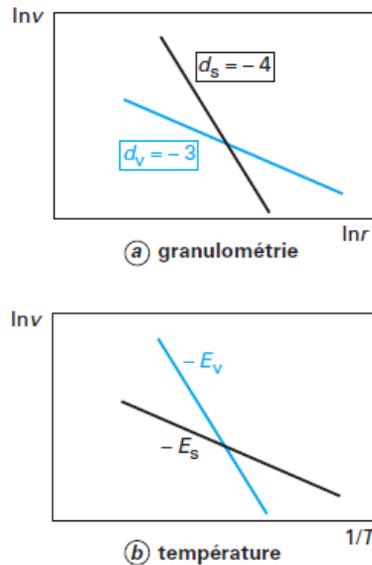


Figure 64: Facteurs influant sur les vitesses de frittage par diffusion superficielle (en noire) et en volume (en cyan) [50]

Le frittage peut être densifiant ou non, selon la source de matière qui conduit à la croissance du pont entre les particules. Globalement, le frittage densifiant aura lieu lorsque le mode de croissance du pont implique un rapprochement des particules. Lors du frittage d'une poudre d'argent à basse température, les modes de transport susceptibles d'intervenir sont : la diffusion de surface, la diffusion au joint de grains et surtout la diffusion par dislocation depuis le volume du grain. L'argent étant très ductile, les dislocations y sont particulièrement mobiles, favorisant la diffusion atomique. Les mêmes modes de transport sont susceptibles d'intervenir entre le joint d'argent fritté et les différentes finitions des éléments à assembler (interface), voir Figure 44.

Dans la première partie de ce chapitre, un certain nombre de défauts liés aux mécanismes de diffusion, situés aux interfaces entre différents métaux a été présenté. De la même manière, il semble essentiel de s'intéresser aux possibles interactions pouvant avoir lieu entre l'argent fritté et les différentes finitions envisageables pour les différentes parties du module.

### II.3.3 Etat de l'art du frittage d'argent

L'utilisation de l'argent comme matériau d'attache est liée à ses excellentes conductivités thermique et électrique (pour l'argent massif, respectivement :  $429 \text{ W/m.K}$  et  $63 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ )<sup>10</sup>, ainsi que sa résistance au fluage pour les températures d'utilisation des modules. En effet, même en utilisant un joint d'argent fritté dans des conditions très sévères de température ( $250\text{-}300^\circ\text{C}$ ), cela reste tout de même relativement éloigné de la température de fusion de l'argent ( $960^\circ\text{C}$ ). Le ratio de la température de service de l'assemblage avec la température de fusion (en kelvin) représente la température homologue du matériau. Dans le cas d'un système opérant à  $250^\circ\text{C}$ , la température homologue d'un joint d'argent fritté serait de  $0,42T_f$  (où  $T_f$  représente la température de fusion) alors que celle-ci serait de  $0,83$  pour une brasure Au-Ge. Ainsi, contrairement à la brasure Au-Ge, l'argent fritté évoluerait en dessous de la température d'activation thermique, au-delà de laquelle, le fluage et d'autres mécanismes non souhaités peuvent entrer en jeu.

Afin de pouvoir être utilisée de la même manière qu'une pâte à braser ou une colle, la poudre d'argent est transformée en pâte. Pour cela, la poudre d'argent initiale est mélangée à un solvant ainsi qu'à des liants pour lui donner la consistance d'une pâte. Selon la taille des particules de la poudre ainsi que son fabricant, les particules d'argent pourront être recouvertes d'une couche organique (dispersant). Le but de cette couche est d'empêcher l'agglomération à des températures trop basses (voire à température ambiante), voir Figure 65. La température à partir de laquelle le dispersant commence à être éliminé est celle à laquelle le frittage peut commencer.

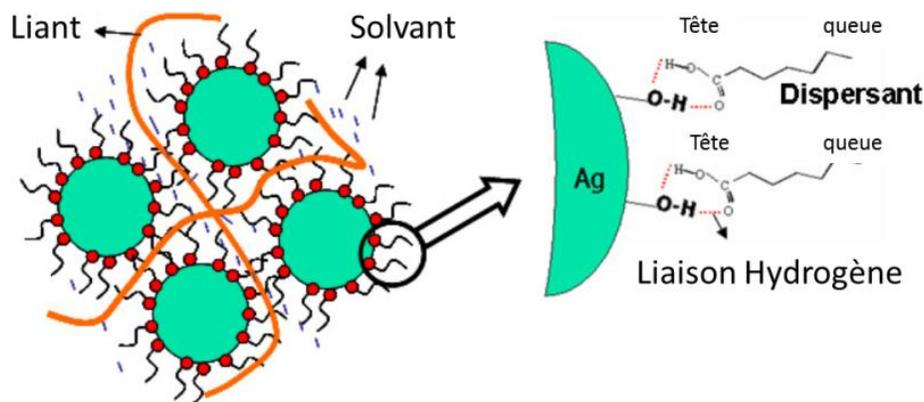


Figure 65: Constitution d'une pâte d'argent [52]

La technique d'assemblage par frittage d'argent est essentiellement utilisée pour l'assemblage de puces semi-conductrices sur des substrats céramiques métallisés. Cette technique est aussi de plus

<sup>10</sup> <http://fr.wikipedia.org/wiki/Argent>

en plus utilisée pour l'assemblage de LED dans leurs boîtiers, en raison de l'excellente conductivité thermique de l'argent fritté (100 à 250 W/m.K [53, 54]<sup>11</sup>). Les pâtes d'argent disponibles sur le marché peuvent se scinder en deux catégories. Certaines sont à base de poudre d'argent dont les particules sont de taille nanométrique (entre 15 et 60nm,  $d_{50}=20\text{nm}$ [55]), et d'autres, à base de particules de taille micrométrique (1 à 20  $\mu\text{m}$ ). Les pâtes dont les particules sont de tailles nanométriques sont conçues pour être plus réactive et permettre un frittage plus rapide (Figure 64). Une stabilisation plus poussée de la poudre est cependant nécessaire (Figure 65). Ci-dessous, des clichés MEB de pâtes « micro » et « nano », avant et après frittage (Figure 67).

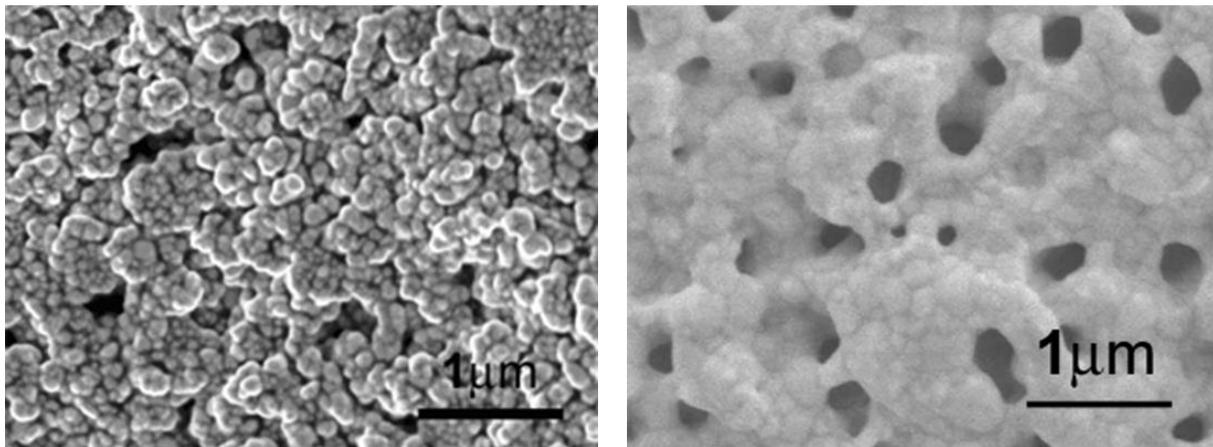


Figure 66: Nanoparticules d'argent avant frittage à gauche et après frittage à droite [52]

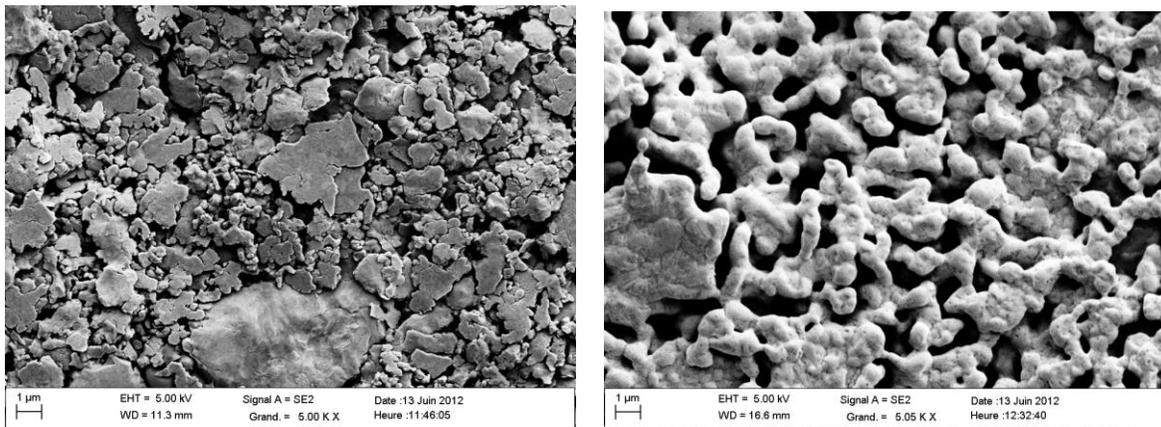


Figure 67 : Microparticules d'argent non fritté à gauche et frittées à droite (X5000)

Les pâtes « nano » sont commercialisées par des sociétés comme NBE Tech (pâte Nano Tach) ou encore ALPHA (pâte Argomax). NBE Tech vend la poudre d'argent sous forme de pâte mais

<sup>11</sup> <http://www.nbetech.com/products.shtml> (26/06/2013)

aussi de préforme (similaire à une préforme de brasure). ALPHA propose la poudre d'argent sous plusieurs formes, allant de la pâte au rouleau en passant par le film. Cette même société développe un système de production (en partenariat avec Besi) en utilisant la poudre d'argent sous forme de film. Le procédé d'assemblage par frittage d'argent utilisé par Argomax est présenté Figure 68 et Figure 69. Lors de la première étape « A », le bras articulé de la machine de pick and place (attrape et pose) prend la puce sur le wafer. L'étape « B » consiste très probablement à inspecter la face arrière de la puce. Lors de l'étape « C », il y a adhésion entre la puce et le film d'argent sur lequel elle est déposée (transfert). L'ensemble puce/film d'argent découpé est alors transporté sur le substrat et y est déposé (« D »). Lorsque toutes les puces sont déposées sur les substrats, l'ensemble est transporté sur la presse pour réaliser l'opération de frittage sous charge (« E » Figure 69). Ce procédé est particulièrement adapté pour une production industrielle

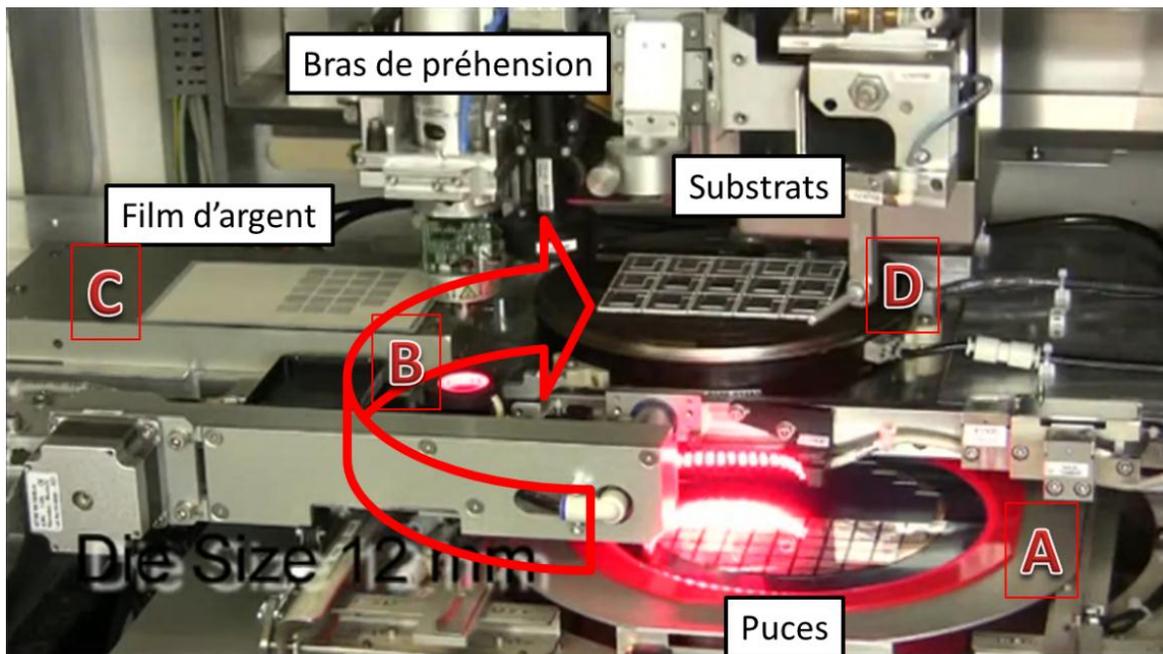


Figure 68: Pick and place avec découpe et pose de la préforme d'argent<sup>12</sup>

<sup>12</sup> [http://www.youtube.com/watch?v=A\\_eBmwO5IFg](http://www.youtube.com/watch?v=A_eBmwO5IFg) (le 27/06/2013)

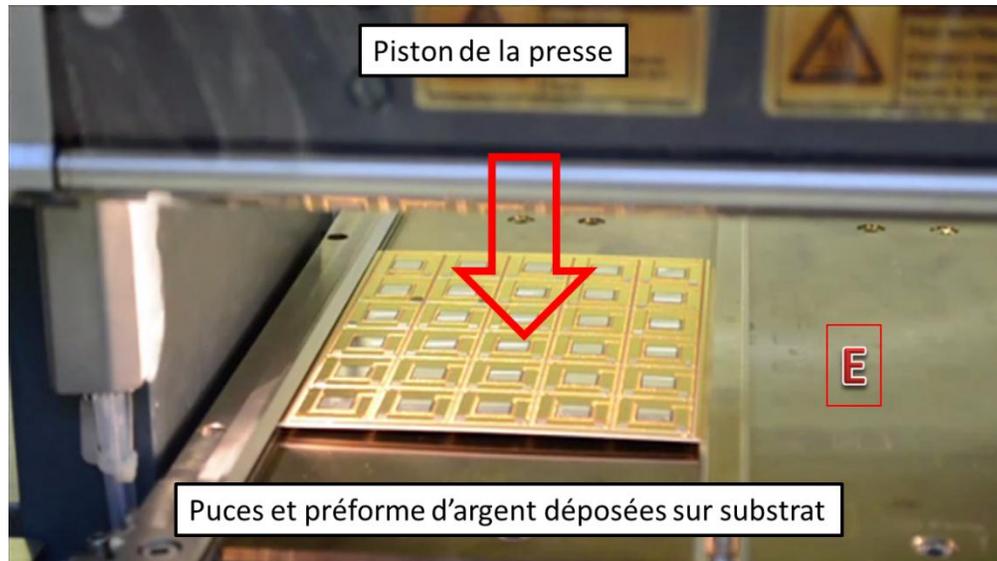


Figure 69: Etape de frittage sous charge

L'étape de frittage sous charge ressemble à celle effectuée par Semikron, à la différence près que Semikron utilise une pâte à base de particules d'argent de taille micrométrique (visible sur les clichés MEB de la pâte avant frittage, figure 4 [56]). De plus, dans le cas de Semikron, la pâte est sérigraphiée sur les substrats (cas le plus classique) [56]. Voici un schéma issu du brevet déposé par Semikron pour l'assemblage à base de frittage d'argent (Figure 70) [57].

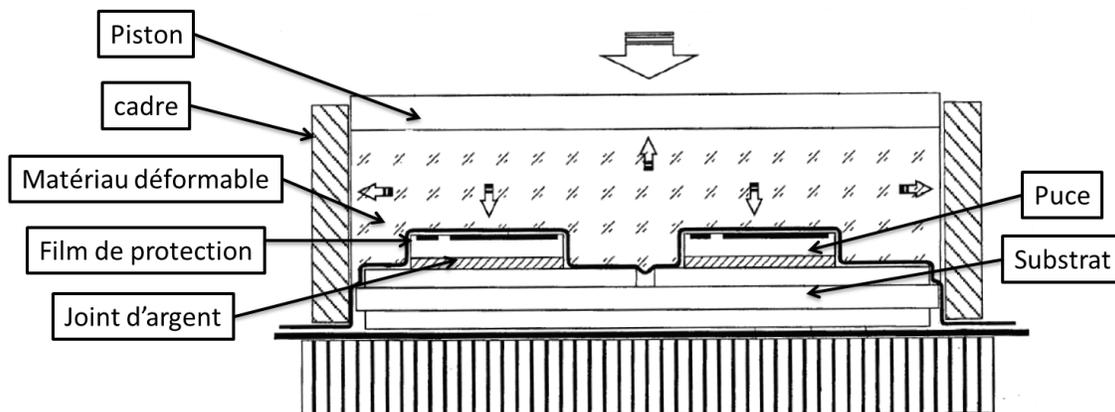


Figure 70: Procédé de frittage sous charge de Semikron, d'après [57]

Afin d'homogénéiser la pression appliquée sur les composants (entre 20 et 40 MPa), un matériau déformable de type silicone est utilisé (ce qui limite la température de frittage aux alentours de 250°C). La surface des composants est protégée par un film de type téflon. De la même manière qu'Argomax, les cartes de DBC entière (mastercards) sont traitées en un seul procédé. L'utilisation de cette technologie à la place de la brasure et sous les mêmes conditions a permis à Semikron de multiplier par 3 la fiabilité de ses modules SkiiP 4 et SKIM modèle 63/93 [56].



Figure 71: Module SkiiP 4 de Semikron [56]

Le type de pâte utilisée par Semikron est commercialisé par Heraeus et Henkel.

Ci-dessous, quelques propriétés des joints d'argent frittés. Ces données sont données à titre indicatif puisque les traitements thermiques diffèrent selon les fabricants. Il est notamment difficile de savoir si les valeurs annoncées sont celles obtenues avec des procédés avec ou sans pression (en particulier les valeurs annoncées par NBE Tech).

	Heraeus (micro) « sans pression »	Henkel (micro) « sans pression »	NBE Tech (nano) « sans pression »
Cond. thermique (W/m.K)	>100	113	200
Résistance au cisaillement de l'assemblage (MPa)	>10	>20	>25
Module d'Young (GPa)	>35	X	10-30
Traitement thermique standard	240°C/30min	250°C/60min	260°C/30min

Tableau 6: Propriétés des joints d'argent frittés selon les fabricants, issues des fiches techniques [53, 54]<sup>13</sup>

Les valeurs du Tableau 6, dans le cas d'un procédé sous charge seront toutes plus élevées, en raison de la diminution de la porosité qu'engendre l'ajout de la charge (Figure 72).

<sup>13</sup> <http://www.nbetech.com/products.shtml> (26/06/2013)

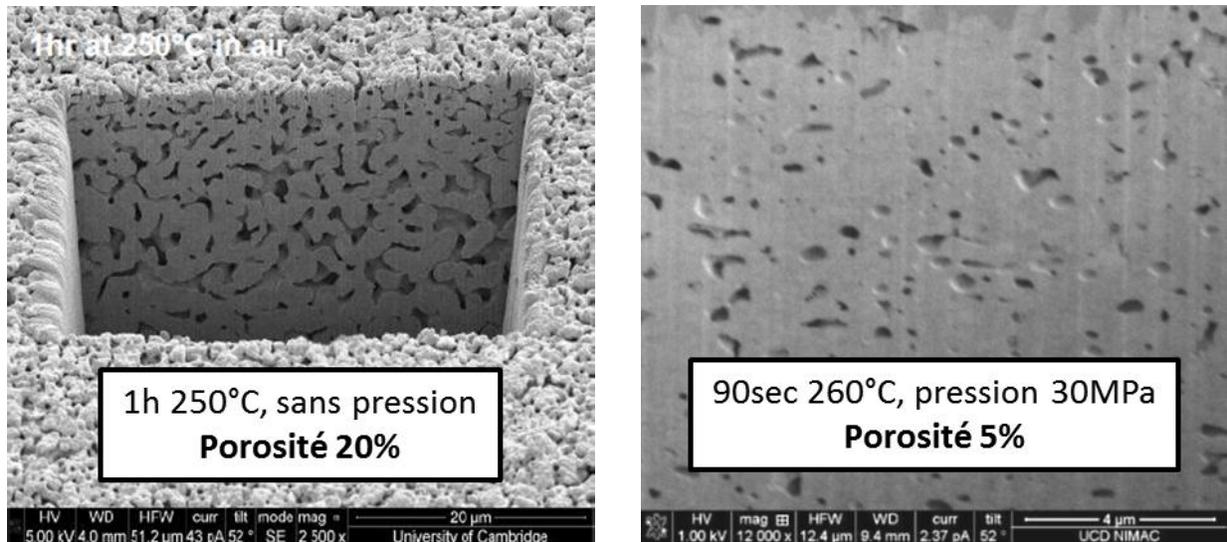


Figure 72: Coupe FIB d'un joint d'argent fritté sans pression à gauche et cliché MEB d'un joint d'argent fritté avec pression à droite [53]

Actuellement, les procédés utilisés industriellement par Semikron et Alpha reposent sur le frittage d'une poudre d'argent sous charge. Ce type de procédé bien que permettant un frittage plus rapide, présente des inconvénients. Il nécessite l'utilisation d'une presse et donc une modification des chaînes d'assemblage classiques. De plus, la pression appliquée sur les composants peut les fissurer, les polluer et d'une manière générale les endommager. Ceci justifie l'engouement pour le développement du procédé d'assemblage à base de frittage d'argent sans pression (qui fait l'objet de ce travail). A l'heure actuelle, il n'y a pas de données permettant de dire si un joint d'argent fritté avec pression (plus dense et plus rigide) est plus fiable qu'un joint d'argent fritté sans pression (moins bon thermiquement mais moins rigide et donc apte à absorber les contraintes).

D'un point de vue recherche, quelques laboratoires essaient d'ajuster les propriétés du joint d'argent fritté en modifiant sa composition (ajout de diamant, carbure de silicium etc. [58] [59]). L'objectif est de réduire le coefficient de dilatation thermique global du joint d'argent composite fritté en y ajoutant des inclusions dont le CDT est faible. On citera par exemple l'incorporation de diamant dans la pâte d'argent (Figure 73) [58].

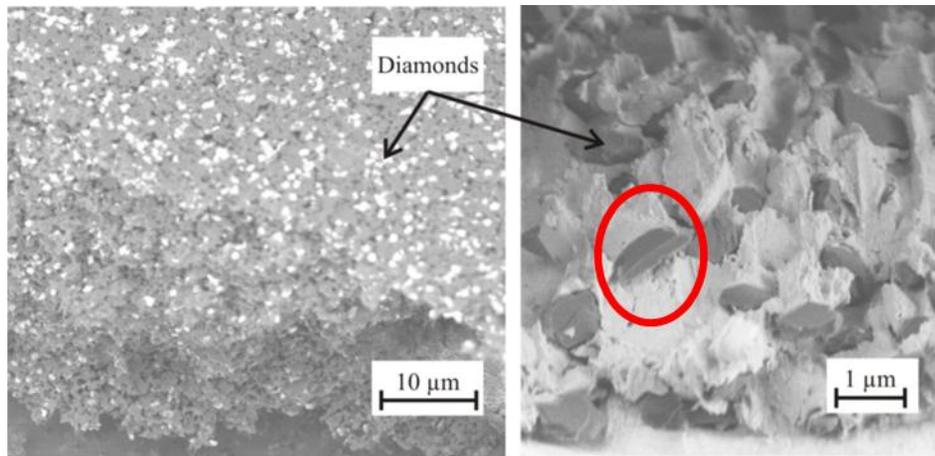


Figure 73: Composite argent-diamant fritté [58]

Dans le cas présenté ci-dessus, l'incorporation de diamant a particulièrement fait diminuer la conductivité thermique du joint fritté en augmentant de manière importante sa porosité. En effet, la conductivité thermique du joint d'argent fritté (pure) est d'environ 220 W/m.K alors que celle-ci est inférieure à 150 W/m.K lorsque 10% en masse de diamant y est incorporée [58].

De plus, comme pour les drains thermiques composites (cuivre-diamant par exemple), les performances thermiques et dans une moindre mesure, le coefficient de dilatation thermique du composite vont dépendre de l'interface matrice-inclusion. Il apparaît au vu du peu d'argent présent sur les diamants après arrachement Figure 73 qu'il n'y avait pas de liaisons entre les diamants et l'argent. Les deux matériaux pourraient alors se dilater indépendamment l'un de l'autre et le but recherché pourrait ne pas être atteint. Pour parvenir à cet objectif, la création de liaison entre l'argent et le diamant (comme pour toutes autres inclusions) sera nécessaire.

L'argent, bien que noble et possédant de bonnes propriétés électriques et thermiques est relativement onéreux, ce qui conduit certaines recherches à des techniques d'assemblage à base de poudre de cuivre. Celles-ci présentent l'avantage de pouvoir être réalisées sur des substrats pour lesquels aucune finition particulière n'a été ajoutée (cuivre nu) [60].

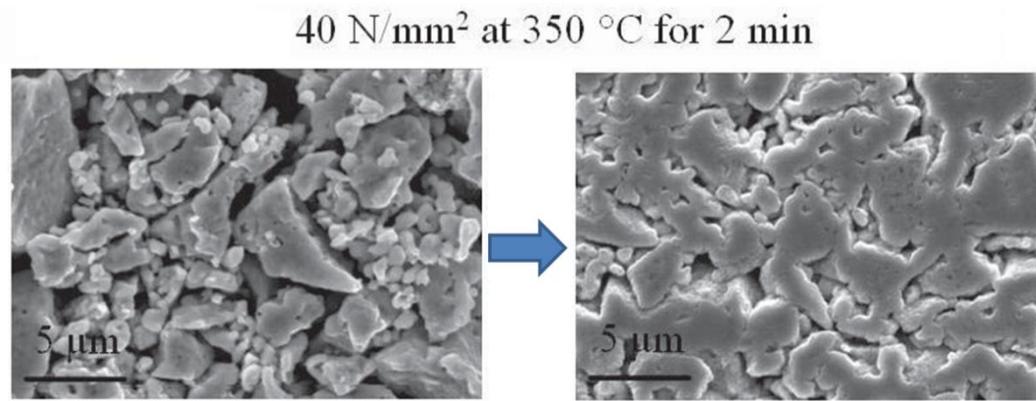


Figure 74: Poudre de cuivre avant frittage à gauche et après frittage à droite [60]

Dans le cas présenté ci-dessus, une étape de « pré-frittage » est effectuée sous H<sub>2</sub> pour éliminer les oxydes, puis le frittage sous charge est effectué sous air (Figure 74). Il est probable que la presse utilisée dans l'étude en question ne puisse pas être utilisée sous atmosphère neutre. Des tenues de l'ordre de la vingtaine de MPa ont été obtenues. Globalement, les températures utilisées pour le frittage de poudre de cuivre sont plus élevées que pour l'argent. De plus, ceci nécessite une atmosphère non oxydante durant le traitement thermique.

Un autre axe de recherche est le frittage à température ambiante. Pour cela, des pâtes d'argent à base de particules de taille nanométrique sont utilisées. Dans ce cas, l'élimination du dispersant qui empêche le frittage de la poudre n'est pas déclenchée par la chaleur, mais par une réaction chimique. Par exemple, le méthanol peut dissoudre le dispersant, laissant ainsi la poudre libre de fritter [61]. Cette technique nécessite de tremper l'assemblage dans le méthanol. Cette technique permet d'obtenir des résistances au cisaillement de l'ordre de 3 MPa après 30 min de séchage et supérieures à 8 MPa pour des séchages dépassant les 6h [61]. Bien que ces résultats soient particulièrement intéressants, les valeurs obtenues restent néanmoins bien plus faibles que celle obtenus en chauffant l'assemblage. De plus la durée de l'opération, bien que ne nécessitant pas de matériel (étuve, presse) reste élevée pour une utilisation industrielle.

## Chapitre III. Etude des paramètres de frittage

### III.1 Pâte utilisée dans cette étude

Nous avons vu dans la version précédente qu'il existe plusieurs types de pâte d'argent qui peuvent être classées en deux grande catégories, les pâtes à base de poudre d'argent dont les particules sont de tailles nanométrique ou micrométrique. Bien que les nanomatériaux présentent des propriétés intéressantes, ceux-ci suscitent de l'inquiétude par rapport au risque sanitaire encouru par les personnes qui y sont exposées. Comme cela est souvent le cas et en raison de la quantité et de la durée des études nécessaires, une nouvelle technologie est étudiée/utilisée avant que son impact sur la santé puisse être connu<sup>14</sup>. Du fait d'un contact privilégié avec le fabricant Heraeus, qui fabrique des pâtes à base de microparticules d'argent et en raison du risque potentiel évoqué plus haut concernant les nanomatériaux, nous avons décidé d'étudier les pâtes Heraeus. J'ai d'ailleurs eu le privilège de passer une semaine dans leurs locaux en Allemagne afin de participer à la fabrication des pâtes d'argent. Ces pâtes sont décrites dans la partie qui suit, d'un point de vue composition, morphologique et structural.

#### III.1.1 Présentation

Les pâtes proposées par Heraeus contiennent des particules de types flocon (flakes) de taille micrométrique. L'avantage des flakes par rapport à des particules sphériques est que ceux-ci présentent une plus grande surface spécifique et donc une plus grande réactivité. Après observation au microscope électronique à balayage (MEB), ces flocons apparaissent comme des agglomérats de particules de plus petite dimension (Figure 75). La pâte contient un ou plusieurs solvants, ainsi que deux poudres différentes dont la granulométrie varie. Généralement, le fait d'avoir deux granulométries différentes dans une poudre permet un meilleur arrangement granulaire et au final une meilleure compacité (technique très utilisée pour les particules sphériques). En effet, les particules de faibles dimensions peuvent s'intercaler dans le vide laissé par deux particules de plus grande dimension. En termes de frittage, la densité finale du matériau fritté est souvent étroitement liée à la compacité du matériau d'origine (non fritté). Par exemple, avant l'opération de frittage, les céramiques sont souvent compactées afin d'augmenter leur compacité, ce qui permet d'atteindre une plus grande densité après frittage. Ainsi, l'utilisation de

---

<sup>14</sup> [http://www.travailler-mieux.gouv.fr/spip.php?page=risque-risques&id\\_article=293](http://www.travailler-mieux.gouv.fr/spip.php?page=risque-risques&id_article=293)

préforme de poudre d'argent à la place d'une pâte est susceptible d'augmenter la densité finale du joint d'argent fritté.

De la même manière que les pâtes à base de nano particules d'argent, la poudre utilisée possède une couche organique (dispersant) empêchant toute agglomération avant d'atteindre une température propice au frittage densifiant.

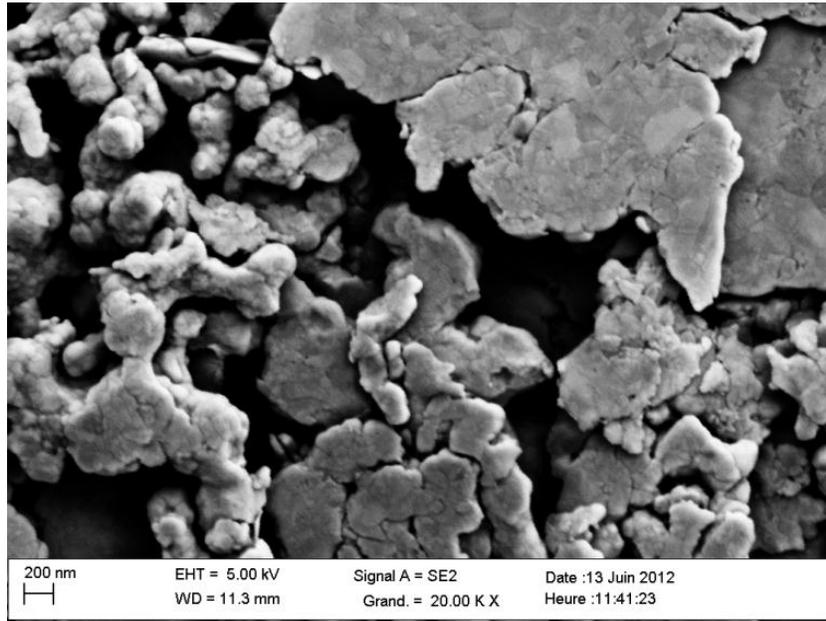


Figure 75: Clichés MEB d'une pâte Heraeus avant frittage (X20000)

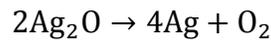
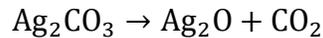
Heraeus propose plusieurs types de pâte, destinés à être utilisés avec plus ou moins de pression. Afin de favoriser le frittage en l'absence de pression, un additif est ajouté dans la pâte. Il s'agit de carbonate d'argent.

Référence de la pâte	LTS 043-04P2	LTS 043-04P2	LTS 117-02P2
Procédé associé	Forte pression 20-40 MPa	Faible pression 5 MPa	Sans pression 0 MPa
Additif (% massique)	0	>0	12%

Tableau 7: Récapitulatif des pâtes Heraeus

L'additif en question est du carbonate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ). Cet additif est ajouté dans la pâte sous forme de poudre (jaune) et est supposé se décomposer en oxyde d'argent puis en particules d'argent nanométrique (donc très réactives) durant le traitement thermique. Cependant, même si la réaction de décomposition du carbonate d'argent en oxyde d'argent s'effectue dans le domaine de température du cycle de frittage (environ  $200^\circ\text{C}$  [62]), cela n'est pas vraiment le cas pour la réaction de décomposition de l'oxyde d'argent en argent. En effet celui-ci est censé se

décomposer à des températures supérieures proches de 400°C [62]. Il est possible ici que ces deux réactions interviennent simultanément, ce qui pourrait accélérer la cinétique de frittage en produisant des nano particules d'argent très réactives pendant le frittage des flocons d'argent de la poudre. Les réactions de décomposition du carbonate d'argent sont décrites ci-dessous :



**Équation 2: Réaction de décomposition du carbonate d'argent**

L'influence de l'additif a été testée au cours de cette étude. Les pâtes 043-02P2 ne contenant pas d'additif et la 117-02P2 en contenant 12% ont été testées dans les mêmes conditions. Ainsi, des puces silicium de 3x3mm<sup>2</sup> avec finitions Ti-Ni-Ag ont été assemblées sur des substrats alumine DBC (Curamik) avec une finition Ni-Au (20 nm Au). Le traitement thermique consiste à effectuer un séchage à 80°C pendant 5 min puis à chauffer à 300°C pendant 60 min les assemblages (rampe 70°C/min). La résistance au cisaillement moyenne obtenue est de 15 MPa pour la 117-02P2 contre 16 MPa pour la 043-02P2 (4 puces testées pour chaque). En considérant la précision de la mesure, les résultats obtenus avec ces deux pâtes sont quasi-identiques. Ceci signifie que l'intérêt de l'additif est limité.

La pâte qui contient de l'additif (117-02P2), a aussi été utilisée pour réaliser les mêmes assemblages mais avec pression. Cependant, l'outillage étant limité en température, le traitement thermique utilisé diffère de l'essai sans pression. Celui-ci est composé d'un séchage de 5 min à 80°C, puis d'une rampe de 10°C/min jusque 250°C pendant 15 min. La pression (2-3 MPa) est appliquée à la fin du séchage, c'est-à-dire pendant la rampe de montée en température ainsi que le palier à 250°C. Il n'a pas été possible de désolidariser les puces du substrat en raison de la très bonne résistance mécanique de l'assemblage. Ainsi, la réalisation d'assemblage sous charge avec cette pâte est satisfaisante<sup>15</sup>.

Afin de limiter le nombre de pâte à étudier, la pâte 117-02P2 a été choisie pour le reste de ce travail.

---

<sup>15</sup> La limite du capteur de force de la machine de shear test est de 200N. Lors de l'essai d'arrachement, la force appliquée et qui n'a pas été suffisante pour désolidariser la puce était de 620N. Cette force correspond à une contrainte de 70 MPa. Information à prendre avec précaution à cause du dépassement de la limite du capteur.

### III.1.2 Caractérisation

#### III.1.2.1 Température de frittage

Le fabricant recommande une température de frittage aux alentours de 240°C pour la pâte 117-02P2 (le cycle de frittage recommandé a sensiblement évolué tout au long de la thèse). Afin d'obtenir plus d'informations sur les températures à laquelle se produisent les différentes réactions dans la pâte, des analyses DSC (Differential Scanning Calorimetry<sup>16</sup>) ont été réalisées. Deux atmosphères différentes ont été utilisées pour ces analyses, l'une oxydante (air) et l'autre neutre (azote). Les résultats de cette analyse sont présentés Figure 76.

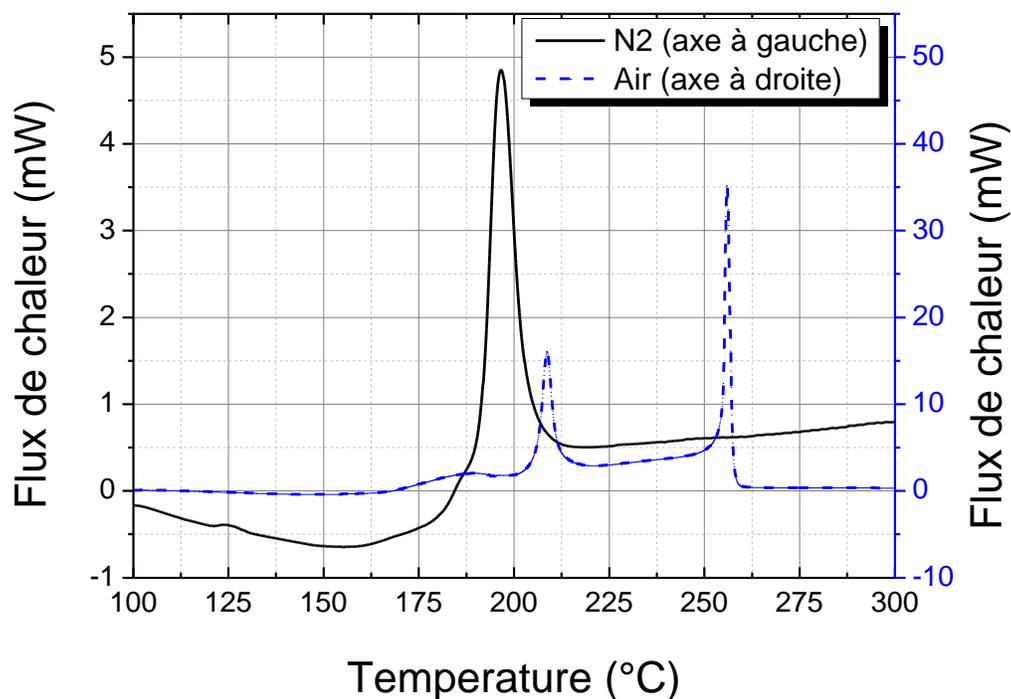


Figure 76: Résultats de DSC sur pâte d'argent, rampe 5°C/min (échelle différente selon l'atmosphère de frittage) Test réalisés avec environ 15 mg de pâte 117-02P2 dans un creuset aluminium de 100 µL ouvert. Référence machine : DSC 1 Mettler Toledo Analyses effectuées au Laboratoire des Multilatéraux et Interfaces (LMI)

Il apparait clairement que quelle que soit l'atmosphère utilisée lors du traitement thermique, les réactions interviennent toutes en dessous de 300°C. Les flux de chaleur dégagés (réactions exothermiques) lors du traitement thermique de la pâte sous air sont bien plus importants que ceux dégagés sous azote (35 mW contre 5 mW). De plus, sous air, deux pics exothermiques sont nettement visibles alors qu'un seul l'est sous azote. La pâte d'argent est donc plus réactive sous

<sup>16</sup> La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer les flux thermiques issus d'un échantillon. Ces flux correspondent à des réactions (transition vitreuse, fusion, combustion, frittage) se produisant au sein de l'échantillon.

air que sous azote. Cependant, l'identification des pics est rendue particulièrement difficile par la présence du dispersant et de l'additif qui semblent engendrer la superposition de pics. Par ailleurs, les résultats d'analyses DSC avec différentes rampes de montée en température ont montré que les pics avaient tendance à se décaler suivant la rampe.

### III.1.2.2 Morphologie

Les résultats DSC ont montré qu'à 300°C, toutes les réactions avaient eu lieu. Mais aussi, que la pâte d'argent était plus réactive lorsque l'atmosphère de frittage était de l'air. Des clichés MEB ont été réalisés avant et après 60 min de traitement thermique à 300°C sous air et sous azote. Les clichés ont été réalisés au laboratoire Mateis.

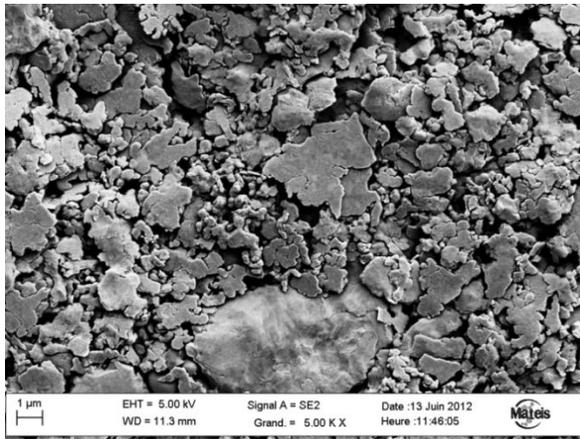


Figure 77: Pâte d'argent Heraeus séchée (X5000)

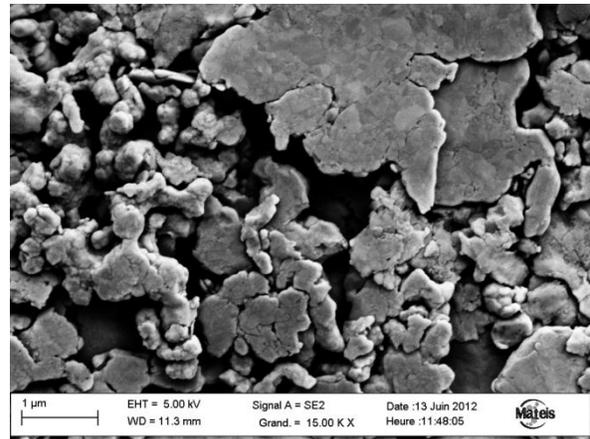


Figure 78: Pâte d'argent Heraeus séchée (X15000)

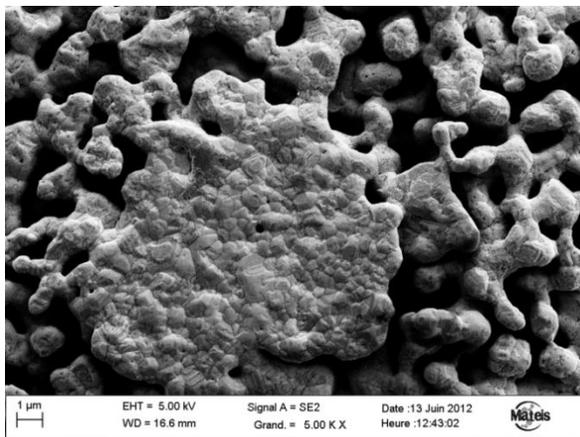


Figure 79: Pâte d'argent frittée sous air (X5000)

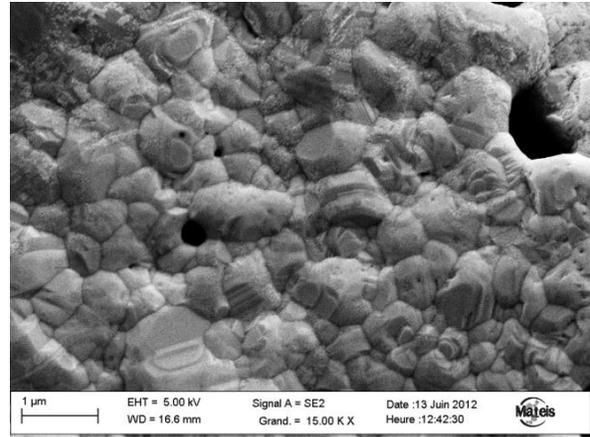


Figure 80: Pâte d'argent Heraeus frittée sous air (X15000)

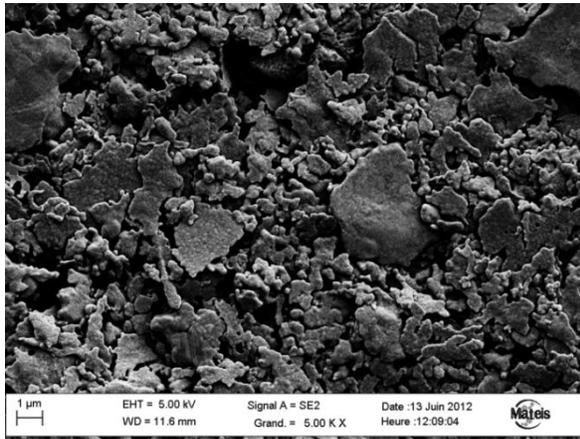


Figure 81 : Pâte d'argent frittée sous azote (X5000)

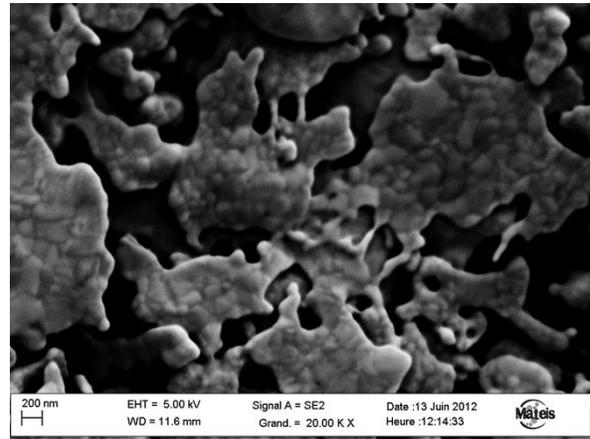


Figure 82 : Pâte d'argent frittée sous azote (X20000)

Le frittage de la pâte d'argent sous air engendre une modification importante de la forme ainsi que de la taille des particules (Figure 77 et Figure 79). Une augmentation de la rugosité des particules, engendrée par la formation de facettes peut aussi être observée, voir Figure 83.

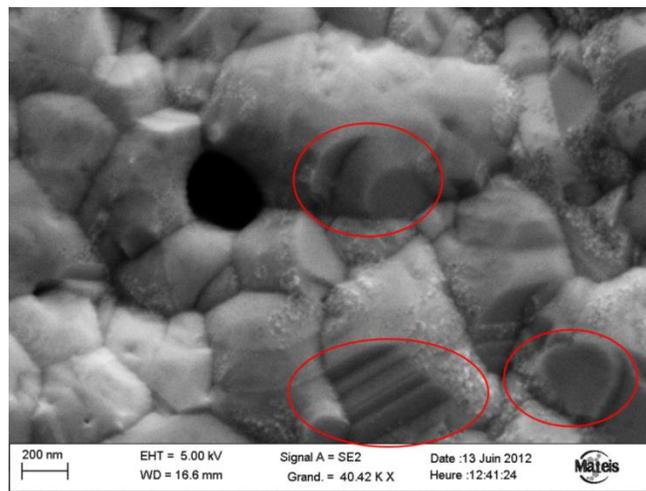


Figure 83: Pâte d'argent frittée sous air (X40000)

Lorsque la pâte d'argent est traitée sous azote, il y a peu de modifications au niveau de la taille des particules ainsi que de la morphologie. Cependant, la présence de ponts entre les particules indique que le frittage a bel et bien eu lieu (Figure 84). La présence de particules de très faible taille est à noter concernant la pâte frittée sous azote (Figure 85). Ces particules ne sont pas présentes partout, mais lorsqu'ils sont présents, c'est sous forme de cluster (regroupement).

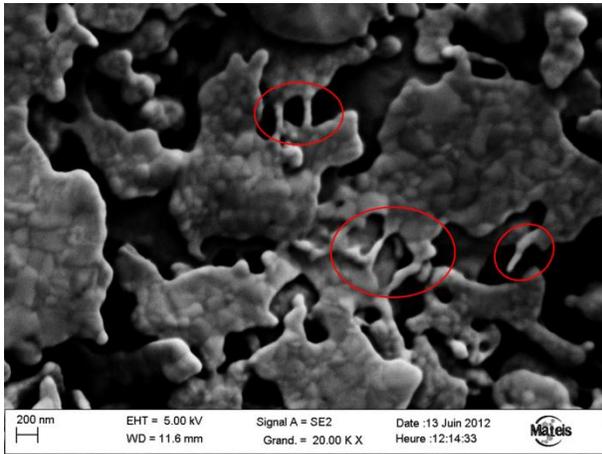


Figure 84: Pâte d'argent fritté sous azote (X20000)

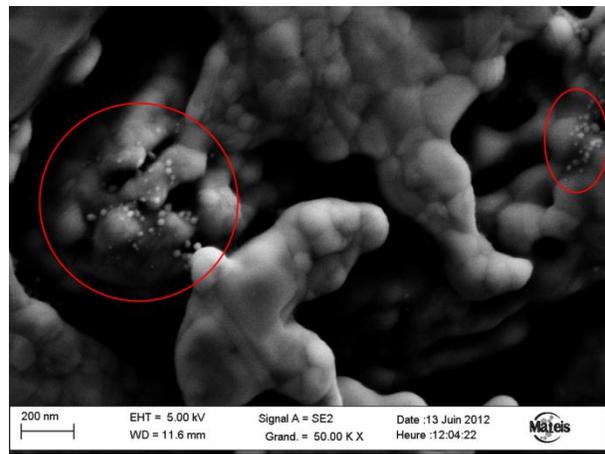


Figure 85: Pâte d'argent frittée sous azote (X50000)

Les facettes observées lors du frittage sous air pourraient être liées à un phénomène nommé « thermal etching ». Ce phénomène a déjà été observé pour l'argent et n'intervient qu'en présence d'oxygène (Figure 86) [63]. Celui-ci est peut-être à l'origine du second pic observé en DSC lorsque la pâte d'argent est frittée sous air.

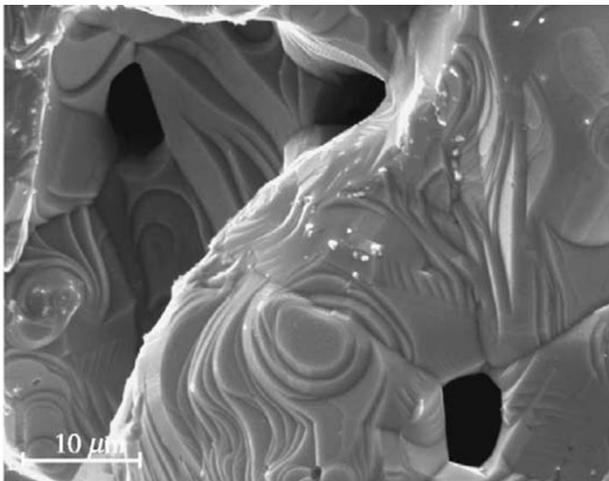


Figure 86: Formation de facette sur particule d'argent[63]

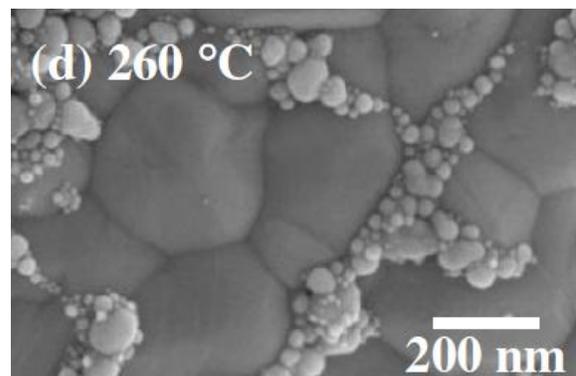
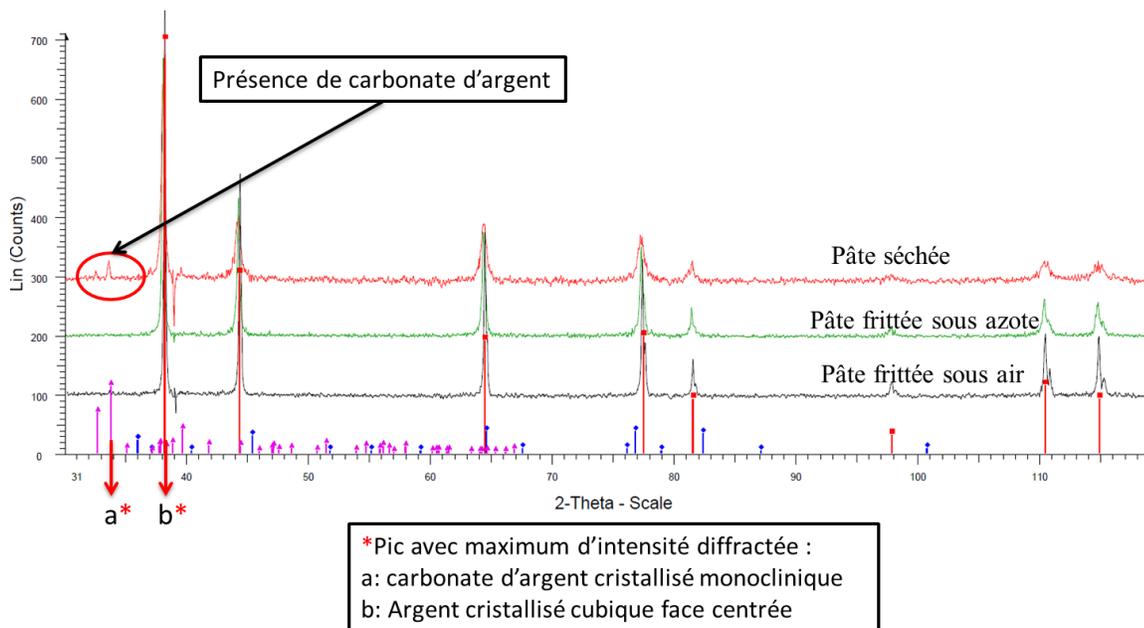


Figure 87: Nano particules d'argent sur particules d'oxyde d'argent (après réduction de la poudre par chauffage en présence d'un alcool) [64]

Concernant la présence de particules de taille nanométrique sur les particules d'argent après frittage sous azote, il est possible qu'il s'agisse de l'additif, après décomposition (carbonate d'argent). Certains chercheurs travaillent avec des poudres d'oxyde d'argent qu'ils font réduire en argent en chauffant la poudre en présence d'un alcool. Les particules d'oxyde d'argent réduites se trouvent sous forme de particules sphériques nanométriques et ressemblent assez à celles observées sur les particules d'argent après frittage sous azote (Figure 87)[64].

### III.1.2.3 Structure

L'argent cristallise avec une maille cubique face centrée (cfc). Des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX<sup>17</sup>) ont été réalisées sur des échantillons de pâte d'argent avant et après frittage sous air et azote. Pour cette analyse, la pâte d'argent est sérigraphiée sur un substrat de verre et frittée sous air et azote pendant 1 h à 300°C. Les diffractogrammes réalisés avant frittage montrent la présence de carbonate d'argent (additif). Celui-ci étant cristallin (maille monoclinique), il peut diffracter les rayons X et donc être détecté via cette méthode. Les pics de diffraction du carbonate d'argent ne sont plus visibles après frittage sous air et azote, cela signifie qu'il s'est décomposé durant le traitement thermique (Figure 88). De plus, aucun pic d'oxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}$ : produit de la première étape de décomposition, voir Équation 2) n'est détecté. Ainsi, il semblerait que le carbonate d'argent soit totalement décomposé en argent dans les deux cas (frittage sous azote et sous air). Pour obtenir plus d'informations sur la cinétique de décomposition du carbonate d'argent, des analyses DRX en température pourraient s'avérer utiles. De même, une analyse des gaz émis pendant le traitement thermique, en particulier le dioxyde de carbone et l'oxygène, apporterait des informations supplémentaires.



**Figure 88 : Diffractogramme de la pâte d'argent : séchée, frittée sous air et sous azote (300°C/60min). Les courbes ont été décalées selon l'axe Y pour plus de visibilité.**

<sup>17</sup> La diffraction des rayons X permet de caractériser les matériaux cristallins. Le spectre de diffraction constitue l'empreinte de la structure des matériaux analysés. Il est ainsi possible de déterminer la composition d'un échantillon cristallin ainsi que sa structure cristallographique.

Il est aussi possible d'observer une diminution de la largeur des pics, surtout après frittage sous air. Un élargissement des pics (111) de l'argent fritté sous air et sous azote est présenté Figure 89. En diffraction des rayons X, une diminution de la largeur des pics correspond à une augmentation de la taille des cristallites.

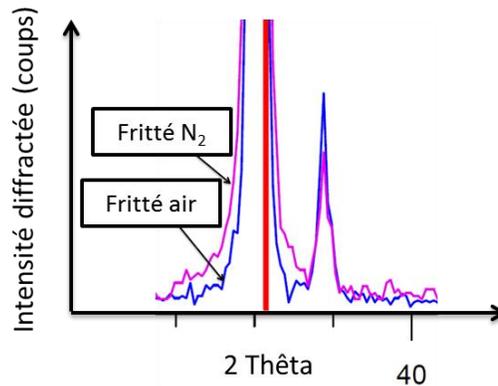


Figure 89: Agrandissement des pics (111) de l'argent fritté sous air et azote

### III.1.3 Conclusion

Les analyses réalisées sur les pâtes d'argent fabriquées par Heraeus montrent que le frittage est possible sous air et sous azote (formation de pont entre les particules). Les réactions qui interviennent lors du traitement thermique associées au frittage de la poudre se produisent dans une gamme de température qui varie avec la vitesse de montée en température. Les résultats DSC indiquent une plus grande réactivité de la poudre d'argent sous air, ce qui est confirmé par les clichés MEB. Lors du traitement thermique sous cette atmosphère, les particules subissent des modifications importantes au niveau de leur morphologie et de leur taille. Ceci se traduit par la formation de facettes et par un grossissement important des particules. Lors d'un traitement thermique sous azote au contraire, aucune modification morphologique majeure de la poudre n'est observée mis à part la formation de ponts (frittage).

L'additif utilisé par Heraeus (carbonate d'argent) se décompose lors du traitement thermique sous air ainsi que sous azote. Par ailleurs, on remarque qu'après traitement thermique sous azote, des nano particules (vraisemblablement de l'argent) sont présents sur quelques particules d'argent et pourraient s'avérer être le produit de décomposition du carbonate d'argent. Aucune particule de ce type n'est observée après frittage sous air.

### III.2 Procédé d'assemblage

Le procédé de frittage peut être décomposé en plusieurs étapes :

- Dépôt de la pâte
- Pose de la puce
- Séchage (basse température)
- Frittage avec ou sans charge (haute température)

Lorsque le frittage est effectué sans charge, le composant doit être déposé sur la pâte humide pour créer un contact entre les particules d'argent et la face arrière de la puce (voie A Figure 90). Le séchage est donc réalisé avec la pâte d'argent intercalée entre le substrat et la puce, ce qui n'est pas favorable à une élimination rapide des solvants.

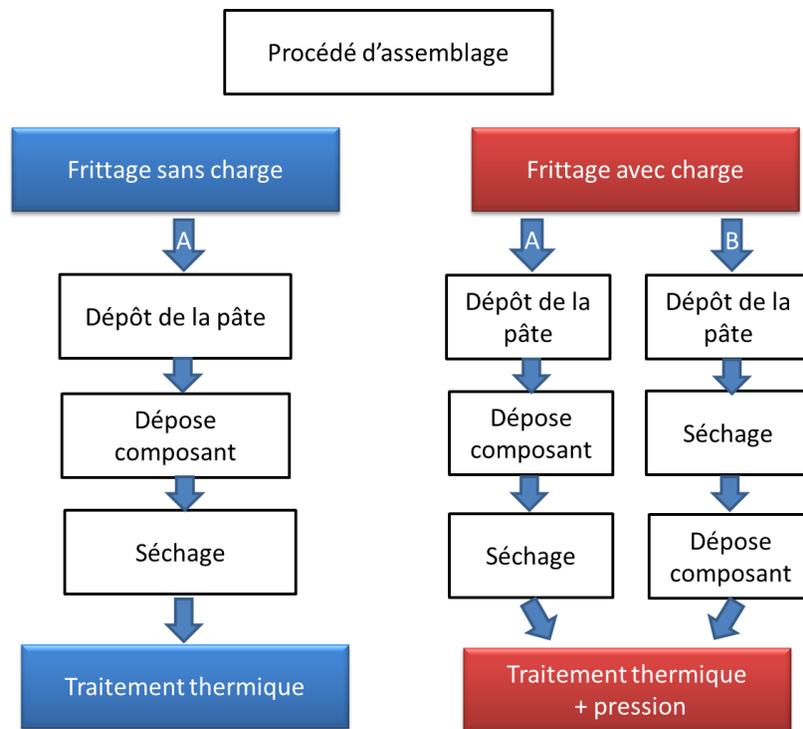


Figure 90: Procédé d'assemblage

Lorsque le frittage se fait avec une charge, il est possible de suivre le même cheminement que pour le frittage sans charge (voie A Figure 90). Cependant, il est aussi possible de sécher la pâte avant d'y déposer la puce (voie B Figure 90). L'absence de composant pendant le séchage, permet une élimination rapide des solvants, même pour des surfaces importantes. L'ajout de la charge permet d'améliorer le contact entre les particules d'argent et la métallisation face arrière de la puce/substrat (Figure 90). L'inconvénient majeur avec cette technique réside dans le fait que

les composants sont libres de bouger après avoir été posés sur l'empreinte de pâte sèche. La manipulation de l'ensemble avant frittage est donc très délicate.

Le choix de la chronologie d'assemblage va dépendre de la cinétique d'élimination des solvants et donc de la taille des pièces à assembler, ainsi que de la pression pouvant être appliquée sur l'assemblage (lors d'un frittage sous charge). Ainsi, dans cette étude, la méthode « B » sera utilisée uniquement pour l'assemblage du substrat dans le fond de boîtier en raison de la grande surface de ce dernier alors que la méthode « A » sera appliquée pour l'assemblage composant/substrat (avec et sans charge).

### III.2.1 Dépôt de la pâte

La pâte d'argent est stockée au réfrigérateur, il faut donc attendre que la température de la pâte se rapproche de la température ambiante avant d'ouvrir le pot (pour éviter la condensation).

La méthode de dépôt la plus rapide et la plus précise est la sérigraphie, qui consiste à imprimer des motifs de pâte correspondant à la face arrière ou au terminaux des composants à travers un masque métallique (Figure 91). L'épaisseur généralement utilisée est comprise entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ . Nous utilisons des masques de nickel ou d'inox et une racle en inox.

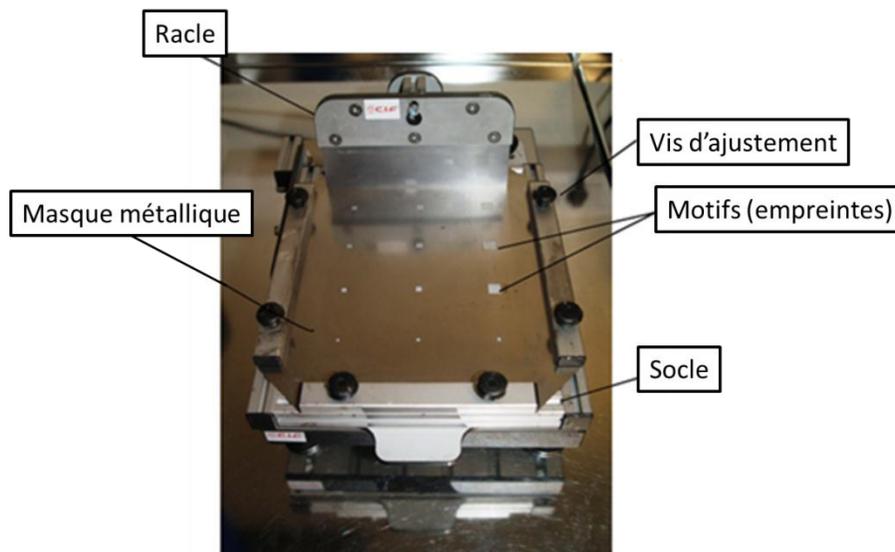


Figure 91: Support de sérigraphie

Toutefois, cette technique ne permet pas d'appliquer la pâte dans une cavité puisque le masque ne pourrait pas être plaqué au fond de la cavité. En revanche, cette technique est particulièrement efficace pour déposer la pâte sur un substrat en maîtrisant la forme et l'épaisseur du dépôt (voir Figure 92).

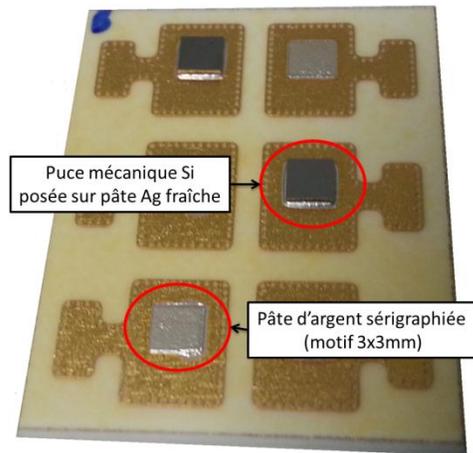


Figure 92: Pâte d'argent sérigraphiée sur substrat

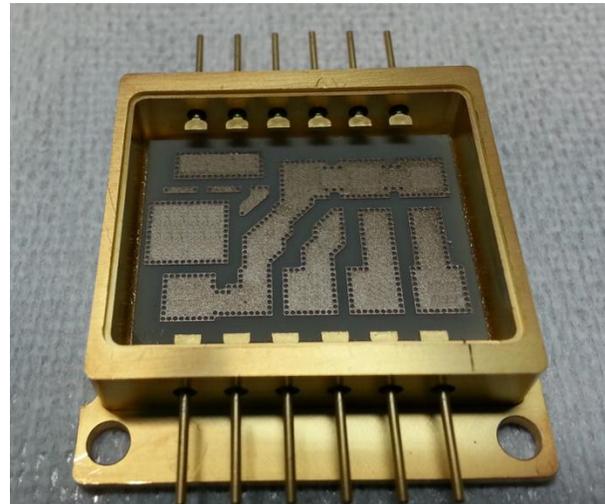


Figure 93: Substrat dans boîtier avant dépôt de la pâte

Lorsque le substrat est assemblé au fond du boîtier (Figure 93), la méthode la plus adaptée pour déposer la pâte d'argent sur le substrat est la dispense (Figure 94). Cette technique permet de déposer des gouttes de pâte d'argent à l'aide d'une seringue dont le piston est piloté par un dispositif à air comprimé. Les composants seront ensuite posés sur ces gouttes de pâte d'argent. La maîtrise de la quantité de pâte déposée (taille de la goutte/motif) est primordiale pour que la totalité de la face arrière (ou terminal) du composant soit recouvert. Elle est contrôlée par la pression de l'air comprimé, le temps d'application et le diamètre de l'aiguille. Cette méthode est très sensible à la rhéologie de la pâte. D'autres méthodes de dispense font appel à une distribution volumétrique et sont plus précises.



Figure 94: Dispenser utilisé (CIF SMD 450.V2 DOTTY)<sup>18</sup>

Le « stamping » permet aussi de déposer de la pâte dans une cavité. Cette technique consiste à immerger une empreinte en métal dans un réservoir de pâte, puis à mettre cette pointe en contact

<sup>18</sup> <http://uk.farnell.com/cif/f41020-1/dispenser-manual-smd-450-v2-dotty/dp/1718906> le 17/07/13

avec le substrat. Le principe est similaire à un dépôt d'encre à l'aide d'un tampon (stamping signifie tamponner en anglais). Cette technique a été très peu utilisée durant cette étude, mais est très courante dans l'industrie en raison de sa productivité élevée. Elle requiert l'utilisation d'un outil (empreinte) spécifique pour chaque taille de composant.

### III.2.2 Pose du composant

Dans la majorité des cas, les composants sont déposés sur la pâte lorsque celle-ci est fraîche (fluide). La façon de poser le composant sur cette pâte aura donc un effet important sur l'épaisseur du joint d'argent. Manuellement, cette étape est donc difficile à réaliser de manière reproductible. Une machine (die-bonder) a donc été achetée dans le but d'effectuer cette opération. Cet appareil permet de déposer les composants de manière reproductible, en contrôlant la force utilisée pour poser le composant, ainsi que son temps d'application (Figure 95). En raison de la faible viscosité de la pâte utilisée, des forces faibles ont été utilisées (de l'ordre de 0,05 N).

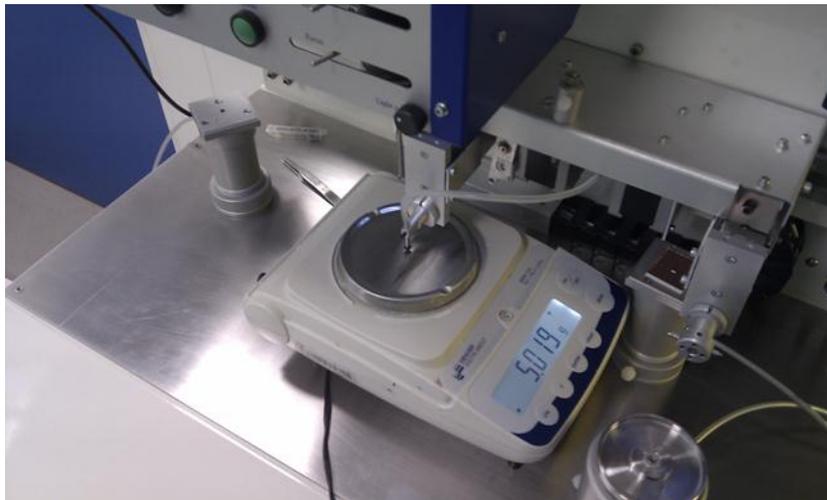


Figure 95: Die-Bonder

### III.2.3 Séchage

Le séchage est une étape importante du procédé, en particulier lorsque le composant est déposé sur la pâte d'argent fraîche (méthode « A »). En effet, si le séchage est trop court, il est possible que du solvant demeure dans la pâte. Au cours de la montée en température pour atteindre la

température de frittage, le solvant peut alors entrer en ébullition et créer des vides dans le joint d'argent. Ces vides sont visibles par rayons X<sup>19</sup> (voir Figure 96).

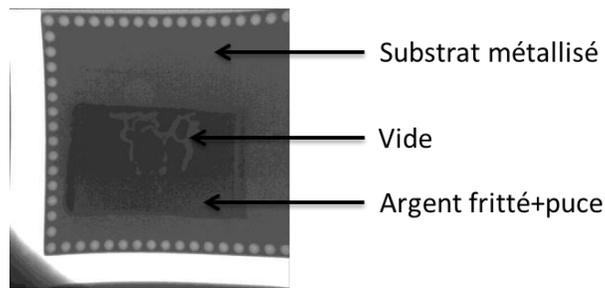


Figure 96: Clichés RX d'un assemblage puce/substrat.

L'apparition de ce type de phénomène est plus probable lorsque les composants sont de grande taille, c'est-à-dire pour des conditions défavorables à l'élimination du solvant.

### III.2.4 Procédé de frittage libre (sans pression)

Nous nous concentrerons sur ce procédé en particulier pour les études qui suivent. Celui-ci peut être réalisé sous air ou sous atmosphère contrôlée.

#### III.2.4.1 Frittage sous air.

L'assemblage est réalisé sur le même dispositif que pour le procédé de frittage sous charge (Figure 97), à la différence près que le plateau chauffant supérieur et le vérin ne sont pas utilisés. Le cycle de frittage s'en trouve donc moins contraint (pas de nécessité d'un matériau déformable pour homogénéiser la pression sur le composant, qui de plus doit résister à la chaleur).

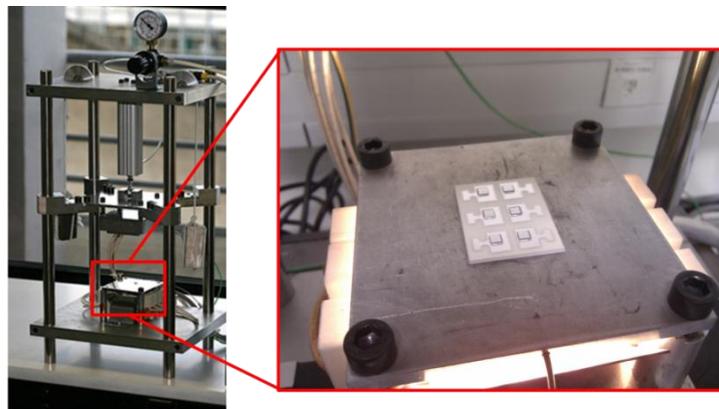


Figure 97: Procédé de frittage libre sous air (le plateau supérieur de la presse n'est pas utilisé).

<sup>19</sup> Cette technique est similaire à celle utilisée dans le médical (radiographie). Les rayons X sont plus ou moins absorbés selon la densité des matériaux, ce qui rend les vides présents dans une brasure ou de l'argent fritté visibles, même lorsque la puce est présente. Ceci est une technique non destructive.

Le profil du cycle de frittage naturel préconisé par le fabricant de la pâte d'argent est similaire à celui préconisé pour les assemblages avec pression (hormis la durée du palier de frittage qui est plus courte lorsque de la pression est utilisée). En revanche, celui-ci n'est pas limité en température comme l'est celui avec charge (à cause de l'outillage). Ainsi, le profil de frittage naturel peut être plus largement exploré dans le but d'optimiser la qualité de l'assemblage (Figure 98) :

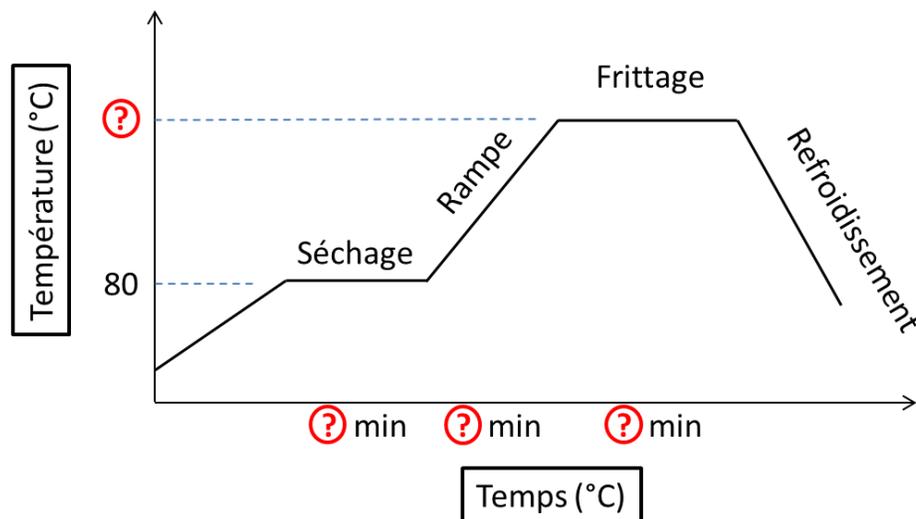


Figure 98: Profil de frittage libre. Ou les ? représente les paramètres qui seront étudiés dans la suite de l'étude.

#### III.2.4.2 Frittage sous atmosphère contrôlée

Le procédé de frittage sous atmosphère contrôlée est réalisé dans un four RTA de marque JIPELEC (modèle Jetfirst 100). Ce four est constitué d'une enceinte hermétique, le débit de gaz est contrôlé par des débitmètres massifs et le chauffage s'effectue à l'aide de lampes halogènes (par le dessus). Les matériaux atteints par le rayonnement thermique issus des lampes chauffent plus ou moins selon leur nature et surtout leur réflectivité. Les assemblages réalisés par frittage d'argent mettant en jeu des matériaux de nature variée, un suscepteur (boîte) en graphite a donc été conçu afin d'assurer un chauffage uniforme de l'échantillon. La régulation de température se fait via un thermocouple logé dans la partie basse du suscepteur. La géométrie du suscepteur permet une libre circulation des gaz. Sa taille permet de réaliser plusieurs assemblages à la fois, allant même jusqu'à un module entier (Figure 99).

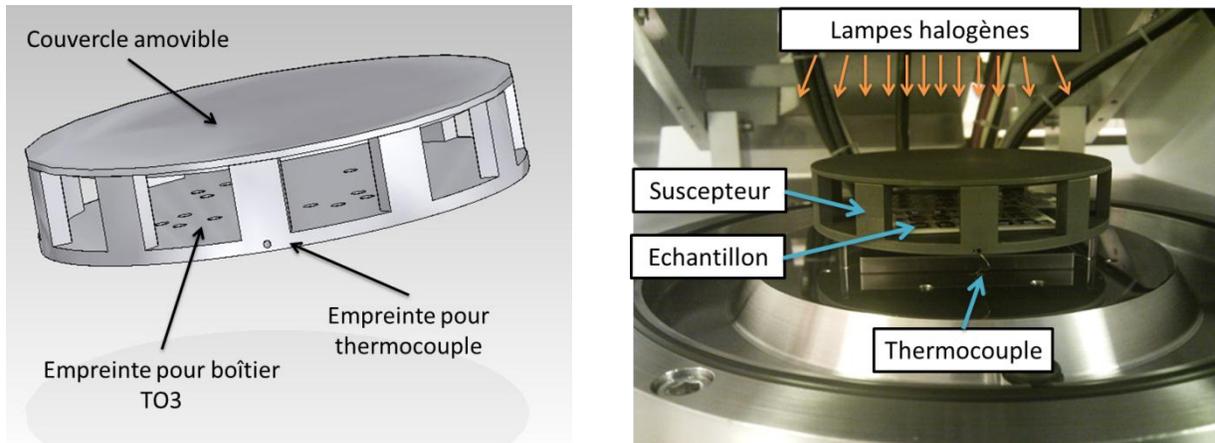


Figure 99: Suscepteur graphite (CAO) à gauche et assemblage puces/substrat dans le four

### III.2.5 Procédé de frittage sous charge (avec pression)

Une fois le composant placé sur la pâte d'argent, le séchage ainsi que le frittage ont lieu sur une presse chauffante (voir Figure 100). Ce dispositif a été conçu et assemblé au laboratoire Ampère.

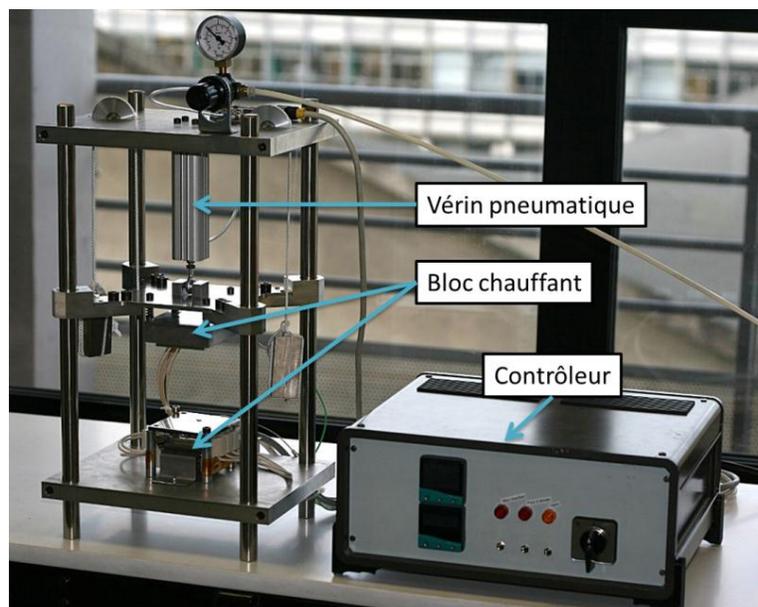


Figure 100: Presse chauffante

Initialement, l'assemblage de puces sur substrat par frittage d'argent se faisait un composant à la fois (une seule puce par substrat). Un matériau de type Viton (gomme de synthèse de 1,5 mm d'épaisseur) pouvait être utilisé au besoin pour protéger la surface de la puce (voir Figure 101) [30].

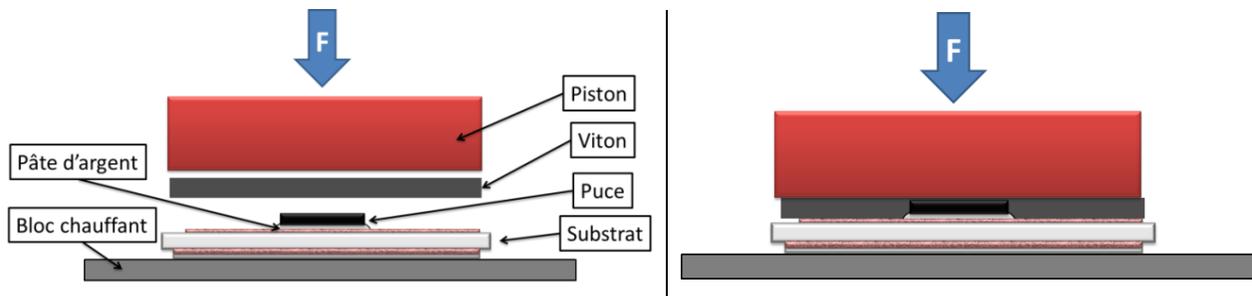


Figure 101: Procédé de frittage sous charge initiale

Afin de pouvoir assembler plusieurs composants à la fois sur un même substrat, un matériau d'interface plus épais (>1cm), de type silicone a été utilisé (voir Figure 102). Ce matériau est plus apte à se déformer et son épaisseur permet d'englober plusieurs composants de différentes épaisseurs. Sans guidage, le silicone a néanmoins tendance s'étaler et à faire bouger les composants (comme visible Figure 102).

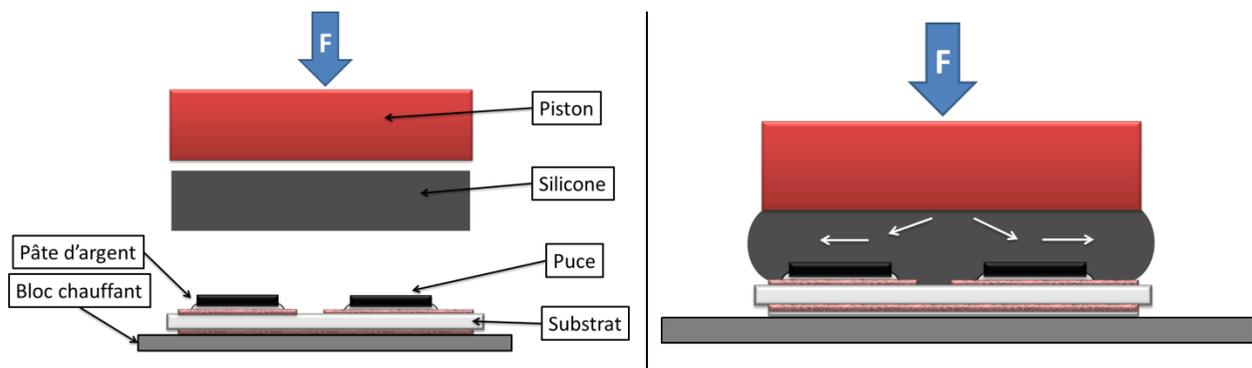


Figure 102: Procédé d'assemblage avec silicone épais

Finalement, un moule a été conçu pour contenir le silicone et homogénéiser la pression. Un film Kapton très fin (épaisseur 25  $\mu\text{m}$ ), a été intercalé entre le silicone et l'échantillon pour éviter toute pollution de la surface du substrat et des composants (voir Figure 103). Ce film peut être changé régulièrement tout en conservant le même bloc de silicone.

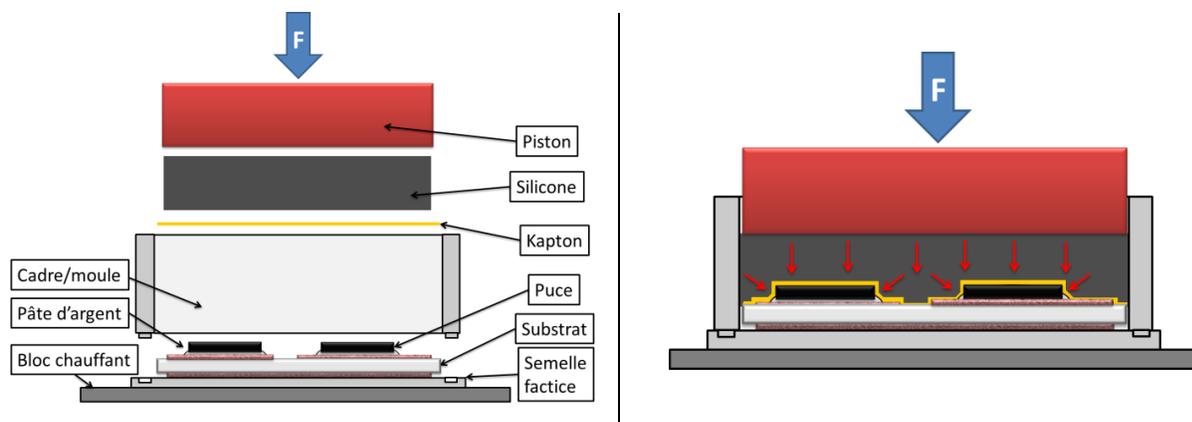


Figure 103: Procédé d'assemblage avec silicone épais, moule et Kapton

Ce moule permet pour les essais d'assembler 6 puces sur les substrats test (Figure 17) avec une bonne reproductibilité et surtout en appliquant une pression homogène sur chaque puce. En utilisant cette méthode, la pression est appliquée à toute la surface du substrat, ce qui implique qu'une force importante doit être exercée sur le silicone. Typiquement, la section du vérin pneumatique (63 mm) limite la force à environ 2000 N. Une fois cette force rapportée à la superficie du bloc de silicone, la pression est comprise entre 2 et 4 MPa dans notre cas (correspond à un frittage sous faible charge).

Quelques photos du moule réel sont présentées ci-dessous :

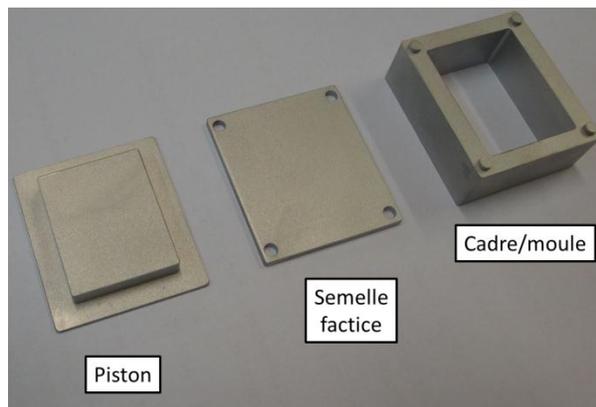


Figure 104: Moule ouvert



Figure 105: Moule fermé

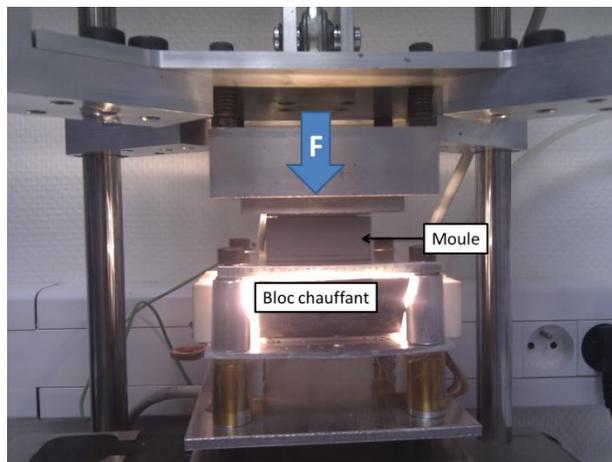


Figure 106: Procédé d'assemblage avec le moule

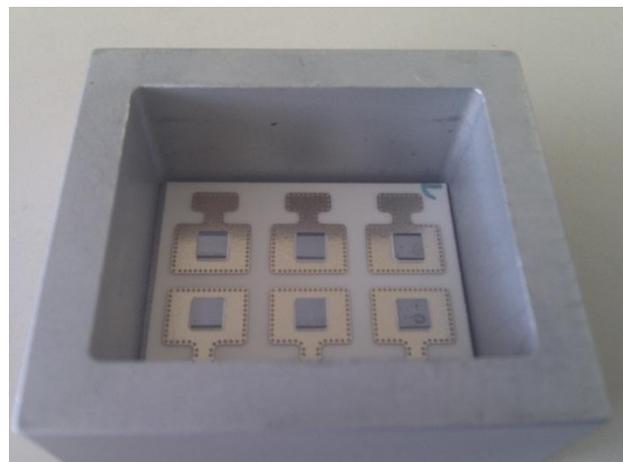


Figure 107: Echantillon assemblé

La température de frittage utilisée est limitée par la température de dégradation du bloc silicone (240-250°C). Pour les réalisations sous pression présentées dans le chapitre V, nous utiliserons le cycle présenté Figure 108. Ce cycle donne des résultats satisfaisants pour le frittage sous charge et est adapté à la limitation de température qu'impose l'outillage.

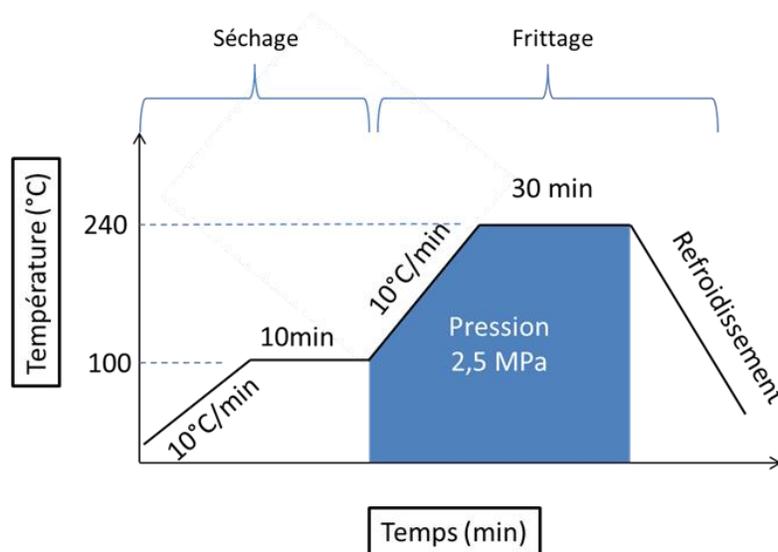


Figure 108: Cycle standard

### III.2.6 Conclusion

Le procédé de frittage sous charge est particulièrement dépendant de la manière dont la charge est appliquée. La mise en œuvre de ce procédé a donc nécessité la réalisation d'un outillage adapté. Ce procédé est relativement bien maîtrisé et assez peu sensible aux paramètres du traitement thermique et donne de bons résultats. Le procédé de frittage libre est moins bien connu et en particulier l'influence de la finition des substrats sur la qualité des assemblages réalisés. Comme nous le verrons dans la suite, le frittage libre est beaucoup plus sensible aux paramètres (traitement thermique, finitions des pièces à assembler) que le frittage sous charge.

Pour cette raison, l'influence des paramètres de frittage (traitement thermique), ainsi que des finitions des substrats seront étudiées.

### III.3 Effets des paramètres du traitement thermique et des finitions

L'optimisation du procédé d'assemblage par frittage d'argent (sans charge) consiste à faire varier les paramètres du traitement thermique (Figure 98) afin d'améliorer une ou plusieurs réponses du système (performance mécanique, performance électrique/thermique de l'assemblage). Dans cette étude, la réponse choisie est la tenue mécanique de la puce. En effet, cette réponse est aisément mesurable et permet d'identifier d'éventuels problèmes d'interface via l'analyse des faciès de rupture. La tenue mécanique d'une puce sur un substrat peut être mesurée en effectuant un test de cisaillement (« die shear test » en anglais), pendant lequel une lame vient pousser le côté de la puce jusqu'à ce que cette dernière soit désolidarisée du substrat (Figure 109). La force

maximum appliquée avant désolidarisation de la puce (en N), divisée par la surface de la puce (en  $\text{mm}^2$ ) représente alors la contrainte maximale avant rupture en cisaillement (en MPa). Ce test est simple à réaliser, cependant il est destructif.

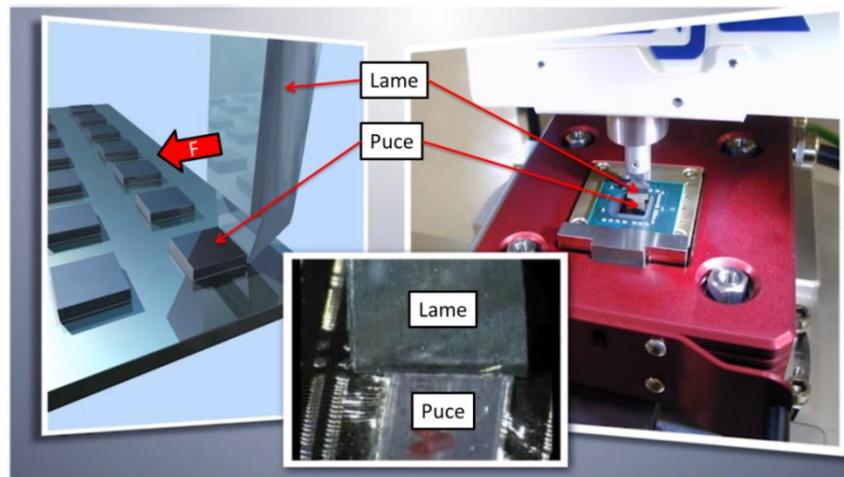


Figure 109: Principe du "shear test"<sup>20</sup>

L'analyse des faciès de rupture après ce test permet d'obtenir des informations utiles. Lorsque la rupture intervient au sein du matériau d'attache, on parlera de rupture cohésive alors que quand la rupture intervient à l'interface entre le matériau d'attache et le substrat (ou la puce) on parlera de rupture adhésive. Le premier cas implique la résistance mécanique du matériau d'attache alors que le deuxième implique un problème d'interface.

Les puces utilisées durant la phase d'optimisation sont des puces mécaniques (silicium) dont la dernière couche en face arrière est de l'argent (métallisation Ti-Ni-Ag par pulvérisation cathodique). La taille des puces de test est de  $3 \times 3 \text{mm}^2$ . Les puces utilisées sont issues d'un wafer fourni par Microsemi et découpé à L'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon). Pour chaque essai, 6 puces sont assemblées sur un même substrat. Concernant le substrat, trois types de finition seront utilisés, donnant lieu à trois plans d'essais distincts<sup>21</sup>.

Le premier plan d'essai (I) a pour objectif d'optimiser le traitement thermique pour l'assemblage de puces de test par frittage d'argent sur un substrat fini argent (Figure 110). Cette configuration est la plus simple car elle met en jeu des matériaux de même nature. Par conséquent, aucune incompatibilité métallurgique n'est à prévoir. L'argent n'est pas sensible à l'oxydation dans la

<sup>20</sup> Nordson Dage : <http://www.youtube.com/watch?v=yf9Q9bOZcsM> le 04/09/13

<sup>21</sup> Un plan englobant l'étude des paramètres de frittage ainsi que de la finition des substrats aurait pu être réalisé si les trois types de substrats avaient tous été disponibles en même temps.

gamme de température utilisée pour l'étude, les assemblages peuvent donc être réalisés sous air (l'argent est plus connu pour sa sensibilité à la sulfuration).

La deuxième configuration (II) est une configuration à la fois classique et à la fois sensible qui consiste à optimiser l'assemblage de puce de test sur des substrats bruts, c'est-à-dire sur du cuivre (Figure 111). Ce métal étant sensible à l'oxydation dans la gamme de température utilisée pour le frittage d'argent, l'étude mettra en avant l'influence de l'atmosphère de frittage (oxydante ou neutre). Les substrats sont désoxydés avec de l'acide chlorhydrique (37%) dans un bain à ultrasons pendant 10 min, puis rincés à l'eau dé-ionisée, à l'éthanol et enfin séchés à l'azote (ils sont utilisés maximum 30 min après nettoyage). Le diagramme de phase du couple Ag-Cu est présenté en annexe 1.

La dernière configuration (III) est une des configurations les plus utilisées en électronique de puissance et qui consiste toujours à assembler des puces tests mais cette fois sur des substrats finis Ni-Au (Figure 112). L'or étant un métal noble, aucun problème d'oxydation n'est à prévoir, les essais peuvent donc être réalisés sous atmosphère non contrôlée. L'or est très proche de l'argent d'un point de vue structure cristallographique et ces deux métaux peuvent former une solution solide (voir diagramme de phase Figure 56 ou annexe 1).

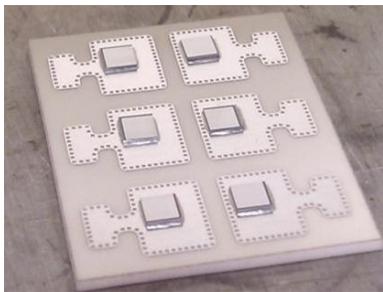


Figure 110: Substrat fini argent (épaisseur 200nm / par déplacement)

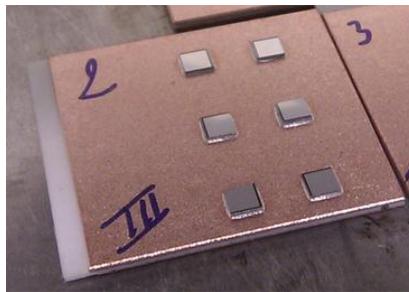


Figure 111: Substrat cuivre (300µm Cu / DBC)

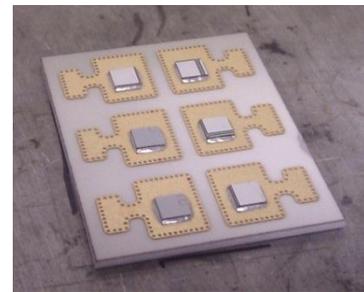


Figure 112: Substrat fini Ni-Au (3µmNi+300nmAu / autocatalytique)

Les différentes configurations ainsi que les spécifications des substrats sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Configuration	I		II		III	
Puce	Ti-Ni-Ag		Ti-Ni-Ag		Ti-Ni-Ag	
Attache	Ag fritté	≈ 25 µm	Ag fritté	≈ 25 µm	Ag fritté	≈ 25 µm
Substrat (Curamik-Alumine)	Cu	127 µm	Cu	300 µm	Cu	127 µm
	-	-	-	-	Ni	4 µm
	Ag	0,2 µm	-	-	Au	0,3 µm

Tableau 8: Configurations étudiées

### III.3.1 Construction du plan d'expérience

Un plan d'expérience est un outil statistique permettant d'acquérir des connaissances sur l'effet des paramètres d'un procédé, avec comme finalité l'obtention d'un optimum multicritère. Dans le cas d'une attache de puce par frittage d'argent, les paramètres (*facteurs*) à étudier seront liés à la méthode de dépose de la puce, à l'atmosphère, etc. C'est-à-dire tout ce qui pourrait avoir une incidence sur la qualité de l'assemblage final. La variation de ces facteurs d'un niveau (*modalité*) à un autre peut engendrer une variation (*effet*) de la tenue mécanique de la puce (*réponse*). Ceci peut être représenté à l'aide d'un diagramme d'Ishikawa (Figure 113) :

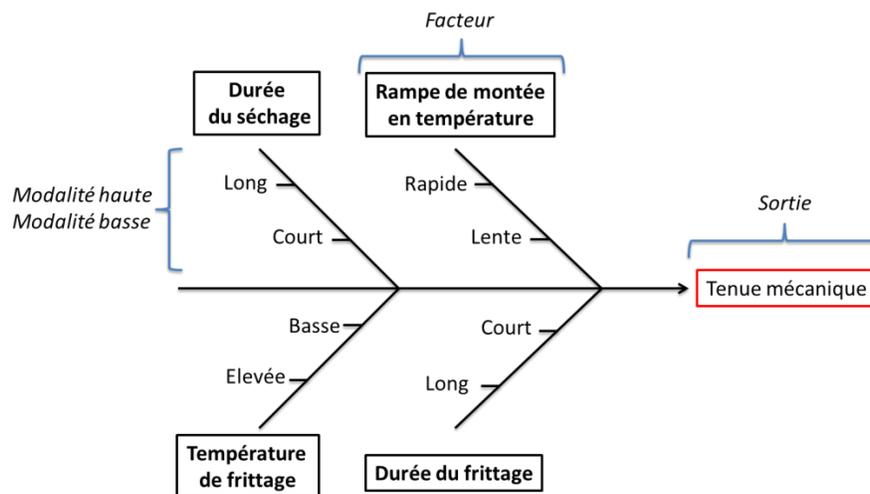


Figure 113: Diagramme d'Ishikawa pour le procédé de frittage d'argent

Ce diagramme est une version simplifiée, pour laquelle les facteurs qui apparaissent sont ceux qui peuvent être contrôlés assez facilement et donc étudiés (ceux liés au traitement thermique). Un diagramme plus complet est disponible en annexe 2. Le plan d'expérience va donc comporter quatre facteurs à deux modalités. Un plus grand nombre de modalités aurait pu être étudié, mais cela au détriment du nombre d'essais total à réaliser. Une difficulté majeure lors de la construction d'un plan d'expérience se situe dans la définition de la valeur des modalités. En effet, il est plus aisé de définir les paramètres à étudier (ex : durée du frittage), que de définir des niveaux (1 s, 10 h ou 10 j) pour que le domaine expérimental soit cohérent avec le procédé, mais aussi qu'il soit suffisamment étendu pour permettre l'observation d'effets.

#### III.3.1.1 Définition des valeurs des modalités

Pour définir les valeurs des modalités, il est souvent nécessaire de s'appuyer sur l'état de l'art ainsi que sur des essais préliminaires.

### III.3.1.1.1 Durée du séchage

Concernant ce facteur, la modalité basse doit correspondre à une durée de séchage n'engendrant pas la création de défauts dans le joint d'argent (voir Figure 96). Le temps de séchage pour la modalité haute est choisi de telle sorte qu'il ne reste presque plus de solvant à la fin de l'étape de séchage.

Le temps de séchage minimum a été fixé arbitrairement à 5 min. Des puces de test ont été assemblées sur des lames de verre afin de vérifier l'absence de défauts. En effet, grâce à la transparence du support, il est possible après traitement thermique de vérifier la présence de vides. Aucun défaut n'a été constaté pour les puces de test de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  (Figure 114) assemblés selon ce traitement thermique (5 min à  $80^\circ\text{C}$  ;  $70^\circ\text{C}/\text{min}$  jusque  $300^\circ\text{C}$  pendant 1 h).

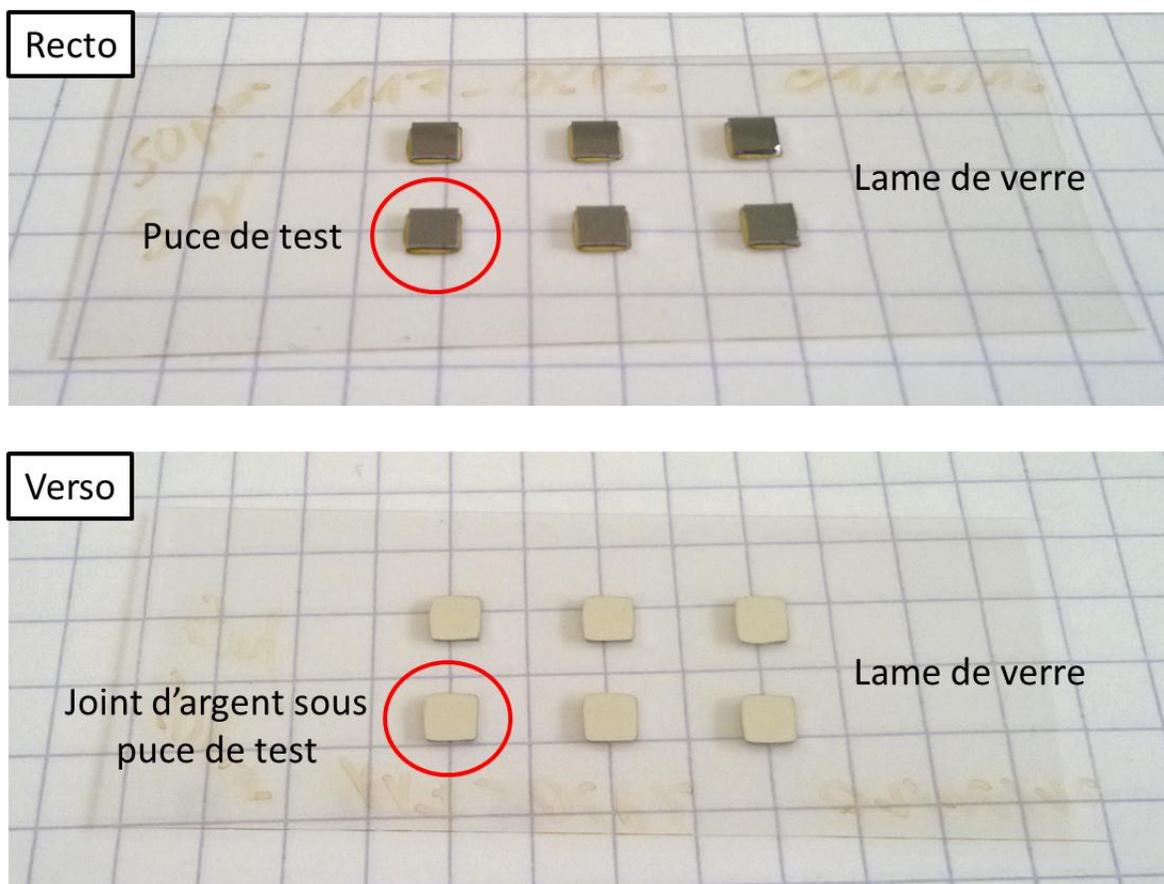


Figure 114: Puce de test  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  assemblées sur lame de verre

Pour définir la modalité haute, des analyses ATG<sup>22</sup> ont été réalisées pour une puce de test déposée sur un motif de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  de pâte d'argent sérigraphiée (masque  $50 \mu\text{m}$ ) sur une lame de

<sup>22</sup> Analyse thermogravimétrique, permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps.

verre (Figure 115). Un « blanc », c'est-à-dire une analyse à vide, a été réalisé avec la puce de test posée sur le support de verre.

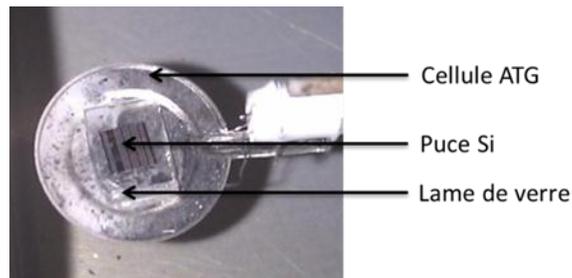


Figure 115: Puce silicium posée sur lame de verre pour analyse ATG

La courbe obtenue par ATG permet de constater qu'après 35 min de palier à 80°C, il ne reste presque plus de solvant dans la pâte (Figure 116).

La modalité haute correspond donc à un palier de 35 min à 80°C.

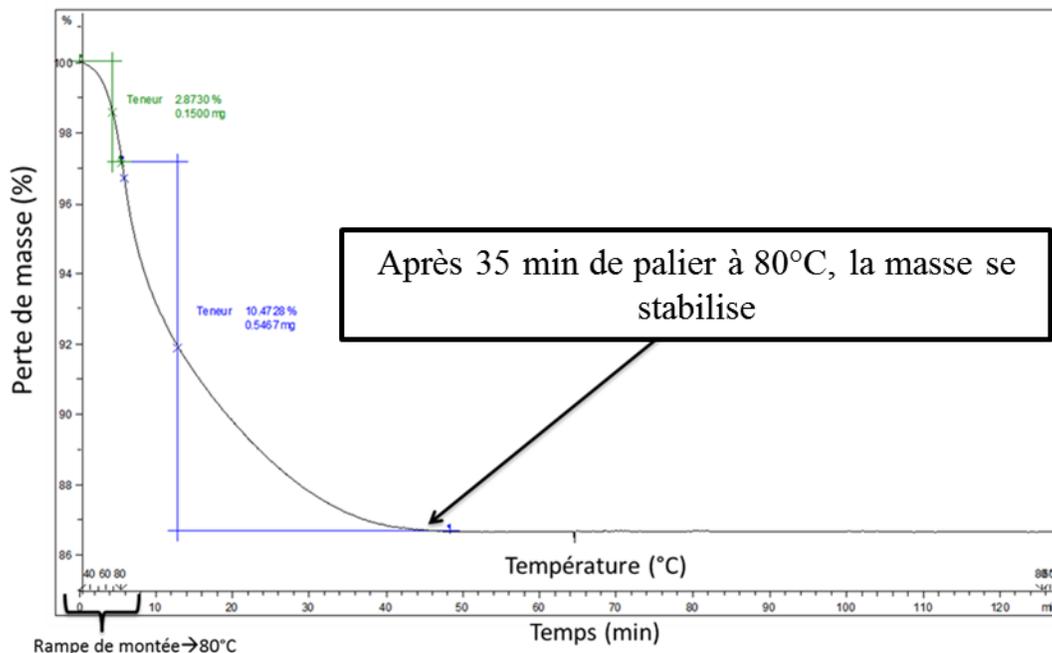


Figure 116: Courbe ATG pour un assemblage puce de test/lame de verre

### III.3.1.1.2 Rampe de montée en température

La modalité basse a été fixée à 10°C/min, ce qui correspond à la rampe de chauffage maximum d'une majorité d'étuves du commerce alors que la modalité haute a été fixée à 70°C/min, ce qui correspond à la rampe maximum de la presse chauffante et est compatible avec les capacités du four RTA.

### III.3.1.1.3 Température de frittage

La modalité basse est choisie en accord avec les résultats de l'étude présentée page 60. Il s'agit de la température à partir de laquelle le frittage se produit de manière efficace (250°C). La modalité haute est définie afin de correspondre à une température pour laquelle la cinétique de frittage est rapide, mais aussi à celle qui n'endommage pas les composants. Ainsi, les modalités choisies sont 250°C et 300°C.

### III.3.1.1.4 Durée du frittage

Le choix des modalités concernant la durée du frittage est basée sur la valeur préconisée par le fabricant (30 min). La modalité basse correspond à la moitié (15 min) de cette valeur et la modalité haute correspond au double de cette valeur (60 min).

### III.3.1.2 Matrice expérimentale

Un plan factoriel fractionnaire nommé « John's  $\frac{3}{4}$  » du nom de son inventeur (Peter John de l'université du Texas) a été choisi. En utilisant uniquement les trois quarts d'un plan complet (soit ici 12 essais au lieu de 16), celui-ci permet d'obtenir des informations sur les effets des facteurs et leurs interactions (couplage) [65, 66].

Ci-dessous, le récapitulatif des facteurs ainsi que de leurs modalités:

Facteur (paramètre)		Modalité basse	Modalité haute
A	Durée du séchage	5 min	35 min
B	Rampe de montée en température	10°C/min	70°C/min
C	Température de frittage	250°C	300°C
D	Durée du frittage	15 min	60 min

**Tableau 9: Récapitulatif des facteurs de l'étude et de leurs modalités**

La matrice d'expériences associée au plan adopté est la suivante (Tableau 10) :

Essai	Facteurs			
	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	-1	-1
3	-1	-1	1	-1
4	1	-1	1	-1
5	-1	1	1	-1
6	1	1	1	-1
7	-1	-1	-1	1
8	1	-1	-1	1
9	-1	1	-1	1
10	1	1	-1	1
11	1	-1	1	1
12	-1	1	1	1

Tableau 10: Matrice d'expériences

La relation de codage utilisée est : « -1 » pour la modalité basse et « +1 » pour la modalité haute.

Le plan d'expérimentation associé est le suivant:

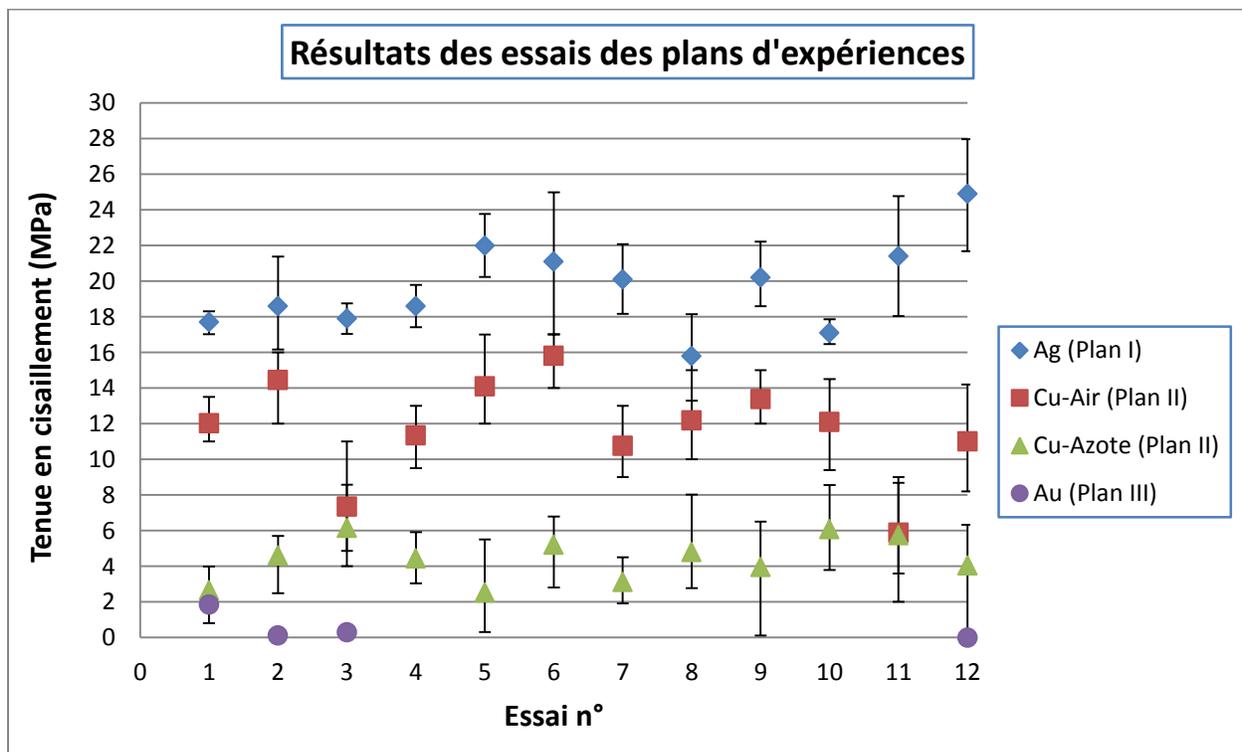
	Durée du séchage (min)	Rampe de montée en température (°C/min)	Température de frittage (°C)	Durée du frittage (min)
1	5	10	250	15
2	35	70	250	15
3	5	10	300	15
4	35	10	300	15
5	5	70	300	15
6	35	70	300	15
7	5	10	250	60
8	35	10	250	60
9	5	70	250	60
10	35	70	250	60
11	35	10	300	60
12	5	70	300	60

Tableau 11: Matrice d'expérimentation

La matrice expérimentale utilisée n'étant pas orthogonale<sup>23</sup>, il n'est pas possible d'exploiter le plan d'expérience par la méthode de comparaison des moyennes. Il est alors nécessaire d'effectuer une modélisation via la méthode des moindres carrés. La réponse (tenue mécanique de la puce) peut être perçue comme la résultante des effets de chaque facteur ainsi que des couplages entre les facteurs. Le calcul des effets sera détaillé en annexe 3.

### III.3.2 Résultats

Les valeurs de tenue en cisaillement obtenues au cours des 12 essais du plan d'expérience sur les trois types de substrat sont présentées dans le graphique ci-dessous. Pour des puces de taille 3x3 mm<sup>2</sup>, la norme militaire américaine MIL-STD-883H recommande une résistance minimum en cisaillement de 25 N soit 2,7 MPa.



**Figure 117: résultats des essais du plan d'expérience. Une résistance au cisaillement comprise :**

- entre 0 et 6 MPa est considérée comme médiocre
- entre 6 et 12 MPa est considérée comme passable
- entre 12 et 18 MPa est considérée comme satisfaisante
- supérieure à 18 MPa est considérée comme excellente

<sup>23</sup> « Selon la norme ISO 3534-3, un arrangement orthogonal est un ensemble de combinaisons de traitements tels que pour chaque paire de facteur, chaque combinaison de traitement survient un même nombre de fois pour tous les niveaux possibles des facteurs » [65].

Pour une même finition de substrat, il est possible d'observer une variation significative de la tenue mécanique de la puce entre les essais. Cela confirme donc que les plages de variation choisies pour ces facteurs sont cohérentes (valeur de modalités basses et hautes).

Néanmoins, la variation des résultats la plus importante est celle observée entre les différents types de finition pour un même traitement thermique (même n° d'essai). On remarquera en particulier la différence de tenue mécanique des puces selon que l'assemblage est effectué sur substrat fini argent ou or.

Concernant l'assemblage sur finition argent, il apparaît que le procédé est plutôt robuste puisque la valeur minimum de résistance en cisaillement avant rupture obtenue est au minimum de 16 MPa dans tout le domaine expérimental. L'effet des différents paramètres sur cette réponse sera détaillé plus bas. Dans la littérature, les valeurs de résistance au cisaillement obtenue avec la même pâte d'argent (Heraeus 117-02P2) sont de l'ordre de 14 MPa (frittage : 230°C pendant 30 min [67]).

La qualité des assemblages sur substrat cuivre réalisés sous air est très dépendante du traitement thermique puisque les résultats varient d'une tenue médiocre à une tenue satisfaisante et ce, malgré une forte oxydation du substrat (voir Figure 117). Lorsque le procédé d'assemblage est réalisé sous azote, les résultats sont bien moins bons que ceux obtenus sous air malgré l'absence d'oxyde.

Les assemblages par frittage d'argent sans charge sur substrats finis or (couche de 300 nm d'épaisseur, déposée par voie autocatalytique) donnent de très mauvais résultats, non mesurables dans la plupart des cas. Après avoir réalisé les configurations extrêmes du plan d'expérience sans résultats, cette série d'essais a été interrompue. Nous y reviendrons en détails dans le chapitre IV.

### *III.3.2.1 Exploitation du plan d'expérience pour les substrats finis argent*

Le tracé des effets moyens des facteurs permet de se rendre compte de leur influence (Figure 118). Sur ce graphique, il apparaît qu'en moyenne une augmentation de la durée du séchage entraîne une légère dégradation de la tenue mécanique de la puce. En revanche, une augmentation de la vitesse de montée en température apporte une amélioration des propriétés mécaniques de l'assemblage. Il en est de même pour une augmentation de la température et de la durée du frittage. Par ailleurs, on notera que le facteur dont l'effet est prédominant est la température de frittage.

L'effet de la durée du séchage ainsi que de la rampe de montée en température peuvent s'expliquer par une présence de liquide (solvant) plus prononcée lorsque le séchage est court et que la température augmente rapidement. La présence de liquide peut être bénéfique dans le sens où par capillarité, le contact entre les particules est amélioré, facilitant la formation de ponts entre les particules. Les effets négatifs créés par une éventuelle ébullition des composés organiques résiduels ne semblent pas se produire ici.

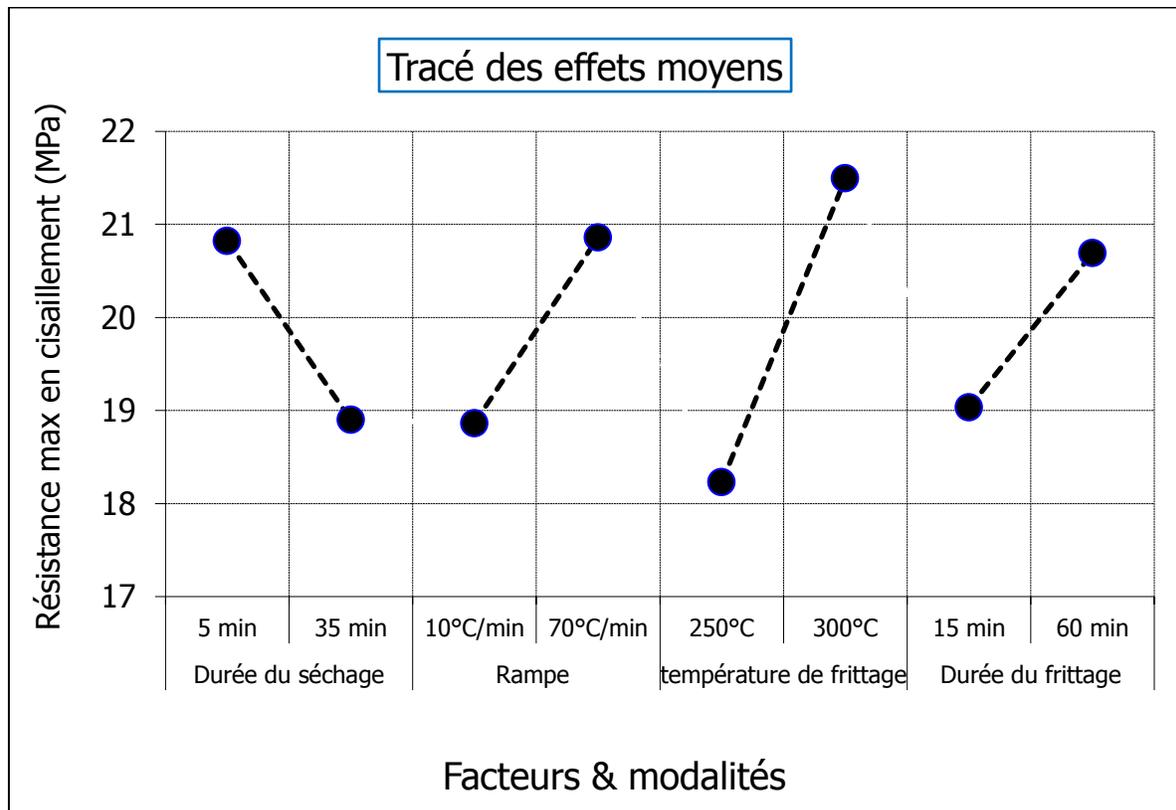


Figure 118 : Tracé des effets moyens des facteurs sur substrat argent. Dans le cas présent, les interactions ne sont pas significatives et ne sont donc pas tracées.

L'effet de la température de frittage ainsi que de la durée du frittage est lié à l'énergie fournie au système. Plus la température est élevée et le traitement thermique long, plus l'énergie apportée au système pour le frittage est élevée. De la même manière, un traitement thermique long sera d'autant plus bénéfique s'il est effectué à une température élevée (couplage, non tracé ici).

La rupture est située au sein du joint d'argent fritté pour tous les essais (rupture cohésive). Il reste donc une quantité significative d'argent fritté du côté de la puce et du substrat (Figure 120). Au vu du faciès de rupture, on constate que l'élément le moins résistant mécaniquement est le joint d'argent fritté et non l'interface joint d'argent fritté et substrat/puce (accroche par diffusion

atomique argent → argent). Un cliché MEB du joint d'argent après rupture est présenté ci-dessous. Ce cliché est pris côté substrat, mais étant donné que la rupture est cohésive et a lieu au milieu du joint, le faciès de rupture côté puce serait similaire. L'aspect poreux (< 20% porosité) de l'argent fritté est bien visible sur ce cliché (porosité à l'échelle microscopique).

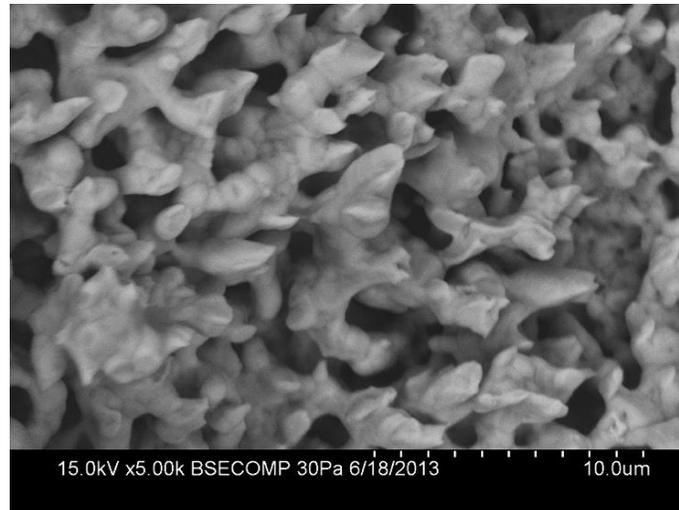


Figure 119: Cliché MEB du joint d'argent après rupture

On remarquera sur la Figure 120 la présence de quelques vides (échelle macroscopique) au sein du joint d'argent fritté. Dans le pire cas observé, ces vides représentent à peine 3% de la superficie du joint total et n'ont pas engendré une mauvaise résistance mécanique de l'assemblage. Ces vides ne semblent pas liés au traitement thermique (pas un défaut dû au solvant), mais plutôt au mélange de la pâte avant dépôt et/ou à l'étape de sérigraphie.

En conclusion, dans le cas d'assemblage de puce sur substrat argent, le procédé est robuste et la tenue mécanique de la puce sera principalement améliorée par une augmentation de la température et/ou de la durée du traitement thermique.



Figure 120: Joint d'argent après arrachement de la puce à gauche, après analyse d'image à droite (tracé manuel des contours des vides, puis calcul des surfaces par ordinateur)

### III.3.2.2 Exploitation du plan d'expérience pour les substrats cuivre

#### III.3.2.2.1 Assemblage sous air

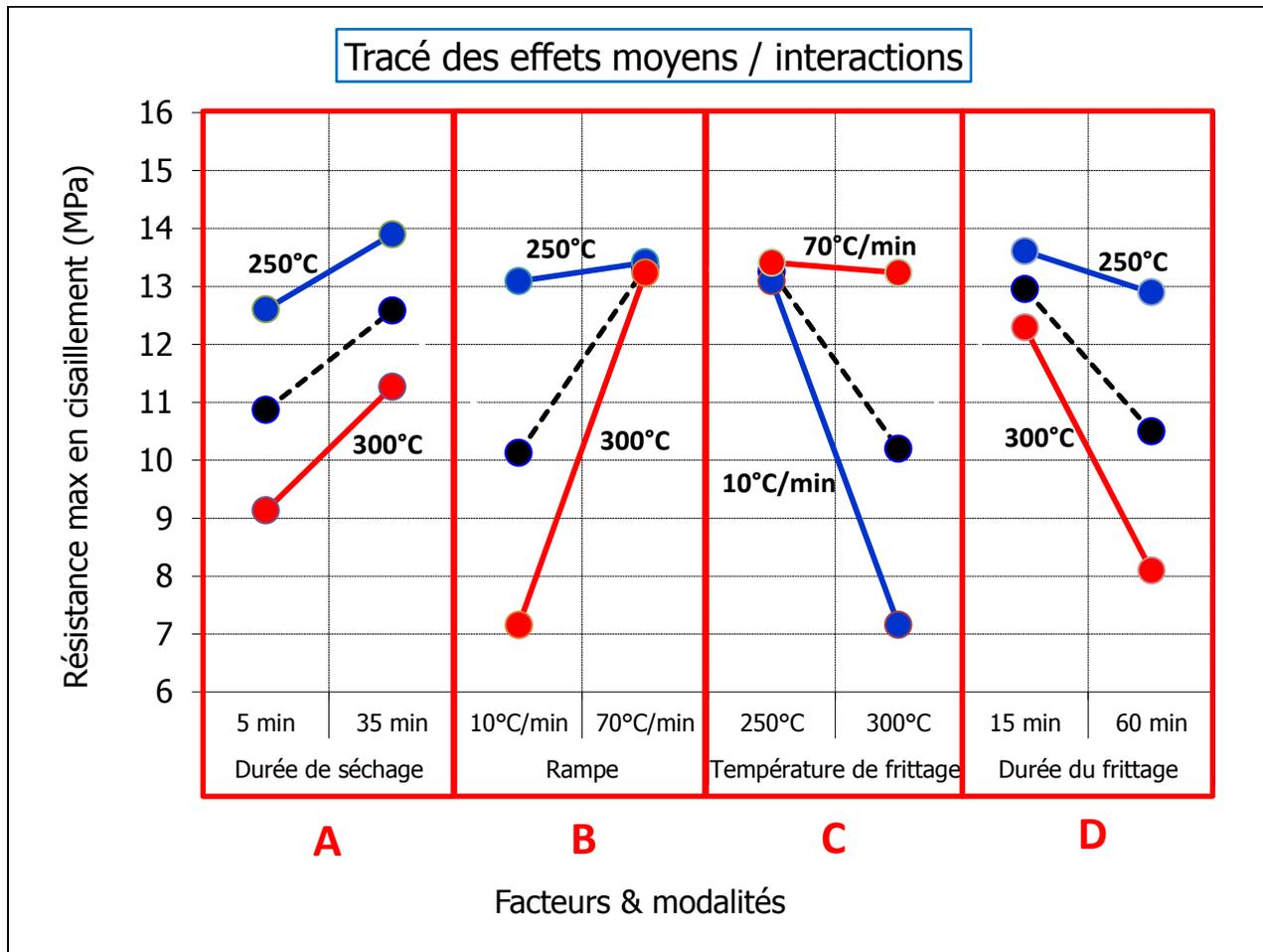


Figure 121: Tracé des effets moyens pour les assemblages sur substrat cuivre sous air. Les effets moyens des facteurs sont représentés par les traits en pointillés noirs. Les interactions sont représentées soit par un trait plein bleu ou un trait plein rouge selon si elles représentent la modalité basse ou haute du facteur avec lequel a lieu l'interaction. Seules les interactions significatives et/ou nécessaires à la compréhension du graphique ont été représentées.

En moyenne, la durée du séchage n'a qu'un faible impact sur la tenue mécanique de la puce. En valeur absolue, les effets de la rampe, de la température de frittage ainsi que de la durée de cette étape sont similaires. Cependant, une augmentation de la vitesse de montée en température a un effet bénéfique pour l'assemblage, à l'inverse d'une augmentation de la température ainsi que de la durée du frittage. Une rampe lente, ainsi qu'une température de frittage élevée associée à une durée de traitement thermique importante représentent une configuration favorable à la croissance d'une couche d'oxyde sur le substrat. Il semble donc que ce soit la croissance de la couche d'oxyde de cuivre qui dégrade la qualité de l'attache de puce.

De fortes interactions se dégagent de ce plan d'expérience. Une interaction forte entre deux facteurs se traduit par un changement de pente important lorsque l'un des facteurs change de modalité. Par exemple, dans l'encadré **B** (Figure 121), l'effet moyen de la rampe est représenté en fonction de deux niveaux de température utilisés dans l'étude (traits pleins bleu et rouge). On constate que l'effet bénéfique de la rampe est faible lorsque la température atteinte est de 250°C alors qu'il est très important lorsque la température à atteindre est de 300°C. Lorsque la rampe est rapide, l'échantillon passe moins de temps à haute température, ce qui limite probablement l'oxydation du cuivre.

L'interaction observée dans l'encadré **C** est identique à celle de l'encadré **B**, avec la température de frittage comme facteur de référence. Concernant les facteurs durée de séchage, aucune interaction n'est observée (encadré **A**) ce qui signifie que l'effet de la durée du séchage est identique à la température atteinte durant le procédé soit de 250°C ou de 300°C (pentes parallèles). On notera une légère interaction entre la température du frittage et sa durée (encadré **D**). L'augmentation de la durée du traitement thermique est d'autant plus néfaste que la température de celui-ci est élevée, ce qui correspond à un maximum d'énergie apportée au système, mais aussi à une configuration propice à la croissance d'une couche d'oxyde de cuivre.

L'analyse des effets moyens et des interactions semble indiquer que l'oxydation du substrat est une source importante de variation de la tenue mécanique de la puce. Ceci est appuyé par l'analyse des faciès de rupture des assemblages après test mécanique en cisaillement (Figure 122).

Dans le cas des deux assemblages pour lesquels la résistance mécanique de l'assemblage est la meilleure (configuration 2 et 6), le substrat est oxydé (couleur jaune). De plus, il reste de l'argent du côté du substrat et de la puce (rupture cohésive). On notera cependant que la rupture a lieu plus près du substrat que de la puce. Détail important, il est possible de voir à travers les résidus d'argent la couleur jaune de l'oxyde d'argent (Figure 122 configuration 2). Ceci voudrait dire qu'une couche d'oxyde de cuivre peut se former sous l'argent fritté pendant le traitement thermique, mais aussi que l'argent adhère sur cette couche.

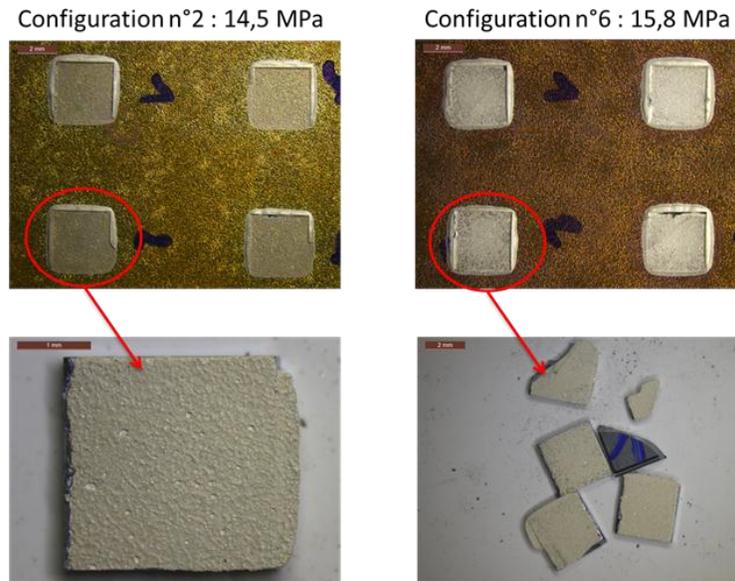


Figure 122: Faciès de rupture pour les assemblages les plus résistants sur substrat cuivre (côté substrat en haut et côté puce en bas)

Dans le cas de configurations pour lesquelles la résistance mécanique des assemblages est faible, le cuivre semble plus oxydé (couleur sombre). De plus, on observe (Figure 123) une zone de cuivre non oxydée côté substrat à l'emplacement de la puce avant shear test ainsi qu'une couche d'oxyde côté puce (sous le joint d'argent). Ceci signifie que la rupture n'a lieu ni dans le joint d'argent ni à l'interface argent/substrat mais à l'interface cuivre/oxyde de cuivre (rupture adhésive). Les configurations ayant engendré ce type de rupture sont celles ayant pu conduire à la formation des couches d'oxyde les plus épaisses.

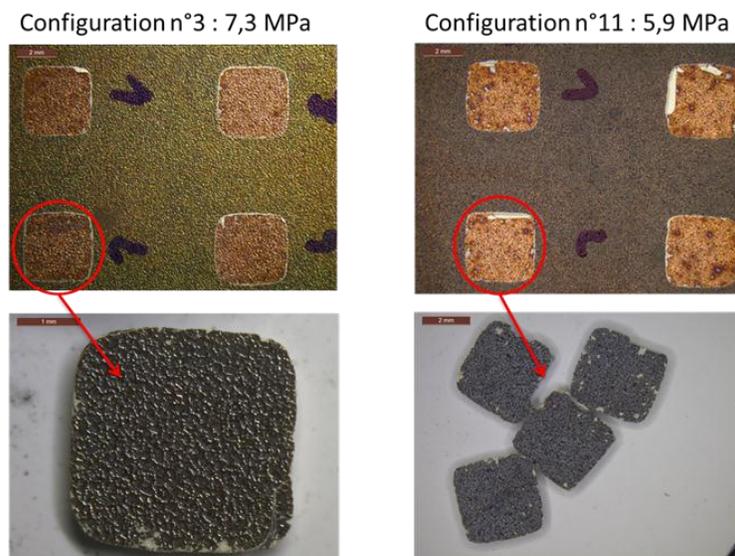


Figure 123: Faciès de rupture pour les assemblages les moins résistants (côté substrat en haut et côté puce en bas)

La tenue mécanique de la puce sur substrat cuivre semble liée à la fois à l'état d'avancement du frittage de la poudre d'argent mais aussi à l'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre qui croît sous l'argent pendant le traitement thermique. En effet, lorsque la couche d'oxyde de cuivre devient trop épaisse, celle-ci se délamine du substrat pour rester collée cotée puce et engendre au final une mauvaise résistance mécanique de l'assemblage.

Initialement, de la même manière que pour une brasure, la présence d'oxyde était considérée comme néfaste pour la qualité de l'attache de puce par frittage d'argent. Or il semblerait que dans le cas présent, l'argent réagisse avec l'oxyde de cuivre, et que cette interface ne soit pas la plus faible de l'assemblage.

La présence d'oxyde de cuivre sous un joint d'argent fritté a déjà été observée au laboratoire Ampère lors du frittage sous charge de puce à l'aide de pâte d'argent NBE Tech (nano Ag) [68]. Les assemblages présentés Figure 124 (centre) et Figure 125 (bord) a été réalisé avec une pression de 2,3 MPa, une rampe de montée en température de 10°C/min jusqu'à 320°C pendant 80 min. Figure 124, il est possible d'observer une décohésion entre l'oxyde de cuivre et le cuivre, ce qui correspond à la zone de faiblesse observée sur les assemblages réalisés avec la pâte Heraeus sans charge.

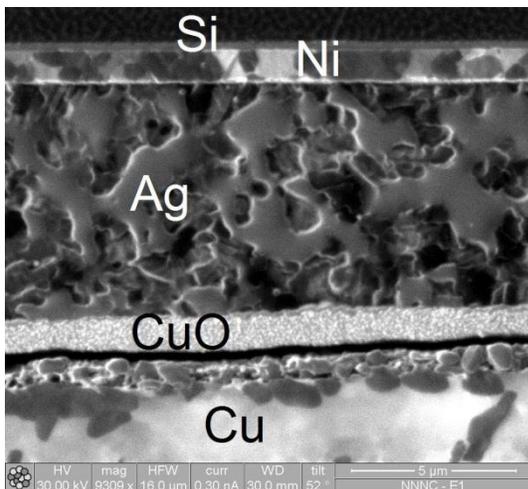


Figure 124: Coupe FIB d'un assemblage puce/substrat cuivre (centre du joint Ag) [68]

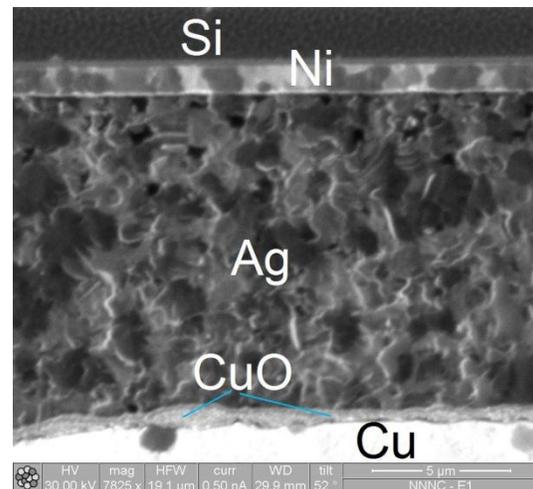


Figure 125: Coupe FIB d'un assemblage puce/substrat cuivre (bord du joint Ag) [68]

La présence d'oxyde sous l'argent et en particulier sous forme d'une couche continue et uniforme (même sous les particules d'argent) pourrait être due au fait que l'oxygène peut s'adsorber sur l'argent [69]. L'oxygène y diffuserait ensuite y diffuser via les sites octaédriques de la maille cubique face centrée de l'argent (Figure 126) [63, 69]. La présence d'atome d'oxygène dans la maille d'argent engendre un agrandissement de celle-ci et donc de son paramètre de maille ( $a$ ).

L'évolution du paramètre de maille, mesurée déduite d'analyse DRX en température est présentée Figure 127.

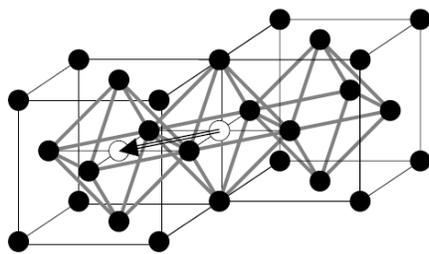


Figure 126 : diffusion d'atomes d'oxygène (blanc) via les sites octaédriques de la maille d'argent (noir) [69]

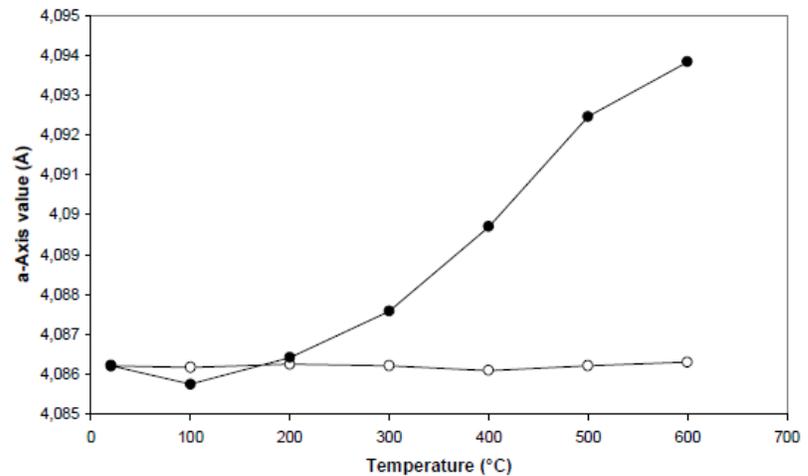


Figure 127 : déformation de la maille cristalline de l'argent en fonction de la température. Les point noir représente un échantillon traité sous air et les point blanc représente un échantillon traité sous méthanol [69]

Le graphique présenté Figure 127 montre que la diffusion de l'oxygène dans l'argent débute entre 200°C et 300°C ce qui correspond au domaine de température utilisé lors du plan d'expérience.

Ainsi, l'oxygène pourrait diffuser à travers l'argent pour réagir avec le cuivre et former une couche d'oxyde. Afin de valider l'effet de la présence d'oxygène et donc d'oxyde de cuivre, le même plan d'expérience a été réalisé sous azote.

### III.3.2.2 Assemblage sous azote (substrat cuivre)

Dans le domaine expérimental étudié, les résultats obtenus en assemblant les puces sur substrat cuivre sous azote sont bien moins bons que ceux obtenus sous air malgré l'absence d'oxydation (Figure 117). De plus, les variations observées entre les différentes configurations de traitement thermique sont faibles (Figure 128). Malgré les faibles résultats et le peu de différences entre les différentes configurations, le comportement de ce système ressemble sensiblement à celui observé lors du frittage sur substrat argent (Figure 118). En effet, une augmentation de la durée de frittage ou de la température de frittage améliore légèrement la tenue mécanique de la puce. Par contre, le comportement vis-à-vis du séchage semble différent. En effet, lorsque la durée du séchage est longue, une augmentation de la vitesse de montée en température est bénéfique alors que le contraire est observé lorsque le séchage est court. De plus, la durée du séchage n'a plus

aucun effet dès lors que la montée en température se fait lentement. Ceci pourrait être lié à un problème d'élimination du solvant sous azote.

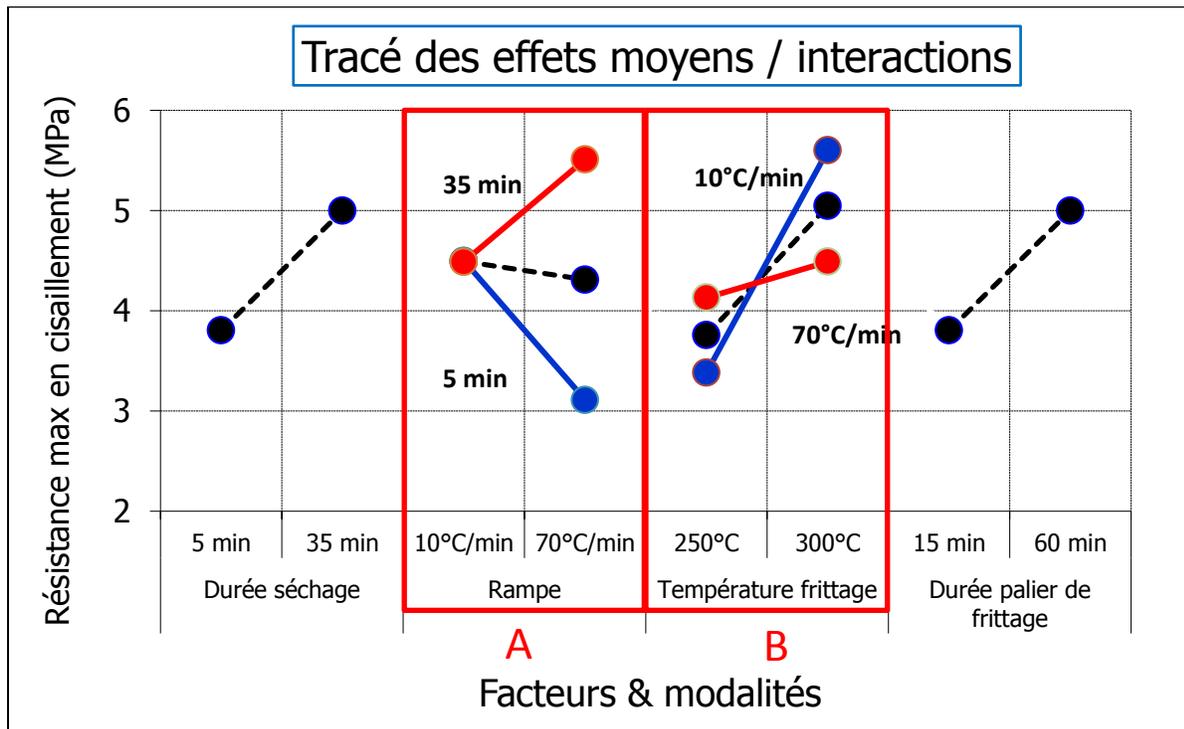


Figure 128: Tracé des effets et interaction pour les assemblages sur cuivre sous azote

Cependant, les clichés pris par transmission des rayons X pour chacun des échantillons ne montrent pas de réelle corrélation entre la présence de vides et le séchage. Pour chaque configuration (au moins 6 puces) furent assemblés sur 2 substrats différents et parfois des vides sont présents uniquement pour un seul échantillon.

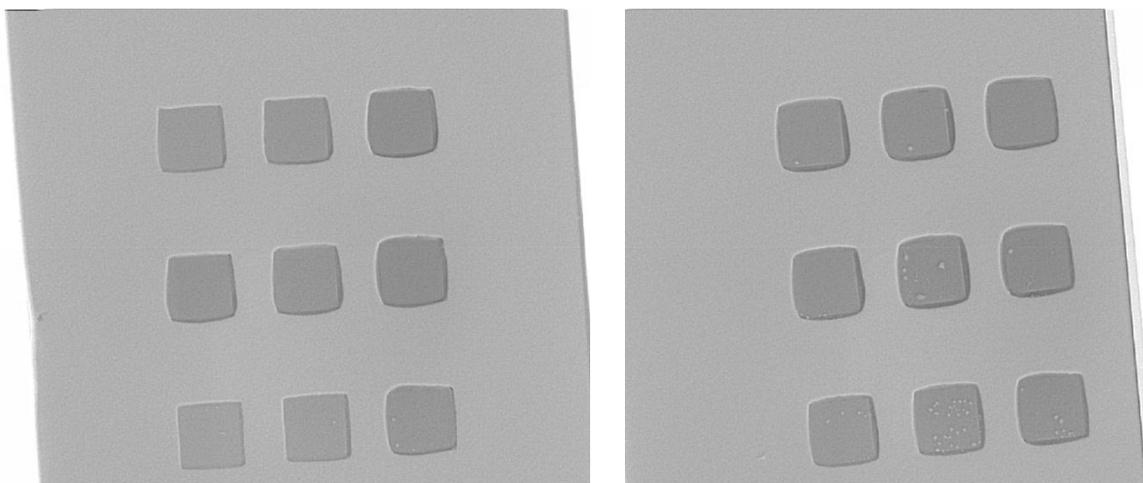


Figure 129: Cliché RX : configuration 1 (250°C, 15 min)  
 → échantillon 1 à gauche (pas de vides) et 2 à droite (présence de vides).

Malgré le fait que la force de pose de la puce soit maîtrisée (utilisation d'un die-bonder), sur ces deux clichés, il est possible de voir que la quantité de pâte déposée est différente (les remontées de pâte sur les côtés des puces sont plus visibles sur le cliché de droite). Ainsi, la sérigraphie effectuée manuellement est potentiellement une source de variation du procédé et s'en trouve donc par la même occasion être une source d'optimisation du procédé (contrôle inclinaison/vitesse spatule ainsi que température de la pâte lors du dépôt).

Les faciès de rupture montrent que la rupture est essentiellement adhésive et intervient majoritairement à l'interface argent cuivre (voir Figure 130).

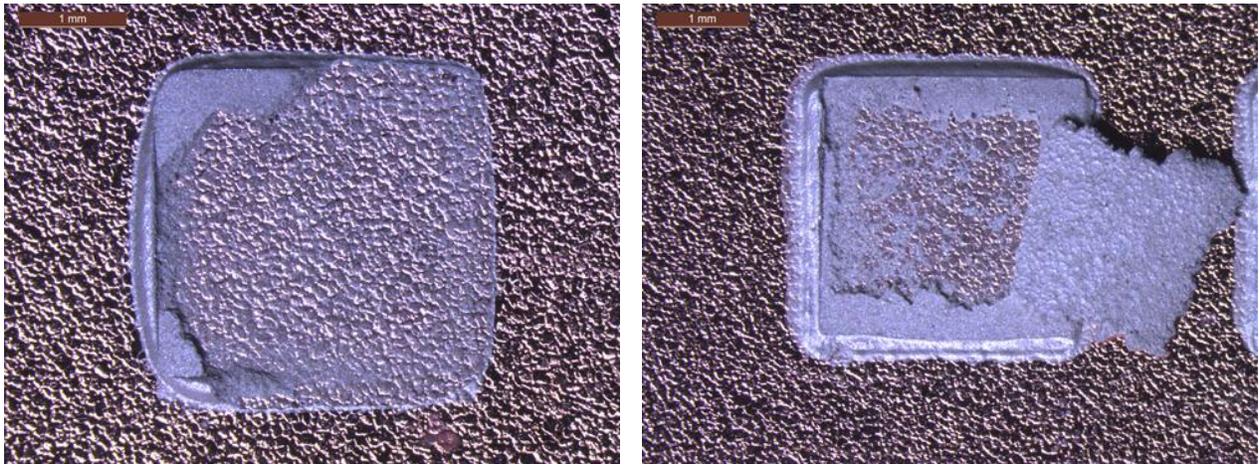


Figure 130 : Rupture adhésive argent/cuivre

Ces constats vont dans le sens d'un mécanisme d'accroche de l'argent lié à la présence d'oxyde dans le cas de substrat cuivre. Il semble alors intéressant de réaliser des essais supplémentaires sur des métaux dont la couche d'oxyde est plus stable (épaisseur et adhésion sur le métal) tel que le nickel. L'assemblage par frittage d'argent est en effet réputé pour ne pas fonctionner sur substrat fini nickel et en particulier sous air [67] (diagramme de phase Ag-Ni en annexe 1).

### III.3.2.2.3 Validation

Des substrats finis nickel (sans or) ont été sélectionnés pour tester l'adhérence de l'argent fritté sur un oxyde. En effet, l'oxyde de nickel est relativement stable et adhère parfaitement au métal sous-jacent. Deux assemblages ont été effectués avec un traitement thermique d'une heure à 300°C (configuration 12 du plan d'expérience), l'un sous air et l'autre sous azote. Dans le cas du frittage sous air, les valeurs moyennes de résistance au cisaillement sont de 8 MPa, alors que sous azote, l'adhérence de la puce sur le substrat est très faible (la puce peut être désolidarisée du substrat en la poussant avec le doigt).

Les clichés MEB pris à l'emplacement de la puce après shear test montrent qu'il ne reste que peu d'argent à la surface du substrat dans les deux cas (points blancs visibles sur les Figure 131 et Figure 132). On remarque néanmoins que les résidus d'argent sont sensiblement plus nombreux pour l'échantillon assemblé sous air (Figure 131).

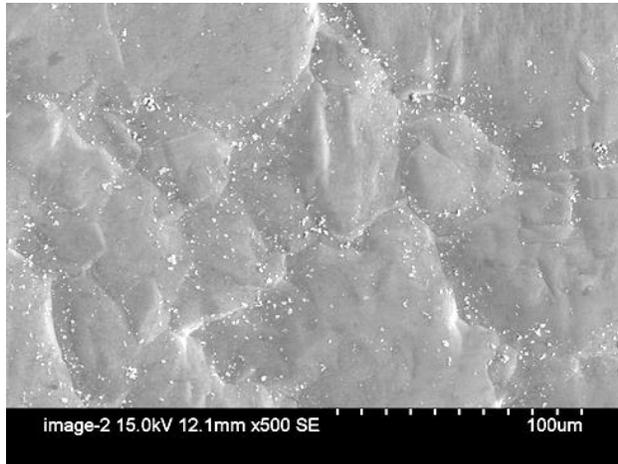


Figure 131: Cliché MEB de la surface du substrat nickel après shear test. Assemblage réalisé sous air

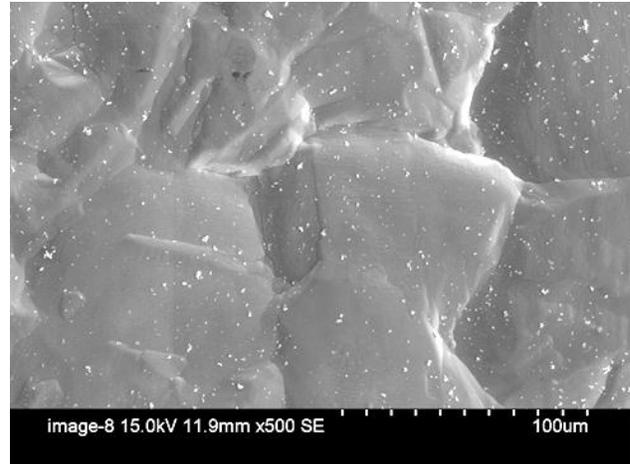


Figure 132: Cliché MEB de la surface du substrat nickel après shear test. Assemblage réalisé sous azote

Un échantillon assemblé sous air a été placé dans un four pour subir un test de vieillissement. Les valeurs de résistance au cisaillement obtenues pour cet échantillon après 300 h à 300°C sont en moyenne de 17 MPa, ce qui représente une augmentation significative. Le faciès de rupture observé par microscopie électronique montre la présence de nombreux résidus d'argent à la surface du substrat (Figure 133).

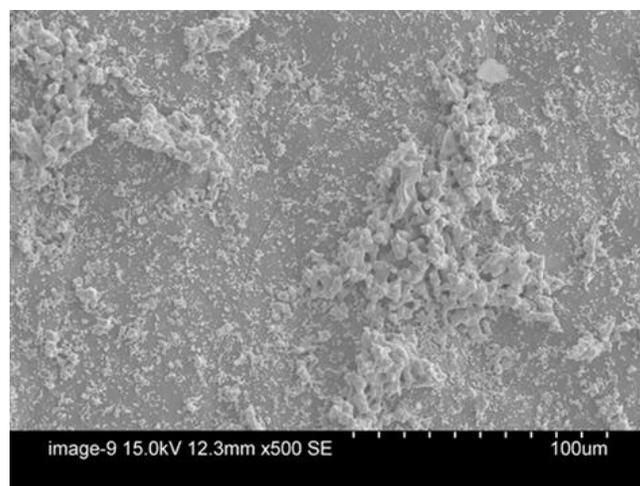


Figure 133: Cliché MEB de la surface du substrat après vieillissement

L'adhérence de la puce sur le substrat semble bien liée à la présence d'oxyde de nickel. Un essai complémentaire a été effectué, consistant à faire subir une étape de pré-oxydation au substrat

avant l'assemblage. Pour cela, deux substrats finis nickel ont subi un traitement thermique d'une heure à 300°C sous air, puis les puces ont été assemblées sous air et sous azote (toujours 1 h à 300°C). Les valeurs moyennes de résistances au cisaillement obtenues sont de 22 MPa pour les assemblages effectués sous air.

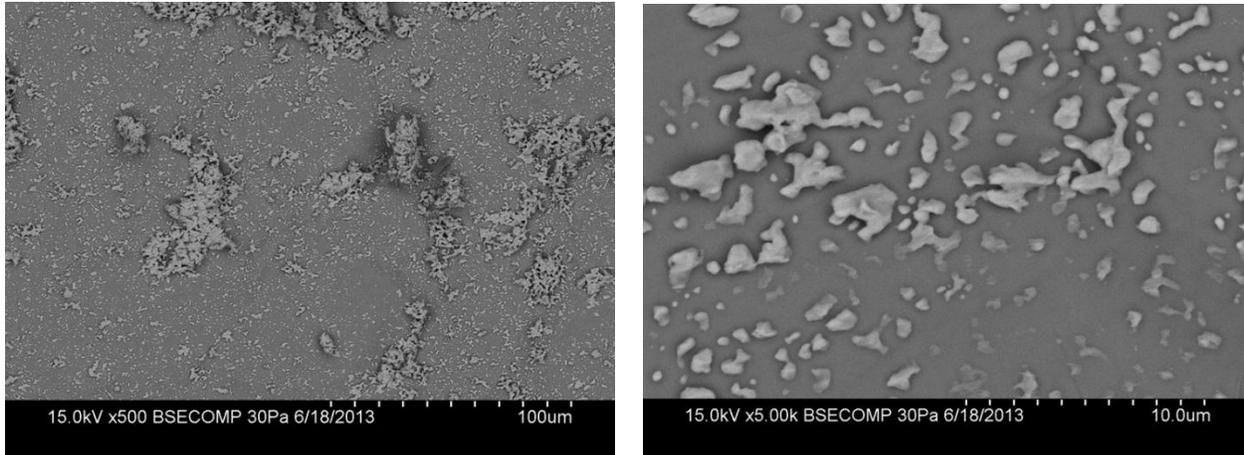


Figure 134: Substrat Ni pré-oxydé après frittage sous air à faible et fort grandissement

Le faciès de rupture montre la présence de nombreux résidus d'argent (Figure 134), ce qui explique les bonnes tenues observées.

En revanche, les valeurs obtenues pour les substrats pré-oxydés et traités sous azote sont quasi nulles. Après arrachement de la puce, il ne reste quasiment pas d'argent sur le substrat (Figure 135).

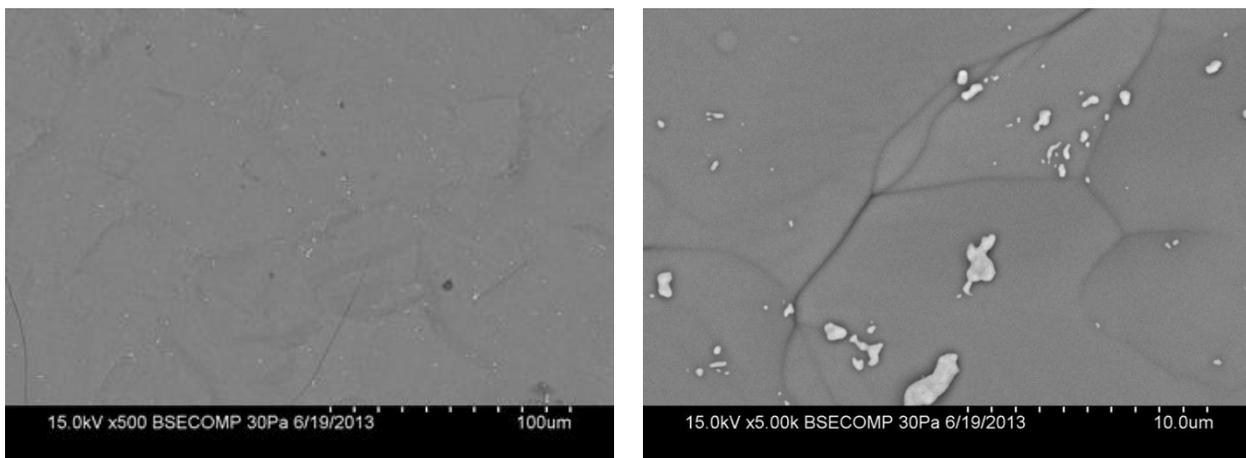


Figure 135: Substrat Ni pré-oxydé après frittage sous azote

La présence d'oxyde de nickel en surface du substrat est donc favorable à l'adhérence de la puce, et ceci, uniquement lorsque l'assemblage est réalisé sous air.

Les mécanismes à l'origine de l'adhérence de l'argent fritté sur un substrat facilement oxydable semblent directement liés à la présence d'oxyde en surface du substrat ainsi que d'oxygène pendant l'assemblage. L'oxygène est connu pour pouvoir s'adsorber à la surface de l'argent, ainsi que pour diffuser dans l'argent (via les sites octaédrique de la maille cristalline). Il est alors possible d'imaginer qu'il existe des atomes d'oxygènes ayant des liaisons communes entre les deux entités, formant ainsi une adhérence. Bien que ce résultat soit intéressant, la présence d'une couche d'oxyde entre l'attache de puce et le substrat dégrade la qualité du contact électrique. Des essais complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme d'accroche, mais aussi pour évaluer l'impact d'une fine couche d'oxyde sur les performances globales du système d'un point de vue électrique (et thermique).

### *III.3.2.3 Exploitation du plan d'expérience pour les substrats finis or*

Les résultats obtenus au cours de ce plan d'expérience sur substrats finis or sont mauvais (les essais ont été stoppés après la réalisation de quelques assemblages). La tenue mécanique de la puce est très faible, à tel point que celle-ci peut être désolidarisée du substrat à la main. Ces résultats sont en contradiction avec l'état de l'art. En effet, au moment où ces essais ont été réalisés, les finitions Ni-Au avaient surtout été testées pour des assemblages avec pression. Ce type de procédé est peu sensible à certains paramètres et concernant ces assemblages (avec pression), les limites des machines de shear test sont souvent atteintes, ce qui limite les possibilités de comparaison entre les différents substrats. Cependant, des différences de tenue mécanique des puces avaient néanmoins été remarquées entre différents substrats finis or provenant de plusieurs fournisseurs lors d'une précédente thèse au laboratoire (même si l'assemblage restait acceptable dans la plupart des cas) [30]. Durant cette étude, les assemblages étaient réalisés avec charge en utilisant des nano pâtes d'argent provenant de NBE Tech.

Concernant les échantillons du plan d'expérience, la rupture a lieu à proximité de la surface de l'or, cependant il est possible d'observer une très fine couche d'argent à la surface du substrat (Figure 136). La rupture est donc cohésive.



Figure 136: Assemblage avant shear test à gauche et après shear test à droite

Etant donné que la zone de rupture est proche du substrat, une interaction entre la finition du substrat et l'argent fritté est envisagée.

### III.3.2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet du traitement thermique et de la finition des substrats sur la résistance mécanique des assemblages a été étudié. Pour les finitions sensibles à l'oxydation, l'effet de l'atmosphère de frittage (oxydante ou neutre) a aussi été analysé.

Le procédé d'assemblage par frittage d'argent sur substrat fini argent est relativement robuste. La tenue mécanique de la puce sur le substrat avec ce procédé est bonne. La résistance mécanique de l'assemblage est dans ce cas liée à l'avancement du frittage du joint d'argent, c'est-à-dire de l'énergie thermique apportée au système.

Dans le cas de l'assemblage de puce sur substrat cuivre sous air, le mécanisme d'accroche pourrait aussi être sensiblement différent de celui présenté généralement dans l'état de l'art. L'adhésion de l'argent fritté sur cuivre semble en effet se faire via une couche d'oxyde et la limitation mécanique de ce système semble alors être l'adhésion de cette couche sur le cuivre. De plus, la résistance mécanique du même type d'assemblage réalisé sous azote est bien plus faible.

Des essais de validation ont été réalisés sur des substrats finis nickel. L'oxyde de nickel est plus stable et adhère mieux sur sa forme métallique. De très bonnes valeurs de résistances en cisaillement des puces ont été obtenues, en particulier lorsque une couche d'oxyde est présente en surface du nickel avant le procédé d'assemblage (pré-oxydation). Ceci valide le fait que l'argent peut interagir avec un oxyde et ainsi y adhérer.

Les assemblages du plan d'expérience sur substrat finis Ni-Au ont donné de très mauvais résultats. Des essais supplémentaires sur d'autres substrats provenant de plusieurs fabricants et présentant diverses épaisseurs d'or en termes de finitions sont nécessaires. Ceux-ci seront présentés dans le chapitre IV, ainsi que des résultats de vieillissement (isotherme et cyclage thermique).



## Chapitre IV. Compatibilité du frittage d'argent avec les finitions Ni-Au

### IV.1 Présentation des substrats utilisés

Dans le chapitre III, nous avons vu que contrairement à ce qui était attendu, le frittage d'argent sur substrats fini nickel pouvait donner de bons résultats. De la même manière, les mauvais résultats obtenus sur substrat nickel-or, ne sont pas non plus en accord avec l'état de l'art. En effet, les valeurs de résistances mécaniques obtenues sont particulièrement faibles et la rupture intervient à proximité de la surface du substrat. Très peu d'argent semble présent en surface après arrachement (couche brillante laissant voir la texture du substrat). Afin de mieux comprendre l'influence de la finition Ni-Au, nous avons réalisé des assemblages sur des substrats recouvert de diverses épaisseurs d'or. Ces substrats seront divisés en deux catégories, ceux qui sont recouverts d'une couche d'or fine (Tableau 12) et ceux recouverts d'une couche d'or épaisse (Tableau 13).

Fabricant	Curamik		
Diélectrique	Alumine		
Cuivre	127 $\mu\text{m}$ / DBC		
Nickel	4 $\mu\text{m}$ Autocatalytique		
Or	20 nm	90 nm	300 nm
Technique dépôt couche d'or	Déplacement	Déplacement	Déplacement + autocatalytique
Réalisation de la finition	Curamik	Curamik	Curamik

Tableau 12 : Substrats Ni-Au fin testés

Les spécifications des substrats finis or épais sont présentées ci-dessous :

Fabricant	Curamik		Vishay
Diélectrique	Alumine		Nitride d'aluminium (poli)
Cuivre	127 $\mu\text{m}$ / DBC		50 $\mu\text{m}$ / électrolytique
Nickel	4 $\mu\text{m}$ autocatalytique	4 $\mu\text{m}$ électrolytique	4 $\mu\text{m}$ électrolytique
Or	3 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$
Technique dépôt couche d'or	Déplacement + autocatalytique + électrolytique	électrolytique	électrolytique
Réalisation finition	Curamik	ERCEI	Vishay

Tableau 13: Substrats Ni-Au épais testés

Les substrats Ni-Au utilisés ont été caractérisés ; leur morphologie et leur structure cristalline sont décrites dans ce qui suit.

## IV.2 Caractérisation des finitions des substrats

### IV.2.1 Morphologie

Dans un premier temps, des clichés MEB ont été pris sur les substrats Curamik avec de l'or fin pour analyser leur morphologie (voir Figure 137, 138 et 139).

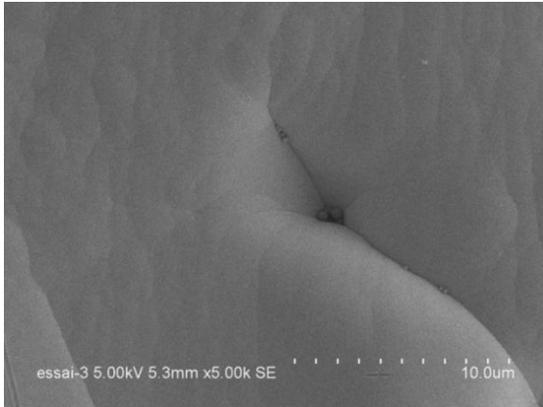


Figure 137: Cliché MEB de la surface d'un substrat Curamik avec 20 nm d'Au

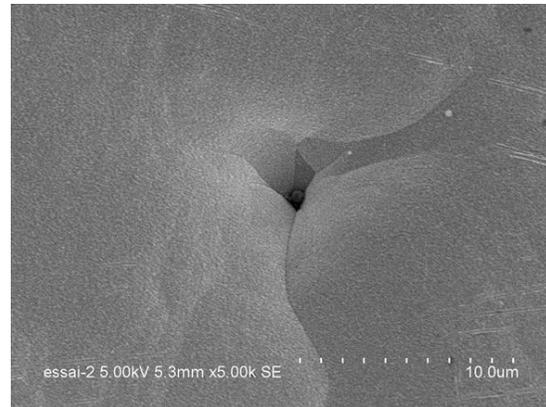


Figure 138: Cliché MEB de la surface d'un substrat Curamik avec 90 nm d'Au

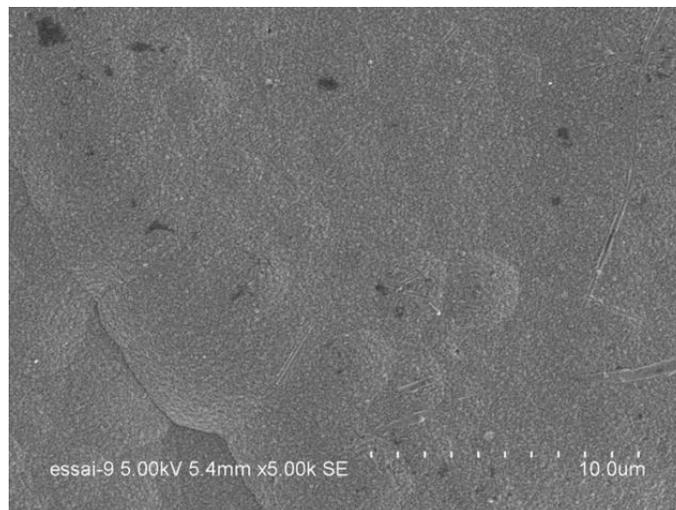


Figure 139: Cliché MEB de la surface d'un substrat Curamik avec 300 nm d'Au

La microrugosité (aspect rugueux) de surface du substrat semble proportionnelle à l'épaisseur d'or présente sur le substrat. Concernant les substrats avec une couche d'or épaisse (3  $\mu\text{m}$ ), les clichés MEB montrent une différence de morphologie significative (voir Figure 140, 141 et 142).

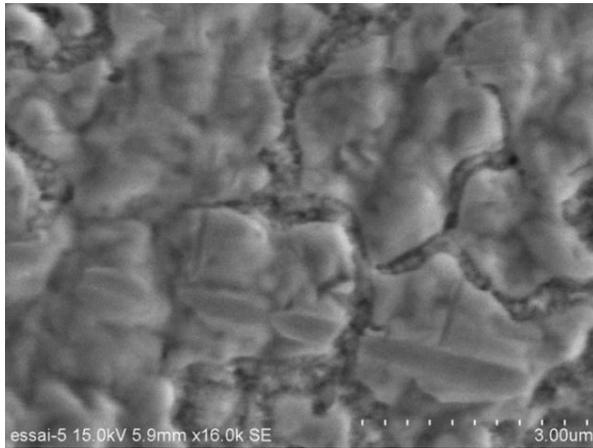


Figure 140: Cliché MEB de la surface d'un substrat Vishay avec 3 µm d'Au

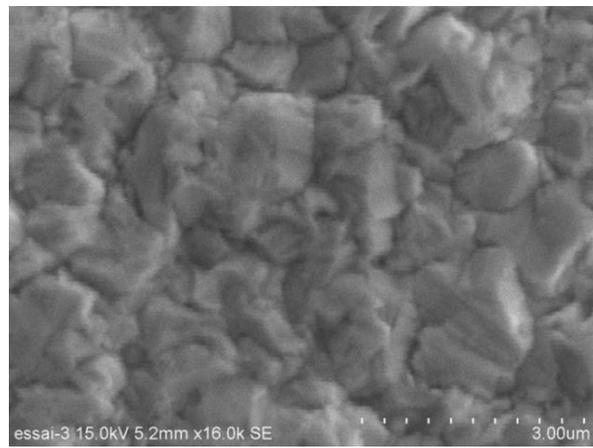


Figure 141: Cliché MEB de la surface d'un substrat ERCEI avec 3 µm d'Au

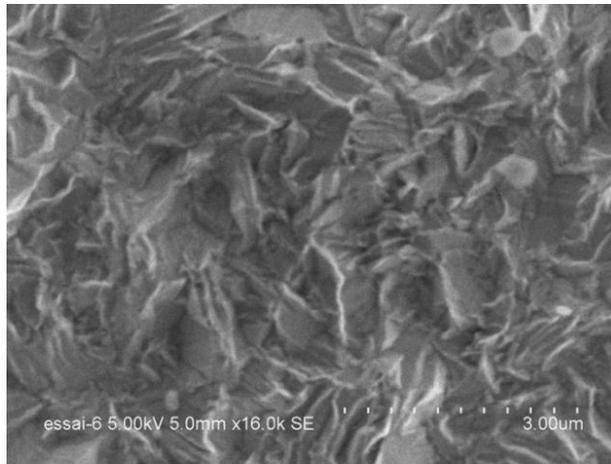


Figure 142: Cliché MEB de la surface d'un substrat Curamik avec 3 µm d'Au

Le substrat Vishay présente une surface avec des « crevasses » alors que les substrats traités par Curamik et ERCEI présentent une surface bien dense avec des facettes plus ou moins grandes. Le substrat Curamik présente un aspect particulier avec des facettes bien développées et des joints de grains peu visibles. Pour le substrat ERCEI, les démarcations entre les facettes sont particulièrement visibles.

#### IV.2.2 Structure cristallographique

Afin de compléter les informations obtenues par microscopie électronique à balayage, des analyses de structure par diffraction des rayons X ont été effectuées (configuration Bragg-Brentano). Étant donnée la très faible épaisseur d'or présente sur certains substrats, des analyses

en incidence rasante ont également été nécessaires<sup>24</sup>. À noter, que pour la plus faible épaisseur, en particulier 20 nm, les fabricants n'assurent pas la continuité de la couche. Des trous dans la couche peuvent donc exister et laisser le nickel exposé. Ces analyses sont présentées en annexe 4.

#### *IV.2.2.1 Or fin*

Les analyses DRX effectuées permettent de déduire que la couche de nickel est quasi amorphe (un seul pic particulièrement large visible) et que la couche de cuivre est fortement orientée (002). Les dépôts d'or sont également préférentiellement orientés (texture<sup>25</sup>) selon la direction (111). La structure amorphe du nickel est classique d'un dépôt autocatalytique de nickel phosphore ([32]). L'orientation préférentielle du cuivre selon une direction parallèle à la surface est très probablement due au laminage du cuivre lors de la fabrication du feuillard (utilisé pour le procédé DBC). L'orientation préférentielle observée pour les dépôts d'or est relativement classique, même si la cause n'en est pas totalement connue ([34], page 68).

La largeur des raies obtenues selon l'épaisseur d'or des substrats est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'or (voir Figure 143). Ceci signifie que plus la couche d'or est épaisse, plus la taille des cristallites est importante. Globalement, plus l'épaisseur d'or est importante, mieux l'or est cristallisé.

L'analyse des textures reste cependant délicate car il est difficile d'obtenir ces informations en incidence rasante.

---

<sup>24</sup> Avec un montage standard (Bragg-Brentano), le signal du substrat ressortirait plus que celui de la couche d'or. En diminuant l'angle d'incidence du faisceau, celui-ci interagit avec la surface du substrat, c'est-à-dire la couche d'or. Cette technique permet de restreindre la profondeur d'analyse à quelques centaines de nanomètres au lieu de quelques microns.

<sup>25</sup> Une texture correspond au développement préférentiel de certains plans (orientation préférentielle). Ceci se traduit par une intensité de certains pics, plus importante que celle donnée par les pics de référence (obtenue par diffraction sur poudre donc globalement isotrope).

### Diffractogramme pour différentes épaisseur d'or

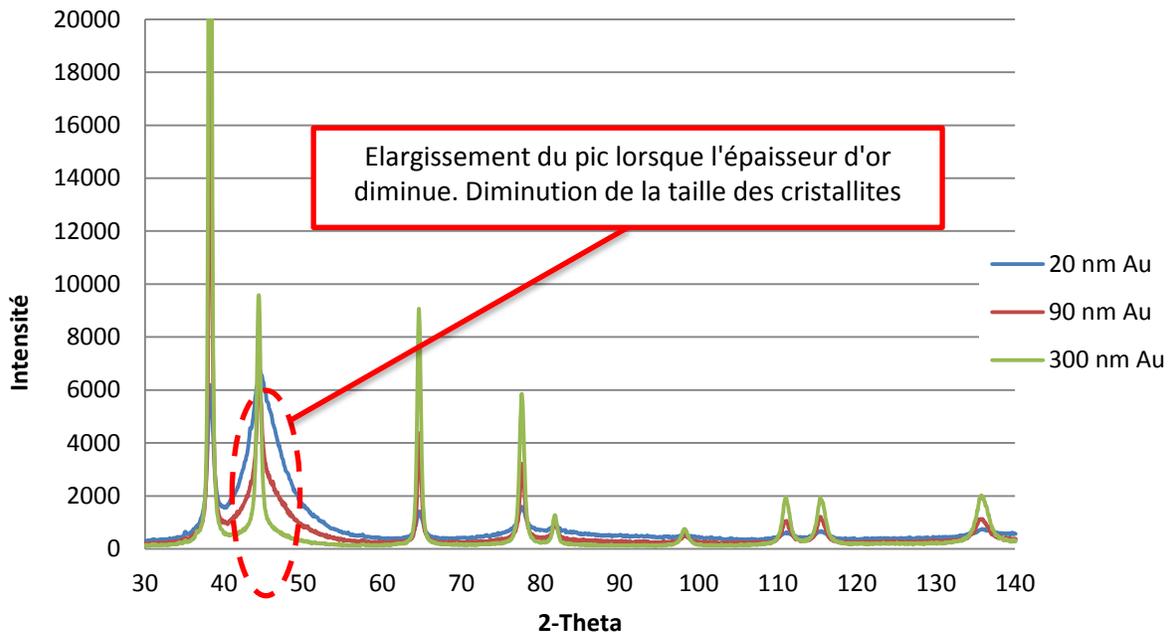


Figure 143: Diffractogramme obtenu en incidence rasante pour différentes épaisseurs d'or révélant un élargissement des pics lorsque l'épaisseur d'or diminue.

#### IV.2.2.2 Or épais

Les analyses DRX effectuées sur les substrats avec une couche d'or épais (3  $\mu\text{m}$ ) montrent la présence plus ou moins prononcée d'une texture pour les trois échantillons (Figure 144). Ceci est relativement classique pour des dépôts électrolytiques, pour lesquels la structure cristallographique dépend énormément des paramètres de dépôt tels que la température, le pH ou encore la densité de courant.

Le substrat le moins texturé semble être celui provenant du fabricant Vishay, suivi du substrat traité par Curamik. On remarquera cependant que le pic correspondant au plan cristallin (110) est très atténué concernant ces deux substrats. Concernant le substrat ERCEI, le diffractogramme est étrange, puisque les intensités diffractées sont bien plus faibles et le signal est bruité (le signal a été amplifié pour être visible sur le graphique). Ceci peut provenir d'un problème lors de la mesure.

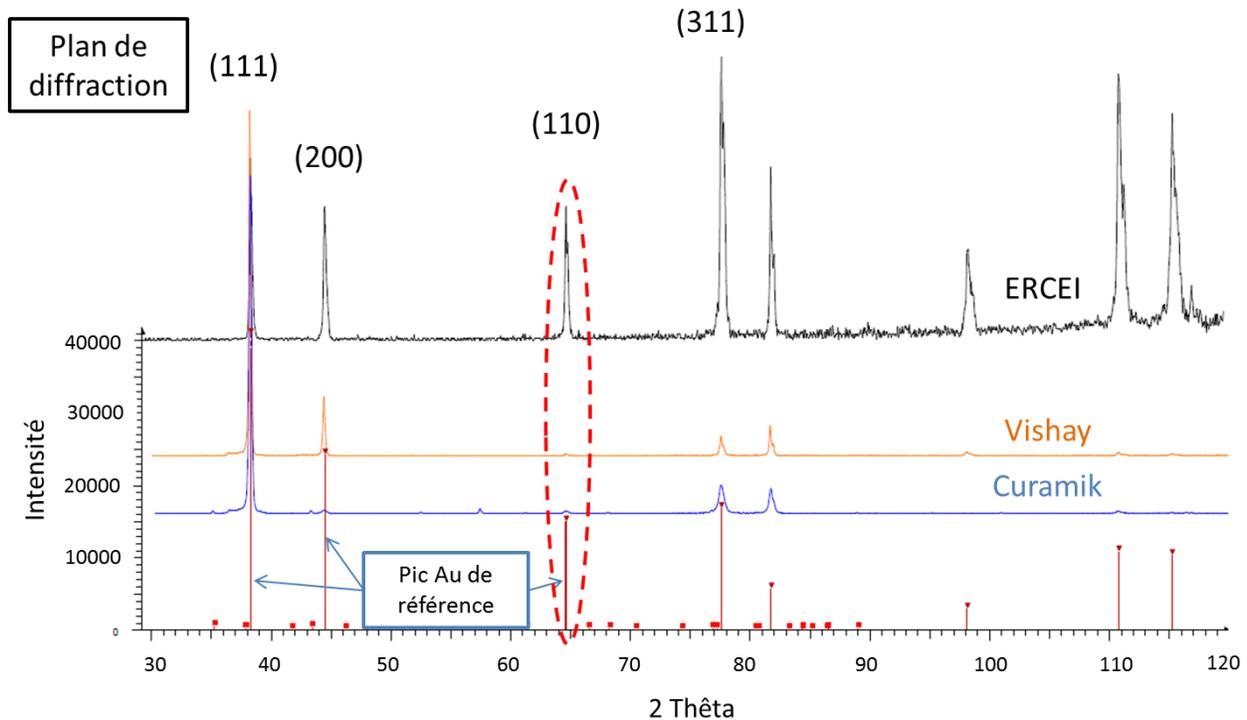


Figure 144: Diffractogramme pour les substrats avec une couche d'or épaisse

Globalement, pour les substrats avec une forte épaisseur d'or, on retiendra qu'ils sont tous différents de par leur morphologie et leur texture (c'est déjà le cas en observation à l'œil nu, le substrat Vishay paraissant satiné par exemple). Pour les substrats avec or fin, la microrugosité ainsi que la taille des cristallites augmente proportionnellement avec l'épaisseur d'or.

### IV.3 Effet des différentes finitions Ni-Au (sous air)

Tous les assemblages sur or fin ont été réalisés selon les deux configurations extrêmes du plan d'expérience du chapitre III (configuration 1 et 12 page 82, soit 250°C/15 min et 300°C/60 min). Pour les substrats or épais, en raison d'un nombre limité de pièces, seule la configuration 12 a été réalisée. Les assemblages sont identiques à ceux du chapitre III (6 puces par substrats). Les résultats obtenus avec ces différents substrats sont présentés Figure 145. Cet histogramme montre que la résistance mécanique des assemblages sur substrats argent est plus importante lorsque le profil de frittage se fait à plus haute température et plus longtemps. Ces assemblages qui ont été refaits à la même période que la présente étude pour servir de référence sont donc conformes à ce qui a été observé lors du plan d'expérience sur ce type de substrat (Chapitre III).

En ce qui concerne les substrats avec or fin (Curamik), plus l'épaisseur d'or est faible, meilleure est la résistance mécanique de l'assemblage. Une meilleure tenue mécanique est aussi observée

lorsque le traitement thermique utilisé est 250°C/15 min contre 300°C/60 min (à l'inverse de ce qui est observé sur substrat argent). Pour les substrats finis or épais, malgré des épaisseurs et des techniques de dépôt similaires, les résultats sont très différents (de médiocre à excellent).

### Tenue mécanique de la puce en fonction du substrat

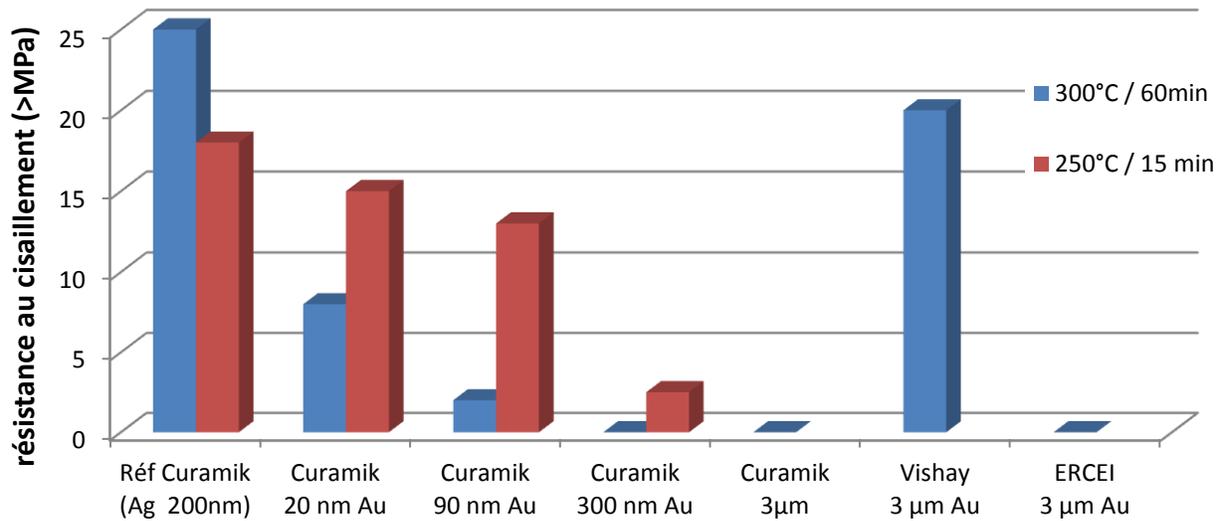


Figure 145: Résistance mécanique d'assemblages réalisés sur des substrats avec différentes finitions Ni-Au

#### IV.3.1 Analyse des faciès de rupture

L'observation du faciès de rupture côté substrat correspond à observer la zone indiquée Figure 146. Celui-ci peut aussi être observé avec un tilt (en biais) entre la zone d'arrachement et le bourrelet d'argent (zone non contrainte, Figure 147). Le faciès de rupture côté puce correspond à la zone présentée Figure 148.

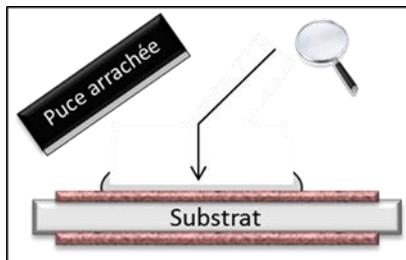


Figure 146: Faciès de rupture côté substrat, sans tilt

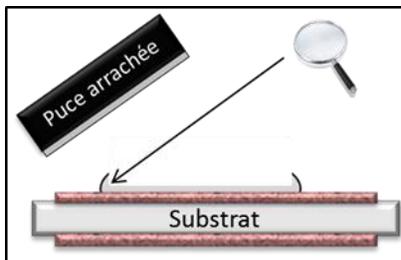


Figure 147: Faciès de rupture zone contrainte/non contrainte côté substrat avec tilt

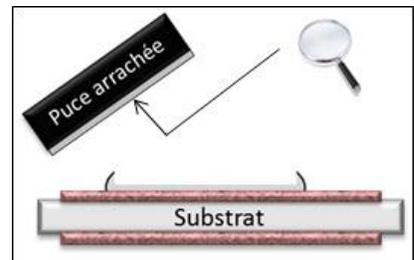
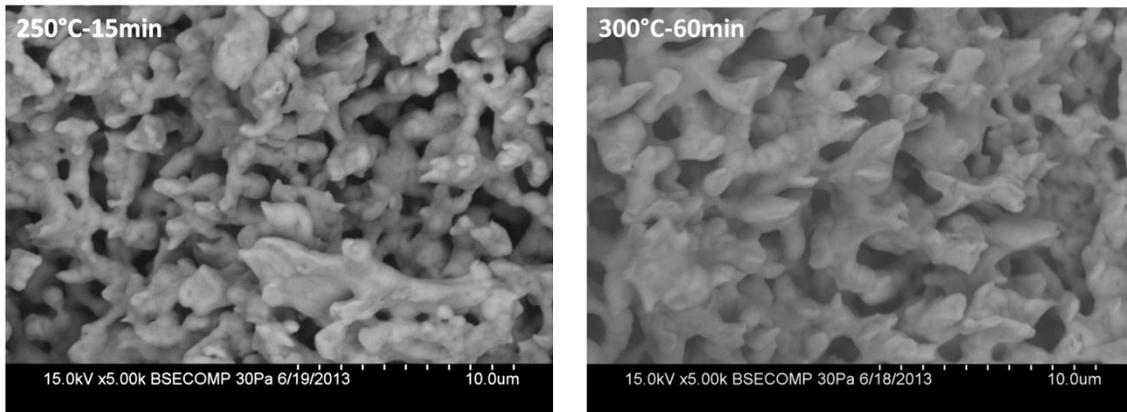


Figure 148: Faciès de rupture côté puce, sans tilt

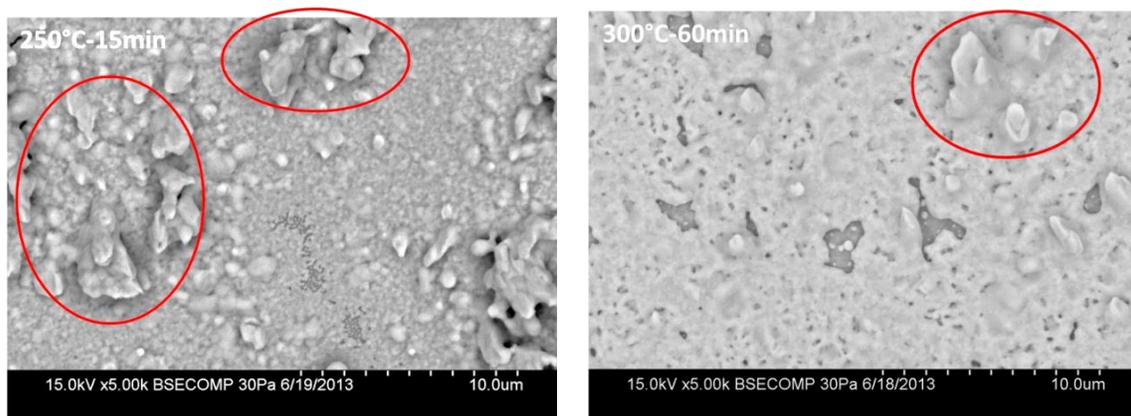
### IV.3.1.1 Or fin

Les faciès de rupture côté substrat pour les substrats finis or fin ainsi que le substrat fini argent, observés au MEB sont présentés ci-dessous :

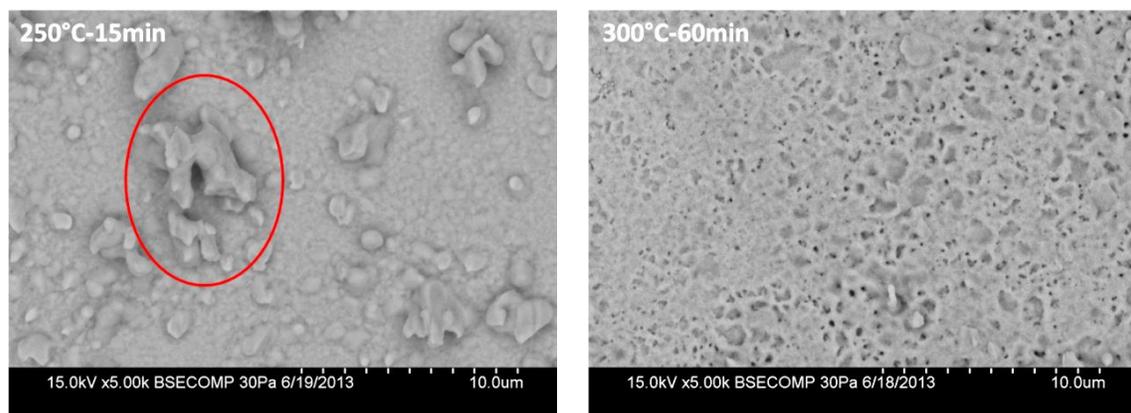
Réf. Curamik Ag (200 nm)



(a) Substrat Curamik Ni-Au (20 nm)



(b) Substrat Curamik Ni-Au (90 nm)



## (c) Substrat Curamik Ni-Au (300 nm)

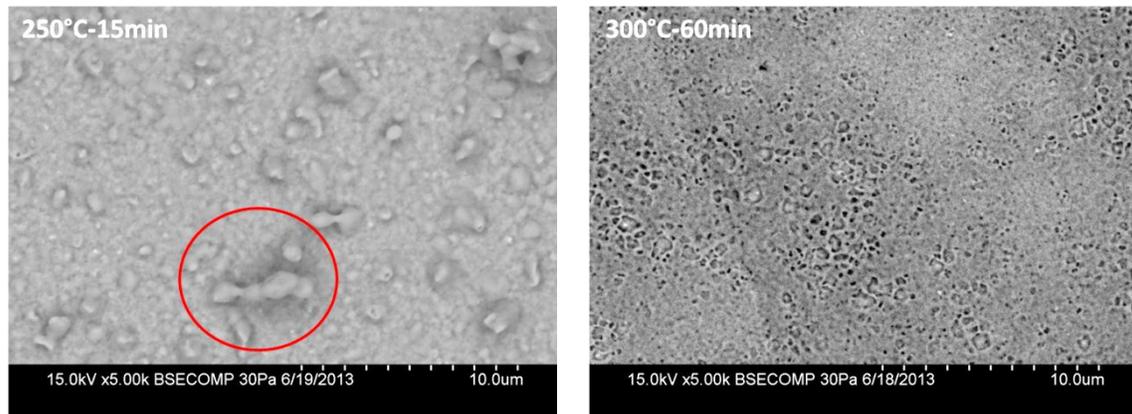


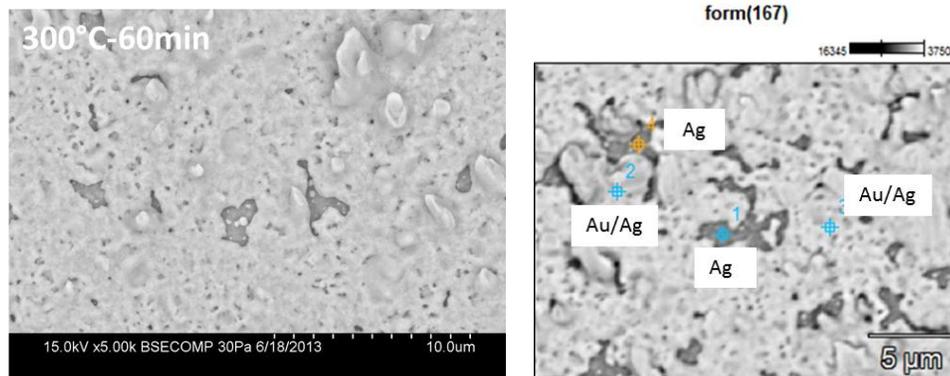
Figure 149: Faciès de rupture pour les substrats Ni-Au fin pour les deux configurations extrêmes du plan d'expérience (config 1 à gauche et 12 à droite). Les clichés MEB sont pris côté substrat.

Les assemblages sur substrats finis argent présentent une rupture au milieu du joint d'attache.

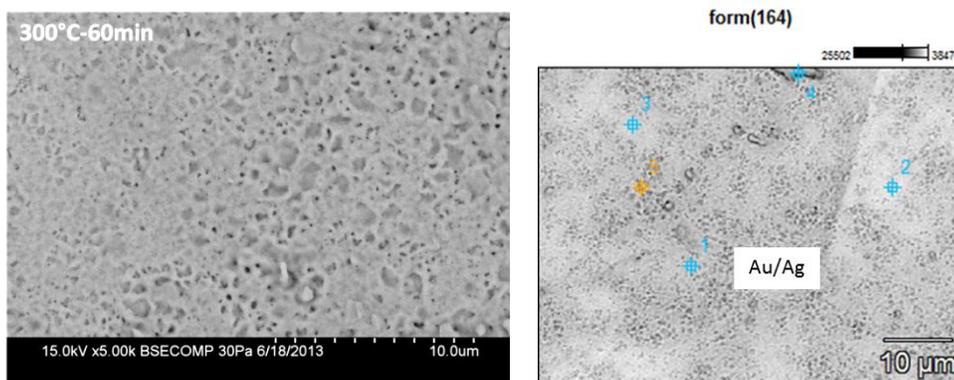
Le faciès de rupture côté substrat est donc très similaire à celui côté puce (Figure 119). Ceci est valable pour les deux profils de frittage utilisés. La taille des particules d'argent semble cependant plus importante après frittage à 300°C.

Concernant les substrats Ni-Au fin, les faciès de rupture sont différents pour chaque type de substrat mais aussi selon le traitement thermique utilisé. Des particules orientées perpendiculairement à la surface du substrat sont visibles sur certains assemblages (entourés en rouge Figure 149). Ceux-ci semblent responsables de l'adhésion du joint d'argent fritté sur le substrat. De manière générale, il semble que ces particules soient moins nombreuses, d'une part, lorsque l'épaisseur d'or augmente, mais aussi lorsque le traitement thermique utilisé est celui de la configuration 12 (300°C pendant 60 min). La différence de concentration de particules d'argent perpendiculaires à la surface des substrats est donc probablement responsable des différences de tenue mécanique observées. L'argent fritté (sans pression) est particulièrement poreux, comme on peut le voir sur le faciès de rupture sur substrat fini argent. Or, il est possible d'observer au MEB sur certains assemblages, une couche claire en surface du substrat. Elle est quasi-continue dans le cas des assemblages sur substrats avec 20 nm d'or (Figure 149 a) et continue sur les autres. La nature de cette couche a été identifiée par EDX pour les échantillons ayant subi le traitement thermique de la configuration 12 (300°C-60 min, les mesures sont visibles Figure 150. On remarquera que cette couche n'est pas présente après assemblage sur substrat fini nickel et est pourrait donc être liée à la présence de l'or (page 93).

(a) Substrat Curamik Ni-Au (20 nm)



(b) Substrat Curamik Ni-Au (90 nm)



(c) Substrat Curamik Ni-Au (300 nm)

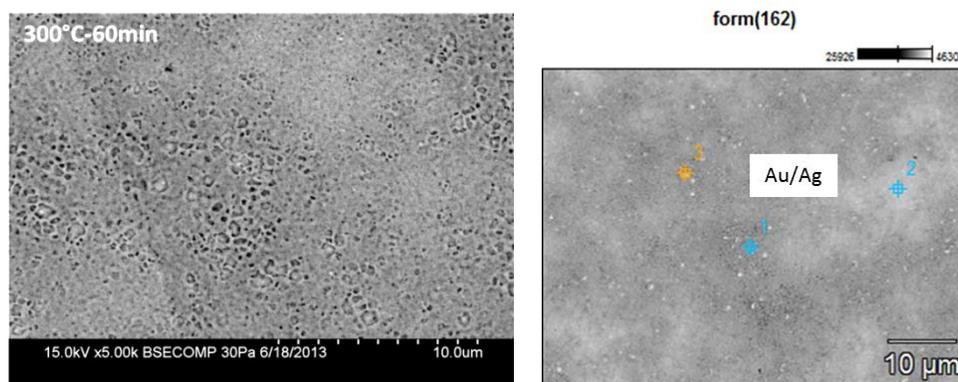


Figure 150: A gauche, cliché MEB et à droite, pointé EDX à proximité de la zone du cliché MEB  
 Dans la majorité des cas, du nickel est détecté. Il n'est pas indiqué dans un souci de lisibilité.

Les pointés EDX montrent que la couche quasi-continue voire continue dans certains cas serait un mélange d'or et d'argent. L'or et l'argent sont totalement miscibles et sont donc susceptibles de former une solution solide. Ces résultats sont à prendre avec précaution étant donné que l'analyse EDX prend en compte une profondeur dépendante des matériaux analysés (poire

d'interaction). Ainsi, il est tout à fait possible que la couche observée soit composée uniquement d'argent, mais que l'or sous-jacent soit détecté. Néanmoins lorsque la couche d'or sur les substrat est très fine, l'or n'est plus détecté dans les discontinuités de la couche Au-Ag (couche sombre Figure 150 a). Dans les aspérités, seul de l'argent est détecté (Ni et P non indiqués pour raison de lisibilité).

Afin d'obtenir des informations plus détaillées sur cette couche, nous avons réalisé des analyses XPS (Spectroscopie photoélectronique X ou X-Ray photoelectron spectroscopy<sup>26</sup> en anglais). Ce type d'analyse permet d'obtenir des informations sur l'extrême surface (quelques nanomètres de profondeur pour un diamètre d'analyse de 200  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, il sera possible de savoir si la couche est composée d'argent avec de l'or sous-jacent ou si celle-ci est une solution solide or-argent. L'échantillon utilisé pour cette analyse est un assemblage puce sur substrat Curamik 90 nm d'or, traité pendant 60 min à 300°C (voir Figure 150). Les résultats de l'analyse XPS réalisé en sous-traitance par la société Science et Surface sont présentés ci-dessous :

Eléments (% at.)	C	O	Au	Ag	Ni	Cu	Cl	S	Na
Côté substrat	39,2	11,5	5,5	49,1	-	0,3	0,2	0,8	1,3

**Tableau 14:** Composition de la zone de rupture côté substrat. O et C sont généralement présents en tant qu'impuretés ou qu'espèces adsorbées.

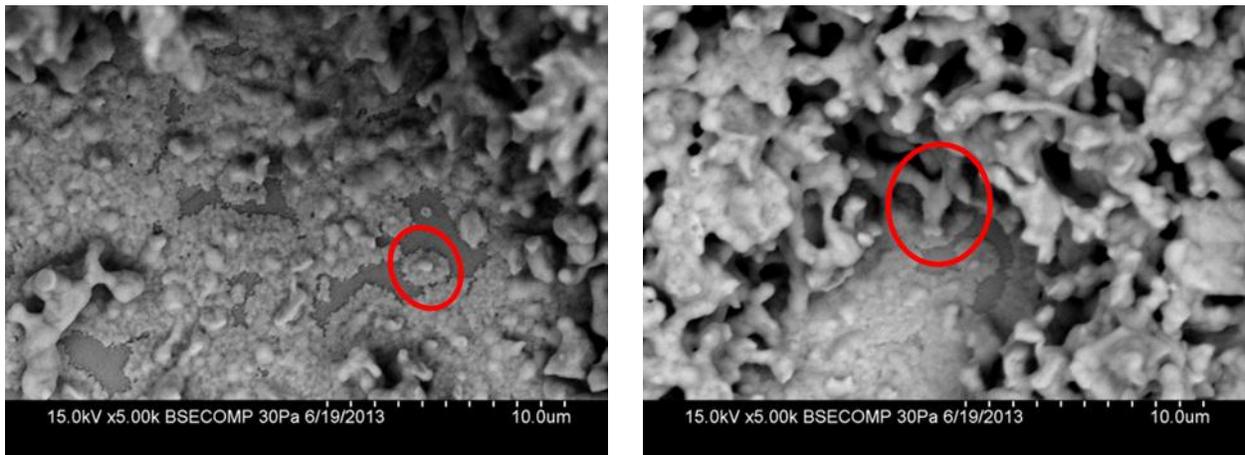
Les résultats de l'analyse XPS montrent que la couche observée est un mélange d'or et d'argent. L'or et l'argent sont totalement miscibles et ne forment pas d'intermétallique quelle que soit la température. Cette couche est donc une solution solide or-argent.

Afin de mieux comprendre les conditions de formation de cette couche, des observations MEB ont été réalisées avec un tilt (en biais) entre la zone d'arrachement (où il reste très peu d'argent sur le substrat) et le bourrelet d'argent entourant la puce (non sollicité pendant l'arrachement de la puce), voir Figure 147. Ces observations ont été réalisées sur les substrats avec 20 et 90 nm d'or, traités à 250°C pendant 15 min (Figure 151). En imagerie par électron rétrodiffusé, une différence de contraste peut être interprétée comme un contraste chimique (différence de composition). Ainsi, il est possible d'identifier une couche composée d'un élément A à la surface d'un élément B en raison de la différence de contraste observée.

<sup>26</sup> Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode permet d'analyser la nature chimique d'un matériau.

Pour le substrat avec 20 nm d'or (Figure 151 b), il semble que la couche de solution solide or-argent soit beaucoup moins continue qu'au centre de la zone d'arrachement (Figure 149 b). Les endroits où se trouve cette couche semblent directement liés à la présence de particules d'argent (entourés en rouge). La diffusion d'argent provenant des particules dans/sur la couche d'or pourrait être à l'origine de la formation de cette couche. Les clichés obtenus pour le substrat avec 90 nm d'or semblent correspondre à un stade plus avancé de ce phénomène (Figure 151 c). En effet, comme décrit précédemment, pour ce substrat, la couche de solution solide or-argent est continue.

(b) Substrat Curamik Ni-Au (20 nm)



Substrat Curamik Ni-Au (90 nm)

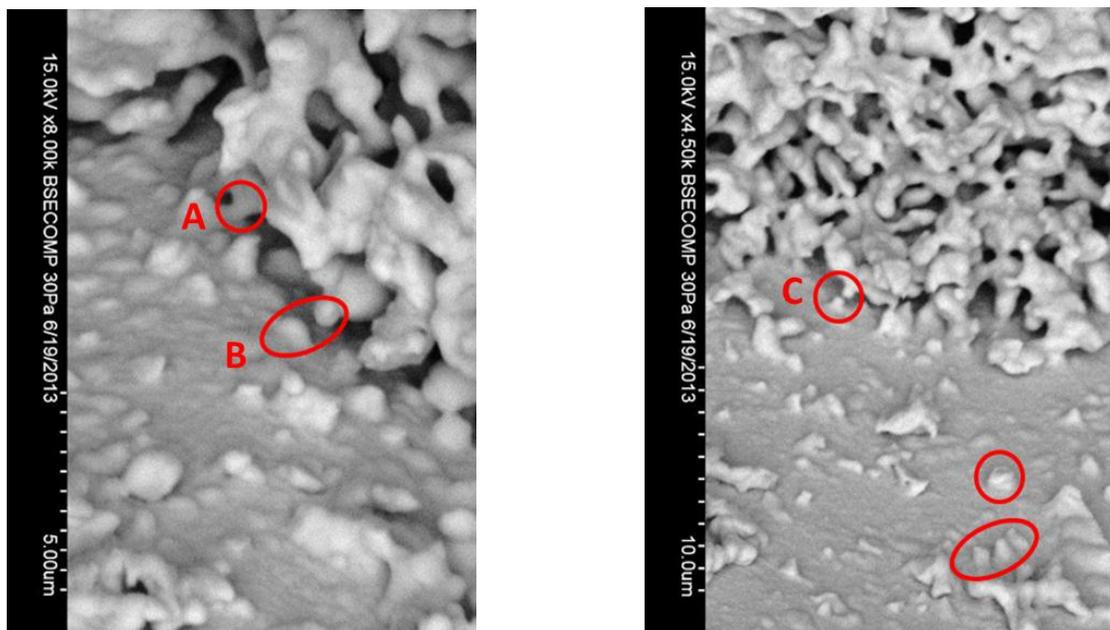
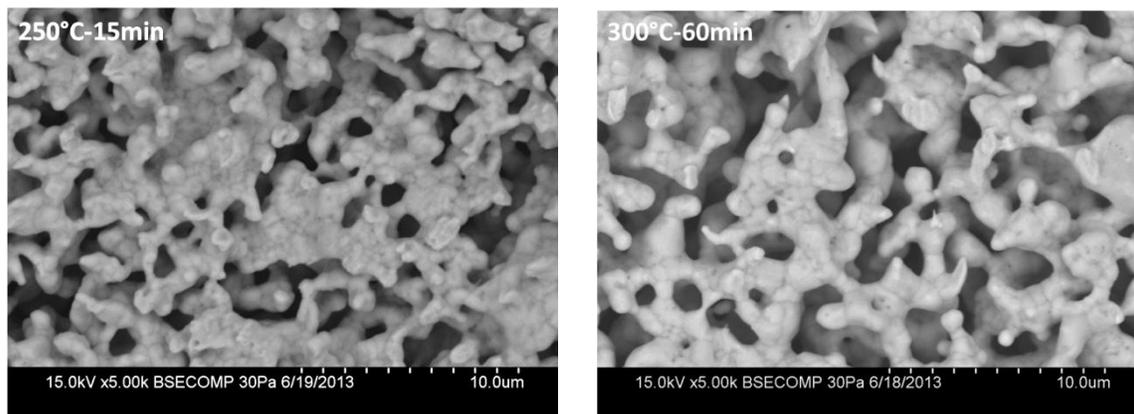


Figure 151: Clichés MEB avec tilt pour les substrats 20 et 90 nm Au traité sous air à 250°C

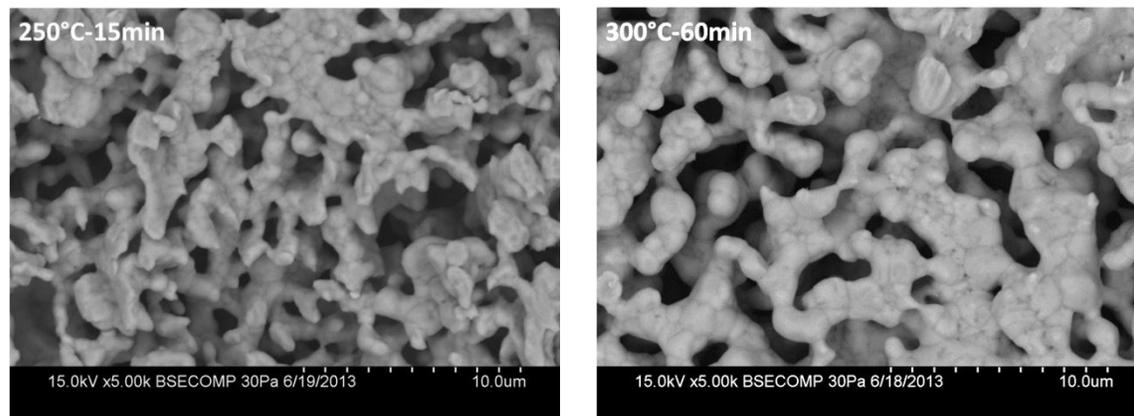
Les clichés révèlent cependant de manière plus évidente la zone de rupture. La rupture semble intervenir un à deux microns au-dessus de la surface de la couche or-argent. La zone A semble correspondre à un rétrécissement de la section d'un pont entre deux particules. En zone B, il semblerait qu'il y ait eu désolidarisation des deux particules avant arrachement. En effet, les particules ne présentent ni de réelles symétries aux extrémités, ni de déformations. Le relief présent en surface laisse penser qu'il y a eu un certain nombre de particules d'argent en contact avec la solution solide or-argent avant arrachement. Ceci ne semble pas correspondre à une zone où il y a eu rupture sous contrainte, contrairement à la zone C où les extrémités des deux particules sont symétriques. Ces hypothèses seront vérifiées par la suite.

Côté puce, il a peu de différences entre les différents assemblages (Figure 152). On remarquera cependant, que les particules sont légèrement plus gros pour les assemblages traités à 300°C. Les analyses EDX révèlent qu'il n'y a que de l'argent au niveau de la zone d'arrachement côté puce, et ce pour les trois types de substrat. Aucune trace d'or n'est détectée.

Substrat Curamik Ni-Au (20 nm) / côté puce



Substrat Curamik Ni-Au (90 nm) / côté puce



## Substrat Curamik Ni-Au (300 nm) / côté puce

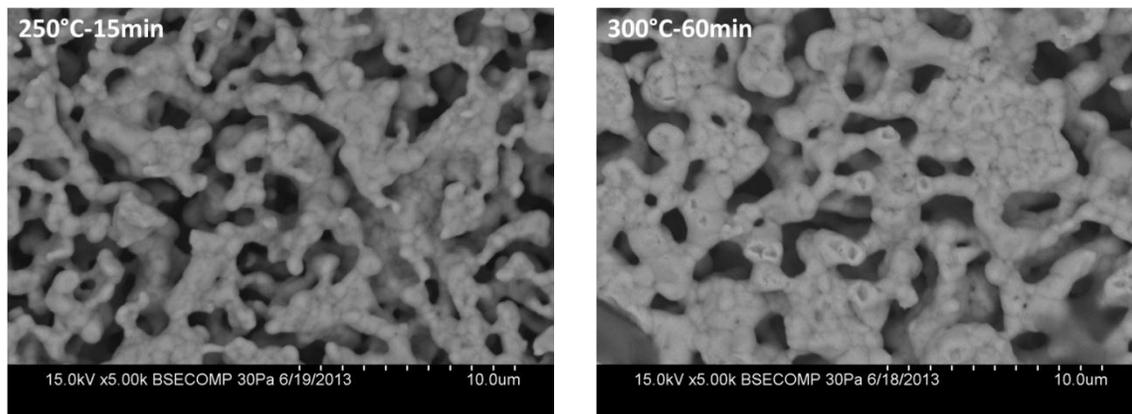


Figure 152: Faciès de rupture, côté puce

Tout comme pour la couche côté substrat, il a été préférable de réaliser une analyse XPS pour connaître la composition de la surface du joint d'argent après arrachement de la puce (côté puce). L'échantillon utilisé pour cette analyse est la puce d'un assemblage sur substrat Curamik 90 nm, traité pendant 60 min à 300°C (voir Figure 150). La puce utilisée provient de l'assemblage dont le substrat a servi à l'analyse XPS côté substrat (Tableau 14). Ces deux analyses permettent donc de comparer directement les compositions en surface des deux zones de rupture (côté substrat et puce).

Eléments (% at.)	C	O	Au	Ag	Ni	Cu	Cl	S	Na
Côté puce	34,7	5,2	-	57,2	-	0,5	1,7	-	0,6

Tableau 15: Composition de la zone de rupture côté puce.

L'or n'est pas détecté dans le joint d'argent (côté puce), alors qu'il est détecté à hauteur de 5% côté substrat. La rupture intervient donc à l'interface couche de solution solide or-argent et argent pur (argent fritté resté collé côté puce).

#### IV.3.1.2 Or épais

Concernant les substrats avec de l'or épais (Figure 153), après arrachement de la puce, il reste une très fine couche de couleur argentée à la surface des substrats ERCEI et Curamik. Le mode de défaillance semble donc très similaire à ce qui a été observé pour les substrats Ni-Au fin. En revanche, pour le substrat Vishay, la rupture a lieu au milieu du joint d'argent (similaire au faciès de rupture sur substrat fini argent, voir Figure 119).

Les observations MEB montrent que pour les substrats ERCEI et Curamik (3 µm Au), une couche non continue de solution solide or-argent s'est également formée en surface. Cette couche

est moins continue que celle observée sur substrat or fin, mais à l'air en revanche plus épaisse. La couche en question semble particulièrement présente aux joints de grains pour le substrat ERCEI et que très peu de particules d'argent perpendiculaires à la surface sont présentes.

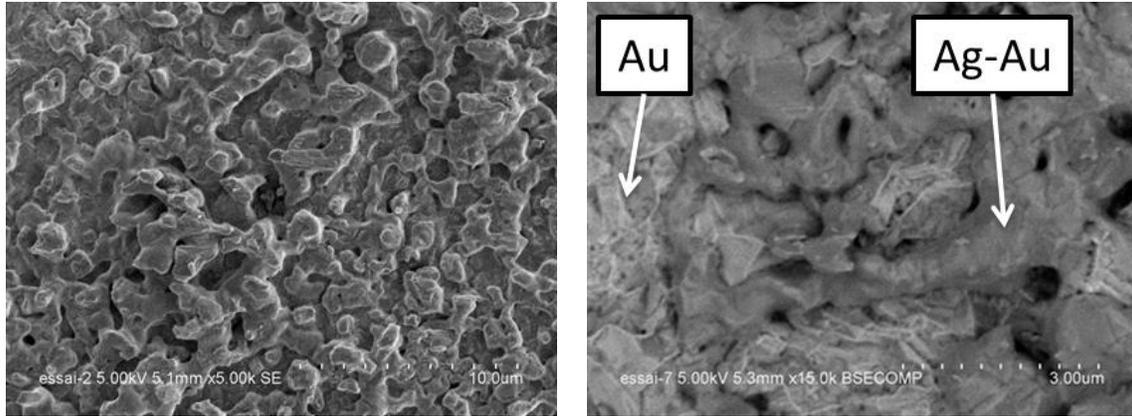
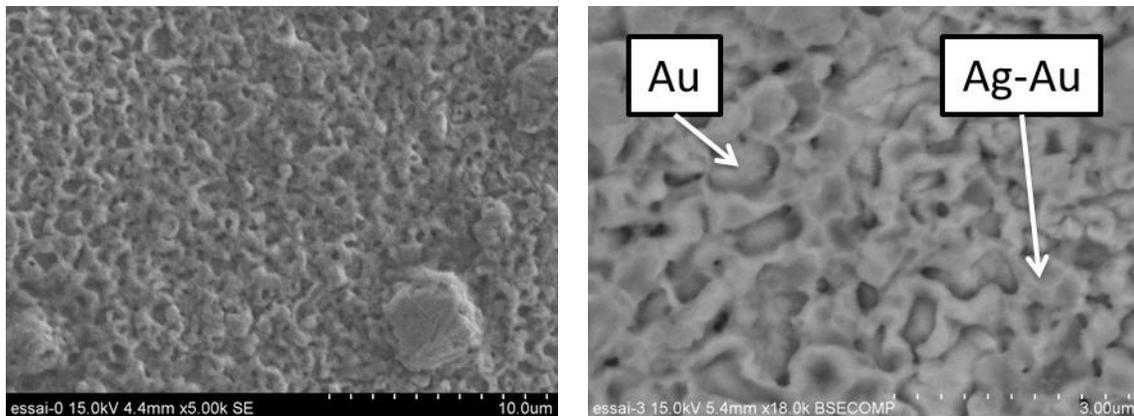
Substrat Curamik 3  $\mu\text{m Au}$ Substrat ERCEI 3  $\mu\text{m Au}$ 

Figure 153: Surface du substrat après arrachement de la puce (côté substrat), à gauche en électron secondaire et à droite, à plus fort grossissement en électrons rétrodiffusés.

#### IV.3.2 Evolution de la composition de surface du substrat

La rupture des assemblages Ni-Au à proximité de la couche d'or du substrat indique un problème d'interface. De plus, les faciès de rupture ainsi que les tenues mécaniques diffèrent selon l'épaisseur d'or présente sur le substrat. On notera en particulier la présence d'une couche de solution solide or-argent plus ou moins continue selon les substrats. Nous avons réalisé des analyses de composition pour vérifier que les constats évoqués précédemment ne sont pas liés à des différences de composition chimique. Ces analyses ont été effectuées avant et après un traitement thermique correspondant à la configuration 12 du plan d'expérience, soit 60 min à

300°C (sous air). Cette configuration étant plus propice à une évolution significative de la composition de surface des substrats.

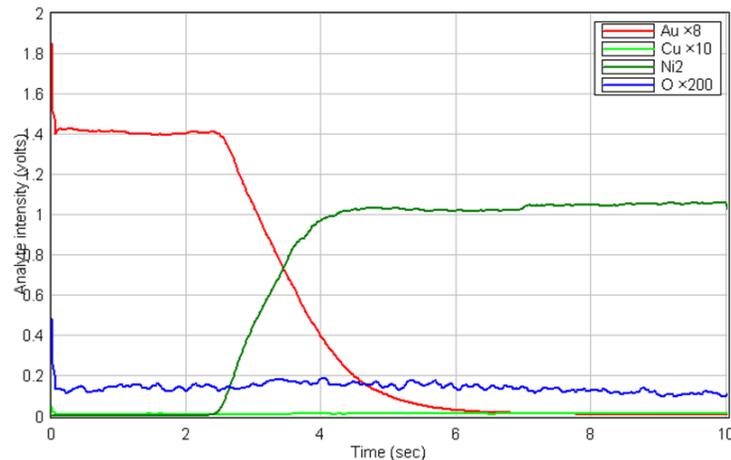


Figure 154: SDL sur substrat Curamik 300 nm Au (seul, ni argent ni puce), avant traitement thermique

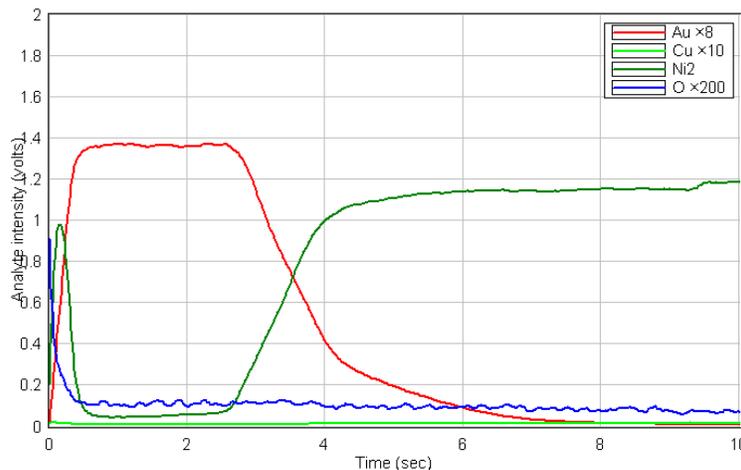


Figure 155: SDL sur substrat Curamik 300 nm Au (seul, ni argent ni puce), après traitement thermique

En premier lieu, l'évolution de la composition de la surface pour les substrats Curamik Ni-Au 300 nm Au et Vishay 3  $\mu\text{m}$  Au (qui donnent des résultats très différents, respectivement 0 et 20 MPa) a été étudiée. La composition de la surface du substrat (sans l'attache de puce) a été analysée via deux méthodes selon l'épaisseur des couches d'or. En effet, pour des couches dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 300 nm, la Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL<sup>27</sup>) a pu être utilisée alors que pour les couches plus fines, des analyses XPS plus coûteuses ont dû

<sup>27</sup> Une décharge est appliquée entre l'anode et la cathode, ce qui provoque une érosion de la surface de la cathode (surface de l'échantillon). Les atomes éjectés sont alors excités par un plasma d'Argon, et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons d'énergie caractéristique. L'aire analysée correspond à celle d'un disque de 4 mm de diamètre. Cette analyse est qualitative (sauf si étalonnage préalable).

être effectuées (Spectroscopie photoélectronique X). Les résultats des analyses sont représentés par une intensité (pour chaque matériau) en fonction du temps d'abrasion (profondeur).

Les analyses SDL réalisées sur le substrat Curamik Au (300 nm) n'ayant pas subi le traitement thermique montrent que lorsque l'abrasion débute, le matériau présent est de l'or (Figure 154). En augmentant le temps d'abrasion (en allant en profondeur dans l'échantillon), il y a une transition entre l'or et le nickel. Ces résultats sont donc totalement en accord avec une structure multicouche Ni-Au. En revanche, l'analyse effectuée après traitement thermique (toujours le substrat seul) révèle la présence de nickel en surface de l'échantillon, ainsi qu'au sein de la couche d'or (Figure 155). Un pic d'oxygène accompagne celui du nickel, ce qui laisse présager que le nickel présent en surface est oxydé. Cette remontée du nickel à travers l'or a déjà été observée [70]. Ce phénomène peut poser problème notamment pour l'étape de câblage et pourrait aussi être à l'origine de la disparité des résultats obtenus sur substrats Ni-Au. L'utilisation d'une plus forte épaisseur d'or, comme celle de 3  $\mu\text{m}$  présente sur le substrat Vishay limite généralement ce phénomène.

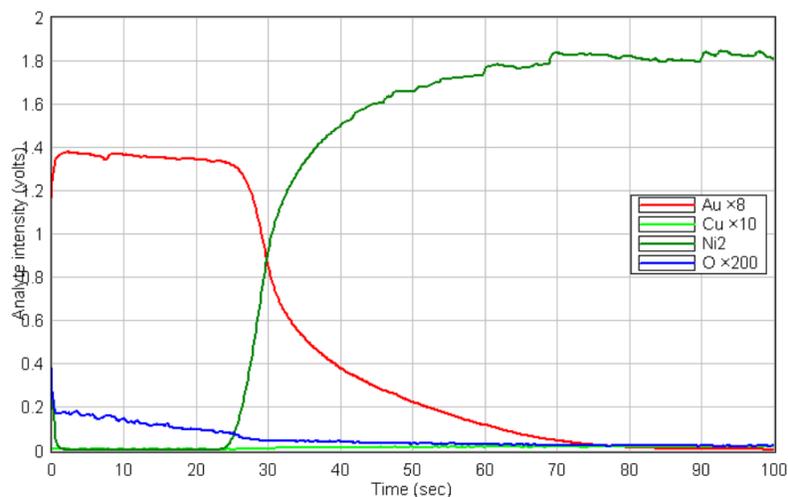


Figure 156: SDL sur substrat Vishay 3  $\mu\text{m}$  Au seul, avant traitement thermique

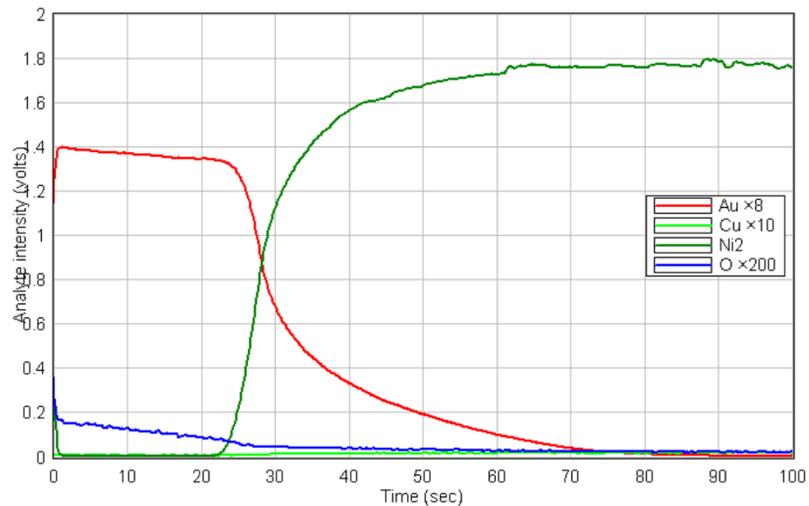


Figure 157: SDL sur substrat Vishay 3 µm Au seul, après traitement thermique

En effet, les résultats obtenus par SDL sur substrat Vishay avant et après traitement thermique sont identiques, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu (ou très peu) de remontée de nickel à travers l'or. On remarque qu'il y a tout de même un peu de nickel dans la couche d'or initialement. L'hypothèse à étudier est que la remontée du nickel soit la source des tenues observées entre les différents substrats (en supposant que le comportement du substrat soit le même lorsque l'argent y est déposé). Pour ceci, une analyse SDL a été réalisée sur un substrat ERCEI (3 µm), c'est-à-dire comparable au Vishay en terme de finition, mais donnant une attache de puce de tenue médiocre. Cette analyse a été réalisée uniquement après traitement thermique (300°C-60 min).

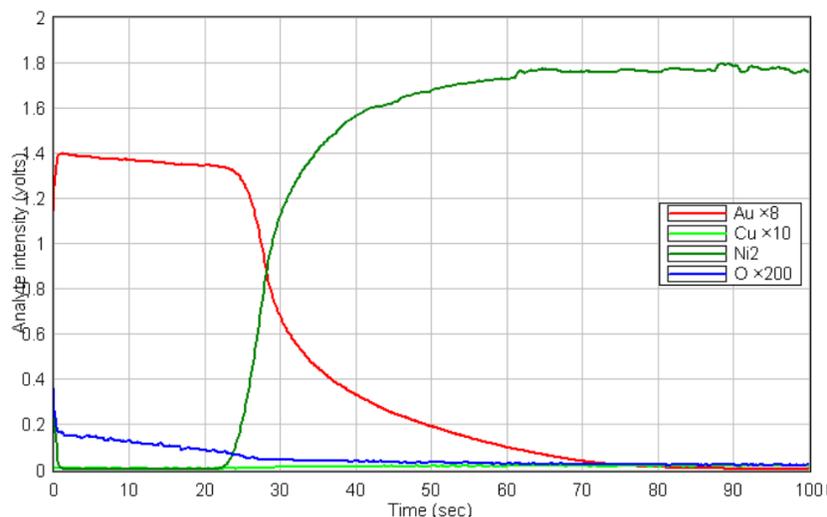


Figure 158: SDL sur substrat ERCEI 3 µm Au seul, après traitement thermique

L'analyse SDL réalisée sur le substrat ERCEI 3µm Au après traitement thermique ne révèle pas la présence de nickel en surface. A priori, la remontée du nickel n'est donc pas responsable de la différence des résultats obtenus.

Concernant les substrats avec de l'or fin, il est possible d'observer une différence importante de résistance mécanique entre le substrat fini avec 20 nm d'or et celui fini avec 90 nm d'or. La finition de ces substrats est effectuée via la même technique de dépôt. En effet, la différence d'épaisseur d'or entre ces deux substrats est simplement due à une différence de la durée d'immersion dans le bain d'or (bain Auruna 511, dépôt par déplacement). Ces substrats sont donc particulièrement adaptés à une comparaison. Ainsi, des analyses XPS ont été effectuées afin de comparer leur composition de surface (sur quelques nanomètres de profondeur).

Substrat	C	O	Au	Ni	Cu	N	Ni/Au
Curamik 20 nm Au non traité	53,5	11,8	22,1	4,8	0,3	7,5	0,2
Curamik 90 nm Au non traité	50,1	10,3	31,1	3,5	0,4	4,5	0,1
Curamik 20 nm Au (300°C/60min)	35,5	39,0	0,2	25,3	-	-	126,5
Curamik 90 nm Au (300°C/60min)	37,4	37,5	0,7	24,4	-	-	34,9

Tableau 16: Composition de la surface des substrats Curamik 20 et 90 nm Au avant et après 300°C 60 min

Avant traitement thermique, quelques pourcents de nickel sont détectés ainsi que des traces de cuivre sur les deux substrats. Après traitement thermique la concentration de nickel augmente sensiblement. L'indicateur le plus représentatif de l'évolution de la composition de surface de ces substrats est le rapport Ni/Au. En effet, après traitement thermique, ce rapport devient très important, tout particulièrement lorsque le substrat a une finition de 20 nm d'or (rapport Ni/Au de 126 contre 35 pour un substrat avec 90 nm d'or). Ceci est dû à la remontée du nickel, qui vient s'oxyder à la surface. Ce phénomène est d'autant plus rapide que la couche d'or que le nickel doit traverser est fine, ce qui est en accord avec la littérature. Il apparaît donc que les configurations les plus propices à la migration du nickel et son oxydation à la surface (substrat seul) sont celles pour lesquelles les assemblages présentent les meilleures tenues. Ce comportement pourrait s'expliquer par les résultats du chapitre III, c'est à dire le fait que l'argent fritté puisse adhérer sur le nickel oxydé uniquement sous air (page 93). Comme ce fût le cas pour les substrats cuivre et nickel, il semble donc intéressant d'expérimenter des assemblages sur substrat Ni-Au sous azote. De plus, il serait utile de vérifier si les différences de résultats observés entre les différentes épaisseurs d'or sont présentes lorsque l'assemblage est réalisé sous charge. Pour ces parties, seuls les substrats avec or fin ont été utilisés.

#### IV.4 Effet de l'atmosphère

Les essais comparatifs sur l'effet de l'atmosphère ont été réalisés dans le four RTA (four présenté page 71). Pour ces essais le traitement thermique appliqué est celui correspondant à la configuration 12 du plan d'expérience soit 60 min à 300°C. Les résultats de ces essais sont présentés Figure 159.

L'effet de l'utilisation de l'azote comme atmosphère de frittage est faible lorsque le substrat est fini argent alors qu'il est important lorsque les substrats sont finis avec de l'or fin. En effet, sur substrat argent, l'utilisation de l'azote comme atmosphère de frittage entraîne une baisse de 2 MPa en moyenne de la valeur de résistance au cisaillement de l'assemblage (rupture toujours cohésive). En revanche, cet effet est important et bénéfique lorsque la finition du substrat est Ni-Au. Ainsi, pour les trois épaisseurs d'or testées, la résistance mécanique des assemblages a été plus que doublée et diminue lorsque la couche d'or épaisseur. On rappellera qu'aucune tenue mécanique n'avait été observée sur substrat nickel après traitement thermique sous azote.

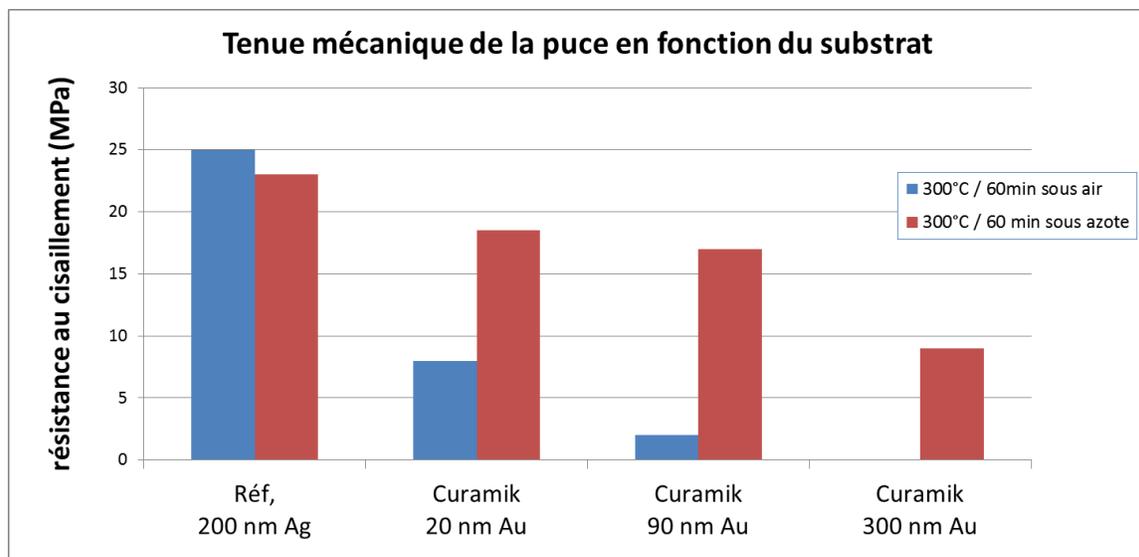


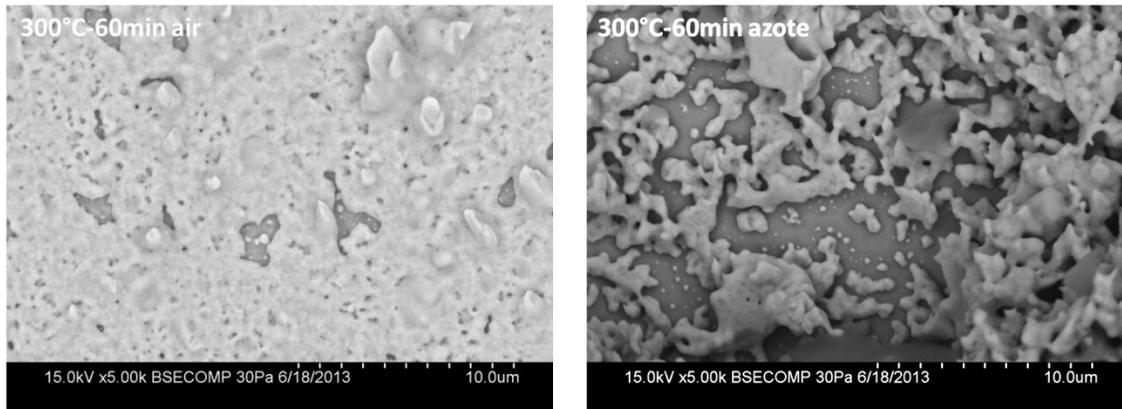
Figure 159: Résistance moyenne au cisaillement obtenue pour le même traitement thermique sous air et sous azote

##### IV.4.1 Faciès de rupture en fonction de l'atmosphère

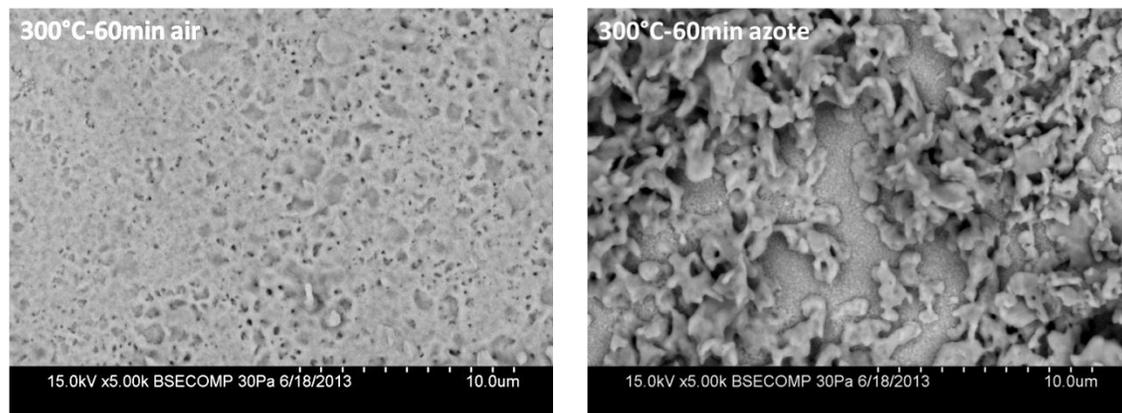
Les ruptures ont lieu à proximité de la surface du substrat, pour ceux recouverts d'une couche d'or de 90 et 300 nm. Concernant le substrat avec 20 nm d'or, il est possible d'observer des ruptures similaires, mais aussi des ruptures au milieu du joint d'argent. Afin de pouvoir comparer les clichés MEB des faciès de rupture des différents substrats, seule la zone où la rupture est proche du substrat est présentée. De manière générale, la concentration de particules d'argent (orientés perpendiculairement à la surface) est plus importante lorsque les assemblages sont

réalisés sous azote, ce qui pourrait expliquer les meilleurs résultats obtenus. Contrairement au faciès de rupture après traitement sous air, aucune couche Ag-Au n'est observée à la surface du substrat après traitement sous azote. Une éventuelle couche serait peut être visible à plus fort grossissement.

## Substrat Curamik Ni-Au (20 nm)



## Substrat Curamik Ni-Au (90 nm)



## Substrat Curamik Ni-Au (300 nm)

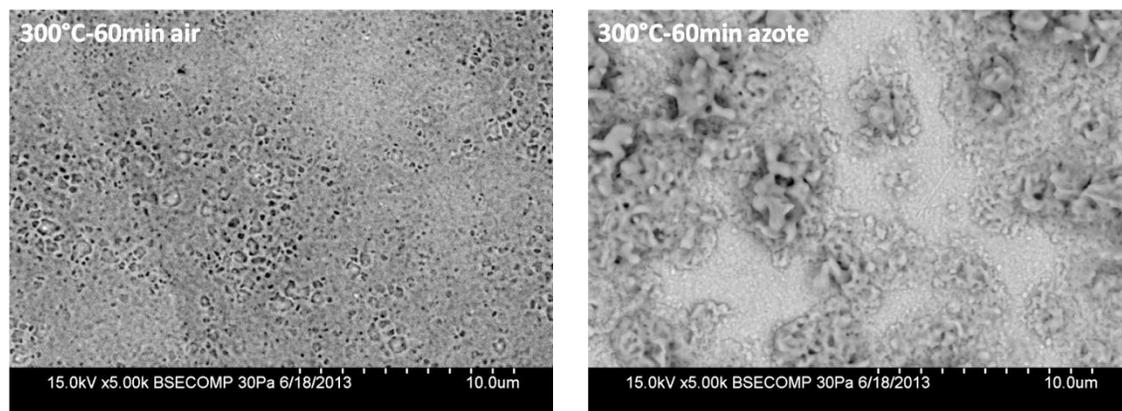


Figure 160: Faciès de rupture, observé par MEB pour des échantillons frittés sous air (à gauche) et sous azote (à droite)

Toujours après traitement sous azote, pour le substrat avec 20 nm d'or, quelques particules dont la taille est très faible, sont présentes à la surface du substrat, avec un agencement qui ne semble pas aléatoire (elles suivent le contour des particules d'argent). La taille de ces particules est trop faible (de l'ordre de la centaine de nanomètres) pour être des particules provenant directement de la poudre d'argent. Ces particules pourraient être des cristaux d'argent qui ont germé à la surface du substrat (Figure 161).

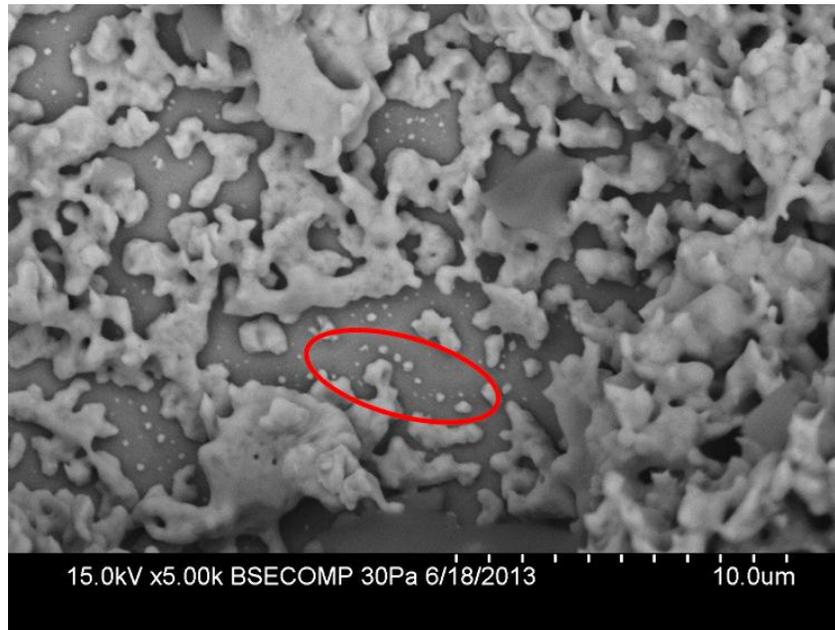


Figure 161: Faciès de rupture pour le substrat 20 nm d'au traité sous azote

Des pointés EDX ont été réalisés à la surface de cet échantillon.

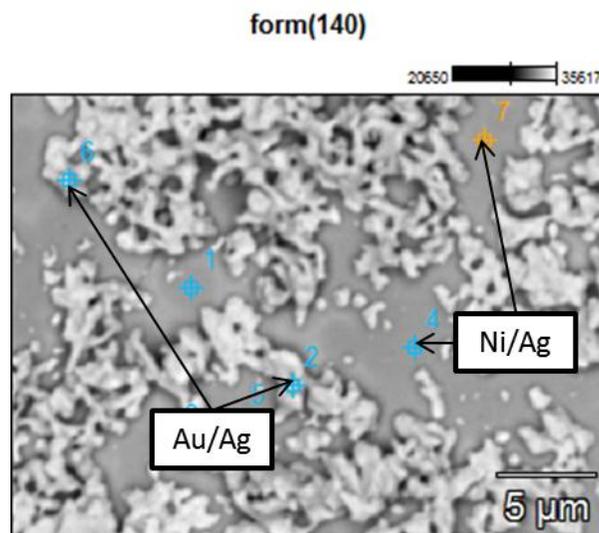


Figure 162: Pointés EDX sur l'échantillon 20 nm Au traité sous azote. Du nickel est détecté pour tous points mais n'a pas été indiqué dans un souci de lisibilité.

Ces pointés montrent qu'entre les particules du matériau d'attache, de l'argent est détecté. On remarque que l'or n'est détecté qu'au niveau des particules d'argent. Ceci est similaire à ce qui avait été observé sur le même type de substrat, traité sous air. L'or est donc probablement concentré dans les particules d'argent.

Concernant le substrat avec 90 nm d'or, l'espace entre les particules d'argent (surface du substrat) est moins bien défini que pour le substrat avec 20 nm d'or. Les pointés EDX sur le substrat avec 90 nm d'or révèlent la présence d'argent et d'or sur toute la surface (Au détecté même entre les particules). Ceci est confirmé par une analyse XPS :

Eléments	C	O	Au	Ag	Ni	Cu	Cl	S	Na
Côté substrat	37,2	8,2	5	49	-	-	0,6	-	-

Tableau 17: Composition de la surface après arrachement de la puce du substrat avec 90 nm d'or traité sous azote

Le faciès de rupture du substrat avec 300 nm d'or est quant à lui différent des autres. En effet, le contour des particules d'argent est mal défini, comme si les particules s'étaient étalés (similaire à ce qui a été observé sur les faciès de rupture de substrat Ni-Au fin traités sous air, voir Figure 150, 151). Les pointés EDX montrent qu'il y a de l'or et de l'argent sur toute la zone d'arrachement.

#### IV.4.2 Evolution de la composition des substrats en fonction de l'atmosphère

Comme on vient de le voir section IV.4.1 (page 118), il n'y a pas lorsque, le frittage est réalisé sous azote formation, de la couche Ag-Au observée après traitement sous air (page 106). Nous avons donc cherché à analyser l'évolution de la composition en surface des substrats en fonction de l'atmosphère. Afin de pouvoir comparer avec les résultats obtenus pour des traitements sous air, le même type de substrat a été utilisé Curamik avec 90 nm d'or (sans matériau d'attache) pour effectuer les analyses XPS.

Eléments (% at.)	C	O	Au	Ni	Cu	N	Ni/Au
Curamik 90 nm Au non traité	50,1	10,3	31,1	3,5	0,4	4,5	0,1
Curamik 90 nm Au (300°C/60 min) sous air	37,4	37,5	0,7	24,4	-	-	34,9
Curamik 90 nm Au (300°C/60 min) sous azote	48,2	23,4	12,6	12,8	-	3,0	1

Tableau 18: Composition de la surface du substrat

Après traitement thermique sous azote, du nickel est détecté à la surface du substrat. Celui-ci est présent en quantité moindre qu'après traitement thermique sous air. Ainsi, le rapport Ni/Au est de 1 au lieu de 34,9. De plus, les analyses montrent que le nickel est présent avec un niveau

d'oxydation moins poussé lorsque le traitement thermique a lieu sous azote (Ni sous forme métal détecté, voir Tableau 19). Nous avons vu au chapitre III que l'argent fritté pouvait adhérer sur du nickel oxydé, uniquement lorsque le traitement thermique est réalisé sous air (aucune de tenue après traitement sous azote).

Proportion en %	Ni métal	Oxyde de type Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et/ou hydroxydes	Oxyde de type NiO	satellite
Curamik 90 nm Au non traité	-	63	-	37
Curamik 90 nm Au traité sous air	-	34	31	35
Curamik 90 nm Au traité sous azote	27	22	32	19

Tableau 19: Proportions des formes de nickel détectées

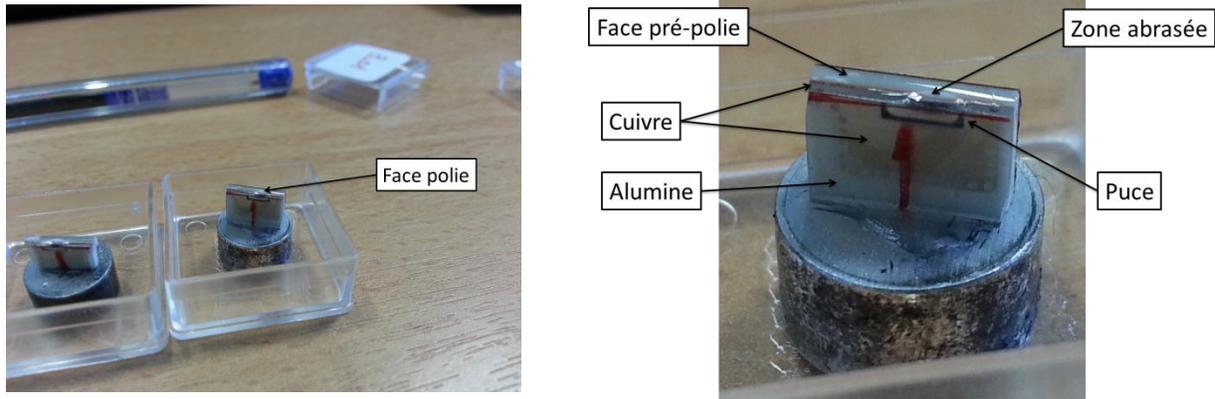
La présence moindre d'oxyde de nickel laisse penser que lorsque le traitement thermique est réalisé sous azote, le mécanisme d'accroche n'est pas lié à la présence d'oxyde. En effet, les résultats obtenus sous azote sont meilleurs que sous air, contrairement à ce qui est observé sur substrats facilement oxydable (nickel et cuivre).

#### IV.4.3 Couche or-argent en fonction de l'atmosphère

Les résultats de tenue mécanique semblent étroitement liés à la présence de la couche de solution solide or-argent. Afin d'obtenir plus d'information sur le rôle de cette couche, des coupes métallographiques d'assemblage (sur substrat 20 nm d'or) ont été préparés sous air et azote (couche or-argent visible uniquement dans le premier cas). Les assemblages étant composés de matériau à la fois ductile (argent, cuivre et or) et à la fois dur (alumine), la préparation des échantillons a requis l'utilisation du polissage ionique<sup>28</sup>. Cette technique permet de s'affranchir de certains inconvénients du polissage mécanique comme la différence de relief créée par la disparité de dureté d'un échantillon multi-matériaux, l'écroutissage dû à la contrainte mécanique ou encore l'étalement des matériaux ductiles. En revanche, cette préparation est longue et le procédé relativement coûteux. On notera en particulier qu'un pré-polissage mécanique est nécessaire pour obtenir une face relativement plane. Selon la résistance mécanique des assemblages, les échantillons peuvent être enrobés de résine. Ceux-ci doivent aussi respecter des

<sup>28</sup> Le polissage ionique consiste à abraser la surface des matériaux à l'aide d'un plasma (ici à base d'argon). Cette technique permet notamment de polir uniformément des échantillons composés de matériaux plus ou moins durs.

dimensions restreintes pour pouvoir entrer dans la machine de polissage ionique (8x8 mm<sup>2</sup> et épaisseur maxi 2 mm voir Figure 163).



**Figure 163:** Echantillon utilisé pour le polissage ionique. Abrasion effectuée dans un cross section polisher JEOL SM 09010, durée d'abrasion 10 h.

Curamik 20 nm Au (300°C/60 min sous air)    Curamik 20 nm Au (300°C/ 60min sous azote)

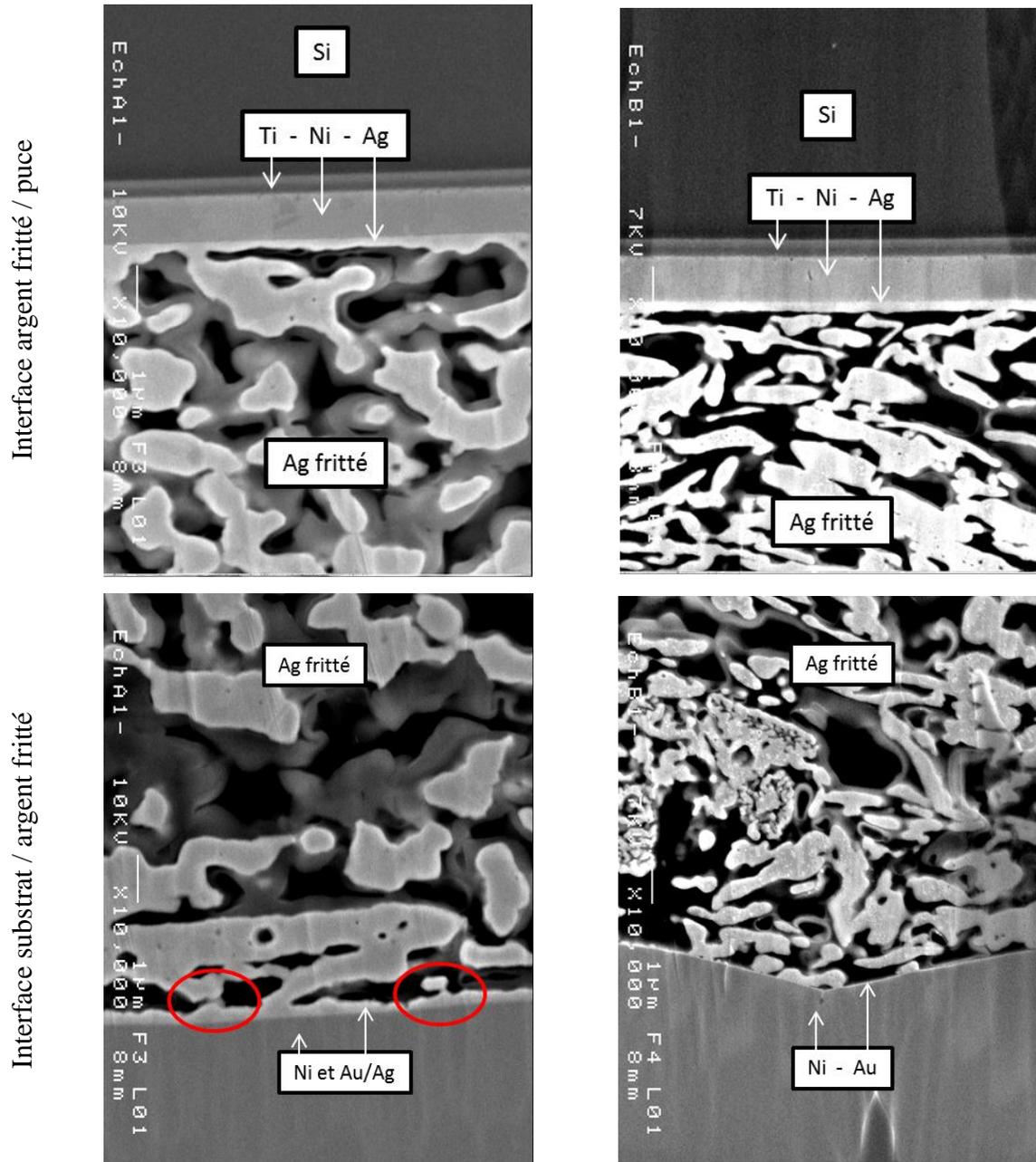


Figure 164: Vue en coupe au MEB des interfaces argent fritté / puce et argent fritté/ substrat pour des d'assemblages sur substrats 20 nm Au sous air et azote. Les échelles sont identiques pour toutes les images.

Sur la Figure 164, la couche de solution solide or-argent est bien visible sur cette coupe et fait environ 300 nm d'épaisseur. Cette couche est présente uniquement dans le cas d'un traitement sous air, ce qui est conforme à ce qui a été observé sur les faciès de rupture. Concernant l'assemblage fritté sous azote, il est possible d'observer à très fort grossissement la couche d'or de 20 nm présente initialement sur le substrat.

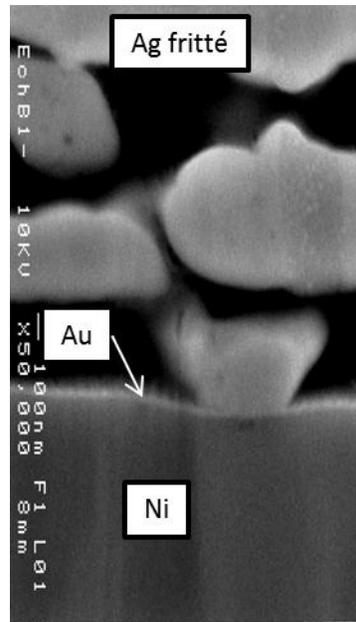


Figure 165: Vue en coupe à très fort grossissement de l'interface argent-or pour un échantillon traité sous azote

La section des particules d'argent en contact avec la solution solide or-argent semble plus faible que celle des particules d'argent en contact avec la finition de la puce.

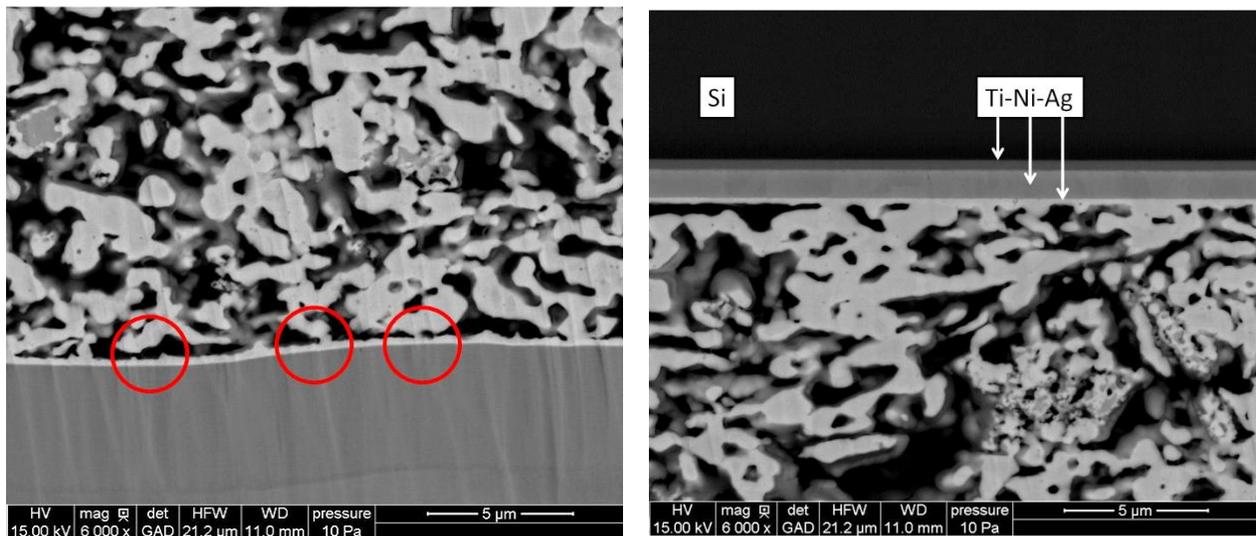


Figure 166: Interface argent fritté/substrat et argent fritté/puce pour un assemblage réalisé sous air

Cette faible section pourrait être à l'origine d'une diminution de la résistance mécanique de l'assemblage. La présence de la couche de solution solide or-argent paraît donc responsable des faibles résultats obtenus sous air sur substrats Ni-Au.

#### IV.4.4 Observation en zone non contrainte

Des clichés MEB du bord du joint d'argent après traitement sous air et azote ont été pris afin de visualiser l'interaction particules d'argent et substrat dans une zone non contrainte (voir Figure 167).

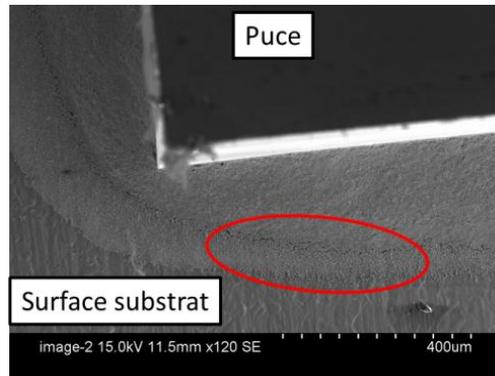
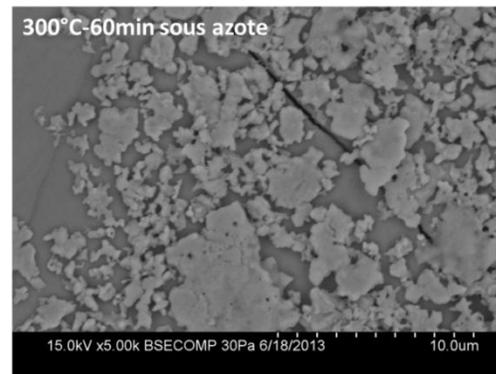
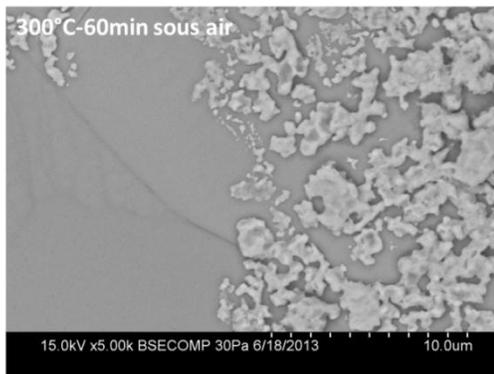


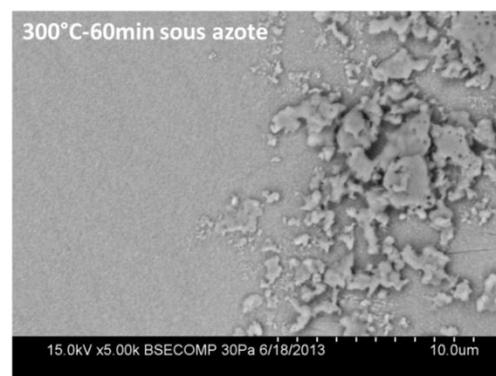
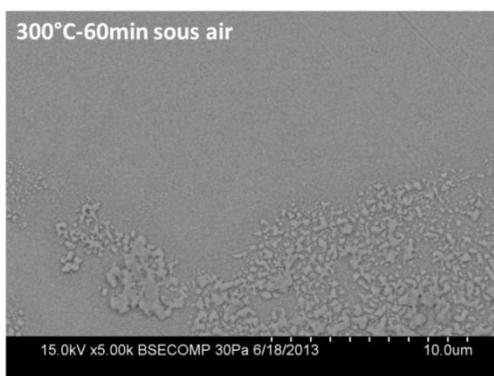
Figure 167: Zone observée

Les échantillons utilisés pour ce comparatif ont été traités sous air ou azote pendant 60 min à 300°C (configuration 12).

#### Substrat Curamik Ni-Au (20 nm)



#### Substrat Curamik Ni-Au (90 nm)



## Substrat Curamik Ni-Au (300 nm)

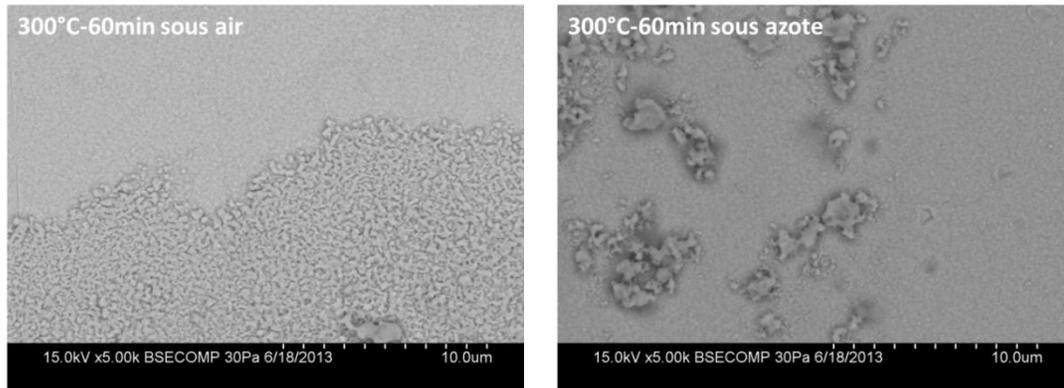
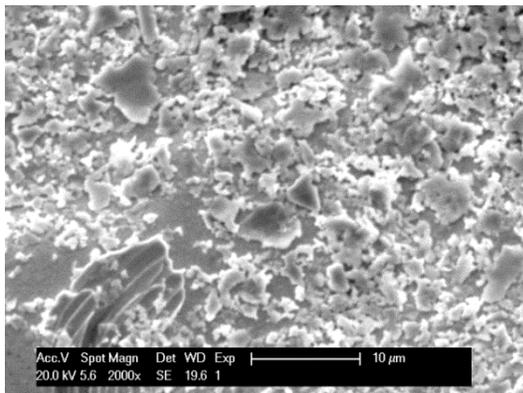


Figure 168: Clichés MEB des particules d'argent en bords de puce pour des procédé sous air et azote

Pour les assemblages réalisés sous air, les particules d'argent semblent se décomposer (fractionner) en particules de plus petite taille ayant tendance à recouvrir la surface du substrat. Sous azote, ce phénomène semble beaucoup plus limité que sous air. Cependant, il reste proportionnel à l'épaisseur d'or. Le phénomène est plus clairement visible en comparant la morphologie des mêmes particules d'argent avant et après traitement thermique sous air pour un substrat avec 300 nm d'or (cas où le phénomène est le plus marqué).

## Curamik 300 nm avant traitement thermique



## Curamik 300 après 60 min à 300°C sous air

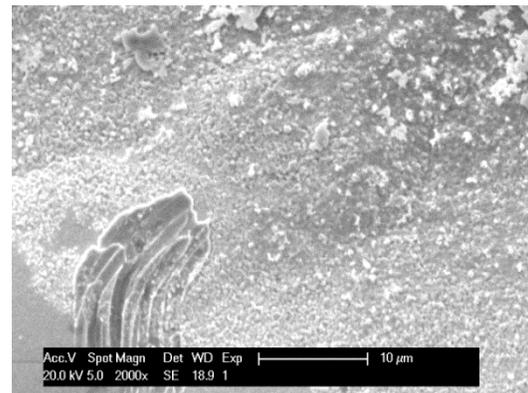


Figure 169: Morphologie des particules d'argent avant et après traitement thermique. La rayure à la surface de l'or en bas à gauche a été utilisée pour retrouver le cadrage du cliché.

Sur ces clichés, l'évolution des particules d'argent est particulièrement visible. L'argent semble avoir diffusé en surface de l'or et probablement dans l'or, comme s'il était consommé par l'or. On peut alors imaginer qu'avec une concentration plus importante de particules d'argent (comme sous la puce), ce phénomène puisse engendrer la formation d'une couche continue or-argent

comme celle observée sous la puce après arrachement. Une hypothèse peut être que la formation de la couche or-argent est liée à diffusion de l'argent en surface de l'or, en particulier sous la puce où les particules d'argent verticales représentent un réservoir de matière. Ceci entraînerait alors une diminution de leur section et un affaiblissement du joint. Sous azote la diffusion en surface de l'argent semble plus limitée, ce qui pourrait expliquer les meilleurs résultats obtenus.

#### IV.5 Effet de la pression (charge)

Les assemblages sur substrats Ni-Au sous charge présentent une bonne tenue mécanique d'après l'état de l'art. Il est donc intéressant d'utiliser ce procédé pour les différents substrats Ni-Au (or fin), afin d'évaluer le gain de résistance mécanique et son évolution en fonction de l'épaisseur d'or. Afin de pouvoir comparer avec le procédé de frittage naturel (sans pression), le cycle utilisé est celui correspondant à la configuration 1 du plan d'expérience. En effet, comme décrit page 72, la couche de silicone utilisée pour répartir la pression lors du frittage sous charge ne supporte pas des températures de 300°C. Les assemblages ont donc subi un traitement thermique de 15 min à 250°C, sous une charge de 2,5 MPa, correspondant à un niveau de pression faible en comparaison aux autres études de la littérature (2-40 MPa). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous :

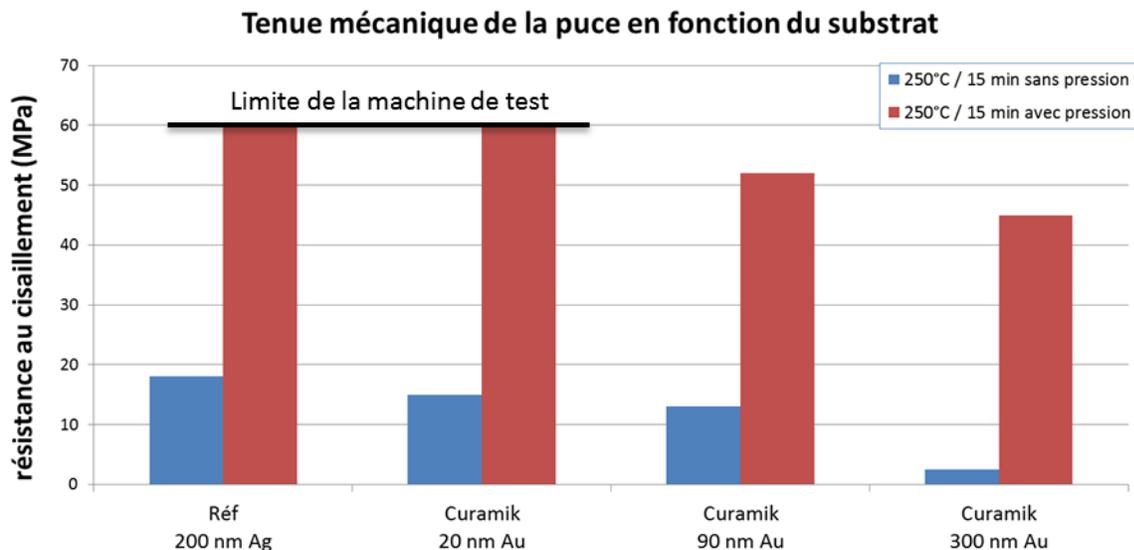
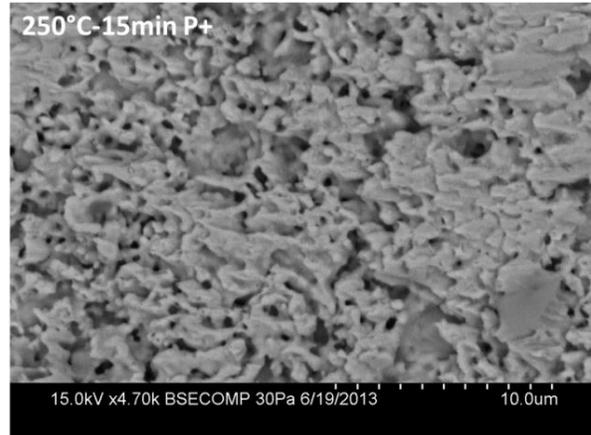
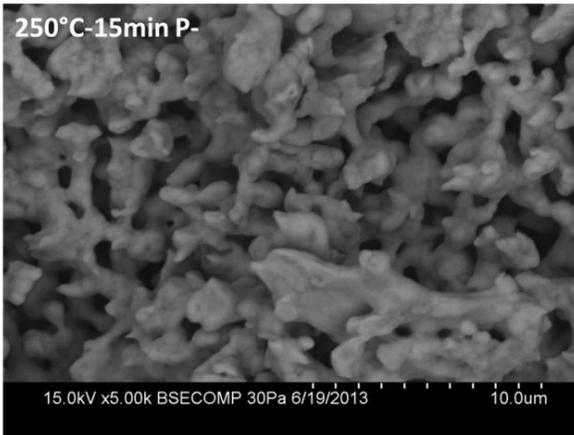


Figure 170: Résistance mécanique d'assemblages réalisés avec pression, sur des substrats avec différentes finitions Ni-Au

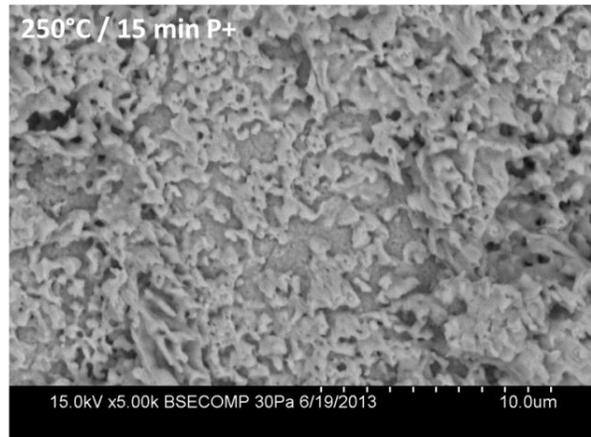
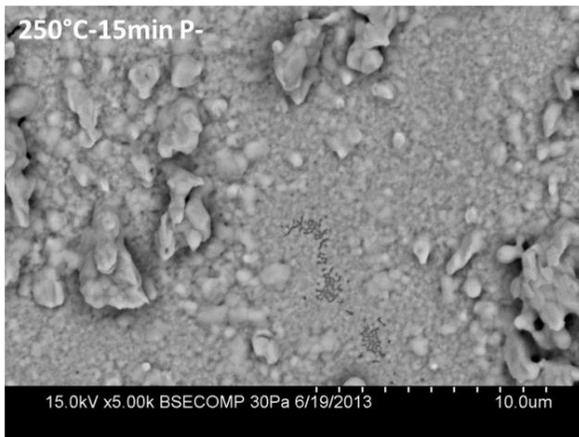
L'ajout de pression pendant le frittage a plus que triplé les résistances mécaniques pour tous les substrats testés. En effet, pour la moitié des cas, les résistances mécaniques atteintes sont bien supérieures à la limite de la machine de cisaillement utilisée. Ainsi, pour le substrat fini argent et

celui avec 20 nm d'or, certaines puces n'ont pas pu être arrachées ou alors le silicium a cassé (pour des contraintes de plus de 60 MPa). Il est tout de même possible de constater une évolution des résistances au cisaillement comparable à celle observée pour un frittage naturel. En effet, plus l'épaisseur d'or augmente, plus la résistance mécanique de l'assemblage diminue. La rupture intervient au centre du joint d'argent pour les substrats finis argent et près du substrat pour ceux finis Ni-Au. Les faciès de rupture de ces échantillons ont été observés au MEB.

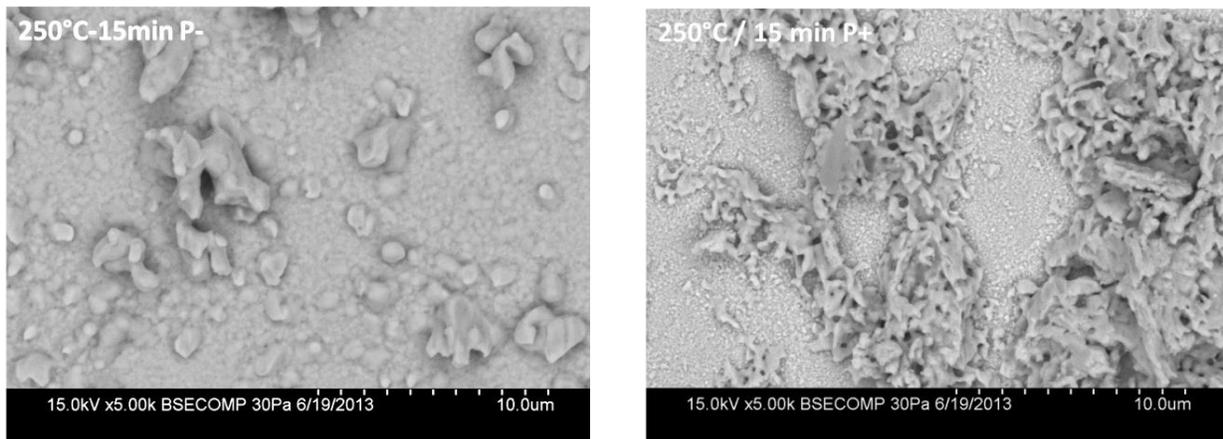
Substrat Curamik Ag, réf. (200 nm)



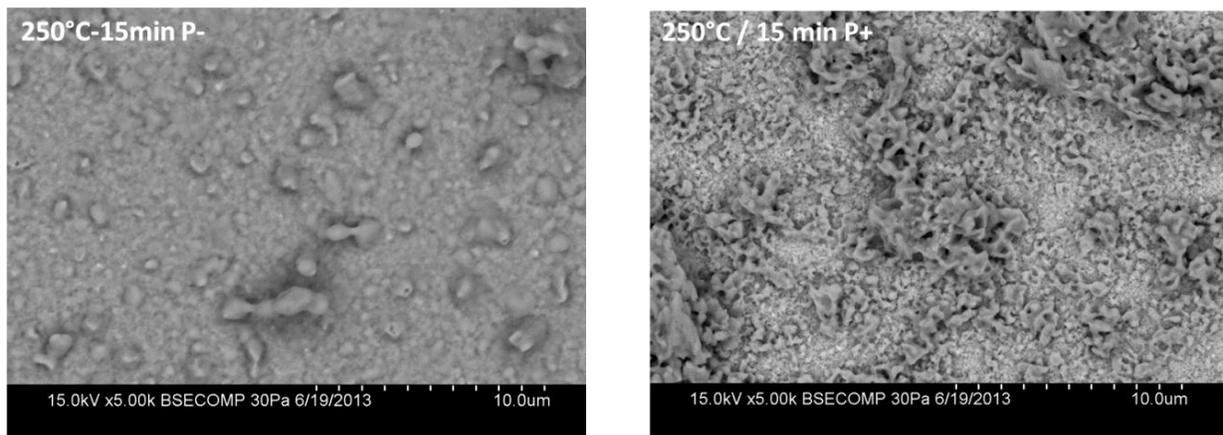
Substrat Curamik Ni-Au (20 nm)



## Substrat Curamik Ni-Au (90 nm)



## Substrat Curamik Ni-Au (300 nm)



**Figure 171: Faciès de rupture pour des assemblages réalisés avec pression (à droite) et sans pression (à gauche)**

Pour la référence (substrat fini argent), les faciès de rupture sont différents après frittage naturel (Figure 149) et frittage sous charge. Les particules d'argent sont déformées dans le sens de la contrainte de cisaillement, en raison de la ductilité de l'argent. Les faciès de rupture obtenus pour les substrats Ni-Au ressemblent à ceux obtenus sous azote (300°C / 60 min). Le joint d'argent fritté semble plus dense et les particules plus petites, ce qui peut s'expliquer par un traitement thermique plus court et à plus basse température. La densité de contacts entre le substrat et les particules d'argent semble plus importante sous pression, ce qui peut, en plus d'une plus grande densité du joint fritté, expliquer les meilleurs résultats. Il est difficile de dire si une couche d'or-argent est présente en surface des substrats (en tout cas à ce grossissement). Cependant, les pointés EDX révèlent la présence d'argent sur toute la surface de la zone d'arrachement et pour tous les substrats. Pour le substrat Ni-Au 20 nm, l'or n'est pas détecté en surface du substrat,

mais uniquement dans les particules d'argent. Ce résultat est similaire à ceux obtenus avec les autres procédés sur ce même substrat.

Si l'application d'une charge lors du frittage améliore la tenue en cisaillement pour tous les types de substrat, il semble que les modes de défaillances restent similaires à ceux observés pour le frittage naturel, comme le montre l'évolution de la tenue mécanique en fonction de l'épaisseur d'or et des faciès de rupture.

## IV.6 Effet du vieillissement

### IV.6.1 Stockage sous air

Des essais de stockage sous air ont été effectués dans un four au laboratoire Ampère sur plusieurs types d'assemblages (pas d'enceinte de cyclage disponible)<sup>29</sup>. Les assemblages sur substrats 90 et 300 nm d'or ont été réalisés sous azote uniquement afin de leur donner une tenue mécanique initiale satisfaisante. Le stockage a été effectué pendant 90 h à 300°C sous air.

Substrat (Curamik)	Profil de frittage sans pression	Atmosphère de frittage	Résistance au cisaillement avant stockage	Résistance au cisaillement Après stockage
20 nm Au	300°C/60min	Air	≈8 MPa	≈8 MPa
20 nm Au	300°C/60min	N <sub>2</sub>	≈18 MPa	≈6 MPa
90 nm Au	300°C/60min	N <sub>2</sub>	≈17 MPa	≈2 MPa
300 nm Au	300°C/60min	N <sub>2</sub>	≈9 MPa	aucune
200 nm Ag	300°C/60min	Air	≈25 MPa	≈20 MPa
200 nm Ag	300°C/60min	N <sub>2</sub>	≈23 MPa	≈19 MPa

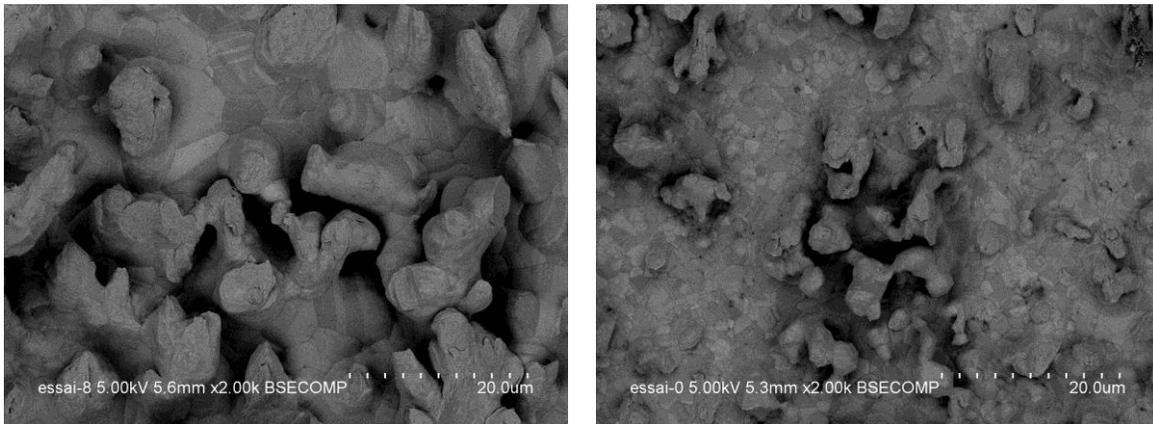
Tableau 20: Résistance mécanique de différents types d'assemblages après stockage sous air

La tenue mécanique des assemblages témoins (finis argent) diminue légèrement après cyclage. De plus l'aspect de la finition argent change, pour devenir noirâtre après stockage sous air (probablement due à un effet de dé-mouillage, voir annexe 5).

L'atmosphère de frittage initiale a peu d'influence sur la résistance de l'assemblage après stockage sous air. Une tendance similaire est observée pour les substrats Ni-Au. En effet, que le procédé d'assemblage ait été réalisé sous air ou azote, après stockage sous air, les tenues

<sup>29</sup> Au moment des essais, les capsules pour le maintien sous gaz des échantillons n'étaient pas disponibles, de même que les enceintes de cyclage, ce qui n'a pas permis de réaliser les tests correspondant au protocole de qualification Schlumberger.

mécaniques sont similaires à celles observées à  $t_0$  après frittage sous air (page 105). Les faciès de rupture côté substrat pour l'assemblage sur substrat argent et Ni-Au (20 nm) sont présentés ci-dessous :



**Tableau 21: Faciès de rupture après stockage : Assemblage témoin argent fritté sous air à gauche et assemblage sur substrat Ni-Au 20 nm sous azote à droite.**

Sur ces clichés, on constate qu'après stockage, la taille des particules perpendiculaires à la surface a augmenté, en particulier pour le substrat fini argent. On notera aussi que la concentration de ces particules semble plus homogène sur le substrat fini argent que sur le substrat Ni-Au. Une couche dense d'argent est présente sur le substrat Ag et une couche d'argent ou or-argent est présente sur le substrat Ni-Au.

#### IV.6.2 Cyclage thermique sous azote (échantillon assemblés sous azote)

Nous avons constaté lors des essais de vieillissement que l'utilisation de l'air comme atmosphère de stockage faisait perdre le bénéfice du traitement initial sous azote. Il a donc été décidé d'effectuer des essais de cyclage sous azote<sup>30</sup>. L'objectif des essais de vieillissement est de vérifier que l'assemblage est stable dans le temps et en température dans les conditions d'utilisation industrielle. Les cycles utilisés sont donc ceux permettant la qualification des produits Schlumberger. Etant donné l'effet de l'atmosphère et de l'épaisseur observée à  $t_0$ , nous avons décidé d'effectuer les vieillissements sous azote sur le substrat Ni-Au qui donne les meilleurs résultats (Curamik avec 20 nm d'or assemblé sous azote, voir page 105). En plus des deux assemblages identiques réalisés sur substrat Ni-Au (nommé Ni-Au n°1 et n°2), un substrat fini argent a été utilisé pour l'assemblage témoin. Ces essais ont été réalisés dans une capsule

<sup>30</sup> Les capsules nécessaire au cyclage sous azote ne pouvant supporter une température de 300°C, nous avons greffé notre essais à un test de qualification en cours qui s'avérait être un test de cyclage et non de stockage. Finalement le test de cyclage effectué est celui de qualification Schlumberger (sévère).

étanche (1 bar d'azote) placée dans une enceinte de cyclage thermique. Les cycles effectués sont -40/225°C avec palier de 1h à -40°C et 20h à 225°C et pente de 3°C/min. Les échantillons ont subi 100 cycles.

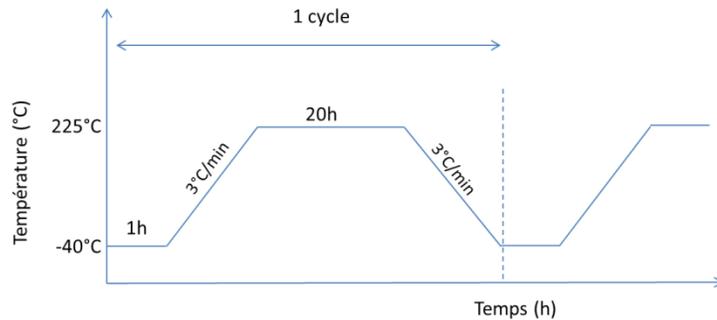
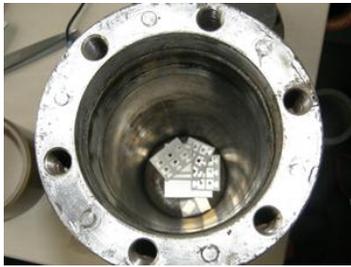


Figure 172: Capsule hermétique de test à gauche et cycle thermique à droite

Les composants assemblés pour ces essais sont quatre puces silicium non fonctionnelles métallisées Ti-Ni-Ag (puce test), ainsi que deux puces résistances (Vishay RMKHT 1206) avec finition face arrière Ni-Au (couche Au<300 nm)<sup>31</sup>. Pour cet essai, les assemblages ont été réalisés sous azote suivant la configuration 12 du plan d'expérience (60 min à 300°C).

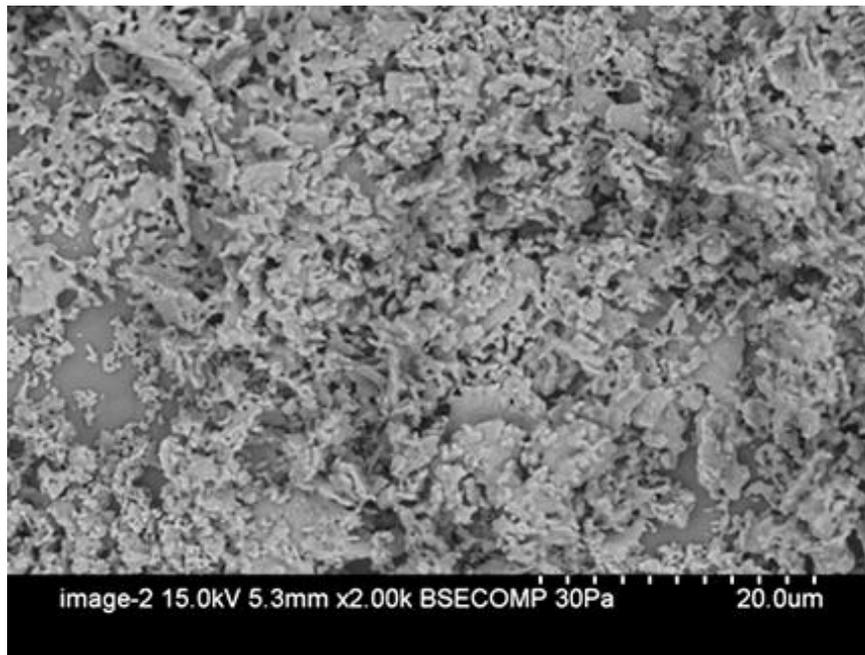
	<p>Figure 173: Assemblage n°1 sur substrat Curamik 20 nm or après cyclage thermique</p>	<p>Figure 174: Assemblage n°2 sur substrat Curamik 20 nm or après cyclage thermique</p>	<p>Figure 175: Assemblage témoin sur substrat Ag après cyclage thermique</p>
	<b>Echantillon Ni-Au (n°1)</b>	<b>Echantillon Ni-Au (n°2)</b>	<b>Référence : Argent</b>
$t_0$	Puce test: 17-18 MPa Puce résistance : 10-12 MPa	Puce test: 17-18 MPa Puce résistance : 10-12 MPa	Puce test: 23 MPa Puce résistance : 10-12 MPa
$t_0+100$ TC	Puce test: 17/15/14,7/ <b>11</b> MPa ( <b>puce cassée</b> ) Puce résistance : 8,5/17 MPa	Puce test : 6,5/6/13/6 MPa Puce résistance : 8.7 MPa	Puce test : 14/ <b>12,7</b> /13,7/ <b>12,4</b> MPa ( <b>puce cassées</b> ) Puce résistance : 8.5/7,5 MPa

Tableau 22: Résultats du cyclage thermique sous azote

<sup>31</sup> Le comportement de ces puces avec finition Ni-Au en face arrière est similaire à ce qui est observé côté substrat, à savoir une très faible tenue mécanique de la puce après assemblage sous air. Nous avons testé ces composants car ils sont requis dans le véhicule de test servant à valider la technologie d'attache (démonstrateur), qui sera présenté plus loin.

Après 100 cycles, aucun changement d'aspect n'est constaté, pour le substrat fini Ni-Au n°1, contrairement à l'assemblage sur le substrat fini argent et l'assemblage sur substrat Ni-Au n°2. Le substrat argent présente une teinte foncée surtout aux extrémités des pistes et le substrat Ni-Au n°2 présente des traces de pollution/oxydation (tâche verdâtres).

Les contraintes en cisaillement à rupture obtenues pour l'assemblage sur substrat Ni-Au n°1 sont proches des valeurs obtenues à  $t_0$ , que ce soit pour les puces tests ou les puces résistances. Il est possible d'observer un faciès de rupture similaire à celui observé sur le même type d'assemblage avant cyclage :



**Figure 176: Clichés MEB du faciès de rupture (sous puce de test) pour l'assemblage Ni-Au n°1**

Sur ces clichés, aucune couche de solution solide or-argent n'est observée. Une quantité importante de particules d'argent est présente à la surface. Le joint d'argent fritté et stocké selon ce procédé est donc stable.

En revanche, pour les assemblages sur substrats finis argent la tenue mécanique des puces de test a diminué. Les faciès de rupture obtenus avec cet échantillon montrent que de la porosité s'est formée au niveau de la finition argent, ce qui pourrait être à l'origine de la baisse de résistance mécanique observée.

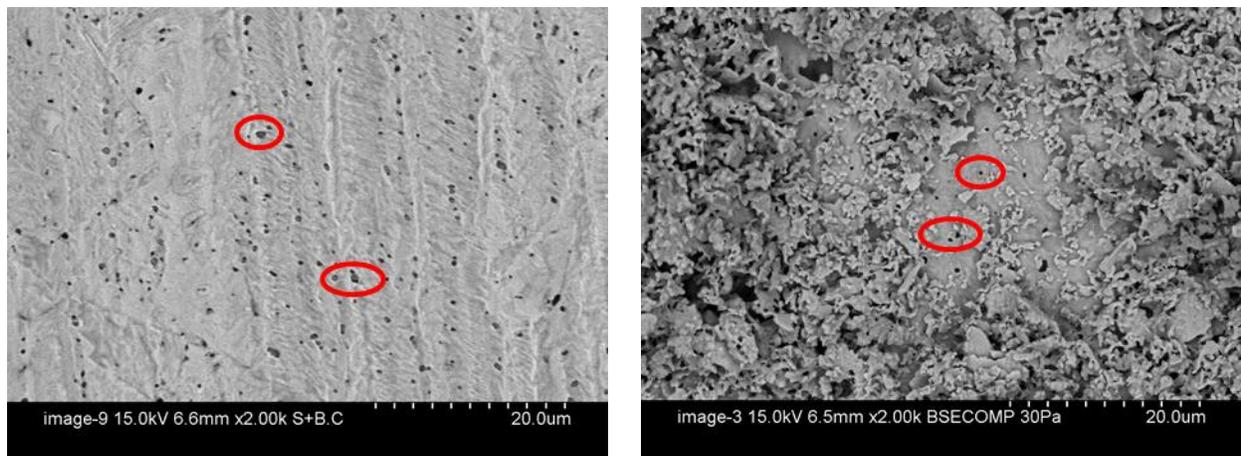


Figure 177: Surface du substrat argent à l'écart des attache de puce après cyclage thermique à gauche et faciès de rupture après cyclage à droite

Pour l'assemblage sur substrat Ni-Au n°2, le faciès de rupture présente une zone plus rugueuse au centre et des tenues mécaniques moins bonnes que celles de l'échantillon n°1 (voir figure ci-dessous).

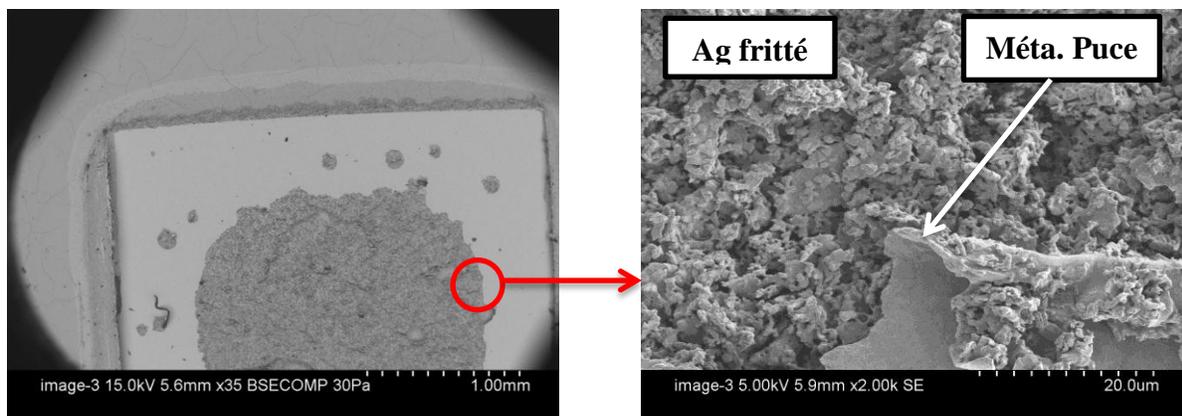


Figure 178: Cliché MEB du faciès de rupture côté substrat pour substrat Ni-Au n°2 (arrachement de la métallisation de la puce particulièrement visible sur l'image de droite).

Sur ces clichés, il est possible de voir que la zone lisse est en fait la finition argent de la puce qui est restée collée sur l'argent fritté. Ceci est particulièrement visible sur l'image de droite. Les analyses EDX réalisés sur cet échantillon ont montré que la rupture était intervenue entre la couche de nickel et d'argent de la face arrière de la puce (Ti-Ni-Ag). Ceci est peut-être dû aux contraintes induites par le cyclage thermique. Si l'on considère que la périphérie de la métallisation de la puce s'est délamine durant le cyclage, et que seul le centre de la puce assurait l'attache lors de l'essai de cisaillement, les contraintes à rupture sont bien plus élevées que celle présentées Tableau 22 (calculées pour la surface complète de la puce). Il est donc fort possible que les forces d'arrachement faibles obtenues avec cet échantillon correspondent à des

contraintes à ruptures aussi bonne que celles de l'assemblage n°1, mais que la délamination de la finition de la puce ait engendré une baisse des valeurs mesurées. Sur la Figure 178, si l'on estime que seule la partie rugueuse du joint a servi efficacement d'ancrage mécanique à la puce, il est possible de recalculer la contrainte de cisaillement. La surface rugueuse correspond à un disque de rayon 0,9 mm environ soit une aire de 2,6 mm<sup>2</sup>. La résistance mécanique de la puce en question a été mesurée à 6 MPa en considérant une surface de 9 mm<sup>2</sup> (soit la surface totale du joint d'argent). La force correspondant à cette contrainte et surface est de 54 N. Si l'on rapporte cette force à la surface de la zone rugueuse du joint, la contrainte à rupture en cisaillement est alors d'environ 20 MPa. Cette contrainte est supérieure à celle obtenue à  $t_0$  ainsi qu'à celle obtenue sur l'échantillon n°1. Il est donc possible que la majorité de la tenue mécanique provienne de la zone rugueuse du joint d'argent et qu'une petite partie vienne de l'adhésion des couches l'argent/nickel de la finition de la puce. Dans cette partie, des assemblages ont été réalisés sous azote (substrat Ni-Au 20 nm et Ag) et cyclés sous azote. L'utilisation de l'azote comme atmosphère de cyclage a permis de préserver la qualité initiale des assemblages (réalisés sous azote). Une délamination de la métallisation des puces a tout de même eu lieu sur certains échantillons. Le fait que toutes les puces de test (Si) n'aient pas été touchées pourrait être liée au fait que l'épaisseur d'argent déposé (sérigraphie manuelle) n'est pas parfaitement maîtrisée. Ainsi, le joint d'argent est peut-être plus ou moins épais sous certaines puces et donc plus ou moins apte à transmettre la contrainte à la métallisation de la puce.

#### IV.7 Bilan

Les assemblages réalisés sur substrats fini argent présentent de bons résultats. Ceux-ci sont relativement stables durant le cyclage thermique sous azote, mais aussi lors du stockage sous air à très haute température qu'ils aient été réalisés sous air ou sous azote. A ce stade, la finition argent en elle-même semble poser plus de problèmes que le matériau d'attache. En effet, lors du cyclage sous azote, la formation de porosité a été constatée au niveau de la finition. Après stockage sous air, la finition argent semble affectée par un phénomène de dé-mouillage. Les ruptures observées concernant ces assemblages ont toujours lieu au milieu du joint d'argent. L'application de pression augmente considérablement la résistance mécanique du joint d'argent à tel point qu'il est difficile d'arracher les puces avec les équipements disponibles.

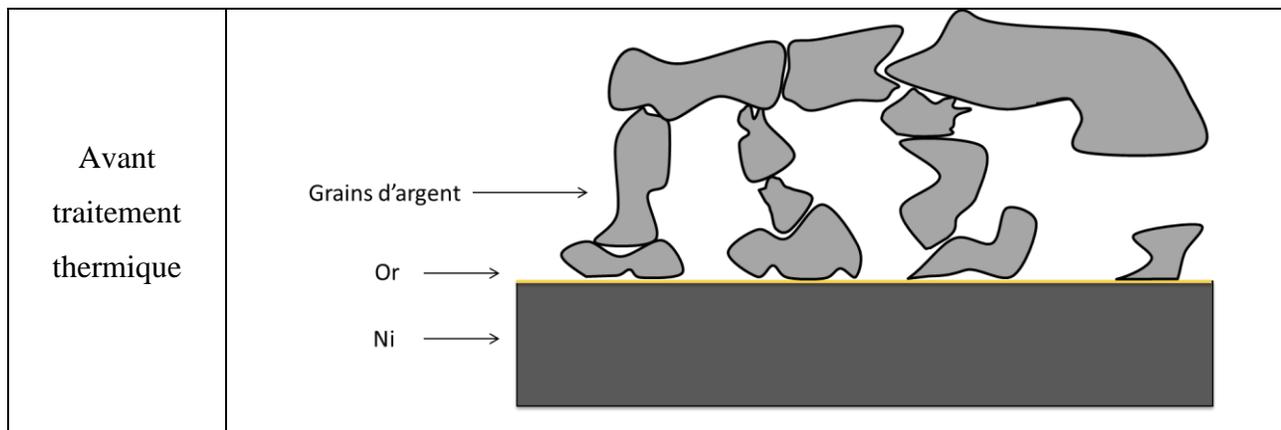
La résistance mécanique des assemblages réalisés sur substrat Ni-Au est dépendante de l'épaisseur d'or sur le substrat, du traitement thermique mais aussi de l'atmosphère de frittage ou de vieillissement. Les ruptures sur substrats Ni-Au traités sous air ont lieu entre la couche or-argent et l'argent fritté. Une diminution de la section des particules d'argent en contact avec cette couche a été observée, comme si l'argent était consommé par la couche d'or sous-jacente (voir Figure 179). En bord de puce, les particules d'argent semblent se décomposer et s'étaler à la surface de l'or. L'ajout de pression durant le procédé améliore grandement la résistance mécanique des assemblages, même si l'augmentation de l'épaisseur d'or présente sur le substrat engendre de moins bons résultats (comportement similaire à celui observé en frittage naturel).

Lorsque le traitement thermique est réalisé sous azote, les résultats sont meilleurs, même si l'épaisseur d'or a le même impact qu'expliqué précédemment. Malgré le fait que l'argent diffuse à la surface du substrat (cf pointé EDX), aucune couche de solution solide ne se forme (pas observable du moins). L'absence de cette couche implique qu'il n'y a pas de diminution des sections des particules d'argent à l'interface argent fritté/substrat. Dans ces conditions, le nickel ne semble a priori pas impliqué dans le mécanisme d'adhésion. Toutefois, dans les zones non contraintes (bord de puce), les particules d'argent subissent tout de même un changement de morphologie (diminution de leur taille), proportionnelle à l'épaisseur d'or.

Un assemblage sur substrat Ni-Au réalisé sous azote puis stocké sous air, présente les mêmes caractéristiques qu'un assemblage traité initialement sous air. La présence d'air et de température est donc particulièrement nuisible à ce type d'assemblage, même s'il a déjà été fritté sous azote. Un assemblage réalisé (sous azote) sur substrat avec une très fine couche d'or, puis cyclé sous azote, présente une très bonne stabilité. Après cyclage, pour certains échantillons, la métallisation de la puce cède (entre la couche de nickel et d'argent). Les valeurs de tenue moindre observée sur ces échantillons en particulier semblent donc provenir de la délamination de la finition de la puce. Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer ce test de cyclage sous azote avec toutes les finitions, mais il est probable que les résultats aient été moins bons avec des épaisseurs d'or plus importantes sur le substrat puisque l'argent aurait alors plus d'or disponible pour y diffuser.

## IV.8 Hypothèses

Plusieurs hypothèses sont nécessaires pour tenter d'expliquer les résultats obtenus sur substrats Ni-Au. En effet, pour ce type de substrat, plusieurs mécanismes pourraient entrer en jeu. En premier lieu, et particulièrement en présence d'air, les particules d'argent semblent se décomposer à la surface de l'or en une multitude de petites particules. Ceci est surtout vrai lorsque l'épaisseur d'or est importante. Un rapprochement peut être effectué entre ce phénomène, observé en bord de puce (quantité d'argent disponible faible) et la présence d'une couche plus ou moins continue de solution solide or-argent à la surface des substrats après arrachement (quantité d'argent disponible importante). Ceci pourrait être expliqué par une diffusion extrêmement rapide de l'argent sur l'or (diffusion de surface) et dans une moindre mesure dans l'or (diffusion aux joints de grains et/ou en volume). En effet, aux températures utilisées, le mode de diffusion le plus probable est la diffusion en surface (plus faible énergie d'activation). L'argent provenant des particules diffuserait jusqu'à la surface du substrat pour y former une couche de solution solide or-argent. Ceci aurait pour conséquence un rétrécissement de la section des particules puisque la quantité de matière doit être conservée. La finalité de ceci est la disparition des particules d'argent qui sont en contact avec le substrat et donc la formation d'une décohésion (voir Figure 179).



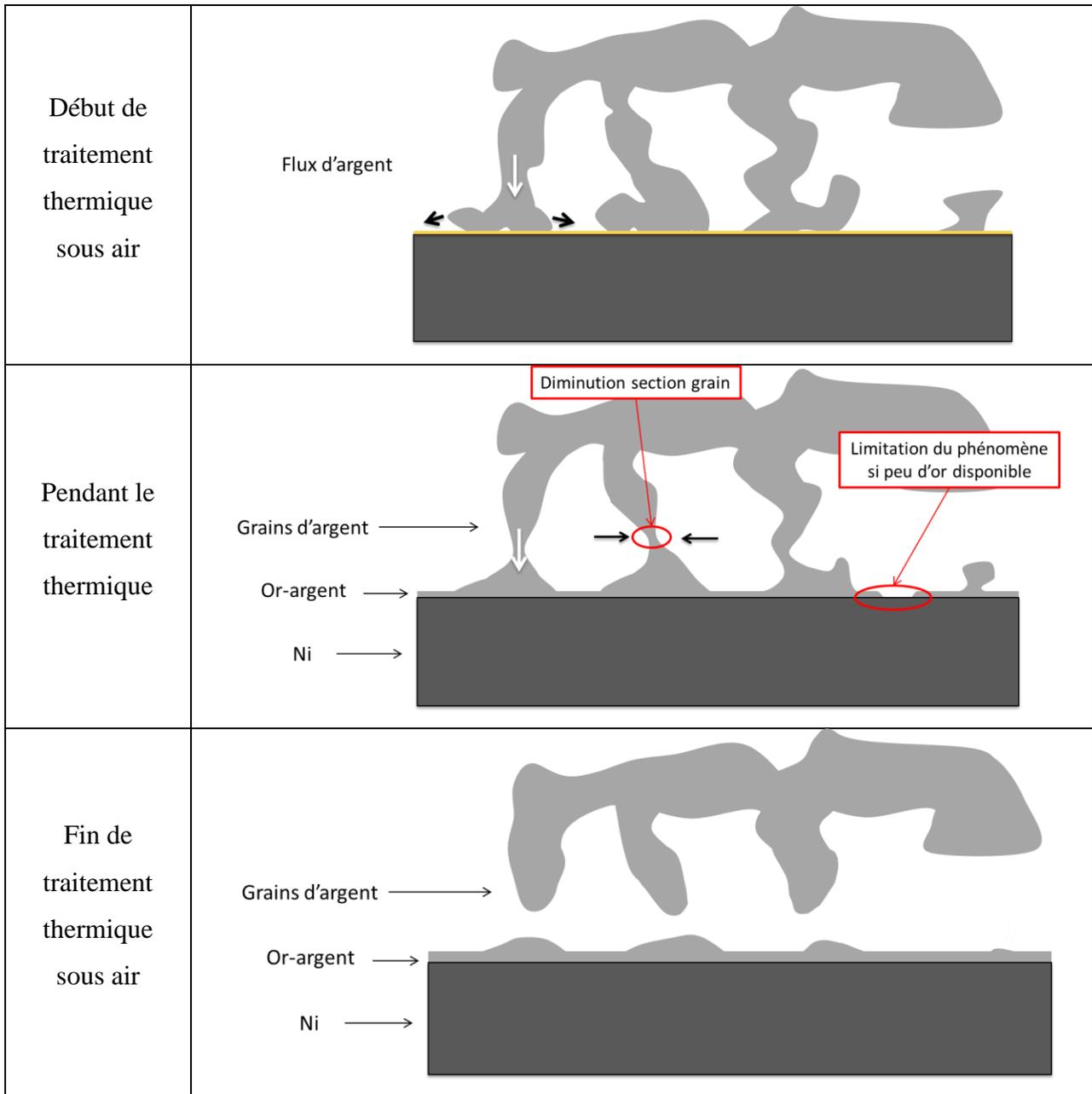


Figure 179: Evolution supposée des particules d'argent lors du traitement thermique sous air et sur substrat Ni-Au

L'ajout de pression améliore grandement les résultats, probablement en augmentant le nombre de particules en contact et la densité initiale du joint d'attache.

Les différences observées entre les différentes épaisseurs d'or peuvent être le fruit de la compétition entre deux mécanismes. Le premier étant la diffusion de l'argent dans l'or et le deuxième, la remontée du nickel à travers l'or et son oxydation. Ce deuxième pourrait inhiber le premier en réduisant la quantité, mais aussi la continuité de la couche d'or disponible pour la diffusion de l'argent.

Lors du stockage de fil d'or wire bondé sur substrat fini argent, James Kristi [71] a remarqué la formation de canaux autour du fil (câblage). Pour ce stockage, 10 min à 540°C (sous air), le manque d'argent autour du fil est bien visible sur la vue en coupe et se situe tangentiellement à la surface de l'or.

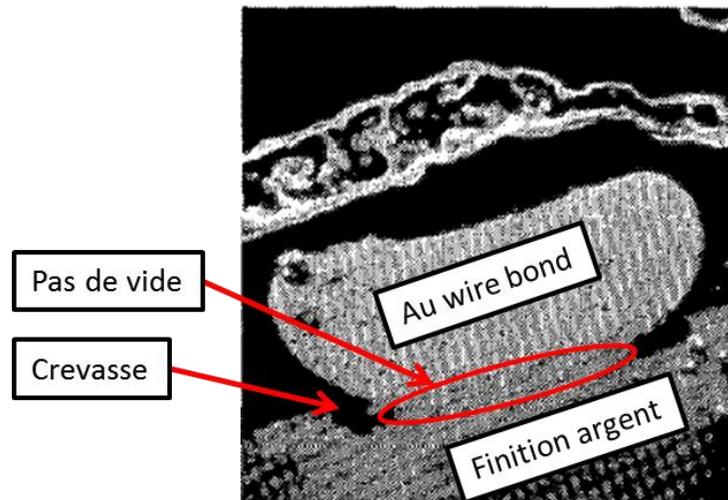


Figure 180: Manque de matière autour du fil de après 10 min à 540°C [71].

Après 500 h à 540°C, les canaux se transforment en crevasse, le diamètre du fil augmente en raison de l'apport de matière. Le manque de matière (argent) n'est observable qu'à proximité de la surface libre de l'or et non sous l'or. Ceci implique donc un mécanisme de surface et non un phénomène de Kirkendall. Ces résultats ressemblent de près à ce qui est observé à l'interface substrat Ni-Au et argent fritté, c'est-à-dire une diffusion de l'argent vers la surface de l'or jusqu'à épuisement de la source de matière.

Pour ce qui est de l'influence de l'atmosphère de frittage, il a été rapporté [63] que la présence d'oxygène dans la maille d'argent provoquait un léger agrandissement de celle-ci, facilitant le passage d'atomes (plus de place). Ceci pourrait éventuellement être à l'origine des différences observées après traitement thermique sous air et azote. Ce phénomène ne semble pas limité à la pâte utilisée dans cette étude puisque un cas similaire à très récemment été rapporté avec une pâte de type nano-argent (NBE Tech) [72]. Des essais sont prévu avec une pâte à base de microparticules d'argent provenant de chez Henkel.

Les substrats avec or épais, que nous avons peu utilisés en raison de leur nombre limité sont tous différents et seul l'un d'entre eux donne de bons résultats. En effet, au vue des résultats obtenus

sur or fin, la tenue sur substrat or épais devrait être très faible. Or, le substrat fabriqué par Vishay donne des résultats similaires à ceux obtenus sur substrat argent. Ce substrat présente de grands « grains », relativement espacés les uns des autres (surface non continue). Plus d'analyses seraient nécessaires pour identifier la structure et la nature de cet espace. Cet espace entre les grains pourrait être la raison pour laquelle ce substrat donne de bons résultats. On peut imaginer que la diffusion de surface est bloquée par ces espaces et limite donc fortement la consommation des particules d'argent.



## Chapitre V. Mise en œuvre de la technique d'attache par frittage d'argent

Les conditions de réalisation d'un joint d'argent fritté ainsi que l'évolution de la résistance mécanique de l'attache en fonction des paramètres du procédé et en vieillissement ont été décrites dans les parties précédentes. Dans le chapitre présent, je vais décrire la mise en pratique de cette technique pour des applications réalistes, présentant chacune des contraintes spécifiques. Dans certains cas, il est nécessaire d'attacher un substrat dans un fond de boîtier, ainsi que des puces (surface à assembler plane) voire des CMS<sup>32</sup> (surface à assembler faible et courbe) sur ce substrat. L'alignement des différentes pièces à assembler, la finition des composants ainsi que la possibilité d'appliquer une charge sont aussi à prendre en compte.

La fabrication d'un redresseur a requis l'attache d'un substrat dans un boîtier et le report de puces sur ce substrat. Le module en question est le véhicule de test dédié à la validation du procédé d'attache des composants par frittage d'argent sans pression. Ainsi, les composants ont été assemblés sans pression, tandis qu'une charge a pu être appliquée sur le substrat.

Un bras d'onduleur a également été réalisé. Pour celui-ci, la principale contrainte n'était plus de pouvoir appliquer ou non de la pression, mais plutôt le fait de devoir assembler des CMS sur un substrat en plus des puces.

### V.1 Redresseur

Le boîtier utilisé pour ce module est à base de titane avec un insert en cuivre-molybdène pour une meilleure évacuation de la chaleur (Figure 182). L'insert en cuivre-molybdène, de dimensions similaires au substrat, remplace donc le titane en tant que fond de boîtier. Une finition Ni-Au (fin) est présente uniquement en fond de boîtier (au niveau du drain). Ce module utilise des diodes SiC fabriquées par Cree (CPW2-0600S010B) ainsi que des puces résistances haute température Vishay en taille 1206 et 2010 (RMKHT1206 et RMKHT2010). Ces composants sont habituellement reportés sur le substrat par brasure (HMP). Le substrat est lui aussi reporté par HMP dans le fond du boîtier. Ce substrat est constitué d'un diélectrique en nitrure d'aluminium, recouvert d'une piste de cuivre par attache DBC. La finition sélectionnée pour ce substrat est Ni-Au (20 nm d'or) en raison des bons résultats obtenus lors du cyclage thermique. Cependant, il est délicat pour le fabricant de garantir une si faible épaisseur, donc quelques substrats avec 90 nm

---

<sup>32</sup> CMS est un acronyme pour Composant Montés en Surface (résistances, condensateurs etc.)

d'or ont été commandés en choix secondaire. Le câblage est réalisé avec des fils en aluminium de diamètre 150  $\mu\text{m}$ .

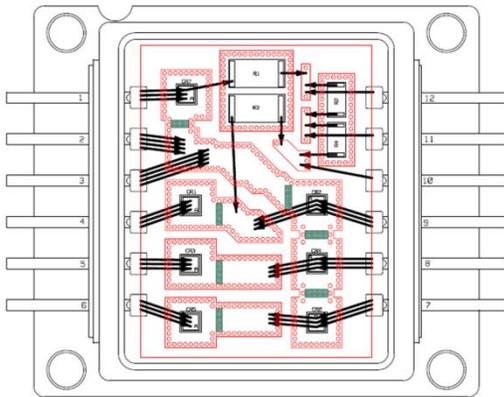


Figure 181: Design du redresseur

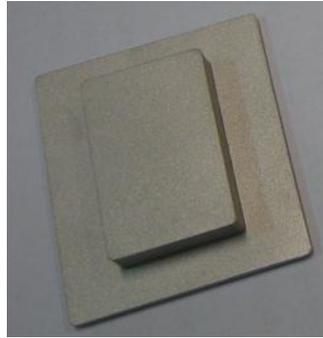


Figure 182: Boîtier titane

### V.1.1 Report du substrat

L'assemblage du substrat dans le fond de boîtier est effectué via le procédé d'attache par frittage d'argent sous charge. La surface à assembler étant importante, il est nécessaire de prévenir d'éventuels problèmes d'élimination de solvant. Pour cela, un procédé pour lequel le séchage de la pâte peut être effectué avant la pose de l'élément à assembler est préféré. De plus, le fond du boîtier est recouvert d'une finition Ni-Au qui peut engendrer une interface relativement faible, on va donc privilégier un procédé offrant la meilleure accroche possible.

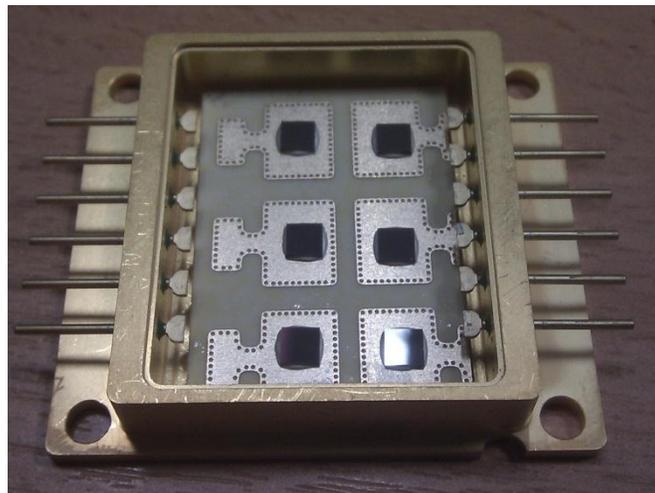
La pâte d'argent est déposée sur la face arrière du substrat par sérigraphie et séchée sur la plaque chauffante de la presse pendant 10 min. Le substrat est ensuite placé au fond du boîtier, puis recouvert d'un film Kapton (protège la surface). Un morceau de Viton d'environ 1,5 mm d'épaisseur est ensuite déposé par-dessus le Kapton afin d'homogénéiser la pression. Enfin, un piston en aluminium, guidé par les connecteurs du boîtier est placé sur le tout. Celui-ci transmet la pression pour le procédé de frittage sous charge. Le profil de frittage utilisé est de 240°C pendant 30 min avec une rampe de 30°C/min avec une force de 2,5 MPa.



**Figure 183: Piston pour application de la charge sur le substrat**

Le cycle utilisé, ainsi que la protection en Kapton, permettent d'obtenir une bonne résistance mécanique sans engendrer de modification ou de pollution de la finition supérieure du substrat. Pour s'en assurer, un test à vide a été effectué et la tenue mécanique des composants ne s'en est pas trouvée dégradée. Concernant la résistance mécanique de l'attache substrat/boîtier, compte tenu du nombre limité de boîtier titane (mais aussi de leur coût), un essai de tenue aux chocs a été réalisé avec un boîtier rebut (Kovar). Le test de tenue au choc a été retenu à cause de difficultés rencontrées dans la réalisation de tests mécaniques (cisaillement) sur des éléments de la taille d'un substrat. Par ailleurs, ce test fait partie des tests de qualification Schlumberger et est donc bien représentatif des profils de mission de ce type d'assemblage.

Le module factice ci-dessous, constitué d'un substrat de test (finition Ni-Au 20 nm) assemblé dans un boîtier Kovar (DVD-XT200) a subi 100 000 chocs à 210°C sous air sans problèmes.



**Figure 184: Module factice après test de choc**

Même si ce résultat est encourageant, la métallisation présente au fond du boîtier en Kovar est différente de celle du boîtier titane. Le comportement de l'attache peut donc être sensiblement différent.

### V.1.2 Report des composants

La pâte a été déposée par dispense car la sérigraphie dans une cavité (fond de boîtier) est délicate. La principale difficulté rencontrée avec cette technique est la gestion de la quantité de pâte déposée. En effet, les composants étant placée sur la pâte fraîche, des remontées de pâte ont été constatées pendant la mise au point. Ces remontées de pâte peuvent engendrer des court-circuits. Cette technique peut être utilisée industriellement. Mais notre système de dispense étant géré par pression (air comprimé) et non de manière volumétrique, des soucis de reproductibilité ont été rencontrés. Le critère retenu est que la face arrière des composants doit être entièrement en contact avec la pâte d'argent, sans que la pâte n'atteigne la face avant des composants. Ainsi, lors de la pose du composant avec le die-bonder, le temps de pose a été allongé pour certains composants pour compenser les différences de quantité de pâte déposée.

L'assemblage est ensuite placé dans le four RTA présenté précédemment et subit un cycle thermique sous flux d'azote qui se décompose en : 15 min de séchage, rampe de montée de 70°C/min, 60 min de palier à 300°C puis une descente libre.

Avant de passer à la réalisation des démonstrateurs réels, nous avons réalisé les essais décrits ci-dessous afin d'évaluer la résistance mécanique des composants assemblés. Etant donné qu'il est impossible d'effectuer des tests en cisaillement lorsque le substrat et les composants sont dans le boîtier, nous avons simulé l'attache du substrat dans le boîtier. Pour cela, le substrat est placé dans le fond du boîtier, avec le film Kapton de protection ainsi que l'interface en Viton, mais aucune pâte d'argent n'est déposée sur la face arrière du substrat. Ce dernier subit donc exactement le même traitement que dans la réalité (température, pression), sauf qu'il peut ensuite être sorti du boîtier pour faire l'objet d'essais.

Cette astuce nous a permis d'évaluer la tenue mécanique des composants sur les deux types de substrats reçus après assemblage. Les substrats reçus ont une épaisseur d'or de 9 nm au lieu des 20nm spécifiés. Les essais réalisés sur ceux-ci montrent que pour un procédé d'assemblage sous azote (300°C-60 min), les résultats sont moins bons que ceux obtenus avec 20 nm (10 MPa contre 17 MPa). De plus, les résultats obtenus sous air (300°C-60min) sont meilleurs que sous azote (16 MPa contre 10 MPa). Malheureusement ce procédé n'est pas compatible avec la métallisation face arrière des puces résistances (Ni-Au 300 nm, voir note de bas de page 31). En outre, étant donnée la faible épaisseur d'or présente sur le substrat, une couche d'oxyde de nickel nuisible au câblage filaire pourrait se former. En revanche, les essais sur la finition Ni-Au

(90 nm Au), commandée en choix secondaire ont donné des résistances mécaniques avoisinant les 15 MPa. Par ailleurs, cette finition est adaptée au câblage avec fil en aluminium.

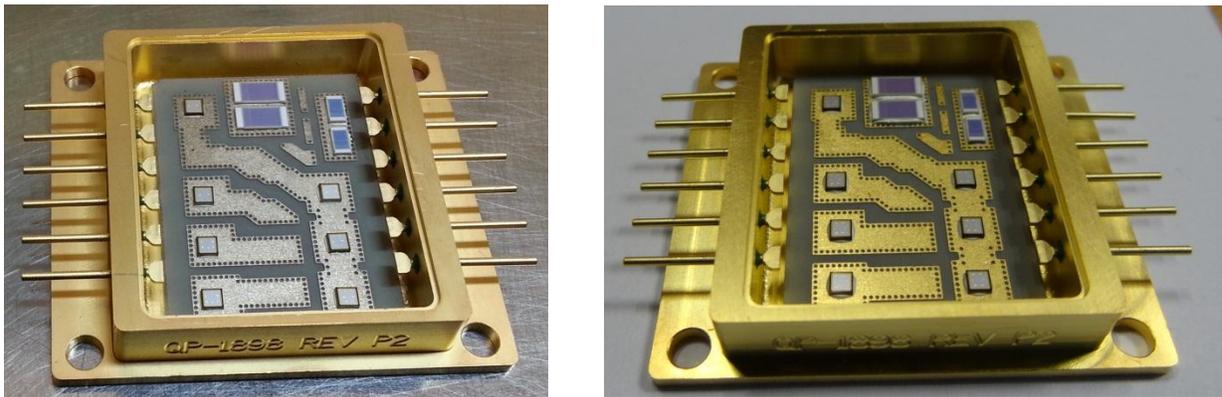


Figure 185: Essais avec finition 9 nm Au à gauche et 90 nm Au à droite

Au final, 7 modules ont été assemblés avec boîtier titane et un module avec boîtier Kovar. Ce dernier a servi à la mise au point du câblage.

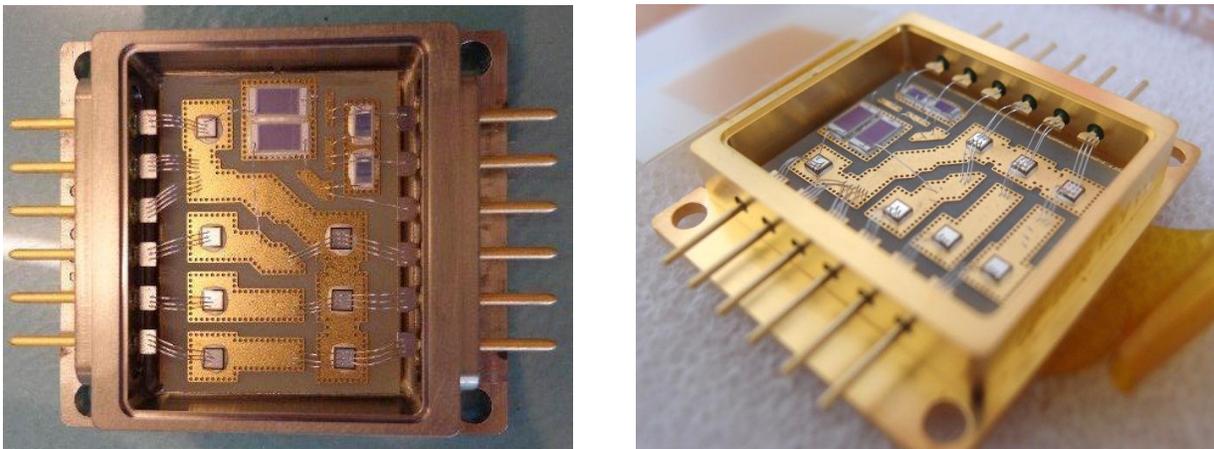


Figure 186: Module fonctionnel câblé (boîtier en titane) à gauche et module fonctionnel de test (boîtier rebut en Kovar à droite)

Ces modules ont ensuite été fermés au laser, sous un bar d'argon (gaz neutre). Ceux-ci vont subir les tests de qualification Schlumberger.

Les inconnues concernant ces modules :

- le comportement en vieillissement du substrat Ni-Au 90 nm (qui n'avait pu être testé avant)
- le comportement en vieillissement du joint d'argent fritté sous Ar. Les boîtiers n'ont pas pu être rempli d'azote étant donné que l'azote est réservé aux modules haute tension (la tenue diélectrique de l'azote est supérieure à celle de l'air et de l'argon).

## V.2 Bras d'onduleur (assemblage CMS)

Le challenge concernant la réalisation de ce module est en particulier le fait d'assembler par frittage d'argent des composants CMS. En comparaison avec une puce, qui présente une face arrière plane et dont la surface est la même que celle du composant, les CMS doivent être attachés par leur terminaux, qui, en plus de ne pas être plats, ne représentent qu'un faible pourcentage de la surface totale du composants.

Lors d'une précédente thèse au laboratoire, des drivers SOI haute température ont été développés. Ces composants, intégrés au sein d'un MCM avec des JFET SiC permettent d'obtenir un bras d'onduleur haute température.

La première version du module a été réalisée sur substrat DBC alumine (cuivre nu, gravé au laboratoire). Les drivers, ne présentant pas de finition métallique ont été collés à la laque d'argent. Les drivers, ainsi que les capacités de découplage ont été frittés (sans charge). Les résistances mécaniques des capacités frittées sans charge sont faibles. L'ensemble a ensuite été encapsulé dans un gel silicone. Le gel s'est révélé rigide et a engendré la rupture de l'attache de certains condensateurs.

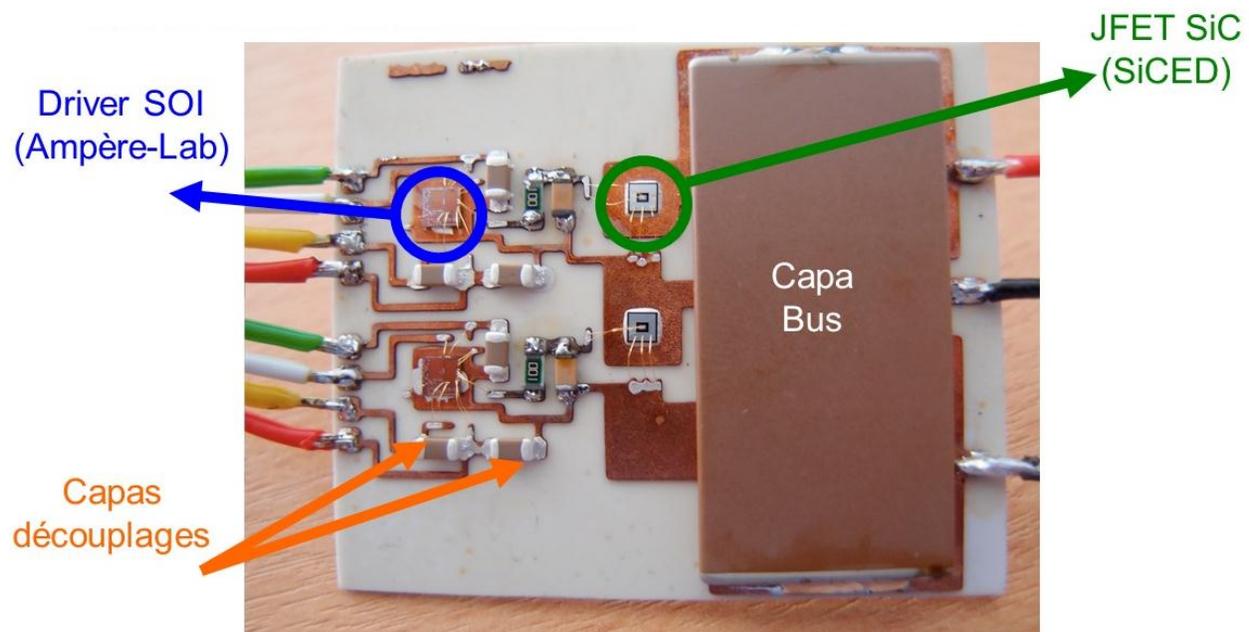


Figure 187 : Premier démonstrateur réalisé au laboratoire (48x54 mm<sup>2</sup>).

Afin d'améliorer la résistance et la fiabilité du module, des substrats industriels ont été commandés. A l'époque, il n'était pas certain que des boîtiers spécifiques à la réalisation de ce démonstrateur puissent être approvisionnés. Ainsi, les substrats ont été dimensionnés afin de

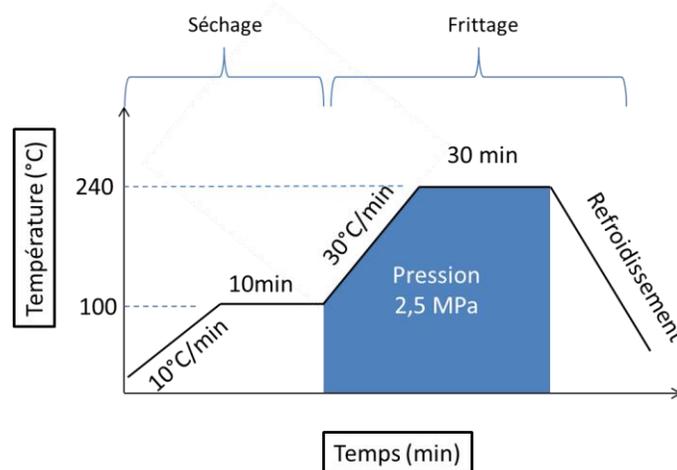
pouvoir être utilisé dans les boîtiers rebuts en Kovar. Ceci a conduit à avoir des pistes relativement proches (0,5 mm), ce qui limite la tenue en tension du module. Le substrat est constitué de nitrure d'aluminium (1 mm), recouvert de piste de cuivre de 127 µm d'épaisseur (Curamik). Cette configuration a été sélectionnée afin de permettre une bonne évacuation de chaleur, mais aussi une tenue satisfaisante au cyclage thermique (céramique épaisse et métallisation mince). Des substrats à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auraient pu être choisis, mais les délais de livraison s'en seraient trouvés allongés. Initialement, la finition annoncée pour les pads des drivers était de l'or. C'est-à-dire, une finition pour laquelle, du câblage avec fils or était adaptée. La finition des pads des composants de puissance, ici des JFET SiC SICED en aluminium impliquait, elle, l'utilisation de fils en aluminium. Il fallait donc trouver une finition compatible avec les deux types de fil. Une finition Ni-Pd-Au semblait alors la plus adaptée pour le substrat en raison de sa capacité à pouvoir être câblé en or et en aluminium de manière fiable. Cependant, il s'est avéré que les informations initiales concernant la nature des pads des drivers étaient fausses car ceux-ci sont en aluminium. Ainsi, une finition Ni-Au aurait pu être utilisée à la place du Ni-Pd-Au.

Quelques essais d'attache par frittage d'argent avaient été réalisés auparavant sur finitions Ni-Pd-Au, donnant pour la plupart des résultats convenables (malgré une potentielle dépendance de l'épaisseur d'or comme dans le cas des substrats Ni-Au). Afin de conférer une résistance mécanique suffisante aux attaches des CMS et de limiter les effets de la finition, un procédé d'assemblage par frittage d'argent sous charge a été choisi. Les CMS présents dans le module sont des condensateurs céramiques ainsi que des résistances. Tous les CMS sont des composants haute température : 250°C pour le condensateur Presidio 1812, 200°C pour les condensateurs 0805 Eurofarad et 215°C pour les résistances 1206 Vishay. Le driver SOI n'étant pas initialement compatible en raison de sa face arrière non métallisée, il a été adapté au procédé d'attache par frittage d'argent. Une finition Ti-Ni-Ag a été appliquée sur la face arrière de ce composant par pulvérisation cathodique. Le rôle et les épaisseurs de chaque couche sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Rôle de la couche	Nature du matériau déposé	épaisseur (nm)
Accroche	Ti	20
Barrière de diffusion	Ni	100
Couche compatible frittage argent	Ag	4000

Tableau 23: Couches déposées par pulvérisation cathodique sur le driver SOI

Pour l'assemblage dans les boîtiers (fabriqués par Sinclair), un cadre en aluminium a été utilisé pour contenir le silicone (similaire au moule utilisé et présenté Figure 107). Ainsi le silicone n'entre alors pas en contact avec les connecteurs. En utilisant cette technique, le substrat est reporté dans le boîtier en même temps que les composants sont reportés sur le substrat. Pour cela, la pâte d'argent est sérigraphiée dans le fond du boîtier (au centre du cadre), puis séchée. En parallèle, de la pâte est déposée par dispense, puis les composants déposés sur la pâte fraîche. Enfin, une étape de séchage est réalisée, ce qui permet au composant d'être solidaire du substrat. Le tout est ensuite disposé dans le boîtier, avec le cadre ainsi qu'un bloc de silicone et un piston. Un seul traitement thermique est donc réalisé :



Les modules réalisés sont présentés ci-dessous :

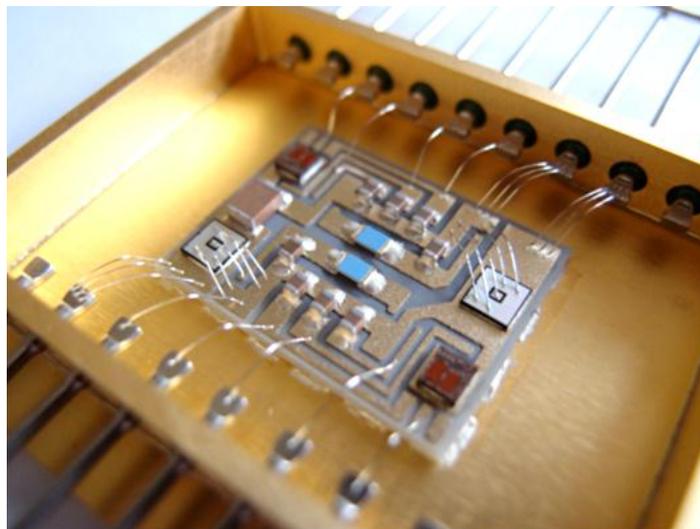


Figure 188 : Bras d'onduleur, boîtier Sinclair

Les pads du boîtier sont en nickel, donc bien adaptés au câblage avec fil en aluminium. Ceux-ci ont été réalisés par Thales TMI (150 µm de diamètre). En revanche, en raison de délais très court,

les drivers ont dû être câblés via fil or au laboratoire (50 µm de diamètre). Il y a donc un risque de défaillance au niveau du câblage du driver (système or-aluminium).

Le module en boîtier Sinclair a été testé électriquement. Le test a été effectué sous une tension de 200 V. La tension est limitée en raison de l'absence d'encapsulant (objectif nominal 540 V). Un encapsulant particulièrement prometteur pour ce type de module pourrait être le parylène haute température de SCS (tenue 1000 h à 300°C, résultats Raphaël Riva non publiés). Le module a été fixé sur un bloc chauffant, pour pouvoir réaliser les mesures en température.

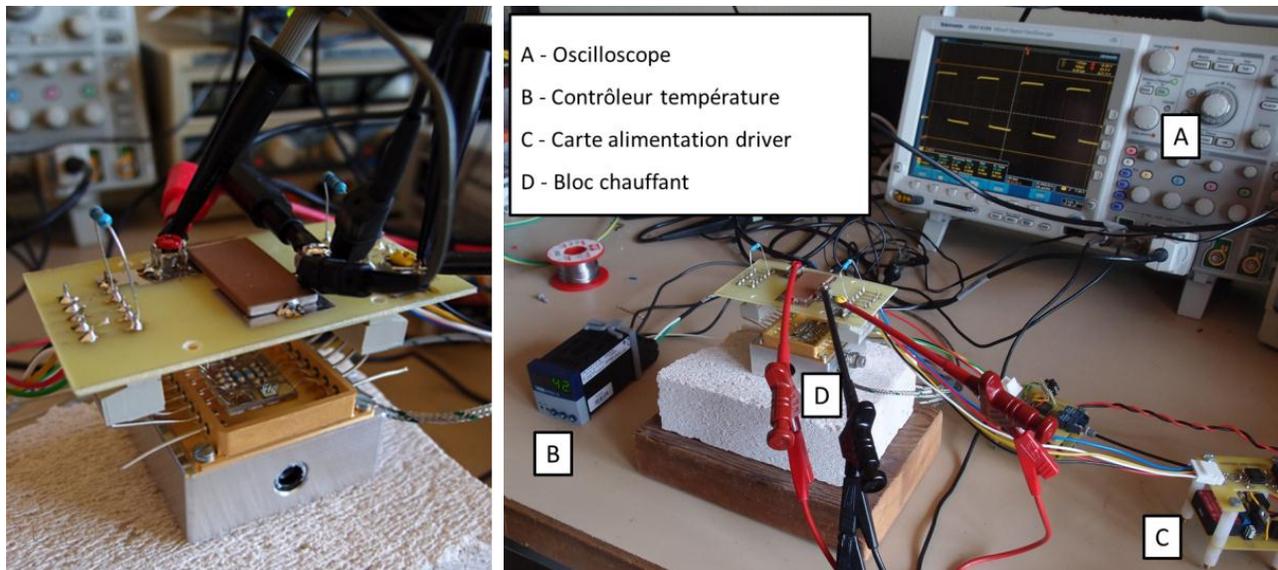


Figure 189: Montage de test

Les composants externes au module (filtrage, alimentation isolée de la commande rapprochée) sont fixés sur un PCB au-dessus du module, à température ambiante. Le bras d'onduleur débite sur une charge résistive (50 Ω). Le module a été testé à une fréquence de commutation de 10 kHz jusque 310°C. Les formes d'ondes sont propres et temps de commutation est court (environ 15 ns).

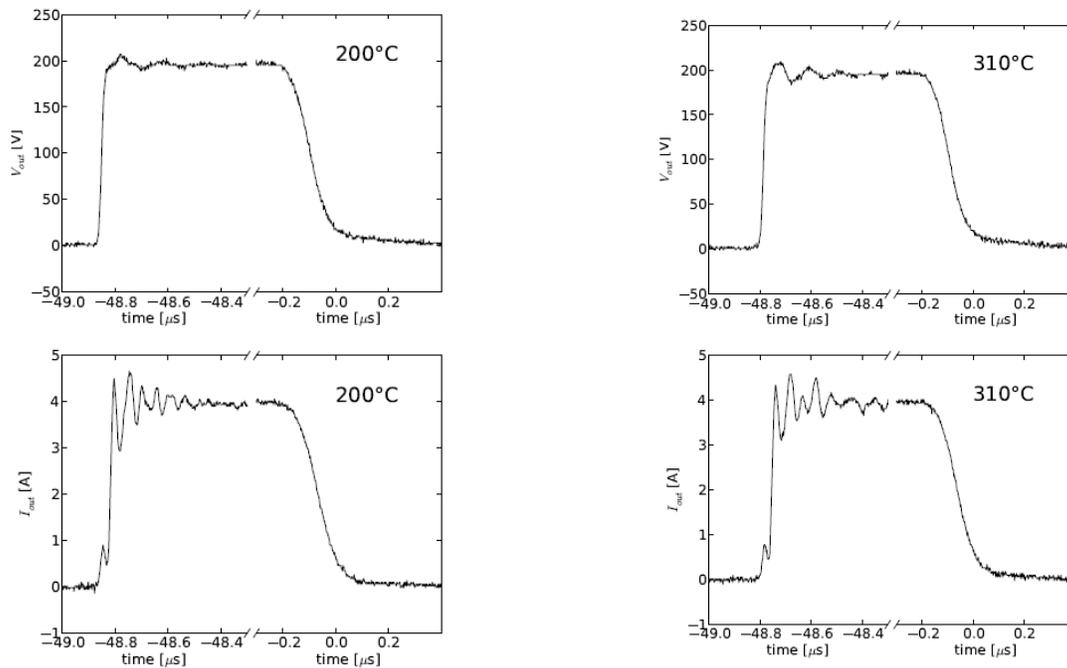


Figure 190: Tension et courant aux bornes de la charge pour 200°C et 300°C

Le module a cessé de fonctionner à 315°C. Celui-ci est redevenu fonctionnel après refroidissement. Les drivers sont soupçonnés d'avoir cessé de fonctionner en raison de la température très élevée. Ceci a eu pour conséquence la mise en court-circuit les JFET et l'arrêt et la mise en sécurité du générateur de puissance. La limite en courant de ce dernier a permis d'éviter d'endommager les composants et explique que le module soit redevenu fonctionnel après refroidissement.

## Conclusion générale et perspectives

Mes travaux de recherches ont porté sur l'étude d'une nouvelle technologie d'assemblage haute température à base de frittage d'argent. Cette technologie devrait permettre l'utilisation des composants grand gap au maximum de leur potentiel. La technique en question est généralement associée à l'application d'une pression externe sur les composants à assembler. Ceci nécessite un équipement conséquent et risque d'endommager les composants. L'objectif ici est de réaliser des assemblages fiables et performants sans appliquer cette pression.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différentes parties d'un module de puissance. Les contraintes relatives à chacune de ces parties ainsi que les différents choix technologiques associés ont été évoqués. Dans les cas des substrats, un classement des différentes technologies par rapport à leur résistance en cyclage thermique a notamment été réalisé.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des finitions, de leur rôle mais aussi de leurs techniques de réalisation. L'importance du choix de la finition vis-à-vis de la stabilité des interfaces avec les brasures et des fils utilisés pour le câblage a été expliquée à l'aide d'exemples. Ce chapitre présente aussi le procédé d'assemblage par frittage d'argent, notamment les mécanismes physiques en jeu. Un état de l'art de cette technique autant d'un point de vue industriel que recherche est aussi dressé. Du côté industriel, on notera l'apparition de préformes ainsi que de bandes à base d'argent en plus de la classique sérigraphie pour le dépôt de l'argent, ceci dans le but d'augmenter les volumes de production. Les procédés industriels restent tout de même essentiellement à base de frittage d'argent avec charge. L'ajout de particules dans la pâte d'argent pour ajuster les propriétés du joint d'argent fritté ainsi que le frittage d'argent à température ambiante font partie des axes de recherche. Des procédés à base de frittage de poudre d'autres métaux sont aussi évoqués, on citera notamment le frittage de poudre de cuivre.

Le troisième chapitre présente les résultats de plans d'expériences sur l'effet des paramètres du traitement thermique sur la qualité des assemblages. Les plans d'expériences ont été réalisés sur différentes finitions de substrats. Il en résulte que la finition a plus d'influence que le traitement thermique. Pour les substrats finis argent, les résultats sont toujours satisfaisants, alors que pour ceux finis cuivre, ils sont très dépendants du traitement thermique. Les résultats obtenus sur substrat cuivre et validés sur substrats finis nickel montrent que l'argent fritté peut adhérer sur un

oxyde (cuivre et nickel), à condition que le traitement soit réalisé sous air. Des résultats aussi bons que sur substrat finis argent ont été obtenus après assemblage sur un substrat nickel pré-oxydé. L'adhésion de l'argent fritté sur un oxyde pourrait être due à une mise en commun d'atomes d'oxygène entre l'oxyde et l'oxygène présent dans la maille d'argent.

Le chapitre IV regroupe les investigations effectuées pour expliquer les mauvais résultats obtenus au cours du plan d'expérience sur substrat Ni-Au. La grande majorité des essais a été réalisée sur substrat or fin provenant de Curamik afin de faciliter la comparaison. L'augmentation de l'épaisseur d'or a un impact négatif sur les propriétés mécaniques de l'assemblage, que celui-ci soit réalisé sous air (avec et sans pression) ou sous azote. Les résultats sont meilleurs lorsque l'assemblage est réalisé soit sous air avec pression, soit sous azote. Ils semblent fortement liés à la formation d'une couche de solution solide or-argent à la surface du substrat, qui est particulièrement visible pour un procédé sous air et sans pression. L'argent nécessaire à la formation de cette couche provient des particules d'argent responsables de l'adhérence du joint d'argent fritté sur le substrat. Cette couche se forme surtout sous air et devient continue lorsque l'épaisseur d'or augmente. Nous pensons que la formation de cette couche est due à une diffusion extrêmement rapide de l'argent à la surface de l'or. Ce mécanisme pourrait être ralenti par la migration et oxydation du nickel à la surface des substrats avec de très faibles épaisseurs d'or. En revanche, il pourrait être favorisé par la présence d'atomes d'oxygène dans la maille cristalline de l'argent, provoquant un élargissement de la maille et donc une augmentation de la vitesse de diffusion de l'argent.

Les essais de vieillissement ont montré que pour un assemblage réalisé sous azote sur un substrat avec peu d'or en surface puis cyclé sous azote, le joint d'argent est stable. Il se pourrait même que les résultats obtenus aient été minimisés par la rupture entre le nickel et l'argent de la finition Ti-Ni-Ag de la puce. En revanche, malgré la réalisation d'assemblages identiques (sous azote), lors d'un stockage sous air, les résultats obtenus sont similaires à ceux observés après assemblage sous air. On notera cependant que pour les substrats finis argent, les résultats de vieillissement (cyclage sous azote et stockage sous air) sont bons malgré une instabilité de la finition argent (surtout sous air). Cette instabilité (démouillage à l'état solide) devrait pouvoir être inhibée par l'utilisation d'une finition plus épaisse ou par l'absence d'oxygène.

Le chapitre V présente les démonstrateurs réalisés au cours de cette étude, en prenant compte des résultats obtenus aux chapitres précédents. Les redresseurs, dont l'objectif est de qualifier la technologie étudiée selon le cahier des charges Schlumberger sont en cours de test. Enfin, la présence de composants passifs sur le bras d'onduleur nous a contraints à utiliser un procédé avec pression afin de garantir une bonne résistance mécanique. Le choix de la métallisation du substrat pour ce module a été conduit par la présence de fil d'or et d'aluminium (câblage). Ce module a été testé sous 200 V jusqu'à 310°C. Les techniques de caractérisation pouvant être utilisées pour évaluer les propriétés des attaches de ces modules sont présentées en annexe 6.

Certains résultats obtenus ne sont pas en accord avec l'état de l'art du frittage d'argent (tel qu'il était au début de ces travaux). L'adhérence de l'argent fritté sur substrat fini nickel ainsi que les résultats obtenus sur les substrats Ni-Au en font partie. Cette étude montre qu'il est possible d'obtenir un assemblage très fiable par frittage d'argent sans pression, mais que ceci nécessite des précautions. Assembler sur une finition argent semble le plus simple pour obtenir un assemblage de bonne qualité qui résistera bien à la température (même sous air). En revanche, ce type de finition n'est pas forcément adapté pour le câblage des composants de puissance (aluminium) et nécessiterait donc l'ajout d'adaptateurs. Ces adaptateurs seraient des plots en métal, métallisé Ti-Ni-Ag d'un côté et Ti-Ni de l'autre. Ceci permettrait de réaliser des modules particulièrement robustes sans équipement supplémentaire.

Une autre solution est l'utilisation de substrat avec finition sélective, c'est-à-dire argent à l'emplacement des puces et Ni-Au en dehors. Ce type de dépôt, bien que réalisable est très coûteux. Enfin, l'assemblage sur substrats finis Ni-Au nécessitent l'utilisation d'une fine couche d'or et le maintien de l'assemblage dans une atmosphère exempte d'oxygène. Afin de ne pas limiter cette technique à des modules hermétiques très coûteux, un encapsulant de type parylène HT pourrait être utilisé. Celui-ci représente une barrière pour l'oxygène et résiste très bien à la température.

Un seul substrat a fait exception à la mauvaise tenue des puces sur finition Ni-Au (Vishay 3  $\mu\text{m}$  Au) et donne de bons résultats après assemblage sous air, à l'inverse de nos autres substrats or épais. La morphologie particulière de ce substrat qui présente une surface « non continue » pourrait limiter la diffusion de l'argent. L'étude et la reproduction d'un tel résultat aiderait énormément à la compréhension des mécanismes liés à la formation de la couche de solution solide or-argent. Il serait alors possible de spécifier une finition Ni-Au pour laquelle le procédé

d'assemblage à base de frittage d'argent serait aussi robuste qu'il l'est actuellement avec les substrats finis argent.

## Annexe

## Annexe 1 : Diagramme de phase des différents couples métalliques

## Couple Ag-Au

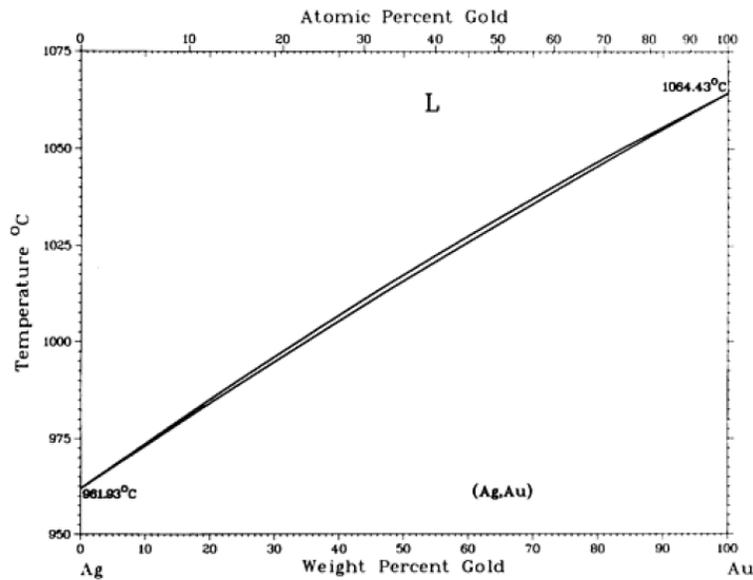


Figure 191: Diagramme de phase du couple Ag-Au [45]

## Couple Al-Au

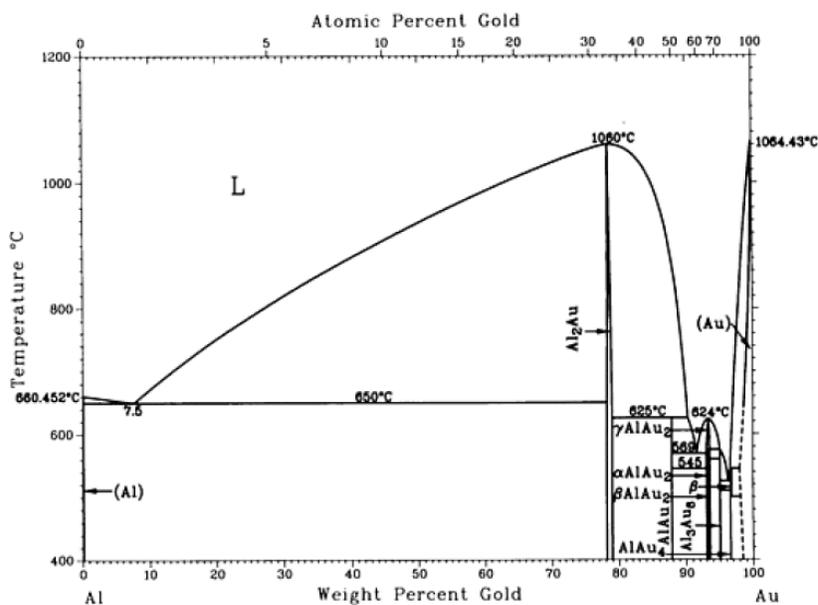


Figure 192: Diagramme de phase du couple Al-Au [44]

## Couple Ni-Al

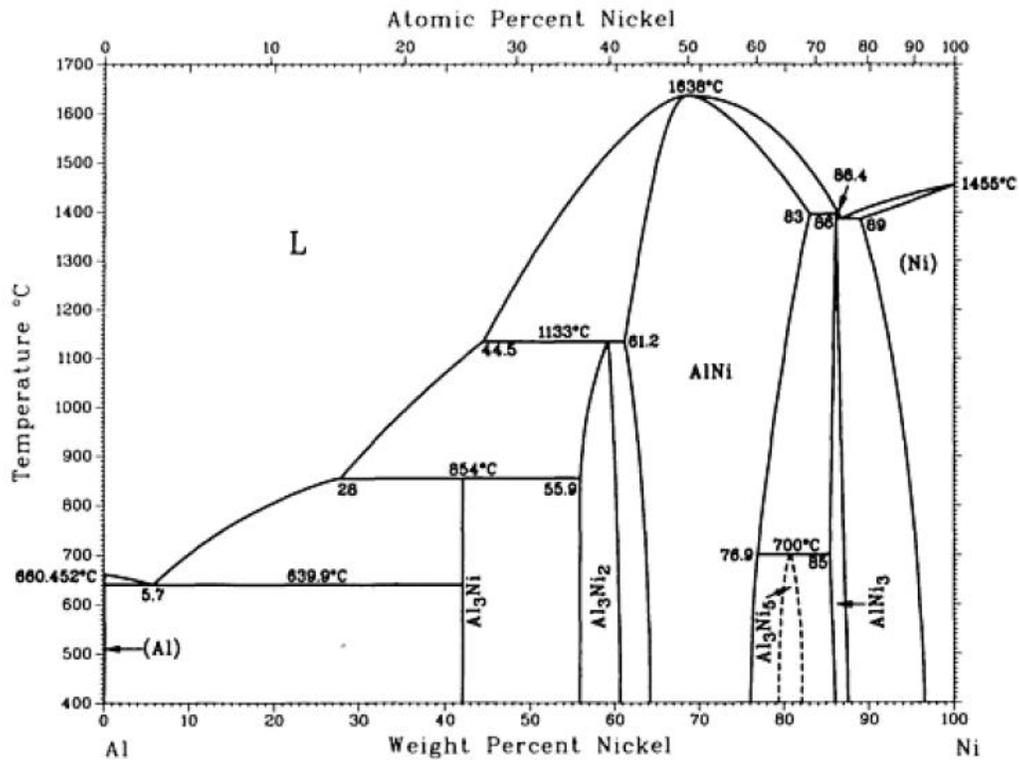


Figure 193 : Diagramme de phase du couple Ni-Al [44]

## Couple Ag-Cu

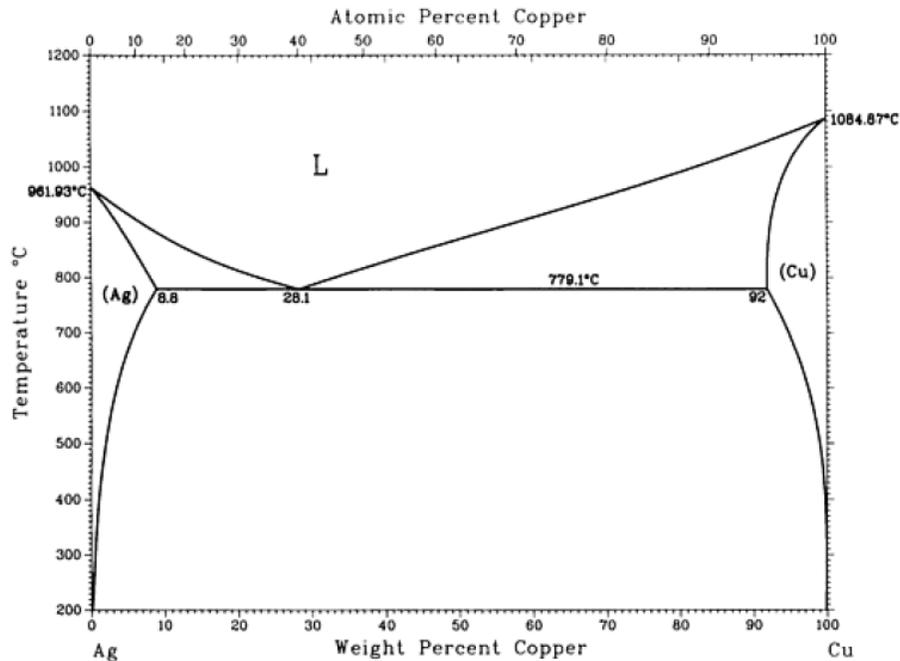


Figure 194 : Diagramme de phase du couple Ag-Cu [44]

## Couple Ag-Ni

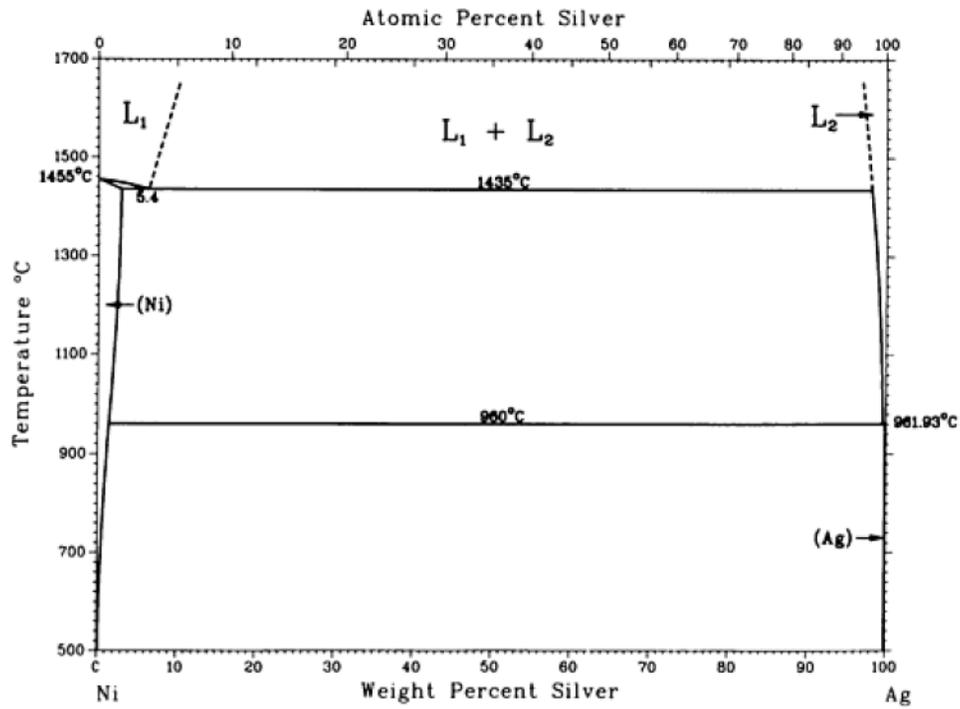
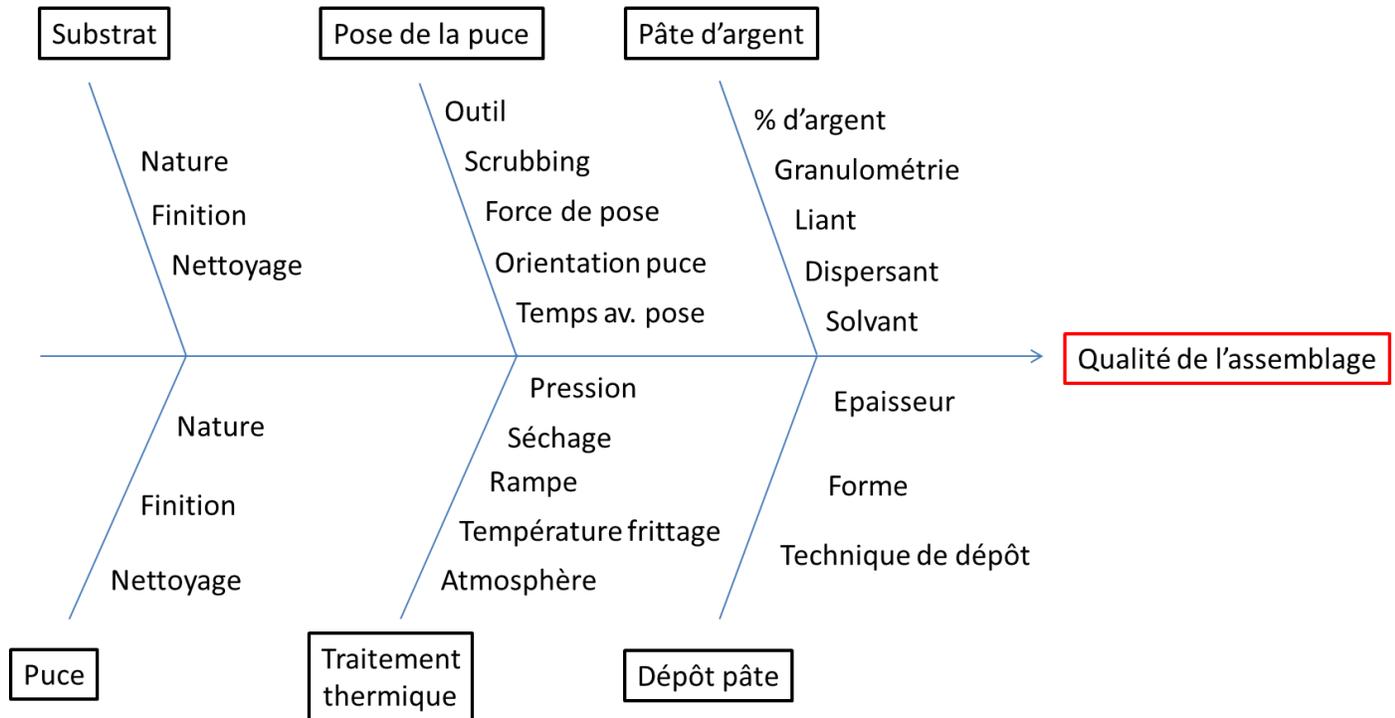


Figure 195 : Diagramme de phase du couple Ag-Ni [44]

## Annexe 2 : Diagramme d'Ishikawa pour le procédé d'assemblage par frittage d'argent

Diagramme d'Ishikawa complet :



### Annexe 3 : calcul des effets moyens et des interactions (plan d'expérience « John 3/4 »)

La réponse du système peut être représentée par un modèle dont la forme générale s'écrit :

$$Y = cste + W_A + W_B + W_C + W_D + C_{AB} + C_{AC} + C_{AD} + C_{BC} + C_{BD} + C_{CD}$$

Équation 3 : Modélisation de la réponse, où  $W_x$  représente l'effet du facteur x et  $C_{xy}$  représente l'interaction entre les facteurs x et y.

La matrice du modèle peut s'écrire :

Cte	A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1
1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1

$$\begin{pmatrix}
 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 \\
 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\
 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\
 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\
 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\
 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\
 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\
 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\
 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\
 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\
 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1
 \end{pmatrix} = X$$

Tableau 24: Matrice du modèle

En regardant cette matrice et plus particulièrement la colonne correspondant à l'interaction CD, il apparaît clairement que la matrice n'est pas orthogonale. En effet, l'interaction CD au niveau (+1) apparaît seulement 4 fois alors qu'elle intervient 8 fois au niveau (-1).

Le modèle général peut alors être associé à un polynôme de ce type :

$$y_i = a_0 + a_A x_{i,A} + a_B x_{i,B} + a_C x_{i,C} + a_D x_{i,D} + a_{AB} x_{i,A} x_{i,B} + a_{AC} x_{i,A} x_{i,C} + \dots + a_{CD} x_{i,C} x_{i,D} + e_i$$

$$\hat{y}_i = a_0 + a_A x_{i,A} + a_B x_{i,B} + a_C x_{i,C} + a_D x_{i,D} + a_{AB} x_{i,A} x_{i,B} + a_{AC} x_{i,A} x_{i,C} + \dots + a_{CD} x_{i,C} x_{i,D}$$

Équation 4 : Forme polynômiale du modèle (avec  $x = +1$  or  $-1$  et  $a_A$  le coefficient correspondant à l'effet moyen du facteur A,  $a_0$  est une constante et  $a_{AC}$  correspond à l'interaction des facteurs A et C.

Ce modèle peut être écrit sous forme matricielle :

$$\begin{matrix} \mathbf{Y} \\ \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ y_{11} \\ y_{12} \end{pmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} \mathbf{X} \\ \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} \text{Coefficients} \\ \begin{pmatrix} a_0 \\ a_A \\ a_B \\ a_C \\ a_D \\ a_{AB} \\ a_{AC} \\ a_{AD} \\ a_{BC} \\ a_{BD} \\ a_{CD} \end{pmatrix} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{Résidus} \\ \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \\ e_7 \\ e_8 \\ e_9 \\ e_{10} \\ e_{11} \\ e_{12} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Équation 5: Forme matricielle du modèle

Les coefficients (représentatif des effets des facteurs) sont estimés à partir de la méthode des moindres carrés (forme matricielle):

$$(\text{Coefficients}) = ({}^tXX)^{-1}({}^tX)(Y)$$

Équation 6: Forme matricielle de la méthode des moindres carrés

Cette équation permet de calculer les coefficients (plan d'expérience n°II, voir page 87) :

Coefficients	Facteurs					Interactions					
	$a_0$	$a_A$	$a_B$	$a_C$	$a_D$	$a_{AB}$	$a_{AC}$	$a_{AD}$	$a_{BC}$	$a_{BD}$	$a_{CD}$
	11,49	0,73	1,72	-1,50	-1,52	-0,62	0,26	-0,43	1,25	0,16	-0,64

Tableau 25: Estimation des coefficients (DOE sur substrat cuivre sous air)

Il est alors possible de calculer une réponse et de la comparer aux résultats expérimentaux:

Trial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(y) en MPa résistance au cisaillement moyenne <b>mesurée</b>	12,04	14,46	7,36	11,35	14,10	15,82	10,77	12,20	13,39	12,10	5,89	11,02
$\hat{y}$ en MPa résistance au cisaillement moyenne <b>calculée</b>	12,04	14,46	7,30	11,41	14,16	15,77	10,83	12,14	13,34	12,15	5,89	11,02
Résidus (e) $e = (y - \hat{y})$	0	0	0,06	-0,06	-0,06	0,06	-0,06	0,06	0,06	-0,06	0	0

Tableau 26 : Comparaison entre modèle et résultats expérimentaux

Pour apprécier la qualité du modèle, les résultats du modèle sont tracés en fonction des résultats calculés :

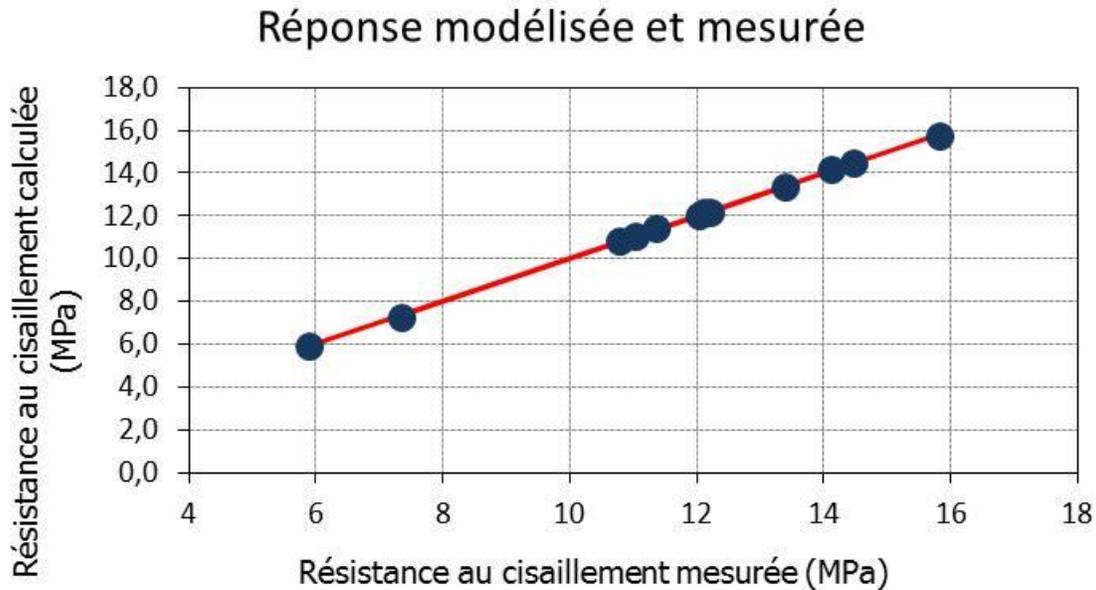


Figure 196: Tracé de la réponse modélisée en fonction de la réponse mesurée

Le modèle étant bien en accord avec les résultats expérimentaux, il est possible de tracer le graphique des coefficients :

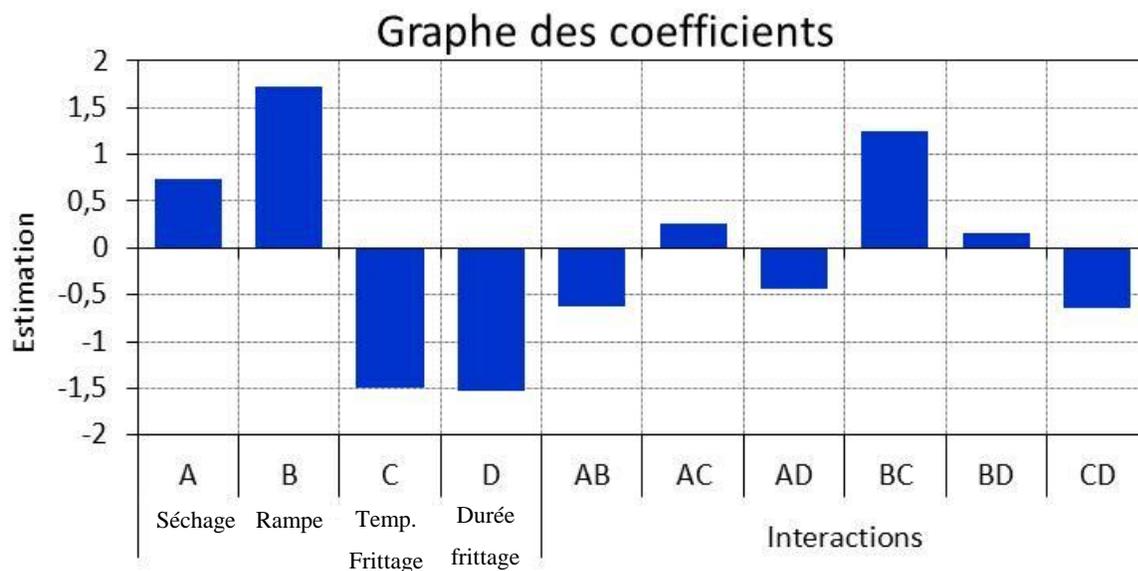


Figure 197: Estimation des coefficients pour le plan d'expérience sur substrats cuivre sous air

Ce graphique révèle très rapidement la nature des effets des facteurs ainsi que leurs interactions. Cependant, le graphique des effets moyens des facteurs et des interactions est plus pratique à lire. Pour le tracé, par exemple pour la modalité 5 min du séchage, l'ordonnée du point correspond à

la constante  $a_0$  (11,49 MPa) à laquelle est soustrait le coefficient  $a_A$ . Pour la modalité « 35 min », l'ordonnée correspond à la constante à laquelle est additionné le coefficient  $a_A$ . Il en est de même pour le facteur B en utilisant le coefficient  $a_B$ . Pour les interactions, le même principe est utilisé.

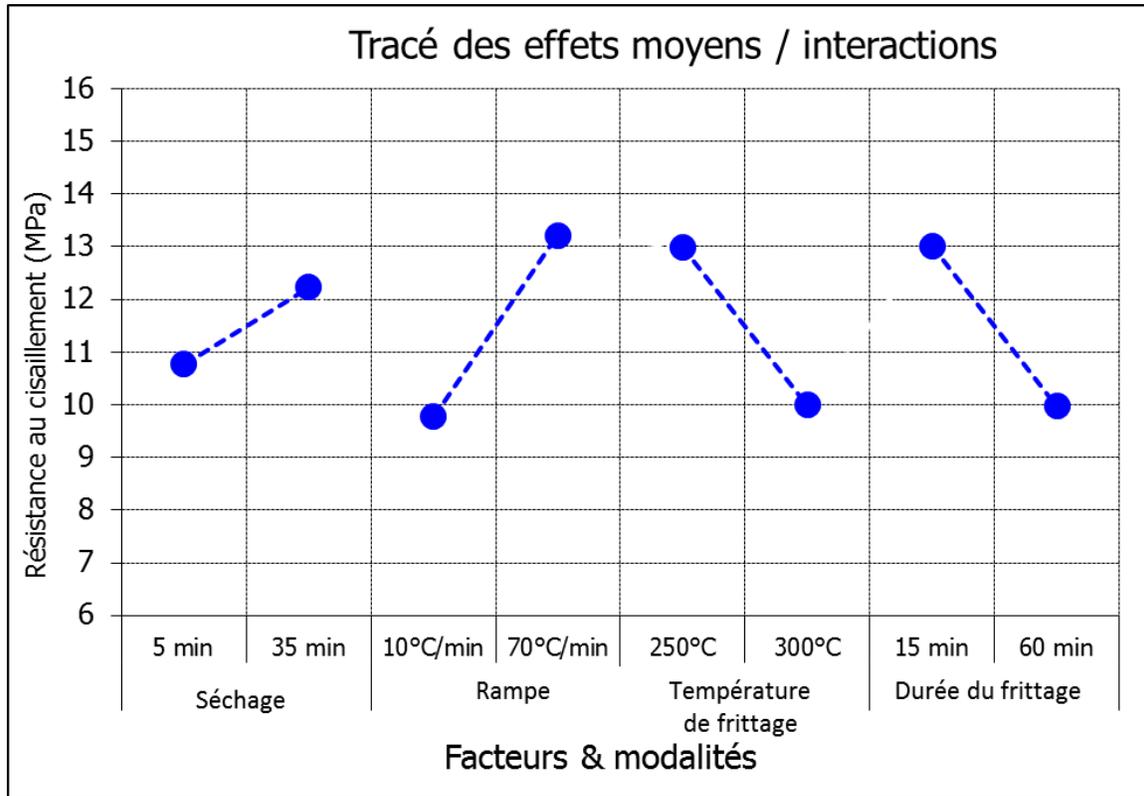


Figure 198: Graphique des effets principaux pour le plan d'expérience sur substrats cuivre traités sous air

### Annexe 4 : DRX sur substrat fini Ni-Au

Les premières analyses DRX ont été effectuées en configuration Bragg-Brentano sur un substrat Ni-Au (20 nm d'au). Dans ces conditions, l'or n'est pas visible. Le cuivre détecté présente une forte orientation (002), ce qui semble provenir d'une étape de mise en forme (laminage). Le nickel quant à lui est quasi amorphe puisque qu'il est à peine détecté et qu'un bruit de fond est observé à l'angle correspondant à son premier pic (cohérent avec la structure d'un dépôt de nickel electroless).

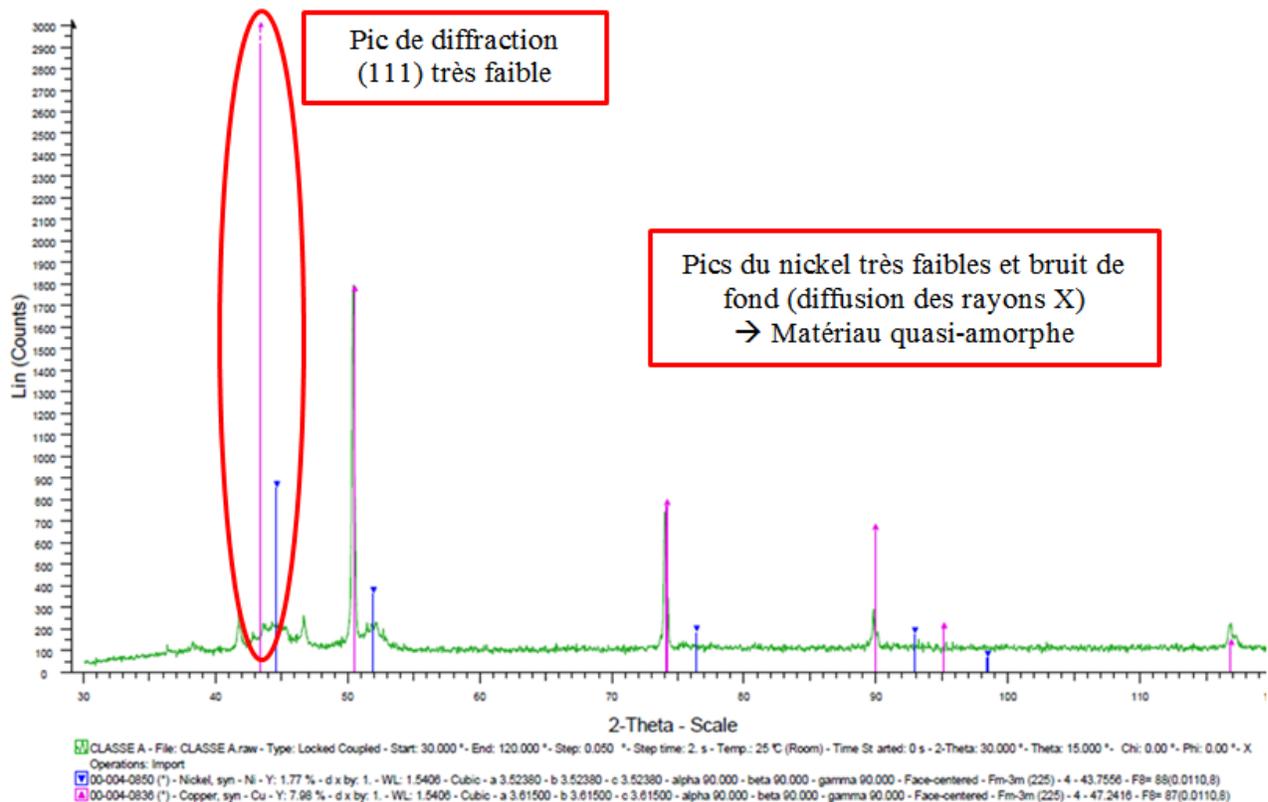
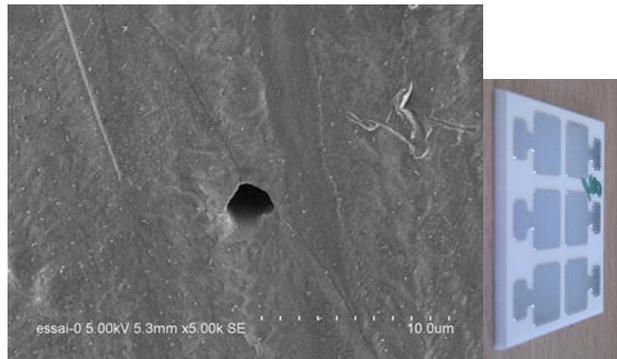


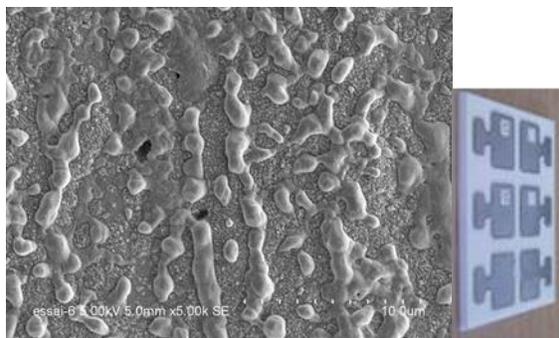
Figure 199: Analyse DRX d'un substrat Ni-Au 20nm

## Annexe 5 : Démouillage de l'argent à l'état solide

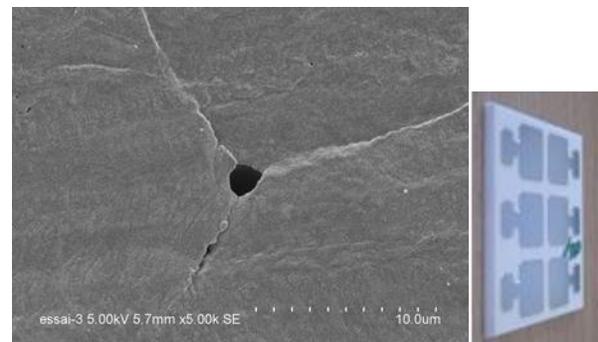
Substrat Curamik fini argent (200 nm) avant traitement thermique



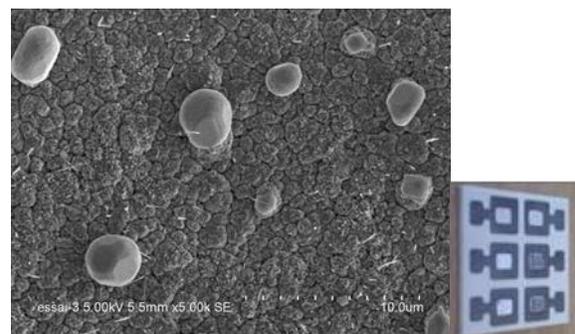
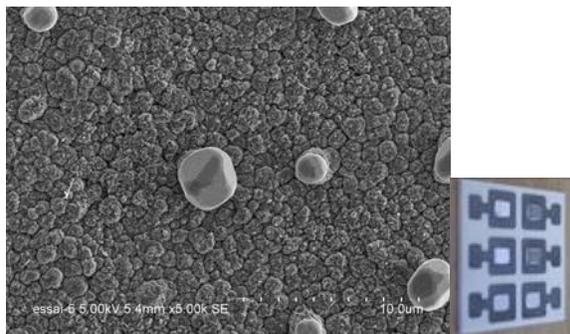
Substrat traité sous air (300°C/60min)



Substrat traité sous azote (300°C/60min)



Substrats traités initialement sous air et azote après vieillissement sous air (90 à 300°C)

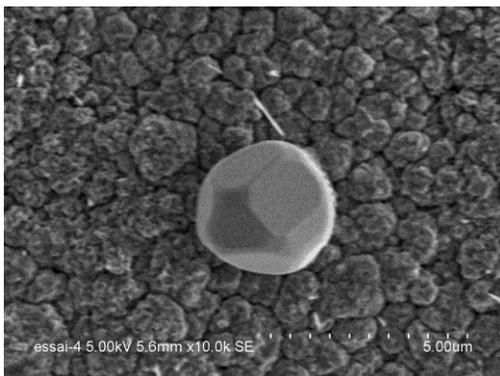


**Figure 200: Morphologie de surface de substrats finis argent après différents traitement thermique**

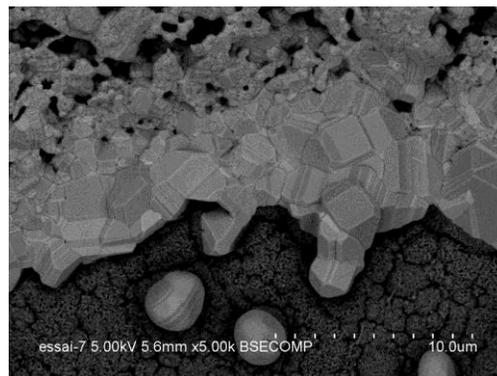
Après traitement thermique sous air (300°C-60 min), le substrat fini argent devient plus foncé. Lorsque le traitement thermique est réalisé sous azote, il n'y a pas modification de l'aspect du substrat. En revanche, quel que l'atmosphère utilisée initialement (air ou azote), le substrat devient noirâtre après vieillissement sous air.

Les clichés MEB montrent que lorsque le traitement thermique est réalisé sous air, la rugosité de la surface augmente. Des îlots sont visibles en surface. Lorsque le traitement thermique est réalisé

sous azote, aucune modification n'est observée. Après vieillissement sous air, des particules sphériques sont observées en surface.

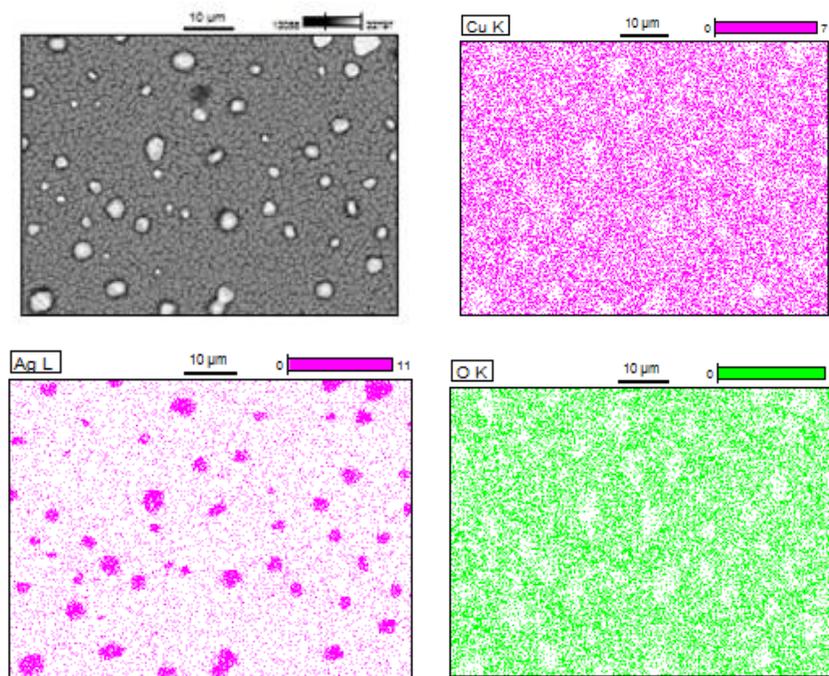


**Figure 201: Particules présente sur le substrat argent après vieillissement**



**Figure 202: Bord de joint d'argent fritté après vieillissement**

Les particules présentes à la surface du substrat sont facettées (Figure 201). Lorsqu'un joint d'argent fritté est présent sur le substrat, en bord de joint, une recrystallisation semble se produire (Figure 202). Des analyses EDX ont été réalisées sur ces échantillons et révèlent que les particules sphérique sont de l'argent, disposées sur du cuivre oxydé (Figure 201).



**Figure 203: Cartographie EDX de la surface du substrat**

Il semblerait que l'argent ait démouillé le cuivre pour former les particules sphériques observées. L'oxygène peut diffuser dans l'argent et donc atteindre le cuivre. Le cuivre s'oxyde donc probablement sous l'argent, ce qui entrainerait le démouillage de la couche (à l'état solide). Ce

type de phénomène a déjà été observé pour des couches d'argent présentes sur du nickel, où la croissance d'une couche de NiO est visible sous la couche d'argent [73]. Ce phénomène a aussi été observé pour de l'argent déposé sur une zircone et serait dépendant de l'épaisseur de la couche d'argent [74].

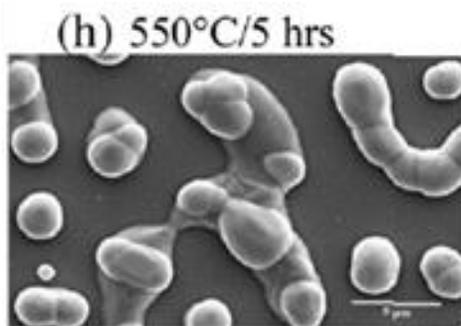
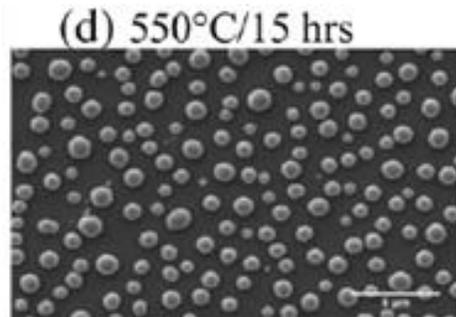
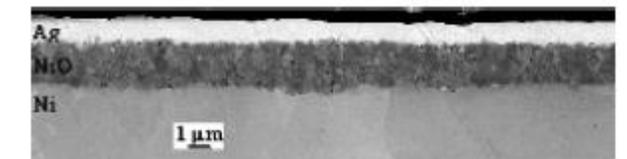
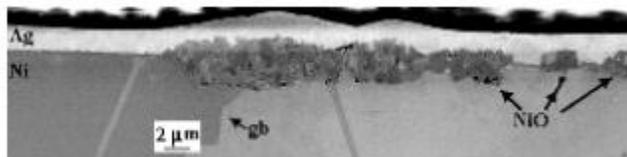


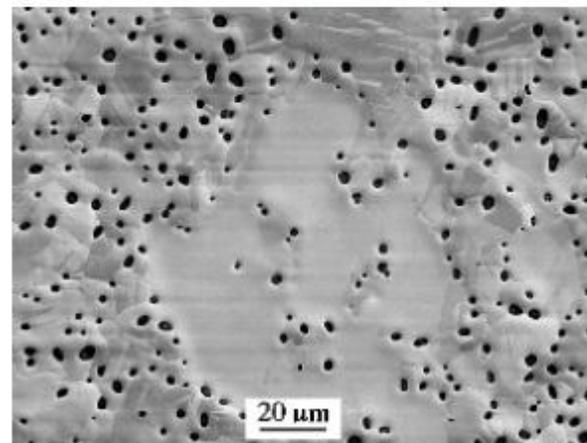
Figure 204: Démouillage d'une couche d'argent sur zircone pour deux traitements thermiques différents [74]



(a)



(b)



(c)

Figure 205: Formation d'oxyde de nickel sous la couche d'oxyde d'argent et début de démouillage [73]

Malgré l'apparition de ce phénomène après vieillissement, la résistance mécanique des joints d'argent testés était très bonne. Ce phénomène n'est donc pas potentiellement problématique par rapport au procédé d'attache de puce par frittage d'argent.

## Annexe 6 : Propriétés du joint d'argent fritté

Les matériaux d'attache utilisés actuellement (brasures, colles etc.) ont fait l'objet d'un nombre important de caractérisations, d'un point de vue mécanique, thermique et électrique. Cette partie n'a pas pour but de caractériser tous les joints d'argent frittés obtenus dans cette thèse (avec pression, sans pression, différents traitements thermiques etc.), mais plutôt d'évoquer les méthodologies utilisées. Les traitements thermiques et procédés utilisés pour la réalisation des échantillons peuvent donc être différents selon les caractérisations effectuées (différents moments de l'étude). Une grande importance a été attachée à la représentativité des échantillons par rapport à l'assemblage réel. Cela nécessite en particulier de caractériser des joints d'argent de faible épaisseur (15-50  $\mu\text{m}$ ) tels que ceux utilisés dans les assemblages électroniques, et non pas des éprouvettes massives.

### Porosité

Les mesures de porosité sont réalisées par analyses d'images à partir de vue en coupe. Etant donnée la nature ductile de l'argent, la technique de polissage utilisée sera particulièrement influente quant à la justesse des résultats. En effet, un polissage mécanique classique (papier abrasif ou encore tapis avec solution diamantée) engendre un étalement de la matière qui obstrue les pores. Pour éviter cela, l'utilisation du polissage ionique (cross section polisher ou FIB) est nécessaire. Les échantillons utilisés pour cette mesure sont ceux comparés au chapitre IV, c'est-à-dire des joints d'argent fritté sans pression pendant 60 min à 300°C sous air et azote.

Une fois les clichés MEB (ou optique) du joint d'argent obtenus, il est nécessaire d'effectuer un seuillage afin de transformer l'image en niveaux de gris en une image binaire (noir et blanc uniquement). Ce seuillage permet de différencier les zones à comparer. L'image binaire comporte alors en blanc les particules d'argent et en noir la porosité. Les lois stéréologiques montrent qu'il est possible de comparer des fractions surfaciques à des fractions volumiques. Ainsi, en calculant le rapport pixels noir sur pixels blanc, on obtient le rapport surfacique pore/argent et donc le rapport volumique correspondant à la porosité. Dans le cas de l'image ci-dessous (échantillon traité sous air), ce rapport est de 54%, ce qui veut dire qu'il y a 54% de vide dans le joint d'argent. Ce taux de porosité monte à 60% lorsque le traitement thermique est réalisé sous azote.

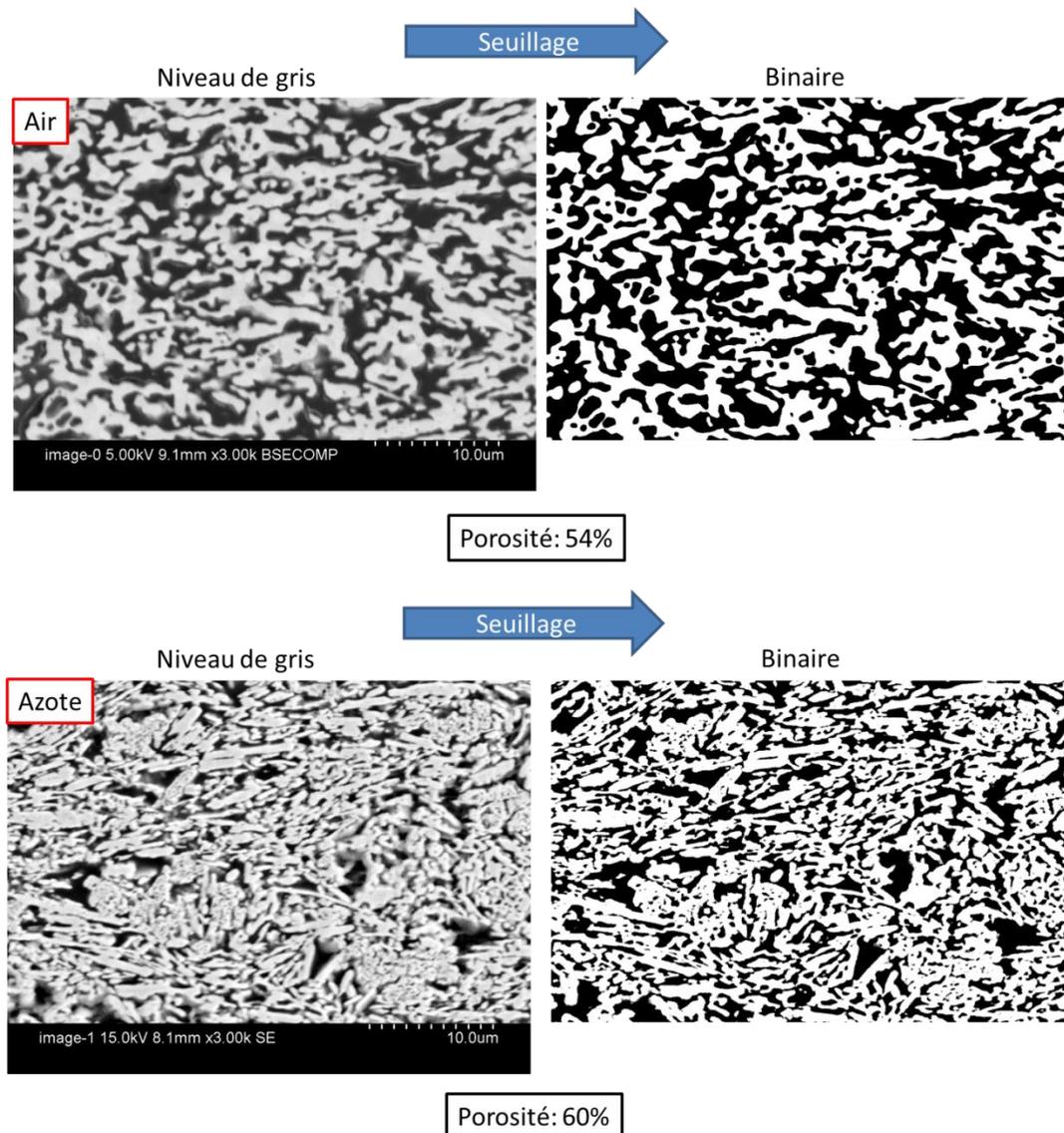


Figure 206: Mesure de porosité par analyse d'image

La porosité des joints d'argent frittés, dépend du procédé d'assemblage, mais aussi de la localisation sous la puce. En effet, il est très fréquent de constater une porosité plus élevée vers les bords de la puce. Les porosités obtenues sur les échantillons présentés ci-dessus sont relativement élevées. Cependant, il fût très difficile d'effectuer la mesure au milieu de la puce en raison des nombreuses étapes de découpe et de polissage nécessaire. Il est donc probable que les porosités élevées mesurées viennent en partie du fait que la mesure n'a pas été réalisée au centre de la puce.

Il apparait donc essentiel de réaliser plusieurs clichés et plusieurs mesures de porosité par joint d'argent fritté. Cependant cela est long et coûteux dans le cas ou du polissage ionique ou du FIB est utilisé. Bien que cette technique soit sensible au niveau de seuillage, la répétabilité est

relativement bonne (quatre analyse d'image sur le même clichés donnent des résultats très similaires).

### Conductivité électrique

Les mesures de résistivité électrique peuvent être réalisées en utilisant la méthode des quatre pointes. Cette méthode consiste à injecter un courant dans une couche mince à l'aide de deux pointes et à mesurer la tension dans cette même couche via deux autres pointes (d'où le nom de méthode quatre pointes). Cela permet de s'affranchir de la résistance de contact pointe/échantillon.

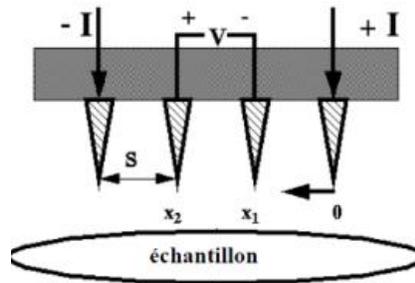


Figure 207: Méthode 4 pointes [75].

Pour cela, l'échantillon doit être déposé sur substrat isolant et son épaisseur doit être connue. Dans le cas des joints d'argent fritté, le dépôt puis frittage de pâte d'argent sur un substrat de verre fonctionne très bien. Afin de pouvoir appliquer de la pression, et de tout de même pouvoir avoir accès à la surface du joint d'argent, un morceau de silicium ou tout autre matériau n'adhérant pas sur l'argent fritté pourra être utilisé comme une puce (puis retiré avant la mesure).



Figure 208: joint d'argent fritté sur substrat en verre à 285°C pendant 30 min sous 2 MPa. Le morceau de silicium (puce factice) ayant servi à appliquer la pression a été retiré afin de permettre le contact pointes de mesure/joint d'argent.

L'épaisseur du joint d'argent peut être mesurée à l'aide d'un profilomètre optique ou mécanique. Pour l'échantillon présenté Figure 208, l'épaisseur mesurée est d'environ 40  $\mu\text{m}$ . La tension dans l'échantillon est mesurée pour des intensités allant de 0 à 100 mA, par pas de 10 mA. La résistivité est obtenue en appliquant cette formule :

$$\rho = \frac{\pi \varepsilon V}{\ln(2) I}$$

**Équation 7:** Calcul de résistivité  $\rho$  où  $I$  est le courant injecté dans l'échantillon,  $V$  la tension mesurée et  $\varepsilon$  l'épaisseur du matériau caractérisé, d'après [75].

La valeur de résistivité obtenue pour cet échantillon est  $4,4 \mu\Omega.cm$  contre  $1,5 \mu\Omega.cm$  pour de l'argent pur. En comparaison, la résistivité d'une brasure Au-Sn est de  $17 \mu\Omega.cm$  et celle d'une brasure Sn-Pb-Ag est d'environ  $29 \mu\Omega.cm$ .

Il existe plusieurs modèles permettant de relier la porosité d'un métal à sa résistivité électrique, cependant, ces modèles considèrent généralement des cas assez précis, d'où un nombre de modèle conséquent. Certains sont adaptés à des porosités fermées ou ouvertes et d'autres prennent en considération la forme géométrique des pores [76]. Il est donc relativement compliqué de trouver un modèle adapté à l'argent fritté. La porosité d'un échantillon ayant subi strictement le même procédé de frittage que celui utilisé pour les mesures électrique avait été mesuré à environ 20% (coupe puis analyse d'image). Ainsi, on peut estimer que l'échantillon visible Figure 208 dont la conductivité électrique a été mesurée à  $4,4 \mu\Omega.cm$  présente une porosité similaire (environ 20%). Dans la littérature, des mesures effectuées sur des échantillons massifs d'argent fritté, préparé par frittage sous charge sont disponibles. La valeur de résistivité électrique obtenue pour un échantillon d'argent fritté (porosité 19%) est de  $4 \mu\Omega.cm$  [77]. Les résultats que nous avons obtenus sont donc très proches de ceux obtenus dans la littérature.

### Conductivité thermique

Il est possible d'estimer les performances thermiques d'un joint d'argent fritté de plusieurs manières. Il est par exemple possible d'utiliser la technique flash laser. Cette technique repose sur la mesure par infrarouge de l'élévation de température sur une face de l'échantillon provoquée par un pulse laser sur l'autre face. Plus grande est la conductivité thermique du matériau, plus rapide sera l'élévation de température mesurée.

Cependant, cette technique nécessite d'avoir un échantillon cylindrique, avec des faces bien parallèles, mais surtout une épaisseur de quelques millimètres. La taille des échantillons ne serait donc pas représentative du joint d'argent se trouvant entre une puce et un substrat (épaisseur de quelques dizaines de microns). Il est donc probable que les valeurs de conductivité thermique obtenues ne seraient pas non plus représentatives de la réalité.

La méthode utilisée ici pour estimer la conductivité thermique du joint d'argent fritté est basée sur sa résistivité électrique. La loi de Wiedemann-Franz permet de relier la résistivité thermique d'un métal à sa conductivité thermique selon la formule suivante :

$$\lambda = \frac{L \cdot T}{\rho}$$

Équation 8: Loi de Wiedemann et Franz, où  $L$  est la constante de Lorenz ( $L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ ),  $\rho$  est la résistivité électrique du métal,  $T$  la température en Kelvin et  $\lambda$  la conductivité thermique du métal<sup>33</sup>.

La valeur obtenue pour l'échantillon présenté Figure 208 est de 160 W/m.K contre 427 W/m.K pour l'argent pur (la conductivité thermique d'une brasure Sn-Ag-Pb est inférieure à 30 W/m.K). Cette technique semble toutefois plus indiquée pour la comparaison d'échantillons entre eux, plutôt que pour l'obtention d'une valeur vraie (au sens métrologique du terme).

### Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du joint d'argent fritté ne se résument pas uniquement à sa résistance au cisaillement (obtenue par shear test). Le module d'Young du joint d'argent fritté représente sa rigidité, c'est-à-dire son aptitude à se déformer sous la contrainte. Ce paramètre est important, surtout lorsque les assemblages sont soumis à des cycles thermique. Un matériau d'attache avec un faible module d'Young jouera le rôle de tampon au niveau des contraintes.

Pour mesurer le module d'Young d'un matériau, des essais de traction, flexion etc. peuvent être entrepris. Il existe aussi des techniques de caractérisation ultrasonores permettant d'obtenir ce type d'information. Cependant, comme dans le cas des caractérisations thermiques, l'échantillonnage ne sera pas représentatif du cas réel, puisqu'il nécessite des éprouvettes spécifiques. Une technique consiste à effectuer des mesures d'indentation sur une coupe d'un assemblage réalisée par frittage d'argent. En raison de la faible taille des indents utilisés (de l'ordre de la dizaine de microns), cette technique est appelée nanoindentation.

---

<sup>33</sup> [http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi\\_de\\_Wiedemann\\_et\\_Franz](http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Wiedemann_et_Franz)

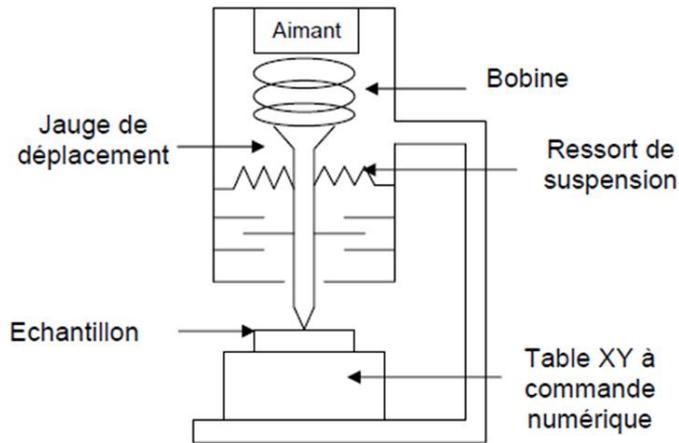


Figure 209: Schéma du système de nanoindentation<sup>34</sup>

Le principe est d'exercer une force sur l'échantillon par le biais d'une pointe (ici en diamant de type Berkovich). La trace laissée par ce type de pointe est visible ci-dessous :

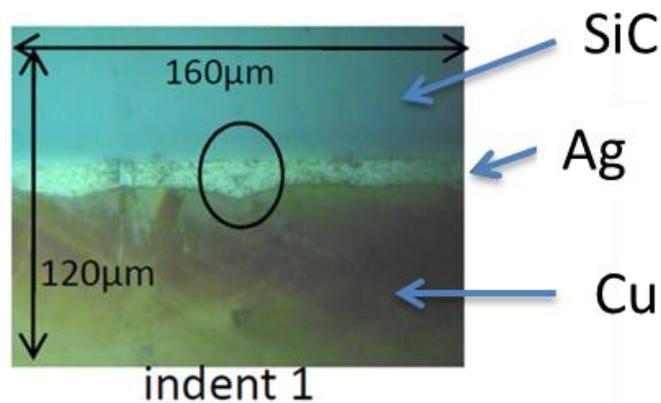


Figure 210: Trace laissée par une pointe type Berkovich

Cette pointe, sous l'effet de la charge va pénétrer dans le matériau plus ou moins facilement selon la dureté de ce dernier. Lors de la décharge, la composante élastique du matériau entre en jeu, il est donc possible d'estimer le module d'Young.

La courbe enfoncement/charge obtenue pour un joint d'argent fritté 30 min à 285°C sous 2 MPa est présentée ci-dessous.

<sup>34</sup> <http://bib.rilk.com/681/01/partie4-1.pdf> le 12/07/13

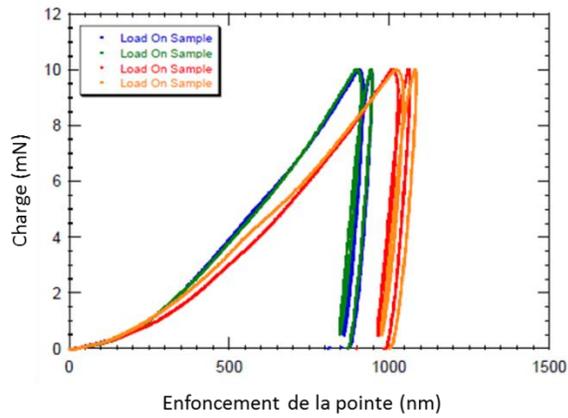


Figure 211: Courbe charge-décharge

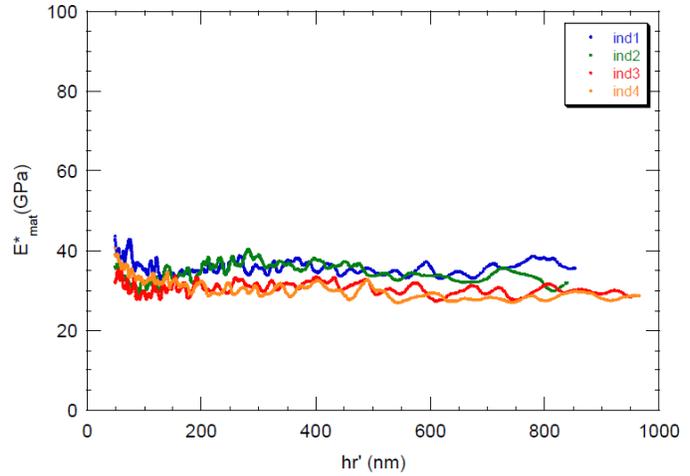


Figure 212: Module d'Young

Les premiers nanomètres d'enfoncement correspondent à une partie écrouie par le polissage mécanique, il est préférable d'observer la courbe après quelques centaines de nanomètres d'enfoncement. Le module d'Young du joint d'argent est donc d'environ 35 GPa.

## Référence bibliographique :

- [1] C. Buttay, "Modules et boîtiers de puissance (packaging)", Techniques de l'ingénieur, Référence D3116, 2010.
- [2] K.-L. Schutte, "IGBT modules with internal inductance ", Disponible sur : <http://eepublishers.co.za/article/igbt-modules-with-internal-inductance.html>, (consulté le 05/03/13).
- [3] Z.Khatir, "Failure mechanisms", ECPE, 31 Mai-01 Juin 2011, Lyon France.
- [4] M. Bouarroudj-Berkani et L. Dupont, "Fatigue des composants électroniques de puissance Physique de défaillance," Techniques de l'ingénieur vol. base documentaire : TIB245DUO, Référence D3126, 2010.
- [5] MIL-STD-883H, "Test method standard Microcircuits," ed: Departement of defense USA, 2006, Temperature Cycling section, 1010.8.
- [6] W. Sheng et R. Colino, "Power Electronics Modules", 296 p, CRC Press, 2005.
- [7] E. Du Tremolet de la Lacheisserie, "Magnétisme : matériaux et applications", 510 p, Collection grenoble science, 2000.
- [8] G. Béranger, J. F. Tiers, et F. Duffaut, "Invar - Famille d'alliages fonctionnels", Techniques de l'ingénieur, Référence N2750, 2009.
- [9] L. Ménager, B. Allard, et V. Bley, "Conditionnement des modules de puissance", Techniques de l'ingénieur, Référence E3385, 2010.
- [10] D. Dieumegard et G. Le Cloarec, "Méthodes d'assemblage pour tubes et dispositifs hyperfréquences", Techniques de l'ingénieur, Référence E3420, 2004.
- [11] M. A. Occhionero, R. A. Hay, R. W. Adams, et K. P. Fennessy, "Cost-effective manufacturing of aluminium silicon carbide (AlSiC) electronic packages", in Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, Proceedings. International Symposium on, 14-17 Mars 1999, Braselton Georgia, pp. 118-124.
- [12] T. Schubert, L. Ciupinski, W. Zielinski, A. Michalski, T. Weißgärber, et B. Kieback, "Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications", Scripta Materialia, vol. 58, numéro 8, pp. 263-266, 2008.
- [13] S.-H. Li et C.-G. Chao, "Effects of carbon fiber/Al interface on mechanical properties of carbon-fiber-reinforced aluminum-matrix composites", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 35, numéro 7, pp. 2153-2160, 2004.
- [14] M. A. Occhionero, "What is AlSiC", 2010, Disponible sur <http://alsicthermalmanagement.blogspot.fr/search/label/AlSiC%20Metal%20Matrix%20Composite>, (consulté le 05/03/13).
- [15] O. Petitjean, "Etude des filières technologiques d'interconnexion entre puces et cartes électroniques et de leur coût de fabrication", 1997, disponible sur : <http://www.youscribe.com/catalogue/ressources-pedagogiques/education/rapports-de-stage/s-y-s-t-e-m-p-l-u-s-1389417> (consulté le 08/01/14).
- [16] J. M. Haussonne, "Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 815 p, 2005.

- [17] "Curamik power substrates datasheet", Disponible sur : <http://www.rogerscorp.com/documents/2168/curamik/Technical-Data-Sheet-for-DBC-Substrates.pdf>, (consulté le 05/01/14).
- [18] U.Voeller et B. Lehmeier, "Silicon Nitride Substrates for Power Electronics", 2012, Disponible sur : [http://blog.rogerscorp.com/wp-content/uploads/2013/03/Rogers\\_Si3N4\\_DCB\\_AMB\\_20130117.pdf](http://blog.rogerscorp.com/wp-content/uploads/2013/03/Rogers_Si3N4_DCB_AMB_20130117.pdf) (consulté le 05/01/14).
- [19] B. Mouawad, "Assemblages innovants en électronique de puissance utilisant la technique de "Spark Plasma Sintering", 168 p, Thèse INSA Lyon, 2013, N° d'ordre 2013ISAL0017.
- [20] H.Pastor, "Métallurgie et recyclage du tungstène. Produits et sécurité", Techniques de l'ingénieur Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition, vol. base documentaire : TIB369DUO, Référence M2379, 2000.
- [21] M. Massénat, "Circuits en couches minces - MCM et techniques connexes", Techniques de l'ingénieur, Référence E3366, 2003.
- [22] L. Hattali, "Caractérisation et modélisation thermo-mécaniques des assemblages métal-céramique élaborés par thermocompression", Génie Des Matériaux, Thèse Ecole Centrale de Lyon, 2009, 212 p, disponible sur : <http://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/lhattali.pdf>, (consulté le 10/04/13).
- [23] C. Duchesne, "Contribution a l'étude de la gradation de potentiel dans les modules de puissance haute tension", 192 p, Thèse Université de Toulouse, 2009.
- [24] J. W. Lee, I. Radu, et M. Alexe, "Oxidation behavior of AlN substrate at low temperature", Journal of materials science : materials in electronics, vol. 13, numéro 3, pp. 131-137, 2002.
- [25] J. Schulz-Harder, "Advantages and new development of direct bonded copper substrates", Microelectronics reliability, vol. 43, numéro 3, pp. 359-365, 2003.
- [26] B. Mbongo, "Liaison métal-céramique par thermocompression. Influence de l'état initial des matériaux et de la pression partielle d'oxygène", 185 p, Thèse Ecole centrale de Lyon, 1994.
- [27] N. Nomura, S. Iwamoto, et I. Tanaka, "Nanostructure of wetting triple line in a Ag-Cu-Ti/Si3N4 reactive system", Acta Materialia, vol. 47, numéro 2, pp. 407-413, 1999.
- [28] E. Bastow, "Intermetallics in soldering", 2011, Disponible sur <http://blogs.indium.com/blog/eric-bastow/intermetallics>, (consulté le 15/04/13).
- [29] Y. Taehoon, K. Yunsung, K. Jina, L. Jaehong, J. Byungwook, M. Jungtak, et C. Heeman, "Predicting the Drop Performance of Solder Joints by Evaluating the Elastic Strain Energy from High-Speed Ball Pull Tests", Journal of electronic materials, vol. 38, numéro 3, 2009.
- [30] A. Masson, "Mise en oeuvre de techniques d'attaches de puces alternatives aux brasures pour des applications haute température", 168 p, Thèse INSA Lyon, 2012.
- [31] N. C. Lee, "Reflow soldering process", 269 p, ISBN: 978-0-7506-7218-4, Elsevier, 2001.
- [32] L. Lacourcelle, "Nickelage", Techniques de l'ingénieur Ref m1565, 1979.

- [33] P. Benaben et F. Durut, "Nickelage électrolytique Mise en œuvre", Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, base documentaire : TIB359DUO, Référence M1611, 2003.
- [34] T. Watanabe, "Nano-plating-Microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure", 714 p, Elsevier, 2004.
- [35] F. Robin, P. Bottari et R. Parkinson, "Dépôts de nickel chimique Obtention et propriétés", Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, base documentaire : TIB359DUO, Référence M1566, 2004.
- [36] M. Masséna, "Circuits en couches minces, Couches minces traditionnelles", Techniques de l'ingénieur, Référence E3365, 2003.
- [37] C. C. Lee, P. J. Wang, et J. S. Kim, "Are Intermetallics in Solder Joints Really Brittle?“, Electronic Components and technology Conference, 29 Mai-1 Juin 2007, Reno Nevada, ISSN : 0569-5503.
- [38] C. E. Ho, R. Zheng, G. L. Luo, A. H. Lin, et C. R. Kao, "Formation and resettlement of (AuNi<sub>1-x</sub>)Sn<sub>4</sub> in solder joints of ball-grid-array packages with the Au/Ni surface finish", Journal of Electronic Materials, vol. 29, numéro 10, pp. 1175-1181, 2000.
- [39] J. Pan, J. Silk, M. Powers, et P. Hyland, "Effect of Gold Content on the Reliability of SnAgCu Solder Joints", 2011, Disponible sur : [http://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1069&context=ime\\_fac&csi\\_scan\\_cb895f69027bc0de=Tz7HUKdrlxaA/hYSaUkiVsyvndplAAAAIrcf8Q==&bsi\\_scan\\_filename=viewcontent.cgi](http://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1069&context=ime_fac&csi_scan_cb895f69027bc0de=Tz7HUKdrlxaA/hYSaUkiVsyvndplAAAAIrcf8Q==&bsi_scan_filename=viewcontent.cgi), (consulté le 03/01/13).
- [40] J. A. Davis, M. J. Bozack, et J. L. Evans, "Effect of (Au, Ni)Sn<sub>4</sub> Evolution on Sn-37Pb/ENIG Solder Joint Reliability Under Isothermal and Temperature-Cycled Conditions", Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on, vol. 30, numéro 1, pp. 32-41, 2007.
- [41] K. J. Puttlitz et K. A. Stalter, "Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies", 1048 p, CRC Press, 2004.
- [42] P. Guiraldenq, "Diffusion dans les métaux", Techniques de l'ingénieur Étude des métaux et des alliages : état métallique, base documentaire : TIB345DUO, Référence M55, 1994.
- [43] M. J. M. Hermans et M. H. Biglari, "Void formation by Kirkendall effect in solder joints", presented at the Elfnet reliability Athènes, 2006.
- [44] ASM, Alloy Phase diagrams vol. 3, 1741 p.
- [45] J. C. M. Hwang, J. D. Pan, et R. W. Balluffi, "Measurement of grain-boundary diffusion at low temperature by the surface accumulation method. II. Results for gold-silver system", IEEE, Journal of Applied Physics, volume 50, numéro 3, 1979.
- [46] R. O. Meyer, "Pressure and Vacancy-Flow Effects on the Kirkendall Shift in Silver-Gold Alloys", 1969, NASA, Disponible sur : [http://prola.aps.org/abstract/PR/v181/i3/p1086\\_1](http://prola.aps.org/abstract/PR/v181/i3/p1086_1), (consulté le 05/01/14).
- [47] H. Xu, C. Liu, V. Silverschmidt, S. Pramana, T. White, Z. Chen, et V. L. Vacoff, "Intermetallic phase transformations in Au-Al wire bonds", Intermetallics, vol. 19, numéro 12, p. 1808-1816, 2011.

- [48] A.-F. Gourgues-Lorenzon, "Durcissement et renforcement des matériaux", Disponible sur : [http://mms2.ensmp.fr/mat\\_paris/deformation/polycop/Ch\\_20\\_Durcissement.pdf](http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/deformation/polycop/Ch_20_Durcissement.pdf), (consulté le 05/05/13)."
- [49] A. F. Gourgues-Lorenzon et J. M. Haudin, "Matériaux pour l'ingénieur", 402 p, Presse des Mines, 2006, ISBN 2911762681.
- [50] J-P Bonnet et D. Bernache-Assollant, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide", Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie, vol. base documentaire : TIB106DUO, 2005.
- [51] D. Gendron, "Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain", 278 p, Thèse Université de Bordeaux, 2001.
- [52] G. Bai, PhD thesis : "Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Semiconductor Device Interconnection", 215 p, Material Science and Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.
- [53] Henkel, "Customer data package SSP 2020.", Disponible sur [https://tds.us.henkel.com/NA/UT/HNAUTTDS.nsf/web/07277E203E5FED5E85257B080060D5FE/\\$File/LOCTITE%20ABLESTIK%20SSP%202020-EN.pdf](https://tds.us.henkel.com/NA/UT/HNAUTTDS.nsf/web/07277E203E5FED5E85257B080060D5FE/$File/LOCTITE%20ABLESTIK%20SSP%202020-EN.pdf), (consulté le 05/01/14).
- [54] Heraeus, "Customer data package – LTS 117-02P2", fiche technique pâte d'argent.
- [55] Alpha Argomax, "Customer data package", Disponible sur : <http://alphadieattach.com/pdfs/Flyer-page-18.pdf>, (consulté le 05/01/14).
- [56] J. F. C. Göbl, "Low temperature sinter technology Die attachment for power electronic applications", CIPS, 16-18 Mars 2010, Nuremberg.
- [57] C. S. Göbl, "Vorrichtung und getaktetes Verfahren zur Drucksinterverbindung", numéro du brevet : DE102005058794A1, 14/06/2007, disponible sur <http://www.patent-de.com/20070614/DE102005058794A1.html>, (consulté le 08/01/14).
- [58] A. S. J. Kähler, A. Waag, E. Peiner, S. Jung, T. Kruspe, "Sinter-Attach of Peltier Dice for Cooling of Deep-Drilling Electronics", Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), 13-16 Mai 2012, Graz Austria, 2012.
- [59] N. Heuck, A. Langer, A. Stranz, G. Palm, R. Sittig, A. Bakin, et A. Waag, "Analysis and Modeling of Thermomechanically Improved Silver-Sintered Die-Attach Layers Modified by Additives", Components, Packaging and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on, vol. 1, numéro 11, pp. 1846-1855, 2011.
- [60] N. H. Julian Kähler, Alexander Wagner, Andrej Stranz, Erwin Peiner, et Andreas Waag, "Sintering of Copper Particles for Die Attach", Components, Packaging and Manufacturing Technology, IEEE Transactions, volume 2, numéro 10, 2012.
- [61] D. Wakuda, K. Keun-Soo, et K. Sukanuma, "Room-Temperature Sintering Process of Ag Nanoparticle Paste", Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on, vol. 32, numéro 3, pp. 627-632, 2009.
- [62] Y. Sawada et N. Watanabe, "Thermal decomposition of silver carbonate 1. Differential thermal gas analysis", Thermochimica Acta, volume 138, numéro 2, 1989.

- [63] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, et J. B. Metson, "Oxygen chemisorption on an electrolytic silver catalyst: a combined TPD and Raman spectroscopic study", *Applied Surface Science*, vol. 214, numéro 1-4, pp. 36-51, 2003.
- [64] Y. Y. Toshiaki Morita, Eiichi Ide, Yusuke Akada, Akio Hirose, "Bonding Technique Using Micro-Scaled Silver-Oxide Particles for In-Situ Formation of Silver Nanoparticles", *Materials transactions*, volume 49, numéro 12, ISSN 1345-9678, 2001.
- [65] F. Louvet et L. Delplanque, "Les plans d'expériences, une approche pragmatique et illustrée", 200 p, Expérimentique, 2005.
- [66] Engineering statistics handbook, Disponible sur : <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section5/pri57.htm>, (consulté le 05/10/13).
- [67] S.Fritzsche, W.Schmitt, M.Thomas, "Sinter materials for broad process windows in DCB packages, concepts and results", CIPS, 6-8 Mars 2012, Nuremberg.
- [68] J. Li, "Experimental report for sintering of Ag nanoparticle paste for semiconductor device attachment," rapport interne Laboratoire Ampère, non publié.
- [69] B. Dauvillier, Jaap Bergwerff, Dr. A.J. van Dillen, "The interaction of O<sub>2</sub> with silver", Disponible sur [www.anorg.chem.uu.nl/PDF/Bergwerff\\_silver%20literature.pdf](http://www.anorg.chem.uu.nl/PDF/Bergwerff_silver%20literature.pdf), (consulté le 03/01/14)."
- [70] C. C. Lee, H. Y. Chuang, C. K. Chung, et C. R. Kao, "Oxidation behavior of ENIG and ENEPIG surface finish", in *Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT)*, 20-22 Oct. 2010, pp. 1-4. 5th International, Taipei Taïwan.
- [71] K. James, "Reliability Study of Wire Bonds to Silver Plated Surfaces", *IEEE transactions on parts, hybrids, and packaging*, volume 13, numéro 4, 1977.
- [72] G. D. G.Lewis, S.H Mannan, "Evaluation of pressure free nanoparticle sintered silver die attach on silver and gold surfaces", HiTEN, 8-10 Juil. 2013, St. Catherine's College Oxford, United Kingdom.
- [73] H. de Monestrol, L. Schmirgeld-Mignot, S. Poissonnet, C. Lebourgeois et G. Martin, "Reactive Solid State Dewetting: Interfacial Cavitation in the System Ag-Ni-O", *Interface science*, volume 11, numéro 4, pp 379-390, 2003.
- [74] N. J. Simrick, J. A. Kilner, et A. Atkinson, "Thermal stability of silver thin films on zirconia substrates", *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 2855-2867, 2012.
- [75] M. B. Lazar, "Etude du dopage par implantation ionique d'aluminium dans le carbure de silicium pour la réalisation de composants de puissance", 229 p, Thèse INSA Lyon, 2002.
- [76] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas et et P. Urban, "Electrical conductivity and porosity relationship in metal foams", *Journal of Porous Materials*, volume 16, numéro 6, pp 675-681, 2008.
- [77] D. J. V. Andrew A. Wereszczak, Hsin Wang, Mattison K. Ferber, Zhenxian Liang, "Properties of Bulk Sintered Silver As a Function of Porosity", Oak Ridge National Laboratory, rapport technique, 2012, disponible sur <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/1041433> (consulté le 08/01/14).

# Résumé

---

L'introduction des composants grand gap dans le domaine de l'électronique de puissance requiert une optimisation de son environnement (packaging). En effet, les températures auxquelles peuvent être utilisés ce type de composants sont bien souvent plus grandes que celles supportables par le reste du module. De nouvelles techniques d'assemblage sont à l'étude et notamment certaines à base de frittage d'argent. Ces procédés présentent l'avantage de réaliser l'assemblage à une température modérée (similaire à celle d'une brasure), mais toutefois inférieure à celle de fusion de l'argent. La température de fusion du joint d'attache reste celle du matériau massif (plus de 900°C pour l'argent). Cette technique permet donc de réaliser des attaches pouvant fonctionner à très haute température. Ce travail de thèse a porté sur la mise en œuvre d'une attache de puce par frittage d'argent. Après une étude des paramètres du procédé permettant d'obtenir la meilleure tenue mécanique (cisaillement), nous avons mis en évidence l'effet prépondérant de la finition des pièces à joindre.

Lorsque la finition du substrat est de l'argent, aucun problème d'interface n'est observé et les assemblages sont fiables à  $t_0$  et en vieillissement. Généralement, la finition standard pour l'électronique de puissance est constituée d'une couche de nickel et d'or. Pour cette finition, le mécanisme semble différent selon l'épaisseur d'or présente sur le substrat ainsi que l'atmosphère utilisée pour le traitement thermique ou encore la charge appliquée. Globalement, plus l'épaisseur d'or est importante, moindre est l'accroche. Ce comportement semble fortement lié à la diffusion extrêmement rapide de l'argent en surface de l'or (et dans l'or). Cette diffusion a pour conséquence la formation d'une couche de solution solide or-argent. Cette couche a pour source de matière les particules d'argent qui permettent l'adhérence du joint d'argent fritté sur le substrat. Lorsque le volume d'or disponible pour la formation de cette couche est grand, la croissance de celle-ci est favorisée (en termes de surface et d'épaisseur). Cette croissance engendre une consommation des « piliers » d'argent et donc un affaiblissement de l'attache. L'application de pression semble augmenter fortement la concentration de piliers et améliore les résultats, tandis que sous azote, la diffusion de l'argent en surface de l'or semble inhibée, permettant l'obtention de bons résultats (à  $t_0$  et après cyclage). Ces résultats ont été mis en

pratique pour la réalisation de plusieurs prototypes, dont l'un a été testé électriquement et ce de façon fonctionnelle à plus de 300°C.