



HAL
open science

Etude de fiabilité à la corrosion saline d'assemblages micro et nanoélectroniques

Komlan Elom Akoda

► **To cite this version:**

Komlan Elom Akoda. Etude de fiabilité à la corrosion saline d'assemblages micro et nanoélectroniques. Electronique. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0169 . tel-04228299

HAL Id: tel-04228299

<https://theses.hal.science/tel-04228299v1>

Submitted on 4 Oct 2023

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR
SPECIALITE ELECTRONIQUE

Par **Komlan Elom AKODA**

**ÉTUDE DE FIABILITE A LA CORROSION SALINE D'ASSEMBLAGES MICRO
ET NANOELECTRONIQUES**

Sous la direction de Alexandrine GUÉDON-GRACIA

Soutenue le 28 juin 2023 à Talence

Membres du jury :

| | | |
|--|-----------------------|---------------|
| M. LANDESMAN, Jean-Pierre ¹ | Professeur | Rapporteur |
| M. DALVERNY, Olivier ² | Professeur | Rapporteur |
| Mme. WEIDE-ZAAGE, Kirsten ³ | Professeur | Examinatrice |
| M. Woïrgard, Éric ⁴ | Professeur | Examineur |
| Mme. FRÉMONT, Hélène ⁴ | Professeur | Co-directrice |
| Mme. GUÉDON-GRACIA, Alexandrine ⁴ | Maître de conférences | Directrice |

Membres invités :

| | | |
|----------------------------------|-----------|--------|
| M. LEBRAUD, Éric ⁵ | Ingénieur | Invité |
| M. ALQUIER, Olivier ⁶ | Ingénieur | Invité |

¹ Université de Rennes, Institut FOTON (UMR 6082) - équipe OHM, INSA - bâtiment 10, 20 avenue des Buttes de Coesmes, CS 70839, 35708 Rennes Cedex 7.

² École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes Laboratoire Génie de Production, 47 av. d'Azereix - BP 1629, 65016 Tarbes CEDEX, France.

³ Leibniz Universität Hannover, RESRI Group Institute of Microelectronic Systems Appelstraße 4, 30167 Hannover, Allemagne

⁴ Université de Bordeaux Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système - UMR5218, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France.

⁵ Université de Bordeaux Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux - UMR5026, 87 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac CEDEX, France.

⁶ Stellantis Vélizy Villacoublay, Vélizy – Bat 14 / 730 / case courrier : VV011 Route de Gisy, 78943 Vélizy Villacoublay, France.

La thèse a été préparée au laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système, Talence, France

Etude de fiabilité de la corrosion saline d'assemblages micro-nanoélectroniques

Résumé

Les assemblages électroniques de certains équipements sont soumis à un environnement salin. Or, peu d'informations sont publiées sur la corrosion des joints de brasure en Sn-Ag-Cu (étain-argent-cuivre) dans ces conditions. Ce travail traite principalement sur l'élaboration, le développement et de la validation expérimentale, de modèles de corrosion dans les assemblages électroniques, en particulier dans les joints de brasure dus à la corrosion. Il a pour objectif ultime la prévision de la durée de vie de ces assemblages en milieu corrosif salin.

Le comportement du matériau de brasure (alliage) et des joints brasés (assemblages) sous effet du vieillissement par brouillard salin a été étudié dans différentes conditions d'essais, en particulier le comportement en fonction de la température et des contraintes combinées (température/mécanique).

L'étude a permis de mettre en évidence l'influence de la température sur la cinétique de corrosion du matériau de brasure et des joints de brasure SAC305. Cette étude a aussi permis d'acquérir de nouvelles connaissances sur la formation, la quantification, les facteurs d'accélération et les mécanismes physiques du seul et unique produit de corrosion principal observé.

L'étude des contraintes séquentielles (température/mécanique) a permis d'évaluer l'impact de la corrosion saline sur la tenue mécanique des joints de brasure SAC par variation de la température. Cette étude a aussi permis d'étudier la cinétique de corrosion des joints de brasure grâce à une corrélation entre l'évolution de la tenue mécanique et le pourcentage de la surface de joint corrodée pour un temps de défaillance. Enfin, l'étude a aussi permis de comprendre et d'expliquer la différence de cinétique de corrosion entre le matériau de brasure (alliage) et celle des joints brasés (assemblages).

Mots-clés : Corrosion, essais de brouillard salin, brasure sans plomb (SAC), bille de brasure BGA, fiabilité.

La thèse a été préparée au laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système, Talence, France

Salt Corrosion reliability study in micro-nanoelectronic assemblies

Abstract

Electronic assemblies of some equipment are exposed to a salt environment. However, few data have been published on the corrosion of Sn-Ag-Cu (tin-silver-copper) solder joint materials under these conditions. The research proposal mainly deals with the corrosion model development and validation in microelectronic assemblies, particularly in solder joints, due to the corrosion phenomena. The ultimate objective is to investigate more precisely the corrosion kinetics and finally predict the lifetime of lead-free assemblies in saline corrosive environments.

The behaviour of solder material (alloy) and solder joint (assembly) during the neutral salt spray (NSS) test was studied under different test conditions in this work, in particular, the behaviour as a function of temperature and combined (temperature/mechanical) stresses.

The investigation showed the influence of temperature on the corrosion kinetics of the solder material and the solder joints. This study also provided new information on the formation, quantification, acceleration factors, and physical mechanism of the single principal observed corrosion products.

The sequential stresses (temperature/mechanical) investigation allowed us to evaluate the impact of salt corrosion on the mechanical strength of SAC solder joints by changing temperature. This study also investigated the corrosion kinetics by establishing a relationship between the mechanical behaviour and the percentage of the corroded area of the solder joints for a failure time. Finally, the study provided to understand and explain the difference in the corrosion kinetics between the solder material (alloy) and the solder joint (assembly).

Keywords: Corrosion, salt spray test, lead-free solder (SAC), BGA solder ball, reliability.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du groupe-équipe « Fiabilité-PACES » du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) de l'Université Bordeaux.

Je souhaite exprimer mes remerciements à ma directrice de thèse Alexandrine GUEDON-GRACIA pour sa grande confiance, sa patience, son encouragement et son soutien, aussi bien professionnels que personnels, tout au long de ce travail, ses précieux conseils et les longues discussions que nous avons entretenues ensemble, qui m'ont été d'un grand secours au cours des moments difficiles rencontrés dans la préparation de ce doctorat.

De la même manière, je tiens à faire part de ma sincère gratitude à ma co-directrice Hélène FREMONT, tout d'abord pour sa clairvoyance scientifique et l'appui qu'il m'a apporté spécifiquement dans ce domaine. Je te remercie aussi pour ta patience et les échanges d'opinions qui furent toujours, d'une manière ou d'une autre, enrichissants.

Je voudrais aussi remercier **M. Jean-Pierre LANDESMAN, M. Olivier Dalverny, M. Eric Woirgard** et **Mme. Kirsten Weide-Zaage** pour l'honneur qu'ils m'ont fait à participer au jury.

J'adresse également mes remerciements à M. Jean-Yves DELETAGE pour m'avoir formé à utiliser la chambre de brouillard salin et pour l'aide qu'il m'a apportée à utiliser d'autres équipements au sein du laboratoire.

Mes remerciements vont à M. Bernard PLANO pour les analyses MEB-EDX des échantillons que nous avons réalisés ensemble.

Mes remerciements vont à Mme. Isabelle FAVRE pour m'avoir formé à utiliser le profilomètre.

J'adresse également mes remerciements à M. Eric Lebraud pour les analyses DRX, en particulier pour le traitement des données après l'analyse DRX.

Je n'oublie pas également mes amis et collègues de bureau qui m'ont aidé en créant une ambiance agréable et amicale tout au long de ces années de thèse : Ariane TOMAS et Florent LOCHE-MOINET, pour m'avoir fait profiter de leurs compétences et pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

Enfin, j'adresse mes remerciements sincères à ceux qui m'ont soutenue tout au long de ces années de thèse : mes parents, mes sœurs (Fidèle, Béatrice et Justine), ma famille, mes amis (Amen, Assou, Kerim, Mawoussi, Landoukpo, Fouad, Roland, Renaud et Euloge) et à mon amie Solange.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Remerciements | 6 |
| Table des matières | 7 |
| | |
| Liste des figures | 12 |
| Liste des tableaux | 15 |
| Liste des acronymes | 16 |
| | |
| Introduction Générale | 17 |
| | |
| Chapitre I : Environnement salin, tests électrochimiques de corrosion accélérée et état de l'art sur la corrosion dans les assemblages électroniques | 20 |
| 1. Introduction..... | 20 |
| 2. Milieu environnement salin..... | 20 |
| 2.1. Propriétés..... | 21 |
| 2.2. Paramètres de l'eau de mer | 22 |
| 3. Les tests de corrosion accélérée | 22 |
| 3.1. Tests électrochimiques..... | 23 |
| 3.1.1. La méthode de polarisation potentiodynamique pour l'étude de la corrosion généralisée (méthode de Tafel) | 23 |
| 3.1.2. La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) pour l'étude de la corrosion généralisée/ localisée..... | 28 |
| 3.1.3. Application de la méthode de SIE pour évaluer le comportement à la corrosion de la crème de brasure SAC305..... | 31 |
| 3.1.3.1. Présentation du matériau de brasure et plan d'expérience..... | 31 |
| 3.1.3.2. Mesure de Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE) | 32 |
| 3.1.3.3. Analyses, résultats et discussion..... | 33 |
| 3.1.4. Les méthodes électrochimiques basées sur la théorie des potentiels mixtes pour l'étude de la corrosion galvanique | 36 |
| 3.2. Test non électrochimique : le brouillard salin selon le standard ASTM B117 | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.1. Les mécanismes de corrosion du test au brouillard salin | 38 |
| 3.2.2. Les conditions du test au brouillard salin | 39 |
| 3.2.3. Les précautions pour les tests au brouillard salin..... | 39 |
| 3.2.4. Le test du brouillard salin selon ASTM B117 en comparaison avec les méthodes électrochimiques | 40 |
| 4. Corrosion dans les assemblages électroniques..... | 41 |
| 4.1. Corrosion des circuits imprimés (PCB) | 42 |
| 4.2. Corrosion des polymères | 43 |
| 4.3. Corrosion des alliages de brasures et des joints de brasure SAC | 43 |
| 4.3.1. Corrosion de l'alliage étain-plomb (Sn-Pb)..... | 44 |
| 4.3.2. Corrosion des alliages sans plomb (Sn-Ag-Cu) | 45 |
| 4.3.2.1. Influence des pourcentages massiques d'argent et de cuivre sur le comportement à la corrosion des SAC..... | 46 |
| 4.3.2.2. Influence de la taille des composés intermétalliques sur le comportement à la corrosion des SAC..... | 48 |
| 4.3.2.3. Influence de la température et de la salinité sur le comportement à la corrosion des SAC..... | 49 |
| 4.3.3. Technique de caractérisation du produit de corrosion et mécanisme de corrosion des brasures SAC | 52 |
| 4.3.4. Corrosion des joints d'alliage de brasure (Sn-Ag-Cu)..... | 57 |
| 5. Conclusion, objectifs et stratégies..... | 58 |
| | |
| Chapitre II : Dynamique de la corrosion de la brasure SAC305 au brouillard salin | 60 |
| 1. Introduction..... | 60 |
| 2. Démarches expérimentales..... | 60 |
| 2.1. Recommandation sur l'utilisation du matériel expérimental | 60 |
| 2.2. Essais de vieillissement accéléré | 61 |
| 2.3. Méthodes d'analyse destructives et non destructives..... | 62 |
| 2.3.1. Méthode de préparation d'échantillons : micro-section | 62 |
| 2.3.2. Microscopes optique et électronique à balayage..... | 65 |
| 2.3.3. Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) | 66 |
| 2.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 66 |

| | |
|---|----|
| 3. Essai de vieillissement, présentation des échantillons et plan d'expérience | 67 |
| 3.1. Essai de vieillissement..... | 67 |
| 3.2. Présentation des échantillons matériaux de brasure et plan d'expérience..... | 68 |
| 3.2.1. Boîtier BGA | 68 |
| 3.2.2. Boîtier BGA avec billes polies | 70 |
| 3.2.3. Matériaux globules..... | 72 |
| 4. Dynamique de corrosion des billes d'alliages de brasure SAC305 d'un boîtier BGA | 73 |
| 4.1. Objectifs..... | 73 |
| 4.2. Analyses, résultats et discussion | 73 |
| 4.2.1. Définition du critère de corrosion visible dans les analyses et observations | 73 |
| 4.2.2. Analyses en section droite des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA | 75 |
| 4.2.3. Méthode de calcul de l'énergie d'activation (E_a)..... | 77 |
| 4.2.4. Influence de la Coalescence des IMCs d' Ag_3Sn sur le comportement à la corrosion des billes d'alliages de brasure SAC305 d'un boîtier BGA | 79 |
| 4.2.5. Analyse de la composition chimique du produit de corrosion..... | 80 |
| 4.2.5. Discussion | 81 |
| 4. 3. Conclusion | 82 |
| 5. Détermination de la nature exacte du produit de corrosion dans les alliages de brasure SAC305... | 82 |
| 5.1. Boîtiers BGA avec billes polies..... | 83 |
| 5.1.1. Objectifs | 83 |
| 5.1.2. Analyses, résultats et discussion | 83 |
| 5.1.2.1. Définition d'un phénomène optique visible..... | 83 |
| 5.1.2.2. Analyse et nature du produit de corrosion..... | 85 |
| 5.1.2.3. Discussion | 85 |
| 5.2. Matériaux globules d'alliages SAC305 | 88 |
| 5.2.1. Objectifs | 88 |
| 5.2.2. Analyses, résultats et discussion | 88 |
| 5.2.2.1. Analyse de phase cristallographique des globules d'alliage SAC305 | 88 |
| 5.2.2.2 Discussion | 90 |
| 6. Conclusion du chapitre..... | 91 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre III : Corrosion dans les joints de brasure SAC305 au brouillard salin | 94 |
| 1. Introduction..... | 94 |
| 2. Présentation des véhicules de tests (VT) résistance, objectifs généraux et plan d'expériences | 95 |
| 3. Impact de la corrosion sur la tenue électrique et mécanique des joints de brasure SAC305 au brouillard salin..... | 98 |
| 3.1. Mesures électriques..... | 98 |
| 3.2. Essai de cisaillement..... | 98 |
| 3.3. Analyses, résultats et discussion..... | 100 |
| 3.3.1. Analyses des mesures électriques | 100 |
| 3.3.2. Analyses des tests de cisaillements..... | 101 |
| 3.4. Conclusion..... | 103 |
| 4. Dynamique de la corrosion des joints de brasure SAC305 au brouillard salin | 104 |
| 4.1. Analyses et résultats..... | 104 |
| 4.1.1. Analyses et observations microscopiques en section droite des joints brasés des VT résistances | 104 |
| 4.1.2. Analyse de la composition chimique du produit de corrosion..... | 105 |
| 4.1.3. Analyses statistique et quantification du produit de corrosion des joints brasés des véhicules de test résistances | 106 |
| 5. Résultats de corrélation des tests mécaniques et d'étude statistique de la dynamique de corrosion de la section droite des joints brasés..... | 109 |
| 6. Méthode de calcul de l'énergie d'activation (E_a)..... | 111 |
| 7. Conclusion du chapitre..... | 112 |
| Conclusion générale et perspectives | 114 |
| Annexe A. Étapes du traitement manuel des images MO au logiciel Image J | 117 |
| Annexe B. Image MO des billes des boîtiers BGA standard..... | 118 |
| Annexe C. Image MO des billes des boîtiers BGA avec billes polies..... | 119 |
| Annexe D. Diffractogramme de DRX des matériaux globules | 120 |
| Annexe E. Valeurs des forces de cisaillement au cours de l'essai de brouillard salin | 122 |
| Annexe F. Image MO des joints brasés des résistances céramiques sur FR4..... | 123 |
| Annexe G. Étapes du traitement manuel des images MO au logiciel CAO AutoCAD..... | 127 |
| Annexe H. Equations des courbes de tendances..... | 128 |

| | |
|---|------------|
| Annexe I. Estimation du pourcentage de la surface corrodée du matériau de brasure et des joints corrodés pour les températures de 35 °C et 45 °C à 96 h d'exposition | 129 |
| Références..... | 130 |

Liste des figures

- Figure 1. Composition chimique des sels de mer (% massique) pour un litre d'eau marine [9].
- Figure 2. Courbe de polarisation [18].
- Figure 3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [18].
- Figure 4. Modèle de circuit électrique équivalent simulant une interface simple métal/électrolyte [31].
- Figure 5. Diagramme de Nyquist d'une interface électrode/électrolyte représentée par le circuit électrique équivalent [31].
- Figure 6. Schéma de l'électrode de travail. (a) Vue de dessous ; (b) vue latérale.
- Figure 7. Image MEB de l'alliage SAC305 avant le test de SIE
- Figure 8. Cellule électrochimique à trois électrodes
- Figure 9. Circuit équivalent pour décrire et interpréter le phénomène de corrosion.
- Figure 10. Mesures de test de SIE de l'état de surface de la brasure SAC305 dans une solution de 3.5wt% de NaCl à 25°C.
- Figure 11. Courbes d'évolution de la valeur de R_p et de C au cours du temps.
- Figure 12. Image MO de la surface de la brasure après le test de SIE dans une solution de 3,5 wt. % NaCl.
- Figure 13. Image MEB-EDX de la zone attaquée de l'échantillon après 6 h du test de SIE
- Figure 14. Exemple de corrosion des cellules par concentration d'oxygène [37]
- Figure 15. Structure d'un circuit imprimé [42].
- Figure 16. Surface corrodée d'un PCB (Conducteur ouvert) [45] [46] [47] [48].
- Figure 17. Attaque de l'alliage de brasure Sn-Pb par le produit de corrosion [28]
- Figure 18. Image MEB : Microstructure de l'alliage SAC [33]
- Figure 19. Influence de la vitesse de refroidissement sur la taille des IMCs d'Ag₃Sn de la barre de brasure SAC305 [54] [55] [56].
- Figure 20. MTTF du SAC 0307 dans une solution de chlorure de sodium de 15 µl [66].
- Figure 21. Images MO des billes avant et après le test au brouillard salin [70].
- Figure 22. Image MEB-EDX montrant la formation du produit de corrosion à la surface de l'alliage (a) Sn-3Ag-0,5Cu (b) Sn-3Ag-3Cu après le test de PP de 0,1M de NaCl [33].
- Figure 23. Image MEB-EDX montrant la formation du produit de corrosion à la surface de l'alliage (a) Sn-3Ag-0.5Cu (b) Sn-3Ag-3Cu après 168h de test de SIE dans 0,1M de NaCl [33].
- Figure 24. Diffractogrammes DRX de l'alliage corrodé SAC305 dans une solution de 3.5wt% de NaCl exposée à une atmosphère de 80% d'humidité relative à 25°C après : (a) 0h et (b) 32h du temps d'exposition [75].
- Figure 25. Spectre Raman identifiant la composition des phases du produit de corrosion de la brasure SAC305 dans une solution de 3,5 %m de NaCl en chaleur humide (25°C, 80 % RH) [75].
- Figure 26. Schéma illustrant le mécanisme de la formation du produit de corrosion.
- Figure 27. (a) Chambre de brouillard salin Ascott CC450iP ; (b) Étuve de séchage Memmert
- Figure 28. Réfractomètre de salinité étalonné
- Figure 29. Les Étapes d'enrobage
- Figure 30. Machine de polissage manuel LaboPol-21
- Figure 31. Machine de polissage automatique LaboForce-100
- Figure 32. Échantillon de boîtier BGA avec la peinture d'argent et de carbone
- Figure 33. Schéma du principe de fonctionnement du diffractomètre de rayon X

Figure 34. Assemblage Pop (a) BGA top; (b) BGA bottom

Figure 35. Exemple de boîtier BGA top non reporté fourni par Amkor

Figure 36. Image du BGA au cours de l'essai de corrosion par brouillard salin

Figure 37. Dessin montrant la première rangée d'une vue en coupe des billes du boîtier BGA

Figure 38. Schéma montrant un exemple de la préparation du boîtier BGA avec des billes polies

Figure 39. Vue en surface de la première rangée du boîtier BGA avec billes polies.

Figure 40. Échantillon globule d'alliage de brasure SAC305

Figure 41. a) plan découpage, b) échantillon vieilli et observé par DRX d'un globule d'alliage SAC305

Figure 42. Image optique en lumière polarisée (a) état initial ; (b) état corrodé des billes de brasure SAC305 du boîtier BGA à 35 °C.

Figure 43. Méthode de calcul du pourcentage de la surface de la partie corrodée d'une bille de brasure dans son état corrodée (P_{sc})

Figure 44. Image MO montrant le début de la corrosion visible des billes des boîtiers BGA à différentes températures et temps d'exposition au brouillard salin.

Figure 45. Image MO de la première rangée des billes (18) de brasure du boîtiers BGA après 96 h dans une chambre de brouillard salin (5% NaCl à 40°C).

Figure 46. Pourcentage des billes corrodées en fonction du temps d'exposition des billes de brasure des boîtier BGA standard.

Figure 47. Courbe de $\ln t_{50}$ en fonction de $1/(T \text{ °C} + 273,15)$ avec des températures comprises entre : a) 25°C à 45°C ; b) 30°C à 45°C

Figure 48. Effets de corrosion sur les IMCs d'Ag₃Sn (a) 0h ; (b) 96h d'essai de brouillard salin (35°C, 5% NaCl) d'une bille d'alliage de brasure SAC305 de deux boîtiers BGA standard.

Figure 49. Image EDX d'une bille du boîtiers BGA après 48 heures au brouillard salin (35°C, 5% NaCl).

Figure 50. Image MO montrant le processus du phénomène optique de la décomposition de la lumière en cercle concentriques des deux billes du même échantillon boîtiers BGA avec billes polies après cinq différents temps d'exposition au cours de l'essai de brouillard (5% NaCl à 45°C)

Figure 51. Image montrant le phénomène optique observé de la bille A15

Figure 52. Schéma illustrant le phénomène optique du processus de l'évolution de la corrosion des boîtiers BGA avec billes polies au cours de l'essai de brouillard salin.

Figure 53. Diffractogramme de DRX obtenus sur différentes zones des BGA avec billes polies soumis à un essai de brouillard salin (5% NaCl à T= 25°C) après 0h et 96h d'exposition.

Figure 54. Diffractogramme de DRX obtenus sur différentes zones des petits échantillons globules d'alliage de brasure SAC305 soumis à un essai de brouillard salin ASTM B117 (5% NaCl à T= 35°C) après 0h, 48h, et 96h.

Figure 55. Carte de circuit imprimé avant et après découpage avec des résistances céramiques.

Figure 56. Image de la partie de la carte ayant subi des mesures électriques ou mécaniques au cours de l'essai au brouillard salin.

Figure 57. Image de deux résistances découpées

Figure 58. Image d'une vue en coupe des joints de brasures des résistances céramiques du véhicule de test (VT).

Figure 59. Image de la machine de cisaillement Microtesteur Dage séries 4000.

Figure 60. Schéma de la position du marteau par rapport au véhicule de test pour l'essai de cisaillement.

Figure 61. Courbe d'évolution de la Résistance électrique des joints de brasures soumis à un essai de brouillard salin ASTM B117 (5% NaCl à T= 35°C) après 0h, 48h, et 96h.

Figure 62. Courbe d'évolution de la Résistance mécanique des joints de brasures en fonction de différents temps d'exposition au brouillard salin

Figure 63. Image MO des joints brasés des résistances céramiques soumis à un essai de brouillard salin ASTM B117 (5% NaCl à T= 35°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition.

Figure 64. Image EDX montrant les éléments constituant le produit de corrosion dans les joints brasés d'alliage de brasure SAC305 des résistances céramiques après 60h à 25°C, 96h à 45°C au brouillard salin.

Figure 65. Exemple de calcul de la surface de la partie corrodée d'un joint après 72h à 25°C d'essai au brouillard salin

Figure 66. Courbe du pourcentage de la surface des joints de brasures corrodés des résistances en fonction du temps d'exposition.

Figure 67. Estimation du temps à la défaillance (td) pour les cinq températures

Figure 68. Courbe de la pente des forces de cisaillement en fonction des pentes de surfaces corrodées

Figure 69. Courbe de Lnt57 en fonction de $1/(T \text{ °C} + 273,15)$.

Liste des tableaux

Tableau 1. Catégories de corrosivité atmosphérique [8]

Tableau 2. Résultats d'essai des données de SIE

Tableau 3. Potentiels d'électrodes des éléments de brasure.

Tableau 4. Tests de corrosion des SAC

Tableau 5. Différentes étapes de polissage pour l'études des méthodes d'analyse

Tableau 6. Paramètres et boîtier BGA standard utilisés au cours de l'essai de brouillard salin

Tableau 7. Paramètres et nombre de boîtier BGA avec billes polies utilisés.

Tableau 8. Paramètres et nombre d'échantillons globules utilisés

Tableau 9. Produits de corrosion formés en lien avec le phénomène optique [106] – [109]

Tableau 10. Série galvanique d'après LaQue (1975), dans laquelle on a ajouté l'or d'après Fontana (1986) et le chrome d'après le département de la Défense des É.-U. (2016) [110]

Tableau 11. Paramètres et échantillons des deux résistances utilisées au cours de l'essai de brouillard salin

Tableau 12. Paramètres du test de cisaillement

Tableau 13. Valeurs des forces de cisaillement au cours de l'essai de brouillard salin à 35°C

Tableau 14. Exemple de calcul du % de la partie corrodée des 4 joints observés au cours de l'essai de brouillard salin (5% NaCl, T=25°C) à 72h d'exposition

Tableau 15. Valeurs des temps de défaillance (td) et du pourcentage de la surface des joints brasés corrodés estimés pour chaque condition de température

Liste des acronymes

| Acronyme | Définition |
|-----------------|---|
| AASS | Acetic Acid Salt Spray |
| BEA | Bureau d'Enquêtes et d'Analyses pour la sécurité de l'aviation civile |
| BGA | Ball Grid Array, matrice de billes de brasure |
| BS | Brouillard Salin |
| BSE | Back-Scattered Electron |
| CAO | Conception Assistée par Ordinateur |
| CASS | Cupro-Acetic Salt Spray |
| CCE | Circuit Électrique Équivalent |
| DRX | Diffraction de Rayon X |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy |
| EF | Éléments Finis |
| ENIG | Electroless Nickel / Immersion Gold |
| F.A. | Facteur d'Accélération |
| FR4 | Flame Résistant 4, laminés époxy à renfort de verre |
| GENOME | GEstioN OptiMisée de l'Energie |
| ICDD | International Center for Diffraction Data |
| IMC | Inter Metallic Compound |
| IMS | Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système |
| MEB | Microscopie Électronique à Balayage |
| MO | Microscopie Optique |
| MSL | Moisture Sensitivity Level |
| MTTF | Mean Time To Failure |
| NaCl | Chlorure de Sodium |
| PCB | Printed Circuit Board |
| PP | Polarisation Potentiodynamique |
| SAC | Alliage de brasure à base d'Étain (Sn), d'Argent (Ag) et de Cuivre (Cu) |
| SAC305 | Alliage Sn – 3, 0Ag – 0, 5Cu (en pourcentage massique : 96,5% d'étain, 3% d'argent et 0,5% de cuivre) |
| SIC | Carbure de Silicium |
| SIE | Spectroscopie d'Impédance Electrochimique |
| TTF | Time to Failure |
| VT | Véhicules de Tests |
| WDT | Water drop test |

Introduction Générale

Les systèmes comme les navires, la construction d'aéronefs et d'engins spatiaux, le transport ferroviaire, la production de pétrole ou l'équipement médical sont susceptibles d'inclure de plus en plus des composants électroniques innovants. Ainsi, ces composants devraient pouvoir fonctionner correctement dans des environnements sévères en matière de température, d'humidité, de salinité, de vibrations, de radiations, et être aussi plus durable, jusqu'à 10 ans de durée de vie. Lors de leur vie opérationnelle, ces équipements électroniques sont soumis à des contraintes de nature variée [1]. Ces contraintes peuvent être dues à un problème venant du composant lui-même ou venant de son environnement. En plus des exigences liées à leurs exploitations habituelles (fiabilité, robustesse, facilité d'utilisation, retour sur investissement), les composants électroniques doivent supporter ces contraintes environnementales. Par conséquent, des modèles, multi-physiques incluant l'influence de toutes ces sources de contraintes considérées devraient être développés pour prédire la fiabilité des systèmes électroniques dès les premières étapes du flux de conception et soutenir la définition de nouvelles règles de conception, pour la fabrication efficace de systèmes fiables.

En outre, la principale cause de défaillance des composants électroniques après de longues périodes d'inactivité est l'humidité. Les composants électroniques sont sensibles à l'humidité. Lorsqu'ils sont exposés à l'humidité et dans un environnement salin, les composants électroniques développent une corrosion sur les points de connexion qui peut dans certains cas entraîner des courts-circuit. Une étude attribue d'ailleurs qu'une grande partie (~20 %) des défaillances électroniques pourrait provenir du mécanisme de corrosion et ce phénomène devient de plus en plus critique pour la fiabilité (US Air Force Avionics Integrity Program)[2].

Durant les dernières années, la corrosion des équipements électroniques a été une question importante. Par exemple dans un environnement salin, les risques de défaillance les plus importants et fréquents sont dus aux phénomènes de corrosion électrochimique. Cet environnement salin devient critique pour la fiabilité des assemblages micro-électroniques. L'eau salée que l'on trouve sur les routes d'hiver et près de la mer peut causer de la corrosion galvanique sur les pièces automobiles, les aéronefs et les hélicoptères de surveillance maritime. Un exemple de défaut a été observé par le BEA (Bureau d'Enquêtes et d'Analyses pour la Sécurité de l'Aviation civile en France) dans les hélicoptères de surveillance maritime.

Il a été constaté que la principale cause de cette corrosion provient de la dégradation des métaux en particulier des alliages de brasure avant même la fatigue et l'usure des équipements électroniques [3]. La famille des alliages de brasure de type Sn-Ag-Cu (étain-argent-cuivre) dits « SAC » sont actuellement les plus utilisés parmi les alliages sans plomb (Pb) dans le domaine d'équipements électroniques. Les alliages de brasure SAC, tout comme les composants électroniques au cours de leur cycle de vie sont soumis à des contraintes de nature variée (chocs, vibrations, humidité, eau salée, etc.). S'il est courant d'étudier chacune des contraintes individuellement, il existe peu d'études sur des contraintes simultanées ou continues. Une étude préliminaire par simulation numérique nous a montré notamment la réduction probable de durée de vie de joints brasés corrodés lors des tests d'électromigration [4]. D'autre part, des études expérimentales, peu nombreuses, semblent montrer que la durée de vie sous contrainte thermomécanique est également réduite [5].

Les effets de la corrosion sur les métaux et les assemblages industriels ont été largement étudiés et documentés. Cependant, une grande majorité des études porte sur des systèmes entiers ou sur des sous-systèmes ; ils descendent rarement au niveau du composant ou du matériau. Les tests d'humidité et de corrosion dans le domaine de microélectronique ont également été étudiés et modélisés. Cependant, les normes de qualification incluent les niveaux de sensibilité à l'humidité (MSL) visant à éviter les fissures et le délaminage pendant les étapes d'assemblages. Les modèles présentés ne prennent pas en compte des contaminants possibles et les brasures ne sont même pas mentionnées. D'autres normes d'essai en atmosphère saline sont prévues afin de déterminer la résistance à la corrosion des dispositifs à l'état solide, mais les facteurs d'accélération et les mécanismes physiques sont inconnus. L'étude de la fiabilité à la corrosion saline dans les assemblages micro et nanoélectroniques est donc une tâche complexe.

Lors d'une étude [6], des essais de traction ont été réalisés sur des échantillons de brasure SAC305 commerciale vieillis ou non dans une solution saline de NaCl 0,9 wt. % à température ambiante. Les résultats montrent que le temps de rupture et la contrainte critique sont plus faibles pour les échantillons vieillis. Ainsi, la fiabilité des alliages de brasure sans plomb doit être évaluée en tenant compte des effets combinés de l'environnement et de la force appliquée [6]. Approfondir notre compréhension sur l'étude de la fiabilité à la corrosion saline dans ses assemblages est une nécessité afin de pouvoir en comprendre les mécanismes physiques et de développer des modèles qui donnent des estimations précises.

Dans ce travail de recherche, j'ai étudié l'impact de la corrosion saline des alliages de brasure SAC305 en milieu salin. Le travail de cette thèse a pour but de contribuer à la compréhension de l'effet de la température sur la corrosion du SAC en atmosphère salin. Les comportements de la brasure et du joint brasé à la corrosion sous effet du vieillissement par brouillard salin seront étudiés.

Dans le premier chapitre de cette thèse, un état de l'art portant sur la description d'un milieu corrosif (environnement salin) et des tests de corrosions (électrochimiques et brouillard salin) sera présenté. Les études de la corrosion dans les assemblages micro nanoélectronique à savoir les circuits imprimés, les grilles d'interconnexion, les polymères, les alliages de brasure et les alliages des joints de brasure SAC qui ont tendance à se corroder dans un environnement salin présenté dans ce chapitre nous permettent de montrer les points à étudier.

Le deuxième chapitre de cette thèse s'intéresse à l'étude à la corrosion saline de la brasure SAC305. La dynamique de la corrosion de la brasure SAC305 au brouillard salin sera investiguée et la nature exacte du produit de corrosion sera déterminée. Trois matériaux de brasure sous trois formes différentes seront considérés. Deux d'entre eux sont des billes des boîtiers BGA, observées soit en coupe (boîtier BGA standard) soit par polissage parallèle au boîtier (boîtiers BGA avec billes polies). Le troisième est sous forme de globule. Les composants seront soumis à des essais de

vieillessement de brouillard salin. Dans ce chapitre, on analyse les micro-sections des billes de brasure des boîtiers BGA afin d'évaluer leurs comportements à la corrosion. On présente une technique expérimentale développée afin de pouvoir estimer l'énergie d'activation et décrire les mécanismes physiques dus au phénomène de corrosion. On analyse aussi les micro-sections des globules dans le but de déterminer la nature exacte du produit de corrosion au cours de l'essai de brouillard salin.

Le troisième chapitre de cette thèse s'intéresse aux assemblages. Il sera dédié à l'étude de fiabilité à la corrosion saline des joints brasés SAC305 d'assemblage de résistance. Les joints brasés d'un véhicule de test de résistance assemblée sur PCB avec le SAC305 sur un substrat FR4 à haute température de transition vitreuse et de finition ENIG sont considérés. Trois objectifs ont été visés dans ce chapitre. Le premier est une étude de l'influence de la corrosion saline sur la tenue mécanique et électrique. Ainsi, des tests mécaniques de cisaillement sont réalisés avant, durant et après les vieillissements. L'objectif est d'établir un lien entre l'évolution de la force de cisaillement des joints brasés et les différents temps d'exposition par variation de la température. Le second est une étude d'analyse statistique de l'évolution du produit de corrosion grâce aux observations microscopiques de la section droite des joints brasés. Dans les deux études, nous présentons une technique expérimentale développée afin de pouvoir interpréter les résultats. Enfin, les résultats des essais mécaniques sont mis en lien avec ceux de la section droite des joints brasés. L'objectif, c'est d'estimer le critère de défaillance de la surface corrodée des joints brasés. La cinétique des mécanismes de défaillance par corrosion est étudiée afin de prévoir la durée de vie des joints brasés (assemblages).

Chapitre I : Environnement salin, tests électrochimiques de corrosion accélérée et état de l'art sur la corrosion dans les assemblages électroniques

1. Introduction

Dans ce chapitre, les généralités associées à la description d'un environnement marin et des tests de corrosion accélérée (tests de polarisation potentiodynamique, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de brouillard salin) seront introduites. Les travaux de recherche portant sur l'étude de la corrosion saline dans les assemblages micros et nanoélectroniques des alliages Sn-Pb et du SAC en particulier sur l'étude de la corrosion des circuits imprimés, des polymères, des alliages de brasures et des joints d'alliages de brasure SAC seront présentés [7]. Ce chapitre sera l'occasion de montrer les manquements dans la littérature et d'identifier les pistes à explorer.

2. Milieu environnement salin

Différents facteurs peuvent être à l'origine de la corrosion, mais dans la plupart des cas il s'agit d'un processus électrochimique dû à la présence simultanée d'un système dans un milieu oxydant jouant le rôle d'électrolyte. De ce fait, l'impact environnemental peut causer des défaillances au sein des assemblages électroniques et leurs degrés varient en fonction de l'agressivité du milieu environnemental. Le milieu marin (eau de mer) est considéré comme un milieu agressif de degré C5-M (**Tableau 1**) et favorable au phénomène de corrosion en raison de la présence d'oxygène dissous et des sels minéraux [8].

Il est constitué de 96,5 %m (pourcentage massique) d'eau pure et 3,5 %m d'autres substances comme les sels, les gaz dissous, les substances organiques... [9]. Comme l'indique la **Figure 1**, le chlorure de sodium (NaCl) constitué de 30,77 %m d'ion Na^+ et 55,28 %m d'ion Cl^- , est le sel dominant dans un milieu marin [9-10].

Tableau 1. Catégories de corrosivité atmosphérique [8]

| Catégorie | Degré de corrosivité |
|-----------|-------------------------|
| C1 | Très faible |
| C2 | Faible |
| C3 | Moyenne |
| C4 | Élevée |
| C5-I | Très élevée (industrie) |
| C5-M | Très élevée (Marine) |

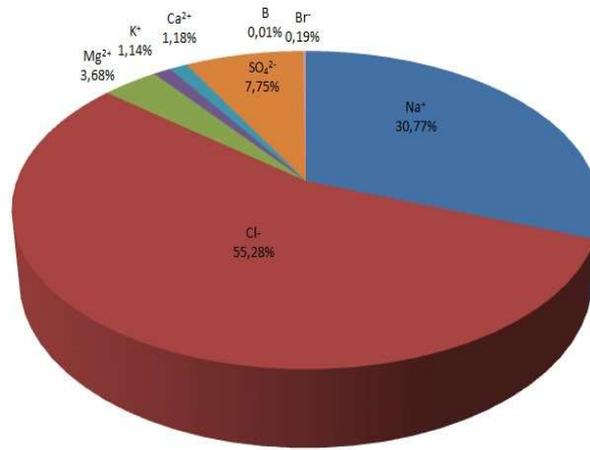


Figure 1. Composition chimique des sels de mer (% massique) pour un litre d'eau marine [9].

Le brouillard salin est un type d'aérosol dominant au-dessus des océans. C'est un ensemble de particules en suspension dans l'air, qui se présentent avec une extraordinaire variété de taille (de quelques nanomètres à des dizaines de micromètres), de formes (solides, cristaux, fractals, liquides) et de composition (poussières minérales, sulfates, nitrates, particules carbonées issues de la combustion, bactéries, pollen, etc.), jouant un rôle très important dans la pollution atmosphérique et dans les processus impliquant les changements climatiques [11]. C'est surtout à ce premier aspect (pollution atmosphérique) que nous allons nous attacher dans cette étude. Les particules salines présentes dans les atmosphères marines accélèrent les processus de corrosion des métaux [12]. Une étude de ce type d'environnement est nécessaire pour comprendre les facteurs qui peuvent intervenir dans la corrosion des assemblages électroniques.

2.1. Propriétés

Il existe plusieurs propriétés physiques d'un milieu marin. Nous allons essayer de décrire quelques-unes importantes d'entre elles : la salinité avec une concentration en sel (NaCl) élevée, la température, la pression et la conductivité électrique. Dans le domaine de la physico-chimie classique, on se réfère généralement à une température de 25°C, à une pression normale de 101325 Pa (ou de 100 kPa si l'on parle de pression standard) et à une haute conductivité électrique qui augmente en fonction de l'augmentation de la concentration des ions chlorures dans l'eau de mer et du pouvoir tampon (pH stable). Il faut noter que le pH de l'eau de mer, relativement élevé et constant est en général compris entre 7,5 et 8,5. Il varie en fonction de la concentration en oxygène dissous. La tension superficielle de l'eau de mer d'environ 73,15 mN/m à température ambiante, est l'une des tensions superficielles les plus élevées pour les liquides. Par ailleurs, le taux d'humidité relative (HR) à partir duquel le phénomène de condensation nécessaire à la formation d'un film mince dans l'électrolyte (atmosphère marin) se produit est fort et la vitesse de dépôt de chlorures peuvent être supérieur à 1500 mg.m⁻². J⁻¹ [10] [13]. Certains de ces facteurs dépendent également des variables physiques, chimiques et biologiques, telles que la salinité, la température, d'autres espèces chimiques, etc.

2.2. Paramètres de l'eau de mer

Les paramètres d'un milieu marin qui peuvent influencer le degré de dégradation du système sont la salinité et la température. La salinité est définie comme étant la quantité totale des résidus solides (en grammes) contenu dans 1 kg d'eau de mer. Elle est approximativement égale au poids, en grammes, des sels dissous (concentration de sels en parties par millier ‰) par litre d'eau de mer [14]. La température varie entre -2°C et 28°C et décroît généralement de la surface jusqu'au fond. La température de 28°C correspond à celle de la zone de surface de 50 à 200 m de profondeur et celle de -2°C à la zone thermocline de 200 à 1000 m de profondeur [14-15]. En effet, dans un environnement salin, les paramètres comme la teneur en oxygène dissous, la salinité, la température de l'eau, le pH, ainsi que la zone de l'environnement dans laquelle le métal est exposé favorisent la corrosion et peuvent être répartis dans les domaines chimiques, physiques ou biologiques [16-17]. Il a été rapporté que l'oxygène dissous (agent oxydant) constitue un facteur important qui favorise le processus de corrosion. Sa concentration varie en fonction de la profondeur depuis sa teneur naturelle dans l'atmosphère jusqu'à une concentration quasiment nulle dans les zones sédimentaires, ce qui accélère localement la corrosion du métal.

3. Les tests de corrosion accélérée

Les dommages occasionnés par la corrosion aux structures métalliques sont la cause d'importants et récurrents dommages occasionnant de grandes pertes économiques. D'une certaine façon, c'est la raison d'être de l'industrie des revêtements. C'est aussi pourquoi la performance des métaux et des revêtements doit être évaluée de façon accélérée afin d'assurer leur efficacité. Un test de corrosion accélérée est généralement défini comme étant une méthode qui évalue la performance de résistance à la corrosion et dont les résultats sont obtenus après une période de temps plus courte qu'avec une exposition naturelle. Les tests de corrosion accélérée sont essentiels pour le développement et la qualification de nouveaux matériaux. Le principe de ces essais est de rendre plus sévères les conditions d'essais, c'est-à-dire en testant les unités à des niveaux de sollicitation plus élevés (température élevée, concentration élevée, humidité élevée, contrainte mécanique élevée, etc.) qu'en conditions nominales. Cependant, il faut s'assurer que le mécanisme qui pilote la corrosion en condition accélérée est bien le même que celui en condition nominale.

Il existe plusieurs types d'essais de corrosion accélérée, dépendant de la nature de l'attaque corrosive et des métaux à l'étude. Dans ce qui suit, l'accent sera mis sur les essais applicables aux brasures à savoir les méthodes tests électrochimiques et les essais de brouillard salin. Les essais électrochimiques fournissent de manière rapide des informations sur la résistance à la corrosion du métal. Une vitesse de corrosion uniforme peut également être estimée. Ils sont aussi utilisés pour estimer le risque de corrosion uniforme ou localisée. Afin d'avoir une idée rapide de la résistance à la corrosion et de comparer différents matériaux ou revêtements en termes de résistance à la corrosion, un certain nombre de tests standard ont été développés. Le test le plus couramment utilisé est le test de pulvérisation de sel (ASTM B 117). Au cours d'un test de pulvérisation de sel, les pièces sont constamment chargées dans un environnement saturé à la vapeur de 5 wt. % de NaCl à 35°C.

Les méthodes de ces essais seront discutées selon leur utilité dans l'étude de la corrosion généralisée ou uniforme et de la corrosion localisée en particulier de la corrosion galvanique. La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration. La corrosion localisée n'est pas uniformément répartie sur une surface, mais se concentre sur une petite surface. Il s'agit souvent de la forme la plus grave de corrosion car elle entraîne des dégradations sous la forme de pénétrations profondes. Il existe plusieurs formes de corrosion localisée (corrosion galvanique, corrosion par piqûres, intergranulaire, caverneuse, etc.). Dans notre étude, l'accent sera mis en particulier sur l'étude de la corrosion galvanique, car cette forme de corrosion est la plus observée pour les brasures. Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode est de petite taille, plus la vitesse de dissolution est élevée. La structure de cette section est inspirée du chapitre 7 du livre « Corrosion Tests and Standards Manuel » [18].

3.1. Tests électrochimiques

3.1.1. La méthode de polarisation potentiodynamique pour l'étude de la corrosion généralisée (méthode de Tafel)

L'une des méthodes pour examiner le comportement de la corrosion d'un métal est de déterminer la relation entre le potentiel (E) et le courant appliqué (i_{app}) en conduisant une expérience de polarisation qui permet de tracer la courbe de polarisation. Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et celle de référence, une variation de potentiel $E(t)$ linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les courbes $i = f(E)$ obtenus sont appelées courbes intensité-potentiel ou courbes de polarisation globale ou courbes potentiodynamiques (**Figure 2**).

La relation $E-i_{app}$ est expérimentalement observée entre le courant appliqué et le potentiel. La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés. Elles permettent de déterminer l'intensité de corrosion par différentes méthodes.

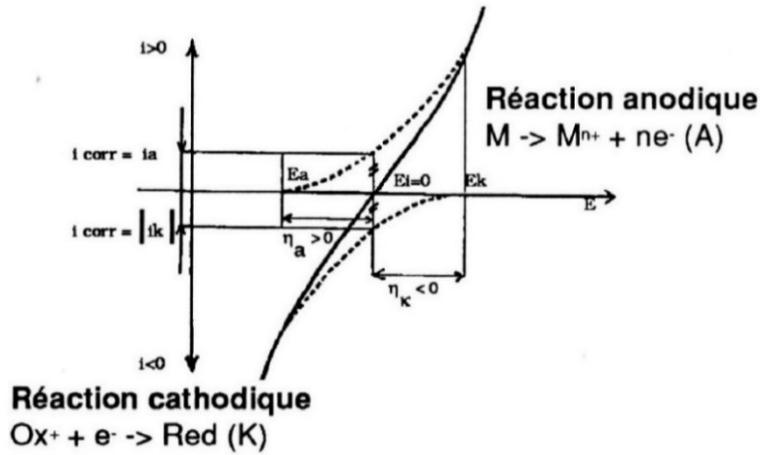


Figure 2. Courbe de polarisation [18].

La méthode de Butler-Volmer, le courant i_{app} est donné par la relation dite de Butler-Volmer (**Eq. 1**). Cette équation s'applique aux procédés de corrosion contrôlée par le transfert de charge à la surface de l'électrode. Elle, représente la base pour des techniques électrochimiques de polarisation où i_{corr} est la valeur de la densité de courant ($A \cdot cm^{-2}$) au point de corrosion, E_{corr} le potentiel de corrosion (V), R la constante des gaz parfait ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T la température (K) et F la constante de Faraday (96450 C). Le paramètre η (V), appelé surtension d'électrode est défini comme la différence entre le potentiel de cette électrode (E) à la densité de courant i et le potentiel thermodynamique (dans le cas où potentiel d'équilibre et potentiel standard sont égaux) du couple redox intervenant dans la réaction se déroulant seule à l'interface d'une électrode. Le paramètre α ($0 < \alpha < 1$) est adimensionnel et est appelé coefficient de symétrie de transfert de charge. Il représente dans la théorie des complexes activés (non explicitée ici) la distance entre l'espèce intermédiaire et le produit final. Pour de grandes valeurs de α ($> 0,5$) l'activation de l'électrode est estimée facile, car l'espèce intermédiaire n'est pas trop différente du produit final.

$$i_{app} = i_a + i_k = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha\eta F}{RT}(E - E_{corr})\right) - i_{corr} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}(E - E_{corr})\right) \quad \text{Eq. 1}$$

La densité de courant i_{app} est la somme de la densité de courant partiel anodique i_a et de la densité de courant partiel cathodique i_k . Par convention, la densité de courant anodique est positive ($i_a > 0$), et la densité de courant cathodique négative ($i_k < 0$). On peut introduire dans l'équation (**Eq. 1**) la surtension $\eta = E - E_{corr}$ et les coefficients de Tafel anodique β_a et cathodique β_k définis dans l'équation (**Eq. 2**)

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha\eta F} \quad \text{et} \quad \beta_k = \frac{RT}{(1-\alpha)\eta F} \quad \text{Eq. 2}$$

Ceci donne :

$$i_{app} = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_k}\right) \quad \text{Eq. 3}$$

L'équation (**Eq. 3**) est la forme la plus courante de l'équation de Butler –Volmer. Elle s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par un transfert de charge. Une représentation logarithmique de la densité de courant des droites de Tafel permet la détermination expérimentale des paramètres cinétiques i_{corr} , β_a et β_c , car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i_{app} et la surtension η .

Le domaine de Tafel anodique correspond à $\eta/\beta_a \gg 1$. L'équation (**Eq. 3**) devient l'équation (**Eq. 4**)

$$i_{app} = i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

Le passage au logarithme décimal donne l'équation (**Eq. 5**)

$$\log(i_{app}) = \log(i_{corr}) + \frac{\eta_a}{2,303\beta_a} \quad \text{Eq. 5}$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique, $\eta/\beta_k < 1$, où l'équation (**Eq. 3**) devient :

$$i_{app} = i_k = -i_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_k}\right) \quad \text{Eq. 6}$$

$$\log(i_{app}) = \log(i_{corr}) - \frac{\eta_k}{2,303\beta_k} \quad \text{Eq. 7}$$

Où η_a et η_k sont les surtensions anodiques et cathodiques, respectivement [18-19]. Les équations de Tafel (**Eq. 5**) et (**Eq. 7**) décrivent les limites de l'équation de Butler –Volmer, car il est impossible de calculer l'intensité i_{corr} à cause de la différence des constantes pour le processus anodique et pour le processus cathodique. Des techniques reposant sur des raffinements méthodologiques, mais ne remettant qu'exceptionnellement en cause l'aptitude de la loi de Tafel à décrire correctement la cinétique des réactions de corrosion ont été proposées.

La première méthode de Stern, il s'agit d'une technique d'extrapolation de la région de Tafel dont le principe est présenté sur la **Figure 3**. Dans les cas où les équations (**Eq. 5**) et (**Eq. 7**) sont valides, la surtension η peut être tracée en fonction du $\log(i_{app})$ sur un intervalle suffisamment large pour obtenir une relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [18-19]. On peut déterminer la valeur de l'intensité de courant de corrosion (i_{corr}) en extrapolant la droite de Tafel cathodique ou anodique ou les deux, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}). Ensuite L'extrapolation doit être basée sur un mécanisme réactionnel qui reste valable près du potentiel de

corrosion. La compilation des données de la littérature montre qu'il est exceptionnel de trouver et souvent arbitraire de choisir des portions linéaires sur les courbes ($\log i, E$) et que l'approximation d' i_{corr} est assez médiocre [20]. L'extrapolation de la région de Tafel, tout comme d'autres techniques de polarisation, peut être compliquée par plusieurs facteurs comme la contribution de la chute de la résistance ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel, la position de l'électrode de référence ainsi que l'amplitude du courant appliqué, la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation [21-22]. Cette limitation dans le cas où le taux d'inhibition de la surface décroît rapidement avec la surtension anodique et où une chute ohmique appréciable se manifeste à surtension élevée est bien observée dans l'étude des inhibiteurs de corrosion ou la méthode de Tafel est particulièrement bien adaptée [20]. L'idée qui préside à la seconde méthode de Stern est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'exploitant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat d' E_{corr} .

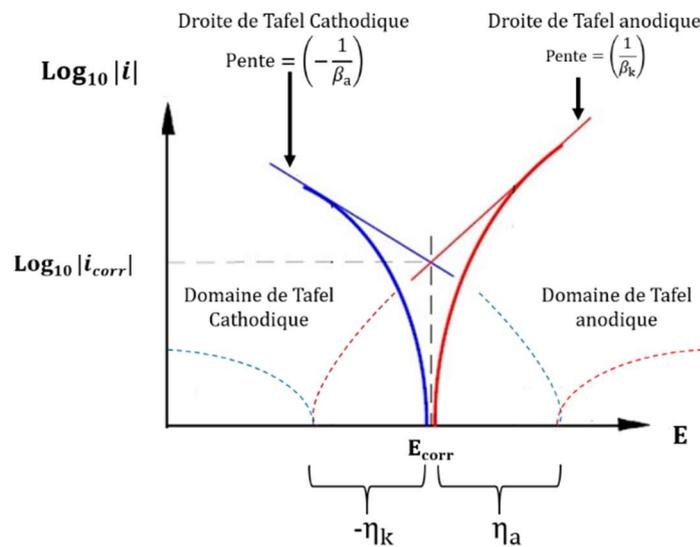


Figure 3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [18].

La seconde méthode de Stern, ou la méthode de résistance de polarisation R_p , elle est également connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation. Elle présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal, dans la région où cette courbe est linéaire ($\eta/\beta = 0$). Ainsi, en dérivant l'équation (**Eq. 3**) qui relie la densité de courant i_{app} (η) en fonction de la surtension η , on obtient la relation simplifiée par Stern and Geary de la forme suivante :

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta i_{app}} = R_p = \beta_a \frac{\beta_k}{2,3 i_{corr}} (\beta_a + \beta_k) \quad \text{Eq. 8}$$

β_a et β_k étant les pentes des droites de Tafel peuvent être mesurés à partir des données expérimentales. La pente de $\Delta\eta/\Delta i_{app}$ de la portion linéaire de la courbe de polarisation peut être

déterminée expérimentalement. Elle a la dimension d'une résistance d'où le nom de la méthode. Ainsi, le courant de corrosion inversement proportionnelle à la résistance de polarisation R_p est déterminé à partir de la relation de Stern and Geary selon l'expression [19] [23–25] :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3R_p} (\beta_a + \beta_k) \quad \text{Eq. 9}$$

La valeur de R_p , résistance de polarisation donne une indication de la vitesse de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation R_p est élevée, plus l'intensité du courant ou/vitesse de corrosion est faible. L'aire de la surface de l'électrode de travail doit être connue et la connaissance de R_p , β_a et β_k permet de déterminer directement le courant de corrosion à chaque instant en utilisant l'équation (**Eq. 8**) [26].

La méthode de polarisation (méthode de Tafel) pour l'étude de la corrosion uniforme, est l'une des méthodes de mesure les plus utilisées pour évaluer la résistance à la corrosion, dans les structures métalliques. Le métal est habituellement immergé dans la solution saline (eau de mer) et la méthode « Mesure de potentiel libre » permet d'observer la stabilisation du potentiel du métal dans la solution. Cette méthode grâce à la technique de l'électrode vibrante à balayage a été utilisée pour étudier la formation et la croissance des produits de corrosion formés sur un acier faiblement allié, immergé en eau de mer naturelle [27]. Elle permet également de comparer directement deux métaux grâce à la vitesse de corrosion (taux de corrosion). Un métal a faible R_p se corrode plus facilement qu'un métal avec un R_p élevé.

Dans les essais applicables aux brasures (Sn-Pb et SAC), cette méthode, en général est utilisée pour les études d'évaluation de la résistance à la corrosion de l'alliage de brasure classique (Sn-Pb) [28]. L'essai de polarisation potentiodynamique (PP) permet de déterminer la vitesse de corrosion et d'étudier la cinétique et le mécanisme des processus de corrosion. L'alliage est habituellement balayé dans une large plage avec une vitesse de balayage en potentiel fixe suffisamment lente pour obtenir une courbe de polarisation en régime permanent [27]. Cette courbe est la résultante des deux courbes individuelles de polarisation et composée de deux branches qui désignent le domaine anodique et le domaine cathodique du système. Dans la région cathodique des courbes de polarisation, habituellement, la réduction de l'oxygène dissous s'effectue selon l'équation :



Dans la région anodique des courbes de polarisation, on peut distinguer plusieurs phénomènes à savoir la formation d'un film passif, une marge de transpassivation et la dissolution du métal avec des

réactions anodiques possibles. Par exemple, la dissolution d'un métal M de Valence (n) s'effectue selon l'équation :



Dans la littérature, de nombreuses difficultés liées aux méthodes de mesure de résistance de polarisation ont été largement étudiées et discutées. Les trois les plus communes se résument à l'oxydation ou la réduction d'autres espèces électro-actives, à la variation du potentiel à circuit ouvert ou du potentiel de corrosion lors des mesures, et finalement à l'utilisation d'une large surtension invalidant l'hypothèse d'une relation linéaire entre i_{app} et E est requise par les équations (Eq. 8) et (Eq. 9). La correction des données de polarisation à cause de la contribution de la résistance de solution (R_s) et une addition de courant capacitif C (dE/dt) dans l'équation (Eq. 1) se produisant avec l'augmentation de la vitesse de balayage, représentent des problèmes fréquemment rencontrés. Le courant de corrosion est par conséquent sous-estimé [25] [29], par l'augmentation du potentiel par une composante du potentiel ohmique et une surestimation de la valeur apparente de la résistance de polarisation par une valeur équivalente de la résistance de solution R_s . Ainsi, bien que les techniques d'extrapolation de Tafel et des méthodes de résistance de polarisation (R_p) soient relativement simples et rapides, leur application est entravée par des erreurs systématiques causées par des approches arbitraires ainsi que diverses simplifications [30].

La plupart des études ont appliqué cette méthode de polarisation combinée avec la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier et évaluer le comportement à la corrosion dans les alliages de brasure en particulier les alliages de brasure SAC, en raison du phénomène de la corrosion localisée galvanique une forme de corrosion localisée que présentaient ces alliages de brasure SAC.

3.1.2. La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) pour l'étude de la corrosion généralisée/ localisée

La méthode d'impédance AC considère que les surfaces d'électrode se comportent généralement comme un réseau d'éléments résistifs et capacitifs, à partir desquels une impédance électrique peut être mesurée et analysée. L'application de cette méthode peut donner des informations utiles à propos de l'état de la surface de l'échantillon, permettant de déduire sa résistance à la corrosion [31]. Une perturbation de petite amplitude du potentiel sinusoïdal est appliquée au niveau de l'électrode de travail à un certain nombre de fréquences (ω). À chacune de ces fréquences, l'onde du courant résultant va être en décalage de phase (φ) avec le signal du potentiel appliqué et son amplitude sera inversement proportionnelle à l'impédance de l'interface. L'impédance électrochimique $Z(\omega)$, est le

facteur de proportionnalité dépendant de la fréquence qui agit comme une fonction de transfert en établissant une relation entre le signal du potentiel d'excitation et la réponse de courant du système :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \quad \text{Eq. 12}$$

Où $Z(\omega)$ l'impédance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), $E(\omega)$ et $I(\omega)$ le potentiel et le courant à travers le circuit en fonction du temps en seconde tel que :

$$E(t) = E_c + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 13}$$

et

$$I(t) = I_c + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 14}$$

$Z(\omega)$ est un vecteur complexe avec des composants réel et imaginaire dont les valeurs dépendent de la fréquence. Le diagramme de Nyquist est un graphe utilisé en électronique et en automatique pour évaluer la stabilité d'un système en boucle fermée. Il permet de visualiser finement une fonction de transfert, et d'étudier la stabilité des fonctions de transfert complexes. Il est généralement caractérisé par un demi-cercle ou une boucle capacitive de haute à basse fréquence est la représentation, dans le plan complexe, de l'image de fonction transfert, $Z(j\omega)$, quand la pulsation ω varie. Il s'agit donc d'une courbe paramétrique. Le diamètre du demi-cercle indique l'amplitude de la résistance de polarisation (R_p). $Z(\omega)$ est une caractéristique fondamentale du système électrochimique. Sa connaissance pour un système de corrosion permet de l'assimiler à un circuit électrique approprié. La **Figure 4**, montre un exemple du cas simple d'un modèle de circuit électrique équivalent à un métal activement corrosif et la **Figure 5** son tracé Nyquist correspondant.

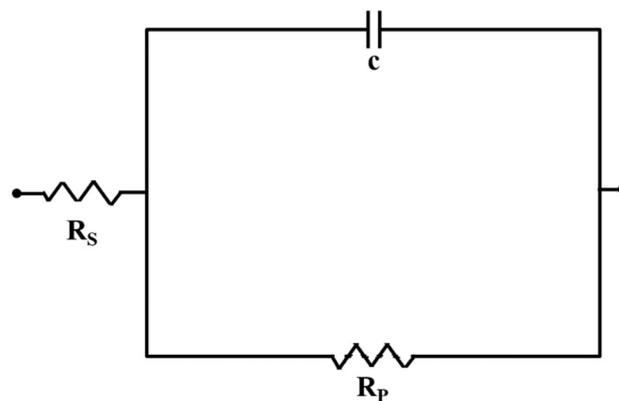


Figure 4. Modèle de circuit électrique équivalent simulant une interface simple métal/électrolyte [31].

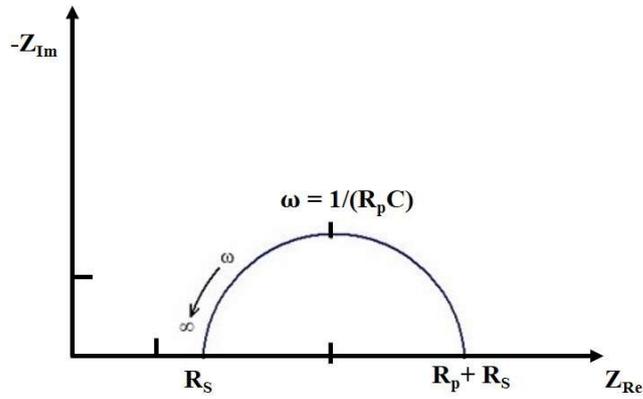


Figure 5. Diagramme de Nyquist d'une interface électrode/électrolyte représentée par le circuit électrique équivalent [31].

Pour ce système, l'impédance $Z(\omega)$ est représentée par l'équation :

$$Z(\omega) = R_s + R_p / (1 + \omega^2 R_p^2 C^2) - j\omega C R_p^2 / (1 + \omega^2 R_p^2 C^2) \quad \text{Eq. 15}$$

Où ω est la pulsation du signal appliqué en rad/s, R_s la résistance de la solution en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et C la capacité interfaciale en F/cm^2 . Une autre représentation de la mesure de SIE est l'amplitude et l'angle de phase représenté par le tracé de Bode [18] [32]. Les deux valeurs sont utilisées pour évaluer la résistance à la corrosion. La plus grande valeur de l'amplitude de l'impédance ($|Z|$) et de l'angle de phase maximal indique une meilleure résistance à la corrosion. Notre système représenté à la **Figure 5**, montre qu'à de basses fréquences :

$$Z_{\omega \rightarrow 0}(\omega) = R_s + R_p \quad \text{Eq. 16}$$

Alors que pour des fréquences élevées :

$$Z_{\omega \rightarrow \infty}(\omega) = R_s \quad \text{Eq. 17}$$

Ainsi R_p peut être déterminée en milieu de haute résistivité, car elle peut être séparée de R_s en effectuant la différence entre $Z(\omega)$ obtenues à basses et hautes fréquences ω :

$$(R_p = Z_{\omega \rightarrow 0}(\omega) - Z_{\omega \rightarrow \infty}(\omega)) \quad \text{Eq. 18}$$

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est l'une des méthodes de mesure les plus utilisées pour évaluer la résistance à la corrosion dans les alliages de brasures (Sn-Pb et SAC) ; l'analyse des données d'impédance est généralement faite à l'aide de circuits électriques équivalents.

Les éléments des schémas équivalents les plus utilisés sont les capacités et les résistances. Ils permettent pour les systèmes simples où la courbe de Nyquist et de Bode correspond à un demi-cercle permettent de déterminer la résistance de polarisation (R_p) et d'étudier la cinétique et le mécanisme des processus de corrosion. La résistance de polarisation permet d'analyser le pouvoir protecteur des revêtements, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différents. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être différencié du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Comme la méthode de test de polarisation potentiodynamique, de nombreuses difficultés liées à la méthode de test de mesure de la spectroscopie d'impédance ont été largement étudiées et discutées dans la littérature. La mesure de SIE, n'est pas à l'abri d'artefacts, par exemple pour un milieu très peu conducteur. L'inconvénient principal de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système.

3.1.3. Application de la méthode de SIE pour évaluer le comportement à la corrosion de la crème de brasure SAC305.

Une étude expérimentale d'application de la méthode de SIE sur la crème SAC305 refusionnée dans un four selon les conditions standard a été réalisée au début de ma thèse. Le but de cette étude est de confirmer les résultats de recherche bibliographique d'évaluation sur le comportement à la corrosion de l'alliage SAC305.

Une partie de ce travail a été menée dans le groupe GT3 : mécanique, corrosion, hydrogène de l'équipe de recherche Dumas - durabilité des Matériaux et des assemblages du laboratoire de L'Institut de mécanique et d'ingénierie (I2M) de l'université de Bordeaux. Ce projet a été coordonné par Prof. Olivier Devos et s'est déroulé de février 2020 à juin 2020.

Malgré les difficultés de la crise sanitaire liées au contexte Covid-19, le confinement, couvre feux, et conditions d'accès au laboratoire partenaire, les résultats préliminaires obtenus à partir du test de SIE même s'ils sont insuffisants nous ont permis d'évaluer le comportement de l'alliage à la corrosion et de confirmer les études bibliographiques.

3.1.3.1. Présentation du matériau de brasure et plan d'expérience

Le matériau de brasure étudié est une crème d'alliage SAC305. La crème a été introduite en bloc dans un moule creux cylindrique en téflon d'environ 1cm de longueur et 0,28 cm de diamètre. Un fil de cuivre isolé servant de connexion électrique a été introduit dans la crème et l'ensemble des préparations ont été assemblées à l'IMS dans un four à phase vapeur de programme de refusion prédéfini jusqu'à ce que la brasure adhère autour du fil de cuivre. Le principal avantage est que la

température maximale subie par tous les composants est identique et connue. Ainsi, le risque d'avoir l'alliage mal brasé est nul. Après exécution du programme de refusion, l'échantillon a été immédiatement récupéré du four et ensuite retiré du moule. L'échantillon (brasure et fil cuivre) a été enrobé à l'aide de la résine époxy, poli au papier SiC de grain 1200 puis aux solutions diamantées de 9 μm , 6 μm , 3 μm et 1 μm , nettoyé aux ultrasons pendant deux minutes dans l'eau distillée et enfin séché avec un courant de diazote propre et comprimé. La **Figure 6**, illustre un schéma de montage.

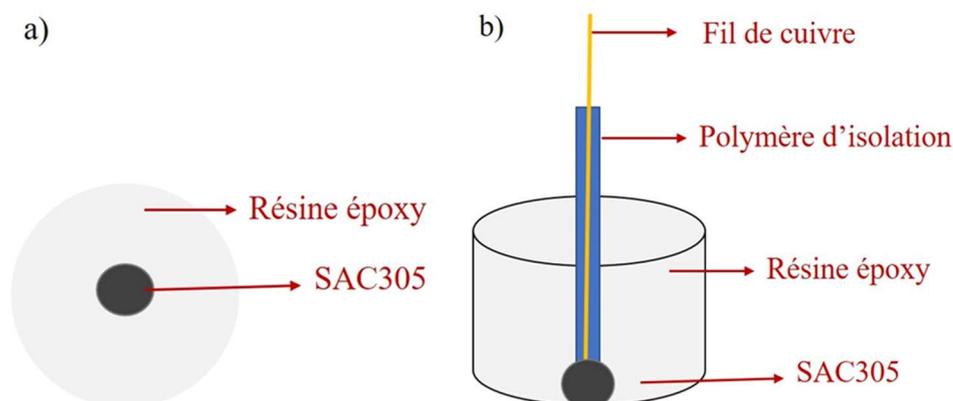


Figure 6. Schéma de l'électrode de travail. (a) Vue de dessus ; (b) vue latérale.

Le microscope optique (MO) et le microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour l'observation des microstructures avant et après le test de SIE. L'image MEB de la **Figure 7**, avant le test de SIE montre et confirme les caractéristiques microstructurales typiques d'une brasure SAC : présence d'une phase $\beta\text{-Sn}$ riche en étain, entourée par une phase fine eutectique $\text{Sn} + \varepsilon\text{-Ag}_3\text{Sn} + \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, et des composés intermétalliques d' Ag_3Sn et de Cu_6Sn_5 [33].

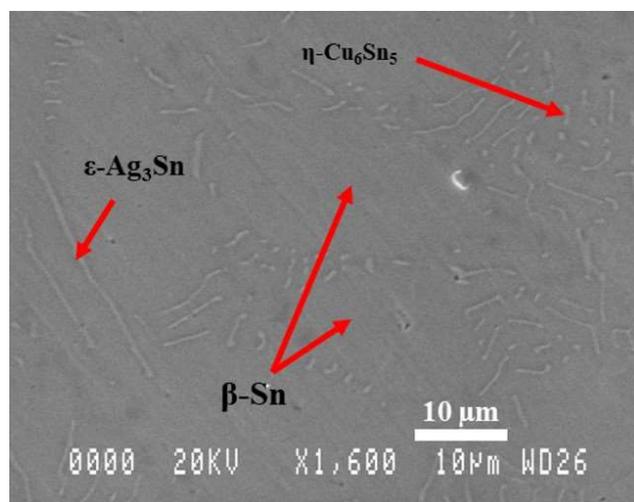


Figure 7. Image MEB de l'alliage SAC305 avant le test de SIE

3.1.3.2. Mesure de Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE)

Le montage électrochimique (**Figure 8**) est un montage à trois électrodes, avec la surface de l'échantillon comme électrode de travail (ET), le chlorure de potassium (KCl) une électrode de référence (ER) et une feuille de titane comme contre-électrode (CE).

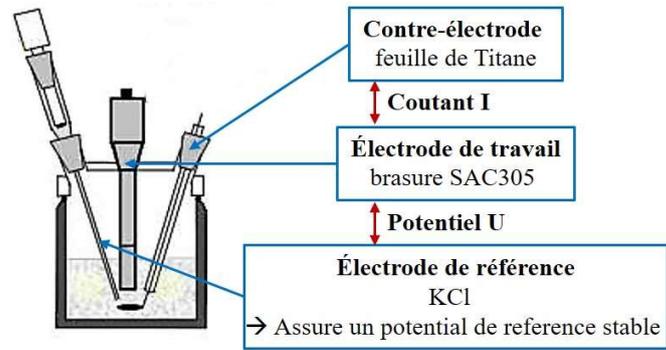


Figure 8. Cellule électrochimique à trois électrodes

L'électrolyte choisi pour l'étude est une solution aqueuse de 3,5 wt. % de NaCl préparée en dissolvant 8,75 grammes de NaCl de qualité analytique dans de l'eau désionisée pour obtenir une solution de 250 ml à température ambiante. Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiosta/galvosta GAMRY Reference 600 et le logiciel ZSimpWin a été utilisé pour l'ajustement des données de SIE. Pour faciliter le traitement des données les mesures cycliques de SIE ont été enregistrées qu'une fois toutes les demi-heures pour l'analyse et la discussion dans un domaine de fréquence compris entre 100 kHz et 1 Hz avec un signal d'amplitude de 500 mV. La fonction de transfert $Z(\omega)$ est ensuite tracée dans un diagramme de Bode et/ou de Nyquist. Elle peut être simulée par un circuit électrique équivalent comportant, entre autres, des résistances $Z_R(\omega) = R$ et des capacitances $Z_C(\omega) = 1/jc\omega$.

Le système de corrosion n'ayant pas encore atteint l'état stationnaire requis par le principe de mesure SIE, il est important d'affirmer que les données de SIE à 0h ne sont pas fiables. Ces données sont juste utilisées pour une étude comparative illustrant l'effet du film d'oxyde préexistant sur le processus d'évolution de la corrosion de la surface SAC305.

3.1.3.3. Analyses, résultats et discussion

L'enregistrement des données commence lorsque la solution de NaCl a été appliquée sur la surface de l'électrode de la brasure SAC305. Afin de comprendre et d'interpréter le processus de corrosion, une modélisation de l'interface métal électrolyte a été réalisée par l'intermédiaire du circuit électrique équivalent (CCE) de la **Figure 9**.

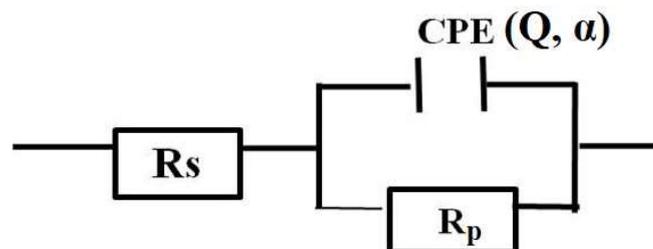


Figure 9. Circuit équivalent pour décrire et interpréter le phénomène de corrosion.

Le CCE est constitué d'une résistance R_s qui correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, d'une résistance de polarisation R_p et d'un élément à phase constante (CPE), comprenant respectivement un composé Q et un coefficient α . Le CCE permet d'obtenir la valeur de R_s , R_p , Q et α . La valeur de la capacité C contenue dans le CPE, a été calculée en se basant sur les travaux de Brug et al., 1984 [34]. Le **Figure 10**, montre les résultats des courbes Nyquist et de Bode des valeurs expérimentales et théoriques à l'aide du modèle de circuit équivalent de la **Figure 9**. Le **Tableau 2**, résume de façon détaillée les résultats obtenus au cours du test d'évolution de SIE en fonction du temps. Pour une démonstration claire, les mesures cycliques de SIE à 0h, 2h, 4h, et 6h ont été sélectionnées. Les résultats d'analyse montrent qu'il existe une bonne corrélation entre les diagrammes expérimentaux et modélisés de Nyquist et de Bode.

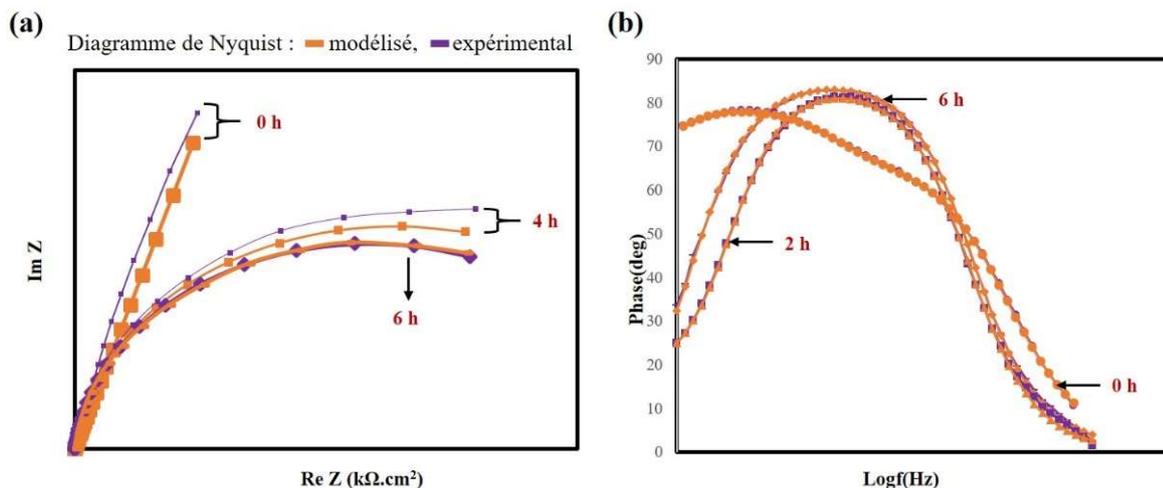


Figure 10. Mesures de test de SIE de l'état de surface de la brasure SAC305 dans une solution de 3.5wt% de NaCl à 25°C.

Les courbes de Nyquist de la **Figure 10.a** sont caractérisées par un demi-arc de cercle et sont attribuées à la résistance de transfert de charge [35]. La courbe obtenue après 6 h présente un diamètre d'arc plus petit que celles obtenues après 0h, 2h et 4h d'exposition, ce qui indique que le produit de corrosion obtenu après 6 h serait beaucoup plus important par rapport aux produits de corrosion obtenus après 0h, 2h et 4h d'exposition [35].

Le processus de corrosion augmente peu entre 0h et 2h puis s'accélère entre 4h et 6h. Les diagrammes de Bode de la **Figure 10.b**, nous permettent d'observer la variation de l'angle de phase pour une fréquence maximale d'environ 2×10^2 Hz. La variation de la phase d'angle, lorsqu'on s'étend à 6 h, nous confirme que le produit de corrosion formé à la surface n'est pas toujours protecteur au cours du processus de corrosion [85-86].

Les résultats du **Tableau 2**, et de la **Figure 11**, montrent une diminution de la valeur de la résistance de polarisation (**Figure 11.a**) et une augmentation de la valeur de la capacité de la double couche (**Figure 11.b**) lorsque que le temps d'exposition augmente. Dans la littérature, la résistance de polarisation, donne une information sur la vitesse de corrosion, donc sa diminution entrainerait une vitesse de corrosion rapide. La capacité de double couche donne une information sur l'état de surface du métal. Son augmentation montrerait que la surface de l'échantillon se recouvre de plus en plus d'une couche non protectrice (couche corrosive) d'où une corrosion importante après 6h d'exposition.

Tableau 2. Résultats d'essai des données de SIE

| Temps (h) | R_s ($\Omega.cm^{-2}$) | R_p ($k\Omega.cm^{-2}$) | Q ($\mu F.S^{\alpha-1}.cm^{-2}$) | α | C ($\mu F.cm^{-2}$) |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------|-------------------------|
| 0 | 13,5 | 1,25E+09 | 11,4 | 0,8190 | 1,64 |
| 2 | 13,8 | 10,4 | 6,3 | 0,9375 | 3,38 |
| 4 | 13,3 | 25,7 | 5,5 | 0,9433 | 3,1 |
| 6 | 13,3 | 23,5 | 5,1 | 0,9479 | 3,01 |

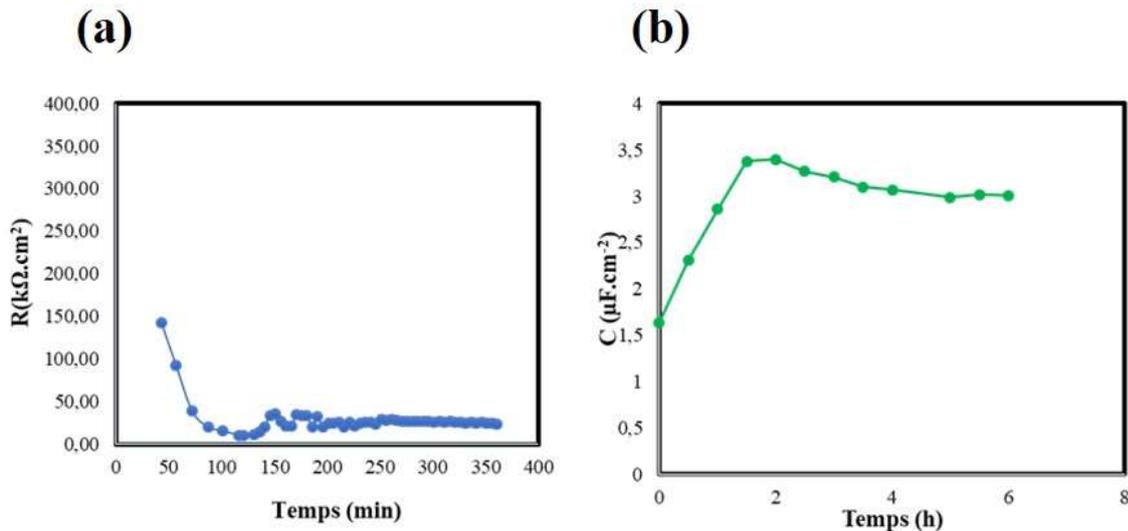


Figure 11. Courbes d'évolution de la valeur de R_p et de C au cours du temps.

Afin de démontrer davantage la présence du produit de corrosion à la surface de la brasure SAC305, le MO et MEB-EDX seront utilisés pour étudier l'état de la surface de la partie corrodée après le test de SIE.

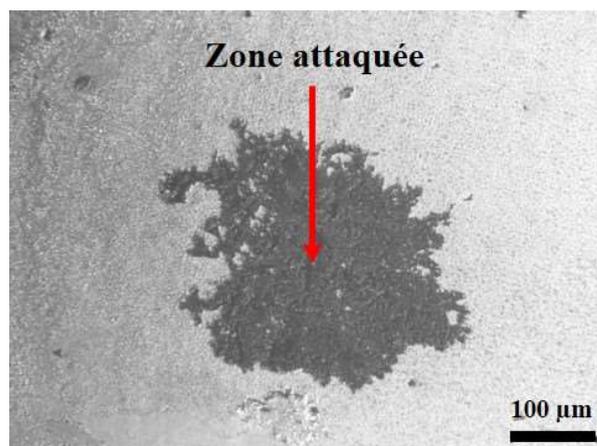


Figure 12. Image MO de la surface de la brasure après le test de SIE dans une solution de 3,5 wt. % NaCl.

Le résultat d'image MO de la **Figure 12**, après le test de SIE, présente une zone corrodée. Afin d'examiner et d'évaluer qualitativement les éléments se trouvant dans cette zone corrodée, une analyse EDX a été réalisée. Les informations obtenues à partir de l'image MEB-EDX de la **Figure 13**, nous

permettent d'affirmer que le produit de corrosion est principalement constitué d'étain (Sn), d'oxygène (O) et des ions chlorures (Cl⁻). Ces résultats sont conformes aux résultats d'analyse trouvés dans la littérature qui confirment la présence de ces éléments dans la zone corrodée lors des essais de corrosion des brasures SAC.

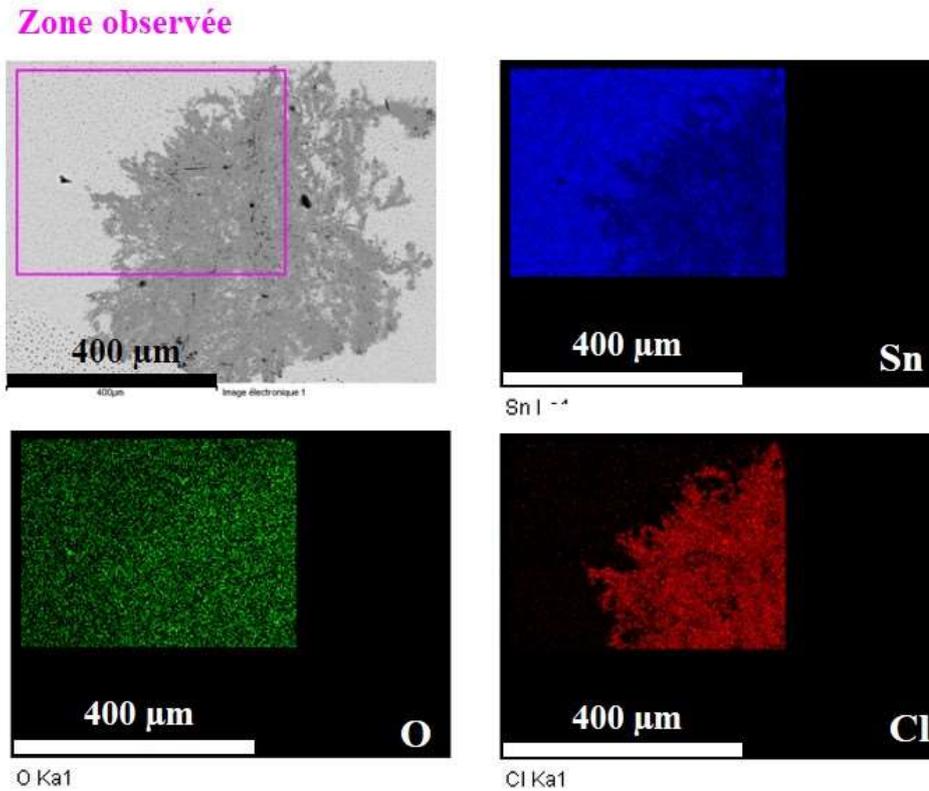


Figure 13. Image MEB-EDX de la zone attaquée de l'échantillon après 6 h du test de SIE

3.1.4. Les méthodes électrochimiques basées sur la théorie des potentiels mixtes pour l'étude de la corrosion galvanique

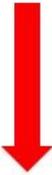
Lorsque deux ou plusieurs métaux sont en contact électrique les uns avec les autres, il existe au moins deux réactions cathodiques et deux réactions anodiques. Le potentiel mixte (potentiel du couple galvanique E_{couple}) et le courant galvanique résultant peuvent être établis à partir de la somme de l'ensemble des courants anodiques et cathodiques obtenus pour chaque matériau à chaque potentiel lorsque la condition suivante est respectée :

$$\sum i_a A_a = \sum i_k A_k E_{\text{couple}} \quad \text{Eq. 19}$$

avec i_a et i_k représentent les densités de courant anodiques et cathodiques en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, A_a et A_k les aires anodiques et cathodiques respectivement en cm^2 . Le potentiel du couple galvanique défini par la somme des courants anodiques est égal à la somme des courants cathodiques pour toutes les réactions sur tous les métaux du couple. Il peut être obtenu soit par la mesure directe avec une électrode de

référence soit à partir de données de polarisation. Une fois E_{couple} obtenue, le courant de corrosion peut être estimé pour le métal d'intérêt dans le couple si une relation comme celle donnée par l'équation (Eq. 2) est connue. Dans le cas simple de deux métaux, la superposition des données de polarisation peut mener à E_{couple} et au courant de corrosion galvanique. Cependant, comme ce sont les courants appliqués au lieu des vrais courants anodiques et cathodiques qui sont mesurés, la technique de superposition des E-log (i) va induire des erreurs [18] [36]. Cette méthode électrochimique pour l'étude de la corrosion galvanique est basée sur la théorie des potentiels mixtes. Dans les essais applicables aux brasures (Sn-Pb et SAC), cette méthode peut être appliquée par la mesure directe du courant galvanique. Dans chaque solution, il est possible d'établir une série galvanique, c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction du potentiel mesuré. Le **Tableau 3**, montre une série galvanique établie pour des éléments typiques des alliages de brasure (Sn-Pb et SAC).

Tableau 3. Potentiels d'électrodes des éléments de brasure.

| | Eléments | Demi-Réaction | Potentiel d'électrode (V) |
|--|---------------|--|---------------------------|
| Plus noble | Argent | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ | +0,7996 |
|  | Cuivre | $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$ | +0,5210 |
| | Cuivre | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ | +0,3419 |
| | Plomb | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$ | -0,1262 |
| | Etain | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$ | -0,1375 |
| | Moins noble | | |

Les métaux sont classés du plus réactif (au bas du tableau) au moins réactif (au haut du tableau). Dans toute paire de métaux, le métal ayant un classement inférieur dans la série est le métal le plus actif, alors que celui ayant un classement supérieur est le métal le plus noble. Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement que l'alliage le moins noble se corrode plus que l'alliage le plus noble. La différence de potentiel indique le sens de la menace, mais pas son ampleur, ce n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte. La conduction électrique du milieu, la température sont aussi des facteurs importants. Les potentiels d'électrodes proches de l'Sn et du Pb dans le **Tableau 3**, indiquent une bonne résistance à la corrosion galvanique du couple Sn-Pb. Cependant, dans le cas des alliages SAC, la valeur beaucoup plus élevée du potentiel d'électrode d'Ag peut entraîner la dissolution de Sn dans la solution corrosive. L'utilisation de rapports de surface défavorables ($A_a/A_k < 1$) a conduit à des défauts très coûteux et souvent spectaculaires. L'intérêt d'étude de la méthode électrochimique basée sur la théorie des potentiels mixtes présente quelques moyens de lutte contre la corrosion galvanique dans les brasures SAC305 : éviter un rapport de surface défavorable, éviter dans la mesure du possible, à l'aide d'un joint, d'un isolant, d'un revêtement, le contact direct de deux métaux différents, etc.

3.2. Test non électrochimique : le brouillard salin selon le standard ASTM B117

Les enceintes d'essai de corrosion sont utilisées depuis le début des années 1900 dans le but de l'évaluation de la performance et de la qualité des revêtements en tant qu'outil de contrôle et de qualité [37]. Elles sont utilisées pour produire un environnement corrosif sur un échantillon. Les tests de brouillard salin, de l'humidité, des températures hautes et basses, de l'exposition aux ultraviolets ou encore des gaz corrosifs sont les tests en chambre les plus courants. L'utilisation de ces environnements corrosifs peut être individuelle ou en combiné les uns avec les autres et sont conduits au moyen d'appareils de laboratoire pouvant être contrôlés par un ordinateur. La chambre d'essai la plus communément utilisée est l'essai au brouillard salin. Il consiste à soumettre les pièces à une pulvérisation de solution saline sous forme de brouillard. La norme la plus fréquemment utilisée est l'ASTM B117.

ASTM B117-Brouillard salin, adopté en 1954, est largement répandu dans l'industrie automobile, aéronautique et dans l'industrie des peintures et des revêtements... [37]. Les enceintes de brouillard salin sont conçues de manière à garantir l'homogénéité en température de l'enceinte ainsi que l'homogénéité du brouillard salin afin de pouvoir avoir des essais reproductibles. La corrosivité du test qui dépend de la concentration de la solution saline, de son pH, de la température de l'enceinte, de la température du saturateur, de la pression d'air et surtout de la pluviométrie peut être évaluée et les résultats réalisés dans des enceintes réglées différemment peuvent être comparés. La norme ASTM B117 est utile pour déterminer le niveau de résistance à la corrosion d'un métal avec ou sans revêtement dans une chambre d'essai normalisée. Il existe différents essais de brouillard salin. Les différentes conditions d'exposition en chambre d'essai de corrosion particulières sont : le brouillard salin neutre avec l'utilisation d'une solution de chlorure de sodium au pH neutre (NSS ou Neutral Salt Spray), brouillard salin acétique avec l'ajout d'acide acétique à la solution saline (AASS ou Acetic Acid Salt Spray) et brouillard salin cupro-acétique avec l'ajout de chlorure de cuivre II à la solution saline (CASS ou Cupro-Acetic Salt Spray). Dans tous les cas, les pièces à évaluer sont disposées dans une chambre d'essais dans laquelle la solution salée est vaporisée pour une température donnée. L'essai peut être réalisé de façon continue de quelques heures à plusieurs milliers d'heures.

3.2.1. Les mécanismes de corrosion du test au brouillard salin

Le test du brouillard salin tire profit d'un phénomène connu sous le nom de « Corrosion des cellules par concentration d'oxygène » [37]. Lorsqu'une goutte d'eau s'attarde sur une surface métallique, un gradient de concentration d'oxygène dissous dans l'électrolyte, entre le bord de la goutte et son centre, se crée de sorte que la différence de contact avec l'oxygène est plus grande au centre de la goutte. Cette différence crée un potentiel d'oxydation d'environ 0,3 volt. Le centre de l'interface goutte/métal devient anodique (chargé positivement) à mesure que le métal se dissout dans l'eau, laissant derrière lui des électrons qui s'écoulent vers le bord de la goutte. Comme les ions métalliques sont formés au centre de la goutte, une piqûre se développe (**Figure 14**). Au bord de la goutte, les électrons réagissent avec des ions d'hydrogène obtenus à partir de la dissociation de l'eau, conduisant à la formation de molécules d'hydrogène à l'état gazeux. La consommation des ions d'hydrogène entraîne une augmentation de l'alcalinité au bord de la goutte, précipitant davantage les ions métalliques à l'intérieur de la goutte (Altmayer, 1995) [37].

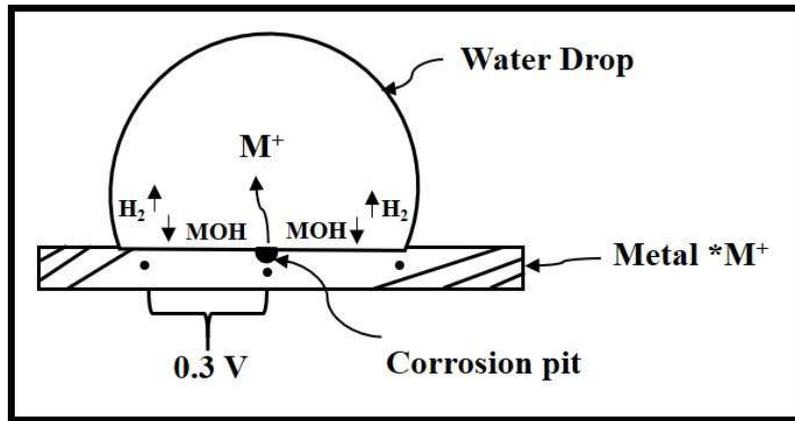


Figure 14. Exemple de corrosion des cellules par concentration d'oxygène [37]

3.2.2. Les conditions du test au brouillard salin

Les mécanismes de corrosion employés sont accélérés par l'atomisation d'un électrolyte concentré en ion chlorure (Cl^-) avec une température et une inclinaison des pièces métalliques à tester [38]. La solution saline doit être préparée par la dissolution d'une solution de chlorure de sodium ($NaCl$). Les échantillons sont généralement inclinés par rapport à la surface verticale. Cette orientation permet à la condensation de couler sur l'échantillon et donc de minimiser l'accumulation. L'encombrement de la chambre est déconseillé et l'écoulement de la condensation d'un échantillon à l'autre doit être évité. Finalement, à part pour le suivi quotidien, la chambre doit demeurer close pour la durée du test, qui peut être réalisé de façon continue pendant des heures [18].

3.2.3. Les précautions pour les tests au brouillard salin

Il est considéré comme une référence dans le milieu aéronautique [39]. Par rapport à l'environnement naturel, la concentration en sel de chlorure dans cet environnement de brouillard salin est plusieurs fois ou des dizaines de fois supérieure à celle de l'environnement naturel général, ce qui augmente considérablement le taux de corrosion et raccourcit le temps d'expérimentation. Par exemple, les tests de corrosion en milieu naturel peuvent prendre un an, alors que des résultats similaires peuvent être obtenus dans des simulations artificielles en 24 heures.

La reproductibilité des résultats dépend grandement du type d'échantillon testé, du critère d'évaluation choisi ainsi que des variables opératoires [40]. Il est donc nécessaire de tenir compte de certaines précautions à savoir la concentration de la solution, l'homogénéité de la température et de la solution pulvérisée pour que les essais soient reproductibles. Un autre facteur très important pour le test de brouillard salin est la préparation de la concentration de la solution électrolytique. Après le test, la surface de la pièce doit être évaluée concrètement et immédiatement. La partie corrodée doit être sélectionnée afin de quantifier l'étendue et la nature de la dégradation (après rinçage à l'eau déionisée)

et de comparer si besoin plusieurs matériaux entre eux. Par exemple, on peut ainsi peser les pièces (avant et après essais de corrosion) car la corrosion, si elle est suffisamment importante, entraîne généralement une prise de masse. On peut également réaliser des examens micrographiques sur une coupe pour déterminer la profondeur de la corrosion. Enfin, des images des surfaces corrodées à la fin des essais et si besoin à des intervalles réguliers au cours de l'essai de brouillard salin permettent d'illustrer les phénomènes de corrosion et leur évolution dans le temps.

3.2.4. Le test du brouillard salin selon ASTM B117 en comparaison avec les méthodes électrochimiques

Les essais de corrosion sont essentiels pour évaluer les matériaux et étudier leurs propriétés durant leurs cycles de vie. L'établissement d'une corrélation entre les résultats du test de brouillard salin et ceux obtenus par les méthodes électrochimiques était l'un des enjeux majeurs des laboratoires et des industriels pendant leurs travaux de recherches. Récemment, ces travaux ont connu de grands avancés dans la mesure des cinétiques de corrosion et de l'étude de leurs mécanismes.

Dans les investigations poussées de recherche de corrélation entre les résultats du test du brouillard salin et de la technique de SIE, il a été montré qu'il est possible d'obtenir des résultats différents sur les pièces métalliques d'alliages de brasure SAC testés à l'essai de brouillard salin et à l'essai de mesures de SIE. Cette différence est principalement due aux conditions environnementales des deux tests. Pour la méthode de test de SIE, les pièces ont été immergées dans une solution agressive alors que pour le test de brouillard salin, les pièces métalliques à tester ont été exposées dans une atmosphère agressive. Les résultats d'analyses et d'observations ont montré qu'avec le brouillard salin, seule la dégradation visible de la brasure est détectée, alors qu'avec la méthode de SIE, les investigations sur la dégradation et le mécanisme sur l'évolution et la formation du produit de corrosion sont rapportées.

En se basant sur les paramètres associés aux tests de brouillard salin et ceux de la méthode de SIE, d'autres études ont été réalisées pour mettre en évidence l'existence d'une possible relation entre les résultats de ces deux tests. Les données de brouillard salin sont souvent analysées en utilisant un critère de quantification de corrosion visible de la partie corrodée des pièces à tester. Les données SIE, quant à elles, sont analysées en utilisant un circuit équivalent contenant la composante R_p (la résistance de polarisation) utilisée souvent comme paramètre de mérite pour juger le comportement de l'évolution de la vitesse de corrosion des matériaux de brasure SAC. L'étude des données montre que les deux tests pouvaient être des outils sensibles d'évaluation de la protection contre la corrosion, mais que l'essai de la méthode de SIE est plus discriminant. Les tests de corrosion de SIE ont l'avantage de fournir des mesures quantitatives, cependant, ils sont critiqués en raison de l'équipement onéreux et sophistiqué nécessaire et du besoin d'une formation extensive pour interpréter correctement les

résultats [41]. Le **Tableau 4**, nous résume un les différents tests de corrosion, les paramètres suivis et le type d'échantillon utilisé.

Tableau 4. Tests de corrosion des SAC

| Types de test | Paramètre suivi | |
|---|---------------------------------|------------------------------|
| Polarisation potentiodynamique (PP) | Résistance de polarisation (Rp) | Brasure seule |
| Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) | | |
| Essai d'Immersion Saline | Propriétés thermiques | Brasure seule et joint brasé |
| Essai combiné d'électromigration saline et mécaniques | Tenue mécanique → | |
| Essai combiné d'humidité et salin | Tenue en fatigue isothermique | Joints brasés |
| Essai combiné de vibration, chocs et salin | Tenue mécanique et électrique | |
| Essai de Brouillard Salin (BS) | Tenue mécanique et électrique | |

4. Corrosion dans les assemblages électroniques

Dans cette partie, vu la multiplicité et la complexité de conception des composants dans un assemblage électronique [42], il serait bénéfique de développer une étude détaillée sur chaque composant important confrontés à des problèmes majeurs de corrosion. Les éléments d'un assemblage électronique à savoir les circuits imprimés, les polymères, les matériaux d'alliages de brasure et les joints brasés feront l'objet du choix des composants important de notre étude, car ils ont plus tendance à se corroder en environnement salin.

Dans une première partie, un bref aperçu sur le comportement à la corrosion des circuits imprimés, des grilles d'interconnexion et des polymères dans un environnement salin seront étudiés. L'objectif de cette partie est d'étudier le phénomène de corrosion galvanique qui se produit entre les pistes de cuivre / or (éléments caractéristiques de ces composants) et la présence des ions chlorures (Cl⁻) qui sont des contaminants majeurs de l'environnement salin.

Dans la seconde partie, une étude comparative détaillée et approfondie du phénomène de corrosion dans les alliages de brasures SAC à un environnement salin sera investiguée. L'étude comparative portera sur le rôle joué par la variation de la quantité d'argent (Ag) et de cuivre (cuivre) dans l'alliage de brasure SAC soumis dans un même environnement corrosif. L'influence de la taille des composés intermétalliques formés entre la brasure et le matériau de finition (composant, substrat) sur le comportement à la corrosion des alliages obtenus dans différents traitements thermiques sera aussi

étudiée. Enfin les paramètres principaux comme la température et la salinité qui influent sur le comportement à la corrosion de l'alliage SAC au cours des tests de vieillissements seront étudiés.

4.1. Corrosion des circuits imprimés (PCB)

Les circuits imprimés (PCB) ont une structure macro-électronique par rapport à un circuit intégré, où un certain nombre de composants électroniques sont assemblés. Un PCB se compose de fibres de verre et de résine époxy (polymère) avec des lignes d'interconnexion qui sont des pistes de cuivre de raccordement intégré dans la fibre de verre époxy. Ces pistes forment une structure en couches (double/multicouches) et dont la finition des bases de contact est en or (**Figure 15**). La surface corrodée d'un échantillon PCB dans un environnement salin, montre la présence du cuivre (Cu) et des ions chlorures (Cl^-). La présence des ions Cl^- justifie la corrosion des pistes du PCB [43].

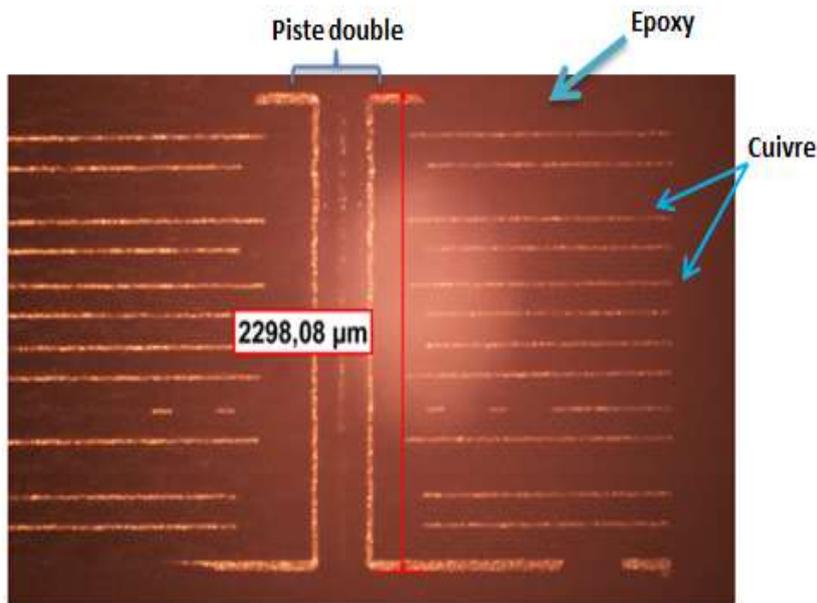


Figure 15. Structure d'un circuit imprimé [42].

Les pistes contaminées avec des ions Cl^- , présentent des fissures. Une microcellule galvanique du couple Cu-Au se forme au sein de laquelle une réaction cathodique a eu lieu sur l'or (électrode noble), tandis que la réaction anodique se produit sur l'électrode active par dissolution du métal cuivre (électrode moins noble) [43-44]. Le transfert de charge de la surface métallique (conducteur électronique) à l'interface de la solution (conducteur ionique) se produit par une réaction électrochimique d'oxydo-réduction. Le domaine anodique désignant les courants anodiques résulte des réactions d'oxydations présentées par l'équation (**Eq. 11**). Le domaine cathodique qui définit les courants cathodiques correspond à des réactions de réductions qui se traduisent par l'équation (**Eq. 6**). La **Figure 16**, montre les images MEB-EDX des sites corrodés [45] [46] [47] [48].

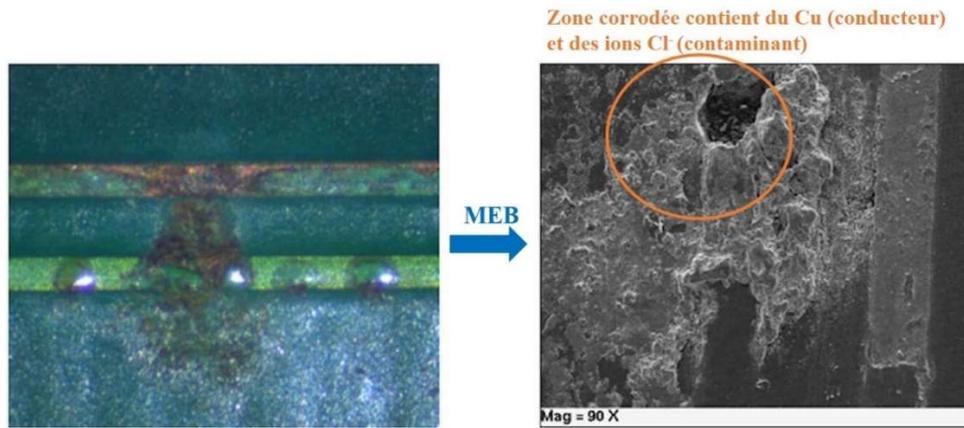


Figure 16. Surface corrodée d'un PCB (Conducteur ouvert) [45] [46] [47] [48].

4.2. Corrosion des polymères

Les polymères sont les matériaux généralement utilisés comme encapsulant pour assurer la protection des équipements électroniques. Ces polymères se trouvent sous forme de résine époxy ou sous forme de matières plastiques pour les boîtiers ou pour les connecteurs dans les assemblages électroniques [49].

Ils sont des polymères thermodurcissables qui sont non poreux (excellente résistance à l'absorption de l'eau), robustes (résistants aux chocs), assez souples (résistants à la dilatation sans subir des dégradations dues aux chocs thermiques) et très résistants aux produits chimiques, solvants et humidité, etc. Leurs propriétés s'expliquent par leur bonne résistance à la corrosion même dans des environnements agressifs [50]. La majorité des matières plastiques comme par exemple le polycarbonate, diverses matières plastiques acryliques et certains alliages mécaniques tels que le polychlorure de vinyle PVC/ et la colle à sceller ABS (utilisés pour les boîtiers de protection) sont utilisés dans l'industrie électronique. Ces matières plastiques, peintes et plaquées avec différents métaux de plaquage diminuent les émissions qui ne proviennent pas des additifs des produits chimiques, tels que les stabilisateurs chimiques UV, de la chaleur, etc. La migration de ces substances dans les matières plastiques prend habituellement des années (> 15 ans) dans les conditions normales, ce qui fait que ces polymères plastiques restent en bon état de fonctionnement pendant quelques années.

4.3. Corrosion des alliages de brasures et des joints de brasure SAC

Les éléments métalliques les plus soumis aux conditions environnementales dans les assemblages électroniques sont les brasures. Ils se présentent sous deux formes, les brasures classiques ou alliage de brasure en plomb de type Sn-Pb (étain-plomb) et les SAC. Toxiques et nocifs pour l'environnement, les alliages de brasure étain-plomb (Sn-Pb) sont remplacés par des alternatives moins dangereuses. La famille des alliages de brasure de type Sn-Ag-Cu (étain-argent-cuivre) présente une solution à ce problème, avec par exemple la brasure SAC305 composée de 96,5 % d'étain (Sn), 3% d'argent (Ag) et

0,5% de cuivre (Cu). Les alliages sans plomb sont généralement composés d'étain (%Sn : 95~98) qui représente l'élément déterminant de la corrosion de ces alliages. Le reste de l'alliage est composé le plus souvent de cuivre, d'argent, de bismuth etc., à raison d'un ou plusieurs éléments dans des proportions différentes. L'alliage SAC (étain/argent/cuivre) est le plus souvent utilisé parmi ces alliages car il présente des meilleures potentialités dans les applications électroniques comme, une faible température de fusion (~ 217°C), une bonne mouillabilité (>98 %), un prix moins coûteux et une zone pâteuse assez limitée. Ces types d'alliage de brasure sont souvent utilisés pour assembler les composants électroniques, par exemple les billes BGA (Ball Grid Array) ou les Bumps destinés aux applications flip chip, et servent également de joints de brasure dans les composés (résistance, condensateurs, transistor...) montés en surface sur un PCB.

L'une des propriétés notables de la brasure Sn-Pb est sa résistance à la corrosion et en particulier au sel marin (NaCl). Même si la brasure SAC305 présente de très bonnes propriétés mécaniques et électriques, la résistance à la corrosion lui fait défaut [7]. Vu des recherches publiées sur l'étude de la fiabilité à la corrosion saline des brasures, des difficultés et des problématiques en attente d'être résolues, il est raisonnable d'attester qu'il reste encore beaucoup d'investigations à mener pour mieux comprendre et peut-être pouvoir prédire la durée de vie de ces brasures en milieu corrosif salin.

Dans cette partie, nous examinerons et évaluerons les résultats sur le mécanisme de comportement à la corrosion des brasures, en commençant par les brasures Sn-Pb (63% Sn et 37% Pb) car malgré le retrait total de ces brasures, elles sont toujours utilisées dans certains domaines. La majeure partie des études sur le processus de corrosion portera ensuite sur les brasures SAC en fonction de différentes compositions et éléments d'alliages (95~98% Sn, 3~4% Ag et 0,5~0,7% Cu), de différents types d'environnements corrosifs marin (1~5% de NaCl). Les méthodes de mesure de test appliquées (polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance et brouillard salin) pour étudier le comportement à la corrosion de ces brasures seront étudiées et comparées.

4.3.1. Corrosion de l'alliage étain-plomb (Sn-Pb)

L'alliage étain-plomb était utilisé dans plusieurs applications en électronique (brasures, finitions, PCB...) en raison de son faible coût, de sa basse température de fusion ($T_f \sim 183^\circ\text{C}$) et de ses bonnes propriétés de mouillage et mécaniques [51]. Ce type d'alliage de brasure présente un inconvénient majeur qui est la toxicité du plomb. Depuis quelques années, la législation européenne appelle à un retrait total de la brasure au plomb [52]. Cette législation n'empêche pas l'utilisation de cet alliage dans certains domaines AHP (Aéronautique et Haute Performance) tels que les secteurs militaires et aéronautiques hors champ d'application qui utilisent des anciennes technologies de conception. Il est donc important d'étudier l'effet de la corrosion sur ces alliages de brasure. Les valeurs du potentiel d'électrodes proches pour Sn et Pb du **Tableau 3**, montrent que l'alliage Sn-Pb, a priori a une bonne résistance à la corrosion. Les informations obtenues à partir des recherches [28] [53], issues lors d'un test de PP portant sur le comportement typique de polarisation à la corrosion des alliages de brasure Sn-Pb dans une solution de NaCl, nous permettent d'examiner et d'évaluer le comportement à la corrosion de l'alliage dans certaines conditions expérimentales. Ces résultats concluent d'une façon générale que lorsque la densité de courant de corrosion est inférieure à celle du courant de passivation

($i_{corr} < i_{pp}$), l'alliage Sn-Pb se trouve dans une zone de passivation et présente un comportement non-corrosif alors que dans le cas où la densité de courant de corrosion serait supérieure à celle du courant de passivation ($i_{corr} > i_{pp}$), l'alliage se corrode. Cette corrosion, illustrée à la **Figure 17**, est observée par microscopie électronique à balayage.

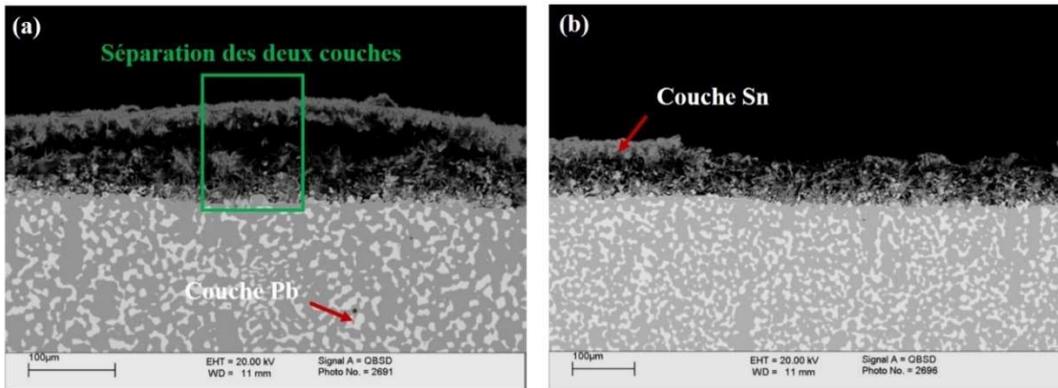


Figure 17. Attaque de l'alliage de brasure Sn-Pb par le produit de corrosion [28]

La zone corrodée de l'alliage Sn-Pb possède un produit de corrosion qui contient deux couches. Une couche externe riche en Sn possédant une forte activité corrosive et une force de stabilité structurale sur la surface de l'anode (Pb), ce qui contribue à une augmentation de la résistance à la corrosion. Une couche interne riche en Pb possédant une couche poreuse attaquée par les ions chlorures (Cl^-) dans le domaine anodique de la courbe de polarisation [28] [53]. La dégradation de la surface de l'échantillon Sn-Pb résulte de l'accumulation de produit de corrosion sur la couche d'étain et le décollement des deux couches (faible force adhésive) ce qui permet aux ions Cl^- de passer et attaquer la couche de plomb. Cette dégradation ramène, par la suite, à une corrosion galvanique de l'alliage Sn-Pb où le plomb jouant le rôle de l'anode se corrode plus rapidement que l'étain (cathode) à cause de son potentiel plus faible que celui de l'étain.

4.3.2. Corrosion des alliages sans plomb (Sn-Ag-Cu)

La microstructure de l'alliage SAC révèle trois phases élémentaires : la matrice de phase β -Sn riche en étain et les composés intermétalliques (IMCs), ϵ - Ag_3Sn et η - Cu_6Sn_5 respectivement riche en argent et en cuivre (**Figure 18**).

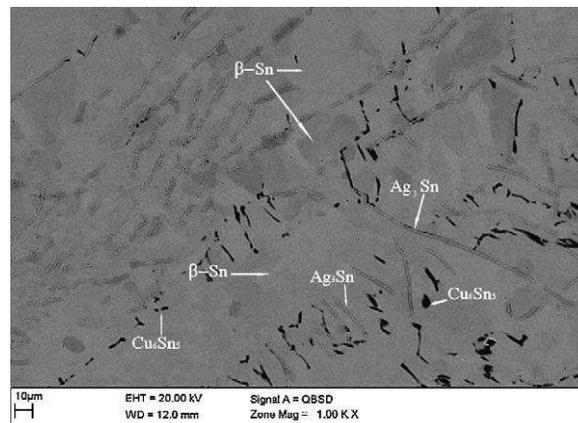


Figure 18. Image MEB : Microstructure de l'alliage SAC [33]

Cependant, dans le cas des alliages SAC (**Tableau 3**), la valeur beaucoup plus élevée du potentiel d'électrode d'argent (Ag) par rapport au potentiel d'électrode d'étain (Sn), peut entraîner la dissolution de l'étain (Sn) dans une solution corrosive. La présence des IMCs d'Ag₃Sn joue également un rôle important dans le processus de corrosion. Les IMCs d'Ag₃Sn ayant un potentiel d'électrode similaire à celui de l'Ag, on s'attend à ce que les grosses particules d'IMCs d'Ag₃Sn agissent comme une cathode artificielle qui favorise la dissolution de Sn dans la matrice [54] [55] [56] [57]. Il a également été rapporté que l'existence des fines particules d'IMCs réparties de façon homogène assure une protection contre la corrosion [28] [58]. La résistance à la corrosion dépend donc de la microstructure initiale de la brasure. Une grande majorité des études se concentre sur l'environnement électrolytique de chlorure de sodium (NaCl), étant donné qu'il représente le contaminant le plus courant avec de nombreuses sources possibles telles que les poussières dans l'air, les poussières salines provenant des côtes de mer, la sueur humaine, les empreintes digitales et les résidus de flux déposés au cours des processus de fabrication [59]. Dans la littérature, des études sur le comportement à la corrosion des SAC particulièrement du SAC305 et des études comparatives des SAC sur leurs meilleurs comportements à la corrosion ont été menées en utilisant les techniques de méthode des tests de corrosion accélérées (PP, SIE et brouillard salin) décrites précédemment. Cependant, toutes ces études sur le comportement à la corrosion des SAC sont influencées par certains facteurs. Dans cette partie, deux méthodes d'étude ont été utilisées pour mettre en évidence l'influence de ces facteurs sur le comportement à la corrosion des SAC. La première est une mise en évidence de l'influence de la variation des pourcentages massiques d'argent, de cuivre et de la taille des composés intermétalliques formés entre la brasure et le matériau de finition (composant, substrat) sur le comportement à la corrosion des SAC soumis dans un même environnement (température et salinité). La seconde est une mise en évidence de l'influence des principaux paramètres environnementaux comme la température et la salinité sur le comportement à la corrosion de l'alliage SAC au cours des tests de vieillissements. Dans les deux études de cas, les études comparatives des SAC seront analysées et les études comparatives des SAC par rapport à celui du SAC305 seront mentionnées.

4.3.2.1. Influence des pourcentages massiques d'argent et de cuivre sur le comportement à la corrosion des SAC.

Le comportement à la corrosion des alliages de brasures SAC est fortement influencé par les pourcentages massiques des éléments d'alliages, tels que l'Ag et le Cu. Les alliages SAC possédant une quantité plus importante d'argent et de cuivre présentent une meilleure résistance à la corrosion. L'analyse comparative de quelques études de corrosion des alliages SAC avec la variation de la quantité d'argent (Ag) et de cuivre (Cu) dont les résultats sont synthétisés ci-dessous confirme ces hypothèses. Cependant, l'alliage eutectique Sn-3Ag-0,5Cu (at %) est défini comme candidat le plus favorable pour remplacer les alliages de brasure Sn-Pb de façon générale et est donc le plus utilisé dans les assemblages.

Une étude comparative sur le comportement à la corrosion de trois types alliages SAC (SAC305, SAC105 et de Sn-3,0Ag) avec la variation de la quantité d'Ag et de Cu, dans une solution saline de 3,5 % de NaCl utilisant la technique de méthode de SIE a été évaluée. Les résultats d'analyse ont révélé que l'alliage SAC305 présente un meilleur comportement à la corrosion que celui de l'alliage Sn-3,0Ag en raison de la quantité de cuivre présente dans le SAC305. Le comportement à la corrosion du SAC

305 a été considéré meilleur que celui de l'alliage SAC105 en raison de sa quantité relativement plus élevée en Ag dans les mêmes conditions de temps d'expositions [58]. Un meilleur comportement du phénomène de passivation du SAC305 a été détecté par rapport aux alliages SAC105 et de Sn-3,0Ag. La passivation par définition désigne la propriété d'un métal à se protéger contre les phénomènes de corrosion, grâce à la création d'un film naturel ou artificiel. Pour les alliages SAC, cette couche protectrice apparaît naturellement par phénomènes d'oxydation. Un film protecteur passif d'oxyde d'étain (SnO_2) se forme à la surface de la brasure juste après leur assemblage. D'autres études détaillées complémentaires particulières de comparaison sur le comportement à la corrosion des alliages SAC, ont été également réalisées pour mettre en évidence l'influence de la quantité du cuivre et d'argent. L'intérêt de ces études repose sur le choix des alliages SAC lors des études comparatives. Par exemple, pour mettre en évidence l'influence de la quantité de cuivre (ou d'argent), on fait une étude comparative des SAC possédant une même quantité d'argent (ou de cuivre).

L'influence de la concentration du Cu sur le comportement à la corrosion a été analysée dans une étude comparative sur les propriétés de corrosion des alliages SAC. L'effet du Cu a été vérifié en faisant varier le pourcentage massique (%m) de Cu de 0,5 à 6,7 avec un pourcentage massique d'argent fixe (~3%). Il a été révélé que l'alliage SAC présentant un meilleur comportement de résistance à la corrosion est celui qui possède une quantité plus importante de pourcentage massique de Cu. L'analyse d'une étude comparative menée par F. Rosalbino et al., [60], sur le comportement à la corrosion de l'alliages Sn-3,1Ag-0,8Cu et de Sn-2,9Ag-6,7Cu, au cours d'un test de PP dans une solution saline de 0,1 M de NaCl, avec une vitesse de balayage en potentiel de $0,5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ et dans un domaine de potentiel compris entre -1000 mV et 250 mV, dont les résultats sont synthétisés ci-dessous confirme ces hypothèses. Les résultats d'analyses montrent que l'alliage Sn-2,9Ag-6,7Cu présente une meilleure résistance du comportement à la corrosion par rapport à l'alliage Sn-3,1Ag-0,8Cu en raison de la quantité importante de cuivre présente dans l'alliage Sn-2,9Ag-6,7Cu par rapport à l'alliage Sn-3,1Ag-0,8Cu [60]. Le même comportement à la corrosion a été observé par F. Rosalbino et al. [33], dans l'étude comparative du comportement à la corrosion de Sn-3Ag-3Cu (at %) par rapport à Sn-3Ag-0,5Cu (at %) utilisant les techniques de méthode de test PP et SIE dans une solution électrolytique saline de 0,1 M de NaCl. La quantité du cuivre ayant un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion des alliages de brasure SAC, il en résulte alors que la couche de passivation formée à la surface des alliages de brasure ayant une quantité plus élevée de cuivre sera plus stable que celle de l'alliage de brasure possédant une quantité moins élevée.

Les effets du pourcentage massique d'Ag sur le comportement à la corrosion dans les alliages SAC ont été évalués pour des concentrations d'Ag de 1,0 %m à 4,0 %m avec un pourcentage massique de cuivre fixe (0,5 %m). Mohanty et al [61], dans une procédure expérimentale utilisant la technique de méthode de tests de PP dans une solution saline de 3,5 %m de NaCl ont étudié la capacité du procédé de passivation de l'alliage Sn-XAg-0,5Cu (X=1, 2, 3, 4 %m). Les résultats d'analyses révèlent qu'en plus de la détection du processus de passivation des alliages SAC décrit précédemment, on note l'apparition d'un processus de pseudo-passivation attribuable à la formation d'une couche de produit de corrosion. Les résultats montrent que l'alliage SAC possédant une couche de passivation importante est celui qui possède une quantité plus importante de concentrations massiques d'Ag.

Il a été constaté que la taille des IMCs d'Ag₃Sn dépend de la concentration massique d'Ag au cours des processus de refroidissement. Pour des concentrations massiques d'Ag supérieures à 3 %, il a été constaté que les IMCs d'Ag₃Sn peuvent facilement croître en grandes plaques lorsqu'on utilise une

vitesse intermédiaire de refroidissement de 1°C/s alors que pour des quantités d'Ag inférieur à 3%, la formation des grandes plaques d'Ag₃Sn est considérablement réduite. La présence des IMCs d'Ag₃Sn et de leurs tailles jouant un rôle important dans le processus de corrosion des SAC, il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la taille des IMCs d'Ag₃Sn sur le comportement à la corrosion des SAC.

4.3.2.2. Influence de la taille des composés intermétalliques sur le comportement à la corrosion des SAC.

Les composés intermétalliques (IMCs) formés lors du processus de refusion des brasures SAC sont tous composés uniquement d'étain, d'argent et de cuivre. Il s'agit des IMCs d'Ag₃Sn et de Cu₆Sn₅. La taille des IMCs formés dans différentes conditions de refusion (pic maximum de température, vitesse de refroidissement, etc.) est un phénomène fortement étudié à cause de son impact sur le comportement à la corrosion (galvanique) des SAC. Par exemple avec les IMCs d'Ag₃Sn, se produit le mécanisme de la corrosion galvanique. Les IMC d'Ag₃Sn ayant un potentiel d'électrode similaire à celui de l'Ag, dans l'environnement corrosif se comporte comme l'argent et en contact avec le potentiel de l'étain, il se forme un couple galvanique résultant de la corrosion galvanique. En fait selon la vitesse de refroidissement et la composition de l'alliage, des plaques d'Ag₃Sn de tailles différentes peuvent se former. Wang et al. [62] [63] [64], ont mené des études comparatives sur l'effet de la taille des IMCs d'Ag₃Sn sur le comportement à la corrosion en chaleur humide (75°C, 100% RH) d'une même barre de brasure SAC305 commerciale solidifiée à deux différentes vitesses de refroidissement. Premièrement (a), la barre SAC305 commerciale standard a été refondue à 300°C puis ensuite refroidie à une vitesse de refroidissement lente ou modérée (0,1 °C/s). Deuxièmement (b), la barre SAC305 commerciale standard a été refondue à 300 °C puis ensuite refroidie à une vitesse rapide (à l'air) de refroidissement à température ambiante. La **Figure 19**, montre une image des tailles d'Ag₃Sn de la barre de brasure en SAC (Sn-3Ag-0.5Cu) dans ses deux différentes conditions.

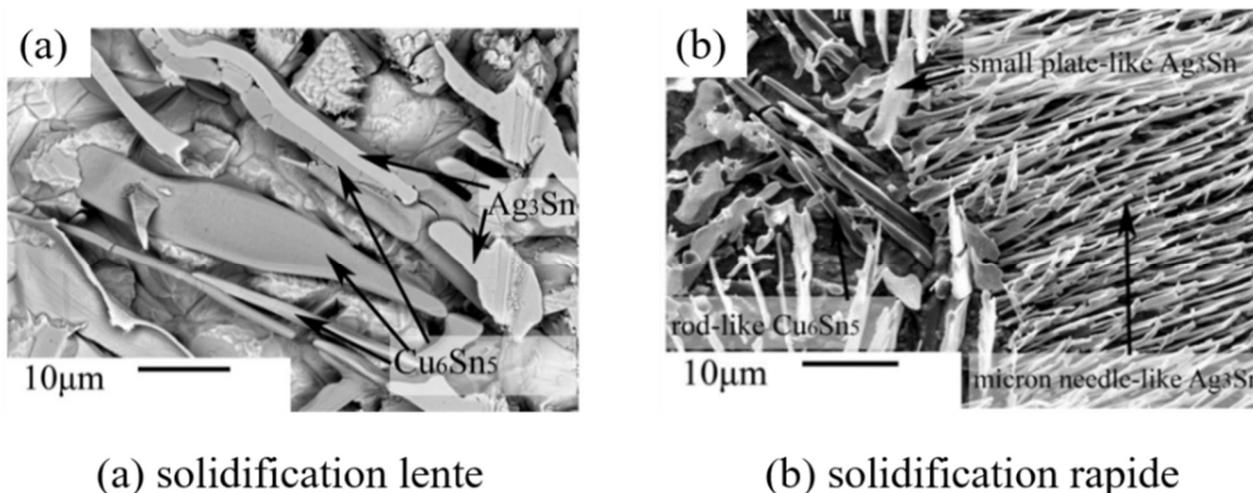


Figure 19. Influence de la vitesse de refroidissement sur la taille des IMCs d'Ag₃Sn de la barre de brasure SAC305 [54] [55] [56].

Dans la barre refondue et refroidie lentement (**Figure 19.a**) la taille des IMCs est confinée dans une forme ronde plutôt grande (600 µm de diamètre). Dans la barre refondue et refroidie très rapidement

(**Figure 19.b**), les IMCs d'Ag₃Sn présentent une taille petite et fine (200 µm). La taille d'Ag₃Sn devient plus grossière en comparaison de la taille rapidement refroidie. Ainsi, une vitesse de refroidissement lente ou modérée a un effet significatif sur la taille d'Ag₃Sn des brasures SAC avec la formation des grandes plaques qui entraîne une diminution de la résistance à la corrosion. Un refroidissement rapide conduisant à la formation des petites tailles d'Ag₃Sn des brasures, SAC présente une meilleure résistance à la corrosion [62] [63] [64]. Cependant, une vitesse rapide de refroidissement n'est pas toujours possible, en particulier avec les substrats de grande masse thermique. Elle peut également dans certains cas produire quelques effets secondaires non désirés, tels que les contraintes d'origine thermique liées à la présence d'un gradient de température ou la déformation au sein du substrat. La barre de brasure SAC305 commerciale refondue puis refroidie très rapidement présente une meilleure résistance du comportement à la corrosion par rapport à la barre de brasure SAC305 commerciale refusionné et refroidie lentement. Il en résulte donc qu'une augmentation de la taille des IMCs d'Ag₃Sn entraîne une diminution de la résistance à la corrosion des alliages de brasure SAC en raison du mécanisme de la corrosion galvanique entre les potentiels d'Ag₃Sn et la matrice d'étain.

4.3.2.3. Influence de la température et de la salinité sur le comportement à la corrosion des SAC.

Outre les pourcentages massiques de cuivre, d'argent et la taille des IMCs d'Ag₃Sn, les paramètres principaux environnementaux comme la température et la salinité jouent un rôle important sur le comportement à la corrosion des brasures SAC. La corrosion des SAC devient sévère, voire grave, plus la brasure étudiée est exposée à un environnement marin sévère et à une température plus élevée.

Les effets de la température au cours des tests électrochimiques sur les réactions anodiques et cathodiques sont assez complexes. La vitesse de la réaction cathodique est souvent accompagnée d'une augmentation de la température et de la vitesse de diffusion de l'oxygène en raison de la diminution de la résistance de la solution électrolytique. Cette augmentation de la température associée au test de polarisation électrochimique dans une solution saline de chlorure de sodium (NaCl) entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion des brasures SAC. Ces effets de la température sur le comportement à la corrosion des brasures SAC305 ont été évalués pour trois différentes conditions de température (45, 65 et 75°C) en chaleur humide (100 % RH) [63]. Le comportement à la corrosion du SAC305 a été associé à l'oxydation de l'étain par la formation et la stabilité de l'épaisseur des couches d'oxydes (SnO₂ et SnO). Il a été constaté que ces couches d'oxyde agissent comme un film passif et protègent les brasures SAC. La couche d'oxyde SnO₂ qui existait sur la couche externe du film est plus stable que la couche d'oxyde SnO qui est une couche instable qui apparaît au cours du processus de corrosion des brasures SAC. La stabilité de l'épaisseur de la couche d'oxyde est attribuée à la couche d'oxyde protectrice sur la surface de l'échantillon, ce qui entraîne une meilleure résistance de la brasure à la corrosion. L'épaisseur du film d'oxyde augmente avec l'augmentation de la température lorsqu'il est exposé à des conditions de température élevée et d'humidité élevée.

Il a été révélé qu'à des températures de 45°C et de 65°C, l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de l'échantillon se forme très rapidement et devient constante avant la condition de température de 75°C, il en résulte que la brasure SAC305 traitée dans les conditions de température de 45°C et de 65°C présente une meilleure résistance à la corrosion que celle traitée dans la condition de température de 75°C.

L'influence de la température sur le comportement à la corrosion de la brasure SAC305 a été étudiée également pour trois autres différentes conditions de températures (25°C, 45°C et 65°C) en utilisant la technique de méthode de polarisation potentiodynamique dans une solution saline de 3,5% NaCl [63]. En se basant sur les informations du paramètre du courant de passivation (i_{cc}), une analyse sur le comportement du phénomène de passivation de la brasure SAC305 associées aux trois différentes conditions de température a été évaluée. Les résultats révèlent que la brasure SAC305 présente trois différents comportements passifs pour les trois différentes conditions de température. Il a été constaté que la brasure SAC305 étudiée à 25°C, présente un courant de passivation (i_{cc}) plus faible que celui de la brasure étudiée à 45°C et à 65°C. Il en résulte donc que la brasure étudiée à 25°C présente une meilleure résistance à la corrosion que celle étudiée à 45°C et à 65°C.

Outre la température, la salinité joue un rôle important sur le comportement à la corrosion de la brasure SAC. La salinité peut causer des défaillances au sein des brasures SAC et leurs degrés varient en fonction de l'agressivité du milieu salin. Les alliages exposés à un environnement salin sévère présentent un comportement à la corrosion plus agressif. L'étude de l'environnement salin est donc nécessaire pour comprendre son influence sur le comportement à la corrosion des brasures SAC.

L'influence de la salinité sur le comportement à la corrosion de la brasure Sn-3,8Ag-0,7Cu a été étudiée pour quatre différentes conditions de concentration molaire ou molarité (M) de solutions aqueuses saturées de chlorure de sodium NaCl (0,01 M, 0,1 M, 0,5 M, 1 M) en utilisant la technique de méthode de PP en atmosphère ambiante (25°C) [65]. Il a été constaté que la concentration des ions Cl⁻ dans les solutions neutres de NaCl a un effet sur les valeurs des paramètres du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}). À l'aide de ces deux paramètres (E_{corr} , i_{corr}), deux analyses ont été faites sur le comportement du phénomène de corrosion de la brasure. La première révèle qu'une augmentation de la concentration d'ions chlorure entraîne une diminution très rapide des valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et une augmentation du courant de corrosion (i_{corr}). La seconde révèle que cette augmentation d'ions chlorure a également entraîné une décroissance de la couche de passivation en raison de la rupture du film passif, visible par l'augmentation considérable du courant anodique, qui correspond à la dissolution active de Sn stimulée par les ions Cl⁻ avec formation de complexes solubles de type SnCl₃⁻ et SnCl₆²⁻ qui sont des produits responsables de la dégradation de l'alliage SAC [16], [17]. La brasure traitée dans les conditions de salinité de basse molarité (0,01 M) présente donc une meilleure résistance à la corrosion que celle traitée à 0,1 M, 0,5 M, et à 1 M.

L'influence de la salinité sur le comportement à la corrosion de la brasure Sn-0,3Ag-0,7Cu a été également étudiée pour cinq différentes conditions de concentration de NaCl (0,001 M, 0,01 M, 0,10 M, 0,50 M et 1,0 M), utilisant un test de migration électrochimique combiné avec une plate-forme de test de goutte d'eau ou Water Drop Test (WDT) en anglais [66]. Les mesures de WDT sont réalisées selon la norme IPC-B-24. Une gouttelette de 15µl de solution de NaCl a été placée à l'aide d'une micropipette dans la cellule et une tension de 10 V a été appliquée. L'intensité du courant et le temps de défaillance ont été contrôlés pendant le test pour différentes concentrations de NaCl. Le temps de défaillance qui indique la formation d'un court-circuit a été détecté par des mesures de pas de tension sur une résistance ($R = 1 \text{ k}\Omega$) connectée en série à la cellule dans un intervalle de temps de 0 à 180 secondes. Après le test de WDT, un certain nombre d'échantillons ont été enregistrés et le temps moyen de défaillance ou Mean Time To Failure (MTTF) en anglais de chaque échantillon a été calculé en fonctions des différentes concentrations de NaCl. Le comportement à la corrosion de la brasure Sn-0,3Ag-0,7Cu a été associé à la variation de la valeur moyenne des temps de défaillance en fonction des différentes concentrations de NaCl utilisées. Le diagramme de la **Figure 20**, illustre les caractéristiques de la valeur moyenne des MTTF en fonctions des différentes concentrations (0,001M, 0,01M, 0,10M, 0,50M et 1,0 M) de NaCl.

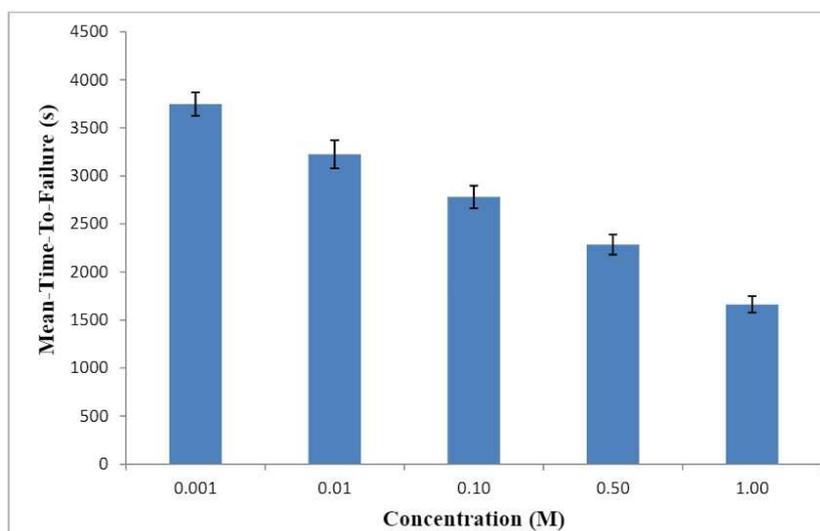


Figure 20. MTTF du SAC 0307 dans une solution de chlorure de sodium de 15 µl [66].

Les résultats du diagramme nous montrent qu'une diminution du MTTF s'accompagne avec une augmentation de la concentration de NaCl. Tanaka et al. [67], dans une étude approfondie constatent que les variations de la valeur de MTTF sont liées au déplacement d'ions ou d'atomes dans une solution chimique ou potentiel électrique connu sous le nom migration électrochimique. Une diminution de la valeur de MTTF dans différentes conditions de salinité entraînerait une dégradation de la brasure. En conclusion, la brasure SAC307 traitée dans une salinité basse (0,001 M) présente une meilleure résistance à la corrosion que celles traitées dans les autres conditions de salinités de 0,01 M, 0,10 M, 0,50 M et de 1,0 M. Un résultat qui est cohérent avec les variations de la valeur de MTTF du diagramme de la **Figure 20**. Il en résulte donc qu'un environnement marin de degré de salinité élevé entraîne une diminution de la résistance à la corrosion des alliages de brasure SAC.

4.3.3. Technique de caractérisation du produit de corrosion et mécanisme de corrosion des brasures SAC

Les facteurs influençant les études sur le comportement à la corrosion des SAC que nous avons décrit précédemment et les méthodes de test de corrosion accélérée vont entraîner une modification des propriétés et de la composition chimique de la surface du matériau des brasures SAC par rapport à celles de la masse. Les différentes techniques d'analyse de surface sont donc indispensables à la prévision du comportement à la corrosion d'un matériau de brasure SAC donné comme une caractérisation après un phénomène de corrosion. Dans cette section, les techniques d'analyse de surface couramment employées après un phénomène de corrosion, seront étudiées selon leurs avantages et limites de la caractérisation et de l'identification du produit de corrosion formée dans la zone corrodée du matériau des brasures SAC. Enfin, une méthode descriptive du mécanisme de formation de ce produit sera proposée.

Le MO en lumière normale et polarisée est d'abord utilisé juste après le test de corrosion du matériau des brasures SAC. Elle nous permet de faire une observation et une analyse visible de la corrosion. Par exemple dans la littérature, A. Guédon-Gracia et al. [68] [69] [70], en utilisant le test de brouillard salin selon la norme standard ASTM B117-09 (5% de NaCl à 35°C) pour quatre différentes conditions de temps d'exposition (24, 48, 72 et 96 heures) révèlent que le début de la corrosion des BGA est visible après 48 heures d'exposition et que cette corrosion devient sévère après 96 heures d'exposition. La **Figure 21**, montre les exemples d'images MO des billes de boîtier BGA avant et après le test de corrosion de brouillard salin. Les détails de la description des BGA et PoPs ont été présentés dans la thèse de Dr. Wei Feng (Thèse [71], Ch. 1).

Après l'imagerie optique, les matériaux de brasure SAC sont souvent caractérisés par MEB suivie d'une analyse EDX. Les techniques MEB-EDX nous permettent d'effectuer une cartographie et une analyse quantitative de la morphologie des piqûres de corrosion à la surface du matériau de brasure (MEB) et ne nous fournissent au mieux qu'une information semi-quantitative des éléments présents dans la zone corrodée (EDX). La plupart des investigations [28] [33] [58] [60] [68-69] [72-73] [74-75], faites au MEB-EDX après un phénomène de corrosion du matériau des brasures SAC, nous révèlent que la zone corrodée est principalement constitué d'étain (Sn), d'oxygène (O) et d'une grande quantité d'ions chlorures (Cl⁻).

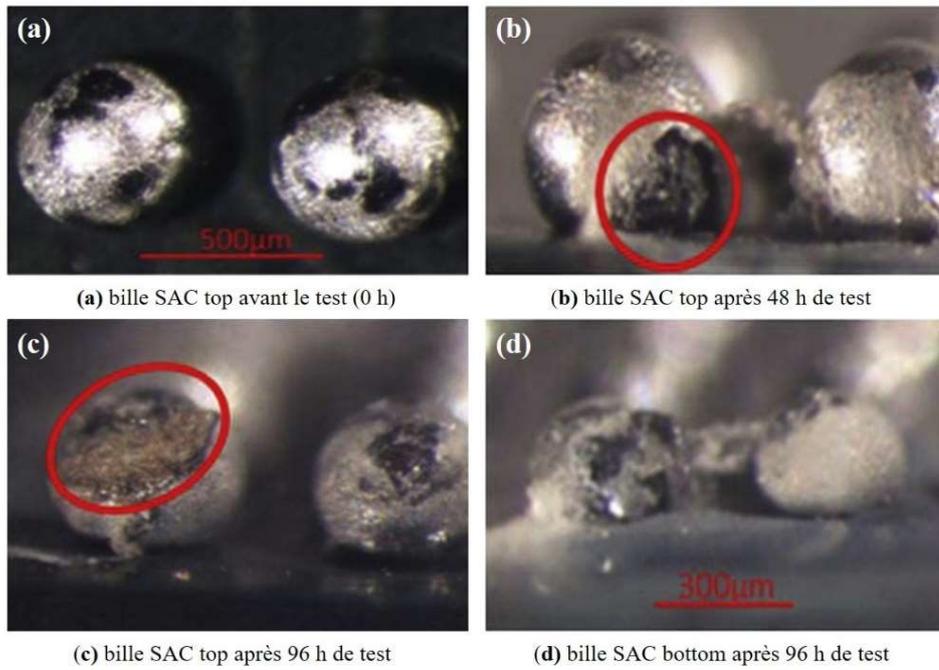


Figure 21. Images MO des billes avant et après le test au brouillard salin [70].

La Figure 22 et la Figure 23, montrent des exemples d'images MEB-EDX de la formation de ce produit à la surface pour les brasures Sn-3Ag-0,5Cu et Sn-3Ag-3Cu après un test de corrosion PP et SIE [33].

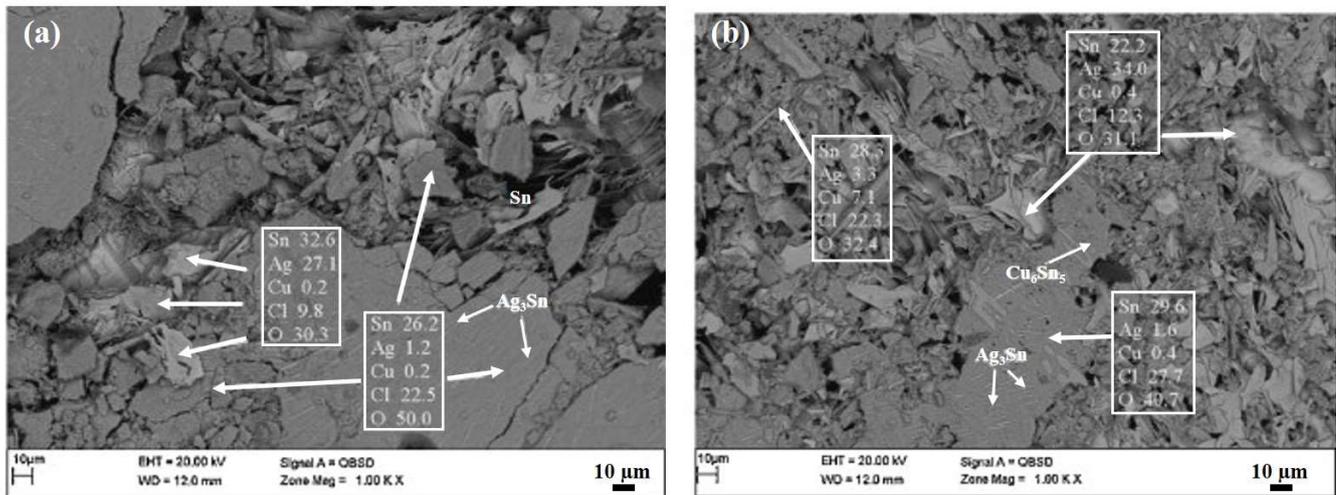


Figure 22. Image MEB-EDX montrant la formation du produit de corrosion à la surface de l'alliage (a) Sn-3Ag-0,5Cu (b) Sn-3Ag-3Cu après le test de PP de 0,1M de NaCl [33].

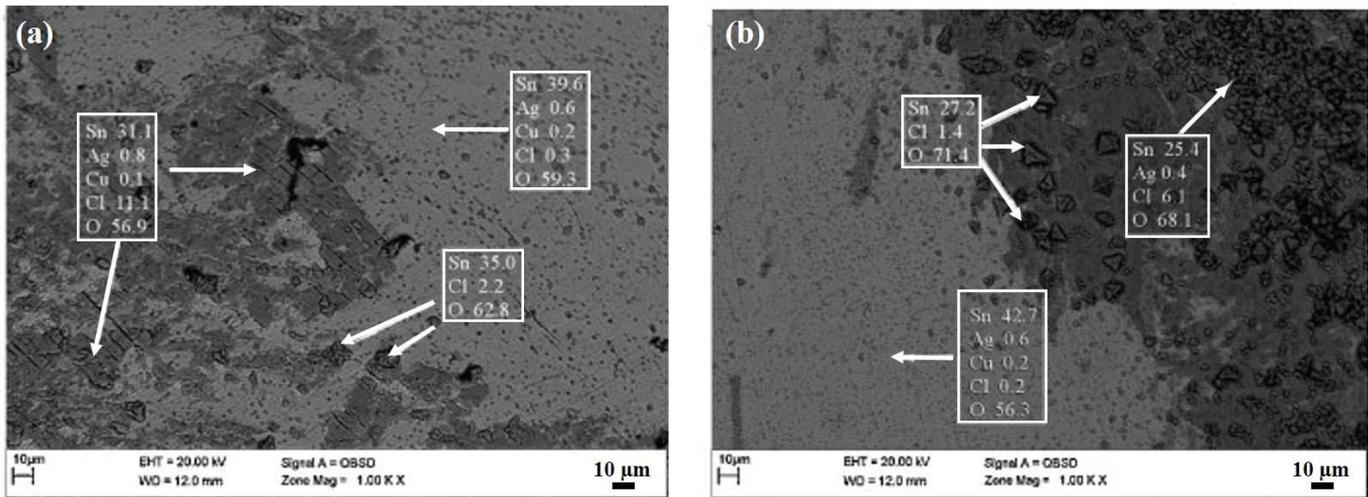


Figure 23. Image MEB-EDX montrant la formation du produit de corrosion à la surface de l'alliage (a) Sn-3Ag-0.5Cu (b) Sn-3Ag-3Cu après 168h de test de SIE dans 0,1M de NaCl [33].

La technique d'analyse MEB-EDX, ne permettant donc pas de déterminer la nature exacte du produit de corrosion des brasures SAC, d'autres techniques d'analyses complémentaires ont également été étudiées. Il s'agit de la technique d'analyse DRX (Diffraction des Rayons X) et de la spectroscopie Raman. Ces techniques d'analyses non-destructives ont quelques inconvénients, mais nous permettent de contrôler de manière qualitative la composition élémentaire, la structure cristalline et de déterminer la nature exacte des produits de corrosion formés à la surface des matériaux de brasure SAC après un test de corrosion accélérée. Les résultats d'analyses du test de caractérisation obtenue, utilisant la technique d'analyse de DRX [58] [74] et de la spectroscopie Raman [75], montrent que l'oxyde chlorure d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ est le produit de corrosion formé à la surface des brasures SAC. La **Figure 24** et la **Figure 25**, montrent des exemples d'images DRX et de la spectroscopie Raman du produit de corrosion formé à la surface du SAC305 [75]. Le spectre Raman identifie la composition des phases du produit de corrosion de la brasure SAC305 dans une solution de 3,5 %m de NaCl en chaleur humide (25°C, 80% RH) après 2h (**Figure 25.a**) et 32h (**Figure 25.b**) d'exposition. Il faut noter que les flèches verticales indiquent les positions des principaux pics Raman offrant des informations.

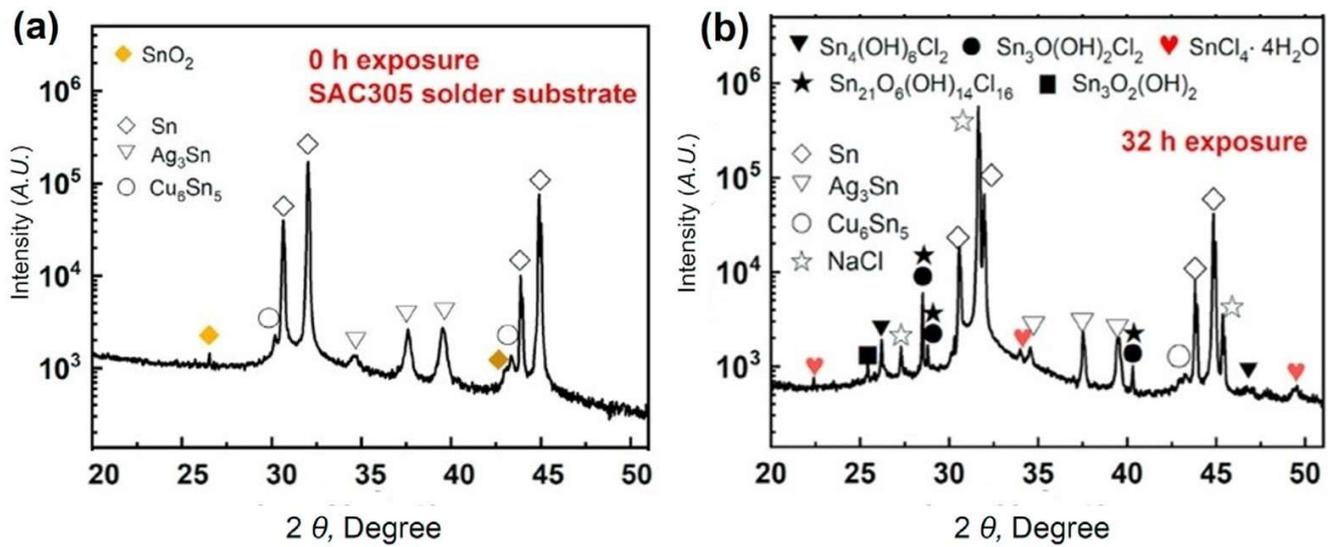


Figure 24. Diffractogrammes DRX de l'alliage corrodé SAC305 dans une solution de 3.5wt% de NaCl exposée à une atmosphère de 80% d'humidité relative à 25°C après : (a) 0h et (b) 32h du temps d'exposition [75].

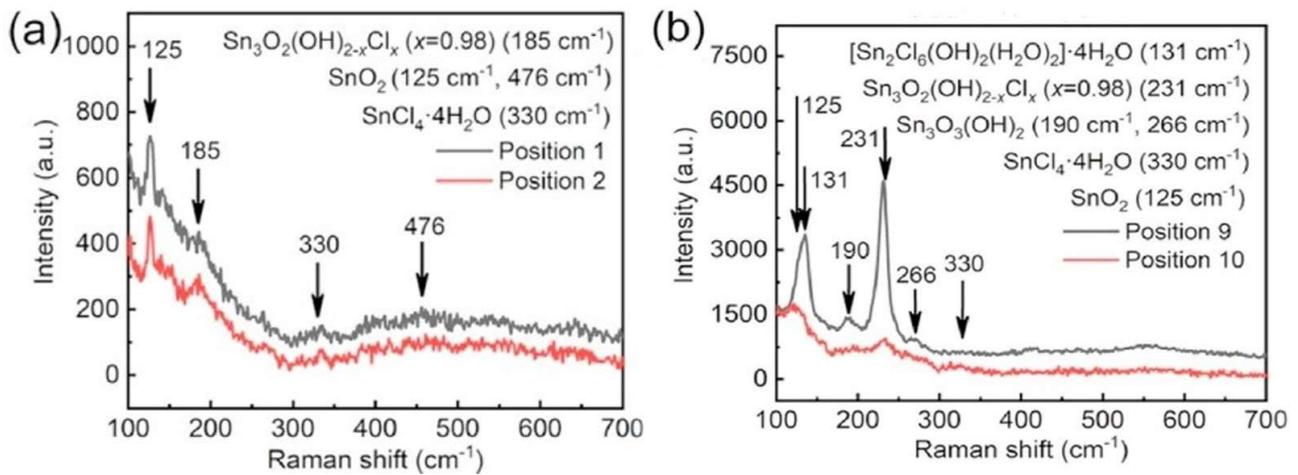


Figure 25. Spectre Raman identifiant la composition des phases du produit de corrosion de la brasure SAC305 dans une solution de 3,5 %m de NaCl en chaleur humide (25°C, 80 % RH) [75].

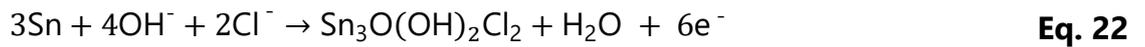
Finalement en se basant sur tous les résultats issus des techniques d'analyse de la caractérisation et de l'identification du produit de corrosion avant et après un phénomène de corrosion du matériau des brasures SAC, une méthode descriptive du mécanisme de la formation du produit de corrosion a été proposée. Il a été démontré que le processus de corrosion commence par la dissolution de l'étain (Sn) dans la région anodique [28] [76] [77] [78] [82]:



Suivie de la réaction cathodique selon la réaction :



Enfin, le produit de corrosion $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ se forme en raison de la présence d'ions chlorures (Cl^-) comme suit [28] [76] [78] [79] [83]:



La **Figure 26**, illustre le schéma du mécanisme de la formation du produit de corrosion l'oxyde chlorure d'étain $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ (**Eq. 22**).

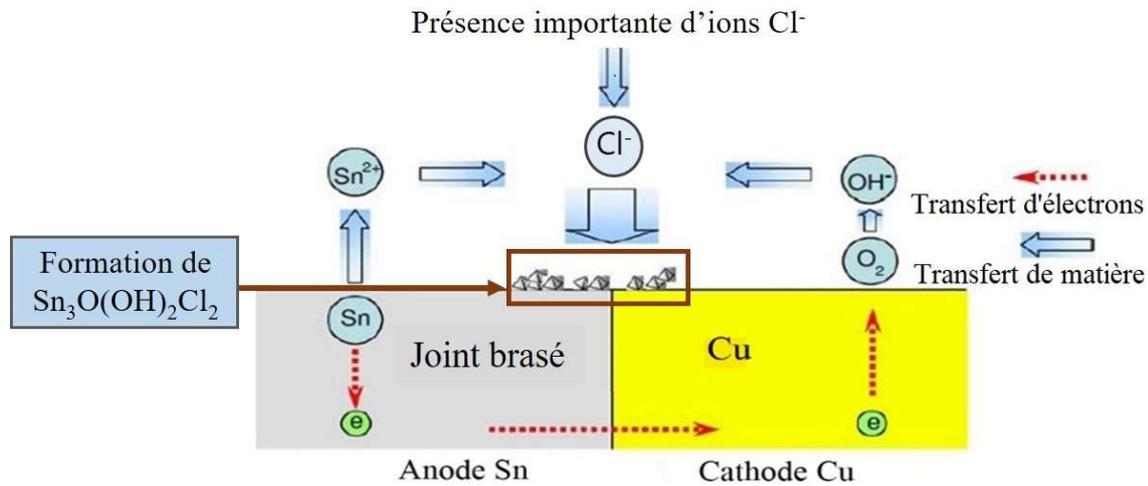
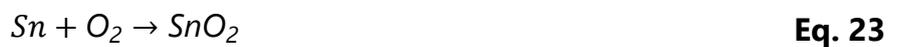


Figure 26. Schéma illustrant le mécanisme de la formation du produit de corrosion.

Wang et al. [75], dans une étude plus approfondie sur le comportement à la corrosion de la brasure Sn-3,0Ag-0,5Cu en utilisant un test d'humidité relative (80% RH, à 25°C) dans une solution de 3.5 %m de NaCl, constate que le mécanisme de la formation du produit de corrosion comporte principalement quatre étapes comme suit.

La première étape est marquée par la formation de la couche mince de protection (SnO_2), résultant d'une réaction chimique d'oxydation directe de l'étain (Sn) et du dioxygène (O_2) selon la réaction [84] [73]:



La seconde étape est la dégradation chimique de la couche protectrice en contact une solution de NaCl et la formation des produits intermédiaires de corrosion, les chlorures d'hydroxyde stanneux de différentes structures telles que $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$. Cette dégradation peut être décrite en électrochimie par les processus anodiques et cathodiques illustré selon les équations (**Eq. 20**) et (**Eq. 21**).

La formation de $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2$, le produit de corrosion obtenu à partir des produits intermédiaires de corrosion après une projection importante NaCl marque la troisième étape [84] [85]. Enfin, à la quatrième étape, il se forme des nanoparticules de SnO_2 (nano- SnO_2) à partir de $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2$ après une déshydratation puis ensuite d'une oxydation selon la réaction de l'équation (**Eq. 24**).



En outre, le produit de corrosion $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ peut également contribuer directement à la formation des nanoparticules SnO dans une solution acide comme l'indique la réaction de l'équation (**Eq. 25**).



En réalité, il n'y a pas de différence nette entre les quatre étapes, en particulier entre les deux étapes adjacentes en raison de l'implication du processus de formation des produits intermédiaires de corrosion qui sont des processus assez compliqués à spécifier. Les quatre étapes décrites précédemment sont justes séparées pour une meilleure compréhension du comportement et de l'évolution du produit de corrosion des brasures SAC au cours des essais de corrosion.

4.3.4. Corrosion des joints d'alliage de brasure (Sn-Ag-Cu)

Dans la littérature les études portant sur le comportement de fiabilité à la corrosion du joint de brasure SAC et l'influence de la corrosion sur la tenue mécanique et électrique au cours de l'essai de brouillard salin sont rarement étudiées, et même inconnues. Parmi quelques rares de ces travaux trouvés dans la littérature, nous retrouvons les travaux de Wang et al [86] et de Fubin song et al [57]. Fubin song et al [57], au cours d'un essai de brouillard salin selon la norme standard JEDEC (JESD22-A107B) ont montré l'influence de la corrosion sur la tenue mécanique (essai de cisaillement et de traction) des joints de la brasure SAC405. Les résultats d'analyse ont montré une diminution de la résistance au cisaillement et de la traction des joints de brasure SAC405 après les essais de brouillard salin. Wang et al. [86], ont travaillé pour la première fois sur une étude portant sur une analyse comparative du comportement à la corrosion des joints de brasure SAC305 à celle de la brasure SAC305 utilisant un test de brouillard salin selon la norme standard ASTM B117-09 (5% de NaCl à 35°C) dans lequel les résultats ont révélé que le risque de corrosion des joints de la brasure SAC305 augmentait plus que celui de la brasure SAC305 en raison du processus de la corrosion galvanique. Il a été démontré clairement que le phénomène de dégradation particulièrement la corrosion par piqûres commençait à partir des fissures de solidification dans les joints de brasure, ce qui entraînait une diminution de la fiabilité des joints de brasure et réduisait la durée de vie des dispositifs électroniques.

Cependant, à l'exception de ces travaux jusqu'à ce jour, aucun travail n'a été réalisé sur la dynamique de corrosion des joints brasure SAC305 et sur l'impact de cette dynamique de corrosion sur la tenue

mécanique des joints brasure de SAC305 au cours de l'essai de brouillard salin. Par conséquent, des essais séquentiels mécaniques et de corrosion dans les assemblages microélectroniques seront mis en évidence dans un environnement salin. On se propose donc d'étudier en détails le comportement à la corrosion des joints de brasure SAC305 au test de brouillard.

5. Conclusion, objectifs et stratégies

Les connaissances que nous avons de l'étude de la fiabilité dans les assemblages microélectroniques (PCB, circuits intégrés, joints de brasures, etc.) en milieu corrosif, en particulier salin proviennent essentiellement des résultats d'analyses de défaillances dues aux phénomènes de corrosion observés dans les cartes électroniques, des pièces automobiles, les aéronefs et les hélicoptères de surveillance. Vu des études publiées sur ce phénomène, il est raisonnable d'attester qu'il reste encore beaucoup d'investigations à mener pour mieux comprendre et peut être pouvoir prédire la durée de vie de ces assemblages en environnement salin.

L'état de l'art présenté a montré un intérêt d'étude de la fiabilité à la corrosion saline des brasures SAC dans leur globalité : description du milieu marin, des tests de corrosion accélérée applicables dans les études de comportement à la corrosion des brasures, analyse des facteurs (pourcentage massique de cuivre et d'argent, les composés intermétalliques, la température, la salinité) influençant le comportement à la corrosion des brasures, caractérisation et identification du produit de corrosion formé, étude des mécanismes d'évolution du produit de corrosion formé à la surface des brasures après le phénomène de corrosion en environnement salin.

Finalement, au travers de tous ces essais de corrosion des brasures SAC, il ressort que les facteurs d'accélération due à l'évolution du produit de corrosion, un manque de compréhension des mécanismes et une modélisation des phénomènes physiques de corrosion sont inconnus. Une étude de l'évolution du produit de corrosion et une compréhension des mécanismes physiques du phénomène de corrosion dans les brasures, en particulier dans les joints de brasure SAC sont de grande importance pour assurer l'avancement de ce sujet.

Dans le chapitre II, nous nous intéresserons dans un premier temps au vieillissement des alliages de brasure SAC en environnement salin sévère. Tout d'abord, dans le but d'étudier le rôle joué par la température sur le comportement à la corrosion dans les alliages de brasure SAC305, une dynamique de corrosion dans les billes de brasure d'alliage SAC305 des boîtiers BGA sera étudiée. Grâce à la méthode d'analyse par MO et par MEB en combinaison avec la microanalyse EDX, un mécanisme de dégradation par corrosion sera décrit. Ensuite nous chercherons à déterminer la nature exacte du produit de corrosion présent à l'aide des études d'analyses par DRX sur la surface polie des matériaux globules de brasure SAC305. Enfin, la cinétique des mécanismes physique de défaillance de la dynamique de corrosion de la brasure est étudiée afin de prédire la durée de vie de la brasure SAC305.

Chapitre II : Dynamique de la corrosion de la brasure SAC305 au brouillard salin

1. Introduction

La corrosion des matériaux denses et des grands équipements industriels a été largement étudiée dans la littérature. La plupart des études ont appliqué la méthode de test de polarisation potentiodynamique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique [28] [53] [58] [73–75] [96], pour déterminer la résistance à la corrosion et évaluer le comportement de corrosion d'un dispositif à l'état solide. Peu d'études ont appliqué la méthode de test du brouillard salin pour étudier le comportement de la corrosion des SAC305 [70] [87] [97-98]. Parmi les études de brouillard salin, peu de données sont disponibles pour évaluer la performance de l'alliage SAC305 et des matériaux des joints de brasures SAC305 dans les assemblages microélectroniques dans un environnement salin [75] [97]. En outre, la dynamique de la corrosion de l'alliage SAC305 sur l'évolution et la quantification des produits de corrosion dans un environnement salin est encore inconnue. La connaissance de la nature exacte, de l'évolution et de la quantification du produit de corrosion est nécessaire pour modéliser les phénomènes physiques de corrosion et prédire la durée de vie de ces assemblages dans une atmosphère saline corrosive.

Pour cette raison, trois études de cas complémentaires seront présentées sur du matériau de brasure sous trois formes différentes. Deux d'entre elles sont des billes des boîtiers BGA, observées soit en section droite (boîtier BGA standard) soit par polissage parallèle au boîtier (boîtiers BGA avec billes polies). La troisième est sous forme de globule. Ces trois matériaux, sont soumis à des essais de vieillissement de brouillard salin et analysés ensuite par imagerie MO en lumière polarisée, par MEB-EDX et par DRX. L'objectif principal est d'une part d'étudier la dynamique de corrosion et d'autre part de déterminer la nature exacte du produit de corrosion du matériau de brasure.

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu les démarches expérimentales, l'essai de vieillissement accéléré (brouillard salin) et les méthodes d'analyse avec les équipements employés. Ensuite les trois formes de matériau de brasure, les objectifs de l'expérience, les résultats et les discussions seront présentés. Enfin, une conclusion générale pour le chapitre sera fournie.

2. Démarches expérimentales

2.1. Recommandation sur l'utilisation du matériel expérimental

Afin d'éviter que l'acquisition de nos données expérimentales, de quelque nature que ce soit conduise à des résultats erronés, tous les matériaux d'alliages SAC305 utilisés dans nos études proviennent des industriels et des scientifiques et des experts concernés par les mécanismes de défaillance des composants électroniques et des assemblages. Ainsi, les risques des défauts de fabrication qui surviennent au cours de la phase de préparation du matériau de brasure SAC305 et qui pourraient entraîner une mauvaise compréhension des propriétés du matériau de brasure SAC305 et compromettre l'interprétation et la reproductibilité des résultats scientifiques sont minimales. La

démarche expérimentale mise en œuvre au cours de ces trois années va être présentée dans un premier temps. Les protocoles destinés au nettoyage du matériel avant et après les expériences seront brièvement abordés puisqu'ils sont au début de toute expérience scientifique. Tout au long de ce mémoire, sauf indication contraire, l'eau utilisée est de l'eau désionisée de résistivité 18 M Ω .cm. De manière générale, la propreté de tout le matériel utilisé est d'une extrême importance puisque la présence d'impuretés de quelque nature que ce soit peut modifier le comportement à la corrosion du matériau de brasure dans le composant électronique.

2.2. Essais de vieillissement accéléré

Le vieillissement désigne toute modification des propriétés d'un matériau ou d'un produit au cours du temps. Ces propriétés peuvent être mécaniques, physiques, chimiques, électriques, structurelles ou superficielles. Cependant, le vieillissement naturel n'est pas constant et dépend principalement des paramètres tels que la température, l'ensoleillement, l'humidité et autres facteurs (climat, latitude, contraintes physiques, pollution, etc.). Toutefois, il est possible de simuler ce vieillissement par l'usage d'un nombre limité de variables associées à d'autres contraintes physiques telles que la température, l'aspersion d'eau simulant la pluie, les chocs thermiques. Mais celles-ci peuvent être contrôlées plus facilement et peuvent par ailleurs être intensifiées de manière à produire un vieillissement accéléré. L'objectif d'un essai de vieillissement accéléré est de faire subir aux matériaux des conditions plus sévères que celle de leur profil de mission. Cela permet de prédire le comportement dans le temps d'un matériau et ainsi d'estimer sa durabilité à condition d'avoir les mêmes mécanismes de défaillance. Les paramètres d'un essai de vieillissement accéléré dépendent du dispositif et de son profil de mission.

Dans ce travail, le principal essai de vieillissement accéléré réalisé est l'essai de corrosion en brouillard salin avec variation de température de 25 °C à 45 °C et de temps d'exposition de 0 heure à 96 heures avec un même taux de salinité de 5 % de chlorure de sodium (NaCl) dans une chambre d'essai au brouillard salin (**Figure 27.a**). Nos composants ont été étuvés avant les essais en brouillard salin dans une étuve Memmert (**Figure 27.b**) à une température de 50 \pm 3 °C pendant 48 heures. L'objectif, c'est d'éviter les défaillances de ces composants électroniques dûs aux phénomènes de la corrosion humide du matériau de brasure.



Figure 27. (a) Chambre de brouillard salin Ascott CC450iP ; (b) Étuve de séchage Memmert

Les composants ont été placés dans la chambre et les variables de température et de temps d'exposition sont définies en fonction de chaque vieillissement. L'enceinte de brouillard salin est conçue de manière à garantir l'homogénéité en température ainsi que l'homogénéité du brouillard salin afin de pouvoir avoir des essais reproductibles. Un réfractomètre de salinité étalonné (**Figure 28**) a été utilisé avant les essais pour la détermination de la teneur en sel. Il permet de donner une lecture directe du pourcentage de chlorure de sodium dans la plage de précision de 0 à 28 %.



Figure 28. Réfractomètre de salinité étalonné

La température de l'enceinte au cours de l'essai a été contrôlée. Un thermocouple a été placé dans l'enceinte au plus près des échantillons. Au cours d'un essai de 24h, quatre mesures ont été relevées et ont montré que la température de l'enceinte est stable mais supérieure de 1,3°C par rapport à la température programmée. Comme il n'est pas possible de régler la température à 0,1°C, la consigne de température des tests n'a pas été modifiée. Cependant tous les calculs faits par la suite, notamment ceux de l'énergie d'activation prennent bien en compte la température vue par l'échantillon.

2.3. Méthodes d'analyse destructives et non destructives

Après les essais de corrosion, j'ai observé et analysé les composants à l'aide des équipements disponibles au laboratoire IMS, MO et MEB couplé à l'EDX et de DRX mis à ma disposition dans un autre laboratoire bordelais ICMCB. Toutes ces méthodes d'analyse nécessitent la réalisation d'une préparation par enrobage et polissage des composants, ce qui permet de caractériser la microstructure et la morphologie de l'état de surface des brasures. Dans cette partie du chapitre, les méthodes de préparation des échantillons et d'analyses mentionnées précédemment seront présentées.

2.3.1. Méthode de préparation d'échantillons : micro-section

La micro-section permet d'étudier la morphologie et la microstructure d'un assemblage. C'est une technique d'analyse destructive qui consiste à éliminer une partie de l'assemblage pour avoir accès directement aux zones concernées avec des états de surface hautement réfléchissante, sans rayure et déformations. La section des échantillons traités doit être soigneusement polie pour atteindre un aspect dit « poli-miroir ». Un protocole d'analyse de micro-section permettant d'obtenir des résultats satisfaisants a été conçu par la suite. Le protocole d'analyse de micro-section se résume en trois étapes.

La première étape du protocole consiste à enrober l'échantillon. L'objectif de l'enrobage est de pouvoir manipuler de petits échantillons de forme irrégulière et de protéger les matériaux fragiles avec des revêtements fins afin d'assurer une netteté des bords. Cette étape consiste à mettre l'échantillon dans un moule, le maintenir perpendiculairement à l'aide d'un clip, le recouvrir d'une résine époxy obtenue d'un mélange d'un solvant et d'un durcisseur. Cet enrobage du produit EpoFix Kit à prise lente (12h) à température ambiante est transparent. L'enrobage forme une protection qui empêche les arrachements de la matière et permet une manipulation de l'échantillon durant les prochaines étapes. La **Figure 29**, montre cette étape du protocole.

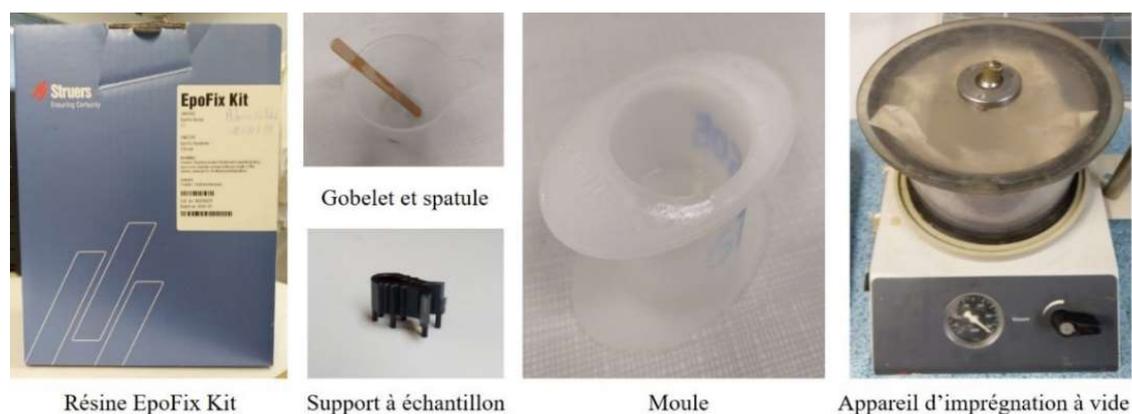


Figure 29. Les Étapes d'enrobage

La seconde étape est le pré-polissage. Elle permet d'enlever la matière en excès par ponçage manuel à l'aide des papiers (P1000-P1200) abrasifs de carbures de silicium (SiC) fixes sur un support produisant des grains de plus en plus fins de l'échantillon de l'ordre de 40 μ m à 20 μ m de diamètre. Cette étape ne produit qu'un minimum de déformation dans l'échantillon, tout en assurant un taux d'enlèvement (~20%) de matière plus élevée.



Figure 30. Machine de polissage manuel LaboPol-21

La **Figure 30**, montre la pré-polisseuse « Labo Pol 21 » utilisée lors du pré-polissage. L'objectif de pré-polissage est d'atteindre la zone à observer avec un minimum de dommages pouvant être éliminé facilement et le plus rapidement lors du polissage.

Enfin, la dernière étape qui est le polissage permet d'éliminer les déformations introduites aux étapes de pré-polissage. À l'aide de la polisseuse illustrée à la **Figure 31**, on réalisera donc de façon automatique des passages successifs à l'aide des particules abrasives de plus en plus fines. Lors de cette étape de polissage, on vise à obtenir une surface sans rayure ni déformation.

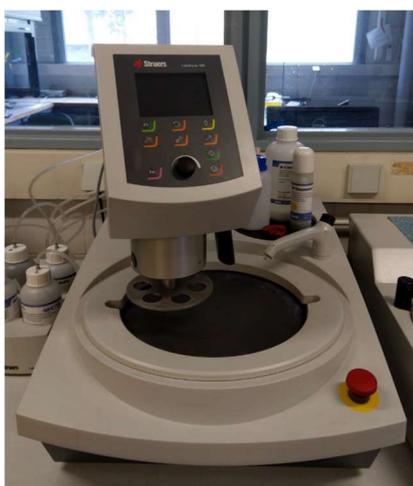


Figure 31. Machine de polissage automatique LaboForce-100

On utilise des draps plus élastiques en finition, ainsi que des granulométries plus fines, par exemple 3 μm ou 1 μm pour obtenir une surface parfaite. En appliquant une force plus faible sur les échantillons, on réduit également les déformations en surface.

Tableau 5. Différentes étapes de polissage pour l'études des méthodes d'analyse [100]

| Étapes | Matériel | Suspension | Critère d'arrêt | Vitesse (Tr/min) |
|----------------------|-----------------------------------|---|--|------------------|
| Pré-polissage | Papier SIC (P1000-P1200) | Eau | Surface obtenue plane | 150 |
| Polissage | Drap 9 μm MD Plan 9 | Suspension diamantée 9 μm Diapro Plan 9 | Élimination de toutes les rayures 15 μm | 150 |
| | Drap 6 μm MD Dac 6 | Suspension diamantée 6 μm Diapro Sat 6 | Élimination de toutes les rayures 9 μm | 150 |
| | Drap 3 μm MD Dur 3 | Suspension diamantée 9 μm Diapro Dac 3 | Élimination de toutes les rayures 6 μm | 150 |
| | Drap 1 μm MD Nap 1 | Suspension diamantée 1 μm Diapro Nap 1 | Élimination de toutes les rayures 3 μm | 150 |

Un résumé de tous les détails des différentes étapes de pré-polissage et de polissage est rappelé dans le **Tableau 5** (Thèse [100], Ch. 1).

2.3.2. Microscopes optique et électronique à balayage

Le microscope optique (MO) muni d'un faisceau de lumière polarisée permet d'avoir des informations sur la morphologie de la brasure sur la présence de lacunes et de fissures et sur les grains de joints. La préparation de l'échantillon consiste en une section droite et en un polissage.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser les faisceaux d'électrons sur l'échantillon, à l'instar des lentilles optiques pour focaliser les faisceaux de lumière dans le cas du microscope optique. L'image est formée par un balayage de la surface de l'échantillon. La grande profondeur de champ permettant d'apprécier des détails mille fois plus petits de l'ordre du nanomètre est un atout de ce microscope. Une méthode de préparation d'échantillons permettant d'obtenir des résultats satisfaisants après le polissage est nécessaire pour l'imagerie MEB. L'échantillon à analyser doit être conducteur. Ainsi, juste après le polissage, un dépôt d'une couche de peinture en argent sur toutes les faces de l'échantillon à l'exception de la zone à observer est réalisé. L'objectif de cette couche de peinture est de créer une couche conductrice sur la surface de l'échantillon afin de conduire les électrons de la sonde du MEB à la masse, comme la résine d'enrobage et la majorité des matériaux de l'assemblage microélectronique sont des isolants électriques. Dans la zone à observer, une fine couche de carbone d'épaisseur de l'ordre de 8 nm à 12 nm doit être déposée pour assurer la conductivité électrique. L'échantillon est laissé pendant une durée de 24 heures après les étapes de peinture pour dégazer le solvant de la peinture avant l'imagerie au MEB. La **Figure 32** montre un échantillon de boîtier BGA standard avec la peinture en argent et en carbone.

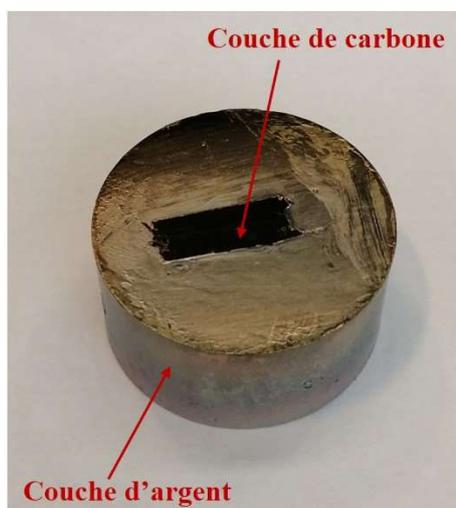


Figure 32. Échantillon de boîtier BGA avec la peinture d'argent et de carbone

Les images sont numérisées en mode d'électrons secondaires et en mode d'électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (autour de 50 eV) suivant un large spectre. Cette faible énergie est une qualité, car il est possible de les dévier facilement (avec une différence de potentiel) pour en récupérer un grand nombre sur le détecteur et donc d'obtenir une image avec un bon rapport de signal/bruit. Ils ne peuvent parcourir qu'un faible trajet dans l'échantillon, car ils sont très vite arrêtés et donc proviennent d'une zone proche, ce qui donne des images avec une très bonne résolution. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés (ou back-scattered electrons ou BSE) sont des électrons du faisceau primaire qui réagissent de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés) et donc la vision du relief ne sera pas très bonne avec ce détecteur. Par contre, ils sont plus sensibles à la composition chimique, et l'information qu'ils portent correspond à une zone bien supérieure à la zone d'impact des électrons primaires. L'échantillon peut être étudié par la suite par l'analyse de la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX).

2.3.3. Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

L'EDX est une méthode d'analyse chimique qui doit être couplée à la technique d'analyse de la MEB. L'analyse EDX est donc réalisée avec l'échantillon dans le MEB dans les mêmes conditions d'imagerie MEB. L'EDX, lorsqu'il est combiné à l'outil d'imagerie MEB, permet d'obtenir la composition chimique élémentaire qualitative ou semi-quantitative de très petites zones. L'EDX utilise le même faisceau incident d'électrons que le MEB, mais contrairement au MEB, le détecteur de l'EDX analyse les rayons X émis par la surface dont l'énergie est caractéristique de chaque élément.

2.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse non destructive qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Si l'analyse élémentaire EDX permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs d'un matériau, la DRX permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par DRX permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans la brasure ainsi que leurs formes cristallographiques. La **Figure 33** montre un diffractomètre PANalytical de type X'pert MPD-PRO à géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un filtre de nickel pour monochromatiser le faisceau de rayons X, d'un détecteur X'celerator et d'une anticathode de cuivre (tension de travail 45 kV, intensité de travail 40 mA).

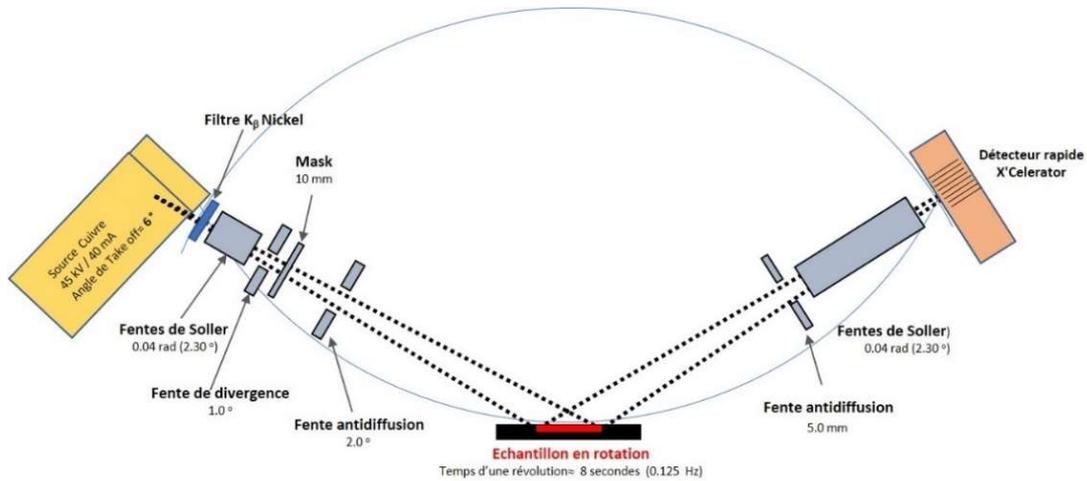


Figure 33. Schéma du principe de fonctionnement du diffractomètre de rayon X

Le principe est le suivant : les brasures ont été déposées dans un porte-échantillon profond sur une boule de pâte à modeler et elles ont été mises à niveau à l'aide d'une lame de verre afin d'assurer une bonne tenue mécanique dans le porte-échantillon ainsi qu'une bonne reproductibilité de leur positionnement. Le tube du DRX produit des faisceaux de Rayons X qui sont envoyés sur l'échantillon et dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg. Les mesures ont été faites sur un domaine angulaire de 8 à 80° en 2θ avec un pas de mesure de 0,02° pour une durée totale d'acquisition d'une heure à température ambiante. La recherche des phases correspondantes aux pics de diffraction a été effectuée automatiquement à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA et de la base de données JCPDS-ICDD publiée par l'International Center for Diffraction Data (ICDD).

3. Essai de vieillissement, présentation des échantillons et plan d'expérience

3.1. Essai de vieillissement

Les essais de corrosion ont été réalisés dans une chambre de brouillard salin Ascott CC450iP, selon la norme standard ASTM B117 (5 % de NaCl à 35 °C) [99], puis d'autres vieillissements ont été réalisés à 25°C, 30°C, 40°C et 45 °C avec le même taux de salinité de 5 % de NaCl pendant des temps d'exposition variant de 0h à 96h sur les trois formes différentes du matériau de brasure

décrit précédemment. L'objectif principal est d'une part d'étudier la dynamique de corrosion et d'autre part déterminer la nature exacte du produit de corrosion du matériau de brasure.

Le choix de limiter la température d'essai à 45 °C a été fait pour rester suffisamment en deçà de 50 °C qui est la température maximale de la chambre de brouillard salin. La température ambiante de 25 °C est souvent utilisée dans la littérature au cours des essais de corrosion utilisant la méthode de test de PP) et de SIE. La température de 35 °C est la température utilisée selon la norme standard ASTM B117-09 (5% de NaCl à 35°C). Enfin, deux températures (30 °C et 40 °C) ont été ajoutées pour une dérivation plus précise des résultats d'analyse statistique.

3.2. Présentation des échantillons matériaux de brasure et plan d'expérience

3.2.1. Boîtier BGA

Un boîtier à billes (Ball Grid Array ou BGA) est un système de connexion comprenant un boîtier utilisant un réseau de sphères métalliques (billes de brasure) pour l'interconnexion électrique. L'empilement de boîtiers BGA donne une configuration de composant Pop. Comme l'illustre la **Figure 34**, le composant PoP est une configuration dans laquelle deux ou plusieurs BGA sont empilés les uns sur les autres. Ils comportent un circuit supérieur « top » (**Figure 34.a**) qui sont en général des multi-puces (puces empilées) et un circuit inférieur « bottom » (**Figure 34.b**), avec une interface standard pour acheminer les signaux entre eux. Plus de détails de la description des BGA et Pops sont présentés dans la thèse du Dr. Wei Feng (Thèse [71], Ch. 1). Le composant inférieur « bottom » possède sur sa partie supérieure des plages d'accueil en cuivre le long de la résine. Les billes du composant supérieur « top » sont réparties à la périphérie de façon à pouvoir s'adapter sur le composant « bottom ».

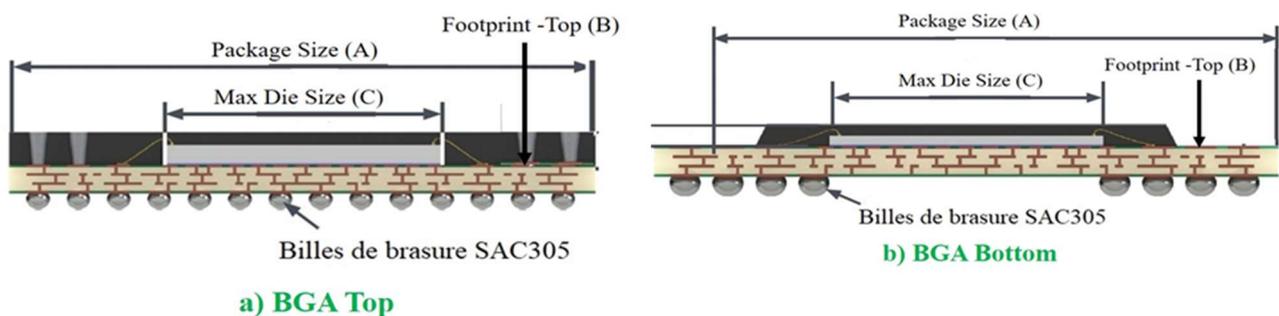


Figure 34. Assemblage Pop (a) BGA top; (b) BGA bottom

Les essais de corrosion ont été réalisés sur les billes de brasure SAC305 du boîtier top non reporté produit par Amkor Technology, Inc et vendues par Practical Components worldwide (**Figure 35**).



Figure 35. Exemple de boîtier BGA top non reporté fourni par Amkor

Le boîtier top non reporté est constitué du composant (bille), du substrat et des billes de brasure sans plomb. Le boîtier est de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ et la crème à braser sans plomb Sn-3,0Ag-0,5Cu (SAC305) a été utilisée pour former 128 billes de $270 \mu\text{m}$ de diamètre et qui sont uniformément réparties dans une formation en matrice avec un pas de $0,65 \text{ mm}$. La **Figure 36**, montre un exemple d'image des billes de brasures des boîtiers BGA dans l'enceinte de brouillard salin au cours de l'essai de corrosion. Un boîtier BGA est prélevé toutes les 24h. Ainsi, les observations à des temps différents ne seront pas faites sur le même échantillon.

Après avoir été retirés de la chambre, les échantillons ont été rincés avec de l'eau désionisée et séchés avec un courant d'air propre et comprimé de diazote. Ensuite, les boîtiers BGA standards ont été enrobés et polis afin de réaliser une section droite des billes en vue de leurs observations et de leurs analyses au MO en lumière polarisée et au MEB-EDX. Pour chaque condition d'essai, les images d'analyses et d'observations ont été réalisées uniquement sur la première rangée de billes la plus externe. La **Figure 37**, montre un dessin de la première rangée du boîtier BGA observée en coupe, soit 18 billes.

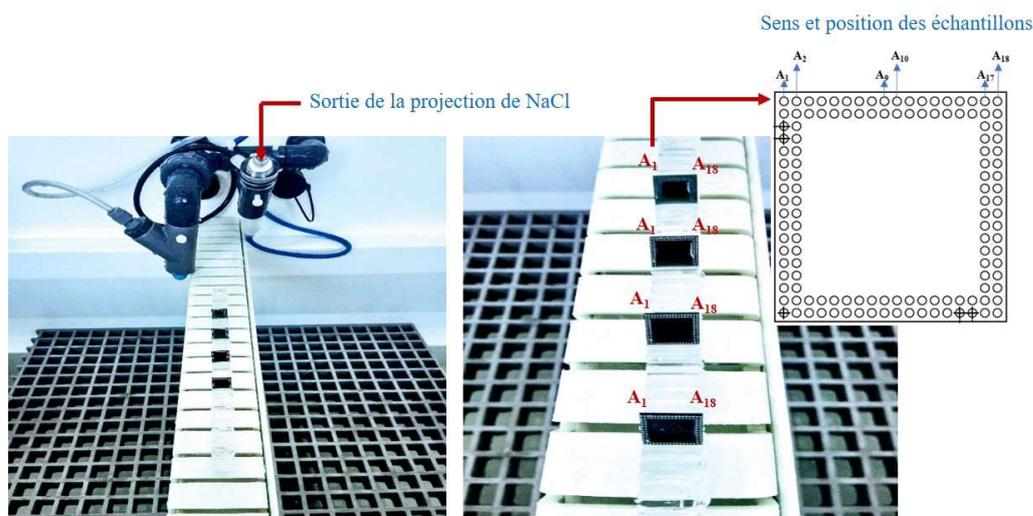


Figure 36. Image du BGA au cours de l'essai de corrosion par brouillard salin

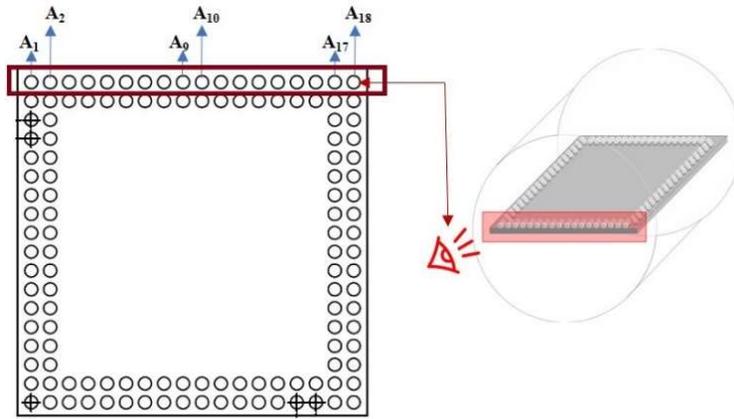


Figure 37. Dessin montrant la première rangée d'une vue en coupe des billes du boîtier BGA

Les différents échantillons du boîtier BGA et les paramètres utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6. Paramètres et boîtier BGA standard utilisés au cours de l'essai de brouillard salin

| Matériaux | % NaCl (wt) | T(°C) | Temps de vieillissement (heures) | | | | | | | Nombre total de billes observées |
|--|-------------|-------|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----------------------------------|
| | | | 0 | 24 | 36 | 48 | 60 | 72 | 96 | |
| Boîtiers BGA (18 billes observées pour différents BGA par condition de test de température et temps) | 5 | 25 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 126 |
| | | 30 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 108 |
| | | 35 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 108 |
| | | 40 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 108 |
| | | 45 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 108 |

3.2.2. Boîtier BGA avec billes polies

Le matériau de brasure étudié dans cette section, est une matrice de billes de boîtier BGA standard observée par polissage parallèle au boîtier. Il est obtenu à partir d'un boîtier BGA décrit précédemment. L'étape de fabrication est la suivante : tout d'abord, le boîtier BGA est collé sur un support en résine époxy identique à celle utilisée dans le processus de polissage. La colle utilisée est "Sader ® Fast". Ensuite, après quelques minutes de polymérisation, les billes de brasure du boîtier BGA ont été polies comme décrite précédemment pour une observation en surface. La **Figure 38**, montre un schéma des étapes de préparation de l'échantillon boîtier BGA avec billes polies. Le boîtier BGA avec billes polies a été rincé avec de l'eau distillée, séché à l'azote et ensuite exposé à l'essai de corrosion au brouillard salin. Dans la suite du rapport, ces matériaux seront désignés sous le nom de "boîtiers BGA avec billes polies".



Figure 38. Schéma montrant un exemple de la préparation du boîtier BGA avec des billes polies

La particularité de cet essai est que les observations après 24h, 48h, 72h et 96 h d'exposition sont faites sur le même échantillon. Après chaque prélèvement, le boîtier BGA avec billes polies est rincé avec de l'eau désionisée et séché avec un courant de diazote propre et comprimé. La première rangée des billes polies (18 billes) a été directement observée et analysée au MO en lumière polarisée. La **Figure 39**, montre une vue en surface observée.

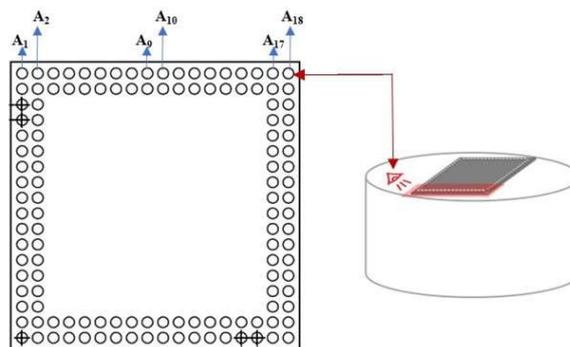


Figure 39. Vue en surface de la première rangée du boîtier BGA avec billes polies.

Le **Tableau 7**, présente les paramètres et le nombre de boîtiers BGA avec billes polies utilisés au cours de cette étude. Au total, 54 billes ont été observées.

Tableau 7. Paramètres et nombre de boîtier BGA avec billes polies utilisés.

| Matériaux | % NaCl (wt) | T(°C) | Temps de vieillissement (heures) | | | | | | | Nombre total de billes observées |
|--------------------------------|-------------|-------|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----------------------------------|
| | | | 0 | 24 | 36 | 48 | 60 | 72 | 96 | |
| Boîtier BGA avec billes polies | 5 | 25 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 18 |
| | | 30 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 18 |
| | | 35 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 18 |
| | | 40 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 18 |
| | | 45 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 18 |

3.2.3. Matériaux globules

Les globules d'alliages de brasure SAC305 utilisés proviennent du groupe de travail ANADEF, une association qui rassemble les partenaires industriels, scientifiques et experts du domaine de l'électronique, majoritairement français, concernés par les mécanismes de défaillance des composants électroniques et des assemblages, dans une optique de prévention, de détection et d'analyse [101]. La **Figure 40**, montre une image d'un globule d'alliage de brasure SAC305.



Figure 40. Échantillon globule d'alliage de brasure SAC305

L'essai de vieillissement par corrosion a été également conduit dans une enceinte de brouillard salin Ascott CC450iP. Les méthodes de l'essai se résument de la façon suivante. Tout d'abord, un globule a été découpé en quatre petits échantillons (**Figure 41**). Ensuite, les petits échantillons globules ont été soumis à la technique de polissage décrite précédemment. Les petits échantillons polis ont été rincés avec de l'eau déionisée, séchés à l'azote et vieillis. Après retrait de la chambre, les petits échantillons globules, une fois encore ont subi le même processus de rinçage et de séchage et ensuite ont été observé par DRX pour une durée totale d'acquisition de 6 heures 47 minutes à température ambiante.

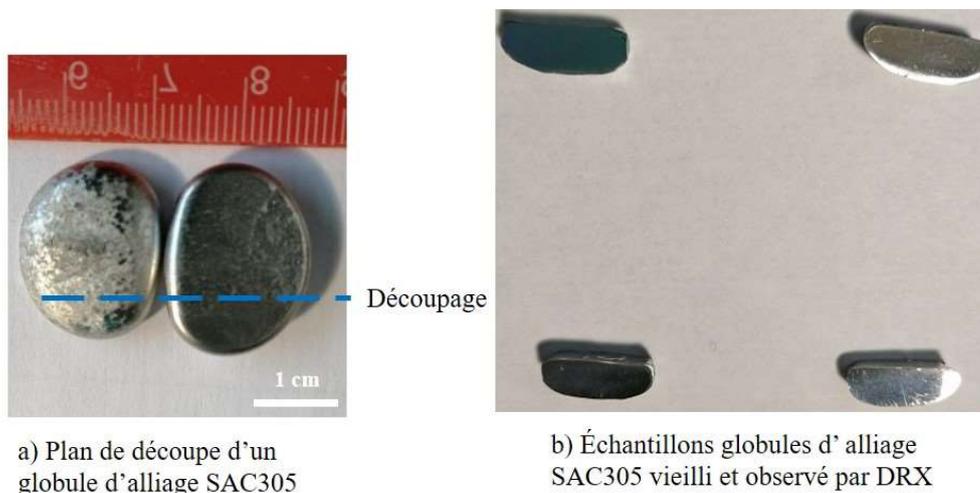


Figure 41. a) plan de découpe, b) échantillon vieilli et observé par DRX d'un globule d'alliage SAC305

Le **Tableau 8**, présente les paramètres et le nombre de matériau globule utilisés au cours de cette étude. Au total, quinze échantillons ont été analysés.

Tableau 8. Paramètres et nombre d'échantillons globules utilisés

| Matériaux | % NaCl (wt) | T(°C) | Temps de vieillissement (heures) | | | | | Nombre total de globules observés |
|-----------------------|-------------|-------|----------------------------------|----|----|----|----|-----------------------------------|
| | | | 0 | 24 | 48 | 72 | 96 | |
| Échantillons globules | 5 | 25 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 5 |
| | | 35 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 5 |
| | | 45 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 5 |

4. Dynamique de corrosion des billes d'alliages de brasure SAC305 d'un boîtier BGA

4.1. Objectifs

L'objectif de ce travail est d'étudier et de comprendre les mécanismes de défaillance par une dynamique de corrosion des billes d'alliage de brasure SAC305 des boîtiers BGA au cours des essais de corrosion de brouillard. L'impact de la température sur le comportement à la corrosion sera également évalué. La compréhension des mécanismes de corrosion repose sur deux principales méthodes d'analyse. La première est de définir un critère de corrosion, de mettre en évidence et de développer une méthode de quantification du produit de corrosion. La deuxième est de développer une analyse statistique à partir du modèle d'Arrhenius pour estimer l'énergie d'activation.

4.2. Analyses, résultats et discussion

4.2.1. Définition du critère de corrosion visible dans les analyses et observations

Dans cette section du chapitre, l'évaluation de l'influence de la température sur le comportement à la corrosion s'est limitée aux résultats d'analyse et d'observation par imagerie optique. Ainsi, un critère de "corrosion visible" a été défini pour évaluer l'évolution de la corrosion de la brasure dans tous nos résultats d'analyse obtenus par imagerie optique.

Dans la littérature, deux méthodes ont été utilisées pour l'identification de la corrosion dans les brasures SAC [5]. La première est d'observer une modification de la morphologie de la surface de la brasure. La deuxième est une analyse quantitative de la surface des brasures. Dans les deux méthodes la surface de la brasure avant et après la corrosion a été analysée par des techniques de méthode d'analyse par MEB et d'EDX. À partir de mes observations, j'ai pu définir un critère de corrosion visible pour décrire et évaluer l'évolution de la corrosion de la brasure. Ce critère est basé sur le changement

de nuance de gris qui se produit lors du processus de corrosion. Ce phénomène est visible au MO, sous lumière polarisée. La brasure a une couleur gris argentée à l'état initial. Après l'essai de corrosion, une partie de la brasure est devenue gris foncé. La **Figure 42**, qui montre quatre billes différentes, l'une à 0 h, l'autre après 96 h à 35 °C en brouillard salin, illustre ce phénomène. Ce changement de couleur entre l'état initial et l'état corrodé a été défini comme un critère de corrosion visible. La partie de couleur gris foncé, corrodée, a été considérée comme une perte de la matière dans la brasure en raison de la présence des petites particules de la brasure au fond du bécher après le rinçage à l'eau et à l'ultrasons pendant quelques minutes (~2 min).

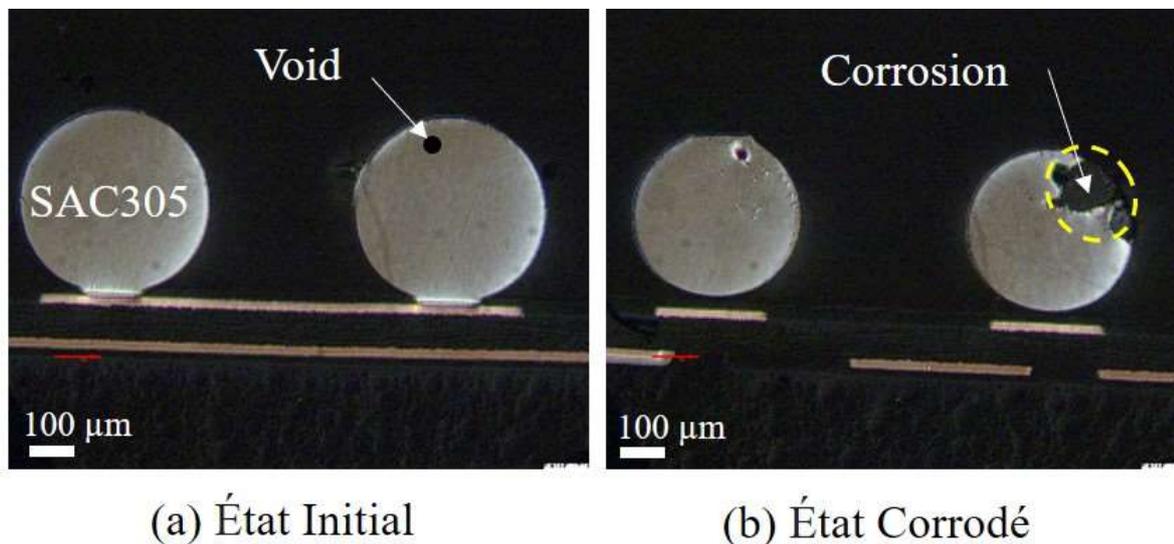


Figure 42. Image optique en lumière polarisée (a) état initial ; (b) état corrodé des billes de brasure SAC305 du boîtier BGA à 35 °C.

Le pourcentage de la surface de la partie corrodée d'une bille définie précédemment dans le critère de corrosion visible a été estimé dans le but de déterminer le critère de corrosion observable. Deux étapes de calcul ont été utilisées pour estimer ce pourcentage. La première est d'estimer la surface de la brasure de la partie non corrodée d'une bille après un vieillissement. Pour ce faire, une méthode de traitement manuel des images MO a été menée à l'aide du logiciel d'analyse Image J. Le document de l'**Annexe A**, présente un exemple de schéma de toutes les étapes du traitement dit « manuel » utilisées. L'erreur de mesure due au logiciel Image J est évaluée pour l'échelle utilisée à l'aide de l'étape 3. Elle est estimée à moins de 0,8 %.

La seconde est d'estimer le pourcentage de la surface de la partie corrodée (P_{sc}) de la bille de brasure à partir de l'équation (**Eq. 26**). Les billes ayant une dimension bien déterminée, la surface de la brasure à l'état initial reste inchangée dans tous nos calculs de surface.

$$P_{sc} = 1 - \frac{\text{Surface de la brasure de la partie non corrodé de la bille à l'état corrodé}}{\text{Surface de la brasure à l'état initial}} \quad \text{Eq. 26}$$

À l'aide de l'observation au MO et de l'estimation du Psc, nous avons défini le critère de corrosion visible à l'échelle d'une bille et d'une rangée de billes (18). Nous avons considéré qu'une bille est corrodée si le Psc est supérieure à 2,5 % de la matière dans la brasure. La **Figure 43**, montre un exemple de calcul de l'estimation du Psc d'une bille de brasure dans son état corrodé après 96 h à 25 °C.

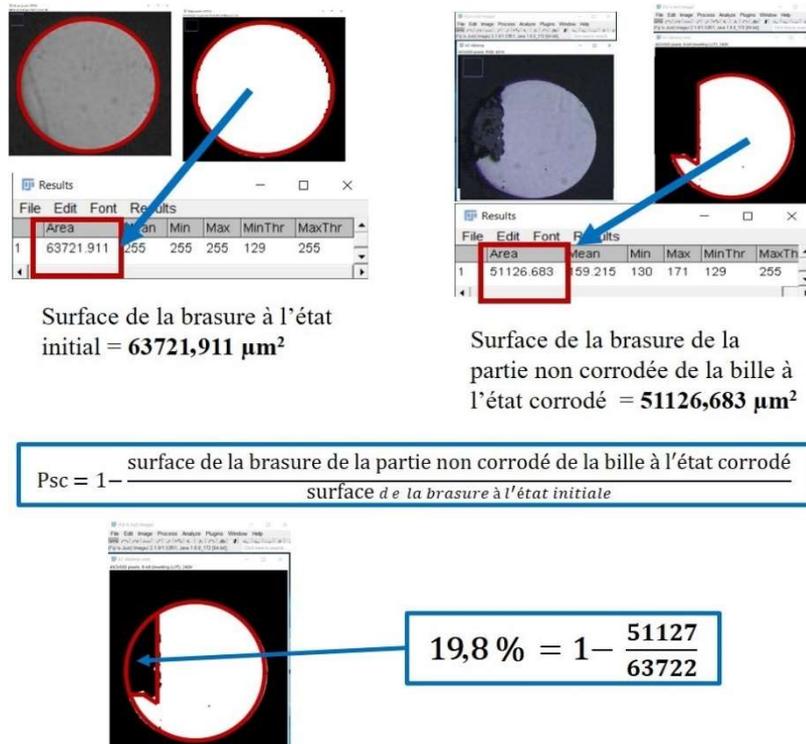


Figure 43. Méthode de calcul du pourcentage de la surface de la partie corrodée d'une bille de brasure dans son état corrodée (Psc)

Ensuite, pour une rangée de bille, le pourcentage des billes corrodées (P_{bc}) selon le critère fixé précédemment a été calculé. Le P_{bc} a été défini comme suit :

$$P_{bc} = \frac{\text{Nombre de billes corrodées}}{\text{Nombre total (18)}} \quad \text{Eq. 27}$$

En appliquant le calcul de P_{bc} à tous nos résultats nous avons considéré que la corrosion est visible pour une rangée de 18 billes du boîtier BGA standard si le P_{bc} est supérieur ou égal à 22,5 % soit en moyenne 5 billes considérées corrodées au minimum. Au total, 558 billes de brasure ont été observées. Ce P_{bc} (22,5 %) sera considéré comme un critère de corrosion visible dans la suite de nos analyses.

4.2.2. Analyses en section droite des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA

La **Figure 44** montre que le début de la corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard est visible après 72h à 25°C, 60h à 30°C, 48h à 35°C, 36h à 40°C et seulement 24h, à 45°C.

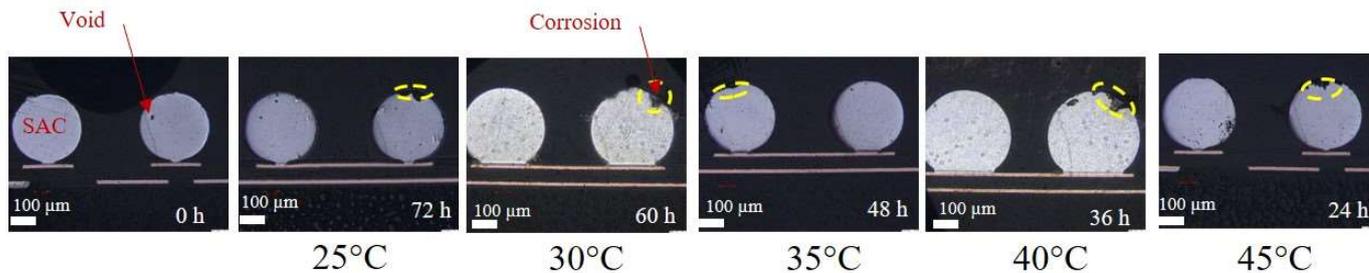


Figure 44. Image MO montrant le début de la corrosion visible des billes des boîtiers BGA à différentes températures et temps d'exposition au brouillard salin.

Tous les résultats d'images MO d'analyse et d'observation de la corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard exposées à l'essai de brouillard salin sont présentés en **Annexe B**.

À 25°C, après 72h de vieillissement, les billes des boîtiers BGA standard présentent quelques zones corrodées qui deviennent plus grandes après 96 h (**Annexe B 1.a**).

À 30°C, après 60h de vieillissement, les billes des boîtiers BGA standards présentent quelques zones corrodées. Ces zones deviennent plus grandes après 72h. Après 96h, 44% de la surface d'une rangée observée est corrodée (**Annexe B 1.b**).

À 35°C, après 48h, les billes des boîtiers BGA standard présentent quelques zones corrodées. Ces zones deviennent plus grandes après 72h. Après 96h, 67% de la surface d'une rangée observée est corrodée (**Annexe B 1.c**). Dans la littérature, Song & Lee [16] et A. Guédon-Gracia, H. Frémont [72] ont observé un comportement similaire de la corrosion dans les brasures Sn-Ag-Cu dans les mêmes conditions (5% NaCl à 35°C).

À 40°C, après 36h de vieillissement, les billes des boîtiers BGA standard présentent quelques zones corrodées. Ces zones deviennent plus grandes après 48h, 60h et 72h. Après 96h, 72% de la surface d'une rangée observée est corrodée (**Annexe B 1.d**).

Enfin à 45°C, après 24h de vieillissement, les billes des boîtiers BGA standard présentent quelques zones corrodées. Ces zones deviennent plus grandes après 48h, et 72h. Après 96h, 78% de la surface d'une rangée observée est corrodée (**Annexe B 1.e**). Le récapitulatif de tous ces résultats démontre clairement que la température a un effet important sur le comportement à la corrosion des billes de brasure sans plomb. Une augmentation de la température précipite l'apparition de la corrosion. Un autre phénomène concernant la localisation de la corrosion a été observé. La surface des billes n'est pas uniformément attaquée. Il n'y a qu'un seul site de corrosion sur une bille et ce site varie d'une bille à l'autre. La **Figure 45**, illustre un exemple après 96h d'exposition à 40°C.

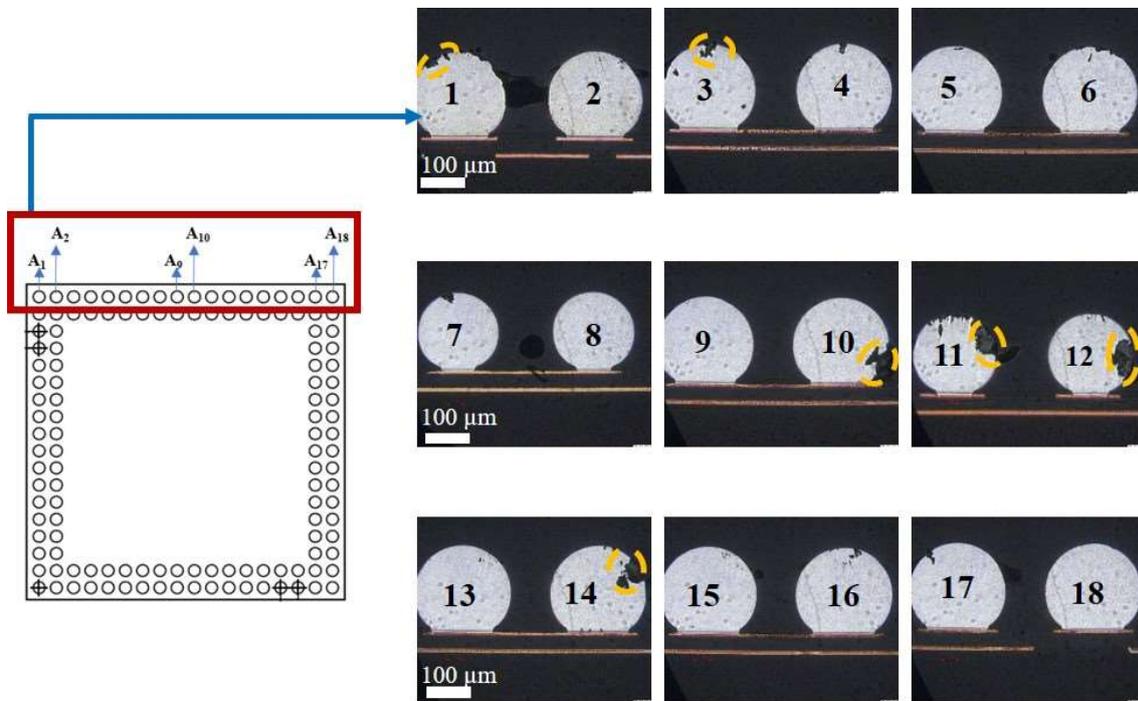


Figure 45. Image MO de la première rangée des billes (18) de brasure du boîtiers BGA après 96 h dans une chambre de brouillard salin (5% NaCl à 40°C).

4.2.3. Méthode de calcul de l'énergie d'activation (E_a)

Même si nos résultats ne sont obtenus que par échantillonnage à des intervalles de temps réguliers et non par mesure d'évolution en temps réel, ils nous permettent d'avoir une estimation du facteur accélérateur (un coefficient qui permet de passer simplement d'une durée de fonctionnement en conditions accélérées à celle en conditions nominales, et inversement). En outre, le nombre relativement important de billes de brasure observées (18 par mesure) permet d'avoir une certaine confiance dans les résultats. Nous prendrons pour hypothèse que le phénomène physico-chimique étudié suit le plus souvent le modèle d'Arrhenius (**Eq. 28**), un modèle du facteur d'accélération (AF) liant le temps de défaillance (TTF) à la température.

$$TTF = A. \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Eq. 28}$$

Où T désigne la température mesurée en Kelvin au moment où le processus de défaillance a lieu, k la constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), A une constante propre à l'essai et E_a l'énergie d'activation (eV) le paramètre critique du modèle.

Malgré le fait que les surfaces corrodées peuvent varier et du faible nombre de temps d'exposition des échantillons, une estimation de l'énergie d'activation est proposée. Les courbes représentatives du pourcentage de billes corrodées en fonction des différents temps d'exposition pour les cinq températures sont illustrées par une couleur distincte à la **Figure 46**.

$$y = 0,5125x + 16,5 \quad R^2 = 0,8306 \quad y = 0,3208x + 14 \quad R^2 = 0,9792 \quad y = 0,475x + 21,5 \quad R^2 = 0,9997 \quad y = 0,5125x + 24,5 \quad R^2 = 0,9353 \quad y = 0,3208x + 47,5 \quad R^2 = 0,9792$$

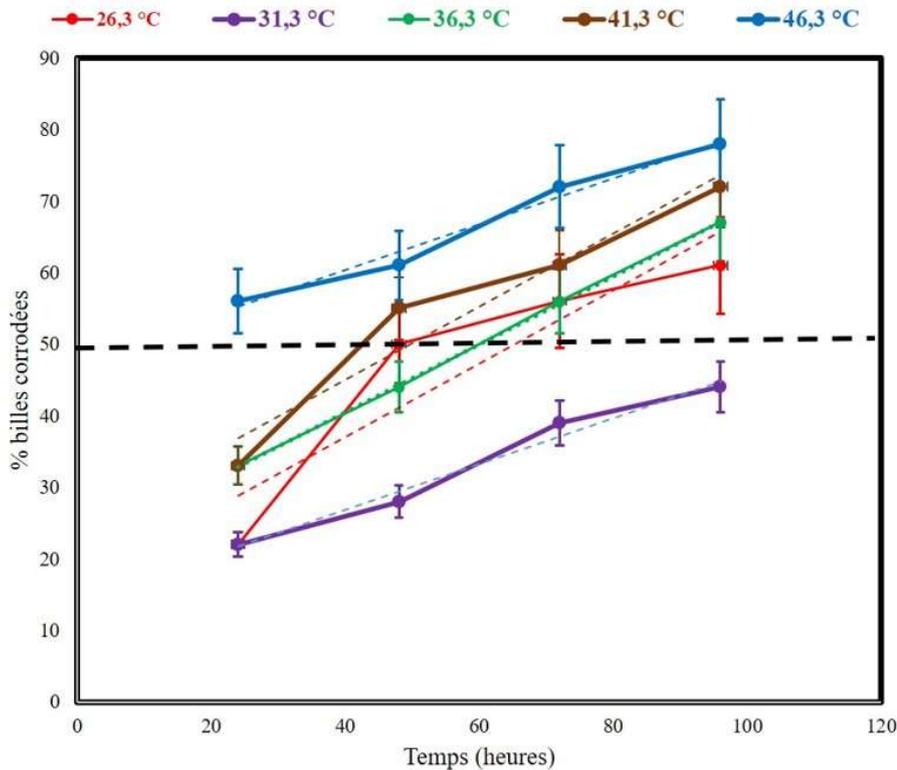


Figure 46. Pourcentage des billes corrodées en fonction du temps d'exposition des billes de brasure des boîtiers BGA standard.

À l'exception de la courbe des données obtenues à 25°C, les courbes présentent une allure proche de la régression linéaire. La présence de la non-linéarité de la courbe des données obtenues à 25°C peut s'expliquer par les difficultés rencontrées lors de l'évaluation réelle du pourcentage exact de zones corrodées, car à cette température, la corrosion est moins importante. Une autre hypothèse moins probable serait que la corrosion à cette température, soit due à un mécanisme chimique différent. Ensuite, une vérification de la loi d'Arrhenius a été faite avant d'utiliser la relation de l'équation (**Eq. 28**) pour calculer la valeur de l'énergie d'activation à une température donnée. Ainsi, nous choisissons une première hypothèse de linéariser tous les graphiques selon les lignes pointillées de la **Figure 46**. Ensuite à l'aide des droites obtenues par l'hypothèse de linéarisation, nous avons déterminé l'énergie d'activation (E_a) en utilisant la formule suivante :

$$t_{50} = A. \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Eq. 29}$$

Où t_{50} est le temps au bout duquel 50% les échantillons des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard sont corrodés. La valeur de l'énergie d'activation (E_a) a été déterminée en traçant la représentation graphique (**Figure 47.a**) de $\ln t_{50}$ en fonction de $1/(T \text{ °C} + 273,15)$. On trouve une valeur de $0,82 \pm 0,03$ eV pour l'énergie d'activation. Le paramètre de régression R^2 est faible en raison des

données obtenues à 25°C décrite précédemment. Cependant, la valeur de l'Ea trouvé est cohérente si l'on se réfère à l'ordre de grandeur de la valeur typique de l'Ea (0,3 eV et 1,1 eV) dans le cas du mécanisme de défaillance de corrosion [102]. La valeur de l'Ea nous permet d'interpréter et d'étudier la cinétique des mécanismes physiques de corrosion afin de prévoir la durée de vie des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard. Par ailleurs en enlevant la courbe à 25°C, on constate une augmentation de l'énergie d'activation ($1,36 \pm 0,03$). Ceci donne une courbe à 30°C avec plus de précision que celle à 25°C. La **Figure 47.b** qui montre une représentation graphique des quatre températures avec un paramètre de régression R^2 élevé, illustre ce phénomène.

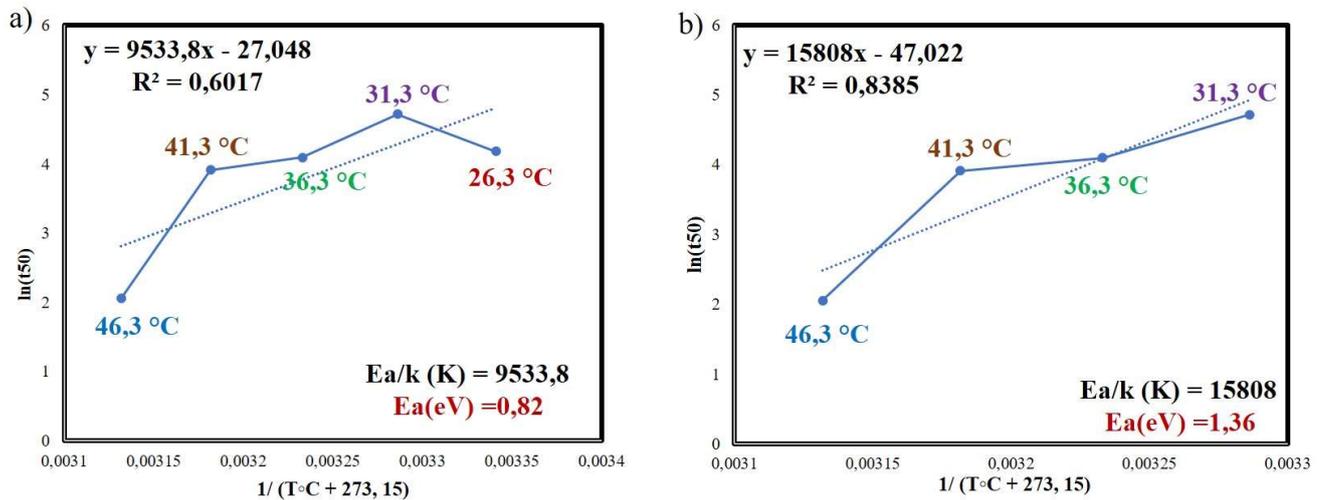


Figure 47. Courbe de $\ln t_{50}$ en fonction de $1/(T^{\circ}\text{C} + 273,15)$ avec des températures comprises entre : a) 25°C à 45°C ; b) 30°C à 45°C

4.2.4. Influence de la coalescence des IMCs d'Ag₃Sn sur le comportement à la corrosion des billes d'alliages de brasure SAC305 d'un boîtier BGA

Pour savoir si la coalescence des intermétalliques d'Ag₃Sn a une influence sur le comportement à la corrosion de la brasure SAC, une étude d'analyse particulière MEB-EDX a été faite sur deux différents boîtiers BGA standard soumis dans les mêmes conditions de températures (35 °C) et d'environnement salin (5% NaCl) après 0h et 96h. Cette analyse MEB-EDX a été faite après une dernière étape de polissage final. En effet, en effectuant la méthode de polissage décrit précédemment, on ne distingue, au MO et au MEB-EDX que très peu d'informations sur la microstructure de la brasure SAC. Une dernière étape de polissage final utilisant des agents de finition colloïdal silica (SiO₂) suspension, utilisés comme abrasifs avec un pH de 9,8 et une taille de grain d'environ 0,04 μm nous permettent de bien révéler les IMCs d'Ag₃Sn. Les résultats d'images MEB issues de cette analyse sont illustrés à la **Figure 48**. Les IMCs d'Ag₃Sn, présents dans les billes de brasure des boîtiers BGA standard à l'instant initial (**Figure 48.a**) sont confinés et regroupés dans une même enveloppe quelques microns (~2μm). Après 96h d'exposition (**Figure 48.b**), on constate qu'ils se retrouvent dispersés dans une enveloppe de forme grossière (~12 μm). Il a été montré que l'évolution de la taille des IMCs d'Ag₃Sn a une influence sur le comportement à la corrosion de la brasure SAC305 [62] [63] [64]. Une coalescence

des IMCs d'Ag₃Sn entraîne une diminution de la résistance à la corrosion de la brasure SAC. Les résultats étant en accord avec ceux de la littérature[62] [63] [64], il sera donc intéressant d'approfondir cette étude dans le but de comprendre davantage l'évolution de cette coalescence sur la microstructure en se basant sur la dynamique de corrosion de la brasure.

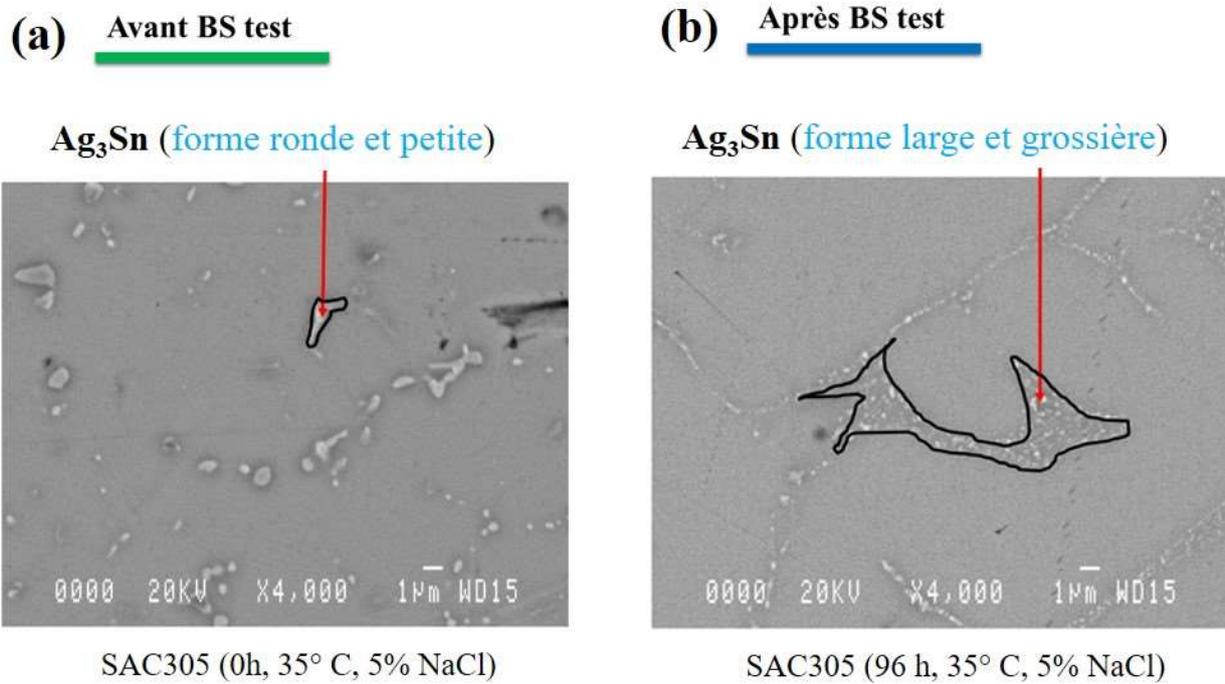


Figure 48. Effets de corrosion sur les IMCs d'Ag₃Sn (a) 0h ; (b) 96h d'essai de brouillard salin (35°C, 5% NaCl) d'une bille d'alliage de brasure SAC305 de deux boîtiers BGA standard.

4.2.5. Analyse de la composition chimique du produit de corrosion

Une analyse EDX des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard a été réalisée afin d'examiner et d'évaluer qualitativement les éléments se trouvant dans la zone corrodée. Les informations obtenues à partir des résultats d'analyse et d'observation à l'EDX de la **Figure 49**, nous permettent d'affirmer que le produit de corrosion est principalement constitué d'étain (Sn), d'oxygène (O) et des ions chlorures (Cl⁻). Nos résultats d'analyse EDX sont conformes aux résultats d'analyse trouvés dans la littérature qui confirment la présence de ces éléments dans la zone corrodée lors des essais de corrosion des brasures SAC.

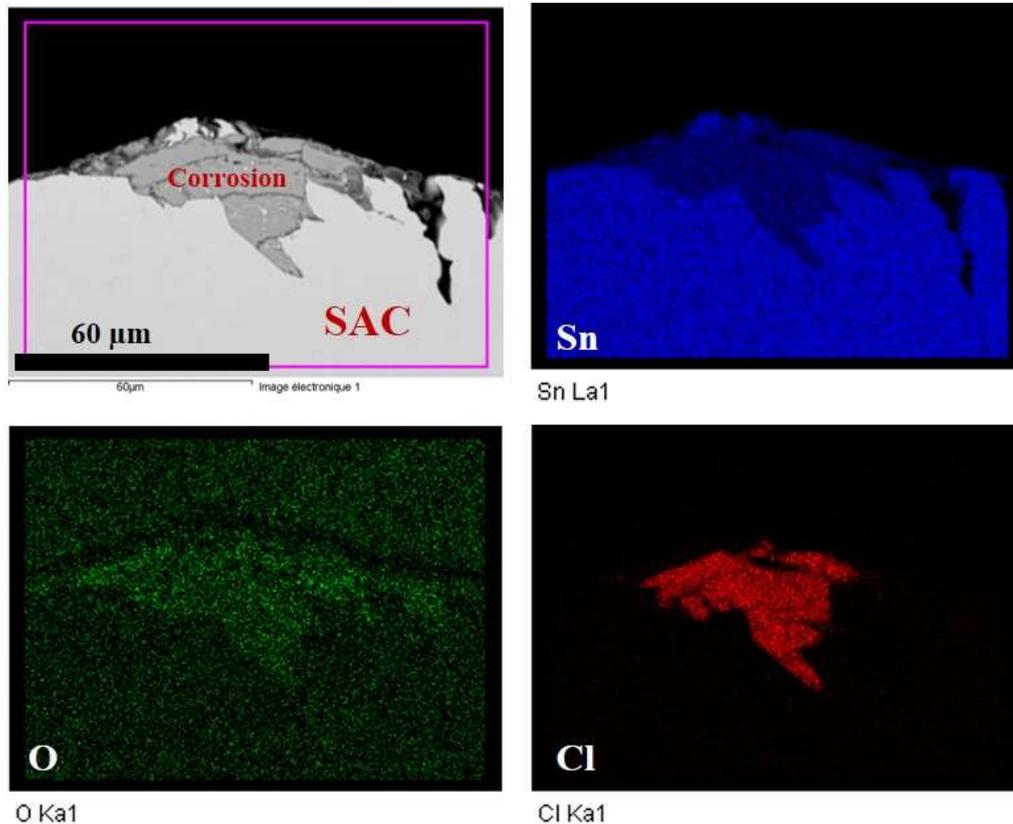


Figure 49. Image EDX d'une bille du boîtiers BGA après 48 heures au brouillard salin (35°C, 5% NaCl).

4.2.5. Discussion

De manière générale, on remarque que pour les cinq types de condition d'essai, la température a une influence sur le comportement à la corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard lors de l'essai au brouillard salin. En se basant sur les résultats présentés dans la littérature, nous pouvons proposer un simple mécanisme descriptif pour expliquer le rôle joué par la température sur le comportement à la corrosion des brasures SAC305.

Juste après l'assemblage, la brasure SAC305 exposée à un environnement salin, est progressivement oxydée par l'oxygène pour former une couche d'oxyde d'étain protectrice de formule SnO_2 sur la surface de la brasure. On pense que ce phénomène est le résultat d'une réaction chimique directe entre l'étain (Sn) et le dioxygène (O_2) selon l'équation (**Eq. 23**). Ensuite, la couche protectrice se dégrade dans un temps court lorsqu'elle est en contact avec une solution de chlorure de sodium (NaCl). Cette étape de dégradation de la couche protectrice a été décrite en électrochimie par les processus anodiques et cathodiques respectivement selon les équations (**Eq. 20**) et (**Eq. 21**). Enfin, lorsque la concentration des ions chlorures (Cl^-) deviennent très importantes, l'ion Sn^{2+} dissous sous l'effet des Cl^- concentré peut former un oxyde complexe de chlorure hydroxyde d'étain de formule $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, selon la réaction de l'équation (**Eq. 22**). Dans la littérature, on trouve plusieurs travaux qui montrent clairement et confirment la formation de $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ responsable du produit de corrosion dans la zone corrodée lors des essais de corrosion des brasures SAC [28][76][78] [79][83].

Dans le domaine de la corrosion, la plupart des défaillances sont liées à des défauts d'usure et de vieillissement. Les défaillances d'usure dont la probabilité d'occurrence augmente avec la durée d'utilisation, le nombre d'unités d'usage du bien ou avec les sollicitations auxquelles il est soumis. Les défaillances de vieillissement dont la probabilité d'occurrence augmente avec le temps par suite d'une détérioration cumulative. Ces défaillances induites impliquent généralement des réactions chimiques ou physiques et peuvent être accélérées par l'utilisation des températures supérieures à la température de fonctionnement [103]. Notre étude montre un vieillissement accéléré similaire sur les billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard lorsque la température passe de 25°C à 45°C au cours de notre essai de brouillard salin.

4. 3. Conclusion

La dynamique de la corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard étudiée au cours de l'essai de brouillard salin a permis de montrer le rôle joué par la température sur le comportement à la corrosion de l'alliage de brasure SAC305 dans un environnement salin. Un critère de corrosion visible a été défini pour les résultats d'analyse par MO. Le début de la corrosion des billes de brasure est visible après 72h, 60h, 48h, 36h, et 24h respectivement pour 25°C, 30°C, 35°C, 40°C et 45°C. Par conséquent, la température a une influence sur le comportement à la corrosion des billes de brasure sans plomb. Une augmentation de la température précipite l'apparition de la corrosion. La surface corrodée n'est pas uniformément attaquée sur toutes les billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard. Il a été constaté qu'il n'y a qu'un seul site de produit de corrosion par bille et que ce site varie d'une bille à une autre.

Grâce à l'analyse EDX, il a été constaté que la zone corrodée des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard est constituée d'étain (Sn), d'oxygène (O) et des ions chlorures (Cl⁻). Enfin la loi d'Arrhenius qui exprime le temps de défaillance (temps au bout duquel X% des échantillons sont corrodés) par une fonction exponentielle de l'inverse de la température absolue a été appliquée pour déterminer l'énergie d'activation ($E_a = 0,82 \pm 0,03$ eV) et une description de la cinétique des mécanismes physiques corrosion a été finalement proposée.

Cependant, la nature exacte du produit de corrosion observé reste inconnue. Dans le paragraphe suivant deux études d'analyse et d'observation ont été effectuées pour déterminer la nature exacte du produit de corrosion : la première est une analyse microscopique par MO d'un phénomène optique observé dans l'évolution du comportement à la corrosion des boîtiers BGA avec des billes polies. La seconde est une analyse par caractérisation de diffraction de rayon X (DRX) des matériaux globules d'alliage SAC305.

5. Détermination de la nature exacte du produit de corrosion dans les alliages de brasure SAC305

La connaissance de la caractérisation de la nature exacte du produit de corrosion est nécessaire pour modéliser théoriquement les phénomènes de corrosion et ensuite prédire la durée de vie des alliages

de brasure SAC305 dans un environnement corrosif salin. Dans cette partie du chapitre l'état de surface des boîtiers BGA avec billes polies et des globules a été analysé dans le but de caractériser et de déterminer la nature exacte du produit de corrosion au cours des essais de brouillard.

5.1. Boîtiers BGA avec billes polies

5.1.1. Objectifs

Deux objectifs ont été visés dans cette section. Le premier est une analyse de la surface des boîtiers BGA avec billes polies. Le second est une analyse de la détermination de la nature exacte du produit de corrosion. Dans les deux objectifs, la surface de la brasure avant et après la corrosion a été analysée par MO couplée par un changement de couleur apparente correspondant aux produits de corrosion mentionnés dans la littérature.

5.1.2. Analyses, résultats et discussion

5.1.2.1. Définition d'un phénomène optique visible

Dans la littérature, la description du mécanisme de dégradation conduisant à la formation du produit de corrosion, l'oxyde chlorure d'étain $[\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ des SAC305 démontre clairement la formation des produits intermédiaires de corrosion, les chlorures d'hydroxyde stanneux de différentes structures ($[\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$). Ces produits intermédiaires de corrosion sont instables. Ils sont formés juste après la rupture de la couche protectrice préexistante (SnO_2) lorsque le substrat est exposé à la solution de NaCl.

Cependant, les implications du processus des réactions de formation des produits intermédiaires de corrosion sont des processus assez compliqués à spécifier. Le travail d'analyse et d'observation de Xiaoyun Chen et al. [104], utilisant la méthode de spectroscopie Raman lors de l'hydrolyse séquentielle du chlorure stanneux en abhurite, hydromarchite et du romarchite nous permettent de conclure que le SnO_2 , $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2$, SnO , et le $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}/\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ sont les principaux produits séquentiellement formés au cours du processus de corrosion dans les brasures SAC305. La formation de ces produits séquentiels a été également rapportée dans d'autres travaux (Master of science in Geological sciences [105], Ch. 3). A partir de mes observations, j'ai pu définir un critère de corrosion visible pour décrire et évaluer l'évolution de la corrosion de l'état de surface de la brasure. Ce critère est basé sur un phénomène optique marqué par un changement de couleur qui se produit lors du processus de corrosion. Ce phénomène optique marqué par une décomposition de la lumière en cercles concentriques autour du point de corrosion est visible au MO, sous lumière polarisée. La **Figure**

50, montre deux billes différentes, après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h à 45°C en brouillard salin, illustre ce phénomène.

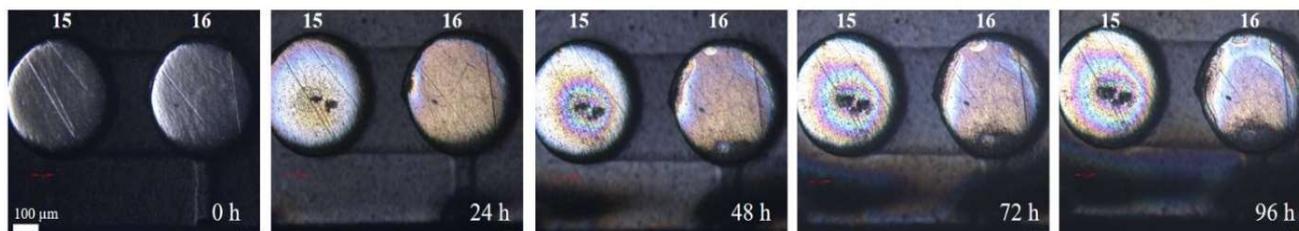


Figure 50. Image MO montrant le processus du phénomène optique de la décomposition de la lumière en cercle concentriques des deux billes du même échantillon boîtiers BGA avec billes polies après cinq différents temps d'exposition au cours de l'essai de brouillard (5% NaCl à 45°C)

Les résultats d'image MO en surface des boîtiers BGA avec billes polies en **Annexe C** à 0h, 24h, 48 h, 72h et 96h après 25°C, 35°C et 45°C montrent et confirment la présence de ce phénomène optique observé.

Afin de mieux comprendre et de donner un sens au phénomène optique observé, deux études ont été mises au point. La première est une bibliographique de la couleur apparente des principaux produits séquentiellement formés au cours du processus de corrosion des brasures SAC305 [104]. La deuxième est une analyse de corrélation entre le critère du phénomène optique visible et les résultats de recherche bibliographique. Dans les deux études, les résultats d'analyses montrent clairement que les couleurs apparentes observées lors de l'évolution de la corrosion de la brasure correspondent exactement à la couleur apparente des principaux produits séquentiellement formée au cours du processus de mécanisme de corrosion des brasures SAC305. Le **Tableau 9**, qui résume les résultats de l'étude bibliographique [106–109] et la **Figure 51**, montre un exemple d'image MO agrandie de la bille en position 15 (A15) à 35°C après 96h d'exposition illustre cette corrélation.

Tableau 9. Produits de corrosion formés en lien avec le phénomène optique [106] – [109]

| Formule | Nom | Couleur | Références |
|--|--------------------|-----------------------------|------------|
| SnO_2 | Oxyde d'étain(+IV) | Gris /jaunâtre | [106] |
| $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ | Hydromarchite | Blanc/Semi-transparent | [107] |
| SnO | Oxyde d'étain(+II) | Noir Bleuté | [108] |
| $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$ & $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ | Abhurite | Incolore/ Opalescent | [109] |

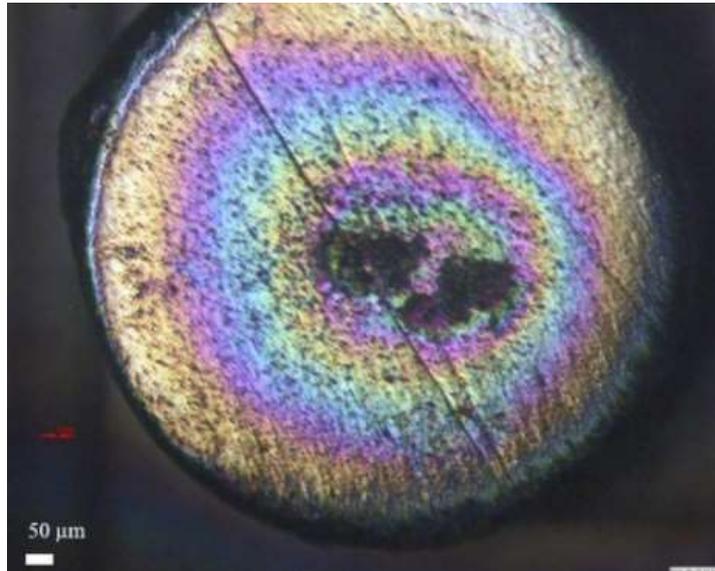


Figure 51. Image montrant le phénomène optique observé de la bille A15

5.1.2.2. Analyse et nature du produit de corrosion

En se basant sur le phénomène optique visible défini précédemment, on constate qu'à 25°C, après 72h d'exposition de l'essai de corrosion, les boîtiers BGA avec billes polies présentent un point de corrosion avec une forte concentration de la couleur opalescente qui devient plus intense après 96h (**Annexe C 1.a**). À 35°C après 48 h et à 45°C juste après 24h d'exposition, on retrouve la présence de cette même couleur opalescente qui ne cesse pas de s'intensifier après 72h et 96h pour 35°C (**Annexe C 1.b**) et après 48h, 72h et 96h pour 45°C (**Annexe C 1.c**). Après 96h d'exposition, il a été constaté que la formation de la couleur opalescente correspondant à l'abhurite est plus intense qu'à 45°C, plus qu'à 35°C et plus qu'à 25°C. Une augmentation de la température entraîne une forte intensité de la couleur opalescente donc une zone corrodée plus importante.

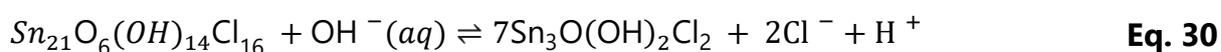
Par ailleurs, en raison des problèmes rencontrés lors de l'analyse statistique des boîtiers BGA avec billes polies, la quantification de l'évolution du produit de corrosion n'a pas été étudiée. En effet avec un boîtier BGA avec billes polies, il est impossible de faire une binarisation afin d'estimer le pourcentage de la surface corrodée des images MO des boîtiers BGA avec billes polies à cause d'une multitude de couleurs que présente le produit corrosion.

5.1.2.3. Discussion

En se basant sur l'étude de corrélation du phénomène optique et de la bibliographie, une nouvelle méthode de la description du processus d'évolution du comportement à la corrosion du matériau de brasure SAC305 a été proposée. La **Figure 52**, qui illustre un schéma d'évolution du comportement à

la corrosion, permet de décrire et de corrélérer clairement le phénomène optique avec les étapes du processus de mécanisme de corrosion.

La première étape (étape 1) est l'étape avant le vieillissement. Comme nous l'avons mentionné dans la littérature à cette étape, il se forme une couche mince de protection d'oxyde d'étain (+IV) de formule SnO_2 selon la réaction de l'équation (**Eq. 23**). La couleur gris jaunâtre apparente observée au cours du phénomène optique visible dans les analyses et d'observation par imagerie optique des boîtiers BGA avec billes polies confirme la formation de SnO_2 [106]. La seconde étape (étape 2) est marquée par la dégradation de la couche mince de protection juste après son contact avec la solution de NaCl puis la formation du produit de corrosion l'hydromarchite de formule $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ obtenu à partir des intermédiaires de produit de corrosion, les chlorures d'hydroxyde stanneux suite à une projection de la concentration des ions chlorure (Cl^-). La présence de la couleur (blanc/Semi-Transparent) apparente observée au cours du phénomène optique visible dans les analyses et observation par imagerie optique des boîtiers BGA avec billes polies confirme également la formation de l'hydromarchite. Au cours de cette même étape, il a été constaté que la solution de NaCl en se projetant de façon progressive peut contribuer à la diminution de l'épaisseur de la couche de projection et il peut se produire un phénomène d'évaporation décrit par les équations des réactions anodiques (**Eq. 20**) et cathodique (**Eq. 21**). Le produit de corrosion l'hydromarchite de formule $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ peut également contribuer directement à la formation de romarchite de formule SnO de couleur noir bleuté dans une solution acide comme l'indique la réaction de l'équation (**Eq. 24**). Cette étape a été identifiée comme la troisième étape (étape 3) du processus. La couleur noir bleutée apparente observée au cours du phénomène optique visible dans les analyses et observation par imagerie optique des boîtiers BGA avec billes polies confirme également la formation de romarchite de formule SnO . Enfin, la dernière étape (Étape 4) correspond à la formation du produit de corrosion du nom d'aburite de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$ ou $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ obtenu en fonction du pH du milieu environnant. Par exemple le produit aburite de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$ souvent formé à faible pH (pH~4,0) peut se transformer rapidement au produit aburite de formule $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ formé à pH compris entre (5,0~8,5) selon les réactions de l'équation (**Eq. 30**).



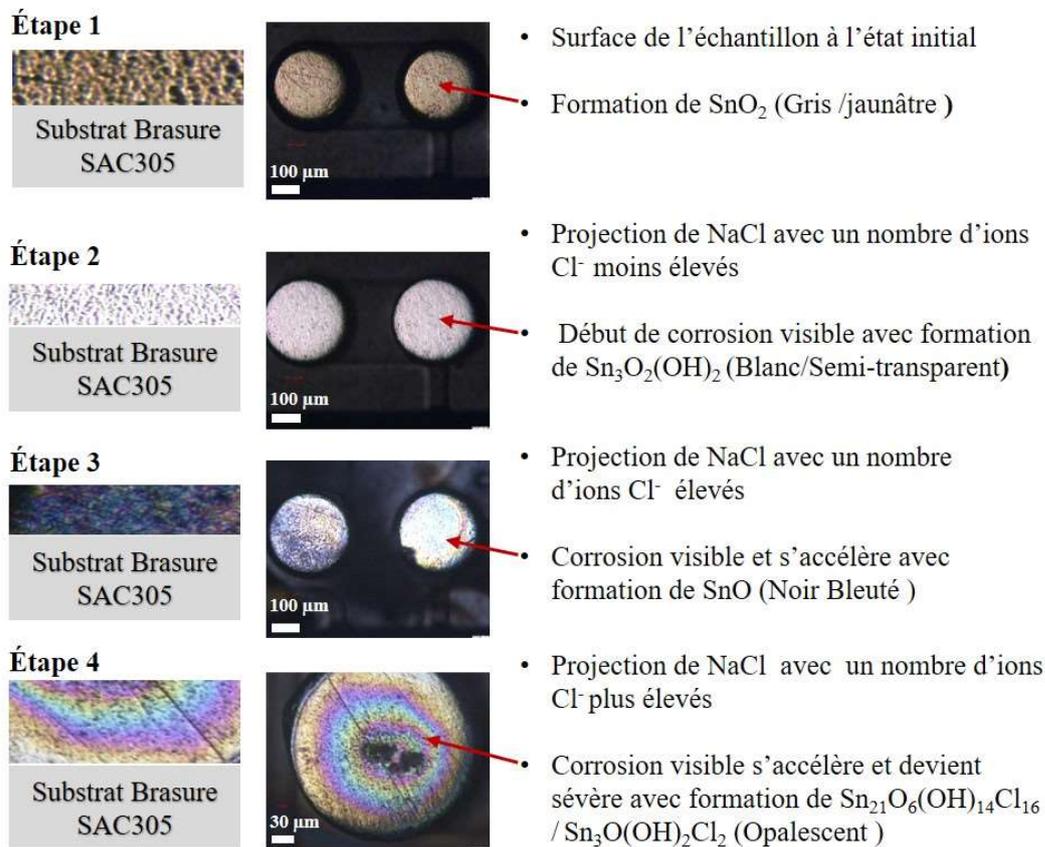


Figure 52. Schéma illustrant le phénomène optique du processus de l'évolution de la corrosion des boîtiers BGA avec billes polies au cours de l'essai de brouillard salin.

La couleur (blanc/ Semi-Transparent) apparente observée au cours du phénomène optique visible dans les analyses et observation par imagerie optique des boîtiers BGA avec billes polies confirme également la formation de l'hydromarchite de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$ ou $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$. Enfin, dans le but de confirmer la nature exacte des produits de corrosion observés à l'aide du critère de phénomène optique visible défini dans les études d'analyses et d'observation par imagerie optique, une étude d'analyse DRX a été réalisée sur les boîtiers BGA avec billes polies avant et après les essais de brouillard salin. La **Figure 53** montre un exemple du schéma de diffraction des rayons X des BGA avec billes polies d'alliage SAC305 avant (0h) et à 96h de temps d'exposition du test de brouillard salin (5% NaCl à 35°C). L'analyse cristallographique des BGA avec billes polies révèle la présence de $\beta\text{-Sn}$, de BaSO_4 du Cu et de Cu_6Sn_5 avant (0h) et à 96h d'exposition de l'essai de brouillard salin. Ces composés ne pourraient provenir que de la finition du substrat du BGA. Il en résulte que l'alliage dans cette configuration ne pourrait pas nous fournir les informations précises sur la nature exacte du produit corrosion.

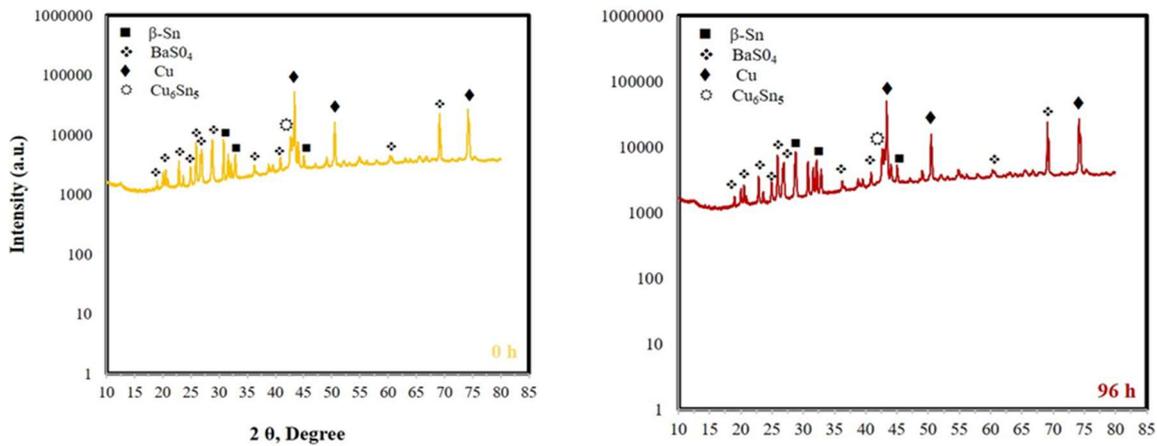


Figure 53. Diffractogramme de DRX obtenus sur différentes zones des BGA avec billes polies soumis à un essai de brouillard salin (5% NaCl à T= 25°C) après 0h et 96h d'exposition.

Afin de résoudre les difficultés rencontrées au niveau des résultats d'analyses DRX sur les boîtiers BGA avec billes polies marqués par un mélange des éléments de finition du PCB (BaSO₄, Cu, etc.), dans la section suivante, une étude d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur l'alliage massif SAC305 avant, au cours et après les essais de brouillard salin. Les échantillons globules d'alliage de brasure SAC305 seront considérés dans cette étude d'analyse.

5.2. Matériaux globules d'alliages SAC305

5.2.1. Objectifs

Les globules d'alliage de brasure SAC305 ont été utilisés pour caractériser et déterminer la nature exacte du produit de corrosion grâce à l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) au cours des essais de brouillard salin. L'avantage d'utilisation de ces globules est que l'alliage se trouve à un état massif pur avec une surface plane et homogène et il sera donc plus facile de contrôler sa composition chimique.

5.2.2. Analyses, résultats et discussion

5.2.2.1. Analyse de phase cristallographique des globules d'alliage SAC305

Les schémas de diffraction des rayons X du globule d'alliage de brasure SAC305 avant (t=0h) et après le test de brouillard salin selon la norme ASTM B117 (5% NaCl à 35°C) à différents temps d'exposition sont illustrés à la **Figure 54**.

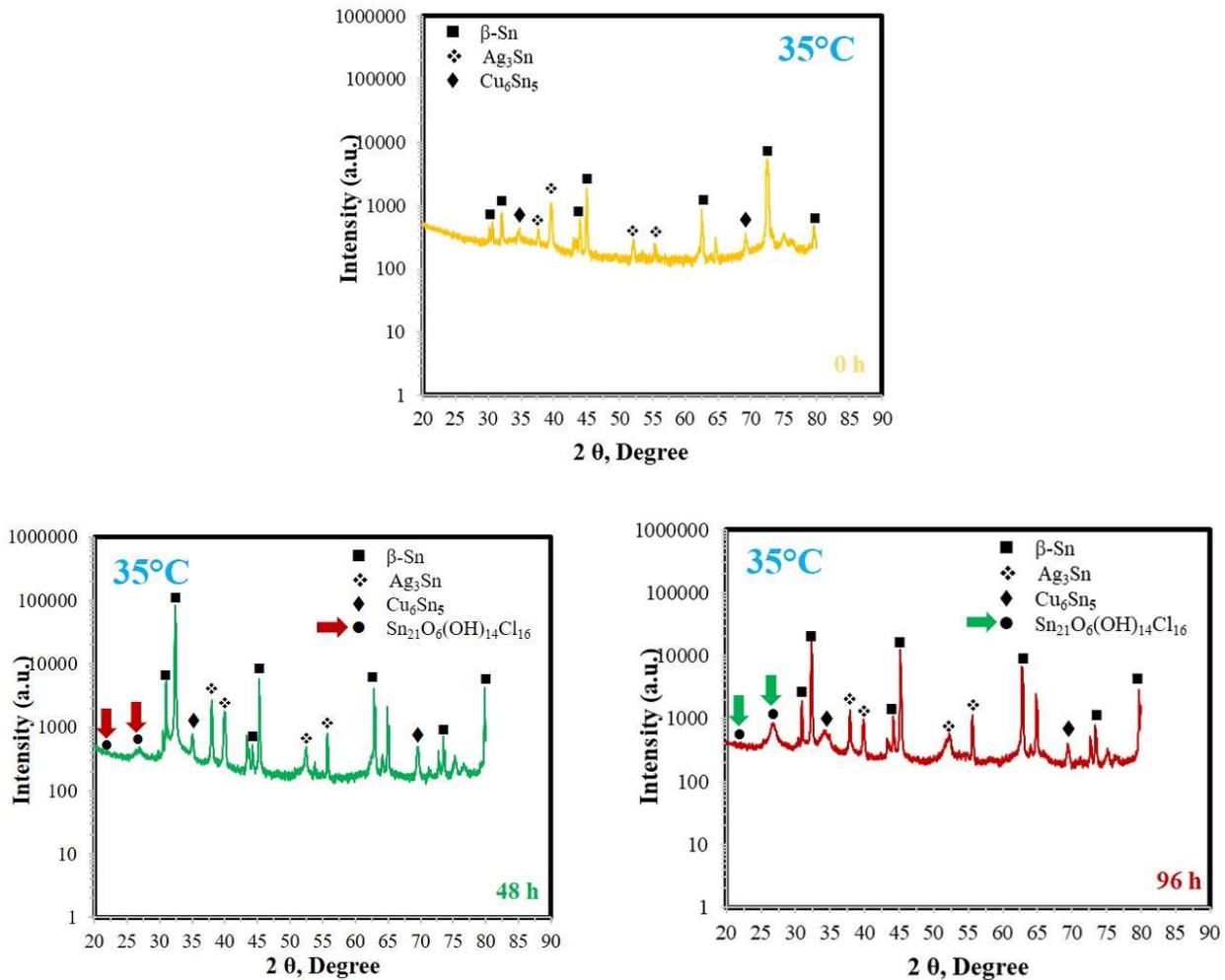


Figure 54. Diffractogramme de DRX obtenus sur différentes zones des petits échantillons globules d’alliage de brasure SAC305 soumis à un essai de brouillard salin ASTMB117 (5% NaCl à T= 35°C) après 0h, 48h, et 96h.

L’analyse cristallographique révèle la présence de β -Sn, des composés intermétalliques d’ Ag_3Sn et de Cu_6Sn_5 pour l’échantillon globule de brasure SAC305 avant l’essai de brouillard salin. Les trois phases obtenues sont les principales phases formées lors de la refusion des brasures SAC305. Après 48h, 72h et 96h d’exposition au cours de l’essai de corrosion, en plus des trois principales phases formées lors de la refusion, l’analyse cristallographique révèle la présence d’une phase supplémentaire de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$. En se basant sur la littérature et sur nos résultats d’analyses précédent, cette nouvelle phase, obtenue dans les globules corrodés, est le même produit de corrosion du nom d’abhurite obtenu lors des étapes de processus de la dégradation des alliages SAC305. Les diffractogrammes DRX des globules d’alliage de brasure SAC305 avant et après l’essai de corrosion au brouillard salin pour différents temps d’exposition pour des températures de 25°C (**Annexe D 1**) et 45°C (**Annexe D 2**) avec le même taux de salinité ont également été étudiés. Les résultats des diffractogrammes DRX montrent et confirment la présence du même produit de corrosion $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$ après 72h à 25°C et après 24h à 45°C. Les images des diffractogrammes DRX sont présentés en **Annexe D**. Un autre phénomène concernant la croissance des intensités de pics de diffraction a été observé. Les intensités de diffraction des pics du produit de corrosion formé à 45°C, sont plus importantes que celles des pics

à 25°C et à 35°C après 96h d'exposition en raison du rôle important joué par la température dans le mécanisme de dégradation.

5.2.2.2 Discussion

Un mécanisme descriptif du processus de dégradation a été également proposé dans l'étude de la caractérisation de la nature exacte du produit de corrosion des globules d'alliage de brasure SAC305. Ce mécanisme de dégradation par corrosion des globules est essentiellement basé sur une réaction galvanique. Dans la littérature, la corrosion galvanique a été définie comme une corrosion électrochimique résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Dans une solution, il est possible de classer les métaux selon une séquence pour déterminer plus facilement les métaux qui se corroderont de manière accélérée au contact d'un autre métal. Cette séquence s'appelle la "série galvanique". Le **Tableau 10**, qui montre différents métaux dans l'eau de mer, établit cette série galvanique. Les éléments constituant la brasure SAC305 sont mentionnés en gras dans le tableau.

Les métaux sont classés du moins réactif au plus réactif. Dans toute paire de métaux, le métal ayant un classement inférieur dans la série est le métal le plus actif, alors que celui ayant un classement supérieur est le métal le plus noble. Lorsque deux métaux sont en contact, c'est le métal le plus actif qui est le plus sujet à la corrosion galvanique. À titre d'exemple, si du zinc est en contact avec de l'acier doux, le zinc peut être touché par la corrosion galvanique, car c'est le métal le plus actif. Dans le cas des brasures SAC305, la présence de composés intermétalliques (IMCs) tels que l'Ag₃Sn et le Cu₆Sn₅ jouent un rôle important dans le processus de la corrosion galvanique. Dans la littérature, il a été montré que l'intermétallique Ag₃Sn a un potentiel d'électrode similaire à celui de l'Ag. Au cours de l'essai de corrosion, en tant qu'élément le plus électrochimiquement actif dans ce système de brasure SAC305 comparé aux composés intermétalliques d'Ag₃Sn et de Cu₆Sn₅, l'étain (Sn) est le premier élément à se dissoudre en présence d'une solution de NaCl en raison du couplage électrochimique entre la phase Ag₃Sn et Sn. L'étain (Sn) est donc touché par la corrosion galvanique, car il est le métal le plus actif. L'Ag₃Sn étant plus noble que le Sn, il pourrait agir comme une cathode artificielle favorisant la dissolution de l'étain (Sn). Ce qui confirme une diminution de la résistance à la corrosion des alliages de brasure SAC dans l'étude d'influence d'évolution des IMCs d'Ag₃Sn sur le comportement à la corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard décrit précédemment. Les réactions cathodiques sont généralement corrélées avec la réduction de l'oxygène (O₂) dissous dans l'eau (H₂O) selon l'équation (**Eq. 21**). La dissolution de l'étain (Sn) est représentée par un processus anodique selon l'équation (**Eq. 20**). Enfin, toujours dans le domaine de dissolution anodique, l'hydrolyse de l'étain (Sn) dissout en contact avec la projection de la concentration des ions chlorures (Cl⁻) dans l'électrolyse forme le produit de corrosion abhurite de formule Sn₃O(OH)₂Cl₂ selon l'équation (**Eq. 22**).

Tableau 10. Série galvanique d'après LaQue (1975), dans laquelle on a ajouté l'or d'après Fontana (1986) et le chrome d'après le département de la Défense des É.-U. (2016) [110]

| Série établie du métal le plus noble (au haut) au plus actif (au bas) |
|---|
| Platine |
| Or |
| Acier inoxydable (alliage 316) |
| Argent |
| Nickel |
| Cuivre-nickel (70:30 % en poids) |
| Plomb |
| Étain |
| Cuivre |
| Laiton jaune |
| Chrome (plaqué sur de l'acier) |
| Acier doux, fonte |
| Cadmium |
| Alliages d'aluminium |
| Zinc |
| Magnésium |

Au cours de ce travail, il a été remarqué, concernant les résultats d'analyses cristallographiques DRX, que le produit de corrosion observé pour les échantillons globules d'alliage SAC305 est l'abhurite de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$. Comme nous l'avons mentionné précédemment, en se basant sur le travail d'analyse et d'observation de Xiaoyun Chen et al. [104], l'abhurite de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$ formé souvent à faible pH (pH~4,0) en milieu basique à pH (5,0~8,5) peut rapidement se transformer en l'abhurite de formule $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ selon l'équation (**Eq. 30**).

6. Conclusion du chapitre

La dynamique de la corrosion des alliages de brasure SAC305 a été évaluée à l'aide d'essais de brouillard salin sur les billes de brasure en SAC305 des boîtiers BGA standard, dans un environnement salin avec un même de taux de salinité de 5% de NaCl. Des études d'analyses et observation utilisant les méthodes d'analyse par imagerie au microscope optique (MO), au microscope électronique à balayage (MEB), à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été combinées aux essais de brouillard salin afin d'évaluer l'évolution du comportement à la corrosion des alliages de brasure SAC305. Enfin, des études d'analyses utilisant les méthodes d'analyse par MO et de diffraction

des Rayons X (DRX) ont été associées également aux essais de brouillard salin dans le but de déterminer la nature exacte du produit de corrosion.

En se basant sur les résultats d'analyse par MO, du MEB et de l'EDX des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard, un critère de corrosion visible a été défini. La loi d'Arrhenius qui exprime le temps de défaillance (temps au bout duquel 50% des échantillons sont corrodés) par une fonction exponentielle de l'inverse de la température absolue a été appliquée pour déterminer l'énergie d'activation et une interprétation des mécanismes physiques de corrosion a été également proposée. De ces essais, il en ressort une conclusion importante.

Le début de la corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard est visible après 72h à 25°C, 60h à 30°C, 48h à 35°C, 36h à 40°C et seulement 24h à 45°C. La surface corrodée n'est pas uniformément attaquée sur toutes les billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard. Il a été constaté qu'il n'y a qu'un seul site de produit de corrosion par bille et que ce site varie d'une bille à une autre. Il a été constaté également que la zone corrodée devient plus grande lorsque la température de l'essai est plus élevée. Les informations obtenues à partir des résultats d'analyse et d'observation à l'EDX nous permettent d'affirmer que la zone corrodée des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard est constitué d'étain (Sn), d'oxygène (O) et des ions chlorures (Cl⁻).

En outre, la température a un effet important sur le comportement à la corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard. Une augmentation de la température précipite l'apparition de la corrosion. En se basant sur la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation de la dynamique de corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA au cours des essais de brouillard salin a été évaluée à $1,36 \pm 0,03$ eV. La valeur de l'Ea trouvée est conforme selon les ordres de grandeur du mécanisme de défaillance de corrosion pour l'Ea, défini et caractérisée dans l'industrie des semi-conducteurs [102]. Ainsi, par des modèles de simulation combinée avec l'effet de la température, l'approche proposée pourra permettre d'améliorer la prédiction et la prévision de durée de vie de la dynamique de corrosion des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standards.

Afin de pouvoir déterminer la nature exacte du produit de corrosion, une dynamique de corrosion des boîtiers BGA dans une autre configuration nommée "boîtiers BGA avec billes polies" et des matériaux globules d'alliage SAC305 a été également évaluée. Dans le cas des boîtiers BGA avec billes polies, un critère de corrosion visible par un phénomène optique au cours des analyses par MO a été défini et une corrélation entre l'évolution du phénomène optique et les étapes d'évolution du produit de corrosion au cours de l'essai a été également établie. De ces essais, sur la base du critère de corrosion du phénomène optique, il en ressort que la couleur du phénomène optique responsable du début de la corrosion est visible après 72h à 25°C, 48h à 35°C et seulement 24h à 45°C. Après 96h d'exposition, on constate que la formation de la couleur opalescente correspondant à l'aburite (produit de corrosion) est plus intense qu'à 45°C, plus qu'à 35°C et plus qu'à 25°C. Il en résulte a priori que l'aburite est le produit de corrosion formé. Au cours de ces mêmes essais, l'influence de la température sur le comportement à la corrosion des boîtiers BGA avec billes polies a été également observé par une forte intensité de la formation de la couleur opalescente qu'à 45°C, plus qu'à 35°C et plus qu'à 25°C après 96h d'exposition. Cette observation confirme de nouveau qu'une augmentation de la température précipite l'apparition de la corrosion.

Enfin, grâce à la méthode d'analyse DRX sur les échantillons globules de brasure SAC305, la nature exacte du produit de corrosion observée dans la zone de corrosion des composants BGA étudiée précédemment a été caractérisée et identifiée et la dynamique des mécanismes de corrosion proposée ont été également confirmés. Il en ressort que les analyses DRX montrent et confirment la présence et la formation d'un seul et unique produit de corrosion, l'hydroxyde de chlorure d'étain du nom d'aburite de formule $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$. Le phénomène de la corrosion galvanique qui est l'une des formes typiques de processus de corrosion observées dans les alliages de brasure a été également détecté et discuté dans les mécanismes de dégradation par la dynamique de corrosion des globules de brasure SAC305 grâce à la technique d'analyse DRX. L'effet de la température dans le mécanisme de la dégradation par corrosion des alliages de brasure SAC305 a été également observé sur les diffractogrammes DRX au cours de l'analyse DRX de la dynamique de corrosion des globules de brasure SAC305 lors des essais en brouillard salin. Il a été constaté qu'après 96 h d'exposition des essais au brouillard salin des globules de brasure SAC305, les intensités de diffraction des pics du produit de corrosion formé à 45°C, sont plus grandes que celles des pics à 25°C et à 35°C. Il en résulte qu'une augmentation de la température précipite l'apparition de la corrosion.

Chapitre III : Corrosion dans les joints de brasure SAC305 au brouillard salin

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la dynamique de corrosion du matériau de brasure. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à cette brasure pour sa fonction, à savoir la jonction entre le circuit imprimé et le composant. Son rôle est d'assurer la tenue mécanique et la connexion électrique du boîtier et du circuit imprimé.

En effet, un manque de compréhension sur l'impact de la dynamique de corrosion des alliages de joints de brasure SAC sur la tenue mécanique et électrique est mis en évidence dans nos études précédentes. Les problèmes de corrosion associés aux sollicitations mécaniques et électriques jouent également un rôle important dans l'analyse de défaillances rencontrées depuis l'assemblage et au cours de cycle de vie des équipements électroniques. Ces contraintes mécaniques et électriques sont susceptibles, en conjonction avec les actions physico-chimiques, d'induire et d'amorcer des phénomènes de corrosion. Dans la littérature, il a été constaté dans un environnement océanique et au cours des tests électrochimiques que le comportement à la corrosion des joints de brasure SAC aurait une influence sur le comportement de fiabilité de la brasure, du circuit imprimé, du composant et de l'assemblage. Ensuite, il a été constaté également que la présence du phénomène de corrosion dans les joints de brasure peut modifier la microstructure de la brasure dans les régions corrodées et diminuer des propriétés mécaniques. Ce qui entraînera l'initiation des fissures dans les joints de brasure [57]. Une étude de Wang et al. [86], porte sur une analyse comparative du comportement à la corrosion des joints de brasure SAC305 à celle de l'alliage de brasure SAC305 utilisant un test de brouillard salin selon la norme standard ASTM B117-09 (5% de NaCl à 35°C) ; les résultats ont révélé que le risque de corrosion dans les joints brasés augmentait plus que celui de la brasure SAC305 en raison du processus de la corrosion galvanique. Jusqu'à ce jour, je ne connais aucun autre travail qui porte sur les effets du test de brouillard salin sur le comportement à la corrosion des joints de brasure SAC305.

Ce chapitre propose d'approfondir l'étude des modes de dégradation par corrosion observée dans les joints d'alliages de brasure SAC305 au cours de l'essai de brouillard salin. Deux études complémentaires seront présentées sur un véhicule de test comportant des résistances assemblées sur un circuit imprimé avec l'alliage de brasure SAC305 pour répondre aux deux objectifs suivants : le premier objectif est d'étudier l'impact de la corrosion sur la tenue mécanique et électrique dans les joints brasés. Le second objectif est de quantifier et de faire une analyse statistique de l'évolution du produit de corrosion de la section droite des joints. Une mise en corrélation des résultats issus des deux objectifs sera étudiée dans le but de définir un critère de corrosion. La cinétique des mécanismes des modes de dégradation par corrosion sera étudiée afin de prédire la durée de vie dans les joints de brasés.

2. Présentation des véhicules de tests (VT) résistance, objectifs généraux et plan d'expériences

Les travaux de ces études ont été réalisés sur des résistances céramiques provenant d'un projet industriel. Les résistances ont été assemblées par refusion sur des cartes de circuit imprimé en juin 2015 et ont été stockées à température ambiante jusqu'à juin 2021. Chaque carte, au début de nos expériences, comporte 32 résistances identiques brasées avec un alliage SAC305 sur un substrat FR4 à haute température de transition vitreuse et dont la finition des bases de contact des pistes de cuivre de la carte est en ENIG (Electroless Nickel/Immersion Gold). Une finition ENIG consiste à réaliser un dépôt de nickel (Ni) par une réaction chimique puis un dépôt par immersion d'une très fine couche d'or (Au). Le nickel protège le cuivre et constitue la surface à laquelle les composants seront brasés. Les assemblages ont été stockés à température ambiante pendant environ 7 ans. Une telle durée de conservation avant utilisation est hautement probable, principalement pour les pièces de rechange et les appareils électroménagers qui sont remplacés moins fréquemment. Alors, ces résistances assemblées ont été utilisées afin d'acquérir davantage de connaissances sur les mécanismes de défaillance des joints SAC surtout dans le cas où les composants microélectroniques ont enduré une durée de stockage de quelques années. La carte a été découpée en deux parties. La **Figure 55**, montre une carte avant et après son découpage. Tous les essais de corrosion ont été effectués dans une chambre de brouillard salin Ascott CC450iP, selon la norme standard ASTM B117 (5% de NaCl à 35°C) puis ensuite d'autres vieillissements ont été réalisés à 25°C, 30°C, 40°C et 45°C avec le même taux de salinité de 5% de NaCl pendant des temps d'exposition variant de 24h à 96h. Les deux études ont été réalisées sur chacune des deux parties de la carte.

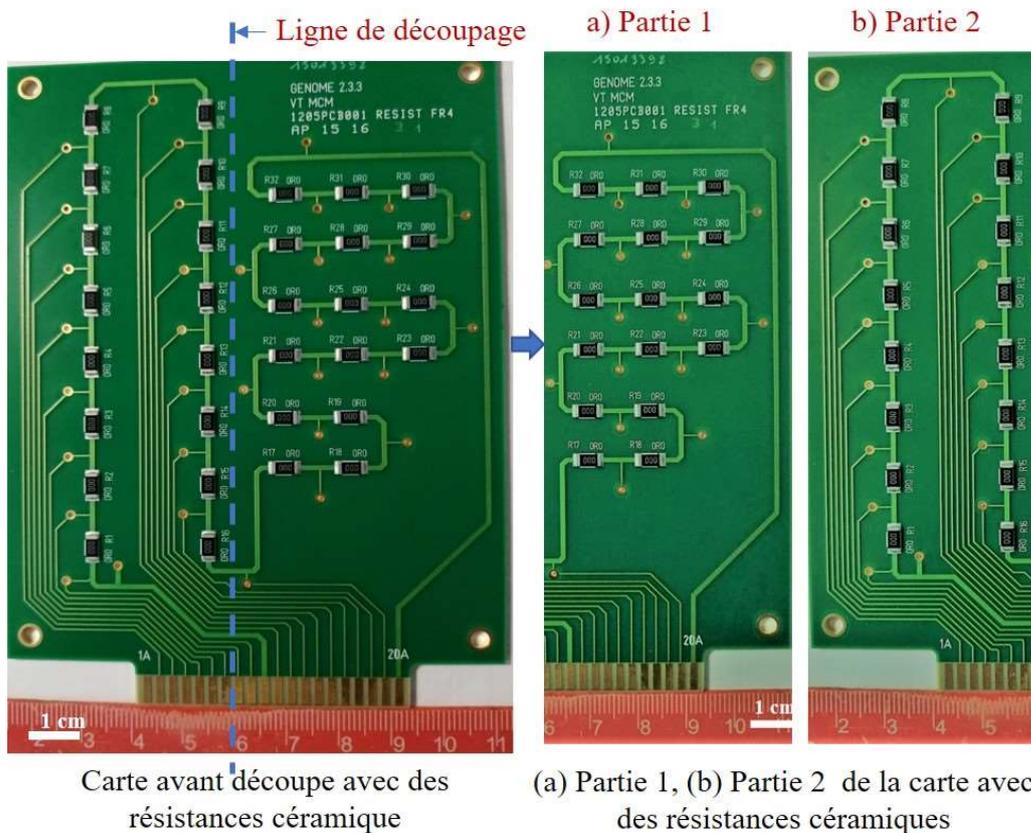


Figure 55. Carte de circuit imprimé avant et après découpage avec des résistances céramiques.

Chaque partie de la carte découpée comporte 16 résistances identiques. Dans le but de corrélérer et de trouver un critère de défaillances, deux études complémentaires seront présentées sur les deux parties de la carte. Des mesures électriques et mécaniques (tests de cisaillement) sont réalisés sur la partie 1 et des observations microscopiques de la section droite des joints brasés sont réalisées sur la partie 2 au début au cours et à la fin du test de brouillard salin. L'objectif de ces études, est d'évaluer les effets de la corrosion sur les propriétés mécaniques et électriques des joints de brasure SAC305.

Trois résistances ont été cisailées et trois forces de cisaillement ont été relevées pour chaque temps d'exposition sur la partie 1 de la carte (**Figure 56**). La valeur finale de la force de cisaillement représente la moyenne obtenue pour ces trois résistances cisailées. Parallèlement, une étude de suivi électrique a été également réalisée sur la même carte.

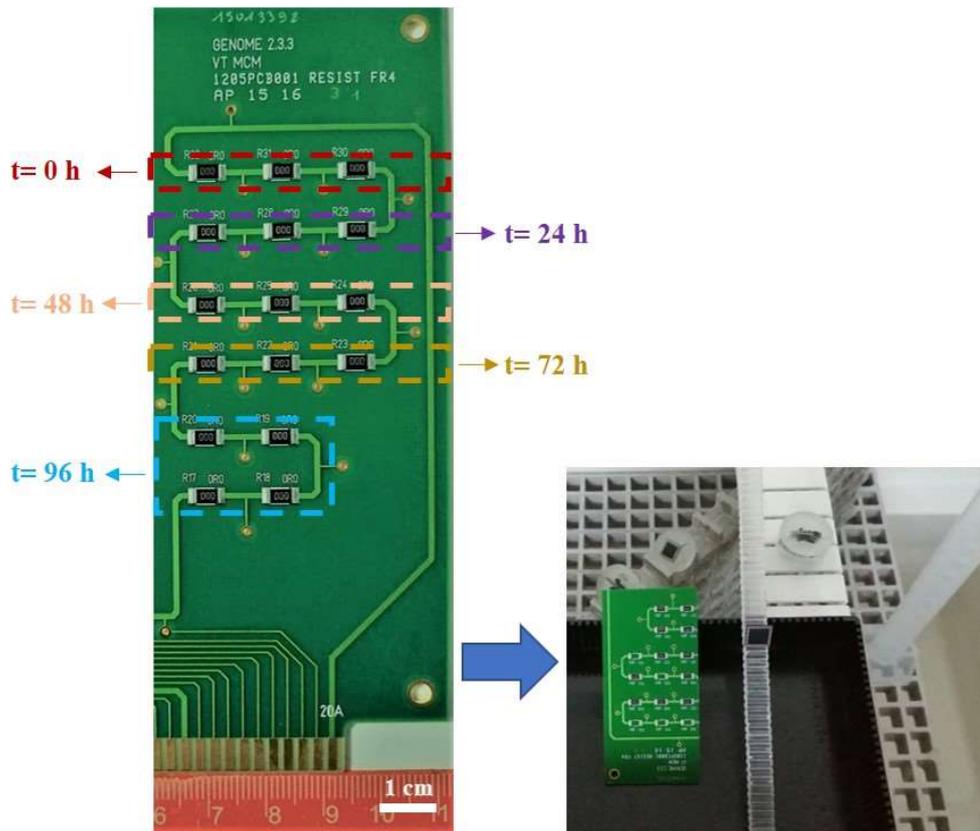
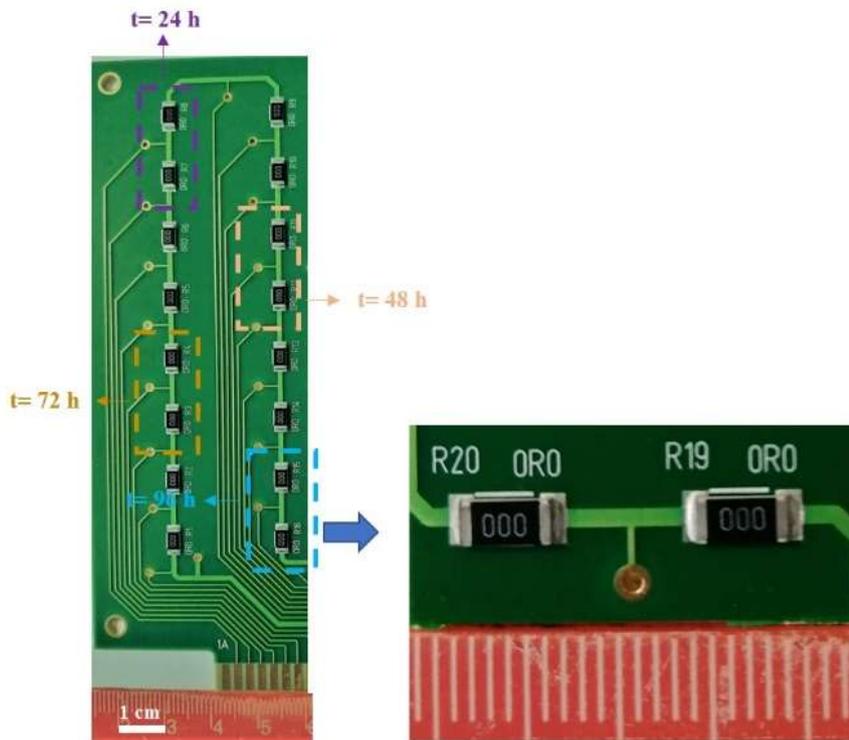


Figure 56. Image de la partie de la carte ayant subi des mesures électriques ou mécaniques au cours de l'essai au brouillard salin.

Deux composants sont découpés pour chaque type de substrat sur la partie 2 de la carte (**Figure 57**). L'objectif de cette découpe est d'exposer quatre joints à l'essai de brouillard salin. Deux résistances sont prélevées toutes les 24h. La particularité de cet essai est que les observations à des temps différents ne seront pas faites sur le même échantillon. Après retrait de la chambre, les échantillons ont été rincés avec de l'eau désionisée et séchés avec un courant de diazote propre et comprimé. Ensuite les deux composants ont été enrobés puis soumis à la méthode de polissage décrite précédemment. Ainsi, les quatre joints peuvent être observés et analysés au MO sous lumière polarisée et au MEB-EDX. La **Figure 58**, montre l'image d'un dessin d'une vue en coupe des joints de brasures des résistances céramiques du véhicule de test (VT).



Partie 2 de la carte avec des résistances céramiques

Image 4 joints de 2 résistances exposés au brouillard salin

Figure 57. Image de deux résistances découpées

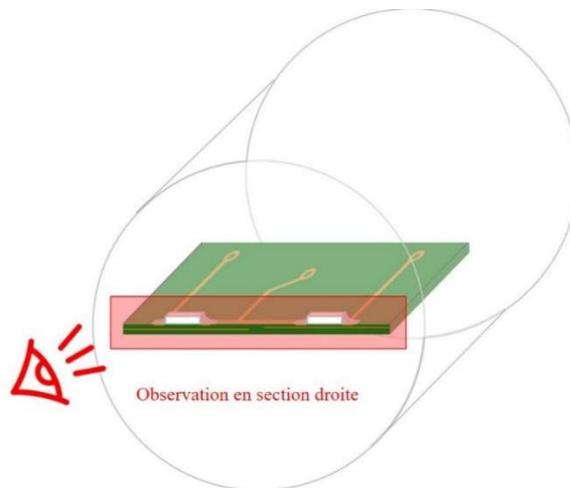


Figure 58. Image d'une vue en coupe des joints de brasures des résistances céramiques du véhicule de test (VT).

Les différents échantillons des joints de brasures des résistances céramiques du véhicule de test et les paramètres utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le **Tableau 11**.

Tableau 11. Paramètres et échantillons des deux résistances utilisées au cours de l'essai de brouillard salin

| Matériaux | % NaCl (wt) | T(°C) | Temps de vieillissement (heures) | | | | | | | Nombre total de joints observés |
|---|-------------|-------|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|---------------------------------|
| | | | 0 | 24 | 36 | 48 | 60 | 72 | 96 | |
| Deux résistances céramiques (04 joints brasés observés de différents VT par condition de test de température et temps) | 5 | 25 | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | 20 |
| | | 30 | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 24 |
| | | 35 | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | 20 |
| | | 40 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | 24 |
| | | 45 | ✓ | ✓ | | ✓ | | ✓ | ✓ | 20 |

3. Impact de la corrosion sur la tenue électrique et mécanique des joints de brasure SAC305 au brouillard salin

3.1. Mesures électriques

Les mesures électriques sont réalisées à l'aide d'un multimètre Agilent en mode ohmmètre 2 fils afin d'évaluer la continuité électrique assurée par les joints brasés.

3.2. Essai de cisaillement

L'essai de cisaillement est un test destructif qui étudie la capacité de charge mécanique d'un matériau ou d'une éprouvette normalisée jusqu'à la rupture ou une déformation déterminée. Ce test de cisaillement consiste à placer une lame de précision derrière le dispositif à tester. L'échantillon est ensuite déplacé contre l'outil, poussant efficacement contre la liaison ou le dispositif jusqu'à ce qu'il se détache de son support ou du substrat. Au fur et à mesure que le test progresse, la force de cisaillement appliquée (charge) est mesurée avec précision et enregistrée comme résultat du test. Concernant les joints brasés des résistances céramiques sur FR4, le test de cisaillement est un moyen d'avoir des informations sur les caractéristiques mécaniques de l'attache d'un composant électronique.

Le test de cisaillement est réalisé à l'aide de la machine de cisaillement « Microtesteur Dage series 4000 » (**Figure 59**). La cellule de charge de 100 kg a été utilisée pour effectuer ces tests sans endommager le matériel. Le véhicule de test a été placé sur une platine, l'outil est réglé à une hauteur de cisaillement de 200 µm du joint brasé. Le composant testé est ensuite déplacé contre l'outil de cisaillement jusqu'à ce que l'interface de liaison ou le composant testé se rompe. Lors du lancement du test, on constate que la pression augmente petit à petit jusqu'à l'arrachement du composant. Afin de réduire le risque de casser la résistance au cours de l'essai de cisaillement, on ajuste à l'aide d'une binoculaire, le parallélisme de l'outil pour solliciter les deux joints brasés.



Figure 59. Image de la machine de cisaillement Microtesteur Dage séries 4000.

Les paramètres de base et leur ordre lors du mouvement d'essai de cisaillement sont expliqués ci-dessous [111]. Le Land Speed (LS) définit la vitesse à laquelle l'outil est abaissé, mesurée en millimètre ou en micromètre par seconde (mm/s ou $\mu\text{m/s}$). Le test se déroule à partir d'une hauteur d'outil réglée manuellement. La Vitesse d'essai (TS) est mesurée en micromètres ou en millimètres par seconde. Il s'agit de la vitesse horizontale de la table XY pendant le test. Lors d'une étude antérieure sur le même type d'assemblage, Faiçal ARABI (Thèse[112], Ch. 3) a déterminé que la vitesse de $100 \mu\text{m/s}$, était un bon choix. En effet, une trop grande vitesse risquait de créer des défauts et donc de conduire à des résultats erronés et une vitesse trop faible pourrait créer des phénomènes comme par exemple le fluage. Dans ma thèse, cette valeur de compromis fixée à $100 \mu\text{m/s}$ a été utilisée. La hauteur de cisaillement (SH) est la hauteur d'outil requise au-dessus du substrat avant le cisaillement. L'outil se déplacera d'abord vers le bas (à la vitesse définie dans le paramètre Land Speed) et se placera sur la surface, l'axe Z se déplacera ensuite pour définir la distance de hauteur de cisaillement vers le haut et se verrouillera en position. La hauteur à laquelle la tête est placée au-dessus du substrat au cours de l'essai est fixée à $200 \mu\text{m}$ plus grande que l'épaisseur du joint de report pour que l'outil soit suffisant comme le montre la **Figure 60**.

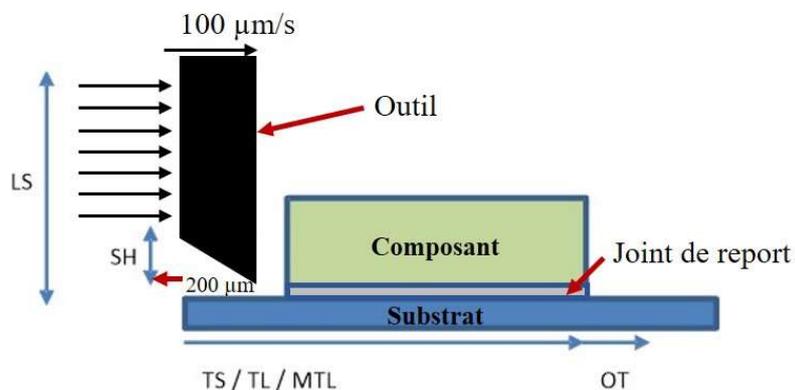


Figure 60. Schéma de la position du marteau par rapport au véhicule de test pour l'essai de cisaillement.

La Charge d'essai (TL) est mesurée en grammes ou en kilogrammes. Dans les tests destructifs, ce paramètre peut définir une simple condition de réussite/échec. La Charge d'essai maximale (MTL) appliquée est mesurée en grammes ou en kilogrammes. Ce paramètre est utilisé dans les tests destructifs pour définir une fenêtre de test. Avec une charge de test maximale définie sur une valeur supérieure à la charge de test, les liaisons entre les deux limites seront réputées avoir réussi ; les liaisons inférieures à la charge de test ou supérieures à la charge de test maximale seront des échecs. La Surcourse (OT) est la distance parcourue à partir du point de contact avec le composant. Une fois qu'un test a été détecté comme terminé, l'outil peut être réglé pour continuer sur une distance supplémentaire, dégageant le site de test et permettant l'inspection. Enfin, le Max Shear Distance (MSD) définit la distance que l'outil de cisaillement parcourra après le début du test. Cela peut empêcher l'outil de continuer plus loin que nécessaire et d'entrer en collision avec d'autres liaisons ou objets sur le substrat de l'échantillon de travail. Le **Tableau 12**, résume et identifie les valeurs des autres paramètres utilisés au cours des essais de cisaillement. Le critère de défaillance du test de cisaillement a été déterminé selon la norme « MIL-STD-883 ». Le critère dépend de la surface du joint brasé cisailé. Il sera fixé à 5kg pour les composants de notre étude [113].

Tableau 12. Paramètres du test de cisaillement

| Paramètres du test de cisaillement | |
|------------------------------------|-----------------------|
| Paramètres | Réglage |
| Range | 100.0 kg |
| Test speed | 100.0 $\mu\text{m/s}$ |
| Test load | 0.5 kg |
| Max test load | 40.0 kg |
| Land speed | 500.0 $\mu\text{m/s}$ |
| Shear height | 200.0 μm |
| Over travel | 100.0 μm |
| Max shear distance | 5000.0 μm |

3.3. Analyses, résultats et discussion

3.3.1. Analyses des mesures électriques

Aucune différence notable n'a été observée entre les valeurs des résistances avant l'essai au brouillard salin. En effet, avant l'essai de corrosion, les résistances ont toutes une valeur proche de 0 environ $0,8 \Omega \pm 0,2$, soit la valeur attendue puisque la résistance électrique est une résistance 0 ohm et

les joints brasés sont intègres. Le stockage pendant 7 ans n'a donc pas dégradé les assemblages de façon mesurable par notre dispositif.

Après 24h d'exposition au brouillard à 25°C, la plus grande majorité des valeurs sont proches de celles trouvées avant l'essai. Après 96h, aucune différence notable n'a été observée entre les valeurs des résistances. La **Figure 61**, permet de mieux visualiser l'évolution de la résistance électrique des joints brasés en fonction du temps d'exposition au cours des essais de brouillard salin.

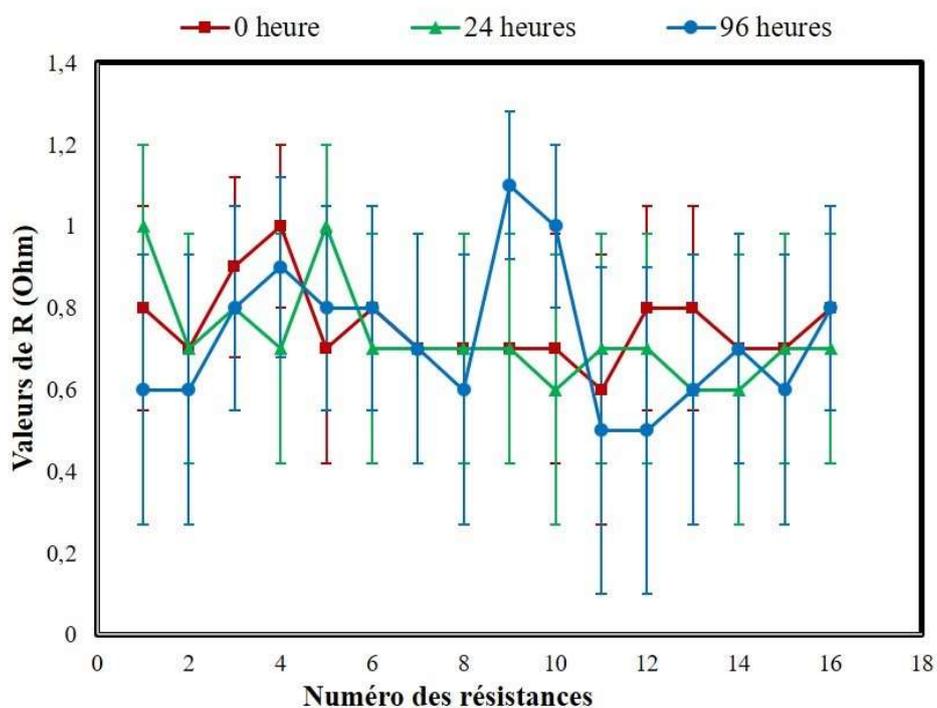


Figure 61. Courbe d'évolution de la Résistance électrique des joints de brasures soumis à un essai de brouillard salin ASTM B117 (5% NaCl à T= 35°C) après 0h, 48h, et 96h.

On peut donc dire que sur le plan électrique, les véhicules de test de résistance ne subissent aucune défaillance électrique mesurable. Ce même phénomène a été également observé au cours des essais de corrosion pour les autres conditions de températures.

3.3.2. Analyses des tests de cisaillements

Après avoir effectué les différents tests électriques de nos plaques, nous avons fait des tests mécaniques. Le **Tableau 13**, montre un exemple des valeurs des forces de cisaillement trouvées pour l'essai de brouillard salin réalisé à 35 °C après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition. Les autres valeurs sont résumées en **Annexe E**. Au total, 75 résistances ont été cisailées.

Tableau 13. Valeurs des forces de cisaillement au cours de l'essai de brouillard salin à 35°C

T=36.3 °C , 5 % NaCl

| Temps (heures) | N°Rés | Force (Kg) | Moy F-Rés(Kg) |
|----------------|-----------------|------------|----------------|
| 0 heure | R ₃₂ | 15,021 | 14,464 ± 0,484 |
| | R ₃₁ | 14,150 | |
| | R ₃₀ | 14,220 | |
| 24 heures | R ₂₉ | 14,179 | 13,675 ± 0,631 |
| | R ₂₈ | 13,878 | |
| | R ₂₇ | 12,967 | |
| 48 heures | R ₂₆ | 11,696 | 11,865 ± 0,463 |
| | R ₂₅ | 11,045 | |
| | R ₂₄ | 10,828 | |
| 72 heures | R ₂₃ | 10,668 | 10,533± 0,191 |
| | R ₂₂ | 10,398 | |
| | R ₂₁ | - | |
| 96 heures | R ₁₉ | 8,610 | 9,255 ±0,561 |
| | R ₁₈ | 9,632 | |
| | R ₁₇ | 9,522 | |

Aucune différence n'a été observée entre nos valeurs initiales de forces de cisaillement des résistances à celle de trouvées lors d'une étude de validation de la tenue aux contraintes environnementales d'une ou deux technologies par des tests plus poussés sur les mêmes composants dans le cadre du projet GENOME « GEstiON OptiMisée de l'Énergie » réalisé en juin 2015. Le stockage pendant 7 ans n'a donc pas dégradé les assemblages de façon mesurable par notre dispositif. Les forces de cisaillements résultent d'un test de cisaillement sur trois résistances. La **Figure 62**, permet de mieux visualiser l'évolution de la résistance mécanique des joints brasés en fonction du temps d'exposition au cours des essais de brouillard salin. Elle représente la moyenne des forces de cisaillements résultant d'un test de cisaillement sur trois résistances, l'écart-type et le critère de défaillance des forces de cisaillements pour les cinq différentes conditions de température et de temps d'exposition allant de 0 h à 96 h. Une très nette diminution de la résistance mécanique des joints de brasure est observée suite aux essais de brouillard salin. On remarque qu'à l'exception de la courbe des données obtenues à 25°C, les courbes présentent une allure proche de la régression linéaire. L'explication des hypothèses de la non-linéarité de la courbe des données obtenues à 25°C est identique à celle décrite dans le cas de l'étude des billes de brasures des boîtiers BGA standard.

On observe une diminution de cette résistance lorsque la température augmente. On peut en déduire que la température a une influence sur l'évolution de la résistance mécanique des joints de brasure. Une augmentation de la température pourrait entraîner une précipitation des défaillances mécaniques au cours des essais de corrosion de brouillard salin. Nos résultats sont conformes avec ceux obtenus dans la littérature par K. Yokoyama et all [6], qui au cours d'une étude de rupture d'un alliage de brasure Sn-3.0Ag-0.5Cu soumis à un test de charge de traction soutenue constante dans une solution de 0,9 wt.% NaCl à température ambiante, ont montré que pour évaluer la fiabilité

des SAC on devrait tenir compte de l'environnement et de la force appliquée. Cependant, aucune défaillance mécanique n'a été observée à 96 h, selon le critère de défaillance définie, selon la norme «MIL-STD-883 » [113], mais qu'il y a une influence de la corrosion sur la tenue mécanique.

$$y = -0,0436x + 13,396 \quad R^2 = 0,9484$$

$$y = -0,0462x + 14,393 \quad R^2 = 0,9088$$

$$y = -0,0502x + 14,216 \quad R^2 = 0,9522$$

$$y = -0,0646x + 13,364 \quad R^2 = 0,9788$$

$$y = -0,073x + 13,219 \quad R^2 = 0,9589$$

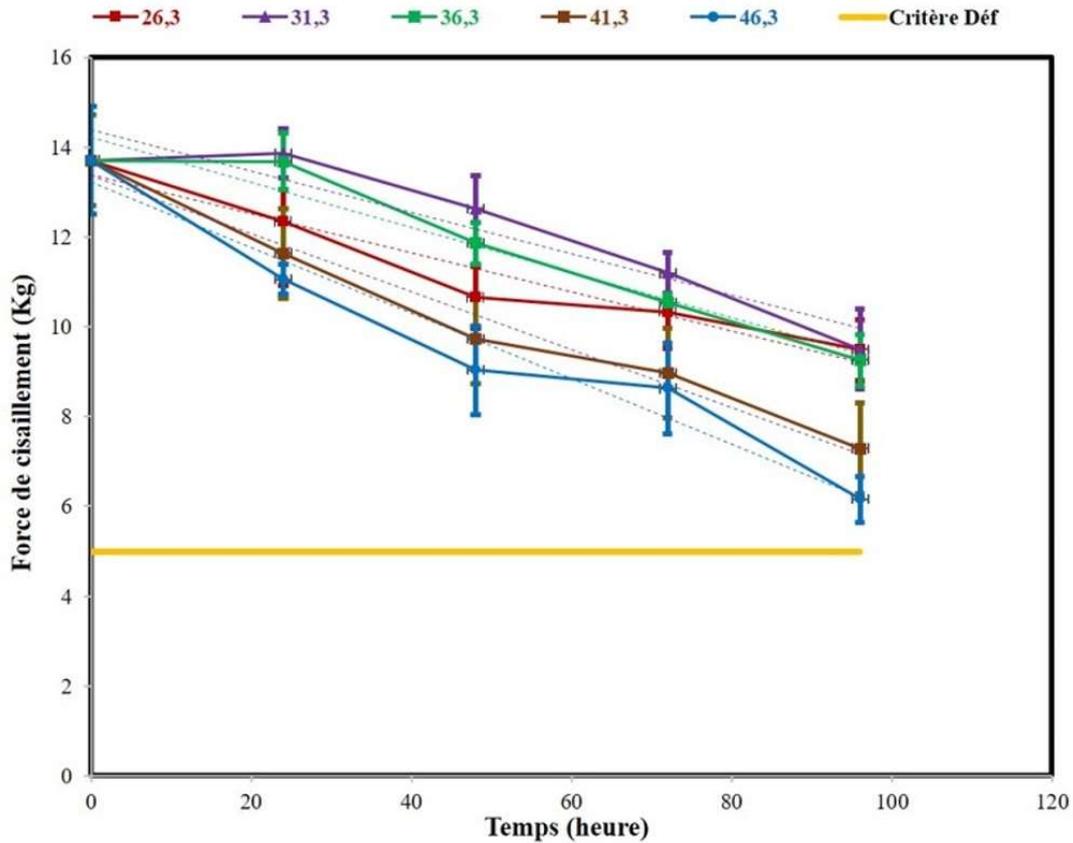


Figure 62. Courbe d'évolution de la Résistance mécanique des joints de brasures en fonction de différents temps d'exposition au brouillard salin

3.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'impact du brouillard salin sur le comportement électrique et mécanique de joints de brasure. Les mesures électriques ne montrent aucune défaillance électrique après 96 heures même lors d'une augmentation de la température au cours des essais de brouillard salin. Elles ne permettent donc pas d'obtenir d'information sur le degré de corrosion. Les informations obtenues à l'aide des essais mécaniques nous donnent une première idée sur l'impact de la corrosion sur la tenue mécanique des joints brasés : la corrosion affaiblit de façon très claire la tenue mécanique de l'assemblage. Cette étude confirme aussi que la température accélère le phénomène de corrosion. Dans le paragraphe suivant, une étude complémentaire d'analyse et d'observation microscopique est effectuée, pour identifier une possible corrélation entre la microstructure et l'affaiblissement mécanique.

4. Dynamique de la corrosion des joints de brasure SAC305 au brouillard salin

L'étude sera menée sur la partie 2 de la carte du véhicule de test résistances comme décrit précédemment (**Figure 57**). Les sections droites des joints brasés seront analysées par imagerie MO et par MEB-EDX. La compréhension de l'évolution du comportement à la corrosion repose également sur deux principales méthodes d'analyse. La première est une analyse des résultats expérimentaux (critère de corrosion et mise en évidence du produit de corrosion) obtenue grâce à l'OM et au MEB-EDX. La seconde est une analyse statistique sur la quantification du produit de corrosion au traitement manuel de chacune des images MO à l'aide du logiciel de CAO AutoCAD. Enfin, les résultats des tests mécaniques seront mis en corrélation avec les résultats d'analyses statistique de la section droite des joints brasés dans le but de définir un critère de corrosion pour une étude de la cinétique des mécanismes des modes de dégradation par corrosion et une prédiction de la durée de vie dans les joints de brasés.

4.1. Analyses et résultats

4.1.1. Analyses et observations microscopiques en section droite des joints brasés des VT résistances

Le critère de corrosion visible, précédemment défini comme une perte de matière importante dans la brasure dans le chapitre 2, est utilisé dans cette partie en microscopie optique. La **Figure 63**, présente l'ensemble des résultats à 35°C. L'analyse MO révèle la présence de « void » dans les joints de brasure avant l'essai de corrosion. Ensuite, la corrosion n'est visible qu'après 48h d'exposition à l'essai de corrosion. Après 72h et 96h, les zones de corrosion deviennent plus importantes dans la brasure. Les images correspondant aux autres températures sont données en **Annexe F**.

À 25°C, apparition de la corrosion à 72h. Cette corrosion devient importante dans les joints à 96h (**Annexe F 1**). À 30°C, la corrosion n'est visible qu'à 60h et devient importante après 72h et 96h (**Annexe F 2**). À 40°C, cette corrosion n'est visible qu'à 36h et après 48h, 72h et 96h elle devient sévère (**Annexe F 3**). Enfin à 45°C, juste après 24h la corrosion apparaît et devient importante après 96h (**Annexe F 4**). On confirme ainsi les observations faites sur le matériau de brasure pris isolément (Chapitre 2).

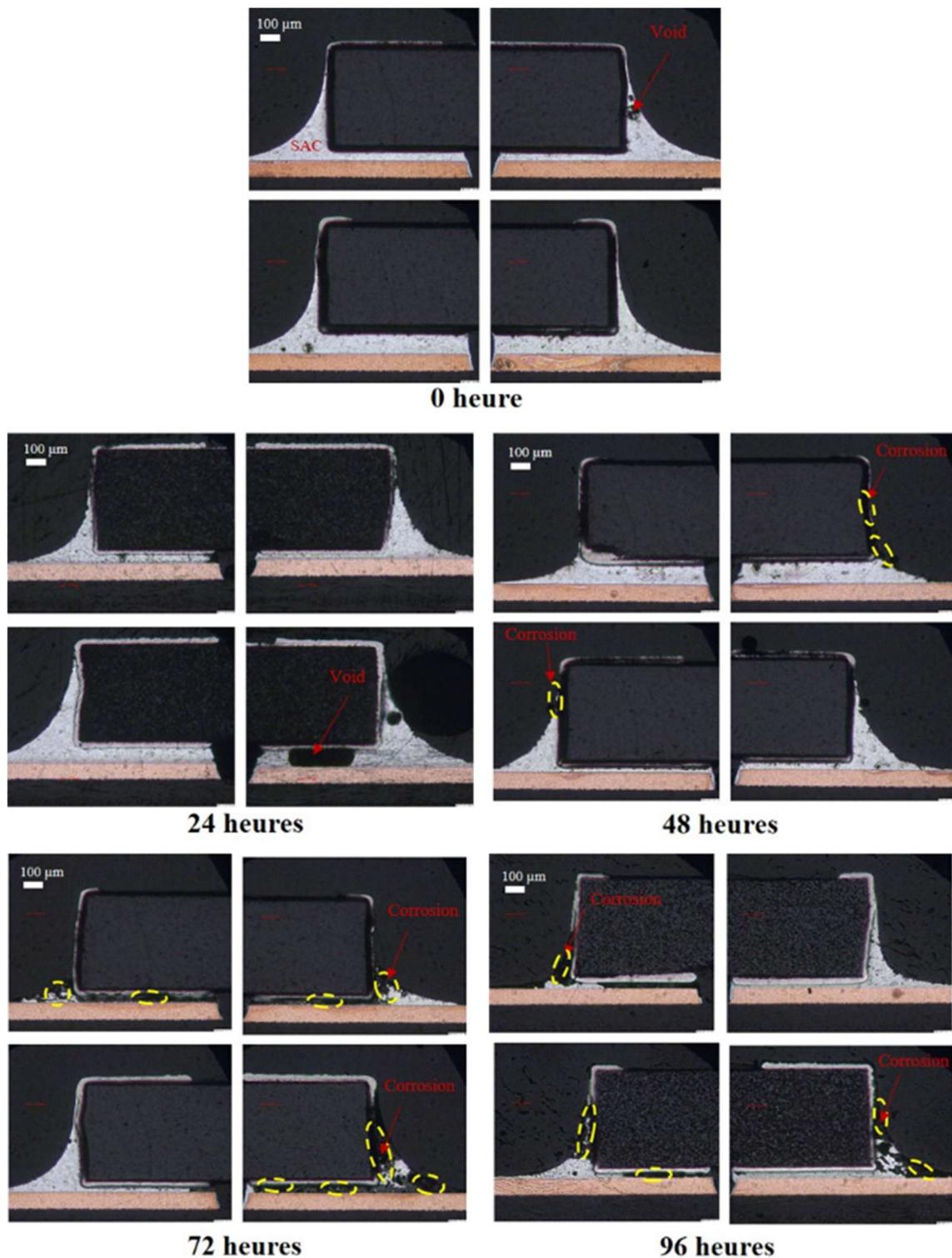


Figure 63. Image MO des joints brasés des résistances céramiques soumis à un essai de brouillard salin ASTM B117 (5% NaCl à T= 35°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition.

4.1.2. Analyse de la composition chimique du produit de corrosion

Une étude d'analyse EDX des joints brasés d'alliage de brasure SAC305 des résistances céramiques sur FR4 a été réalisée afin d'examiner et d'évaluer qualitativement les éléments se trouvant dans la

zone corrodée de la brasure. Les informations obtenues à partir des résultats d'analyse et d'observation à l'EDX de la **Figure 64**, nous permettent d'affirmer que le produit de corrosion est principalement constitué d'étain (Sn), d'oxygène (O) et des ions chlorures (Cl⁻). Nos résultats d'analyse EDX des joints brasés d'alliage de brasure SAC305 des résistances céramiques sur FR4 sont conformes aux résultats d'analyse trouvés dans la littérature et dans les travaux réalisés dans le chapitre 2.

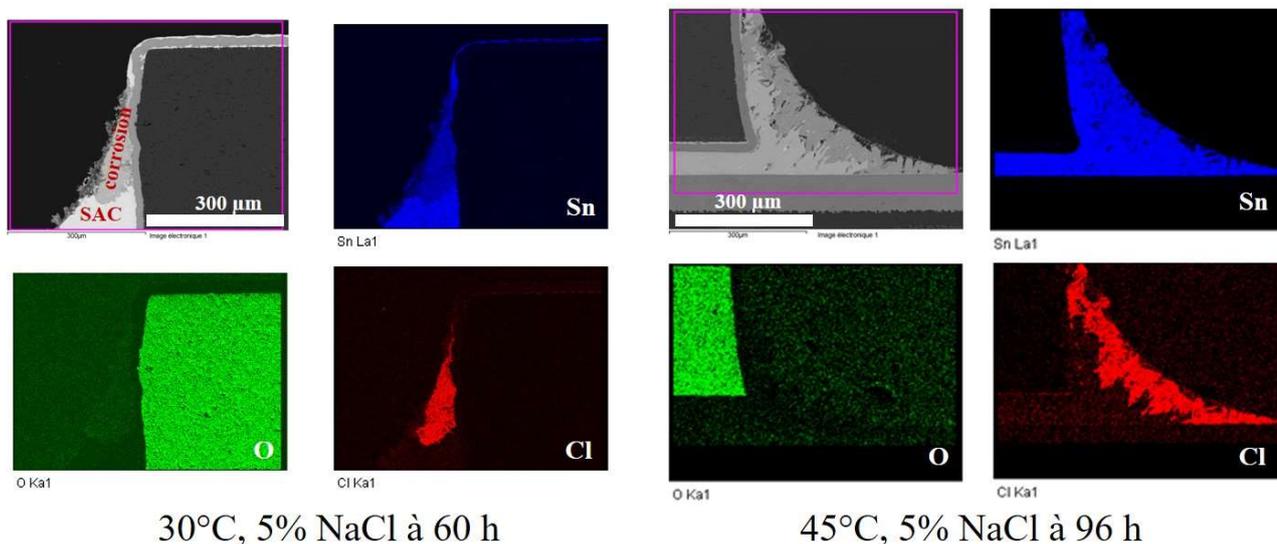
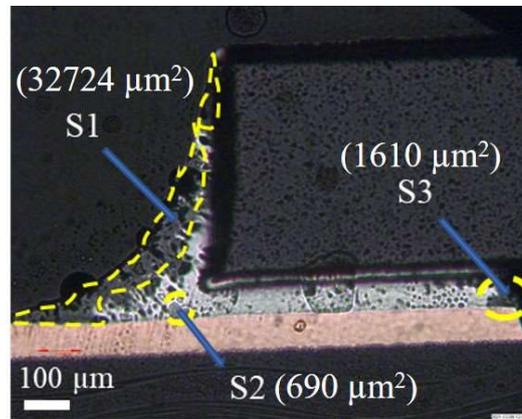


Figure 64. Image EDX montrant les éléments constituant le produit de corrosion dans les joints brasés d'alliage de brasure SAC305 des résistances céramiques après 60h à 25°C, 96h à 45°C au brouillard salin.

4.1.3. Analyses statistique et quantification du produit de corrosion des joints brasés des véhicules de test résistances

Dans cette section du chapitre, une étude d'analyse statistique a été réalisée afin de quantifier le produit de corrosion et d'étudier son évolution dans les joints brasés des véhicules de test résistance au cours de l'essai de brouillard salin. Le critère de corrosion visible précédemment défini comme une perte de matière importante dans la brasure est considéré. J'ai mis au point une méthode afin d'estimer le mieux possible le pourcentage de la surface corrodée des joints brasés (Pscj). Le pourcentage de la surface corrodée a été estimé pour chacune des images MO de chaque joint par un traitement manuel à l'aide du logiciel de CAO AutoCAD. La **Figure 65**, montre l'image d'un exemple de calcul du pourcentage de la surface corrodée d'un joint brasé à 25°C après 72h d'exposition. Les détails de toutes les étapes du traitement dit « manuel » utilisées sont présentés en **Annexe G**. L'erreur relative de mesure due au logiciel CAO est évaluée pour l'échelle utilisée à l'aide de l'étape 4. Elle est estimée à moins de 1,00 %.



$$\begin{aligned}
 \text{Surface totale de la partie corrodée} &= S1 + S2 + S3 \\
 &= 32724 + 690 + 1610 \\
 &= 35025 \mu\text{m}^2
 \end{aligned}$$

Figure 65. Exemple de calcul de la surface de la partie corrodée d'un joint après 72h à 25°C d'essai au brouillard salin

Comme la surface des joints n'est pas uniforme, au début pour chaque joint, on mesure la surface totale du joint, ensuite la surface de la partie corrodée et pour terminer, le pourcentage de la surface corrodée du joint (P_{scj}) est défini comme le rapport de la surface de la partie corrodée à la surface totale (**Eq. 31**).

$$P_{scj} = \frac{\text{Surface de la partie corrodée du joint brasé à l'état corrodé}}{\text{Surface totale joints brasé}} \quad \text{Eq. 31}$$

Enfin, pour chaque condition de temps d'exposition, le pourcentage de la partie corrodée résulte de la moyenne du pourcentage de la partie corrodée des 4 joints observés. Le **Tableau 14**, montre un exemple de calcul de la moyenne du pourcentage de la partie corrodée des 4 joints observés à 96h d'exposition après un essai de brouillard salin (5% NaCl à 25°C).

Tableau 14. Exemple de calcul du % de la partie corrodée des 4 joints observés au cours de l'essai de brouillard salin (5% NaCl, T=25°C) à 72h d'exposition

| T(°C) | Temps (heure) | Surface totale (μm^2) | Surface corrodée (μm^2) | % partie corrodée | |
|---|---------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|-------|
| 25 | 96 | 1 | 101908,7 | 11803,64 | 11,58 |
| | | 2 | 15564,34 | 3453,15 | 22,18 |
| | | 3 | 95609,39 | 25852,6 | 27,03 |
| | | 4 | 161838,13 | 68568,16 | 42,36 |
| Moyenne de la partie corrodées des 4 joints observés à 96 heures | | | | 25,79 ± 12,8 | |

Les informations statistiques sur la moyenne du pourcentage de la surface corrodée des joints observés permettent d'avoir une bonne représentativité des résultats. Les courbes représentatives du pourcentage de la surface des joints brasés corrodés (P_{sjc}) en fonction du temps d'exposition sont présentés dans la **Figure 66**. Les courbes correspondant à chacune des cinq températures sont présentées par une couleur distincte.

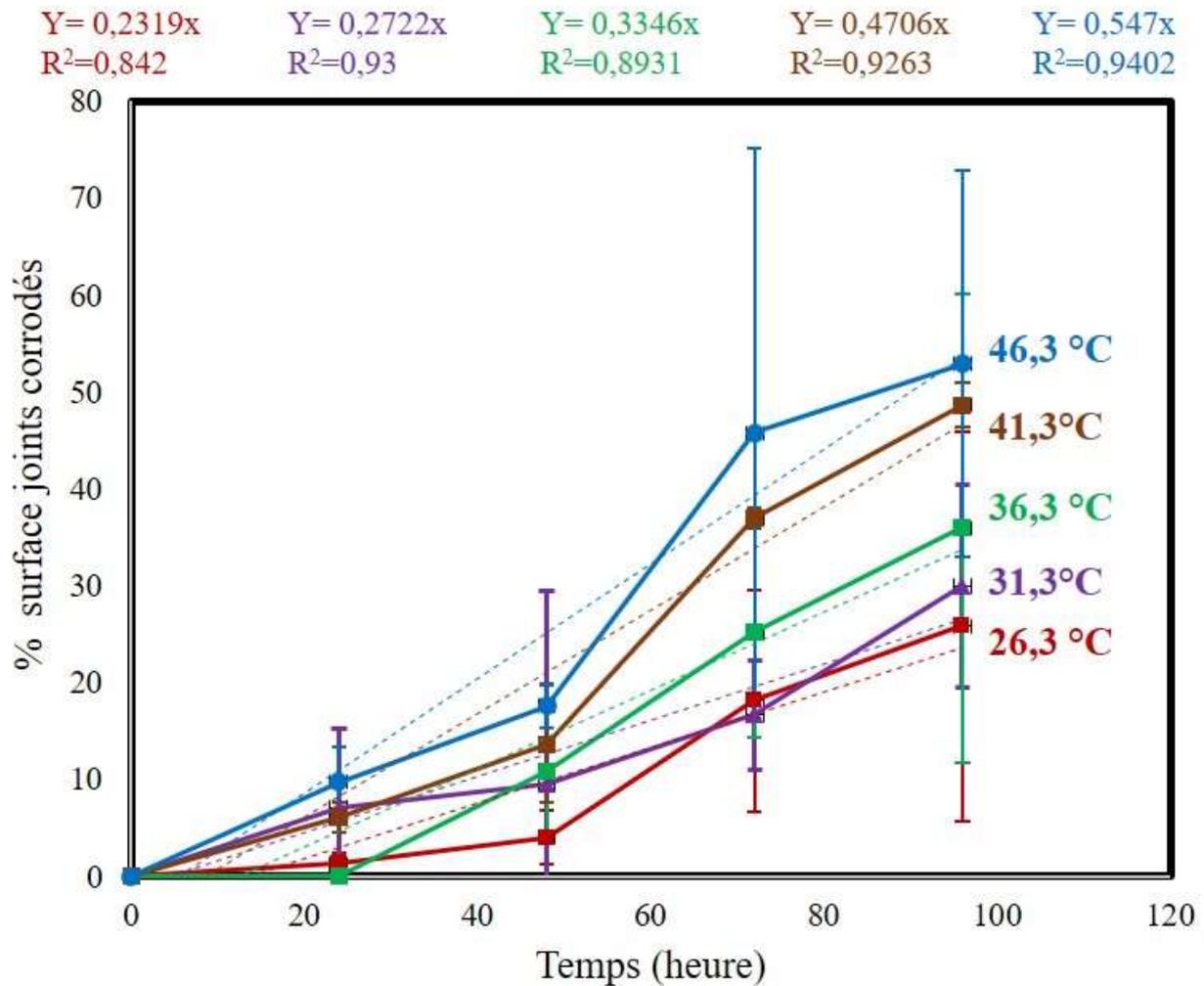


Figure 66. Courbe du pourcentage de la surface des joints de brasures corrodés des résistances en fonction du temps d'exposition.

Le graphique de la **Figure 66**, nous donne une première idée quant à l'évolution des surfaces corrodées dans les joints brasés du véhicule de test de résistance. Après 96 h d'exposition la courbe obtenue à 45°C présente une valeur de pourcentage de la surface des joints brasés corrodés plus élevée que les courbes obtenues aux températures moindres. Une augmentation de la température entraîne une perte de matière importante. Les courbes de tendance, linéaires, ont été reportées sur cette figure avec leur équation. Dans tous les cas, (même si c'est moins vrai à la température la plus basse, pour des raisons évoquées plus haut), les coefficients de régression R^2 sont élevés. On peut en déduire

qu'une augmentation de la température et du temps d'exposition entraînent une augmentation de la zone de corrosion dans les joints brasés.

Les résultats d'analyse statistique de la section droite des joints brasés nous donnent juste une information sur l'évolution du comportement à la corrosion dans les joints brasés. Dans la section suivante, les résultats des tests mécaniques seront mis en corrélation avec les résultats d'analyse statistique de la section droite des joints brasés. L'objectif principal est d'établir un modèle de la dynamique de corrosion combinée aux contraintes mécaniques et de température.

5. Résultats de corrélation des tests mécaniques et d'étude statistique de la dynamique de corrosion de la section droite des joints brasés.

Dans cette section, les résultats des tests mécaniques ont été corrélés avec les résultats d'analyse statistique d'observation microscopique de la section droite des joints brasés. La détermination des temps de défaillance $t_d(T)$ pour chaque condition de température selon le critère de défaillance défini lors des tests de cisaillement ($F_{cis} < 5 \text{ kg}$) est faite par extrapolation des courbes de tendance (équations données en **Annexe H 1** des relevés de la **Figure 67**).

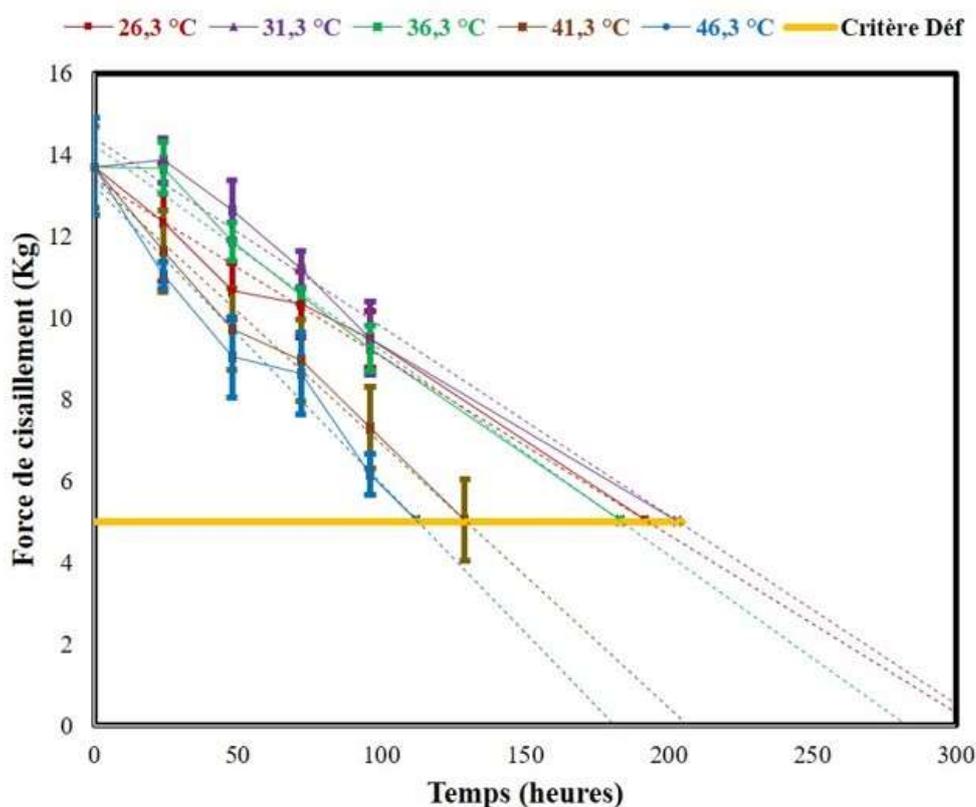


Figure 67. Estimation du temps à la défaillance (t_d) pour les cinq températures

Ensuite, en utilisant les courbes de tendance linéaires de la **Figure 66**, les pourcentages de la surface des joints corrodés à ces temps de défaillance ont pu être estimés pour chaque température de test. Le **Tableau 15**, résume les valeurs des temps de défaillance $t_d(T)$ et le pourcentage de la surface des joints brasés corrodés estimés pour chaque condition de température. Une augmentation de la surface des joints corrodée entraîne une perte de la tenue mécanique.

Tableau 15. Valeurs des temps de défaillance (t_d) et du pourcentage de la surface des joints brasés corrodés estimés pour chaque condition de température

| Température (°C) | Temps de défaillance (t_d) | % de la surface des joints corrodés |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 26,3 | 192 | 45 |
| 31,3 | 203 | 55 |
| 36,3 | 183 | 61 |
| 41,3 | 129 | 61 |
| 46,3 | 112 | 62 |

Il est à noter que la surface corrodée menant à la défaillance est très similaire pour l'ensemble des températures considérées. Compte tenu des imprécisions liées aux méthodes de mesure, ce résultat nous a paru significatif, et nous a permis de définir un temps à la défaillance à partir d'une surface moyenne corrodée. Nous avons ainsi défini un nouveau critère de défaillance, indiqué dans le paragraphe suivant, qui nous permettra de déterminer l'accélération apportée par la température, et d'estimer une valeur approchée de l'énergie d'activation.

Afin de vérifier la corrélation entre les résultats des tests mécaniques et ceux d'analyses statistiques d'observation microscopique de la section droite des joints brasés, j'ai aussi représenté les pentes des forces de cisaillement (**Figure 62**) en fonction des pentes de croissance du pourcentage de la surface des joints corrodés (**Figure 66**). La **Figure 68**, qui montre cette représentation graphique avec un paramètre de régression R^2 élevé, illustre et confirme cette corrélation entre la cinétique de croissance de la corrosion et la perte de la tenue mécanique.

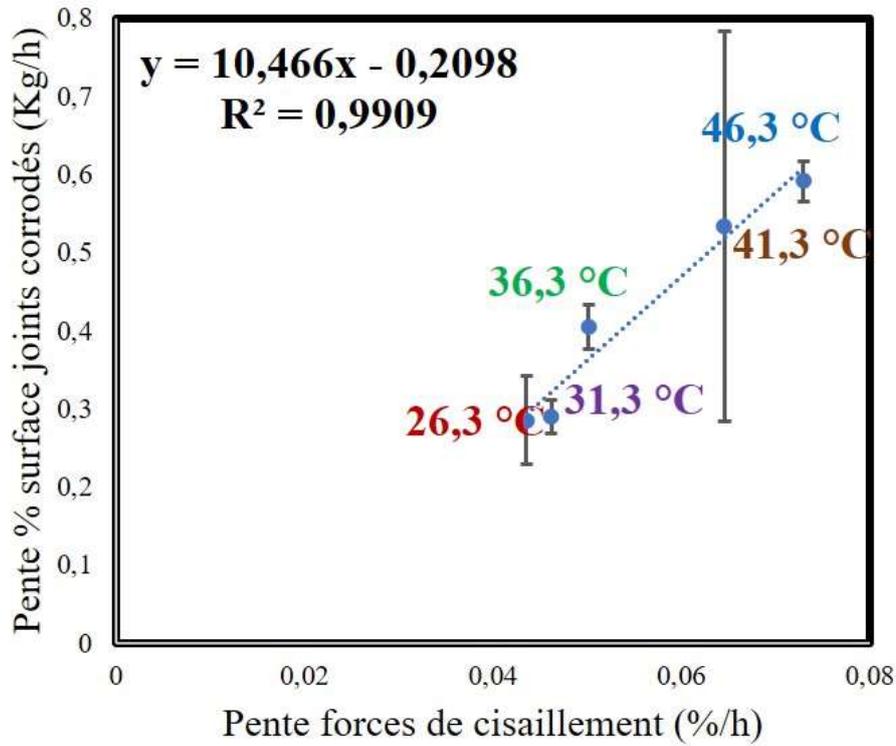


Figure 68. Courbe de la pente des forces de cisaillement en fonction des pentes de surfaces corrodées

6. Méthode de calcul de l'énergie d'activation (Ea)

Dans le but de calculer l'énergie d'activation et d'étudier la cinétique de corrosion dans les joints brasés, on se propose de définir un seul critère de défaillance identique pour les cinq températures en prenant la moyenne des pourcentages de la surface des joints brasés corrodés calculés précédemment. Cette moyenne est estimée à $57 \pm 7\%$. Les temps « à la défaillance » correspondant à 57% de surface de corrosion, t_{57} , sont utilisés pour tracer la courbe de la **Figure 69**. Elles représentent $\ln(t_{57})$ en fonction de $1/T$ (exprimé en K), afin de déterminer l'énergie d'activation. Le facteur de régression R^2 est encore une fois élevé ($R^2=0,9807$).

On trouve une valeur de $0,37 \pm 0,06$ eV pour l'énergie d'activation, valeur qui est cohérente si l'on se réfère à l'ordre de grandeur de la valeur typique de l'Ea (0,3 eV et 1,1 eV) dans le cas du mécanisme de défaillance de corrosion [102]. Néanmoins, ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles trouvées dans le cas de la brasure considérée seule (chapitre 2).

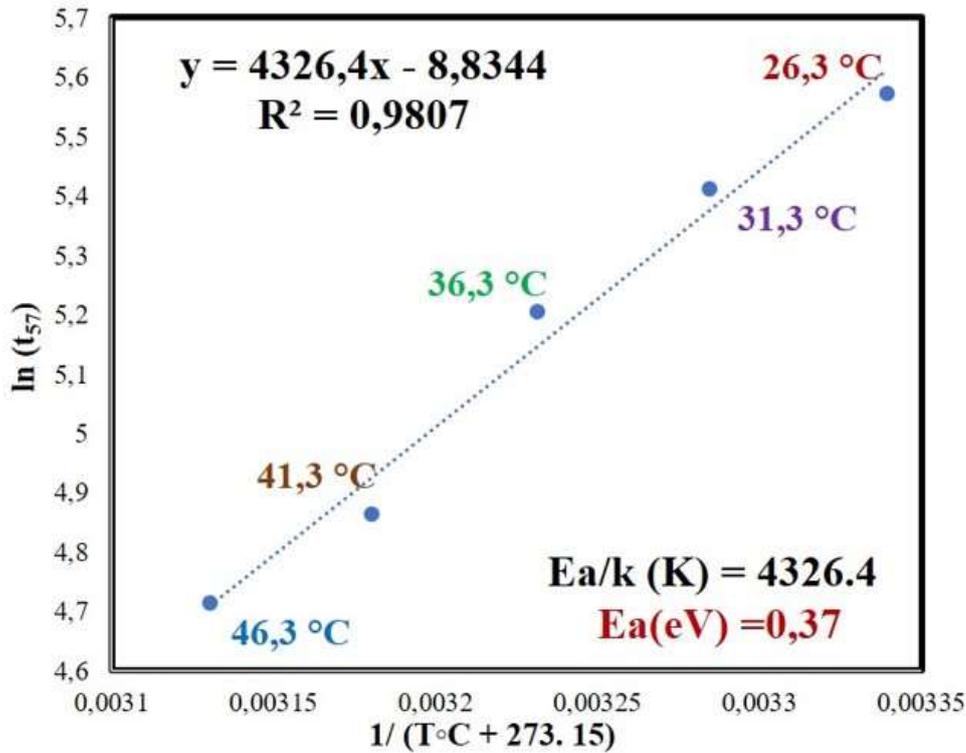


Figure 69. Courbe de $\ln t_{57}$ en fonction de $1/(T^{\circ}\text{C} + 273,15)$.

7. Conclusion du chapitre

L'étude de fiabilité des modes de dégradation par corrosion observée dans les joints d'alliages de brasure SAC305 a été évaluée à l'aide d'essais de brouillard salin sur les joints brasés SAC305 du véhicule de test de résistance, dans un environnement salin avec un même de taux de salinité de 5% de NaCl. Deux différentes études, mais complémentaires ont été considérées. Premièrement, une étude d'analyse et d'observation utilisant le test de cisaillement et des mesures électriques a été combinée aux essais de brouillard salin afin d'évaluer l'impact de la corrosion des alliages de joints de brasure SAC sur la tenue mécanique et électrique. Un critère de défaillance du test de cisaillement a été défini en se basant sur la norme « MIL-STD-883 » [113]. Deuxièmement, la dynamique de corrosion des joints brasés SAC305 a été étudiée à partir d'observations microscopiques MO, MEB et EDX de la section droite des joints brasés. Les résultats des tests mécaniques ont été mis en corrélation avec les résultats d'analyses statistiques de la section droite des joints brasés grâce au critère de défaillance défini au cours des tests de cisaillement : un critère de défaillance portant sur la surface corrodée a pu être proposé. La loi d'Arrhenius a été appliquée pour déterminer l'énergie d'activation ($E_a = 0,37$ eV) et une interprétation des mécanismes physiques de corrosion a été également proposée. De ces essais, il ressort une conclusion importante.

Aucune défaillance électrique n'a été observée. En revanche, la force de cisaillement dans les joints brasés a diminué au cours du vieillissement. Une exposition des assemblages à une atmosphère saline pourrait donc entraîner une précipitation des défaillances mécaniques. De plus la température accélère fortement ce phénomène.

Les résultats d'analyse et d'observation microscopique MO, MED et EDX de la section droite des joints brasés sont similaires aux résultats d'analyse et d'observation des billes de brasure SAC305 des boîtiers BGA standard étudiés dans le chapitre 2. Une augmentation de la température précipite l'apparition de la corrosion et la zone corrodée est constituée d'étain (Sn), d'oxygène (O) et des ions chlorures (Cl⁻). Cependant, on se rend compte que la valeur de l'Ea trouvée dans l'étude du matériau de la brasure (Ea=1,36 ±0,03) est différente de celle trouvée dans les joints brasés (Ea=0,37±0,06). Dans la conclusion, une discussion sera effectuée pour expliquer cette différence.

Conclusion générale et perspectives

Aujourd'hui, la corrosion est une cause majeure de défaillance des systèmes électroniques. Les études de la fiabilité des assemblages microélectroniques en milieu corrosif montrent qu'une grande partie des défaillances proviendrait de ce mécanisme essentiellement basé sur une réaction galvanique. Le phénomène est accéléré, par la présence de contaminants chimiques en particulier le chlorure de sodium. C'est pourquoi plusieurs industriels sont préoccupés par le problème de corrosion dans les assemblages électroniques et particulièrement dans les joints brasés soumis à un environnement salin. Pour évaluer la durée de vie d'une brasure dans ces conditions, il est nécessaire de connaître le pourcentage de corrosion dans un joint conduisant à la défaillance électrique et/ou mécanique.

Tout d'abord l'état de l'art a montré l'intérêt d'étudier la corrosion saline des brasures SAC. Mais il a également révélé une absence de facteur d'accélération entre différentes conditions d'environnement salin, un manque de compréhension des mécanismes physiques et un manque d'études sur la fiabilité des joints brasés soumis à ces conditions. C'est pourquoi l'évolution de la brasure SAC seule et dans la configuration d'un assemblage a été étudiée dans différentes conditions d'essais dans le cadre de ma thèse.

Ainsi, il a été choisi de réaliser des essais dans une chambre de brouillard salin afin de garantir la maîtrise des conditions d'essais. Les tests ont été réalisés à différentes températures comprises entre 25°C et 45°C avec un taux de salinité de 5% de NaCl. Les observations et analyses ont confirmé que la température joue un rôle important dans la cinétique de la corrosion du matériau de brasure et des joints de brasure SAC305. Une augmentation de la température précipite l'apparition de la corrosion. La zone corrodée est constituée d'étain (Sn), d'oxygène (O) et d'ions chlorures (Cl⁻) avec la formation d'un seul et unique produit de corrosion principal l'oxyde chlorure d'étain du nom d'abhurite et de formule Sn₃O(OH)₂Cl₂. Le phénomène de la corrosion galvanique, qui est l'une des formes typiques de processus de corrosion, se manifeste dans les alliages de brasure SAC.

De plus l'énergie d'activation du phénomène de corrosion dans la brasure SAC a été déterminée de façon différente lors des tests sur le matériau brasure ou dans les joints brasés. Dans le cas du matériau de brasure (billes de brasure BGA), le pourcentage de billes corrodées selon les critères fixés en fonction du temps d'exposition et de la température a permis de calculer une énergie d'activation ($E_a = 1,36 \pm 0,03$ eV). En ce qui concerne les joints brasés, aucune défaillance électrique n'a été observée durant les tests. Ainsi ce critère de défaillance n'a pas pu être retenu pour permettre de quantifier l'évolution de la corrosion. Par contre, l'évolution de la tenue mécanique des joints brasés grâce à la mesure de la force de cisaillement et l'augmentation de la surface corrodée des joints ont pu être mesurées. En réalisant une extrapolation des courbes obtenues et en tenant compte du critère de défaillance défini selon la norme « MIL-STD-883 » [113], le temps menant à la défaillance a pu être estimé et le pourcentage de la surface de joint corrodée au bout de cette durée a été déterminée. Cela a donc permis de calculer l'énergie d'activation du phénomène dans les joints brasés ($E_a = 0,37 \pm 0,06$ eV).

Ces deux valeurs d'énergie d'activation sont de l'ordre de grandeur des énergies d'activation typiques du mécanisme de corrosion comprises entre 0,3 eV et 1,1 eV [102]. Cependant, on constate

une différence importante entre les deux énergies d'activation selon qu'elle concerne le matériau de brasure seule ou les joints brasés. Cette différence peut s'expliquer d'une part par les méthodes utilisées pour le calcul des E_a qui diffèrent dans les deux cas. En effet, l'une s'appuie sur le nombre de billes corrodées au cours du temps et l'autre sur le pourcentage de surface corrodée.

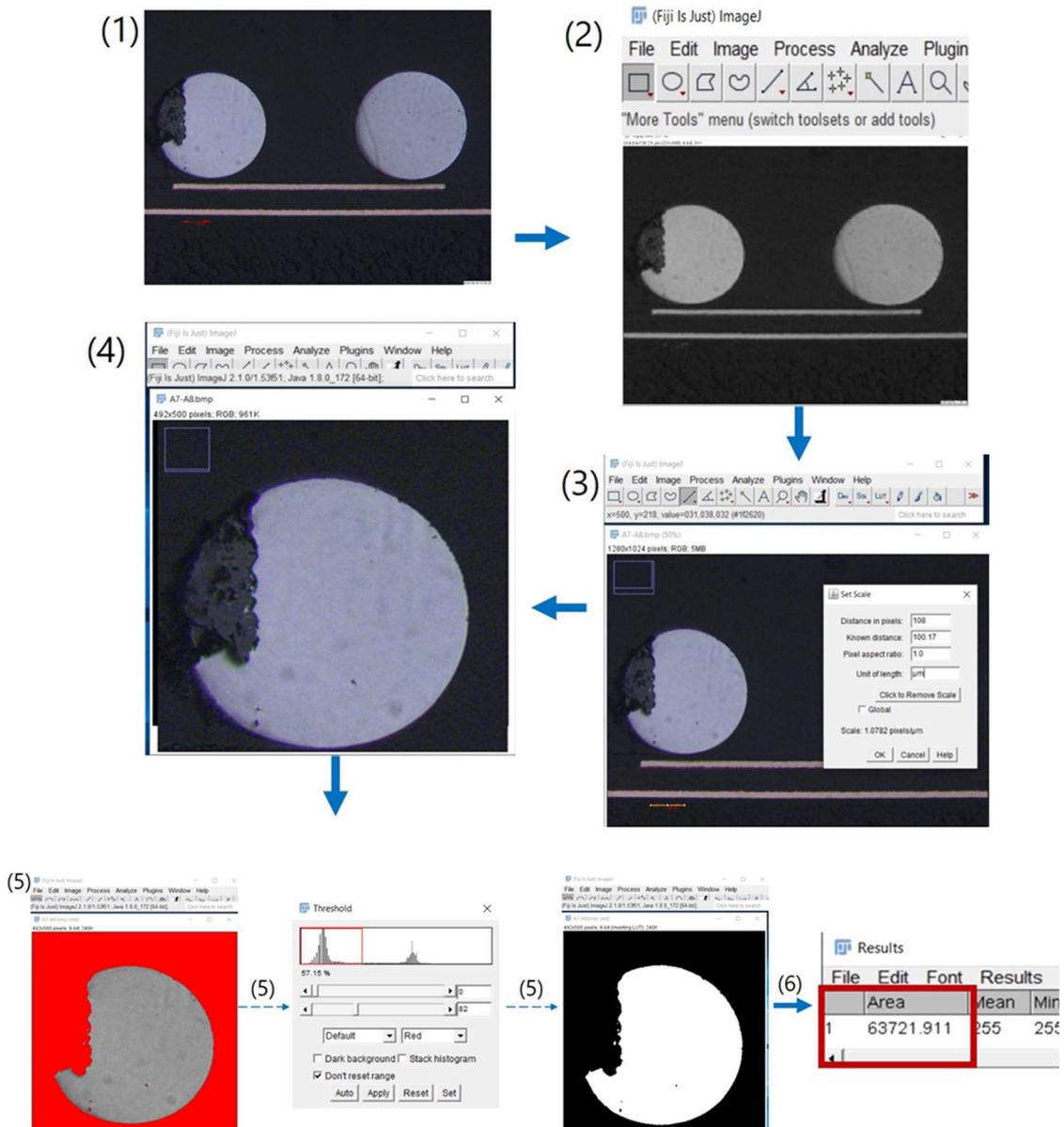
D'autre part, nous avons constaté, de façon significative, que le pourcentage de surface corrodée est beaucoup plus faible dans le matériau de brasure seule que celui dans les joints brasés de brasure SAC305 pour une même température et un même temps d'exposition. En effet après 96 heures d'exposition au brouillard salin à 35°C et à 45 °C, les surfaces corrodées sont estimées respectivement à 32% et à 52% pour les joints brasés alors que seulement 3% et 3,5% de surface corrodée ont été mesurées sur les billes de brasures. Cela signifie que la cinétique de corrosion est beaucoup plus lente dans la brasure seule que dans les joints brasés, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour les énergies d'activation. Une hypothèse pour expliquer cette différence sur la cinétique de corrosion dans la brasure et dans les joints brasés peut être la présence d'un mécanisme physico-chimique différent, qui pourrait être lié à la présence des matériaux de finition.

Tout d'abord, pour compléter mes travaux de thèse, des essais de vieillissement en brouillard salin sur d'autres assemblages pourraient être réalisés à un temps supérieur à 96h, afin de calculer l'énergie d'activation du phénomène de corrosion des joints brasés selon la méthode que j'ai développée. L'objectif serait de confirmer et généraliser mes résultats et de pouvoir généraliser cette valeur pour différents types d'assemblages.

De plus il est capital de comprendre les évolutions physico-chimiques de la structure du joint brasé afin de modéliser l'évolution moléculaire. Il faut approfondir d'une part les analyses physico-chimiques pour identifier les différents mécanismes intermédiaires conduisant à la formation du produit de corrosion et comprendre les interactions entre les différentes espèces chimiques présentes dans les assemblages et dans la solution saline. L'objectif serait d'établir un modèle théorique moléculaire basé sur les phénomènes de corrosion, notamment par utilisation conjointe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)[98], pour confirmer le mécanisme réactionnel en calculant les niveaux d'énergies des états de transitions.

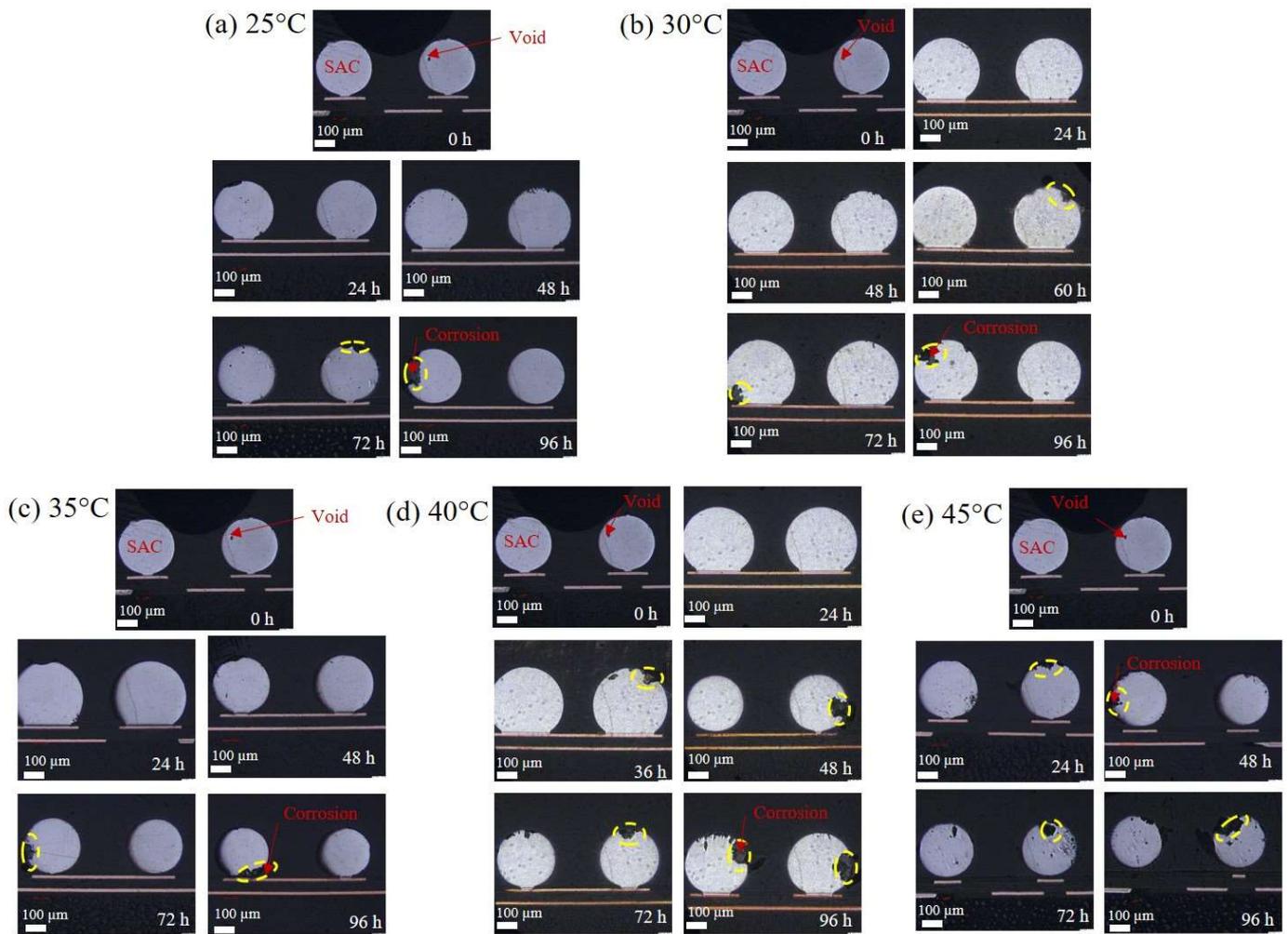
D'autre part, la coalescence des composés intermétalliques d' Ag_3Sn dans le joint brasé après le procédé de refusion ou suite à des sollicitations thermo-mécaniques ont une influence sur le comportement à la corrosion [62] [63] [64]. Il faudrait donc étudier l'influence de la coalescence des Ag_3Sn sur la vitesse de corrosion et donc sur la durée de vie des joints brasés soumis à la corrosion saline. De plus, une étude précédente au sein de notre laboratoire, a montré que l'impact de la taille des Ag_3Sn et des fissures initiées sur la vitesse de corrosion. Des structures pré-vieillies suite à du cyclage thermique qui auraient donc des intermétalliques Ag_3Sn différents pourraient être soumises au brouillard salin afin de quantifier cet impact [54] [55] [56]. De plus il serait possible, dans le cadre de ces essais de vieillissements séquentiels, d'étudier le phénomène de corrosion sur les fissures initiées dans les joints brasés. En effet, la naissance d'une fissure sous le composant se propage le long du composant en suivant les lacunes. La propagation de cette fissure peut modifier les mécanismes de défaillance des joints brasés soumis à un vieillissement thermo-mécanique. Ceci peut entraîner une ouverture électrique plus précoce et présenter un risque pour la fiabilité de l'assemblage. L'investigation de la cinétique de croissance des fissures permettrait de déterminer si le phénomène de corrosion est accéléré ou pas après un vieillissement thermo-mécanique.

Annexe A. Étapes du traitement manuel des images MO au logiciel Image J



| Étapes | Descriptions |
|--------|--|
| (1) | Sélectionner l'image à analyser |
| (2) | Insérer l'image grâce à la commande File/Open ... |
| (3) | Imposer l'échelle de l'image grâce à la commande Analyse / Set Scale.. et indiquer l'unité de mesure et la longueur dans la case " known distance " |
| (4) | Sélectionner la bille à analyser grâce à la commande Rectangle/Image/Crop |
| (5) | Binariser l'image. Elle se fait en deux sous étapes. D'abord transformer l'image en échelle de couleur en allant sur Image/Color/Split channel . Ensuite on définit un seuil au niveau du gris qui sépare le " noir " du " gris " grâce à la commande Image /Adjust/ Threshold . Ce qui sera noir apparait en rouge sur l'image intermédiaire, ce qui est commode pour ajuster le seuil. |
| (6) | Estimation de surface de la brasure sur Analyse /Set Measurements |

Annexe B. Image MO des billes des boîtiers BGA standard



Annexe B 1. Image MO des billes des boîtiers BGA à : (a) 25°C ; (b) 30°C ; (c) 35°C ; (d) 40°C et (e) 45°C dans une même taux de salinité de 5% de NaCl au test de brouillard salin après 0, 24, 48, 72, et 96 heures d'exposition.

Annexe C. Image MO des boîtiers BGA avec billes polies



a) Image OM à T=25°C

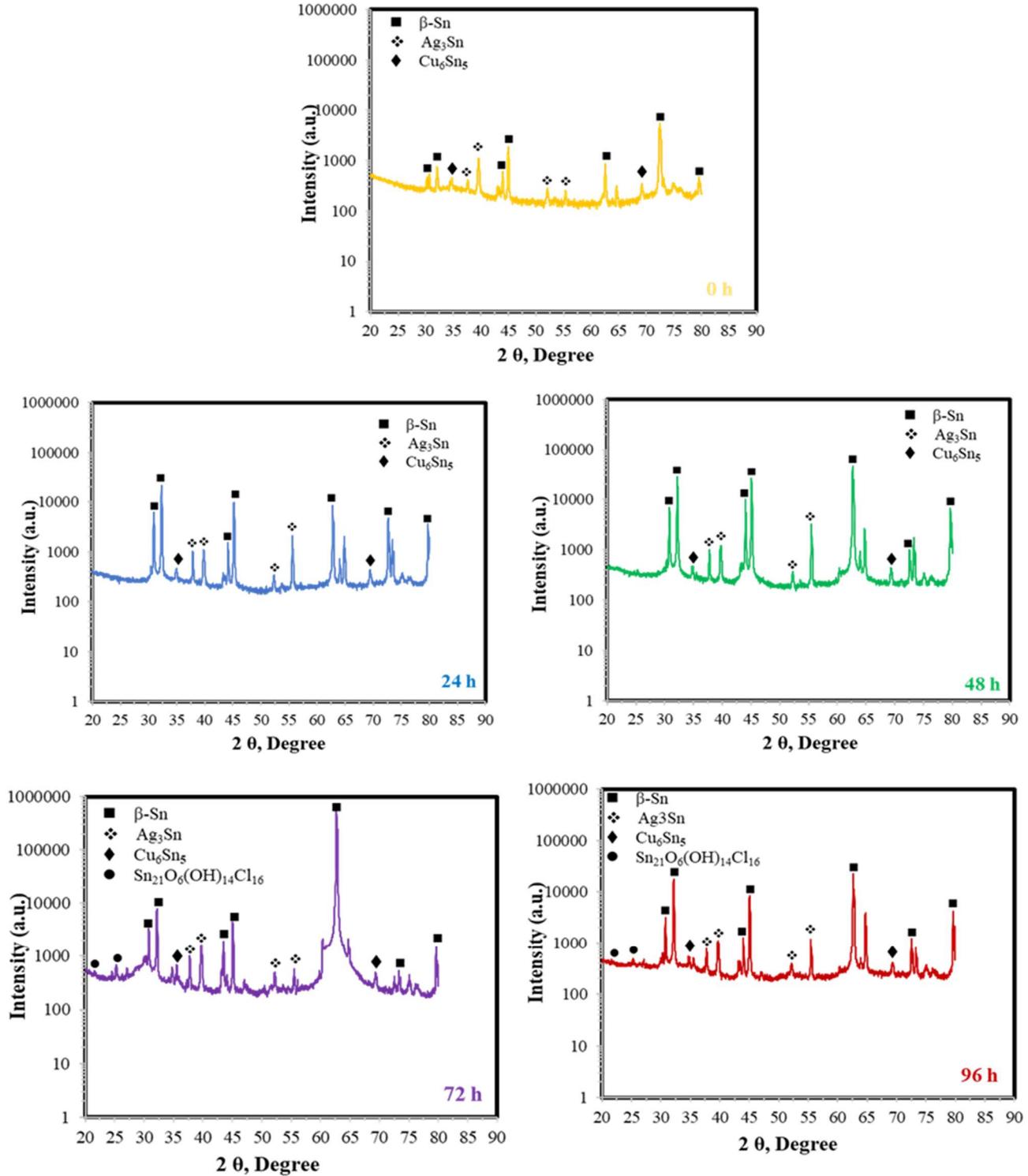
b) Image OM à T=35°C

c) Image OM à T=45°C

Annexe C 1. Image OM des boîtiers BGA avec billes (A1-A2, A9-A10 et A17-A18) polies : (a) 25°C ; (b) 35°C ; (c) 45°C au cours de l'essai de brouillard salin (5% NaCl) après 0, 24, 48, 72, et 96 heures d'exposition

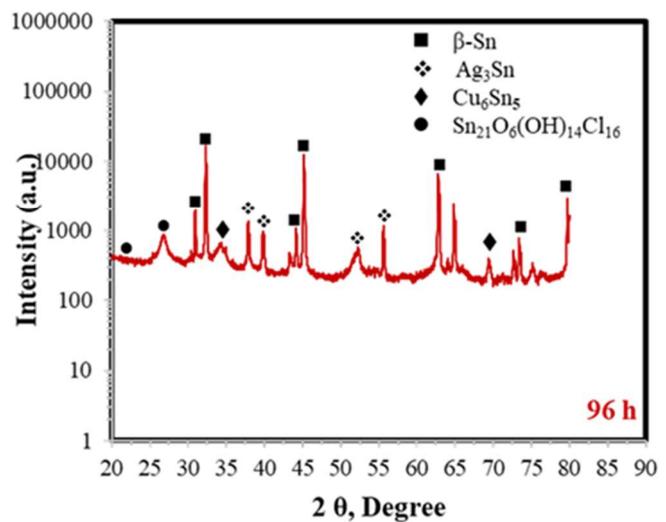
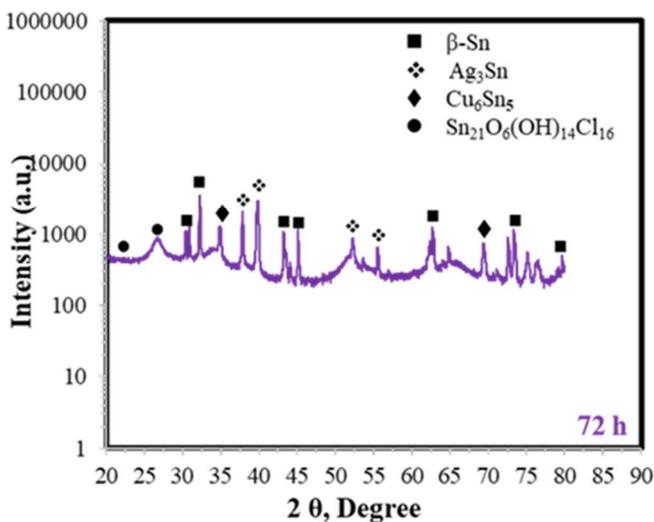
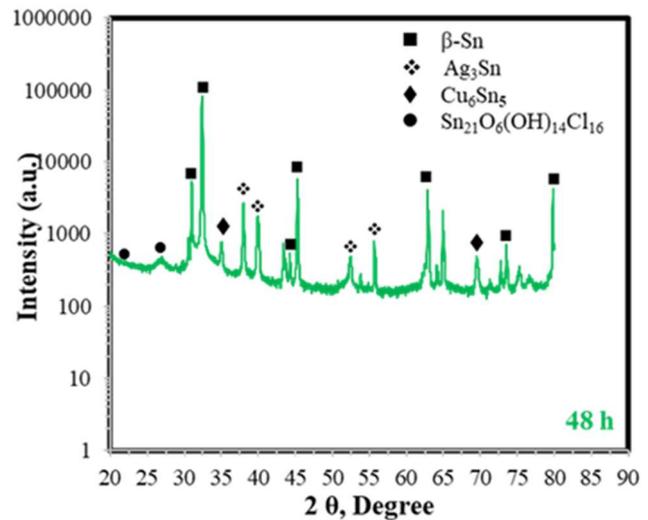
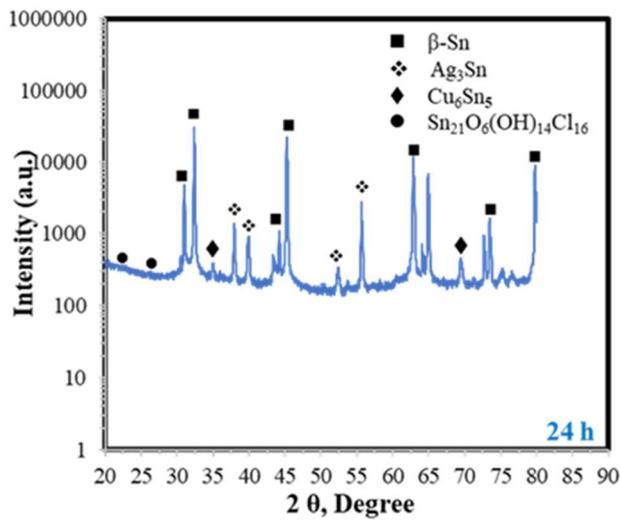
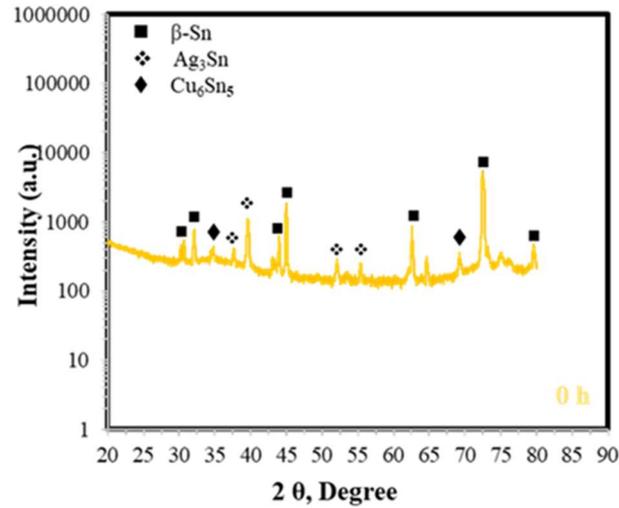
Annexe D. Diffractogramme de DRX des matériaux globules

À 25°C, juste après 72h et 96h d'exposition au cours de l'essai de corrosion, de même en plus des trois principales phases formées lors du processus de refusion, l'analyse cristallographique révèle et confirme la présence de la même phase supplémentaire, le produit de corrosion de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$.



Annexe D 1. Diffractogramme de DRX obtenus sur différentes zones des petits échantillons globules d'alliage de brasure SAC305 soumis à un essai de brouillard salin (5% NaCl à T = 25°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition.

À 45°C, juste après 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition au cours de l'essai de corrosion, de même en plus des trois principales phases formées lors du processus de refusion, l'analyse cristallographique révèle et confirme la présence de la même phase supplémentaire, le produit de corrosion de formule $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$.



Annexe D 2. Diffractogramme de DRX obtenus sur différentes zones des petits échantillons globules d'alliage de brasure SAC305 soumis à un essai de brouillard salin (5% NaCl à T= 45°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition

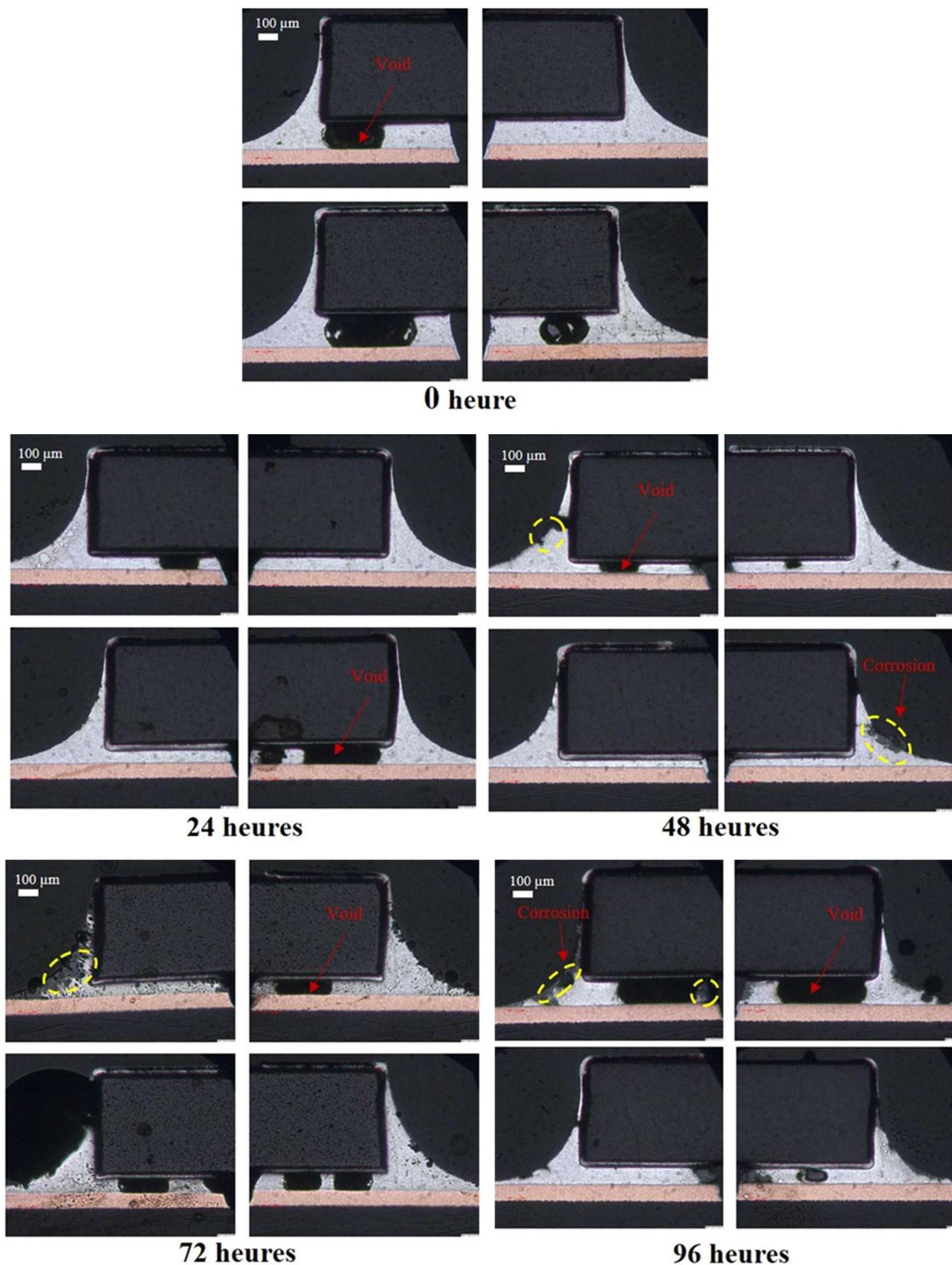
Annexe E. Valeurs des forces de cisaillement au cours de l'essai de brouillard salin

| (a) T=26.3 °C , 5 % NaCl | | | | (b) T=31.3 °C , 5 % NaCl | | | |
|---------------------------------|-----------------|------------|----------------|---------------------------------|-----------------|------------|----------------|
| Temps (heures) | N°Rés | Force (Kg) | Moy F-Rés(Kg) | Temps (heures) | N°Rés | Force (Kg) | Moy F-Rés(Kg) |
| 0 heure | R ₃₂ | 13,863 | 13,489 ±0,529 | 0 heure | R ₃₂ | 14,721 | 14,755 ± 0,048 |
| | R ₃₁ | 13,115 | | | R ₃₁ | 14,789 | |
| | R ₃₀ | - | | | R ₃₀ | - | |
| 24 heures | R ₂₉ | 13,334 | 12,344 ± 1,434 | 24 heures | R ₂₉ | 13,444 | 13,857 ± 0,55 |
| | R ₂₈ | 12,392 | | | R ₂₈ | 14,48 | |
| | R ₂₇ | 11,307 | | | R ₂₇ | 13,643 | |
| 48 heures | R ₂₆ | 10,094 | 10,653 ± 0,689 | 48 heures | R ₂₆ | 13,143 | 12,628 ± 0,728 |
| | R ₂₅ | 10,877 | | | R ₂₅ | 12,113 | |
| | R ₂₄ | 10,988 | | | R ₂₄ | - | |
| 72 heures | R ₂₃ | 9,751 | 10,329 ±0,817 | 72 heures | R ₂₃ | 11,696 | 11,19 ± 0,451 |
| | R ₂₂ | 10,907 | | | R ₂₂ | 11,045 | |
| | R ₂₁ | - | | | R ₂₁ | 10,828 | |
| 96 heures | R ₁₉ | 9,816 | 9,479 ±0,476 | 96 heures | R ₁₉ | 10,441 | 9,496 ±0,886 |
| | R ₁₈ | 9,142 | | | R ₁₈ | 9,365 | |
| | R ₁₇ | - | | | R ₁₇ | 8,683 | |

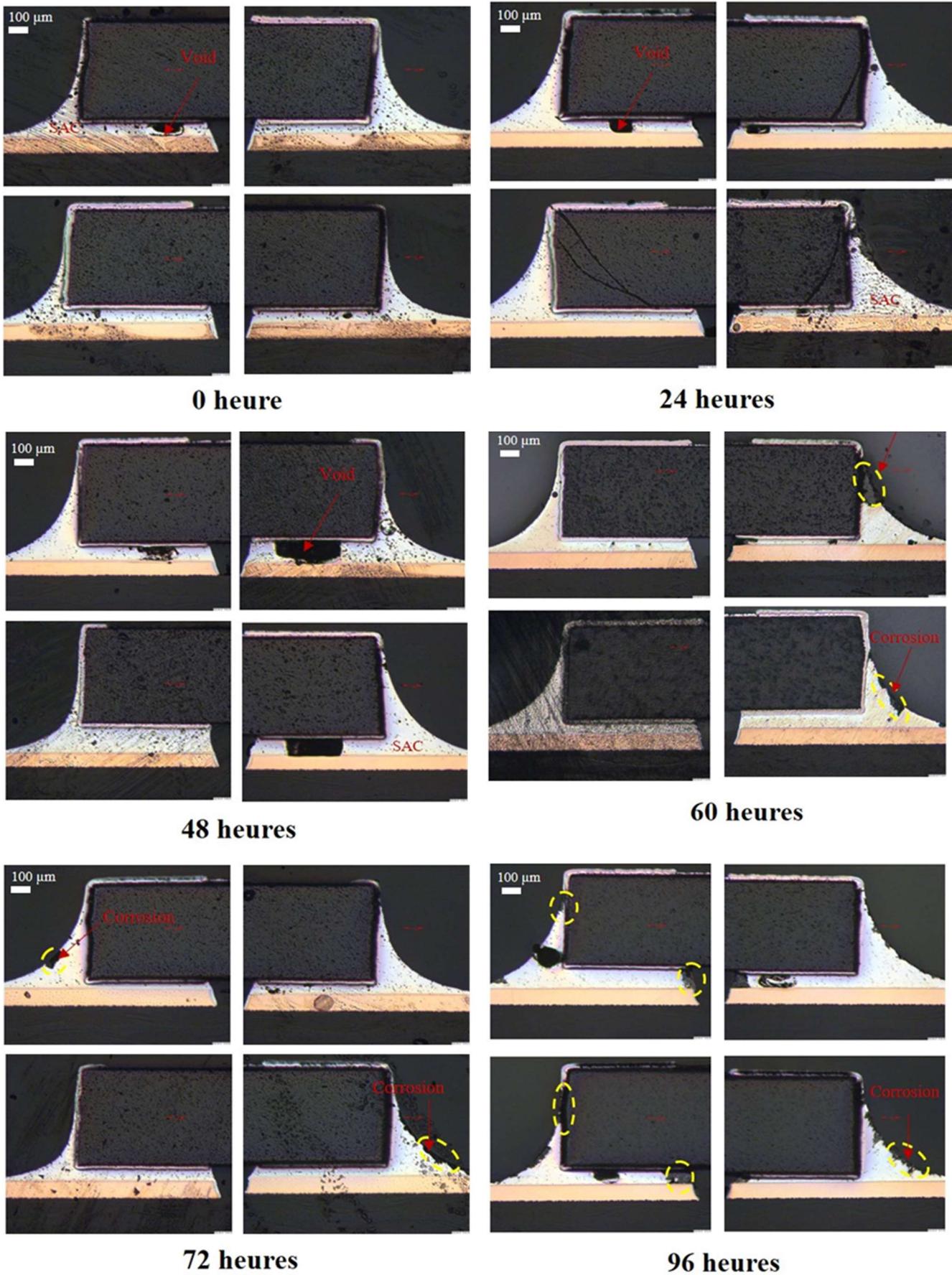
| (c) T=41.3 °C , 5 % NaCl | | | | (d) T=46.3 °C , 5 % NaCl | | | |
|---------------------------------|-----------------|------------|----------------|---------------------------------|-----------------|------------|---------------|
| Temps (heures) | N°Rés | Force (Kg) | Moy F-Rés(Kg) | Temps (heures) | N°Rés | Force (Kg) | Moy F-Rés(Kg) |
| 0 heure | R ₃₂ | 11,07 | 14,464 ± 0,484 | 0 heure | R ₃₂ | 14,04 | 14,071 ±0,029 |
| | R ₃₁ | 12,296 | | | R ₃₁ | 14,074 | |
| | R ₃₀ | 11,888 | | | R ₃₀ | 14,098 | |
| 24 heures | R ₂₉ | 11,432 | 11,635 ±0,266 | 24 heures | R ₂₉ | 11, 372 | 11,052 ±0,329 |
| | R ₂₈ | 11,936 | | | R ₂₈ | 11, 069 | |
| | R ₂₇ | 11,538 | | | R ₂₇ | 11, 714 | |
| 48 heures | R ₂₆ | 10,028 | 9,725 ±0,695 | 48 heures | R ₂₆ | 9,729 | 9,035 ±0,982 |
| | R ₂₅ | 8,930 | | | R ₂₅ | 8,341 | |
| | R ₂₄ | 10,217 | | | R ₂₄ | - | |
| 72 heures | R ₂₃ | 10,828 | 8,968 ±1,612 | 72 heures | R ₂₃ | 7,614 | 8,627 ±1,012 |
| | R ₂₂ | 8,114 | | | R ₂₂ | 8,628 | |
| | R ₂₁ | 7,963 | | | R ₂₁ | 9,638 | |
| 96 heures | R ₁₉ | 7,32 | 7,293 ±0,457 | 96 heures | R ₁₉ | 6,699 | 6,16 ±0,507 |
| | R ₁₈ | 6,823 | | | R ₁₈ | 6,089 | |
| | R ₁₇ | 7,736 | | | R ₁₇ | 5,692 | |

Annexe E 1. Valeurs de forces de cisaillement au de l'essai de brouillard salin (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 40°C et 45°C après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition

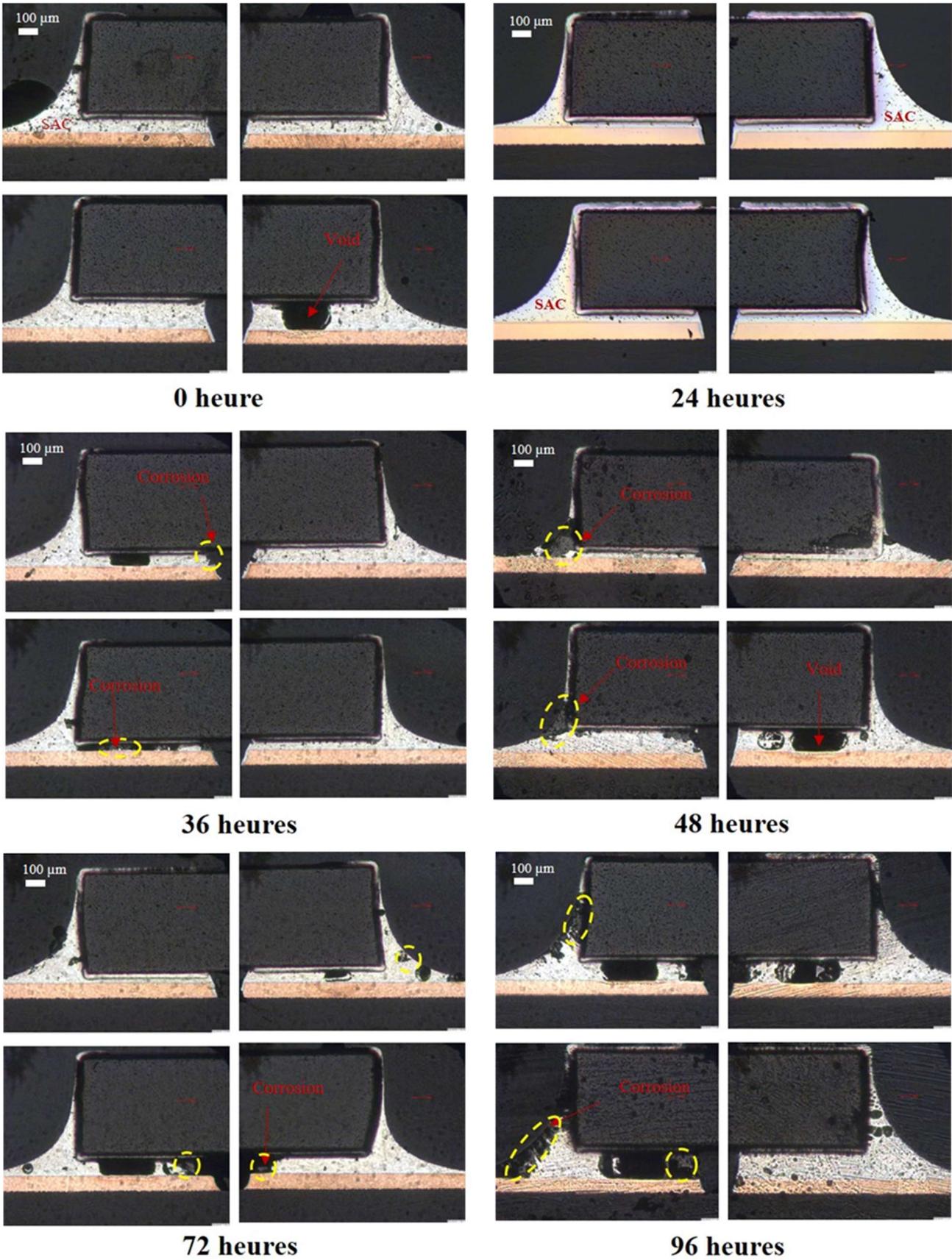
Annexe F. Image MO des joints brasés des résistances céramiques sur FR4



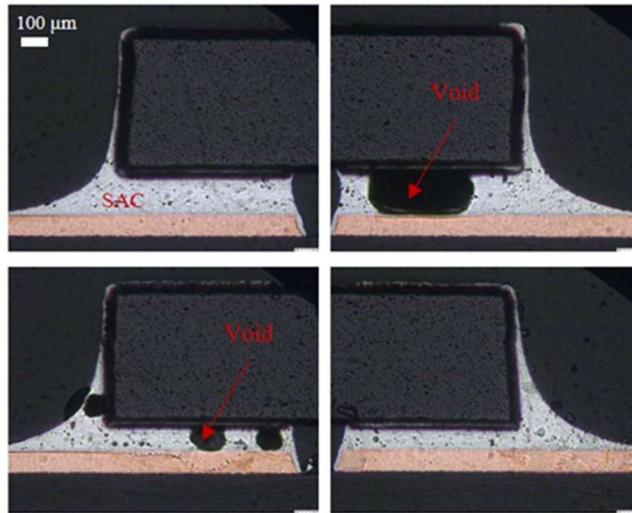
Annexe F 1. Image MO des joints brasés des résistances céramiques sur FR4 soumis à un essai de brouillard salin ASTM B117 (5% NaCl à T= 25°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition.



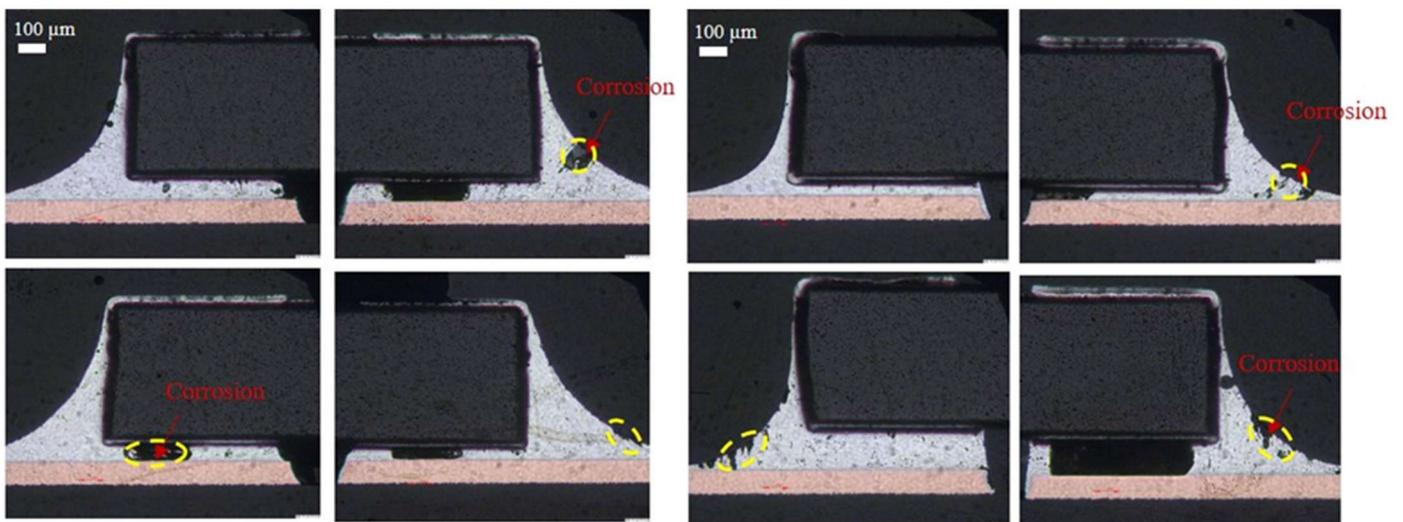
Annexe F 2. Image MO des joints brasés des résistances céramiques sur FR4 soumis à un essai de brouillard salin ASTMB117 (5% NaCl à T= 30°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition.



Annexe F 3. Image MO des joints brasés des résistances céramiques sur FR4 soumis à un essai de brouillard salin ASTM B117 (5% NaCl à T= 40°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition

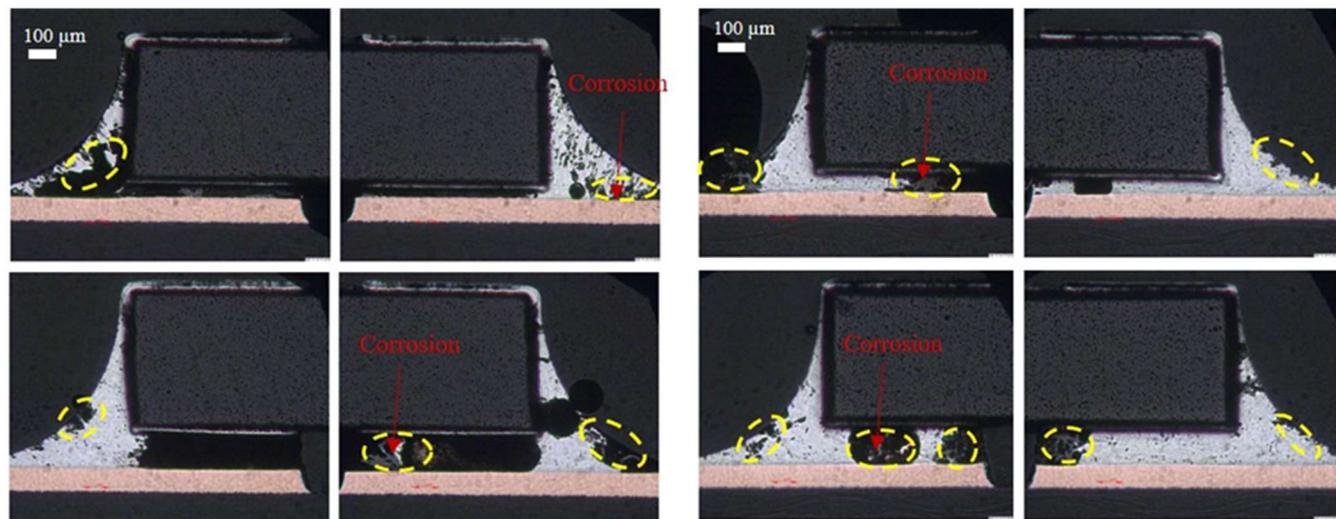


0 heure



24 heures

48 heures

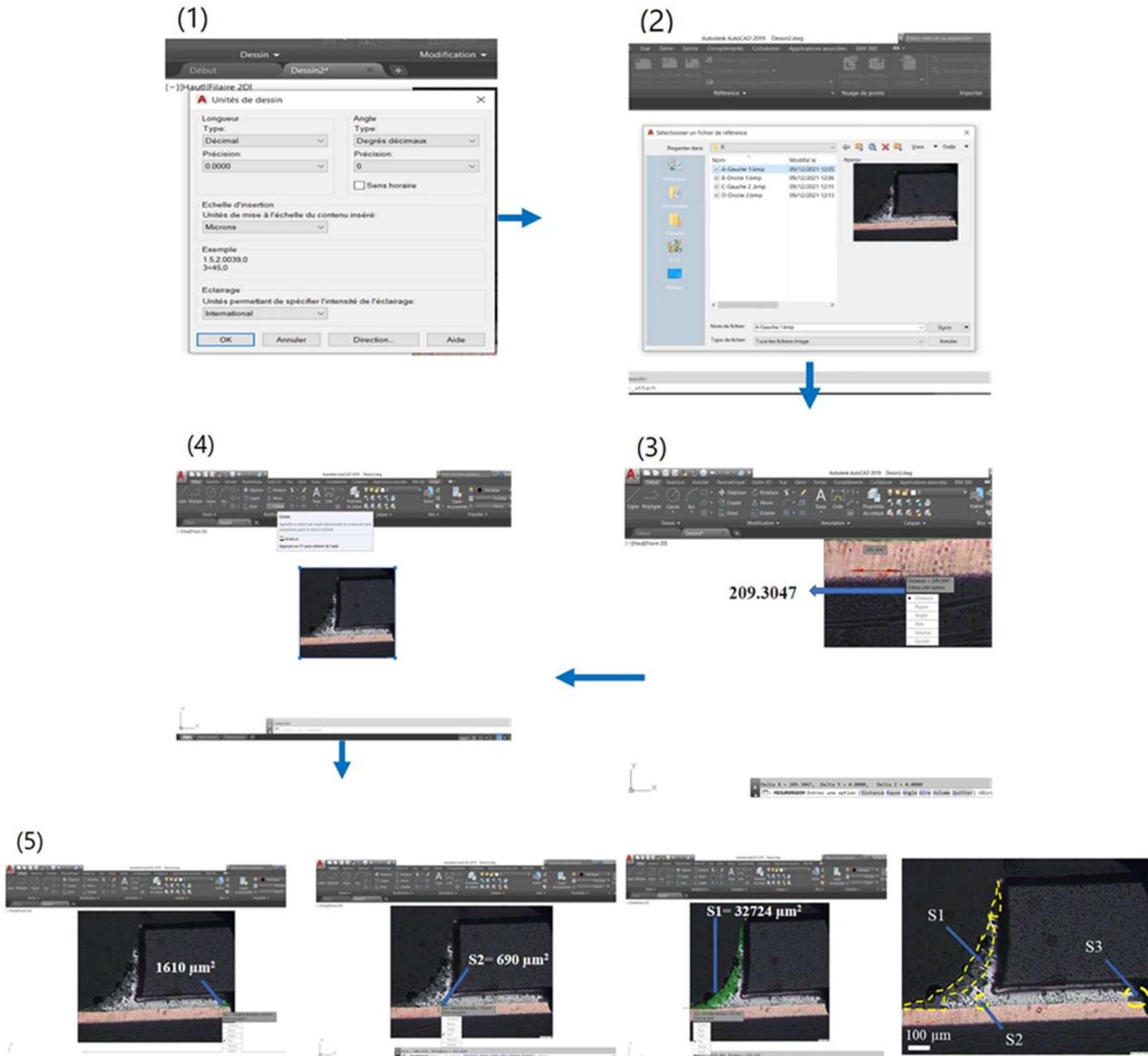


72 heures

96 heures

Annexe F 4. Image MO des joints brasés des résistances céramiques sur FR4 soumis à un essai de brouillard salin ASTMB117 (5% NaCl à T= 45°C) après 0h, 24h, 48h, 72h et 96h d'exposition.

Annexe G. Étapes du traitement manuel des images MO au logiciel CAO AutoCAD



| Étapes | Descriptions |
|--------|---|
| (1) | Choix de l'unité de mesure grâce à la commande Utilitaire dessin/Unités |
| (2) | Insérer l'image grâce à la commande Insertion/Attacher |
| (3) | Imposer l'échelle de l'image grâce à la commande Mesure/Distance .. Noté la nouvelle longueur mesurée " 109.3047 μm^2 " |
| (4) | Calculer le facteur d'échelle : $FE = \text{longueur initiale} \div \text{longueur mesurée}$ ($100.1700 \div 209.3047 = 0.4786$), ensuite appliquer le FE obtenu à l'aide de la Commande/Echelle/point de base (0,0,0) puis Ajuster l'objet du modèle de dessin à la taille correcte. |
| (5) | Calculer l'aire de la surface grâce à la commande Mesurer/Aire/Sélectionner zone |
| (6) | L'estimation de la surface totale corrodée est égale à la somme des surfaces mesurées des parties corrodées. |

Annexe H. Equations des courbes de tendances

$$F = -0,0436 t + 13,396 \quad \text{Eq. 32}$$

$$F = -0,0462 t + 14,393 \quad \text{Eq. 33}$$

$$F = -0,0502 t + 14,216 \quad \text{Eq. 34}$$

$$F = -0,0646 t + 13,364 \quad \text{Eq. 35}$$

$$F = -0,073 t + 13,219 \quad \text{Eq. 36}$$

Annexe H 1. Équations des courbes de tendances pour l'estimation du temps de défaillance (td) pour chaque condition de température

$$\%Jsjc = 0,2852 td - 3,833 \quad \text{Eq. 37}$$

$$\%Jsjc = 0,2897 td - 1,256 \quad \text{Eq. 38}$$

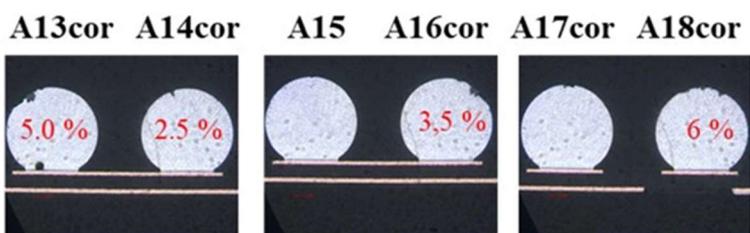
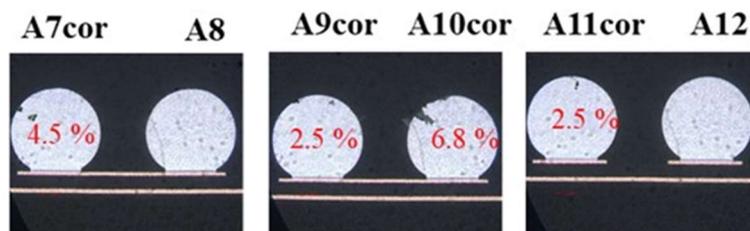
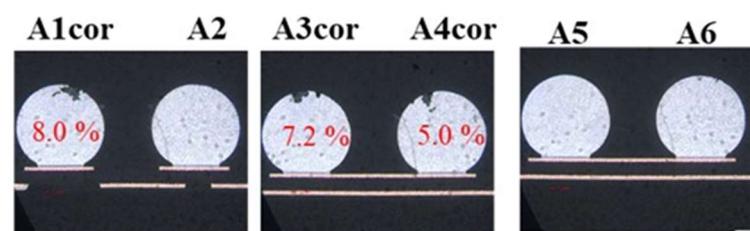
$$\%Jsjc = 0,4044 td - 5,0261 \quad \text{Eq. 39}$$

$$\%Jsjc = 0,5338 td - 4,5492 \quad \text{Eq. 40}$$

$$\%Jsjc = -0,591 td - 3,1729 \quad \text{Eq. 41}$$

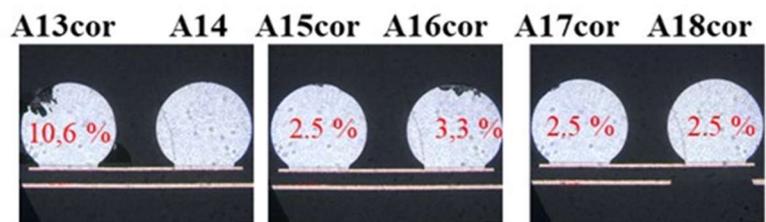
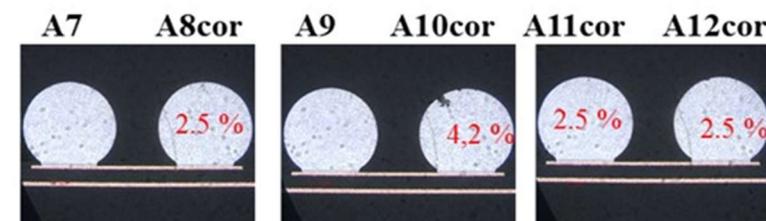
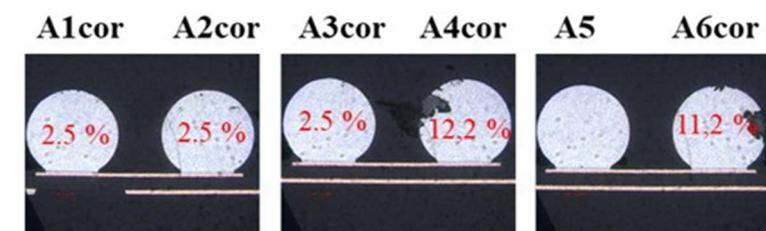
Annexe H 2. Équations des courbes de tendances pour l'estimation du pourcentage de la surface des joints corrodés pour chaque condition de température.

Annexe I. Estimation du pourcentage de la surface corrodée du matériau de brasure et des joints corrodés pour les températures de 35°C et 45°C à 96h d'exposition



T=35°C à 96 heures

| Numéro de Billes | % Surface Corrodée |
|---------------------|--------------------|
| A1 | 8,0 |
| A2 | 0 |
| A3 | 7,2 |
| A4 | 5,0 |
| A5 | 0 |
| A6 | 0 |
| A7 | 4,5 |
| A8 | 0 |
| A9 | 2,5 |
| A10 | 6,8 |
| A11 | 2,5 |
| A12 | 0 |
| A13 | 5,0 |
| A14 | 2,5 |
| A15 | 0 |
| A16 | 4,5 |
| A17 | 0 |
| A18 | 6 |
| Σ%(A1 à A18) | 53,5 |



T=45°C à 96 h

| Numéro de Billes | % Surface Corrodée |
|---------------------|--------------------|
| A1 | 2,5 |
| A2 | 2,5 |
| A3 | 2,5 |
| A4 | 12,2 |
| A5 | 0 |
| A6 | 11,2 |
| A7 | 0 |
| A8 | 2,5 |
| A9 | 0 |
| A10 | 4,2 |
| A11 | 2,5 |
| A12 | 2,5 |
| A13 | 10,6 |
| A14 | 0 |
| A15 | 2,5 |
| A16 | 3,3 |
| A17 | 2,5 |
| A18 | 2,5 |
| Σ%(A1 à A18) | 63,0 |

Références

- [1] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Metal / Environment Reactions, Vol. 1, PLANTA TREE, 1993.
- [2] « MIL-STD-1796 An AVIONICS INTEGRITY PROGRAM ». http://everyspec.com/MIL-STD/MIL-STD-1700-1799/MIL-STD-1796A_38674/.
- [3] W. Zulkiflee, « W. von Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, Handbook of Cathodic Corrosion Protection, Elsevier Science, USA, 1997. ».
- [4] K. Weide-Zaage, A. Guédon-Gracia, et H. Frémont, « Electromigration Effects in Corroded BGA », doi : 10.1109/EuroSimE.2019.8724522.
- [5] F. Song et S. Lee, « Corrosion of Sn-Ag-Cu lead-free solders and the corresponding effects on board level solder joint reliability », 56th Electron. Compon. Technol. Conf. 2006, 2006, doi: 10.1109/ECTC.2006.1645761.
- [6] K. Yokoyama, D. Tsuji, et J. Sakai, « Fracture of sustained tensile-loaded Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy in NaCl solution », Corros. Sci., vol. 53, n° 10, p. 3331-3336, oct. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.06.010.
- [7] A. Gharaibeh, I. Felhősi, Z. Keresztes, G. Harsányi, B. Illés, et B. Medgyes, « Electrochemical Corrosion of SAC Alloys: A Review », doi: 10.3390/met10101276.
- [8] « Protection anticorrosion Ir BOURGEOIS Sylvain DIRECTION DES STRUCTURES ». <https://slidetodoc.com/protection-anticorrosion-ir-bourgeois-sylvain-direction-des-structures/>.
- [9] A. Aminot, M. Chaussepied, et Brest France Centre National pour l'Exploitation des Océans, « Manuel des analyses chimiques en milieu marin ».
- [10] K.O. Emery, « Seawater: Its composition, properties and behaviour: Open university course team. Pergamon, Oxford, U.K., 1989, 165 pp. Hardcover: £ 15.95/US\$28.50. Softcover: £ 9.95/US\$17.95 », vol. 95, n° 2, p. 156-0, 1990, doi: 10.1016/0025-3227(90)90048-o.
- [11] S. Tsyro, W. Aas, J. Soares, M. Sofiev, H. Berge, et G. Spindler, « Modelling of sea salt concentrations over Europe: key uncertainties and comparison with observations », Atmospheric Chem. Phys., vol. 11, n° 20, p. 10367-10388, oct. 2011, doi: 10.5194/acp-11-10367-2011.
- [12] M. Morcillo, B. Chico, E. Otero, et L. Mariaca, « Effect of marine aerosol on atmospheric corrosion », Mater. Perform., vol. 38, n° 4, avr. 1999, Consulté le: 15 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/352648>
- [13] Woźniak Bogdan, Dera Jerzy, et Ficek Dariusz, « Dependence of the photosynthesis quantum yield in oceans on environmental factors », Oceanologia, 2002, doi: 10.1016/S1463-5003(01)00017-8.
- [14] L. L. Shreir, R. A. Jarman, et G. T. Burstein, Metal/environment reactions. Butterworths-Heinemann.
- [15] M. Langumier, « Biodétérioration des structures portuaires en acier : synergie entre la physico-chimie du fer en milieu marin et les micro-organismes sulfurogènes ». Thèse université de la Rochelle.
- [16] F. L. Laque, Electrochemical Society, et Princeton, « Marine corrosion ; causes and prevention [J] ». Coatings, 1975.

- [17] K. Kremling, « Seawater corrosion handbook M. Schumacher (Editor) Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J., U.S.A., 1979, 494 pp », *Ocean Manag.*, vol. 6, n° 1, p. 78-79, 1980, doi: 10.1016/0302-184X(80)90007-4.
- [18] R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. ASTM International, 2005.
- [19] A. Hubbard, « Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, fourth ed., R. Winston Revie Herbert H. Uhlig John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2008), 490 pp », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, n° 2, p. 463, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.038.
- [20] M. Keddou, « Corrosion. Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion. », *Matér. Tech.*, n° 1-2, p. 39-45, 1994, doi: 10.1051/mattech/199482010039.
- [21] Albertus P S, Christensen J F, Lohmann T, et al. Metal/air battery with gas driven mixing:wo2013us47648[p].wo2014004528a2[2023-07-19].doi:wo2014004528 a3.
- [22] S. Yousri et P. Tempel, « EVALUATION OF ALUMINUM ANODIZED COATINGS USING ELECTROCHEMICAL CORROSION TECHNIQUES », 1987, Consulté le: 24 juin 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://www.researchgate.net/publication/295945278_EVALUATION_OF_ALUMINUM_ANODIZED_COATINGS_USING_ELECTROCHEMICAL_CORROSION_TECHNIQUES
- [23] Stern et Milton, « The Mechanism of Passivating-Type Inhibitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 105, n° 11, p. 638, 1958, doi: 10.1149/1.2428683.
- [24] M. Stern et A. L. Geary, « Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves », *J. electrochem. soc.*, vol. 104, n° 1, p. 56-63, 1957, doi: 10.1149/1.2428496.
- [25] M. Stern et R. M. Roth, « Anodic Behavior of Iron in Acid Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, n° 6, p. 390, 1957, doi: 10.1149/1.2428588.
- [26] J. N. Murray, « Electrochemical test methods for evaluating organic coatings o... », *Prog. Org. Coat.*, vol. 31, n° 4, p. 375-391, 1997, doi: 10.1016/S0300-9440(96)00677-7.
- [27] J. B. Memet, « La corrosion marine des structures métalliques portuaires: étude des mécanismes d'amorçage et de croissance des produits de corrosion », *Notes Bibliogr.*, 2000, Consulté le: 23 juin 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2000LAROS047>
- [28] Li D, Conway P, Liu C. Corrosion characterization of tin-lead- and lead-free solders in 3.5wt.% NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4): 995-1004. doi: 10.1016/j.corsci.2007.11.025.
- [29] « Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements. https://www.researchgate.net/publication/244675651_Simultaneous_Determination_of_Instanta neous_Corrosion_Rates_and_Tafel_Slopes_from_Polarization_Resistance_Measurements.
- [30] S. S. Abdel-Rehim, K. F. Khaled, et N. S. Abd-Elshafi, « Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 16, p. 3269-3277, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.018.
- [31] A. G. Forshee, « Accelerated corrosion testing, Part I: An overview of 20 possible accelerated corrosion tests », *Met. Finish.*, vol. 91, n° 9, p. 50-54, 1993, Consulté le: 24 juin 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://www.researchgate.net/publication/279589772_Accelerated_corrosion_testing_Part_I_An_o verview_of_20_possible_accelerated_corrosion_tests

- [32] J. R. Scully, D. C. Silverman, et M. W. Kendig, *Electrochemical impedance: analysis and interpretation*. ASTM, 1993. doi: 10.1520/STP1188-EB.
- [33] F. Rosalbino, E. Angelini, G. Zanicchi, R. Carlini, et R. Marazza, « Electrochemical corrosion study of Sn–3Ag–3Cu solder alloy in NaCl solution », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 28, p. 7231-7235, déc. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.030.
- [34] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1, p. 275-295, sept. 1984, doi: 10.1016/S0022-0728(84)80324-1.
- [35] P. C. Okafor, X. Liu, et Y. G. Zheng, « Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 4, p. 761-768, avr. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.01.017.
- [36] G. P. Power et I. M. Ritchie, « Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms— 1. Introductory theory », *Electrochimica Acta*, vol. 26, n° 8, p. 1073-1078, 1981, doi: 10.1016/0013-4686(81)85079-7.
- [37] F. Altmayer, « Critical aspects of the salt spray test », *Plat. Surf. Finish.*, 1985.
- [38] R. G. Buchheit, M. Cunningham, H. Jensen, M. W. Kendig, et M. A. Martinez, « A Correlation Between Salt Spray and Electrochemical Impedance Spectroscopy Test Results for Conversion-Coated Aluminum Alloys », *Corrosion*, vol. 54, n° 1, p. 61-72, 1998, doi: 10.5006/1.3284829.
- [39] K. R. Baldwin et C. J. E. Smith, « Accelerated corrosion tests for aerospace materials: current limitations and future trends », *Aircr. Eng. Aerosp. Technol.*, vol. 71, n° 3, p. p.239-244, 1999, doi: 10.1108/00022669910270718.
- [40] « Standard Practice for Operating Salt Spray (FOG) Apparatus. ». <http://www.mendeley.com/catalog/standard-practice-operating-salt-spray-fog-apparatus/>
- [41] « Testing of Protective Organic Coatings on Metals: Comparison of Salt Spray and Electrochemical Impedance Spectroscopy ».
- [42] R. R. Tummala, E. J. Rymaszewski, et A. G. Klopfenstein, *Microelectronics Packaging Handbook: Technology Drivers Part I*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [43] J. S. Vimala, M. Natesan, et S. Rajendran, « Corrosion and Protection of Electronic Components in Different Environmental Conditions - An Overview », *Open Corros. J.*, vol. 2, n° 1, avr. 2009, Consulté le: 4 juillet 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOCORRJ-2-105>
- [44] M. Moshrefi-Torbati et J. Swingler, « Reliability of printed circuit boards containing lead-free solder in aggressive environments », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, n° 4, p. 400-411, avr. 2011, doi: 10.1007/s10854-010-0150-7.
- [45] « EDN - Corrosives on a PCB: Finding the source ». <https://www.edn.com/corrosives-on-a-pcb-finding-the-source/>.
- [46] « Babord+ | ENT UB ». <https://ent.u-bordeaux.fr/uPortal/f/bibliotheque-lo/p/babord.u2511n800/max/render.uP?pCp>.
- [47] Ping Zhao et M. Pecht, « Mixed flowing gas studies of creep corrosion on plastic encapsulated microcircuit packages with noble metal pre-plated leadframes », *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 5, n° 2, p. 268-276, juin 2005, doi: 10.1109/TDMR.2005.846981.
- [48] S. K. Lahiri, N. K. Waalib Singh, K. W. Heng, L. Ang, et L. C. Goh, « Kinetics of oxidation of copper alloy leadframes », *Microelectron. J.*, vol. 29, n° 6, p. 335-341, juin 1998, doi: 10.1016/S0026-2692(97)00052-9.

- [49] R. C. Benson, D. Farrar, et J. A. Miragliotta, « Polymer Adhesives and Encapsulants for Microelectronic Applications », Johns Hopkins APL Tech. Dig., vol. 28, n° 1, p. 14, 2008.
- [50] « FOAMGLAS.pdf ». <http://www.nace-jubail.org/Meetings/FOAMGLAS.pdf>
- [51] R. Tummala, E. J. Rymaszewski, et A. G. Klopfenstein, *Microelectronics Packaging Handbook: Technology Drivers Part I*, 2^e éd. Springer US, 1997. doi: 10.1007/978-1-4615-4086-1.
- [52] « Rohs_Richtlinie_eng.pdf »
- [53] F. Rosalbino, G. Zanicchi, R. Carlini, E. Angelini, et R. Marazza, « Electrochemical corrosion behaviour of Sn–Ag–Cu (SAC) eutectic alloy in a chloride containing environment », *Mater. Corros.*, vol. 63, n° 6, p. 492-496, 2012, doi: 10.1002/maco.201005979.
- [54] Q. V. Bui, N. D. Nam, B.-I. Noh, A. Kar, J.-G. Kim, et S.-B. Jung, « Effect of Ag addition on the corrosion properties of Sn-based solder alloys », *Mater. Corros.*, vol. 61, n° 1, p. 30-33, 2010, doi: 10.1002/maco.200905237.
- [55] Š. Martin, D. Marián, R. T. Lýdia, et P. Marián, « corrosion of candidate lead-free solder alloys in saline solution »//metal 2015.
- [56] « Corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu Lead-Free - ProQuest ». <https://www.proquest.com/docview/1037275980>.
- [57] F. Song et S. W. R. Lee, « Corrosion of Sn-Ag-Cu lead-free solders and the corresponding effects on board level solder joint reliability », in *56th Electronic Components and Technology Conference 2006*, mai 2006, p. 8 pp.-. doi: 10.1109/ECTC.2006.1645761.
- [58] F. M., H. A.S.M.A., et F. M.A., « Electrochemical Corrosion Behaviour of Pb-free SAC 105 and SAC 305 Solder Alloys: A Comparative Study », doi: 10.17576/jsm-2017-4602-14.
- [59] G. Harsányi, « Irregular effect of chloride impurities on migration failure reliability: contradictions or understandable? », *Microelectron. Reliab.*, vol. 9, n° 39, p. 1407-1411, 1999.
- [60] F. Rosalbino, E. Angelini, G. Zanicchi, et R. Marazza, « Corrosion behaviour assessment of lead-free Sn–Ag–M (M=In, Bi, Cu) solder alloys », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 109, n° 2, p. 386-391, juin 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.12.006.
- [61] U. S. Mohanty et K.-L. Lin, « Electrochemical corrosion study of Sn–XAg–0.5Cu alloys in 3.5% NaCl solution », *J. Mater. Res.*, vol. 22, n° 9, p. 2573-2581, sept. 2007, doi: 10.1557/jmr.2007.0328.
- [62] M. Wang, J. Wang, H. Feng, et W. Ke, « Effect of Ag₃Sn intermetallic compounds on corrosion of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder under high-temperature and high-humidity condition », *Corros. Sci.*, vol. 63, p. 20-28, oct. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.05.006.
- [63] M. Wang, J. Wang, H. Feng, et W. Ke, « Effects of microstructure and temperature on corrosion behavior of Sn–3.0Ag–0.5Cu lead-free solder », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, n° 1, p. 148-155, janv. 2012, doi: 10.1007/s10854-011-0552-1.
- [64] M. Wang, J. Wang, et W. Ke, « Effect of microstructure and Ag₃Sn intermetallic compounds on corrosion behavior of Sn–3.0Ag–0.5Cu lead-free solder », *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, doi: 10.1007/s10854-014-2300-9.
- [65] A. Wierzbicka-Miernik, J. Guspiel, et L. Zabdyr, « Corrosion behavior of lead-free SAC-type solder alloys in liquid media », *Arch. Civ. Mech. Eng.*, doi: 10.1016/j.acme.2014.03.003.
- [66] K. Zeng et K. N. Tu, « Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 38, n° 2, p. 55-105, juin 2002, doi: 10.1016/S0927-796X(02)00007-4.
- [67] « Factors leading to ionic migration in lead-free solder », ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/255650150_Factors_leading_to_ionic_migration_i.

- [68] « Corrosion study on BGA assemblies ». *Materials Science*, 2016 Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific), doi:10.1109/panpacific.2016.7428402.
- [69] K. Gutierrez et G. Coley, « PCB Assembly Guidelines for 0.4mm Package-On- Package (PoP) Packages, Part II[J] ».
- [70] A. Guédon-Gracia, H. Frémont, B. Plano, J.-Y. Delétage, et K. Weide-Zaage, « Effects of salt spray test on lead-free solder alloy », *Microelectron. Reliab.*, doi: 10.1016/j.microrel.2016.07.034.
- [71] W. Feng, « caractérisation expérimentale et simulation physique des mécanismes de dégradation des interconnexions sans plomb dans les technologies d'assemblage a très forte densité d'intégration " boîtier sur boîtier " », Thèse, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
- [72] Fubin Song et S. W. R. Lee, « Corrosion of Sn-Ag-Cu lead-free solders and the corresponding effects on board level solder joint reliability », in *56th Electronic Components and Technology Conference 2006*, mai 2006, p. 8 pp.-. doi: 10.1109/ECTC.2006.1645761.
- [73] M. Wang, J. Wang, et W. Ke, « Corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder joints », *Microelectron. Reliab.*, doi: 10.1016/j.microrel.2017.04.017.
- [74] C. W. See, M. Z. Yahaya, H. Haliman, et A. A. Mohamad, « Corrosion Behavior of Corroded Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder Alloy », *Procedia Chem.*, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.112.
- [75] C. Qiao et al., « In-situ EIS study on the initial corrosion evolution behavior of SAC305 solder alloy covered with NaCl solution », *J. Alloys Compd.*, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156953.
- [76] M. Wang, J. Wang, H. Feng, et W. Ke, « Effects of microstructure and temperature on corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, n° 1, p. 148-155, janv. 2012, doi: 10.1007/s10854-011-0552-1.
- [77] B. Liao, H. Cen, Z. Chen, et X. Guo, « Corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu alloy under chlorine-containing thin electrolyte layers », *Corros. Sci.*, doi: 10.1016/j.corsci.2018.08.041.
- [78] H. Huang, G. Shuai, X. Wei, et C. Yin, « Effects of sulfur addition on the wettability and corrosion resistance of Sn-0.7Cu lead-free solder », *Microelectron. Reliab.*, doi: 10.1016/j.microrel.2017.05.010.
- [79] Wang, Huan; Gao, Zhiming; Liu, Yongchang; Li, Chong; Ma, Zongqing; Yu, Liming « Evaluation of cooling rate on electrochemical behavior of Sn-0.3Ag-0.9Zn solder alloy in 3.5 wt% NaCl solution ». *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2015, 26(1):11-22.doi:10.1007/s10854-014-2356-6.
- [80] N. W. B. Subri et al., « Corrosion insight of iron and bismuth added Sn-1Ag-0.5Cu lead-free solder alloy », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, doi: 10.1080/1478422X.2019.1666458.
- [81] N. K. Liyana, M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, et S. Rubaiee, « Effect of Zn incorporation on the electrochemical corrosion properties of SAC105 solder alloys », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 8, p. 7415-7422, avr. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01055-z.
- [82] M. Fayeka, M. A. Fazal, et A. S. M. A. Haseeb, « Effect of aluminum addition on the electrochemical corrosion behavior of Sn-3Ag-0.5Cu solder alloy in 3.5 wt% NaCl solution », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 11, p. 12193-12200, nov. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5374-8.
- [83] M. Liu, W. Yang, Y. Ma, C. Tang, H. Tang, et Y. Zhan, « The electrochemical corrosion behavior of Pb-free Sn-8.5Zn-XCr solders in 3.5 wt.% NaCl solution », *Mater. Chem. Phys.*,doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.003.

- [84] C. M. Andersson et J. Liu, « Low Cycle Fatigue Behavior of Sn-4.0Ag-0.5Cu Lead-free Solder Joints in Different Corrosive Environmental Conditions », 2006 1st Electron. Syst. Technol. Conf., 2006, doi: 10.1109/ESTC.2006.280042.
- [85] P. Eckold, M. Rolff, R. Niewa, et W. Hügel, « Synthesis, characterization and in situ Raman detection of $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$ phases as intermediates in tin corrosion », *Corros. Sci.*, doi: 10.1016/j.corosci.2015.05.052.
- [86] M. Wang, J. Wang, et W. Ke, « Corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder joints », *Microelectron. Reliab.*, doi: 10.1016/j.microrel.2017.04.017.
- [87] A. Guédon-Gracia, H. Frémont, J.- Delétage, et K. Weide-Zaage, « Corrosion study on BGA assemblies », in 2016 Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific),, doi: 10.1109/PanPacific.2016.7428402.
- [88] Affendy M G, Yahaya M Z, Mohamad A « Corrosion of Sn-9Zn Solder Joints: A Review[J] » *Int.j.electroact.mater*, 2014(2).
- [89] M. N. Mohamed, N. A. Aziz, A. A. Mohamad, M. Firdaus, et M. Nazeri, «Polarization Study of Sn-9Zn and Sn-37Pb Solders in Hydrochloric Acid Solution »
- [90] P. Lall, C. Bhat, M. Hande, V. More, R. Vaidya, et K. Goebel, « Prognostication of Residual Life and Latent Damage Assessment in Lead-Free Electronics Under Thermomechanical Loads », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 58, n° 7, p. 2605-2616, juill. 2011, doi: 10.1109/TIE.2010.2089936.
- [91] A. T. Tan, A. W. Tan, et F. Yusof, « Influence of high-power-low-frequency ultrasonic vibration time on the microstructure and mechanical properties of lead-free solder joints », *J. Mater. Process. Technol.*, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.06.036.
- [92] S. Sridhar, A. Raj, S. Gordon, S. Thirugnanasambandam, J. L. Evans, et W. Johnson, « Drop impact reliability testing of isothermally aged doped low creep lead-free solder paste alloys », doi: 10.1109/ITHERM.2016.7517590.
- [93] X. Zhong, S. Yu, L. Chen, J. Hu, et Z. Zhang, « Test methods for electrochemical migration: a review », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, doi: 10.1007/s10854-016-5713-9.
- [94] X. Zhong, L. Chen, B. Medgyes, Z. Zhang, S. Gao, et L. Jakab, « Electrochemical migration of Sn and Sn solder alloys: a review », doi: 10.1039/c7ra04368f.
- [95] Y.-H. Ko, S. Yoo, et C.-W. Lee, « Evaluation on Reliability of High Temperature Lead-free Solder for Automotive Electronics », *J. Microelectron. Packag. Soc.*, vol. 17, janv. 2010.
- [96] M. Wang, C. Qiao, X. Jiang, L. Hao, et X. Liu, « Microstructure induced galvanic corrosion evolution of SAC305 solder alloys in simulated marine atmosphere », *J. Mater. Sci. Technol.*, doi : 10.1016/j.jmst.2020.03.024.
- [97] L. Meinshausen, K. Weide-Zaage, et H. Frémont, « Dynamical IMC-growth calculation », *Microelectron. Reliab.*, doi : 10.1016/j.microrel.2015.06.052.
- [98] K. Weide-Zaage, A. Moujbani, H. Frémont, et A. Guedon-Gracia, « Harsh Marine Environment - Toward Corrosion Simulation » [J].2015.
- [99] « Ascott Analytical », <https://www.ascott-analytical.com/author/ascottsales/>.
- [100] M. Berthou, « Fiabilité des assemblages sans plomb en environnement sévère », Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux 1, 2012.
- [101] « Anadef ». <https://www.anadef.org/>.
- [102] « Power Semiconductor Reliability Handbook Alpha and Omega Semiconductor, Subsection 3.1.2 Activation energy, in: Section 3: Reliability Test Methods, 2010. »,
- [103] « <https://accendoreliability.com/eyring-model.> ».

- [104] X. Chen et M. Grandbois, « In situ Raman spectroscopic observation of sequential hydrolysis of stannous chloride to abhurite, hydroromarchite, and romarchite », *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(3): 501-506.doi:10.1002/jrs.4214.
- [105] S. E. Dunkle, « Romarchite and Other Corrosion Phases on Metal Artifacts from the Queen Anne's Revenge (1718) » Thesis of Master of Science in Geological Science- Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.
- [106] PubChem, « Tin(IV) oxide ». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/29011>.
- [107] « Mineralienatlas - Fossilienatlas ». <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&mineral=Hydromarchite>.
- [108] PubChem, « Tin(II) oxide ». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/88989>.
- [109] « ABHURITE ». <http://euromin.w3sites.net/mineraux/ABHURITE.html>.
- [110] « Comprendre la corrosion galvanique », 2021. <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/formations-apprentissage/ateliers-en-personne/corrosion-galvanique.html>.
- [111] M. Brown, « Understanding Shear Test - Knowledge Base Document », Inseto UK 2020. <https://www.inseto.co.uk/understanding-ball-bond-and-die-shear-testing-ikb-018/>.
- [112] F. Arabi, « Étude de vieillissement et caractérisation d'assemblage de module de puissance 40 kW pour l'aéronautique », phdthesis, Université de Bordeaux, 2017.
- [113] Laboratuvar, « Tests MIL-STD-883 ». <https://www.laboratuvar.com/fr/>.

