



HAL
open science

Elaboration de films de cuivre nanoporeux et thermocompression pour l'assemblage en électronique de puissance

Lucas Chachay

► To cite this version:

Lucas Chachay. Elaboration de films de cuivre nanoporeux et thermocompression pour l'assemblage en électronique de puissance. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALI001 . tel-04558950

HAL Id: tel-04558950

<https://theses.hal.science/tel-04558950>

Submitted on 25 Apr 2024

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

Elaboration de films de cuivre nanoporeux et thermocompression pour l'assemblage en électronique de puissance

Processing of nanoporous copper films and thermocompression for assembly in power electronics

Présentée par :

Lucas CHACHAY

Direction de thèse :

Jean-michel MISSIAEN
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Rémi DAUDIN
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS

Co-encadrant de thèse

Didier BOUVARD
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, GRENOBLE INP

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Olivier DEZELLUS
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Lyon 1 - Claude Bernard

Joël ALEXIS
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes

Thèse soutenue publiquement le **26 janvier 2024**, devant le jury composé de :

Anne KAMINSKI,
PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Présidente

Jean-Michel MISSIAEN,
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Olivier DEZELLUS,
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Lyon 1 - Claude Bernard

Rapporteur

Joël ALEXIS,
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes

Rapporteur

Jean-Yves HIHN,
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Franche-Comté

Examineur

Invités :

Rabih KHAZAKA
INGENIEUR DE RECHERCHE, SAFRAN

Rémi DAUDIN
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS ALPES

Didier BOUVARD
PROFESSEUR DES UNIVERSITES,
GRENOBLE INP



“Le mec on dirait qu’il marche normalement, mais en fait il marche alternativement à cloche-pied sur chaque pied. ”

Pour se souvenir que tout est une question de point de vue

Remerciements

Je voudrais commencer par remercier les membres de mon jury, à savoir : Monsieur Olivier Dezellus, Monsieur Joël Alexis, Madame Anne Kaminski et Monsieur Jean-Yves Hihn grâce à qui j'ai pu soutenir mes travaux de thèse. Les échanges que nous avons eus lors de la soutenance ont été riches et m'ont permis d'approfondir ma compréhension du sujet.

Ensuite, je tenais également à exprimer ma gratitude envers ceux qui m'ont accompagné tout au long de ces 3 dernières années (et un peu plus), je parle bien sûr de mes encadrants Jean-Michel, Rémi et Didier. Je me sens chanceux d'avoir eu 3 encadrants, certains pensent que c'est trop et que cela mène à beaucoup plus de relecture (et c'est vrai !), mais cela permet également de trouver plus facilement quelqu'un en accord avec ses idées. Jean-Michel tu as été celui avec qui j'ai le plus échangé et tu étais toujours présent pour répondre à mes interrogations qui étaient parfois nombreuses. Je te remercie d'avoir été aussi patient et d'avoir su cadrer mes différentes ambitions vis-à-vis de ce projet, même si nous n'étions pas toujours d'accord sur les directions à prendre, je suis heureux d'avoir mené ce projet à bien et c'est en partie grâce à toi. Rémi tu es celui qui m'a fait entrer dans ce projet notamment avec la remise en route de cette vieillerie qu'est la machine de trempe sur roue. Je me souviens de ces longues sessions à essayer de faire fonctionner cette machine et de notre réaction lorsqu'on a enfin créé nos premiers rubans d'alliage. C'était magnifique. Didier je sais que tu aurais voulu qu'on modélise cette mousse nanoporeuse ensemble et que l'on fasse chanter ces tenseurs mais la mécanique m'a toujours moins attiré que l'expérimentation. À la place, j'ai pu apprécier tes critiques toujours pleines de sens et riches en arguments comme "mouais c'est un peu bof ça..." ou "c'est trop petit on ne voit rien". Encore merci à vous 3 pour m'avoir soutenu pendant cette thèse.

Je voudrais remercier de la même manière tous les chercheurs du laboratoire avec qui j'ai toujours pu échanger aussi souvent que je le voulais. Le fait que vos portes soient toujours ouvertes aux doctorants est un réel plaisir et représente l'essence même du GPM2.

Je ne sais pas comment j'aurais pu finir cette thèse sans le soutien de l'ensemble du personnel technique. Je vous remercie Charles, Cyril, Franck et Xavier pour l'aide (quasi-quotidienne parfois) que vous m'avez apporté tant pour faire fonctionner la DEBEN que pour pointer correctement à la pétanque.

Je tiens à remercier également toute l'équipe administrative, notamment Sylvie, Claire, Khadija et Nawres qui m'a permis de faire la paix avec la paperasse et avec qui la discussion était agréable.

J'ai gardé le meilleur pour la fin et je parle bien sûr des amis thésards qui sont ceux qui ont rendu ces 3 années de travail presque agréable. Je remercie les thésards du GPM2 Loïcia, Elliot, Mathis, Maxence, Nicolas, Guillaume(x2), Paul, Fabrice, Julien, Gilmar, Goulven, Alexandre, Lucas, Amélie, Tristan, Clément et plus récemment Matthieu, Elsa, Manon et Merlin. Je n'oublie pas ceux des autres labs Léo, Yann, et Pierre (PM) et Théo et Mathieu (LEPMI) et ceux qui ne sont plus thésards mais qui le restent dans l'âme Camille, Arthur, Marion et Antoine. J'affectionnais tout particulièrement les fameuses parties de Time's Bomb en salle blanche qui étaient souvent très animées parce que j'oubliais une fois sur deux mon rôle. Les longues heures de polissages étaient moins longues grâce à vous Loïcia et Alex, merci de faire partie des rares Grenoblois à ne pas parler de skis et d'escalade toute la journée, nos discussions me manqueront énormément. Paul ça va me manquer de cacher les affaires de Tristan et Clément et de faire des affiches avec des jeux de mots sur nos noms de familles. J'espère retrouver dans amis/collègue pareil dans mes projets futurs.

Je tiens également à remercier ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenu mais que je n'ai clairement pas assez vu durant ces 3 dernières années, je vais essayer de me rattraper.

Enfin, si je ne devais remercier qu'une personne ce serait toi Margaux. Tu m'as soutenue en toutes circonstances, que ce soit en me faisant rire après de longues journées, en m'aidant à structurer mes idées lors de la rédaction de ce manuscrit ou tout simplement en me rappelant que je n'étais pas seul. Pour tout ça merci.

Table des matières	9
Introduction générale	13
Chapitre I : Etat de l'art	15
I.1 Enjeux actuels de l'assemblage pour l'électronique de puissance	15
<i>I.1.1 Réglementation et objectifs environnementaux</i>	<i>15</i>
<i>I.1.2 Objectifs techniques</i>	<i>16</i>
<i>I.1.3 Objectifs économiques</i>	<i>18</i>
I.2 Présentation des différentes techniques d'assemblage	19
<i>I.2.1 Assemblage par brasage</i>	<i>19</i>
<i>I.2.2 Assemblage à phase liquide transitoire (TLPB)</i>	<i>21</i>
<i>I.2.3 Frittage de pâte d'argent</i>	<i>22</i>
<i>I.2.4 Thermocompression de matériaux denses – accroche de wafer ou wafer bonding</i>	<i>26</i>
<i>I.2.5 Thermocompression de matériaux poreux, notamment de films nanoporeux</i>	<i>28</i>
I.3 Elaboration de films nanoporeux	33
<i>I.3.1 Matrice sacrificielle</i>	<i>33</i>
<i>I.3.2 Dépôt électrochimique sous flux dynamique d'hydrogène</i>	<i>34</i>
<i>I.3.3 Dissolution sélective</i>	<i>36</i>
I.4 Comportement thermomécanique des matériaux poreux	43
<i>I.4.1 Modèles simples comportement mécanique des mousses</i>	<i>43</i>
<i>I.4.2 Résultats expérimentaux : Influence de la microstructure sur la déformation des matériaux poreux</i>	<i>44</i>
I.5 Conception d'un module innovant assemblé par thermocompression de joints de Cu	47
<i>I.5.1 Description du module de puissance</i>	<i>47</i>
<i>I.5.2 Description des différentes étapes de la réalisation</i>	<i>48</i>
Chapitre II : Méthodes expérimentales	51
II.1 Méthodes d'élaboration	51
<i>II.1.1 Alliages précurseurs</i>	<i>51</i>
<i>II.1.2 Films de Cu nanoporeux</i>	<i>58</i>
II.2 Méthode d'assemblage par thermocompression de films nanoporeux	62
<i>II.2.1 Éléments d'assemblage</i>	<i>62</i>

II.2.2 Machines et procédés	63
II.3 Méthodes de caractérisation	65
II.3.1 Microscopie optique	65
II.3.2 Microscopie électronique à balayage	65
II.3.3 Microscopie acoustique à balayage	66
II.3.4 Diffractométrie de rayons X	66
II.3.5 Tomographie aux rayons X	67
II.3.6 Microscopie électronique à transmission	67
II.3.7 Essais de résistance thermique	67
II.3.8 Essais de cisaillement	68
Chapitre III : Sélection des compositions et procédés d'élaboration des films nanoporeux	69
III.1 Première étude de la dissolution sélective sur les différents systèmes binaires base Cu	71
III.1.1 Système Al-Cu	71
III.1.2 Système Mg-Cu	77
III.1.3 Système Mn-Cu	83
III.1.4 Bilan de l'étude de la dissolution sélective des différents systèmes	87
III.2 Etude de l'influence des différents facteurs expérimentaux liés à la dissolution sélective sur les rubans d'alliage Mn-Cu	89
III.2.1 Préparation de compositions supplémentaires d'alliage Mn-Cu	89
III.2.2 Résultats de dissolution et influence du type de solvant	92
III.2.3 Influence de la température du solvant	101
III.2.4 Influence de la concentration du solvant (HCl et H ₂ SO ₄)	104
III.2.5 Influence de la composition de l'alliage Mn-Cu	109
III.2.6 Synthèse	112
III.3 Complément d'élaboration de différents types de films de Cu nanoporeux en vue de la thermocompression	113
III.3.1 Elaboration de lames de Cu nanoporeuses à partir d'alliage de composition Mn ₃₇ Cu ₆₃ obtenus par fusion par arc	113
III.3.2 Elaboration de lames de Cu nanoporeuses à partir d'alliages de composition Mn ₇₀ Cu ₃₀ obtenus par fusion par arc	121
III.3.3 Electrodeposition de Cu poreux sous flux dynamique d'hydrogène	123
III.4 Synthèse	125
Chapitre IV : Assemblage par thermocompression et caractérisation associée	127
IV.1 Assemblage par thermocompression des films de Cu nanoporeux issus de la dissolution de rubans d'alliage Mn₃₇Cu₆₃ élaborés par trempé sur roue	127
IV.1.1 Essai de thermocompression à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa	127
IV.1.2 Essai de thermocompression à 400°C, pendant 30 min et sous 30 MPa	130

<i>IV.1.3 Essai de thermocompression à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa de deux rubans superposés</i>	131
IV.2 Assemblage par thermocompression de films de Cu nanoporeux issus de la dissolution de lames d'alliage Mn₃₇Cu₆₃ et Mn₇₀Cu₃₀ élaborées par fusion par arc	133
<i>IV.2.1 Lames issues de la dissolution de l'alliage Mn₃₇Cu₆₃ dans H₂SO₄ 0,52 M</i>	133
<i>IV.2.2 Lames issues de la dissolution de l'alliage Mn₇₀Cu₃₀ dans H₂SO₄ 0,52 M</i>	135
<i>IV.2.3 Étude paramétrique des assemblages par thermocompression de lame de Cu nanoporeuse</i>	144
IV.3 Assemblage par thermocompression des dépôts de Cu poreux	150
<i>IV.3.1 Optimisation du dépôt de Cu réalisé par DHBT</i>	151
<i>IV.3.2 Influence des différents paramètres de thermocompression</i>	157
<i>IV.3.3 Bilan de l'assemblage par thermocompression de dépôts de Cu poreux réalisés par DHBT</i>	159
Conclusions et perspectives	161
Liste des figures	165
Liste des tableaux	174
Références	175
Annexes	185

Introduction générale

Le fonctionnement de notre société est notamment basé sur l'exploitation des ressources énergétiques fossiles de notre planète afin de continuer de se développer. L'utilisation des énergies fossiles conduit à deux problèmes majeurs, à savoir l'émission de gaz à effet de serre qui résulte de la combustion de ces énergies et la pénurie énergétique due à l'épuisement des ressources. Cela fait plusieurs décennies que nous savons que ce modèle n'est pas viable sur le long terme, notamment grâce aux rapports du GIEC, mais cela ne fait que quelques années que de réels efforts réalisés pour le corriger. Ces efforts consistent à mettre en place des énergies durables et d'adapter les systèmes actuels afin de leur permettre d'utiliser ces énergies. Parmi les différents secteurs économiques, c'est le secteur des transports qui trône sur le podium des plus grands émetteurs de gaz à effet de serre avec une part de 28,7 % en 2020. Bien que l'aviation soit responsable d'une moindre part des émissions par rapport à l'automobile, ce secteur est en expansion et va donc voir cette part augmenter. Ainsi, afin de diminuer l'émission de gaz à effet de serre, les constructeurs aéronautiques tentent d'électrifier les différentes parties de la motorisation des avions. Si la motorisation principale, le réacteur, ne peut pas encore être remplacé par un moteur électrique, il est possible de convertir les motorisations secondaires, comme le déploiement du train d'atterrissage par exemple. Cet objectif entraîne de nouveaux besoins dans le domaine de l'électronique de puissance et plus particulièrement dans la fabrication des modules de puissances. Ces derniers devront pouvoir supporter une densité de puissance plus élevée et être capable de fonctionner plus longtemps et à hautes températures ($>200^{\circ}\text{C}$). Pour répondre à ces besoins, il est nécessaire d'améliorer indépendamment chacun des éléments du module mais également de revoir leur intégration dans le système. Des progrès ont déjà été réalisés sur les puces électroniques, les substrats et les gels encapsulants qui sont globalement capables de résister à des températures plus élevées ou à un cyclage thermique plus contraignant. Par ailleurs, il est possible d'améliorer les techniques d'assemblage qui sont, encore aujourd'hui, souvent la cause de défaillances. Le principal axe d'amélioration des techniques d'assemblage consiste à remplacer le matériau qui compose le joint, habituellement un alliage SnAgCu (SAC), par un métal pur (Ag ou Cu). Cela permettrait d'améliorer les propriétés thermiques et électriques du joint mais également de le rendre plus fiable sur le long terme en atténuant les phénomènes d'interdiffusion des espèces. Les techniques classiques d'assemblage font passer le joint à l'état liquide afin qu'il adhère aux surfaces des différents éléments, ce qui nécessite l'utilisation d'alliages à bas point de fusion, d'où la présence de Sn. Le passage à l'état liquide des métaux purs (Ag et Cu) ($> 900^{\circ}\text{C}$) entraînerait l'endommagement des puces électroniques et autres composants. Par conséquent, leur utilisation nécessite l'emploi de nouvelles méthodes d'assemblage qui évitent le passage à l'état liquide comme le frittage de poudres (Ag ou Cu) ou la thermocompression de films poreux (Cu). Il est également important de repenser la structure du module car l'intégration planaire 2D (structure classique) ne permet pas de refroidir efficacement les composants électroniques. La mise en place d'interconnexions 3D au sein de ces structures permettrait de réduire la présence des fils de câblage et de proposer un refroidissement sur les deux faces du composant électronique.

C'est dans ce contexte que plusieurs projets visant à revisiter la structure des modules en y intégrant de nouvelles méthodes d'assemblage ont vu le jour. Un projet a été mis en place par Safran Tech avec la collaboration des laboratoires G2Elab et SIMaP afin de proposer une nouvelle structure de module de puissance utilisant le frittage de pâte d'Ag. Cette étude, réalisée par Nicolas Botter[1], montre des premiers résultats encourageants, incitant à poursuivre dans cette direction. Suite à cette étude, le projet Copperpack, financé par l'ANR, a été engagé par Safran Tech, des laboratoires G2Elab et SIMaP et de l'institut UTINAM. Ce projet vise à proposer une alternative moins coûteuse du module de puissance réalisé par Nicolas Botter, en utilisant la thermocompression de films de Cu nanoporeux pour assembler les différents éléments. Les partenaires interviennent à différentes étapes du projet en

tant qu'experts dans leur domaine. Premièrement, la conception du module est assurée par Safran Tech et le G2Elab qui mettent à profit leurs connaissances en électronique et architecture microélectronique. Deuxièmement, le laboratoire SIMaP et l'institut UTINAM ont chacun proposé des procédés différents permettant d'obtenir des films de Cu nanoporeux grâce aux compétences en génie des procédés et chimie des matériaux. Le SIMaP propose une méthode en plusieurs étapes qui consiste à fabriquer un ruban d'alliage binaire base Cu par trempe sur roue ou par fusion par arc, puis à retirer l'élément d'alliage par dissolution sélective afin d'obtenir une structure de Cu nanoporeuse. L'institut UTINAM propose une méthode directe d'électrodéposition du Cu sur substrat qui utilise la formation de bulles de H₂ pour créer la porosité de la structure. Dans les deux cas, l'assemblage est réalisé par thermocompression au SIMaP. Après assemblage, le module doit être soumis à différents tests afin d'évaluer ces propriétés mécaniques (Safran Tech), thermiques et électriques (G2Elab). La thèse présentée ici est focalisée sur l'élaboration des films de Cu nanoporeux par dissolution sélective et sur l'assemblage par thermocompression.

Dans le chapitre I, nous commencerons par rappeler le contexte socio-économique et technique dans lequel ce projet a vu le jour. Ensuite, nous présenterons et critiquerons les techniques d'assemblage les plus utilisées afin de situer plus précisément la thermocompression de Cu nanoporeux. Puis nous ferons de même avec différentes méthodes d'élaboration de films de Cu nanoporeux. Après cela, une discussion sera réalisée sur les comportements thermomécaniques de ces films en partant de constats plus généraux sur les matériaux poreux. Enfin, nous présenterons le plan de conception du module de puissance en détaillant les différentes étapes de sa fabrication.

Dans le chapitre II, nous aborderons plus en détails les méthodes expérimentales mises en place pour l'élaboration des films de Cu nanoporeux et pour l'assemblage par thermocompression ainsi que les différentes méthodes de caractérisations utilisées.

Le chapitre III permettra de présenter les résultats des différents procédés d'élaboration des films de Cu nanoporeux. Nous détaillerons en particulier la dissolution sélective d'alliages base Cu élaborés par trempe sur roue et par fusion par arc. Les propriétés finales du film dépendent, dans un premier temps, de la nature et de la composition de l'alliage avant de réaliser la dissolution sélective. C'est pourquoi une étape de présélection a été nécessaire pour choisir un alliage qui corresponde au mieux aux besoins du projet. L'influence des paramètres de dissolution sélective sur les propriétés du film de Cu nanoporeux sera étudiée en détail. La microstructure des dépôts électrochimiques fabriquées sera également présentée. Nous pourrons alors proposer des paramètres optimaux et des films aux caractéristiques différentes pour chaque méthode d'élaboration.

Enfin, dans le chapitre IV, nous étudierons l'assemblage d'une diode et d'un substrat grâce à la thermocompression des différents films élaborés, tout en faisant varier les différents paramètres du procédé. Nous pourrons évaluer l'impact des types de films et des paramètres grâce à des mesures de résistances mécaniques et d'impédances thermiques. À l'issue de cette étude, nous serons capables de proposer une combinaison d'un type de film de Cu nanoporeux avec des paramètres de thermocompression permettant d'atteindre les meilleures propriétés pour l'assemblage. Nous finirons également en soumettant une direction à suivre pour mener à bien l'assemblage du module complet dans la suite du projet.

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Enjeux actuels de l'assemblage pour l'électronique de puissance

L'électronique de puissance est le domaine de l'électronique qui se concentre sur la transmission, la régulation et la conversion d'énergie. Ce domaine connaît un essor constant depuis les années 1950 avec l'apparition des premières diodes silicium de puissance. Grâce aux progrès réalisés sur les composants, l'électronique de puissance a vu son importance grandir dans le domaine industriel. Ce domaine est de plus en plus impliqué dans l'électrification à grande échelle des moyens de transport et de l'industrie et dans la production d'électricité d'origine renouvelable (éolien, photovoltaïque etc...). Cette transition énergétique s'applique aussi au secteur de l'aviation qui entame une conversion progressive des motorisations thermiques en motorisations électriques. La contribution actuelle du secteur aéronautique aux émissions de CO₂ n'est que de 2% [2], mais celle-ci risque d'augmenter au cours des prochaines années. C'est dans ce contexte que l'électronique de puissance va permettre de remplacer l'énergie fossile par l'énergie électrique afin de réduire la pollution générée par les avions.

1.1.1 Réglementation et objectifs environnementaux

En Europe, depuis quelques années, un effort est réalisé pour faire correspondre les enjeux sanitaires et environnementaux avec les enjeux de l'industrie. À partir de 2006, la directive RoHS (Restriction of Hazardous Substances) a listé dix substances jugées dangereuses pour l'environnement et pour l'humain dont l'utilisation sera limitée. On retrouve dans cette liste : le plomb, le mercure, cadmium, le chrome hexavalent (ou chrome VI), les polybromobiphényles (PBB), les polybromodiphényléthers (PBDE) [3] et les phtalates de bis-(2-éthylhexyle) (DEHP), de benzyle et de butyle (BBP) (0,1 %), de dibutyle (DBP) et de diisobutyle (DIBP) [4]. Cette directive concerne essentiellement les équipements électriques et électroniques (EEE) ce qui va fortement affecter l'industrie de l'électronique et du packaging. Dans cette liste on retiendra particulièrement le plomb (Pb) qui était majoritairement utilisé pour la réalisation de brasures des composants électroniques. Les brasures à base de plomb permettaient de limiter la température de brasure à 190°C pour un Sn₆₀Pb₄₀ par exemple. Cette directive a constitué un réel défi car les alliages sans plomb disponibles à ce moment possédaient un point de fusion plus élevé de 20°C ou 30°C.

Cette première démarche vers une industrie plus écoresponsable a vite été suivie par une démarche visant à limiter les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) [5]. La gestion des DEEE comprend notamment les actions visant à augmenter la durée de vie d'un équipement et à faciliter la récupération et la réutilisation des matériaux provenant d'un déchet. Ce point introduit la notion de cycle de vie d'un objet. Cette réglementation a poussé les industries à repenser leur conception et leur processus d'assemblage afin de proposer des produits fiables et durables.

L'électronique nécessite l'utilisation de traitement chimique pour diverses applications. Dans ce cas, c'est la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals) qui s'applique. Bien que moins impactant pour l'industrie de l'électronique, il est important de noter que le concept de "chimie verte" prend de plus en plus de place dans la société. Cette démarche vise à

faire prendre conscience de l'impact de l'utilisation de certains produits chimiques sur l'environnement. On peut évoquer par exemple l'acide fluorhydrique qui nécessite un recyclage spécifique, plus complexe que pour la plupart des autres acides dont il faut réduire au maximum l'utilisation.

Enfin, dans le contexte de la crise énergétique actuelle, notre manière d'utiliser les ressources et l'énergie est remise en question. Le mode de vie basé sur la consommation croissante n'est pas soutenable et nécessite une constante amélioration des technologies afin de subvenir aux nouveaux besoins. Une des solutions permettant de réduire la consommation de ressources dites fossiles consiste à remplacer les moteurs thermiques par des moteurs électriques, on parle d'électrification. Le rendement des moteurs électriques est estimé à 90% par la plupart des constructeurs automobiles alors que celui des moteurs thermiques est en moyenne à 40%. Cette différence de rendement, ainsi que la réduction d'utilisation des énergies fossiles font du moteur électrique une alternative satisfaisante aux moteurs thermiques. Toutefois, lorsque la demande en puissance augmente, les connexions électriques ne sont pas en mesure de supporter le transfert d'une telle quantité d'énergie. C'est pourquoi la technologie d'assemblage doit progresser afin de proposer des solutions techniques pour répondre à ces besoins.

1.1.2 Objectifs techniques

L'assemblage regroupe l'ensemble des techniques permettant de rendre solidaire plusieurs éléments entre eux. En électronique, il est nécessaire de relier les composants entre eux afin qu'ils puissent faire transiter une grandeur physique (un courant ou une tension). Ces liaisons doivent non seulement assurer la transmission de l'information électrique mais aussi l'évacuation de la chaleur et la tenue mécanique [6]. Ces aspects interviennent au premier niveau de l'assemblage d'un dispositif électronique, c'est-à-dire lors de l'assemblage d'un module puce-substrat, par exemple. En effet, on distingue une hiérarchie du packaging, la Figure I-1 représentant les différents niveaux d'assemblage. L'attache d'une puce sur son substrat représente une étape essentielle de la réalisation d'un dispositif électronique tant elle intervient tôt dans cette dernière. On parle d'électronique de puissance, lorsque les composants échangent ou convertissent de fortes puissances. Dans ce cas, les composants sont soumis à un environnement plus hostile qu'en électronique classique avec des températures de travail et des densités électriques généralement plus élevées.

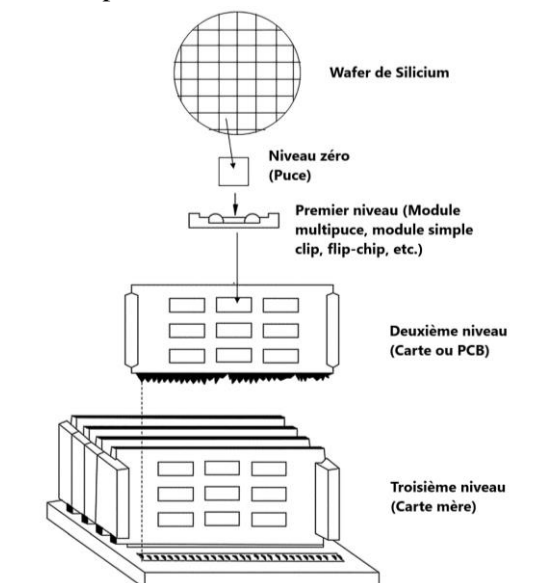


Figure I-1: Schéma adapté de [7] représentant les différents niveaux hiérarchiques du packaging

L'assemblage du composant sur un substrat se fait, la plupart du temps, via un joint qui va venir assurer les trois aspects évoqués précédemment à savoir, la conductivité électrique, thermique et la tenue mécanique.

On peut distinguer plusieurs caractéristiques que le joint doit posséder au moment de l'assemblage et pendant le fonctionnement du module. Le joint doit être capable de créer des liaisons chimiques avec le composant électronique et le substrat tout en maximisant la surface de contact et donc d'échange entre les deux éléments. Autrement dit, le joint doit pouvoir se déformer facilement pour combler la rugosité de surface de la puce et du substrat. Le fait de maximiser les contacts entre les surfaces va permettre de maximiser les échanges d'électrons et donc de favoriser la conductivité électrique. Il en va de même pour la conductivité thermique. En effet, dans ce type d'assemblage l'élément chauffant, la puce, doit évacuer le plus efficacement la chaleur qu'elle produit afin de maintenir sa température en dessous d'une certaine valeur dite température de travail. D'un point de vue mécanique, l'amélioration du contact permet d'éviter l'apparition de défauts à l'interface et donc de prévenir la délamination. Plusieurs travaux relatent l'actuelle nécessité d'atteindre un contact parfait, et donc d'accommoder les surfaces non-coplanaires, sans passer par une étape d'aplanissement [8]. Pour créer un contact atomique intime, il existe plusieurs méthodes d'assemblage qui seront décrites plus en détails par la suite. L'une de ces techniques consiste à faire passer le joint à l'état liquide ce qui permet au matériau de former un maximum de contact en partant du principe que le mouillage est bon. Une autre méthode consiste, quant à elle, à mélanger une poudre avec un liant. Le liant va permettre un agencement optimal de la poudre avant qu'elle soit frittée. Enfin, la méthode sur laquelle porte ce manuscrit : l'utilisation d'un joint métallique mono-élémentaire poreux. Le joint doit être constitué de matériaux avec une excellente conductivité électrique et thermique. En électronique, l'argent (Ag) est utilisé le plus souvent car il présente la plus haute valeur de conductivité électrique et thermique. Le cuivre (Cu) est une alternative moins chère mais possédant une valeur de conductivité électrique légèrement inférieure à celle de l'Ag. De plus, le point de fusion du Cu est plus élevé que celui de l'Ag qui lui donne une meilleure tenue en température. De nos jours, les matériaux de base utilisés pour réaliser des connections électriques se limitent à l'Ag et au Cu car les autres matériaux présentent des valeurs de conductivité électrique trop limitantes. Si l'on souhaite optimiser les propriétés de conduction, alors il est préférable d'utiliser des éléments purs. En effet, les conductivité électrique et thermique chutent très vite avec les effets d'alliages. De plus, les éléments purs favorisent la stabilité thermique du joint car leur phase n'est pas susceptible d'évoluer en cours de travail. Néanmoins, les alliages permettent de jouer sur la composition afin d'adapter la température de fusion (I.2.1) aux normes des composants électroniques. L'évolution des phases dans certains alliages permettent de changer leurs propriétés et plus particulièrement leur température de fusion entre leur état initial et leur état final (I.2.2).

La dernière caractéristique essentielle pour un joint au moment de l'assemblage est sa température de mise en forme. Lors du processus d'assemblage, la température à laquelle sont exposées les puces et autres composants ne doit pas excéder la température limite imposée par ces composants. Cette caractéristique dépend fortement de la méthode d'assemblage et du matériau utilisés.

Une fois la jonction réalisée, le joint doit répondre à un cahier des charges, à commencer par la température de travail. La température de travail correspond à la température en dessous de laquelle le joint assure l'adhésion des éléments sans limite de temps. La température de travail est inférieure à la température de passage à l'état liquide du joint. Il est courant de trouver dans la littérature que les propriétés mécaniques d'un matériau n'évoluent pas en dessous de $T_{fus}/2$ (en Kelvin (K)). Ce phénomène limite l'utilisation des méthodes d'assemblage par passage du joint à l'état liquide. Il est néanmoins possible d'outrepasser cette condition avec la formation de phases liquides transitoires. Des intermétalliques solides se forment dans ce cas à la fin du brasage, octroyant de meilleures propriétés

mécaniques au joint. Cette méthode d'assemblage est nommée TLPB (Transient Liquid Phase Bonding) et sera décrite plus en détails dans la partie I.2.2. L'autre manière d'obtenir une température de travail élevée est de partir d'un matériau avec une T_{fus} élevée, et de mettre en forme le joint sans passer par l'état liquide, on parle alors de frittage. Cette méthode consiste à chauffer un matériau sous forme poreuse ou fragmentée (ex : poudre) en dessous de sa T_{fus} pour créer une pièce finale dense. Ce procédé sera expliqué plus en détail dans la partie I.2.3.

La densité est la dernière caractéristique importante du joint après l'assemblage. Il est aisé de comprendre que les propriétés du joint sont maximales si ce dernier est complètement dense. Les différentes méthodes d'assemblage évoquées jusqu'à présent sont susceptibles de laisser une certaine porosité dans le joint. L'augmentation de cette porosité correspond à une diminution des propriétés électriques, thermiques et mécaniques du joint.

I.1.3 Objectifs économiques

Le milieu industriel participe de manière non négligeable à l'avancement scientifique dans le domaine de l'assemblage. On pourrait croire, à tort, que les objectifs principalement économiques des entreprises les conduisent à restreindre leur domaine de recherche. Mais c'est justement en affinant les exigences et en proposant des nouveaux défis que de nouvelles technologies émergent. Une des techniques les plus utilisées pour réaliser un assemblage destiné à l'électronique de puissance est le frittage de pâtes d'Ag. La motivation économique concernant cette technique est l'augmentation de la fiabilité des assemblages qui en résultent. L'optimisation du frittage à pâtes d'Ag permettrait de garantir une durée de vie plus longue des assemblages. Cependant, une autre voie de réduction des coûts de production est le remplacement de l'Ag par du Cu qui est sensiblement moins cher voir Tableau I-1. On comprend, par ailleurs, sur ce même tableau l'engouement actuel autour du Cu comme solution économique dans le domaine de l'électronique.

Métaux	Prix (€/kg)
Or	57 600
Argent	767
Cuivre	8,57

Tableau I-1: Prix des métaux les plus utilisés en électronique en mars 2023 [9]

L'assemblage nécessite de la matière première mais aussi de l'énergie. En effet, dans tous les cas, un apport de chaleur pendant un certain temps est requis. Le temps nécessaire pour réaliser une brasure est très court car il correspond au temps nécessaire au four pour atteindre la température de fusion du joint. Les nouvelles méthodes, basées sur le frittage, qui permettent d'avoir un joint stable à haute température nécessitent, quant à elles, plusieurs dizaines de minutes pour joindre les pièces entre elles. Afin de réduire les coûts énergétiques, on cherche donc à abaisser la quantité de chaleur nécessaire ou à réduire le temps durant laquelle cette chaleur est apportée.

Dans notre société, l'accès privilégié aux ressources et aux moyens technologiques conduisent à la multiplication et à la meilleure définition des objectifs et des besoins socio-économiques. C'est cette évolution des objectifs et des besoins qui permet à la communauté scientifique de progresser vers une meilleure compréhension des phénomènes et une plus grande maîtrise des technologies. Aujourd'hui, plusieurs techniques, qui ont vu le jour de cette manière, permettent de répondre aux objectifs décrits précédemment.

I.2 Présentation des différentes techniques d'assemblage

L'assemblage regroupe l'ensemble des techniques permettant de joindre des entités entre elles. Il existe de nombreuses techniques qui présentent toutes des avantages et des inconvénients. Les enjeux sociétaux et environnementaux représentent un nouveau défi que doivent surmonter ces techniques. Les plus classiques poursuivent leur optimisation afin de rester compétitives économiquement malgré les attentes de plus en plus exigeantes. La nouvelle génération de techniques d'assemblage permet de mieux répondre aux problèmes de résistance à haute température des joints en électronique de puissance.

I.2.1 Assemblage par brasage

Le brasage permet de joindre une ou plusieurs pièces métalliques sans les faire passer à l'état liquide à l'aide d'un métal d'apport. Cette technique consiste à faire passer le métal d'apport à l'état liquide afin qu'il mouille et qu'il crée des liaisons métalliques avec les surfaces des pièces à joindre. On peut citer, à titre d'exemple, la "soudure" à l'étain qui est en réalité une brasure car seul le joint passe à l'état liquide. On distingue deux types de brasage : le brasage tendre pour des températures allant jusqu'à 450°C et le brasage fort pour toutes températures d'assemblage supérieures. En électronique, on parle essentiellement de brasage tendre car les composants présentent une température limite bien souvent inférieure à 250°C. La technique la plus utilisée pour l'assemblage de composants sur des circuits imprimés reste le brasage par refusion. Dans ce procédé, on utilise une pâte à braser en guise de joint d'assemblage. Cette pâte est constituée d'une poudre d'alliage entourée d'un flux (ou liant) organique, schématisée Figure I-2(a), ce qui lui permet d'être directement appliquée (sérigraphiée) sur le circuit afin de fixer la matière. La contrepartie de cette mise en forme est la contamination de l'environnement de travail lors de l'étape d'élimination du flux. Concrètement, un dépôt de pâte à braser est réalisé sur le circuit imprimé avant d'y placer les composants électroniques. Le montage va ensuite traverser un four qui possède plusieurs zones à des températures différentes. Cela permet de réaliser un profil de température (Figure I-2(b)) qui aura pour but, dans un premier temps (préchauffage), d'éliminer le flux, puis dans un second temps (refusion), de faire fondre la poudre d'alliage. L'élimination du flux permet d'améliorer le contact entre la poudre d'alliage et la finition du circuit, ce qui permettra une meilleure accroche lors de l'étape de fusion de l'alliage. Le profil de température est un paramètre crucial du procédé car il doit s'adapter aux composants électroniques et aux joints (poudres et flux). Cet aspect du procédé est donc en constante évolution et plusieurs travaux en proposent une meilleure compréhension [10]–[12]. La Figure I-2(c) montre l'évolution de la pâte à braser lors des différentes étapes de chauffe.

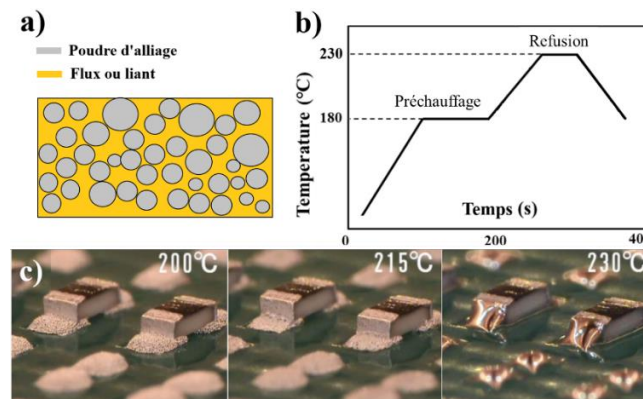


Figure I-2: Schéma représentant la composition d'une pâte à braser (a) ; un profil de refusion classique pour un alliage SnAgCu (b) ; une photographie des différentes étapes de la refusion d'une pâte SnAgCu (fabricant KOKI) appliquée sur un composant, repris sur [6] (c)

Le brasage est une technique qui a beaucoup évolué, notamment depuis 2006 avec les directives RoHS et DEEE. La restriction de l'utilisation du plomb pour l'assemblage de composants électroniques est liée aux problèmes environnementaux causés par ce dernier. Désormais, le brasage sans plomb impose à l'industrie électronique de nouveaux défis techniques et scientifiques. Le système Sn-Pb était apprécié tant pour ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques que pour son accessibilité. Les exigences pour le remplaçant du Pb sont très hautes car il faut faire tout aussi bien voire mieux tout en s'adaptant à l'environnement et aux techniques déjà mises en place. Le nouvel alliage doit notamment être compatible avec les éléments déjà utilisés pour la métallisation des composants électroniques (Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Sn) et être capable de s'adapter aux liants organiques pour être utilisé en pâte à braser.

S. Herat [13] répertorie efficacement l'ensemble des principaux défis qu'implique la suppression du Pb dans les alliages de brasure :

- Réduire la température et le temps nécessaire à la refusion du joint pour se rapprocher des conditions d'assemblage des joints Sn-Pb (température de pic de procédé de refusion 230°C) et éviter la formation de filaments anodiques conducteurs (Conductive Anodic Filament en anglais, CAF) ;
- Adapter l'ensemble des composants électroniques et substrats (niveau 1 et 2 du packaging) à la nouvelle température d'assemblage afin d'éviter la dégradation des polymères ;
- Contrôler la croissance des phases intermétalliques afin d'éviter une fragilisation ;
- Prévenir la formation de barbes, "whiskers" en anglais, qui peuvent causer des courts-circuits ;
- Inhiber le changement allotropique des grains β -Sn à basse température.

Il est intéressant de noter que plusieurs travaux avaient déjà été menés sur l'utilisation de nouveaux alliages sans plomb avant ces restrictions [14]–[18]. Depuis, plusieurs éléments ont montré des capacités à créer des alliages base Sn à bas point de fusion : Ag, Cu, Bi, Sb, In, Zn, Au et Cd [19]. Les alliages les plus utilisés actuellement sont ceux issus du système ternaire SnAgCu (SAC) qui possèdent un point de fusion proche des alliages PbSn. La formation et la cinétique de croissance des phases intermétalliques Cu_6Sn_5 au cours du refroidissement doit être maîtrisée pour éviter la fragilisation des joints d'assemblage [17]. D'autres problèmes ont été relevés, plus récemment, par M N. Bashir *et al.* [20]. Ils montrent le rôle que joue la microstructure du joint, et plus particulièrement l'orientation des grains β -Sn dans la formation des intermétalliques et dans l'électromigration. L'électromigration et l'interdiffusion des atomes sont responsables d'une perte de longévité et de fiabilité dans les joints brasés, c'est pourquoi il est crucial de maîtriser l'évolution de la microstructure du joint au cours du temps. Une des voies d'amélioration du contrôle de la microstructure repose sur l'ajout de nanoparticules de Cu [21]. Ces travaux ont montré un effet raffinant des nanoparticules de Cu sur les grains de β -Sn et de Cu_6Sn_5 , ce qui a mené à une augmentation de la résistance en cisaillement des joints.

Le brasage a connu une évolution technique et scientifique sans précédent depuis la restriction de l'utilisation du Pb. Cette évolution a permis au brasage de se positionner comme technique de référence pouvant proposer des solutions originales et novatrices pour répondre aux nouveaux enjeux sociétaux et environnementaux.

I.2.2 Assemblage à phase liquide transitoire (TLPB)

L'assemblage avec phase liquide transitoire (TLPB) [22]–[33] fait intervenir, comme son nom l'indique, une phase liquide qui va permettre l'adhésion des surfaces à assembler. Cette première étape s'apparente à un brasage conventionnel et profite du mouillage par la phase liquide pour maximiser l'adhésion. Pendant ce temps, un autre matériau présent à l'état solide, va réagir avec la phase liquide par diffusion liquide-solide afin de former des composés intermétalliques. Ces intermétalliques possèdent un point de fusion plus élevé que celui de la phase liquide, ce qui procure au joint final la stabilité thermique recherchée pour l'électronique de puissance. L'approche la plus fréquente de l'assemblage TLPB se fait avec le système Sn-Cu. Une couche d'étain pur est déposée entre deux substrat de Cu. Un bref passage à 250°C permet la formation par diffusion de deux intermétalliques (Figure I-3(a)) : Cu_3Sn ($T_{\text{fus}} = 640^\circ\text{C}$) sous la forme d'une fine couche à l'interface Cu/Sn et de Cu_6Sn_5 ($T_{\text{fus}} = 415^\circ\text{C}$) plus riche en étain qui croît à l'interface $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Sn}$. Après plusieurs minutes, le joint est majoritairement composé de Cu_6Sn_5 (Figure I-3(b)). Celui-ci est donc capable de tenir à des températures bien plus haute que la température d'assemblage. W.F. Gale *et al.* [22] fournit une explication détaillée quant aux différents mécanismes de base intervenants dans ce procédé.

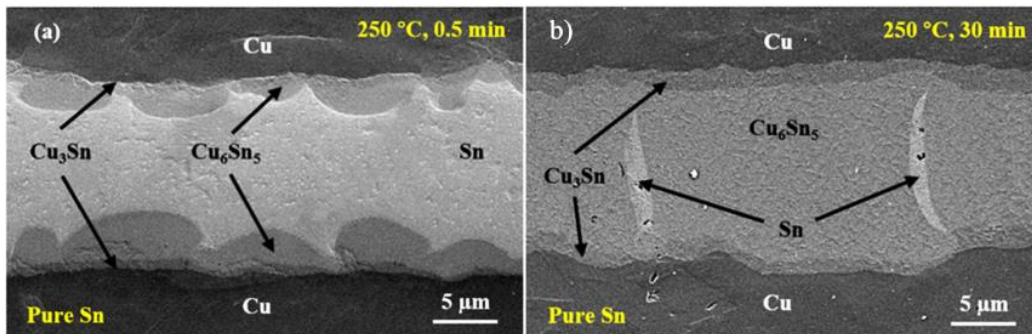


Figure I-3: Observation au microscope optique à balayage (MEB) d'une coupe d'un joint Cu/Sn/Cu réalisé par TLPB après : 30s à 250°C (a) ; 30min à 250°C (b). Repris de [23]

Cette technique permet de repousser les limites du brasage conventionnel. Néanmoins, plusieurs problèmes remettent en cause la fiabilité de cet assemblage. Premièrement, les intermétalliques Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn sont des phases fragiles [24] dont la cinétique de croissance est complexe à analyser [25], [26]. Le comportement fragile n'est pas souhaitable pour une utilisation prolongée avec de nombreux cycles thermiques. Le manque de maîtrise de la croissance de ces intermétalliques peut mener à la formation de porosités [27] ou encore à la présence de Sn résiduel. Plusieurs solutions ont été apportées à ces problèmes. L'une d'entre elles montre une amélioration de la résistance au cisaillement due à la réduction de taille de la microstructure grâce à l'ajout de particules submicroniques d'aluminium [28]. D'autres travaux proposent de compléter le joint avec du Cu, sous forme de poudre [29], [30], ou sous forme de nanofils [23], [31] qui formeront un squelette autour duquel les intermétalliques croîtront. Cette variante est de plus en plus utilisée car elle permet une croissance accélérée des phases intermétalliques mais elle présente des problèmes de porosité plus conséquents.

Aujourd'hui cette technique est utilisée avec d'autres systèmes comme Au-Sn[32] ou Ag-Sn[33] afin de s'adapter aux substrats et aux différents types de métallisations.

1.2.3 Frittage de pâte d'argent

1.2.3.1 Éléments théoriques du frittage

Le frittage est une méthode de consolidation d'une poudre par traitement thermique. La poudre est préalablement mise en forme à température ambiante pour donner une "pièce à vert". Cette pièce est ensuite mise dans un four à une température inférieure à la température de fusion du constituant majoritaire de la poudre. Une pression peut être appliquée afin d'accélérer le processus. On parle alors de frittage sous contrainte ou sous charge. L'approche classique du frittage est basée sur la description, apparue dans les années 50 [34]–[36], de l'évolution locale d'un système de particules sphériques supposées monocristallines en contact au cours du traitement thermique (Figure I-4) :

- À l'état initial les particules de poudres ont des points de contact (Figure I-4(a)) ;
- Des joints de grains se créent au niveau des points de contact qui conduisent à la formation de cous. On peut alors distinguer des surfaces convexes (la surface d'une particule de poudre) et concaves (la surface des cous indiqués par une flèche sur la Figure I-4(b)). Les atomes se trouvant sous une surface convexe vont présenter un potentiel chimique plus élevé que les atomes se trouvant sous une surface concave. C'est cette différence de potentiel qui est à l'origine de la diffusion des atomes d'une surface convexe vers une surface concave ;
- Sur la Figure I-4(c), on distingue les différents chemins qu'empruntent les atomes pour diffuser. Lorsque les atomes diffusent à partir de la surface, les grains vont coalescer sans déplacer leur centre de masse, ces mécanismes sont donc non-densifiant (1, 2 et 3 sur la Figure I-4(c)). Les mécanismes densifiants (4, 5 et 6 sur la Figure I-4(c)) entraînent, quant à eux, le déplacement d'atomes provenant du volume ou des joints de grains vers les pores. Dans ce cas, les centres de masse des particules se rapprochent menant à la densification de la pièce.
- Il est important de noter l'existence du mécanisme visco-plastique de mouvements des dislocations sous l'action des contraintes internes (liées à la courbure). Ceci est souvent négligé dans les approches classiques à 2 particules mais peut avoir un rôle en début de frittage (lorsque la densité de dislocations est élevée et les contraintes internes fortes). Ce mécanisme peut devenir important en présence d'une contrainte externe (frittage sous charge) ;
- En fin de frittage (Figure I-4(d)), la porosité se ferme et on observe une réduction de cette porosité fermée, souvent associée à une croissance des grains.

La pièce finale garde en générale la forme initiale de la pièce à vert avec un retrait isotrope dû à la densification. Le challenge consiste à proposer un modèle physico-chimique capable de prédire le comportement de la poudre lors du frittage en prenant en compte différents mécanismes de transport de matière avec une description géométrique adaptée.

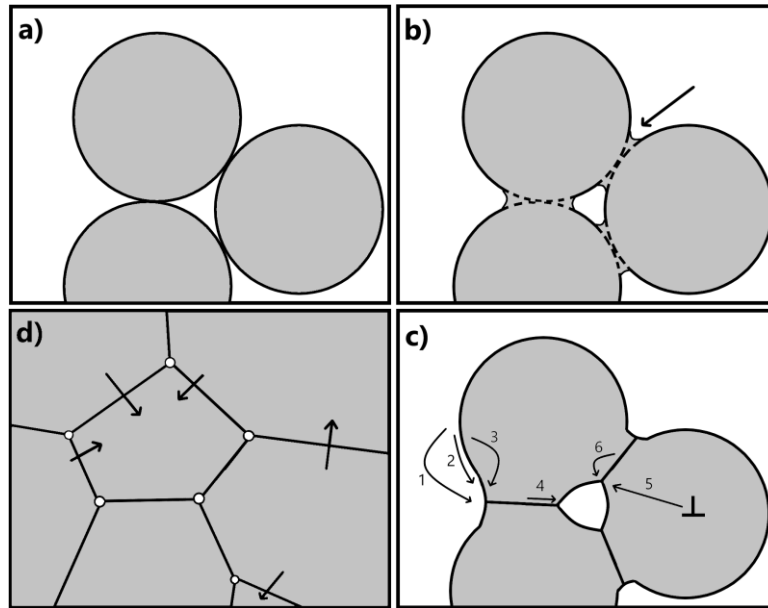


Figure I-4: Représentation des différentes étapes du frittage en phase solide. Description des mécanismes non-densifiants de 1 à 3 : Evaporation-condensation (1) Diffusion en surface (2) Diffusion en volume depuis la surface (3). Description des mécanismes densifiants de 4 à 7 : Diffusion aux joints de grains (4) Mouvement de dislocations (5) Diffusion en volume depuis le joint de grain (6)

D'autres modèles de type mécanique des milieux continus proposent une description phénoménologique du frittage[37]. Pour un matériau dense soumis à une contrainte σ , la vitesse de déformation viscoplastique du matériau $\dot{\epsilon}_{vp}$ est classiquement décrite par la loi de Norton ci-dessous, généralisé par la loi tensorielle d'Odqvist [38] :

$$\dot{\epsilon}_{vp} = \alpha \sigma^n \quad \text{I-1}$$

Ici, α et n sont des constantes dépendant de la température et du matériau et σ la contrainte. Le paramètre n est appelé exposant de fluage et prend des valeurs allant de 1 à 7 [38]. Ces valeurs sont associées au mécanisme principal de déformation. Par exemple l'exposant sera égal à 1 pour de la diffusion, aura une valeur compris entre 2 et 4 pour de la déformation par mouvement de dislocations et sera supérieur à 4 pour une déformation par glissement aux joints de grains. Pour le frittage, il est couramment admis que $n=1$ car la diffusion est le principal mécanisme de déformation. Pour un matériau poreux soumis à une pression p , on cherche à décrire l'évolution de la densité relative ρ en fonction du temps et on peut écrire la vitesse de densification de la même manière avec une loi puissance :

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = f(\rho)p^n \quad \text{I-2}$$

Avec $f(\rho)$ une fonction dépendant de la densité relative qui tend vers 0 lorsque ρ tend vers 1. Dans le cas d'une poudre, lorsque la pression externe p n'est pas trop élevée par rapport aux contraintes internes de frittage, on ajoute un terme de densification de frittage libre, liée aux mécanismes de frittage :

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = f(\rho)p^n + \left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_{\text{frittage libre}} \quad \text{I-3}$$

On peut alors faire apparaître un terme appelé classiquement "contrainte de frittage" p_s en factorisant par $f(\rho)$:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = f(\rho)(p + p_s) \quad \text{I-4}$$

Avec $p_s = \left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_{\text{frittage}} / f(\rho)$

1.2.3.2 Résultats expérimentaux

Historiquement, le frittage était appliqué uniquement aux céramiques et aux métaux réfractaires car c'est dans ce cas la seule méthode permettant de fabriquer ces matériaux à des températures raisonnables. Mais son utilisation s'est étendue à d'autres matériaux métalliques. Par exemple, le frittage permet de réaliser des pièces en acier de formes complexes en grande série, en réduisant les coûts de matière première et d'usinage ainsi que les températures de traitement. En électronique, ce procédé est appliqué pour assembler les composants d'un module avec une pâte contenant une poudre, le plus souvent d'argent, de taille micronique ou nanométrique et un liant, qui doit être éliminé avant le frittage proprement dit.

Les principaux avantages de l'assemblage par frittage de pâtes d'argent résident dans le fait que le joint final sera constitué d'argent pur. Cela lui confèrera d'excellentes propriétés thermiques et électriques et une haute température de travail correspondant à la température de fusion de l'argent, à savoir 960°C. De plus, la faible valeur de module d'Young du joint d'argent pur lui permet d'être fiable face au cyclage thermomécanique. Enfin, la température d'assemblage peut être réduite à 250°C lorsqu'on utilise des nanoparticules d'argent ou lorsqu'on applique une légère charge au cours du frittage, ce qui permet de respecter les températures limites des composants (<300°C). Le frittage de pâte d'argent, et plus particulièrement de nanoparticules d'argent, a montré d'excellents résultats pour des applications à hautes températures que l'on peut retrouver dans l'article de R. Khazaka[39]. On trouve des résistances au cisaillement allant jusqu'à 70 MPa, pour des conditions d'assemblages n'excédant pas 300°C, 15 MPa et 30 min. Ces résultats sont bien au-dessus des valeurs obtenues pour des joints conventionnels qui valent entre 25 et 50 MPa. La fiabilité des assemblages est testée en stockage, en cyclage thermique et électrique (effet d'électromigration). Alors que le stockage à 300°C n'entraîne pas de dégradation particulière, on constate une baisse de la résistance au cisaillement lorsqu'on dépasse les 1000 cycles avec une variation de 200°C. Toutefois, l'électromigration représente la plus grande faiblesse des joints d'argent à cause de la croissance de dendrites d'argent créant des courts-circuits. Il est important de noter qu'un environnement sous air est plus favorable à la densification du joint en argent par rapport à une atmosphère d'azote. Cela rend la technique plus facile à mettre en place dans le milieu industriel.

Pour aller plus loin, C. Chen *et al.* [40] fait le lien entre propriétés mécaniques, forme des particules de poudres et atmosphère. Les plus hautes performances mécaniques sont obtenues lorsque les cous entre les particules sont les plus grands. Il démontre que la présence de particules sous forme de flocons et qu'une atmosphère d'O₂ contribuent grandement à la formation de cous entre les particules (Figure I-5).

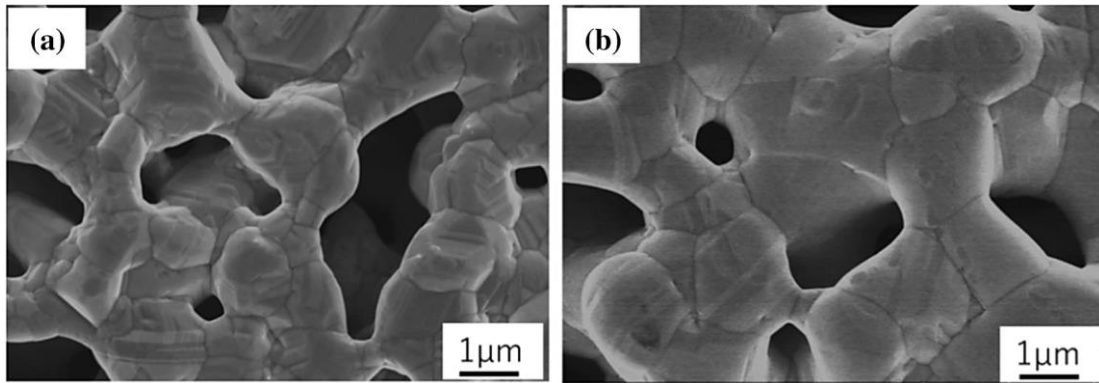


Figure I-5: Observation MEB de la surface d'un joint d'Ag fritté à 250°C sans pression à partir d'une poudre avec des particules sphériques (a) ; avec des particules en forme de flocons (b) [40]

Des études s'intéressent particulièrement à l'utilisation du frittage de pâte de nanoparticules d'Ag pour des modules de puissance à intégrer dans l'aviation. On y retrouve notamment des résultats de vieillissement qui prouvent la fiabilité de cette technologie [1], [41]. Par ailleurs, les sollicitations mécaniques des joints diffèrent en fonction de leur utilisation. Les travaux de G. He *et al.* [42] ont, par exemple, démontré un lien entre la vitesse de chargement et la résistance à la traction. Et ceux de Y. Yao *et al.* [43] s'intéressent à l'influence de la température sur l'évolution des porosités et sur la microstructure du joint en Ag. Dans chaque cas, une baisse des propriétés mécaniques est liée à une augmentation de la fraction volumique de pores.

Il est aussi possible de réaliser le frittage sans pression ce qui réduit les risques d'endommagement des composants [44]. Il a été montré que l'ajout d'ultrasons permet de réaliser un frittage sans pression tout en réduisant les porosités et en relocalisant l'origine de la rupture dans le joint et non plus à l'interface joint/substrat [45].

Une autre solution consiste à améliorer l'efficacité de la poudre à fritter. Pour ce faire S. Hsu [46] propose d'ajouter des composés organiques-métalliques (à l'instar de P. Roumanille [6]) qui permettent de générer une population de fines particules d'Ag lors de l'étape d'élimination du liant, ce qui favorise la croissance des cous. La solution proposée par P. Roumanille [6] repose sur la formation d'un réseau de nanoparticules d'Ag issu de la décomposition du précurseur métal-organique, l'oxalate d'Ag. Bien que la température de fusion de l'argent massif soit de 961°C, les nanoparticules d'argent coalescent et forment un joint dense à moins de 300°C. Même si cette technique rappelle le frittage de nanoparticules d'argent, elle diffère en deux points. Premièrement, l'Ag n'est pas présent sous forme de poudre nanométrique puisqu'il est sous forme d'un composé métal-organique. Dans la perspective d'une potentielle restriction future de l'utilisation de poudres nanométriques par la directive RoHS [4], l'utilisation de cette technique sera très intéressante. D'autre part, le frittage des nanoparticules d'argent est accéléré par une réaction exothermique lors de la décomposition du précurseur. Cela rend la technique plus rapide que le frittage naturel.

I.2.4 Thermocompression de matériaux denses – accroche de wafer ou wafer bonding

La thermocompression constitue une méthode d'assemblage quand elle est réalisée sur un joint placé entre les pièces à assembler (Figure I-6). La thermocompression consiste à appliquer une pression uniaxiale P sur un système à assembler pendant un temps t tout en chauffant à une température T .

Il est intéressant de constater qu'historiquement la thermocompression était utilisée pour de l'assemblage Au-Au [47], [48] ou Au-Al [49] avec des matériaux denses. L'apparition du Cu comme principal élément pour l'assemblage électronique se fait progressivement à partir des années 2000. Le Cu est au départ utilisé sous forme de dépôt mince (< 300 nm) afin d'assembler des wafers pour réaliser un empilement de couches pour les circuits intégrés 3D d'où l'appellation "wafer bonding". On distingue alors deux étapes pour cet assemblage. La première est une thermocompression avec des températures allant jusqu'à 400°C , des pressions assez basses (< 1 MPa) et des durées n'excédant pas 30 min, le tout réalisé sous atmosphère neutre (N_2). Cette première étape est toujours suivie d'un recuit plus long et à la même température. La Figure I-6(a) correspond à la composition couches par couches des wafers à assembler. On remarque notamment la présence d'une fine couche de Ta (50 nm) entre le Si et le Cu qui sert de barrière de diffusion à haute température (jusqu'à 550°C).

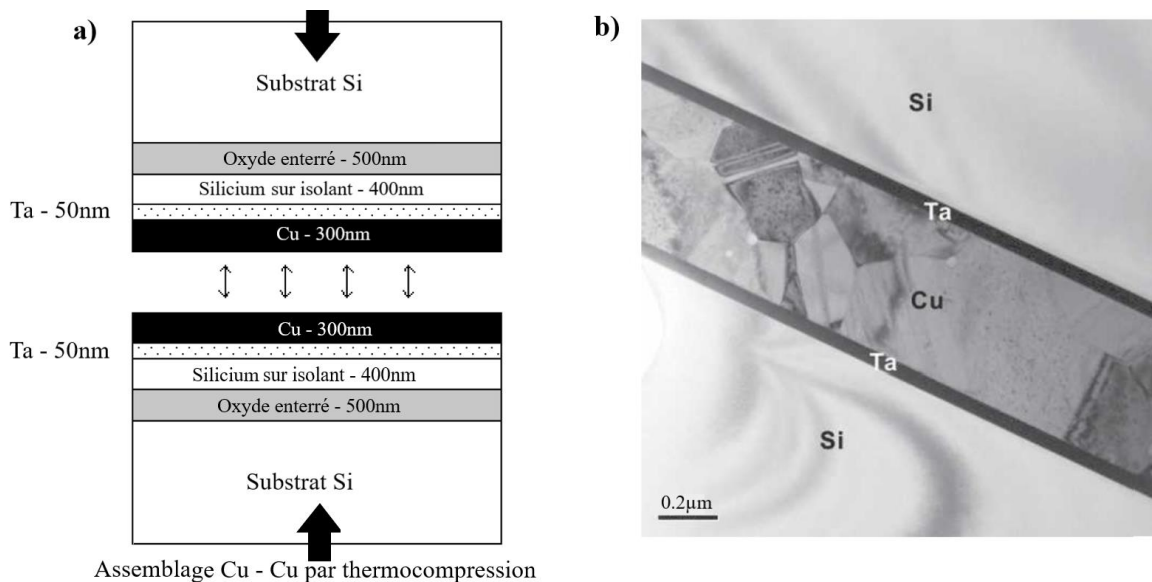
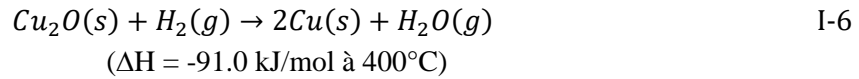
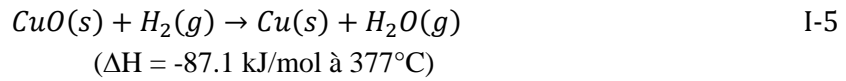


Figure I-6: Schéma des différentes couches déposées sur un wafer de Si avant assemblage par thermocompression [50] (a) ; Observation au Microscope Electronique à Transmission (MET) d'un assemblage de wafers réalisé à 400°C pendant 30 min sous 0,4 MPa, suivi d'un recuit sous N_2 à 400°C pendant 30 min [51] (b)

De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine et ont prouvé l'efficacité et le potentiel de la thermocompression comme méthode d'assemblage [50]–[57]. Les premiers assemblages réalisés par Chen *et al.* [52] ont montré la nécessité d'ajouter une étape de recuit après l'étape d'accroche. L'adhésion des wafers assemblés à 400°C sous 0,4 MPa pendant 30 minutes a été confirmée. Toutefois, l'interface Cu-Cu est encore visible, ce qui signifie qu'elle présente encore une zone privilégiée d'initiation de rupture. Un recuit sans pression mais avec les mêmes valeurs de température et de temps a permis d'éliminer cette interface comme on peut le voir sur la Figure I-6(b) qui est issue d'une autre étude reprenant les mêmes paramètres [51]. Sur cette même figure, on distingue une microstructure homogène avec des grains traversant l'épaisseur. Cela implique que le joint possède les propriétés du Cu pur dense. Dans ces deux études, on note tout de même la présence d'oxydes répartis uniformément dans le joint. Les travaux de Tan *et al.* [50] ont démontré l'efficacité de mélange hydrogène-azote en tant que gaz réducteur, permettant de réduire les quantités d'oxydes. Le Cu est un

matériau qui s'oxyde rapidement dans l'atmosphère en formant du Cu_2O (oxyde cuivreux aussi connu sous le nom d'oxyde rouge) et du CuO (oxyde cuivrique aussi connu sous le nom d'oxyde noir). La réduction de ces oxydes peut être décrite par les équations suivantes :



Par la suite, plusieurs travaux [53]–[57] ont révélé l'importance de minimiser la rugosité de surface afin d'optimiser l'accroche des composants. Des rugosités inférieures à 1 nm permettent un contact intime entre atomes. Ces valeurs de rugosités sont obtenues après plusieurs étapes de polissage mécano-chimique. Gueguen *et al.* [53] sont parvenus à réaliser un assemblage à température ambiante, sans pression et sous air grâce à une rugosité de surface de 0,4 nm. Cet état est difficile à maintenir sous air en raison de la formation rapide d'oxydes en surface. Cependant, un recuit à 400°C pendant 30 minutes reste nécessaire pour faire disparaître l'interface. La qualité de la liaison augmente en réalisant une thermocompression à 150°C pendant 1 h sous 1 MPa suivi d'un recuit de 4 h à la même température [57]. D'autres travaux ont démontré la possibilité de réaliser des assemblages sans pression [55]. Cependant, des simulations éléments finis suggèrent l'application d'une pression jusqu'à la fin du procédé afin d'éliminer le risque de fissuration lors du refroidissement [55]. D'excellents résultats de résistance au cisaillement allant jusqu'à 60 MPa ont été obtenus pour des assemblages réalisés à 350°C pendant 1 h sous 0,3 MPa avec un recuit de même durée et même température [54].

On constate donc que le Cu sous forme dense permet l'assemblage de composants électroniques par thermocompression. Néanmoins, plusieurs conditions sont requises pour permettre l'utilisation de Cu dense. Il semble impératif de travailler avec des surfaces possédant une rugosité très faible (<1nm) ce qui requiert des efforts de préparation (polissage mécano-chimique) et de stockage. La présence d'oxyde nuit fortement à l'accroche des wafers et semble être difficile à limiter même sous atmosphère réductrice. Ces conditions sont difficiles à respecter dans le milieu industriel car trop coûteuses en temps et en ressources. En effet, la technique doit pouvoir s'adapter aux différents composants, dont la surface présente généralement une rugosité de quelques micromètres et si possible se faire sous air. L'utilisation de Cu nanoporeux en tant que joint d'assemblage permet de répondre à ce besoin.

1.2.5 Thermocompression de matériaux poreux, notamment de films nanoporeux

Tout d'abord, il est nécessaire de définir ce qu'est un film poreux. Les détails concernant l'élaboration et les caractéristiques de ces films seront présentés dans la partie I.3. Premièrement, le terme film renvoie à l'ensemble des géométries dont l'une des dimensions est très petite devant les deux autres. Dans ce manuscrit les films auront des épaisseurs allant de 10 μm à plusieurs centaines de micromètre. Ensuite, un matériau nanoporeux peut être décrit comme une structure 3D composée d'un réseau interconnecté de ligaments et de pores. Il est principalement caractérisé par la taille moyenne des ligaments et des pores et sa densité relative **D**.

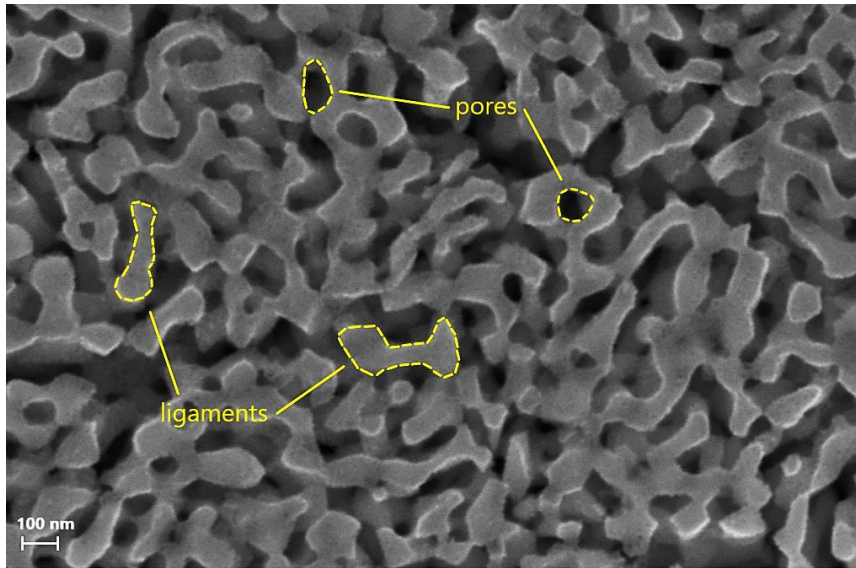


Figure I-7: Observation MEB en vue de dessus de la surface d'un film nanoporeux réalisé par dissolution sélective d'un alliage $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ abordé dans la partie III.1.1

La Figure I-7 montre la surface d'un film nanoporeux réalisé par dissolution sélective d'un alliage $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ (méthode présentée partie I.3.3) en mettant en évidence les ligaments et les pores. Les films sont considérés comme "nano" poreux dans la littérature à partir du moment où au moins une des dimensions caractéristiques des ligaments et des pores est inférieure à quelques centaines de nanomètres.

La thermocompression de films nanoporeux est une technique novatrice très prometteuse car elle associe une méthode qui a déjà fait ses preuves (Thermocompression de matériaux denses I.2.4) avec les films nanoporeux ce qui facilite la déformation. Contrairement à l'accroche de wafer, qui nécessite une grande précision dans la préparation des surfaces, l'utilisation de structures poreuses permet de s'adapter à une grande variété de surface et rend cette technique très polyvalente. De plus, la réduction d'échelle induit des propriétés microstructurales uniques. Ces films nanoporeux ont des applications dans de nombreux domaines [58] et plus particulièrement en thermocompression [8] grâce à leur forte déformabilité et leur grande surface spécifique.

La Figure I-8 représente le principe de la thermocompression de films nanoporeux. L'apport de chaleur se fait généralement localement grâce à des mors chauffant ou grâce à un laser [59]. Cette méthode d'assemblage permet de répondre à plusieurs objectifs évoqués dans la partie I.1. Premièrement, l'utilisation du Cu comme métal conducteur permet d'octroyer de bonnes propriétés électriques et thermiques tout en satisfaisant les objectifs économiques. Ensuite, la réduction d'échelle, qui sera présentée partie I.3.3.1, permet l'adhésion des surfaces par des mécanismes de diffusion à l'instar du frittage. Enfin, l'aspect poreux du joint avant assemblage (aussi présenté partie I.3.3.1) est nécessaire pour permettre une grande déformabilité afin de maximiser les surfaces de contact.

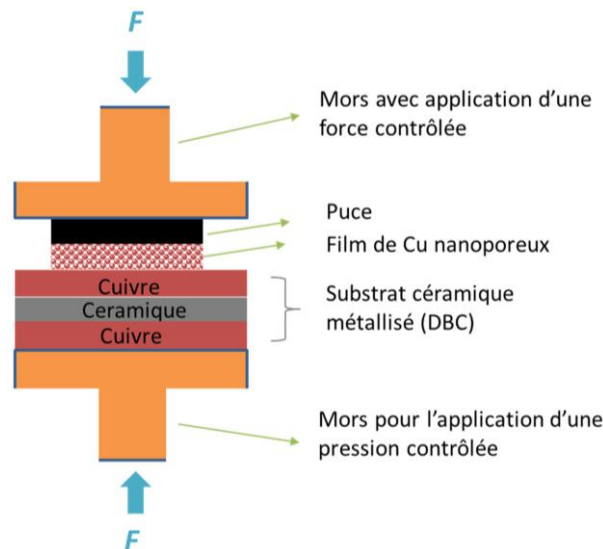


Figure I-8: Schéma d'une accroche de puce sur un substrat DBC par thermocompression en utilisant un film de Cu nanoporeux comme couche d'adhésion

Une forte déformabilité en thermocompression signifie que le matériau est capable de se déformer en compression sans atteindre la rupture et pour un minimum d'énergie apportée. En effet, le film nanoporeux doit épouser la rugosité des surfaces avec lesquelles il est en contact. La Figure I-9 nous montre les courbes contrainte/déformation pour deux types de matériaux. En rouge, un matériau rigide est caractérisé par une grande valeur de module d'Young E_1 et en bleu, un matériau moins rigide en raison d'un module d'Young E_2 plus faible. L'aire A sous la courbe représente l'énergie associée à la déformation et est calculée de la manière suivante :

$$A = w = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon \quad \text{I-7}$$

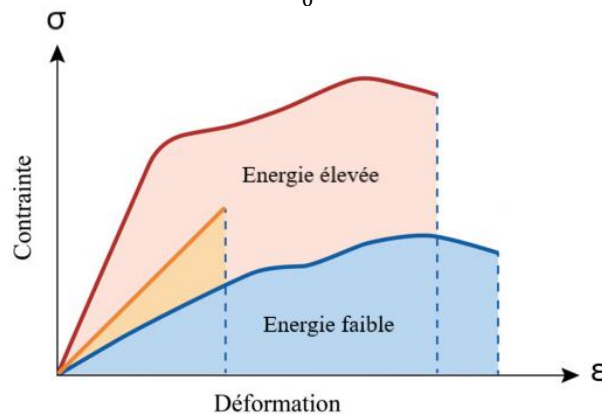


Figure I-9: Graphique représentant les courbes contrainte/déformation typiques pour un matériau dur (rouge) et mou (bleu)

Afin de réduire l'énergie requise pour une même déformation, un film nanoporeux doit posséder un module d'Young plus faible, il sera moins rigide. Les travaux de Yang *et al.* [60] reportent une valeur de 8 ± 1 GPa pour le module d'Young d'une mousse nanoporeuse à 32% de densité relative ce qui correspond à une réduction d'un facteur 10 par rapport au Cu dense. D'autres études confirment l'abaissement des propriétés mécaniques brutes des films de Cu nanoporeux par rapport au Cu dense via des mesures de dureté. Une valeur moyenne de dureté de 300 MPa a été obtenue par [60]–[62] tandis que le Cu massif possède plutôt une dureté aux alentours de 1000 MPa [62]. L'ensemble des films nanoporeux tendent à respecter ces aspects afin de faciliter la thermocompression.

Le procédé de thermocompression fait intervenir plusieurs paramètres qui vont influencer la qualité de l'accroche. Les principaux paramètres sont la température, la pression et le temps de maintien, tandis que d'autres paramètres comme l'atmosphère ou l'épaisseur du film jouent un rôle plus secondaire. Song *et al.* [63] montrent à l'aide de simulations de dynamique moléculaire que la pression et la température interviennent à des moments différents au cours de la thermocompression. Ainsi, la pression est le facteur prédominant au début de la thermocompression. En effet, c'est à ce stade que le joint doit créer le plus grand nombre de liaisons avec les surfaces des composants. L'augmentation de la pression permet de créer un contact plus intime entre les surfaces afin de faciliter la création de liaison chimique. Après cette étape, c'est la température qui participe essentiellement à la création de liaison et à la consolidation de l'accroche grâce à la croissance de grains ou à l'interdiffusion. Un recuit reste néanmoins toujours une étape bénéfique à la qualité de l'accroche [61], [64], [65]. Toutefois, Ang *et al.* [66] révèlent une baisse de la qualité de l'accroche pour un recuit sous air dans une gamme de température comprise entre 60°C et 140°C. Ces travaux mettent en lumière une compétition entre les phénomènes de création d'oxydes à l'interface qui abaisse la qualité de l'adhésion et d'interdiffusion des atomes qui élimine l'interface afin de renforcer l'accroche. En dessous de 60°C l'oxydation reste très peu présente, les atomes peuvent donc diffuser sans trop de contrainte afin de former des liaisons. Par contre, au-delà de cette température la formation d'oxyde vient perturber l'interdiffusion des atomes ce qui a pour conséquence d'affaiblir l'accroche. Au-delà de 140°C, la cinétique d'interdiffusion deviendrait prépondérante devant la cinétique d'oxydation et celle-ci ne poserait plus un problème. Les études présentées dans la suite sont réalisées sous gaz neutre ou réducteur, ce qui permet de s'affranchir de ces problèmes d'oxydation.

De manière générale, plus la température est élevée meilleure est la qualité de l'accroche [66]–[68]. Park *et al.* [68] développent particulièrement cet aspect dans leurs travaux. Le taux de porosité diminue avec l'augmentation de la température grâce à la diffusion du cuivre. Cette diminution de porosité a pour conséquence l'augmentation de la résistance au cisaillement avec des valeurs allant jusqu'à 45 MPa. Dans leurs travaux ils réalisent un assemblage Au/Cu/Au et suivent l'évolution de la couche de diffusion en fonction de la température de thermocompression. On peut voir sur la Figure I-10(a) que l'épaisseur de la couche de diffusion augmente avec la température de thermocompression. La courbe en pointillé indique la part du chemin de fracture se produisant à l'interface ou dans la couche de Cu nanoporeux. On remarque que plus la température de thermocompression est élevée, plus la rupture a tendance à se faire dans la couche de Cu nanoporeux. Cela s'explique par la disparition de l'interface au profit de la couche de diffusion. Ainsi, l'élévation de la température de thermocompression permet de localiser la rupture dans une zone où elle nécessitera une énergie plus importante. Après une thermocompression à 250°C, l'interface, encore présente, constitue une zone privilégiée pour la rupture. L'absence de comportement ductile sur le faciès de rupture Figure I-10(b) témoigne d'une faible adhésion avec une résistance au cisaillement de 15 MPa. Lorsque la thermocompression est réalisée à 400°C, les ruptures sont ductiles comme en témoigne la Figure I-10(c) avec la présence de cupules au niveau du faciès rupture. L'adhésion est bien meilleure avec une résistance au cisaillement de 45 MPa ce qui est préférable pour un assemblage.

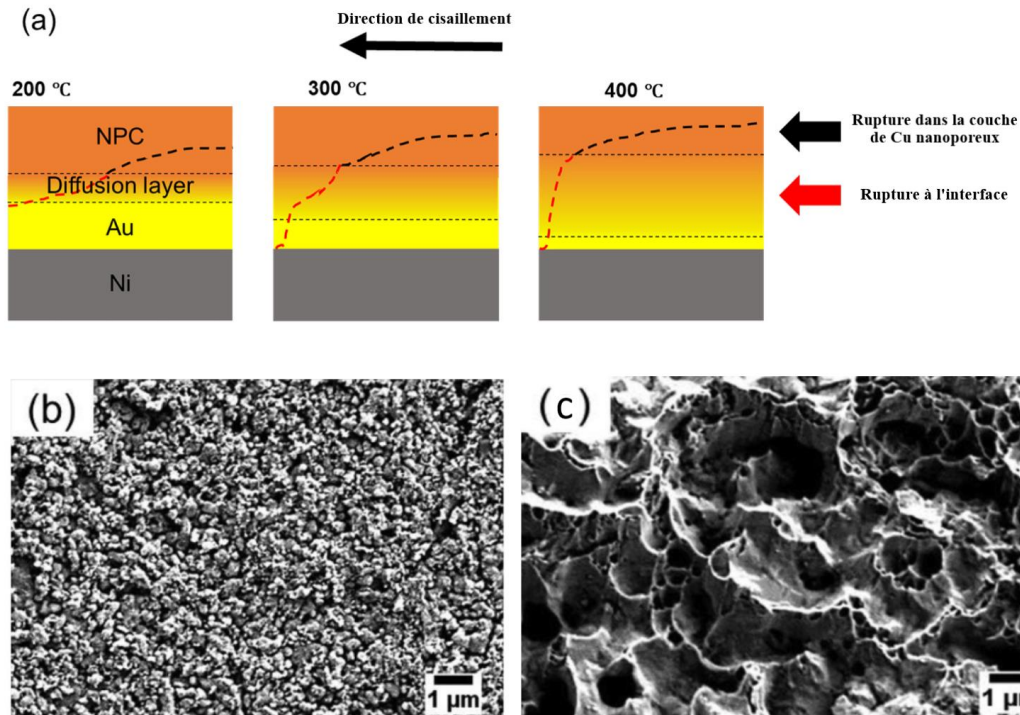


Figure I-10: Schéma représentant l'évolution de la couche de diffusion en fonction de la température de thermocompression avec l'évolution de la limite entre les zones correspondant à une rupture à l'interface et une rupture dans la couche de Cu nanoporeux (a) ; Vue d'une surface de rupture pour un assemblage réalisé à 250°C (b) ; et 400°C (c) [68]

Un autre paramètre qui semble encore peu étudié est l'épaisseur de la couche d'adhésion. S'il ne fait pas de doute que des couches de 100 µm de Cu nanoporeux ont permis de réaliser un assemblage satisfaisant, la question de l'optimisation de l'épaisseur reste peu explorée. Afin de respecter les enjeux économiques et écologiques, il est intéressant de réduire la quantité de matière utilisée pour le joint. Li *et al.* [69] cherchent à établir une limite basse en proposant des couches de 100 nm, 500 nm et 1 µm. La couche de 100 nm a conduit à une très faible accroche ce qui est certainement dû à l'incapacité de la couche à s'adapter à la rugosité de surface des composants car cette dernière est plus grande que 100 nm. La couche de 500 nm permet de réaliser une accroche satisfaisante. La couche de 1 µm, a quant à elle, mené à une rupture soudaine de l'accroche ce qui peut s'expliquer par un défaut d'homogénéisation lors de l'élaboration.

Enfin, il est intéressant de noter que la thermocompression doit relever de nouveaux défis comme par exemple la réalisation d'assemblages flexibles [70]. Cette nouvelle sollicitation (flexion) impliquera une optimisation du procédé de thermocompression mais aussi des films de Cu nanoporeux.

Le Tableau I-2 regroupe l'ensemble des résultats des tests caractérisant l'accroche des assemblages utilisant des films de Cu nanoporeux en tant que couche d'adhésion.

Référence	Caractéristique du film nanoporeux	Pression (MPa)	Temps (min)	Température (°C)	Résistance au cisaillement (MPa)	Résistance à la traction (MPa)
[68]	Feuille de 120 µm avec des ligaments de 130 nm et une porosité calculée de 61%	10	10	200	14,6	
				250	17,5	
				300	28	
				350	37	
				400	45	
[61]	Feuille de 700 µm avec des ligaments de 380 nm et une porosité calculée de 68%	10	5	260	22	
[71]	Pulvérisation cathodique de Cu ₃₀ Zn ₇₀ puis dissolution sélective. Porosité bimodale de 400 nm et 30 nm	9	15	200	6	
[72]	Pulvérisation cathodique de Cu ₃₀ Zn ₇₀ puis dissolution sélective. Ligaments de 20 nm	20	50	350		9,2
[69]	Pulvérisation cathodique d'un alliage Cu-Zn de 500 nm puis dissolution sélective. Ligaments de 80 nm	40	60	250		5
[73]	Pulvérisation cathodique de Cu-Zn de 4 µm puis dissolution sélective. Ligaments de 100 nm	12	240	280		8
[65]	Feuille de 100µm avec des ligaments de 380 nm et une porosité calculée de 80%	20	10	350	40	
[62]	Pulvérisation cathodique de Cu-Zn de 4 µm puis dissolution sélective. Ligaments de 30 nm	20	240	250		5

Tableau I-2: Propriétés mécaniques des assemblages par thermocompression de films de Cu nanoporeux avec les caractéristiques des films et les conditions expérimentales

I.3 Elaboration de films nanoporeux

L'une des premières motivations qui a mené à l'élaboration de films de métaux nanoporeux fut la nécessité de maximiser les échanges chimiques en solution. En effet, les structures métalliques poreuses sont intéressantes car elles offrent :

- Une surface spécifique élevée permettant d'avoir accès à une grande surface active pour la catalyse ;
- Un grand volume de pores permettant le stockage ou le transport de matière ou d'énergie ;
- Des géométries permettant la fonctionnalisation de surface dans le domaine de l'optique ou pour créer des surfaces hydrophobes par exemple.

Dans le domaine de la chimie, les films nanoporeux sont utilisés pour la spectroscopie Raman, pour la fabrication d'électrodes, de filtres, des capteurs et de catalyseurs [74]–[78]. Les films nanoporeux ont très vite montré un intérêt dans le domaine de l'optique [79], ainsi qu'en thermique et en mécanique. Les paramètres clés d'un film nanoporeux sont les dimensions de la structure solide (ligaments) et des pores ainsi que la répartition de ces derniers dans la matrice. Il existe plusieurs techniques pour élaborer des films nanoporeux qui représentent chacune un défi technique.

I.3.1 Matrice sacrificielle

La méthode d'élaboration de métaux nanoporeux par matrice sacrificielle est la méthode la plus communément utilisée. Les premiers travaux concernant cette technique remontent aux années 90 [80], [81]. Elle peut se décomposer en 3 ou 4 étapes représentées sur la Figure I-11 :

- Formation de la matrice sacrificielle. C'est elle qui va donner sa forme et ses dimensions à la structure nanoporeuse finale ;
- Dépôt électrochimique du métal (réduit le nombre d'étapes à 3) ou du précurseur sur la matrice en remplissant ou non les pores ;
- Réduction des précurseurs pour obtenir le métal souhaité (non-représentée) ;
- Elimination de la matrice sacrificielle physiquement, par évaporation, ou chimiquement par dissolution afin qu'il ne reste plus que la structure nanoporeuse.

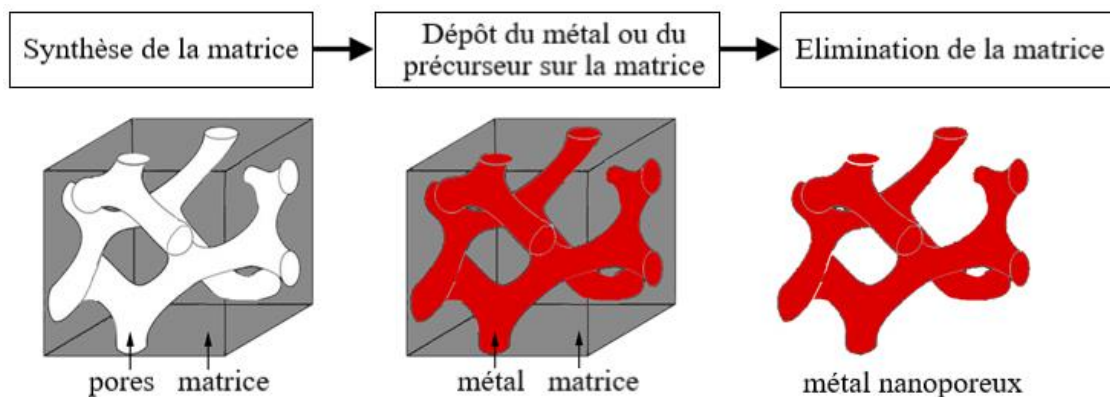


Figure I-11: Schéma des différentes étapes de la formation de métal nanoporeux à partir d'une matrice sacrificielle adaptée à partir de [82]

On distingue deux types de matrice sacrificielle : les matrices dites "dures" (vient de "hard-template method" en anglais) qui sont sous forme solide et dotées d'une morphologie et d'une structure particulière et les matrices dites "souples" (vient de soft-template method en anglais) qui se présentent sous forme fluide et qui sont souvent des macromolécules ou des tensioactifs.

Li *et al.* [83] ont répertorié les différentes méthodes d'élaboration de films nanoporeux existantes et les mécanismes qui y sont associés. Les méthodes utilisant les matrices dures présentent davantage de polyvalences en termes de morphologie de porosité. Ces matrices permettent d'atteindre des profondeurs de porosité dépassant l'échelle du micromètre comme pour les nanotubes dont la matrice en alumine est montrée Figure I-12(a). Les matrices douces octroient, quant à elles, une grande précision dans le contrôle des dimensions de la nanostructure, jusqu'à 10 nm de résolution. Elles présentent une excellente capacité à produire des réseaux bicontinu pore-ligament (Figure I-12(b)). Les matrices douces sont souvent plus faciles à éliminer ce qui rend cette méthode intéressante dans le milieu industriel.

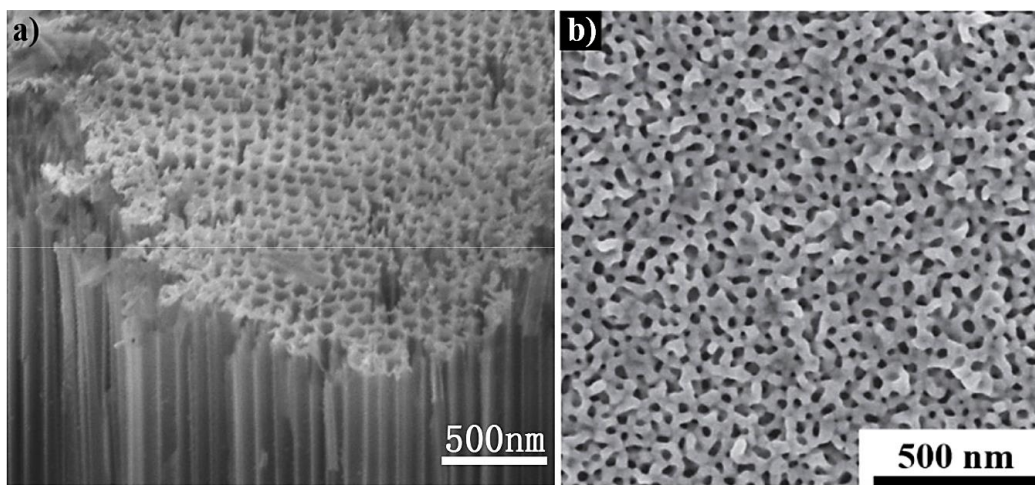


Figure I-12: Vue oblique au MEB d'une matrice en alumine, adaptée de [84] (a); Vue au MEB de la surface d'un film d'Alu nanoporeux, adaptée de [83] (b)

1.3.2 Dépôt électrochimique sous flux dynamique d'hydrogène

Récemment, une méthode d'électrodéposition de film nanoporeux à matrice souple a attiré l'attention grâce à son potentiel de facilité de mise en œuvre. Cette méthode est le dépôt électrochimique sous flux dynamique d'hydrogène (DHBT, Dynamic Hydrogen Bubble Template) qui utilise des bulles d'hydrogène comme matrice souple autour de laquelle va croître le métal.

La méthode DHBT consiste à venir déposer un métal tout en générant des bulles d'hydrogène à la surface de la cathode. Lors d'un dépôt ces bulles d'hydrogène vont venir perturber la croissance du métal sur le substrat c'est pourquoi on cherche habituellement à les éviter. Toutefois, cette méthode sait en tirer parti car elle utilise ces bulles d'hydrogène comme matrice souple pour construire une structure métallique 3D tout autour. La génération des bulles à partir du substrat peut être décrite de la manière suivante [85] :



En parallèle, le métal est déposé à grande vitesse à partir du sel de ce même métal en solution. Pour le Cu on travaille généralement avec le sel $CuSO_4$. Cette réaction est décrite comme suit :



Les bulles vont coalescer et leur taille va augmenter à mesure qu'on s'éloigne du substrat comme montré Figure I-13(a). Plowman et al [85] reporte une augmentation d'un facteur 3 entre la taille des pores dans la partie basse et la partie haute du film. Cette particularité va donner une structure à hiérarchie de porosité au film de métal nanoporeux qui présente un intérêt pour le transport des espèces notamment dans les électrodes [86]. Certains travaux s'orientent sur le contrôle de la taille de ces bulles qui dépend du temps de dépôt, du courant, de la source des ions H^+ et de leur concentration, de la nature du substrat et du métal à déposer et des additifs en solution [87], [88]. Il faut toutefois noter que les films obtenus ne sont pas "nanoporeux" mais présentent une distribution de taille des pores de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres.

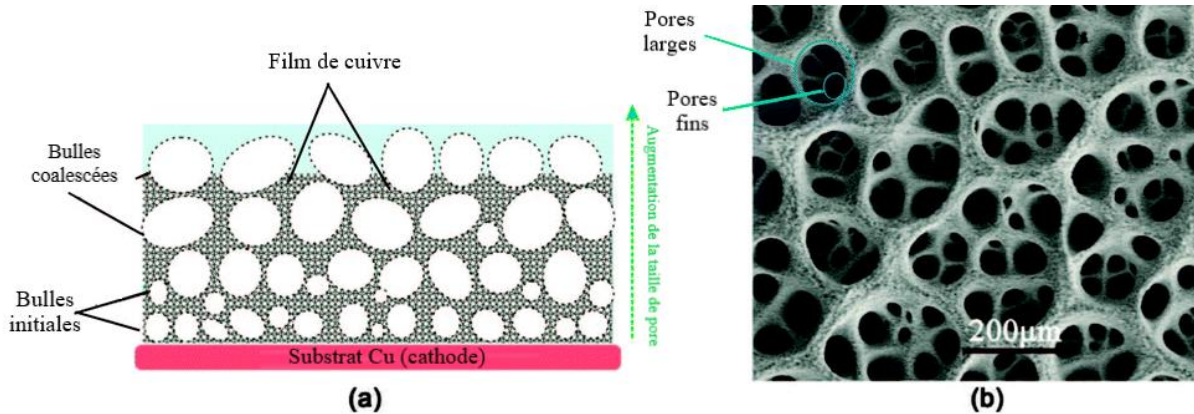


Figure I-13: Schéma de fonctionnement d'un dépôt DHBT avec une description de l'évolution de la taille des bulles d'hydrogène (a) ; Image en vue du dessus, réalisée au MEB, d'une surface de film de Cu produit par DHBT montrant des pores larges proches de la surface et des pores plus fins proche du substrat (b)

D'autres travaux se concentrent sur la morphologie des ligaments métalliques [85], [89]. Vesztergom *et al.* [90] reporte une équation I-10 permettant de décrire la taille maximale d des bulles d'hydrogène en fonction de la densité de courant J :

$$d = d_0(1 + aJ)^b \quad \text{I-10}$$

Le paramètre d_0 correspond à la taille maximale des bulles sans courant et celle-ci dépend de g l'accélération gravitationnelle, de θ l'angle de contact entre la bulle et l'électrode, ρ la densité de la solution et γ la tension interfaciale gaz/liquide :

$$d_0 = 1,2\theta \sqrt{\frac{\gamma}{g\rho}} \quad \text{I-11}$$

Cela démontre que le contrôle de la taille des bulles et donc de la morphologie finale du film poreux est assez complexe car il fait intervenir de nombreux paramètres. L'ajout de sulfate d'ammonium permet de lisser les parois des ligaments grâce à la présence de bâtonnets nanométriques remplaçant les dendrites habituelles [85]. Un courant pulsé permet d'alterner entre oxydation et réduction ce qui peut mener à la création d'une porosité bimodale de façon à exacerber la surface spécifique [89]. Cela présente un fort intérêt pour des applications catalytiques mais cela rend aussi cette structure plus attractive pour la thermocompression grâce à la réduction d'échelle qui favorisera les réactions de diffusion. Finalement, Das *et al.* [91] fournissent un excellent travail de revue qui recense les principaux paramètres influençant la formation des bulles et la croissance du Cu.

Le DHBT a suscité un récent intérêt pour sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre malgré les nombreuses études requises pour comprendre la multitude de facteurs intervenant lors du processus.

C'est aussi l'occasion de se diriger vers une chimie plus verte car elle ne nécessite pas d'autre composé organique et inorganique en tant que matrice.

Il est important de noter que cette technique n'est que très peu utilisée à des fins d'assemblage par thermocompression. Bien que les films poreux soient très prometteurs pour l'assemblage, des efforts restent à fournir afin d'étendre le domaine d'application de cette technique au domaine de la thermocompression.

1.3.3 Dissolution sélective

1.3.3.1 Approche théorique

La dissolution sélective est une méthode qui consiste à retirer par voie chimique les espèces les moins nobles d'un alliage constitué d'un ou plusieurs éléments nobles et moins nobles [92]. On va qualifier de "noble" un élément métallique M dont le potentiel redox $E^0(M^{n+}/M)$ est supérieur à celui du couple (H^+/H_2) à 0 V) et inversement pour les éléments "moins nobles". Il est important de noter que la plupart des réactions sont réalisées sous air ce qui implique la présence du couple O_2/H_2O dans le solvant dont le potentiel redox est de 1,23 V. Avec ce couple en jeu, les atomes nobles ayant un potentiel redox inférieur à 1,23 V sont susceptibles de se dissoudre également. Plus précisément, dans un milieu acide (ou alcalin) de concentration C, l'oxydation de l'élément moins noble par le couple (H^+/H_2) se déroule en parallèle de la réduction des ions H^+ , respectivement selon les deux demis réactions suivantes :



L'équation d'oxydo-réduction globale est donnée par :



La Figure I-14 illustre le principe de la dissolution sélective pour un alliage binaire. Dans cette représentation, les atomes les moins nobles passent en solution. Ensuite, les atomes plus nobles, qui sont restés seuls en surface (adatomes), vont chercher à se réorganiser afin de diminuer l'énergie de surface. Lorsque l'ensemble des atomes moins nobles a été dissout, les atomes plus nobles forment une structure poreuse tridimensionnelle. Cette structure se distingue par la taille moyenne des pores d_p et la taille moyenne des ligaments d_l qui la compose. Une des conditions requises afin de garantir une dissolution complète sur l'entièreté de l'épaisseur est d'exposer constamment l'élément moins noble à la surface. On peut donc définir une composition critique au-delà de laquelle les atomes moins nobles ne percolent pas, c'est ce qu'on appelle le seuil de percolation [93]. En revanche, cette définition est insuffisante puisqu'en pratique les chemins de percolation doivent être larges de plusieurs atomes afin que le solvant puisse y progresser. On peut prendre pour exemple le système Au-Ag pour lequel le seuil de percolation correspond à une composition $Au_{80}Ag_{20}$ alors qu'en réalité la dissolution n'est possible qu'au-delà d'une composition $Au_{40}Ag_{60}$ plus riche en Ag [93]. Cette composition critique est appelée limite de séparation[94] et représente une notion importante dans cette thèse.

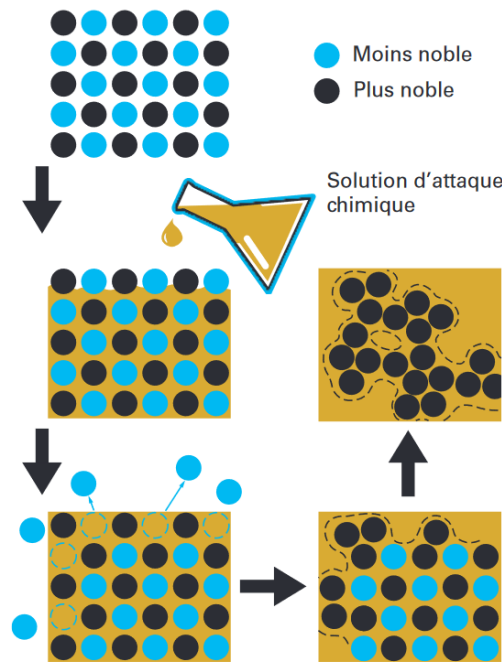


Figure I-14: Illustration du principe de dissolution sélective. Reproduit à partir de la thèse « Conception Métallurgique de Nouvelles Structures Nanoporeuses » de D. Barsuk [95]

Un des modèles les plus utilisés pour décrire le processus de dissolution sélective est celui de J. Erlebacher *et al.* [92] développé en 2001. À cette époque, J. Erlebacher s'appuie sur les travaux de A.J. Forty [96] pour proposer une description atomistique continue de la formation des ligaments et des pores à partir de l'interface métal/solvant. Les adatoms à l'interface vont se déplacer, par diffusion surfacique, jusqu'à se rencontrer et former des îlots riches en atomes nobles. La vitesse de formation des îlots de cette manière dépend directement du coefficient de diffusion surfacique D_s des adatoms dans le solvant donné. Par ailleurs, plus le coefficient de diffusion est élevé, plus la distance sur laquelle un adatome peut diffuser est grande et plus la taille des ligaments est grande. Des travaux ont permis d'identifier la dépendance de ce coefficient avec plusieurs paramètres comme la température du bain T_{bain} [97] et la nature des espèces en solution [98], [99]. Une expression de l'évolution de la taille des pores d en fonction du temps de dissolution t est donnée par X. Zhang [100], dans laquelle intervient d_0 la taille initiale des pores, γ l'énergie de surface, a le paramètre de maille et k_B la constante de Boltzmann :

$$d(t) = \left(\frac{d_0^4 + 32\gamma a^4 D_s t}{K_B T} \right)^{1/4} \quad \text{I-15}$$

Il faut noter que cette approche simple de la dissolution sélective suppose que le métal nanoporeux a la même structure cristalline que l'alliage précurseur. Dans le cas contraire, une étape de recristallisation est nécessaire pour former la structure finale nanoporeuse et de nouveaux grains sont alors créés. Lorsque la structure cristalline du métal nanoporeux est la même que celle de l'alliage précurseur, celle-ci peut être conservée mais la microstructure et la texture issue de la dissolution sélective peuvent être liées à celles de l'alliage précurseur, comme nous le verrons plus loin ([101]).

Une autre approche consiste à considérer la dissolution sélective comme une séparation de phase à l'interface solide/liquide qui peut être associée à une décomposition spinodale et est donc contrôlé par la thermodynamique. La décomposition spinodale peut être décrite par la loi de diffusion de type Cahn-Hilliard [92]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = v_n C_0 - v_n \Gamma C - \nabla J_s \quad \text{I-16}$$

Celle-ci décrit la séparation d'un mélange de deux éléments en deux domaines riches en chacun des composants afin de minimiser l'énergie libre totale du système F . L'énergie libre totale est composée de l'énergie libre chimique, l'énergie d'interface et l'énergie élastique [101][102]. Or lors d'une dissolution il est raisonnable de considérer l'énergie élastique comme nulle puisque la partie solide, à savoir le Cu pur, n'est pas sollicitée. On retrouve alors, dans cette équation, l'évolution de la concentration C en fonction du temps qui dépend de C_0 la concentration du métal noble, de Γ la courbure locale, de v_n la composante normale de la vitesse de déplacement de l'interface et de J_s le flux d'adatoms qui diffusent. Dans le cas de la dissolution sélective l'une des phases est le métal noble et l'autre est le solvant. Les domaines sont séparés par une longueur caractéristique l_c qu'on retrouve aussi sous l'appellation de "longueur d'onde" dans la littérature [102] :

$$l_c = \sqrt{\frac{-8\pi^2 k}{\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}}} \quad \text{I-17}$$

Avec k un coefficient d'énergie qui dépend du gradient de composition du matériau. Plusieurs solutions aux équations de Cahn-Hilliard et Allen-Cahn ont été simulées numériquement ces dernières années [103], [104]. Par ailleurs, D.J. Seol [104] propose une simulation numérique représentant l'évolution de la répartition des phases pour un alliage binaire en fonction du temps (Figure I-15). Cependant, pour retrouver une structure nanoporeuse il faut remplacer l'une des deux phases par le solvant liquide. Cette accommodation est encore complexe à mettre en œuvre et les travaux qui s'en rapprochent le plus sont ceux de J. Erlebacher [92] cités précédemment. Il reste toutefois plusieurs critères à prendre en compte dans la modélisation comme la microstructure et la répartition des phases.

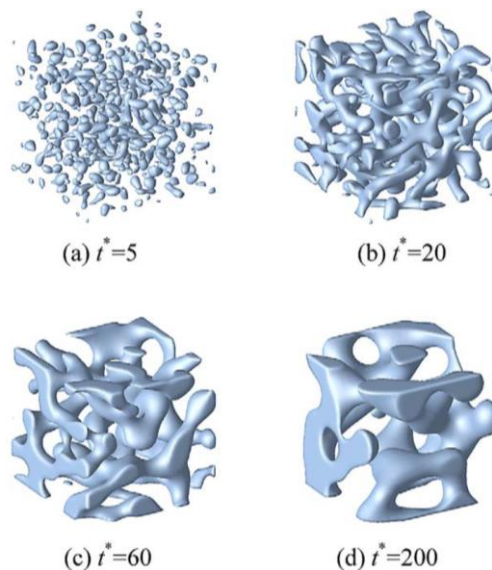


Figure I-15: Evolution temporelle de la séparation des phases pendant une décomposition spinodale dans un alliage binaire, repris de [104]

Indépendamment des conditions expérimentales, la cinétique de la dissolution est d'autant plus rapide que la différence de potentiel E^0 entre l'élément noble et moins noble est élevée [97], [105], c'est ce qui constitue la force motrice de la dissolution. Par ailleurs, lorsque le système est composé de plusieurs éléments moins nobles on observe une segmentation de la dissolution. Cette segmentation de la dissolution mène à l'obtention d'une porosité multimodale. On peut alors distinguer deux cas de figure :

- L'alliage est composé de plusieurs éléments moins nobles présents sous forme d'une solution solide unique ou sous forme amorphe. Dans ce cas, la dissolution se déroulera en plusieurs temps en commençant avec la dissolution de l'élément le moins noble, c'est-à-dire, celui dont le potentiel est le plus éloigné de celui du couple H^+/H_2 . L'écart de potentiel correspond à la force motrice de la dissolution, ce qui explique la dissolution préférentielle de l'élément avec le plus grand écart de potentiel, ou dit autrement, le plus réactif. Puis ce processus se répète jusqu'à ce que l'ensemble des éléments moins nobles soit dissout.
- L'alliage est multiphasé avec un ou plusieurs éléments moins nobles. Dans cette situation, l'élément moins noble verra son potentiel différer en fonction de la phase dans laquelle il se trouve [106], [107]. À ce moment, c'est donc le potentiel des phases qui dicte l'ordre de dissolution.

Le cas particulier, correspondant à la dissolution en deux temps de l'Al dans un alliage binaire Al-Cu, est représenté Figure I-16. Dans ces situations où la structure poreuse finale présente une porosité multimodale, la déformation et les propriétés sont souvent plus complexes à analyser. C'est la raison pour laquelle la plupart des systèmes étudiés pour la dissolution sélective sont binaires et l'alliage est plutôt monophasé voire amorphe.

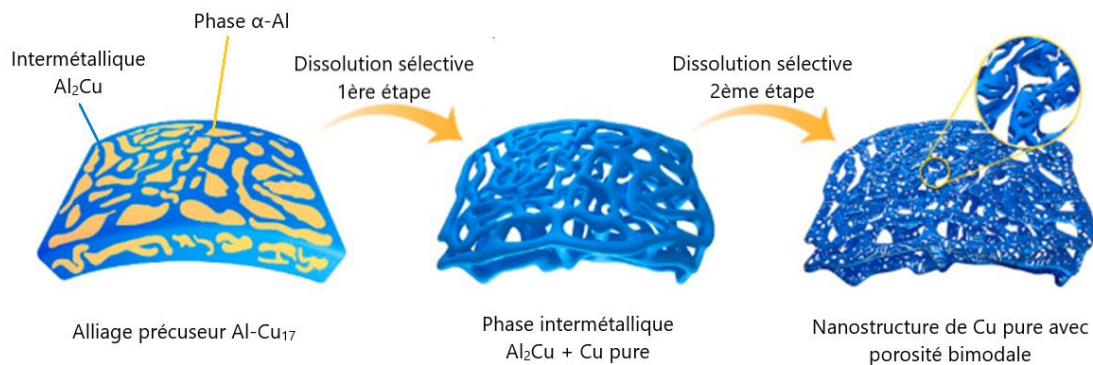


Figure I-16: Schéma du processus de dissolution sélective, en plusieurs étapes, pour le cas particulier d'un alliage $Al_{83}Cu_{17}$ contenant une phase α -Al et l'intermétallique Al_2Cu . Schéma adapté de l'article de F. Pang [108]

La dissolution sélective est une technique qui fait intervenir un grand nombre de paramètres dépendant de l'environnement de travail. En pratique, il est nécessaire d'avoir recours à l'expérience pour analyser l'influence des différents paramètres. La partie suivante va faire état des avancées et des limites de la dissolution sélective en présentant plusieurs résultats expérimentaux.

1.3.3.2 Caractérisations expérimentales

L'augmentation de la surface spécifique des métaux nobles, pour l'amélioration des systèmes de détection à spectroscopie Raman exalté en surface (SERS Surface-Enhanced Raman Spectroscopy en anglais), constitue sans doute le point de départ de la recherche concernant l'élaboration de métaux nanoporeux [95], [108]–[110]. En effet, l'étude de la fonctionnalisation de surface par cette technique a permis de révéler des propriétés intéressantes comme par exemple: la mouillabilité [111], l'absorption de lumière [112], le stockage d'énergie [113], [114] et l'amélioration des propriétés mécaniques [58], [115], [116]. Les systèmes les plus étudiés sont ceux permettant d'obtenir de l'or nanoporeux car ce dernier résiste efficacement à l'oxydation grâce à son haut potentiel standard ($\text{Au}^+/\text{Au} +1,69 \text{ V}_{\text{ESH}}$). De plus, nous avons mentionné que plus la différence de potentiel entre l'élément noble et l'élément moins noble est grand, plus la force motrice de la dissolution sélective l'est aussi. L'or possède donc de nombreux candidats en tant qu'éléments d'alliage pour la dissolution sélective.

Cependant, le Cu nanoporeux est une alternative économique qui propose une grande capacité d'adaptation et une flexibilité d'utilisation. Le potentiel standard associé au Cu ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} +0,34 \text{ V}_{\text{ESH}}$) lui garantit de bonnes conditions de dissolution avec plusieurs éléments d'alliage déjà testés dans la littérature (Al $-1,66 \text{ V}_{\text{ESH}}$, Mg $-2,37 \text{ V}_{\text{ESH}}$, Mn $-1,18 \text{ V}_{\text{ESH}}$, Ca $-2,87 \text{ V}_{\text{ESH}}$, Si $-0,14 \text{ V}_{\text{ESH}}$, Ti $-1,21 \text{ V}_{\text{ESH}}$, Zn $-0,76 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et Zr $-1,45 \text{ V}_{\text{ESH}}$). Certains de ces éléments comme le Ca et le Mg présentent une telle différence de potentiel avec le Cu que la dissolution est possible dans l'eau pure [93], [95], [117]. Comme on l'a vu précédemment, les structures nanoporeuses homogènes sont obtenues à partir d'un alliage précurseur présentant une unique phase de solution solide, tandis que les alliages précurseurs présentant plusieurs phases mènent généralement à une porosité hétérogène multimodale. Cela s'explique par la différence de potentiel d'attaque des différentes phases. La dissolution sélective aura alors lieu dans l'ordre des écarts de potentiel décroissants comme expliqué dans la partie 1.3.3.1. Plusieurs travaux ont confirmé ce phénomène pour des systèmes Al-Cu et Mg-Cu ([106], [107], [110], [115]) qui montraient une attaque préférentielle des phases plus riches en élément moins noble, comme la phase Al- α ou la phase intermétallique Mg_2Cu . Cependant, il a été montré que ce phénomène pouvait être évité lorsque la microstructure était très fine ($<1 \mu\text{m}$) [118]. Ce résultat, confirmé par d'autres travaux [116], [119], est très intéressant et élargit le nombre d'alliage possibles pouvant mener à une structure poreuse homogène. En effet, à cette échelle les potentiels d'attaque des deux phases sont similaires ce qui mène à l'obtention d'une nanostructure homogène et monolithique. Cela révèle aussi l'importance de l'état de l'alliage précurseur dont il faut contrôler et connaître la composition et la microstructure afin de pouvoir anticiper la structure poreuse résultante de la dissolution sélective. Les travaux de Li *et al.* [120] nous montrent par exemple qu'un recuit pré-dissolution permet d'adoucir les angles des ligaments afin d'augmenter leurs propriétés mécaniques. La composition est aussi un facteur clé car l'efficacité de la dissolution dépend de la capacité du solvant à atteindre tous les atomes moins nobles. S'il est possible de définir une limite de séparation ([93], [94]), il est aussi possible d'optimiser la composition afin que la structure poreuse résultante maximise le transport de matière du solvant [97], [114]. Les compositions avec plus de deux éléments sont encore assez peu explorées mais semblent très prometteuses notamment avec les travaux de Dan *et al.* [121]. Ces résultats démontrent que l'ajout d'un faible pourcentage ($< 1 \text{ at.}\%$) d'agent raffinant dans la composition de l'alliage précurseur permettait de réduire la taille des ligaments de 40 nm à 10 nm.

Les paramètres extérieurs, à savoir la température du bain, le temps d'exposition ainsi que les propriétés du solvant comme sa nature et sa concentration vont très largement impacter la morphologie du métal nanoporeux. On a pu voir que la vitesse de diffusion des adatoms et donc la morphologie

des ligaments dépendaient du coefficient de diffusion D_s . Ce dernier est fortement influencé par les paramètres extérieurs évoqués précédemment. Plusieurs travaux ont, par exemple, fait état de l'influence des ions Cl^- et d'agents complexant comme NH_4Cl sur la valeur de D_s [99], [107], [120]. La cinétique de la diffusion est aussi contrôlée par la température du bain. On reporte une augmentation de la vitesse de réaction avec une augmentation de la température [98], [100], [106]. Cette vitesse de réaction accrue mène aussi à une augmentation de la taille de pores et de ligaments. C'est pourquoi les travaux de [122] suggère d'abaisser la température du bain à $0^\circ C$ afin de faire passer le diamètre des ligaments de 40nm à 20nm par rapport à une dissolution à température ambiante. Plus le temps d'exposition au solvant est long plus la structure métallique a le temps de se réorganiser, ce qui mène généralement à un élargissement des ligaments. Il semble alors possible de contrôler la taille des ligaments grâce au temps de dissolution.

Ce manuscrit se concentrera principalement sur la dissolution dite "naturelle", c'est-à-dire, sans ajout de courant contrairement à la dissolution électrochimique. Néanmoins, il est important de noter que l'ajout d'un courant permet un meilleur contrôle de l'attaque et mène plus souvent à une structure plus fine [105], [116], [123]–[125].

L'intérêt de l'utilisation du Cu nanoporeux pour ses propriétés mécaniques est en plein essor. Plusieurs travaux cherchent notamment à tirer profit des structures nanoporeuses tout en jouant sur la géométrie grâce à la fabrication additive. Plusieurs travaux présentent des résultats encourageant [126] malgré certains problèmes comme la réduction de volume de la pièce imprimée [127]. Des travaux originaux ont récemment mis en avant la combinaison de la technique de dissolution sélective en phase solide avec la fabrication additive par laser [128]. Dans ces travaux, la structure de Cu nanoporeuse est directement formée après le passage du laser et incorporée dans l'alliage. C'est une nouvelle manière d'aborder la conception de la microstructure d'un alliage par fabrication additive.

Pour plus de clarté et pour apporter des valeurs quantitatives aux notions abordées précédemment, l'ensemble des paramètres de dissolution et des caractéristiques de la structure nanoporeuse de Cu résultante ont été résumés dans le Tableau I-3.

Systèmes	Références	Composition en Cu (at.%)	Méthodes d'élaboration et dimensions	Solvant et température*	Temps de dissolution	Taille des ligaments (nm)	Taille des pores (nm)
Al-Cu	[120]	15-20-25-30-35	Trempe sur roue (120µm)	NaOH et HCl 10 wt. %	/	/	43-125
	[126]	30	Structure poreuse par fabrication additive	NaOH 5M	15h	20	
	[106]	17-25-33	Trempe sur roue (50µm)	NaOH 1M 25°C et 60°C	5h	25-50	20-30
	[98]	33-35-40-50	Trempe sur roue (30-60µm)	HCl 5wt% à 90°C	2h à 4h	100-500	/
	[118]	35-45	Trempe sur roue (25-45µm) Fusion à arc sous vide	HCl 10 vol.% à 70°C	Jusqu'à 180 minutes	/ Bimodal 116-50	/
Mn-Cu	[100]	35	Mousse d'alliage procédé "GASAR"	HCl 1,2M à 90°C	72h	200	350
	[60]	40	Frittage de poudre	HCl 0,1M à 70°C	/	100	70
	[116]	30	Fusion à arc sous vide (200-400µm)	HCl (pH 1,3)	8 jours	125±30	/
				Acide citrique 1 M	+ de 10 jours	80±20	
				(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	6 jours	45±11	
				0,01M H ₂ SO ₄ + 0,001 M MnSO ₄	+ de 6 jours	53±8	
[110]	30	Trempe sur roue (20µm)	HCl 0,025 M	De 30 min à 32h	/	15 à 120	
[129]	25-50 wt%	Echantillons denses – dissolution par voie électrochimique – efficace seulement en surface					
Mg-Cu	[107]	13,5-14,5-15,5-25-32	Trempe sur roue (20-40µm)	HCl 1 wt%	5 à 30 min	50 à 100	/
	[119]	33-40-50-60-67	Trempe sur roue (30-70µm)	HCl à 5wt% à 25°C et à 90°C	<30 min	148 à 272	/
		50	Trempe de lingot 14*4*4mm		20h	Pas de mesure mais succès de l'expérience	
Zn-Cu	[123]	>95	Electro-déposition	NaOH à 2wt%	15h	100	100
	[109]	36	Electro-déposition	HCl 0,05 M à 25°C	2 à 6h	80-150	50-100
				HCl 0,05 M à 25°C	1 à 6h	80-150	50-100
				82 wt%	Laminage(150nm)	NaOH 5 wt%	120 minutes
	[99]	20-30-40-50	Trempe de lingot Cube 5*2*2mm	HCl ou NH ₄ Cl+HCl 1M à 70°C	15h à 48h + recuit de 2h à 350 et 530°C	70-100	200-300
Zr-Cu-(Al ou Hf)	[105]	62 %	Pulvérisation cathodique magnétron	Potentiel de -0,2 V _{SCE} dans HCl 0,1 M	De 10 min à 1h	/	500
	[125]	40-50-60	Trempe sur roue (50µm)	Avec et sans potentiel dans HCl	Dissolution partielle		
Ca-Cu	[95]	20-35-52-55-59-65	Trempe sur roue (10-20µm)	Eau distillée	6 à 10 minutes jusqu'à 1 h	22 à 200	18 à 140

Tableau I-3: Conditions d'élaboration et caractéristiques du Cu nanoporeux tirées de la littérature

* Si aucune température n'est précisée alors la dissolution s'est déroulée à température ambiante

I.4 Comportement thermomécanique des matériaux poreux

Les structures nanoporeuses possèdent généralement une densité relative inférieure à 50% [58]. D'importants travaux ont permis une compréhension approfondie des mécanismes de déformation des structures dont la densité relative est inférieure à 30% [131], [132].

I.4.1 Modèles simples comportement mécanique des mousses

Les travaux de Cocks et Ashby [131] ont fortement contribué à la compréhension des mécanismes de déformation des matériaux poreux à haute température. Avec Andrews *et al.* [132] ils ont développé une approche permettant de décrire précisément le fluage des structures en nid d'abeille (Figure I-17) ainsi que celui des mousses de types cellules ouvertes et de types cellules fermées. L'originalité de ces travaux consiste à inclure la déformation par flambage des poutres composant la structure poreuse dans les modèles de fluage classique. Le flambage d'une poutre est la déformation résultant de l'application d'une force parallèle à l'axe de la poutre. À l'inverse, la flexion d'une poutre correspond à sa déformation lors de l'application d'une charge perpendiculaire à cet axe. Il a été montré, entre autres, que le fluage par flambage prédominait pour des contraintes élevées mais que c'était plutôt le fluage par flexion des parois qui était responsable de la déformation pour les faibles contraintes. Bien que ces travaux constituent une réelle avancée scientifique dans la compréhension des mécanismes de déformation à chaud, ils n'en restent pas moins restreints à des structures dont la densité relative est inférieure à 30%.

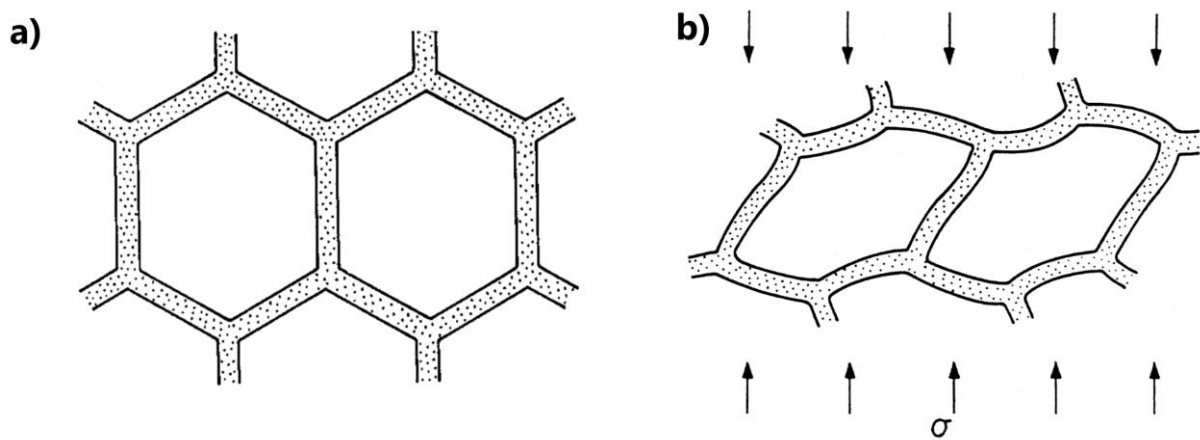


Figure I-17: Schéma d'une structure en nid d'abeille déformée par flambage [131]

La morphologie d'une structure poreuse dont la densité relative est comprise entre 30% et 50% est souvent complexe. C'est pourquoi on utilise plus généralement des lois macroscopiques de types Norton comme l'équation I-4 vue dans la partie I.2.3. Dans ces cas-là on préfère déterminer expérimentalement l'exposant de fluage n et la composante de frittage [37]. Cependant, il est important de connaître le régime de sollicitation des structures nanoporeuses pour pouvoir prédire les mécanismes de déformation prédominants. Pour de faibles contraintes, les mécanismes diffusionnels sont généralement prédominants, alors que les mouvements de dislocations sont actifs à plus fortes contraintes. Il n'existe pas à notre connaissance de cartes de déformation du type des cartes d'Ashby pour la compression uniaxiale de mousse ou de poudres. On peut se raccrocher aux cartes de déformation en compression isostatique à chaud de poudres [133] pour tenter d'évaluer les mécanismes prédominants dans le cas de la thermocompression de films poreux. Ces cartes montrent qu'à 550°C et pour une taille de grains de 10 μm , les mécanismes de fluage-dislocations contrôlent la déformation

pour des contraintes supérieures à 1-10 MPa sur du cuivre poreux (Figure I-18). Pour des densités inférieures à celles utilisées dans ces calculs (64% au minimum) et pour des températures plus faibles, les mécanismes de déformation par les dislocations devraient encore être plus actifs relativement aux mécanismes diffusionnels.

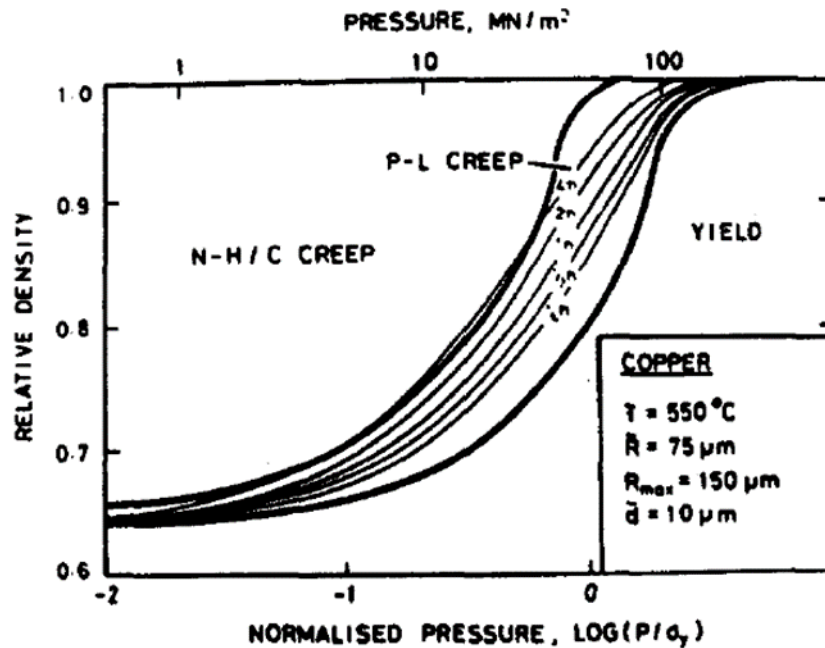


Fig. 14. Density-normalised pressure diagram for hot isostatic pressing of copper (log scale).

Figure I-18 : Carte de déformation en compaction isostatique à chaud de poudres de Cu pour une température de 550°C et une taille de grains de 10 μm. La carte montre l'évolution des mécanismes de déformation quand on augmente la contrainte : fluage diffusionnel (Nabarro-Herring ou Coble creep), puis fluage par les dislocations (Power-Law creep), puis déformation plastique (d'après Helle et al.[133])

Néanmoins, ce résultat reste à confirmer dans les conditions de sollicitation de la thermocompression et pour la microstructure particulière des films obtenus par dissolution sélective. Les travaux de Yildiz et Kirca [134] révèlent par ailleurs une répartition hétérogène des contraintes dans la structure nanoporeuse lors d'une déformation par compression. Cela implique qu'il est difficile de prévoir les mécanismes de déformation pour une densité donnée. Ces mécanismes dépendent fortement de la microstructure et une approche expérimentale devrait permettre de mieux appréhender ces effets.

1.4.2 Résultats expérimentaux : Influence de la microstructure sur la déformation des matériaux poreux

En réalité, la microstructure des films nanoporeux est complexe et trop peu d'études font état de la microstructure de ces films utilisés pour la thermocompression. Cela peut se justifier car la caractérisation est assez lourde (Nano Tomographie par exemple) et les résultats sont difficiles à interpréter compte tenu de l'hétérogénéité de ces matériaux poreux.

De récents travaux se sont tout de même intéressés à l'impact de la microstructure des métaux nanoporeux sur la déformation à température ambiante [101], [135] et à chaud [136]. D'après le modèle de Erlebacher *et al.* [92] (vu plus en détail dans la partie I.3.3), la structure nanoporeuse issue de la dissolution sélective serait idéalement monocristalline. Mais nous avons vu que celle-ci était plus généralement liée à la structure et à la microstructure de l'alliage précurseur. Deux des travaux évoqués

précédemment montrent la présence de nanocristaux dans les ligaments de la structure nanoporeuse ce qui suggère que les défauts jouent un rôle important dans la formation de la nanostructure lors de la dissolution sélective. On peut citer en particulier Gwak et Kim [101] qui montrent le lien entre la microstructure de l'alliage précurseur et la microstructure de l'Au nanoporeux. Dans ces travaux, l'Au nanoporeux a été préparé à partir d'un alliage Au-Ag. Cet alliage subit des traitements différents afin d'obtenir 3 types de microstructures pour les alliages précurseurs. L'alliage recuit présente une microstructure avec des gros grains (238 μm), l'alliage précontraint présente lui aussi des gros grains (266 μm) mais il possède une densité de dislocation bien supérieure à l'alliage recuit. Enfin, l'alliage fortement écroui (par broyage à billes) présente des grains très fins (206 nm) et une densité de dislocations plus forte que les deux alliages précédents.

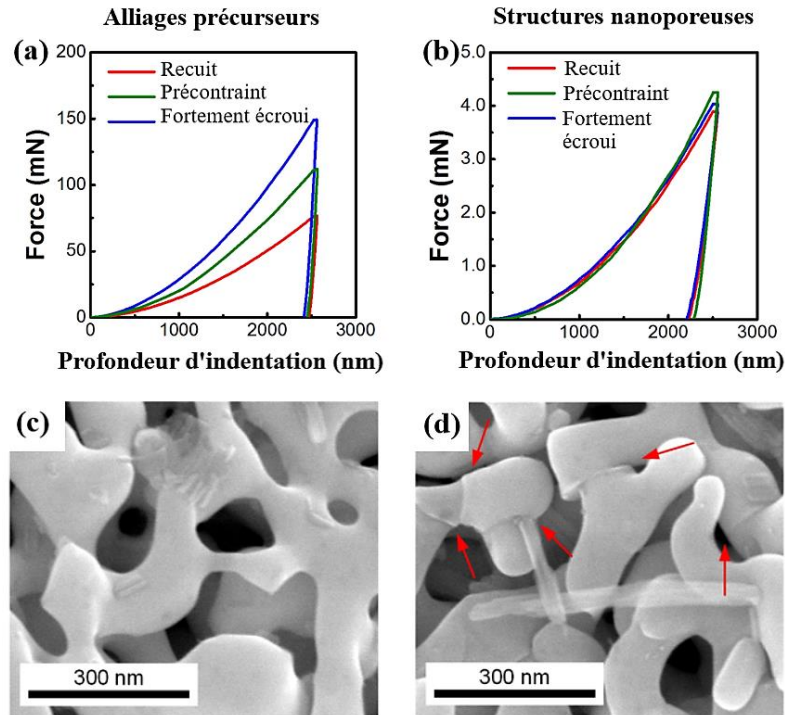


Figure I-19: Résultats de nano-indentation sur les alliages précurseurs (a) ; sur les structures nanoporeuses (b) ; Imagerie MEB des structures nanoporeuses issues de l'alliage recuit (c) ; issues de l'alliage fortement écroui avec des flèches indiquant les glissements aux joints de grains (d)

Les propriétés mécaniques de ces alliages précurseurs sont révélées par nano-indentation, dont les résultats (Figure I-19(a)) sont cohérents avec les taux de dislocations introduits. Les structures nanoporeuses issues de la dissolution de ces 3 alliages présentent toutes une taille de grains et une texture cristalline identique à celle de l'alliage précurseur. Cela suggère que la dissolution sélective n'entraîne pas de recristallisation du métal nanoporeux, qui a la même structure que l'alliage précurseur. De plus, les tailles de ligaments sont quasi identiques avec une moyenne de 70 nm. Les propriétés mécaniques (Figure I-19(b)) ne permettent plus de différencier le traitement des alliages précurseurs. Cependant, l'imagerie au MEB a permis de révéler la présence de glissement aux joints de grains pour les ligaments issues de l'alliage fortement écroui (Figure I-19(d)) ce qui n'est pas le cas pour les autres alliages (Figure I-19(c)). On peut donc en conclure que la densité de dislocation dans l'alliage précurseur a un impact faible sur la microstructure (taille de grains) des mousses nanoporeuses qui en résultent et que ceci joue peu sur les propriétés mécaniques de celles-ci.

Les travaux de Chu *et al.* [135] suggèrent que la déformation des ligaments, lorsque les films nanoporeux sont sollicités en traction à température ambiante, est contrôlée par le mouvement des dislocations. En effet, l'observation au METHR de films d'Au nanoporeux a permis de mettre en évidence les mouvements en temps réel des dislocations. Pour des grains de quelques dizaines de

nanomètres, il a été montré que la montée de dislocations et le glissement de dislocations sont les mécanismes prédominants de la déformation. Cela suggère une dépendance temporelle, à température ambiante, pour la déformation visco-plastique. Et surtout cela confirme l'importance du rôle des dislocations dans la déformation.

Jusqu'à présent les travaux présentaient des résultats à température ambiante ce qui ne nous donnait qu'un aperçu des mécanismes de déformation possibles à haute température. Les travaux de Jeon *et al.* [136] viennent compléter ces informations en proposant une étude du fluage à 200°C pour des structures nanoporeuses présentant différentes morphologies. Leur étude regroupe les réponses en fluage, par nano-indentation, sur des films d'Or nanoporeux dont les ligaments mesurent 30, 103, 417 et 986 nm. Il a été mis en évidence que la déformation de fluage et la vitesse de déformation en fluage augmente avec la taille des ligaments pour les ligaments dont la taille est comprise entre 103 et 968 nm. Cependant, la plus forte déformation de fluage est associée à une taille de ligaments de 30 nm. La première observation nous confirme que le mécanisme dominant la déformation ne peut être la diffusion atomique car on aurait observé une augmentation de la déformation de fluage à mesure que la taille des ligaments diminuait. De plus, la taille des grains (770 μm) étant plus grande que l'indenteur, il n'est tout simplement pas possible d'étudier le mécanisme de glissement aux joints de grains. Reste alors le glissement de dislocations comme mécanisme dominant. La structure dont les ligaments font 30 nm possède clairement un autre mécanisme à identifier. Pour approfondir leur compréhension du phénomène, Jeon *et al.* [136] ont recouvert les structures d'une fine couche d'alumine afin d'identifier l'origine des dislocations. L'effet du dépôt d'alumine n'a que peu de conséquence pour les structures dont les ligaments mesurent entre 103 et 968 nm. Par contre, ce dépôt contribue fortement à la diminution de la déformation des ligaments de 30 nm. Ces résultats confirment que la déformation dans les ligaments de plus de 100 nm dépend uniquement de la densité initiale de dislocations. D'un autre côté, ces résultats mettent en évidence le fait que les dislocations ne peuvent s'accumuler dans les très petits grains car elles s'annihilent à la surface, c'est ce qu'on appelle le modèle de famine des dislocations ("dislocations starvation model" en anglais). En résumé, le crédo "plus petit, plus fort" est respecté pour des tailles de ligaments allant jusqu'à 100 nm mais en dessous de cette taille le stockage de dislocations n'est plus possible, ce qui conduit à une forte augmentation de la déformation.

Ce dernier travail nous a permis de comprendre que le mouvement de dislocations était le mécanisme le plus susceptible d'être dominant lors de la déformation à 200°C des structures nanoporeuses. Néanmoins, aucune étude n'a été réalisée dans nos conditions de thermocompression, ce qui ne nous permet pas d'exclure l'intervention d'autres mécanismes.

I.5 Conception d'un module innovant assemblé par thermocompression de joints de Cu

I.5.1 Description du module de puissance

La conception et la réalisation de ce module est le fruit d'une collaboration entre plusieurs laboratoires membres du projet Copperpack (SIMaP, G2ELab, UTINAM et SAFRAN) afin de proposer une solution innovante pour augmenter la puissance électrique embarquée dans les avions de demain. Cela consiste à remplacer les systèmes de commande hydrauliques et pneumatiques par des dispositifs électriques. Ces dispositifs utilisent des modules de puissance qui ont pour but de transmettre la puissance électrique tout en garantissant un niveau de fiabilité élevé à haute température. Dans cette optique et en respectant les enjeux décrits dans la partie I.1, un module refroidi double face avec des assemblages par thermocompression de Cu nanoporeux est proposé comme solution innovante et économique, détaillé Figure I-20. On rappelle ici les points ayant contribué au choix de cette méthode d'assemblage et de ce matériau :

- Le Cu possède des propriétés électriques proches de celles de l'Ag mais est moins cher
- Sachant que les substrats utilisés sont en Cu, un joint du même matériau permettra d'éviter les problèmes liés à l'interdiffusion des espèces
- La mise en forme par thermocompression doit permettre d'obtenir un joint de Cu dense sans dépasser la température limite et la contrainte imposées par les composants électroniques
- L'état poreux du film lui octroie la capacité de s'adapter à la géométrie et à la rugosité de surface des objets à assembler
- L'échelle nanométrique peut permettre d'activer les phénomènes de diffusion facilitant la mise en forme et l'adhésion à basse température

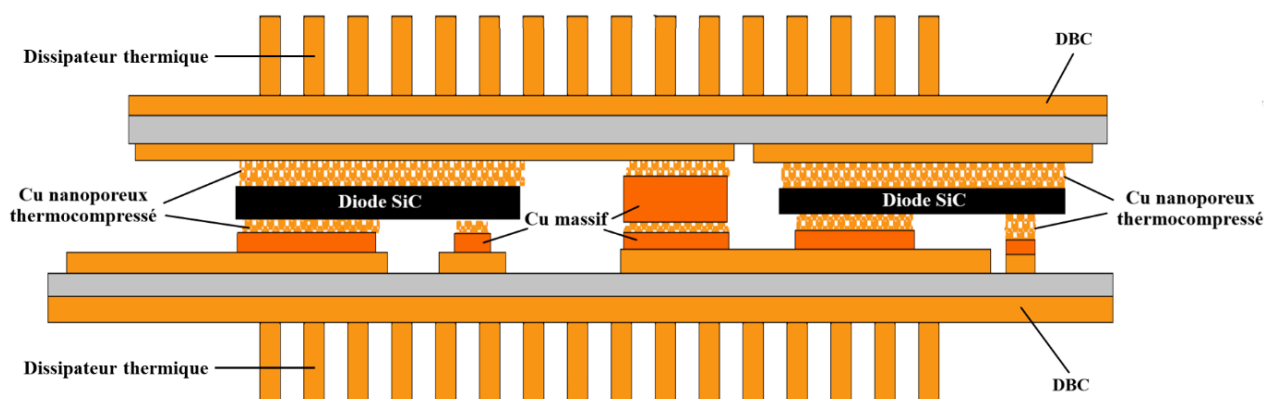


Figure I-20: Schéma du module de puissance vue en coupe

On retrouve, en commençant par le bas de la Figure I-20, le dissipateur thermique qui est présent sur les deux faces du module pour garantir une évacuation de chaleur suffisante. Ce dissipateur est assemblé à un substrat céramique recouvert de Cu sur ses 2 faces (Direct Bond Copper, DBC) qui va supporter tous les composants du module. Différents plots en cuivre vont permettre de recevoir les composants qui sont assemblés par thermocompression de films de Cu nanoporeux. Des interposeurs en cuivre massif, également assemblés par thermocompression de Cu poreux, permettent d'assurer la continuité mécanique et on retrouve la même structure inversée dans la partie haute du module.

1.5.2 Description des différentes étapes de la réalisation

L'assemblage du module de puissance proposé dans le cadre du projet Copperpack nécessite plusieurs étapes de dépôt et de thermocompression. Les différentes étapes sont représentées Figure I-21, les étapes de masquage et d'élimination du masquage étant confondus avec les étapes de dépôt pour faciliter la lecture.

Déroulement des étapes avec le dépôt de Cu nanoporeux par DHBT en tant que couche d'adhésion :

L'étape **1** correspond au dépôt du film de Cu nanoporeux par DHBT sur la face inférieure du DBC. Cette étape ne requiert pas de masquage préliminaire car ce dépôt recouvre toute la surface.

Le dissipateur thermique est assemblé à la face inférieure du circuit par thermocompression lors de l'étape **2**. Il est important de noter que durant cette étape aucun composant électronique n'est présent ce qui permet d'augmenter la température de thermocompression (au-delà de 300°C) pour améliorer la qualité de l'accroche. Les étapes **1** et **2** sont répétées sur le circuit qui sera assemblé à l'étape **7**.

L'étape **3** est constituée d'une première étape de masquage afin de ne laisser libre que les zones voulues. Ensuite un dépôt de Cu massif de 300µm est réalisé par dépôt électrochimique afin de créer les interposeurs.

Le masquage de l'étape **4** permet d'isoler les interposeurs en Cu afin de réaliser les films de Cu nanoporeux par DHBT dessus.

Lors de l'étape **5** les composants électroniques sont assemblés par thermocompression. Cette étape nécessite un positionnement et un alignement des composants très précis afin de ne pas impacter les étapes suivantes.

L'étape **6** correspond à un nouveau dépôt de Cu nanoporeux est réalisé par DHBT après une étape de masquage.

Finally, lors de l'étape **7**, le deuxième circuit imprimé est assemblé au reste du module par thermocompression. C'est l'étape la plus délicate compte tenu du nombre de composants et d'empilements réalisés.

L'utilisation de films de Cu nanoporeux réalisés par dissolution sélective en tant que couche adhésive permet de réduire le nombre d'étape grâce au fait qu'ils sont autoportants. Les étapes de masquage puis dépôt de Cu nanoporeux sont dans ce cas remplacées par une seule étape de placement du film à l'endroit souhaité. Les étapes 1, 4 et 6 sont donc remplacées par une étape de positionnement du film. Les étapes de thermocompression, quant à elles, ne changent pas.

La contribution du SIMaP dans ce projet consiste à élaborer des films de Cu nanoporeux grâce à la dissolution sélective et à réaliser la thermocompression des différents films réalisés par dissolution sélective ou par DHBT en vue d'un assemblage des diodes ou des puces sur les DBC. Différentes compositions d'alliage seront testées pour la dissolution sélective afin de faire varier la densité des films de Cu pour évaluer son influence sur la déformation des films. De plus, l'étude de l'influence des paramètres de compression, à savoir la pression, la température et le temps sera réalisée en vue d'une optimisation du procédé de thermocompression. Une caractérisation sera réalisée sur les alliages précurseurs, sur les films de Cu nanoporeux obtenues après dissolution sélective et sur les assemblages finaux obtenus par thermocompression. Ces caractérisations doivent permettre d'établir un lien entre les propriétés du film, les conditions de thermocompression et la qualité de l'accroche. Enfin, des tests de cyclage thermique et de vieillissement permettront de déterminer la fiabilité du module complet.

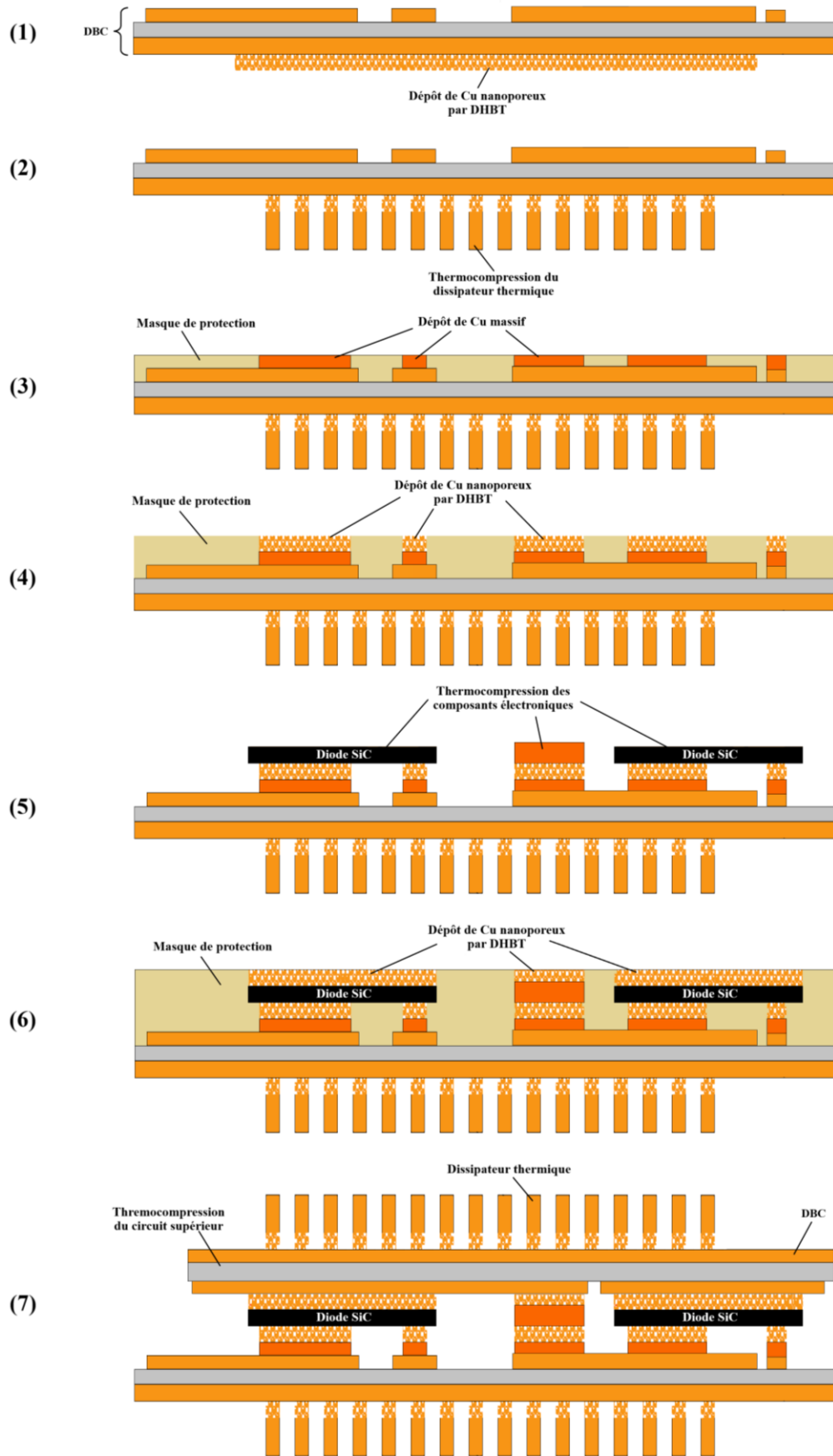


Figure I-21: Schéma représentatif des étapes d'assemblage du module de puissance double face dans le cas d'un assemblage par dépôts DHBT

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II.1 Méthodes d'élaboration

Les films de Cu nanoporeux ont été produits de deux manières, soit directement par dépôt électrochimique, soit en plusieurs étapes par dissolution sélective d'un alliage précurseur. Les dépôts électrochimiques ont été réalisés au laboratoire UTINAM à Besançon et seront détaillés dans la partie II.1.2.1. Afin de produire des films de Cu nanoporeux par dissolution sélective, il est nécessaire de préparer des alliages précurseurs. Plusieurs alliages précurseurs ont été élaborés sous forme de rubans minces par trempe sur roue (II.1.1.2) et sous forme de lames minces par fusion par arc (II.1.1.3). Ces deux formes sont toutes les deux destinées à produire des films minces de Cu nanoporeux après dissolution sélective (II.1.2.2). L'influence de ces deux méthodes d'élaboration sur les films de Cu nanoporeux sera discutée au Chapitre III. Les alliages précurseurs ont été réalisés à partir de 3 systèmes binaires : Al-Cu, Mg-Cu et Mn-Cu. Les métaux utilisés pour l'élaboration des alliages précurseurs présentent une pureté d'au moins 99,9% (Alfa Aesar).

II.1.1 Alliages précurseurs

II.1.1.1 Pesée

Les alliages binaires destinés à la production de rubans et de films de Cu nanoporeux sont le résultat d'une sélection faite grâce à l'étude bibliographique réalisée dans la partie I.3.3.2 et plus particulièrement grâce aux tableaux Tableau I-2 et Tableau I-3. Les masses à peser des alliages diffèrent selon la méthode d'élaboration utilisée. Pour la trempe sur roue (II.1.1.2) plusieurs creusets différents ont été utilisés pour permettre l'élaboration de rubans de différentes largeurs. On distingue 3 types de creusets référencés comme "type 1", "type 2" et "type 3" dans le Tableau II-1, de diamètre intérieur respectif 10mm, 16mm et 21 mm. La spire utilisée dans le procédé permet de chauffer efficacement une hauteur de 10mm.

Compositions des alliages en fraction atomique	Méthodes d'élaboration			
	Trempe sur roue			Fusion par arc
	Type 1	Type 2	Type 3	
Al ₈₃ Cu ₁₇	Masse de Cu (g)	0,8873		
	Masse de Al (g)	1,7978		
Mg ₄₀ Cu ₆₀	Masse de Cu (g)	1,6907		
	Masse de Mg (g)	1,5088		
Mn ₇₀ Cu ₃₀	Masse de Cu (g)			4,9572
	Masse de Mn (g)			10
Mn ₅₆ Cu ₄₄	Masse de Cu (g)	1,5133	7,6463	
	Masse de Mn (g)	1,6651	8,4134	
Mn ₄₉ Cu ₅₁	Masse de Cu (g)		9,0061	
	Masse de Mn (g)		7,4807	
Mn ₃₇ Cu ₆₃	Masse de Cu (g)		11,0957	19,1141
	Masse de Mn (g)		5,6338	9,7051
				9,8475
				5

Tableau II-1: Masses des éléments pesées en fonction de la composition de l'alliage et de la méthode d'élaboration utilisée

En combinant cela avec le diamètre des creusets on trouve un volume moyen à partir duquel seront calculées les masses optimales à peser en fonction de la masse volumique des alliages souhaités. Pour la fusion par arc une seule géométrie de lame a été utilisée et celle-ci nécessite un volume de matière d'au moins $1,5 \text{ cm}^3$. De la même manière, la masse optimale à peser a été calculée à partir de ce volume et de la masse volumique de l'alliage souhaité. Les masses ont été pesées grâce à une balance d'une précision de $0,1 \text{ mg}$.

Une fois pesés les différents morceaux de métal sont nettoyés dans un bain d'éthanol sous ultrason. Ils sont ensuite utilisés directement pour l'élaboration de rubans par trempe sur roue et pour la préparation d'un préalliage dans le cas de l'élaboration de lames par fusion par arc. Certains de ces préallages ont été élaborés par creuset froid par nos collègues de l'institut Néel.

II.1.1.2 Elaboration de rubans par trempe sur roue, flot planaire

La trempe sur roue est une méthode de trempe rapide inventée dans les années 1970. C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'élaboration de rubans métalliques grâce à sa simplicité de mise en œuvre. On la qualifie d'hypertrempe en raison de sa vitesse de refroidissement élevée 10^6 K/s [137]–[139]. C'est d'ailleurs grâce à cette vitesse de refroidissement que les premiers verres métalliques ont été produits [137].

De manière générale, cette méthode consiste à refroidir rapidement un alliage métallique fondu, en le mettant en contact avec une roue en cuivre (le plus souvent) mise en rotation. On distingue alors deux façons de mettre en contact l'alliage liquide avec la roue. La première façon mise en œuvre fut la projection du métal liquide sur la roue (Free Jet Casting en anglais) via un creuset muni d'ouverture circulaire placée à plusieurs centimètres de la roue. La seconde méthode, représentée Figure II-1(a), consiste à approcher le creuset de la roue afin de stabiliser une flaque de métal liquide (Puddle en anglais) à partir de laquelle les rubans seront tirés par la roue. On parlera alors de flot planaire (ou Planar Flow Casting en anglais).

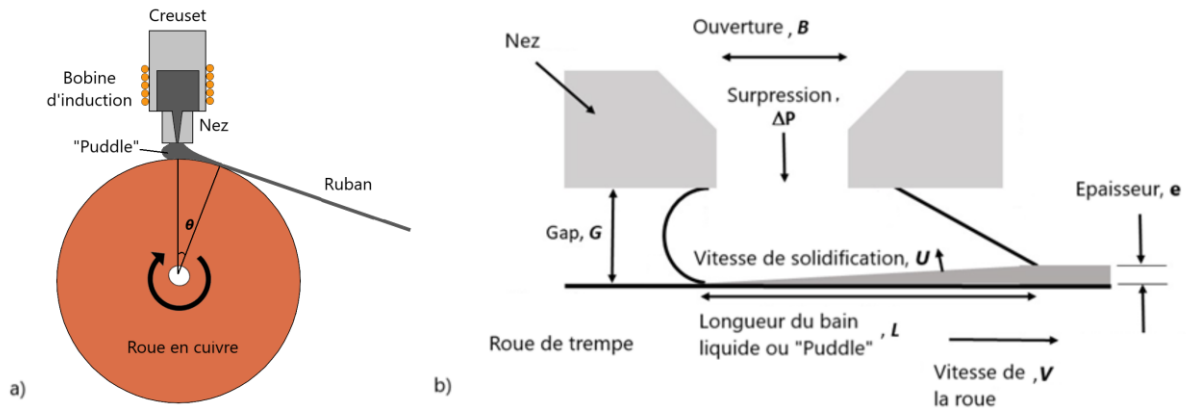


Figure II-1: Schéma représentant le procédé de trempe sur roue à flot planaire lors d'une utilisation (a) Schéma de la zone de contact entre l'alliage et la roue de trempe adapté à partir de [139] (b)

L'élaboration se déroule en plusieurs étapes dont les paramètres sont représentés Figure II-1(b) : tout d'abord, le métal est fondu et maintenu à une température T dans un creuset. Puis une pression ΔP est appliquée afin de faire passer le métal par le nez d'ouverture B (breadth) qui est situé à une distance G (Gap) de la roue en rotation à une vitesse V . Lorsque le métal liquide entre en contact avec la roue, si le rapport $B/G > 1$ [139], alors un bain liquide (ou Puddle) se forme et est maintenu par les tensions de surface. La partie en contact avec la roue se solidifie sur une épaisseur e puis reste solidaire à la roue sur un angle θ égal à environ 10° [138] avant de s'en détacher (Figure II-1(a)). L'épaisseur e des rubans

est principalement contrôlée par les paramètres ΔP , B , G et V . La viscosité de l'alliage est un paramètre clé qui dépend directement de la température T . Toutefois le manque de donnée concernant son influence sur la viscosité des alliages étudiés dans cette thèse nous a conduit à toujours la choisir supérieure de 100K par rapport à la température de fusion de l'alliage (à l'instar de [140]).

Une vision simple et complémentaire est apportée par Budhani *et al.* [138] afin d'explicitier les moyens de calculer les dimensions des rubans pour tout alliage. En premier lieu, il faut établir la relation d'égalité entre le flux massique de matière sortant du creuset (membre de gauche de l'équation II-1) et le flux massique de ruban produit (membre de droite de l'équation II-1). Dans cette égalité : V est la vitesse de la roue, $V_{coulée}$ la vitesse de coulée du liquide, B l'ouverture du creuset, ρ_l et ρ_s respectivement la masse volumique à l'état liquide puis à l'état solide et A_{CS} l'aire de la section de coupe du ruban (épaisseur e multipliée par la largeur D).

$$\frac{\pi}{4} B^2 V_{coulée} \rho_l = A_{CS} V \rho_s \quad \text{II-1}$$

Il faut alors isoler A_{CS} et une première équation (II-2) peut être établi pour relier les dimensions du ruban et les paramètres de l'élaboration.

$$A_{CS} = \frac{\pi}{4} B^2 \frac{V_{coulée} \rho_l}{V \rho_s} \quad \text{II-2}$$

Ensuite, il faut s'intéresser au comportement du liquide lors du contact avec la roue. L'épaisseur du ruban sera alors régie par l'inclinaison de la coulée par rapport à la roue (α) et le mode de transfert de chaleur. L'angle d'inclinaison de la coulée n'intervient dans aucune équation proposée par Budhani *et al.* [138] mais ce dernier a montré expérimentalement que l'épaisseur du ruban augmentait avec cet angle α dans une gamme de 0 à 50°. Pour le cas d'un contact idéal à l'interface, sans discontinuité de température l'épaisseur est contrôlée par le phénomène de diffusion de la chaleur. L'épaisseur e s'exprime alors en fonction de D la diffusivité thermique et τ ($= L/V$) le temps de maintien de bain liquide (puddle Figure II-1(b)) sur la roue avec L la longueur du bain liquide (II.3).

$$e = 2(D\tau)^{\frac{1}{2}} = 2 \left(D \frac{L}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II-3}$$

L'angle d'inclinaison α ne pouvant pas être modifié sur notre équipement il ne figurera pas parmi les paramètres utilisés (ΔP , B , G , V et T) pour l'élaboration des différents alliages.

Un autre modèle, établi à partir des équations de Bernoulli, a pu être testé et validé par S. Sohrabi[141]. Ce modèle prédit que l'épaisseur des rubans est proportionnelle à la racine carrée de la pression appliquée ΔP et est inversement proportionnelle à la vitesse de la roue V . Dans cette étude, il est intéressant de constater que la rugosité de surface des rubans s'affaiblit à mesure que la vitesse de la roue augmente. Néanmoins, Theisen et Weinstein [139] nous mettent en garde sur les conséquences d'une vitesse de roue trop élevée qui pourrait engendrer des irrégularités sur les bords dues à une instabilité de Kelvin-Helmholtz.

Dans notre cas, l'ouverture du creuset est une fente rectangulaire de longueur L et de largeur l qui correspond à l'ouverture **B**. L'ajustement de la longueur de la fente permet de contrôler la largeur des rubans dans une large gamme ce qui fait l'intérêt de cette méthode par rapport au jet de métal liquide. La Figure II-2(a) montre des rubans de quelques millimètres qui ont été élaborés de manière expérimentale en laboratoire et la Figure II-2(b) montre des rubans provenant de productions industrielles faisant plusieurs dizaines de centimètres.

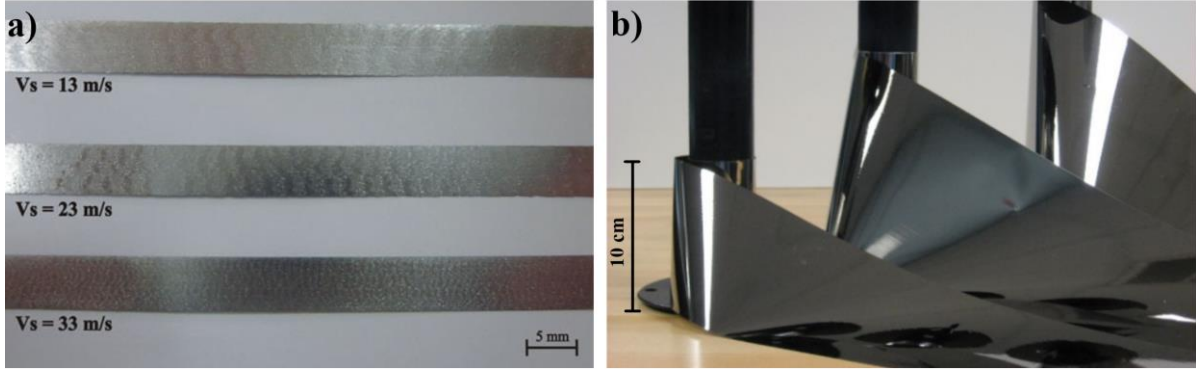


Figure II-2: Photographie de rubans de différentes largeurs : d'alliage FeSi produits par [141] (a) ; de verres métalliques produits par [139] (b)

Compte-tenu des résultats de la littérature les rubans ont été élaborés selon les conditions regroupées dans le Tableau II-2. On y retrouve également les dimensions (épaisseur e et largeur l) des films obtenus.

Alliage/ Paramètres	Suppression, ΔP (mbar)	Largeur de fente, B (mm)	Distance roue- creuset, G (μm)	Vitesse de roue, V (m/s)	Température de maintien, T ($^{\circ}\text{C}$)	Epaisseur, e (μm)	Largeur, l (mm)
$\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$	500	1	100	47,1	700	10-20	1
$\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$	500	1	100	31,4	900	55-65	1
$\text{Mn}_{56}\text{Cu}_{44}$	500	1	100	47,1	1150	10-20	1
$\text{Mn}_{49}\text{Cu}_{51}$	500	5	100	36,1	1150	40-50	5
$\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$	500	5	100	47,1	1000	10-20	5

Tableau II-2: Paramètres d'élaboration pour la trempe sur roue des rubans d'alliages.

L'observation des différents rubans Figure II-3 permet de rapidement évaluer la robustesse des rubans élaborés par trempe sur roue. On distingue en particulier l'alliage $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$ Figure II-3(b) qui ne présente pas de continuité, le ruban est fragile et se casse en morceaux de petites tailles. Il est important de noter qu'une sélection spécifique a été réalisée afin de ne travailler qu'avec les rubans les plus plats possibles et dont les bords sont bien définis.



Figure II-3 : Photographie des différents rubans issus de la trempe sur roue d'alliage de $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ (a) ; $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$ (b) ; $\text{Mn}_{56}\text{Cu}_{44}$ (c) ; $\text{Mn}_{49}\text{Cu}_{51}$ (d) ; $\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$ (e)

L'élaboration des rubans d'alliage a été réalisée grâce au dispositif Figure II-4 dont les différents éléments sont présentés ci-après :

- 1) La chambre principale dans laquelle se situe le dispositif illustré Figure II-4. Ce dispositif est composé d'une roue en Cu et d'un support pour tubes en quartz qui sont entourés d'une bobine d'induction Celes Lautenbach MF25AP contrôlée par 6). L'atmosphère de cette chambre est contrôlée par le système de réservoirs et de pompes 4). Les parties annexes à l'enceinte principale servent à récupérer les rubans élaborés. La longue partie horizontale récupère la majorité des rubans et la partie située sous l'enceinte principale, sert à récupérer les résidus.
- 2) Roue en cuivre activée par un moteur.
- 3) Tubes de quartz dans lesquels est réalisée la fusion de l'alliage.
- 4) Les réservoirs d'Ar permettent de purger l'enceinte principale et d'appliquer une pression afin de contrôler l'écoulement de l'alliage. Les pompes (primaire + diffusion) servent à créer un vide poussé ($\approx 10^{-5}$ mbar) afin de limiter les contaminations.
- 5) Systèmes de refroidissement permettant une utilisation optimale du système de pompage (non représentés ici)
- 6) Panneau de contrôle de la bobine d'induction.
- 7) Pyromètre qui permet un suivi de la température de l'alliage dans le tube en quartz (non représenté ici).

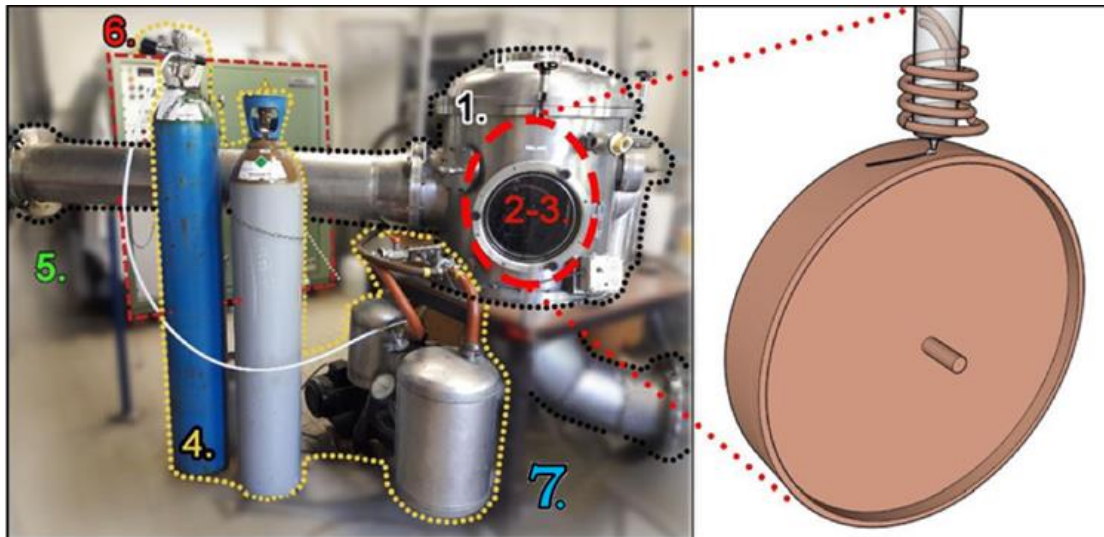


Figure II-4: Photo du montage de trempe sur roue utilisé pour les élaborations de rubans. Cette photo a été prise et adaptée à partir de la thèse de D. Barsuk « Conception Métallurgique de Nouvelles Structures Nanoporeuses » [95]

II.1.1.3 Elaboration de lames par fusion par arc

La fusion par arc est une méthode fortement appréciée pour l'homogénéité et la propreté des alliages produits. Cette méthode, décrite Figure II-5, consiste à ioniser le gaz (Ar) en appliquant une tension entre les électrodes, à savoir la pointe en tungstène et le plateau, afin de créer un plasma. Ce plasma va apporter suffisamment d'énergie pour faire fondre les métaux purs et ainsi former une bille de préalliage.

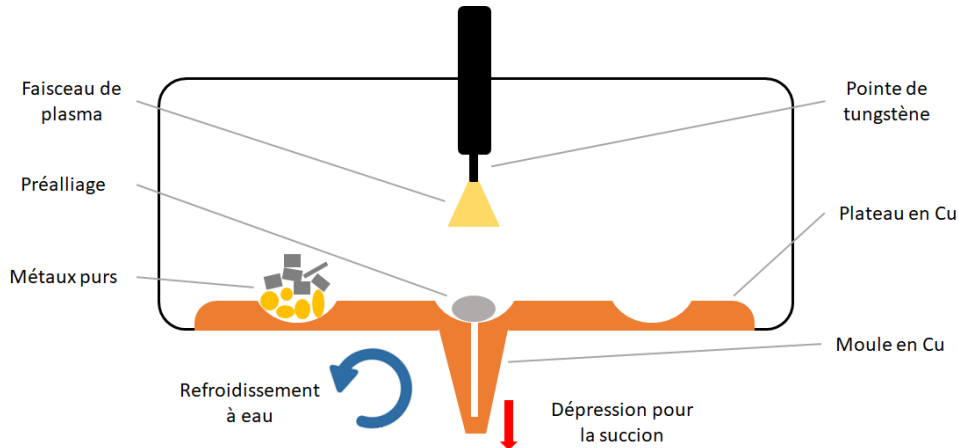


Figure II-5: Schéma fonctionnel du dispositif de fusion par arc pour une réalisation de plaques par succio

On parle ici de préalliage car c'est l'étape finale de mise en forme par succio qui donnera les propriétés souhaitées de l'alliage. L'étape de fusion est répétée au moins cinq fois en retournant à chaque fois la bille afin d'assurer une bonne homogénéité. Ensuite, une dépression de 80 mbar est appliquée entre la chambre et la partie basse. Lorsque les deux parties sont connectées l'alliage (alors liquide) est aspiré dans le moule et refroidit à une vitesse estimée à 10^2 K/s [142] grâce au contact avec les parois en Cu refroidies par un circuit d'eau.

Le moule en Cu utilisé (Figure II-6(a)) permet de fabriquer des plaques de 50 mm de long, 15 mm de large et 1 mm d'épaisseur. La présence d'un retrait, indiquée par une flèche rouge sur la Figure II-6(a), est ce qui permet de relier la partie basse et la chambre afin de réaliser la succio.

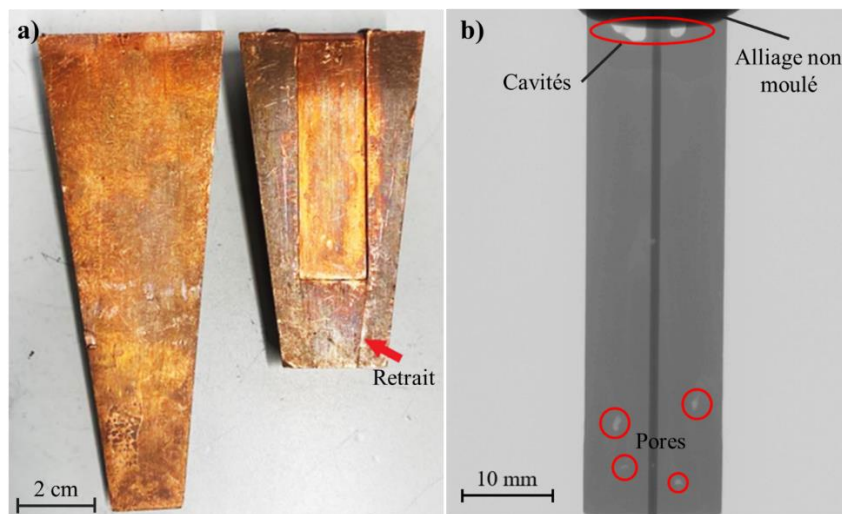


Figure II-6: Photographie des moules en cuivre utilisés pour réaliser des plaques d'alliages par fusion par arc - les côtes des plaques sont 50mm*15mm*1mm – la flèche rouge indique un retrait nécessaire pour réaliser la succio (a) ; Radiographie d'une plaque de 1mm de $Mn_{37}Cu_{63}$ réalisée par tomographie aux rayons X. Le trait sombre au milieu s'explique par une surépaisseur du moule à cet endroit (b)

Il est important de vérifier que l'alliage ait complètement rempli le moule et ne présente pas de porosité. Une première approche visuelle permet de déceler les défauts de remplissage en surface. Néanmoins, ceux-ci ne posent, en général, pas de problème car ils sont rapidement éliminés lors du polissage des plaques. Les porosités sont des défauts qui empêchent d'exploiter la plaque dans les zones où elles sont présentes. Afin de détecter ces défauts, les pièces sont rapidement analysées par radiographie par rayons X avec le tomographe EASYTOME XL Nanofoyer muni d'un filament de tungstène sous une tension de 150 kV. Une radiographie par tomographie aux rayons X réalisée sur une plaque de $Mn_{37}Cu_{63}$ est présentée à la Figure II-6(b). Les cavités en haut de la plaque, repérées par une ellipse sont assez larges. Ces dernières apparaissent dans la plupart des élaborations, à la jonction moule/plateau, lorsque le vide est trop faible pour aspirer l'alliage en fusion. Par conséquent, on veillera à découper cette partie. Les 4 pores repérées par des cercles, correspondent à des défauts de remplissage et compromettent l'homogénéité de l'alliage dans ces zones. C'est pourquoi ces zones ne seront pas exploitées.

Ensuite, la plaque initiale est découpée en plusieurs petites plaques de 6 mm par 7,5 mm dans laquelle on réalise un trou de 0,8 mm de diamètre à 0,5 mm d'une des extrémités comme montré sur la Figure II-7. Lors de l'étape de dissolution sélective, ce trou va permettre de faire passer un fil afin de suspendre la lame pour garantir une exposition homogène au solvant (détaillé dans la partie II.1.2.2). La zone où se trouve le trou est ensuite coupée afin d'obtenir une lame de Cu nanoporeux carrée. La taille des lames correspond à la taille des diodes SiC présentées Figure I-20.

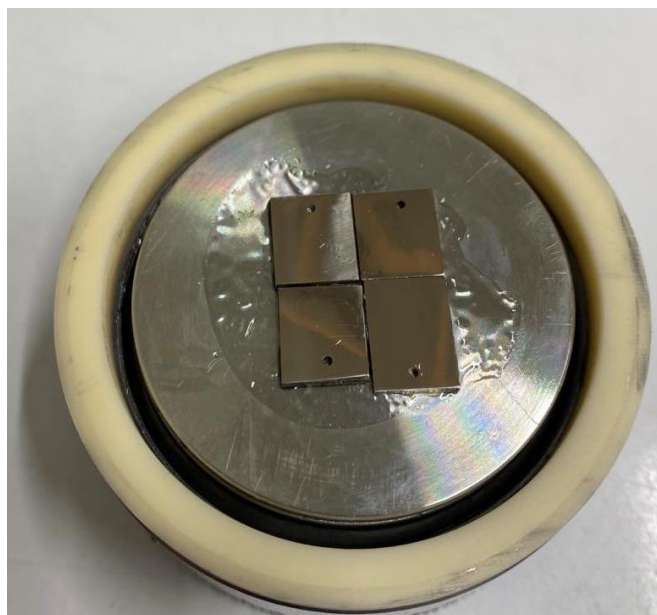


Figure II-7: Photographie de plaques, de dimensions 6 mm par 7,5 mm munies d'un trou de 0,8 mm de diamètre, collées au support de polissage Accustop 30 de Struers

Enfin, ces lames sont polies jusqu'à une épaisseur de 100 μm en utilisant des papiers de polissage allant de P800 à P4000 (norme FEPA). Le polissage est réalisé grâce au support de polissage Struers Accustop 30 (Figure II-7) qui garantit une planéité de $\pm 5 \mu\text{m}$. Cela signifie que lors du polissage il ne peut y avoir plus de 10 μm d'écart sur la valeur de l'épaisseur d'une lame.

II.1.2 Films de Cu nanoporeux

II.1.2.1 Electrodeposition de Cu poreux sous flux d'hydrogène

La Figure II-8 représente le montage expérimental utilisé pour l'électrodeposition de Cu poreux sous flux d'hydrogène qui a été réalisé par nos collègues de l'institut UTINAM à Besançon. Dans ce montage, on retrouve un bain d'électrolyte, composé de sulfate de Cu pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,4 M, contenant les ions Cu^{2+} que l'on souhaite déposer et d'acide sulfurique, H_2SO_4 1,5 M, qui sert de stabilisant. On vient plonger dans ce bain un système à trois électrodes : l'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence. L'électrode de travail correspond au substrat sur lequel les dépôts seront réalisés. Au cours de cette étude, deux types de substrats ont été utilisés : une plaque de Cu pur pour les premiers essais de thermocompression, puis une plaque DBC pour pouvoir caractériser la résistance thermique du joint. La contre-électrode est une anode inerte en Pt car le métal que l'on souhaite déposer est déjà présent en solution. L'électrode en Pt va permettre de prévenir les réactions parasites comme l'oxydation à l'anode qui intervient lorsqu'on utilise une anode en Cu par exemple. Habituellement, pour une électrodeposition classique, le potentiel est choisi pour correspondre au potentiel de dépôt du métal. Cependant, pour un dépôt DHBT, le potentiel est fixé plus haut afin de déclencher à la fois, le dépôt du métal et la formation de bulles de H_2 à l'électrode de travail. Dans ce montage, le potentiel est contrôlé grâce à la densité de courant. Les ions Cu^{2+} présent en excès dans la solution, se déposent sur l'électrode de travail tandis que des bulles de dihydrogène s'y forment au même moment. La réaction est suivie grâce à la différence de potentiel par rapport à l'électrode de référence. Le potentiostat permet de générer des courants continus ou pulsés :

- Continus de densité de courant J_c
- Pulsés simples avec une période de pause t_{off} et une période de courant cathodique t_c
- Pulsés inverse avec une période de courant anodique t_a et une période de cathodique t_c

Et enfin, plusieurs additifs ont été testés à différentes concentration afin d'évaluer leur impact sur le dépôt de Cu poreux. L'ensemble des paramètres expérimentaux est rassemblé dans le Tableau II-3.

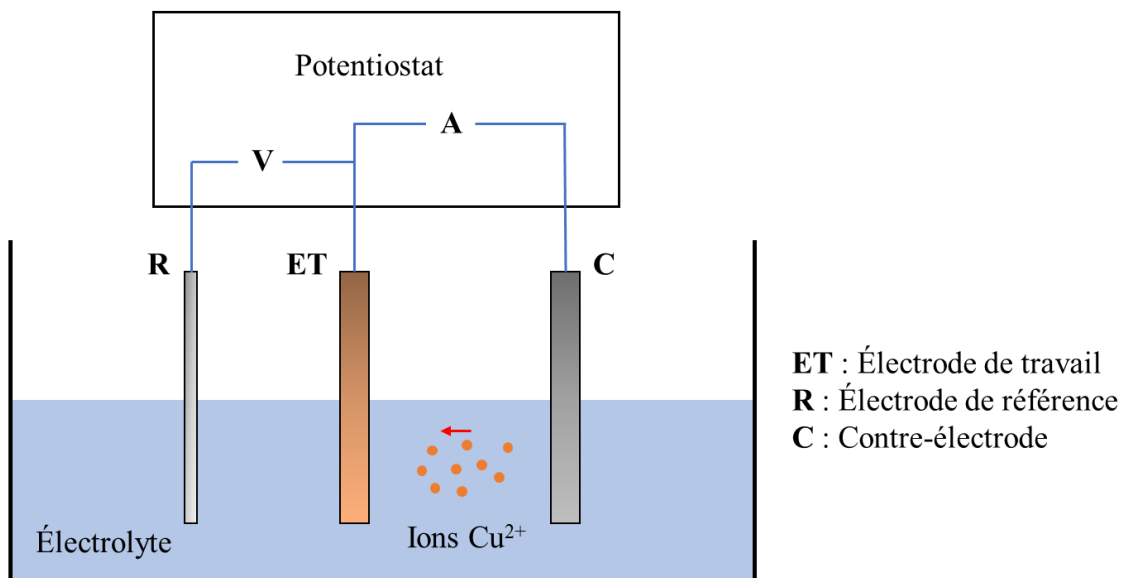


Figure II-8: Schéma du montage électrochimique permettant l'électrodeposition de Cu poreux par DHBT

Paramètres	Valeurs étudiées
Additifs	CH ₃ COOH 0,2 M – HCl 0,001 M
Densité de courant (A/dm ²)	100 – 200 – 300
Type de courant	Continu – pulsé simple – pulsé inverse
Temps de dépôt (s)	4 – 10 – 20 – 30 – 40 – 50 – 60

Tableau II-3: Valeurs explorées des différents paramètres expérimentaux pour l'électrodéposition de Cu poreux par DHBT

Après formation les dépôts de Cu poreux sont rincés à l'eau puis à l'éthanol avant d'être séchés. La Figure II-9(a) montre une vue des dépôts obtenus. L'observation de la microstructure des dépôts en coupe transverse nécessite au préalable de les enrober dans une résine à froid. L'enrobage à froid permet d'éviter tout endommagement de la structure liée à l'application d'une température et d'une pression. Une fois enrobés, les dépôts sont découpés puis polis grâce à une succession de papiers abrasifs SiC et de solutions diamantées allant jusqu'à 0,03 μm . Un exemple de vue en coupe Figure II-9(b), réalisée au microscope optique, permet de repérer certaines caractéristiques de la structure poreuse, comme la hauteur moyenne, la densité relative et la tailles des ligaments.

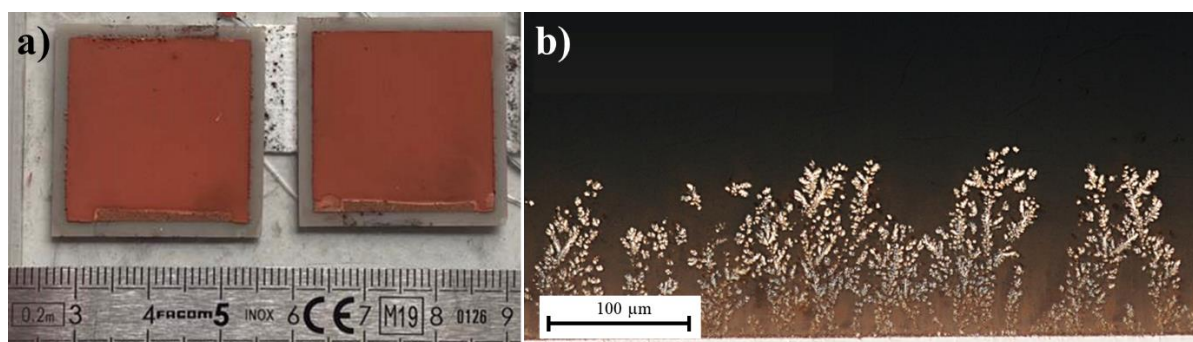


Figure II-9: Photographie des plaques DBC avec des dépôts de Cu poreux réalisés de 30 s à 300 A/dm² (a) ; Vue en coupe d'un dépôt DHBT de Cu poreux de 30 s à 300 A/dm² (b)

Une vision complémentaire est apportée sur la Figure II-10 grâce à la tomographie aux rayons X effectuée dans l'épaisseur des dépôts. Sur cette figure on distingue 3 clichés Figure II-10(a, b et c) en coupe parallèle au substrat qui ont été pris respectivement à 10 μm , à 60 μm et à 100 μm de celui-ci. Cela permet de mettre en évidence l'évolution de la taille des porosités dans l'épaisseur du dépôt qui résulte de la coalescence des bulles d'hydrogène comme expliqué partie I.3.2.

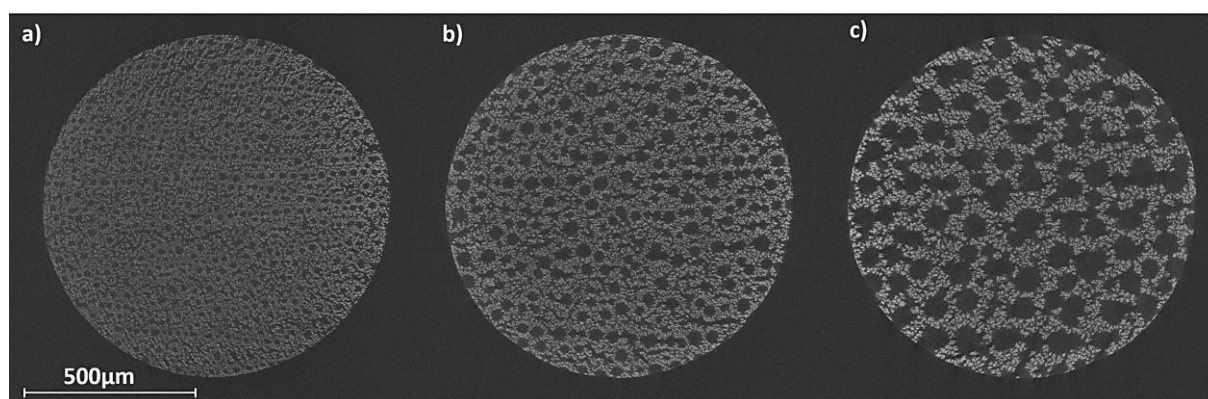


Figure II-10: Scan tomographique d'un dépôt DHBT de Cu poreux à Z=10 μm (a) ; Z=60 μm (b) ; Z=110 μm (c)

II.1.2.2 Dissolution sélective

La dissolution sélective a été réalisée grâce au montage présenté dans la Figure II-11. Les échantillons à dissoudre sont des rubans ou des lames d'alliages suspendus par un fil en fluorure de polyvinylidène (PVDF). Ce fil est capable de résister aux différents solvants utilisés dans cette étude. Plusieurs solvants tels que NaOH, HCl et H₂SO₄, ont été utilisés pour dissoudre les différents alliages en faisant varier leur concentration C . La température du solvant T_{bain} est contrôlée grâce au bain-marie et vérifiée par un thermomètre. La rotation du barreau magnétique permet de renouveler la solution à l'interface des échantillons afin de garantir une réaction de dissolution en continu.

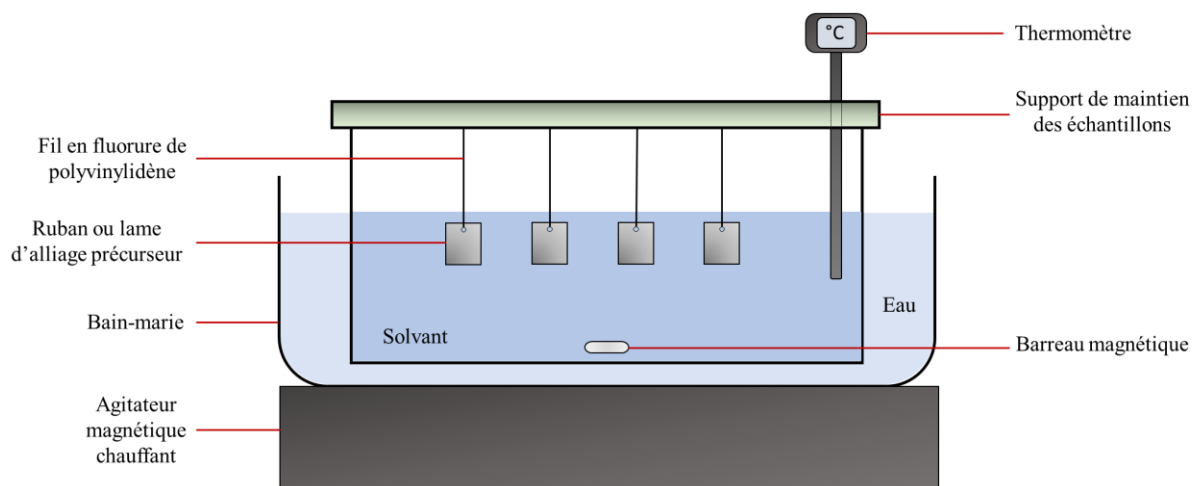


Figure II-11: Schéma du montage expérimental permettant de réaliser la dissolution sélective d'échantillons d'alliages précurseurs

Tous les échantillons d'alliages précurseurs sont nettoyés et pesés avant dissolution. Après un temps de dissolution t , l'échantillon est sorti puis immergé successivement pendant 5 minutes dans un bain d'eau distillée et dans un bain d'éthanol afin de retirer tout le solvant. Une fois secs, les échantillons sont pesés à nouveau afin de déterminer la masse de métal moins noble qui a été dissoute. Cela permet de remonter à l'avancement A de la réaction (allant de 0 pour une réaction non-entamée à 1 pour une dissolution complète de l'élément moins noble) en partant du principe que seul l'élément moins noble est dissous. Enfin, la zone où se trouve le trou est retirée pour obtenir des rubans ou des lames de Cu nanoporeux de forme carrée Figure II-12.

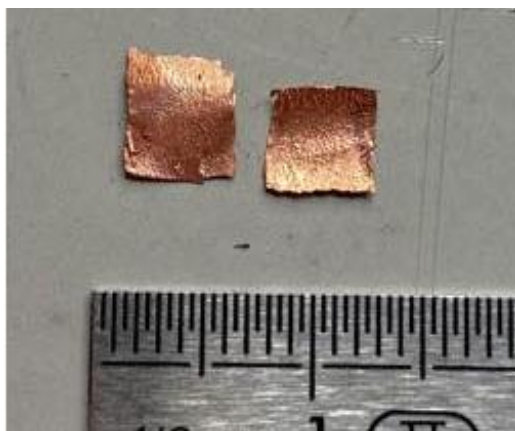


Figure II-12: Photographie des rubans de Cu nanoporeux obtenus à partir de la dissolution sélective d'un alliage Mn₃₇Cu₆₃

Le Tableau II-4 regroupe les paramètres expérimentaux de la dissolution sélective.

Alliage / Paramètres	Potentiel standard de l'élément moins noble, E ⁰ (V)	Nature du solvant	Concentration de solvant, C (mol/L)	Température du bain, T _{bain} (°C)	Durée de dissolution, t (h)	Avancement de la réaction, A
Al83Cu17	-1,67	NaOH	1	20	0,33	1
Mg40Cu60	-2,37	HCl	1,38	20	0,33	1
Mn70Cu30	-1,18	H ₂ SO ₄	5,22E-01	20	36	1
Mn56Cu44	-1,18	HCl	1,38	20	5	0,58
			2,78	20	5	0,87
Mn49Cu51	-1,18	HCl	2,78	20	6	0,18
				60	6	0,82
			20	6	0,2	
			60	6	0,96	
		H ₂ SO ₄	12	20	6	0,22
			2,75	20	6	0,15
				192	0,47	
				60	6	0,16
Mn37Cu63	-1,18	H ₂ SO ₄	1,00E-02	20	112	1
			1,02E-01	20	60	1
			5,22E-01	20	96	1
			1,07	20	144	1
			2,75	20	144	1

Tableau II-4: Paramètres de dissolution sélective en fonction de l'alliage utilisé (les potentiels standards sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène)

II.2 Méthode d'assemblage par thermocompression de films nanoporeux

II.2.1 Éléments d'assemblage

Lors de notre étude on utilise deux éléments d'assemblages en plus des films nanoporeux : le substrat DBC et la diode 5SLY 12E1200. Pour faciliter la lecture, on ne précisera plus le type de diode (matricule).

Le rôle du substrat en électronique de puissance est à la fois de fournir du courant aux composants et aussi de les refroidir. La combinaison métal/céramique de ce substrat lui permet de supporter de forts courants, et de fortes températures tout en assurant une bonne isolation électrique. Plusieurs types de céramiques peuvent être utilisés dans les DBC, à savoir Al_2O_3 , AlN , SiO_2 , SiN , pour ne citer que les plus connues. Dans notre étude, nous utilisons des DBC dont la partie en céramique est constituée d' AlN car celle-ci procure en plus d'excellentes performances thermiques. Une photographie de ces derniers est donnée à la Figure II-13(a).

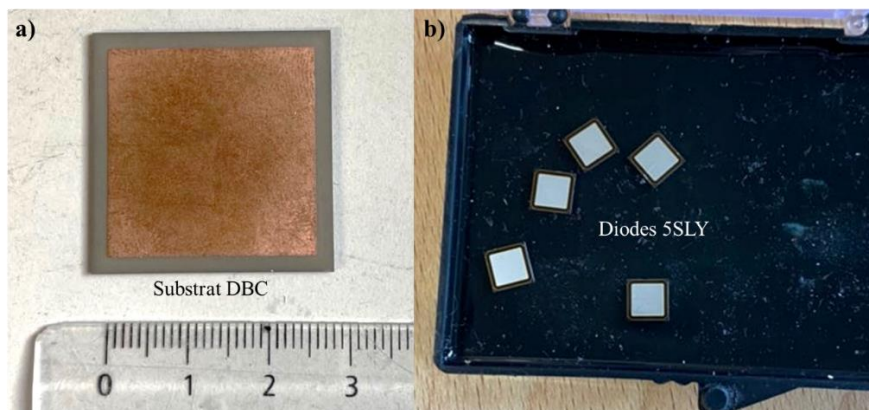


Figure II-13 : Photographie d'un DBC dont la partie céramique correspond à de l' AlN (a) ; Photographie de plusieurs diodes 5SLY 12E1200 dans leur compartiment de rangement (b)

La surface de la partie céramique mesure $30 \times 30 \text{ mm}^2$ et celle correspondant au Cu mesure $26 \times 26 \text{ mm}^2$. L'épaisseur de Cu déposé de chaque côté de la céramique est de $100 \text{ }\mu\text{m}$ et la céramique en elle-même mesure $1000 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ce qui donne une épaisseur totale de $1200 \text{ }\mu\text{m}$.

Les diodes constituent un élément important de l'assemblage puisqu'il va permettre la caractérisation post-thermocompression de la résistivité thermique du joint, ce qui nous permettra de comparer les qualités des accroches. Une photographie des diodes 5SLY 12E1200 est présentée sur la Figure II-13(b). Ces dernières mesurent $6,3 \times 6,3 \text{ mm}^2$ pour une épaisseur de $350 \text{ }\mu\text{m}$. Elles sont métallisées avec une finition Ag afin de faciliter l'adhésion avec le Cu du joint. Les différentes couches sont : Al, Ti, Ni et Ag. La première couche (Al) permet de faciliter l'accroche du reste de la couche avec la diode qui est composée de nitrure de silicium (Si_3N_4). La couche de Ti joue le même rôle entre Al et Ni. La couche de Ni sert à inhiber l'interdiffusion des espèces. Et enfin la couche Ag est la partie conductrice facilite l'adhésion avec le Cu.

Les trois types de films, présentés dans la partie II.1, sont placés entre le substrat et la diode ou entre deux substrats en fonction des mesures à réaliser (sauf pour le dépôt qui est élaboré directement sur un substrat). Avant cela, les films nanoporeux sont désoxydés selon deux méthodes. Les films issus de la dissolution sélective sont immergés pendant 1 min dans CH_3COOH puis rincés dans l'eau distillée. Les dépôts, plus fragiles, sont soumis à une atmosphère réductrice (He/H_2), pendant 30 min à 300°C .

II.2.2 Machines et procédés

L'assemblage de composants par thermocompression prend place dans la machine de traction-compression DEBEN MT-500 dont les différentes parties sont représentées sur la Figure II-14. Le module de traction-compression se situe dans la chambre qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée. La préparation de la chambre nécessite entre 3 et 4 étapes de pompage et nettoyage à l'argon hydrogéné avant d'atteindre vide satisfaisant de 10^{-2} mbar. Les essais de thermocompression sont réalisés en maintenant ces conditions en vide dynamique. Les mors, montrés sur la Figure II-14(b), peuvent être indépendamment contrôlés en température (acquise par un thermocouple) de sorte à pouvoir créer un gradient. Bien que cette caractéristique soit intéressante, elle n'est pas pertinente pour notre utilisation. La température maximale pouvant être atteinte est de 500°C avec ce dispositif. Il est important de noter que seul le mors supérieur est en mouvement lors d'un essai. Le mors du bas est, quant à lui, muni d'une rotule assurant que la force exercée reste perpendiculaire à l'ensemble des éléments à assembler. Le module peut être équipé de différentes cellules de force, mais seule la cellule de 5 kN a été utilisée dans cette étude. Le déplacement du mors supérieur est suivi par un capteur capable d'enregistrer des déplacements de quelques micromètres avec une précision de $2\ \mu\text{m}$.

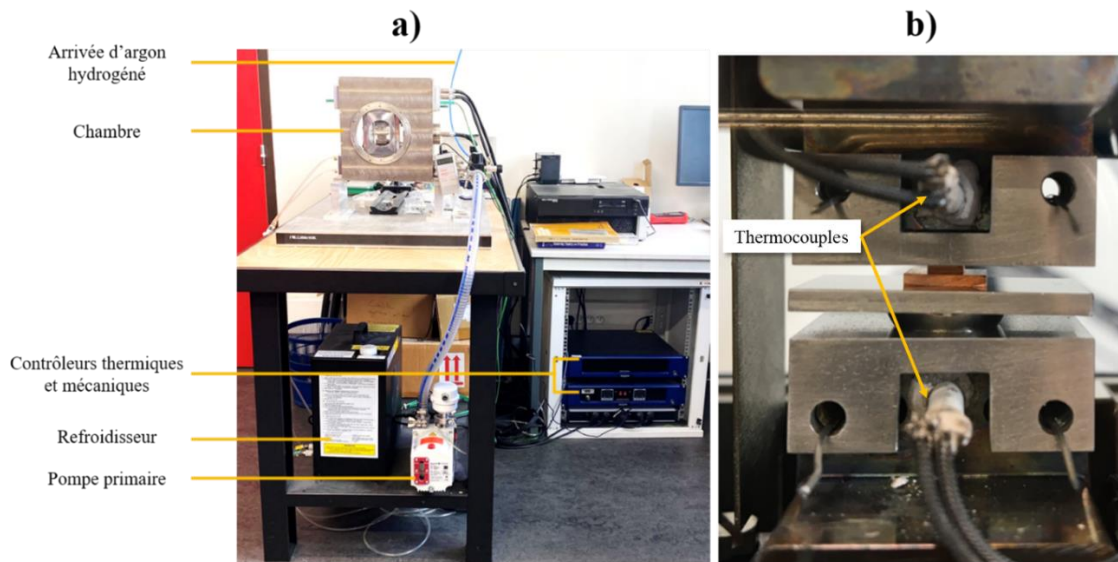


Figure II-14: Photographie du dispositif global de thermocompression avec annotations (a) ; du module de traction-compression vue de près avec un sandwich Cu/Cu (b)

Plusieurs tests ont été réalisés grâce à des films (Fujifilm Prescale) sensibles à la pression Figure II-15 pour s'assurer que la force soit appliquée uniformément à l'ensemble des composants à assembler. Ces tests ont été réalisés sans échantillons puis avant chaque nouveau type d'assemblage. La Figure II-15 montre : un exemple de test à gauche où l'ensemble de la surface d'un composant est "imprimé" sur le film et un exemple de test à droite où l'on voit que la force s'applique principalement sur une zone. Ce test permet d'identifier les problèmes de planéité des composants ou des mors et d'effectuer une rectification de surface si besoin.

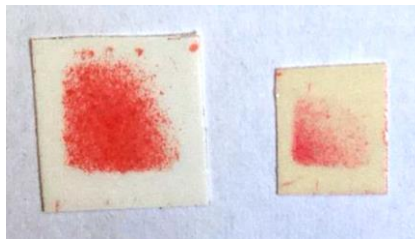


Figure II-15: Photographie de films sensibles à la pression après un test de planéité

Afin de réaliser un assemblage, plusieurs étapes schématisées Figure II-16 sont nécessaires. On définit généralement les conditions d'assemblage comme étant une contrainte **P** associée à une température **T** pendant une durée **t**. Pour ce faire, il faut chauffer les mors jusqu'à stabilisation de la température **T**, on définit alors une rampe de chauffe qui doit être la plus courte possible pour éviter d'altérer les échantillons avant d'être assemblés. Plus la valeur de la rampe est élevée, plus le temps pour stabiliser la température est long, une rampe de 60°C/min est un bon compromis. La courbe "Déplacement" correspond au déplacement du mors supérieur. Une charge initiale égale à 10% de la charge finale est appliquée dans un premier temps pour mettre en contact les différentes parties du système. Puis le chauffage des mors est lancé jusqu'à la température de consigne **T**. On observe alors un déplacement positif qui est dû à la dilatation thermique du système. La charge finale est ensuite appliquée correspondant à une pression **P** sur l'assemblage.

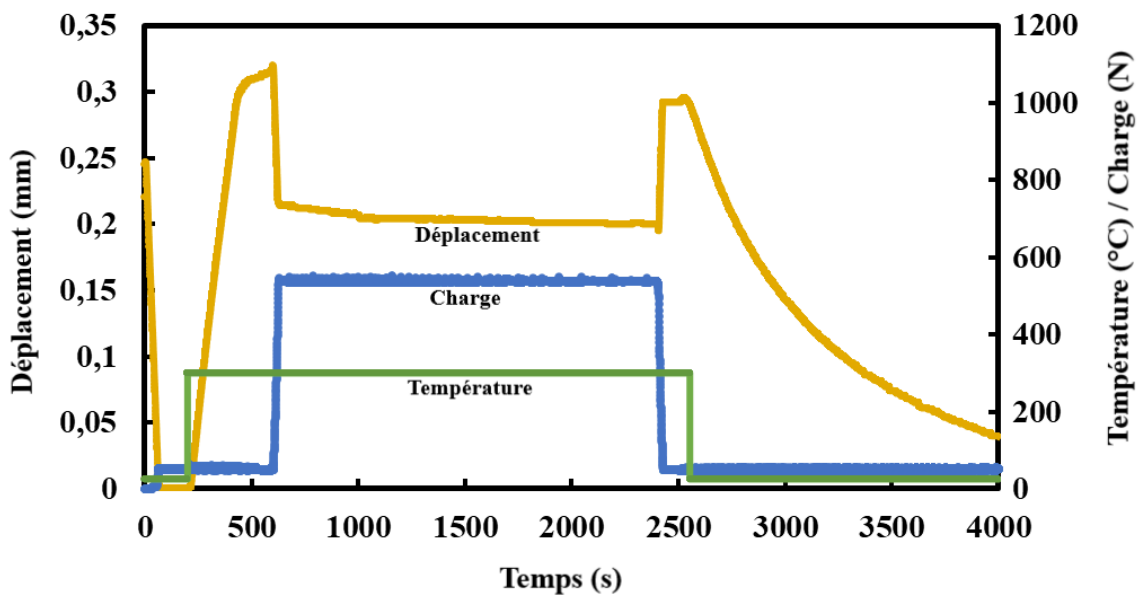


Figure II-16: Evolution du déplacement, de la charge et de la température en fonction du temps pour un essai de thermocompression standard

Le déplacement observé est alors négatif témoignant de la compression des différents éléments. À la fin de la durée **t**, le chauffage est arrêté et la charge initiale est à nouveau appliquée afin d'obtenir un point de comparaison entre le début et la fin de la thermocompression. Il est intéressant de noter qu'il peut s'écouler jusqu'à 2 heures avant que la température ne redescende à l'ambiante.

L'influence des 3 paramètres de thermocompression, à savoir la pression **P**, la température **T** et le temps de maintien **t**, a été étudiée en faisant varier leur valeur comme exposées dans le Tableau II-5.

Paramètres	Valeurs étudiées
Pression (MPa)	10-20-30
Température (°C)	250-300-350-450
Temps (min)	15-30-60

Tableau II-5: Paramètres expérimentaux pour l'assemblage par thermocompression

II.3 Méthodes de caractérisation

L'élaboration de films de Cu nanoporeux ainsi que leur thermocompression font intervenir plusieurs étapes qui nécessitent des méthodes de caractérisation adaptées à l'échelle concernée. Les microscopies optique et électronique à balayage sont centrales dans l'étude car elles sont utilisées à chaque étape du processus. Une méthode plus précise, comme la microscopie électronique à transmission, va apporter les éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes se produisant aux très fines échelles. Enfin, à plus grande échelle, la qualité de l'accroche est caractérisée par la microscopie acoustique à balayage, les tests de cisaillement et les tests de résistance thermique.

II.3.1 Microscopie optique

La microscopie optique (MO) a été réalisée à l'aide de l'appareil OLYMPUS DSX 510 (Figure II-17) qui est un microscope optique-numérique. Celui-ci permet l'observation d'échantillons jusqu'à un grossissement de x9000. Sa caractéristique la plus intéressante reste la possibilité de réaliser des cartographies pouvant couvrir des surfaces de 10 mm par 10 mm. Les échantillons destinés à l'observation au microscope optique sont prépolis avec des papiers SiC allant jusqu'à P4000 puis polis avec une solution diamantée de 3 μm puis 1 μm .

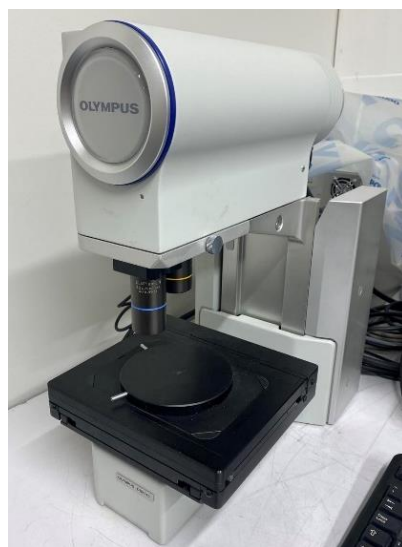


Figure II-17: Photographie du microscope optique-numérique OLYMPUS DSX 510

II.3.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument qui utilise un faisceau d'électrons pour observer des échantillons à une échelle microscopique. Ce faisceau d'électrons focalisé est produit dans la colonne puis est balayé sur la surface de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface, différents types d'interactions se produisent, desquels résultent différents signaux. Ces signaux peuvent être sous forme d'électrons ou de rayons X.

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une interaction dite quasi-élastique avec les atomes de la matière. Ils sont réémis, après interaction, dans une direction proche de celle des électrons émis avec

une faible perte d'énergie. Ces électrons permettent d'identifier les contrastes chimiques des différents éléments présents dans l'échantillon.

Les électrons secondaires résultent d'une interaction inélastique avec les électrons de la matière et sont, quant à eux, faibles en énergie. Ils fournissent des informations sur la topographie de la surface.

Les rayons X sont émis lors de la désexcitation des électrons des couches internes. Chaque élément possède des niveaux d'énergie spécifique ce qui permet d'identifier un élément à partir du spectre d'énergie des rayons X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy).

Une autre méthode de caractérisation est l'analyse de la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD pour Electron BackScattered Diffraction). Celle-ci permet d'identifier l'orientation cristalline des grains dans le matériau grâce à l'analyse des figures de Kikuchi.

La préparation des échantillons, pour une observation en électrons rétrodiffusés et secondaires et pour une analyse EDS, consiste à polir les échantillons jusqu'à 0,03 μm en utilisant une suspension colloïdale d'alumine. Pour une analyse EBSD, il est nécessaire d'ajouter une étape d'électropolissage de 2 min, dans un bain de H_2NO_3 à 60% avec une tension de 2 V afin d'améliorer la qualité de l'analyse. Cette étape permet d'enlever la couche écrouie à la surface des grains pour améliorer le signal de diffraction.

Les analyses et observations sont réalisées sur le MEB Zeiss GeminiSEM 500 muni d'une source FEG (Field Emission Gun). La tension d'accélération des électrons est fixée à 5 keV pour l'observation des électrons secondaires, à 15 keV pour l'observation des électrons rétrodiffusés et l'analyses EDS et à 20 keV pour l'analyse EBSD.

II.3.3 Microscopie acoustique à balayage

Le microscope acoustique à balayage (MAB) permet d'envoyer une onde acoustique qui va interagir avec l'échantillon et d'en récupérer sa réflexion. L'onde acoustique est majoritairement transmise lorsqu'elle interagit avec un matériau dense, tandis qu'elle est réfléchi lorsqu'elle rencontre une interface. L'intensité du signal est convertie en image 2D où les zones sombres correspondent à un signal faible donc une onde peu réfléchi et où les zones claires correspondent à un signal plus fort donc une onde fortement réfléchi. Cette technique est non destructive et est efficace pour identifier la délamination des composants électroniques. Les prestations ont été assurées par la plateforme PRIMES-ENIT à Tarbes.

II.3.4 Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. En raison de l'espacement régulier des atomes dans le réseau cristallin, les rayons X diffractent selon les conditions de Bragg. L'analyse des pics de diffraction obtenus permet d'identifier les structures cristallines présentes dans le matériau. Cette technique a été utilisée pour identifier les phases présentes dans les alliages précurseurs et pour suivre leur évolution au cours de la dissolution sélective.

Les analyses DRX ont été réalisées sur le diffractomètre X'Pert Pro MPD de PANalytical en utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du Cu (1,5419 \AA) dans les conditions de réflexion Bragg-Brentano.

II.3.5 Tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X consiste à irradier l'échantillon que l'on souhaite observer avec une source de rayons X, puis de collecter les rayons qui ont traversé l'échantillon. L'intensité des rayons collectés va dépendre de l'absorption par l'échantillon. Celui-ci est mis en rotation autour d'un axe puis des images sont acquises à intervalles réguliers. On peut reconstruire une image en 3 dimensions à l'aide de l'ensemble des images projetées de l'échantillon.

L'appareil utilisé est le Easytome XL nano-foyer avec filament LaB6 et cible Tungstène. La tension de source utilisée est de 100 kV. Les scans ont été réalisés à partir de 2000 projections avec un temps d'exposition de 0,4 s et une résolution de 1 μm par pixel. Aucun filtre n'a été rajouté.

II.3.6 Microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) permet de caractériser la structure d'un échantillon à l'échelle nanométrique en faisant passer un faisceau d'électrons au travers. Une partie des électrons va être transmise ce qui permettra d'obtenir une image champ clair (plan image) et une autre partie des électrons sera diffractée par l'interaction électron/matière et donnera un cliché de diffraction. Grâce à ce cliché il est possible de remonter à l'orientation cristallographique des phases présentes. Pour aller plus loin dans l'analyse, des cartographies ont pu être réalisées grâce à la technologie ASTAR [143].

L'utilisation du MET nécessite une préparation particulière de l'échantillon. En effet, celui-ci doit être le plus fin possible (quelques centaines de nanomètres) pour permettre le passage du faisceau d'électrons. Pour ce faire, la première étape consiste à réaliser un disque de 3 mm de diamètre d'une épaisseur de 100 μm ou moins. Cette étape est réalisée grâce aux mêmes méthodes de polissage qui ont été décrites partie II.3.2. Ensuite, un électropolissage permet de créer des trous dans ce disque. La zone entourant un trou est généralement assez fine pour être observée. L'électropolissage est effectuée grâce à la machine TenuPol-5 de Struers dans un bain d'acide phosphorique à 50% maintenu à 5°C et avec une tension de 8-10V selon l'échantillon.

II.3.7 Essais de résistance thermique

La résistance thermique des joints des assemblages réalisés par thermocompression est évaluée au laboratoire G2Elab par calcul d'impédance. Cette méthode consiste à envoyer une impulsion électrique courte avec un fort courant pour provoquer l'échauffement de la pièce. Plus la température d'échauffement est élevée, plus la résistance thermique est élevée, cela correspond à l'effet Joule. Comme la mesure instaure un état transitoire on parlera d'impédance. Cette dernière est appelée Z_{th} et est calculée grâce à la formule suivante :

$$Z_{th}(t) = \frac{T(t) - T_0}{P_{diss}} \quad \text{II-4}$$

Avec $T(t)$ la température moyenne du composant à l'instant t , T_0 la température initiale et P_{diss} la puissance thermique dissipée lors du passage du courant.

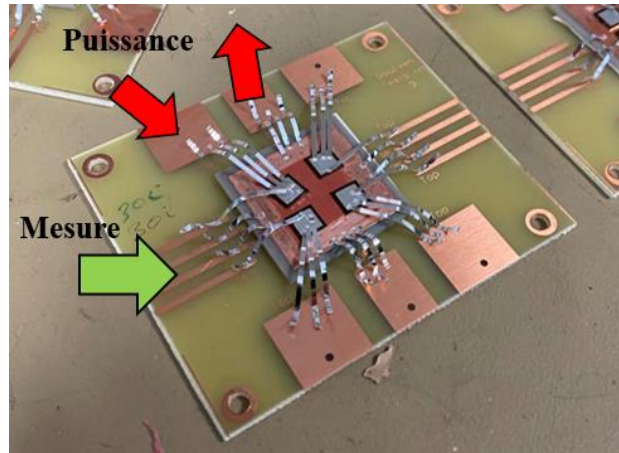


Figure II-18: Photographie du montage nécessaire à la mesure de l'impédance des joints réalisés avec les 4 diodes. Les flèches rouges indiquent le passage du courant destiné à créer l'échauffement et la flèche verte indique les points de mesure.

Cette mesure est effectuée avec une impulsion de 15 ms pour un courant de 80 A avec le montage de la Figure II-18. Ces résultats pourront être mis en parallèle avec les images réalisées au microscope acoustique.

II.3.8 Essais de cisaillement

Dans le cadre du projet Copperpack, les essais de cisaillement ont été réalisés à SafranTech à Magny les Hameaux, à l'aide d'un équipement d'essai d'adhérence de la série Royce 600 avec une tête d'outil d'une longueur de 8 mm (supérieure à la longueur du dispositif) présentée à la Figure II-19. La tête de l'outil a été positionnée à 20 μm au-dessus de la surface de la céramique et la vitesse de déplacement a été fixée à 1 mm/min. La force appliquée est mesurée pendant l'essai jusqu'à la détection de la rupture. La contrainte de cisaillement est calculée en divisant la force maximale mesurée par la surface du dispositif (6,3 \times 6,3 mm²). Au moins 4 échantillons ont été testés pour chaque condition afin d'obtenir une distribution statistique acceptable.

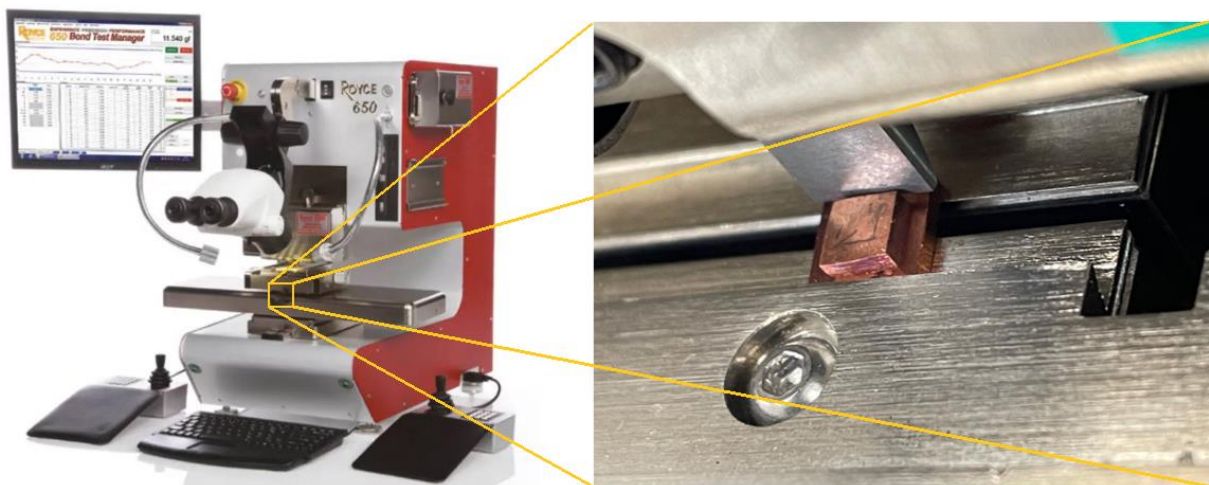


Figure II-19: Photographie du dispositif permettant de réaliser les essais de cisaillement avec un zoom sur l'assemblage maintenu dans les mâchoires et sur la lame qui va fournir l'effort de cisaillement

Chapitre III : Sélection des compositions et procédés d'élaboration des films nanoporeux

Ce chapitre a pour but d'étudier l'élaboration des films de Cu nanoporeux qui seront utilisés lors de l'assemblage par thermocompression. Une partie de ces films est produite par dissolution sélective d'alliage précurseur sous forme de rubans ou de lames, tandis que l'autre sera réalisée directement par dépôt électrochimique.

Pour l'élaboration des alliages précurseurs, on distingue deux procédés à savoir la trempe sur roue afin d'obtenir des rubans et la fusion par arc afin d'obtenir des lames. La trempe sur roue permet l'obtention directe de rubans de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur grâce à une vitesse de refroidissement élevée (10^6 K/s). La fusion par arc permet d'obtenir des lames plus épaisses (1 mm) à une vitesse de refroidissement plus faible (10^3 K/s). Cet écart de vitesse de refroidissement et d'épaisseur va induire des microstructures différentes entre les rubans et les lames, qui seront dues à une variation de vitesse de solidification. Il est intéressant de regarder l'influence de la microstructure de l'alliage précurseur sur le film nanoporeux final. Ensuite, une fois les lames ou les rubans élaborés, ces derniers sont exposés à un solvant qui va entraîner la dissolution sélective de l'élément le moins noble. Suite à cette dissolution sélective, le Cu qui est l'élément le plus noble dans les systèmes choisis, s'agence en mousse nanoporeuse. L'étape de dissolution est la même, que ce soit pour des rubans élaborés par trempe sur roue ou des lames élaborées par fusion par arc.

L'électrodéposition est un procédé bien différent des deux précédents puisqu'il permet de réaliser les films de Cu nanoporeux en une seule étape. Cette méthode permet, entre autres, d'accéder à une densité plus faible que celle obtenue avec les rubans ou les lames. Ce chapitre se concentrera sur les procédés d'élaboration de rubans et de lames ainsi que sur l'étape de dissolution, l'électrodéposition étant réalisée par nos collègues de l'Institut UTINAM à Besançon.

Les alliages étudiés et les conditions de dissolution sont fournis dans le Tableau III-1.

Composition des alliages			Potentiel standard E ⁰ (V)	Nature du solvant	Concentration du solvant, C (mol/L)	Température du bain, T _{bain} (°C)	Durée de dissolution, t (h)	Avancement, A
Fraction atomique	Fraction massique	Fraction volumique						
Al83Cu17	Al67Cu33	Al87Cu13	-1,67	NaOH	1	20	0,33	1
Mg40Cu60	Mg20Cu80	Mg57Cu43	-2,37	HCl	1,38	20	0,33	1
Mn70Cu30	Mn67Cu33	Mn71Cu29	-1,18	H ₂ SO ₄	5,22E-01	20	36	1
Mn56Cu44	Mn52Cu48	Mn57Cu43	-1,18	HCl	1,38	20	5	0,58
					2,78	20	5	0,87
						20	6	0,18
					2,78	20	192	0,73
						60	6	0,82
						20	6	0,2
Mn49Cu51	Mn45Cu55	Mn50Cu50	-1,18	HCl	5,66	60	6	0,96
					12	20	6	0,22
						20	6	0,15
						20	192	0,47
						60	6	0,16
Mn37Cu63	Mn34Cu66	Mn38Cu62	-1,18	H ₂ SO ₄	1,00E-02	20	112	1
					1,02E-01	20	60	1
					5,22E-01	20	96	1
					1,07	20	144	1
					2,75	20	144	1

Tableau III-1: Paramètres de dissolution sélective en fonction de l'alliage utilisé. Les potentiels standards sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel standard est donné pour l'élément moins noble, l'élément d'alliage du Cu.

III.1 Première étude de la dissolution sélective sur les différents systèmes binaires base Cu

L'élaboration de Cu nanoporeux est réalisée grâce à la dissolution sélective de systèmes binaires base Cu. La microstructure du Cu nanoporeux est difficile à prévoir selon la nature du système et les conditions de dissolution. C'est pourquoi plusieurs systèmes base Cu prometteurs ont été sélectionnés à partir de l'étude bibliographique préliminaire. Les systèmes Al-Cu, Mg-Cu et Mn-Cu ont été choisis pour :

- La diversité des compositions étudiées dans la littérature.
- Leur diagramme de phase présentant des points eutectiques ou des points de congruence qui doivent faciliter l'obtention de phases homogènes ;
- Leur taille de ligaments et de porosités parmi les plus faibles (inférieures à 100 nm), afin d'exacerber les phénomènes de diffusion lors de la thermocompression ;
- Leur faible durée de dissolution (sauf pour les compositions riches en Cu du système Mn-Cu) qui permet d'optimiser l'expérimentation ;
- La nature "verte" des solvants qui facilite le traitement des déchets ;

Les alliages précurseurs utilisés dans cette étude de sélection ont été élaborés par trempe sur roue puis caractérisés avant la réalisation de la dissolution sélective.

III.1.1 Système Al-Cu

III.1.1.1 Caractérisation des rubans d'alliages avant dissolution

L'évolution des phases du système binaire Al-Cu en fonction de la température et de la composition est représenté par son diagramme de phase sur la Figure III-1. Pour ce système, la composition visée est de 83% at. d'Al et de 17% at. de Cu, on appellera cet alliage $Al_{83}Cu_{17}$. Cette composition a été choisie car elle a déjà démontré une aptitude à produire des structures nanoporeuses [106]. De plus, la température de fusion à cette composition ($548,2^{\circ}C$) correspond à un point eutectique, ce qui facilite la fusion et l'homogénéisation de l'alliage. La microstructure attendue est un mélange eutectique de phase Al- α et d'intermétalliques Al_2Cu qui correspond à la phase Al- θ sur la Figure III-1.

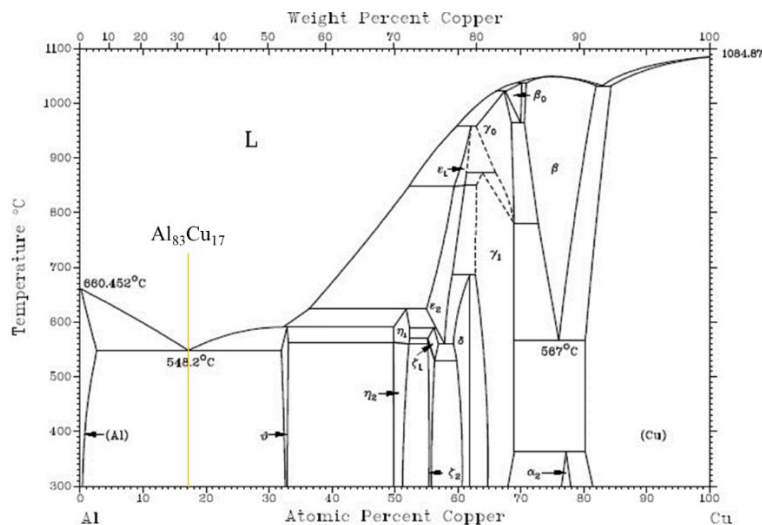


Figure III-1: Diagramme de phase du système Aluminium – Cuivre

Les rubans d'alliages $Al_{83}Cu_{17}$ obtenus par trempe sur roue présentent deux faces dont l'aspect diffère selon la zone de contact comme on peut le voir sur la Figure III-2. En effet, on remarque que la face refroidie au contact de la roue en Cu (Figure III-2(a)) possède une surface composée d'une partie lisse et de cavités. La partie lisse correspond à un contact direct de l'alliage liquide avec la roue en cuivre tandis que les cavités sont dues l'emprisonnement de gaz lors de la coulée. L'autre face du ruban (Figure III-2(b)) présente un certain relief qui provient de la variation d'épaisseur due à l'instabilité de la flaque d'alliage en fusion (voir la Figure III-3) et de la croissance libre de l'alliage. Les observations à plus fort grandissement, en électrons rétrodiffusés, permettent de confirmer la présence d'une structure eutectique sur les deux faces du ruban (Figure III-2(c et d)). De telles caractéristiques topologiques du ruban ont déjà été observées dans les années 70, peu après le lancement de cette technologie [144], comme cela est illustré sur le schéma de la Figure III-3.

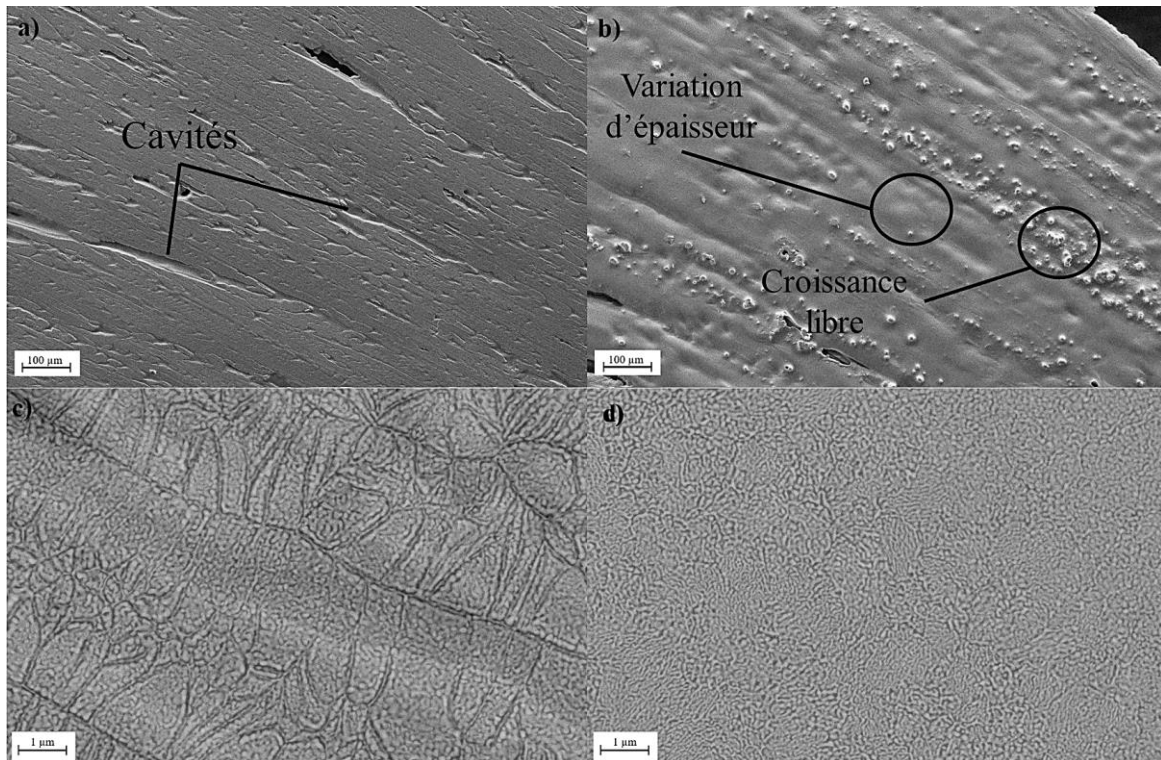


Figure III-2: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ en contact avec : la roue en cuivre (a) ; l'atmosphère (b) ; en électrons rétrodiffusés de la surface d'un ruban d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ en contact avec : la roue en cuivre (c) ; l'atmosphère (d)

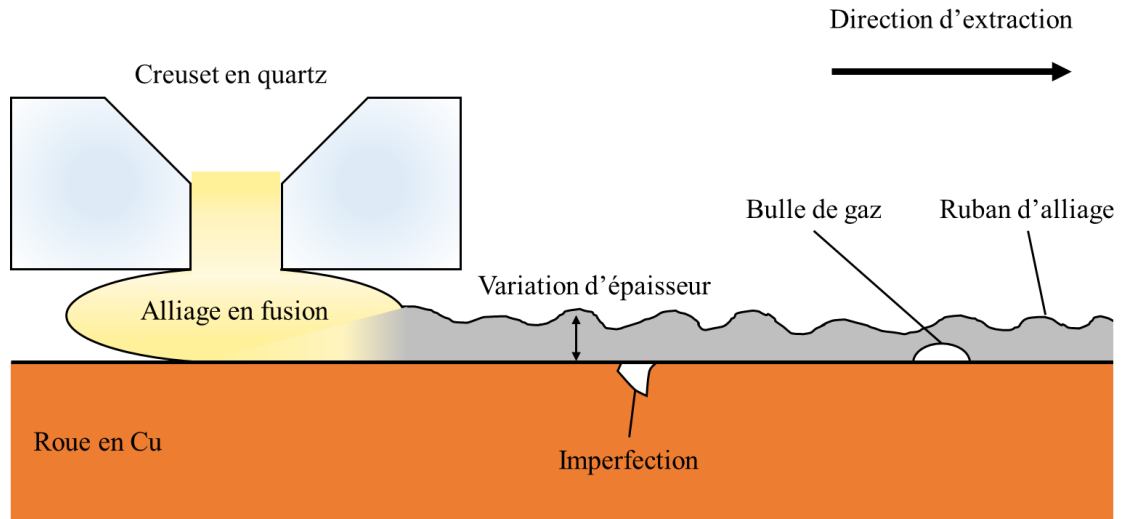


Figure III-3 : Schéma illustrant les différentes sources de défaut d'un ruban d'alliage produit par trempe sur roue. Les variations d'épaisseur sont dues à l'instabilité de la flaque d'alliage en fusion ("Puddle", en anglais). Adapté à partir de Anthony et Cline[144]

On peut voir plus particulièrement sur la Figure III-2(c) que la taille des grains varie autour de $1\ \mu\text{m}$ ce qui confirme que notre ruban est cristallin. Les analyses DRX (Figure III-4) révèlent la présence de phases Al- α et d'intermétalliques Al_2Cu sur les deux faces, ce qui corrobore nos prévisions par l'étude du diagramme de phase ainsi que les observations de la Figure III-2(c et d).

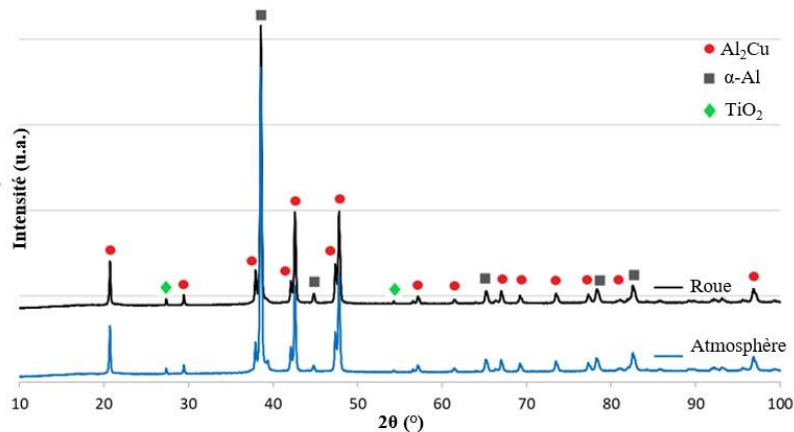


Figure III-4 : Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère. La présence de TiO_2 en très faible quantité provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support

Les analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont été réalisées, de la même manière, sur les deux faces du ruban (sur les Figure III-2(c et d)) et dans les deux cas, un taux d'Al de 83 at.% et un taux de Cu de 17 at.% ont pu être identifiés (Annexe 1-Annexe 4). Comme la croissance est dirigée de la face en contact avec la roue à la face en contact avec l'atmosphère, il est fortement probable que la composition dans l'épaisseur soit identique.

III.1.1.2 Résultats de la dissolution

Comme précisé dans la partie II.1.2.2, les paramètres de dissolution sont la nature et la concentration du solvant ainsi que la température du bain et le temps de traitement. Dans notre cas, pour la dissolution du système Al-Cu, le solvant est la soude, de formule NaOH, qui apparaît dans plusieurs études expérimentales, voir Tableau I-3. La concentration C est choisie égale à 1 M. La dissolution est réalisée à température ambiante. Les différents échantillons sont placés simultanément dans le bain puis sont sortis après différents temps d'exposition. Dès l'immersion des rubans, une forte quantité de bulle apparaît à la surface de ces derniers. Ces bulles sont dues au dégagement gazeux de H_2 qui apparaît lors de la réaction d'un acide ou d'une base avec un métal. Le graphique (Figure III-5) représente le pourcentage de masse dissoute en fonction du temps d'exposition au solvant. Le pourcentage massique d'Al dans l'alliage est égal à 67% (voir Tableau III-1) et est représenté par une ligne rouge sur le diagramme. La proportion de masse dissoute augmente linéairement avec le temps de dissolution jusqu'à atteindre une valeur proche du seuil de dissolution maximale. Cela signifie qu'au bout de 20 min la quasi-totalité de l'Al de l'alliage a été dissoute puisqu'à priori seul l'élément le moins noble se dissout.

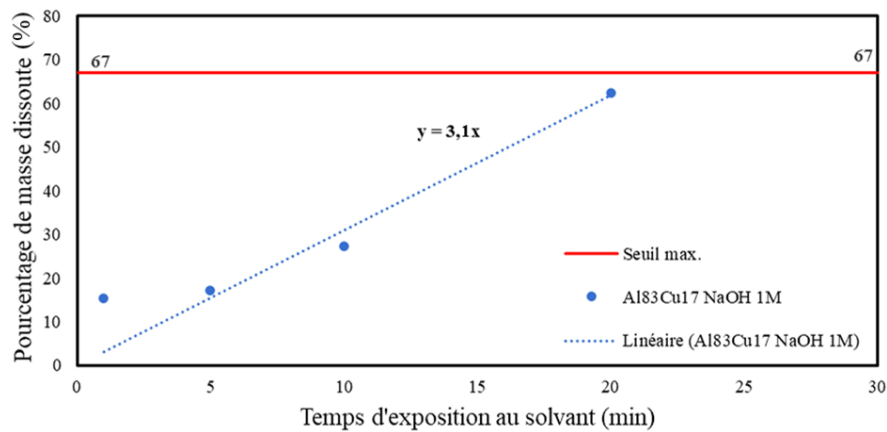


Figure III-5: Évolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ lors de la dissolution dans NaOH 1 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

On peut constater la présence d'un front de dissolution (délimité par un trait en pointillé), qui apparaît après seulement 1 min de dissolution (Figure III-6(a)) et se déplace parallèlement à la surface du ruban (Figure III-6(b)). Au-dessus du front de dissolution se trouve la structure nanoporeuse de Cu qui vient de se former et en-dessous l'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ est encore intact.

Il nous est arrivé de constater que la structure nanoporeuse pouvait se décrocher à certains endroits à cause de sa faible densité. La présence d'une agitation dans le bain afin d'homogénéiser la solution, ainsi que les opérations de rinçage/séchage sont des causes possibles de cette perte de matière.

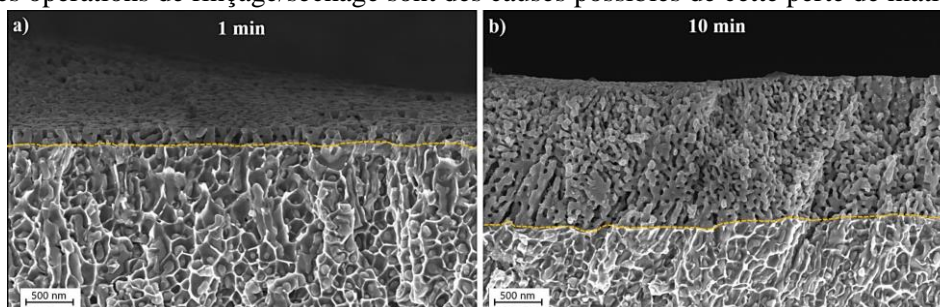


Figure III-6: Observation au MEB en InLens de la progression du front de dissolution dans l'épaisseur d'un ruban d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$, après 1 min de dissolution (a) ; après 10 min de dissolution (b).

On remarque que l'évolution de la masse dissoute en fonction du temps d'exposition au solvant est linéaire. Cela signifie que la vitesse de dissolution est constante indiquant que la réaction est limitée par la dissolution à l'interface alliage/liquide. En effet, une limitation par la diffusion des espèces dans le liquide conduirait à une réduction de la vitesse avec l'augmentation de l'épaisseur dissoute (cinétique parabolique). Le fait que la vitesse soit constante est également le signe d'une dissolution homogène de l'aluminium dans les deux phases α et θ présentes. Ainsi, une dissolution homogène, ou synergique, signifie que la dissolution se fait dans les deux phases en même temps, tandis qu'une dissolution inhomogène entraîne la dissolution préférentielle d'une phase par rapport à une autre [97], [104], [105], [116], [117]. En général, une dissolution inhomogène s'accompagne d'une rupture de pente de la courbe de dissolution. Dans notre cas, le fait qu'il n'y ait pas de rupture de pente signifie que les deux phases Al- α et Al- θ se dissolvent simultanément. Ce phénomène serait dû à la taille nanométrique des différentes phases qui empêche leur potentiel chimique d'être différencié, comme le montrent les travaux de T. Song *et al.* [118]. Lorsque l'on regarde la microstructure à fort un grandissement, Figure III-7, on remarque la présence d'une porosité bimodale. Cela signifie que les ligaments observés correspondent au squelette issu de la dissolution quasi-totale de la phase Al- α et de la dissolution de Al dans la phase Al- θ . Les analyses DRX des échantillons dissouts aux temps intermédiaires (1 min, Figure III-8), indiquent la présence d'une phase Al- θ et d'une phase Al- α . Par contre, les analyses DRX des échantillons dont la dissolution est plus avancée (30 min, Figure III-8), indique la présence d'une phase Cu pur en plus des phases Al- θ et Al- α . Cela signifie que suite à la dissolution de Al dans l'alliage, le Cu restant se réarrange pour constituer une phase à part entière. De plus, le fait qu'il reste deux phases contenant de l'Al signifie qu'aucune des deux n'a été ciblée en priorité. Cela témoigne donc en faveur de la dissolution homogène.

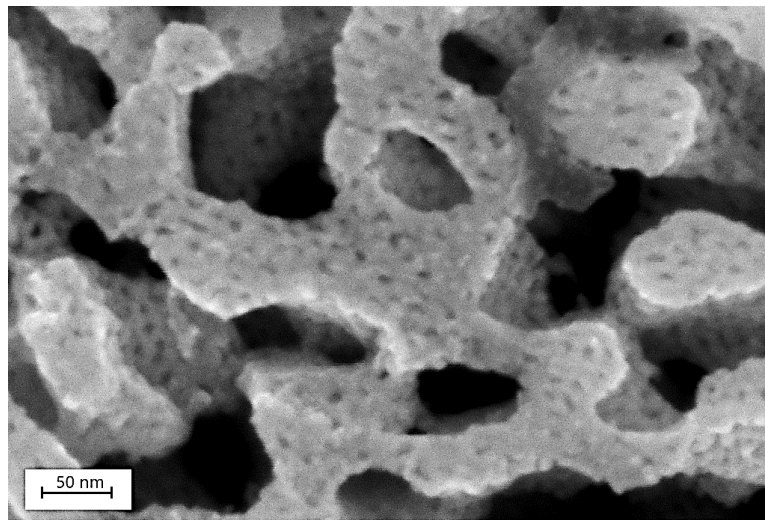


Figure III-7: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban de cuivre nanoporeux provenant de la dissolution d'un alliage $Al_{83}Cu_{17}$

Bien que la porosité bimodale soit habituellement associée à la dissolution séquentielle, ou hétérogène, il est possible qu'elle apparaisse même dans le cas d'une dissolution homogène comme ici. On a défini dans la partie I.3.3.1 la dissolution sélective comme étant un phénomène de réorganisation de la matière à l'interface métal/solvant. Cette réorganisation se fait sur l'ensemble de l'interface lorsqu'il y a suffisamment d'éléments nobles pour créer une structure en 3 dimensions. Mais ceci n'est plus possible lorsque la teneur en élément noble dans l'alliage précurseur est trop faible. De cette manière, on assiste à une répartition de la matière après dissolution qui dépend de la répartition des éléments dans l'alliage précurseur. Dans notre cas, les atomes de Cu issus de la phase Al- θ forment un amas percolant car cette dernière est suffisamment riche en Cu. Ceci n'est pas le cas dans la phase Al- α . Une partie des atomes de Cu contenue dans la phase Al- α a pu diffuser jusqu'à la structure issue de la phase Al- θ , tandis que le reste s'est retrouvé sans accroche et a donc fini dans la solution.

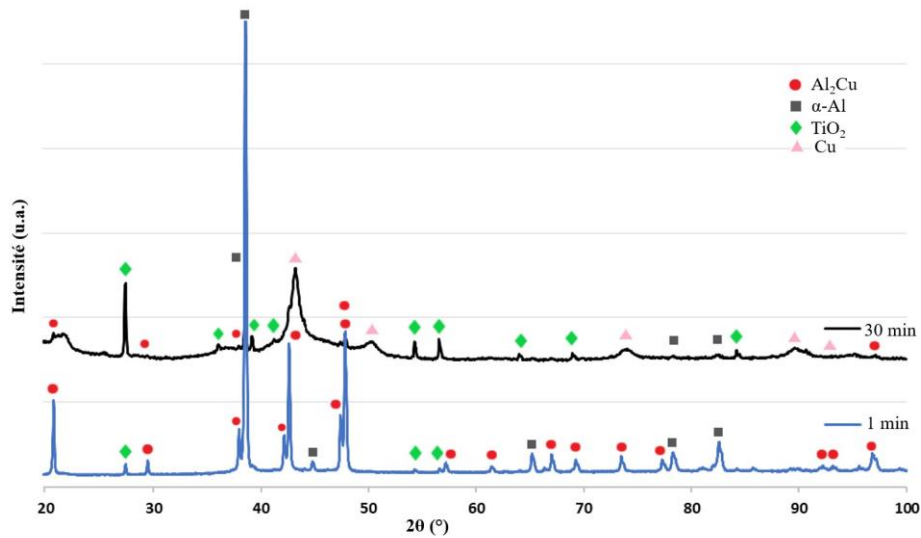


Figure III-8: Spectre de diffraction aux rayons X des films de Cu nanoporeux issus de la dissolution de rubans d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ pendant 1 minute et 30 minutes, nommées respectivement "1 min" et "30 min". La présence de TiO_2 provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support

Les films obtenus à partir de la dissolution sélective de rubans d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ dans une solution de NaOH 1M présentent une structure de Cu nanoporeuse avec une porosité bimodale. Les ligaments de cette structure mesurent environ 50 nm pour les plus gros, ce qui rejoint les résultats de Y. Xing [106] et moins de 10 nm pour les plus petits bien qu'il soit difficile de mesurer de telles longueurs.

Au final, la dimension des ligaments et des pores correspond à nos attentes mais ce n'est pas le cas de la tenue mécanique des rubans. La faible densité de ces films les rend fragiles, donc difficiles à manipuler, ce qui représente une réelle problématique en termes d'utilisation, de transport et de stockage. Ainsi, les autres alliages étudiés seront plus riches en Cu afin d'augmenter la densité relative des films après dissolution.

III.1.2 Système Mg-Cu

III.1.2.1 Caractérisation des rubans d'alliages avant dissolution

L'évolution des phases du système binaire Mg-Cu en fonction de la température et de la composition est représentée par son diagramme de phase sur la Figure III-9. La perte de matière et la fragilité engendrées par la faible densité des films issus de la dissolution sélective des rubans d'alliage $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ nous a poussé à choisir une composition avec une teneur en Cu plus élevée. Pour ce système, la composition visée est de 40 at.% de Mg et de 60 at.% de Cu, on appellera cet alliage $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$. Cette composition, étudiée par C. Zhao [119], semble être la composition la plus riche en Cu permettant d'obtenir une structure de Cu nanoporeuse après dissolution. En effet, ce dernier a montré que la limite de séparation (limite de concentration en Cu au-delà de laquelle l'élément le moins noble ne peut plus être totalement dissous, voir § I.3.3.2), était comprise entre les compositions à 60 at.% et 67 at.% de Cu. Une composition $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{42}$ aurait aussi été intéressante puisqu'elle correspond à un point eutectique mais la perspective d'obtenir des films plus denses est plus intéressante car cela augmenterait ces propriétés mécaniques. Pour cet alliage, on attend une microstructure composée d'un mélange de phases intermétalliques Mg_2Cu et MgCu_2 comme on peut le voir dans le diagramme de phase présenté sur la Figure III-9. Lors de cette élaboration, la vitesse de rotation de la roue en Cu de la trempe sur roue a été réduite de 30 % par rapport aux élaborations de rubans d'alliage $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ pour augmenter l'épaisseur des rubans (équation II-3). Cette augmentation est effectivement observée (Tableau II-2).

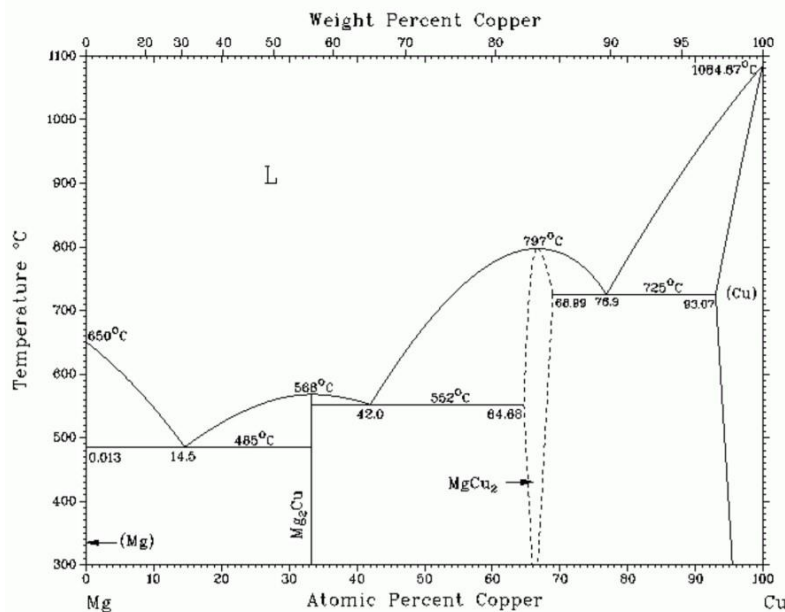


Figure III-9: Diagramme de phase du système Magnésium – Cuivre

On identifie, de la même manière que précédemment, la face refroidie au contact de la roue qui est lisse ainsi que la face refroidie au contact de l'atmosphère présentant d'importants reliefs (Figure III-10(a et b)). La réduction de vitesse de la roue entraîne une solidification des rubans plus lente ce qui permet le développement de reliefs plus importants Figure III-10(b). L'observation en électrons rétrodiffusés de la surface refroidie en contact avec la roue ne permet pas de distinguer une répartition préférentielle des éléments dans des phases différentes. Pour la face du ruban refroidie au contact de l'atmosphère, l'interprétation de l'image en électrons rétrodiffusés est complexe à cause de la rugosité

trop forte. On ne parvient donc pas à distinguer de répartition préférentielle des éléments dans ce cas-là. D'après le diagramme de phase (Figure III-9), il semble impossible que l'alliage ne soit composé que d'une seule phase homogène.

Les analyses DRX (Figure III-11) présentent des pics de diffraction doubles qui témoignent de la présence de deux phases $MgCu_2$ similaires mais avec un léger écart de paramètres de maille. Cet écart s'explique par une composition légèrement différente, plus riche en Cu pour celle dont le paramètre de maille est le plus petit (représentée par des carrés). Malgré cela, ces analyses confirment l'absence de la phase Mg_2Cu , ce qui indiquerait une composition de l'alliage légèrement plus riche en Cu que celle prévue. En effet, un alliage ne présentant qu'une phase $MgCu_2$ devrait avoir une teneur en cuivre comprise entre 64,68 at.% et 68,89 at.%, ce qui est assez éloigné de la teneur de 60 at.% de Cu visée. Cela corrobore les observations et analyses réalisées au MEB. Une moyenne des mesures EDS sur différentes zones de l'image Figure III-10(a) (Annexe 5-Annexe 6) révèle une teneur en cuivre d'environ 63 at.% confirmant ainsi un écart entre la composition réelle et la composition attendue. Compte-tenu des incertitudes de mesure, cet écart peut permettre d'expliquer l'absence de phase Mg_2Cu . Un tel enrichissement de la composition en Cu peut être expliqué de deux manières. Premièrement, le Mg est susceptible de s'évaporer durant l'étape de chauffe, dans le creuset, à cause de sa faible température d'ébullition (1091°C). Deuxièmement, la matière qui reste sur le creuset lors de l'élaboration n'est pas dans les rubans d'alliage. En effet, il est très rare de pouvoir récupérer les creusets en quartz après utilisation car il reste de l'alliage attaché aux parois. Dans l'hypothèse où le mélange n'est pas homogène, il est possible que cet alliage qui reste attaché aux parois soit plus riche en Mg, ce qui expliquerait l'enrichissement en Cu des rubans.

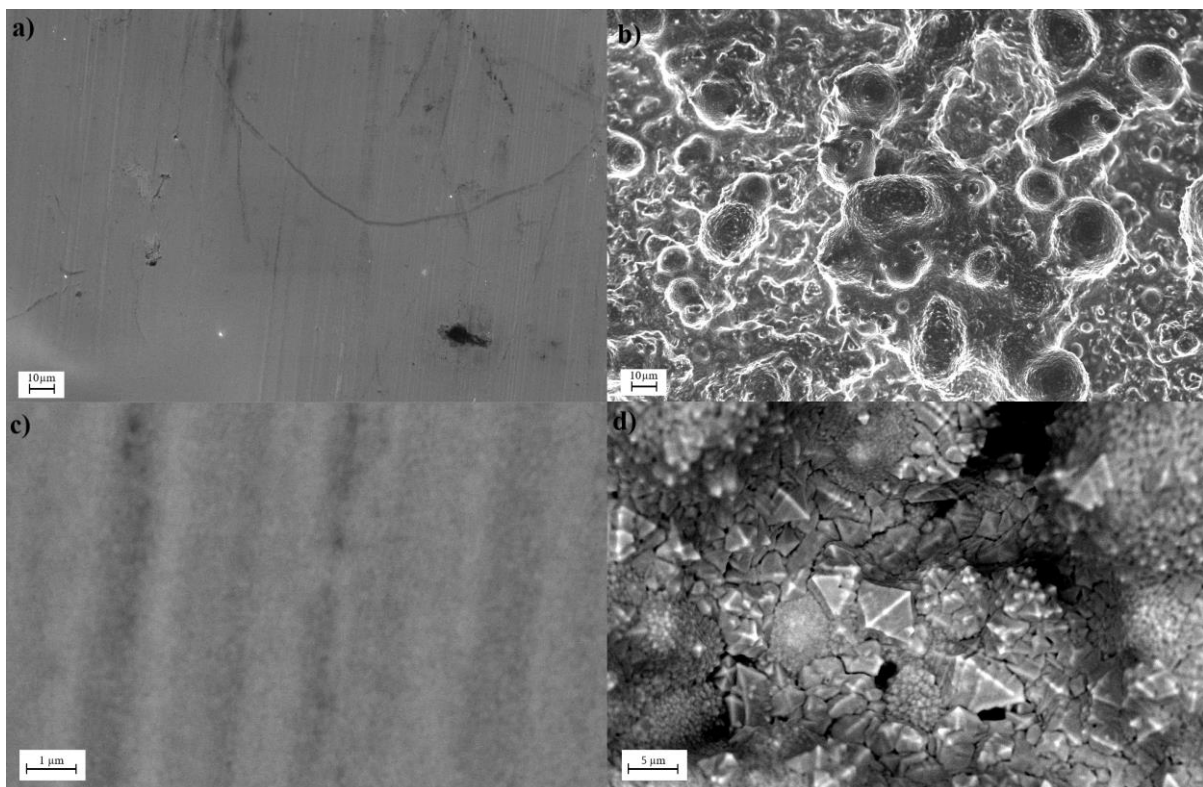


Figure III-10: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ en contact avec : la roue en cuivre (a) ; l'atmosphère (b) ; en électrons rétrodiffusés de la surface d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ en contact avec : la roue en cuivre (c) ; l'atmosphère (d)

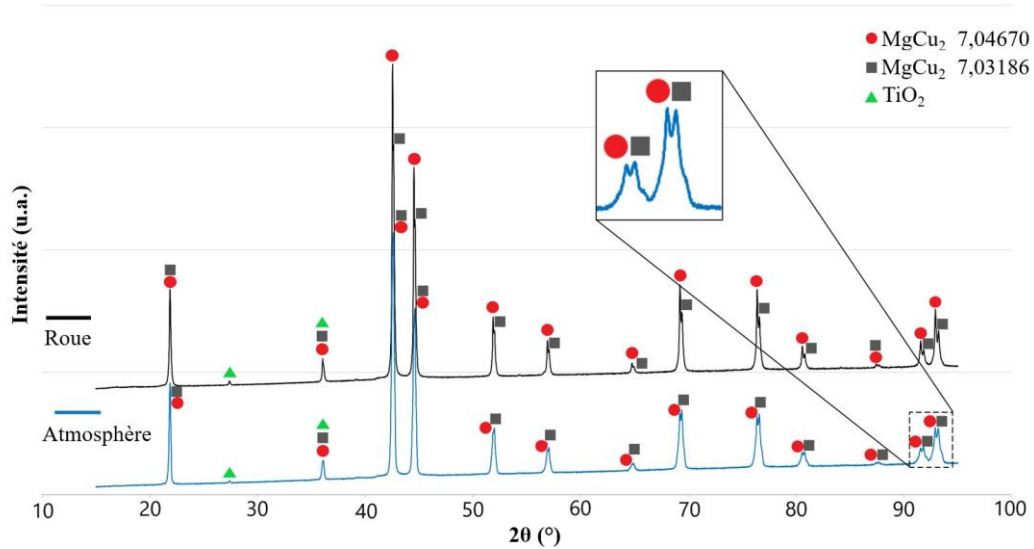


Figure III-11: Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère. La présence de TiO_2 en très faible quantité provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support. Deux nuances de phase $MgCu_2$ ont été repérés avec des paramètres de mailles légèrement différents.

III.1.2.2 Résultats de la dissolution

Pour la dissolution du système Mg-Cu, le solvant utilisé est l'acide chlorhydrique, de formule HCl, car c'est celui qui est le plus utilisé dans la littérature, voir Tableau I-3. La concentration C est choisie égale à 5 wt. % soit 1,38 M. La température du bain est de 25°C. Lors de l'immersion des rubans, on observe une nouvelle fois l'apparition d'une forte quantité bulles de H_2 . Le graphique (Figure III-12) représente le pourcentage de masse dissoute en fonction du temps d'exposition au solvant. Le pourcentage de masse théorique de Mg dans l'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ est d'environ 20% qui est reporté sur le graphique (Figure III-12) en rouge.

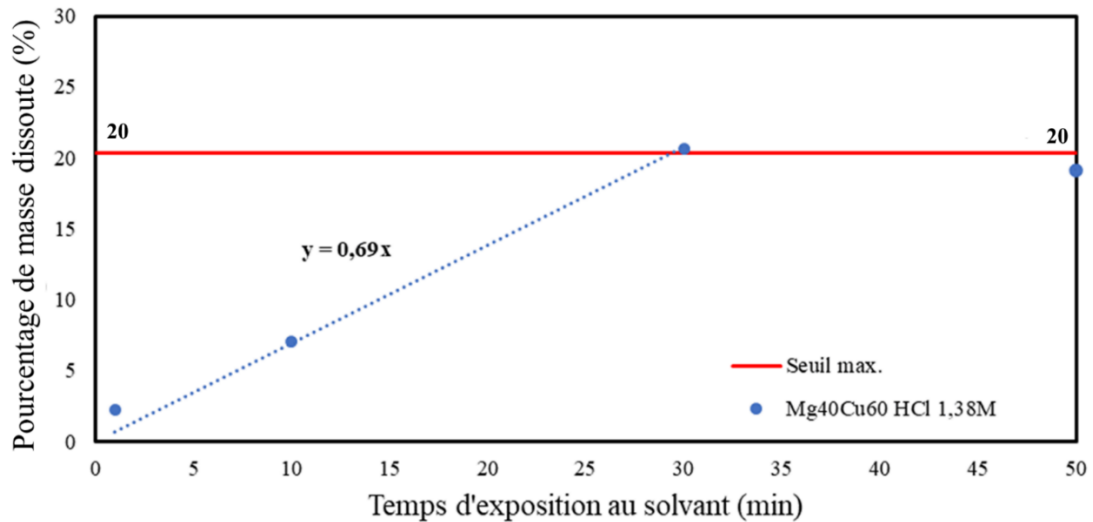


Figure III-12: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ lors de la dissolution dans HCl 1,38 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

La Figure III-12 montre que la dissolution s'effectue à vitesse constante jusqu'à atteindre le seuil maximal au bout de 30 min mais qu'au-delà la dissolution s'arrête puisque le point à 50 min est au même niveau. Ceci suggère une dissolution homogène, contrôlée par la réaction à l'interface alliage/solvant. Ce temps de dissolution correspond à celui obtenu par Zhao *et al.* [119]. On pourrait s'attendre à voir, à l'instar de la dissolution de l'alliage $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$, un front de dissolution qui évolue parallèlement à la face du film. Les échantillons récupérés après 10 min de dissolution montrent un front de dissolution qui ne progresse pas de manière uniforme dans l'épaisseur du ruban sur la Figure III-13(a). On distingue plus facilement la zone dissoute, qui est nanoporeuse, et la zone non-dissoute qui présente des faciès de rupture intergranulaire sur la Figure III-13(b). On note par ailleurs, que les grains d'alliage ainsi observés sont bien de taille submicronique comme on a pu l'évoquer dans la partie III.1.2.1.

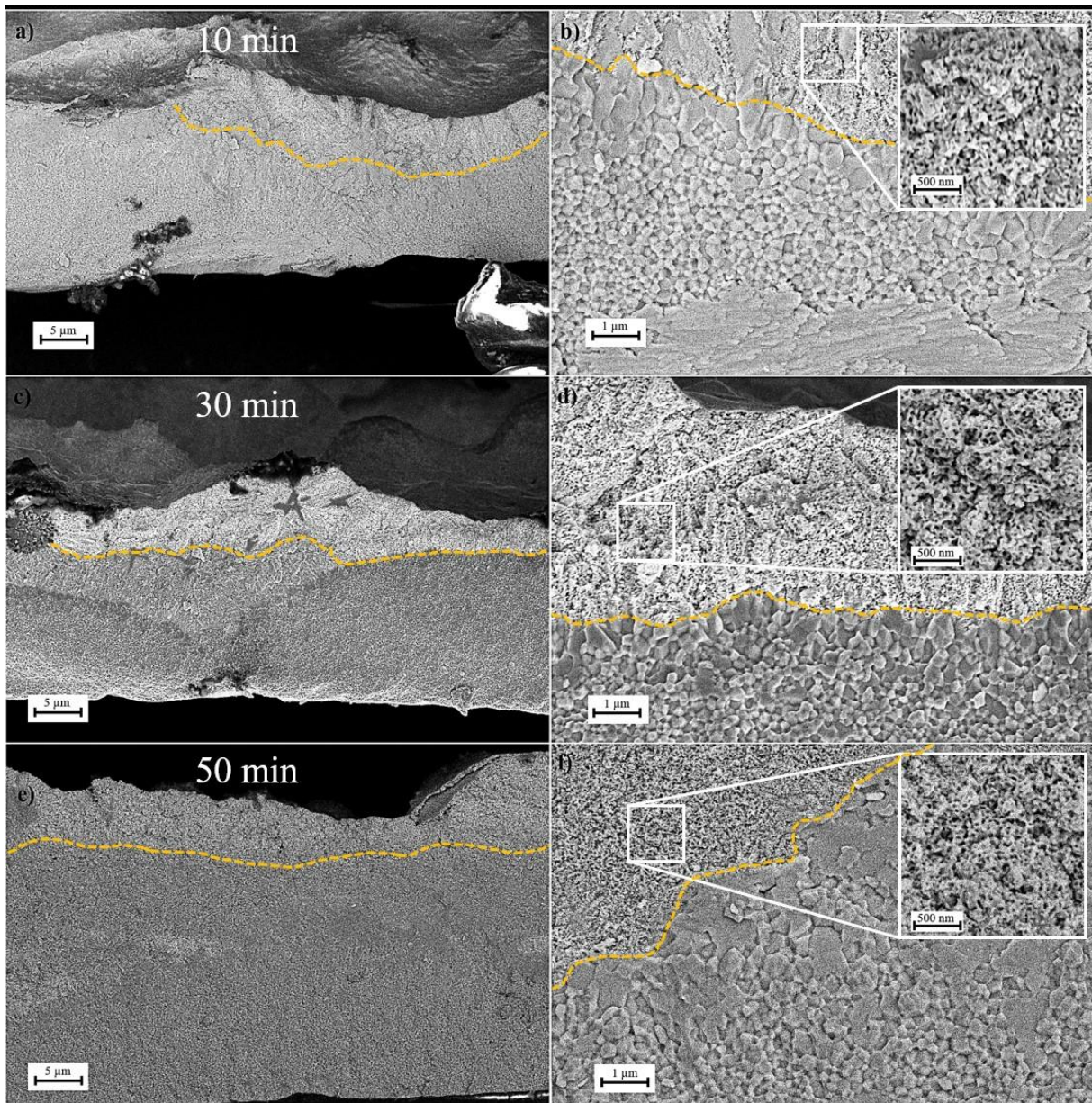


Figure III-13: Observation au MEB en InLens de la progression du front de dissolution dans différentes zones d'un ruban d'alliage $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$, après 10 min de dissolution (a) ; zoom sur le front de dissolution (b) ; après 30 min de dissolution (c) ; zoom sur le front de dissolution (d) ; et après 50 min de dissolution (e) ; zoom sur le front de dissolution (f). Le front de dissolution est repéré par des pointillés jaunes

Les échantillons récupérés après 30 min, sur la Figure III-13(c), montrent un front qui semble évoluer uniformément. Néanmoins, il est important de noter qu'à ce stade, d'après le suivi de masse (Figure III-12), la dissolution devrait être complète. On devrait alors observer une dissolution sur l'entièreté de l'épaisseur mais il est toujours possible de distinguer le faciès de rupture de la zone non dissoute délimitée par des pointillés sur la Figure III-13(d). Enfin, on observe le même phénomène de dissolution partielle pour les échantillons récupérés après 50 min sur la Figure III-13(e) avec un front qui semble encore moins avancé alors que le temps de dissolution a augmenté. On s'aperçoit de cette manière que la dissolution n'est pas homogène dans la longueur du ruban. Sur l'image à plus fort grandissement de la Figure III-13(f) la structure nanoporeuse semble être similaire à celle des deux autres échantillons.

Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Zhao *et al.*[119], puisque ces derniers situent la limite de séparation du système Mg-Cu entre les compositions d'alliage Mg₄₀Cu₆₀ où la dissolution est complète et Mg₃₃Cu₆₇ où la dissolution est incomplète. Nos résultats viennent encadrer plus précisément cette valeur de limite de séparation puisque, dans notre cas, l'alliage de composition Mg₃₇Cu₆₃ n'a pas permis la dissolution complète du Mg. On situerait alors la limite de séparation de ce système entre les compositions Mg₄₀Cu₆₀ et Mg₃₇Cu₆₃. Zhao *et al.*[119] émettent une hypothèse permettant d'expliquer le mécanisme de dissolution du Mg de la phase MgCu₂. Cette dissolution serait rendue possible par la formation de complexes CuCl₂⁻ à l'interface MgCu₂/solvant selon la réaction avec les ions Cl⁻ apportés par l'acide chlorhydrique comme on peut le voir sur la Figure III-14. On peut alors exprimer la complexation du Cu à l'interface MgCu₂/solvant selon l'équilibre suivant :



La présence de ces complexes a déjà été révélée lors de la dissolution de laiton dans de l'acide chlorhydrique HCl [145]. Dans notre cas, cette complexation du Cu va rendre le Mg de la phase MgCu₂ plus accessible et donc plus facile à dissoudre puisque ce dernier sera entouré de moins de Cu. Cependant, à mesure que la réaction progresse, les complexes s'accumulent à l'interface MgCu₂/solvant. Lorsque l'équilibre de la réaction III-1 est atteint la dissolution est contrôlée par la diffusion des complexes CuCl₂⁻, ce qui ralentit considérablement la cinétique (Figure III-14).

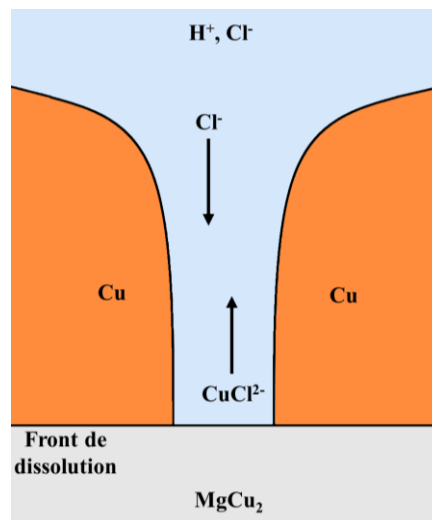


Figure III-14 : Schéma descriptif du phénomène de complexation du Cu de la phase MgCu₂ facilitant la dissolution sélective du Mg dans cette même phase

D'après cette hypothèse, une partie du Cu passe en solution sous forme de complexes et c'est pourquoi la perte de masse mesurée est supérieure à celle que l'on devrait observer compte-tenu de la position du front de dissolution. En effet, sur la Figure III-13, les zones non-dissoutes indiquent la présence de Mg, ce qui implique que la perte de masse mesurée devrait se situer en-dessous du seuil maximal de

dissolution. Il est important de noter que si la complexation du Cu par les ions Cl^- est le seul phénomène permettant la dissolution sélective du Mg dans MgCu_2 , alors la composition $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$ que nous avons étudiée se situe au-delà de la limite de séparation théorique. En somme, la dissolution sélective du Mg dans l'alliage $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$ n'est possible qu'en présence d'un acide possédant une base conjuguée pouvant assumer le rôle d'agent complexant du Cu.

Enfin, la structure nanoporeuse issue de la dissolution sélective des rubans d'alliage $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$ dans HCl 1,38 M présente des ligaments mesurant environ 30 nm (Figure III-15). Il est intéressant de noter que les protubérances de surface dues aux conditions de refroidissement libre observées sur la Figure III-10(b, d) sont conservées sur la Figure III-15(b). Cela illustre bien le fait que la dissolution sélective est un phénomène qui opère à très faible échelle (atomique). La faible taille de ligaments observée est bien en dessous des valeurs trouvées par Zhao *et al.* [119], qui variaient de 150 nm à 270 nm, bien que les conditions expérimentales soient similaires. Des tailles de ligaments aussi petites ne sont pas souvent obtenues pour des compositions aussi riches en Cu.

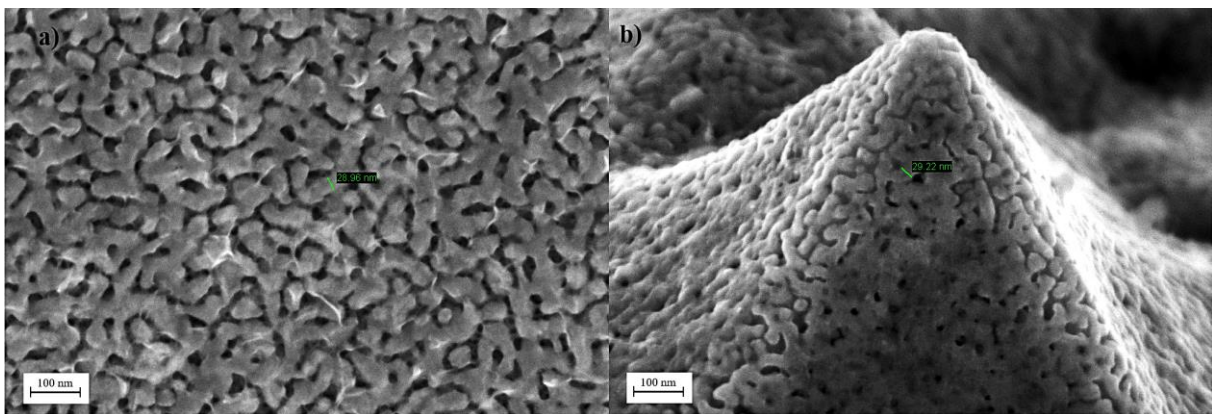


Figure III-15: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$ dans HCl 5 wt. % pendant 30 min avec la face refroidie au contact de la roue (a) ; avec la face refroidie au contact de l'atmosphère (b)

Dans cette partie, nous avons pu constater que la dissolution sélective du Mg n'était pas aussi homogène que celle d'Al. La possibilité d'obtenir de telles structures avec une densité relative aussi élevée est très prometteuse et nous encourage à poursuivre sur cette voie. C'est pourquoi la composition du prochain alliage étudié possèdera une teneur en Cu permettant d'obtenir une densité relative similaire. Par la suite, nous tenterons d'augmenter cette densité relative grâce à deux autres compositions plus riches en Cu. De plus, nous étudierons la dissolution du nouvel alliage sous deux solvants différents afin d'obtenir une réaction homogène comme pour $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$.

III.1.3 Système Mn-Cu

III.1.3.1 Caractérisation des rubans d'alliages avant dissolution

On présente sur la Figure III-16 le diagramme de phase du système Mn-Cu. Celui-ci se démarque des diagrammes du système Al-Cu et Mg-Cu par la présence d'une solution solide (Cu, γ -Mn) sur l'entièreté de la gamme de compositions du système. Comme précisé dans la partie I.3.3.1, la dissolution sélective est sensible à la répartition des éléments nobles et moins nobles dans leur phase. Il a été admis qu'une structure nanoporeuse homogène était obtenue lorsqu'il n'y avait qu'un élément moins noble et que celui-ci formait une unique phase avec l'élément noble. La présence de cette solution solide, garantissant une répartition homogène entre les atomes de Cu et de Mn, sur toute la gamme de composition du système est la raison du choix du Mn comme élément d'alliage. Ce système offre la possibilité d'explorer un grand nombre de compositions en dissolution sélective (30, 40, 50, 75 at.% Cu) [110], [116], [124], [129], [146]. On remarque un point de congruence à 872°C et pour une teneur en Mn de 37 at.%, qui semble représenter les conditions optimales pour former une solution solide par refroidissement rapide. La première composition de ce système que nous étudions est $Mn_{56}Cu_{44}$, ce qui permettra de vérifier si l'élaboration est possible même en dehors des conditions de refroidissement optimales. Cette composition a été choisie car elle permettrait d'atteindre la même porosité après dissolution qu'avec l'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ (voir Tableau III-1). De cette manière, les deux structures de Cu nanoporeuses pourraient être comparées. Bien que la composition $Mn_{56}Cu_{44}$ n'ait pas été étudiée dans la littérature, les travaux sur des compositions proches, à savoir 40 at.% Cu [146] et 50 at. % Cu [129], confirment la possibilité d'obtenir un alliage monophasé par refroidissement rapide. Il est intéressant de noter que pour une composition à 30 at.% de Cu, une phase α -Mn peut éventuellement précipiter; un recuit à 750°C permet alors de la supprimer grâce à la diffusion des atomes de Mn afin qu'il ne reste que la solution solide [146]. L'épaisseur des rubans de $Mn_{56}Cu_{44}$ produits varient entre 10 μm et 20 μm , ce qui correspond aux dimensions des rubans d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ qui ont été réalisés pour une même vitesse de roue (Tableau II-2). Il semble que la vitesse de la roue soit un des principaux leviers permettant de contrôler l'épaisseur des rubans élaborés par trempe sur roue.

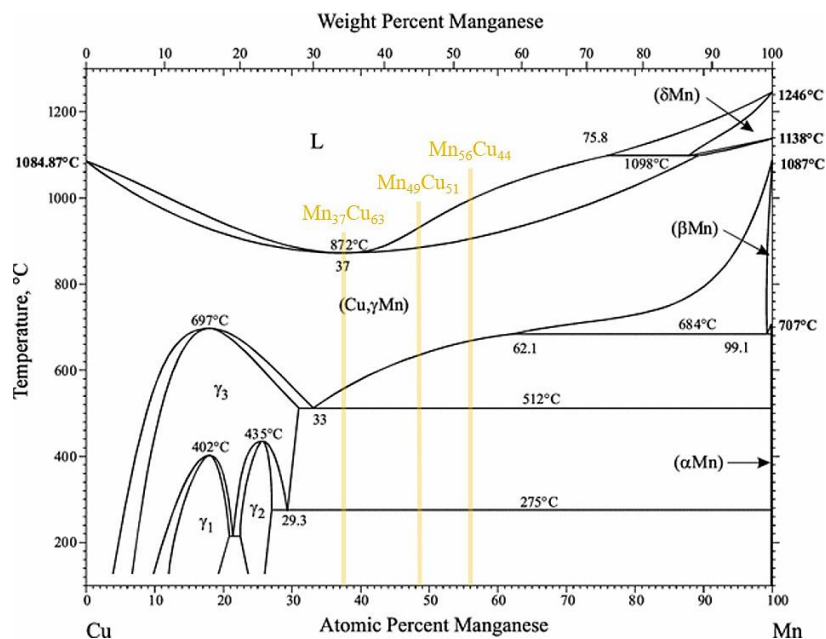


Figure III-16: Diagramme de phase du système Manganèse – Cuivre. Les 3 compositions abordées dans ce manuscrit, à savoir : $Mn_{56}Cu_{44}$, $Mn_{49}Cu_{51}$ (partie III.2.1.1) et $Mn_{37}Cu_{63}$ (partie III.2.1.2) y sont représentées

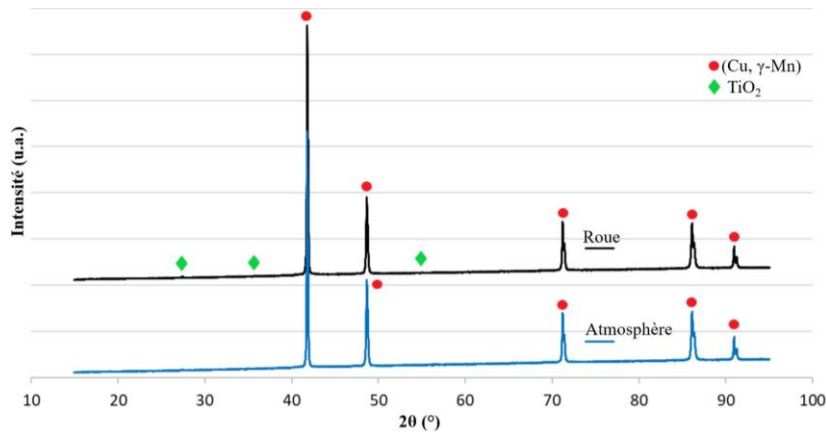


Figure III-17: Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère. La présence de TiO_2 en très faible quantité provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support.

Les spectres de diffraction DRX, présentés sur la Figure III-17, montrent la présence d'une unique phase de solution solide ($Cu, \gamma-Mn$) sur les deux faces du ruban. L'alliage présente, a priori, une microstructure propice à produire une structure nanoporeuse homogène après dissolution sélective.

Les observations au MEB de la Figure III-18(a) montrent une face refroidie au contact de la roue assez rugueuse, comme déjà observée sur les précédents alliages. La face du ruban refroidie au contact de l'atmosphère (Figure III-18(b)) présente des reliefs de faibles envergures et paraît au final plus lisse que la face refroidie en contact avec la roue. Pour les deux faces du ruban, une observation à plus fort grandissement sur la Figure III-18(c et d) permet de distinguer une microstructure homogène composée de grains d'environ $1 \mu m$. On peut noter que les grains de la face refroidie en contact de la roue en cuivre semblent légèrement plus fins, ce qui suggère un refroidissement plus rapide. Cette observation est cohérente avec la nature du refroidissement qui est plus rapide au contact de la roue qu'au contact de l'atmosphère. De plus, l'utilisation d'électrons rétrodiffusés sur les Figure III-18(c et d) confirme l'homogénéité de la composition des grains ce qui rejoint nos attentes d'une microstructure composée d'une unique phase de solution solide. Par ailleurs, les analyses EDS confirment une composition atomique de 56% de Mn et de 44% de Cu, qui est la composition souhaitée.

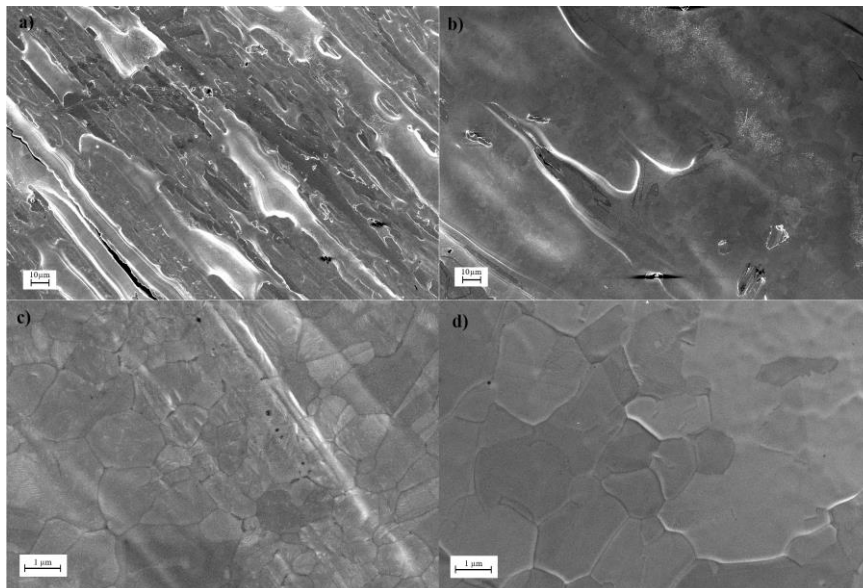


Figure III-18: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ en contact avec : la roue en cuivre (a) ; l'atmosphère (b) ; en électrons rétrodiffusés de la surface d'un ruban d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ en contact avec : la roue en cuivre (c) ; l'atmosphère (d).

III.1.3.2 Résultats de la dissolution

Le solvant utilisé pour réaliser la dissolution sélective des rubans d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ est à nouveau l'acide chlorhydrique de formule HCl. Le choix de ce solvant repose sur les résultats de la littérature prouvant son efficacité malgré des tailles de ligaments plus grands (aux alentours de 200 nm), voir Tableau I-3. La concentration C est choisie égale à 5 wt. %, soit 1,38 M, de sorte à ce que le solvant soit similaire à celui utilisé pour la dissolution des rubans d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$. Une fois la dissolution réalisée, le pourcentage de masse dissoute est reporté en fonction du temps sur le graphique Figure III-19, avec en rouge le seuil maximal de dissolution, qui correspond au pourcentage massique de Mn dans l'alliage.

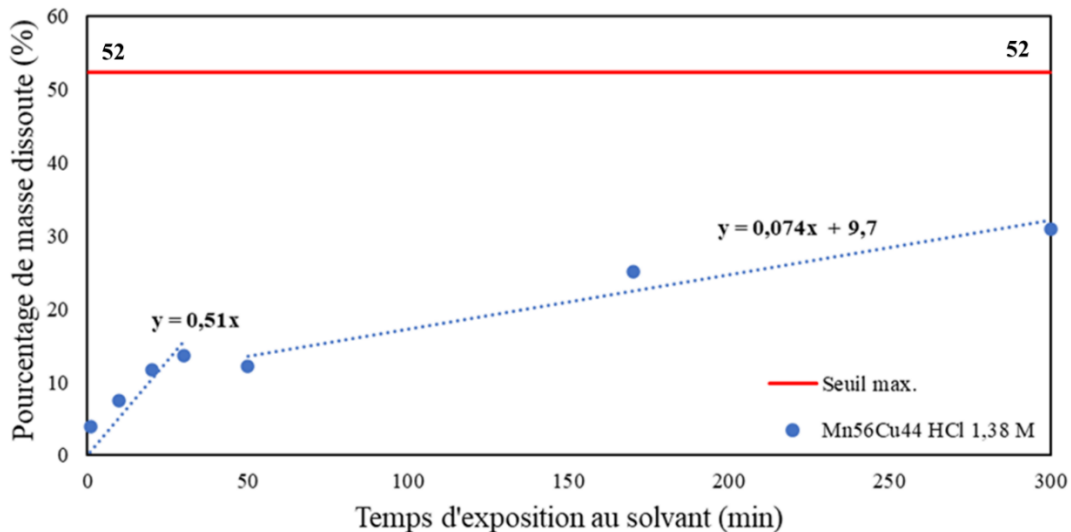


Figure III-19: Évolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ lors de la dissolution dans HCl 1,38 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

Premièrement, il est intéressant de noter que contrairement aux deux autres dissolutions, celle-ci n'a engendré qu'une faible quantité de bulle de H_2 gazeux, voir Eq.I-14. Cela témoigne d'une réaction plus lente, ce qui est cohérent avec des temps de dissolution allant jusqu'à 8 jours (Tableau I-3). De plus, on constate sur le graphique Figure III-19, que seulement 30% de masse a été dissoute au bout de 5 heures d'exposition au solvant. Cette vitesse de dissolution peut être attribuée à la plus faible différence de potentiel redox entre le Mn et le Cu. À titre de comparaison, cette différence s'élève à 2,69 pour le système Mg-Cu et seulement 1,52 pour le système Mn-Cu. Toujours sur le graphique Figure III-19, on peut identifier deux régimes de dissolution : le premier, jusqu'à 40 min, assez rapide avec une vitesse de dissolution proche de celle obtenue pour l'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ (Figure III-12) et le second jusqu'à 300 min pour lequel la vitesse décroît d'un facteur 7. Ayant confirmé précédemment la présence d'une unique phase dans notre ruban d'alliage, nous pouvons affirmer que ce changement de régime n'est pas dû à l'attaque d'une autre phase. On peut alors émettre la même hypothèse que pour l'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$, puisque le solvant est également de l'acide chlorhydrique et que la limite de séparation est probablement atteinte ici aussi car la fraction volumique d'élément moins noble est comparable (Tableau III-1). Donc, les ions Cl^- sont susceptibles d'interagir avec les atomes de Cu de l'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ afin de former des complexes $CuCl_2^-$, ce qui amène les atomes de Mn au contact avec le solvant et permet leur dissolution. Comme précédemment, on peut supposer que ces complexes s'accumulent à l'interface et que le facteur limitant dans le second régime est le renouvellement de la solution à l'interface alliage/solvant et que ce sont les phénomènes de diffusion de ces complexes qui contrôlent la réaction.

Les fractographies en coupe transverse des rubans après 1 min, 10 min, 50 min et 300 min de dissolution sont présentées sur la Figure III-20. On constate que la dissolution est encore trop partielle pour pouvoir former un front de dissolution visible pour les rubans qui ont été exposés pendant 1 et 10 min (Figure III-20(a et b)). D'autre part, on remarque que sur la Figure III-20(a) la rupture du ruban a mené à un fort étirement de la matière. Cela témoigne d'un comportement ductile de l'alliage et donc d'une fragilité moins grande que les autres alliages à base de Al et de Mg. Après 50 min d'exposition au solvant (Figure III-20(c)), un front de dissolution apparaît en partant des deux faces du ruban, atteignant une profondeur de 2 à 3 μm . Au cœur du ruban, on peut apercevoir la zone non attaquée d'épaisseur 4 μm qui est délimitée par des pointillés jaunes sur la Figure III-20(c). La fracture de cette zone révèle aussi un comportement ductile. On constate également la présence de fissures à l'interface entre le front de dissolution et la zone non attaquée qui sont certainement apparues suite à la fracture. Le dernier film observé, après 300 min de dissolution (Figure III-20(d)), semble être dissout sur l'entièreté de l'épaisseur. Cela est surprenant au premier abord car le pourcentage de masse dissoute n'est que de 30% environ, ce qui est encore loin du seuil maximal de 52,4%, voir Figure III-19. Néanmoins, la partie du ruban observée possède une très faible épaisseur, à savoir, environ 2-3 μm sur la Figure III-20(d). On peut penser que la section observée correspond à une zone dissoute de laquelle se serait détachée la zone non dissoute. Cette hypothèse semble valide car nous avons montré que la dissolution avait progressé sur une épaisseur plus grande pour une durée moins longue. Ensuite, la présence de fissures induit une fragilisation de l'interface qui la rend plus facile à scinder.

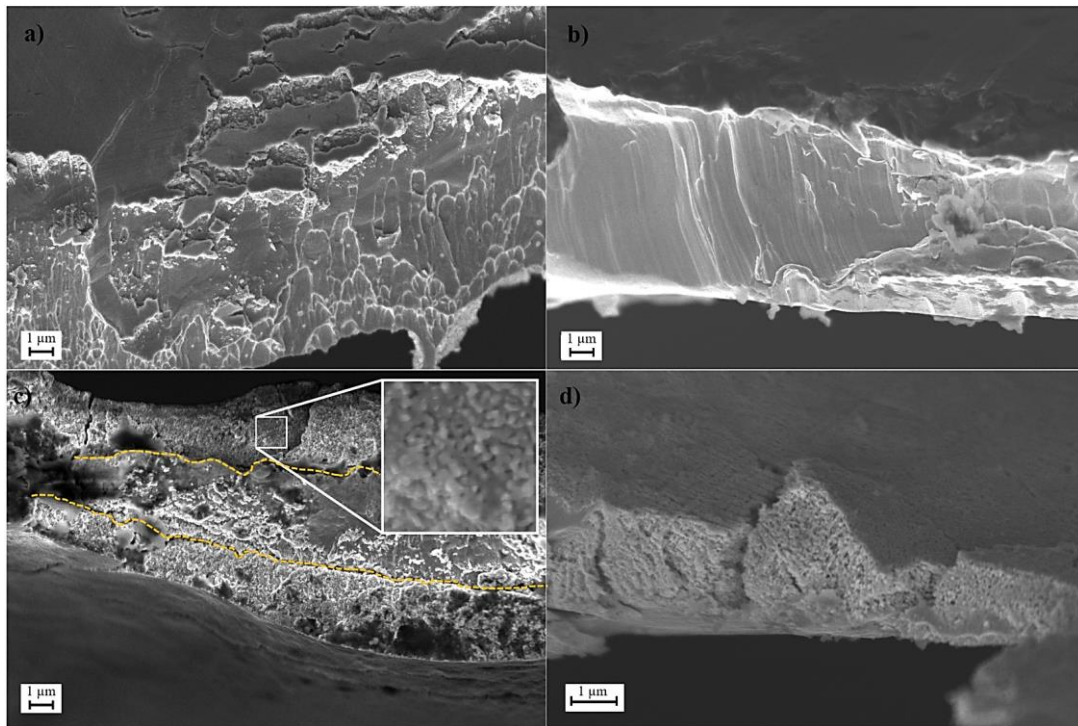


Figure III-20: Observation au MEB en InLens de la progression du front de dissolution dans différentes zones d'un ruban d'alliage $\text{Mn}_{56}\text{Cu}_{44}$, après 1 min de dissolution (a) ; après 10 min de dissolution (b) ; après 50 min de dissolution (c) et après 300 min de dissolution (d). Le front de dissolution est repéré par des pointillés jaunes

La structure poreuse issue de la dissolution a pu être observée en surface (Figure III-21(a)) et dans l'épaisseur (Figure III-21(b)). Ces observations ont permis d'estimer la taille des ligaments à 50 nm dans les zones dissoutes. Cette valeur est presque deux fois plus petite que celles mesurées par Park *et al.* [146] et par Hayes *et al.* [116] pour une dissolution réalisée dans le même solvant. Bien que la durée d'exposition au solvant soit du même ordre pour les travaux de Park *et al.* [146], ce n'est pas le cas de la température du solvant qui était de 50°C. Aussi, on peut interpréter l'augmentation de la température de dissolution comme responsable de l'augmentation de la taille des ligaments. En effet, la dissolution étant pilotée par la diffusion surfacique des espèces, l'évolution de la taille des ligaments peut

s'exprimer selon l'Eq.I-15. Dans cette équation le coefficient de diffusion surfacique D_s augmente avec la température du bain [97] ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des ligaments. L'effet de la durée du traitement a pu être évalué à l'aide des travaux de Hayes *et al.*[116]. Dans leurs travaux, l'alliage de composition $Mn_{70}Cu_{30}$ a été exposé pendant 8 jours au solvant, soit 38 fois plus longtemps que ne l'a été notre alliage. Ce temps d'exposition très long est certainement dû à l'épaisseur de leur échantillon qui fait environ 300 μm . Dans ce cas, on rappelle que les ligaments qu'ils ont obtenus mesurent 125 nm contre 50 nm pour notre alliage. De ce fait, exposition prolongée au solvant contribue aussi à l'augmentation de la taille des ligaments. Le facteur temporel représente donc bien un levier permettant de contrôler les tailles caractéristiques d'une nanostructure élaborée par dissolution sélective.

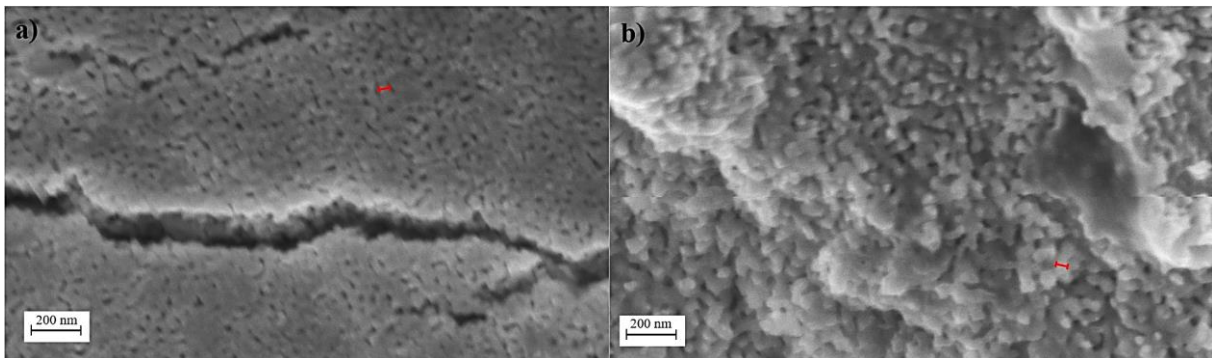


Figure III-21: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ dans HCl 1,38 M pendant 50 minutes en surface (a) ; en coupe transverse (b)

III.1.4 Bilan de l'étude de la dissolution sélective des différents systèmes

Suite à l'étude de l'élaboration des alliages et de la dissolution des 3 systèmes choisis au préalable, à savoir Al-Cu Mg-Cu et Mn-Cu, plusieurs résultats ont pu être apportés. Concernant l'élaboration des alliages par trempe sur roue, les alliages $Al_{83}Cu_{17}$ et $Mg_{40}Cu_{60}$ ont présenté une importante fragilité rendant leur manipulation et leur caractérisation délicate. Par contre, l'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ a démontré une étonnante ductilité facilitant son utilisation. Ces aspects de résistance mécanique ne représentent pas un réel frein à l'étude des structures nanoporeuses mais ils doivent être pris en compte pour une utilisation ultérieure, notamment dans un cadre industriel. La microstructure des rubans d'alliage élaborés par trempe sur roue influence la nature de la dissolution sélective. Au niveau de la dissolution, les alliages $Al_{83}Cu_{17}$ et $Mg_{40}Cu_{60}$ se démarquent par un temps de dissolution relativement court (< 30 min), là où pour l'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ un temps de dissolution de 6 heures n'a pas été suffisant pour mener à une dissolution complète. On voit apparaître un front de dissolution uniforme pour l'alliage $Al_{83}Cu_{17}$, qui témoigne d'une dissolution homogène ce qui n'est pas le cas des alliages $Mg_{40}Cu_{60}$ et $Mn_{56}Cu_{44}$. Une dissolution partielle est observée dans le cas où la limite de séparation est atteinte ($Mg_{40}Cu_{60}$ et $Mn_{56}Cu_{44}$). La complexation des atomes de Cu en $CuCl_2^-$ pourrait contrôler la dissolution, en amenant les atomes de Mn en contact avec le solvant. L'accumulation de ces complexes dans la structure poreuse conduirait aux temps longs à un régime contrôlé par la diffusion de ces complexes dans le solvant, qui ralentirait considérablement la cinétique.

Ensuite, la structure nanoporeuse issue de la dissolution des différents alliages se caractérise principalement par la taille des ligaments. Pour l'ensemble des alliages, les tailles obtenues sont relativement proches : 50 nm pour la structure issue de la dissolution des alliages $Al_{83}Cu_{17}$ et $Mn_{56}Cu_{44}$ et 30 nm pour celle issue de la dissolution de l'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$. Il est toutefois important de noter que

la taille des ligaments obtenue après dissolution des rubans de $Mn_{56}Cu_{44}$ pourrait ne pas correspondre à leur taille après une dissolution complète. En effet, Hayes *et al.*[116] évoquent une dissolution complète en 8 jours dans HCl, et obtiennent des ligaments de 100 nm. Cet écart de taille peut s'expliquer par la coalescence des ligaments qui est plus avancée après 8 jours [116] qu'après 5h dans notre cas. Afin de choisir un système il est aussi important de prévoir les microstructures associées à chaque composition. Il est important de pouvoir contrôler la densité relative des films de Cu nanoporeux afin de pouvoir étudier son influence. Pour ce faire, il faut choisir un système dans lequel la variation de la composition altère peu voire pas du tout la microstructure. Pour les systèmes Al-Cu et Mg-Cu, les diagrammes de phase (Figure III-1 et Figure III-9) indiquent la présence de plusieurs intermétalliques qui sont susceptibles de mener à une structure à porosité bimodale causée par une dissolution hétérogène[106], [107], [118], [120]. Afin d'obtenir une déformation uniforme des films nanoporeux lors de la thermocompression, il est préférable que leur microstructure soit la plus homogène possible. Le diagramme de phase du système Mn-Cu (Figure III-16) présente une zone de stabilité de la solution solide (Cu, γ -Mn) recouvrant l'entièreté de la gamme de composition. Cela signifie qu'il sera possible d'explorer la plupart des compositions d'alliages binaires Mn_xCu_{1-x} tout en ayant la possibilité de stabiliser une solution solide homogène grâce à un refroidissement rapide. Les rubans du système Mn-Cu présentent également une meilleure tenue mécanique. Malgré la taille de ligaments plus élevée et le temps nécessaire à la dissolution complète plus long, c'est l'alliage Mn-Cu qui a été choisi pour la suite, pour les raisons évoquées précédemment.

III.2 Etude de l'influence des différents facteurs expérimentaux liés à la dissolution sélective sur les rubans d'alliage Mn-Cu

Les facteurs expérimentaux liés à la dissolution sélective concernent à la fois l'alliage et le milieu réactionnel dans lequel ce dernier est dissous. Comme le système Mn-Cu a été choisi, seule la composition de l'alliage sera un paramètre d'étude pour l'élaboration des alliages. En ce qui concerne la dissolution sélective, l'influence du type de solvant, de sa concentration et la température du bain sera étudiée.

III.2.1 Préparation de compositions supplémentaires d'alliage Mn-Cu

Deux compositions plus riches en Cu ($Mn_{49}Cu_{51}$ et $Mn_{37}Cu_{63}$) ont été testées dans le but d'obtenir des films plus denses afin de diminuer la porosité résiduelle après l'assemblage par thermocompression [71].

III.2.1.1 Elaboration de l'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$

L'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ a permis de mettre en évidence l'influence de la concentration et du type de solvant ainsi que de la température du bain sur la vitesse de dissolution et la structure poreuse résultante. Des creusets à ouverture plus large ont mené à l'élaboration de rubans (Figure II-3(d)) mesurant entre 3,7 mm et 4,4 mm de large. Par ailleurs, la vitesse de roue a été réduite afin d'obtenir des rubans plus épais, d'une épaisseur variant entre 40 μm et 50 μm . Ces rubans présentent une tenue mécanique comparable à celle des rubans $Mn_{56}Cu_{44}$. La présence de deux phases (Cu, γ -Mn) et α -Mn (très minoritaire) a été révélée par DRX (Figure III-22), ce qui indique que le refroidissement n'a pas été assez rapide pour stabiliser une seule phase de solution solide (Cu, γ -Mn). Cela peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur des rubans qui ont, de ce fait, plus de chaleur à évacuer par unité de surface en contact avec la roue. Les mesures EDS révèlent une composition de 48 at.% Mn et 52 at.% Cu, ce qui est très proche de la composition attendue. Le seuil maximal de dissolution est alors estimé à 45 % en masse.

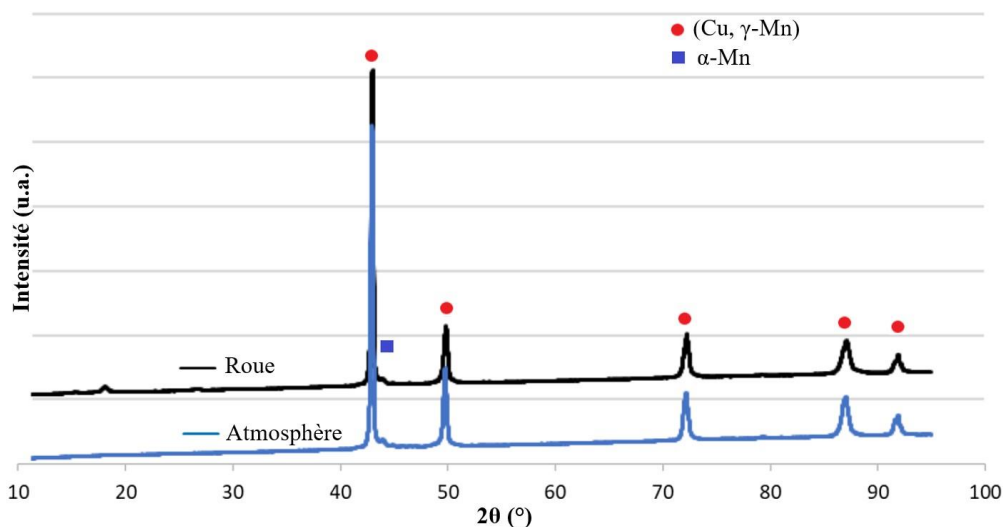


Figure III-22: Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère.

La Figure III-23 révèle la microstructure des rubans d'alliage pour la face refroidie au contact de la roue et au contact de l'atmosphère. On peut voir sur la Figure III-23(a) ainsi que sur la Figure III-23(b) que les grains sont de tailles microniques, ce qui est cohérent avec les observations faites sur les précédents alliages.

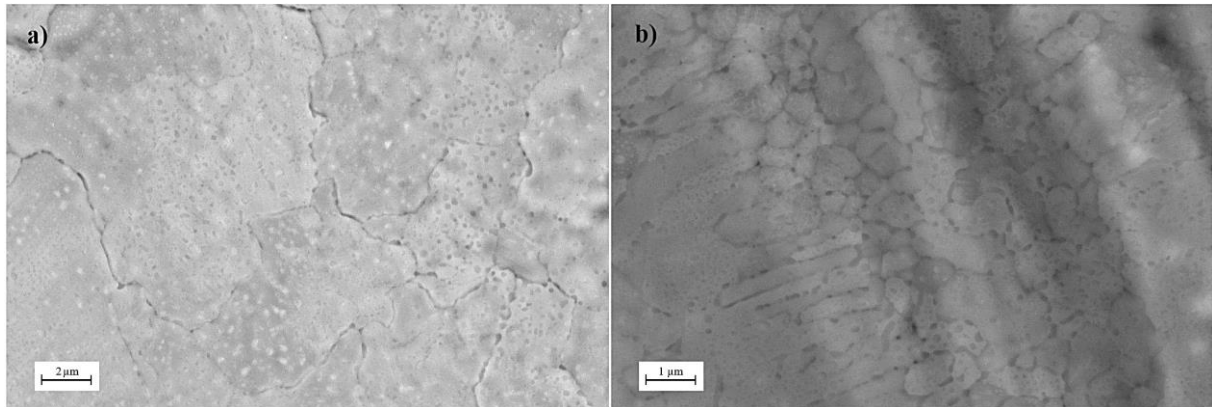


Figure III-23: Observation au MEB en InLens de la microstructure en surface d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ refroidie au contact de l'atmosphère (a) ; au contact de la roue (b)

III.2.1.2 Elaboration de l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$

L'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ a permis de produire les rubans avec la plus forte teneur en Cu. Ces rubans présentent une tenue mécanique notable, comparable à celle des autres alliages du système Mn-Cu. Les mesures DRX de la Figure III-24 confirment la présence d'une seule phase de solution solide (Cu, γ -Mn). Le refroidissement est suffisamment rapide pour stabiliser la solution solide puisque l'épaisseur de ces rubans est d'environ 10-20 μm contrairement aux rubans de $Mn_{49}Cu_{51}$ qui sont plus épais. De plus, les mesures EDS donnent la composition suivante : 40% at. Mn et 60% at. Cu. La teneur en Cu est plus faible qu'attendu et cela peut s'expliquer, de la même manière que pour l'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$, par une réaction avec le creuset en quartz. Dans ce cas, on peut supposer qu'une plus grande proportion de Cu a réagi avec le creuset.

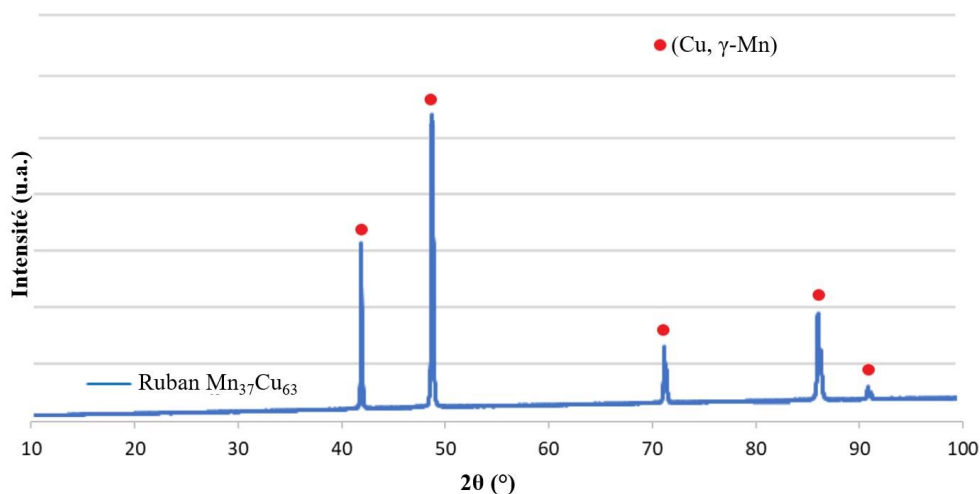


Figure III-24: Spectre de diffraction aux rayons X d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$

Les rubans d'alliage réalisés par trempe sur roue présentent une morphologie et une microstructure différentes en fonction du milieu de contact (roue ou atmosphère). Sur la Figure III-25(a), on distingue de larges cavités et quelques zones planes qui sont caractéristiques du refroidissement par contact avec la roue en Cu. On peut d'ailleurs distinguer la microstructure des rubans dans ces mêmes cavités sur la Figure III-25(b).

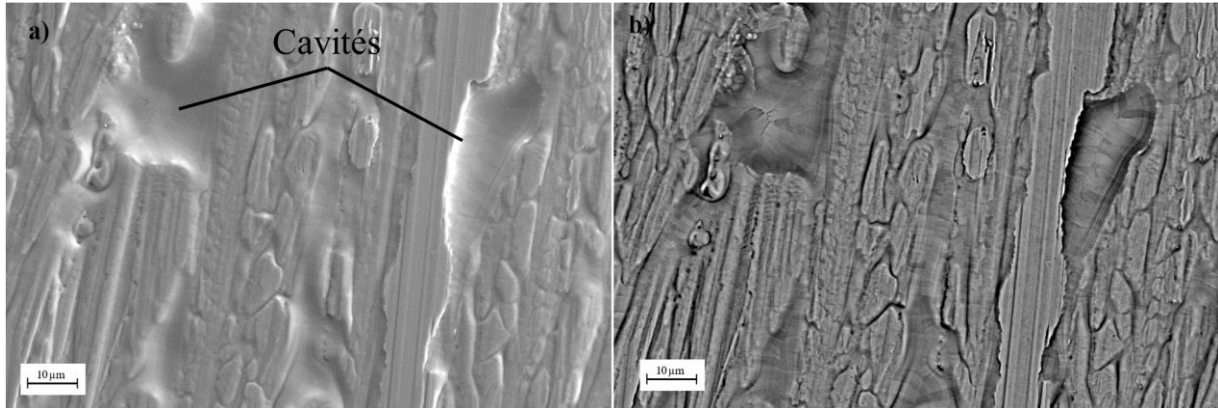


Figure III-25: Observation au MEB de la microstructure en surface d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ refroidie au contact avec la roue en InLens (a) ; en BSD (b)

La microstructure peut être observée sur la face refroidie au contact de l'atmosphère (Figure III-26(a)). On remarque que cette phase présente une microstructure très homogène avec des grains mesurant environ 4-5 μm, délimités par des pointillés jaunes et une sous-structure avec des cellules d'environ 1 μm, délimités par des pointillés rouges sur la Figure III-26(b). Les Figure III-27(a et b) révèlent la présence de deux types de grains, à savoir des grains équiaxes mesurant de 2-5 μm sur la Figure III-27(a) et des grains colonnaires ayant une largeur de 1-5 μm sur la Figure III-27(b). L'évolution de la microstructure dans l'épaisseur est particulièrement visible sur la Figure III-27(b), avec la germination de grains fins au contact de la roue en Cu. Les grains colonnaires, plus larges, croissent ensuite à partir de ces grains fins selon une orientation préférentielle perpendiculaire à la face du ruban. En effet, on distingue, sur la Figure III-27(b), jusqu'à la moitié de l'épaisseur, une sélection des grains puisque ceux-ci sont encore fins puis les grains les mieux orientés continuent de croître. Le sens de croissance préférentiel des grains colonnaires correspond à l'orientation du gradient thermique. On peut noter que les grains à l'intérieur du ruban sont moins colonnaires lorsque le ruban présente une cavité (Figure III-25). Ces zones n'ont pas été en contact direct avec la roue en Cu et ont donc pu refroidir assez lentement pour former des grains équiaxes.

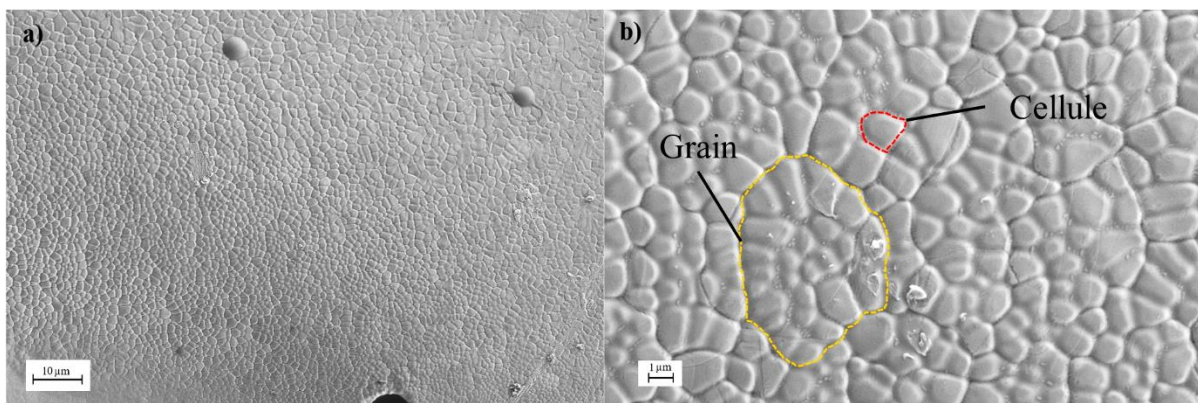


Figure III-26: Observation au MEB en InLens de la microstructure en surface d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ refroidie au contact de l'atmosphère à un grandissement de 1000 (a) ; à un grandissement de 5000 (b). Un grain est délimité par des pointillés jaunes et une cellule est délimitée par des pointillés rouges.

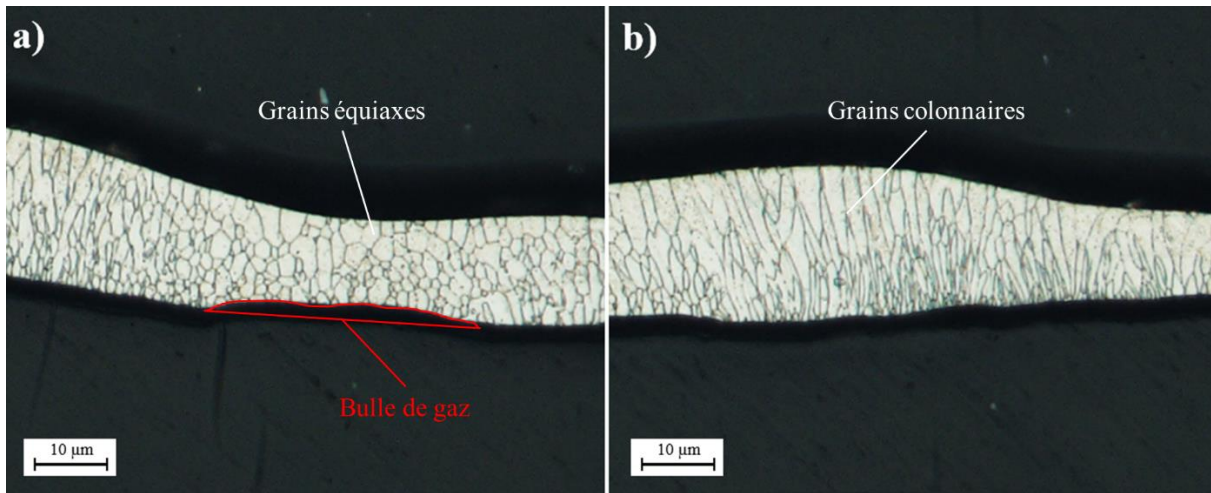
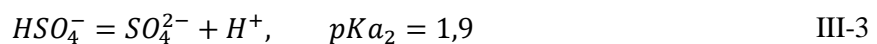
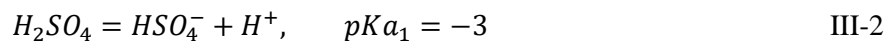


Figure III-27: Observation en coupe au MO de la microstructure d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ révélée par une attaque chimique au réactif d'Adler montrant des grains équiaxes (a) ; des grains colonnaires (b)

III.2.2 Résultats de dissolution et influence du type de solvant

Les deux solvants utilisés pour réaliser la dissolution sélective du Mn dans les différents alliages Mn-Cu sont l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique H_2SO_4 . Ce sont des acides, ce qui signifie que ce sont les ions H_3O^+ qui interviendront principalement dans la réaction de dissolution, comme montré dans la partie I.3.3.1. Par contre, une attention particulière sera portée aux anions associés qui influencent la mobilité des espèces. Il faut noter que l'acide sulfurique est un diacide et possède donc deux pKa en raison de la présence de deux atomes d'hydrogène. Les réactions des décompositions acides sont données avec leur pKa :



La première fonction acide est forte puisque son pK_{a1} est négatif, et la seconde est faible puisque son pK_{a2} est positif. La valeur du pK_{a2} correspond à la valeur de pH en-dessous de laquelle l'acide est prédominant. Il est nécessaire de connaître le comportement de l'acide pour évaluer correctement la concentration en ions H_3O^+ . En l'occurrence, toutes les concentrations en acide sulfurique sont supérieures à $10^{-1,9}$ M, ce qui signifie que le pH sera toujours inférieur à 1,9. L'acide sulfurique se comportera alors comme un acide simple puisque la forme acide HSO_4^- prédomine. La concentration des ions H_3O^+ sera alors égale à celle de H_2SO_4 . Néanmoins, pour les plus faibles concentrations, si suffisamment d'ions H_3O^+ sont consommés par la dissolution sélective, le pH est susceptible de dépasser cette valeur de 1,9. Dans ce cas, H_2SO_4 se comportera comme un diacide. Dans cette partie, les comparaisons entre solvant sont réalisées pour des concentrations molaires en ions H_3O^+ équivalentes.

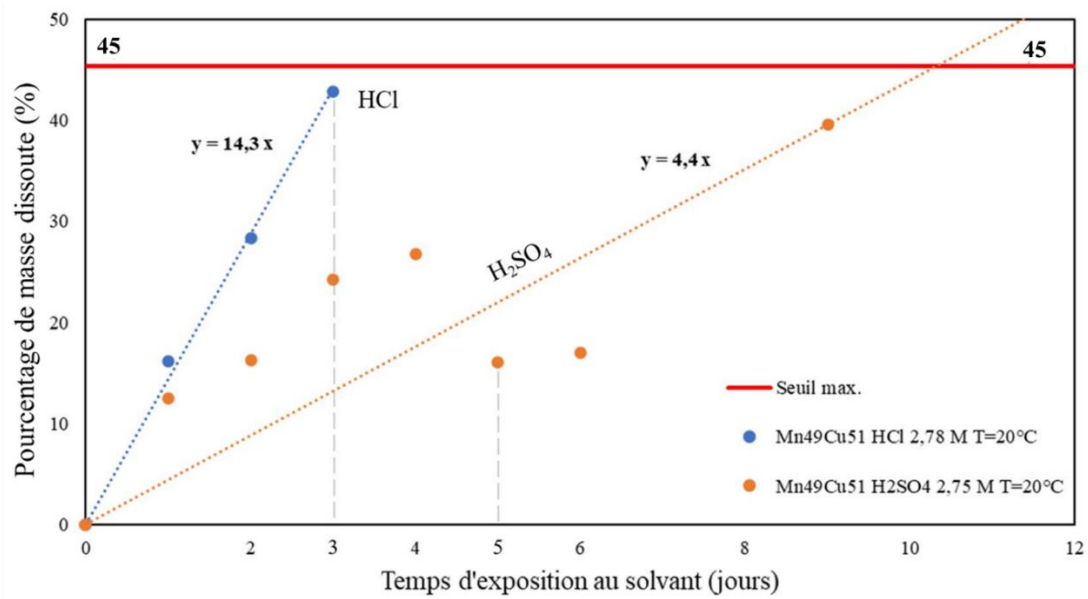


Figure III-28: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn₄₉Cu₅₁ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M et H₂SO₄ 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

La Figure III-28 révèle une vitesse de dissolution environ 3 fois plus élevée pour une dissolution dans HCl par rapport à H₂SO₄. On peut expliquer ce gain de vitesse par la présence d'ions Cl⁻ qui sont à l'origine de la formation de complexes CuCl₂⁻ facilitant l'accès au Mn. Mais cette vitesse plus élevée peut aussi être expliquée par l'augmentation du coefficient de diffusion surfacique du Cu par les ions Cl⁻, comme le montrent ces différents travaux [99], [107], [120]. De cette manière, lors de l'attaque, le réarrangement des atomes de Cu est plus rapide, ce qui raccourcit le temps nécessaire pour accéder aux atomes de Mn et poursuivre la réaction. La vitesse de dissolution est constante dans le cas de HCl, ce qui suggère une dissolution homogène liée à la formation et la diffusion des complexes CuCl₂⁻ en solution. Vu la vitesse de dissolution, celle-ci correspondrait au second régime observé pour la dissolution de Mg₄₀Cu₆₀ et Mn₅₆Cu₄₄ dans HCl. La tendance est moins claire dans le cas de H₂SO₄. On constate un net décalage pour les points à 5 et 6 jours qui peut être expliqué par une position du ruban trop proche de la paroi, gênant ainsi le renouvellement d'espèces à la surface. En faisant cette hypothèse, on peut aussi supposer que la dissolution est homogène et est également contrôlée par la réaction de dissolution du cuivre à l'interface alliage/solvant. Nous reviendrons plus loin sur le mécanisme de cette dissolution qui ne peut pas a priori s'expliquer par la formation de complexes comme avec HCl.

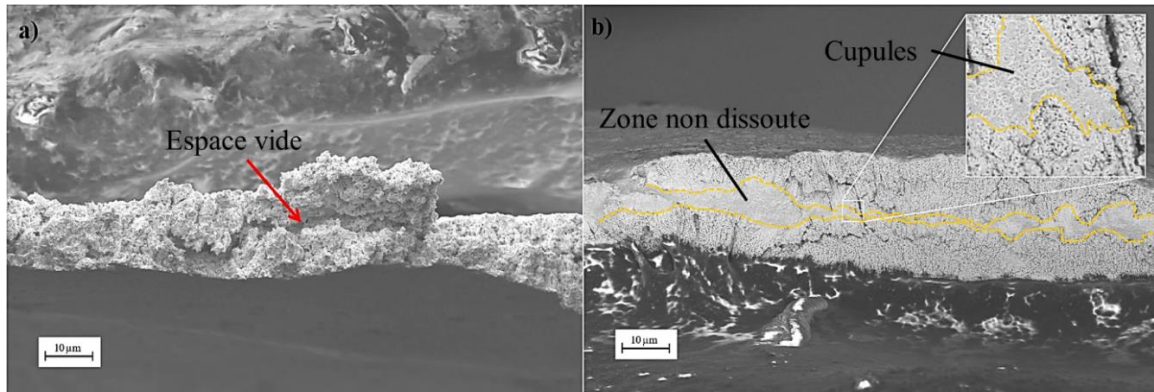


Figure III-29: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ dans HCl 2,78 M pendant 3 jours (a) ; dans H_2SO_4 2,75 M pendant 5 jours (b)

Sur la Figure III-29(a) le front de dissolution n'est pas visible car l'ensemble du Mn semble dissout (confirmé par le suivi de masse) ; cependant on peut noter la présence d'un espace vide au centre du film indiqué par une flèche rouge. Cette cavité étant visible sur toute la largeur du film, il est très probable qu'elle corresponde à la rencontre des fronts de dissolution provenant des deux surfaces de contact avec le solvant. Sur la Figure III-29(b) la présence d'une zone d'alliage non-dissoute (confirmée par le suivi de masse) est indiquée par des pointillés jaunes. Cette zone est présente au centre du ruban, ce qui indique que la dissolution a lieu sur chaque face du ruban et que le front de dissolution se déplace parallèlement aux faces du ruban et à une vitesse similaire.

La Figure III-30 permet de comparer les structures nanoporeuses pour un même état d'avancement de dissolution dans HCl et H_2SO_4 . Dans les deux cas, aucun échantillon n'a pu être récupéré au-delà du seuil de dissolution maximal, c'est pourquoi les échantillons comparés sont ceux qui sont les plus proches du seuil, à savoir 3 jours pour une dissolution dans HCl et 9 jours pour une dissolution dans H_2SO_4 . La structure poreuse observable sur la Figure III-30(a) présente de larges ligaments atteignant des tailles supérieures au micromètre. Tandis que sur la Figure III-30(b) la structure est composée de pores et de ligaments plus fins, mesurant 100-300 nm. La différence de taille des ligaments et des pores s'explique par la présence des ions Cl^- en solution. Ces derniers permettent l'accélération de la diffusion surfacique des atomes de Cu, comme montré précédemment. Cette augmentation de la mobilité des atomes de Cu va non seulement augmenter la vitesse de dissolution mais aussi créer des structures plus larges par coalescence des ligaments.

Au final, les ions HSO_4^- ou SO_4^{2-} ne semblent pas participer à ce phénomène, de ce fait la dissolution est plus lente dans H_2SO_4 . Bien qu'une dissolution plus rapide soit appréciable, l'augmentation de la taille moyenne des ligaments associée à la présence d'ions Cl^- reste un problème pour l'obtention d'une structure nanoporeuse.

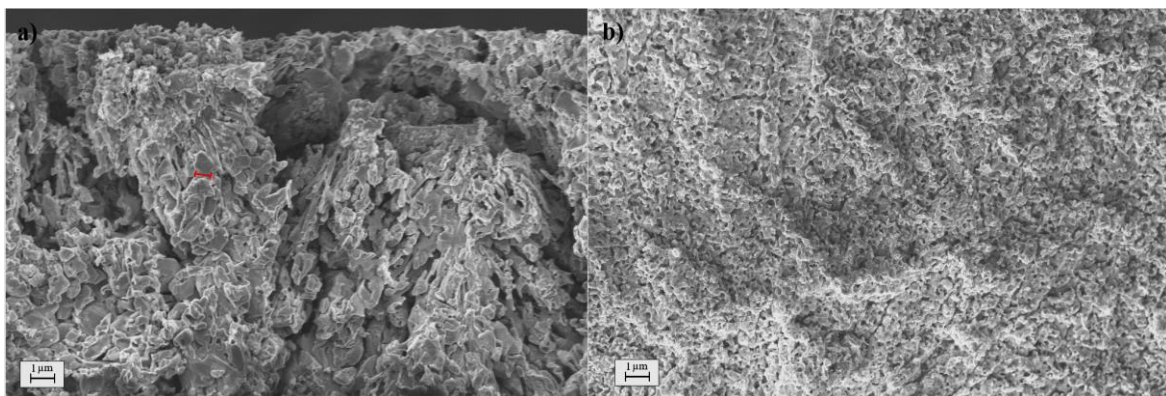


Figure III-30: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ dans HCl 2,78 M pendant 3 jours (a) ; dans H_2SO_4 2,75 M pendant 9 jours (b)

Par la suite, on étudie la dissolution de l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 2,75 M. La Figure III-31 représente l'évolution de la perte de masse en fonction du temps de dissolution pour une dissolution sous air et pour une dissolution sous barbotage d'Ar. L'application d'une pression d'Ar constante dans le bain permet d'évacuer tout l'oxygène présent dans l'atmosphère ainsi que dans la solution. Il est important de noter que seul H_2SO_4 a été utilisé pour cette nuance. La dissolution de l'alliage dans H_2SO_4 à l'air a la particularité de se poursuivre au-delà du seuil maximal établi et ce sans changer de vitesse. Cette observation nous permet d'affirmer que le Cu a été attaqué au même titre que le Mn. Au vu des résultats précédents, la limite de séparation est forcément dépassée pour cet alliage plus riche en Cu et la dissolution de Cu est nécessaire dès le départ pour permettre au solvant d'accéder aux atomes de Mn. Des analyses DRX ont été réalisées sur les films obtenus après différents temps de dissolution dans H_2SO_4 2,75 M afin de suivre l'évolution des phases (Figure III-32).

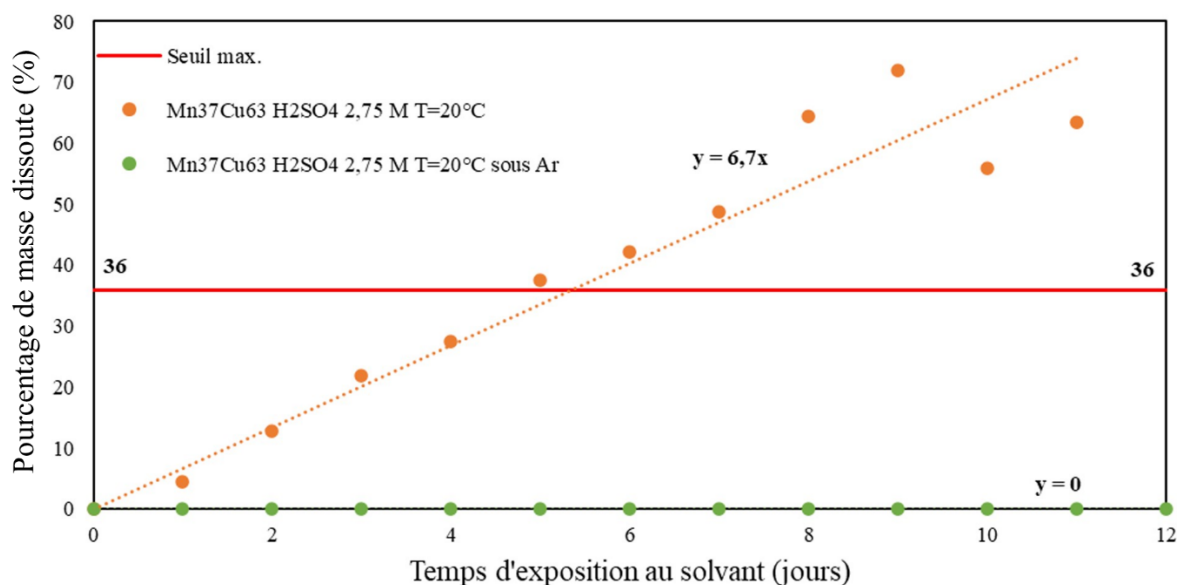
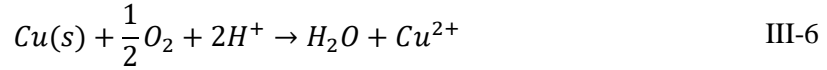
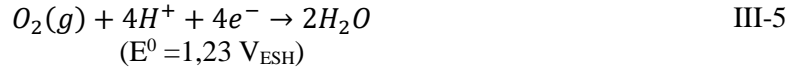
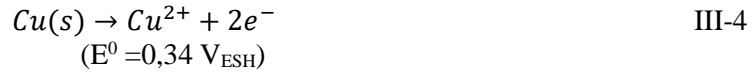


Figure III-31: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ lors de la dissolution dans H_2SO_4 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant sous air et sous barbotage d'Ar. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

Ces analyses révèlent la dissolution progressive du Mn essentiellement lors des 5 premiers jours ; au-delà, on ne distingue presque plus de pics de diffraction correspondant à la phase de solution solide ($Cu-\gamma Mn$). Cela signifie que le Mn est essentiellement dissout pendant les 5 premiers jours et cela correspond avec le suivi de masse de la Figure III-31. La perte de masse continue au-delà du 5^{ème} jour par la dissolution du Cu, comme on peut le déduire de la Figure III-31. Cela n'est pas visible sur les spectres DRX (Figure III-32) étant donné que seule la phase de Cu pur subsiste. Les Figure III-33(a et b) montrent respectivement la structure nanoporeuse issue d'une dissolution dans H_2SO_4 2,75 M ayant duré 5 et 10 jours. On peut voir que la structure est relativement dense après 5 jours de dissolution (Figure III-33(a)), autrement dit, lorsque le Cu n'a pas encore commencé à être dissout. Des ligaments sont plus difficilement identifiables en raison de la densité de la structure, cependant ceux dont il est possible d'extraire une largeur font entre 100 nm et 300 nm. Après 10 jours de dissolution (Figure III-33(b)), on remarque une réduction de la densité de la structure avec des ligaments plus creusés, ce qui confirme la dissolution du Cu pur dans H_2SO_4 . Comme le potentiel redox du couple Cu^{2+}/Cu est égal à 0,34 V_{ESH} , le Cu est un métal dit semi-noble qui ne s'oxyde pas avec le couple H^+/H_2 . En revanche, il peut le faire à chaud ou en présence d'un oxydant plus puissant, comme H_2O_2 par exemple [147].

Comme nous travaillons à température ambiante et que le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ n'est pas suffisamment oxydant ($E^0 = 0,17 \text{ V}_{\text{ESH}}$), l'hypothèse la plus probable reste que l' O_2 de l'atmosphère se dissout dans la solution par absorption directe et oxyde le Cu en milieu acide en suivant les réactions :



Cette réaction a été observée et confirmée par Xia *et al.*[148] lors de la dissolution de particules de Cu dans de l'eau distillée. Pour des particules de Cu micrométriques ($\approx 5 \mu\text{m}$), les seuls produits de réaction observés sont les ions Cu^{2+} . Cela confirme qu'en présence de dioxygène et d'un acide, la dissolution du Cu peut avoir lieu sans chauffer. Par ailleurs, une autre étude [149] montre que l'absence de dioxygène en solution empêche la dissolution de Cu. Cette étude confirme donc indirectement que l'oxygène présent en solution est le principal responsable de la dissolution du Cu. Ceci est confirmé dans notre cas par l'essai de dissolution de l'alliage $\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$ dans H_2SO_4 2,75 M sous barbotage d'Ar présenté sur la Figure III-31. Le résultat est sans équivoque puisque qu'aucune perte de masse n'a été relevée sur la totalité de la durée de l'essai. Cela signifie non seulement que le Cu ne peut être dissout en l'absence d'oxygène mais que c'est également le cas pour le Mn, bien que le couple Mn^{2+}/Mn ($E^0 = -1,185 \text{ V}_{\text{ESH}}$) se situe en dessous du couple H^+/H_2 ($E^0 = 0 \text{ V}_{\text{ESH}}$). Ceci confirme que la limite de séparation est dépassée pour cet alliage et que la dissolution du Cu est nécessaire dès le départ pour permettre au solvant d'accéder aux atomes de Mn. Ceci est en contradiction avec les résultats de perte de masse et de DRX qui indiquent plutôt une dissolution du cuivre après 5h de traitement. On peut toutefois supposer une dissolution locale selon l'équation III-6 dès le départ. Mais comme les ions Cu^{2+} se trouvent alors dans un environnement réducteur, ils peuvent redéposer du Cu par réaction avec Mn^{2+} selon réaction :



ou avec H_2 produit en solution par l'oxydation de Mn en Mn^{2+} . La dissolution du Cu ne participe pas dans ce cas au bilan de matière global de la dissolution. Lorsque tout le Mn a été dissous, ces réactions ne sont plus possibles et le cuivre se dissout alors de manière permanente.

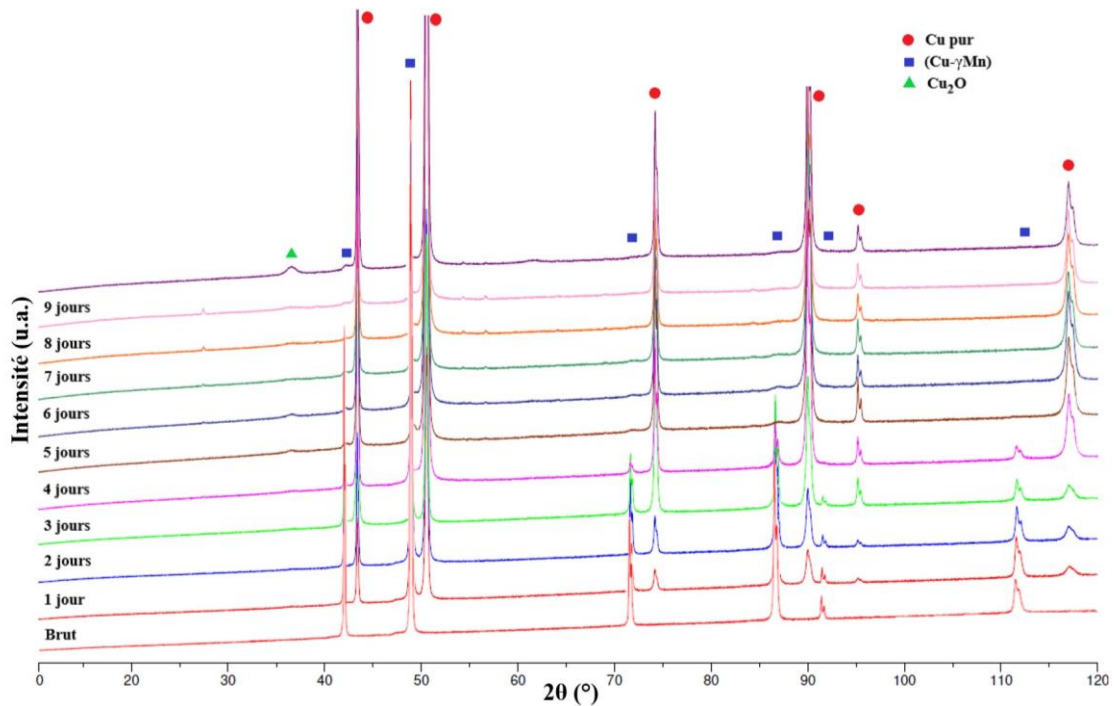


Figure III-32: Suivi par diffraction aux rayons X de l'évolution des phases dans un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ après différents temps d'exposition à H_2SO_4 2,75 M. L'état brut correspond au ruban d'alliage qui n'a pas subi de dissolution

La dissolution du Cu dans H_2SO_4 n'est a priori pas souhaitable étant donné que cela altère la structure nanoporeuse en réduisant sa densité au fur et à mesure. Cependant, comme montré précédemment, la dissolution du Cu n'a lieu qu'après la disparition totale de l'élément moins noble. De ce fait, il est tout à fait possible de choisir l'état d'avancement de la réaction et donc l'état de la structure nanoporeuse grâce au temps de dissolution. Par exemple, la structure nanoporeuse avec une densité optimale peut être obtenue en stoppant la réaction juste après que l'élément moins noble soit totalement dissout. Puis, une fois la structure nanoporeuse de Cu pur obtenue, il est possible de contrôler la densité de cette dernière en poursuivant la dissolution. Dans le cas d'une dissolution prolongée où le Cu est dissout en partie, les ligaments ont une forme qui apparaît érodée par rapport à celle des ligaments d'une structure nanoporeuse de même densité élaborée à partir d'un alliage moins riche en Cu.

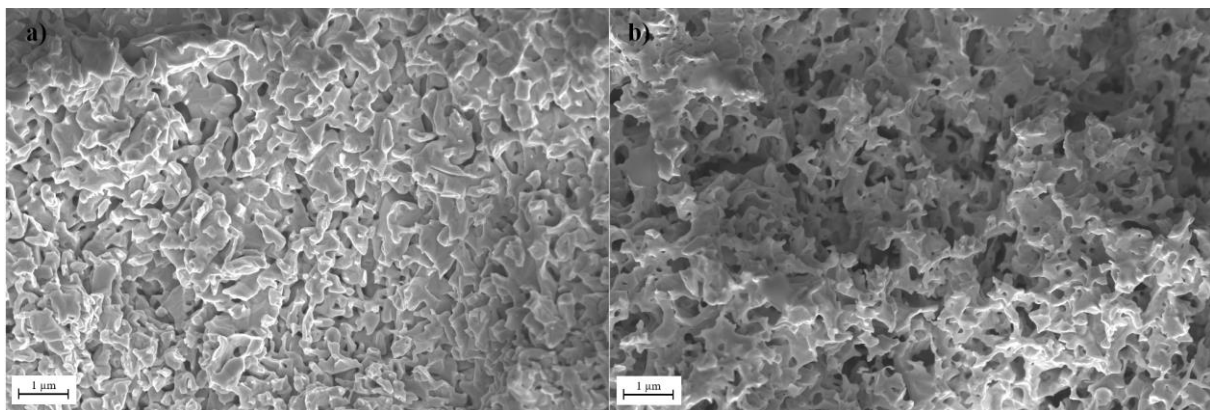


Figure III-33: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 2,75 M pendant 5 jours (a) ; pendant 10 jours (b)

La Figure III-34(a et b) est directement reprise de la Figure III-27(a et b), afin de pouvoir comparer la microstructure obtenue avant et après dissolution des rubans d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 1,07 M (Figure III-34(c et d)). Il faut toutefois noter que, les rubans de Cu nanoporeux de la (Figure III-34(c et d)) ne proviennent pas de la dissolution des rubans d'alliage de la (Figure III-34(a et b)).

Lorsque l'on regarde la structure nanoporeuse, on remarque l'apparition de motifs qui rappellent différents types de grains mis évidence sur les Figure III-34(a et b). Sur la Figure III-34(c), les motifs semblent correspondre aux grains équiaxes de la microstructure du ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ sur la Figure III-34(a). De plus, la taille de ces motifs semble correspondre à la taille des grains équiaxes de l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$. On a pu associer la présence de grains équiaxes, dans l'alliage, à la présence d'une bulle de gaz empêchant le contact direct avec la roue en Cu lors de la trempe (Figure III-34(a)). Le profil du ruban dissous (Figure III-34(c)) témoigne également de la présence d'une bulle de gaz lors de la trempe, ce qui impliquerait la présence de grains équiaxes dans l'alliage précurseur. On peut alors penser que la microstructure de l'alliage précurseur se retrouve sous forme d'empreinte sur la structure nanoporeuse après dissolution. On peut comparer, de la même manière, les motifs de la Figure III-34(d) et les grains colonnaires de la Figure III-34(b) et constater que leur taille est similaire. Cette correspondance est cohérente avec l'hypothèse de l'empreinte de la microstructure de l'alliage précurseur.

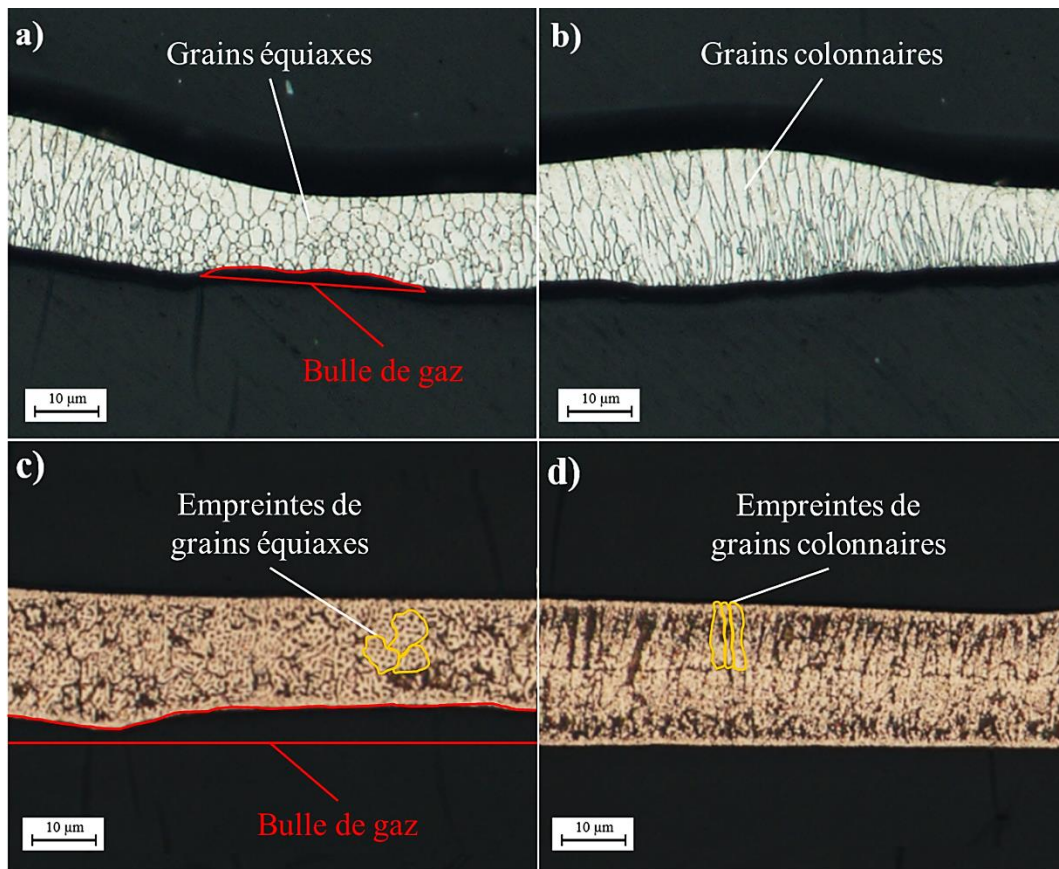


Figure III-34 : Observation en coupe au MO de la microstructure d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ révélée par une attaque chimique au réactif d'Adler montrant des grains équiaxes (a) ; des grains colonnaires (b) ; (Repris de la Figure III-27).
 Vue en coupe au microscope optique d'un film de Cu nanoporeux issu de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 1,07 M d'une zone : qui n'a pas été en contact avec la roue en Cu (c) ; qui a été en contact avec la roue en Cu (d)

Globalement, nous avons trouvé des travaux confirmant que la microstructure de l'alliage précurseur pouvait avoir un impact sur la structure nanoporeuse obtenue après dissolution. Différentes microstructures de l'alliage précurseur peuvent permettre une accélération de la formation des ligaments, une augmentation ou une diminution de leur taille ou bien l'apparition de séparation

intergranulaires [99], [116], [129], [146]. On peut retenir en particulier les travaux de Gwak *et al.*[101] dont les résultats correspondent à nos observations. En effet, ils retrouvent exactement les mêmes grains et mêmes orientations cristallines après dissolution sélective de l'alliage précurseur (Figure III-35). Il est important de noter que cela est possible à condition que la structure du matériau final soit la même que celle de l'alliage précurseur, ce qui est notre cas avec Cu et Cu-Mn.

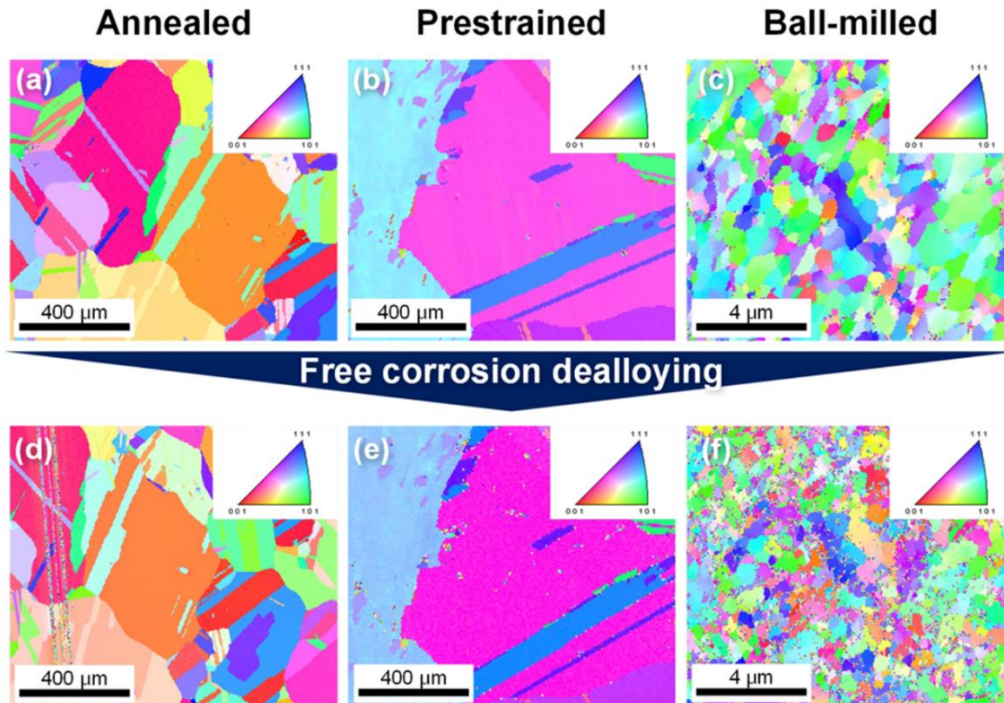


Figure III-35 : Étude de l'évolution de la microstructure lors de la dissolution sélective 3 types d'alliage Au-Ag : recuit, précontraint, hautement contraint au broyeur à boulets. Cartographie EBSD des échantillons avant (a, b et c) et après (d, e et f) dissolution sélective. Repris de Gwak *et al.*[101]

Afin de pousser la caractérisation plus loin, des observations au MET, visibles sur la Figure III-36(a), suivies d'analyses ASTAR de la même zone (Figure III-36(b et c)), ont permis de révéler la microstructure des ligaments de Cu obtenus après dissolution. Ces derniers semblent être composés de grains assez larges faisant jusqu'à 1 μm et de plus petits grains ayant parfois une taille inférieure à 100 nm.

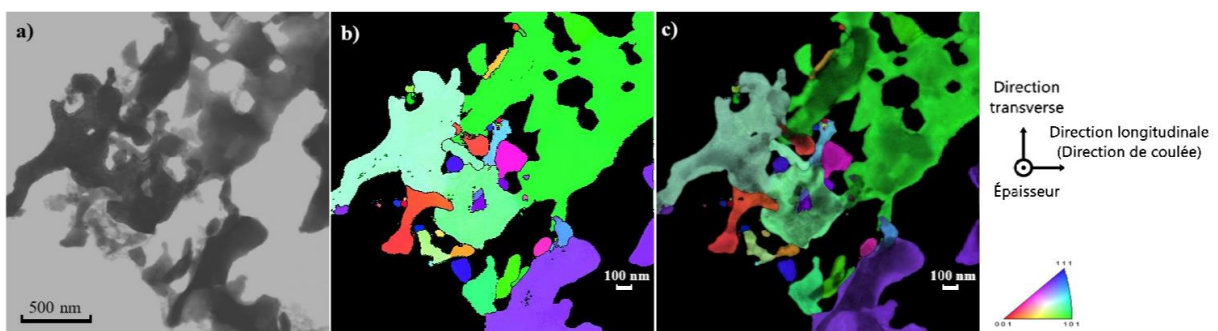


Figure III-36 : Observation au MET d'un film de Cu nanoporeux obtenu à partir de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ (a) ; Cartographie ASTAR réalisée dans la même zone : avec mise en évidence des grains ayant une désorientation d'au moins 10° (b) ; avec l'indice de fiabilité (c)

Le modèle de formation des ligaments proposé par J. Erlebacher *et al.*[92] impose l'alliage précurseur comme un alliage binaire, en solution solide et sans défaut. Par conséquent, dans son modèle, il n'aborde pas la problématique de microstructure interne des ligaments. Dans le cas d'une

recristallisation du Cu, par germination-croissance, la dissolution sélective a peu de chance de mener à la formation d'un monocristal puisque cela n'autoriserait la présence que d'un seul germe. Les joints de grains au sein des ligaments sont liés dans ce cas à la position des germes initiaux. De plus, l'attaque préférentielle des joints de grains de l'alliage précurseur lors de la dissolution peut également conduire à séparer les grains. Cette hypothèse est soutenue par [101], [135] qui établissent une correspondance directe entre la densité de joints de grains dans l'alliage précurseur et celle dans les structures nanoporeuses. Nos observations montrent la présence de deux tailles de grains dans les ligaments de Cu. Les plus grands semblent correspondre aux grains identifiés dans la partie III.2.1.2, mais les plus petits peuvent provenir d'une forte concentration de dislocations dans l'alliage précurseur. Les travaux de Gwak *et al.* [101] ont montré qu'une plus forte densité de dislocations dans l'alliage précurseur induisait la formation de grains plus fins dans la structure nanoporeuse. Dans ces travaux, le système étudié est le système Au-Ag dont la miscibilité d'un élément dans l'autre est totale. Cela signifie que le retrait d'un atome d'Ag (dans le cas d'une dissolution sélective) ne change pas la structure de l'Au. Cette miscibilité est aussi présente pour l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ puisqu'il présente une unique phase de solution solide, donc les résultats de leurs travaux peuvent s'y appliquer. En revanche, ce n'est pas le cas pour les alliages Al-Cu et Mg-Cu que l'on a étudiés.

III.2.3 Influence de la température du solvant

Cette étude a été réalisée sur la nuance $Mn_{49}Cu_{51}$ en faisant varier la température du bain de 20°C (température ambiante) à 60°C et 80°C. Augmenter la température du bain permet d'augmenter le coefficient de diffusion surfacique D_s puisque ce dernier suit une loi d'Arrhenius. De ce fait, la mobilité des espèces à l'interface solvant/alliage est accrue, ce qui a pour conséquence d'augmenter la cinétique de dissolution, comme le montrent plusieurs travaux [97], [106], [110], [122], [124]. Le graphique de la Figure III-37 montre l'évolution de la vitesse de dissolution dans HCl 2,78 M en fonction de la température du bain. La dissolution à température ambiante présente deux temps avec une perte de matière élevée qui peut provenir d'un détachement prématuré de matière due à une fragilisation du ruban. En dehors de ces points, la dissolution à température ambiante est assez lente puisque seulement 5% de la matière a été dissoute en 6 heures. Lorsque la température du bain est de 60°C la dissolution est plus rapide et atteint environ 25% de matière dissoute en 6 heures. L'augmentation de la température du bain jusqu'à 80°C conduit à une dissolution 3 fois plus rapide que celle à 60°C. Cette dernière dissolution à 80°C mène à l'apparition de bulles dans l'acide chlorhydrique qui rendent l'interaction solvant/alliage plus chaotique. L'élévation de la température du bain entraîne donc une augmentation de la vitesse de dissolution.

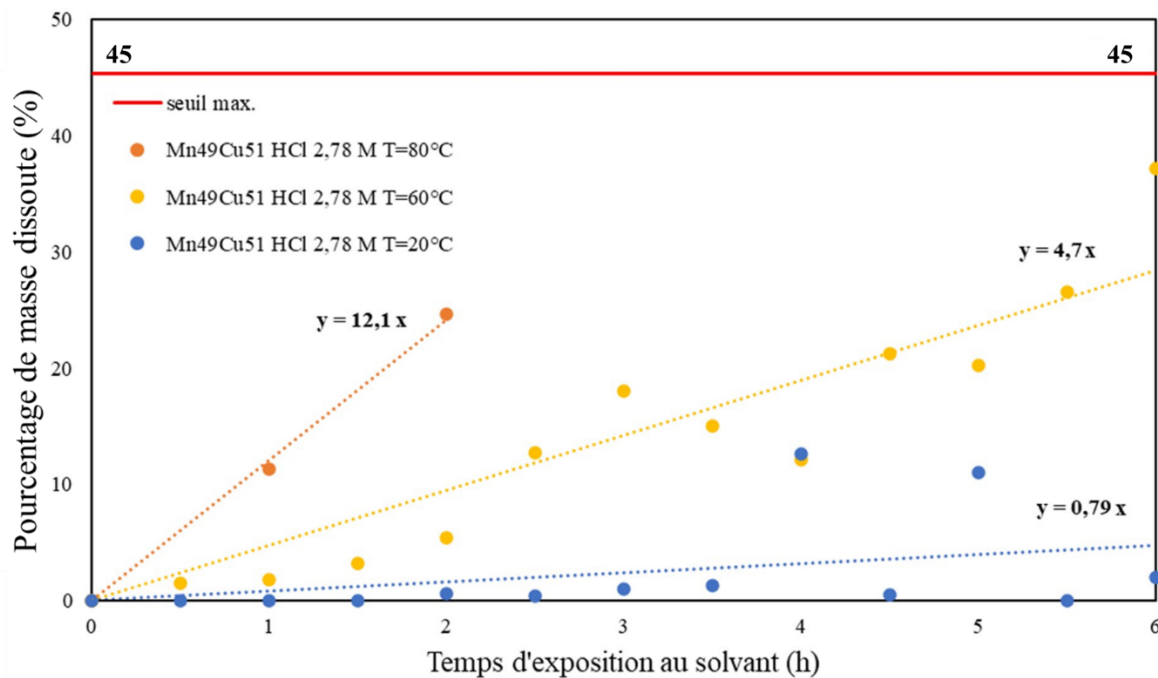


Figure III-37: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M en fonction du temps d'exposition au solvant pour des températures de dissolution de 20°C, 60°C et 80°C. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

La microstructure obtenue à l'issue de la dissolution dans HCl 2,78M à 60°C d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$, visible sur la Figure III-38, est constituée de ligaments épais de plusieurs micromètres qui semblent faiblement liés entre eux. Cette microstructure est similaire à celle observée précédemment pour une dissolution à température ambiante sur la Figure III-30, avec néanmoins une taille de ligaments significativement supérieure. On note tout de même le vide laissé par la rencontre des fronts de dissolution (indiqué d'une flèche rouge sur la Figure III-38), ce qui témoigne d'une dissolution homogène. L'augmentation de la température entraîne donc un élargissement des ligaments ainsi qu'une augmentation de la vitesse de dissolution au même titre que l'utilisation HCl à la place de H_2SO_4 .

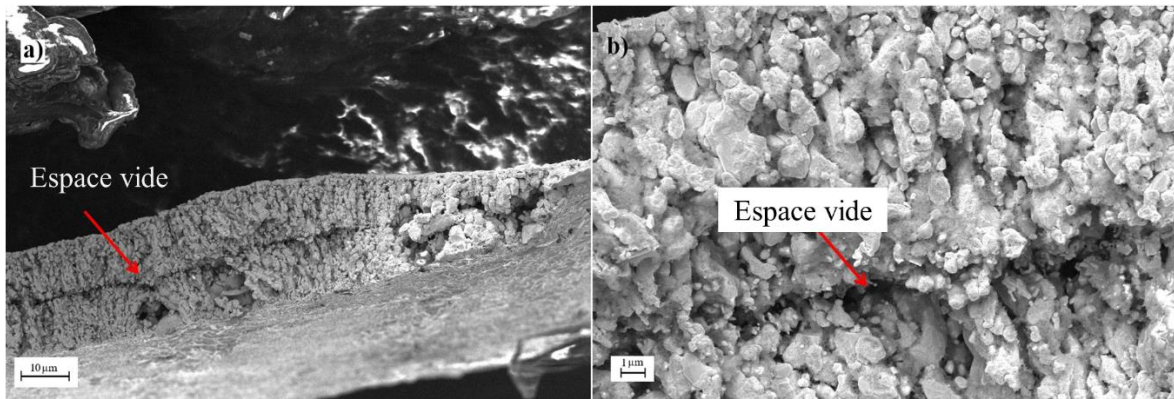


Figure III-38: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ dans HCl 2,78 M à une température de $60^{\circ}C$ pendant 6 heures (a) ; zoom à la mi-épaisseur du film (b) les flèches rouges indiquent la ligne de vide créée par la rencontre des fronts de dissolution

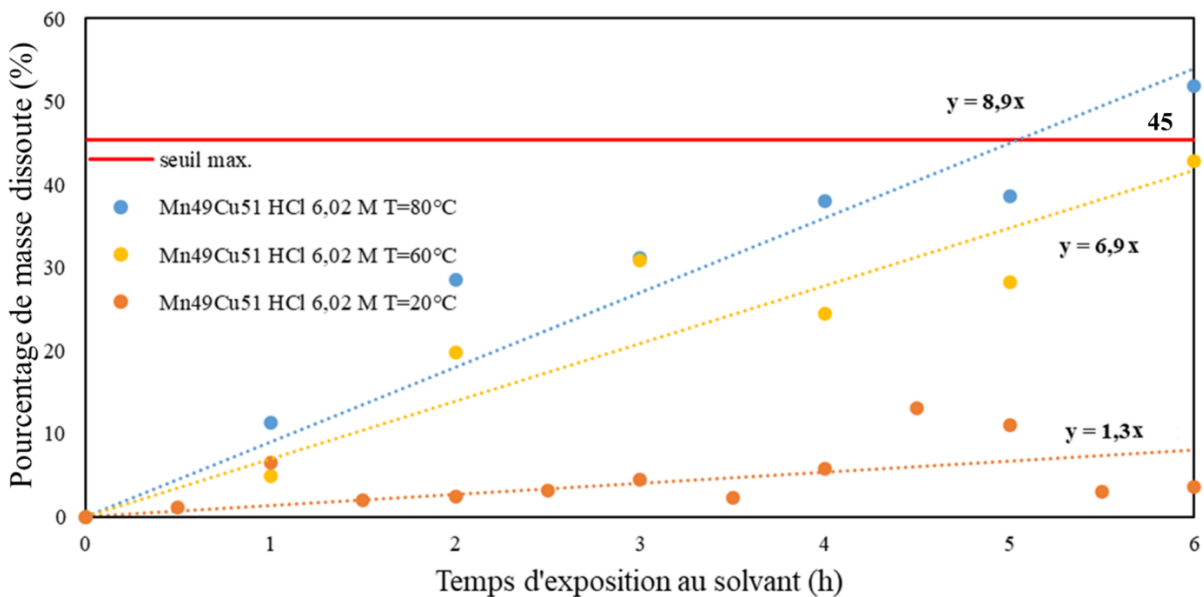


Figure III-39: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ lors de la dissolution dans HCl 6,02 M en fonction du temps d'exposition au solvant pour des températures de dissolution de $20^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ et $80^{\circ}C$. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

Sur la Figure III-39, le graphique permet d'établir le même constat que précédemment avec une autre concentration en HCl, à savoir que l'élévation de la température de dissolution entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution. Dans cet exemple, la concentration en HCl est plus élevée (6,02 M) ce qui a pour conséquence d'augmenter légèrement les vitesses de dissolution pour les mêmes températures. Cependant, cela n'est pas le cas pour la dissolution à $80^{\circ}C$. Comme évoqué précédemment, une température de $80^{\circ}C$ est susceptible de générer des bulles ainsi qu'une forte convection dans le solvant, ces phénomènes rendant l'expérience peu reproductible. Cette fois-ci, la création d'un trop grand volume de bulles semble avoir empêché partiellement l'interaction solvant/alliage ce qui a ralenti la réaction de dissolution par rapport à celle réalisée dans HCl 2,78 M. Il est aussi probable que la génération de bulles conduise au détachement prématuré de matière puisque l'on observe un point dépassant le seuil maximal dans le bain à $80^{\circ}C$.

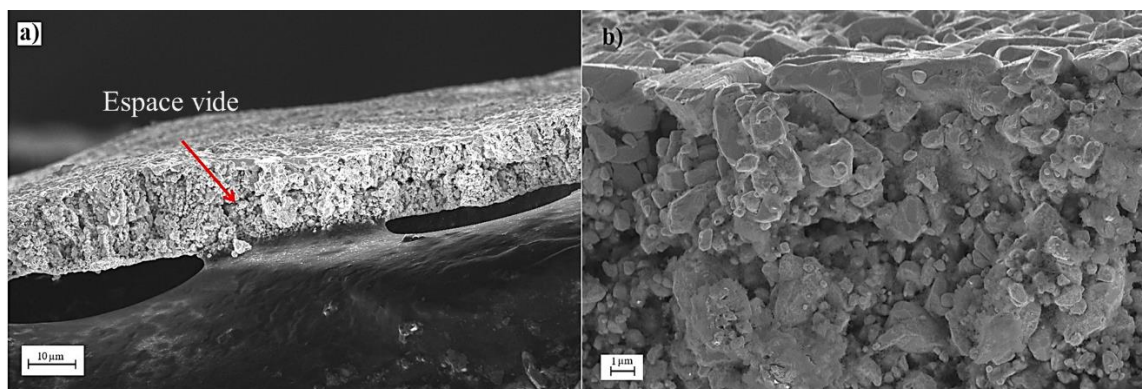


Figure III-40: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ dans HCl 6,02 M à une température de $60^{\circ}C$ pendant 6 heures (a), la flèche rouge indique la ligne de vide créée par la rencontre des fronts de dissolution ; zoom dans une zone à proximité de la surface (b).

On observe, sur la Figure III-40(b), une structure assez grossière après dissolution à $60^{\circ}C$, sur laquelle il est difficile de distinguer des ligaments. L'impact de la variation de la concentration du solvant sera abordé dans la partie suivante, mais on peut tout de même remarquer que la structure privilégie la formation d'agrégats plus larges que pour HCl 2,78M. L'effet de la température reste la même, à savoir l'augmentation du coefficient de diffusion avec pour conséquence la formation de structures plus grossières. De plus, on distingue sur la Figure III-40(a) la présence caractéristique du vide créé par la rencontre des fronts de dissolution. La réaction est donc toujours homogène.

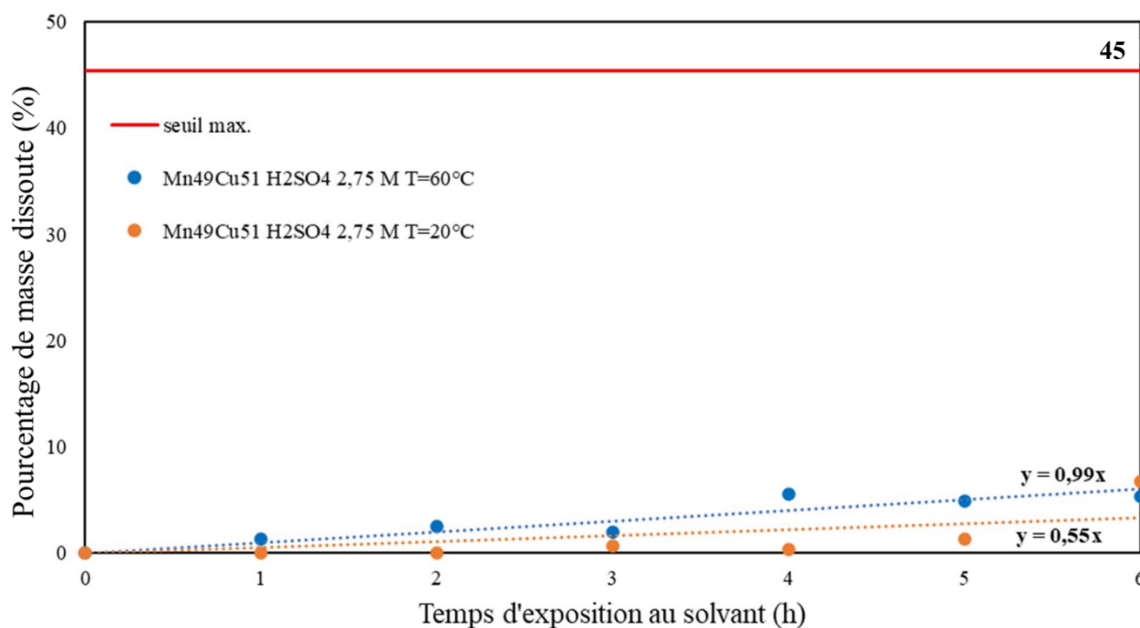


Figure III-41: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ lors de la dissolution dans H_2SO_4 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant pour des températures de dissolution de $20^{\circ}C$ et de $60^{\circ}C$. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

L'influence de la variation de température pour une dissolution dans H_2SO_4 n'est que peu visible sur la Figure III-41 puisque l'expérimentation ne représente que le début de la dissolution, qui peut prendre jusqu'à 10 jours (voir partie III.2.5). On peut tout de même noter un facteur 2 entre les deux vitesses de dissolution. Cette observation est cohérente avec les tendances précédemment observées, bien qu'elle soit peu représentative.

III.2.4 Influence de la concentration du solvant (HCl et H₂SO₄)

On observe le comportement qu'on a identifié plus tôt lors de la dissolution sous HCl, à savoir une réaction rapide au début jusqu'à atteindre un équilibre de concentration en complexe CuCl_2^- , puis une réaction beaucoup plus lente, contrôlée par la diffusion des complexes en solution. L'augmentation de la concentration en acide du solvant accélère la réaction de dissolution dans le premier régime, on passe d'une vitesse de 0,5 à 1,23 soit un facteur de 2,4. Cela correspond également au facteur d'augmentation de la concentration en HCl. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la concentration en CuCl_2^- à l'équilibre, qui favorise le contact entre le Mn et la solution. D'après nos hypothèses, la rupture de pente (entre les points à 30 min et 50 min sur la Figure III-42) a lieu lorsque le flux de diffusion atteint une valeur critique, on passe alors en régime contrôlé par la diffusion du complexe CuCl_2^- . Lorsqu'on augmente la concentration en acide, l'équilibre des espèces $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}(s)$ à l'interface solvant/alliage est atteint pour une plus grande quantité de Cu transformée en complexe CuCl_2^- , soit pour une dissolution plus avancée.

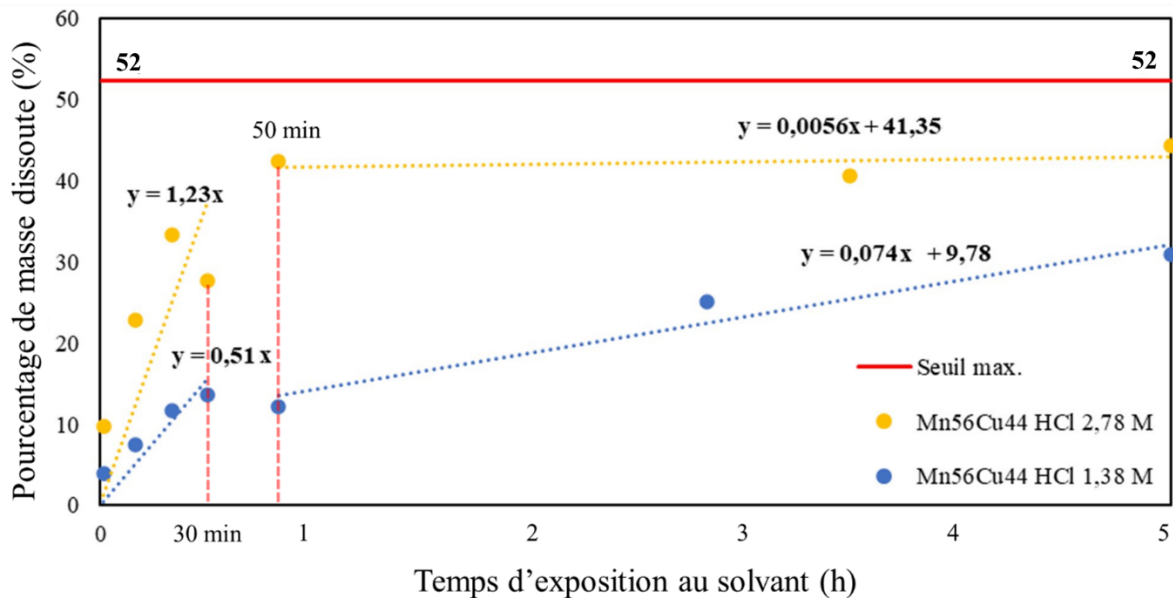


Figure III-42: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $\text{Mn}_{56}\text{Cu}_{44}$ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M et 1,38 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

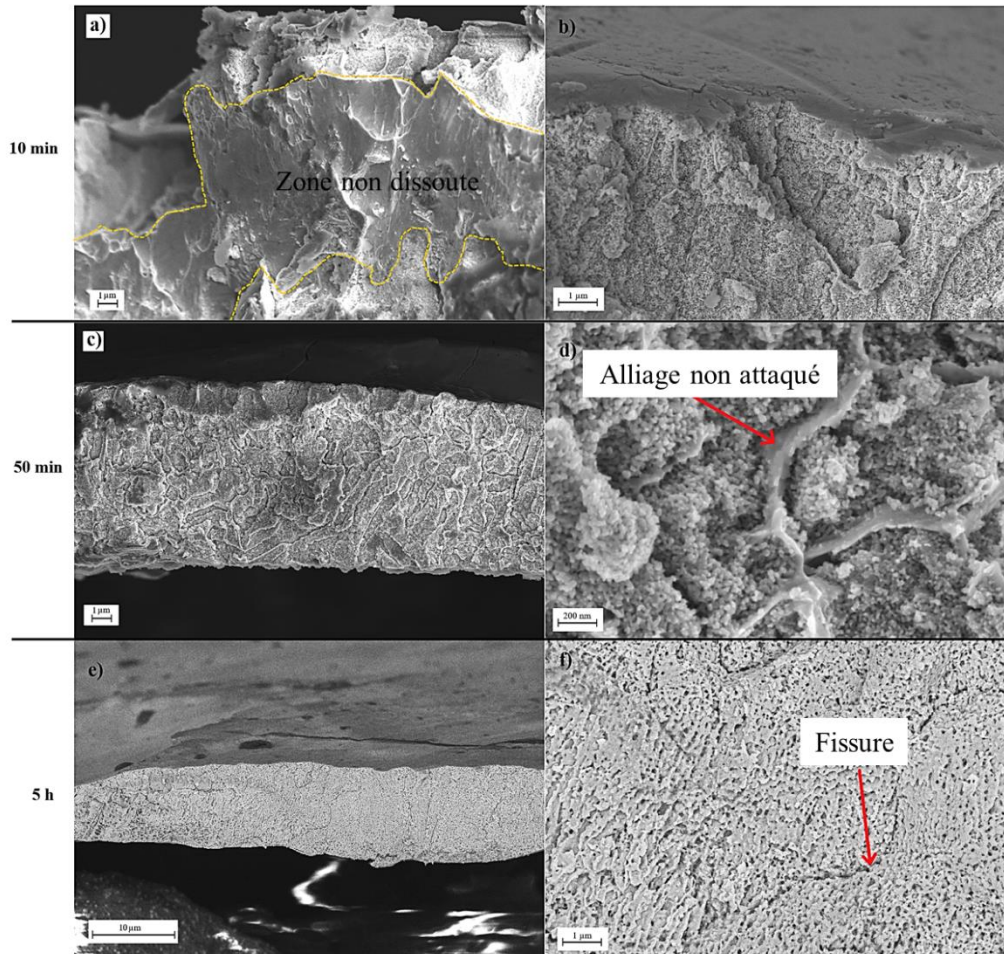


Figure III-43: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ dans HCl 2,78 M pendant 10 min (a), les tirets jaunes encadrent la zone non-dissoute ; zoom sur la zone nanoporeuse (b) ; pendant 50 min (c) ; zoom au cœur du film (d), la flèche rouge pointe sur partie d'alliage non-attaquée ; et pendant 5 h (e) ; zoom au cœur du film (f), la flèche rouge sur une fissure.

La Figure III-43 permet de constater l'évolution de la structure poreuse en fonction de l'avancement de la dissolution. Sur la Figure III-43(a), la zone de cœur qui n'est pas encore attaquée (encadrée par des pointillés) représente une grande partie de l'épaisseur du ruban. Cette zone présente un faciès de rupture ductile ce qui confirme sa nature métallique. La Figure III-43(b) montre que la dissolution engendre une structure nanoporeuse homogène. Sur la Figure III-43(c), la dissolution semble avoir atteint l'entièreté de l'épaisseur bien que cela ne devrait pas être le cas pour un temps de dissolution de 50 min. On constate, par ailleurs, la présence de nombreuses fissures qui s'orientent plutôt dans le sens de l'épaisseur. La distance entre deux fissures semble constante avec un écart de l'ordre du micromètre, ce qui pourrait correspondre à la taille des grains colonnaires qu'on aurait identifiés dans ce chapitre sur la Figure III-18 et sur la Figure III-27. La Figure III-43(d) indique la présence de parties d'alliage non attaquées (flèche rouge) à l'emplacement des fissures. Ces zones non attaquées pourraient être composées d'un alliage plus riche en Cu, de potentiel chimique plus élevé, qui protégerait le Mn de l'oxydation (limite de séparation). De telles phases plus riches en Cu n'ont pas été détectées en DRX, de plus leur répartition aux joints de grains suggère plutôt une ségrégation des atomes de Cu. Pour un temps de dissolution de 5 heures, la dissolution a pu se poursuivre pour former une structure poreuse plus homogène, comme on peut le voir sur la Figure III-43(e). En regardant de plus près sur la Figure III-43(f), des fissures (flèche rouge) semblent dessiner les contours de grains colonnaires de même que les zones non attaquées précédentes. Il est donc possible d'associer l'apparition de ces fissures à la dissolution de zones que l'on présume plus riche en Cu entre 50 minutes et 5 heures.

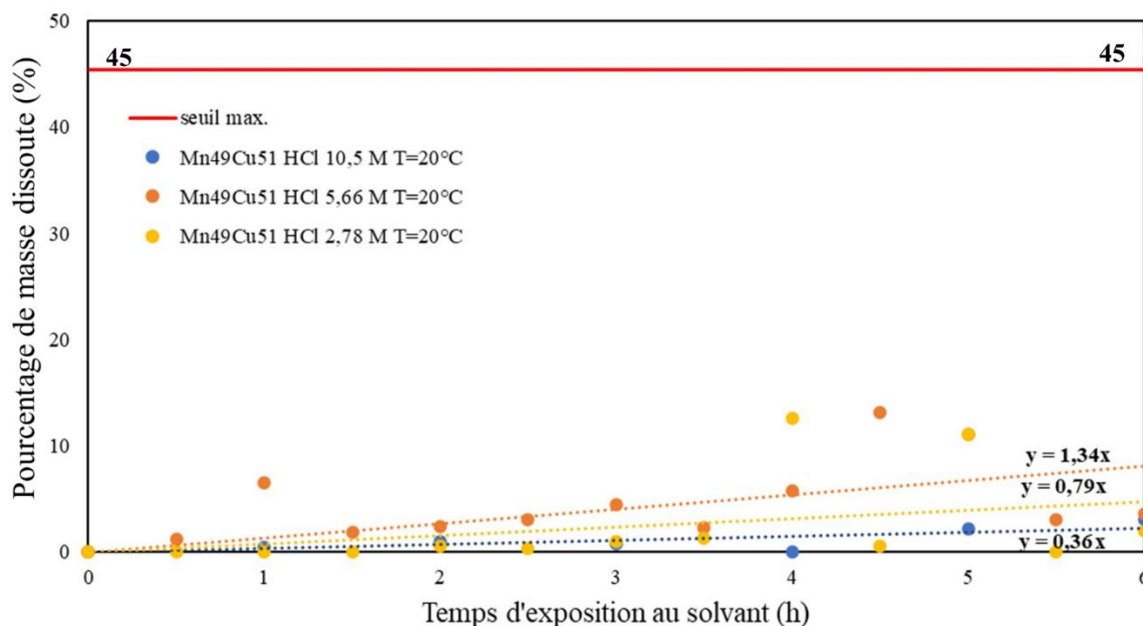


Figure III-44: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn₄₉Cu₅₁ lors de la dissolution dans HCl 1,38 M, 2,78 M et 6,02 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

La Figure III-44 permet de constater la faible influence de la concentration en HCl sur la vitesse de dissolution de l'alliage Mn₄₉Cu₅₁ puisque les courbes sont très proches les unes des autres et la quantité dissoute reste très faible, même après 6h d'exposition au solvant. On a pu observer sur la Figure III-42 que l'augmentation de la concentration entraînait une augmentation de la vitesse de dissolution dans le premier régime de dissolution. Compte-tenu de la faible vitesse d'évolution observée ici, il semblerait plutôt qu'on soit directement dans le second régime, où la diffusion des complexes CuCl₂⁻ limite le processus. Ceci peut s'expliquer par la teneur en Cu plus élevée qui protège le Mn de l'oxydation et réduit le volume des canaux poreux.

Dans le cas de H₂SO₄, la concentration minimale utilisée, à savoir 0,01 M, a été calculée afin d'obtenir un mélange stœchiométrique, ce qui correspond à la concentration d'acide minimale nécessaire pour dissoudre la totalité du Mn présent dans 0,423 g de rubans d'alliage Mn₃₇Cu₆₃ dans 500 mL de solution. Afin d'évaluer l'influence de la concentration en acide sur la vitesse de dissolution nous avons complété notre gamme de solution avec des concentrations de plus en plus élevées : 0,1 M, 0,52 M et 1,07 M. La Figure III-45 montre la variation de vitesse de dissolution en fonction de la concentration en acide. On remarque une grande augmentation de la vitesse de dissolution lorsque l'on augmente la concentration en H₂SO₄ de 0,01 M à 0,1 M. Cela s'explique facilement puisqu'à l'approche de la concentration minimale la probabilité de rencontre des réactifs est plus faible, cela réduit donc la vitesse de dissolution. Il est plus étonnant de constater que sur l'ensemble des concentrations en H₂SO₄ testées ce soit celle à 0,1 M qui entraîne la vitesse de dissolution la plus élevée. En effet, il semblerait qu'au-delà de cette concentration, pour 0,52 M et 1,07 M, la vitesse de dissolution ne fasse que diminuer. En effet, cela semble contraire au principe de Le Chatelier qui indique, entre autres, qu'une augmentation de la concentration d'un réactif favorise la réaction directe, qui est, dans notre cas la dissolution du Mn. Une des pistes envisagée est l'augmentation de la viscosité de l'acide sulfurique qui ralentirait le déplacement du liquide dans la structure nanoporeuse. Cependant cette variation de viscosité n'est pas significative pour les gammes de concentration étudiée [150].

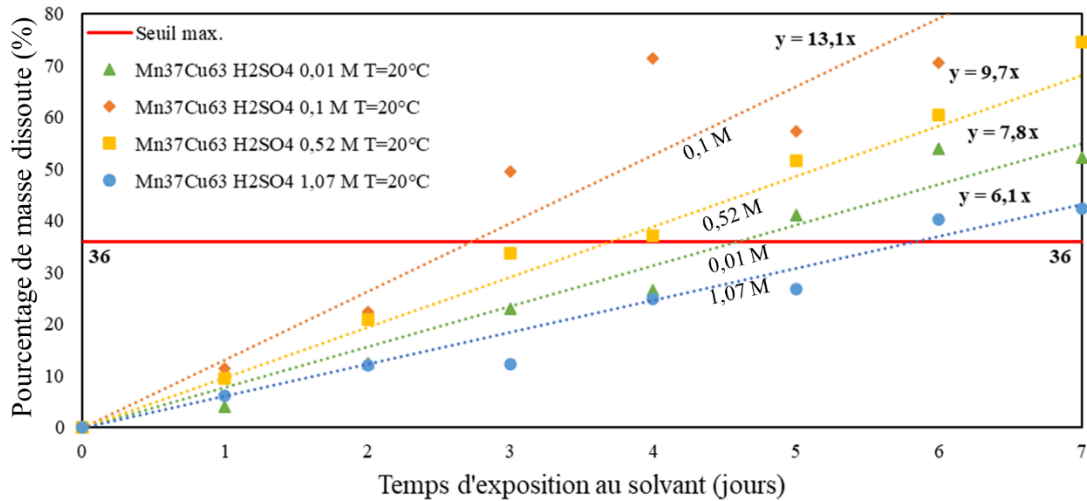


Figure III-45: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn₃₇Cu₆₃ lors de la dissolution dans H₂SO₄ 0,01 M, 0,1 M, 0,52 M et 1,07 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

On trouve néanmoins les travaux T. Kaskiala *et al.*[151] qui montre que la solubilité de l'oxygène en solution diminue avec l'augmentation de la concentration en H₂SO₄. Ainsi, comme la dissolution du Cu est liée à la quantité d'O₂ en solution, une diminution de cette quantité entrainerait une diminution de la vitesse de dissolution.

Par ailleurs, on peut comparer les structures obtenues pour une durée correspondant au même état de dissolution dans des concentrations différentes. On sélectionne les échantillons ayant perdu 20% de leur masse environ sur la Figure III-45. Cela revient à comparer les microstructures obtenues après 2, 2 et 4 jours respectivement pour les concentrations en H₂SO₄ de 0,1 M, 0,52 M, et 1,07 M (Figure III-46(a, b et c)), les échantillons à 0,01 M n'ayant pu être récupérés. Les microstructures obtenues pour les concentrations de 0,1 M et 0,52 M (Figure III-46(a et b)) sont similaires avec une forte densité ce qui rend l'identification de ligaments complexe. On peut tout de même mesurer une taille de pores apparente étant comprise entre 50 nm et 300 nm. La structure poreuse obtenue après une exposition à H₂SO₄ de 1,07 M, visible sur la Figure III-46(c), semble légèrement moins dense mais elle présente des ligaments d'une taille similaire aux deux autres échantillons.

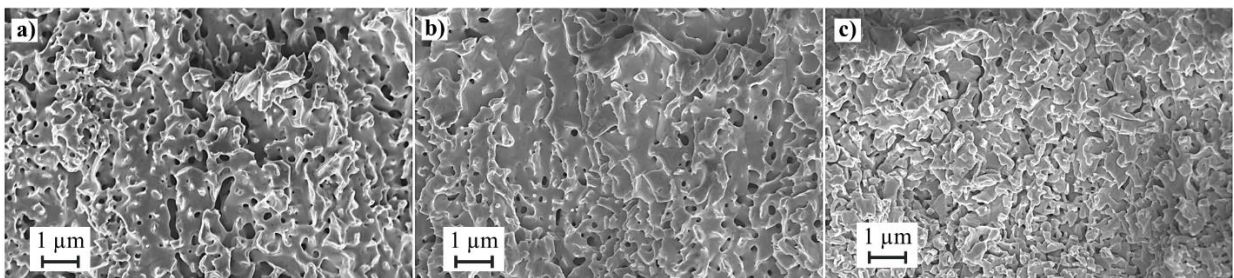


Figure III-46: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn₃₇Cu₆₃ dans H₂SO₄ 0,1 M durant 2 jours (a) ; dans H₂SO₄ 0,52 M pendant 2 jours (b) ; dans H₂SO₄ 1,07 M pendant 4 jours (c)

En somme, l'exploitation des différentes fractographies sur les Figure III-46(a et b) ne permet pas de conclure sur une quelconque influence de la vitesse de dissolution sur la structure poreuse obtenue. On peut donc dire que la concentration du solvant influe sur la vitesse de dissolution sans changer significativement la microstructure. On note aussi que l'évolution du pourcentage de masse dissoute en fonction du temps d'exposition au solvant est linéaire, ce qui suggère une dissolution homogène pour l'ensemble des concentrations étudiées. C'est un résultat encourageant qui est soutenu par les Figure III-47(a et b) qui montrent la présence d'un front de dissolution pour différentes concentrations en

H_2SO_4 . La Figure III-47(a) met particulièrement en évidence la différence de comportement entre la zone non dissoute et la structure poreuse située au-dessus du front de dissolution. La zone non dissoute présente un faciès de rupture difficile à interpréter étant donné que la sollicitation lors de la fracture ne correspond pas uniquement à de la traction uniaxiale. On imagine néanmoins qu'il s'agit d'un comportement ductile puisque la matière semble s'étaler comme des cupules déformées vers le bas. La structure poreuse s'est scindée en îlots bien distincts en gardant la morphologie des ligaments intacte, ce qui peut être associé à un comportement fragile. Sur la Figure III-47(b), on retrouve des signes distinctifs de comportement ductile suite à de la traction uniaxiale, comme des cupules ou la présence d'une arrête centrale.

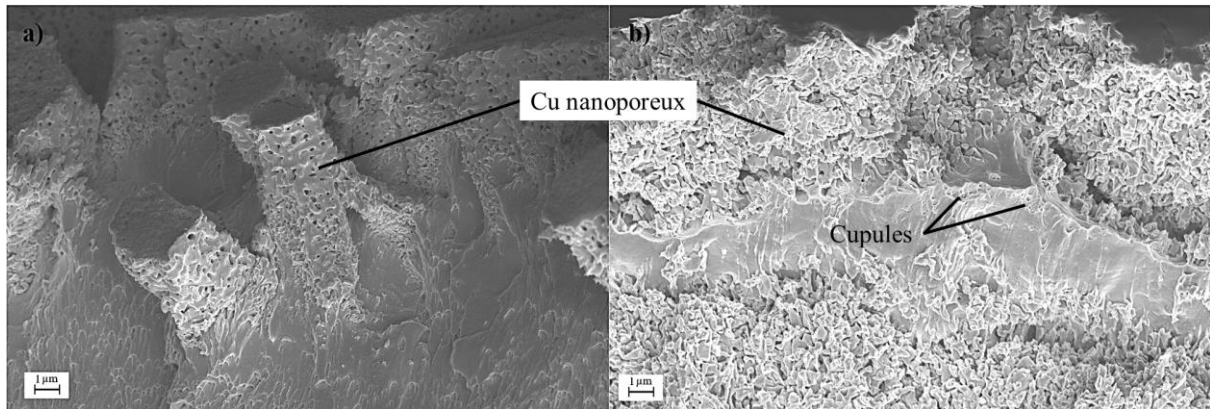


Figure III-47: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 0,52 M durant 1 jour (a) ; dans H_2SO_4 1,07 M pendant 2 jours (b)

III.2.5 Influence de la composition de l'alliage Mn-Cu

La composition de l'alliage Mn-Cu, et plus particulièrement la teneur en Cu, permettent de contrôler la densité relative finale de la structure de Cu nanoporeuse obtenue après dissolution complète du Mn. Dans cette partie, l'influence de la composition de l'alliage sera traitée en différenciant le solvant utilisé pour obtenir la structure nanoporeuse, étant donné que ce dernier a un fort impact, comme nous l'avons montré dans la partie III.2.2. Par ailleurs, les épaisseurs des rubans étudiés diffèrent entre les rubans d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ et $Mn_{37}Cu_{63}$, qui mesurent environ $15\ \mu m$ et les rubans d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$, qui mesurent environ $45\ \mu m$. Les graphiques présentés dans la suite de cette partie ne seront plus exprimés en pourcentage de masse dissoute en fonction du temps mais en épaisseur dissoute en fonction du temps, en faisant correspondre le seuil de dissolution maximale et l'épaisseur totale des rubans. De cette manière, on garde la cohérence des proportions dissoutes par rapport à un seuil tout en s'affranchissant des différences de vitesse de dissolution dues à la différence d'épaisseur des rubans.

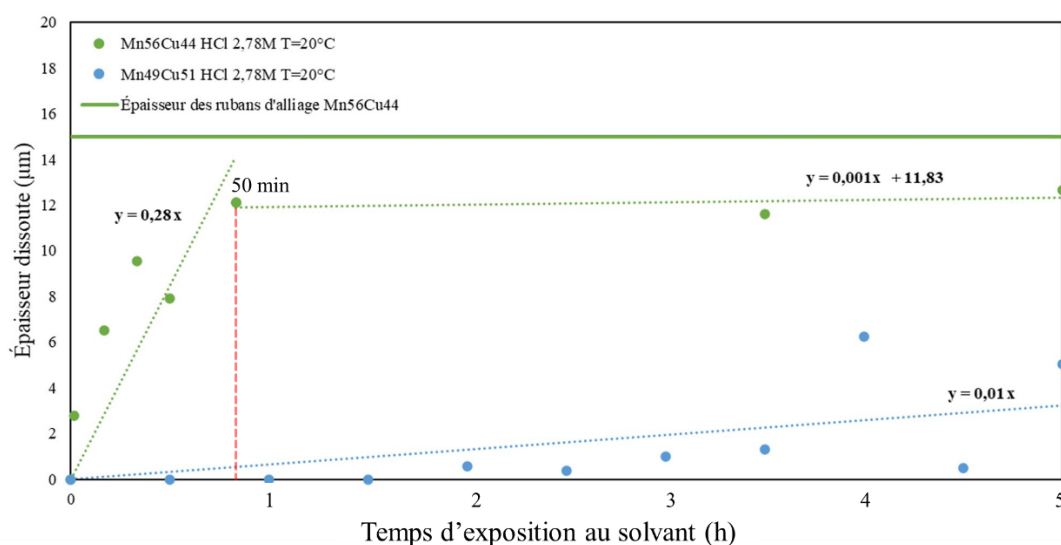


Figure III-48: Evolution de l'épaisseur dissoute des rubans d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ et $Mn_{49}Cu_{51}$ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M en fonction du temps d'exposition au solvant. L'épaisseur moyenne des rubans d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ est de $45\ \mu m$ (non représentée sur le graphe pour une meilleure lisibilité) et de $15\ \mu m$ pour les rubans d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$

Dans un premier temps, on s'intéresse à la dissolution des rubans d'alliages $Mn_{56}Cu_{44}$ et $Mn_{49}Cu_{51}$ dans HCl 2,78 M, qui est présentée sur la Figure III-48. On observe deux régimes de dissolution pour l'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$: un premier régime dans lequel la dissolution serait contrôlée par la réaction à l'interface et un second régime dans lequel la dissolution serait contrôlée par la diffusion des complexes $CuCl_2^-$ formés par réaction du cuivre avec les ions Cl^- , ce qui ralentirait significativement la cinétique. Pour l'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$, la dissolution semble contrôlée dès le départ par la diffusion des complexes $CuCl_2^-$ puisque la vitesse de dissolution est constante et très faible. L'augmentation de la teneur en Cu mènerait donc au passage direct dans le second régime pour la dissolution. Ici, plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Premièrement, les canaux formés suite à la dissolution d'un alliage plus riche en élément noble sont plus fins, ce qui limite et rend plus difficile la diffusion des espèces. Deuxièmement, on peut supposer qu'une plus forte teneur en Cu augmente la production de complexes $CuCl_2^-$ en solution et rend plus difficile la diffusion de ces complexes vers l'extérieur du milieu poreux (à supposer que Cl^- soit en abondance). Il est probable que ces deux effets s'ajouteraient pour expliquer la prédominance du régime de diffusion dans le cas de l'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$.

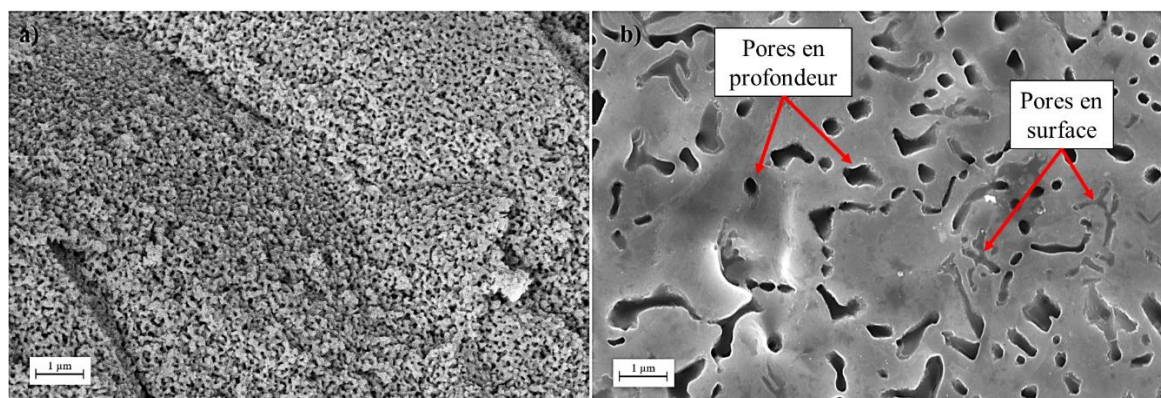


Figure III-49: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en surface issue de la dissolution dans HCl 2,78 M d'un ruban d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ durant 50 min (a) ; d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ pendant 60 min (b).

Il est intéressant de comparer les microstructures obtenues dans des conditions de dissolution similaires pour les deux compositions $Mn_{56}Cu_{44}$ et $Mn_{49}Cu_{51}$. La microstructure obtenue après 50 min (Figure III-49(a)) a été sélectionnée pour l'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ et celle obtenue après 60 min (Figure III-49(b)) pour l'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$. On remarque, sur la Figure III-49(a), que la structure est assez dense mais surtout qu'elle possède de nombreux ligaments mesurant entre 100 et 200 nm. Alors que sur la Figure III-49(b), il est difficile de parler de ligaments tant la structure est épaisse et on distingue des pores dont la taille peut atteindre le micromètre. La structure issue de la dissolution de l'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ est plus fine car la dissolution est contrôlée uniquement par la réaction, ce qui implique une dissolution plus rapide et homogène. La dissolution de l'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ est beaucoup plus lente mais surtout hétérogène. En effet, on peut apercevoir sur la Figure III-49(b), des porosités assez profondes ainsi que des porosités qui restent en surface. Ces dernières seraient le signe d'un arrêt prématuré de la dissolution à cause de la passivation par les complexes $CuCl_2^-$ qui est favorisée par une concentration en Cu plus importante.

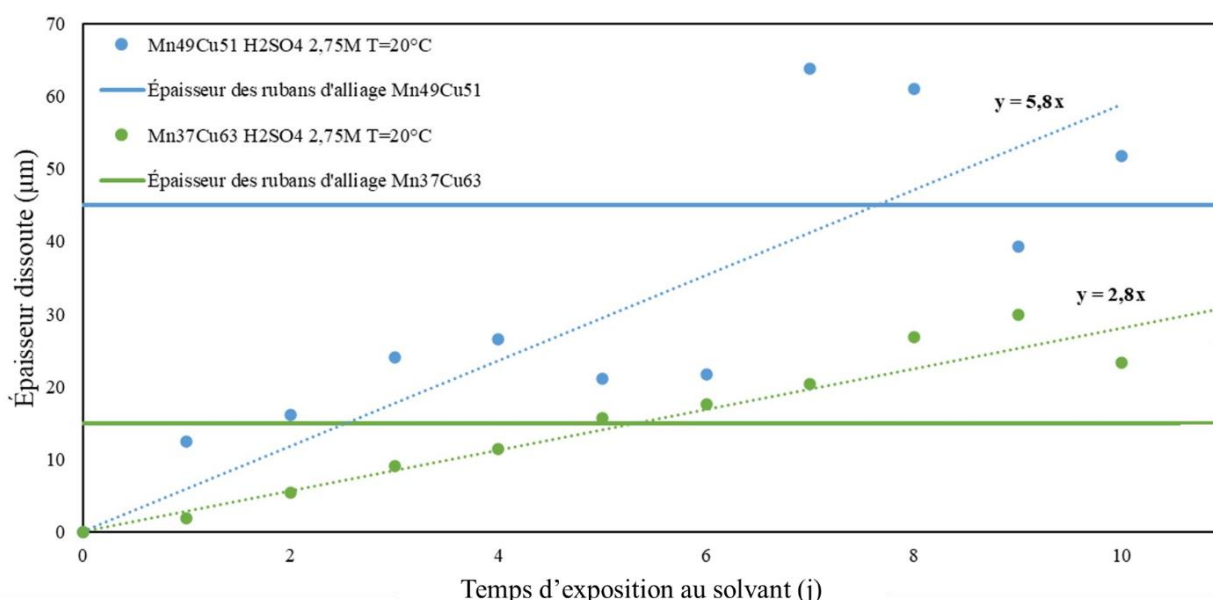


Figure III-50: Evolution de l'épaisseur dissoute des rubans d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ et $Mn_{37}Cu_{63}$ lors de la dissolution dans H_2SO_4 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant. L'épaisseur moyenne des rubans d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ est de 45 µm et de 15 µm pour les rubans d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$

Dans un second temps, on s'intéresse à la dissolution des rubans d'alliages $Mn_{49}Cu_{51}$ et $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 2,75 M qui est présentée sur la Figure III-50. Selon nos hypothèses, les mécanismes de dissolution dans H_2SO_4 ne font pas a priori intervenir la formation de complexes de Cu mais plutôt une

oxydation/dissolution du cuivre par l'oxygène en solution à l'interface solvant/alliage, qui permet au solvant d'accéder à l'élément moins noble. Il est important de préciser que les valeurs d'épaisseur dissoute pour chacun des alliages dépassant l'épaisseur des rubans d'alliages respectifs ne représentent pas une réelle épaisseur dissoute. Ces derniers dépassent le seuil de dissolution théorique puisqu'ils correspondent à la dissolution du Cu en plus de la totalité du Mn. Sur le graphique de la Figure III-50, on constate que la vitesse de dissolution est environ 2 fois plus élevée pour la composition $Mn_{49}Cu_{51}$ qui est moins riche en Cu. Cela peut s'expliquer par une plus grande facilité à dissoudre le cuivre et libérer les atomes de Mn à l'interface solvant/alliage.

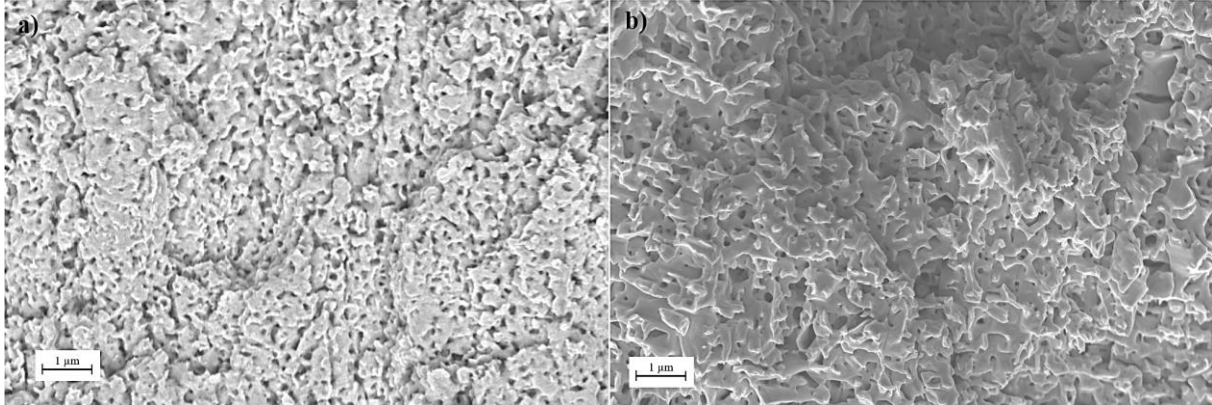


Figure III-51: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution dans H_2SO_4 2,75 M d'un ruban d'alliage $Mn_{49}Cu_{51}$ durant 4 jours (a) ; d'un ruban d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ pendant 4 jours (b)

De la même manière que précédemment, on compare les microstructures obtenues après un même temps d'exposition au solvant, ici 4 jours (Figure III-51), afin de cibler l'influence de la composition. On se situe avant le début de la dissolution permanente du Cu. Les structures nanoporeuses sont similaires avec des ligaments/pores dont la taille varie entre 100 nm et 300 nm. Ceci est cohérent avec le fait que le régime de dissolution est le même pour les deux alliages. Les mêmes mécanismes étant en jeu, il n'y a pas de raison d'observer une différence de microstructure. On peut donc dire, dans le cas de la dissolution dans H_2SO_4 , que la composition de l'alliage a très peu d'influence sur la structure poreuse issue de la dissolution. Les travaux de Geslin *et al.* [152] appuient cette constatation puisqu'ils montrent que, dans le cas d'une dissolution sélective de métaux liquides, la morphologie des structures lamellaires/ligamentaires n'évoluent plus pour des concentrations en éléments nobles supérieures à 30 at.%. Comme dans notre cas la teneur en Cu est de 51 at.% et 63 at.%, nos résultats sont cohérents avec ceux Geslin *et al.* [152].

En somme, la concentration en élément noble ne semble pas influencer directement la morphologie de la structure nanoporeuse tant que les mécanismes de dissolution sont similaires. Une tendance apparaît sur l'ensemble des essais, qui est que la vitesse de dissolution diminue à mesure que la proportion d'élément noble dans l'alliage augmente. Au-delà de la limite de séparation, la cinétique est contrôlée par la dissolution du Cu, permise soit par la formation de complexes $CuCl_2^-$ dans le cas de HCl, soit par l'oxydation par l'oxygène en solution dans le cas de H_2SO_4 .

III.2.6 Synthèse

L'étude de l'influence des différents facteurs expérimentaux liées à la dissolution a permis de déterminer les conditions optimales pour produire des films de Cu nanoporeux souhaités. La vitesse de dissolution peut être augmentée en augmentant la température du bain ou en optant pour HCl plutôt que H₂SO₄ en tant que solvant. Cependant, cette augmentation de la vitesse de dissolution est accompagnée de la formation d'une structure plus grossière et moins homogène. C'est pourquoi le solvant utilisé dans la suite sera H₂SO₄ et le bain sera à température ambiante. La variation de concentration de H₂SO₄ a une influence sur la vitesse de dissolution mais n'altère pas la morphologie de la structure poreuse. La concentration à 0,1 M correspond à la dissolution la plus rapide, mais l'utilisation d'une concentration de 0,5 M permet d'éviter l'appauvrissement prématuré de la solution en ions H₃O⁺. De cette manière, la réaction est assurée sans perdre beaucoup de vitesse. C'est cette concentration qui sera retenue pour la suite de notre travail.

La variation de composition n'influence que peu la morphologie de la structure nanoporeuse entre 30 at. % et 70 at. % d'élément noble, autrement dit en Cu. Donc, dans l'optique d'étudier la déformation des films de Cu nanoporeux en fonction de leur densité relative, deux compositions ont été choisies. La composition Mn₃₇Cu₆₃ a démontré qu'il était possible d'obtenir une structure nanoporeuse dense et homogène par dissolution sélective dans H₂SO₄. Afin de créer un écart de densité relative significatif, nous avons également sélectionné la composition Mn₇₀Cu₃₀ pour élaborer les films de Cu nanoporeux à plus faible densité relative. Cette composition a déjà été étudiée et a présenté des résultats prometteurs avec le solvant H₂SO₄ ([110], [116], [146]). De cette manière, il sera possible d'obtenir des films de Cu nanoporeux avec des densités relatives différentes à partir du système Mn-Cu, dans les mêmes conditions de dissolution, à savoir H₂SO₄ 0,5 M en tant que solvant à température ambiante.

III.3 Complément d'élaboration de différents types de films de Cu nanoporeux en vue de la thermocompression

Après avoir sélectionné le système avec lequel nous voulions travailler, à savoir le système Mn-Cu (partie III.1.4) nous avons déterminé les paramètres optimaux de dissolution permettant d'obtenir des films de Cu nanoporeux (partie III.2.6). Désormais, il nous est nécessaire de produire une grande variété de films de Cu poreux afin de pouvoir évaluer leurs différentes caractéristiques grâce à la thermocompression. Premièrement, afin d'évaluer l'influence de la morphologie (macroscopique) des films, il nous faut les élaborer par d'autres méthodes comme la fusion par arc ou l'électrodéposition direct de Cu par DHBT. La fusion par arc bénéficie d'un refroidissement assez rapide estimé entre 10^2 K/s [153] et 10^3 K/s [154], [155] qui lui permet d'élaborer des lames d'épaisseurs plus grandes, autour d'1 mm d'épaisseur. À partir de ce volume de matière plus important, il est possible de contrôler précisément la forme et l'épaisseur finale des films grâce à un polissage mécanique. C'est ce point qui diffère des rubans élaborés par trempe sur roue. Par ailleurs, l'alliage reste uniquement en contact avec du Cu dans cette méthode, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de pollution de l'alliage dus à la réaction avec le creuset en quartz lors de la trempe sur roue. Puis les dépôts de Cu par DHBT réalisés par nos collègues de l'Institut UTINAM permettront d'évaluer l'influence d'une morphologie hétérogène dans la hauteur. Deuxièmement, il semble nécessaire de rajouter une composition plus faible en Cu afin d'évaluer l'influence de la densité relative lors de la thermocompression, c'est pourquoi nous avons choisis la nuance $Mn_{70}Cu_{30}$ qui a déjà été étudiée [116]. Malheureusement, l'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ n'a pas pu être élaboré par trempe sur roue car la température nécessaire à la fusion de l'alliage était plus élevée que pour les compositions riches en Cu. Cette élévation de température a entraîné la dégradation du creuset en quartz rendant impossible l'élaboration. Donc la nuance $Mn_{70}Cu_{30}$ ne sera réalisée que par fusion par arc.

III.3.1 Elaboration de lames de Cu nanoporeuses à partir d'alliage de composition $Mn_{37}Cu_{63}$ obtenus par fusion par arc

III.3.1.1 Caractérisation des lames de $Mn_{37}Cu_{63}$ bruts

Pour la méthode de trempe sur roue, il était important de distinguer les deux faces d'un ruban puisqu'elles peuvent présenter des différences dues à l'asymétrie de la technique, une face étant refroidie plus vite que l'autre. La fusion par arc présente, quant à elle, une symétrie dans la solidification de l'alliage, il est donc inutile de vérifier les deux faces de la lame. Cependant, comme le volume de matière est plus grand, il est nécessaire de vérifier l'homogénéité de la composition et de la microstructure sur toute l'épaisseur de la lame. La Figure III-52 représente les spectres de diffraction X d'une paroi extérieure et du cœur d'une lame d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$. Les deux spectres sont très similaires mais le spectre du cœur de la lame indique une meilleure cristallinité. On peut en effet s'attendre à la présence de grains très fins à la surface de la lame, ce qui pourrait expliquer les pics plus larges mais il est important de noter que cette variation est faible. De plus, ces spectres témoignent de la présence d'une unique phase de solution solide (Cu, γ -Mn) similaire à celle obtenue pour les rubans d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$. Cela signifie que le refroidissement de la méthode de fusion par arc est suffisamment rapide pour stabiliser une solution solide même au cœur de la lame où le refroidissement est plus long.

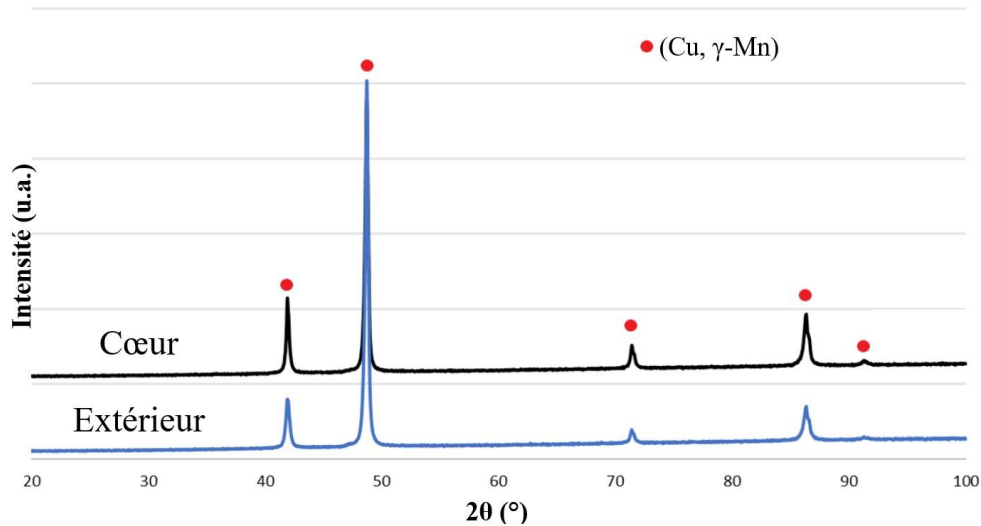


Figure III-52: Spectre de diffraction aux rayons X d'une lame d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ réalisée sur les parois extérieures, courbe nommée "Extérieur", puis au cœur de la lame, courbe nommée "Cœur"

Compte tenu de la symétrie du refroidissement lors de la mise en contact de l'alliage et du moule, il est naturel de s'attendre à retrouver une certaine symétrie dans la microstructure. On s'attend plus particulièrement à retrouver la microstructure caractéristique du procédé de moulage, à savoir, une surface constituée de grains fins, à partir desquels vont croître des grains colonnaires, et au centre des grains équiaxes (Figure III-53). Lorsque le métal liquide à haute température entre en contact avec le moule refroidi, des grains très fins germent sur une fine épaisseur à cause de la forte différence de température (Figure III-53(a et b)). On appelle cette épaisseur la zone de trempe ou chill zone en anglais. Au-delà de la zone de trempe, la surfusion diminue ce qui rend la germination de nouveaux grains moins propice. À la place, les grains déjà présents vont commencer à croître mais seule une partie de ces derniers pourront terminer leur croissance (Figure III-53(c)). Une sélection se produit car il est moins énergétique pour un grain de croître dans la direction de la dissipation de la chaleur. Les grains colonnaires sont donc tous orientés vers le centre du moule. Enfin, lorsque la croissance des grains colonnaires s'arrête, le gradient local de température est trop faible et de nouveaux grains peuvent germer dans le liquide dans la zone centrale. Ces derniers sont équiaxes puisqu'ils ne sont pas contraints énergétiquement (Figure III-53(d)).

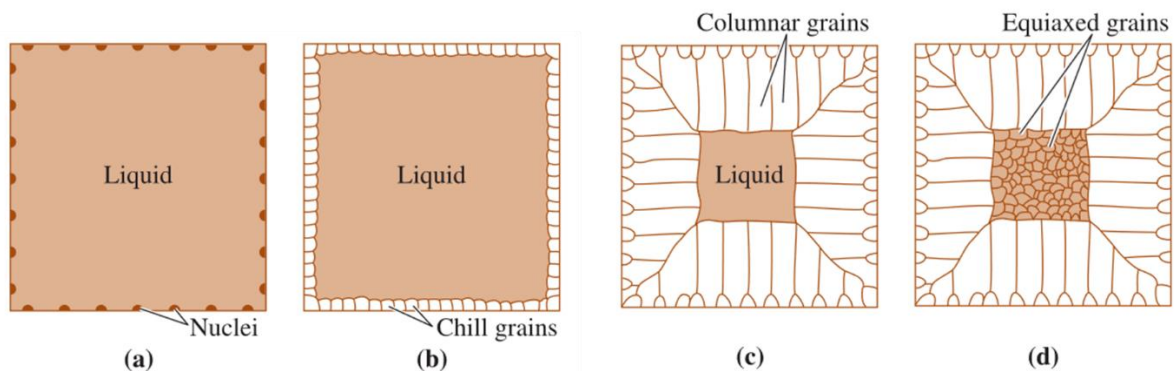


Figure III-53: Schéma des différentes étapes de solidification lors d'un moulage : nucléation de grains (a) ; formation de la zone de trempe (b) ; croissance préférentielle de grains colonnaires (c) ; germination de grains équiaxes (d). Repris de [156]

Les Figure III-54(a et b) révèlent la microstructure dans l'épaisseur d'une lame élaborée par fusion par arc. Il est important de préciser que la zone observée se situe à proximité du centre de la lame dans la largeur (voir schéma de la Figure III-55). Les grains colonnaires semblent partir des faces de la lame puis croître perpendiculairement à ces dernières. Ils font entre 50 μm pour ceux proches de la surface et 400 μm pour ceux proches du centre. Ensuite, au centre de l'image, on peut identifier des grains équiaxes dont la taille est comprise entre 10 μm et 100 μm . Il est possible de voir plus particulièrement sur la Figure III-54(b), la répartition des grains colonnaires qui cèdent peu à peu la place aux grains équiaxes. Cette répartition particulière correspond à une zone de transition équiaxes/colonnaires que l'on retrouve habituellement dans les microstructures issues du moulage. Cette zone n'est présente qu'au centre de la lame puisque lors de la solidification, c'est là que le gradient thermique est le moins important. La microstructure est donc hétérogène dans la largeur ainsi que dans l'épaisseur. En connaissant parfaitement la microstructure des lames, il est alors possible d'extraire un film d'alliage composé uniquement de grains colonnaires ou uniquement de grains équiaxes. Dans notre cas, il est plus simple et moins couteux de préparer des échantillons composés uniquement de grains colonnaires puisqu'il suffit d'éviter d'utiliser le centre des lames sur 3 mm.

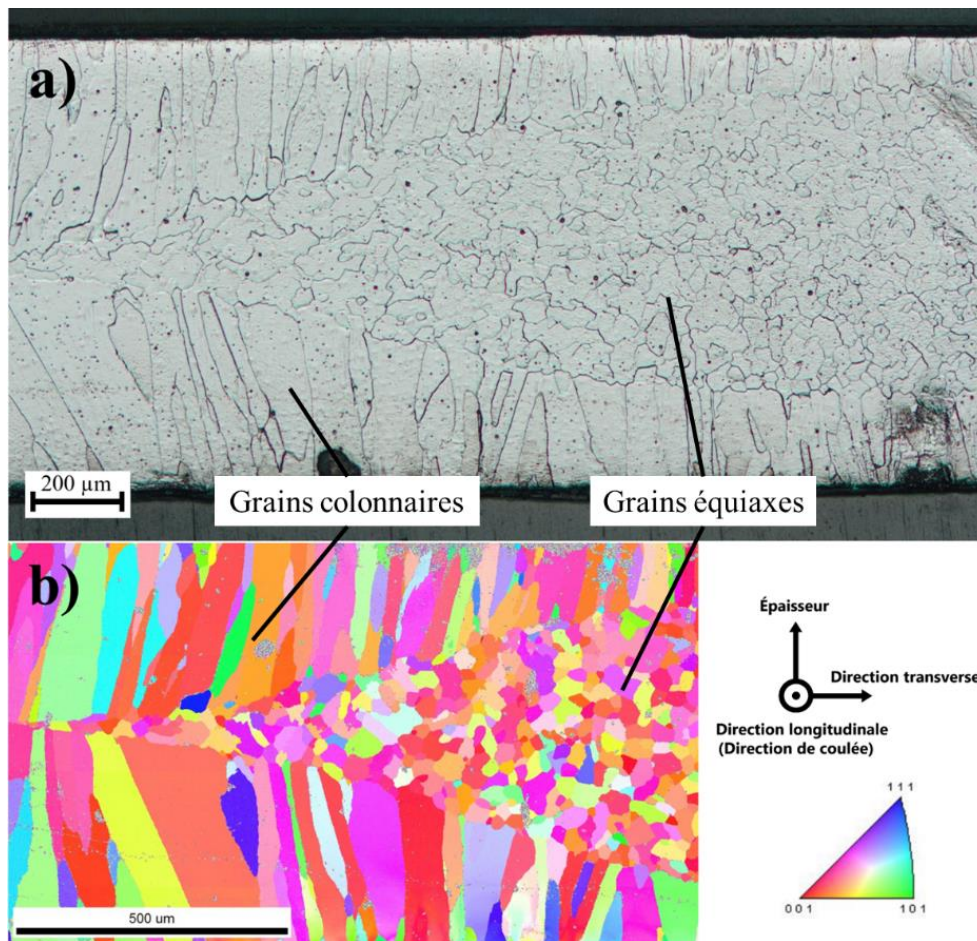


Figure III-54: Métallographie d'une coupe transverse d'une lame d'alliage Mn₃₇Cu₆₃, élaborée par fusion par arc, après électropolissage (a) ; Cartographie EBSD dans la même zone (b)

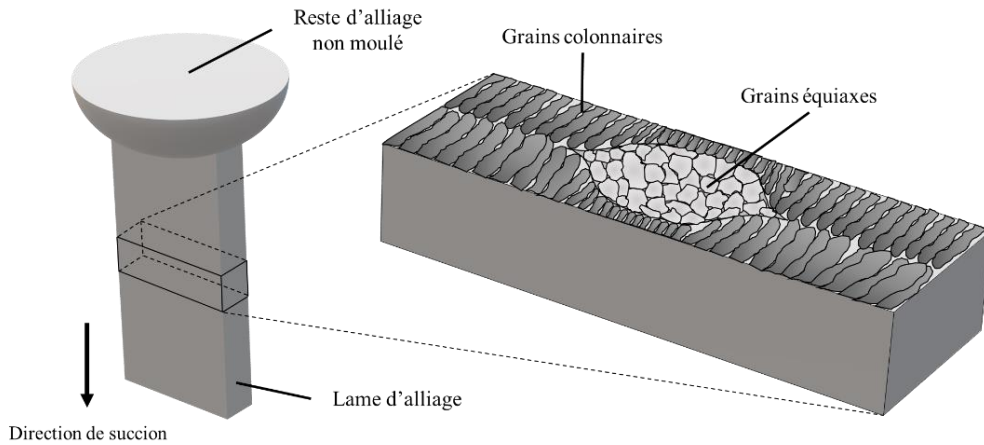


Figure III-55 : Schéma représentant la microstructure d'une lame d'alliage de $Mn_{37}Cu_{63}$ élaborée par fusion par arc vue en coupe

Si l'on regarde de plus près la microstructure de la surface d'une lame, sur la Figure III-56(a), on remarque la présence de grains, révélés par l'attaque chimique, mesurant entre 30-60 μm . Ces grains correspondent aux grains colonnaires visibles sur la Figure III-54 et leur taille indique que le polissage a été réalisé à proximité de la surface de la lame. Sur la Figure III-56(b), le contraste interférentiel différentiel permet de distinguer des cellules mesurant environ 10 μm à l'intérieur des grains de 50 μm . Bien que la microstructure des lames soit similaire à celle des rubans d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ obtenus par trempe sur roue, les tailles caractéristiques sont la plupart du temps plus grandes d'un facteur 100. Cet écart de taille s'explique à la fois par la vitesse de refroidissement associée à la méthode mais aussi par l'épaisseur de matière produite bien plus conséquente. On rappelle que les lames sont polies jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 100 μm alors que l'épaisseur des rubans du même alliage est comprise entre 10 et 20 μm .

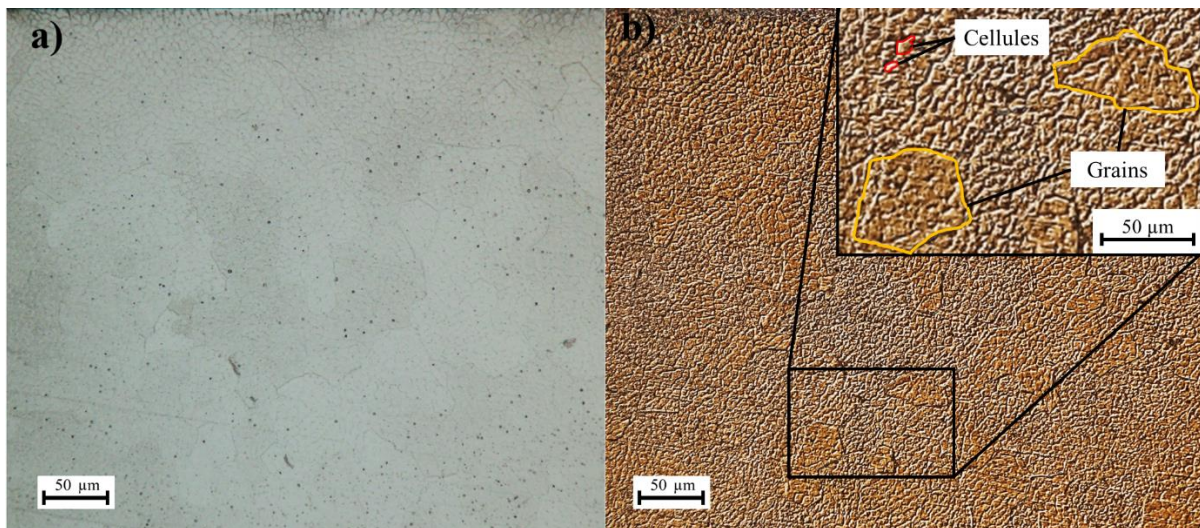


Figure III-56 : Métallographie de la surface d'une lame d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ après attaque chimique au réactif d'Adler (a) ; vue en contraste interférentiel différentiel (DIC) (b)

III.3.1.2 Dissolution sélective des lames $Mn_{37}Cu_{63}$

Les conditions de dissolution des lames d'alliages $Mn_{37}Cu_{63}$ sont les mêmes que pour les rubans élaborés par trempe sur roue, si ce n'est que le temps d'exposition est plus long en raison d'une épaisseur plus grande. Le solvant utilisé est H_2SO_4 0,52 M dans un bain à température ambiante. Une rapide comparaison des vitesses de dissolution en fonction de l'épaisseur des objets à dissoudre (Figure III-57) confirme que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une diminution de la vitesse de dissolution. La vitesse de dissolution des lames avec une épaisseur de 110 μm est plus faible que celle des lames de 50 μm , qui est plus faible que celle des rubans qui font entre 10 et 20 μm d'épaisseur. L'évolution de la masse dissoute est linéaire et le temps total de dissolution augmente proportionnellement à l'épaisseur du film (Figure III-57), confirmant que la cinétique est limitée par la réaction de dissolution à l'interface.

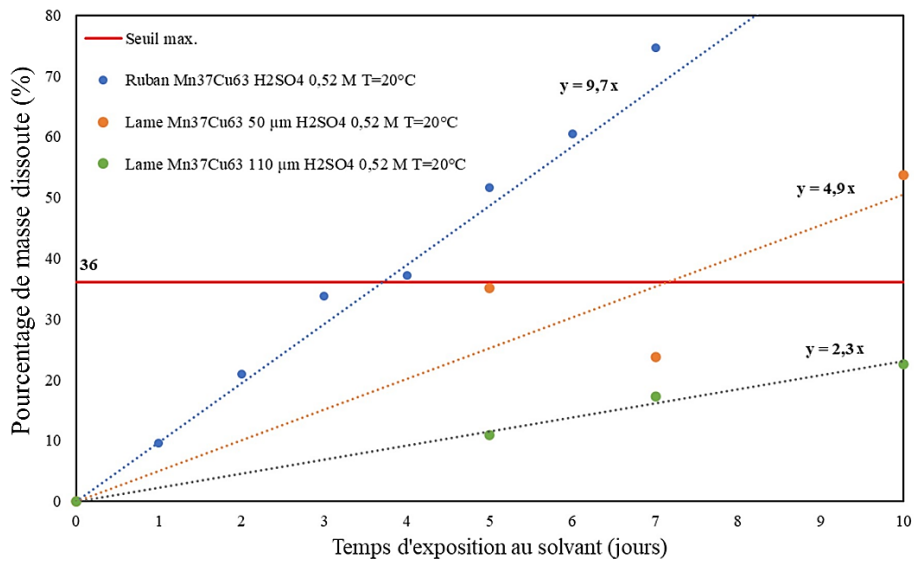


Figure III-57: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans et des lames d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ avec différentes épaisseurs lors de la dissolution dans H_2SO_4 0,52 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

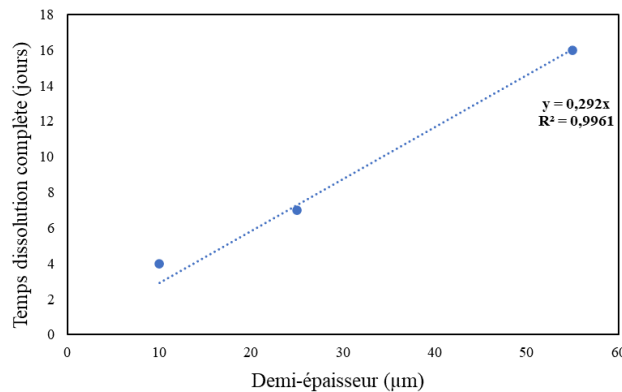


Figure III-58: Temps d'exposition au solvant afin d'atteindre une dissolution complète du Mn en fonction de la racine carrée de la demi-épaisseur des rubans et des lames testés. Le temps nécessaire à la dissolution complète est obtenu à partir de l'interception de la courbe de tendance et le seuil maximal de dissolution sur la Figure III-57

Les observations des premières étapes de dissolution des lames d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 0,52 M sur la Figure III-59 permettent de visualiser l'avancement du front de dissolution parallèle à la face de la lame. Les Figure III-59(a, b et c) correspondent respectivement à des temps de dissolution de 5, 7 et 10 jours et à une avancée de front principal d'environ 10, 20 et 30 μm . Cela montre que la dissolution se déroule de manière homogène sur l'essentiel de la lame mais avec des zones localisées où le front

progresses plus vite (indiquées par des flèches rouges sur les Figure III-59(a, b et c)). Ces zones entraînent visiblement une dissolution privilégiée de l'alliage et ce uniformément sur toute la largeur de la lame. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par la présence d'une phase riche en Mn puisque les analyses DRX n'ont révélé la présence que d'une seule phase de solution solide. On peut penser que la fabrication des lames, qui nécessite une étape de polissage mécanique, induit des contraintes résiduelles au sein du matériau. Les travaux de Gwak et Kim[101] ont montré que l'ajout de contraintes dans l'alliage précurseur entraînait la formation d'une plus grande densité de joints de grains dans les ligaments créés après la dissolution sélective, ce qui pourrait faciliter la dissolution. Il est possible qu'une forte concentration de contraintes puisse mener à la formation de fractures suite à la dissolution à l'instar de la corrosion sous contrainte. Ces fissures formeraient alors des chemins d'accès privilégiés pour le solvant, conduisant à une dissolution plus rapide à proximité des fissures. Si de telles fissures existent, il n'a pas été possible de les observer pour le moment, en raison peut-être de leur faible taille.

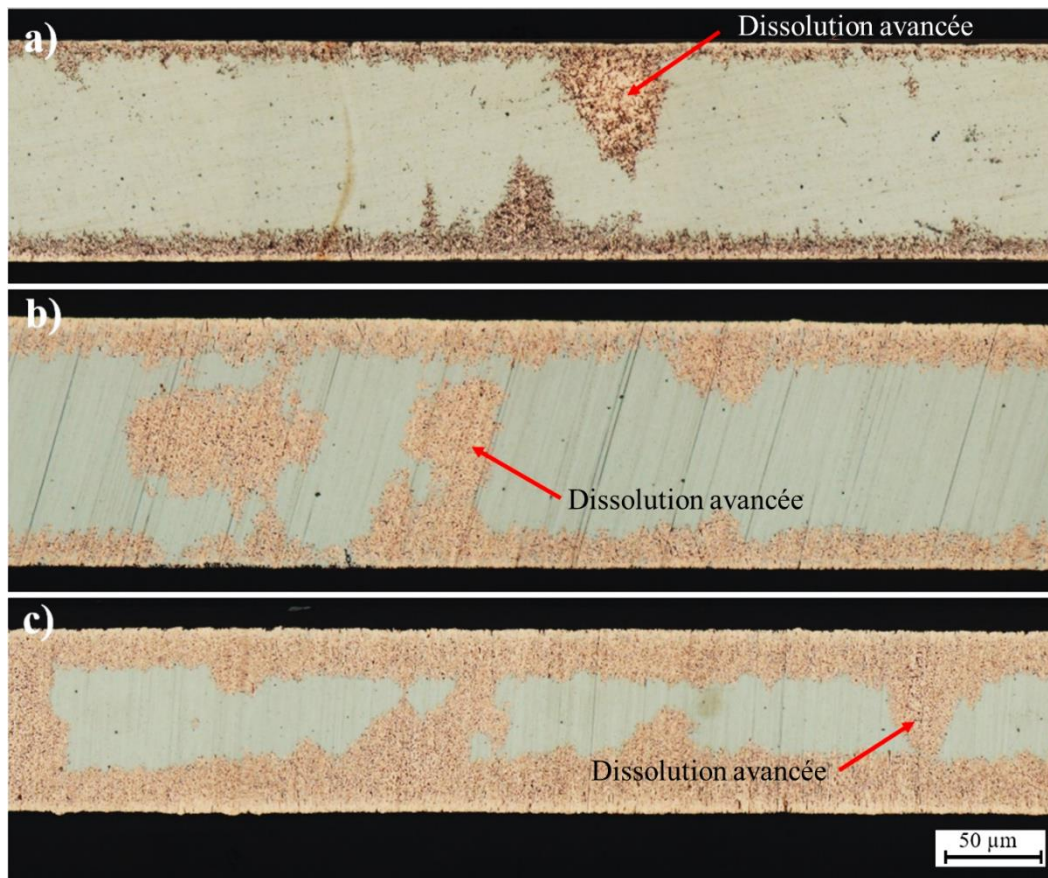


Figure III-59: Observations au microscope optique en coupe de lames d'alliage Mn₃₇Cu₆₃ d'une épaisseur de 110 µm dissoute dans H₂SO₄ 0,52 M durant 5 jours (a) ; 7 jours (b) ; 10 jours (c)

Une dissolution complète est atteinte au bout de 16 jours pour une lame d'alliage Mn₃₇Cu₆₃ épaisse de 110 µm. Malgré les zones de dissolutions privilégiées identifiées précédemment, une fois le seuil de dissolution franchi, l'ensemble de la lame est attaqué de manière homogène, comme le montre la Figure III-60(a). Une observation au MEB sur la Figure III-60(b) révèle une taille de ligaments allant de 500 nm pour les plus petits à jusqu'à 1 µm pour les plus gros. La taille de ces ligaments est bien supérieure à celle des ligaments obtenus après dissolution de rubans élaborés par trempe sur roue. Cette différence de taille peut s'expliquer par une exposition prolongée au solvant, qui a donc permis aux atomes de Cu de diffuser plus longtemps pour réduire l'énergie de surface et de former des ligaments plus gros. On retrouve dans la partie I.3.3.1 plusieurs travaux de simulation confirmant cette explication [92], [104].

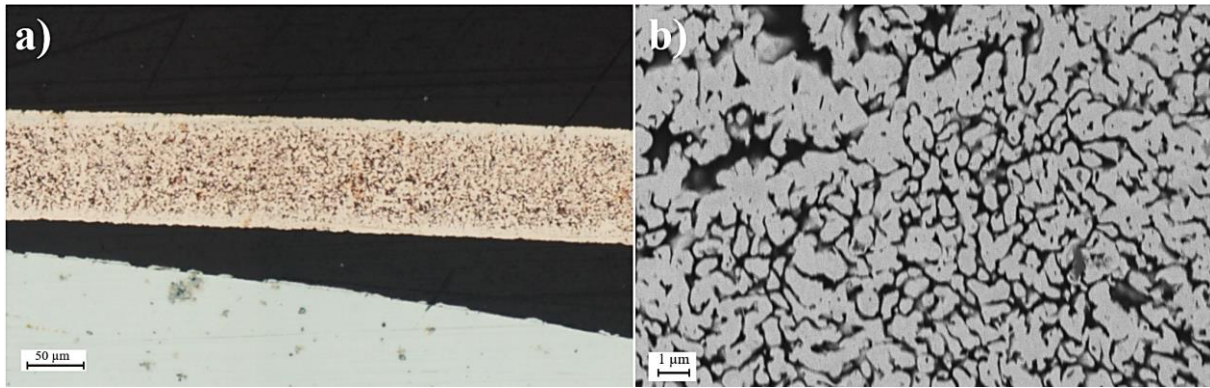


Figure III-60: Observation au microscope optique d'une coupe d'une lame d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dissoute pendant 16 jours dans H_2SO_4 0,52 M (a) ; Observation d'une zone de cette même lame par MEB (b)

Des observations au MET ainsi que des analyses ASTAR ont permis de confirmer la présence de deux types de grains qui se distinguent par leur taille (Figure III-61 et Figure III-62). Les Figure III-61(b et c) confirment la présence de grains mesurant plusieurs micromètres. L'origine de la taille de ces grains réside dans la microstructure de l'alliage précurseur qui possède lui aussi des grains très larges. L'autre type de grains est visible sur les Figure III-62(b et c) et on peut constater que leur taille avoisine les 100 nm, ce qui est très fin. Ces grains semblent se situer majoritairement sur des ligaments assez fins, sur les contours des ligaments plus larges ou plus particulièrement à l'interface entre deux grains.

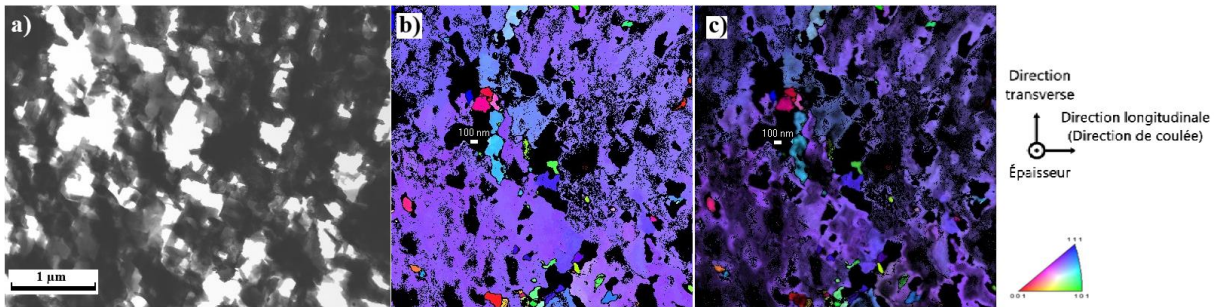


Figure III-61: Observation au MET d'un film de Cu nanoporeux obtenu à partir de la dissolution d'une lame d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ (a) ; Cartographie ASTAR réalisée dans la même zone : avec mise en évidence des grains ayant une désorientation d'au moins 10° (b) ; avec l'indice de fiabilité (c)

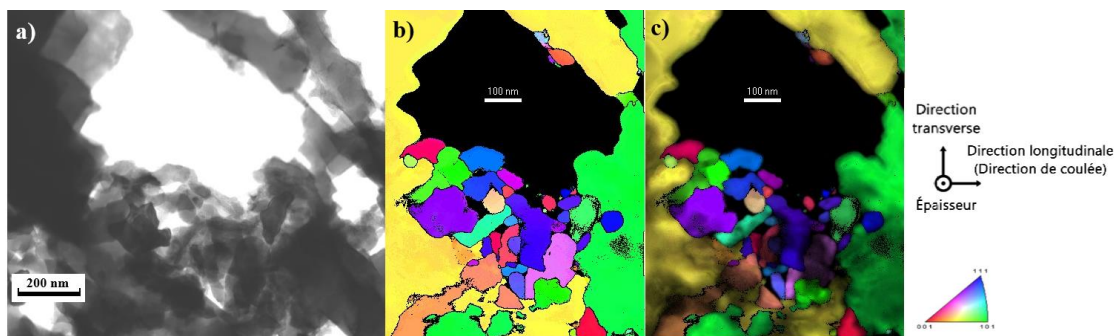


Figure III-62 : Observation au MET d'un film de Cu nanoporeux obtenu à partir de la dissolution d'une lame d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ (a) ; Cartographie ASTAR réalisée dans la même zone : avec mise en évidence des grains ayant une désorientation d'au moins 10° (b) ; avec l'indice de fiabilité (c)

Comme le montrent les travaux de Gwak et Kim[101], des contraintes résiduelles peuvent privilégier la formation de très petits grains dans les ligaments, ce qui est probablement le cas pour les lames d'alliages puisque celles-ci subissent un polissage mécanique. La présence de ces nanocristaux suggère potentiellement une réduction de la résistance mécanique[101]. On ne peut toutefois pas exclure la possibilité de germination-croissance locale de nouveaux grains suite à la dissolution

Dans la partie III.2.2, nous avons pu constater que le Cu des films nanoporeux se dissolvait dans H_2SO_4 après que le Mn soit entièrement consommé. Bien que cela ne soit pas forcément souhaitable, ce phénomène constitue un levier permettant de contrôler la densité relative finale des films de Cu nanoporeux sans modifier la composition de l'alliage précurseur. Il est donc intéressant de vérifier s'il est possible d'ajuster la densité relative des films après une première dissolution, en les soumettant à un second bain de H_2SO_4 0,52 M. Un essai de dissolution prolongée a donc été mis en place sur une lame d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ afin de vérifier l'efficacité de cette méthode. Sur la Figure III-63(a), la structure poreuse est issue d'une première dissolution complète (seuil maximal franchi) et présente une dissolution uniforme sur toute l'épaisseur. Une analyse d'image a été réalisée à l'aide du logiciel Fiji dans les 3 zones délimitées par des pointillés jaunes afin de s'assurer de l'homogénéité de la densité relative. Une densité relative moyenne de 75,8 % a été déterminée avec un écart type relativement faible de 1,8 % ce qui confirme que la dissolution est homogène. Cependant, cette valeur de densité relative est trop élevée puisqu'en théorie après la dissolution complète du Mn la densité devrait être de 62 %. Il faut noter ici que, pour cette étude de densité relative, l'enrobage et le polissage de la structure poreuse est nécessaire afin d'utiliser l'analyse d'image. C'est vraisemblablement l'étape de polissage qui a engendré un étalement de la matière faussant ainsi les mesures de densité relative. Bien que ce phénomène empêche la mesure d'être quantitative, une comparaison reste possible avec la dissolution prolongée. Sur la Figure III-63(b), la structure de Cu, qui était déjà poreuse, a subi une seconde exposition à H_2SO_4 durant 7 jours afin de réduire sa densité relative. Il est facile de constater visuellement que les zones extérieures sont moins denses que la zone centrale et on mesure par ailleurs une densité relative d'environ 55 % sur les zones extérieures contre 68 % pour la zone centrale. Cette différence indique que le solvant peine à atteindre le centre du film lors de la seconde dissolution. Encore une fois, l'effet du polissage explique que la mesure de densité relative corresponde mal avec la valeur théorique qui est de 32 % d'après le suivi de masse. Une diminution de la densité relative moyenne est tout de même constatée avec une valeur de 59%. Un autre point important est la taille des ligaments des zones extérieures qui sont plus larges qu'avant la seconde dissolution, avec des tailles allant jusqu'à 7 μm . Une dissolution prolongée entraîne donc la dissolution progressive du Cu à partir des faces de la lame ainsi qu'une augmentation de la taille des ligaments due à la diffusion des atomes de Cu afin de réduire l'énergie de surface.

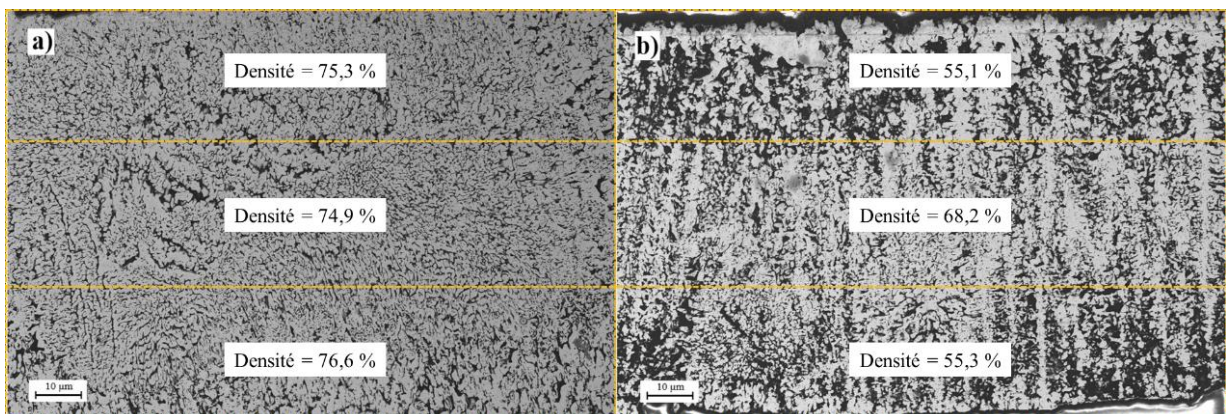


Figure III-63: Observation au MEB de la structure de Cu poreuse issue d'une dissolution dans H_2SO_4 0,52 M pendant 16 jours (a) ; puis d'une seconde dissolution dans H_2SO_4 0,52 M pendant 7 jours supplémentaires (b)

III.3.2 Elaboration de lames de Cu nanoporeuses à partir d'alliages de composition $Mn_{70}Cu_{30}$ obtenus par fusion par arc

Comme évoqué précédemment, l'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ n'a pas pu être élaboré par trempe sur roue à cause d'une teneur en Mn trop élevée qui augmentait la température de fusion de l'alliage au-delà de la température limite d'utilisation des creusets en quartz. L'élaboration de lames par fusion par arc a nécessité néanmoins une préparation particulière de l'alliage précurseur. En effet, la fusion de la matière première et l'homogénéisation de l'alliage ont été réalisées dans un creuset froid, de sorte que l'alliage n'entre jamais en contact avec le creuset. Cette étape a été réalisée chez nos collègues de l'institut Néel. Une fois la bille d'alliage réalisée, l'élaboration de la lame par fusion par arc suit le protocole standard. Ensuite une étape de laminage à froid a été rajouté afin d'augmenter le nombre d'échantillons à partir d'une seule coulée. Cette étape a pour but d'amincir la lame (1 mm d'épaisseur au départ) à 200 μm d'épaisseur. De cette manière, il reste assez de marge jusqu'à 100 μm pour pouvoir rectifier la surface de l'échantillon, grâce à un polissage mécanique, afin d'obtenir des faces parallèles.

III.3.2.1 Caractérisation de lames $Mn_{70}Cu_{30}$ bruts

La Figure III-64 représente le spectre de diffraction aux rayons X d'une lame d'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ obtenue par fusion par arc. On remarque la présence d'une unique solution solide (Cu, γ -Mn). Une analyse EDS permettrait d'obtenir la composition de l'alliage avec précision. Il est important de noter que cette élaboration a permis de stabiliser une phase de solution solide alors que la vitesse de refroidissement est plus faible que celle de la trempe sur roue. Cela est d'autant plus confortant que la composition $Mn_{70}Cu_{30}$ est assez éloignée du point de congruence que l'on avait identifié dans la partie III.1.3.1. La méthode de fusion par arc exerce donc un refroidissement suffisamment important pour stabiliser une solution solide sur une lame de 1 mm d'épaisseur.

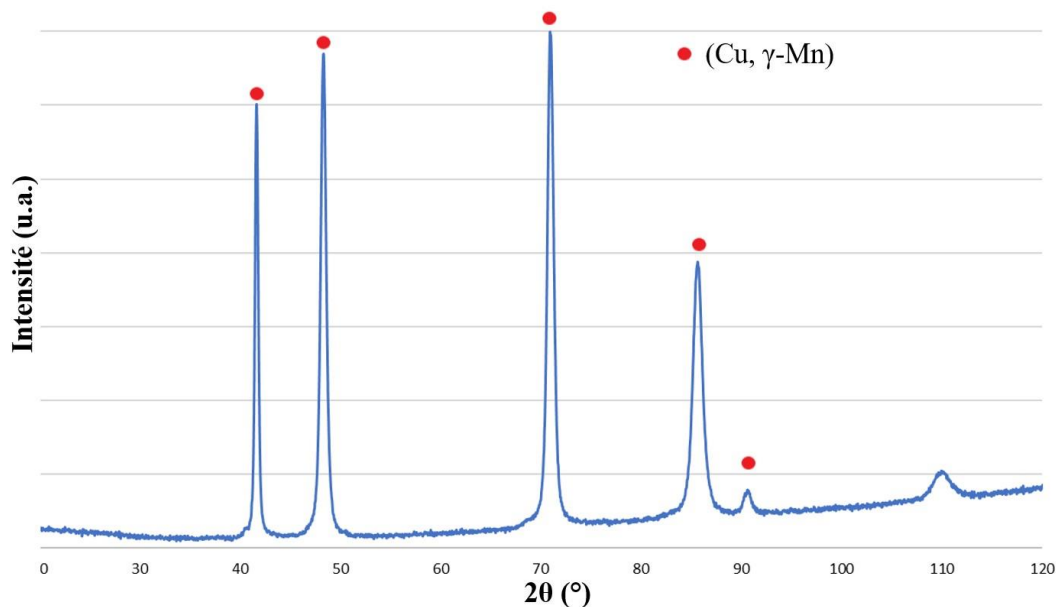


Figure III-64 : Spectre de diffraction aux rayons X réalisé au cœur d'une lame d'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$

III.3.2.2 Dissolution sélective des lames $Mn_{70}Cu_{30}$

La dissolution sélective complète du Mn dans l'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ est bien plus rapide que dans $Mn_{37}Cu_{63}$, comme on l'avait évoqué dans la partie III.2.5. En effet, cette dissolution n'a pris que 36 heures comme le montre le graphique de la Figure III-65. Ce gain de temps est dû à la facilité avec laquelle le solvant a pu interagir avec l'ensemble des atomes moins nobles. Cette capacité à percoler est accrue pour une quantité élevée d'atomes moins nobles, ce qui est le cas dans l'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$. Un premier prélèvement d'échantillons a été réalisé après 24 heures de dissolution et cette dernière semblait presque complète pour certains des échantillons. Un second prélèvement a été réalisé 12 heures après la première dissolution, ce qui a permis de se rapprocher d'une dissolution complète pour la plupart des échantillons comme on peut le voir sur la Figure III-65. Il est aussi intéressant de remarquer que le pourcentage de masse dissoute pour un même temps de dissolution est plus élevé pour une masse initiale des échantillons plus faible. La différence de masse entre les différents échantillons s'explique principalement par une différence d'épaisseur. Des prélèvements à intervalles plus rapprochés permettraient de déterminer la nature de la dissolution. Pour le moment, on peut penser que la dissolution se déroule de la même manière que pour l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$.

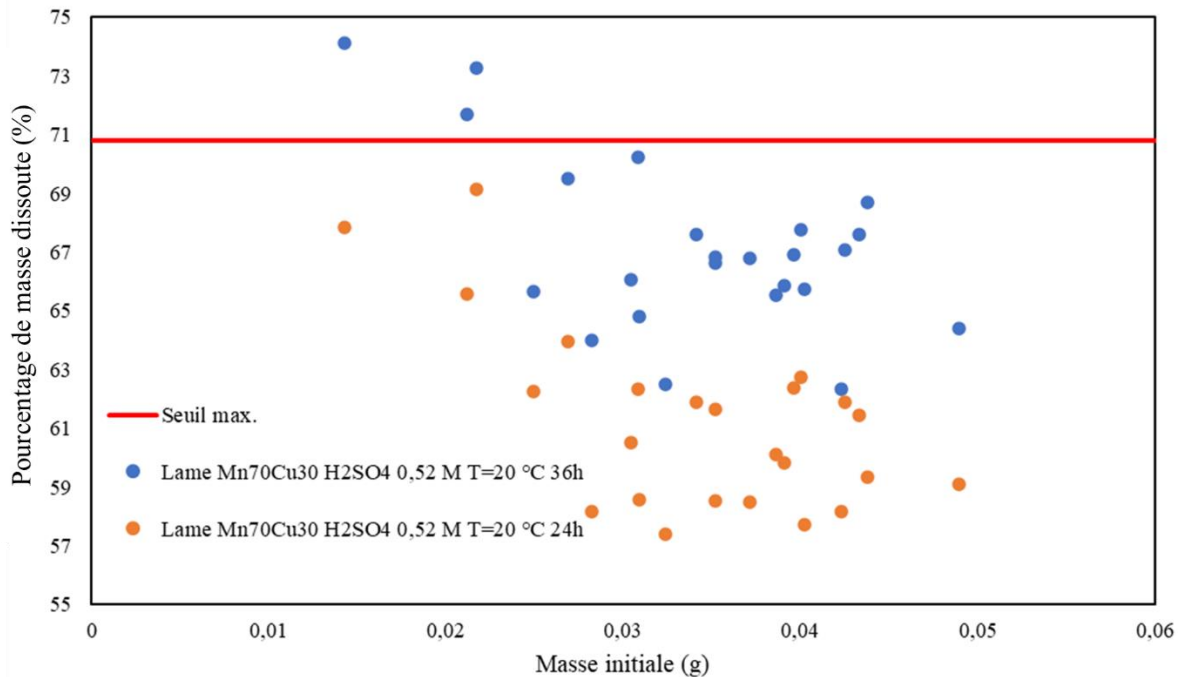


Figure III-65 : Évolution du pourcentage de masse dissoute des lames d'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ lors de la dissolution dans H_2SO_4 0,52 M en fonction de la masse initiale des échantillons pour une durée d'exposition de 24h et 36h. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.

La dissolution des lames d'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ a mené à l'obtention d'une structure assez particulière, qui semble constituée de feuillets que l'on peut voir sur la Figure III-66(a). L'épaisseur de ces derniers est de 100-200 nm ce qui est relativement fin. On a vu précédemment, que la microstructure de l'alliage précurseur joue un rôle crucial dans la morphologie de la structure poreuse qui en résulte. Dans la partie III.2.2, on a pu identifier un motif sur la structure poreuse qui correspond à la microstructure de l'alliage précurseur. Ici, de la même manière, ces feuillets proviennent certainement de la microstructure de l'alliage précurseur. Pour l'élaboration des lames d'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ une étape de laminage à froid a été ajoutée et elle est responsable de la déformation des lames. Les grains allongés qui en résultent sont à l'origine de la formation de feuillets dans la structure poreuse. Lorsque l'on

regarde de plus près, sur la Figure III-66(b), on peut identifier plus clairement des ligaments dont la taille avoisine les 100 nm, qui sont donc plus fins que ceux obtenus avec l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$. Plusieurs facteurs sont responsables de cette fine taille de ligament. On a vu dans la partie III.2.5 qu'une faible variation de composition n'entraîne pas d'effet notable sur la structure poreuse. Cependant, ici la différence est bien plus grande puisque la composition passe de 37 at.% à 70 at.% de Mn. Dans une structure dense comme celle issue de $Mn_{37}Cu_{63}$ les ligaments sont peu visibles et les structures sont plutôt semblables à des matrices poreuses. Par contre, lorsque la structure poreuse est moins dense, la microstructure est constituée de ligaments isolés et la phase solide apparaît plus fine. Enfin, un temps d'exposition au solvant plus court réduit aussi fortement la taille des ligaments. On a pu le constater en comparant la dissolution des rubans élaborés par trempe sur roue et les lames élaborées par fusion par arc dont le temps de dissolution passait respectivement de 8 jours à 16 jours. Obtenir une dissolution complète en 36 heures laisse moins de temps aux atomes de Cu pour diffuser et ainsi réduire l'énergie de surface par coalescence. Les ligaments sont légèrement plus fins que ceux obtenus par Hayes *et al.*[116] et Park *et al.*[146] pour la même composition d'alliage dans HCl, ce qui est cohérent avec l'effet de HCl qui accélère la diffusion surfacique de cuivre.

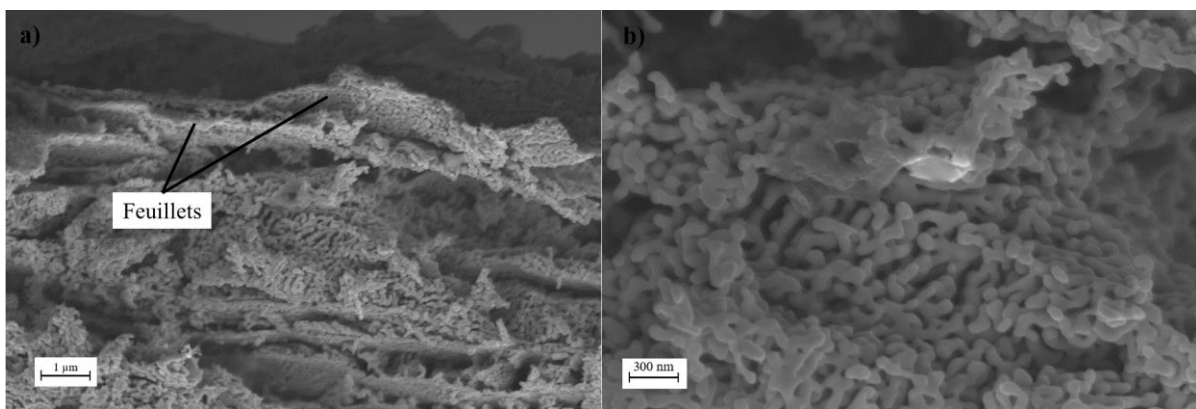


Figure III-66 : Fractographie d'un film de Cu nanoporeux issu de la dissolution d'une lame d'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ dans H_2SO_4 0,52 M réalisée au MEB (a) ; zoom sur un feuillet (b)

III.3.3 Electrodeposition de Cu poreux sous flux dynamique d'hydrogène

Les dépôts de Cu poreux ont été réalisés par nos collègues de l'institut UTINAM à Besançon. Plusieurs paramètres comme le type d'électrolyte, sa concentration, la densité de courant appliquée (présentés dans la partie II.1.2.1) ont été testés afin d'optimiser le procédé d'élaboration. Le but du procédé est de créer des dépôts de Cu poreux directement sur substrat avec une taille de ligament la plus fine possible afin de favoriser la diffusion lors de la thermocompression. Au final, l'électrodeposition est réalisée dans $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,4 M avec H_2SO_4 1,5 M comme stabilisant, avec une densité de courant de 300 A/dm².

En revanche, le temps durant lequel la densité de courant est appliquée est laissé libre puisqu'il permet de contrôler aisément et efficacement l'épaisseur des dépôts. En effet, à partir de ce paramètre il est possible d'élaborer plusieurs dépôts qui permettront d'étudier l'influence de leur épaisseur lors de la thermocompression. Nous avons sélectionné des temps de dépôts de 10, 20, 30 et 40 s, qui mène aux différents dépôts montrés sur la Figure III-67. L'augmentation du temps de dépôt entraîne l'augmentation de l'épaisseur (estimée à partir de la hauteur maximale) des dépôts qui passe d'environ 73 µm pour un temps de 10 s (Figure III-67(a)), à 98 µm pour un temps de 30 s (Figure III-67(b)), à 121 µm pour un temps de 30 s (Figure III-67(c)), à 144 µm pour un temps de 40 s (Figure III-67(d)).

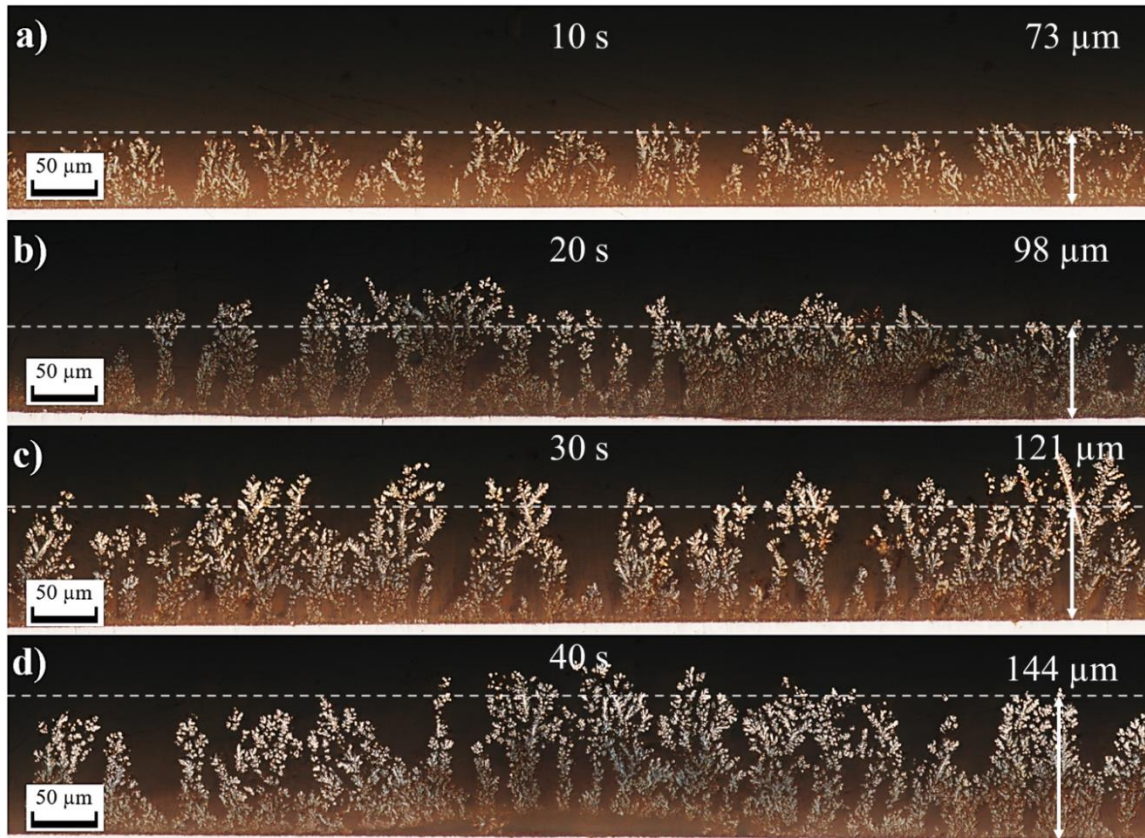


Figure III-67 : Vue en coupe au microscope optique de dépôts de Cu avec un temps de dépôt de 10 s (a) ; 20 s (b) ; 30 s (c) ; et 40 s (d)

Les dépôts de Cu poreux évoluent de manière hétérogène dans l'épaisseur à cause du processus de fabrication. Les bulles de dihydrogène permettent la formation de porosité puisque le Cu se dépose autour d'elles. Cependant, la coalescence de ces bulles est inévitable ce qui entraîne l'agrandissement des porosités à mesure que l'épaisseur augmente. On retrouve ce phénomène sur la Figure III-68 qui présente des sections transverses extraites de tomographie 3D, à différentes hauteurs dans un même dépôt. On constate que la taille des porosités augmente, avec des valeurs d'environ 35 μm , 70 μm et 150 μm pour des hauteurs de 20 μm , 50 μm et 110 μm , respectivement sur les Figure III-68(a, b et c). Par contre la répartition de la porosité est homogène dans le plan parallèle au substrat.

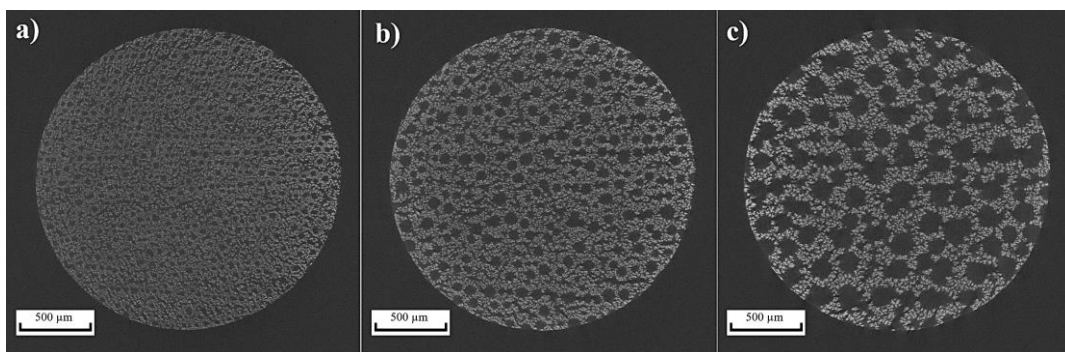


Figure III-68 : Surface supérieure vue en tomographie d'un dépôt de Cu poreux réalisé par électrodéposition avec une épaisseur de 20 μm (a) ; 50 μm (b) ; et 110 μm (c)

Sur la Figure III-69(a), on aperçoit le dépôt qui est réalisé sur un substrat en Cu pur. À la surface du substrat, on remarque la présence de Cu en petite quantité, qui correspond à la première épaisseur de Cu qui a été déposée. Ces premiers îlots de Cu sont espacés de seulement quelques micromètres puisque les bulles de dihydrogène n'ont pas encore coalescé. Ensuite, à mesure que l'épaisseur du

dépôt augmente, les îlots de Cu croissent afin de former des structures plus grandes. L'espacement entre les structures de Cu devient de plus en plus grand jusqu'à atteindre plusieurs dizaines de micromètres en haut de la Figure III-69(a). Lorsque l'on regarde de plus près, sur la Figure III-69(b), on distingue clairement la microstructure grâce à l'attaque chimique. Les grains semblent être de taille submicronique avec la présence de macles de croissance, indiquées par une flèche rouge sur la Figure III-69(b).

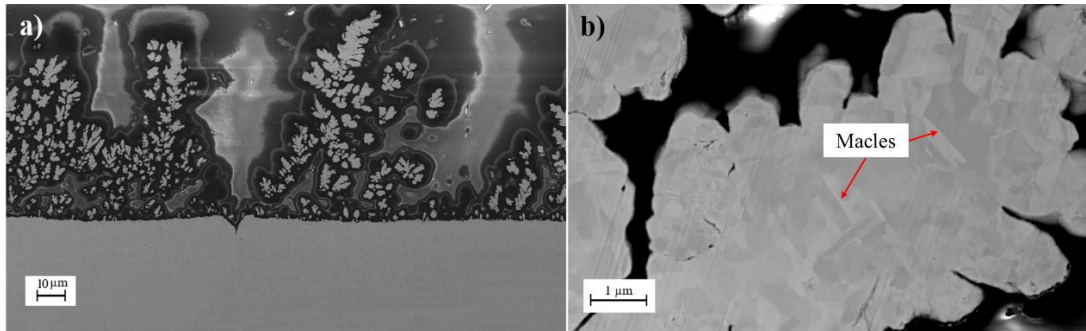


Figure III-69 : Observation au MEB en coupe d'un dépôt de Cu poreux de 30 s attaqué chimique au réactif d'Adler (a) ; zoom sur un ligament de Cu (b). Les zones larges plus claires sont des zones non-imprégnées par la résine.

III.4 Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons sélectionné le système Mn-Cu parmi 3 systèmes présélectionnés d'après la littérature, à savoir Al-Cu, Mg-Cu et Mn-Cu, pour fabriquer des rubans d'alliage destinés à la production de films de Cu nanoporeux. Le système Mn-Cu a montré une grande tenue mécanique lors de l'élaboration des rubans ce qui rend leur manipulation plus aisée. Ensuite, comme nous prévoyions d'élaborer plusieurs nuances de cet alliage, il fallait un domaine de solution solide assez large or cette condition est parfaitement remplie avec le système Mn-Cu pu. Par la suite, en ce qui concerne la transformation des rubans d'alliage en films de Cu nanoporeux, nous avons évalué les effets des différents facteurs expérimentaux de la dissolution sélective. Bien que la dissolution soit plus rapide dans HCl, c'est H₂SO₄ qui permet d'obtenir les ligaments les plus fins. L'augmentation de la température permet d'accélérer la réaction de dissolution mais empêche la formation de ligaments de petites tailles dans les structures nanoporeuses. Le seul effet notable de la variation de composition de l'alliage est le ralentissement la dissolution à mesure que la teneur en Cu augmente. Puis, nous avons pu identifier une concentration en solvant optimale qui permet, entre autres, de dissoudre le Mn le plus rapidement sans influencer l'état de la structure nanoporeuse. Cette concentration correspond 0,52 M. Enfin, deux nouvelles méthodes d'élaboration ont été utilisées afin de produire des films de Cu poreux dont la morphologie diffère de ceux provenant des rubans faits par trempe sur roue : la dissolution sélective de lames obtenues par fusion par arc et le dépôt électrochimique sous flux dynamique d'hydrogène. En somme, nous avons constitué un éventail de films de Cu poreux aux caractéristiques variées dont on pourra déterminer l'impact sur l'assemblage par thermocompression.

Chapitre IV : Assemblage par thermocompression et caractérisation associée

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'assemblage d'une diode sur un substrat DBC par thermocompression grâce à un film de Cu poreux en tant que couche d'adhésion. Nous évaluerons la qualité du joint obtenu en fonction des paramètres du procédé, à savoir la température T , la pression P et le temps t , ainsi qu'en fonction du type de film utilisé. On retrouve en l'occurrence, comme paramètres de film, la densité relative, la topologie ainsi que la taille des ligaments qui le composent. Le joint est supposé assurer le transfert du courant et l'évacuation de la chaleur avec un minimum de perte tout en garantissant une bonne tenue mécanique. Les propriétés électriques, thermiques et mécaniques dépendent de la porosité résiduelle dans le joint après thermocompression et on supposera, en accord avec la littérature que toutes ces propriétés sont maximales lorsque la porosité est minimale. Elles dépendent néanmoins aussi de la surface de contact entre les composants et le joint de telle sorte qu'une diminution de la surface de contact peut entraîner une diminution de toutes les propriétés. Pour les paramètres du procédé de thermocompression, les valeurs de référence ont été choisies égales à 300°C, 20 MPa et 30 min car elles correspondent aux conditions limites généralement imposées par les composants électroniques. Pour évaluer leur influence, ces paramètres sont amenés à varier, un à la fois, dans la gamme de valeurs présentée dans le Tableau II-5. Nous allons étudier successivement la thermocompression des trois types de films présentés dans le chapitre précédent.

IV.1 Assemblage par thermocompression des films de Cu nanoporeux issus de la dissolution de rubans d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ élaborés par trempe sur roue

Dans cette partie, les films de Cu nanoporeux sont issus de la dissolution dans H_2SO_4 0,52 M de rubans d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ élaborés par trempe sur roue. Leur utilisation a pour but d'établir un premier constat de l'état du joint et plus généralement de l'assemblage, après thermocompression. Aussi, seule l'observation au microscope optique et électronique à balayage sera réalisée, dans ce premier temps. Cette partie se focalisera sur la déformation des films, ainsi on pourra utiliser un simple DBC à la place d'une diode.

IV.1.1 Essai de thermocompression à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa

Le premier essai de thermocompression est réalisé dans les conditions de références à savoir, 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa. Suite à cet essai, l'assemblage est coupé à proximité de son centre puis poli afin de visualiser l'état du joint sur la Figure IV-1(a). On distingue encore aisément la séparation entre le joint composé du film de Cu nanoporeux et le Cu des deux substrats DBC. Le film n'est donc pas entré en contact avec la totalité de la surface des DBC. Une vue à plus fort grossissement est présentée sur les Figure IV-1(b et c) et montre le joint à différents endroits de la section. Sur la Figure IV-1(b), en partant de la gauche vers la droite, on constate que le joint est en

contact avec les surfaces des DBC, puis l'épaisseur du joint diminue de moitié sur quelques dizaines de micromètre avant d'augmenter jusqu'à retrouver sa taille initiale. La portion du joint avec une épaisseur plus faible n'est pas venue en contact avec les éléments d'assemblages et cela entraîne un manque d'adhésion à cet endroit. On suppose que si cette situation est rencontrée dans une section au centre de l'assemblage alors elle existe aussi dans le reste de l'échantillon. D'un autre côté, les portions du joint possédant une épaisseur plus grande entrent en contact avec les substrats et elles subissent donc une contrainte plus élevée que celle souhaitée au départ, comme l'illustre le schéma sur la Figure IV-2. L'application d'une contrainte plus élevée entraîne alors une déformation plus forte de ces portions de joint. C'est précisément ce que l'on retrouve sur la Figure IV-1(c) où le film présente des zones plus denses à mi-hauteur.

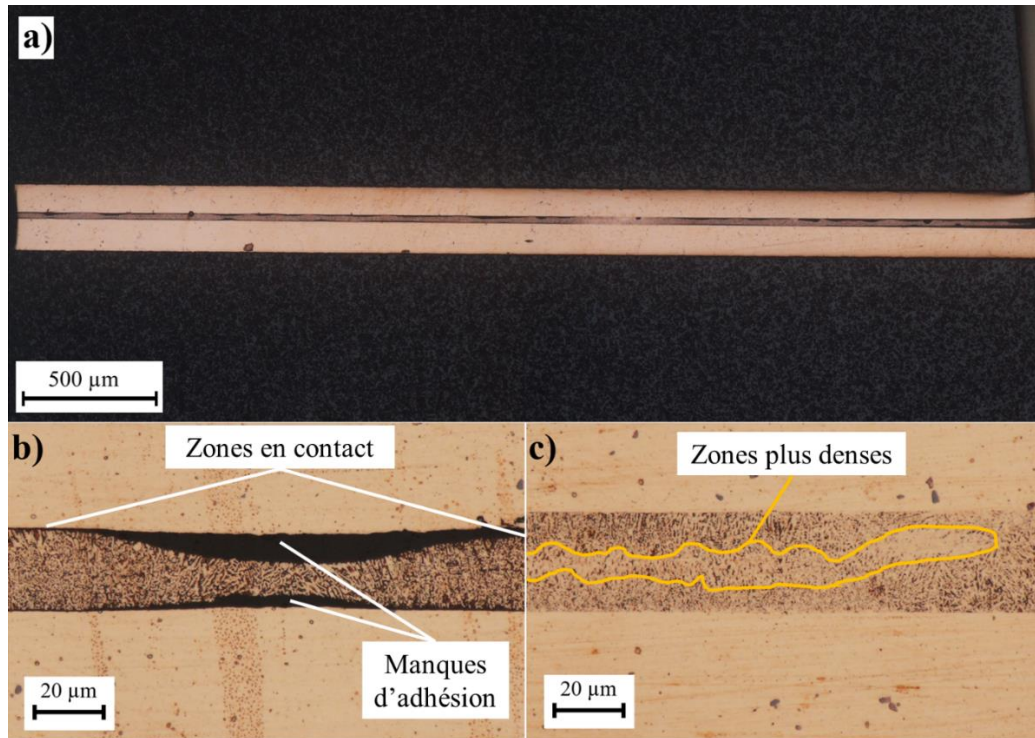


Figure IV-1 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; Zoom sur une zone avec un faible contact (b) ; Zoom sur une zone avec un fort contact (c)

On peut expliquer cette localisation de la densification par la présence du vide laissé par la rencontre des fronts de dissolution que l'on a déjà pu identifier précédemment. En effet, les ligaments présents à cette interface peuvent se déformer et on observe que la densité finale dans ces zones est plus élevée. Cela peut s'expliquer par une cohésion interne plus faible car les liaisons chimiques au sein de la microstructure sont moins développées. Il est également important de remarquer que cette densification locale plus importantes (Figure IV-1(c)) n'est pas représentative d'une déformation à 20 MPa puisque les zones concernées possèdent une surface plus faible et sont donc soumises à une pression locale bien plus élevée (Figure IV-2). Pour appuyer le fait que la densification est loin d'être totale, on peut calculer l'épaisseur qu'aurait un film complètement dense. Avec une densité relative théorique de 62% (Tableau III-1) et une épaisseur initiale moyenne de 20 µm, les films devraient atteindre une épaisseur moyenne d'environ 12 µm. Or, on peut constater que l'épaisseur du joint sur la Figure IV-1(c) est encore d'environ 20 µm, ce qui signifie que la densification globale est très négligeable.

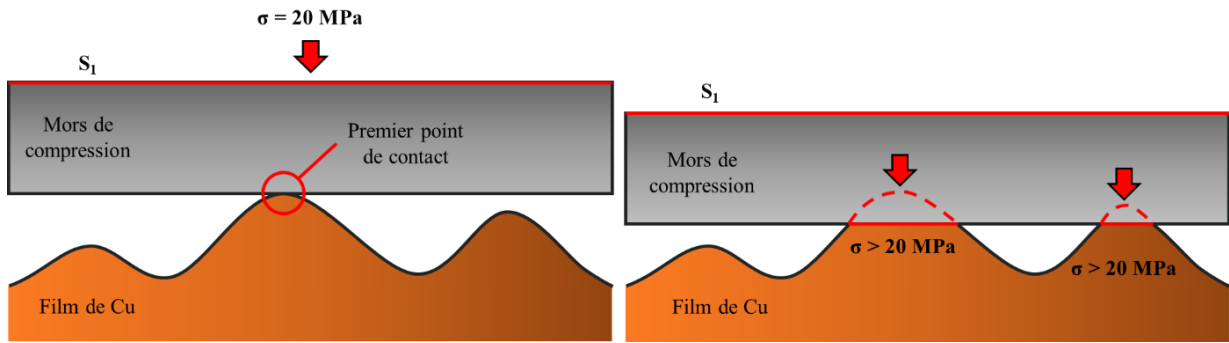


Figure IV-2 : Schéma illustrant la répartition de la pression sur un film de Cu avec une épaisseur hétérogène lors de la thermocompression

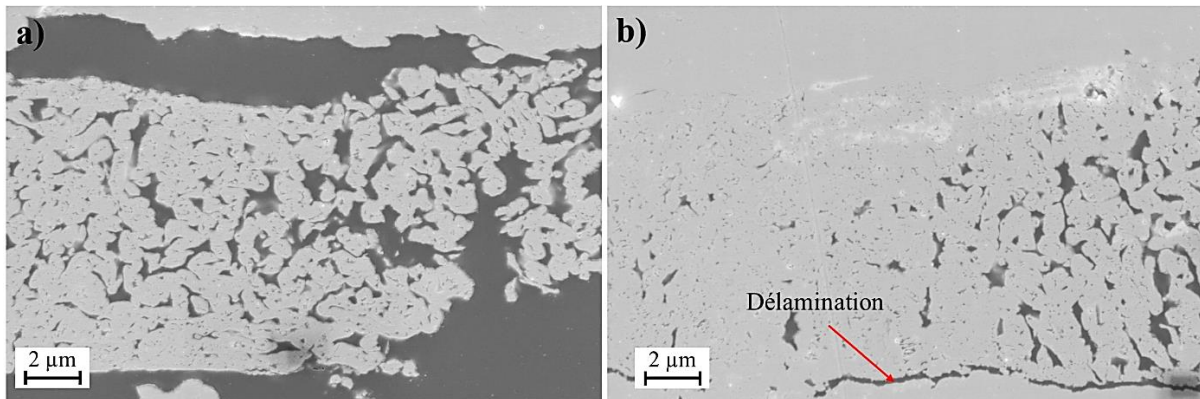


Figure IV-3 : Observation au MEB en InLens d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa montrant une délamination (a) ; montrant une zone avec un meilleur contact (b), la flèche rouge indique une légère délamination

Une observation plus précise du joint est réalisée au MEB, sur la Figure IV-3, afin de distinguer l'évolution de la structure poreuse en fonction de la zone concernée. La Figure IV-3(a) correspond à une zone où le film est de faible épaisseur (initiale) et n'est pas entré en contact avec les parois des DBC. On y distingue des ligaments mesurant presque 1 μm alors qu'avant thermocompression ces derniers mesuraient au plus 300 nm. Ce changement de taille provient a priori de l'apport de chaleur qui a conduit à la coalescence des ligaments et à la fermeture des pores les plus fins. La Figure IV-3(b) correspond à une zone dans laquelle le film a été comprimé entre les deux substrats DBC. On remarque, sur cette section, que le film est plus dense et possède des ligaments plus gros (autour des 2 μm). Cela correspond à l'action conjuguée de l'application de la pression et de l'élévation de la température. On note que malgré la pression plus élevée (car épaisseur locale plus grande) tous les pores ne sont pas éliminés. Par ailleurs, le film s'est suffisamment déformé pour créer un contact intime avec la paroi du DBC supérieur. Par contre, on remarque une légère délamination au niveau du contact inférieur, indiqué par une flèche rouge sur la Figure IV-3(b). Le film semble avoir la même forme que la surface du DBC inférieur, ce qui suggère qu'il a été en contact avec ce DBC mais qu'il en a été séparé par la suite. Un tel détachement du joint pourrait être dû aux contraintes thermiques induites par la différence entre le coefficient de dilatation de la céramique ($7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et celui du Cu ($17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). On suppose que l'adhésion se fait lorsque la température est maximale, ensuite lors du refroidissement, le joint en Cu se contracte plus que le Cu des DBC puisque ce dernier est lié à la céramique, ce qui génère des contraintes internes. Le détachement visible sur la Figure IV-3(b) est la conséquence de ces contraintes.

IV.1.2 Essai de thermocompression à 400°C, pendant 30 min et sous 30 MPa

Le second essai de thermocompression est réalisé en augmentant les valeurs de température et de pression jusqu'à 400°C et 30 MPa. Ce choix correspond à une volonté de déformer suffisamment le film pour permettre une densification plus homogène, malgré l'hétérogénéité de l'épaisseur du film. De la même manière que précédemment, l'échantillon est coupé en son centre puis observé sur la Figure IV-4(a). On constate que les zones à forte densité sont plus nombreuses, bien qu'il y ait toujours des zones présentant un manque d'adhésion. À première vue, l'augmentation de la température et de la pression participe à améliorer la qualité de l'assemblage. Lorsque l'on regarde plus précisément la Figure IV-4(b), on remarque toujours le manque d'adhésion dans les zones où le film est peu épais. Cette élévation de température et de pression par rapport à l'essai précédent n'a pas suffi à accroître la déformation afin de mettre en contact toute la surface du joint. Sur la Figure IV-4(c), on constate que l'épaisseur du joint est d'environ 30 μm , ce qui est légèrement plus grand que l'épaisseur du film non-compressé sur la Figure IV-4(b). On peut alors penser que le film observé sur la Figure IV-4(c) possédait une épaisseur initiale supérieure à 30 μm et a été déformé par thermocompression.

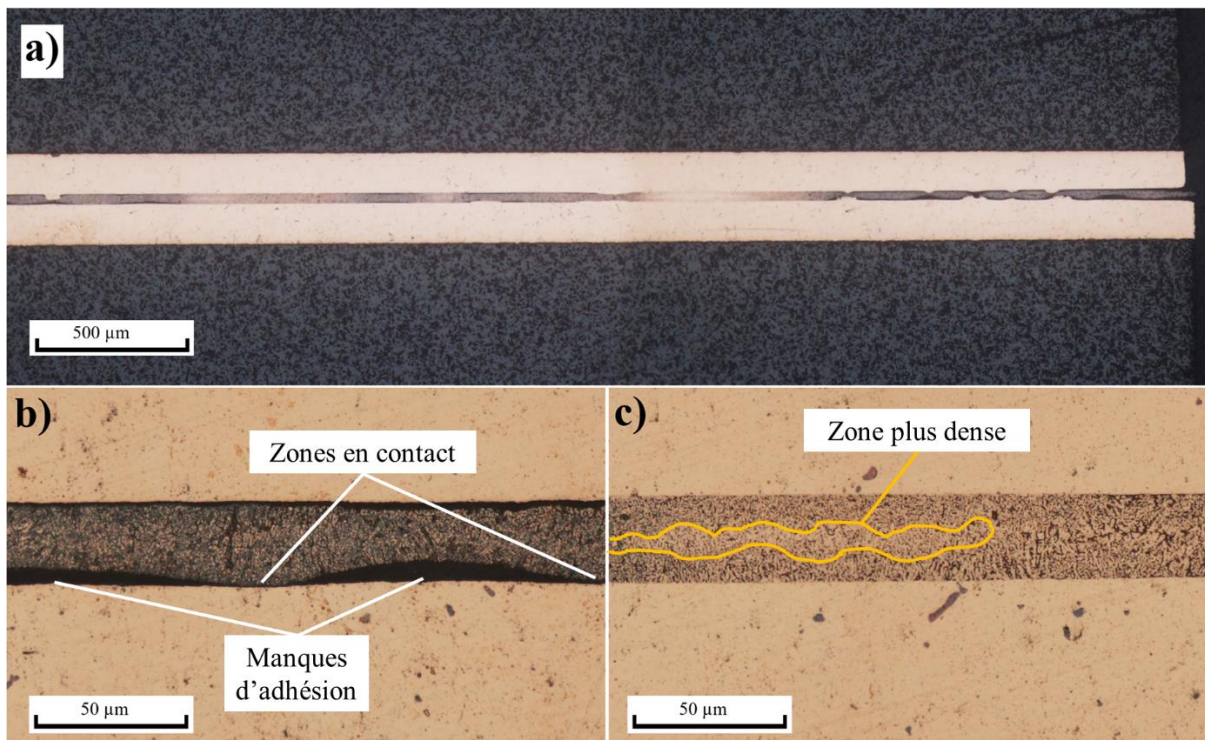


Figure IV-4 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 400°C, pendant 30 min et sous 30 MPa (a) ; zoom sur une zone avec un faible contact (b) ; zoom sur une zone avec un fort contact (c)

L'observation au MEB, sur la Figure IV-5(a), confirme la présence d'une zone plus dense à mi-hauteur du joint, ce qui indique une déformation plus importante. Lorsque l'on se focalise sur le contact entre le joint et la paroi du DBC inférieur (Figure IV-5(b)), on constate que des liaisons chimiques se sont bien créées entre les ligaments et le Cu du substrat. Les ligaments à proximité de la zone de contact sont plus fins que ceux présent à mi-hauteur mais sont tout de même plus gros qu'avant thermocompression puisqu'ils mesurent plus de 600 nm. Cela montre que les ligaments coalescent et/ou que les porosités les plus fines se réduisent sous l'effet de la température.

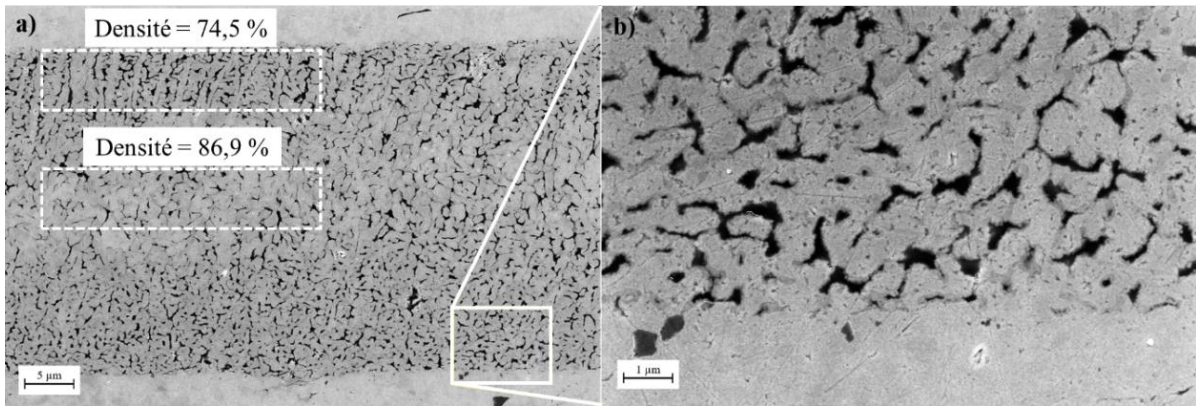


Figure IV-5 : Observation au MEB en InLens d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 400°C, pendant 30 min et sous 30 MPa (a) ; zoom sur le contact DBC/Film (b).

IV.1.3 Essai de thermocompression à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa de deux rubans superposés

Cet essai a été réalisé en superposant deux rubans l'un sur l'autre pour faire la jonction entre deux substrats DBC. Le but de cet essai est d'éclaircir deux points soulevés avec les essais précédents. Premièrement, le manque d'adhésion causé par l'hétérogénéité de l'épaisseur pourrait être réduite grâce à un positionnement favorable du second film comme montré sur la Figure IV-6(a). À l'inverse, un positionnement défavorable entraînerait la présence de larges cavités comme sur la Figure IV-6(b). Deuxièmement, la densité semble plus importante à la mi-hauteur de l'échantillon à cause de la présence de ligaments peu liés dus à un vide qui sépare le film en deux à la mi-hauteur (voir hypothèse faite dans la partie III.2.2). En superposant deux films l'un sur l'autre, les surfaces en contact correspondent à la rencontre entre des ligaments faiblement liés. Ces ligaments pourraient alors s'enchevêtrer comme illustré sur le schéma de la Figure IV-6(c) et/ou se déformer plus, ce qui aboutirait à une zone plus dense au niveau des surfaces de contact. Cela confirmerait notre hypothèse et nous donnerait de nouvelles pistes de réflexion pour la conception et l'élaboration des films de Cu nanoporeux.

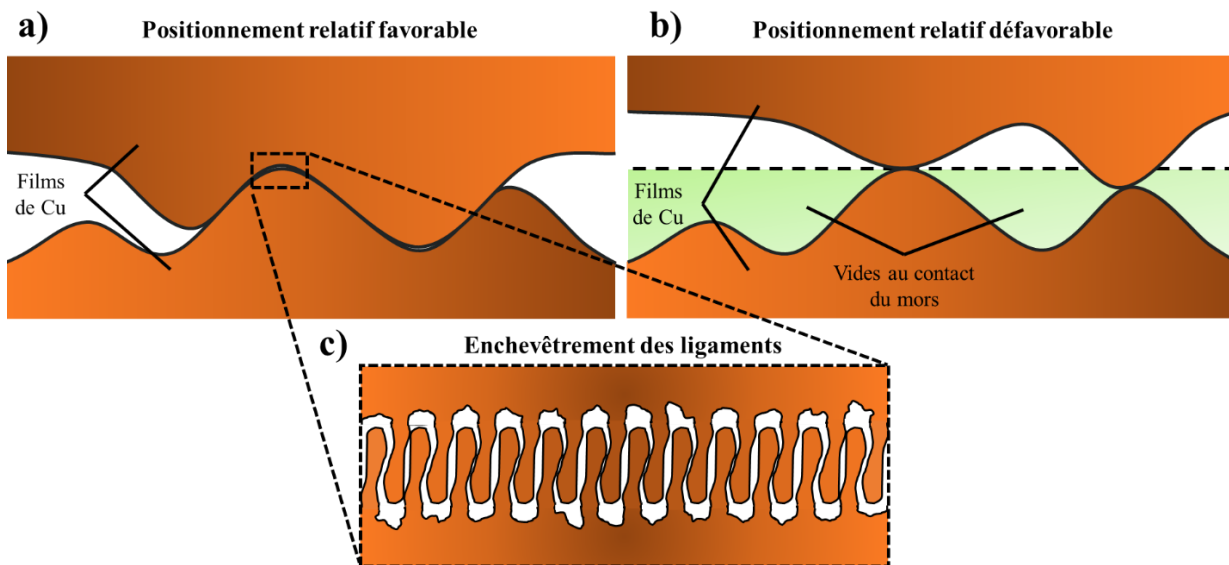


Figure IV-6 : Schéma illustrant deux cas de figure lors de la mise en contact de deux rubans : le positionnement est favorable car les rubans compensent leur hétérogénéité d'épaisseur (a) ; le positionnement n'est pas favorable car les rubans ne compensent pas leur hétérogénéité d'épaisseur (b) ; enchevêtrement des ligaments (c).

rubans créent des cavités plus importantes que si le contact avait été avec un mors (b). Au niveau des surfaces en contact les ligaments peuvent s'enchevêtrer (c)

La thermocompression de deux films de Cu nanoporeux dans les conditions de référence a permis l'assemblage des deux substrat DBC comme on peut le voir sur la Figure IV-7(a). On constate que l'épaisseur séparant les deux parois des DBC vaut environ 40 μm sur la Figure IV-7(b), soit le double de l'épaisseur moyenne d'un film de Cu nanoporeux. Cela témoigne d'une faible déformation lors de la thermocompression, ce qui reste cohérent avec les résultats de la partie IV.1.1. Il est possible de distinguer une zone contenant des ligaments très larges au niveau de l'interface entre les deux films de Cu. L'enchevêtrement et la déformation des ligaments dans la zone de contact conduit à une microstructure plus grossière mais pas forcément plus dense (Figure IV-6(c)). Ensuite, la Figure IV-7(c) montre une zone dans laquelle l'épaisseur des deux films n'est pas assez grande pour permettre un contact entre eux-ci comme illustré sur la Figure IV-6(b). Ces manques d'adhésion sont présents sur une grande proportion de la largeur observée. En effet, comme les hétérogénéités de l'épaisseur ne suivent pas un motif régulier, il est très peu probable qu'elles se combinent systématiquement comme sur la Figure IV-6(a). De plus, le volume de vide dans la configuration de la Figure IV-7(c) semble plus grand que pour la thermocompression d'un seul film (voir Figure IV-6(b)).

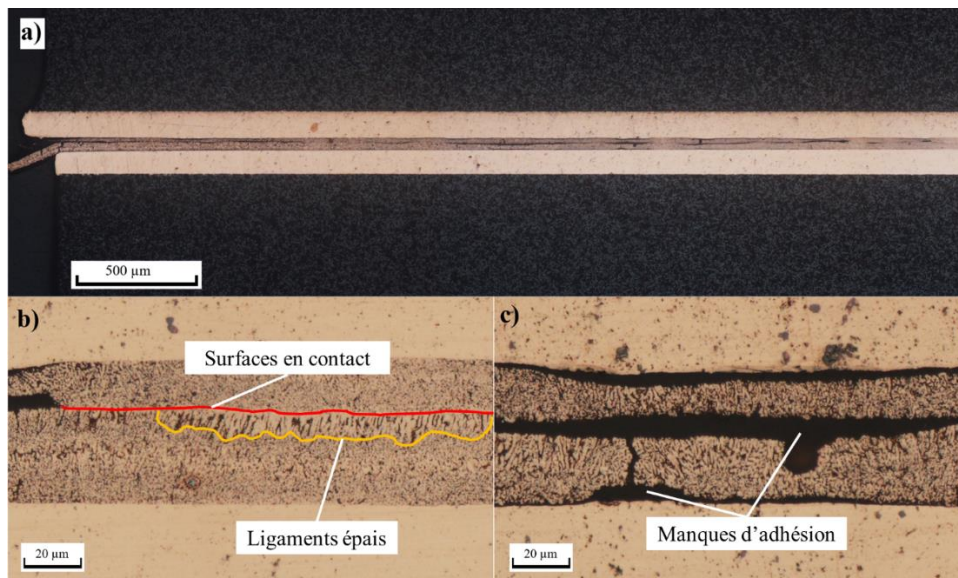


Figure IV-7 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; zoom sur une zone avec un contact entre les deux films (b) ; zoom sur une zone avec peu de contact (c)

Au final, on a pu constater que lors de la thermocompression de deux films, les ligaments coalescent plus rapidement au niveau de la surface de contact sans nécessairement entraîner une augmentation de la densité. Cependant, sur la majorité de la largeur observée (Figure IV-7(a)) les films n'entrent pas en contact avec le DBC à cause de leur hétérogénéité d'épaisseur. Ce manque de contact mène à une porosité plus forte que pour la thermocompression d'un seul film.

D'un côté, la superposition de plusieurs films de Cu nanoporeux pourraient favoriser l'enchevêtrement et la déformation des ligaments dans les zones de contact et donc améliorer la qualité de l'accroche. Mais d'un autre côté, il y a une forte probabilité d'engendrer des vides plus importants. Il est difficile de déterminer lequel de ces deux aspects a le plus d'impact sur les propriétés mécaniques de l'assemblage. Néanmoins, il est certain que les propriétés thermiques et électriques diminuent avec l'augmentation de la porosité, c'est pourquoi on fait alors le choix de continuer de thermocompresser un seul film à la fois.

IV.2 Assemblage par thermocompression de films de Cu nanoporeux issus de la dissolution de lames d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ et $Mn_{70}Cu_{30}$ élaborées par fusion par arc

Dans cette partie, les films sont issus de la dissolution dans H_2SO_4 0,52 M, de lames d'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ et $Mn_{70}Cu_{30}$ élaborées par fusion par arc, durant respectivement 4 jours et 36h. Nous les appellerons « lames » pour faciliter la lecture. Ces lames présentent une épaisseur homogène (partie III.3.1), contrairement aux films issus de rubans d'alliages élaborés par trempe sur roue. Cela leur permet de pallier les effets négatifs de l'hétérogénéité de l'épaisseur des films qu'on a identifiés dans la partie précédente. Deux nuances sont testées afin de connaître l'effet de la densité relative des lames sur leur déformation, leur capacité à densifier et à créer des liaisons. Deux substrats DBC ont été assemblés avec la nuance issue de l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ comme dans la partie précédente. Les diodes, présentées dans la partie II.2.1, ont été assemblées sur un substrat DBC avec la nuance issue de l'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ afin d'effectuer une caractérisation plus poussée ainsi qu'une étude paramétrique du procédé d'assemblage.

IV.2.1 Lames issues de la dissolution de l'alliage $Mn_{37}Cu_{63}$ dans H_2SO_4 0,52 M

IV.2.1.1 Essais de référence à $300^\circ C$, 20 MPa pendant 30 minutes

L'essai de thermocompression est réalisé dans les conditions de référence pour le comparer avec la thermocompression des films issus de rubans d'alliages. On observe de la même manière, l'état du joint au centre de l'échantillon sur la Figure IV-8(a). À première vue, la géométrie des lames de Cu nanoporeuses a permis de supprimer l'hétérogénéité d'épaisseur. Cela nous assure que la lame de Cu nanoporeuse a été soumise à 20 MPa sur l'ensemble de la surface. Un zoom, sur la Figure IV-8(b), permet de constater une délamination uniforme au niveau des 2 interfaces. Celles-ci résultent probablement des contraintes thermiques lors du refroidissement comme on a pu l'évoquer dans la partie IV.1.1. En effet, la lame nanoporeuse a bien été en contact avec le Cu du substrat DBC, puisque ce dernier est déformé comme cela est mis en évidence sur la Figure IV-8(b). La couleur plus sombre du joint nous laisse également penser à la présence d'oxydes qui pourrait empêcher le contact entre les composants métalliques.



Figure IV-8 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Lames Cu nanoporeux/DBC réalisé à $300^\circ C$, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; zoom sur le bord droit du joint (b)

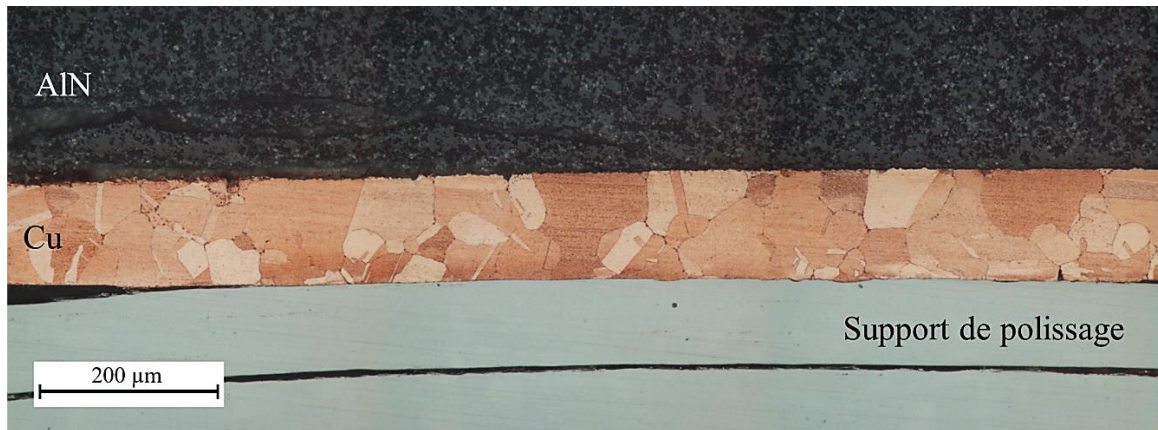


Figure IV-9 : Observation au microscope optique de la partie en Cu à partir d'une coupe d'un substrat DBC. La partie grise sur la partie inférieure de l'image correspond à un support d'enrobage.

Cela montre également que le Cu du DBC se déforme sous 20 MPa et 300°C alors que ce n'est pas le cas (ou très peu) du Cu nanoporeux. Étant donné que la lame de Cu nanoporeuse possède une porosité relative de 37% et que le Cu du DBC est dense, il aurait été raisonnable de s'attendre à ce que ce soit le Cu poreux qui se déforme en priorité. Les deux composants sont tous les deux composés de Cu pur, ce qui signifie que l'explication se trouve dans leur microstructure. La microstructure de cette nuance de Cu nanoporeux a été observée au MET dans la partie III.3.1.2, où la présence de grains très fins (≈ 100 nm), parmi des grains moins fins (≈ 600 nm) a été révélée. La microstructure du Cu des DBC, quant à elle, a été observée au microscope optique suite à une attaque chimique au réactif d'Adler (Figure IV-9). On distingue aisément des grains mesurant entre 50 μm et 200 μm , ce qui est bien plus grand que les grains présents dans la structure nanoporeuse.

IV.2.1.2 Discussion sur les mécanismes de déformation

Les mécanismes de déformation des matériaux poreux ont été discutés dans la partie I.4. Pour mémoire, pour une température donnée, il existe une taille de grains critique en dessous de laquelle les phénomènes diffusionnels et de glissement aux joints de grains prédominent et au-dessus de laquelle ce sont les mouvements de dislocations qui prédominent. Cette taille de grains critique varie en fonction du matériau mais semble se situer entre 10 nm et 100 nm pour le Cu à $T < 0,3 T_{\text{fus}}$ [159]. Lors du fluage, les hautes températures ($T > 0,5 T_{\text{fus}}$) favorisent généralement les phénomènes diffusionnels, relativement au mouvement de dislocations bien qu'aucune valeur critique n'ait été établie. Enfin, la structure nanoporeuse ne semble pas altérer les mécanismes déjà en jeu, bien qu'elle soit responsable d'une baisse de la résistance mécanique par rapport à un échantillon dense.

Dans notre cas, il est difficile de prédire avec certitude les mécanismes ayant lieu lors de la thermocompression du Cu nanoporeux, puisque ce dernier possède à la fois des grains très fins, de l'ordre de 100 nm et des grains plus gros mais ne dépassant pas 1 μm . On peut penser que la déformation dans les grains plus gros est régie par les mouvements de dislocations, mais qu'il y a tout de même des phénomènes de migration des joints de grains couplés au cisaillement dans les amas de grains très fins comme le suggère H. Conrad *et al.* [159]. À la vue de la déformation préférentielle du Cu du DBC (gros grains) par rapport à la lame nanoporeuse (petits grains), observée sur la Figure IV-8(b), il semblerait que les mouvements de dislocations prédominent. Deux options sont alors envisageables afin de permettre la déformation du Cu nanoporeux dans ces conditions :

- Augmenter la taille de grains sans changer la morphologie de la structure, c'est-à-dire sans modifier la taille des ligaments. Cela permettrait de réduire l'impact des joints de grains sur le mouvement de dislocations.
- Réduire la densité de la lame afin d'abaisser la résistance mécanique.

C'est cette seconde option qui a été étudiée dans le paragraphe suivant.

IV.2.2 Lames issues de la dissolution de l'alliage $Mn_{70}Cu_{30}$ dans H_2SO_4 0,52 M

Ces lames sont un peu plus de deux fois moins denses que les précédentes. Cela doit leur permettre de se déformer dans les conditions de thermocompression utilisées. Dans cette partie, nous avons étudié l'assemblage de diodes sur un substrat DBC et nous avons fait varier les paramètres machines, en l'occurrence, la température et la pression, afin d'évaluer leur influence sur la déformation et de manière plus générale sur la qualité de l'assemblage. Nous avons également pu mettre en place le suivi de déplacement qui nous permettra d'avoir des informations supplémentaires. Les noms des différents assemblages et paramètres de thermocompression associés sont répertoriés dans le Tableau IV-1.

Paramètres	Nom de l'assemblage					
	A	B	C	D	E	F
Température (°C)	300	300	350	250	300	300
Pression (MPa)	20	20	20	20	30	10
Temps (min)	30	30	30	30	30	30

Tableau IV-1 : Récapitulatif des paramètres de thermocompression pour les différents assemblages

IV.2.2.1 Essais de référence à 300°C, 20 MPa pendant 30 minutes

Pour les conditions de référence (300°C, 20 MPa, 30 min), nous avons réalisé deux essais, donc deux assemblages de 4 diodes, nommés A et B, afin de pouvoir effectuer différentes caractérisations. Les 4 diodes sont numérotées de 1 à 4 en partant de coin supérieur gauche jusqu'au coin inférieur bas dans le sens de rotation horaire, comme montré sur la Figure IV-10. Ainsi la diode n°1 de l'assemblage A sera appelée diode A1. On constate que la diode A1 est déplacée par rapport aux autres ainsi que par rapport au film sur lequel elle a été thermocompressée. Nous avons constaté que l'application du vide dans la machine pouvait entraîner le déplacement d'objets légers si ceux-ci n'étaient pas maintenus. C'est probablement ce qui est arrivé à la diode A1. Les 3 diodes correctement placées ont été testées en cisaillement, les résistances mécaniques sont indiquées dans le Tableau IV-2. La diode A1 sera observée plus tard au microscope optique et électronique. L'assemblage B permet, quant à lui, de vérifier la qualité de l'adhésion grâce aux mesures d'impédance thermique, présentées sur le Tableau IV-3 ainsi qu'aux observations réalisées au microscope acoustique à balayage (MAB), présentées sur la Figure IV-11.



Figure IV-10 : Photographie des assemblages A et B réalisés dans les conditions de thermocompression de référence, à savoir, 300°C, 20 MPa et 30 min.

La résistance au cisaillement est la mesure la plus utilisée pour évaluer et comparer les propriétés mécaniques d'un assemblage. Il est communément admis qu'une résistance au cisaillement supérieure à 20 MPa est une valeur correcte pour les assemblages électroniques [39]. Les brasages conventionnels permettent généralement d'atteindre, voire de dépasser ces valeurs (25-50 MPa). À titre de comparaison, le frittage à pâte d'Ag a permis d'atteindre des valeurs allant jusqu'à 70 MPa [39]. Les valeurs de résistance au cisaillement que nous obtenons ici sont beaucoup plus faibles, entre 2 et 5 MPa.

Paramètre	Numéro des diodes			
	A1	A2	A3	A4
Résistance au cisaillement (MPa)	X	1,9	4,8	3,1

Tableau IV-2 : Valeurs de résistance au cisaillement pour les différentes diodes de l'assemblage A réalisé dans les conditions de référence

Ensuite, sur l'assemblage B, les différentes diodes ont été câblées afin de pouvoir mesurer l'impédance thermique de l'assemblage. Suite à cette étape la diode B1 s'est décrochée, ainsi seules les diodes de B2 à B4 ont été caractérisées. Le fait que la diode A1 et B1 se soient décroché prématurément pourrait indiquer une répartition inhomogène des contraintes ou un chauffage inhomogène dans cette zone. Comme cela ne s'est produit que deux fois, il est impossible de confirmer un de ces hypothèses. L'impédance thermique est le rapport entre la différence de température de part et d'autre du joint et la puissance dissipée par la diode. Plus cette valeur est faible, plus le joint conduit efficacement la chaleur. Concrètement, une impédance thermique élevée peut être due à :

- Une forte porosité
- Une faible proportion de surface en contact
- La présence d'autres éléments dans le Cu (effet d'alliage)

Nous avons également caractérisé 4 diodes qui ont été assemblées par brasage conventionnelle avec une crème à braser d'alliage de type SAC, afin de comparer les différentes valeurs. Ces mesures sont données dans le Tableau IV-3. Si l'on s'intéresse uniquement à l'impédance thermique des diodes assemblées par thermocompression, on note que la valeur de la diode B4 est plus faible que celle des autres diodes, ce qui suggère, a priori, une meilleure adhésion. Ces valeurs sont 2 à 3 fois plus élevées que celles des joints réalisés par brasage conventionnel, ce qui prouve que les joints issus de la thermocompression sont de moins bonne qualité.

Paramètre	Numéro des diodes assemblées par thermocompression				Numéro des diodes assemblées par brasage conventionnel			
	B1	B2	B3	B4	Br1	Br2	Br3	Br4
Impédance thermique (K/W)	X	0,733	0,674	0,491	0,251	0,242	0,271	0,277

Tableau IV-3 : Valeurs d'impédance thermique pour les différentes diodes de l'assemblage B thermocompressés dans les conditions de référence ainsi que pour les 4 diodes assemblées à la crème à braser

Les observations par MAB (Figure IV-11) ont été réalisées pour la première fois sur l'assemblage B afin de montrer la présence de défauts d'adhésion potentiels. Il est aussi intéressant de corrélérer ces images avec les mesures d'impédance thermique réalisées précédemment. Avant l'observation de l'assemblage B, deux diodes (B1 et B2) se sont détachées lors de l'étape de retrait des câbles de mesure de l'impédance thermique. Par conséquent, sur cette image (Figure IV-11), seules les diodes B3 et B4 sont encore présentes. Ce détachement n'est pas étonnant si on prend en compte la faible résistance au cisaillement mesurée sur les diodes sur l'assemblage A. De manière générale, dans une observation au MAB, une zone plus claire témoigne de la présence d'une cavité ou d'un vide puisque l'onde sonore est réfléchiée. Et au contraire, plus une zone est sombre, plus le contact entre les différents éléments à assembler est bon. En revanche, il n'est pas possible de dire si le défaut d'adhésion se situe à l'interface DBC/lame ou à l'interface lame /diode. En se basant sur ces principes, il est possible d'affirmer que la diode B3 présente une décohésion sur la quasi-totalité de sa surface. Les quelques zones plus sombres au centre de la diode correspondent probablement à des points de contacts faiblement liés. La diode B4 présente uniquement une légère décohésion sur le coin inférieur droit, ce qui signifie que la qualité de cet assemblage est meilleure que celle de la diode B3. On retrouve cette tendance sur les valeurs d'impédance thermique du Tableau IV-3 avec une valeur plus faible pour la diode B4. Les observations au MAB peuvent donc permettre d'identifier des défauts de type décohésion dans les assemblages.

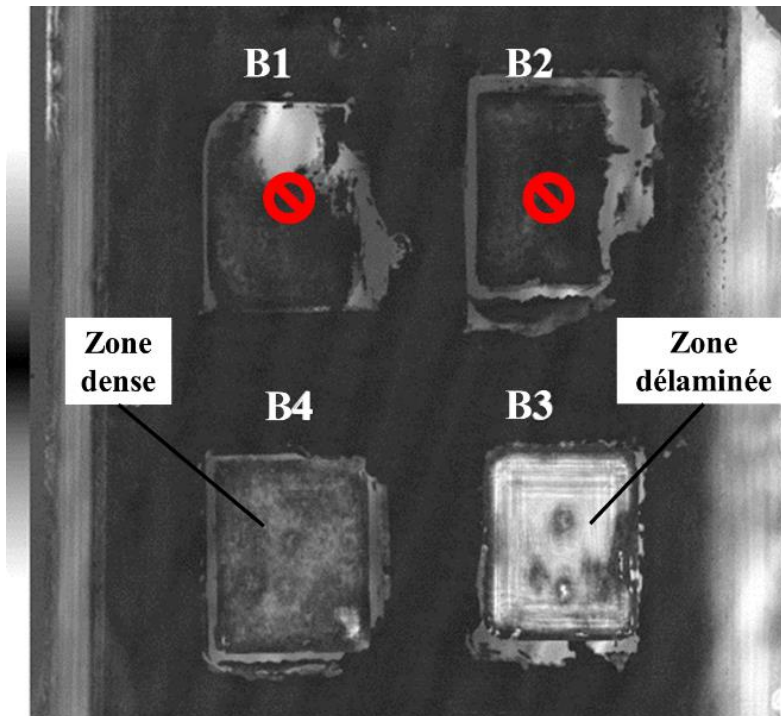


Figure IV-11 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage B. Les zones sombres correspondent à une zone dense, les zones plus claires indiquent une zone moins dense.

Dans la suite de cette partie, l'assemblage de la diode A1 sera caractérisé par des observations au microscope optique et électronique. Cet échantillon a été préparé en réalisant une coupe dans la largeur au centre de la diode. La Figure IV-12(a) nous donne une vision macroscopique de l'assemblage à partir de laquelle une image à plus fort grossissement de chaque extrémité a été réalisée (Figure IV-12(b et c)). On y distingue les différents éléments d'assemblage, à savoir : la diode avec la couche de métallisation (partie supérieure), le substrat (partie inférieure) et le joint au milieu.

On peut remarquer, dans un premier temps, la présence d'une grande fissure à l'intérieur de la lame sur la quasi-totalité de la largeur puisqu'elle est visible sur les Figure IV-12(b et c). On distingue également des fissures de plus faible épaisseur sur la Figure IV-12(c). Comme ces fissures apparaissent systématiquement sur tous les échantillons réalisés à partir des lames (nuance Mn₇₀Cu₃₀), elles sont probablement responsables des faibles valeurs de résistances au cisaillement et d'impédance thermique mesurées précédemment. On peut émettre l'hypothèse que ces fissures sont dues à la morphologie en feuillet de la lame que l'on a identifiée dans la partie III.3.2.2. En effet, l'espacement entre les feuillets peut engendrer l'apparition de fissures comme on a pu le voir lors de la thermocompression de deux rubans (partie IV.1.3).

Dans un second temps, on constate que la quasi-totalité du joint est noirci, ce qui indique une forte oxydation de la lame. Une analyse EDS confirme que la quantité d'oxyde dans la lame thermocompressée deux fois plus élevée que dans le substrat DBC et que dans la lame non thermocompressée (Annexe 8 et Annexe 9). Cela implique que l'oxydation a lieu durant l'étape de thermocompression. Cette oxydation peut être due à un mauvais nettoyage des lames, par conséquent cela devrait aussi être le cas pour les assemblages A2, A3 et A4. Il est probable que cette oxydation explique la difficulté à former des liaisons entre les différents feuillets de la structure nanoporeuse. Enfin, on remarque une variation de l'épaisseur du joint d'environ 10 µm entre les Figure IV-12(b et c). Cette différence d'épaisseur correspond à la marge d'erreur indiquée par le constructeur du support de polissage utilisé (voir partie II.1.1.3).

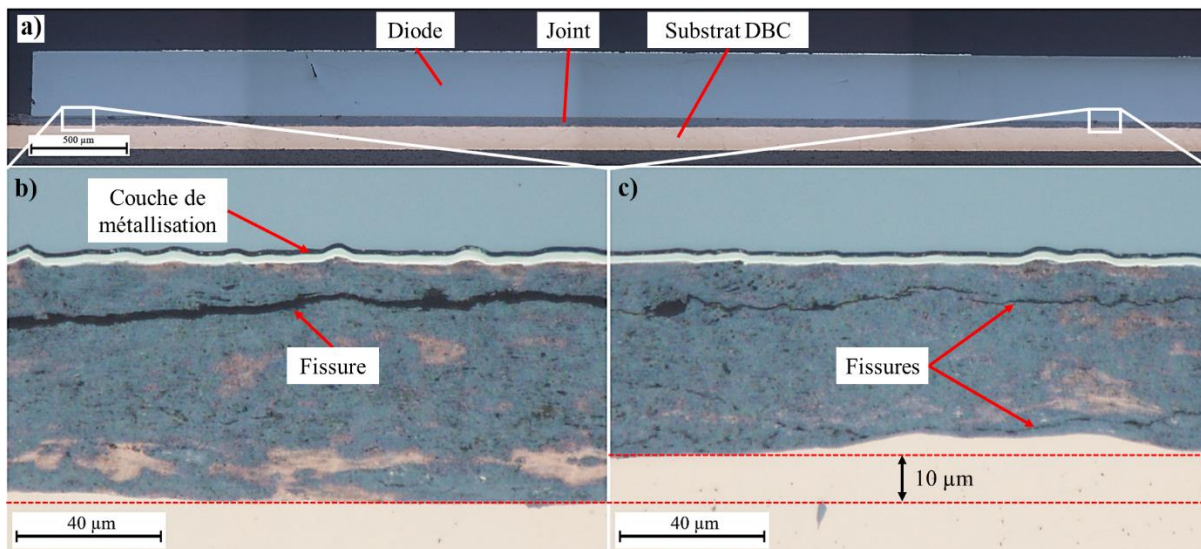


Figure IV-12 : Observation au microscope optique d'une coupe de l'assemblage A1, réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; zoom sur l'extrémité gauche de l'assemblage (b) ; zoom sur l'extrémité droite de l'assemblage (c)

L'utilisation du MEB permet d'étayer l'analyse réalisée grâce aux observations en microscopie optique, à commencer par la Figure IV-13(a) qui révèle la microstructure en feuillet sur une zone non-thermocompressée. On y retrouve les feuillets caractéristiques mesurant quelques centaines de nanomètres, ainsi que de larges bande de délamination. Ces dernières proviennent certainement de la déformation due à l'enfoncement de la diode dans la lame. Cela témoigne de la faible liaison des feuillets entre eux.

Sur la Figure IV-13(b), la limite entre la zone contrainte et non-contrainte par la diode est clairement visible. On peut alors calculer la déformation de la lame qui correspond à environ 23 %, puisque son épaisseur est évaluée à environ 65 μm dans la zone non contrainte et à 50 μm sous la diode. Cette déformation augmente la densité relative théorique de la lame de 30 % avant thermocompression à environ 39 % après thermocompression. L'augmentation de la porosité relative par rapport à la nuance $\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$ a permis d'observer une déformation de la lame, ce qui n'était pas le cas avant. Cependant, la densité relative atteinte après thermocompression ici est plus faible que celle d'une lame de la nuance $\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$ qui n'était pas déformée. Ainsi, la réduction de densité de la lame permet d'augmenter sa déformabilité, ce qui peut faciliter la formation d'un contact intime à l'interface. Par contre, il semblerait que la déformation soit très difficile au-delà d'une valeur critique de la densité relative. Dans le cas de l'alliage $\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$ on était au-delà de cette valeur critique puisqu'on ne constatait aucune déformation.

Pour vérifier cette hypothèse il serait nécessaire réaliser la thermocompression de plusieurs lames avec des densités relatives différentes.

La présence de la large fissure sur la Figure IV-13(b) pourrait alors être causée par délamination sous l'action des contraintes internes telles que les contraintes thermiques, même faibles, comme on a pu l'expliquer dans la partie IV.1.1. Par ailleurs, la présence d'oxydes identifiée précédemment rend difficile le frittage et la formation de liaisons chimiques entre les différents feuillets, ce qui peut également favoriser cette délamination.

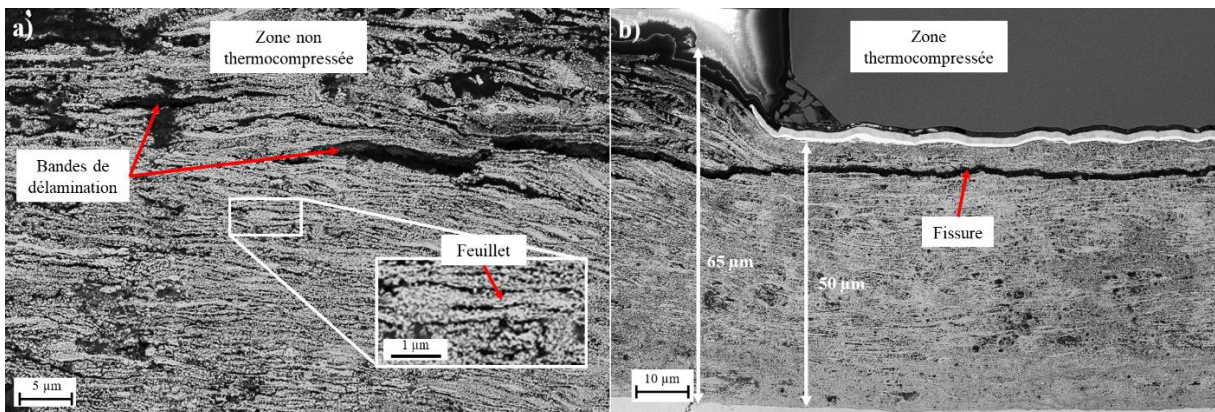


Figure IV-13 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage Al réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, sur une zone non-thermocompressée (a) ; sur une zone thermocompressée (b)

Un plus fort grossissement sur la Figure IV-14 permet de voir la microstructure du joint. On retrouve des ligaments encore bien définis qui mesurent environ 100-200 nm, ce qui correspond à leur taille avant thermocompression (voir partie III.3.2.2). Par ailleurs, il devient plus difficile de distinguer les feuillets, et cela est dû à la déformation et donc à l'augmentation de densité relative que l'on a montrée précédemment. En somme, on constate les effets d'une déformation de 23 % cependant il n'y a eu que peu de coalescence. Dans la partie basse de l'image on peut apercevoir un effet de beurrage dû au polissage.

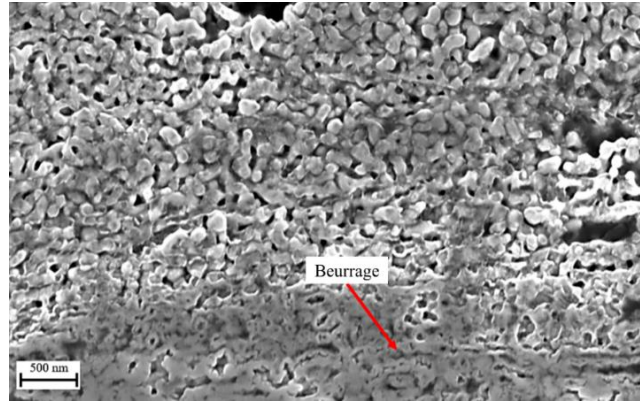


Figure IV-14 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage Al réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa révélant les ligaments de la structure nanoporeuse

Enfin, nous nous intéressons au contact du joint avec les éléments d'assemblage, à savoir le substrat DBC et la diode. Sur la Figure IV-15(a), on remarque que le joint semble s'être déformé afin de s'adapter à la forme du Cu du substrat. Cependant, on remarque également la présence d'une délamination entre le joint et le substrat. Il est possible d'observer le même phénomène au niveau de l'interface joint/diode, sur la Figure IV-15(b). On précise que le matériau de la couche de métallisation en contact avec le joint est de l'Ag. Ce matériau est souvent utilisé car il forme habituellement de bonnes liaisons chimiques avec le Cu. En somme, il y a bien eu mise en contact du joint avec les autres éléments d'assemblage, comme en témoignent les déformations dans chaque cas, mais peu de liaisons chimiques ont pu se créer. Dans la partie IV.1.1, nous avons déjà constaté la délamination du joint en utilisant un ruban de Cu nanoporeux mais celui-ci présentait tout de même une interface satisfaisant avec l'un des deux substrats. De plus, dans la partie IV.2.1.1, on avait constaté la présence de délaminations au niveau des 2 interfaces en utilisant une lame (nuance Mn₃₇Cu₆₃). Cette fois, la présence d'oxydes quantifiés par EDS pourrait expliquer le manque d'adhésion et la déformation sous l'effet des contraintes thermiques au refroidissement. Nous observons un résultat plus proche de l'assemblage de la lame de nuance Mn₃₇Cu₆₃ (délaminations sur les 2 interfaces) que de l'assemblage de rubans (délamination sur une seule interface). Par conséquent, la présence d'oxydes sur l'ensemble du joint empêchant le contact entre les composants métalliques pourrait expliquer la difficulté à former des liaisons chimiques.

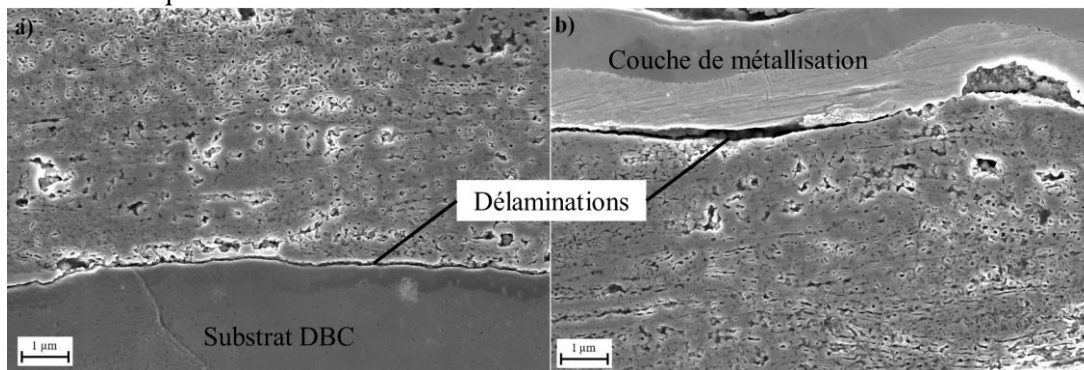


Figure IV-15 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, à l'interface DBC/Lame (a) ; à l'interface Lame/Diode (b)

IV.2.2.2 Exploitation des essais de thermocompression

Dans cette partie, nous allons expliquer la manière d'exploiter les courbes de suivi de déplacement du mors obtenues pendant la thermocompression. Nous les avons déjà présentées une première fois dans la partie III.3.2.2.

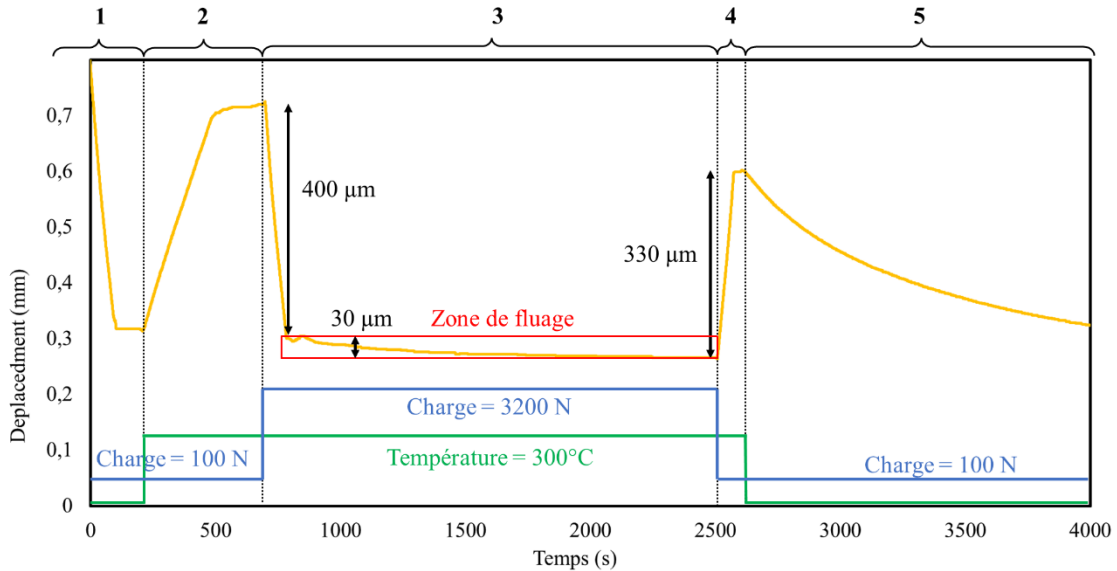


Figure IV-16 : Graphique représentant l'évolution du déplacement, de la consigne en charge et en température en fonction du temps pour un essai standard. L'essai correspond à l'assemblage de 4 diodes sur un substrat DBC dans les conditions standards avec une lame de Cu nanoporeuse.

Premièrement, il est important de repérer les différentes étapes de la Figure IV-16 et d'identifier à quoi elles correspondent :

- 1) Le mors est éloigné des éléments à assembler. On impose une consigne en charge de 100 N, ce qui entraîne le déplacement du mors jusqu'à atteindre une position d'équilibre. Cette charge est suffisamment faible pour maintenir les différents éléments en place sans les déformer. De cette manière, les essais ont un point de départ similaire quels que soient leurs conditions.
- 2) Une fois cette position atteinte, on impose une consigne de température de 300°C en maintenant la charge à 100 N. L'augmentation de la température s'effectue en 5 min. On observe alors un déplacement d'environ 400 µm. Ce déplacement correspond à la dilatation thermique de toute la machine et des éléments à assembler.
- 3) Une fois la température stabilisée, on impose une consigne en charge correspondant à la charge de travail (ici 3200 N). On observe alors un premier déplacement d'environ 400 µm sur quelques secondes. Ce déplacement correspond à la déformation élastique et plastique du système (machine + éléments à assembler), plus éventuellement un rattrapage des jeux, jusqu'à obtenir un contact intime. À ce moment, la température et la charge ont atteint leur valeur de travail, c'est donc le début de l'essai de fluage proprement dit, que l'on va étudier plus en détail. On observe un déplacement de l'ordre de 30 µm sur presque 30 min soit la durée de l'essai dans les conditions standards. Ce déplacement comprend le fluage de l'assemblage, le fluage du reste du système, s'il existe, et la dérive du capteur de déplacement. En effet, nous avons pu vérifier indépendamment de ces essais qu'à l'application d'une température dépassant les 200°C, le capteur de déplacement dérive, causant la diminution de ces valeurs.
- 4) Une fois la durée de l'essai atteinte, on impose à nouveau une consigne en charge de 100 N afin de retrouver le même état qu'au début de l'étape 3. Le mors se déplace de 330 µm afin d'atteindre cette nouvelle charge plus faible. La différence entre ce déplacement et le déplacement de 400 µm observé au début de l'étape 3 doit correspondre à la déformation non

réversible de l'ensemble du système (machine + assemblage) en tenant compte de la dérive du capteur.

- 5) Après stabilisation de la charge à 100 N, on retire la consigne en température, laissant ainsi le système refroidir. Durant cette étape le mors se déplace de plusieurs centaines de micron à cause de la contraction thermique du système. La position finale du mors (non montrée sur le schéma) est éloignée d'environ 70 μm de sa position initiale dans l'étape 1. Cet écart de déplacement doit également correspondre à la déformation non réversible de l'ensemble du système (machine + assemblage) et intégrer la dérive du capteur.

Afin d'extraire la contribution de l'assemblage, en déplacement, dans ces courbes, il est nécessaire de s'affranchir de la contribution de la machine. Pour ce faire, on réalise un blanc qui correspond à un essai de thermocompression dans les mêmes conditions et avec les mêmes éléments d'assemblage mais sans l'élément d'adhésion, donc les films, lames ou dépôts de Cu nanoporeux. Ces blancs ont été répétés 3 fois avant d'être moyennés pour obtenir un blanc moyen pour chaque condition de thermocompression. Ce blanc moyen est ensuite soustrait à la courbe initiale. La partie de la courbe que nous allons exploiter correspond à une partie de l'étape 3, à savoir à partir du moment où on atteint la charge de travail. L'exploitation du fort déplacement au début de cette étape serait intéressante, cependant on constate un écart avec le blanc d'environ 70 μm (Annexe 7). Cet écart ne peut correspondre à la déformation de la lame seule étant donné que cette dernière mesure environ 65 μm (voir dans la partie IV.2.2.1). Cela signifie qu'il n'est pas possible de décorrélérer la contribution en déformation de la lame de celle du système et du rattrapage de jeux. Nous n'allons donc pas analyser ce déplacement et nous focaliser uniquement sur la période de fluage représentée sur la Figure IV-16.

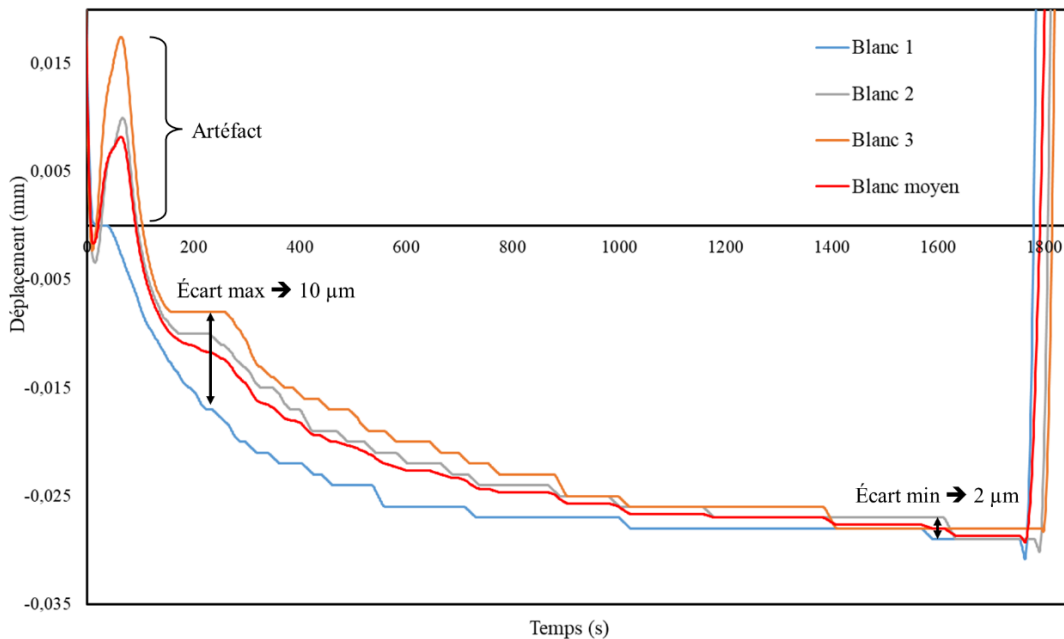


Figure IV-17 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s) pendant la période de fluage, correspondant aux blancs 1, 2 et 3 et à la moyenne des blancs.

La construction d'un blanc moyen à partir de 3 blancs, dans la partie de fluage, est présentée sur la Figure IV-17. On constate qu'au début de la zone de fluage, autour de 200 s, l'écart entre les blancs 1, 2 et 3 est plus grand (10 μm) qu'à la fin de la zone (~1600 s) où l'écart n'est plus que de 2 μm . De plus, les blancs 2 et 3 présentent un artéfact au début de la zone. Cet artéfact correspond à une réponse du régime transitoire due au fait que la charge a dépassé la valeur souhaitée. Cela arrive fréquemment, tant pour les essais à blanc que pour les essais normaux. Comme il nous est impossible de prédire son apparition et que ce dernier ne semble pas avoir de réelle influence sur le déplacement à la fin de l'essai de fluage, nous n'en tiendrons pas compte lors de l'analyse. À partir de 900 s jusqu'à la fin de

l'essai de fluage, l'écart entre les différents blancs n'est plus que de 2 μm . Lorsque nous comparerons les différentes courbes obtenues, il faudra donc que l'écart soit supérieur à 2 μm pour être considéré comme significatif.

On peut désormais exploiter la courbe de déplacement de l'assemblage A, dans la zone de fluage. On montre sur la Figure IV-18, la courbe brute, le blanc ainsi que la courbe brute avec le blanc soustrait. Une fois le blanc soustrait, on remarque qu'il subsiste un déplacement d'environ 10 μm à la fin de la zone de fluage. Ce déplacement est inférieur au déplacement de 15 μm que l'on a mesuré au MEB précédemment. Lorsque l'on utilise cette méthode, on sous-estime la déformation mais cela permet d'obtenir le bon ordre de grandeur. Il n'est donc pas possible de faire correspondre exactement les valeurs de déformation obtenues par suivi de déplacement et celles déduites des observations au MEB. Il reste toutefois possible de faire des analyses comparées grâce à cette méthode.

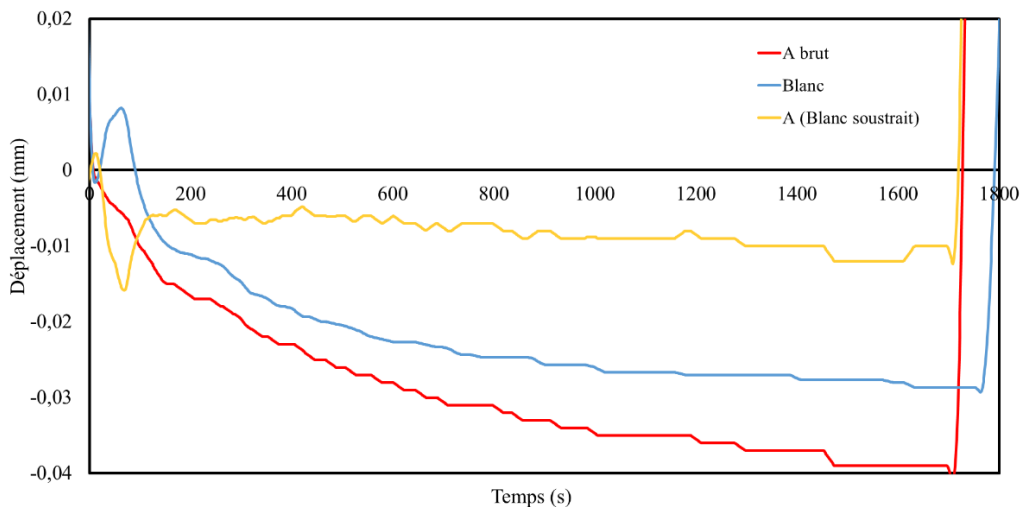


Figure IV-18 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s) pendant la période de fluage, correspondant à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage A (rouge), au blanc (bleu) et à l'essai auquel on a soustrait le blanc (jaune)

Ensuite, on s'intéresse à la reproductibilité des essais en superposant les courbes des essais de référence, A et B, auxquelles on a soustrait le blanc (Figure IV-19). On constate que les deux courbes se superposent malgré quelques écarts au début de la phase de fluage (maximum 2 μm). Cela témoigne en faveur, d'une part, de la précision du suivi de déplacement et d'autre part de la répétabilité des essais dans les mêmes conditions. Il faudrait évidemment plus d'essais pour valider les deux arguments précédents.

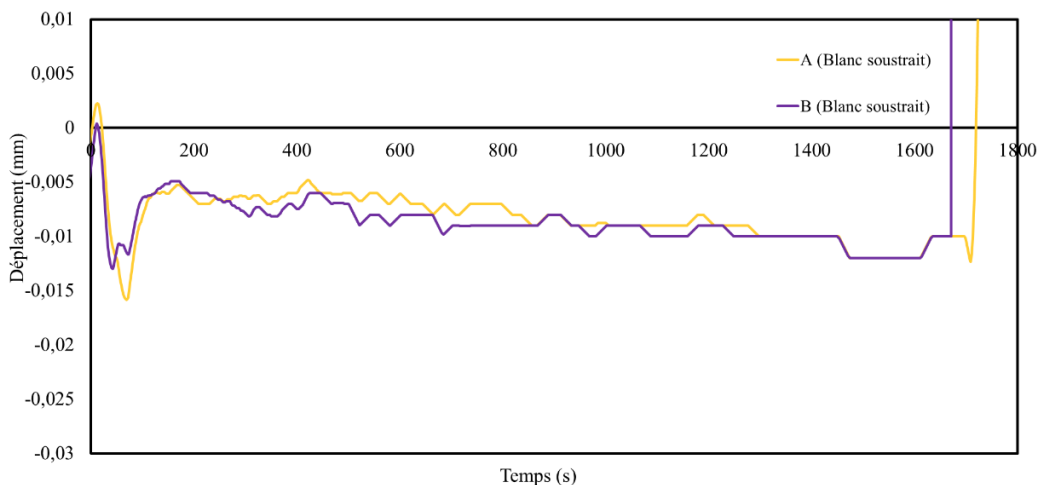


Figure IV-19 : Courbes de déplacement (mm) en fonction du temps (s) pendant la période de fluage, correspondant à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage A auquel on a soustrait le blanc (jaune) et à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage B auquel on a soustrait le blanc (violet)

IV.2.3 Étude paramétrique des assemblages par thermocompression de lame de Cu nanoporeuse

Dans cette partie, nous avons analysé l'influence de la température et de la pression sur la qualité sur la thermocompression. Nous analyserons le suivi de la déformation en thermocompression et les valeurs d'impédance thermique.

IV.2.3.1 Évaluation de l'influence de la température

Dans cette partie, nous analyserons la déformation et les valeurs d'impédance thermique associées aux essais C et D. Cela permettra de mettre en évidence l'effet de l'augmentation de température de 250°C (D) à 350°C (C) en passant par 300°C (A).

La Figure IV-20, montre une observation au MAB de l'assemblage C et nous donne un aperçu de la qualité de l'adhésion des diodes. La diode C1 s'est décrochée avant son observation mais les 3 autres ont tenu. On constate que la surface des 3 diodes est sombre, ce qui indique, a priori, que les interfaces sont dépourvues de grands vides, ce qui n'était pas le cas de la diode B3 (Figure IV-11). Si on s'intéresse à la diode C3, on remarque des nuances plus sombres sur le coin inférieur droit, indiquant un meilleur contact. Cela témoigne certainement d'une répartition hétérogène de la charge sur les 4 diodes due à des épaisseurs de lame différentes de $\pm 5 \mu\text{m}$ (assurées par le support de polissage). Lors de l'étape de câblage pour la mesure d'impédance thermique, l'entièreté des diodes de l'assemblage D s'est décrochée, rendant impossible l'observation au MAB. On ne pourra donc pas évaluer précisément l'effet de la température de thermocompression, mais on peut interpréter ce détachement prématuré comme témoin d'une faible qualité d'accroche. De manière assez simpliste, on peut remarquer que le nombre de diodes qui restent accrochées après l'étape de retrait des câbles augmente avec la température de thermocompression : 0 pour l'assemblage D (250°C), 2 pour l'assemblage B (300°C) et 3 pour l'assemblage C (350°C).

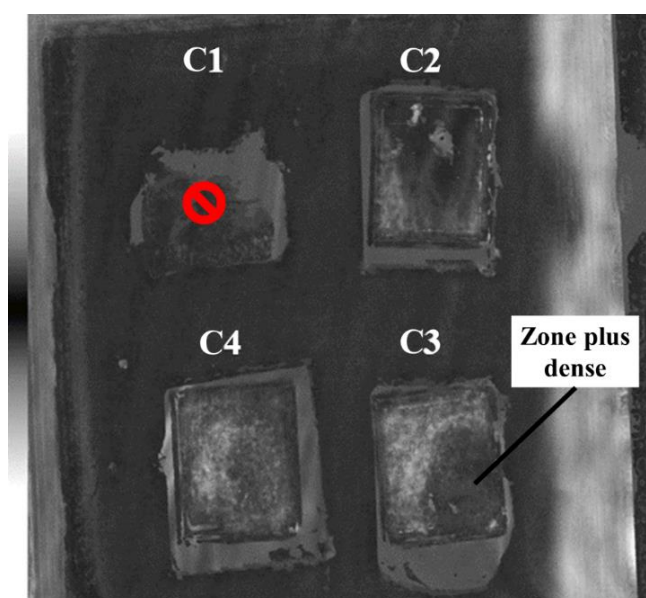


Figure IV-20 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage C (350°C). Les zones sombres correspondent à une zone dense, les zones plus claires indiquent une zone moins dense.

Les observations d'impédance n'ont pas pu être réalisées sur l'assemblage D (250°C) car aucune diode n'a résisté à l'étape de câblage. Par contre toutes les diodes de l'assemblage C (350°C) ont pu être

mesurées. Les valeurs pour les diodes de l'assemblage C sont répertoriées dans le Tableau IV-4. L'impédance thermique la plus basse, qui indique donc un meilleur contact, correspond à la diode C2 qui semble posséder une plus grande portion de surface sombre par rapport aux diodes C3 et C4 sur la Figure IV-20. En revanche, c'est la diode C1 qui s'est détachée prématurément alors qu'elle possédait la deuxième valeur d'impédance thermique la plus faible. En comparant ces valeurs avec celles obtenues pour une température de 300°C avec l'assemblage B (Tableau IV-3), on constate que l'augmentation de la température permet d'améliorer la qualité de l'accroche.

Paramètre	Numéro des diodes assemblées par thermocompression			
	C1	C2	C3	C4
Impédance thermique (K/W)	0,577	0,519	0,640	0,610

Tableau IV-4 : Valeurs d'impédance thermique pour les différentes diodes de l'assemblage C réalisé à 350°C

Comme dans la partie précédente, nous allons exploiter uniquement la zone de fluage des courbes de suivi de déplacement des assemblages C et D. Afin de comparer la déformation de la lame pour différentes températures de thermocompression, les blancs sont soustraits de ces courbes. En superposant la courbe de déplacement de l'assemblage A auquel on a soustrait le blanc, on obtient le graphique présent sur la Figure IV-21. On constate que les courbes des essais à 250°C et 300°C sont quasiment confondues. En revanche, la courbe à 350°C se détache de 3-4 µm à partir de 600 s. Ces observations montrent une tendance selon laquelle la déformation augmenterait avec la température de thermocompression. Bien que ce comportement soit attendu, il est intéressant de noter que le suivi de déplacement n'a pu l'identifier qu'à partir de 350°C. On peut supposer que la variation de la déformation n'évolue pas linéairement avec la température et qu'elle est plus importante à partir de 300°C. Des observations au MEB permettraient de mesurer le déplacement final.

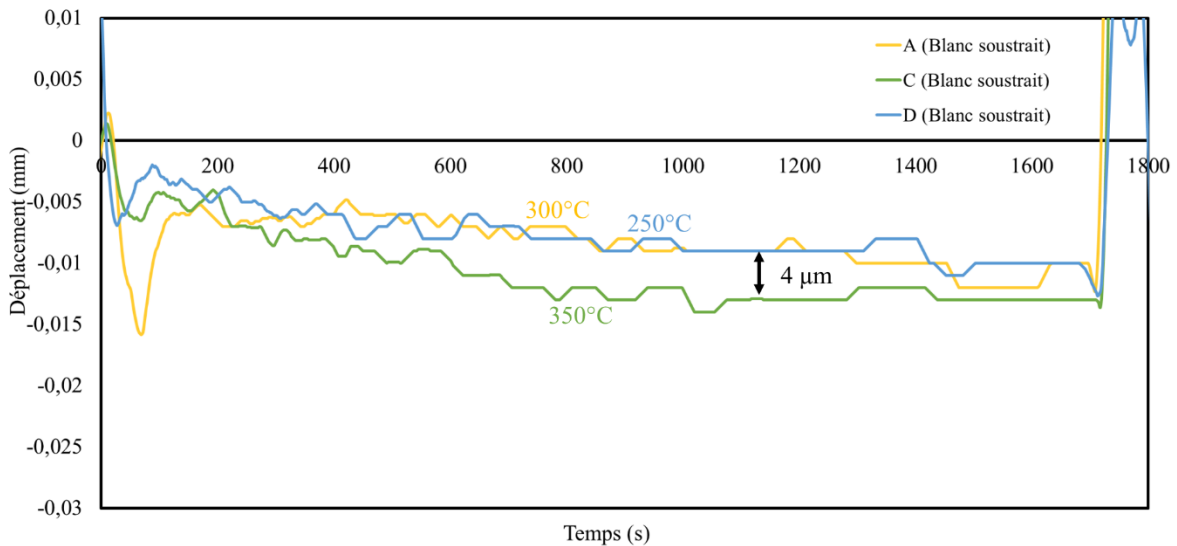


Figure IV-21 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s), pendant la période de fluage, auxquels le blanc a été soustrait, correspondant à l'essai de thermocompression de l'assemblage A-300°C (jaune), C-350°C (vert) et D-250°C (bleu)

IV.2.3.1 Évaluation de l'influence de la pression

Cette partie est composée des mêmes éléments que précédemment, à savoir : l'analyse de la déformation et des valeurs d'impédance thermique associées aux essais E et F. Cela permettra de mettre en évidence l'effet de l'augmentation de la pression de 10 MPa (F) à 30 MPa (E) en passant par 20 MPa (A).

Il est possible d'estimer la qualité de l'accroche des assemblages E et F grâce aux scans réalisés au MAB sur la Figure IV-22. Tout d'abord, sur l'assemblage E, toutes les diodes sont restées accrochées après l'étape de retrait des câbles. On remarque cependant que toutes les accroches ne sont pas homogènes, c'est-à-dire qu'elles présentent à la fois des zones sombres témoignant d'un bon contact et des zones claires témoignant de la présence de vide. Toujours sur l'assemblage E, la diode E1 semble être la mieux accrochées puisque la quasi-totalité de sa surface est sombre. En revanche, les diodes E2 et E3 possèdent chacune environ une moitié de surface claire et l'autre moitié sombre, ce qui indique un contact partiel à l'interface. Et en dernier, la diode E4 n'est attachée que par une faible surface dans la partie inférieure droite. Sur l'assemblage F, les diodes F2 et F3 n'ont pas tenu et n'ont donc pas pu être observées. Les diodes F1 et F4 présentent des résultats différents puisque la première semble adhérer sur l'ensemble de la surface alors que la dernière ne présente qu'un unique point de contact au centre. En rajoutant les observations sur l'assemblage de référence, on constate à nouveau que le nombre de diodes attachées augmente avec la valeur du paramètre de thermocompression, qui est ici la pression : 1 pour l'assemblage F (10 MPa), 2 pour l'assemblage B (20 MPa) et 4 pour l'assemblage E (30 MPa). Cette observation montre que l'augmentation de la pression améliore la qualité de l'accroche. On comprend aisément cela car l'augmentation de la pression va entraîner la mise en contact d'une plus grande surface à l'interface, facilitant ainsi la création d'une liaison. Les mesures d'impédance ont pu être réalisées sur les deux assemblages E et F et sont présentées sur le Tableau IV-5.

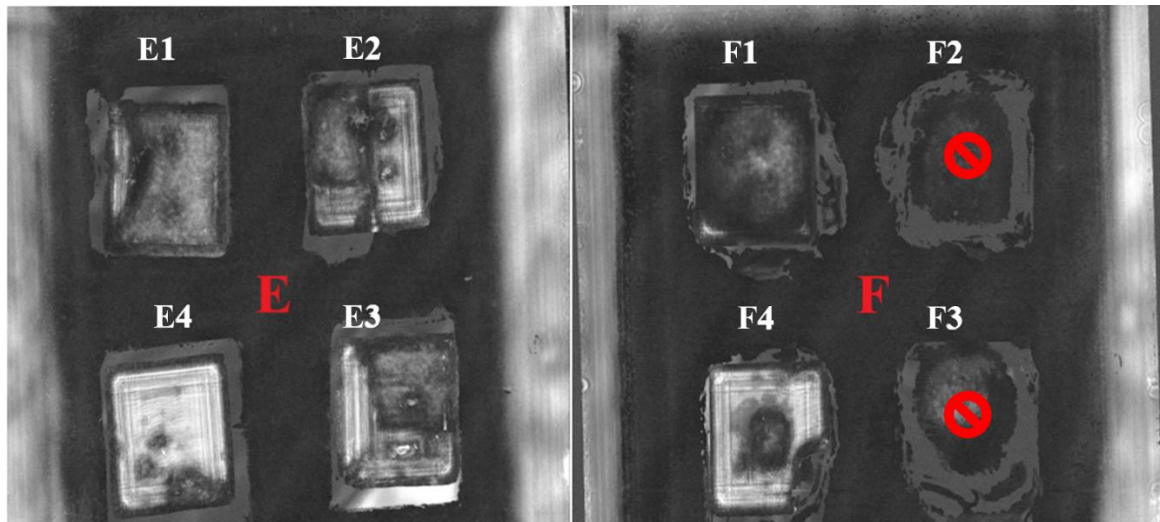


Figure IV-22 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage E (30 MPa) et F (10 MPa). Les zones sombres correspondent à une zone dense, les zones plus claires indiquent une zone moins dense.

	Numéro des diodes sur l'assemblage E				Numéro des diodes sur l'assemblage F			
	E1	E2	E3	E4	F1	F2	F3	F4
Impédance thermique (K/W)	0,57	0,65	0,694	X	0,42	X	X	0,629

Tableau IV-5 : Valeurs d'impédance thermique pour les différentes diodes de l'assemblage E réalisé à 30 MPa et F réalisé à 10 MPa

Sur l'assemblage E, la diode E4 n'a pas tenu l'étape de câblage ce qui est cohérent avec le mauvais contact qu'on avait pu lui identifier sur la Figure IV-22. Ensuite, pour les diodes E1, E2 et E3, l'impédance diminue pour une proportion de surface sombre croissante. Cela confirme que l'impédance est sensible à la qualité du contact aux interfaces. Pour l'assemblage F, les diodes F2 et F3 n'ont pu être mesurées et la diode F4 possède une impédance comparable à celle de la diode E2. Cela est étonnant car la proportion de surface sombre est moins importante sur la diode F4. Cela montre qu'il est difficile d'établir un lien évident entre l'impédance thermique et la densité observée au MAB puisque dans notre cas, la qualité de l'interface joue également un rôle.

En revanche, la diode F1 présente une valeur bien plus basse que toutes celles vues jusqu'à présent (hormis le brasage). Dans ce cas plusieurs explications sont possibles :

- La répartition des charges lors de la thermocompression a favorisé cette diode, entraînant une contrainte supérieure à 30 MPa,
- En reprenant l'hypothèse selon laquelle la présence d'oxydes vue précédemment entraîne une dégradation de la qualité de l'accroche, il est possible que cette lame en particulier ait été moins oxydée.

À ce moment, nous ne disposons pas des éléments de réponse à ce questionnement, mais l'hypothèse d'une moindre présence d'oxydes semble la plus plausible étant donné que leur formation est incontrôlée.

Afin de compléter cette étude, le suivi de déplacement des essais E et F a été présenté avec celui de l'essai A sur la Figure IV-23. On constate, de manière analogue à la partie précédente, que les courbes des essais à 10 MPa (F) et 20 MPa (A) sont quasiment confondues. De plus, la courbe E, qui correspond à l'essai à 30 MPa se détache de 3-4 μm des deux autres courbes à partir de 400 s. La tendance qui ressort de ces observations est qu'une pression plus élevée entraîne un déplacement plus important. Ici encore, on ne constate une réelle évolution qu'au-delà de 20 MPa. On suppose alors que la variation de la déformation n'évolue pas linéairement avec la pression et qu'elle est plus importante à partir de 20 MPa.

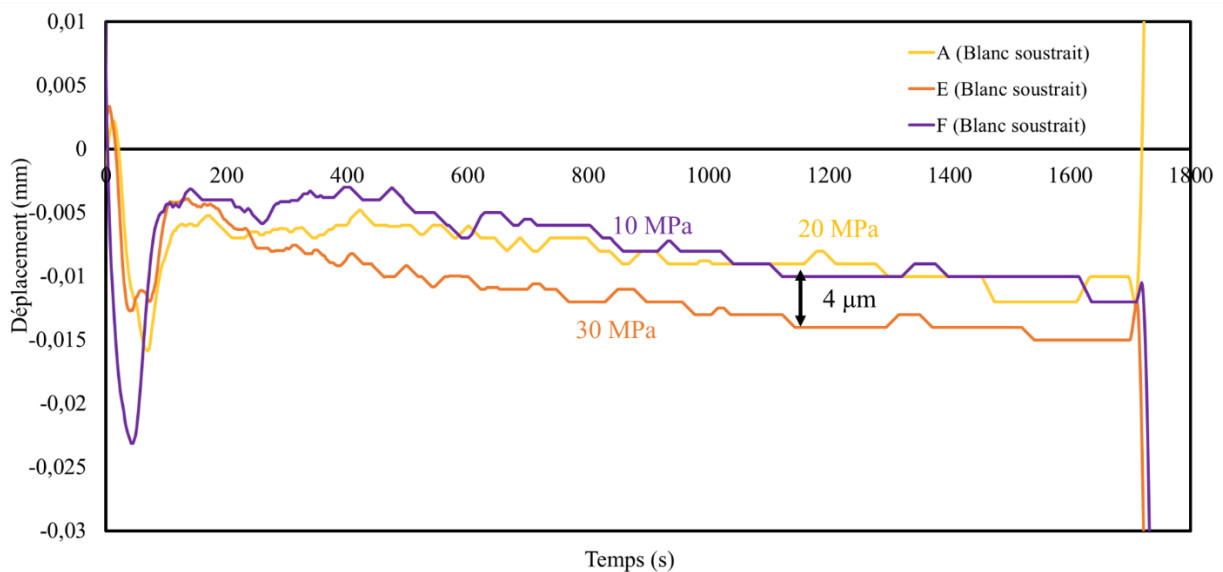


Figure IV-23 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s), pendant la période de fluage, auxquels le blanc a été soustrait, correspondant à l'essai de thermocompression de l'assemblage A-20 MPa (jaune), E-30 MPa (orange) et F-10 MPa (violet)

IV.2.3.2 Bilan de la thermocompression des lames de Cu nanoporeuses issues de la dissolution de l'alliage Mn₇₀Cu₃₀

Les essais de thermocompression à différentes températures et différentes pressions ont permis de révéler l'influence de ces paramètres sur la qualité de l'assemblage et de confirmer leur rôle dans les mécanismes de déformation. Cela nous a également permis d'évaluer les limites des nouvelles méthodes de caractérisations mises en place dans cette étude.

Les scans réalisés au MAB ont révélé les défauts d'interface, donc les vides entre le joint et les éléments d'assemblage. Bien que cette méthode ne permette pas d'identifier la ou les interfaces en question, elle reste une méthode efficace et non destructive pour détecter les gros défauts. Cependant, il est difficile d'exploiter les différences de teintes de gris pour évaluer quantitativement la qualité d'une accroche, cette méthode reste donc qualitative. Les gros défauts (grandes zones claires) semblaient être présents sur chaque assemblage mais avons pu mettre en évidence qu'il y en avait de moins en moins à mesure que les valeurs de pression et de température augmentaient.

Le suivi de déplacement du mors supérieur de la machine de thermocompression nous a permis d'obtenir l'évolution de la déformation du joint. Nous avons exploité en particulier la partie correspondant à une pression et à une température constante qui fournit la déformation en fluage du joint. Les valeurs de déplacement obtenues frôlent les limites de sensibilité du capteur, ce qui rend leur exploitation difficile. Par ailleurs, la plupart des essais réalisés à conditions fixées ont été effectués une seule fois par manque de temps, ce qui ne permet pas de garantir une grande fiabilité. Afin de pallier ces problèmes, il serait nécessaire de répéter les essais au moins 3 fois afin d'avoir une statistique acceptable et d'utiliser des structures poreuses plus épaisses pour atteindre des déformations qui correspondraient plus à la gamme de travail du capteur.

Nous avons observé une tendance analogue pour l'influence de la température et de la pression. On ne constate pas d'évolution significative du déplacement lorsque l'on passe de 250°C à 300°C et lorsque l'on passe de 10 MPa à 20 MPa. En revanche, le déplacement observé augmente d'environ 4 µm lors du passage de 300°C à 350°C et également lors du passage de 20 MPa à 30 MPa. Cela confirme le rôle de la température et de la pression qui mettent plus facilement les dislocations en mouvement. Compte tenu des précisions de la mesure nous ne pouvons pas conclure sur une éventuelle discontinuité du comportement avec la température et la pression.

Les mesures d'impédance thermique ont été mises en place afin d'évaluer la capacité d'un joint à transmettre la chaleur. Une valeur plus basse correspond à une surface de contact plus grande et à un joint plus dense, c'est donc ce qui est recherché en assemblage. Ces mesures nécessitent le câblage des diodes, qui induit une certaine contrainte, comme en témoigne le détachement de plusieurs d'entre elles. Il est donc important de tenir compte de l'impact de cette méthode si l'on poursuit les observations sur les assemblages mesurés. Nous avons pu constater que l'impédance thermique de joints thermocompressés était 2 à 3 fois plus élevée que celle de joints obtenus par brasage conventionnel. On peut penser que cette différence s'explique à la fois par une faible surface de contact et par une porosité trop forte. Nous avons d'ailleurs pu confirmer cela grâce aux observations MEB de l'assemblage réalisé par thermocompression, qui ne témoignent ni d'un bon contact entre le joint et les éléments d'assemblage ni d'une forte densité. Les faibles écarts d'impédance entre les essais réalisés par thermocompression sont plus difficiles à interpréter étant donné qu'ils peuvent soit provenir du contact, soit de la densité du Cu, soit des deux. Lorsque l'on rassemble tous ces résultats sur un graphique (Figure IV-24), on réalise que les mesures pour de conditions identiques sont très hétérogènes et que même en moyennant, les tendances identifiées précédemment ne ressortent pas.

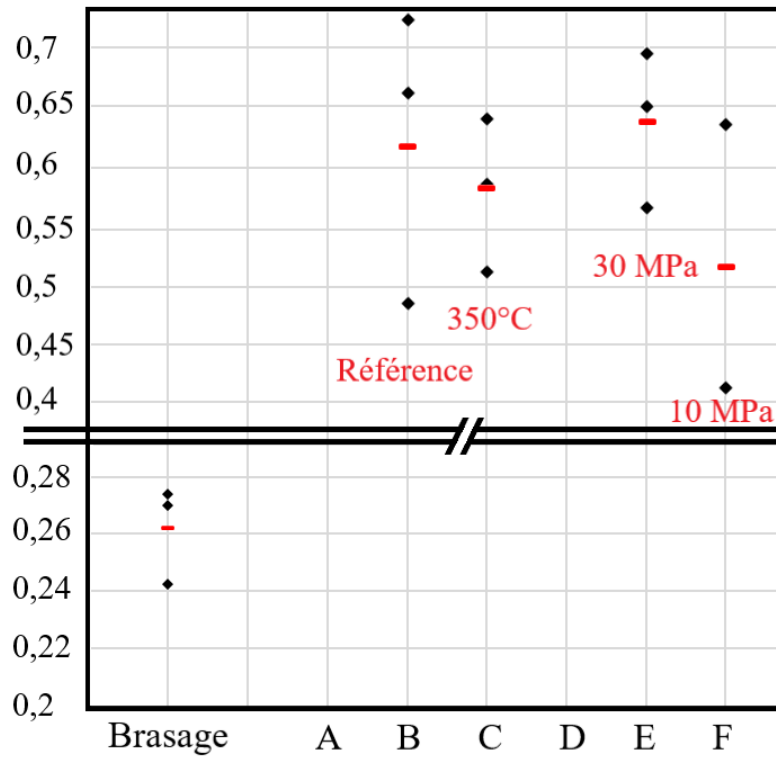


Figure IV-24 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) des différentes diodes (noir) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé

En somme, bien que ces méthodes de caractérisations présentent des limites assez contraignantes, leur combinaison a permis d'établir un premier diagnostic quant à la qualité du joint. Enfin, il serait intéressant d'évaluer l'influence de la durée de thermocompression puisque le fluage en est fortement dépendant.

IV.3 Assemblage par thermocompression des dépôts de Cu poreux

Dans cette partie, nous allons évaluer la qualité des assemblages diodes sur substrat DBC issus de la thermocompression de dépôts de Cu poreux (appelés simplement « dépôts » par la suite). Ces dépôts sont réalisés par nos collègues de l'institut UTINAM par électrodéposition DHBT (voir partie II.1.2.1) directement sur le substrat DBC. Cela permet de s'assurer de la bonne cohésion de cette interface. L'épaisseur des dépôts est facilement contrôlable grâce au temps d'application du courant. Par contre, ce n'est pas le cas de leur morphologie qui dépend, entre autres, de la coalescence des bulles d'hydrogène qui est un paramètre difficile à gérer. Nous sélectionnerons un temps de dépôt optimal à partir des essais de thermocompression dans les conditions de référence des dépôts élaborés durant 10, 20, 30 et 40 s.

La géométrie des dépôts est assez complexe et évolue de manière hétérogène dans l'épaisseur. Dans la partie III.3.3, nous avons pu identifier des tailles de pores allant d'environ 10 μm au niveau du substrat (début de l'électrodéposition) à plus d'une centaine de micromètres à la surface. Il est important de noter que les ligaments peuvent être définis de deux manières, comme le montre la Figure IV-25. Lorsque nous ferons référence aux ligaments ils correspondront aux ligaments microscopiques.

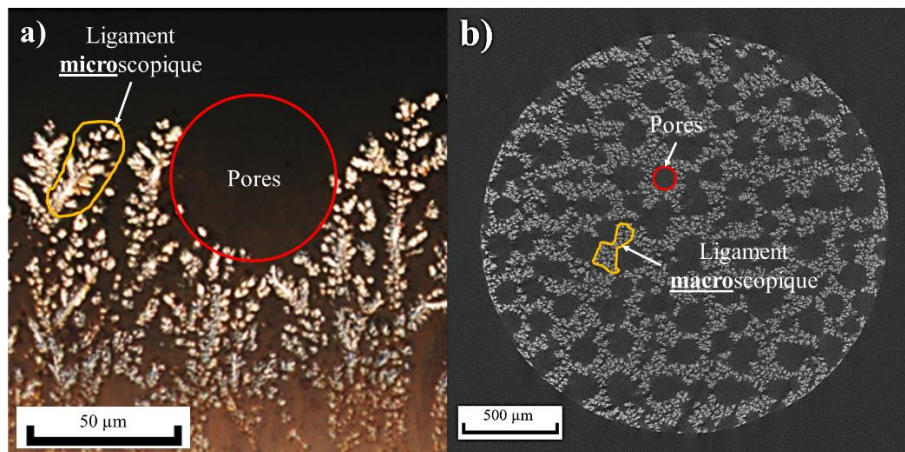


Figure IV-25 : Observation au microscope optique en coupe d'un dépôt de 30 s (a) ; Surface supérieure vue en tomographie d'un dépôt réalisé par électrodéposition avec une épaisseur 110 μm (b). Les pores correspondent d'une image à l'autre. Par contre les ligaments macroscopiques sont composés de ligaments microscopiques.

La taille caractéristique de la microstructure est plus grande que celles des lames puisque nous avons pu identifier des grains de plusieurs centaines de nanomètres dépassant parfois le micromètre (voir partie III.3.3) et des ligaments microscopiques (liés à la microstructure interne des dendrites) de quelques micromètres. La densité relative des dépôts est complexe à analyser cependant on l'estime par analyse d'image entre 10 et 15 %, soit 2 à 3 fois moins que celle des lames de la nuance $\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}$. Enfin, en plus d'évaluer l'influence de l'épaisseur de la couche d'adhésion, car c'est un paramètre plus facile à contrôler que pour les lames et les films, nous évaluerons les effets des paramètres de thermocompression.

IV.3.1 Optimisation du dépôt de Cu réalisé par DHBT

Un des avantages de la méthode d'élaboration par électrodéposition DHBT réside dans la versatilité et la facilité à faire varier les différents paramètres. Dans un premier temps, on se focalisera sur l'influence du temps d'application du courant qui permet de contrôler directement l'épaisseur finale des dépôts. Les assemblages sont constitués de 4 diodes assemblées simultanément comme pour les films et les lames. Par la suite, nous évaluerons l'influence de la taille des pores et des ligaments sur la capacité des dépôts à se déformer et à former des liaisons avec la diode à l'aide des observations au MAB et des suivis de déplacement. En parallèle des essais standards sous courant continu, nous ferons des essais avec un courant pulsé et des essais avec un stabilisant (CH_3COOH) permettant la réduction de la taille de la microstructure.

IV.3.1.1 Effet de l'épaisseur du dépôt

Dans cette partie, nous évaluons l'influence de l'épaisseur de dépôt sur la qualité de l'assemblage qui est réalisé dans les conditions de référence entre deux substrats DBC. Cette épaisseur est directement contrôlée par le temps d'application du courant comme décrit dans la partie II.1.2.1.

Nous avons réalisé l'assemblage par thermocompression dans les conditions de référence avec un dépôt de 4, 10, 20, 30 et 40 s de temps d'applications du courant. Sur la Figure IV-26, on représente à gauche, une zone dans laquelle on peut voir le dépôt non-thermocompressé ainsi que le dépôt thermocompressé et à droite, un zoom sur le joint au centre de l'échantillon.

Premièrement, on repère sur les Figure IV-26(a, c, e, g et i), l'épaisseur du dépôt qui n'est pas thermocompressé et on constate que cela est cohérent avec les observations de la partie III.3.3. Toujours sur les mêmes images, on calcule la déformation des dépôts de la même manière que pour les lames. Les valeurs sont comprises entre 79 % pour la plus basse qui correspond au dépôt de 40 s et 90 % pour la plus haute qui correspond au dépôt de 30 s. A priori, une durée d'application du courant de 30 s semble être la mieux adaptée pour la thermocompression.

Deuxièmement, lorsque l'on regarde au cœur de l'échantillon sur les différents assemblages (Figure IV-26(b, d, f, h et j)), on remarque que seul deux d'entre eux ne présentent pas de grandes porosités, à savoir les dépôts 20 et 30 s. Cette observation nous confortera dans le choix du dépôt de 30 s comme candidat pour la suite des assemblages. Pour les dépôts 4 et 10 s (Figure IV-26(b et d)), il semblerait qu'il n'y ait simplement pas assez de matière pour obtenir une structure dense une fois déformée. En revanche, le joint du dépôt 40 s (Figure IV-26(j)) est étonnamment peu dense compte tenu de son épaisseur initiale. Dans ce cas, on peut penser que la répartition des charges n'a pas été homogène lors de la thermocompression, laissant ainsi apparaître une zone peu densifiée. Au final, on sélectionnera un temps de dépôt de 30 s dans la partie IV.3.2 pour la densification optimale qu'il offre.

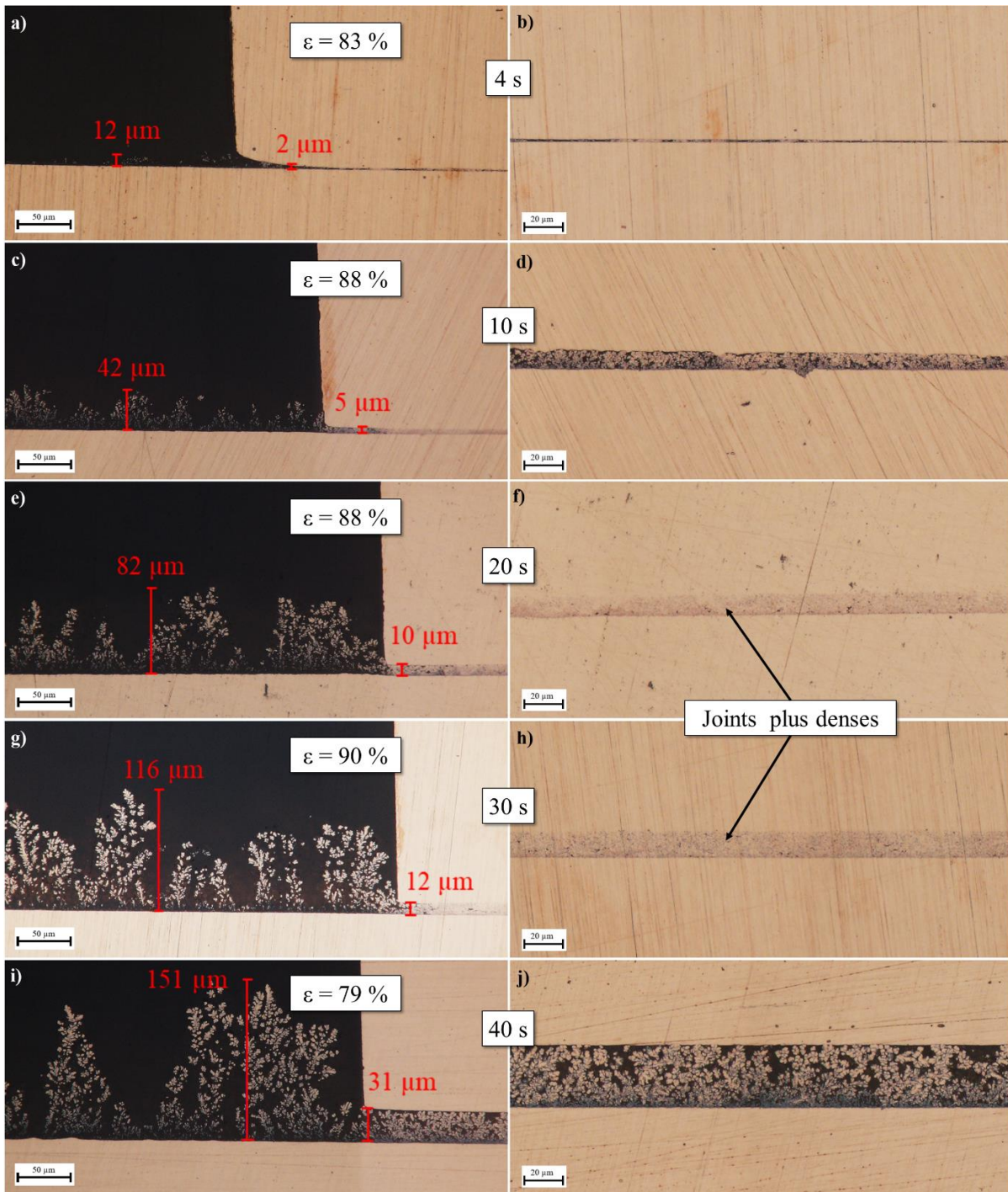


Figure IV-26 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/dépôt de Cu poreux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa avec un temps de dépôt de : 4 s (a) ; zoom au cœur de l'échantillon (b) ; 10 s (c) ; zoom au cœur de l'échantillon (d) ; 20 s (e) ; zoom au cœur de l'échantillon (f) ; 30 s (g) ; zoom au cœur de l'échantillon (h) et 40 s (i) ; zoom au cœur de l'échantillon (j)

IV.3.1.2 Détermination du type de courant et de la composition du bain lors du dépôt

Nous avons réalisé un essai de thermocompression dans les conditions de référence pour chaque dépôt élaboré avec un paramètre différent. Le Tableau IV-6 regroupe les différents paramètres d'élaboration utilisé pour chaque dépôt : le dépôt de référence correspond au dépôt A, celui utilisant un courant pulsé correspond au B et enfin celui avec un additif CH_3COOH correspond au dépôt C. On note ici que nous avons fixé le temps de dépôt de 40 s avant d'avoir déterminé un temps optimal de 30 s.

Paramètres	Nom du dépôt		
	A	B	C
Densité de courant (A/dm^2)	300	300	300
Type de courant	Continu	Pulsé	Continu
Temps (s)	40	40	40
Constitution du bain	$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$

Tableau IV-6 : Récapitulatif des paramètres d'élaboration des différents dépôts réalisés par électrodéposition DHBT

Après thermocompression, les différents assemblages ont été scannés au MAB et les images obtenues sont présentées sur la Figure IV-27. On remarque d'emblée que l'essai avec le dépôt de référence (A) présente, une bonne adhésion sur l'ensemble des diodes puisque l'entièreté de leur surface est uniformément sombre. L'assemblage réalisé avec le dépôt B (courant pulsé) présente également une bonne adhérence pour les diodes B2, B3 et B4, mais montre une délamination sur une grande partie de la surface de la diode B1. Enfin, l'assemblage réalisé avec le dépôt C (additif CH_3COOH) présente plusieurs délaminations assez étendues sur l'ensemble des diodes. Il semble donc que la réduction de la taille des porosités et des ligaments n'améliore pas la qualité de l'accroche des diodes.

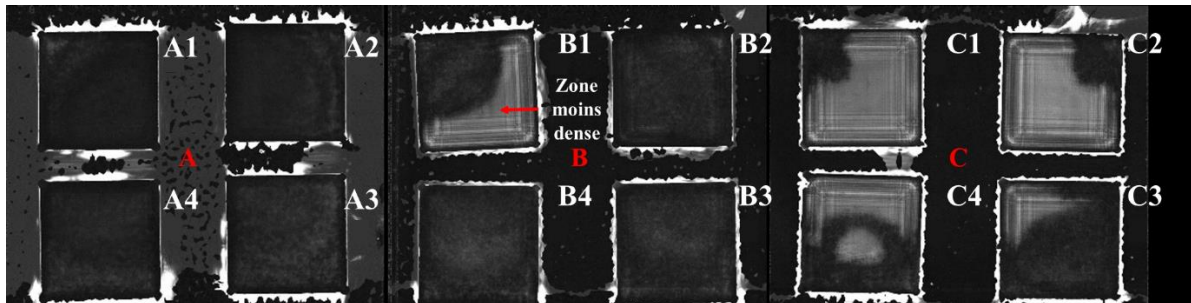


Figure IV-27 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage A (référence), B (courant pulsé) et C (additif CH_3COOH)

Nous avons sélectionné les assemblages A et B pour faire une observation plus précise au MEB. La Figure IV-28(a) montre une coupe de l'assemblage A sur laquelle on retrouve la structure de Cu poreuse du dépôt hautement déformée. On constate que la densité relative a considérablement augmenté jusqu'à une valeur de 93,1 % évaluée par analyse d'image. Il ne faut pas oublier cependant que cette valeur est certainement surévaluée à cause de l'effet de beurrage au polissage. On note que l'épaisseur du joint thermocompressé est d'environ $23 \mu\text{m}$ et on rappelle que l'épaisseur de ce dépôt avant thermocompression est d'environ $144 \mu\text{m}$ (partie IV.3.1.1). Nous pouvons alors en déduire que le dépôt a subi une déformation de 84 %, ce qui est supérieur à la valeur de 79 % observée dans la partie précédente (Figure IV-26(i)) et la densité observée est aussi nettement supérieure. Cela corrobore l'hypothèse qu'il y ait pu avoir un problème lors de la thermocompression du dépôt de 40 s de la partie précédente.

Si on s'intéresse au contact avec le DBC, on remarque l'absence de délamination sur toute la largeur mais on observe tout de même quelques porosités. Le fait de réaliser le dépôt directement sur le substrat aide à former d'emblée un grand nombre de liaisons qui permettent un excellent contact. Cependant, les porosités présentes au niveau de cette interface seront certainement plus difficiles à fermer puisque les ligaments sont fixés au substrat. Sur la Figure IV-28(b), on se focalise sur l'interface avec la diode et plus particulièrement avec la couche de métallisation qu'on reconnaît. La partie la plus claire de cette couche correspond à de l'Ag qui forme un contact intime avec les ligaments de Cu du dépôt. La présence locale de fins liserés noirs à l'interface montre toutefois que l'adhésion à l'interface Cu/Ag n'est pas parfaite.

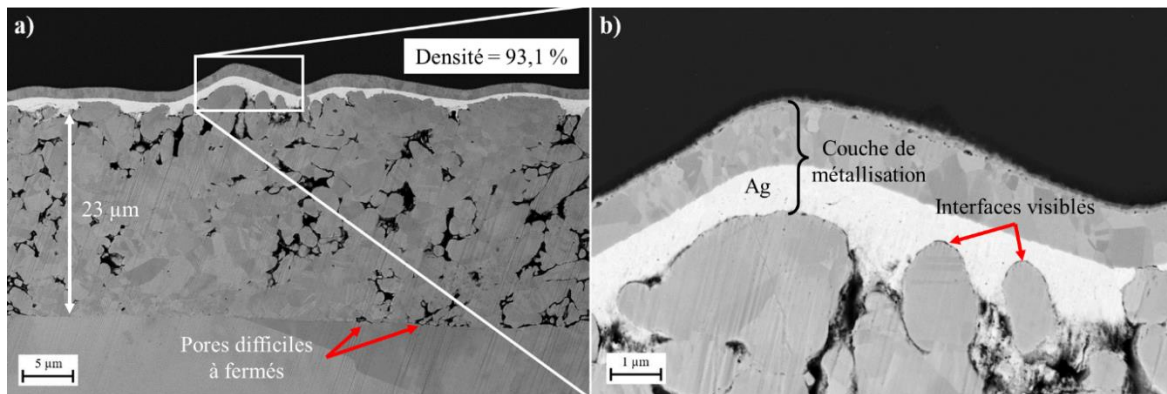


Figure IV-28 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, dans une zone présentant un bon contact avec la diode (a) ; zoom à l'interface entre le dépôt et la diode (b)

L'image de la Figure IV-29(a) a été obtenue sur une zone à proximité du bord de la diode. On peut voir que sur la partie gauche la densité relative est plus faible mais l'épaisseur du joint est toujours égale à 23 μm. Cela pourrait indiquer que le dépôt est moins dense à proximité des bords de la diode mais cela semble avoir peu d'impact sur l'accroche de la diode. En effet, ce phénomène est visible sur une largeur d'environ 20 μm alors que la diode fait 6,3 mm de large. À plus fort grossissement, sur la Figure IV-29(b), on perçoit particulièrement bien la microstructure suite à la déformation. On remarque notamment la présence de nombreux joints de macles visibles grâce aux bandes parallèles. Nous avons déjà remarqué la présence de macles de croissance lors de l'électrodéposition du Cu dans la partie III.3.3. Dans ce cas, après thermocompression, il est difficile de dire si ces macles correspondent aux macles de croissance observées plus tôt ou si elles témoignent d'une déformation par maillage. Le maillage pourrait également être à l'origine de la déformabilité accrue du cuivre, mais pour le moment il n'est pas possible de le confirmer.

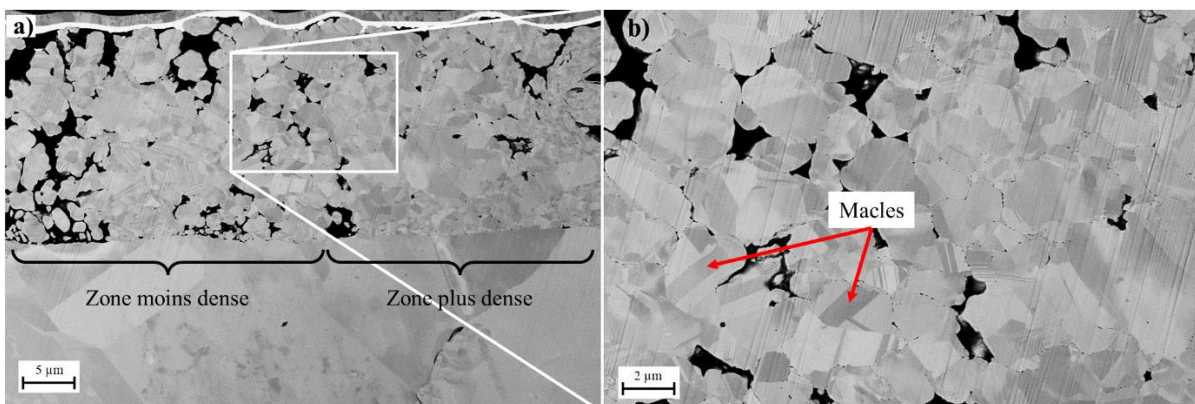


Figure IV-29 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage B réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, dans une zone moins dense (a) ; zoom sur la microstructure du dépôt (b)

Pour l'assemblage B, on repère premièrement l'épaisseur du dépôt non déformé qui vaut environ 71 μm sur la Figure IV-30(a). Ensuite, sur la Figure IV-30(b), l'épaisseur du joint étant de 13 μm , on en déduit que le dépôt s'est déformé de 81 %. De plus, nous avons évalué par analyse d'image la densité relative de cette zone à 93,5 %. Il est intéressant de constater que la densité après thermocompression est très proche de celle obtenue avec le dépôt A. Néanmoins, cela a requis une déformation moins importante que pour le dépôt A, ce qui signifie que la densité relative du dépôt B était plus élevée que celle du dépôt A. Après calcul, on obtient une densité initiale de 14,9 % pour le dépôt A et 17,1 % pour le dépôt B. Ces résultats sont cohérents avec les estimations faites au début de la partie III.3.3.

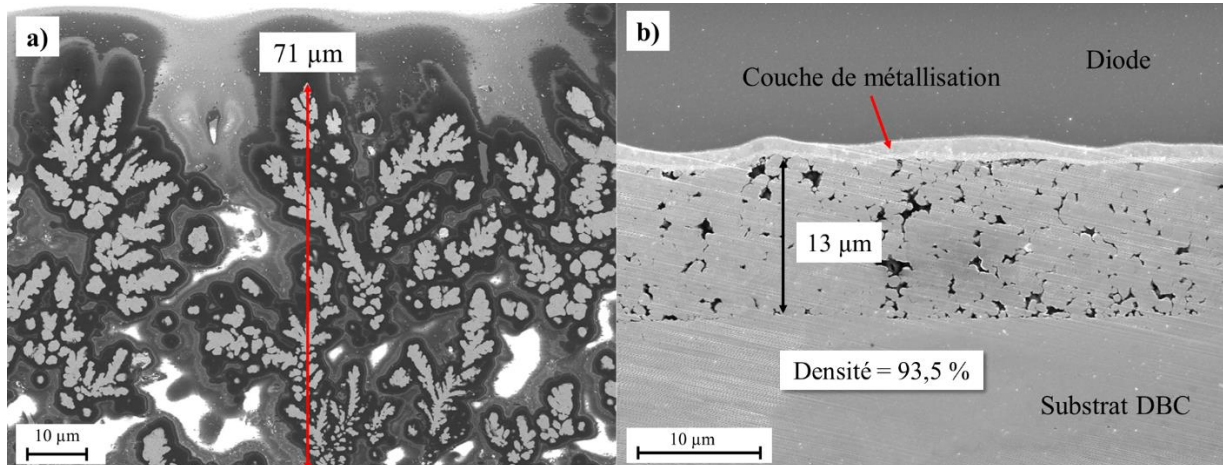


Figure IV-30 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage B réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, dans une zone non thermocompressée (a) ; zoom dans une zone sous la diode (b)

À l'opposé de l'assemblage A, nous constatons la présence d'une délamination pour l'assemblage B sur la Figure IV-31(a). On peut voir que la couche d'Ag est restée solidaire du joint et s'est donc décrochée du reste de la couche de métallisation. Cela témoigne d'un bon contact du joint avec le DBC. Il ne semble pas y avoir d'explication quant au fait qu'une délamination ait eu lieu dans le cas de l'assemblage B et non dans le cas de l'assemblage A. En effet, les joints possèdent tous les deux une densité relative finale proche et ont montré un bon contact avec le DBC. On repère également sur la Figure IV-31(b), la présence de macles qui pourrait contribuer à la déformation accrue de Cu.

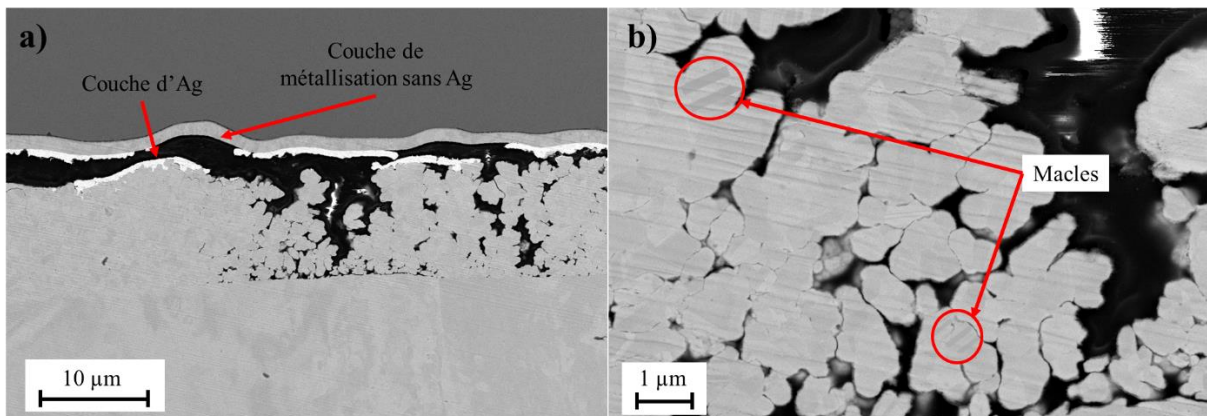


Figure IV-31 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage B réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, d'une zone délaminée (a) ; zoom sur la microstructure (b)

Enfin, cette étude est complétée avec le suivi de la déformation associée à chaque dépôt construit (A et B), comme dans les parties précédentes. La Figure IV-32 nous montre alors la période de fluage pour les essais de thermocompression des différents dépôts une fois le blanc soustrait.

L'essai avec le dépôt de référence (A) présente un déplacement de 41 μm , tandis que l'essai avec le dépôt en courant pulsé (B) présente un déplacement moins important de 32 μm . On sait qu'à la fin de l'essai les joints des deux assemblages ont atteint leur densité relative maximale (A : 93,1 % et B : 93,5 %). En prenant en compte le déplacement montré par ces courbes et la densité finale des joints, on peut remonter à la densité qu'ils avaient avant d'entrer dans la période de fluage, c'est-à-dire à $t = 0$ s sur la Figure IV-32. On trouve alors une densité de 33,5 % pour le joint de l'assemblage A et de 27 % pour le joint de l'assemblage B. Ces résultats sont consignés dans le Tableau IV-7.

Au final, si on compare ces deux types de dépôts au regard de la qualité de l'assemblage, on peut dire qu'une plus grande déformabilité est plus bénéfique afin de former un contact intime avec les éléments d'assemblage. De ce point de vue, l'essai avec l'assemblage A est plus favorable. Enfin, on a pu constater la présence d'une délamination dans le cas de l'assemblage B mais pas dans le cas de l'assemblage A. À la lumière des différents critères évoqués, l'assemblage A présente des caractéristiques plus intéressantes pour l'assemblage par thermocompression.

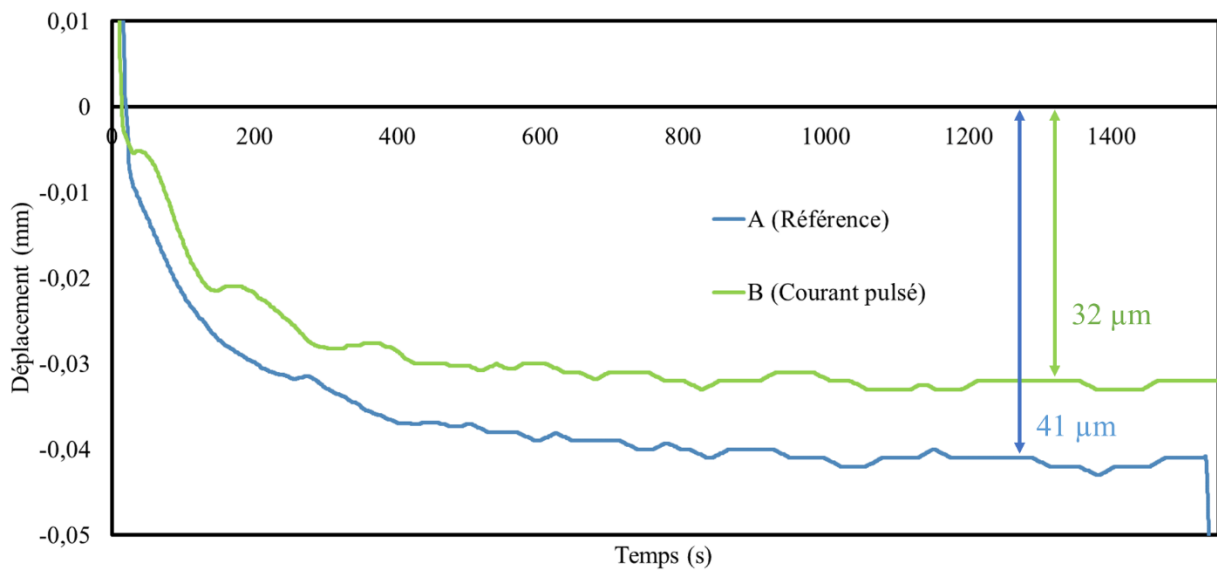


Figure IV-32 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s), pendant la période de fluage, correspondant à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage A (bleu) et B (vert). Ces courbes ont été obtenues après la soustraction du blanc

Caractéristiques		Assemblage A (référence)	Assemblage B (courant pulsé)
Densité relative après fluage (analyse d'image)	(%)	93,1	93,5
Épaisseur finale après fluage du dépôt (MEB)	(μm)	23	13
Densité relative avant fluage (calcul)	(%)	33,5	27
Épaisseur finale avant fluage du dépôt (suivi de déplacement)	(μm)	64	45
Densité relative initiale (calcul)	(%)	14,9	17,1
Épaisseur initiale du dépôt (MEB)	(μm)	144	71

Tableau IV-7 : Récapitulatif des valeurs de densité relative et d'épaisseur des dépôts A et B à différents stades de la thermocompression

IV.3.2 Influence des différents paramètres de thermocompression

Dans cette section, nous évaluerons les effets des paramètres de thermocompression en utilisant les dépôts "standard" de 30 s en courant continu sans additifs. On assemblera 4 diodes simultanément sur ces dépôts afin de pouvoir réaliser des mesures d'impédance thermique ainsi que des essais de résistance au cisaillement pour évaluer les propriétés mécaniques du joint. Les valeurs des paramètres sont répertoriées dans le Tableau IV-8 avec le nom de l'assemblage associé.

Paramètres	Nom de l'assemblage						
	A	B	C	D	E	F	G
Température (°C)	300	250	350	300	300	300	300
Pression (MPa)	20	20	20	20	20	10	30
Temps (min)	30	30	30	15	60	30	30

Tableau IV-8 : Récapitulatif des paramètres de thermocompression pour les différents assemblages

IV.3.2.1 Évaluation de l'influence de la température

Les valeurs d'impédance thermique ont été mesurées sur chaque diode puis reportées dans le graphique de la Figure IV-33(a), dans lequel les valeurs d'impédance obtenues avec le brasage conventionnel ont également été ajoutées. En se concentrant sur les valeurs moyennes obtenues, on remarque qu'elles décrivent une tendance décroissante avec l'augmentation de la température de thermocompression. La diminution de l'impédance thermique implique un meilleur contact à l'interface et/ou une porosité résiduelle plus faible. Cette évolution est cohérente puisque l'on s'attend à ce que l'augmentation de la température facilite la déformation par fluage (mouvement de dislocations) et augmente la densification. Comme on a pu le voir dans la partie IV.3.1.2, même une forte déformation des dépôts mène à une certaine porosité résiduelle. On remarque aussi que les valeurs d'impédance thermique moyennes pour les assemblages A, B et C sont inférieures à celle de l'assemblage par brasage. Cela est donc prometteur d'un point de vue applicatif.

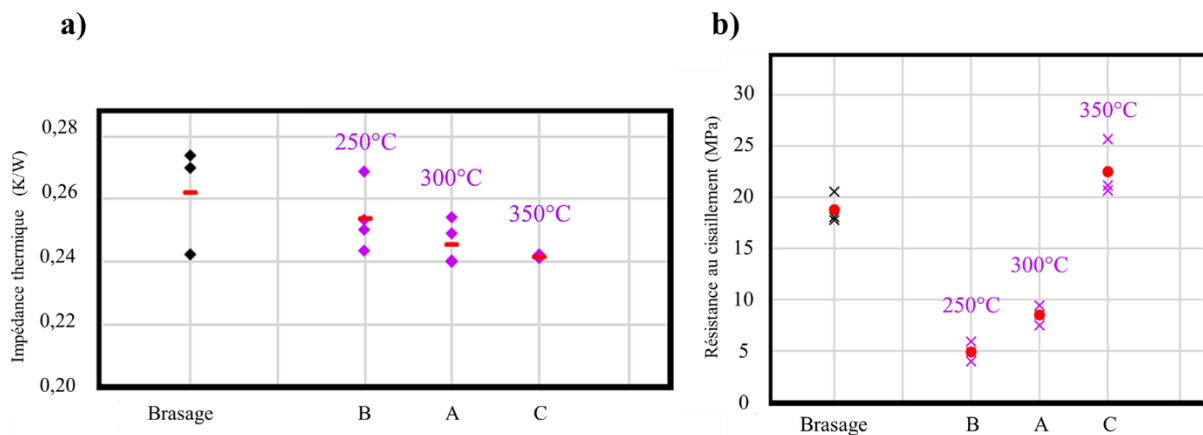


Figure IV-33 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) (a) ; la résistance au cisaillement (MPa) (b) des différentes diodes (violet) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé. Les valeurs des diodes assemblées par brasage ont également été ajoutées

Les propriétés mécaniques sont évaluées grâce à l'essai de cisaillement qui nous donne la résistance au cisaillement pour chaque diode des différents assemblages. Les valeurs sont placées dans le graphique Figure IV-33 (b). On rajoute également les valeurs obtenues pour l'assemblage réalisée par brasage afin de pouvoir les comparer. Cette caractérisation, étant destructive, est réalisée après les mesures

d'impédance thermique. En général, pour un matériau poreux, la résistance au cisaillement augmente en premier lieu avec la densité. Néanmoins, dans le cas d'un assemblage et donc d'un matériau multicouches, cette résistance au cisaillement dépend aussi de la qualité des interfaces en présence, c'est-à-dire du nombre de liaisons chimiques créées. Ces mesures devraient être accompagnées d'une localisation de la rupture pour déterminer quelle zone est la plus fragile entre l'interface joint/diode et le joint lui-même. Pour l'instant, nous avons uniquement traité les mesures de résistances au cisaillement. On constate qu'elles évoluent de manière croissante avec la température, ce qui indique une augmentation de la quantité de liaisons formées à l'interface et/ou une augmentation de la densité. Cette fois-ci, seul l'assemblage thermocompressé à 350°C possède une meilleure valeur que l'assemblage brasé.

L'augmentation de la température de thermocompression permet donc d'augmenter efficacement les propriétés thermiques et mécaniques de l'assemblage. Cette évolution est cohérente avec les hypothèses de déformation et de densification proposées précédemment. Il est intéressant de constater qu'une valeur de température, 350°C, nous permet de proposer de meilleures propriétés thermiques et mécaniques que l'assemblage brasé.

IV.3.2.2 Évaluation de l'influence du temps

De la même manière, les valeurs d'impédance thermique ont été mesurées sur chaque diode ayant subi des temps de thermocompression différents puis reportées sur le graphique de la Figure IV-34(a). Les valeurs moyennes sont toutes inférieures à celle de l'assemblage brasé, ce qui indique une meilleure qualité du joint et de l'interface. Cependant, l'amplitude de l'évolution de l'impédance en fonction du temps de thermocompression n'est pas aussi évidente que pour l'étude de l'impact de la température. L'impédance thermique obtenue après 60 min est meilleure que celle obtenue à 15 min et 30 min, ce qui est cohérent puisque la déformation de la structure poreuse est viscoplastique (fluage). De plus, la fermeture des porosités dépend également du temps, ce qui explique la valeur à 60 min. On note que les écarts entre les différentes valeurs sont assez faibles, il serait donc nécessaire de multiplier les essais pour établir une statistique plus fiable.

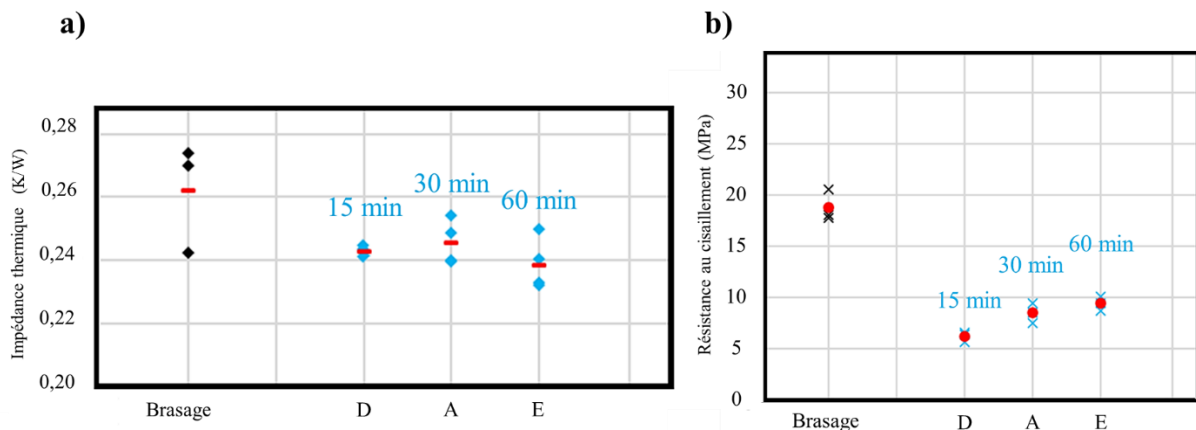


Figure IV-34 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) (a) ; la résistance au cisaillement (MPa) (b) des différents diodes (bleu) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé. Les valeurs des diodes assemblées par brasage ont également été ajoutées

Les valeurs de résistance au cisaillement sont obtenues pour chaque diode des différents assemblages et placées dans le graphique sur la Figure IV-34(b). Cette fois-ci, on distingue plus facilement que l'augmentation du temps de thermocompression entraîne une augmentation de la résistance au cisaillement. Cependant, l'écart entre les différentes valeurs reste assez faible, ce qui suggère que le

temps, dans cette plage de valeurs, n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques mais aussi thermiques de l'assemblage. Par ailleurs, même après 60 min de thermocompression la résistance au cisaillement obtenue est toujours plus faible que celle de l'assemblage brasé. Cette augmentation du temps de thermocompression ne doit pas permettre la création de suffisamment de liaisons supplémentaires à l'interface et ne doit pas permettre une densification suffisante.

IV.3.2.3 Évaluation de l'influence de la pression

Le dernier paramètre à être étudié est la pression. Les valeurs d'impédance thermique des dépôts thermocompressés à différentes pressions ont été mesurées puis reportées dans le graphique de la Figure IV-35(a). On remarque une perte d'environ 10% entre l'essai à 10 MPa et l'essai à 30 MPa. La déformation est naturellement facilitée par l'augmentation de la pression, ce qui favorise la réduction de la porosité et la création de liaisons avec le substrat. Cela explique la tendance observée. On note que toutes les valeurs moyennes obtenues sont meilleures que celle de l'assemblage brasé.

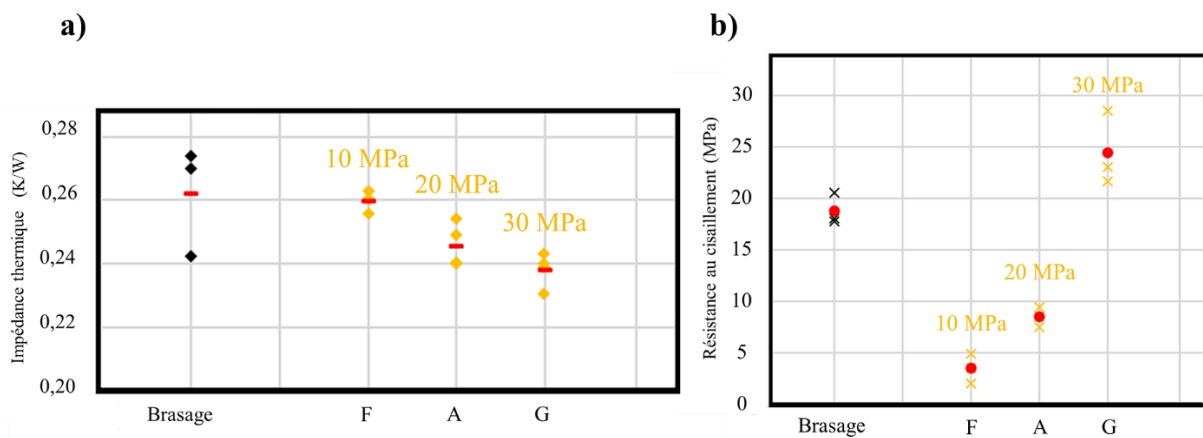


Figure IV-35 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) (a) ; la résistance au cisaillement (MPa) (b) des différents diodes (orange) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé. Les valeurs des diodes assemblées par brasage ont également été ajoutées

Enfin, on reporte les valeurs de résistance au cisaillement pour chaque diode des différents assemblages et les place dans le graphique sur la Figure IV-35(b). On observe une tendance similaire à celle de la température car la résistance au cisaillement augmente avec la pression mais seul l'essai avec la plus haute pression montre une meilleure résistance mécanique que celle de l'assemblage brasé. Cela s'explique par l'action de la pression qui consolide le matériau tout en réduisant les porosités.

IV.3.3 Bilan de l'assemblage par thermocompression de dépôts de Cu poreux réalisés par DHBT

Les dépôts de Cu poreux réalisés par DHBT présentent une structure hétérogène dont les ligaments sont plus larges que ceux des films ou des lames.

Nous avons cherché à optimiser l'élaboration des dépôts afin d'obtenir les joints les plus denses. Il a été trouvé que l'application d'un courant continu de 300 A/dm², durant 30 s et dans un bain de CuSO₄, 5H₂O + H₂SO₄ était le meilleur jeu de paramètres possible.

Afin de comparer les dépôts et les lames, nous allons reprendre les valeurs de densité relative et d'épaisseur des dépôts de la partie IV.3.1.2 auxquelles on rajoute également les valeurs de densité relative pour les lames issues de $Mn_{70}Cu_{30}$. Ces valeurs sont consignées dans le Tableau IV-9.

Caractéristiques		Assemblage A (référence)	Lames issues de $Mn_{70}Cu_{30}$
Densité relative après fluage (analyse d'image)	(%)	93,1	39
Densité relative avant fluage (calcul)	(%)	33,5	Non déterminée
Densité relative initiale (calcul)	(%)	14,9	30

Tableau IV-9 : Récapitulatif des valeurs de densité relative et d'épaisseur des dépôts A (référence) et B (courant pulsé) et des lames issues de $Mn_{70}Cu_{30}$ à différents stades de la thermocompression

Il est intéressant de noter que la densité relative des dépôts avant l'étape de fluage est proche de la densité relative initiale d'une lame de Cu nanoporeuse issue de $Mn_{70}Cu_{30}$ (30%). Non seulement le dépôt se déforme de manière significative avant l'étape de fluage (de 15 à 33% environ), mais de plus la déformation au cours de l'étape de fluage (de 33 à 93% environ) est nettement plus élevée que celle de la lame, en partant d'une densité comparable. L'écrasement et la déformation du dépôt sous l'action de la pression permet donc d'atteindre des densités bien supérieures à celle de la lame. Ceci peut être lié au manque de cohésion interne au sein du dépôt, qui favorise la rupture des liaisons et le réarrangement des particules et à sa microstructure plus grossière, qui favorise les mouvements de dislocations et la déformation viscoplastique.

Enfin, nous avons cherché à évaluer l'influence des différents paramètres de thermocompression afin de savoir lesquels permettraient d'améliorer la qualité des assemblages. Cette qualité a été évaluée grâce à deux critères, thermique (mesure d'impédance thermique) et mécanique (mesure de résistance au cisaillement). Les valeurs d'impédance sont systématiquement meilleures pour la thermocompression de dépôt par rapport aux lames tandis que pour dépasser la résistance au cisaillement du brasage il est nécessaire d'utiliser les températures et pressions les plus élevées possible. Pour les propriétés thermiques, on constate que l'utilisation de Cu pur, même poreux, mène à de meilleures propriétés thermiques que l'utilisation d'un alliage type SAC. Pour les propriétés mécaniques, la qualité d'un joint brasé dépasse celle d'un joint thermocompressé dans les conditions de référence. Cela peut être dû à un meilleur contact et/ou à une plus forte densité. En prenant les meilleures valeurs d'impédance thermique et de résistance au cisaillement, on note une amélioration respective de 10 % et de 36 % par rapport au brasage. En anticipant, on peut espérer avoir de meilleures propriétés en vieillissement et en fatigue pour des propriétés initiales comparables des joints thermocompressés par rapport aux joints brasés, du fait de leur caractère plus réfractaire. Il est difficile de déterminer quel paramètre possède la plus grande influence sur la qualité de l'assemblage puisqu'en réalité cela dépend aussi de la facilité avec laquelle on peut modifier ce paramètre. Par exemple, l'augmentation du temps de thermocompression permet d'améliorer la qualité de l'assemblage mais moins efficacement que la pression et la température. En revanche, il sera probablement plus simple de concevoir des diodes plus résistantes à une thermocompression longue qu'à une forte élévation de la température et de la pression.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet Copperpack, coordonné par Safran Tech et financé par l'ANR. Ce projet vise à proposer une solution innovante afin d'améliorer la fiabilité des modules de puissance en vue d'application dans la motorisation électrique des avions. Cette solution consiste à remplacer le matériau d'assemblage des différents composants électroniques du module de puissance par un joint de Cu pur. Dans cette thèse, nous avons travaillé sur l'assemblage par thermocompression de films de Cu nanoporeux.

Pour cela, nous avons travaillé sur l'élaboration de films nanoporeux par dissolution sélective d'alliages binaires. Ces films ont la particularité d'être autoportés. Un second type de film a été élaboré par nos collègues de l'institut UTINAM par électrodéposition de Cu poreux, sous flux dynamique d'hydrogène, directement sur le substrat. Une fois les films obtenus, nous avons étudié la thermocompression d'un assemblage substrat DBC/film/diode dans un dispositif avec suivi de la déformation en fonction de la température T , de la pression P et du temps t . Nous avons pu ainsi comparer le comportement en déformation des différents types de films dans différentes conditions et caractériser les assemblages finaux.

Concernant l'élaboration de films nanoporeux, la première étape du procédé a consisté à réaliser des films d'alliage binaire base Cu de quelques dizaines de microns d'épaisseur par deux méthodes. La première utilise la trempe sur roue qui nous a permis d'obtenir des rubans d'épaisseur moyenne allant de 10 à 50 μm avec une taille de grains avoisinant 1 μm . L'épaisseur des rubans est toutefois peu homogène. La seconde méthode consiste à élaborer une lame d'alliage par fusion par arc puis de la polir jusqu'à obtenir des épaisseurs homogènes d'environ 100 μm . La microstructure obtenue par cette méthode est plus grossière, avec des grains allant jusqu'à plusieurs dizaines de microns. Ensuite, nous avons réalisé la dissolution sélective de l'élément moins noble de l'alliage afin d'obtenir une structure nanoporeuse composée de Cu pur. Ces dissolutions ont été effectuées en utilisant divers acides, en faisant varier la température du bain, la concentration et la durée d'exposition. Les paramètres du procédé ont été optimisés afin d'obtenir des films de porosité homogène avec une microstructure contrôlée. Une dissolution relativement rapide de l'élément moins noble a été observée pour les alliages $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ et pour l'alliage $\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}$, pour lesquels la teneur en élément moins noble est supérieure à 50%. La structure obtenue dans chaque cas présente une grande porosité avec des ligaments mesurant 50 nm pour l'alliage $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$ et 100 nm pour l'alliage $\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}$. Ces tailles caractéristiques correspondent aux valeurs de la littérature. Nous avons obtenu des films plus denses avec des tailles de ligaments allant de 300 à 600 nm pour la dissolution sélective des alliages $\text{Mg}_{40}\text{Cu}_{60}$, $\text{Mn}_{56}\text{Cu}_{44}$, $\text{Mn}_{49}\text{Cu}_{51}$ et $\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$. Cette dissolution est plus lente, ce qui explique une taille de ligament plus grande. Nous avons expliqué la diminution de la vitesse de dissolution par la composition en cuivre de ces alliages, qui est au-delà de la limite de séparation. Nous avons montré qu'au-delà de cette limite, il est nécessaire de dissoudre le Cu pour permettre au solvant d'accéder à l'élément moins noble. Nous avons pu identifier deux mécanismes permettant cette dissolution : l'oxydation par l'oxygène présent en solution lors d'une dissolution dans H_2SO_4 et la complexation par les ions Cl^- pour former des complexes CuCl_2^- lors d'une dissolution dans HCl . Pour l'alliage $\text{Mn}_{37}\text{Cu}_{63}$, il a été montré que la dissolution du Cu dans H_2SO_4 est transitoire tant qu'il subsiste de l'élément moins noble (Mn). Nous avons expliqué ce caractère transitoire par l'instabilité des ions Cu^{2+} en présence de réducteurs tels que H_2 et $\text{Mn}(\text{solide})$. Une fois la dissolution complète du Mn, ces réducteurs ne sont plus présents en solution et la dissolution du Cu est permanente.

Nous avons ensuite réalisé l'étude du comportement en thermocompression des films en fonction de leur porosité et de leur microstructure, dans les conditions standards définies à partir du cahier des charges de l'électronique de puissance ($T=300^{\circ}\text{C}$, $P=20\text{ MPa}$, $t=30\text{ min}$) et en faisant varier les paramètres autour de ces valeurs standards. Nous avons étudié, dans un premier temps, la thermocompression des films élaborés par dissolution sélective. Les rubans élaborés par trempe sur roue ont été écartés car l'hétérogénéité de leur épaisseur a conduit à une répartition inhomogène de la pression lors de la thermocompression. Nous nous sommes alors concentrés sur les lames élaborées par fusion par arc qui présentent une épaisseur homogène. Aucune déformation n'a été observée après la thermocompression dans les conditions de référence d'un film avec une densité initiale de 62%. En revanche, une légère déformation a pu être confirmée pour un film avec une densité initiale de 30%, lui permettant d'atteindre une densité de 39% après thermocompression. Nous avons étudié, dans un second temps, la thermocompression des dépôts électrolytiques de Cu poreux. Les conditions optimales d'électrodéposition donnant la plus grande déformabilité des dépôts ont d'abord été identifiées. Nous avons confirmé que l'application d'un courant pulsé et l'ajout d'un stabilisant (CH_3COOH) ne permettent pas d'améliorer la déformabilité et les dépôts ont donc été réalisés dans les conditions de référence en courant continu et sans stabilisant. Lors de l'application de la charge à la température T , nous avons constaté une première déformation, rapide et importante, permettant d'augmenter la densité de 15% à 33%. Cette densité après la première déformation est comparable à celle des films les moins denses obtenus par dissolution sélective au même stade de la thermocompression (environ 30%). Une seconde déformation plus lente a été identifiée au cours du fluage à température T et à pression uniaxiale P fixées permettant aux dépôts d'atteindre une densité de 93%. Une meilleure déformabilité des dépôts a été observée, comparativement aux films obtenus par dissolution sélective. Nous avons expliqué cette différence, d'une part, par la structure peu cohésive des dépôts, facilitant l'écrasement de la matière pour obtenir une structure plus compacte et, d'autre part, par une taille de grains plus grande, favorisant le mouvement des dislocations lors du fluage. Nous avons pu mettre en évidence l'influence des différents paramètres de thermocompression sur la qualité finale des assemblages grâce à des mesures de résistance en cisaillement et des mesures d'impédance thermique. Il a été confirmé que l'augmentation de la température et de la pression lors de la thermocompression permet d'augmenter la résistance au cisaillement des assemblages et leur capacité à conduire la chaleur. Nous avons, par ailleurs, démontré que l'utilisation d'une température de 350°C et d'une pression de 30 MPa permet aux assemblages par thermocompression de surpasser les propriétés des assemblages réalisés par brasage conventionnel.

Nous pouvons proposer plusieurs perspectives à ce travail. Tout d'abord, du point de vue de l'application de l'assemblage par thermocompression de films poreux, l'utilisation d'une machine de trempe sur roue moderne et plus précise devrait permettre d'obtenir plus directement des rubans d'alliage avec une épaisseur homogène. Ensuite, afin d'améliorer la déformabilité des films élaborés par dissolution sélective, il est préférable d'orienter la recherche vers des structures plus poreuses. Par ailleurs, en se basant sur les résultats obtenus avec les dépôts, il semble plus intéressant d'avoir une microstructure plus grossière et peu cohésive. Néanmoins, il serait aussi intéressant d'explorer le comportement en thermocompression de films ayant une taille de grain beaucoup plus fine que celle que nous avons obtenue dans ce travail ($< 50\text{ nm}$) afin de favoriser les mécanismes de glissement aux joints de grains ou de frittage sous charge lors de la thermocompression. Cette seconde option semble toutefois plus difficile à mettre en œuvre. Enfin, nous avons constaté plusieurs problèmes liés à la présence d'oxygène dans la chambre qui a conduit à l'oxydation des films lors de la thermocompression. Il serait nécessaire d'envisager un meilleur contrôle de l'atmosphère afin de rendre l'installation compatible avec un travail sous balayage de gaz réducteur pour empêcher la formation d'oxydes.

D'un point de vue scientifique, une meilleure compréhension de la dissolution sélective serait rendue possible par une étude plus poussée des différentes réactions qui se produisent lors de la mise en solution de l'alliage dans l'acide. Dans le cas où la composition est supérieure à la limite de séparation, nous avons pu identifier une dissolution transitoire du Cu. Il serait intéressant de décrire précisément les mécanismes de cette dissolution transitoire, d'étudier son caractère général et d'évaluer son impact sur la microstructure finale.

Ensuite, concernant la thermocompression, la technique, dans l'état actuel, ne permet pas de suivre de façon suffisamment précise les déformations sur un cycle complet, notamment du fait des déformations des différentes parties du dispositif. Un suivi optique des déplacements permettrait de s'affranchir de ces effets. Il serait alors possible d'étudier la loi de comportement du matériau en fonction des différents paramètres de thermocompression sur des films de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Il serait intéressant également de sortir du cadre applicatif imposé par les composants électroniques et de travailler avec des températures, pressions et durées plus élevées. Enfin le suivi de l'évolution de la microstructure et de la distribution de porosité en 3D lors de la thermocompression contribuerait à la meilleure compréhension des mécanismes de déformation. Cela pourrait être mis en place, sur des essais interrompus par des observations MEB couplées à des coupes FIB ou par tomographie aux rayons X, voire même in situ par des expériences à l'ESRF.

Liste des figures

Figure I-1: Schéma adapté de [7] représentant les différents niveaux hiérarchiques du packaging.....	16
Figure I-2: Schéma représentant la composition d'une pâte à braser (a) ; un profil de refusion classique pour un alliage SnAgCu (b) ; une photographie des différentes étapes de la refusion d'une pâte SnAgCu (fabricant KOKI) appliquée sur un composant, repris sur [6] (c).....	19
Figure I-3: Observation au microscope optique à balayage (MEB) d'une coupe d'un joint Cu/Sn/Cu réalisé par TLPB après : 30s à 250°C (a) ; 30min à 250°C (b). Repris de [23]	21
Figure I-4: Représentation des différentes étapes du frittage en phase solide. Description des mécanismes non-densifiants de 1 à 3 : Evaporation-condensation (1) Diffusion en surface (2) Diffusion en volume depuis la surface (3). Description des mécanismes densifiants de 4 à 7 : Diffusion aux joints de grains (4) Mouvement de dislocations (5) Diffusion en volume depuis le joint de grain (6)	23
Figure I-5: Observation MEB de la surface d'un joint d'Ag fritté à 250°C sans pression à partir d'une poudre avec des particules sphériques (a) ; avec des particules en forme de flocons (b) [40]	25
Figure I-6: Schéma des différentes couches déposées sur un wafer de Si avant assemblage par thermocompression [50] (a) ; Observation au Microscope Electronique à Transmission (MET) d'un assemblage de wafers réalisé à 400°C pendant 30 min sous 0,4 MPa, suivi d'un recuit sous N ₂ à 400°C pendant 30 min [51] (b).....	26
Figure I-7: Observation MEB en vue de dessus de la surface d'un film nanoporeux réalisé par dissolution sélective d'un alliage Al ₈₃ Cu ₁₇ abordé dans la partie III.1.1.....	28
Figure I-8: Schéma d'une accroche de puce sur un substrat DBC par thermocompression en utilisant un film de Cu nanoporeux comme couche d'adhésion	29
Figure I-9: Graphique représentant les courbes contrainte/déformation typiques pour un matériau dur (rouge) et mou (bleu).....	29
Figure I-10: Schéma représentant l'évolution de la couche de diffusion en fonction de la température de thermocompression avec l'évolution de la limite entre les zones correspondant à une rupture à l'interface et une rupture dans la couche de Cu nanoporeux (a) ; Vue d'une surface de rupture pour un assemblage réalisé à 250°C (b) ; et 400°C (c) [68]	31
Figure I-11: Schéma des différentes étapes de la formation de métal nanoporeux à partir d'une matrice sacrificielle adaptée à partir de [82]	33
Figure I-12: Vue oblique au MEB d'une matrice en alumine, adaptée de [84] (a); Vue au MEB de la surface d'un film d'Au nanoporeux, adaptée de [83] (b)	34
Figure I-13: Schéma de fonctionnement d'un dépôt DHBT avec une description de l'évolution de la taille des bulles d'hydrogène (a) ; Image en vue du dessus, réalisée au MEB, d'une surface de film de Cu produit par DHBT montrant des pores larges proches de la surface et des pores plus fins proche du substrat (b).....	35
Figure I-14: Illustration du principe de dissolution sélective. Reproduit à partir de la thèse « Conception Métallurgique de Nouvelles Structures Nanoporeuses » de D. Barsuk [95].....	37
Figure I-15: Evolution temporelle de la séparation des phases pendant une décomposition spinodale dans un alliage binaire, repris de [104]	38
Figure I-16: Schéma du processus de dissolution sélective, en plusieurs étapes, pour le cas particulier d'un alliage Al ₈₃ Cu ₁₇ contenant une phase α-Al et l'intermétallique Al ₂ Cu. Schéma adapté de l'article de F. Pang [108].....	39
Figure I-17: Schéma d'une structure en nid d'abeille déformée par flambage [131]	43
Figure I-18 : Carte de déformation en compaction isostatique à chaud de poudres de Cu pour une température de 550°C et une taille de grains de 10 μm. La carte montre l'évolution des mécanismes de déformation quand on augmente la contrainte : fluage diffusionnel (Nabarro-Herring ou Coble creep),	

puis fluage par les dislocations (Power-Law creep), puis déformation plastique (d'après Helle et al.[133]).....	44
Figure I-19: Résultats de nano-indentation sur les alliages précurseurs (a) ; sur les structures nanoporeuses (b) ; Imagerie MEB des structures nanoporeuses issues de l'alliage recuit (c) ; issues de l'alliage fortement écroui avec des flèches indiquant les glissements aux joints de grains (d)	45
Figure I-20: Schéma du module de puissance vue en coupe.....	47
Figure I-21: Schéma représentatif des étapes d'assemblage du module de puissance double face dans le cas d'un assemblage par dépôts DHBT	49
Figure II-1: Schéma représentant le procédé de trempe sur roue à flot planaire lors d'une utilisation (a) Schéma de de la zone de contact entre l'alliage et la roue de trempe adapté à partir de [139] (b)	52
Figure II-2: Photographie de rubans de différentes largeurs : d'alliage FeSi produits par [141] (a) ; de verres métalliques produits par [139] (b)	54
Figure II-3 : Photographie des différents rubans issus de la trempe sur roue d'alliage de Al ₈₃ Cu ₁₇ (a) ; Mg ₄₀ Cu ₆₀ (b) ; Mn ₅₆ Cu ₄₄ (c) ; Mn ₄₉ Cu ₅₁ (d) ; Mn ₃₇ Cu ₆₃ (e)	54
Figure II-4: Photo du montage de trempe sur roue utilisé pour les élaborations de rubans. Cette photo a été prise et adaptée à partir de la thèse de D. Barsuk « Conception Métallurgique de Nouvelles Structures Nanoporeuses » [95]	55
Figure II-5: Schéma fonctionnel du dispositif de fusion par arc pour une réalisation de plaques par succio.....	56
Figure II-6: Photographie des moules en cuivre utilisés pour réaliser des plaques d'alliages par fusion par arc - les côtes des plaques sont 50mm*15mm*1mm – la flèche rouge indique un retrait nécessaire pour réaliser la succion (a) ; Radiographie d'une plaque de 1mm de Mn ₃₇ Cu ₆₃ réalisée par tomographie aux rayons X. Le trait sombre au milieu s'explique par une surépaisseur du moule à cet endroit (b)...	56
Figure II-7: Photographie de plaques, de dimensions 6 mm par 7,5 mm munies d'un trou de 0,8 mm de diamètre, collées au support de polissage Accustop 30 de Struers.....	57
Figure II-8: Schéma du montage électrochimique permettant l'électrodéposition de Cu poreux par DHBT	58
Figure II-9: Photographie des plaques DBC avec des dépôts de Cu poreux réalisés de 30 s à 300 A/dm ² (a) ; Vue en coupe d'un dépôt DHBT de Cu poreux de 30 s à 300 A/dm ² (b)	59
Figure II-10: Scan tomographique d'un dépôt DHBT de Cu poreux à Z=10µm (a) ; Z=60µm (b) ; Z=110µm (c).....	59
Figure II-11: Schéma du montage expérimental permettant de réaliser la dissolution sélective d'échantillons d'alliages précurseurs.....	60
Figure II-12: Photographie des rubans de Cu nanoporeux obtenus à partir de la dissolution sélective d'un alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃	60
Figure II-13 : Photographie d'un DBC dont la partie céramique correspond à de l'AlN (a) ; Photographie de plusieurs diodes 5SLY 12E1200 dans leur compartiment de rangement (b).....	62
Figure II-14: Photographie du dispositif global de thermocompression avec annotations (a) ; du module de traction-compression vue de près avec un sandwich Cu/Cu (b).....	63
Figure II-15: Photographie de films sensibles à la pression après un test de planéité.....	63
Figure II-16: Evolution du déplacement, de la charge et de la température en fonction du temps pour un essai de thermocompression standard	64
Figure II-17: Photographie du microscope optique-numérique OLYMPUS DSX 510.....	65
Figure II-18: Photographie du montage nécessaire à la mesure de l'impédance des joints réalisés avec les 4 diodes. Les flèches rouges indiquent le passage du courant destiné à créer l'échauffement et la flèche verte indique les points de mesure.....	68
Figure II-19: Photographie du dispositif permettant de réaliser les essais de cisaillement avec un zoom sur l'assemblage maintenu dans les mâchoires et sur la lame qui va fournir l'effort de cisaillement	68
Figure III-1: Diagramme de phase du système Aluminium – Cuivre.....	71

Figure III-2: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ en contact avec : la roue en cuivre (a) ; l'atmosphère (b) ; en électrons rétrodiffusés de la surface d'un ruban d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ en contact avec : la roue en cuivre (c) ; l'atmosphère (d)	72
Figure III-3 : Schéma illustrant les différentes sources de défaut d'un ruban d'alliage produit par trempe sur roue. Les variations d'épaisseur sont dues à l'instabilité de la flaque d'alliage en fusion ("Puddle", en anglais). Adapté à partir de Anthony et Cline[144].....	73
Figure III-4 : Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère. La présence de TiO_2 en très faible quantité provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support.....	73
Figure III-5: Évolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ lors de la dissolution dans NaOH 1 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.....	74
Figure III-6: Observation au MEB en InLens de la progression du front de dissolution dans l'épaisseur d'un ruban d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$, après 1 min de dissolution (a) ; après 10 min de dissolution (b).	74
Figure III-7: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban de cuivre nanoporeux provenant de la dissolution d'un alliage $Al_{83}Cu_{17}$	75
Figure III-8: Spectre de diffraction aux rayons X des films de Cu nanoporeux issus de la dissolution de rubans d'alliage $Al_{83}Cu_{17}$ pendant 1 minute et 30 minutes, nommées respectivement "1 min" et "30 min". La présence de TiO_2 provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support.....	76
Figure III-9: Diagramme de phase du système Magnésium – Cuivre.....	77
Figure III-10: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ en contact avec : la roue en cuivre (a) ; l'atmosphère (b) ; en électrons rétrodiffusés de la surface d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ en contact avec : la roue en cuivre (c) ; l'atmosphère (d).....	78
Figure III-11: Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère. La présence de TiO_2 en très faible quantité provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support. Deux nuances de phase $MgCu_2$ ont été repérés avec des paramètres de mailles légèrement différents.	79
Figure III-12: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ lors de la dissolution dans HCl 1,38 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.....	79
Figure III-13: Observation au MEB en InLens de la progression du front de dissolution dans différentes zones d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$, après 10 min de dissolution (a) ; zoom sur le front de dissolution (b) ; après 30 min de dissolution (c) ; zoom sur le front de dissolution (d) ; et après 50min de dissolution (e) ; zoom sur le front de dissolution (f). Le front de dissolution est repéré par des pointillés jaunes.....	80
Figure III-14 : Schéma descriptif du phénomène de complexation du Cu de la phase $MgCu_2$ facilitant la dissolution sélective du Mg dans cette même phase	81
Figure III-15: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage $Mg_{40}Cu_{60}$ dans HCl 5 wt. % pendant 30 min avec la face refroidie au contact de la roue (a) ; avec la face refroidie au contact de l'atmosphère (b).....	82
Figure III-16: Diagramme de phase du système Manganèse – Cuivre. Les 3 compositions abordées dans ce manuscrit, à savoir : $Mn_{56}Cu_{44}$, $Mn_{49}Cu_{51}$ (partie III.2.1.1) et $Mn_{37}Cu_{63}$ (partie III.2.1.2) y sont représentées	83
Figure III-17: Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage $Mn_{56}Cu_{44}$ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère. La présence de TiO_2 en très faible quantité provient du scotch blanc permettant d'accrocher les rubans au support.....	84

Figure III-18: Observation au MEB en InLens de la surface d'un ruban d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ en contact avec : la roue en cuivre (a) ; l'atmosphère (b) ; en électrons rétrodiffusés de la surface d'un ruban d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ en contact avec : la roue en cuivre (c) ; l'atmosphère (d).....	84
Figure III-19: Évolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ lors de la dissolution dans HCl 1,38 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.....	85
Figure III-20: Observation au MEB en InLens de la progression du front de dissolution dans différentes zones d'un ruban d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ , après 1 min de dissolution (a) ; après 10 min de dissolution (b) ; après 50min de dissolution (c) et après 300 min de dissolution (d). Le front de dissolution est repéré par des pointillés jaunes.....	86
Figure III-21: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ dans HCl 1,38 M pendant 50 minutes en surface (a) ; en coupe transverse (b)	87
Figure III-22: Spectre de diffraction aux rayons X des deux faces d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ nommées "Roue" et "Atmosphère" respectivement pour la face en contact avec la roue et pour la face en contact de l'atmosphère.....	89
Figure III-23: Observation au MEB en InLens de la microstructure en surface d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ refroidie au contact de l'atmosphère (a) ; au contact de la roue (b).....	90
Figure III-24: Spectre de diffraction aux rayons X d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃	90
Figure III-25: Observation au MEB de la microstructure en surface d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ refroidie au contact avec la roue en InLens (a) ; en BSD (b)	91
Figure III-26: Observation au MEB en InLens de la microstructure en surface d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ refroidie au contact de l'atmosphère à un grandissement de 1000 (a) ; à un grandissement de 5000 (b). Un grain est délimité par des pointillés jaunes et une cellule est délimitée par des pointillés rouges.	91
Figure III-27: Observation en coupe au MO de la microstructure d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ révélée par une attaque chimique au réactif d'Adler montrant des grains équiaxes (a) ; des grains colonnaires (b)	92
Figure III-28: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M et H ₂ SO ₄ 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	93
Figure III-29: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ dans HCl 2,78 M pendant 3 jours (a) ; dans H ₂ SO ₄ 2,75 M pendant 5 jours (b)	94
Figure III-30: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ dans HCl 2,78 M pendant 3 jours (a) ; dans H ₂ SO ₄ 2,75 M pendant 9 jours (b)	94
Figure III-31: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ lors de la dissolution dans H ₂ SO ₄ 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant sous air et sous barbotage d'Ar. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	95
Figure III-32: Suivi par diffraction aux rayons X de l'évolution des phases dans un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ après différents temps d'exposition à H ₂ SO ₄ 2,75 M. L'état brut correspond au ruban d'alliage qui n'a pas subi de dissolution.....	97
Figure III-33: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ dans H ₂ SO ₄ 2,75 M pendant 5 jours (a) ; pendant 10 jours (b)	97
Figure III-34 : Observation en coupe au MO de la microstructure d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ révélée par une attaque chimique au réactif d'Adler montrant des grains équiaxes (a) ; des grains	

colonnaires (b) ; (Repris de la Figure III-27). Vue en coupe au microscope optique d'un film de Cu nanoporeux issu de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ dans H ₂ SO ₄ 1,07 M d'une zone : qui n'a pas été en contact avec la roue en Cu (c) ; qui a été en contact avec la roue en Cu (d).....	98
Figure III-35 : Étude de l'évolution de la microstructure lors de la dissolution sélective 3 types d'alliage Au-Ag : recuit, précontraint, hautement contraint au broyeur à boulets. Cartographie EBSD des échantillons avant (a, b et c) et après (d, e et f) dissolution sélective. Repris de Gwak et al.[101]	99
Figure III-36 : Observation au MET d'un film de Cu nanoporeux obtenu à partir de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ (a) ; Cartographie ASTAR réalisée dans la même zone : avec mise en évidence des grains ayant une désorientation d'au moins 10° (b) ; avec l'indice de fiabilité (c).....	99
Figure III-37: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M en fonction du temps d'exposition au solvant pour des températures de dissolution de 20°C, 60°C et 80°C. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	101
Figure III-38: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ dans HCl 2,78 M à une température de 60°C pendant 6 heures (a) ; zoom à la mi-épaisseur du film (b) les flèches rouges indiquent la ligne de vide créée par la rencontre des fronts de dissolution	102
Figure III-39: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ lors de la dissolution dans HCl 6,02 M en fonction du temps d'exposition au solvant pour des températures de dissolution de 20°C, 60°C et 80°C. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	102
Figure III-40: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ dans HCl 6,02 M à une température de 60°C pendant 6 heures (a), la flèche rouge indique la ligne de vide créée par la rencontre des fronts de dissolution ; zoom dans une zone à proximité de la surface (b).	103
Figure III-41: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ lors de la dissolution dans H ₂ SO ₄ 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant pour des températures de dissolution de 20°C et de 60°C. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	103
Figure III-42: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M et 1,38 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	104
Figure III-43: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ dans HCl 2,78 M pendant 10 min (a), les tirets jaunes encadrent la zone non-dissoute ; zoom sur la zone nanoporeuse (b) ; pendant 50 min (c) ; zoom au cœur du film (d), la flèche rouge pointe sur partie d'alliage non-attaquée ; et pendant 5 h (e) ; zoom au cœur du film (f), la flèche rouge sur une fissure.	105
Figure III-44: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ lors de la dissolution dans HCl 1,38 M, 2,78 M et 6,02 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	106
Figure III-45: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ lors de la dissolution dans H ₂ SO ₄ 0,01 M, 0,1 M, 0,52 M et 1,07 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	107
Figure III-46: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ dans H ₂ SO ₄ 0,1 M durant 2 jours (a) ; dans H ₂ SO ₄ 0,52 M pendant 2 jours (b) ; dans H ₂ SO ₄ 1,07 M pendant 4 jours (c).....	107

Figure III-47: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ dans H ₂ SO ₄ 0,52 M durant 1 jour (a) ; dans H ₂ SO ₄ 1,07 M pendant 2 jours (b)	108
Figure III-48: Evolution de l'épaisseur dissoute des rubans d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ et Mn ₄₉ Cu ₅₁ lors de la dissolution dans HCl 2,78 M en fonction du temps d'exposition au solvant. L'épaisseur moyenne des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ est de 45 µm (non représentée sur le graphe pour une meilleure lisibilité) et de 15 µm pour les rubans d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄	109
Figure III-49: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en surface issue de la dissolution dans HCl 2,78 M d'un ruban d'alliage Mn ₅₆ Cu ₄₄ durant 50 min (a) ; d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ pendant 60 min (b).....	110
Figure III-50: Evolution de l'épaisseur dissoute des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ et Mn ₃₇ Cu ₆₃ lors de la dissolution dans H ₂ SO ₄ 2,75 M en fonction du temps d'exposition au solvant. L'épaisseur moyenne des rubans d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ est de 45 µm et de 15 µm pour les rubans d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃	110
Figure III-51: Observation au MEB en InLens de la structure nanoporeuse en coupe transverse issue de la dissolution dans H ₂ SO ₄ 2,75 M d'un ruban d'alliage Mn ₄₉ Cu ₅₁ durant 4 jours (a) ; d'un ruban d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ pendant 4 jours (b)	111
Figure III-52: Spectre de diffraction aux rayons X d'une lame d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ réalisée sur les parois extérieures, courbe nommée "Extérieur", puis au cœur de la lame, courbe nommée "Cœur"	114
Figure III-53: Schéma des différentes étapes de solidification lors d'un moulage : nucléation de grains (a) ; formation de la zone de trempe (b) ; croissance préférentielle de grains colonnaires (c) ; germination de grains équiaxes (d). Repris de [156].....	114
Figure III-54: Métallographie d'une coupe transverse d'une lame d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ , élaborée par fusion par arc, après électropolissage (a) ; Cartographie EBSD dans la même zone (b)	115
Figure III-55 : Schéma représentant la microstructure d'une lame d'alliage de Mn ₃₇ Cu ₆₃ élaborée par fusion par arc vue en coupe.....	116
Figure III-56 : Métallographie de la surface d'une lame d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ après attaque chimique au réactif d'Adler (a) ; vue en contraste interférentiel différentiel (DIC) (b)	116
Figure III-57: Evolution du pourcentage de masse dissoute des rubans et des lames d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ avec différentes épaisseurs lors de la dissolution dans H ₂ SO ₄ 0,52 M en fonction du temps d'exposition au solvant. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.....	117
Figure III-58: Temps d'exposition au solvant afin d'atteindre une dissolution complète du Mn en fonction de la racine carrée de la demi-épaisseur des rubans et des lames testés. Le temps nécessaire à la dissolution complète est obtenu à partir de l'interception de la courbe de tendance et le seuil maximal de dissolution sur la Figure III-57	117
Figure III-59: Observations au microscope optique en coupe de lames d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ d'une épaisseur de 110 µm dissoute dans H ₂ SO ₄ 0,52 M durant 5 jours (a) ; 7 jours (b) ; 10 jours (c).....	118
Figure III-60: Observation au microscope optique d'une coupe d'une lame d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ dissoute pendant 16 jours dans H ₂ SO ₄ 0,52 M (a) ; Observation d'une zone de cette même lame par MEB (b)	119
Figure III-61: Observation au MET d'un film de Cu nanoporeux obtenu à partir de la dissolution d'une lame d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ (a) ; Cartographie ASTAR réalisée dans la même zone : avec mise en évidence des grains ayant une désorientation d'au moins 10° (b) ; avec l'indice de fiabilité (c).....	119
Figure III-62 : Observation au MET d'un film de Cu nanoporeux obtenu à partir de la dissolution d'une lame d'alliage Mn ₃₇ Cu ₆₃ (a) ; Cartographie ASTAR réalisée dans la même zone : avec mise en évidence des grains ayant une désorientation d'au moins 10° (b) ; avec l'indice de fiabilité (c).....	119
Figure III-63: Observation au MEB de la structure de Cu poreuse issue d'une dissolution dans H ₂ SO ₄ 0,52 M pendant 16 jours (a) ; puis d'une seconde dissolution dans H ₂ SO ₄ 0,52 M pendant 7 jours supplémentaires (b)	120
Figure III-64 : Spectre de diffraction aux rayons X réalisé au cœur d'une lame d'alliage Mn ₇₀ Cu ₃₀ ..	121

Figure III-65 : Évolution du pourcentage de masse dissoute des lames d'alliage Mn ₇₀ Cu ₃₀ lors de la dissolution dans H ₂ SO ₄ 0,52 M en fonction de la masse initiale des échantillons pour une durée d'exposition de 24h et 36h. Le seuil de dissolution est représenté par une ligne rouge. Ce dernier correspond au pourcentage de masse d'élément moins noble à dissoudre.	122
Figure III-66 : Fractographie d'un film de Cu nanoporeux issu de la dissolution d'une lame d'alliage Mn ₇₀ Cu ₃₀ dans H ₂ SO ₄ 0,52 M réalisée au MEB (a) ; zoom sur un feuillet (b).....	123
Figure III-67 : Vue en coupe au microscope optique de dépôts de Cu avec un temps de dépôt de 10 s (a) ; 20 s (b) ; 30 s (c) ; et 40 s (d).....	124
Figure III-68 : Surface supérieure vue en tomographie d'un dépôt de Cu poreux réalisé par électrodéposition avec une épaisseur de 20 µm (a) ; 50 µm (b) ; et 110 µm (c)	124
Figure III-69 : Observation au MEB en coupe d'un dépôt du Cu poreux de 30 s attaqué chimique au réactif d'Adler (a) ; zoom sur un ligament de Cu (b). Les zones larges plus claires sont des zones non-imprégnées par la résine.	125
Figure IV-1 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; Zoom sur une zone avec un faible contact (b) ; Zoom sur une zone avec un fort contact (c).....	128
Figure IV-2 : Schéma illustrant la répartition de la pression sur un film de Cu avec une épaisseur hétérogène lors de la thermocompression	129
Figure IV-3 : Observation au MEB en InLens d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa montrant une délamination (a) ; montrant une zone avec un meilleur contact (b), la flèche rouge indique une légère délamination....	129
Figure IV-4 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 400°C, pendant 30 min et sous 30 MPa (a) ; zoom sur une zone avec un faible contact (b) ; zoom sur une zone avec un fort contact (c).....	130
Figure IV-5 : Observation au MEB en InLens d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 400°C, pendant 30 min et sous 30 MPa (a) ; zoom sur le contact DBC/Film (b).	131
Figure IV-6 : Schéma illustrant deux cas de figure lors de la mise en contact de deux rubans : le positionnement est favorable car les rubans compensent leur hétérogénéité d'épaisseur (a) ; le positionnement n'est pas favorable car les rubans créent des cavités plus importantes que si le contact avait été avec un mors (b). Au niveau des surfaces en contact les ligaments peuvent s'enchevêtrer (c)	131
Figure IV-7 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Film de Cu nanoporeux/Film de Cu nanoporeux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; zoom sur une zone avec un contact entre les deux films (b) ; zoom sur une zone avec peu de contact (c) ..	132
Figure IV-8 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/Lames Cu nanoporeux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; zoom sur le bord droit du joint (b)	133
Figure IV-9 : Observation au microscope optique de la partie en Cu à partir d'une coupe d'un substrat DBC. La partie grise sur la partie inférieure de l'image correspond à un support d'enrobage.	134
Figure IV-10 : Photographie des assemblages A et B réalisés dans les conditions de thermocompression de référence, à savoir, 300°C, 20 MPa et 30 min.....	135
Figure IV-11 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage B. Les zones sombres correspondent à une zone dense, les zones plus claires indiquent une zone moins dense.	137
Figure IV-12 : Observation au microscope optique d'une coupe de l'assemblage A1, réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa (a) ; zoom sur l'extrémité gauche de l'assemblage (b) ; zoom sur l'extrémité droite de l'assemblage (c)	138
Figure IV-13 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage A1 réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, sur une zone non-thermocompressée (a) ; sur une zone thermocompressée (b)	139

Figure IV-14 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage A1 réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa révélant les ligaments de la structure nanoporeuse	140
Figure IV-15 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, à l'interface DBC/Lame (a) ; à l'interface lame/Diode (b)	140
Figure IV-16 : Graphique représentant l'évolution du déplacement, de la consigne en charge et en température en fonction du temps pour un essai standard. L'essai correspond à l'assemblage de 4 diodes sur un substrat DBC dans les conditions standards avec une lame de Cu nanoporeuse.	141
Figure IV-17 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s) pendant la période de fluage, correspondant aux blancs 1, 2 et 3 et à la moyenne des blancs.	142
Figure IV-18 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s) pendant la période de fluage, correspondant à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage A (rouge), au blanc (bleu) et à l'essai auquel on a soustrait le blanc (jaune)	143
Figure IV-19 : Courbes de déplacement (mm) en fonction du temps (s) pendant la période de fluage, correspondant à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage A auquel on a soustrait le blanc (jaune) et à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage B auquel on a soustrait le blanc (violet).....	143
Figure IV-20 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage C (350°C). Les zones sombres correspondent à une zone dense, les zones plus claires indiquent une zone moins dense. ...	144
Figure IV-21 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s), pendant la période de fluage, auxquels le blanc a été soustrait, correspondant à l'essai de thermocompression de l'assemblage A-300°C (jaune), C-350°C (vert) et D-250°C (bleu).....	145
Figure IV-22 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage E (30 MPa) et F (10 MPa). Les zones sombres correspondent à une zone dense, les zones plus claires indiquent une zone moins dense.	146
Figure IV-23 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s), pendant la période de fluage, auxquels le blanc a été soustrait, correspondant à l'essai de thermocompression de l'assemblage A-20 MPa (jaune), E-30 MPa (orange) et F-10 MPa (violet).....	147
Figure IV-24 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) des différentes diodes (noir) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé	149
Figure IV-25 : Observation au microscope optique en coupe d'un dépôt de 30 s (a) ; Surface supérieure vue en tomographie d'un dépôt réalisé par électrodéposition avec une épaisseur 110 µm (b). Les pores correspondent d'une image à l'autre. Par contre les ligaments macroscopiques sont composés de ligaments microscopiques.	150
Figure IV-26 : Observation au microscope optique d'une coupe d'un assemblage DBC/dépôt de Cu poreux/DBC réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa avec un temps de dépôt de : 4 s (a) ; zoom au cœur de l'échantillon (b) ; 10 s (c) ; zoom au cœur de l'échantillon (d) ; 20 s (e) ; zoom au cœur de l'échantillon (f) ; 30 s (g) ; zoom au cœur de l'échantillon (h) et 40 s (i) ; zoom au cœur de l'échantillon (j).....	152
Figure IV-27 : Observation au MAB de l'adhésion des 4 diodes de l'assemblage A (référence), B (courant pulsé) et C (additif CH ₃ COOH)	153
Figure IV-28 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, dans une zone présentant un bon contact avec la diode (a) ; zoom à l'interface entre le dépôt et la diode (b).....	154
Figure IV-29 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage B réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, dans une zone moins dense (a) ; zoom sur la microstructure du dépôt (b)	154
Figure IV-30 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage B réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, dans une zone non thermocompressée (a) ; zoom dans une zone sous la diode (b)	155
Figure IV-31 : Observation au MEB en InLens d'une coupe de l'assemblage B réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, d'une zone délaminée (a) ; zoom sur la microstructure (b)	155

Figure IV-32 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s), pendant la période de fluage, correspondant à l'essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage A (bleu) et B (vert). Ces courbes ont été obtenu après la soustraction du blanc 156

Figure IV-33 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) (a) ; la résistance au cisaillement (MPa) (b) des différentes diodes (violet) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé. Les valeurs des diodes assemblées par brasage ont également été ajoutées..... 157

Figure IV-34 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) (a) ; la résistance au cisaillement (MPa) (b) des différentes diodes (bleu) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé. Les valeurs des diodes assemblées par brasage ont également été ajoutées..... 158

Figure IV-35 : Graphique représentant l'impédance thermique (K/W) (a) ; la résistance au cisaillement (MPa) (b) des différentes diodes (orange) et leur moyenne (trait rouge) en fonction de l'assemblage analysé. Les valeurs des diodes assemblées par brasage ont également été ajoutées..... 159

Liste des tableaux

Tableau I-1: Prix des métaux les plus utilisés en électronique en mars 2023 [9]	18
Tableau I-2: Propriétés mécaniques des assemblages par thermocompression de films de Cu nanoporeux avec les caractéristiques des films et les conditions expérimentales	32
Tableau I-3: Conditions d'élaboration et caractéristiques du Cu nanoporeux tirées de la littérature.....	42
Tableau II-1: Masses des éléments pesées en fonction de la composition de l'alliage et de la méthode d'élaboration utilisée.....	51
Tableau II-2: Paramètres d'élaboration pour la trempe sur roue des rubans d'alliages.....	54
Tableau II-3: Valeurs explorées des différents paramètres expérimentaux pour l'électrodéposition de Cu poreux par DHBT	59
Tableau II-4: Paramètres de dissolution sélective en fonction de l'alliage utilisé (les potentiels standards sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène).....	61
Tableau II-5: Paramètres expérimentaux pour l'assemblage par thermocompression.....	64
Tableau III-1: Paramètres de dissolution sélective en fonction de l'alliage utilisé. Les potentiels standards sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Le potentiel standard est donné pour l'élément moins noble, l'élément d'alliage du Cu.	70
Tableau IV-1 : Récapitulatif des paramètres de thermocompression pour les différents assemblages	135
Tableau IV-2 : Valeurs de résistance au cisaillement pour les différentes diodes de l'assemblage A réalisé dans les conditions de référence.....	136
Tableau IV-3 : Valeurs d'impédance thermique pour les différentes diodes de l'assemblage B thermocompressés dans les conditions de référence ainsi que pour les 4 diodes assemblées à la crème à braser	136
Tableau IV-4 : Valeurs d'impédance thermique pour les différentes diodes de l'assemblage C réalisé à 350°C.....	145
Tableau IV-5 : Valeurs d'impédance thermique pour les différentes diodes de l'assemblage E réalisé à 30 MPa et F réalisé à 10 MPa.....	147
Tableau IV-6 : Récapitulatif des paramètres d'élaboration des différents dépôts réalisé par électrodéposition DHBT.....	153
Tableau IV-7 : Récapitulatif des valeurs de densité relative et d'épaisseur des dépôts A et B à différents stades de la thermocompression	156
Tableau IV-8 : Récapitulatif des paramètres de thermocompression pour les différents assemblages	157
Tableau IV-9 : Récapitulatif des valeurs de densité relative et d'épaisseur des dépôts A (référence) et B (courant pulsé) et des lames issues de Mn ₇₀ Cu ₃₀ à différents stades de la thermocompression	160

Références

- [1] N. Botter, « Etude de l'assemblage d'un module de puissance SiC sur radiateur céramique avec refroidissement double face ».
- [2] Ministère de la transition écologique, « Aviation et changement climatique ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ecologie.gouv.fr/aviation-et-changement-climatique>
- [3] « DIRECTIVE 2011/65/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques », *Journal officiel de l'Union européenne*, p. 23.
- [4] « DIRECTIVE DÉLÉGUÉE (UE) 2015/ 863 DE LA COMMISSION - du 31 mars 2015 - modifiant l'annexe II de la directive 2011/ 65/ UE du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne la liste des substances soumises à limitations », *Journal officiel de l'Union européenne*, p. 3.
- [5] « DIRECTIVE 2012/19/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 4 juillet 2012 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) », *Journal officiel de l'Union européenne*, p. 34.
- [6] P. Roumanille, « Matériaux d'assemblage basse température pour applications électroniques: de l'intérêt des oxalates et formiates de métaux ».
- [7] K. Rahim et A. Mian, « A Review on Laser Processing in Electronic and MEMS Packaging », *J. Electron. Packag.*, vol. 139, n° 3, p. 030801, sept. 2017, doi: 10.1115/1.4036239.
- [8] K. Mohan, N. Shahane, R. Liu, V. Smet, et A. Antoniou, « A Review of Nanoporous Metals in Interconnects », *JOM*, vol. 70, n° 10, p. 2192-2204, oct. 2018, doi: 10.1007/s11837-018-3081-z.
- [9] « Prix des métaux : tous les tarifs en mars 2023 ». Consulté le: 14 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.journaldunet.fr/patrimoine/guide-des-finances-personnelles/1146972-prix-des-metaux-tous-les-tarifs-en-mars-2023/>
- [10] J. Son *et al.*, « Effect of Multiple Reflows on the Interfacial Reactions and Mechanical Properties of an Sn-0.5Cu-Al(Si) Solder and a Cu Substrate », *Materials*, vol. 14, n° 9, p. 2367, mai 2021, doi: 10.3390/ma14092367.
- [11] W. G. Wang et Y. Peng, « Solder Selection of Lead-Free Reflow Soldering and Optimization of Craft Curve », *Adv. Mater. Res.*, vol. 323, p. 70-74, août 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.323.70.
- [12] J. Yang, « Study on solder void for PiP large solder area ultrathin die in solder reflow », in *2019 20th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, Hong Kong, China: IEEE, août 2019, p. 1-4. doi: 10.1109/ICEPT47577.2019.245265.
- [13] S. Herat, « Green Electronics through Legislation and Lead Free Soldering », *CLEAN – Soil Air Water*, vol. 36, n° 2, p. 145-151, févr. 2008, doi: 10.1002/clen.200700164.
- [14] M. E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, et M. E. Fine, « Investigation of multi-component lead-free solders », *J. Electron. Mater.*, vol. 23, n° 8, p. 741-746, 1994.
- [15] M. McCormack et S. Jin, « New, lead-free solders », *J. Electron. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 635-640, juill. 1994, doi: 10.1007/BF02653349.
- [16] M. McCormack, S. Jin, H. S. Chen, et D. A. Machusak, « New lead-free, Sn-Zn-In solder alloys », *J. Electron. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 687-690, juill. 1994, doi: 10.1007/BF02653357.
- [17] A. Zoran Miric et A. Grusd, « Lead-free alloys », *Solder. Surf. Mt. Technol.*, vol. 10, n° 1, p. 19-25, avr. 1998.
- [18] M. R. Harrison, J. H. Vincent, et H. A. H. Steen, « Lead-free reflow soldering for electronics assembly », *Solder. Surf. Mt. Technol.*, vol. 13, n° 3, p. 21-38, déc. 2001, doi: 10.1108/09540910110407388.
- [19] N. Kumar et A. Maurya, « Development of lead free solder for electronic components based on thermal analysis », *Mater. Today Proc.*, vol. 62, p. 2163-2167, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.358.

- [20] M. N. Bashir *et al.*, « Role of Crystallographic Orientation of β -Sn Grain on Electromigration Failures in Lead-Free Solder Joint: An Overview », *Coatings*, vol. 12, n° 11, p. 1752, nov. 2022, doi: 10.3390/coatings12111752.
- [21] Y. Liu, F. Sun, P. Liu, X. Gu, et G. Zhang, « Shear strength of LED solder joints using SAC-nano Cu solder pastes », *J. Semicond.*, vol. 38, n° 9, p. 096003, sept. 2017, doi: 10.1088/1674-4926/38/9/096003.
- [22] W. F. Gale et D. A. Butts, « Transient liquid phase bonding », *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 9, n° 4, p. 283-300, août 2004, doi: 10.1179/136217104225021724.
- [23] H. Jiang, S. Robertson, S. Liang, Z. Zhou, L. Zhao, et C. Liu, « Microstructural and mechanical characteristics of Cu-Sn intermetallic compound interconnects formed by TLPB with Cu-Sn nanocomposite », *Mater. Today Commun.*, vol. 33, p. 104623, déc. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104623.
- [24] N. S. Bosco et F. W. Zok, « Strength of joints produced by transient liquid phase bonding in the Cu-Sn system », *Acta Mater.*, vol. 53, n° 7, p. 2019-2027, avr. 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2005.01.013.
- [25] M. S. Park, S. L. Gibbons, et R. Arróyave, « Phase-field simulations of intermetallic compound growth in Cu/Sn/Cu sandwich structure under transient liquid phase bonding conditions », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 18, p. 6278-6287, oct. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.07.063.
- [26] K. N. Tu et Y. Liu, « Recent advances on kinetic analysis of solder joint reactions in 3D IC packaging technology », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 136, p. 1-12, avr. 2019, doi: 10.1016/j.mser.2018.09.002.
- [27] E. M. Barik, C. Gillot, et F. Hodaj, « Bubble formation and growth during Transient Liquid Phase Bonding in Cu/SnAg system for microelectronic packaging », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, n° 5, p. 2360-2374, févr. 2022, doi: 10.1007/s10854-021-07435-8.
- [28] L. Sun, L. Zhang, C. Wei, M. Chen, et Y. Zhang, « Transient liquid phase bonding (TLPB) of Cu to Cu using Sn interconnect solder reinforced by submicron Al particles », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 307, p. 117686, sept. 2022, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2022.117686.
- [29] O. Mokhtari et H. Nishikawa, « Transient liquid phase bonding of Sn-Bi solder with added Cu particles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 5, p. 4232-4244, mai 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4287-x.
- [30] O. Mokhtari et H. Nishikawa, « The shear strength of transient liquid phase bonded Sn-Bi solder joint with added Cu particles », *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, n° 3, p. 1000-1005, mai 2016, doi: 10.1016/j.apt.2016.04.010.
- [31] H. Jiang, S. Robertson, S. Liang, Z. Zhou, L. Zhao, et C. Liu, « Rapid formation of intermetallic joint using Cu-Sn nanocomposite interlayer based on patterned copper nanowire array », *Mater. Lett.*, vol. 307, p. 131074, janv. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2021.131074.
- [32] R. Venkatraman, J. R. Wilcox, et S. R. Cain, « Experimental study of the kinetics of transient liquid phase solidification reaction in electroplated gold-tin layers on copper », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 28, n° 3, p. 699-706, mars 1997, doi: 10.1007/s11661-997-0056-z.
- [33] F. Yang, W. Zhu, X. Wang, et M. Li, « Enhancement of high-temperature stability in sintered Ag joints on bare Cu substrates by inducing the transient liquid phase », *Mater. Lett.*, vol. 292, p. 129620, juin 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.129620.
- [34] G. C. Kuczynski, « Study of the Sintering of Glass », *J. Appl. Phys.*, vol. 20, n° 12, p. 1160-1163, déc. 1949, doi: 10.1063/1.1698291.
- [35] R. L. Coble, « Initial Sintering of Alumina and Hematite », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, n° 2, p. 55-62, févr. 1958, doi: 10.1111/j.1151-2916.1958.tb13519.x.
- [36] W. D. Kingery et M. Berg, « Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion », *J. Appl. Phys.*, vol. 26, n° 10, p. 1205-1212, oct. 1955, doi: 10.1063/1.1721874.
- [37] E. A. Olevsky, « Theory of sintering: from discrete to continuum », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 23, n° 2, p. 41-100, juin 1998, doi: 10.1016/S0927-796X(98)00009-6.
- [38] H. Abd-Sharifabadi, « Structure visco-plastique en matériau de Norton-Hoff. « Applications en géophysique et en analyse limite » » ».

- [39] R. Khazaka, L. Mendizabal, et D. Henry, « Review on Joint Shear Strength of Nano-Silver Paste and Its Long-Term High Temperature Reliability », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 7, p. 2459-2466, juill. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3202-6.
- [40] C. Chen *et al.*, « Necking growth and mechanical properties of sintered Ag particles with different shapes under air and N₂ atmosphere », *J. Mater. Sci.*, vol. 54, n° 20, p. 13344-13357, oct. 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03813-0.
- [41] F. Arabi, « DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX ».
- [42] G. He, W. Tongyang, Z. Jianqun, L. Shujin, et Y. Yao, « Compressive Experimental Analysis and Constitutive Model of Sintered Nano-Silver », *J. Appl. Mech.*, vol. 90, n° 3, p. 031004, mars 2023, doi: 10.1115/1.4056253.
- [43] Y. Yao et H. Gong, « Damage and viscoplastic behavior of sintered nano-silver joints under shear loading », *Eng. Fract. Mech.*, vol. 222, p. 106741, déc. 2019, doi: 10.1016/j.engfracmech.2019.106741.
- [44] L. Gao *et al.*, « Nano-Silver Pressureless Sintering Technology in Power Module Packaging », in *2022 IEEE International Conference on Mechatronics and Automation (ICMA)*, Guilin, Guangxi, China: IEEE, août 2022, p. 1452-1456. doi: 10.1109/ICMA54519.2022.9856054.
- [45] Y. Li, H. Jing, Y. Han, L. Xu, et G. Lu, « Microstructure and Joint Properties of Nano-Silver Paste by Ultrasonic-Assisted Pressureless Sintering », *J. Electron. Mater.*, vol. 45, n° 6, p. 3003-3012, juin 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4394-8.
- [46] S. L.-C. Hsu, Y.-T. Chen, M.-L. Chen, et I.-G. Chen, « Low Sintering Temperature Nano-Silver Pastes with High Bonding Strength by Adding Silver 2-Ethylhexanoate », *Materials*, vol. 14, n° 20, p. 5941, oct. 2021, doi: 10.3390/ma14205941.
- [47] L. Condra, J. Svitak, et A. Pense, « The High Temperature Deformation Properties of Gold and Thermocompression Bonding », *IEEE Trans. Parts Hybrids Packag.*, vol. 11, n° 4, p. 290-296, déc. 1975, doi: 10.1109/TPHP.1975.1135079.
- [48] J. Dais, « The Mechanics of Gold Beam Leads During Thermocompression Bonding », *IEEE Trans. Parts Hybrids Packag.*, vol. 12, n° 3, p. 241-250, sept. 1976, doi: 10.1109/TPHP.1976.1135140.
- [49] S. K. Kang, « Gold-to-aluminum bonding for TAB applications », *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, vol. 15, n° 6, p. 998-1004, déc. 1992, doi: 10.1109/33.206923.
- [50] C. S. Tan, K. N. Chen, A. Fan, et R. Reif, « The effect of forming gas anneal on the oxygen content in bonded copper layer », *J. Electron. Mater.*, vol. 34, n° 12, p. 1598-1602, déc. 2005, doi: 10.1007/s11664-005-0171-9.
- [51] K. N. Chen, A. Fan, C. S. Tan, et R. Reif, « Bonding parameters of blanket copper wafer bonding », *J. Electron. Mater.*, vol. 35, n° 2, p. 230-234, févr. 2006, doi: 10.1007/BF02692440.
- [52] K.-N. Chen, A. Fan, et R. Reif, « Microstructure examination of copper wafer bonding », *J. Electron. Mater.*, vol. 30, n° 4, p. 331-335, avr. 2001, doi: 10.1007/s11664-001-0039-6.
- [53] P. Gueguen *et al.*, « Copper Direct-Bonding Characterization and Its Interests for 3D Integration », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 10, p. H772, 2009, doi: 10.1149/1.3187271.
- [54] C. S. Tan, L. Peng, H. Y. Li, D. F. Lim, et S. Gao, « Wafer-on-Wafer Stacking by Bumpless Cu-Cu Bonding and Its Electrical Characteristics », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, n° 7, p. 943-945, juill. 2011, doi: 10.1109/LED.2011.2141110.
- [55] Y. Beilliard *et al.*, « Chip to wafer copper direct bonding electrical characterization and thermal cycling », in *2013 IEEE International 3D Systems Integration Conference (3DIC)*, San Francisco, CA, USA: IEEE, oct. 2013, p. 1-7. doi: 10.1109/3DIC.2013.6702315.
- [56] W.-L. Chiu, K.-W. Chou, et H.-H. Chang, « Nanotwinned Copper Hybrid Bonding and Wafer-On-Wafer Integration », in *2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Orlando, FL, USA: IEEE, juin 2020, p. 210-215. doi: 10.1109/ECTC32862.2020.00045.
- [57] W.-L. Chiu, O.-H. Lee, C.-W. Chiang, et H.-H. Chang, « Low-Temperature Wafer-to-Wafer Hybrid Bonding by Nanocrystalline Copper », in *2022 IEEE 72nd Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, San Diego, CA, USA: IEEE, mai 2022, p. 679-684. doi: 10.1109/ECTC51906.2022.00114.
- [58] Y. Champion, « Nano-mousses métalliques - Propriétés et perspectives », *Étude Propr. Métaux*, juin 2022, doi: 10.51257/a-v1-n3806.

- [59] B. Mehlmann, E. Gehlen, A. Olowinsky, et A. Gillner, « Laser Micro Welding for Ribbon Bonding », *Phys. Procedia*, vol. 56, p. 776-781, 2014, doi: 10.1016/j.phpro.2014.08.085.
- [60] Q. Yang, H. Lei, Y. Ma, S. Sun, et S. Liang, « Monolithic Micro/Nanoporous Copper: Preparation, Mechanical and Electrocatalytic Properties », *Mater. Trans.*, vol. 61, n° 5, p. 1045-1048, mai 2020, doi: 10.2320/matertrans.MT-M2020012.
- [61] S. Sun, Q. Guo, H. Chen, M. Li, et C. Wang, « Solderless bonding with nanoporous copper as interlayer for high-temperature applications », *Microelectron. Reliab.*, vol. 80, p. 198-204, janv. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2017.12.012.
- [62] X. Liu, K. Li, M. Chen, et S. Liu, « Dealloyed nanoporous Cu films on ceramic substrate for low temperature bonding », in *2014 15th International Conference on Electronic Packaging Technology*, Chengdu, China: IEEE, mai 2014, p. 223-226. doi: 10.1109/ICEPT.2014.6922641.
- [63] X. Song, R. Zhang, et H. Zhao, « Atomic Study on Copper–Copper Bonding Using Nanoparticles », *J. Electron. Packag.*, vol. 142, n° 2, p. 021005, juin 2020, doi: 10.1115/1.4046164.
- [64] L. Dietrich, H. Oppermann, C. Lopper, et P. Mackowiak, « Fabrication and Characterization of Nanoporous Gold (NPG) Interconnects for Wafer Level Packaging », in *2022 IEEE 72nd Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, San Diego, CA, USA: IEEE, mai 2022, p. 873-882. doi: 10.1109/ECTC51906.2022.00143.
- [65] S. Koga, H. Nishikawa, M. Saito, et J. Mizuno, « Fabrication of Nanoporous Cu Sheet and Application to Bonding for High-Temperature Applications », *J. Electron. Mater.*, vol. 49, n° 3, p. 2151-2158, mars 2020, doi: 10.1007/s11664-019-07916-x.
- [66] X. F. Ang, A. T. Lin, J. Wei, Z. Chen, et C. C. Wong, « Low Temperature Copper-Copper Thermocompression Bonding », in *2008 10th Electronics Packaging Technology Conference*, Singapore, Singapore: IEEE, déc. 2008, p. 399-404. doi: 10.1109/EPTC.2008.4763467.
- [67] K. Li, X. Liu, M. Chen, et S. Liu, « Research on nano-thermocompression bonding process using nanoporous copper as bonding layer », p. 5, 2014.
- [68] B. Park, M. Saito, J. Mizuno, et H. Nishikawa, « Robust shear strength of Cu–Au joint on Au surface-finished Cu disks by solid-state nanoporous Cu bonding », *Microelectron. Eng.*, vol. 260, p. 111807, mai 2022, doi: 10.1016/j.mee.2022.111807.
- [69] C. Li, X. Liu, K. Li, et M. Chen, « Research on low temperature bonding using nanoporous copper », in *2015 16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, Changsha, China: IEEE, août 2015, p. 1026-1028. doi: 10.1109/ICEPT.2015.7236754.
- [70] C. H. Kumar, A. K. panigrahi, S. Bonam, N. Paul, S. R. K. Vanjari, et S. G. Singh, « Achieving of Intensified Conductive Interconnections for Flex-on-Flex by Using Metal Passivated Copper – Copper Thermocompression Bonding », in *2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, San Diego, CA: IEEE, mai 2018, p. 1732-1737. doi: 10.1109/ECTC.2018.00260.
- [71] N. Shahane *et al.*, « Enabling Chip-to-Substrate All-Cu Interconnections: Design of Engineered Bonding Interfaces for Improved Manufacturability and Low-Temperature Bonding », in *2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Orlando, FL, USA: IEEE, mai 2017, p. 968-975. doi: 10.1109/ECTC.2017.313.
- [72] Y. Mou, Y. Peng, H. Cheng, Z. Hao, et M. Chen, « A novel copper-coated ceramic substrate prepared by nano thermocompression bonding », in *2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, Harbin, China: IEEE, août 2017, p. 516-519. doi: 10.1109/ICEPT.2017.8046507.
- [73] M. Cai, M. Chen, et S. Liu, « Low temperature thermocompression bonding based on copper nanostructure for 3D packaging », in *2011 12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*, Shanghai, China: IEEE, août 2011, p. 1-4. doi: 10.1109/ICEPT.2011.6066789.
- [74] F. Zhou, Q. Deng, X. Li, et L.-H. Shao, « Investigation of the distinct optical property of nanoporous gold », *Results Phys.*, vol. 15, p. 102645, déc. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102645.
- [75] R. Ab Kadir *et al.*, « Optical Gas Sensing Properties of Nanoporous Nb₂O₅ Films », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 8, p. 4751-4758, mars 2015, doi: 10.1021/am508463g.

- [76] A. Santos, T. Kumeria, et D. Losic, « Nanoporous Anodic Alumina: A Versatile Platform for Optical Biosensors », *Materials*, vol. 7, n° 6, p. 4297-4320, mai 2014, doi: 10.3390/ma7064297.
- [77] L. M. Jiang, « Photoelectrochemical Studies of Dye-Sensitized TiO₂ Nanoporous Electrodes », *Appl. Mech. Mater.*, vol. 252, p. 216-219, déc. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.252.216.
- [78] N. Korsunskaja, B. Bulakh, B. Jumayev, L. Khomenkova, V. Yukhymchuk, et T. Torchynska, « Raman scattering characterization of macro- and nanoporous silicon », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 243, n° 1-4, p. 30-35, avr. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.06.151.
- [79] C. Sanchez *et al.*, « Films mésoporeux hybrides organiques-inorganiques : synthèse, organisation des pores et application en optique ophtalmique », 2005.
- [80] J. C. Hulteen et C. R. Martin, « A general template-based method for the preparation of nanomaterials », *J. Mater. Chem.*, vol. 7, n° 7, p. 1075-1087, 1997, doi: 10.1039/a700027h.
- [81] A. Huczko, « Template-based synthesis of nanomaterials », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 70, n° 4, p. 365-376, avr. 2000, doi: 10.1007/s003390051050.
- [82] T. A. Rebbecchi et Y. Chen, « Template-based fabrication of nanoporous metals », *J. Mater. Res.*, vol. 33, n° 1, p. 2-15, janv. 2018, doi: 10.1557/jmr.2017.383.
- [83] C. Li *et al.*, « Electrochemical Deposition: An Advanced Approach for Templated Synthesis of Nanoporous Metal Architectures », *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, n° 8, p. 1764-1773, août 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.8b00119.
- [84] Z. Li, Z. Xu, X. Qu, et L. Mei, « Two-stage evaporated ordered nanoporous ultrathin metal films using reusable template », présenté à SPIE OPTO, G. Von Freymann, W. V. Schoenfeld, et R. C. Rumpf, Éd., San Francisco, California, United States, févr. 2017, p. 1011515. doi: 10.1117/12.2250009.
- [85] B. J. Plowman, L. A. Jones, et S. K. Bhargava, « Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition », *Chem. Commun.*, vol. 51, n° 21, p. 4331-4346, 2015, doi: 10.1039/C4CC06638C.
- [86] Y. Li, Y.-Y. Song, C. Yang, et X.-H. Xia, « Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose », *Electrochem. Commun.*, vol. 9, n° 5, p. 981-988, mai 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2006.11.035.
- [87] F. He *et al.*, « Dynamic gas bubble template electrodeposition mechanisms and amperometric glucose sensing performance of three kinds of three-dimensional honeycomb-like porous nanogolds », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 296, p. 126679, oct. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126679.
- [88] H. Yang *et al.*, « Dual-functional porous copper films modulated via dynamic hydrogen bubble template for in situ SERS monitoring electrocatalytic reaction », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 494, p. 731-739, nov. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.241.
- [89] J. Van Der Zalm, S. Chen, W. Huang, et A. Chen, « Review—Recent Advances in the Development of Nanoporous Au for Sensing Applications », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 3, p. 037532, janv. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab64c0.
- [90] S. Vesztergom, A. Dutta, M. Rahaman, K. Kiran, I. Zelocualtecatl Montiel, et P. Broekmann, « Hydrogen Bubble Templated Metal Foams as Efficient Catalysts of CO₂ Electroreduction », *ChemCatChem*, vol. 13, n° 4, p. 1039-1058, févr. 2021, doi: 10.1002/cctc.202001145.
- [91] M. Das *et al.*, « The versatility of the dynamic hydrogen bubble template derived copper foam on the emerging energy applications: progress and future prospects », *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, n° 26, p. 13589-13624, 2022, doi: 10.1039/D2TA01355J.
- [92] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, et K. Sieradzki, « Evolution of nanoporosity in dealloying », *Nature*, vol. 410, n° 6827, p. 450-453, mars 2001, doi: 10.1038/35068529.
- [93] Y. Champion, « Nano-mousses métalliques - Structure et élaboration », *Étude Propr. Métaux*, déc. 2020, doi: 10.51257/a-v1-n3805.
- [94] J. Erlebacher, « An Atomistic Description of Dealloying », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 10, p. C614, 2004, doi: 10.1149/1.1784820.
- [95] D. Barsuk, « Conception Métallurgique de Nouvelles Structures Nanoporeuses », 2017.
- [96] A. J. Forty, « Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding », *Nature*, vol. 282, p. 597-598, déc. 1979.

- [97] H.-J. Qiu, L. Peng, X. Li, H. T. Xu, et Y. Wang, « Using corrosion to fabricate various nanoporous metal structures », *Corros. Sci.*, vol. 92, p. 16-31, mars 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.12.017.
- [98] Z. Qi *et al.*, « Formation and Characterization of Monolithic Nanoporous Copper by Chemical Dealloying of Al–Cu Alloys », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 16, p. 6694-6698, avr. 2009, doi: 10.1021/jp810742z.
- [99] R. Mao, S. Liang, X. Wang, Q. Yang, et B. Han, « Effect of preparation conditions on morphology and thermal stability of nanoporous copper », *Corros. Sci.*, vol. 60, p. 231-237, juill. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.032.
- [100] X. Zhang, Y. Li, H. Zhang, et Y. Liu, « Evolution of porous structure with dealloying corrosion on Gasar Cu–Mn alloy », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, n° 4, p. 1200-1205, avr. 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63716-5.
- [101] E.-J. Gwak et J.-Y. Kim, « Weakened Flexural Strength of Nanocrystalline Nanoporous Gold by Grain Refinement », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 4, p. 2497-2502, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b00062.
- [102] J. W. Cahn, « On spinodal decomposition », *Acta Metall.*, vol. 9, p. 795-801, 1961.
- [103] R. W. Balluffi, S. M. Allen, W. C. Carter, et R. A. Kempter, *Kinetics of materials*. Hoboken, N.J: J. Wiley & Sons, 2005.
- [104] D. J. Seol, S. Y. Hu, Y. L. Li, J. Shen, K. H. Oh, et L. Q. Chen, « Computer simulation of spinodal decomposition in constrained films », *Acta Mater.*, vol. 51, n° 17, p. 5173-5185, oct. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00378-1.
- [105] H.-B. Lu, Y. Li, et F.-H. Wang, « Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu–Zr film by dealloying », *Scr. Mater.*, vol. 56, n° 2, p. 165-168, janv. 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.09.009.
- [106] Y. Xing, S. Wang, et B. Fang, « Structure Evolution of Nanoporous Copper by dealloying of Al 17-33 at% Cu alloy », *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, p. 11, 2015.
- [107] W. Liu, S. Zhang, N. Li, J. Zheng, S. An, et Y. Xing, « Monolithic Nanoporous Copper ribbons from Mg–Cu Alloys with Copper Contents below 33 at.%: Fabrication, Structure Evolution and Coarsening Behavior along the Thickness Direction », *Int J Electrochem Sci*, vol. 6, p. 17, 2011.
- [108] F. Pang *et al.*, « Bimodal nanoporous Pd₃Cu₁ alloy with restrained hydrogen evolution for stable and high yield electrochemical nitrogen reduction », *Nano Energy*, vol. 58, p. 834-841, avr. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.02.019.
- [109] Z. Congchun, « Nanoporous Copper Films with High Surface Area Formed by Chemical Dealloying from Electroplated CuZn Alloy », *Bentham Sci. Publ.*, vol. 8, n° 1, p. 13-18, 2016.
- [110] L.-Y. Chen, J.-S. Yu, T. Fujita, et M.-W. Chen, « Nanoporous Copper with Tunable Nanoporosity for SERS Applications », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 8, p. 1221-1226, avr. 2009, doi: 10.1002/adfm.200801239.
- [111] S. Zhang, « Wettability of Nanoporous Silver Fabricated by Electrochemical Dealloying », *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 7788-7795, août 2020, doi: 10.20964/2020.08.01.
- [112] D. Peckus *et al.*, « Polarization-dependent ultrafast plasmon relaxation dynamics in nanoporous gold thin films and nanowires », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 22, p. 225103, mai 2019, doi: 10.1088/1361-6463/ab0719.
- [113] Y. Li, X. Zhao, H. Liu, W. Li, et X. Wang, « Synthesis and Morphology Control of Nanoporous Cu₂O/Cu and Their Application as Electrode Materials for Capacitors », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 3, p. 340, mars 2019, doi: 10.3390/nano9030340.
- [114] M. Hänsch, « Electrochemical Aspects of Nanoporous Gold », 2018.
- [115] S.-Y. Lee *et al.*, « Fabrication of high-strength duplex nanoporous Cu by dealloying a dual-phase Mg–Cu precursor alloy », *J. Magnes. Alloys*, vol. 8, n° 3, p. 910-916, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.02.015.
- [116] J. R. Hayes, A. M. Hodge, J. Biener, A. V. Hamza, et K. Sieradzki, « Monolithic nanoporous copper by dealloying Mn–Cu », *J. Mater. Res.*, vol. 21, n° 10, p. 2611-2616, oct. 2006, doi: 10.1557/jmr.2006.0322.
- [117] W. Ben Mbarek, E. Pineda, L. Escoda, J. Suñol, et M. Khitouni, « Dealloying of Cu–Mg–Ca Alloys », *Metals*, vol. 8, n° 11, p. 919, nov. 2018, doi: 10.3390/met8110919.

- [118] T. Song, M. Yan, N. A. S. Webster, M. J. Styles, J. A. Kimpton, et M. Qian, « In-situ and ex-situ synchrotron X-ray diffraction studies of microstructural length scale controlled dealloying », *Acta Mater.*, vol. 168, p. 376-392, avr. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.02.019.
- [119] C. Zhao, Z. Qi, X. Wang, et Z. Zhang, « Fabrication and characterization of monolithic nanoporous copper through chemical dealloying of Mg–Cu alloys », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 9, p. 2120-2125, sept. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.05.043.
- [120] M. Li, Y. Zhou, et H. Geng, « Fabrication of nanoporous copper ribbons by dealloying of Al–Cu alloys », *J. Porous Mater.*, vol. 19, n° 5, p. 791-796, oct. 2012, doi: 10.1007/s10934-011-9532-3.
- [121] Z. Dan, F. Qin, I. Muto, N. Hara, et H. Chang, « Elaboration of Nanoporous Copper via Chemical Composition Design of Amorphous Precursor Alloys », in *New Uses of Micro and Nanomaterials*, M. R. Pagnola, J. U. Vivero, et A. G. Marrugo, Éd., InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.77222.
- [122] R. Li, X. Liu, H. Wang, Y. Wu, et Z. P. Lu, « Bendable nanoporous copper thin films with tunable thickness and pore features », *Corros. Sci.*, vol. 104, p. 227-235, mars 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.12.015.
- [123] N. T. Tuan, J. Park, J. Lee, J. Gwak, et D. Lee, « Synthesis of nanoporous Cu films by dealloying of electrochemically deposited Cu–Zn alloy films », *Corros. Sci.*, vol. 80, p. 7-11, mars 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.11.043.
- [124] Y. Gu, C. Dong, M. Zhong, M. Ma, L. Li, et W. Liu, « Fabrication of nanoporous manganese by laser cladding and selective electrochemical de-alloying », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 8, p. 3211-3215, févr. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.118.
- [125] H. B. Lu, L. C. Zhang, A. Gebert, et L. Schultz, « Pitting corrosion of Cu–Zr metallic glasses in hydrochloric acid solutions », *J. Alloys Compd.*, vol. 462, n° 1-2, p. 60-67, août 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.023.
- [126] T. Wolf *et al.*, « Periodic Open Cellular Raney-Copper Catalysts Fabricated via Selective Electron Beam Melting », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, n° 5, p. 1901524, mai 2020, doi: 10.1002/adem.201901524.
- [127] S. Parida, D. Kramer, C. A. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher, et J. Weissmüller, « Volume Change during the Formation of Nanoporous Gold by Dealloying », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 3, p. 035504, juill. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.035504.
- [128] A. Chuang et J. Erlebacher, « Challenges and Opportunities for Integrating Dealloying Methods into Additive Manufacturing », *Materials*, vol. 13, n° 17, p. 3706, août 2020, doi: 10.3390/ma13173706.
- [129] D. S. Keir et M. J. Pryor, « The Dealloying of Copper-Manganese Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, n° 10, p. 2138-2144, oct. 1980, doi: 10.1149/1.2129360.
- [130] W. J. Yeh et S. Chava, « Fabrication of metallic nanoporous films by dealloying », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 27, n° 2, p. 923, 2009, doi: 10.1116/1.3032903.
- [131] A. C. F. Cocks et M. F. Ashby, « Creep-buckling of cellular solids », *Acta Mater.*, vol. 48, n° 13, p. 3395-3400, août 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00139-7.
- [132] E. W. Andrews, L. J. Gibson, et M. F. Ashby, « The creep of cellular solids », *Acta Mater.*, vol. 47, n° 10, p. 2853-2863, août 1999, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00150-0.
- [133] A. S. Helle, K. E. Easterling, et M. F. Ashby, « Hot-isostatic pressing diagrams: New developments », *Acta Metall.*, vol. 33, n° 12, p. 2163-2174, déc. 1985, doi: 10.1016/0001-6160(85)90177-4.
- [134] Y. O. Yildiz et M. Kirca, « Compression and shear behavior of ultrathin coated nanoporous gold: A molecular dynamics study », *J. Appl. Phys.*, vol. 124, n° 18, p. 184301, nov. 2018, doi: 10.1063/1.5041340.
- [135] S. Chu, J. Jiang, X. Zhao, B. Sun, et P. Liu, « Atomic scale visualizations of low-angle grain boundary mediated plasticity by coupled dislocation climb and glide in nanoporous gold », *Nano Res.*, vol. 16, n° 2, p. 2622-2629, févr. 2023, doi: 10.1007/s12274-022-5306-2.
- [136] H. Jeon, J.-H. Woo, E. Song, et J.-Y. Kim, « Ligament size effect in creep of nanoporous gold », *Int. J. Plast.*, vol. 150, p. 103192, mars 2022, doi: 10.1016/j.ijplas.2021.103192.
- [137] Y. Champion, « Alliages métalliques amorphes », *Tech. Ing.*, p. 26.

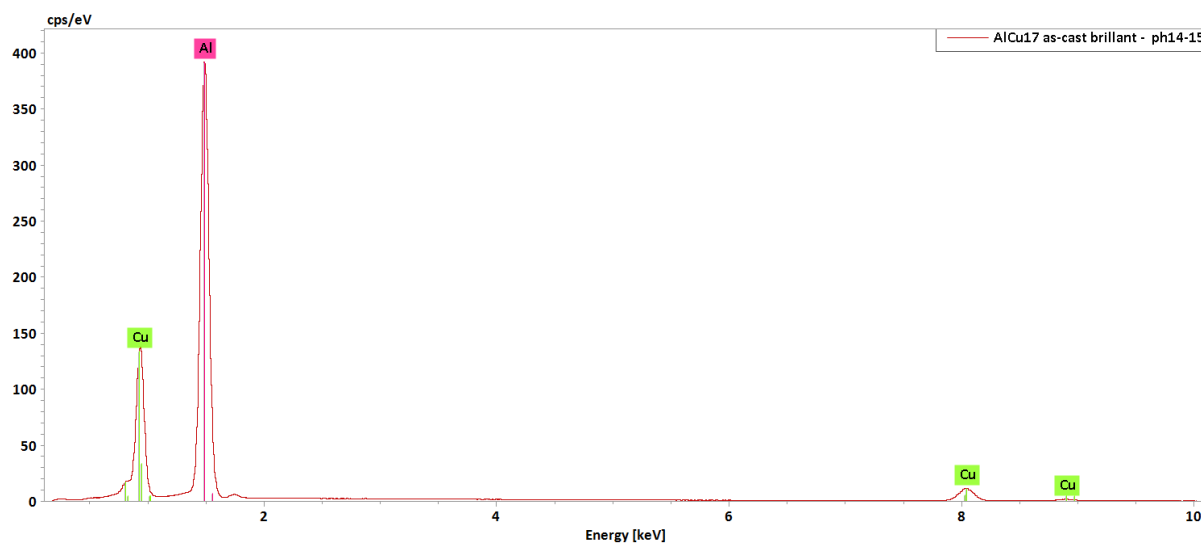
- [138] R. C. Budhani, T. C. Goel, et K. L. Chopra, « Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 4, n° 5, p. 549-561, déc. 1982, doi: 10.1007/BF02824962.
- [139] E. A. Theisen et S. J. Weinstein, « An overview of planar flow casting of thin metallic glasses and its relation to slot coating of liquid films », *J. Coat. Technol. Res.*, juill. 2021, doi: 10.1007/s11998-021-00503-y.
- [140] S. M. Lee, K. A. Q. O'Reilly, B. Cantor, et C. P. Hong, « Microstructural transitions in Al–Cu ribbons manufactured by planar flow casting », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 249, n° 1-2, p. 233-240, juin 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(98)00482-1.
- [141] S. Sohrabi, H. Arabi, A. Beitollahi, et R. Gholamipour, « Planar Flow Casting of Fe₇₁Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁Al_{1.5}Ge₁ Ribbons », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, n° 8, p. 2185-2190, août 2013, doi: 10.1007/s11665-013-0494-2.
- [142] T. Nagase, M. Matsumoto, et Y. Fujii, « Microstructure of Ti-Ag immiscible alloys with liquid phase separation », *J. Alloys Compd.*, vol. 738, p. 440-447, mars 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.138.
- [143] E. Rauch, M. Véron, S. Nicolopoulos, et D. Bultreys, « Orientation and Phase Mapping in TEM Microscopy (EBSD-TEM Like): Applications to Materials Science », *Solid State Phenom.*, vol. 186, p. 13-15, mars 2012, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.186.13>.
- [144] T. R. Anthony et H. E. Cline, « Dimensional variations in Newtonian-quenched metal ribbons formed by melt spinning and melt extraction », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 1, p. 245-254, janv. 1979, doi: 10.1063/1.325708.
- [145] R. C. Newman et T. Shahrabi, « Technical Note: Dezincification of Alpha-Brass in Crevices », *Corrosion*, vol. 49, n° 01, janv. 1993.
- [146] B. Park, D. Le Han, M. Saito, J. Mizuno, et H. Nishikawa, « Fabrication and characterization of nanoporous copper through chemical dealloying of cold-rolled and annealed Mn–Cu alloy », *J. Porous Mater.*, juill. 2021, doi: 10.1007/s10934-021-01128-7.
- [147] J. He *et al.*, « Enhancement of leaching copper by organic agents from waste printed circuit boards in a sulfuric acid solution », *Chemosphere*, vol. 307, p. 135924, nov. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135924.
- [148] X. Xia, C. Xie, S. Cai, Z. Yang, et X. Yang, « Corrosion characteristics of copper microparticles and copper nanoparticles in distilled water », *Corros. Sci.*, vol. 48, n° 12, p. 3924-3932, déc. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.04.007.
- [149] A. Hedin *et al.*, « Corrosion of copper in pure O₂-free water? », *Corros. Sci.*, vol. 137, p. 1-12, juin 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.02.008.
- [150] F. H. Rhodes et C. B. Barbour, « The Viscosities of Mixtures of Sulfuric Acid and Water », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, n° 8, p. 850-852, août 1923, doi: 10.1021/ie50164a033.
- [151] T. Kaskiala, « Determination of oxygen solubility in aqueous sulphuric acid media q », *Miner. Eng.*, 2002.
- [152] P.-A. Geslin, I. McCue, B. Gaskey, J. Erlebacher, et A. Karma, « Topology-generating interfacial pattern formation during liquid metal dealloying », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, p. 8887, nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms9887.
- [153] T. Kozieł, K. Pajor, et Ł. Gondek, « Cooling rate evaluation during solidification in the suction casting process », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n° 6, p. 13502-13508, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.09.082.
- [154] T. Nagase, K. Mizuuchi, et T. Nakano, « Solidification Microstructures of the Ingots Obtained by Arc Melting and Cold Crucible Levitation Melting in TiNbTaZr Medium-Entropy Alloy and TiNbTaZrX (X = V, Mo, W) High-Entropy Alloys », *Entropy*, vol. 21, n° 5, p. 483, mai 2019, doi: 10.3390/e21050483.
- [155] T. Nagase, M. Matsumoto, et Y. Fujii, « Microstructure of Ti-Ag immiscible alloys with liquid phase separation », *J. Alloys Compd.*, vol. 738, p. 440-447, mars 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.138.
- [156] D. R. Askeland et P. P. Fulay, *Essentials of materials science and engineering*, 2nd ed. Australia ; United States: Cengage Learning, 2009.
- [157] Y. Champion, C. Langlois, S. Guérin, et C. Duhamel, « Analysis of ductility of nanostructured copper prepared by powder metallurgy », *Eng. Fract. Mech.*, vol. 75, n° 12, p. 3624-3632, août 2008, doi: 10.1016/j.engfracmech.2007.04.031.

- [158] M. A. Meyers, A. Mishra, et D. J. Benson, « Mechanical properties of nanocrystalline materials », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, n° 4, p. 427-556, mai 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [159] H. Conrad, « Grain-size dependence of the flow stress of Cu from millimeters to nanometers », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35, n° 9, p. 2681-2695, sept. 2004, doi: 10.1007/s11661-004-0214-5.
- [160] G. P. Grabovetskaya, K. V. Ivanov, et Y. R. Kolobov, « Creep features of nanostructured materials produced by severe plastic deformation », *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 27, n° 3, p. 89-98, 2002.
- [161] H.J. . Frost et M. F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps : The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, 1ère. Pergamon Press, 1982.
- [162] A. V. Sergueeva, N. A. Mara, et A. K. Mukherjee, « Grain boundary sliding in nanomaterials at elevated temperatures », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 5, p. 1433-1438, mars 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0697-0.

Annexes

Éléments	Numéro atomique	% atomique	Erreur absolue %
Aluminium	13	83,60	2,99
Cuivre	29	16,394	0,96

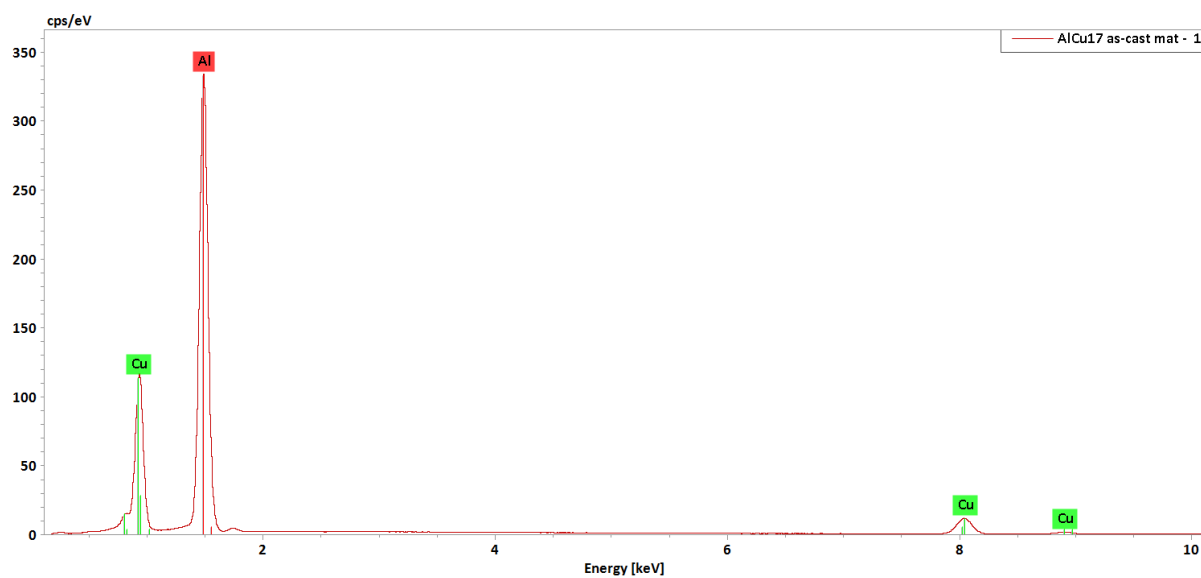
Annexe 1 : Tableau récapitulatif des mesures EDS des teneurs atomiques en Al et en Cu sur la Figure III-2(c)



Annexe 2 : Spectre EDS réalisé sur la Figure III-2(c)

Éléments	Numéro atomique	% atomique	Erreur absolue %
Aluminium	13	83,07	2,98
Cuivre	29	16,93	0,99

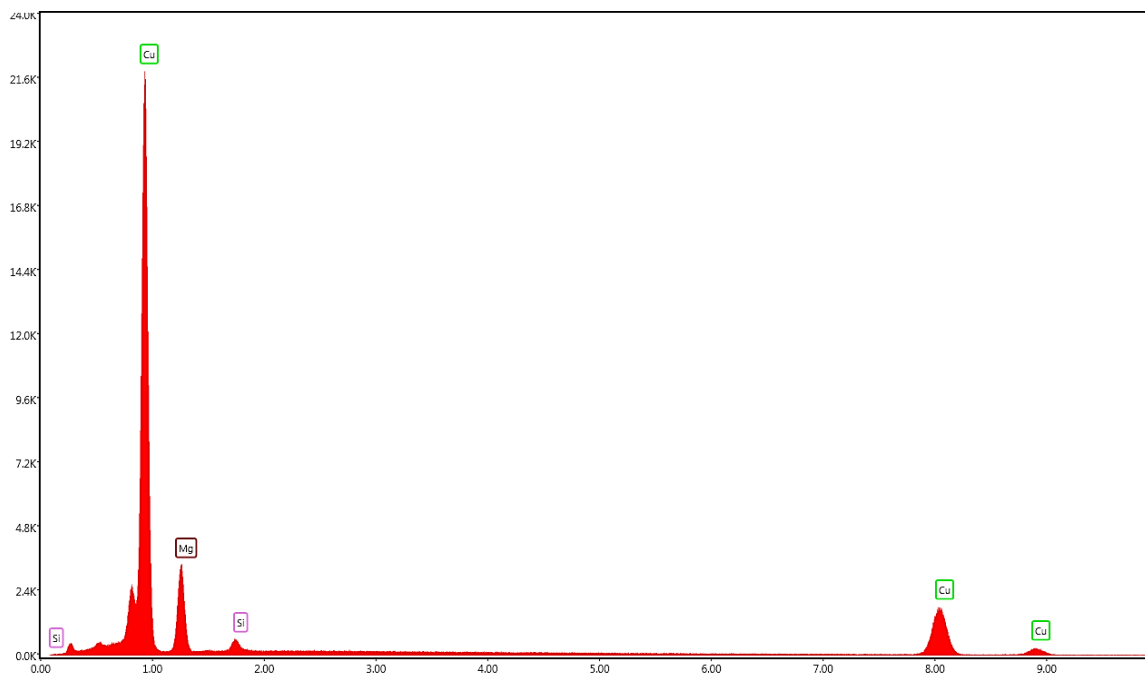
Annexe 3 : Tableau récapitulatif des mesures EDS des teneurs atomiques en Al et en Cu sur la Figure III-2(d)



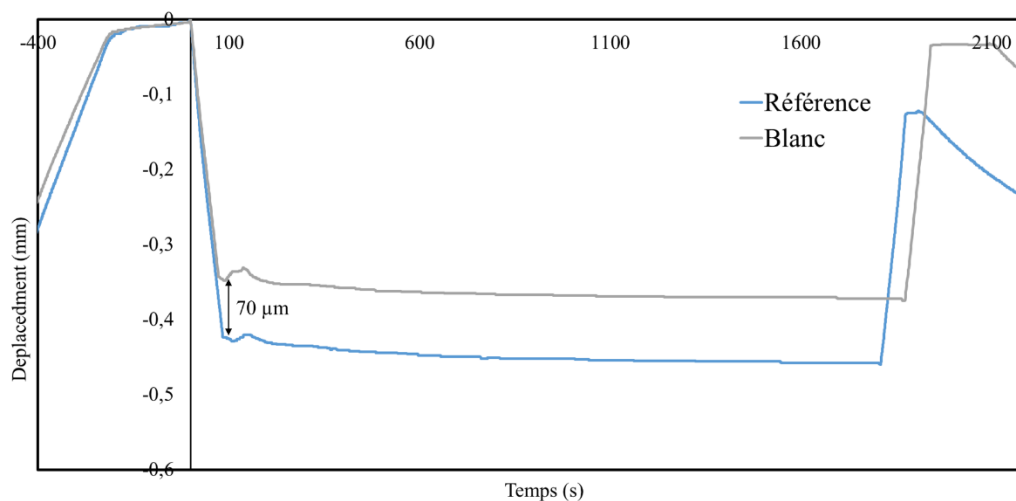
Annexe 4 : Spectre EDS réalisé sur la Figure III-2(d)

Éléments	Numéro atomique	% atomique	Erreur absolue %
Magnésium	12	37,27	8,81
Cuivre	29	62,73	3,51

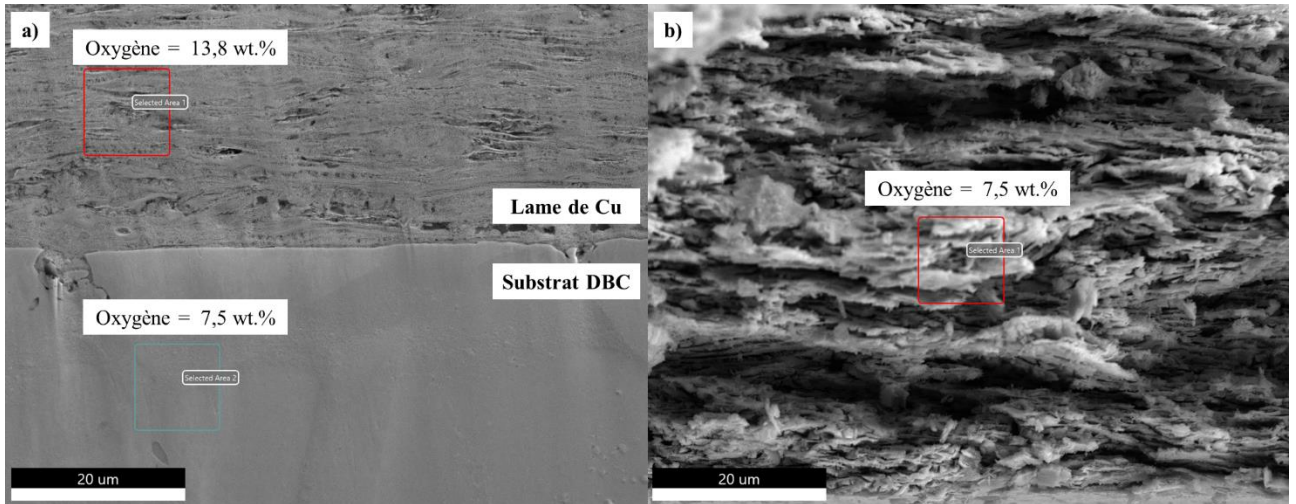
Annexe 5 : Tableau récapitulatif des mesures EDS des teneurs atomiques en Mg et en Cu sur la Figure III-10(a)



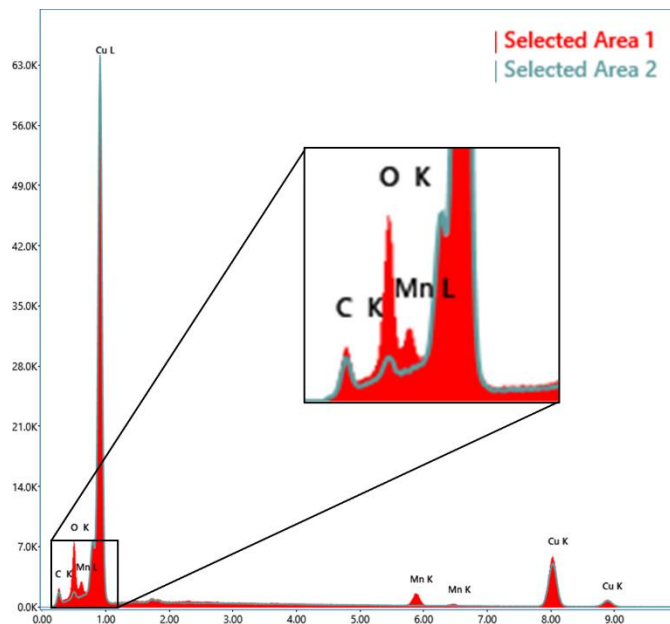
Annexe 6 : Spectre EDS réalisé sur la Figure III-10(a)



Annexe 7 : Courbes de déplacement (en mm) en fonction du temps (en s), correspondant à un essai de thermocompression dans les conditions de référence de l'assemblage A (bleu) et à un blanc (gris). On a fait correspondre ces deux courbes au début de l'étape 3, donc de l'application de la charge de travail



Annexe 8 : Observation au MEB d'un assemblage DBC/Lame de Cu nanoporeux/Diode réalisé à 300°C, pendant 30 min et sous 20 MPa, vue en coupe (a) ; fractographie réalisée au MEB d'une lame de Cu nanoporeux non thermocompressée (b). Les taux d'oxygène obtenus par analyse EDS sont directement écrits au-dessus des zones analysées.



Annexe 9 : Spectre EDS réalisé sur l'Annexe 8

Résumé

Afin de diminuer l'émission de gaz à effet de serre dans le domaine de l'aéronautique, les constructeurs cherchent à électrifier les différentes motorisations utilisées dans les avions, et notamment, dans un premier temps, les motorisations secondaires (train d'atterrissage, ...). Cet objectif nécessite d'augmenter les performances des modules électroniques de puissance, en particulier en améliorant la qualité des assemblages entre les différents composants et substrats.

C'est dans ce contexte que se situent ces travaux de thèse. Nous proposons une technique d'assemblage innovante avec des connexions entièrement en cuivre, pour de meilleures performances électriques, thermiques et mécaniques. Cette technique consiste à interposer un film de Cu nanoporeux de quelques dizaines de μm entre les composants électroniques et les substrats puis à réaliser une thermocompression à une température voisine de 300°C . Cette étude explore à la fois l'élaboration des films de Cu poreux par dissolution sélective d'alliages binaires et l'assemblage par thermocompression de ces films, ainsi que des films réalisés par électrodéposition sous bullage d'hydrogène par nos collègues d'UTINAM. Concernant la dissolution sélective, les films élaborés à partir d'alliages Mn-Cu ont donné les meilleurs résultats. Après optimisation de l'élaboration des films poreux, les analyses thermiques et mécaniques ainsi que l'observation microstructurale des assemblages par thermocompression ont mis en évidence une meilleure adhésion des films électrodéposés. Des résistances aux cisaillements jusqu'à 25 MPa ont pu être atteintes. Nous avons montré que cette amélioration était due à la différence de microstructure entre les films obtenus par dissolution, qui présentent des tailles de grains de l'ordre de 100 nm et une cohésion interne liée à un réseau 3D de ligaments solides, et les films électrodéposés, qui présentent des tailles de grains de l'ordre de 1 μm avec une faible cohésion. La densification et la formation des contacts avec les films électrodéposés sont de ce fait facilitées.

Abstract

In order to reduce greenhouse gas emissions in the aerospace industry, manufacturers are looking to electrify the various engines used in aircraft, starting with the secondary engines (landing gear, etc.). To achieve this objective, the performance of power electronic modules must be improved, in particular by improving the quality of the assembly between the various components and substrates. This is the background to this thesis. We propose an innovative all copper interconnection assembly technique to improve electrical, thermal and mechanical performance. The technique involves interposing a nanoporous Cu film of a few tens of μm between the electronic components and the substrates, followed by thermocompression at a temperature close to 300°C . In this study, both the preparation of the porous Cu films by selective dissolution of binary alloys and the assembly by thermocompression are investigated, for the films obtained by selective dissolution and also for films obtained by electrodeposition under hydrogen bubbles by our colleagues at UTINAM. In terms of selective dissolution, films made from Mn Cu alloys gave the best results. After optimising the production of porous films, thermal and mechanical analyses and microstructural observation of thermocompression assemblies revealed better adhesion of electrodeposited films. Shear strengths up to 25 MPa were achieved. We have shown that this difference is due to the difference in microstructure between the films obtained by dissolution, which have grain sizes in the order of 100 nm and internal cohesion ensured by a 3D interconnected network of solid ligaments, and the electrodeposited films, which have grain sizes in the order of 1 μm with poor cohesion. This facilitates densification and contact formation with electrodeposited films.