



**Titre:** Caractérisation en rhéologie d'une pâte à souder électronique pour une application en sérigraphie  
Title:

**Auteur:** Catherine Billotte  
Author:

**Date:** 2005

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Billotte, C. (2005). Caractérisation en rhéologie d'une pâte à souder électronique pour une application en sérigraphie [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7344/>  
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7344/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Pierre Carreau, & Marie-Claude Heuzey  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION EN RHÉOLOGIE D'UNE PÂTE À SOUDER  
ÉLECTRONIQUE POUR UNE APPLICATION EN SÉRIGRAPHIE

CATHERINE BILLOTTE  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CHIMIQUE)  
AVRIL 2005



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file    Votre référence*

*ISBN: 0-494-01287-0*

*Our file    Notre référence*

*ISBN: 0-494-01287-0*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION EN RHÉOLOGIE D'UNE PÂTE À SOUDER  
ÉLECTRONIQUE POUR UNE APPLICATION EN SÉRIGRAPHIE

présenté par : BILLOTTE, Catherine

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

M. CARREAU Pierre J., Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., membre et codirectrice de recherche

M. GREMLA Miroslav, Ph.D., membre

## REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent à :

Monsieur Pierre Carreau et Madame Marie-Claude Heuzey pour leur encadrement, la confiance qu'ils m'ont témoigné et leur soutien tout au long de cette maîtrise. Je les remercie aussi pour m'avoir donné le goût de la recherche.

Monsieur Louis-Georges Beauchemin pour m'avoir encouragé à entreprendre ce projet et ainsi me permettre de pousser mes connaissances techniques.

La direction de AIM Inc. et Monsieur Karl Seelig pour leur soutien, le personnel et tout particulièrement l'équipe de Recherche et Développement.

Enfin mes amies Mélina Hamdine et Annique Lavoie, tout le personnel du CREPEC ainsi que les étudiants à la maîtrise et au doctorat pour leur aide et leur présence.

## RÉSUMÉ

La miniaturisation des composantes dans le domaine de l'électronique amène au développement de produits de soudure de plus en plus complexes. La technique d'application courante pour la soudure de ces types de composante est appelée SMT (Surface Mount Technology) et consiste à imprimer la carte électronique avec de la pâte à souder suivant une méthode qui s'apparente à la sérigraphie. Bien qu'étant la partie la moins onéreuse d'une carte électronique, la pâte génère près de 80 % des défauts de soudure.

La pâte à souder est une suspension très complexe contenant une fraction volumique élevée en particules métalliques sphériques de l'ordre de 15-75  $\mu\text{m}$  dans le fluide suspensif. La complexité d'écoulement de ce matériau vient surtout du fluide suspensif qui présente des phénomènes tels que le glissement apparent aux parois, la fracture de l'échantillon lors de mesures en plaques parallèles, la thixotropie, une contrainte seuil et une structure de type gel. L'addition des particules métallique augmente principalement les valeurs de viscosité et de contrainte seuil.

Dans le cadre de ce projet, nous avons étudié les propriétés rhéologiques d'un flux de type *no clean* auquel sont ajouté des particules métalliques de Sn63Pb37 à raison de 64 % vol. Deux tailles de particules ont été utilisées : 25 et 45  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été faites à l'aide d'un rhéomètre à contrainte contrôlée et d'une géométrie à aubes ayant 6 pales. L'emploi de ce type de géométrie nous a permis d'éviter le glissement aux parois de même que la fracture de l'échantillon. Un pré cisaillement et un temps de repos sont nécessaire avant toute mesure afin de pouvoir obtenir des données reproductibles.

Les expériences en cisaillement simple ont démontré la forte rhéofluidifiante de la pâte ( $n = 0.20$ ) ainsi que sa thixotropie. Le modèle empirique de Herschel-Bulkley nous a permis de relier les données expérimentales entre elles. Lors d'expériences en mode

oscillatoire, le domaine de viscoélasticité linéaire trouvé s'est avéré très petit pour le fluide suspensif tout comme la suspension, l'amplitude de déformation maximale étant de 0.01. Les résultats des balayages en fréquence menés dans le domaine linéaire ont montré une structure de type gel pour le flux avec une valeur plateau  $G'$  de 1000 Pa. Pour la pâte à souder, cette valeur de  $G'$  est supérieure à 10000 Pa et augmente continuellement. La relation de Cox-Merz n'a pu être utilisée pour ces matériaux. La contrainte seuil du fluide suspensif est de 40 Pa lors des expériences en fluage et pour des températures entre 25 et 40°C et est de 100 Pa pour une température de 4°C. Celle de la pâte à souder est beaucoup plus élevée, soit 480 Pa pour les particules de 25 et de 45  $\mu\text{m}$ . Cette contrainte seuil semble prévenir la sédimentation des particules.

## ABSTRACT

With electronic components miniaturizing, solder products have become more complex. The typical soldering technique SMT (Surface Mount Technology) consists of a serigraphy printing of solder paste over a circuit board. The solder paste is the least expensive component of the board but generates 80 % of the soldering defects. Solder paste is a very complex suspension containing high volumes of spherical metallic powder (15-75  $\mu\text{m}$ ) in a carrier fluid. The solder paste flow complexity results largely from the carrier fluid itself, which is a suspension of colloidal particles and presents phenomena such as wall slip, sample fracture, thixotropy, yield stress and a gel-like structure. The addition of metallic particles mostly increases viscosity and yield stress values.

In this work, we have characterized the rheological properties of a typical no clean carrier fluid and its solder paste Sn63Pb37 powder filled (64 vol. %) counterpart. The powder size investigated were 25 and 45  $\mu\text{m}$ . Measurements were achieved in a rotational controlled stress rheometer using a six-blades vane geometry in order to avoid wall slip and sample fracture. All measurements were carried out following a pre-shearing and rest time of the materials in order to obtain reproducible results.

Steady shear experiments showed that the solder paste was very shear thinning ( $n = 0.20$ ) and presented thixotropy. The experimental data fit the Herschel-Bulkley model. In oscillatory shear, the linear viscoelastic domain was very small for both the suspending fluid and the suspension (0.01 maximum strain amplitude). Frequency sweep tests in the linear domain revealed a gel-like structure with a stable  $G'$  of 1000 Pa for the suspending fluid and a continuously increasing  $G'$  for the solder paste ( $G' > 10000$  Pa). Cox-Merz relation did not apply for any of the materials. The suspending fluid showed a yield stress of 40 Pa in creep experiments at temperatures between 25°C-40°C, and is 100 Pa at 4°C. The solder paste presented a higher yield stress, 480 Pa at 25°C, with



both 25 and 45  $\mu\text{m}$  metal powders. Sedimentation seemed to be prevented by the fluid yield stress.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ .....	V
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES ANNEXES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XVII
INTRODUCTION ET OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE .....	1
ORGANISATION DU MÉMOIRE.....	3
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
1.1 Nature des forces dans les suspensions.....	4
1.1.1 Le mouvement Brownien.....	4
1.1.2 Les forces dispersives de London-Van der Waals .....	6
1.1.3 La stabilisation stérique et la répulsion électrostatique.....	7
1.1.4 La stabilisation stérique.....	8
1.1.5 Les forces de répulsion électrostatiques.....	10
1.2 Modèles rhéologiques décrivant le comportement des suspensions .....	13
1.2.1 La contrainte seuil .....	17
1.2.2 La thixotropie .....	19
1.2.3 Correspondance entre la viscosité complexe et la viscosité en cisaillement .....	20
1.3 Propriétés des particules et phénomènes propres aux suspensions.....	22
1.3.1 L'effet de la distribution, de la taille et de la surface des particules .....	22
1.3.2 Le phénomène de glissement .....	24
1.3.3 La sédimentation gravitationnelle .....	26
1.3.4 La structure : friction, lubrification et rhéoépaississement .....	26

1.4	La pâte à souder électronique.....	29
1.4.1	Le procédé d'impression et l'importance des propriétés d'écoulement...	29
1.4.2	La caractérisation en rhéologie .....	32
CHAPITRE 2	MATÉRIAUX ET MÉTHODE .....	36
2.1	Matériaux utilisés .....	36
2.2	Préparation du flux et de la pâte à souder .....	37
2.3	Rhéomètres et géométries utilisés.....	38
2.4	Description des mesures faites en rhéologie .....	39
2.4.1	Essais en cisaillement simple .....	40
2.4.2	Essais en mode transitoire .....	40
2.4.3	Essais en mode dynamique .....	42
CHAPITRE 3	TESTS PRÉLIMINAIRES .....	44
3.1	Détermination du pré cisaillement .....	44
3.2	Temps de stabilisation des points de mesure .....	46
3.3	Comparaison entre la coupe lisse et la coupe striée.....	48
3.4	Comparaison entre les lots et entre les échantillons d'un même lot .....	49
3.5	Définition du domaine de viscoélasticité linéaire .....	50
3.6	Choix de la géométrie pour le polybutène (PB) et le PB + poudre.....	53
3.7	Vérification du glissement apparent pour le PB + poudre .....	54
3.8	La sédimentation .....	54
CHAPITRE 4	CARACTÉRISATION EN RHÉOLOGIE D'UNE PÂTE À SOUDER ÉLECTRONIQUE POUR UNE APPLICATION EN SÉRIGRAPHIE.....	57
4.1	Présentation de l'article.....	57
4.2	Rheological Characterization of a Solder Paste for Surface Mount Application.....	58
4.2.1	Abstract .....	58
4.2.2	Introduction .....	59
4.2.3	Experimental .....	64
4.2.4	Results .....	70

4.2.5	Concluding remarks .....	80
4.2.6	Acknowledgements .....	82
4.2.7	References .....	82
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE .....		87
5.1	Propriétés des matériaux .....	87
5.2	Analyses préliminaires .....	88
5.3	Caractérisation en rhéologie.....	89
CONCLUSION .....		94
PERSPECTIVES .....		97
RÉFÉRENCES.....		98
ANNEXES .....		111

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Modèles Newtoniens présentant le comportement de sphères dures non interactives .....	15
Tableau 1.2 Modèles non-Newtoniens présentant le comportement viscoplastique et la contrainte seuil .....	18
Tableau 1.3 Le procédé d'impression en 5 étapes .....	31
Tableau 4.1 LVE domain determined by strain or stress amplitude sweep .....	70
Tableau 4.2 Herschel-Bulkley model parameters .....	77
Tableau 4.3 Yield stress values obtained using different methods .....	79
Tableau A1. 1 Contrainte seuil minimale pour éviter la sédimentation.....	112

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Procédé SMT .....	30
Figure 1.2 Défauts d'impression .....	32
Figure 1.3 Glissement apparent à la surface pour $\dot{\gamma}=0.05 \text{ s}^{-1}$ , 10 sec après application, plaques lisses .....	33
Figure 1.4 Glissement interne pour $\dot{\gamma}=0.05 \text{ s}^{-1}$ , 25 sec après application, plaques rugueuses .....	34
Figure 1.5 Fracture de l'échantillon pour $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1}$ , plaques lisses .....	34
Figure 2.1 Géométrie à aubes (vane) .....	39
Figure 3.1 Viscosité versus la contrainte en cisaillement pour le flux pour différents pré cisaillements appliqués. Pour un même graphique, le pré cisaillement est appliqué avant chaque boucle utilisant le même échantillon. ....	45
Figure 3.2 Viscosité versus la contrainte en cisaillement pour la pâte à souder pré cisailée à $40 \text{ s}^{-1}$ pendant 2 min suivi d'un repos de 2 h. Ce pré cisaillement est appliqué avant chaque boucle utilisant le même échantillon. ....	46
Figure 3.3 Contrainte en cisaillement en fonction du temps pour un même taux de cisaillement appliqué ( $\dot{\gamma} = 8 \text{ s}^{-1}$ ) pour le flux. Tests successifs pour un même échantillon. ....	47
Figure 3.4 Viscosité vs contrainte en cisaillement (a) et vs taux de cisaillement pour le flux pré cisailé à $100 \text{ s}^{-1}$ pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Comparaison entre la coupe striée et la coupe lisse. ....	48
Figure 3.5 Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le flux pré cisailé à $100 \text{ s}^{-1}$ pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Comparaison pour différents lots.....	49
Figure 3.6 Viscosité complexe et modules dynamique et visqueux vs l'amplitude de déformation pour le flux. Balayage pour des fréquences de a) 1 Hz, b) 10 Hz et c) 100 Hz. ....	51

Figure 3.7 Viscosité complexe et modules dynamique et visqueux vs l'amplitude de contrainte pour la pâte à souder. Balayage pour des fréquences de a) 1 Hz, b) 10 Hz et c) 100 Hz. ....	52
Figure 3.8 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB. Comparaison entre divers types de géométrie. ....	53
Figure 3.9 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB + poudre. Tests pour différents entrefers. ....	54
Figure 3.10 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB + poudre. Essais à 25°C avec PP25. ....	56
Figure 3.11 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB + poudre. Essais à 4°C avec PP60. ....	56
Figure 4.1 SEM micrographs of the 45 $\mu\text{m}$ Sn63Pb37 particles. Left side: magnification of 200; right side: magnification of 2000 that shows the chemical distribution on surface. ....	66
Figure 4.2 Size distribution of metallic Sn63Pb37 particles. ....	67
Figure 4.3 Variation of the complex viscosity of the solder flux with time following a preshear of 100 $\text{s}^{-1}$ for 1 min. Successive tests with the same sample. ....	69
Figure 4.4 Viscosity as a function of the deformation in creep for the solder flux, pre-sheared at 100 $\text{s}^{-1}$ for 1 min followed by 2 h rest before each test. Experiments at: a) 25°C, b) 4°C. ....	71
Figure 4.5 Viscosity as a function of the deformation in creep for the solder paste containing 64.6 vol % 45 $\mu\text{m}$ , pre-sheared at 40 $\text{s}^{-1}$ for 2 min followed by 2 h rest before each test. ....	72
Figure 4.6 Steady shear viscosity versus shear stress for the solder flux pre-sheared at 100 $\text{s}^{-1}$ for 1 min followed by 2 h rest. The pre-shear was applied before each loop using the same sample. ....	74
Figure 4.7 Complex viscosity and the steady shear viscosity of the solder flux and pastes (64.6 vol % 45 $\mu\text{m}$ particles, 63.7 % vol 25 $\mu\text{m}$ particles). Oscillatory frequency sweeps at $\gamma^0 = 0.001$ or $\sigma^0 = 4 \text{ Pa}$ . ....	75

Figure 4.8 Comparison of the Herschel-Bulkley model predictions and steady state flow data for the solder flux and pastes. ....	76
Figure 4.9 Dynamic moduli as functions of the frequency for the solder flux and pastes. Frequency sweep tests at $\gamma^0 = 0.001$ or $\sigma^0 = 4$ Pa. ....	78
Figure 4.10 Relative viscosity as a function of volume fraction for the solder pastes containing 25 $\mu\text{m}$ and 45 $\mu\text{m}$ particles. ....	80
Figure A2. 1 Viscosité complexe en fonction du temps pour le flux pré cisailé à 100 $\text{s}^{-1}$ pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Effet de l'âge. ....	113
Figure A2. 2 Viscosité en fonction de la détermination lors d'essais en fluage pour le flux, pré cisailé à 100 $\text{s}^{-1}$ pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Expériences à 40°C. ....	114
Figure A2. 3 Viscosité en fonction de la détermination lors d'essais en fluage pour la pâte à souder de 25 $\mu\text{m}$ (63.7 % vol.), pré cisailée à 40 $\text{s}^{-1}$ pendant 2 min suivi d'un repos de 2 h. avant chaque test. ....	114
Figure A3. 1 Viscosité en cisaillement et viscosité complexe en fonction du taux de cisaillement et de la fréquence pour PB et PB + 45 $\mu\text{m}$ (64.4 % vol). Essais à différentes températures. ....	116
Figure A3. 2 Modules dynamique et visqueux en fonction de la fréquence pour PB et PB + 45 $\mu\text{m}$ (64.4 % vol). Essais à différentes températures. ....	117



**LISTE DES ANNEXES**

Annexe 1	Loi de Stokes et calcul de la contrainte seuil minimale pour éviter la sédimentation .....	111
Annexe 2	Compléments au chapitre 4 – mesures pour le flux et la pâte à souder.....	113
Annexe 3	Compléments au chapitre 4 – mesures pour le PB + poudre .....	115

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

- $A$  : constante de Hamaker  
 $a$  : rayon d'une particule sphérique  
 $C$  : constante dans le modèle d'Arrhénius  
 $D$  : constante de diffusion  
 $d, D$  : diamètre des particules  
 $De$  : nombre adimensionnel de Deborah  
 $D_r$  : constante de diffusion par rotation  
 $D_t$  : constante de diffusion par translation  
 $e$  : charge électronique  
 $F$  : force normale de compression  
 $f(\xi)$  : fonction structurelle empirique  
 $g$  : accélération gravitationnelle ( $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ )  
 $G^*$  : module complexe  
 $G'$  : module élastique  
 $G''$  : module visqueux  
 $h$  : constante de Planck ( $6.626176 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ )  
 $h$  : distance de séparation entre les particules  
 $H$  : entrefer  
 $h$  : volume effectif dans le modèle d'Arrhénius  
 $h(t)$  : fonction saut unitaire  
 $H_g$  : fonction entrant dans la définition du potentiel des forces dispersives  
 $H_s$  : fonction entrant dans la définition du potentiel de stabilisation stérique  
 $I$  : force ionique  
 $J(t)$  : compliance  
 $k$  : constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )  
 $K_C$  : paramètre du modèle de Herschel-Bulkley  
 $m$  : paramètre de la loi de puissance

$m$  : paramètre du modèle de Herschel-Bulkley  
 $n$  : indice de loi de puissance  
 $n$  : indice de réfraction  
 $N$  : nombre de premiers voisins  
 $Pe$  : nombre adimensionnel de Péclet  
 $r, R$  : rayon d'une particule  
 $Re$  : nombre adimensionnel de Reynolds  
 $R_w$  : coefficient de résistance au mouvement de la particule (translation ou rotation)  
 $T$  : température absolue (K)  
 $t$  : temps caractéristique réciproque de  $\dot{\gamma}$   
 $V_D$  : potentiel des forces dispersives  
 $V_E$  : potentiel de répulsion électrostatique  
 $V_S$  : potentiel de stabilisation stérique  
 $\gamma$  : déformation  
 $\gamma_0\omega$  : amplitude du taux de déformation dans la règle de Doraiswamy et al.  
 $\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement  
 $\gamma_0$  : amplitude de déformation  
 $\dot{\gamma}_0$  : amplitude du taux de cisaillement  
 $\dot{\gamma}_\infty$  : amplitude du taux de cisaillement  
 $\gamma_m$  : amplitude de déformation  
 $\delta$  : épaisseur de la couche stabilisée stériquement  
 $\Delta G_R$  : changement d'énergie libre de Gibbs  
 $\Delta H_R$  : changement enthalpique  
 $\Delta S_R$  : changement entropique  
 $\varepsilon$  : constante diélectrique  
 $\varepsilon^0$  : permittivité de l'air  
 $\eta$  : viscosité en cisaillement  
 $\eta^*$  : viscosité complexe  
 $\eta'$  : viscosité dynamique

$\eta''$  : rigidité dynamique

$\eta^+(t, \dot{\gamma})$  : coefficient d'accroissement en contrainte

$\eta_a$  : viscosité apparente

$\eta_{fl}$  : viscosité du fluide suspensif

$\eta_r$  : viscosité relative

$\eta_s$  : viscosité de la suspension

$[\eta]$  : viscosité intrinsèque

$\kappa^{-1}$  : longueur de Debye

$\lambda$  : paramètre du modèle de Bird-Carreau

$\lambda$  : temps de relaxation

$\mu_0$  : viscosité plateau

$v$  : vitesse relative des particules

$\nu_e$  : fréquence d'absorption

$\nu_t$  : vitesse terminale

$\zeta$  : paramètre de structure

$\rho_{fl}$  : masse volumique du fluide suspensif

$\rho_s$  : masse volumique de la suspension

$\sigma$  : contrainte

$\sigma_0$  : amplitude de contrainte

$\sigma_0$  : contrainte seuil dans le modèle de Herschel-Bulkley

$\sigma_\infty$  : amplitude de contrainte

$\sigma_y \sigma_y$  : contrainte seuil

$\sigma_{y,app}$  : contrainte seuil apparente

$\sigma_{y,app}^0$  : paramètre empirique de la contrainte seuil à  $\phi$  donné

$\sigma_{y,r}$  : contrainte seuil relative

$v_s$  : volume du fluide suspensif

$\phi$  : fraction volumique

$\phi_c$  : fraction volumique critique

$\phi_m$  : fraction volumique maximale

$\phi_{\text{max},0}$  : fraction volumique maximale à bas taux de cisaillement

$\chi$  : paramètre d'interaction de Flory-Huggins

$\Psi_\theta$  : potentiel de surface des particules

$\omega$  : fréquence angulaire

## INTRODUCTION ET OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE

Avec la miniaturisation des composantes électroniques, l'industrie de fabrication de produits de soudure est amenée à développer des produits de plus en plus complexes en raison de leur technique d'application. La technique de soudure courante pour ces types de composantes est appelée SMT (Surface Mount Technology). Elle consiste à imprimer une carte électronique avec de la pâte à souder suivant une méthode qui s'apparente à la sérigraphie. À l'aide d'une racle, on force la pâte à passer au travers des orifices d'un pochoir reflétant le motif de la carte. Des composantes sont ensuite posées sur le circuit imprimé et le tout est envoyé dans un four à convection pour la soudure.

Certains de ces circuits électroniques, en raison de leurs composantes très sophistiquées valent plusieurs milliers de dollars. La pâte à souder qui pourtant est la portion la moins onéreuse des circuits est celle qui génère 60 % des défauts à l'impression et par conséquence 87% des défauts de soudure (Jackson et al., 2002), d'où l'importance de la caractérisation de l'écoulement de ce matériau.

La pâte à souder est une suspension de particules métalliques (85–90 % massique) de l'ordre de 15 à 75 microns dans un fluide viscoélastique (flux). Ces particules sont constituées d'alliages à bas point de fusion, l'un des plus courant est l'alliage eutectique Sn63Pb37. Cependant pour des raisons environnementales, le futur favorise l'utilisation d'alliages sans plomb.

Ce matériau viscoélastique est très complexe de par sa composition, ses propriétés et sa stabilité dans le temps. Le flux, est lui-même une suspension colloïdale, constituée de plus d'une dizaine de produits chimiques (résines, agents stabilisants, anti-oxydants, acides, solvants, agents épaississants, ...), dont certains sont solubles et d'autres en suspension interagissant les uns avec les autres. Lors du mélange avec la poudre métallique, d'autres interactions se créent et bien que théoriquement, il ne devrait pas y

avoir de réaction chimique avant la cuisson (Nguty et Ekere, 2000b), il arrive qu'il y en ait, notamment dans le temps (comme l'oxydation). Ce matériau étant thixotropique, ses propriétés d'écoulement ont tendance à changer avec le temps de même que sa nature chimique. Une pâte idéale devrait avoir des fines particules, une viscosité de départ élevée, une contrainte seuil importante, et doit être fortement rhéofluidifiante (Evans et Beddow, 1987). La thixotropie n'est pas une propriété recherchée.

La méthode la plus souvent adoptée actuellement en recherche industrielle consiste à corriger les défauts reliés aux problèmes observés lors de l'application. En plus d'être très subjective, cela entraîne beaucoup de frais de développement pour des produits non viables. La rhéologie, pouvant prédire le comportement viscoélastique de la pâte à souder, permettrait dès le départ de définir la valeur de certains paramètres essentiels recherchés dans l'application du matériau.

Très peu d'articles de littérature traitent de la caractérisation en rhéologie de la pâte à souder et le plus souvent ces articles sont redondants. Certains relatent de problèmes rencontrés lors des mesures liés à la complexité de la suspension mais aucun ne parle de modèle bien développé afin d'optimiser la formulation et prédire le comportement à l'application par la rhéologie. Les forces principales agissantes pour la rhéologie sont de nature cinétique et thermodynamique et couvrent également le mouvement thermique. La difficulté de prédiction de la rhéologie est apparemment due au manque de connaissances de la structure et de la nature des forces exercées par les molécules/particules.

Ce projet de recherche porte sur la partie impression de la pâte sur le circuit imprimé et a pour but de pouvoir prédire son écoulement d'après la rhéologie. L'emphasis est donc surtout mise sur la caractérisation complète en rhéologie du matériau et l'optimisation de l'impression fera l'objet d'études futures.

## ORGANISATION DU MÉMOIRE

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le chapitre 1 fait état de l'état de l'art de la littérature sur les suspensions. Dans ce chapitre seront abordés les forces, les modèles rhéologiques et la caractérisation actuelle en rhéologie de la pâte à souder électronique.

Le chapitre 2 présente les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales.

Le chapitre 3 rapporte les résultats des essais préliminaires permettant entre autre de définir le conditionnement et la prise de mesure, de vérifier le glissement apparent aux parois et de définir la zone de viscoélasticité linéaire.

Le chapitre 4 porte sur la caractérisation en rhéologie du flux et de la pâte à souder électronique, laquelle est faite sous forme d'article. Cet article est intitulé «Rheological Characterization of a Solder Paste for Surface Mount Application» et a été soumis à la revue *Rheologica Acta*. Cet article est présenté en anglais.

Le chapitre 5 comprend une discussion générale regroupant les chapitres 3 et 4. Ce chapitre est suivi d'une conclusion et des perspectives.



## **CHAPITRE 1      REVUE DE LA LITTÉRATURE**

### **1.1    Nature des forces dans les suspensions**

De nombreuses forces entrent en jeu lors de l'étude de la rhéologie des suspensions. Ces forces agissant sur les particules sont classées suivant le fait qu'elles soient hydrodynamiques ou non hydrodynamiques. Les forces hydrodynamiques résultent du déplacement des particules dans le fluide lors de l'écoulement et sont donc d'ordre macroscopique. La migration des particules, leur réorientation, le bris de la structure, la formation de floes ou d'agrégats résultent directement de l'action de ces forces. Les forces non hydrodynamiques sont indépendantes de l'écoulement et sont directement reliées aux interactions entre les particules et entre ces dernières et le fluide suspensif. Les forces découlant de l'agitation thermique telles que le mouvement Brownien, les forces de dispersion de Van der Waals ou encore les forces électrostatiques font partie de cette catégorie. L'ampleur des interactions non hydrodynamiques dans une suspension est reliée à la taille des particules de manière générale et plus cette dernière augmente, plus le champ d'action de ces forces est réduit. Elles sont notamment très présentes dans les suspensions de type colloïdales (sous micron) et sont responsables de leur comportement non-Newtonien (Jeffrey et Acrivos, 1976, Russel, 1980), les particules rigides agissant en tant que concentrateurs de contrainte.

#### **1.1.1    Le mouvement Brownien**

Le mouvement Brownien est caractérisé par l'énergie thermique et le temps requis pour que la particule puisse diffuser à une distance comparable à son rayon (Heyes et Melrose, 1993). Il se traduit par un mouvement erratique des particules de la phase dispersée, lesquelles sont portées par les molécules du fluide suspensif. Ces fluctuations se produisent sur de petites échelles de temps grâce auxquelles le processus de diffusion,

agissant sur une période plus importante, peut entrer en compétition. Le coefficient de diffusion se traduit par  $D = kT/R_w$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $R_w$  le coefficient de résistance relatant le mouvement de la particule (translation ou rotation) à la force nette agissante. Ce coefficient de résistance augmente lorsque la particule devient plus large et donc le coefficient de diffusion diminue. Ceci explique le fait que les grosses particules soient moins affectées par le mouvement Brownien que les petites (Jeffrey et Acrivos, 1976). Ce mouvement peut être négligé pour les particules non colloïdales (ayant un rayon supérieur à 1  $\mu\text{m}$ ) (Tsai et Zammouri, 1988).

Le comportement non-Newtonien est attribué à l'énergie de dissipation causée par la rotation des paires qui est créée par le mouvement Brownien mais détruite par le cisaillement (Krieger, 1972). L'imposition de l'écoulement se fait suivant une période à laquelle la structure change sous l'effet du cisaillement et cette période est inverse au taux de cisaillement appliqué. Si cette période ( $t$ ) est inférieure au temps de relaxation de la structure ( $\lambda$ ), le comportement est non-Newtonien (Heyes et Melrose, 1993). Le nombre de Deborah ( $De$ ) est associé au rapport de ces deux périodes de temps  $De = \lambda/t$ . Lorsque  $De \ll 1$ , le matériau atteint son état d'équilibre durant l'expérience et ses effets élastiques sont négligeables (Heymann et al. 2002, Carreau et al. 1997, Macosko 1994). Lorsque les forces hydrodynamiques augmentent considérablement (haut taux de cisaillement), indépendamment de la polarité du fluide, le comportement Newtonien est atteint.

La mesure de l'importance relative de l'écoulement et de la diffusion se traduit par le nombre adimensionnel de Péclet ( $Pe$ ). À faibles  $Pe$ , le cisaillement est seulement une perturbation de la structure d'équilibre et donc les fluctuations de densité sont seulement attribuées aux forces Browniennes. À haut  $Pe$ , le système est conduit loin de la structure d'équilibre et la convection est dominante lors du réarrangement structurel.

La diffusion peut se faire soit selon un processus de translation ou un processus de rotation. Pour les solutions diluées, les particules sont éloignées les unes des autres et c'est surtout le mouvement de translation qui prédomine (modèle des sphères dures de Krieger et Dougherty, 1959, Brenner, 1972). Pour les systèmes plus concentrés, les interactions entre les particules ne peuvent être négligées et la rotation de la particule affectera le mouvement de ses voisines.

$$\text{Translation : } Pe_t = a^2 \gamma / D_t \text{ avec } D_t = \frac{kT}{6\pi\mu_0 a} \text{ et } R_w = 6\pi\mu_0 a \quad (1.1)$$

$$\text{Rotation : } Pe_r = \gamma / D_r \text{ avec } D_r = \frac{kT}{8\pi\mu_0 a^3} \text{ et } R_w = 8\pi\mu_0 a^3 \quad (1.2)$$

Avec  $a$  le rayon de la sphère.

### 1.1.2 Les forces dispersives de London-Van der Waals

La manifestation principale des forces de Van der Waals est la floculation. Les particules dispersées se regroupent et forment des agrégats ou même des réseaux de particules pour lesquels chaque particule contribuant à sa formation garde son identité mais perd son indépendance cinétique (Hiemenz, 1986). Les attractions de Van der Waals résultent d'interactions entre les dipôles et sont le résultat d'un champ électrique produit par le premier dipôle agissant sur le second. Ces interactions peuvent avoir lieu entre un dipôle permanent et un dipôle induit (équation de Debye), entre deux dipôles permanents (équation de Keesom) ou entre deux dipôles induits (équation de London). Pour ces dernières, étant donné qu'il n'est pas nécessaire qu'il y ait de dipôle permanent, elles peuvent avoir lieu entre les molécules de n'importe quelle substance.

La totalité des forces de dispersions entre deux particules nécessite l'intégration de toutes les interactions entre les dipôles des molécules. Cette force de liaison peut être

estimée à l'aide de la constante de Hamaker,  $A$ . Son expression est obtenue par l'équation de Lifshitz (Tsai et Viers, 1987) :

$$A = \frac{3}{4kT} \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (1.3)$$

Avec  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_3$  les constantes diélectrique des particules et du fluide suspensif, et  $n_1$  et  $n_3$  les indices de réfractons correspondants,  $k$  la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck et  $\nu_e$  la fréquence d'absorption. Le potentiel des forces dispersives entre deux particules ( $V_D$ ) peut-être exprimé par la forme suivante (Macosko, 1994) :

$$V_D = -A H_g \quad (1.4)$$

avec  $H_g$  est fonction de la géométrie et de la distance des particules. Tsai et Viers (1987) ont observé pour des particules de graphites non colloïdales que les attractions de Van der Waals, calculées par la valeur de la constante  $A$ , augmentaient lorsque la polarité du fluide suspensif diminuait. De plus, ils ont observé que l'indice de loi de puissance, lié au comportement rhéofluidiant de la suspension, allait dans le même sens que les forces d'attraction de Van der Waals. Les forces de London-Van der Waals sont assez faibles et agissent sur de courtes échelles de distance (Jeffrey et Acrivos, 1976).

### 1.1.3 La stabilisation stérique et la répulsion électrostatique

Afin de contrer les mécanismes conduisant à la floculation et de stabiliser les suspensions, on a recours à des mécanismes de répulsion. Dans les systèmes aqueux pour lesquels la floculation est liée aux forces de dispersions attractives, on peut contrer ces forces par l'ajustement de la concentration en ions de la masse (fluide suspensif),

d'où la répulsion électrostatique. Pour les systèmes non aqueux et certains systèmes aqueux, la stabilisation se fait par répulsion stérique à l'aide de polymères.

#### **1.1.4 La stabilisation stérique**

Ce type de stabilisation est caractéristique des milieux non aqueux pour lesquels la stabilisation électrostatique est plus difficile ou encore pour les systèmes où les forces ioniques sont importantes. De manière générale, il s'agit d'ajouter un polymère à la suspension qui joue un rôle stabilisant. Ce dernier peut soit s'adsorber à l'interface entre la particule et le fluide suspensif soit se greffer à la particule (copolymère). Dans ce cas il y a une réaction chimique.

Il existe deux méthodes d'ajout du stabilisant lors de la préparation des suspensions : *in situ* souvent à l'aide d'un précurseur ou par l'addition du stabilisant à la fin du processus. Les meilleurs stabilisants sont les blocs amphipathiques ou les copolymères greffés (Napper, 1977).

L'une des séquences du copolymère, l'ancrage, est faite de manière à optimiser l'adsorption à la surface de la particule tandis que l'autre séquence est une extension maximale insoluble qui joue un rôle stabilisant. L'ancre empêche la partie insoluble de partir et d'être attirée par les particules environnantes. Cette partie insoluble peut cependant s'échapper de la zone d'interaction par un mouvement latéral des molécules de stabilisant autour de la surface ou par la désorption à la surface. Ce mouvement latéral peut être évité par l'enrobage des particules. La désorption peut être éliminée par la fixation de groupes stabilisants à des chaînes adéquates de polymère insoluble assurant la fixation (chimique ou physique) des groupements à la particule (Napper 1977).

Il y a deux espaces définis pour les segments de polymère : le premier est thermodynamique (volume exclusif occupé par les segments de polymère) et le second concerne les contributions élastiques. Lorsque la distance séparant les particules décroît (floculation), les couches adsorbées commencent à se superposer. C'est cet entassement des chaînes de polymère dans le volume de superposition qui conduit à la stabilisation stérique.

D'un point de vue énergétique, lors de la floculation, il y aurait augmentation de l'énergie libre de Gibbs, ce qui empêcherait la complétion de l'étape. Une énergie positive conduit à la répulsion tandis qu'une énergie négative conduit à la floculation spontanée (Hiemenz, 1986). On distingue deux sortes de stabilisation : entropique ou enthalpique. La relation directe se fait via l'équation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G_R$ ) et dépendamment des valeurs de changements enthalpique ( $\Delta H_R$ ) ou entropique ( $\Delta S_R$ ), la floculation est favorisée soit par chauffage (stabilisation enthalpique) ou refroidissement (stabilisation entropique).

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R \quad (1.5)$$

La stabilisation stérique, contrairement à la stabilisation électrostatique est donc fortement dépendante de la température. Le solvant joue aussi un rôle clé dans la stabilisation. Dans la zone d'interaction, les molécules du solvant ont un potentiel chimique différent des molécules à l'intérieur du corps de la masse et si ce potentiel est inférieur à celui de la masse, les molécules du solvant s'écoulent dans la zone d'interaction et forcent les molécules à se répartir. La conformation des macromolécules à l'interface détermine la distribution de la densité des segments et contrôle donc la dépendance de la distance de répulsion stérique dans les systèmes stables (Napper, 1977). Le potentiel de stabilisation stérique ( $V_s$ ) peut être prédit par l'équation suivante (Napper, 1983) :

$$V_s = \frac{akT(1/2 - \chi)\delta^2}{H_s v_s} \quad (1.6)$$

Avec  $\chi$ , le paramètre d'interaction de la théorie de Flory-Huggins (Flory, 1953),  $H_s$  une fonction de la distance entre les particules,  $\delta$  l'épaisseur de la couche stabilisée, et  $v_s$  le volume du fluide suspensif.

### 1.1.5 Les forces de répulsion électrostatiques

La charge à la surface d'une particule peut provenir de la dissociation des groupes à la surface, d'une adsorption spécifique d'ions ou encore de polymères ioniques. La répulsion électrostatique est due aux forces coulombiennes entre ces particules chargées et peut être mesurée lors d'expériences en électrophorétique (Jeffrey et Acrivos, 1976). Elle est dérivée de la distribution ionique en fonction de la distance à partir de l'interface chargée et la façon dont cette distribution est troublée lors du rapprochement des dites surfaces (Flatt et Bowen, 2003).

Cette distribution ionique est calculée en supposant que la suspension est à l'équilibre et donc pour chacune des espèces, le potentiel électrochimique est le même et ce, peu importe la distance par rapport à la surface chargée (Flatt et Bowen, 2003). Avec le temps, la nature des surfaces exposées se modifie et les potentiels des autres composants ioniques vont s'adapter aux nouvelles conditions d'équilibre.

La distribution des ions à l'interface chargée est décrite par le modèle de double couche électrique de Gouy-Chapman qui distingue deux zones. La première est la couche de Stern (ou couche compact), immobile qui entoure la particule et qui est de charge opposée à la particule et la seconde est la couche de Gouy ou de Debye-Hückel, laquelle

est diffuse. La longueur de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) caractérise le centre de la charge du nuage d'ions diffus (Russel, 1978) et est la mesure de l'épaisseur du nuage de charges ainsi formé.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{e^2 I}} \quad (1.7)$$

Avec  $\epsilon$  la constante diélectrique,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $e$  la charge électronique et  $I$  la force ionique. La longueur de Debye est de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$  ou moins dans les systèmes aqueux. Les forces électrostatiques sont donc significatives pour des particules de l'ordre du micron ou du sous micron. Le potentiel de répulsion électrostatique ( $V_E$ ) pour des surfaces présentant de faibles potentiels ( $\psi_0$ ) et de minces doubles couches, peut être calculé suivant l'approximation (Hunter, 1989):

$$V_E = 4\pi\epsilon \frac{a}{2 + H/a} \psi_0^2 \exp(-\kappa H) \quad (1.8)$$

La stabilisation des suspensions colloïdales se fait selon deux<sup>1</sup> mécanismes physiques appelés les effets électrovisqueux (Russel, 1980). Le premier effet vient de la résistance du nuage d'ions contre la déformation imposée par l'écoulement. Le champ électrique asymétrique crée des contraintes qui s'opposent à l'écoulement et conséquemment rétablit l'équilibre de la double couche. Le second effet vient de la répulsion entre les particules chargées. À haute concentration électrostatique, les suspensions colloïdales stabilisées peuvent être substantiellement plus visqueuses que les suspensions de particules plus grosses à cause des forces entre les particules. Lorsque deux sphères chargées se rapprochent en cisaillement simple, les forces de répulsion électrostatiques

---

<sup>1</sup> En réalité il y a trois effets électrovisqueux, le troisième étant la distorsion de la particule même due à l'augmentation des forces électrostatiques à cause de la charge de la particule. Cependant dans un système de particules rigides, il y a absence de ce troisième effet d'où l'emphase sur les deux premiers (Krieger, 1972).



les obligent à traverser les lignes de courant du fluide en dissipant de l'énergie. Chen, Blachford et Goring en 1966 (Russel, 1978) ont été les premiers à faire l'analyse du second effet électrovisqueux.

Une longueur de Debye importante augmente la probabilité d'interactions entre les particules responsables du second effet électrovisqueux. On peut donc modifier la viscosité en altérant la concentration en ions du fluide suspensif (par exemple par la modification de la concentration en KCl pour des sphères de polystyrène en suspension, observé par Horn et Richtering, 2000). De par ce fait, on altère l'épaisseur du nuage de charge entourant la particule. Les effets électrovisqueux diminuent lorsque la taille des particules augmente et ils sont maximaux lorsqu'il y a une contrainte seuil (Jeffrey et Acrivos, 1976). Krieger (1972) a démontré, pour des suspensions de latex, qu'à contrainte de cisaillement suffisamment importante, la viscosité devient indépendante de la concentration en électrolyte mais qu'à contrainte plus faible il y a un minimum distinct de viscosité observé, correspondant à une concentration en électrolyte précise, laquelle est indépendante de la contrainte.

Les phénomènes électrocinétiques et électrovisqueux entraînent la perturbation de l'équilibre de la double couche tandis que les forces électrostatiques et le mouvement Brownien rétablissent l'équilibre en mettant en mouvement les ions par dissipation énergétique (Russel, 1978).

## 1.2 Modèles rhéologiques décrivant le comportement des suspensions

Depuis les travaux d'Arrhenius, de nombreux modèles ont été développés, tenant compte des divers phénomènes observés lors des études tels : la contrainte seuil, la charge maximale, le comportement rhéofluidifiant, la thixotropie ou encore le comportement rhéoépaississant à haut cisaillement (discontinuité dans la courbe d'écoulement). Le but du mémoire n'étant pas l'étude approfondie des modèles, ces derniers seront présentés sous forme de deux tableaux principalement. Les modèles présentant un intérêt particulier pour cette recherche sont ceux reliés à la charge de sphères dures, faisant état de la contrainte seuil et exprimant le comportement rhéofluidifiant du matériau. Nous n'aborderons pas l'écoulement élongationnel ni les modèles faisant état de suspensions de fibres.

Le modèle des sphères dures (détaillé par Krieger et Dougherty en 1959) a une place prépondérante dans la théorie des colloïdes et a été adopté par de nombreux scientifiques tels qu'Einstein en 1906 et 1911 pour les études sur le comportement des suspensions diluées de concentrations volumiques inférieure à 0.01 (Macosko 1994, Carreau et al. 1997) ou encore Verwey et Overbeek (1948) pour l'étude de la stabilité colloïdale et Kirkwood et Mazur (1952) pour représenter l'agrégation de protéines. Le modèle de Krieger et Dougherty est l'un de ceux qui a le plus de succès aux approches de la charge maximale,  $\phi_m$  (Wildemuth et Williams, 1984).

La viscosité relative est définie par  $\eta_r = \eta_s / \eta_f$  avec  $\eta_s$  la viscosité de la suspension et  $\eta_f$  la viscosité de la matrice. Elle est indépendante de la taille des particules et de la polydispersité, si les effets électrovisqueux sont absents (Wildemuth et Williams, 1984). La viscosité relative doit être déterminée à la même contrainte de cisaillement pour la suspension et la matrice et non au même taux de cisaillement que la matrice soit ou non Newtonienne (Poslinski et al., 1988a). La raison est que pour des systèmes fortement

concentrés ( $\phi > 0.5$ ), les interactions entre les particules sont importantes. Ces suspensions souvent ont une valeur de contrainte seuil élevée et donc, lorsque la contrainte de cisaillement approche la valeur seuil, la viscosité de la suspension tend vers l'infini. Par conséquent, une expression relatant la viscosité relative prise pour une même valeur de taux en cisaillement ce serait plus valide étant donné que la viscosité relative n'est pas constante mais décroît avec la contrainte en cisaillement (Poslinski et al., 1988a).

La viscosité intrinsèque est définie par :

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{(\eta_s - \eta_{fl})}{\phi \eta_{fl}} \quad (1.9)$$

Elle est dépendante de la forme des particules et peut représenter le comportement non Newtonien au travers de sa dépendance à la contrainte en cisaillement (Wildemuth et Williams, 1984). Pour des sphères dures, selon les expériences d'Einstein, ce coefficient se situe entre 2.5 et 3.0 et est indépendant de la contrainte. Pour des billes de polystyrène (PS) de 0.1 à 0.9  $\mu\text{m}$ , par exemple, elle est de 2.504 +/- 0.046 (Saunders, 1961). Pour les autres formes symétriques, elle est supérieure à ces valeurs et sa dépendance à la contrainte augmente suite à l'orientation des particules dans l'écoulement (Scheraga, 1955). Une présence de charge électrique contribuera aussi à l'augmentation de la valeur de la viscosité intrinsèque à cause de la croissance de la dissipation d'énergie dans la double couche (Krieger, 1972).

Le symbole  $\phi_m$  représente la valeur de compaction maximale des particules, c'est-à-dire le volume maximal de particules que l'on peut introduire dans la totalité du volume de la suspension et pour lequel la viscosité diverge vers l'infini. De manière générale, pour des particules sphériques, cette valeur se situe autour de 0.65. Maron et Pierce (1956) l'on définit entre 0.55 et 0.61 pour des suspensions de noir de carbone, de fibres et de

billes de verre et de talc, Kitano et al. (1981) ont trouvé une valeur de 0.68 pour de petites sphères de verre (billes, billes creuses). Une valeur théorique de 0.74 peut être définie pour des sphères en réseau hexagonal (Wildemuth et Williams, 1984, Gupta et Seshadri, 1986).

**Tableau 1.1 Modèles Newtoniens présentant le comportement de sphères dures non interactives**

Arrhenius, 1877	$\eta_r = \exp \left[ C \left( \frac{h\phi}{1-h\phi} \right) \right]$ où h est le facteur de solution et définit le volume effectif
Einstein, 1911	$\eta_r = 1 + \frac{5}{2} \phi$
Eilers, 1941	$\eta_r = \left( 1 + \frac{1.25\phi}{1-\phi/\phi_m} \right)^2$
Mooney, 1951	$\log \eta_r = \frac{5}{2} \left( \frac{\phi}{1-K\phi} \right)$ où $1.35 < K < 1.91$ , K étant le facteur de charge
Maron et Pierce, 1956	$\eta_r = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2}$
Krieger et Dougherty, 1959	$\eta_r = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m}$
Tomas, 1965	$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + A \exp(B\phi)$ avec $A = 0.00273$ et $B = 16.6$
Frankel et Acrivos, 1967	$\eta_r = \frac{9}{8} \left[ \frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}} \right]$
He et Ekere, 2001	$\eta_r = \exp \left[ 5.56\phi_m \left[ (1 - \phi/\phi_m)^{-0.45} - 1 \right] \right]$ Pour des suspensions bidisperses

La viscosité intrinsèque ( $\eta_r$ ) peut être représentée graphiquement en fonction de la fraction volumique ( $\phi$ ) de particules et ainsi la charge maximale peut être déterminée (Kitano et al., 1981), la courbe tracée correspond à l'équation de Maron et Pierce. Si à

la place  $\eta_r$  est représenté en fonction de  $\phi/\phi_m$ , on obtient alors une courbe maîtresse indépendante du type de matrice et de la température (Poslinski et al., 1988a).

L'un des désavantages des modèles relatant des sphères dures serait que le comportement non-Newtonien des suspensions n'est pas relaté pour des fractions volumiques concentrées (Heymann et al., 2002). En fait il y aurait deux zones pour la fraction volumique maximale, une à faible contrainte et une autre pour les contraintes élevées (Wildemuth et Williams 1984, Heymann et al. 2002). Un concept de dépendance à la contrainte de la charge maximale ce basant sur la contrainte seuil est alors introduit par Heymann et al. et est appliqué pour des sphères de polyméthyle méthacrylate (PMMA) monodisperses dans une matrice Newtonienne de polydiméthyle siloxane (PDMS). La contrainte seuil relative peut être reliée à la fraction volumique en particules par l'expression suivante :

$$\sigma_{y,r} = \frac{\sigma_{y,app}}{\sigma_{y,app}^0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max,0}}\right)^{-2} - 1 \quad (1.10)$$

avec  $\sigma_{y,app}^0$ , un paramètre empirique représentant la contrainte seuil à  $\phi = \left(1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}\right)\phi_{\max,0}$  et  $\phi_{\max,0}$  représentant la charge maximale pour de faibles déformation en cisaillement. Bien que ce modèle ait l'avantage de présenter le concept de contrainte seuil, il a le désavantage de ne pas tenir compte des autres phénomènes non Newtonien tels la rhéofluidifiante, la thixotropie ou encore le phénomène de rhéoépaississement à taux de cisaillement élevé.

Des modèles ont aussi été développés spécifiquement pour des suspensions bidisperses, à partir de ceux développés pour les suspensions monodisperses. Citons à titre

d'exemple l'expression théorique de Gupta et Seshadri pour le calcul de  $\phi_m$  ou encore celui de Sengun et Probst, 1989 pour les boues de charbon.

### 1.2.1 La contrainte seuil

Le concept de la contrainte seuil a fait l'objet de nombreuses discussions aux cours des dernières années et la difficulté réside dans la question : où commence l'écoulement? Une définition simple serait le point où lorsqu'on augmente la contrainte, le matériau solide jusqu'alors montre un comportement liquide et se déforme de façon continue (Barnes, 1999). La mesure de la contrainte seuil est reliée aux conditions expérimentales, aux limites de l'instrument de mesure et à la période d'observation (Cheng, 1986). Barnes (1999) présente une revue exhaustive du concept et relate plus d'une centaine d'études. L'expression de cette contrainte selon Poslinski (1988a), trouvée à partir des équations de Tanaka et White (1980) et de Kitano et al. (1981), est:

$$\sigma_y = \frac{NA}{8\pi d^3} [1 - \phi/\phi_m]^{-4} + \frac{3N\epsilon\epsilon^0\psi_0^2}{4\pi\kappa^{-1}d} \quad (1.11)$$

avec  $N$  le nombre de premiers voisins pour chaque sphère pour une configuration de charge donnée (pour cubique à face centrée ou hexagonal compact,  $N=12$ ),  $A$  la constante de Hamaker,  $\psi_0$  le potentiel de surface des particules,  $\epsilon$  la constante diélectrique de la matrice,  $\epsilon^0$  la permittivité de l'air,  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye et  $d$  le diamètre des particules. On note que la valeur de la contrainte seuil augmente avec : l'addition des particules, la diminution de leur taille et l'augmentation des forces d'interactions.

**Tableau 1.2 Modèles non-Newtoniens présentant le comportement viscoplastique et la contrainte seuil**

Bingham, 1922	$\sigma = \sigma_y - \eta \dot{\gamma}$ si $\sigma > \sigma_y$ $\dot{\gamma} = 0$ si $\sigma \leq \sigma_y$ , $\sigma_y$ étant la contrainte seuil
Ostwald, 1925 Loi de puissance	$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$ , $n$ étant l'indice de loi de puissance si $n < 1$ rhéofluidifiant, si $n > 1$ rhéoépaississant
Herschel-Bulkley, 1926	$\eta = \sigma_y \dot{\gamma}^{-1} + K_c \dot{\gamma}^{n-1}$ ou $\sigma = \sigma_y + K_c \dot{\gamma}^n$ $K_c$ est un indice de consistance
Casson, 1959	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_y} + \sqrt{\eta_0 \dot{\gamma}}$ si $\sigma > \sigma_y$ $\dot{\gamma} = 0$ si $\sigma \leq \sigma_y$
Krieger, 1972	$\frac{\eta_r - \eta_{r,\infty}}{\eta_{r,0} - \eta_{r,\infty}} = \frac{1}{1 + \sigma_r / \sigma_c}$ avec $\sigma_r = \frac{\sigma a^3}{kT}$ dérivé de Pe et $\sigma_c = \frac{kT}{3a^3}$ , une constante
Bird-Carreau, 1974	$\eta = \eta^0 \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{(n-1)/2}$ $\lambda$ , paramètre empirique (réciproque de $\dot{\gamma}$ ), marquant le début de la rhéofluidifiante
Poslinski, 1988 (Modèles de Bird-Carreau et Herschel-Bulkley combinés)	$\eta_c = \sigma_y \dot{\gamma}^{-1} + \eta_c^0 \left[ 1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^2 \right]^{(n-1)/2}$ avec $\eta_c = \eta_{fl}^0 \eta_r = \eta_{fl}^0 (1 - \phi / \phi_m)^{-2}$ et $\lambda_c = \lambda_{fl} \lambda_r = \lambda_{fl} (1 - \phi / \phi_m)^{-2}$ L'indice c réfère au composite et l'indice fl à la matrice

Bingham en 1922 présente une expression relatant de l'absence de mouvement avant la contrainte seuil et un comportement Newtonien pour une contrainte appliquée supérieure à la valeur seuil. Ce modèle a cependant le désavantage de ne pas présenter le comportement rhéofluidifiant de la matrice. Conséquemment, Keentok en 1982 a plutôt choisi le modèle de Herschel-Bulkley pour modéliser ses suspensions de graisse lubrifiante. La viscosité prédite par le modèle est celle de la suspension ainsi que la contrainte seuil utilisée, l'indice de loi de puissance utilisé est celui de la matrice. Il n'y

aurait pas de changement dans l'indice de loi de puissance dû à l'addition de particules dans la matrice, seule la dissipation visqueuse survient (Jarzebski, 1981, Poslinski, 1988a). Un fluide ayant un indice de loi de puissance élevé ( $n=1$ , Newtonien) est plus sensible à la concentration de particules que celui ayant un indice de loi de puissance faible (très rhéofluidifiant).

Dans l'équation de Herschel-Bulkley, les coefficients  $\sigma_y$  et  $K_c$  sont empiriques et décrivent seulement la région loi de puissance de la courbe de viscosité (Poslinski, 1988a). Une amélioration du modèle précédent a donc été proposée, lequel, combiné avec l'équation de Bird-Carreau pour décrire aussi le comportement Newtonien à faible cisaillement de la suspension. Poslinski a supposé qu'il n'y a pas d'effets de dilatance à haut taux de cisaillement.

### 1.2.2 La thixotropie

La thixotropie se traduit par la décroissance de la viscosité avec le temps sous l'application d'une contrainte ou d'une déformation constante. Cette décroissance est suivie d'une recouvrance graduelle lorsque la charge (contrainte ou déformation) est enlevée. Une confusion existe entre le concept de viscoélasticité et celui de thixotropie (Barnes, 1997). La différence vient du fait que même si ces deux phénomènes sont fonction du temps, la viscoélasticité linéaire se produit dans la région linéaire de l'écoulement où la structure reste inchangée tandis que la thixotropie est du domaine non-linéaire et la structure est brisée par la déformation du matériau. Une revue complète du concept de thixotropie a été faite par Barnes en 1997.

L'introduction de la thixotropie dans un modèle nécessite l'utilisation d'un paramètre de structure,  $\xi$  et l'évolution du paramètre de structure dépend de la cinétique de l'écoulement. Yziquel et al. (1999) présentent notamment des modèles pour des



suspensions colloïdales de silica fumé dans de l'huile de paraffine et des enduits colorés. La viscosité structurelle peut être exprimée par :

$$\eta(\xi) = \frac{\eta_0}{f(\xi)} \quad (1.12)$$

Avec  $f(\xi)$ , une fonction structurelle empirique tenant compte du comportement élastique à très faibles déformations et de la viscosité en cisaillement exprimée par une loi de puissance avec une limite pour les hauts taux de cisaillement.

### 1.2.3 Correspondance entre la viscosité complexe et la viscosité en cisaillement

La règle usuelle pour les systèmes de polymères et les solutions pour la correspondance entre la viscosité en cisaillement ( $\eta(\dot{\gamma})$ ) et la viscosité complexe ( $\eta^*(\omega)$ ) est celle de Cox-Merz, établie en 1958 :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (1.13)$$

L'application de cette règle est dans le domaine de viscoélasticité linéaire seulement. Pour les systèmes dispersés où le domaine linéaire est réduit à de faibles taux de cisaillement et fréquence, l'utilisation de cette règle est très limitée (Mas et Magnin, 1997). Les systèmes présentant notamment une contrainte seuil ont des relations très complexes entre la plasticité et l'élasticité avant le point de transition et le comportement visqueux par la suite. Pour ces raisons, la règle de Cox-Merz ne peut être utilisée. Doraiswamy et al. (1991) ont donc mis au point une règle modifiée de Cox-Merz tenant compte de ces systèmes seuil. Cette règle a été nommée Rutgers-Delaware, d'après la contribution des deux universités (suggestion de Krieger en 1992), et se base sur le fait qu'il faille tenir compte de l'amplitude de déformation ( $\gamma_m$ ) pour ces systèmes.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\gamma_m \varpi) \right|_{\dot{\gamma} = \varpi} \quad (1.14)$$

Krieger (1992) a déclaré que cette règle devrait s'appliquer pour tout système où le temps de recouvrance structurelle est supérieur à la période d'oscillation. Cette règle a été utilisée avec succès pour certains types de suspension telle la pâte de pomme de terre (Alvarez et al., 2004) ou encore des fibres de verres dans de la résine (Servais et al., 1999) et du polybutène (Bayram et al., 1998) mais pour certains systèmes, notamment thixotropes (Mujumdar et al., 2002), elle ne s'applique pas. Pour de tels systèmes, lors de faibles fréquences (cycle oscillatoire long), il y a compétition entre le bris de la structure et sa reconstruction, ce qui complique grandement l'écoulement. Mas et Magnin en 1997 ont observé que cette règle est adéquate à la graisse lubrifiante pour de larges amplitudes de déformation seulement.

### 1.3 Propriétés des particules et phénomènes propres aux suspensions

Le type d'écoulement a une grande influence sur les propriétés de la suspension. La plupart des modèles pour le calcul de la viscosité effective assument que les conditions d'écoulement sont isotropiques, ce qui n'est souvent pas le cas et ce même pour les particules sphériques; d'où les problèmes lors de la caractérisation du comportement non-Newtonien (Jeffrey et Acrivos, 1976). Plusieurs phénomènes sont donc à considérer lors de l'étude des suspensions, notamment la qualité des particules soit la taille, la distribution et la surface ainsi que la physique de l'écoulement dont les phénomènes de glissement, de sédimentation et de structure.

#### 1.3.1 L'effet de la distribution, de la taille et de la surface des particules

La forme et la surface des particules sont un aspect important à considérer notamment lors de la détermination de la charge maximale du système. Lorsque le ratio entre la longueur et le diamètre d'une particule augmente, comme dans le cas des fibres, la charge  $\phi_m$  diminue. Pour les fibres cette tendance est linéaire (Kitano et al., 1981). Lors d'irrégularités de surface, il a été observé que la viscosité relative augmente avec ces irrégularités de même que la valeur de  $\phi_m$  a tendance à diminuer. Tsai et al. (1992) ont noté une valeur de 0.50 pour du sable tamisé par rapport à 0.62 pour des billes de verres de même taille et ce dans le même fluide suspensif, l'huile de silicone. Metzner (1985) a obtenu une valeur de 0.44 pour le cristal rugueux par rapport à 0.68 pour les sphères lisses.

Deux mécanismes sont souhaités afin que la variation de taille des particules ait une importance notoire dans les suspensions concentrées. Le premier consiste en une dilatation locale du système pour permettre à une couche de particules de glisser par rapport à une autre qui se déplace plus lentement. Une différence infime dans la taille des

particules favorise ce déplacement. Le deuxième mécanisme, encore plus important, assure de grands changements au niveau de la densité de charge maximale si la distribution des particules est large (Metzner, 1985).

#### 1.3.1.1 La polydispersité

Le but premier de la distribution multimodale est de réduire la viscosité de la suspension plutôt que d'augmenter la fraction volumique de particules (Metzner, 1985). Les distributions bimodales facilitent la préparation des suspensions au niveau pratique, à cause de cette viscosité réduite. De même, on peut aussi augmenter la charge maximale de particules ( $\phi_m$ ) en augmentant la modalité. Cependant, après la trimodale, le changement n'est plus aussi significatif. La charge  $\phi_m$  pour une distribution bimodale peut être calculée en utilisant l'expression théorique de Gupta et Seshadri (1986) qui tient compte de la porosité du système chargé (Ouchiya et Tanaka, 1984, 1981 et 1980) et de la distribution des sphères. Cependant cette expression ne tient pas compte des effets d'agglomération de particules (Poslinski et al., 1988b).

Le ratio des diamètres des particules de même que le ratio en nombre de grosses particules par rapport aux petites sont importants au niveau de la détermination de la viscosité relative ( $\eta_r$ ) de la suspension bimodale. Plus le rapport des diamètres  $d/D$ , entre les petites et grosse particules, diminue, et plus  $\eta_r$  a tendance à diminuer. (He et Ekere, 2001, Metzner, 1985), et la charge maximale ( $\phi_m$ ) augmente (Chong et al., 1971). Dépendamment du type de particules, l'apport de fines (ou de grosses) particules diffère pour la détermination du minimum de viscosité relative. Cependant, pour un même système, ce minimum est localisé au même pourcentage (de grosses ou de fines particules) peu importe la quantité volumique totale de particules ajoutées (Polinski et al. 1988b pour des billes de verre, He et Ekere 2001). Il n'est pas nécessaire d'ajouter beaucoup de petites au grosses sphères pour voir ce minimum en viscosité.

### 1.3.2 Le phénomène de glissement

La définition du phénomène de glissement apparent, selon la revue de Barnes (1995) serait: la migration des particules des parois vers le centre de la masse. Un film de liquide d'une épaisseur de 0.1 à 10  $\mu\text{m}$  se situe entre les parois et la masse. Par conséquent lors des mesures en rhéologie, au lieu de mesurer la viscosité de la suspension, on mesure celle du film liquide. Le glissement peut être vérifié par la diminution de la viscosité avec l'entrefer. Dans la section touchant la pâte à souder, ce phénomène de glissement a été observé et détaillé.

Le glissement peut être corrigé mathématiquement par des facteurs (Yoshimura et Prud'homme, 1988) ou encore par l'utilisation de surfaces rugueuses lors de mesures avec par exemple les plaques parallèles (Aral et Kalyon, 1994). Cependant lorsque des mesures à plus haut cisaillement sont requises, il arrive que l'échantillon soit expulsé tel qu'observé pour la pâte à souder (Giri Kolli et al., 1997). Ce point est aussi détaillé dans la section portant sur la pâte à souder.

#### 1.3.2.1 La géométrie à aubes

Une géométrie particulière a été conçue spécialement pour éliminer le problème du glissement : la géométrie à aubes ou vane (Barnes et Nguyen, 2001). Cette technique de mesure a été originellement utilisée en mécanique des sols. Typiquement la géométrie vane est constituée de 2 à 8 pales de fine épaisseur attachées à un arbre cylindrique à une même distance angulaire (Savarmand et al., 2003). L'hypothèse principale de mesure est que le fluide, emprisonné à l'intérieur des pales, bouge avec le rotor du vane sans qu'il n'y ait d'écoulements secondaires (Keentok, 1982) et la contrainte en cisaillement est également distribuée le long de l'entrefer (Barnes et Nguyen, 2001), ce qui rend cette

géométrie particulièrement approprié lors des mesures de la contrainte seuil (Nguyen et Boger, 1985).

Les changements au niveau des dimensions du vane ou encore avec l'augmentation du nombre de pales n'auraient pas d'effet sur les mesures de la contrainte seuil selon Liddell et Boger (1996). La contrainte seuil serait un paramètre du matériau et donc indépendant de la géométrie de mesure; un changement de taille altérerait le taux de développement de la contrainte mais non celui du couple. Cependant, selon Barnes et Nguyen (2001), les effets de bouts sont directement reliés au couple et au ratio entre la longueur du vane et son rayon ainsi qu'au nombre de pales. Pour des pales relativement longues, et pour un nombre de pales plus important, ces effets sont négligeables. Ce dernier point a été confirmé par Savarmand et al. (2003) pour des études sur les solutions de gomme de Xantham.

La géométrie vane est surtout utilisée pour des mesures de contrainte seuil ou encore en cisaillement simple mais assez rarement en mode oscillatoire. Servais et al. (2003) ont étudié les modules visqueux et élastiques lors de gélification de gels de carrageenan, de gélatine et de mousse à raser et ont comparé la géométrie vane aux géométries plus conventionnelles. Des résultats obtenus, les données avec le vane sont similaires aux données de références et la différence, inférieure à 10 %, est associée à l'incertitude statistique.

Cependant l'utilisation de ce type de géométrie n'est pas recommandée pour les fluides faiblement visqueux où les effets d'inertie sont trop importants. Il peut y avoir de la distorsion au niveau de l'écoulement à cause de l'énergie dissipée par les vortex qui se créent entre les pales. Pour cette même raison il n'est pas recommandé d'aller à vitesse de rotation trop élevée (Barnes 1999, Barnes et Nguyen 2001).

### 1.3.3 La sédimentation gravitationnelle

Lorsque la densité entre le fluide suspensif et les particules est très différente, la gravité peut entraîner la sédimentation des particules. Ceci affecte grandement l'homogénéité de la suspension et rend les mesures en rhéologie dépendantes du temps caractéristique de sédimentation. Typiquement, le temps de sédimentation des particules peut être mesuré par le remplissage de cylindres gradués et l'évaluation du temps est faite par la séparation du liquide suspensif et des particules (Tseng et Wu, 2003).

Cet écoulement rampant autour d'une particule sphérique, appelé aussi écoulement de Stokes est décrit par la poussée d'Archimède et la force de traînée venant de l'intégration de la force normale exercée par le fluide sur chaque point de la surface de la sphère et de la force tangentielle venant de l'action de la contrainte en cisaillement (cinétique) (Bird et al., 2002). Lorsque la poussée d'Archimède et les forces cinétiques (traînée et friction) sont en équilibre, on atteint la vitesse terminale ( $v_t$ ) de sédimentation des particules :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_p g = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_f g + 6\pi\mu R v_t \quad (1.15)$$

L'indice p se rapporte aux particules et l'indice fl au fluide suspensif. L'équation de Stokes est valide pour des nombres de Reynolds,  $Re \leq 0.1$ .

### 1.3.4 La structure : friction, lubrification et rhéoépaississement

Pour les systèmes au quasi-repos, où les interactions colloïdales peuvent notamment être négligées, il peut y avoir un contact direct entre les particules amenant de la friction, notamment lorsque la distance de séparation ( $h$ ) entre les particules est nettement inférieure au rayon ( $r$ ). À cet instant, la force la plus importante est la force normale

résultant de la compression du fluide (Coussot et Ancey, 1999). Pour les sphères, l'expression de cette force est :

$$F = -\eta_0 \left( \frac{3\pi r^2}{8h} \right) v \quad (1.16)$$

Avec  $v$  la vitesse relative des particules. Lorsque  $h$  est de l'ordre de la rugosité de la particule par exemple, étant donné qu'à cette distance il y a des écoulements secondaires dus aux irrégularités de surface, cette force de compression des particules entre elles est maximale. Lorsque les forces répulsives deviennent importantes lors de l'écoulement, ce procédé ne peut plus arriver et donc les particules restent lubrifiées par un film liquide durant leur mouvement relatif. Ce contact est lubrifié. Ce genre de contact (direct ou lubrifié) nécessite l'existence d'un réseau continu de particules et ce genre de mélange est appelé suspension granulaire. Ce phénomène est associé au procédé de percolation et arrive à partir d'une fraction volumique critique de particules ( $\phi_c$ ).

S'il y a une dominance de ces effets de compression entre les particules, lors du mouvement en cisaillement de la suspension, il y a alors développement de forces normales et elle ne se comporte donc plus de façon Newtonienne. La configuration des particules n'est alors plus isotropique et ces effets d'entassement introduisent soit une organisation ou un désordre sous l'effet du taux de cisaillement. L'une des conséquences est le rhéoépaississement de la suspension (Coussot et Ancey, 1999).

Le phénomène de rhéoépaississement/ dilatance se traduit par une discontinuité dans la courbe de viscosité à un taux de cisaillement critique. Ce phénomène peut aussi se présenter dans les suspensions colloïdales ayant un comportement rhéofluidifiant au départ. Il est dû à une transition d'un état structural ordonné en un état structural désordonné (Hoffman, 1972). Le taux de cisaillement critique auquel ce phénomène



apparaît dépend de la taille des particules, de la viscosité de la phase continue et des interactions entre les particules.

À faible taux de cisaillement, les forces répulsives gardent les particules en structure ordonnée en couches superposées. Au cisaillement critique, la force de cisaillement devient supérieure aux forces non hydrodynamiques maintenant les particules en structure ordonnée et il y a alors un mouvement de transition ordre-désordre. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité de la suspension. D'autres techniques telle la diffraction de la lumière peuvent faire état de ce changement de structure (Boersma et al., 1990).

Plusieurs auteurs relatent l'observation de ce phénomène et Barnes en 1989 résume plus d'une centaine de travaux sur la question. Boersma et al. (1990) ont étudié l'influence de divers paramètres de suspensions sur le taux de cisaillement critique pour divers types de dispersions dont des sphères de polychlorure de vinyle (PVC). Ils ont observé que le cisaillement critique est proportionnel à la distance entre les particules et diminue lorsque la taille de ces dernières augmente. La température a beaucoup d'influence sur la stabilité de la suspension; la valeur du cisaillement critique diminue avec la température. Un effet similaire est observé lors de la diminution du pH, le potentiel diminuant et donc la stabilisation électrostatique diminuant. Il est à noter que les forces de Van der Waals et le mouvement Brownien ont été supposés négligeables lors de cette étude.

Les aspects précédemment abordés se rapportent à un phénomène de structure dans la suspension. Cependant, dans le cas où la viscosité du liquide environnant est très importante, les forces visqueuses du fluide sur les particules lors de l'initiation de l'écoulement sont tellement importantes que ces interactions entre les particules sont négligeables. Il n'y a donc pas de structure importante qui puisse se construire à cause

de ces forces entre les particules, et les particules agissent alors comme des matériaux inertes. (Metzner, 1985).

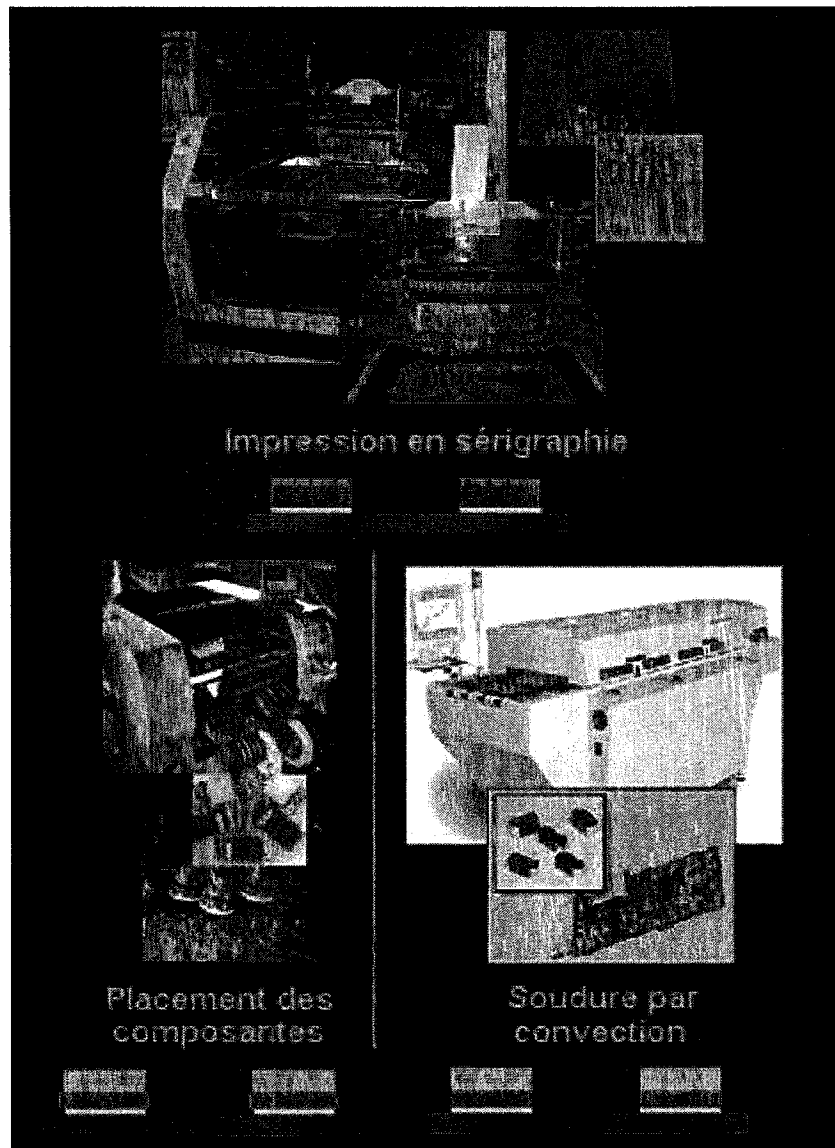
#### **1.4 La pâte à souder électronique**

Tel que mentionné précédemment dans l'introduction du mémoire, la pâte à souder, bien qu'étant la portion la moins onéreuse du circuit électronique, est celle qui génère le plus de défauts, soit près de 60 % post-impression et donc 87% post-soudure (Jackson et al., 2002). Ces défauts d'impression peuvent provenir de plusieurs souches : l'ajustement de l'imprimante, les conditions environnementales ou encore le matériau. L'ajustement de l'appareil doit être fait par un technicien spécialisé et le fabricant de pâte à souder doit spécifier les paramètres tels que la vitesse des râcles et la pression s'accordant à l'application de la pâte. Cette dernière doit aussi être formulée de manière à accepter le mieux possible les changements d'humidité et de température notamment lorsque les cartes électroniques sont fabriquées dans des pays tropicaux. Ces tolérances doivent être indiquées par le fabricant de même que le temps de vie du matériau lors de l'entreposage et lors de l'application (temps d'exposition maximal à l'environnement lorsqu'il est sur l'imprimante).

##### **1.4.1 Le procédé d'impression et l'importance des propriétés d'écoulement**

La figure 1.1 présente un procédé type SMT (Surface Mount Technology) d'application de la pâte à souder. Les propriétés rhéologiques de la pâte sont cruciales surtout lors de la première partie du procédé, soit l'impression. Le tableau 1.3 détaille et allie à chacune des actions les propriétés d'écoulement recherchées (Durairaj et al., 2001 et 2002, Morris et Wojcik, 1991). Lors de la mise en place des composantes (seconde partie du procédé), il est important que le dépôt de pâte sur la carte soit suffisamment fort structurellement pour accepter ce placement très rapide (de 10 000 à 50 000

composantes/ heure par projection des pièces à l'air) ainsi que la masse de la composante. La dernière étapes consiste en la soudure proprement dite dans un four à convection, laquelle a lieu suivant un certain profil de température différent suivant le type de formulation chimique (le flux) et le type d'alliage métallique de la pâte.



**Figure 1.1 Procédé SMT**

	<b>Action</b>	<b>Propriétés d'écoulement</b>
1	La pâte forme un rouleau devant la racle sur le pochoir	Propriétés élastiques et structure de la pâte à souder
2	Mouvement de roulement de la pâte par la poussée de la racle	Adhésion suffisante de la pâte sur la racle, passage de l'état élastique à l'état visqueux à faible taux de cisaillement
3	Écoulement de la pâte dans les cavités du pochoir et impression sur la carte	Bris de la structure à large taux de cisaillement, comportement visqueux, rhéofluidifiante importante
4	Remontée du pochoir à la fin de l'impression de la carte	Recouvrance élastique et reconstruction de la structure
5	Malaxages successifs du même rouleau de pâte	Bris et reconstruction de la structure

**Tableau 1.3 Le procédé d'impression en 5 étapes**

La pâte est un matériau complexe de par sa partie chimique : le flux. Certains éléments lors de sa formulation contrôlent la rhéologie du matériau tels que les solvants, les résines et surtout les agents thixotropiques. Une discussion détaillée de l'importance du procédé d'addition de ces agents se trouve au chapitre 5. Les particules métalliques doivent être homogènes et sphériques et il ne doit pas y avoir de réaction pré-soudure entre ces dernières et le flux.

La figure 1.2 dénombre certains défauts d'impression pouvant survenir. Notamment, les bavures hors des empreintes sur la carte proviennent souvent du matériau, soit à cause de sa formulation de départ (sa viscosité n'est pas assez élevée) ou encore des conditions environnementales à l'application. Ceci peut aussi provenir d'une pression trop importante de l'imprimante. Le mauvais remplissage des empreintes peut provenir du fait que la pâte est trop collante ou encore de viscosité trop élevée, obstruant des ouvertures du pochoir lors de son passage. Ces défauts d'impression conduisent soit à des problèmes de soudure tels que les billes à côté des empreintes et sous les

composantes, soit des ponts de soudure amenant des courts circuits lors des connections électriques ou encore une insuffisance au niveau de la soudure.

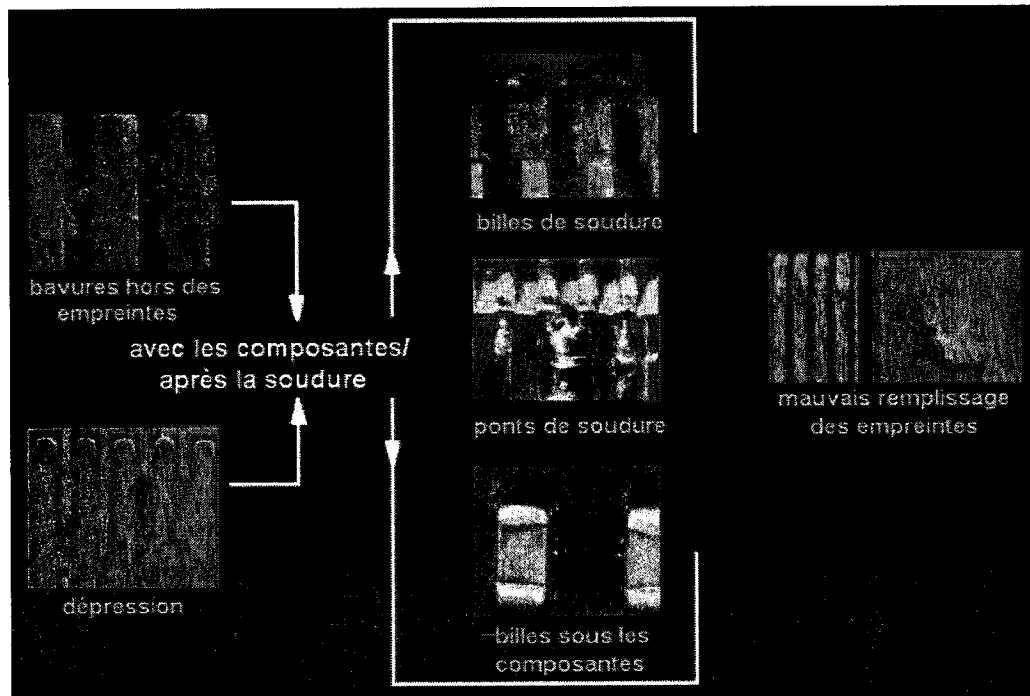


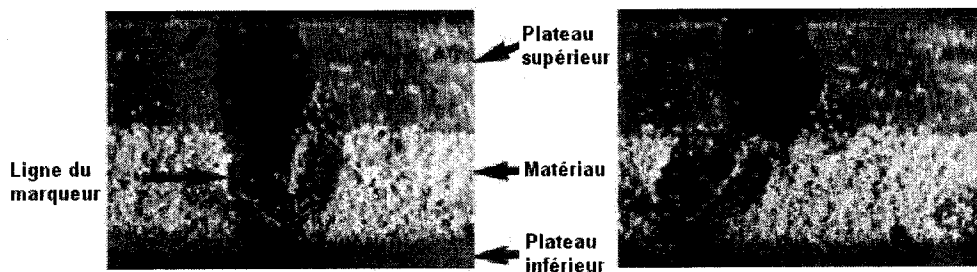
Figure 1.2 Défauts d'impression

#### 1.4.2 La caractérisation en rhéologie

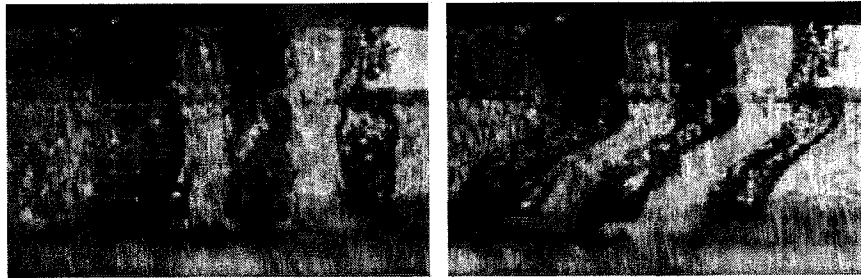
La plupart des études sur la pâte à souder électronique portent sur l'application directement et discutent des défauts d'impression et des améliorations à apporter aux équipements. Peu relatent de caractérisation substantielle en rhéologie et la plupart négligent d'ailleurs totalement les effets propres aux suspensions discutés précédemment tels que le glissement aux parois ou les phénomènes de structure tels que la contrainte seuil ou encore l'historique de l'échantillon. Par exemple, certains auteurs attribuent la décroissance du couple avec le temps, lors de l'application d'un taux de cisaillement constant, à la thixotropie alors que ce phénomène est probablement le résultat du glissement apparent aux parois (tel que Lapasin et al., 1994). D'autres auteurs ont tenté

des mesures en mode oscillatoire ( et ont remarqué une diminution de la viscosité complexe (comportement rhéofluidifiant) et une augmentation des modules avec la fréquence pour une amplitude de contrainte donnée (He et al., 1998), mais là encore on ignore si les mesures ont été faites dans le domaine de viscoélasticité linéaire et si un conditionnement a été appliqué au préalable ou non. Au meilleur de nos connaissances, la plupart (si ce n'est toutes) des études se font avec des géométries à plaques parallèles et aucune ne mentionne le glissement ou la fracture de l'échantillon avant Giri Kolli et al, en 1997 (voir figures 1.3, 1.4 et 1.5).

Ces derniers auteurs ont étudié divers types de pâte à souder et se sont penchés tout d'abord sur les tests préliminaires définissant entre autre le conditionnement (pré cisaillement et repos) nécessaire afin d'éliminer l'historique qui pourrait affecter les mesures, le type de géométrie à utiliser et le problème éventuel de glissement apparent, souvent très présent dans les suspensions fortement concentrées. La vérification du glissement a été faite à l'aide de la méthode du marqueur qui consiste à tracer une ligne perpendiculaire sur les plaques parallèles de la géométrie et sur le matériau à l'intérieur des plaques. Cette méthode a déjà été utilisée par d'autres auteurs (notamment Pignon et al, 1996) et c'est avérée efficace. Le glissement est visible par une discontinuité dans la ligne tracée lors de l'application du cisaillement.



**Figure 1.3** Glissement apparent à la surface pour  $\dot{\gamma}=0.05 \text{ s}^{-1}$ , 10 sec après application, plaques lisses



**Figure 1.4** Glissement interne pour  $\dot{\gamma}=0.05 \text{ s}^{-1}$ , 25 sec après application, plaques rugueuses



**Figure 1.5** Fracture de l'échantillon pour  $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1}$ , plaques lisses

L'utilisation de surfaces rugueuses semble empêcher le glissement apparent aux parois mais cependant, du glissement interne a été observé dans le matériau et ce pour des taux de cisaillement très faibles  $\dot{\gamma}=0.05 \text{ s}^{-1}$ . De plus l'échantillon est expulsé hors des plaques (fracture de l'échantillon) pour un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1}$ . Giri Kolli et al. (1997) ont donc conclu que l'utilisation de ce type de géométrie est limité par la fracture de l'échantillon et donc la caractérisation en rhéologie de ce matériau.

Suite à cette étude et toujours sur le sujet du glissement aux parois, Ekere et al. (2001) ont utilisé la relation de Yoshimura et Prud'homme (1988) et l'ont appliquée à la pâte à souder pour corriger le glissement. Par la suite ils ont validé cette relation par des expériences avec différents entrefers. Pour des taux de cisaillement de  $0.02$  et  $0.10 \text{ s}^{-1}$ , ils ont observé une viscosité dans le temps plus basse pour les mesures, diminuant avec l'entrefer, que celle calculée avec le facteur de correction.

$$\text{Viscosité corrigée : } \eta = \frac{\eta_{a1}(H_1 - H_2)}{H_1 - (\eta_{a1}/\eta_{a2})H_2} \quad (1.17)$$

Avec  $\eta_{a1}$  et  $\eta_{a2}$  les viscosités apparentes aux entrefers  $H_1$  et  $H_2$ .

Des études sur l'influence de la température et de l'entreposage ont été faites sur ce matériau. Nguty et Ekere (2000a) proposent une équation modifiée relatant des effets de la température et du taux de cisaillement. Cette équation se base sur celle d'Arrhénius relatant la viscosité en fonction de la température. Les études ont démontrées que la stabilité en viscosité était meilleure dans le temps pour un entreposage au réfrigérateur qu'à température ambiante (Nguty et Ekere, 2000b).



## CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET MÉTHODE

### 2.1 Matériaux utilisés

La pâte à souder utilisée dans le cadre du travail de maîtrise est faite à partir d'un flux de type *no-clean*. C'est-à-dire que les résidus de soudure laissés sur la carte après la cuisson sont mous (une aiguille peut passer au travers) et donc n'entraveront pas le contact électrique. Donc il n'est pas nécessaire de nettoyer la carte d'où le terme *no clean*.

Le flux en lui-même est composé de 35 % massique de solvants glycolés, de 25% massique de résines hydrogénées, de 15% massique de résines polymérisées, de 15% massique de résines naturelles, de 5% massique d'agents épaississants, de 3% massique d'acides di-carboxyliques et de 2% massique d'anti-oxydants. Les constituants les plus importants pour l'écoulement du matériau sont les résines, les solvants et les agents épaississants. Ces derniers notamment donnent du corps au fluide, le rendant plus pâteux. La densité du flux a été obtenue à partir de la mesure différentielle de la masse de larges cylindres de volume connus. Étant donné la viscosité importante du flux, lequel ressemble à celle de la cire, ce dernier a tout d'abord dû être chauffé sur une plaque afin de pouvoir remplir les cylindres sans qu'il n'y ait de bulles d'air emprisonnées. Ces essais sont au nombre de 10 et la densité est de 1.00 g/ml avec une déviation de 1 %.

Les particules métalliques utilisées pour la formation des pâtes à souder sont de l'ordre de 45 et 25  $\mu\text{m}$  et sont formées de 63 % massique d'étain (Sn) et 37 % massique de plomb (Pb). La densité respective des particules de 45 et de 25  $\mu\text{m}$  est de 4.68 g/ml et 4.61 g/ml et a été déterminée par la méthode d'analyse standard ASTM B212-99. Pour chacune de ses poudres, 10 essais ont été faits et la déviation est inférieure à 1.5 %. Ces

particules sont fabriquées en usine par un procédé d'atomisation sur disque. La distribution des particules est étroite, la taille moyenne et le mode sont égaux et sont respectivement de 32  $\mu\text{m}$  et 21  $\mu\text{m}$  pour les particules de 45 et 25  $\mu\text{m}$ . Les distributions et les tailles des particules ont été déterminées à l'aide d'un analyseur à air Aerosizer 8050 de TSI Incorporated. Des pourcentages volumiques variant de 54.2 à 66.1 ont été utilisés pour les diverses expériences en rhéologie.

Un fluide newtonien, le polybutène (PB), a été utilisé à titre de modèle comparatif avec des particules de Sn63Pb37 de 45  $\mu\text{m}$  (64.4 % vol.) afin de voir leur action directe en rhéologie sans les complications amenées par le flux. Ce polybutène est du Indopol H100 de la compagnie Stanchem et sa viscosité est de 25.4 Pa à 22.5°C, sa densité de 0.891 g/ml à 25°C et sa masse moléculaire de 620 g/mol.

## **2.2 Préparation du flux et de la pâte à souder**

Le flux a été préparé dans un mélangeur à haut taux de cisaillement de Silverson Mixers, sous vide. Les résines sont tout d'abord broyées et dissoutes dans les solvants pendant 3 heures à une température de 80°C. Par la suite les acides et les anti-oxydants sont ajoutés et dissous pendant une autre période de 2 heures. L'addition des agents épaississants se fait à la toute fin du procédé à basse température (25°C) puis, ils sont activés par la suite à une température de 60°C. Le flux est finalement refroidi à température ambiante ( $\approx 22^\circ\text{C}$ ) et est transvidé dans des chaudières de plastique. Les particules métalliques peuvent alors être ajoutées au fluide suspensif. Ce mélange a lieu sous vide (toujours à  $T \approx 22^\circ\text{C}$ ) à l'aide d'un mélangeur planétaire afin d'éviter tout écrasement de billes et toute inclusion d'air.

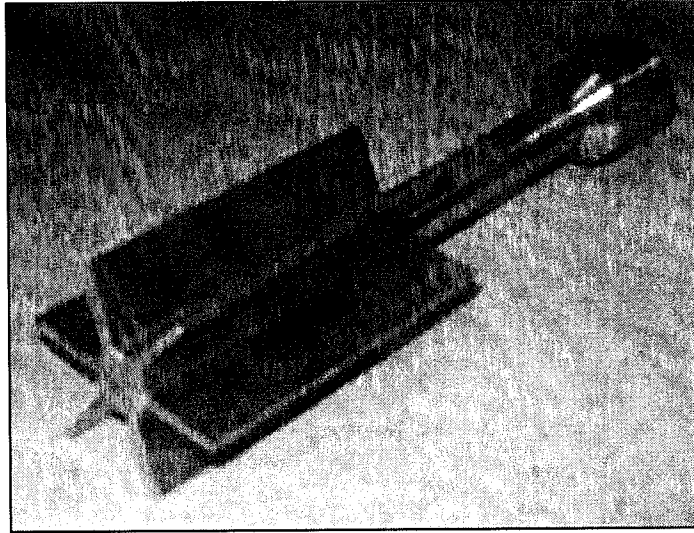
Les particules métalliques ont été incorporées au polybutène (PB) manuellement à l'aide d'une spatule plate et ce pendant 10 minutes.

La plupart des essais ont été faits pour une température de 25°C. Les échantillons analysés aux températures de 40°C et de 4°C ont été respectivement placés dans un four à convection et dans un réfrigérateur 24 heures précédant l'analyse.

### **2.3 Rhéomètres et géométries utilisés**

Les rhéomètres types sont classés en deux catégories : ceux à contrainte imposée et ceux à déformation imposée. Dans le premier cas l'appareil impose un couple, converti mathématiquement en contrainte, à l'échantillon, et sa déformation résultante est mesurée. Dans le cas du rhéomètre à déformation imposée, l'échantillon est forcé de se déformer ou de se cisailer et la contrainte résultante correspondante est mesurée. Dans le cadre de la présente recherche, la totalité des mesures a été faite à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, le AR 2000 de TA Instruments. Ceci est dû à la limitation de la géométrie utilisée, ce point sera abordé subséquemment.

Les premiers essais ont été faits sur le flux et la pâte avec une géométrie à plaques parallèles à surfaces lisses et rugueuses. Lors des tests avec les surfaces lisses, du glissement apparent aux parois a été observé par la diminution du signal avec l'entrefer; de plus une fracture dans l'échantillon a été remarquée pour des vitesses de cisaillement de l'ordre de  $10 \text{ s}^{-1}$ , se traduisant par l'expulsion du matériau. L'utilisation de plateaux rugueux, bien que réduisant les effets de glissement, ne règle pas le problème de fracture et donc un autre type de géométrie a dû être considéré : la géométrie à aubes (vane). Les avantages de ce type de dispositif sont détaillés dans une section ultérieure. La géométrie vane (voir figure 2.1) est composée de 6 pales d'une épaisseur de 1.50 mm, sa longueur est de 50 mm et son diamètre externe de 28 mm, le diamètre de l'arbre est de 8 mm. L'entrefer utilisé est de 8000 microns.



**Figure 2.1 Géométrie à aubes (vane)**

Le PB et le PB + poudre ont été analysés avec la géométrie vane de même qu'avec les plaques parallèles à surface lisse de 25 mm et à surface rugueuse de 60 mm pour des entrefers respectifs de 8000  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ . La vérification du glissement apparent aux parois a été faite pour les plaques parallèles. Le choix des plaques rugueuses de 60 mm est justifié par le type de contrôle de la température, lequel se fait avec le peltier et nous permet donc de descendre à 4 °C; il n'y avait pas de plaques lisses disponibles. Pour les plaques lisses de 25 mm, le contrôle de la température se fait par la chambre laquelle se referme sur la géométrie assurant une atmosphère contrôlée.

## **2.4 Description des mesures faites en rhéologie**

Les tests en rhéologie se divisent en deux sections : les tests préliminaires qui font l'objet du chapitre 3 et la caractérisation proprement dite dans le chapitre 4. Les tests préliminaires englobent la vérification du glissement apparent aux parois, le conditionnement requis pour obtention d'une bonne répétition des mesures et le temps de stabilisation nécessaire pour assurer l'état pseudo permanent de la mesure. La caractérisation en rhéologie proprement dite est divisée en trois sections : les essais en

cisaillement simple, ceux en régime transitoire et les essais en mode dynamique, lesquels sont décrits plus en détail dans les sections qui suivent.

### 2.4.1 Essais en cisaillement simple

Lors des essais en cisaillement simple, pour un état permanent établi, la viscosité non-Newtonienne est définie par :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{-\sigma_{yx}}{\dot{\gamma}} \quad (2.1)$$

Avec  $\sigma_{yx}$  la contrainte en cisaillement et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement appliqué.

### 2.4.2 Essais en mode transitoire

#### 2.4.2.1 Essais en fluage

Lors d'essais en fluage, on mesure la déformation de l'échantillon résultant de l'imposition d'une certaine contrainte constante. Une expérience en fluage peut être définie par :

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} h(t) \quad (2.2)$$

$$\text{et } h(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

$h(t)$  est la fonction saut unitaire appliquée à  $t > 0$  et  $\sigma_\infty$  est la contrainte constante. La compliance  $J(t)$  est définie par :

$$J(t) = \frac{\gamma_{yx}(t)}{-\sigma_\infty} \quad (3.4)$$

#### 2.4.2.2 Accroissement en contrainte

L'accroissement en contrainte est défini par l'imposition d'un gradient de vitesse constant  $\dot{\gamma}_\infty$  à  $t > 0$  et est défini par :

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_\infty h(t) \quad (2.5)$$

$$h(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

$h(t)$  est la fonction saut unitaire appliquée à  $t > 0$ . L'évolution de la viscosité en fonction du temps se traduit par :

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_\infty) = \frac{-\sigma_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_\infty} \quad (2.7)$$

Ces expériences sont faites typiquement avec un rhéomètre à déformation imposée ce qui permet d'avoir une réponse instantanée de la contrainte. Cependant, étant donné nos limites quand à la géométrie à utiliser, ces expériences devront être menées avec le rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000).

### 2.4.2.3 Boucles thixotropiques

La thixotropie peut être mesurée de différentes façons (Barnes, 1997). Le bris de la structure et sa reconstruction peuvent être notamment observés par des expériences en augmentation soudaine de contrainte (ou taux de cisaillement) suivi d'un arrêt tout aussi soudain. Pour des expériences en accroissement soudain en déformation, le dépassement de la contrainte est une indication de la thixotropie. Un autre type d'expérience est appelé boucle thixotropique (ou hysteresis), laquelle consiste à augmenter linéairement le taux de cisaillement (ou la contrainte) d'une valeur nulle à un maximum puis de revenir à cette valeur nulle. Ce test est répété jusqu'à l'éventuelle apparition d'une boucle constante. Pour un matériau thixotrope, lors du second passage de la boucle, la viscosité est inférieure à celle du premier passage. L'aire comprise dans la boucle ainsi formée donne une idée de l'importance de la thixotropie du matériau. Cette expérience présente cependant un défaut : on fait varier deux paramètres en même temps soit le temps et le taux de cisaillement.

### 2.4.3 Essais en mode dynamique

Les essais en mode dynamiques sont faits sous faible amplitude de déformation ou de contrainte oscillatoire (SAOS). La viscosité complexe est définie par :

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{\sigma_{21}^0}{\dot{\gamma}^0} \quad (2.8)$$

Avec  $\eta'$  la viscosité dynamique représentant l'énergie dissipée dans le système et  $\eta''$  la contribution élastique, soit l'entreposage d'énergie. On peut associer  $\eta''$  à la rigidité dynamique. Pour un matériau ayant une réponse linéaire, le signal de la contrainte est sinusoïdal et déphasé par rapport à la déformation. De l'équation précédente, on a :

$$\dot{\gamma}(t) = \text{Re} \left[ \dot{\gamma}^0 e^{i\omega t} \right] \quad (2.9)$$

$$\sigma_{21}(t) = \text{Re} \left[ \sigma_{21}^0 e^{i\omega t} \right] \quad (2.10)$$

Le module complexe est défini par :

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.11)$$

Avec le module élastique,  $G' = \omega \eta''$  et le module visqueux,  $G'' = \omega \eta'$ . À faible déformation, les effets d'inertie peuvent être ignorés dans le domaine de viscoélasticité linéaire (LVE) (Carreau et al., 1997).

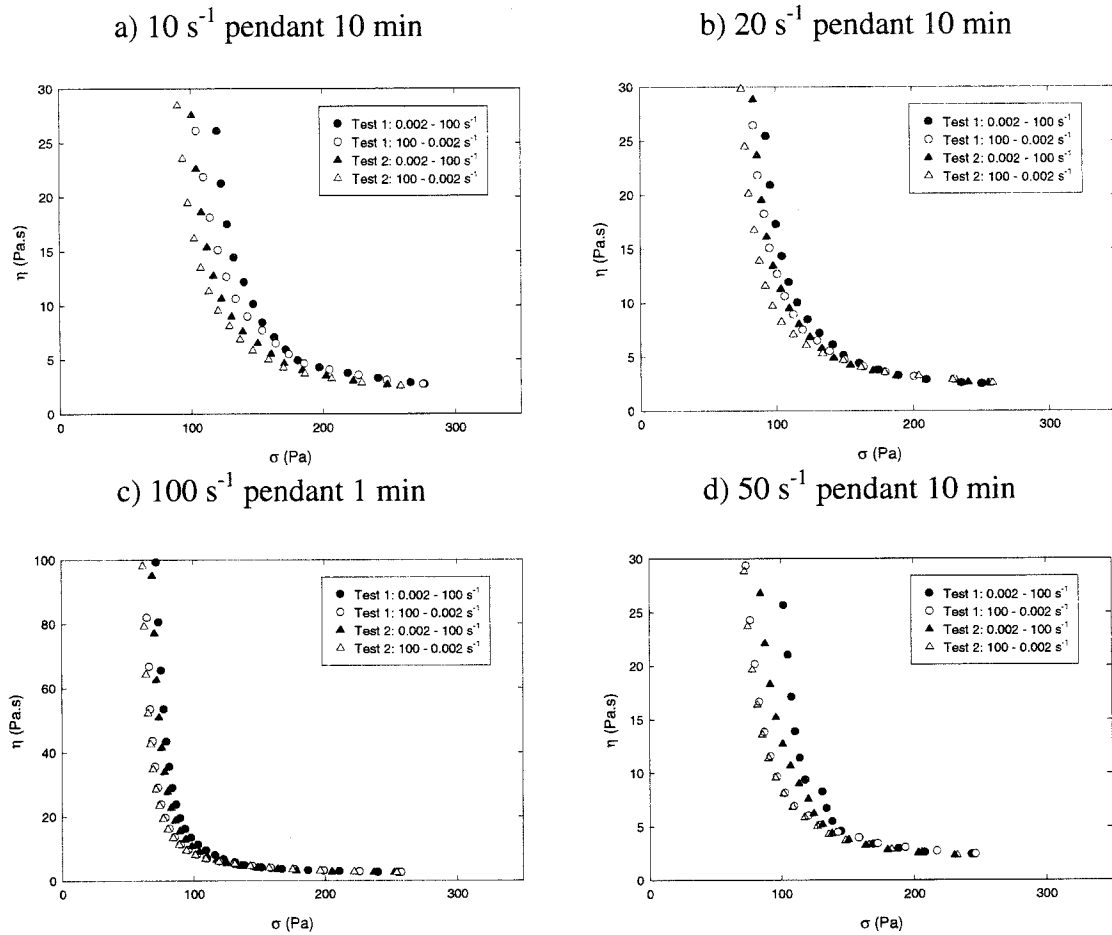


## CHAPITRE 3      TESTS PRÉLIMINAIRES

### 3.1 Détermination du pré cisaillement

Lors des tout premiers tests en cisaillement simple avec le flux, on a noté que d'un échantillon à l'autre il est difficile d'avoir une bonne superposition des données de même que lors de la répétition de mesures pour un même échantillon. Ceci peut être dû à l'historique du matériau tout comme aux effets reliés à l'installation dans la géométrie vane. Il est donc nécessaire d'effectuer un conditionnement sur l'échantillon (pré cisaillement et repos) afin d'éliminer ces effets variant d'un échantillon à l'autre et pouvant donc influencer les mesures. Ce conditionnement nous permettra d'obtenir une superposition acceptable des courbes dans la zone d'écoulement du matériau. Cette zone, pour une représentation de la viscosité en fonction de la contrainte se situe au-delà de l'asymptote marquant la contrainte seuil.

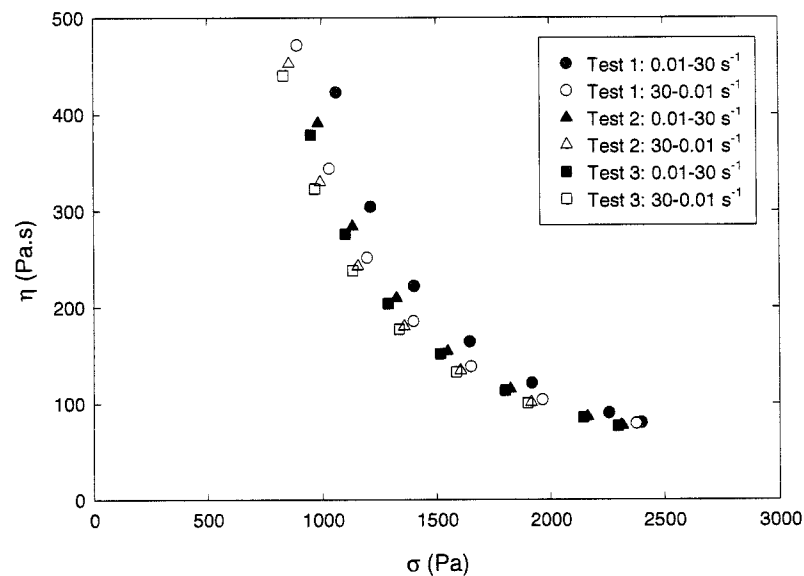
Plusieurs cisaillements ont été essayés pour des périodes plus ou moins longues (figure 3.1). Ce pré cisaillement précède chacune des boucles de test (test 1 et test 2). Par boucle, on entend l'application d'un taux de cisaillement d'une valeur nulle à une valeur maximale puis un retour immédiat à cette valeur nulle. Un temps de repos de 10 min est accordé à l'échantillon entre le pré cisaillement et le début de la boucle. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un pré cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 min.



**Figure 3.1 Viscosité versus la contrainte en cisaillement pour le flux pour différents pré cisaillements appliqués. Pour un même graphique, le pré cisaillement est appliqué avant chaque boucle utilisant le même échantillon.**

Cette vérification a aussi été faite pour la pâte à souder, cependant avec la géométrie vane, la limite du couple ( $200\,000 \mu\text{N.m}$ ) de l'appareil de mesure est rapidement atteinte. La pâte est une suspension très concentrée et le mélange au-delà d'une certaine vitesse requiert une force très importante. Le maximum en taux de cisaillement est de  $40 \text{ s}^{-1}$ . Le pré cisaillement de  $40 \text{ s}^{-1}$  pendant 2 minutes est donc établi, et semble assurer une répétition acceptable des mesures dans la zone d'écoulement.

Ces pré cisaillements seront appliqués avant chaque test dans toutes les études qui suivent, sauf avis contraire



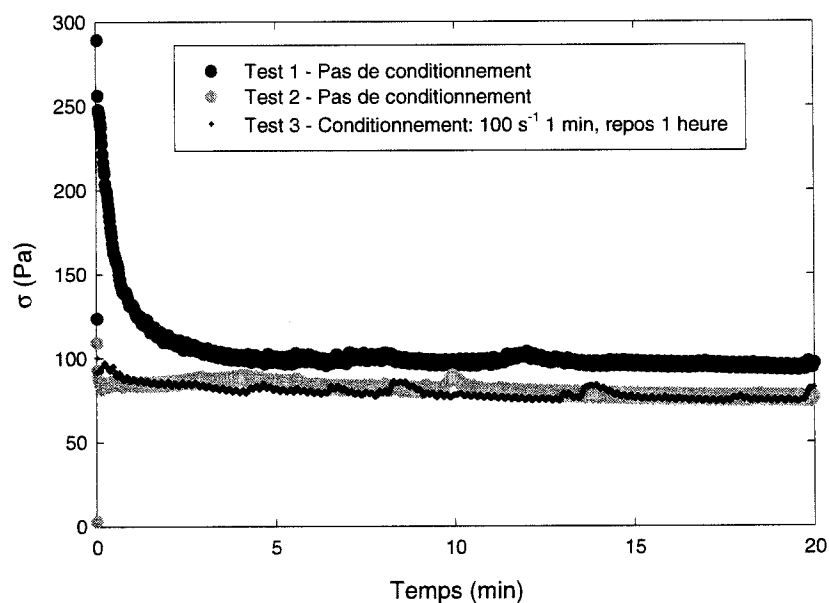
**Figure 3.2 Viscosité versus la contrainte en cisaillement pour la pâte à souder pré cisailée à  $40 \text{ s}^{-1}$  pendant 2 min suivi d'un repos de 2 h. Ce pré cisaillement est appliqué avant chaque boucle utilisant le même échantillon.**

Le temps de repos nécessaire suite au pré cisaillement a été établi à 2 heures. Ce temps a été déterminé par des analyses en reprise de structure à faible amplitude de déformation ( $10^{-2}$ ) suivant l'application du pré cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 min. Le détail de ces analyses est présenté au chapitre 4.

### 3.2 Temps de stabilisation des points de mesure

L'état pseudo permanent nécessite un certain temps pour être établi pour un point de mesure donné. Plus le taux de cisaillement appliqué diminue vers la valeur seuil de la contrainte et plus ce temps nécessaire est élevé, étant donné la compétition entre la reconstruction de la structure et sa destruction par l'écoulement. Ce temps de stabilisation a été établi par une expérience d'accroissement en contrainte. Un taux de

cisaillement de  $8 \text{ s}^{-1}$  correspondant à une contrainte se situant entre 80-90 Pa a été appliqué et cette contrainte est dans la zone d'écoulement du matériau. Trois tests successifs ont été menés sur un même échantillon et la durée de chacun de ces tests est de 1 heure. Un temps de repos d'une heure est alloué à l'échantillon entre chaque test. Pour des fins de représentation, le graphique de la figure 3.3 a été réduit à 20 min.



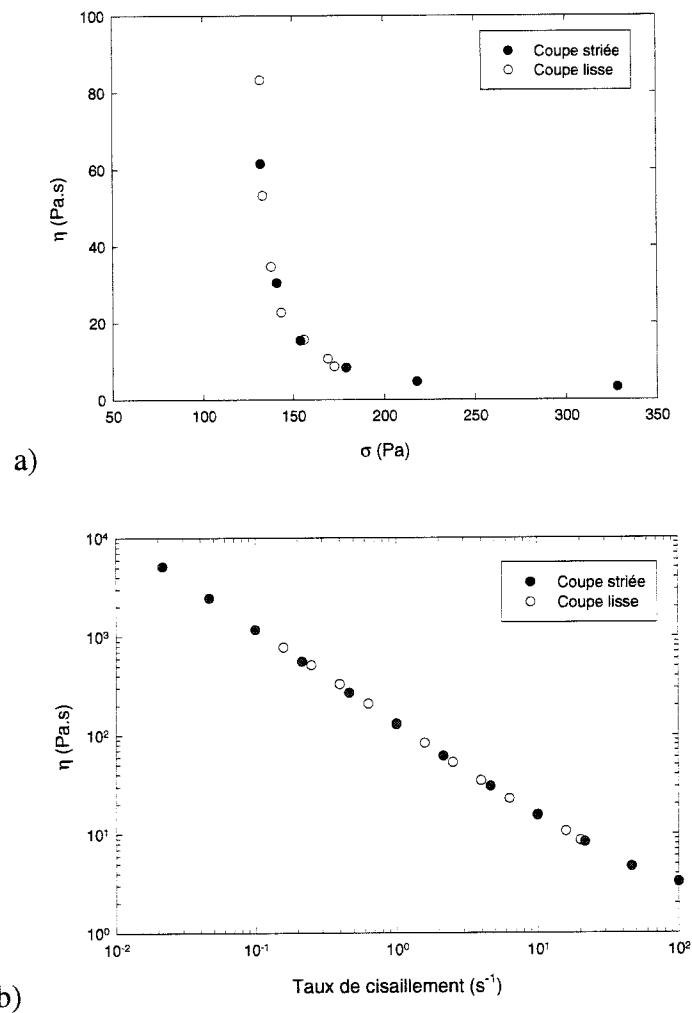
**Figure 3.3 Contrainte en cisaillement en fonction du temps pour un même taux de cisaillement appliqué ( $\dot{\gamma} = 8 \text{ s}^{-1}$ ) pour le flux. Tests successifs pour un même échantillon.**

Pour les échantillons n'ayant pas subi de pré cisaillement, soit les deux premiers, on note des différences notoires quand à l'allure des courbes : point de départ différent et viscosité plus élevée pour le premier test. Ce premier test semble servir de conditionnement au second. Le troisième test est précédé du pré cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 heure préalablement établi. La viscosité obtenue est superposée à celle du second test, ce qui confirme la nécessité du pré cisaillement, et non seulement un temps de repos, pour l'annulation des effets d'installation et de l'historique du matériau. Si un conditionnement est appliqué, l'état pseudo permanent de la mesure est immédiatement atteint. Un temps de 150 secondes est alloué pour la stabilisation de la mesure

cependant afin de tenir compte de l'approche de la zone de transition (seuil de contrainte).

### 3.3 Comparaison entre la coupe lisse et la coupe striée

Le glissement apparent peut aussi survenir à la paroi de la coupe. Une comparaison entre des mesures faites à l'aide d'une coupe striée prévenant le glissement et d'une coupe lisse a été faite.

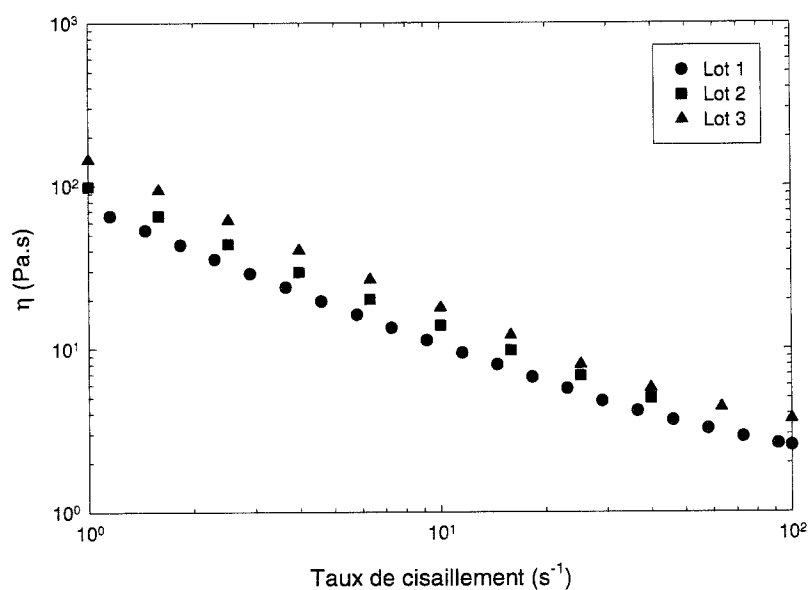


**Figure 3.4 Viscosité vs contrainte en cisaillement (a) et vs taux de cisaillement pour le flux pré cisailé à  $100 s^{-1}$  pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Comparaison entre la coupe striée et la coupe lisse.**

Les points de mesure sont superposés. Par conséquent la coupe lisse sera utilisée, ce qui présente notamment des facilités au niveau du nettoyage.

### 3.4 Comparaison entre les lots et entre les échantillons d'un même lot

Du graphique de la figure 3.5, on remarque que des différences suffisamment importantes existent entre les lots. Par conséquent la caractérisation en rhéologie sera faite pour un même lot de flux.



**Figure 3.5 Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le flux pré cisailé à 100 s-1 pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Comparaison pour différents lots.**

Des différences existent aussi entre les échantillons d'un même lot. Ces différences sont associées à l'âge du flux et ne sont pas perceptibles pour un produit âgé de moins de 3 mois. Par conséquent, la caractérisation finale du flux en rhéologie devra être faite durant cette période. La figure A2.1 de l'annexe 2 présente le détail de ces analyses.

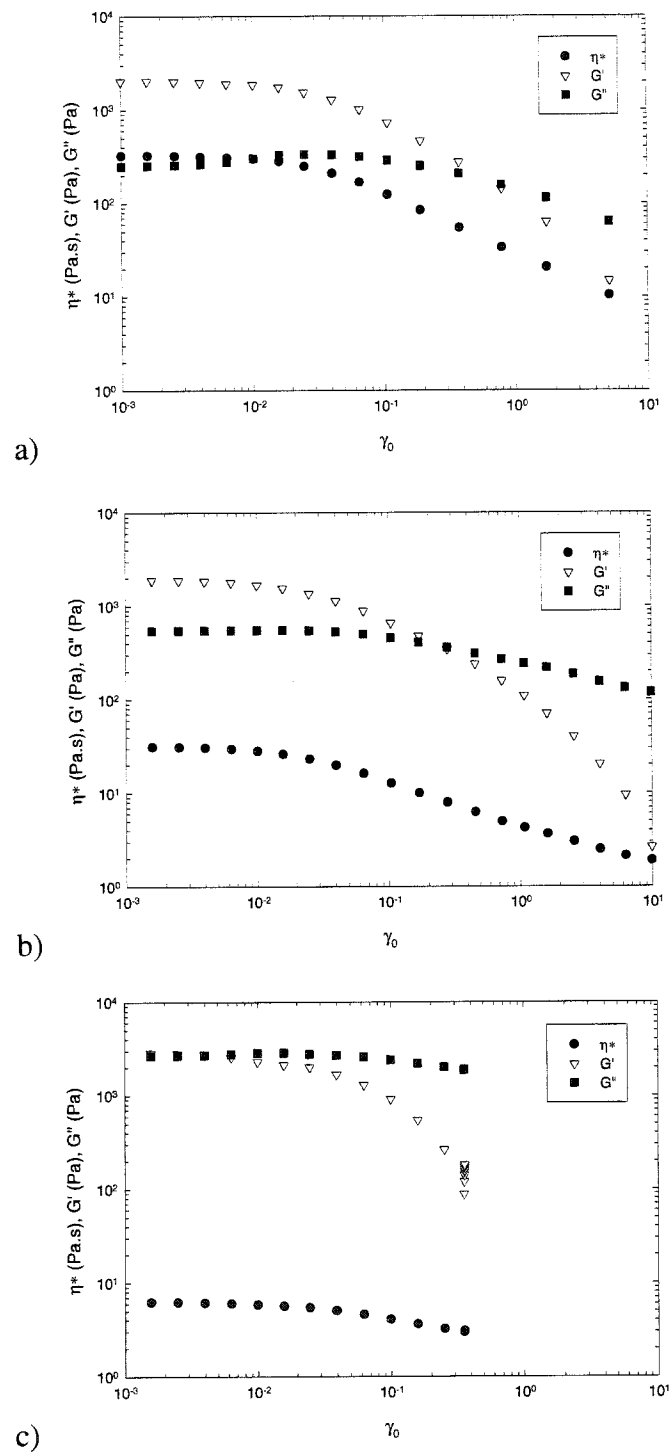
### 3.5 Définition du domaine de viscoélasticité linéaire

Le domaine de viscoélasticité linéaire (LVE) a été défini par des balayages en amplitude de déformation pour le flux et en amplitude de contrainte pour la pâte à souder. Les deux figures suivantes présentent les résultats obtenus pour des fréquences de 1 Hz, 10 Hz et 100 Hz.

On remarque sur la figure 3.6 que pour le flux, une amplitude de déformation maximale de 0.3 peut être atteinte pour une fréquence de 100 Hz. À cette déformation et à cette fréquence, la contrainte en oscillation atteinte est de 2670 Pa et ne peut aller au-delà. Ce test a été répété et présente la même tendance.

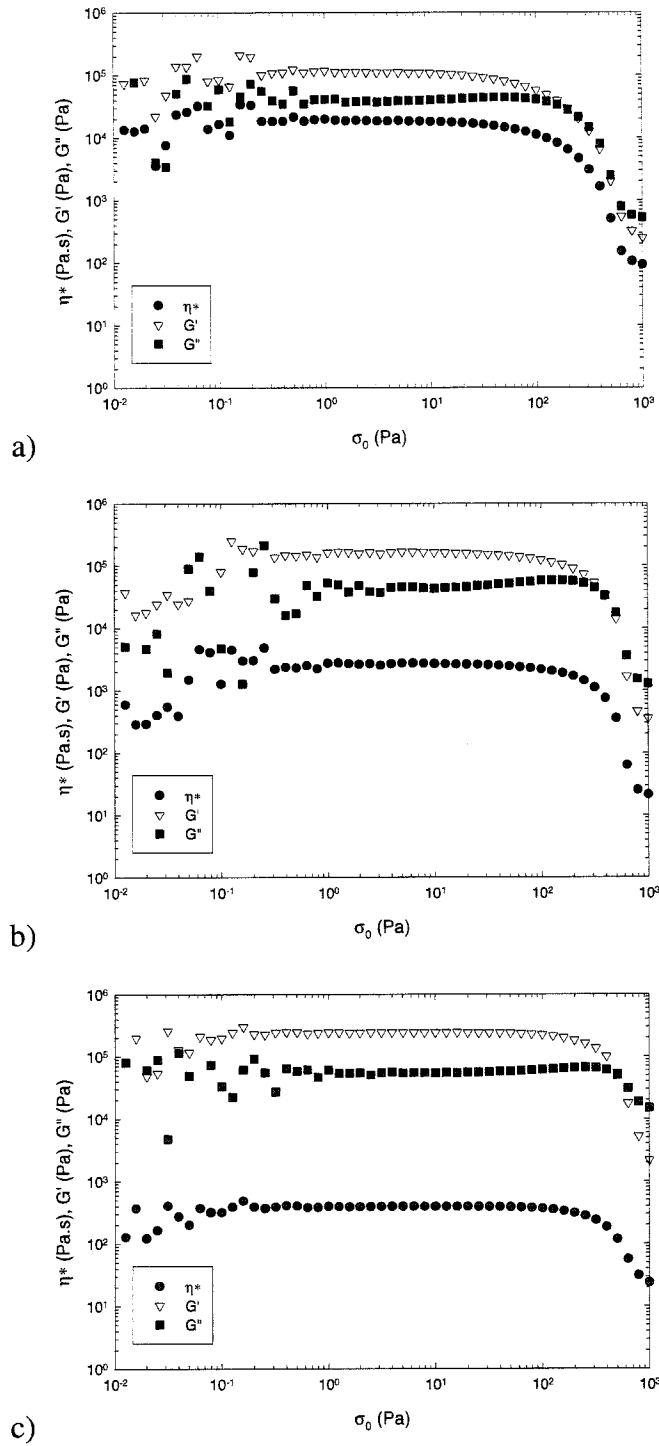
Pour la pâte à souder, étant donné que lors des essais en amplitude de déformation, il était impossible de définir une quelconque linéarité, laquelle entraînait dans les perturbations de la limite inférieure de l'appareil. Ce sont donc des essais en amplitude de contrainte qui ont été effectués.

Des résultats, on remarque que la zone linéaire est très petite, ce qui limite de beaucoup les essais de balayage en fréquence. Le tableau 4.1 du chapitre 4 résume les domaines linéaires du flux et de la pâte à souder.



**Figure 3.6** Viscosité complexe et modules dynamique et visqueux vs l'amplitude de déformation pour le flux. Balayage pour des fréquences de a) 1 Hz, b) 10 Hz et c) 100 Hz.

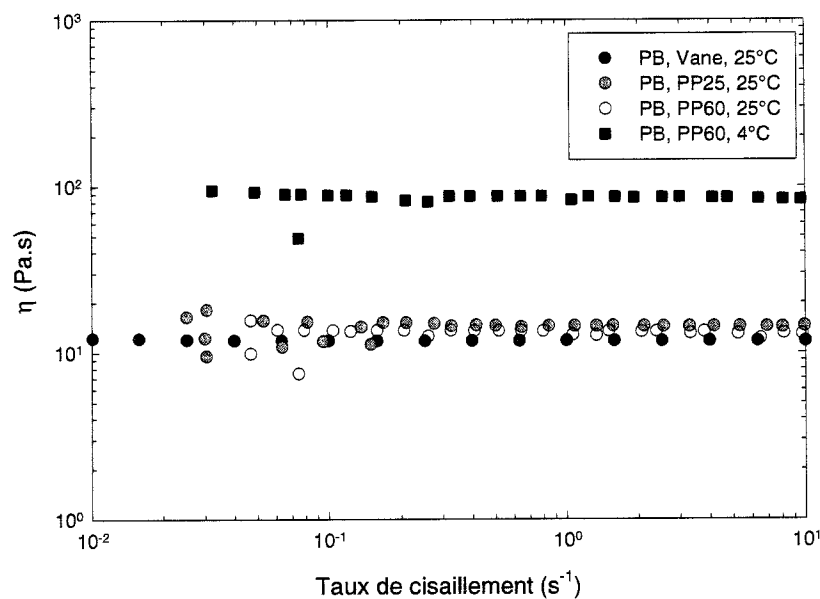




**Figure 3.7** Viscosité complexe et modules dynamique et visqueux vs l'amplitude de contrainte pour la pâte à souder. Balayage pour des fréquences de a) 1 Hz, b) 10 Hz et c) 100 Hz.

### 3.6 Choix de la géométrie pour le polybutène (PB) et le PB + poudre

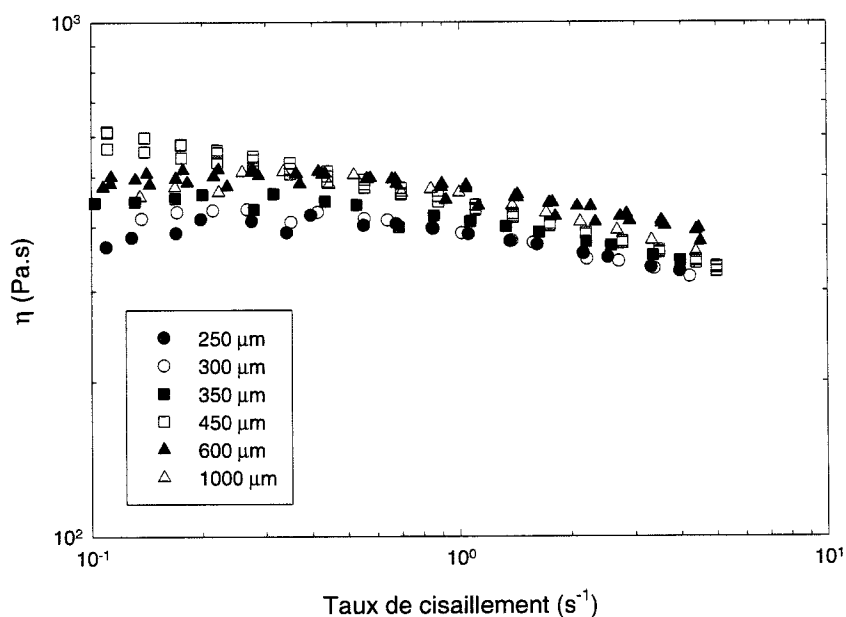
Le polybutène (PB) est un matériau très collant mais de viscosité beaucoup plus faible que le flux. Par conséquent, la géométrie vane n'est peut-être pas la plus appropriée pour les mesures étant donné que cela peut générer des écoulements secondaires à haute vitesse de rotation. La figure 3.8 présente une comparaison entre différentes géométries : les plaques parallèles de 25 mm lisses et celles de 60 mm rugueuses (respectivement PP25 et PP60) ainsi que la géométrie vane. Il s'avère que les mesures de viscosité obtenues avec la géométrie vane sont légèrement inférieures à celles des plaques parallèles. De plus, les plaques parallèles présentent le net avantage d'être beaucoup plus faciles à nettoyer.



**Figure 3.8 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB. Comparaison entre divers types de géométrie.**

### 3.7 Vérification du glissement apparent pour le PB + poudre

Des expériences à différents entrefers ont été menées pour le PB + poudre. La meilleure superposition semble être pour un entrefer se situant entre 600  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ . Cependant les petites différences entre les courbes peuvent aussi être attribuées à la sédimentation importante, surtout à faible taux de cisaillement, laquelle se traduit par un changement de pente à partir de 1  $\text{s}^{-1}$  et en descendant.



**Figure 3.9 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB + poudre. Tests pour différents entrefers.**

### 3.8 La sédimentation

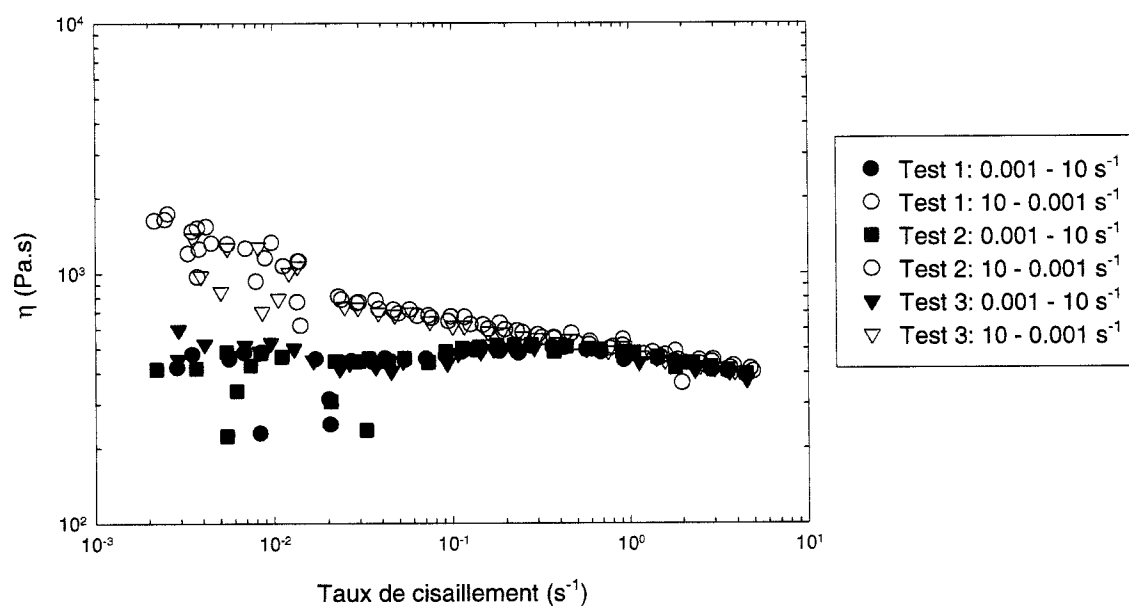
Le PB + poudre contrairement à la pâte à souder sédimente quasi instantanément. Très rapidement, en dedans de 1 ou 2 minutes, un film de liquide apparaît en surface. À cause de ce phénomène de sédimentation, les mesures avec la géométrie vane sont

problématiques, notamment lors de l'installation de l'échantillon ainsi que lors des mesures à faible cisaillement ou à faibles fréquences qui sont très longues.

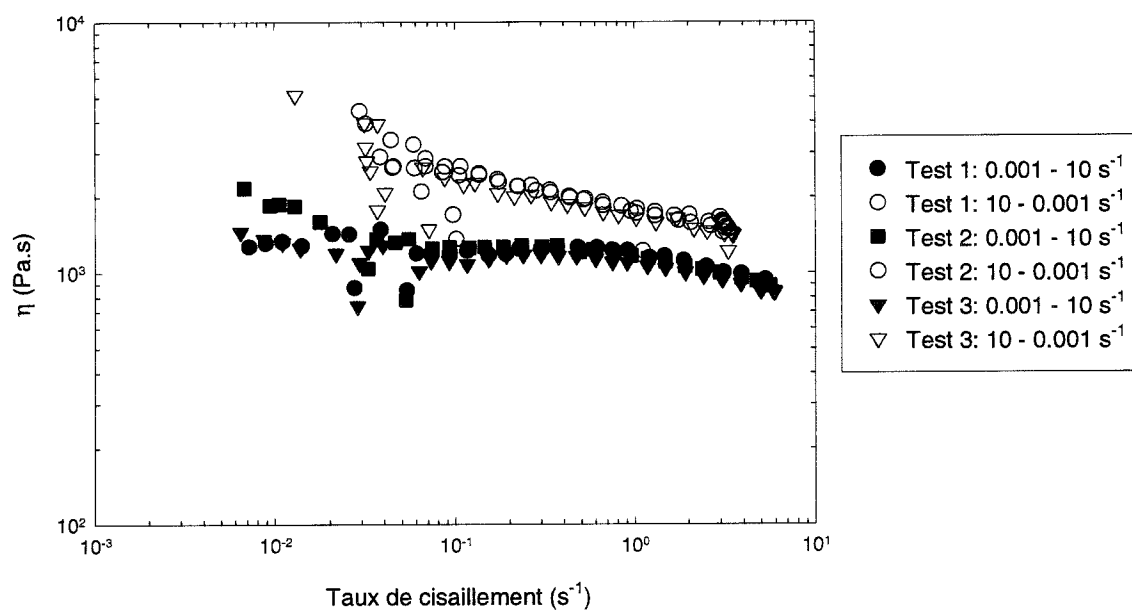
Le PB ne présente pas de contrainte seuil comme le flux, qui agit en tant que frein à la sédimentation lors de l'ajout des particules. Selon la loi de Stokes, la contrainte minimale pour éviter cette sédimentation serait de 0.25 Pa. Les calculs sont présentés à l'annexe 1.

Lors des essais en cisaillement simple avec les plaques parallèles, cette sédimentation est toujours présente pour les balayages en taux de cisaillement croissants. Ce phénomène est moins évident lors des balayages décroissants étant donné que les échantillons sont déjà pré mélangés par les taux de cisaillement plus élevés. Que ce soit à 25°C ou à 4°C, on note des problèmes de sédimentation.

Le temps de relaxation du PB + poudre est aussi très rapide : quelques secondes pour une goutte du mélange. Ceci rend l'installation difficile, même avec les plaques parallèles, et ne garanti pas une répartition homogène de l'échantillon sur leur surfaces.



**Figure 3.10 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB + poudre. Essais à 25°C avec PP25.**



**Figure 3.11 Viscosité en cisaillement versus taux de cisaillement pour le PB + poudre. Essais à 4°C avec PP60.**

## **CHAPITRE 4      CARACTÉRISATION EN RHÉOLOGIE D'UNE PÂTE À SOUDER ÉLECTRONIQUE POUR UNE APPLICATION EN SÉRIGRAPHIE**

### **4.1    Présentation de l'article**

Ce chapitre présente l'article soumis au journal *Rheologica Acta* en avril 2004 par Catherine Billotte, Pierre J. Carreau et Marie-Claude Heuzey sous le titre « Rheological Characterization of a Solder Paste for Surface Mount Applications ». Une étude approfondie de la rhéologie de la pâte à souder et du fluide suspensif, le flux, y est présentée. La structure du matériau est étudiée de même que son écoulement et ce jusqu'aux limites de mesure du rhéomètre. Une géométrie originale est utilisée, la géométrie à aubes, laquelle permet de réduire les phénomènes propres aux suspensions tels que le glissement apparent et la fracture de l'échantillon, rendant les résultats beaucoup plus fiables. L'intérêt de cette étude réside dans la caractérisation complète de ce matériau complexe allant jusqu'à l'application d'un modèle rhéologique décrivant son écoulement.

Les annexes 2 et 3 se rapportent directement à l'article. L'annexe 2 présente des compléments de mesures pour le flux et la pâte à souder tandis que l'annexe 3 présente les mesures faites avec un fluide suspensif modèle, le polybutène, et les particules métalliques de 45  $\mu\text{m}$ .

## **4.2 Rheological Characterization of a Solder Paste for Surface Mount Application**

### **4.2.1 Abstract**

With electronic components miniaturizing, solder products have become more complex. The typical soldering technique SMT (surface mount technology) consists of a serigraphy printing of a solder paste over a circuit board. Solder pastes are very complex suspensions containing high volumes of metallic powder (15-75  $\mu\text{m}$ ) in a carrier fluid. The solder paste flow complexity results largely from the carrier fluid itself, which is a suspension of colloidal particles and presents phenomena such as wall slip, sample fracture, thixotropy, yield stress and a gel-like structure. The addition of metallic particles mostly increases the viscosity and yield stress values. In this work, we have characterized the rheological properties of a typical carrier fluid and its solder paste containing 64 vol. % metallic powder. Measurements were achieved in a rotational rheometer using a six-blade vane geometry in order to avoid wall slip and sample fracture. All measurements were carried out following a pre-shearing and rest time of the materials in order to obtain reproducible results. Steady shear experiments showed that the solder paste was highly shear thinning and thixotropic. In oscillatory shear, the linear viscoelastic domain was found to be very narrow for both the suspending fluid and the paste. Frequency sweep tests in the linear domain revealed a gel-like structure with a stable  $G'$  of 1000 Pa for the suspending fluid and a continuously increasing  $G'$  for the solder paste ( $G' > 10\,000$  Pa). The Cox-Merz relation did not apply for any of the materials. From creep experiments, a yield stress of about 40 Pa was determined for the suspending fluid at temperatures between 25°C-40°C, and of 100 Pa at 4°C. A much larger yield stress, 480 Pa, was determined for the solder paste at 25°C, for both the 25 and 45  $\mu\text{m}$  metal particles.

#### 4.2.2 Introduction

With the size reduction of electronic assemblies, soldering manufacturers have developed more complex solder products. As a result, the surface mount technology (SMT) has become a standard method of mounting components on circuit boards (Giri Kolli et al. 1997). It ensures production of circuit boards with a greater number of components per unit area at lower costs. This technique consists of serigraphy printing solder paste on a circuit board. After printing, components are positioned on the circuit board with a “pick and place” machine and the board is conveyed into a convection oven for the soldering process. The solder paste is a suspension of about 65 vol. % metallic powder in a fluid carrier. This fluid by itself is composed of up to 15 raw materials which include solvents, surfactants, rosins, anti-settling agents, additives, etc. Some of these materials directly affect the flow behavior of the fluid. The metallic particles are constituted of low melting point alloys, typically Sn63Pb37. However, following environmental concerns, industries focus mainly on a lead free alloy, which should replace the lead base in the near future. Most electronic components are quite sophisticated and expensive. The solder paste is the cheapest portion of the circuit board total cost, but it generates 60 % of the printing defects and 87 % of the soldering defects (Jackson 2002). This justifies the need for a well characterized solder paste flow behavior.

Solder paste is a complex viscoelastic material characterized by the composition of its fluid carrier, the properties expected in the printing and soldering processes and its shelf life. The rheology of concentrated suspensions is complex and many variables have to be taken into account such as the volume fraction of the metal particles, their shape, size and distribution, the forces interacting and the properties of the suspending fluid itself, which is a suspension of colloidal particles (Evans and Beddow 1987; Giri Kolli et al. 1997). The printing process (Durairaj et al. 2001 and 2002; Morris and Wojcik 1991) can be divided into four steps and the solder paste needs to meet the requirement for



each of them. First, the material is placed and stands into a roll in front of the stencil pattern, and the elastic properties are predominant at that point. Second, a squeegee moves the paste forward in a rolling motion for which significant adhesion is required. Third, the paste flows into the apertures of the stencil, and as the shear rate is quite large at that state, the material needs to reach a viscous behavior almost instantaneously to prevent clogging. Fourth, after the stencil release, the solder paste has to behave as an elastic solid again with significant adhesion to retain the designed pattern and receive the electronic components. Typically, one paste roll application (about 300 g) could be used for about 50 boards, so the material needs to be able to handle successive kneads without losing its viscoelastic properties. Since printability depends on quality of the deposit, tackiness and rheology are the crucial parameters in the paste printing process. Ideal solder pastes (Morris and Wojcik 1991; Karis 1996) should have fine particles, high viscosity, a high yield stress value and should be strongly shear-thinning; conversely thixotropy is not desirable (Evans and Beddow 1987).

Quite a few studies have investigated solder paste, mostly focusing on the printing process and suggesting equipment improvements. Only a few authors have seriously investigated the rheology of solder pastes. Most publications only report standard rheological test results and try to correlate these data with printing parameters. Typically in the industry, the solder paste rheology is characterized by a single point viscosity measurement using a rotating T-shaped spindle in the Brookfield viscometer, which does not reproduce a viscometric flow (Warwick and Harpley 1997, Giri Kolli et al. 1997). No deep investigation has been achieved into the material characterization with the objective of understanding the interactions between components and elucidating phenomena such as wall slip, yield stress, viscoelasticity and thixotropy encountered in highly concentrated suspensions. If some of the authors report phenomena like yield stress (Lapasin et al. 1994), no systematic verification of the accuracy of the measurements was performed. There was no previous mention of pre-shearing and rest time required to get reproducible data nor problems encountered by wall slip or sample

fracture with the various flow geometries used. The first authors to report apparent wall slip, internal slip and sample fracture during rheological measurements of the suspension using parallel plate geometry were Giri Kolli et al. (1997) and their observations were later confirmed by Ekere et al. (2001). The difficulty for predicting the solder paste flow behavior seems to be mainly due to the lack of knowledge of the molecular structure of the material and to the complexity of the measurements. External factors need also to be taken into account such as storage, material handling and environmental conditions which may seriously affect the printing performance.

#### 4.2.2.1 Vane geometry

The ultimate reason for using the vane geometry is to eliminate slip effects. It has been used for characterizing many fluids such biofluids, particle suspensions, muds and clay, foods, waxy crude oils, volcanic lavas, etc. (Barnes 1999). Typically the vane geometry consists of 2-8 thin blades attached around a small shaft, at equal angular distance (Savarmand et al. 2003). The major assumption with the vane geometry is that the fluid trapped within the vane blades moves with the vane as an equivalent solid cylinder defined by the vane tips, without secondary flow (Keentok 1982) and the shear stress is evenly distributed within the cylindrical gap (Barnes and Nguyen, 2001). Consequently, the migration of particles from the wall to the bulk is considerably reduced and slip effects are negligible (Keentok 1982). This point was verified by Barnes and Carnali (1990) using a numerical simulation comparing steady-state viscosity measurements with a rotating cylinder (Couette) and a vane-in-cup geometry for a polymer solution and a suspension. They observed that with the vane geometry, for power law fluids with shear thinning index lower than 0.5, there was no exchange between the fluid trapped into the blades and the fluid within the cylindrical gap. The stresses at the cup wall for both vane and Couette geometries were similar. However, for the vane, the stress distribution was constant within the cylindrical gap whereas it decreased with the radius for the Couette geometry. Nguyen and Boger (1985) confirmed the validity of the

assumption of a constant shear stress along the vane length and that the geometry was appropriate for yield stress measurements. The vane geometry is, however, of little use for low-viscosity liquids where inertial effects become important. Vortices are formed within the blades and the extra energy dissipation associated with these flow distortions shows an increase in viscosity. This has been notably observed with silicone oils (Barnes and Nguyen, 2001). Obviously, vane geometry is not recommended for high rotational speeds also because of the possibility of secondary flows (Barnes 1999).

Ends effect are directly related to the measured torque and the ratio between the vane height and radius and the number of blades. For relatively long blades, the end effects are negligible and also reduced by increasing number of blades (Barnes and Nguyen, 2001). End effects have been investigated for Newtonian and non-Newtonian fluids (Nguyen and Boger, 1983, 1985; Barnes and Carnali, 1990) and found to be negligible when using a suitable vane geometry. This observation was confirmed with experiments on xanthan gum solutions by Savarmand et al. (2003) who compared steady-state results obtained using the vane and Couette geometries. As the results overlapped for non-slipping fluids, they concluded that the vane geometry was suitable for non-slipping fluids as well as for slipping suspensions. For the same experiments carried out on silica suspensions, a decrease of 21% in the viscosity was observed for measurements in the Couette geometry compared to the vane and this was attributed to an apparent slip or wall depletion. This finding confirmed the previous observations of Barnes and Carnali (1990) as well as those of many other investigators.

#### 4.2.2.2 Apparent yield stress

Yield stress is an essential property for many applications (Cheng 1986), such as levelling and sagging of paints, coating, mastics, compaction of concrete and start-up power requirement in pumping through pipelines. The concept of yield stress has been subject to many debates over the years, and its existence was even questioned by Barnes

and Walter in 1985. The difficulty arises from how we define the onset of flow and the flow cessation. A simple definition of yield stress (Barnes 1999) would be the point at which, when increasing the applied stress, a solid starts to show a liquid-like behavior or continuous deformation. In reality, measurement of the yield stress is related to the experimental conditions, limitations of the instruments (Barnes, 1999) and the observation period (Cheng 1986).

Different methods are used to measure yield stress, as summarized in the reviews of Nguyen and Boger (1992) and Barnes (1999). These methods include data extrapolation of flow curves at low shear rate, stress relaxation, stress growth or creep experiments. Yield stress can also be calculated directly from vane torque measurements as a function of time using a controlled-rate rheometer (Nguyen and Boger 1983) or the strain measurements with time using a controlled-stress rheometer (Yoshimura and Prud'homme 1987). The superiority of the vane is the absence of slip effects (Barnes 1999). Below the yield point, the elastic deformation prevails; the stress and the strain are concentrated locally around the vane blade tips (Yan and James 1997). When the load is increased above the critical value, the deformation is viscoelastic and the flow occurs locally; finally as the loading increases the flow spreads in the entire area. When using a controlled stress rheometer (Yoshimura and Prud'homme 1987), the strain remains constant below the yield point and, above it shows an increase with time. The yield stress in thixotropic fluids is a function of the structure. Step changes in shear rate experiments can be carried out (Cheng 1986) and the yield stress obtained by plotting the shear stress versus shear rate. Such tests have been reported for a solder paste by Lapasin et al. (1994), but investigators should carefully verify slip and thixotropic effects to correctly interpret the yield stress responses (Giri Kolli et al. 1997). In presence of slip, the yield stress value is lower than expected (Russel and Grant 2000) and the sudden drop in viscosity versus shear stress can be misinterpreted. Rheological models may also be used to calculate the yield stress: the three most popular models are

the Bingham, Casson and the Herschel-Bulkley models (Barnes 1999; Nguyen and Boger 1992).

#### 4.2.2.3 Thixotropy

Barnes (1997) defines the thixotropy as the decrease in time of the viscosity under constant shear rate or shear stress, followed by a gradual recovery of the structure when this shear stress or rate is removed. The structure rebuilt is a function of time scale and takes much longer than the breakdown, notably in colloidal media. This is due to the Brownian motion forces that are quite small compared to the hydrodynamic ones, and because their action prevails on very short distances within the suspension. Hence, it takes a long time before a suspension returns to its local minimum energy position equilibrium (Coussot and Ancy 1999). Investigation of thixotropy has been subjected to controversy notably regarding the way it should be carried out, i.e. using controlled rate or controlled stress experiments. Also, confusion arises with shear-thinning and viscoelastic effects in its interpretation and this has been noticeable in the solder paste rheology interpretation.

The objective of this work is to characterize thoroughly the rheology of a solder paste in relation to its printing performance and spreading on circuit boards. The response of the suspending fluid also need to be studied in order to discriminate the effects of the solid particle content on the resulting rheological behavior.

#### 4.2.3 Experimental

The solder paste used in this work is a no-clean base suspending fluid containing Sn63Pb37 alloy particles. The “no-clean” denomination infers that no post-cleaning is required to remove the soft residues left on the board after the soldering process. The

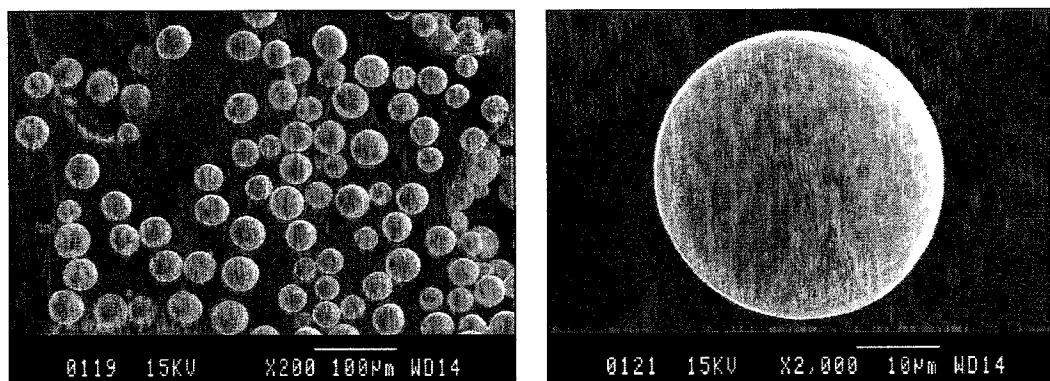
suspending liquid is composed of 35 wt % glycol solvents, 25 wt % hydrogenated resins, 15 wt % polymerized resins, 15 wt % natural rosins, 5 wt % thickeners, 3 wt % di-carboxylic acids and 2 wt % anti-oxidant. The solder pastes used in this work contained 63.7 and 64.6 vol. % of spherical metallic particles of 25 and 45  $\mu\text{m}$  in size. The maximum packing fraction was investigated using viscosity data of suspensions containing between 54.2 and 66.1 vol % of both size particles.

Resins play a significant role in the soldering process (Currie et al. 2000; Nguty et al. 1999a) and the amount has a direct effect on the viscoelastic properties, as do the solvent and the thickener. The solvent ensures homogenization during the printing process and has an influence on the adhesive properties of the solder paste. During the soldering process it prevents the activators to react too fast and destroy the paste rheology. The thickener plays a major role on the rheology and controls the final flow properties of the suspending fluid and the solder paste, also acting as a stabilizing agent. The acids and the anti-oxidants are mainly active in the soldering part. The former reduces surface tension and increases the chemical activity while the latter prevent the degradation of the suspending fluid at high temperature.

#### 4.2.3.1 Particle size distribution

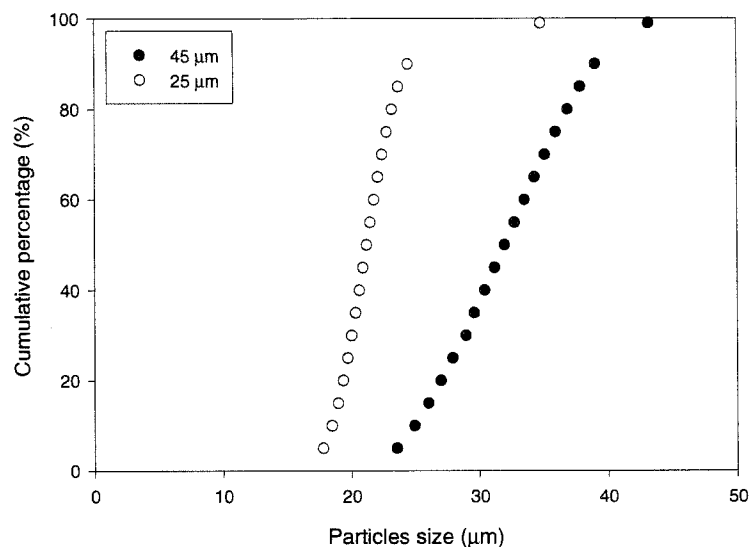
Particle size and shape are important factors in the solder paste flow behaviour and need to be optimized. Typically, the size of particles vary between 25 and 75  $\mu\text{m}$  (Evans and Beddow 1987; Giri Kolli et al. 1997) depending of the screen printing specifications and size of components. A tight particle size distribution without fines is preferable in order to get homogeneous repartition of the flux/metallic particles during the soldering process. This may avoid solder ball formation due to fine particles, notably within the pad which can lead to reliability problems such as short circuits. Smaller particles also have a greater interfacial area and the oxide content of the paste can consequently increase. This could lead to poor solderability due to low wetting with the suspending

flux during the process and eventually increase solder ball formation (Evans and Beddow 1987). A proper controlled atomization and proper handling will reduce oxide formation and will warrant reproducibility in powder surface characteristics, shape and size distribution. Particles also have to be spherical since elongated particles can particularly cause stencil clogging during paste application.



**Figure 4.1 SEM micrographs of the 45  $\mu\text{m}$  Sn63Pb37 particles. Left side: magnification of 200; right side: magnification of 2000 that shows the chemical distribution on surface.**

Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were taken with JEOL JSM-840 microscope on Sn63Pb37 powder to show the surface aspect, shape and chemical contrast distribution of the two phases, Sn and Pb. The size and distribution were determined by an air flow particle size analyzer, Aerosizer 8050 from TSI Incorporated. The powder used in this work has been greatly optimized and shows a uniform surface chemical distribution of Sn and Pb, along with smooth surface and regular spherical shape, as shown by the SEM micrographs of Figure 4.1 for 45  $\mu\text{m}$  Sn63Pb37 particles. Figure 4.2 reports the particle size distribution for the particles of 45 and 25  $\mu\text{m}$  nominal sizes, respectively, and the corresponding mean particle size of 32  $\mu\text{m}$  and 22  $\mu\text{m}$ . We observe that the distribution is quite narrow, mainly for the 25  $\mu\text{m}$  nominal size particles.



**Figure 4.2 Size distribution of metallic Sn63Pb37 particles.**

The bulk powder density was obtained according to the standard test method ASTM B212-99. For each powder, 10 tests were carried out and the deviation was less than 1.5 %. The density was found to be 4.68 g/mL and 4.61 g/mL for the 45 and 25 μm nominal size particles, respectively. The solder flux density was obtained from the differential weight of large vials of a known volume. Since the flux is quite viscous, like wax, it was first heated on a hot plate to be able to fill the cylinder without any entrapped air bubble. The solder flux density was 1.00 g/mL from 10 measurements with a deviation of 1 %.

#### 4.2.3.2 Solder flux and solder paste preparation

The suspending fluid (solder flux) was prepared using a high shear mixer (Silverson Mixers) under vacuum. First, the resins were dissolved into the solvents at 80°C and mixed for 2 h, and then the acids and anti-oxidants were added to the mixture and mixed for another 2 h. The thickeners were added at the end of the process at a lower



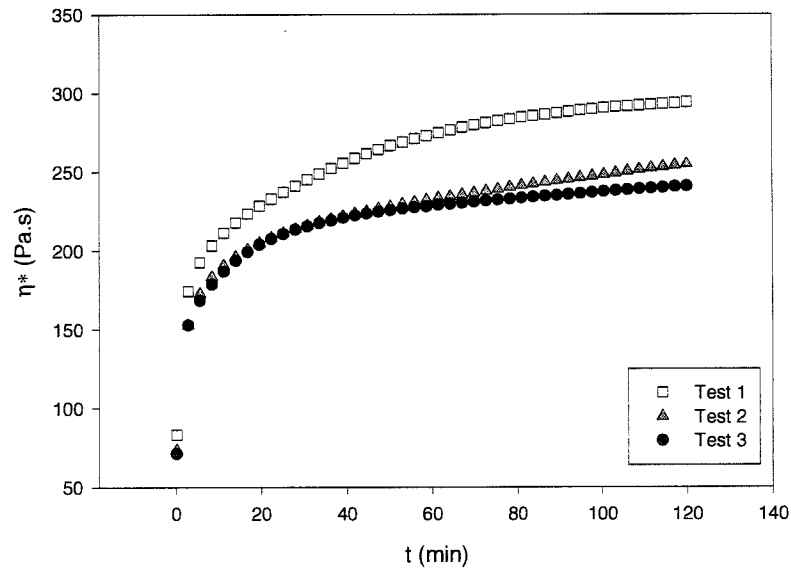
temperature of 60°C. The suspending fluid was then mixed with the metallic Sn63Pb37 powder in a planetary mixer under vacuum to avoid air trapped into the suspension. The samples were placed into a convection oven or a refrigerator 24 h prior to testing at 40°C and 4°C, respectively.

#### 4.2.3.3 Rheological measurements

Rheological measurements were carried out using a controlled stress rheometer, AR 2000 from TA Instruments (New Castle, DE). Preliminary testing has been done on the solder flux in order to establish the type of geometry to use, the required conditioning to get reproducible data, steady state, and structure rebuild. Wall effects, or slip, and sample fracture notably showed up when using a parallel plate geometry. That forced us to rely on a 6 blade vane-in-cup geometry with a gap of 8 mm, similar to that used by Savarmand et al. (2003) for the measurements of the suspending flux and solder pastes. Testing with a serrated cup in comparison to a smooth cup was achieved and since the results overlapped, the conclusion of no apparent slip at the cup wall was drawn, so the smooth cup was used for all subsequent experiments. All measurements have been conducted at 25°C except when indicated otherwise.

During preliminary testing, we established the conditioning required: pre-shear and rest time, and the time required for steady-state measurements to get reproducible data. The conditioning defined for the solder flux was a pre-shear at  $100 \text{ s}^{-1}$  during 1 min followed by a rest of 2 h. Structure rebuild experiments were performed to define the required rest time to get back to the original equilibrium structure after pre-shear. Typical results of the complex viscosity measured at 1 Hz at a strain amplitude of 0.01 for the solder flux are presented in Figure 4.3. As observed, the results are not highly reproducible for subsequent tests and the time of rest required to reach a well-defined equilibrium may takes hours. Fortunately after 2 hours the rate of increase is quite slow and this appears to be reasonable to assume equilibrium; so the rest time was fixed to 2 hours for

subsequent experiments. A time of 150 s was set to ensure reliable steady-state measurements. For the solder paste, the pre-shear was done at  $40 \text{ s}^{-1}$  during 2 min, but the rest time and the time for steady state were the same as for the solder flux. The pre-shear of  $40 \text{ s}^{-1}$  was set by torque limitations of the rheometer when using the vane geometry. All these conditioning conditions were imposed to the sample before and between every test. We note in Figure 4.3 a drop in viscosity as we proceeded from test 1 to tests 2 and 3. This is associated with thixotropic effects that we could not totally erase by the conditioning. Also, serious problems of aging were encountered with the solder flux, and the complex viscosity of flux older than 4 months was found to be considerably reduced compared to that of a freshly prepared flux. Consequently, we considered for further analysis only solder flux samples “younger” than 3 months.



**Figure 4.3** Variation of the complex viscosity of the solder flux with time following a preshear of  $100 \text{ s}^{-1}$  for 1 min. Successive tests with the same sample.

As the solder flux exhibited an apparent yield stress during rheological measurements, the phenomenon was investigated in creep using different samples. Creep experiments were conducted at different temperatures for the suspending fluid:  $4^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  and  $40^\circ\text{C}$ .

For the suspensions of 25 and 45  $\mu\text{m}$  metallic particles, the creep measurements were conducted at 25°C only. Small amplitude oscillatory shear (SAOS) experiments were carried out to study the structure of the material. The linear viscoelastic domains have been determined for the different suspensions and are summarized in Table 4.1. In contrast to Giri Kolli et al. (1997) who obtained a non-linear response in SAOS for solder pastes, we could obtain a linear domain for the solder pastes by conducting experiments in the stress sweep mode since the resolution with strain sweep was too close to the lower limit of the instrument.

**Tableau 4.1 LVE domain determined by strain or stress amplitude sweep**

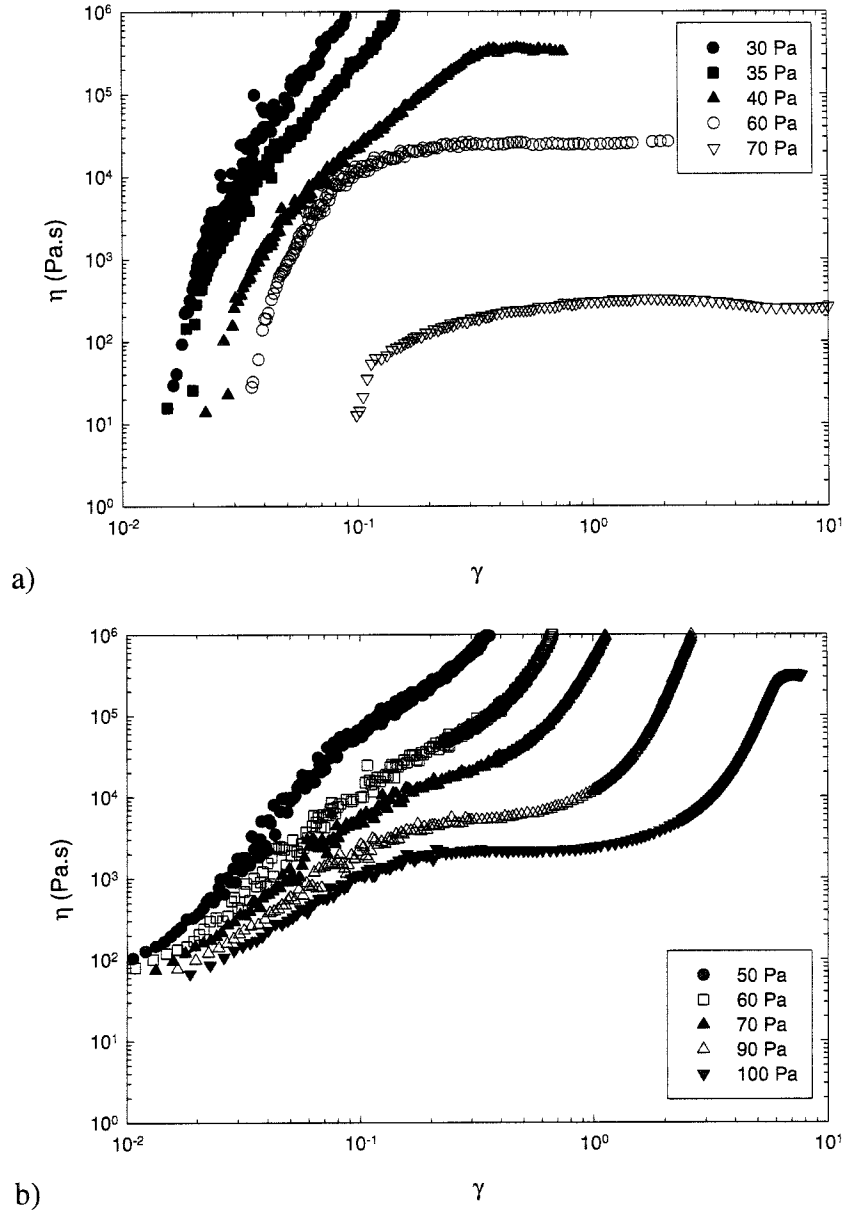
Material		LVE range	Testing method
Solder flux	$\gamma^0$	0.001 - 0.01	Strain sweep
Solder paste 45 $\mu\text{m}$	$\sigma^0$	1 – 40 Pa	Stress sweep
Solder paste 25 $\mu\text{m}$	$\sigma^0$	1 – 40 Pa	Stress sweep

#### 4.2.4 Results

##### 4.2.4.1 Yield stress

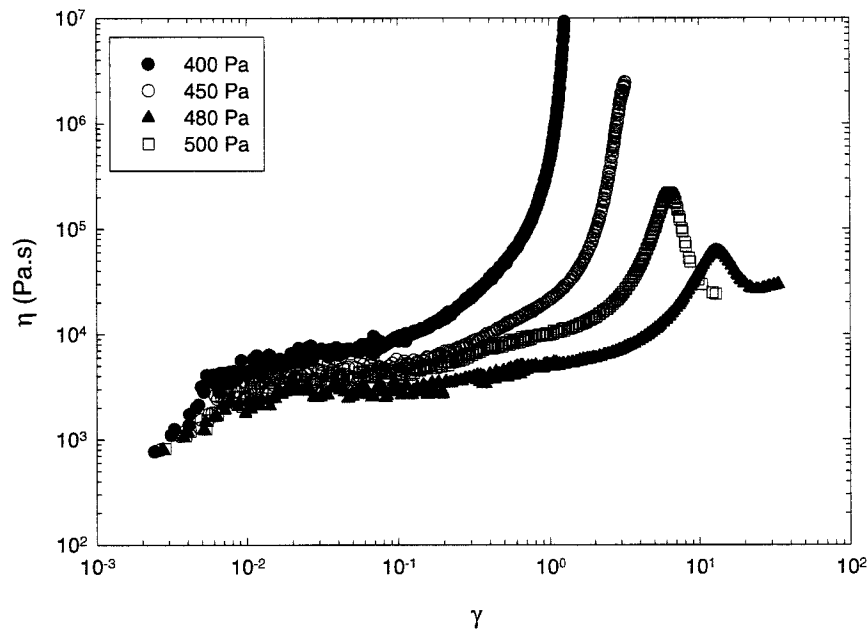
In this work we determined the yield stress using the technique of Citerne et al. (2001) who reported the creep viscosity as a function of strain. Below the yield point, the viscosity increases rapidly to infinity with strain and, above the critical value, the viscosity reaches a plateau independent of the strain. The yield stress for the solder flux has been determined at 25 and 4°C from the creep results presented in Figures 4.4a and b, respectively. As shown in Figure 4.4a, the viscosity increases rapidly with strain for stresses lower than 40 Pa, which corresponds to the solid-like behavior. At stresses larger than 40 Pa, the material flows until it reaches a stable viscosity with strain (hence time). We define 40 Pa as the limit between these two behaviors, i.e. the yield stress. At 4°C (Figure 4.4b) the change in the flow behavior is not as clear as at 25°C, as the low

temperature slows down the kinetics of the Brownian motion. The behavior remains solid-like up to relatively large strain values (approximately 1) and the yield stress is about 100 Pa.



**Figure 4.4** Viscosity as a function of the deformation in creep for the solder flux, pre-sheared at  $100 \text{ s}^{-1}$  for 1 min followed by 2 h rest before each test. Experiments at: a) 25°C, b) 4°C.

Figure 4.5 shows how drastically the yield stress can be increased when 65 vol % metallic particles are added to the suspending medium. The transition between the solid-like and the liquid-like behavior is at about 480 Pa at 25°C, which is more than 10 times larger than that of the solder flux at the same temperature. The results for the 25 and 45  $\mu\text{m}$  pastes were found to be about the same; hence only the results for the 45  $\mu\text{m}$  paste are reported in Figure 4.5.

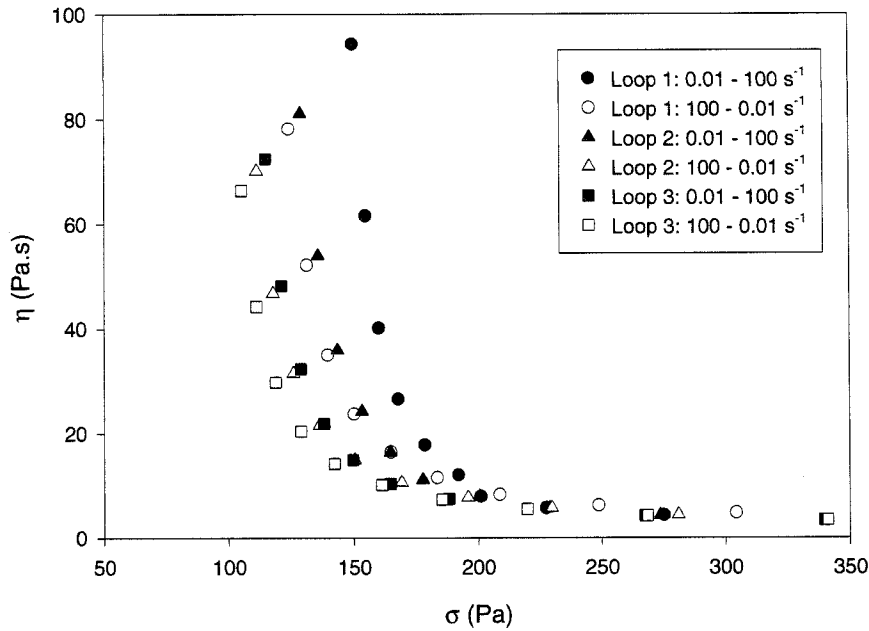


**Figure 4.5** Viscosity as a function of the deformation in creep for the solder paste containing 64.6 vol % 45  $\mu\text{m}$ , pre-sheared at 40  $\text{s}^{-1}$  for 2 min followed by 2 h rest before each test.

#### 4.2.4.2 Thixotropic effects

Thixotropy can be observed using different methods, notably by step rate or step stress experiments where the breakdown of the structure is followed by recovery when the shear rate or shear stress is removed. Hysteresis loops can be generated by linearly increasing the shear rate (or stress) from zero to a maximum value and down to zero. The test is repeated until a steady loop is observed and the area inside the loop is an

indication of the thixotropy. Figure 4.6 reports typical hysteresis loops obtained for the solder flux and reported in terms of the quasi-steady state viscosity as of a function of the shear stress. The stabilization time of 150 s was applied for each measurement and before each loop, the sample was conditioned. A loop consisted into shearing the sample from a low value to a high value and then coming back to the low value. Thixotropy is characterized by the non-overlapping of the forward and backward curves, or in other words in the absence of thixotropic effects a single curve would be observed. It is far from being the case in Figure 4.6, and thixotropic effects are even more dominant at low stresses where large loops are observed. The structure is clearly destroyed by the applied successive stresses, but some recovery (incomplete) is observed between loops. Possible degradation of the material has been examined by applying shear rates for different periods of time and then letting the structure rebuilt. For all conditions tried, the structure always recovered and the time was a function of the shear rate imposed. This and the fact that the viscosity reached the same plateau at large shear stresses tend to confirm that the loops of Figure 4.6 are due to thixotropic effects. The sudden drop in the viscosity as a function of shear stress at low stresses is a characteristic of a material exhibiting a yield stress (Russel and Grant 2000; Nguyen and Boger 1992). Note that the yield stress estimated from Figure 4.6 is considerably larger than that obtained from the creep experiments of Figure 4.4a (150 Pa compared to 40 Pa). Obviously, the conditions for which the data of Figure 4.6 were obtained are far from the non-flow conditions. Such viscosity versus shear stress curves have been used by Roberts et al. (2001) to characterize shear thinning suspensions exhibiting a yield stress. However, the yield stress determined from these curves could be overestimated due to the non-linear behaviour at low stresses.



**Figure 4.6** Steady shear viscosity versus shear stress for the solder flux pre-sheared at 100 s<sup>-1</sup> for 1 min followed by 2 h rest. The pre-shear was applied before each loop using the same sample.

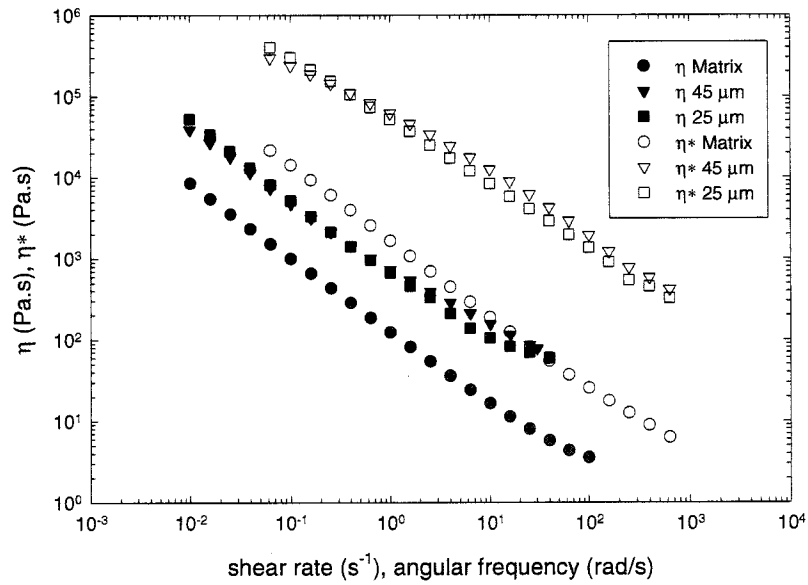
#### 4.2.4.3 Steady shear and dynamic experiments

Steady shear and small amplitude oscillatory shear (SAOS) experiments were performed on the solder flux and pastes. Figure 4.7 presents the viscosity results for the solder pastes and its corresponding matrix; the filled and the empty symbols are for the steady shear viscosity and the complex viscosity data in the linear viscoelastic region, respectively. As expected for yield-stress materials, there is no Newtonian plateau, and a power-law behavior is observed at very low shear rate, probably associated to an extensive network in flocculated suspensions (Russel and Grant 2000). The shear-thinning character of both the solder flux and the solder pastes is similar but the complex viscosity is much larger than that of the corresponding steady-shear viscosity. Obviously, the Cox-Merz rule does not work for the solder pastes neither for the solder

flux. Doraiswamy et al. (1991) have developed a non-linear rheological model for yield stress fluids and proposed the following extension of the Cox-Merz rule:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^* (\gamma^0 \omega) \right|_{\dot{\gamma} = \omega} \quad (4.1)$$

where  $\gamma^0 \omega$  is the amplitude of the rate of deformation. That rule was verified for concentrated suspensions of silicon particles in low density polyethylene for large (non-linear) deformation. Since our SAOS data have been obtained in the viscoelastic domain, the Doraiswamy rule was found not to be applicable in either case of the solder flux or pastes. We note from Figure 7 that the viscosity of the solder pastes is almost independent of the size of the (25 or 45  $\mu\text{m}$ ) metallic particles.



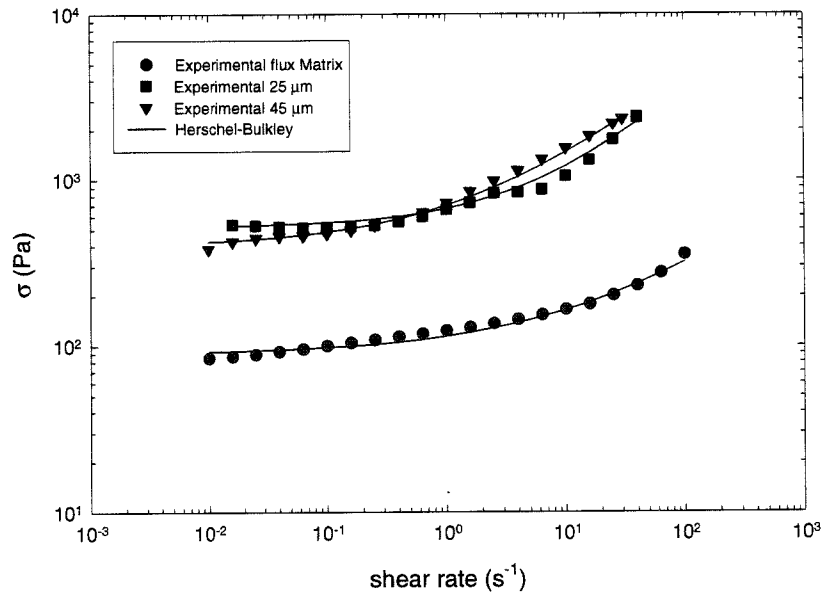
**Figure 4.7 Complex viscosity and the steady shear viscosity of the solder flux and pastes (64.6 vol % 45  $\mu\text{m}$  particles, 63.7 % vol 25  $\mu\text{m}$  particles). Oscillatory frequency sweeps at  $\gamma^0 = 0.001$  or  $\sigma^0 = 4$  Pa.**



Figure 4.8 presents the steady-shear data in terms of the shear stress versus the shear rate for the flux and the 25 and 45  $\mu\text{m}$  pastes, along with the best fits obtained using the Herschel-Bulkley model (Carreau et al., 1997):

$$\sigma = \sigma_0 + m(\dot{\gamma})^n \quad (4.2)$$

where  $\sigma_0$  is the yield stress,  $m$ , the consistency index of the composite and  $n$  the power-law index. The Herschel-Bulkley model was found to fit very well the data for the solder flux and the pastes. The model parameters are reported in Table 4.2. The yield stresses from the model best fits are respectively 90, 400 and 520 Pa, which is in agreement with the values obtained from the creep experiments for the solder pastes and those obtained from the shear viscosity vs. stress curves for the solder pastes and flux (Figures 4.4, 4.5 and 4.6).

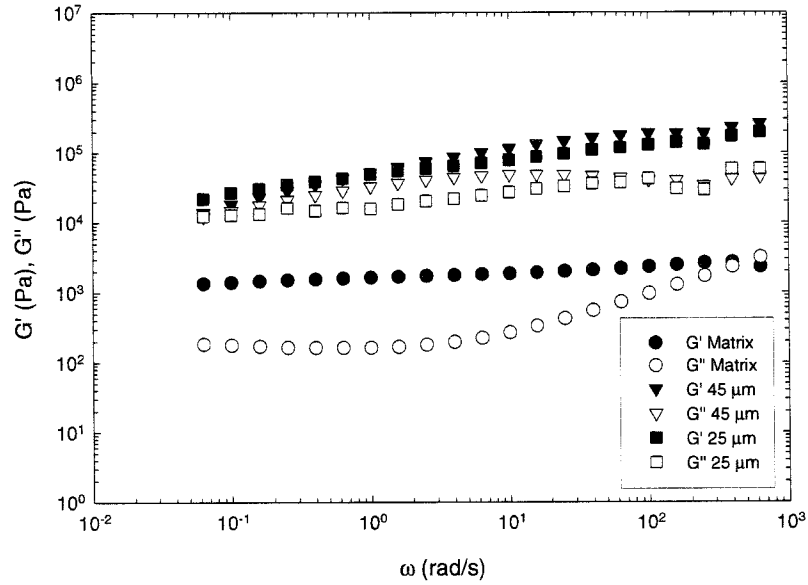


**Figure 4.8 Comparison of the Herschel-Bulkley model predictions and steady state flow data for the solder flux and pastes.**

**Tableau 4.2 Herschel-Bulkley model parameters**

Material	Model parameters		
	$\sigma_0$ (Pa)	$m$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$n$
Solder flux	90	24	0.49
Solder paste 45 $\mu\text{m}$	400	300	0.55
Solder paste 25 $\mu\text{m}$	520	150	0.66

Frequency sweeps have been performed in the linear domain and the loss and storage modulus, respectively  $G'$  and  $G''$ , of the solder flux and the pastes are presented in Figure 4.9. The low frequency plateau for both modulus of the matrix (solder flux) is typical of a gel structure or solid-like material. This was observed for suspensions of peanut butter (Citerne et al. 2001), fumed silica suspensions in paraffin oil (Yziquel et al. 1999) and for silica/PMMA suspensions by Russel and Grant (2000). As  $G''$  is about equal to  $0.1G'$  we can conclude that the material behaves like a weak gel. The  $G'$  value is indicative of the interaction forces present in the structure. The loss modulus  $G''$  is constant at low frequencies and starts to increase around 10 rad/s. This phenomenon was attributed by Yziquel et al. (1999) to more dissipative structural changes in the material. The values of the moduli for the solder pastes are about one decade larger than the suspending fluid and reflect the increases in the yield stress by adding 64 vol. % particles. The differences between the storage and loss moduli are reduced for the pastes and the slight increase with frequency may be associated to compression forces, typical of granular suspensions (Coussot and Ancey, 1999).



**Figure 4.9** Dynamic moduli as functions of the frequency for the solder flux and pastes. Frequency sweep tests at  $\gamma^0 = 0.001$  or  $\sigma^0 = 4$  Pa.

A good solder paste is characterized by a short characteristic time in frequency sweep test, which is the inverse of the frequency at the crossover of  $G'$  and  $G''$  (Nguty et al. 1999b). Hence for a good solder paste, this critical frequency needs to be large enough to prevent notably the paste to collapse or slump. As mentioned before, the yield stress found from steady shear experiments is between 90 and 150 Pa for the suspending fluid, which is considerably larger than the 40 Pa found for 25°C in creep tests. However, the yield stress is considerably larger for the solder pastes and the differences in values obtained from different techniques are no longer significant as shown in Table 4.3. Obviously, the concentration of solids is close to that of maximum packing (discussed in next section) and this contributes largely to the yield stress. The complex modulus ( $G^*$ ) measured at low frequency in the solid-like regime can be related to the existence of a yield stress as shown by Nguyen and Boger (1992). The  $G^*$  value of 1600 Pa obtained for the solder flux increases to 61 000 and 52 000 Pa when adding 64 vol. % of solid particles of 45 and 25  $\mu\text{m}$  diameter, respectively. This is in line with the increases observed for the yield stress.

**Tableau 4.3 Yield stress values obtained using different methods**

Material	$G^*$ at $\omega = 1$ rad/s	Yield stress, $\sigma_0$	
		Creep test	Viscosity-shear stress curve
Solder flux	1600 Pa	40 Pa	90-150 Pa
Solder paste 45 $\mu\text{m}$	61 000 Pa	480 Pa	400-550 Pa
Solder paste 25 $\mu\text{m}$	52 000 Pa	480 Pa	400-550 Pa

#### 4.2.4.4 Maximum packing factor

The maximum packing factor was evaluated for solder pastes by using the Maron and Pierce expression:

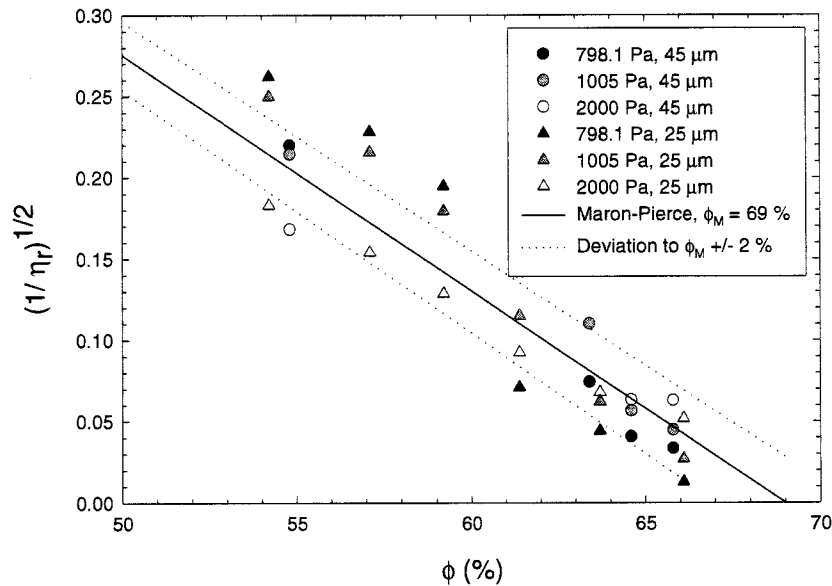
$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-2} \quad (4.3)$$

where  $\eta_r$  is the ratio of the suspension viscosity to that of the suspending medium evaluated at the same shear stress level (Poslinski et al. 1988). The loading level of solids is limited by the maximum volumetric packing factor,  $\phi_M$ , for which the suspension viscosity tends to infinity. Equation 4.3 can be rewritten as:

$$\sqrt{\frac{1}{\eta_r}} = 1 - \frac{\phi}{\phi_M} \quad (4.4)$$

and Figure 4.10 shows that a reasonable result for the linear relationship of the square root of the inverse of the relative viscosity as a function of the volume fraction of solids can be obtained. The relative viscosity has been evaluated at different stress levels and the results do not show a significant effect of the stress. The slope is equal to the inverse

of the maximum packing, found to be  $69 \% \pm 2 \%$  for both size particles. It indicates that the particles arrangement is not extremely compact, slightly more than the ideal body centered cubic (BCC) network (68 %), but less than the dense face centered cubic (FCC) and hexagonal compact (HC) arrangements at 74 %. The determined value is, however, in agreement with literature results. Poslinski et al. (1988) found a value of 62 % for glass beads in polybutene and Kitano et al. (1981) found a value of 68 % for particulates with an aspect ratio close to 1.



**Figure 4.10** Relative viscosity as a function of volume fraction for the solder pastes containing 25  $\mu\text{m}$  and 45  $\mu\text{m}$  particles.

#### 4.2.5 Concluding remarks

The vane geometry was used to study the rheology of a solder flux and pastes containing 25 and 45  $\mu\text{m}$  (63.7 and 64.6 % vol. particles, respectively). The solder flux was found to be rheologically quite complex, exhibiting a yield stress and thixotropic behaviour. Previous history effects were erased by pre-shearing the sample and letting it rest for a

sufficiently long time for the structure to be rebuilt. The yield stress was determined from creep experiments and compared to values determined from the viscosity vs. shear stress curves and using the Herschel-Bulkley model. For the solder flux, a yield stress value of 40 Pa was found compared to values between 90 and 150 Pa from viscosity-shear stress curves. For solder pastes containing about 64 vol. % of 25 or 45  $\mu\text{m}$  particles, a yield stress value of about 480 Pa at 25°C was determined from both creep and steady shear experiments.

The linear viscoelastic region was found to be quite narrow for the solder flux (strain amplitude of less than 0.01) and even narrower for the solder pastes, close to the instrument limitations. The storage and the loss moduli showed a weak gel-like structure for the solder flux and the moduli were found to be much larger for the pastes. The maximum packing factor was determined by using the Maron-Pierce equation and determined to be  $69\% \pm 2\%$  for both 25 and 45  $\mu\text{m}$  pastes.

In future work, we will try to correlate more closely key rheology parameters with printing performance. The various parts of the printing process can be associated with the different characteristics of the material, such as slumping problems when a paste collapses on the pad after printing. This problem can be avoided by using a highly elastic modulus paste. Another example is the yield stress value required to calculate operating pressures for flow. The time for the structure rebuild and the shear-thinning index can also be related to slumping and spreading effects. The rheological complexity of solder pastes was found to be largely due to the solder flux; hence the properties of pastes can be optimized by investigating the rheology of solder fluxes alone and extrapolating the effect of adding solids.

#### 4.2.6 Acknowledgements

The authors acknowledge AIM Inc. for all the materials provided for this study.

#### 4.2.7 References

Barnes HA, Walters H (1985) The yield stress myth? Rheol Acta 24: 323-326

Barnes HA, Carnali JO (1990) The vane-in-cup as a novel rheometer geometry for shear thinning and thixotropic materials. J Rheol 34: 841-866

Barnes HA (1997) Thixotropy – a review. J Non-Newtonian Fluid Mech 70: 1-33

Barnes HA (1999) The yield stress – a review or ‘παντα ρει’ – everything flows? J Non-Newtonian Fluid Mech 81: 133-178

Barnes HA, Nguyen QD (2001) Rotating vane rheometry – a review. J Non-Newtonian Fluid Mech 91: 1-14

Carreau PJ, De Kee D, Chhabbra ARP (1997) Rheology of polymeric systems. Principles and applications. Carl Hanser Verlag. Hew-York.

Citerne GP, Carreau PJ, Moan M (2001) Rheological properties of peanut butter. Rheol Acta 40: 86-96

Cheng DCH (1986) Yield stress: a time-dependent property and how to measure it \*). Rheol Acta 25: 542-554

Coussot P, Ancey C (1999) Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Phys Review E* 59: 4445-4457.

Cox WP, Merz EH (1958) Correlation of dynamic and steady viscosities. *J Polym Sci* 28: 619-622

Currie MA, Ekere NN, Mannan SH Ismail I (1994) Solder paste characteristics and their effect on fine pitch printing. *Factory 2000 – Advanced Factory Automation* 398: 552-558

Doraiswamy D, Mujumdar AN, Tsao I, Beris AN, Danforth SC, Metzner AB (1991) The Cox-Merz rule extended: a rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. *J Rheol* 35: 647-685

Durairaj R, Nguty TA, Ekere NN (2001) Critical factors affecting paste flow during the stencil printing of solder paste. *Soldering & Surface Mount Technology* 13: 30-34

Durairaj R, Jackson GJ, Ekere NN, Glinski G, Bailey C (2002) Correlation of solder paste rheology with computational simulations of the stencil printing process. *Soldering & Surface Mount Technology* 14:11-17

Ekere NN, He D, Cai L (2001) The influence of wall slip in the measurement of solder viscosity. *IEEE Transactions on components and packaging technologies* 24: 468-473

Evans JW, Beddow JK (1987) Characterization of particle morphology and rheological behaviour in solder paste. *IEEE Transaction on components, hybrids, and manufacturing technology* 2: 224-231



Giri Kolli V, Galada-Maria F, Anderson R (1997) Rheological characterization of solder pastes for surface mount applications. IEEE Transactions on components, packaging, and manufacturing technology – Part B 20: 416-423

Jackson GJ, Durairaj R, Ekere NN (2002) Characterisation of lead-free solder pastes for low cost flip-chip bumping. 2002 SEMI/IEEE IEMT: 223-228

Karis TE (1996) An overview of rheology in the computer industry. Journal of Applied Polymer Science 59: 1405-1416

Keentok M (1982) The measurement of the yield stress of liquids. Rheol Acta 21: 325-332

Kitano T, Kataoka T, Shirota T (1981) An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various organic fillers. Rheo Acta 20: 207-209

Lapasin R, Sirtori V, Casati D (1994) Rheological Characterization of Solder Pastes. J Electronic Materials 23: 525-532

Maron SH, Pierce PE (1956) Application of the Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. J Coll Sci 11: 80-95

Morris JR, Wojcik T (1991) Stencil printing of solder paste for fine-pitch surface mount assembly. IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology 14: 560-566

Nguty TA, Ekere NN, Adebayo A (1999a) Correlating solder paste composition with stencil printing performance. 1999 IEEE/CMPT Int'l Electronic Manufacturing Technology Symposium 304-312

Nguty TA, Riedlin MHA, Ekere NN (1999b) Solder paste characterisation for flip chip applications. National Electronic Packaging and Production Conference – Proceedings of the Technical Program (West and East) 1: 589-601

Nguyen QD, Boger DV (1983) Yield stress measurement for concentrated suspensions. *J Rheol* 27: 321-349

Nguyen QD, Boger DV (1985) Direct yield stress measurement with the vane method. *J Rheol* 29: 335-347

Nguyen QD, Boger DV (1992) Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annu Rev Fluid Mech* 24: 47-88

Poslinski AJ, Ryan ME, Gupta RK, Sheshadri SG, Frechette FJ (1988) Rheological behaviour of filled polymeric systems I. Yield stress and shear-thinning effects. *J Rheol* 32: 703-735.

Roberts GP, Barnes HA, Carew P (2001) Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids. *Chem Eng Sci* 56: 5617-5623

Russel WB, Grant MC (2000) Distinguishing between dynamic yielding and wall slip in a weakly flocculated colloidal dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physico and Eng Aspects* 161: 271-282

Savarmand S, Carreau PJ, Bertrand F, Vidal DJE, Moan M (2003) Rheological properties of concentrated aqueous silica suspensions: effects of pH and ions content. *J Rheol* 47: 1133-1149

Warwick M, Harpley I (1997) The development of high speed printing solder pastes for fine pitch applications. *Soldering & Surface Mount Technology* 9: 29-32

Yan J, James AE (1997) The yield surface of viscoelastic and plastic fluids in a vane viscometer. *J Non-Newtonian Fluid Mech* 70: 237-253

Yoshimura AS, Prud'homme RK (1987) A comparison of techniques for measuring yield stresses. *J Rheol* 31: 699-710

## CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

### 5.1 Propriétés des matériaux

Le flux est un matériau non-Newtonien présentant un comportement rhéofluidifiant important. Les principales forces agissant sur ce matériau sont le mouvement Brownien qui de par l'énergie dissipée causée par la rotation des paires, est responsable de son comportement non-Newtonien (Krieger 1972) et les forces attractives de Van der Waals. Ces dernières sont cependant contrées par l'ajout de surfactants lors de la fabrication du flux qui assurent une bonne dispersion des particules colloïdales dans le système. Ces fines particules présentes dans le flux viennent principalement des agents épaississants ajoutés à la fin du procédé de fabrication et qui donnent le «corps» au matériau. Ces agents sont dispersés dans le système et sont très sensibles à la température.

Par exemple, s'ils sont ajoutés à température trop élevée, au lieu de se disperser tel que souhaité, ils auront tendance à former une solution avec les autres éléments présents dans le mélange. Lors du refroidissement de la solution, il y aura création de particules (agglomérats) importantes en taille et cela affectera la stabilité du produit à long terme. L'ajout d'autres surfactants dans le mélange n'est pas en quantité suffisamment importante pour contrer et stabiliser stériquement cette formation de particules.

Le flux présente une contrainte seuil importante de 40 Pa. Ceci prévient la sédimentation lors de l'ajout de particules et ce malgré la grande différence de densité entre les particules (densité de la masse de 4.60 g/ml par rapport à 1.00 g/ml pour le flux). La contrainte minimale nécessaire pour prévenir la sédimentation des particules de 45 et de 25  $\mu\text{m}$  est de 0.25 Pa et son calcul est présenté à l'annexe 1. Le polybutène (PB), fluide Newtonien, ne présente pas cet avantage et la sédimentation est très rapide avec l'ajout de particules métalliques. Au bout de 5 minutes, un film de liquide est déjà

visible. De plus, le temps de relaxation de cette suspension est très rapide (inférieur à 1 minute). Ces phénomènes compliquent beaucoup les expériences en rhéologie ( voir figures 3.10 et 3.11).

## 5.2 Analyses préliminaires

Le flux tout comme la pâte à souder présente les phénomènes propres aux suspensions tel que le glissement apparent aux parois, les particules migrant vers le centre de la masse et la fracture de l'échantillon. Ceci confirme les observations de Giri Kolli et al. (1997) démontrant le glissement apparent et interne pour des taux de cisaillement de  $0.05 \text{ s}^{-1}$  ainsi que l'expulsion de l'échantillon des plaques parallèles pour des taux de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Le choix d'un autre type de géométrie a donc dû être envisagé pour les mesures en rhéologie : la géométrie à aubes, communément appelée vane. Cette géométrie de par sa conception présente l'avantage de prévenir le glissement aux parois; le matériau étant en contact direct avec le matériau (Barnes, 2001). Étant donné la forte rhéofluidifiante du matériau (courbe viscosité en cisaillement vs taux de cisaillement,  $n = 0.20$ ), selon le critère  $n < 0.5$  de Barnes et Carnali (1990), cela garantit qu'il n'y a pas d'échanges entre le fluide à l'intérieur des pales du vane et celui situé dans l'entrefer du cylindre. Cependant la géométrie vane n'est pas recommandée pour les fluides faiblement visqueux, comme le polybutène où les effets d'inertie sont trop importants.

Un conditionnement est nécessaire pour assurer une répétition des mesures pour un même échantillon. Ce conditionnement a été fixé à un pré cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 min pour le flux et de  $40 \text{ s}^{-1}$  pendant 2 min pour la pâte à souder. Les mesures en cisaillement simple pour la pâte à souder sont limitées par le couple de l'appareil, lequel est à son maximum ( $200\,000 \mu\text{N.m}$ ) pour un taux de cisaillement de  $40 \text{ s}^{-1}$  avec la géométrie vane. Le temps de repos minimal nécessaire au matériau pour reprendre une structure initiale acceptable est de 2 heures. Cet élément a été déterminé par des tests de reprise de structure, après l'application du pré cisaillement, sous faible amplitude de

déformation ( $\gamma_0 = 10^{-2}$ ). En réalité l'atteinte du plateau de viscosité peut être excessivement longue et étant donné la faible pente, le temps de 2 heures a été jugé acceptable. Ce temps est confirmé par la présence du plateau lors d'autres tests de reprise de structure à la même amplitude de déformation, qui cette fois, suivent le pré cisaillement et le temps de repos de 2 heures (voir annexe 2, figure A2.1).

L'état pseudo-permanent de la mesure est assuré presque immédiatement lorsque l'échantillon a subi le bon conditionnement. Cette vérification a été faite par des expériences d'accroissement en contrainte dans la zone d'écoulement du matériau. Plus on se rapproche de la zone de transition (contrainte seuil) et plus ce temps pour l'atteinte de l'état permanent sera long. Ce temps de mesure a été fixé à 150 secondes afin de tenir compte de l'approche de la zone de transition (seuil d'écoulement).

Les lots diffèrent entre eux, tel que démontré par la non superposition des courbes de viscosité lors des analyses en cisaillement simple (figure 3.5). Pour un même lot, les échantillons sont homogènes et la répétition des mesures est bonne si le matériau est âgé de moins de 4 mois.

Le domaine de viscoélasticité linéaire (LVE) du flux et de la pâte est vraiment très petit, ce qui limite les expériences de balayage en fréquence. Dans les études précédentes sur la pâte à souder (voir notamment Giri Kolli, 1997), probablement à cause des limitations des appareils utilisés, ce matériau n'avait pas de domaine LVE défini.

### **5.3 Caractérisation en rhéologie**

Le flux, tout comme la pâte à souder sont des fluides à seuil de contrainte. En dessous de ce point critique, ces matériaux se comportent comme des solides, et au-delà commence à s'écouler et adopter un comportement viscoélastique. La contrainte seuil est une mesure liée aux conditions expérimentales et notamment à la période

d'observation (Cheng, 1986). Cette valeur seuil a été définie à 40 Pa pour le flux et 480 Pa pour la pâte à souder par des expériences en fluage. Cependant lors des essais en cisaillement simple, la valeur seuil du flux se situait plutôt entre 90 et 150 Pa tandis que pour la pâte elle restait similaire. Cette valeur est probablement surestimée étant donné que nous sommes loin des conditions de non écoulement requises pour la mesure de la contrainte seuil.

Le flux présente aussi une thixotropie assez importante, ce qui n'est pas un phénomène désiré, pouvant notamment limiter l'entreposage et le transport (Evans et Beddow, 1987). Cette thixotropie se traduit par une baisse de la courbe de viscosité lors du second passage de la boucle lors d'expériences en cisaillement simples successives sur un même échantillon.

Ce matériau présente les caractéristiques d'un gel faible, se traduisant par le comportement plateau du module élastique et la faible différence existant entre ce dernier et le module visqueux de seulement 1 décade. Le module visqueux, stable jusqu'à une fréquence de 10 rad/s, augmente. Cette augmentation a été attribuée à des changements structuraux associés à une dissipation d'énergie (observé aussi pour des suspensions de silica par Yziquel et al., 1999). Pour les pâtes à souder, les valeurs des modules  $G'$  et  $G''$  sont très proches. Ceci est probablement dû aux forces de compressions très importantes, typiques d'une suspension granulaire.

Tel qu'escompté pour les fluides présentant une contrainte seuil, le flux tout comme la pâte à souder ne présente pas de plateau Newtonien, un comportement de type loi de puissance est observé à très faible taux de cisaillement, lequel a été associé à la formation d'un réseau complexe dans la suspension. La règle de Cox-Merz n'a pu être appliquée pour le flux tout comme la pâte. Le modèle empirique de Herschel-Bulkley a pu représenter avec succès l'écoulement de ces matériaux avec une déviation maximale de 15 % par rapport aux points expérimentaux. Le paramètre de la contrainte seuil du

modèle pour le flux est de 90 Pa, ce qui est près de la valeur déterminée par les essais en cisaillement, tandis que pour les pâtes, elle est autour de 500 Pa, s'accordant à la fois à la valeur seuil des tests en fluage et des essais en cisaillement.

L'ajout des particules sphériques de Sn63Pb37 ne modifie pas l'index de loi de puissance, tel que prédit par Jarzebski (1981), jusqu'à des taux de cisaillement de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . Par la suite cet indice passe de 0.10 à 0.20, marquant une tendance de la courbe à aller vers la viscosité plateau  $\eta_{\infty}$  à plus hauts taux de cisaillement. Il est aussi possible que lors d'essais à plus haut taux de cisaillement, il y aurait un début de développement de forces normales (Coussot et Ancey, 1999). Ce phénomène peut conduire au rhéoépaississement de la suspension, se traduisant par une discontinuité dans la courbe de viscosité. Ce dernier point n'a pas été observé pour la pâte à souder étant donné les limites liées au couple maximal de l'appareil de mesure..

Les distributions de particules de  $25 \mu\text{m}$  et de  $45 \mu\text{m}$  sont étroites et monodisperses et les résultats en rhéologie présentent peu de différence lors des expériences en cisaillement simple tout comme celles en mode oscillatoire ou en fluage (même contrainte seuil autour de 500 Pa). Par conséquent, la distribution bimodale qui peut présenter des avantages notoire tels que la réduction de la viscosité sans diminuer la charge de particules n'a pas été explorée. Ce point pourrait être approfondi par l'utilisation de particules beaucoup plus fines de moins de  $1 \mu\text{m}$ . Cela présenterait l'avantage d'élargir le champ d'utilisation du flux et ainsi permettre d'aller à des applications beaucoup plus fines au niveau de la taille de l'impression, tout en gardant une teneur élastique importante du matériau et donc ainsi minimiser le risque de défaut de soudure.

La charge maximale en particules a été déterminée à l'aide de l'équation de Maron et Pierce (1956). Cette expression relie la viscosité relative (rapport entre la viscosité de la suspension et de la matrice, évalué à la même contrainte de cisaillement) à la charge



volumique en particule, la charge maximale étant associée à l'asymptote caractérisant une divergence vers l'infini de la viscosité relative pour toute addition supplémentaire de particules (Poslinski, 1988). Ces expériences ont pu être faites avec succès pour les pâtes de 25 et de 45  $\mu\text{m}$  jusqu'à des charges de 66 % vol. Au-delà, le mélange des particules au flux est très difficile et donc la fraction maximale  $\phi_m$  de 69 % a été déterminée à partir de l'équation directement. La déviation est de 2 % seulement. Cette charge maximale n'a pas pu être déterminée pour le PB + poudre étant donné les problèmes importants de sédimentation lors des mesures. Les essais précédents pour les pâtes à souder sont à des charges volumiques autour de 65 % qui sont très près de ce maximum. Ceci explique que le seuil de contrainte soit aussi élevé (480 Pa), soit de plus de 10 fois supérieur à celui du flux (40 Pa par les essais en fluage).

Le polybutène a été utilisé comme matrice comparative pour l'évaluation de l'effet des particules métalliques sans l'addition des effets non-Newtonien du fluide suspensif (voir annexe 3). L'ajout de particules se traduit par une augmentation de la dissipation visqueuse seulement. Cependant ces problèmes ont rendus les mesures ardues et ce, même avec les plaques parallèles, nous obligeant à faire des balayages de haut à bas taux de cisaillement/ fréquence afin d'en limiter les effets. Le fait de réduire la température à 4°C n'a rien résolu. Ceci confirme donc l'utilité du seuil de contrainte de la matrice pour prévenir la sédimentation des particules.

De manière générale, les différents paramètres déterminés par la caractérisation en rhéologie confirme les points soulevés et souhaités par les précédents auteurs du domaine (Evans et Beddow 1987, Nguty et al. 1999) : la pâte présente des modules élevés et le croisement des modules visqueux et élastique doit avoir lieu une fréquence élevée selon la tendance des courbes (non observé à 630 rad/s pour les pâtes). Ceci prévient notamment l'affaissement du rouleau de pâte lors d'impressions successives ou encore l'affaissement post-impression sur la carte électronique. La forte rhéofluidifiante du matériau est aussi un atout lors de l'impression permettant au fluide de passer au

travers de très petites ouvertures du pochoir sans qu'il n'y ait d'obstruction des cavités du dit pochoir. La contrainte seuil donne le corps au matériau et permet un entreposage suffisamment long tout en évitant le problème de sédimentation.

## CONCLUSION

La pâte à souder est un matériau viscoélastique complexe de par sa composition et sa caractérisation en rhéologie nécessite certaines précautions. La matrice non-Newtonienne est une suspension colloïdale de plus d'une dizaine de produits chimiques et présente des interactions importantes tel que le mouvement Brownien, les forces de Van der Waals et la répulsion stérique. L'ajout des particules métalliques complique encore plus le système, le matériau présentant alors les caractéristiques d'une suspension granulaire. Cette complexité s'étend aussi à la stabilité dans le temps : la pâte et tout particulièrement le flux, sont très sensibles aux conditions d'entreposage et de transport.

La méthode la plus souvent adoptée en recherche industrielle consiste à corriger les défauts du matériau par rapport aux observations faites lors de l'application. Cette méthode, très subjective, entraîne des frais importants de développement pour des produits non viables. Très peu d'articles traitent en profondeur de la caractérisation en écoulement de la pâte à souder. Certaines études ont cependant abordé les phénomènes propres aux suspensions tels que le glissement apparent, le glissement interne et la fracture de l'échantillon lors de mesures faites avec les plaques parallèles lisses et rugueuses (Giri Kolli et al., 1997), limitant la caractérisation en rhéologie.

L'objectif principal de ce projet de recherche résidait donc dans la caractérisation complète en rhéologie de la pâte à souder, de manière à approfondir les connaissances dans le domaine et pouvoir prédire l'écoulement à l'impression. Ce projet était aussi motivé par des raisons économiques : la pâte étant beaucoup plus chère à produire que le flux.

Les observations de glissement aux parois et de fracture de l'échantillon faites par Giri Kolli et al. (1987) lors de mesures avec les plaques parallèles ont été confirmées et nous ont donc obligé à envisager un autre type de géométrie pour les analyses. La géométrie

à aubes (vane) présentait de nombreux avantages de par sa conception (Barnes, 2001) et nous a permis de mener à terme la caractérisation du matériau. Les mesures ont été faites à l'aide d'un rhéomètre à contrainte contrôlée à une température de 25°C pour la plupart. La pâte analysée a été faite à partir d'un flux de type *no-clean* et de particules d'alliage Sn63Pb37 de 45  $\mu\text{m}$  et de 25  $\mu\text{m}$ , à raison de 65 % vol.

Avant la prise de mesure, il a été nécessaire de faire un conditionnement : pré cisaillement et repos pour le flux tout comme la pâte, ce afin d'éliminer les effets d'installation et l'historique des échantillons. Les mesures ont pu être aisément répétées sur des échantillons âgés de moins de 3 mois. Le flux présente une structure gel faible (plateau  $G' = 1000$  Pa) et une contrainte seuil (40 Pa par les tests en fluage et 90-150 Pa par les tests en cisaillement simple à 25°C) laquelle prévient la sédimentation lors de l'ajout des particules métalliques. Cette contrainte seuil augmente lors de la réduction de la température à 4°C (100 Pa par les tests en fluage). La pâte à souder présente une contrainte supérieure de 10 fois à celle du flux, soit autour de 480 Pa peu importe la taille des particules étudiées. La thixotropie a aussi été observée lors d'expériences répétées en boucle de cisaillement : la viscosité diminuant lors du second passage de la boucle.

Le domaine de viscoélasticité linéaire du flux comme celui de la pâte bien que très petit a pu être observé. Les analyses en mode oscillatoire du flux démontre un module élastique plateau de 1000 pour la plage de fréquence étudié et un module visqueux plateau de 100 Pa jusqu'à 10 rad/s qui augmente par la suite, attribué aux changements structuraux dissipatifs.

L'ajout des particules métalliques ne modifie pas l'indice de loi de puissance pour des taux de cisaillement faibles ( $n = 0.10$  pour  $< 0.1 \text{ s}^{-1}$  sur la courbe de la viscosité vs le taux de cisaillement) mais lors de l'augmentation du cisaillement, cet indice augmente légèrement ( $n = 0.20$ ), la viscosité ayant tendance à aller vers le second plateau  $\eta_{\infty}$ . Ce

phénomène a été attribué à un début de développement de forces normales dans la suspension. Le modèle de Herschel-Bulkley a pu être utilisé avec succès pour le flux comme pour les pâtes et la différence avec les point expérimentaux se situe entre 10 et 15 %. Le rhéoépaississement n'a pu être observé pour la pâte étant donné les limites de mesures liés à l'atteinte du couple maximal de l'appareil avec la géométrie vane. Les deux tailles de particules étudiées (25 et 45  $\mu\text{m}$ ) présentent les mêmes résultats en rhéologie pour une même charge de 65 % vol. Le modèle de Herschel-Bulkley a été appliqué avec succès à la pâte. La règle de Cox-Merz (1958) n'est pas applicable. Une charge maximale de 69 % vol en particules a été déterminée à l'aide de l'équation de Maron et Pierce (1956) pour des distributions monodisperses de 45  $\mu\text{m}$  et de 25  $\mu\text{m}$ .

Les analyses menées sur la pâte à souder et le flux, de manière générale, confirme les points soulevés par différents auteurs du domaine dont notamment Evans et al. (1987) et Nguty et al. (1999) pour assurer une bonne application à l'impression: la pâte doit présenter des modules élevés (valeurs de l'ordre de  $10^4$  Pa trouvées) et le croisement entre les modules visqueux et élastiques doit être à fréquence élevée (non observé pour les pâtes à des fréquences allant jusqu'à 630 rad/s). De même la rhéofluidifiante doit être importante ( $n = 0.20$  observé) et la contrainte seuil élevée (autour de 500 Pa observé). L'attribution des paramètres d'impression aux propriétés en rhéologie fera l'objet de futures recherches cependant, n'étant pas dans l'objectif du présent projet de maîtrise.

L'objectif principal du projet a donc été atteint, la caractérisation en rhéologie ayant permis de mieux connaître les propriétés de la pâte à souder et du flux, de même que l'objectif économique, le flux étant l'élément prépondérant de l'écoulement et de la structure du matériau. Par conséquent, lors du développement de nouveaux produits, une caractérisation en rhéologie du flux permettrait de définir la viabilité à l'impression.

## PERSPECTIVES

La pâte à souder, matériau complexe, a pu être caractérisée en rhéologie. Aujourd'hui, on connaît donc mieux la structure, les forces en jeu et la façon dont il s'écoule. Bien que cette caractérisation a été conduite pour une sorte précise de pâte, elle peut être utilisée comme ligne de base à la caractérisation d'autres produits de soudure. L'utilisation de la géométrie vane notamment est intéressante et a permis d'obtenir des mesures significatives.

Cependant, l'application à l'impression de ce produit et la relation avec les propriétés d'écoulement reste à faire. Cela permettra notamment de définir la fenêtre d'impression du produit : la pression à mettre sur les râcles, la vitesse, la grosseur des cavités du pochoir, le type de carte, etc. Lors de développement futurs pour des applications particulières, une fenêtre idéale pourrait être déterminée et les propriétés d'écoulement souhaitées déduites. Le développement de la matrice, le flux, pourra être fait directement à partir de ces déductions.

La température d'entreposage et le transport ont une influence certaine sur le matériau. Lors de cette étude, il a été démontré qu'un flux âgé de plus de 3 mois présentait de l'hétérogénéité perceptible. De plus, une température de 4°C présente des changements structuraux par rapport à une température de 25°C, se traduisant notamment par un seuil de contrainte plus élevé (100 Pa au lieu de 40 Pa). Il pourrait donc être intéressant d'approfondir ces points et utiliser la rhéologie pour bâtir des séquences de test.

La bimodalité n'a pu être étudiée étant donné les très faibles différences de mesure des particules de 45 et de 25  $\mu\text{m}$ . Cependant, ce point pourrait être intéressant avec d'autres diamètres de particules (en dessous du micron), pour des applications précises de très petites composantes tel que les *micro BGA* ou les *flip chips*.

## RÉFÉRENCES

ABDEL-KHALIK S.I., HASSAGER O., BIRD R.B. 1974. «Prediction of melt elasticity from viscosity data». *Polymer Engineering and Science*. 14:12. 859-867.

ALVAREZ M.D., FERNANDEZ C., CANET W. 2004. «Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures». *European Food Research Technology*. 218. 544-553.

ANCEY C. 2001. «Role of lubricated contacts in concentrated polydisperse suspensions». *Journal of Rheology*. 45:6. 1421-1439

ARAL B.K., KALYON D.M. 1994. «Effects of temperature and surface roughness on time dependent development of wall slip in steady torsional flow of concentrated suspensions». *Journal of Rheology*. 38:4. 957-972

BARNES H.A., WALTERS H. 1985. «The yield stress myth?» *Rheologica Acta*. 24: 323-326

BARNES H.A. 1989. «Shear-Thickening («Dilatancy») in suspensions of nonaggregating solid particles disperses in Newtonian liquids». *Journal of Rheology*. 33:2. 329-366

BARNES H.A., CARNALI J.O. 1990. «The vane-in-cup as a novel rheometer geometry for shear thinning and thixotropic materials». *Journal of Rheology*. 34. 841-866

BARNES H.A. 1995. «A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 56. 221-251

BARNES H.A. 1997. «Thixotropy – a review». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 70. 1-33

BARNES H.A. 1999. «The yield stress – a review or ‘παντα ρει’ – everything flows?» *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 81. 133-178

BARNES H.A., NGUYEN Q.D. 2001. «Rotating vane rheometry – a review». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 91. 1-14

BAYRAM G., YILMAZER U., ORBEY N. 1998. «Viscoelastic properties of suspensions with weakly interacting particles». *Journal of Applied Polymer Science*. 70. 507-514

BINGHAM E.C. 1922. *Fluidity and plasticity*. New York: McGraw-Hill.

BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N. 2002. *Transport Phenomena*. 2<sup>nd</sup> edition. New York: John Wiley & Sons.

BOERSMA W.H., LAVEN J., STEIN H.N. 1990. «Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions». *AIChE Journal*. 36:3. 321-332

BRENNER H. 1972. *Suspension rheology» in Progressive heat and mass transfer*. Vol. 5. Oxford: Pergamon Press. W.R. Schowalter ed.

CARREAU P.J., DE KEE D., CHHABBRA R.P. 1997. *Rheology of polymeric systems. Principles and applications*. New York: Carl Hanser Verlag.

CASSON N. 1959. *Rheology of dispersed systems*. Pergamon Press.



CITERNE G.P., CARREAU P.J., MOAN M. 2001. «Rheological properties of peanut butter». *Rheologica Acta*. 40. 86-96

CHENG D.C.H. 1986. «Yield stress: a time-dependent property and how to measure it \*)». *Rheological Acta*. 25. 542-554

CHONG J.B., CHRISTIANSEN E.B., BAER A.D. 1971. «Rheology of concentrated suspensions». *Journal of Applied Polymer Science*. 15. 2007-2021.

COUSSOT P., ANCEY C. 1999. «Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes». *Physical Review E*. 59. 4445-4457.

COX W.P., MERZ E.H. 1958. «Correlation of dynamic and steady viscosities». *Journal of Polymer Science*. 28. 619-622

CURRIE M.A., EKERE N.N., MANNAN S.H., ISMAIL I. 1994. «Solder paste characteristics and their effect on fine pitch printing». *Factory 2000 – Advanced Factory Automation*. 398. 552-558

DEALY J.M. 1995. «The official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations». *Journal of Rheology*. 39:1. 253-265.

DORAISWAMY D., MUJUMDAR A.N., TSAO I., BERIS A.N., DANFORTH S.C., METZNER A.B. 1991. «The Cox-Merz rule extended: a rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress». *Journal of Rheology*. 35. 647-685

DURAIRAJ R., NGUTY T.A., EKERE N.N. 2001. «Critical factors affecting paste flow during the stencil printing of solder paste». *Soldering & Surface Mount Technology*. 13. 30-34

DURAIRAJ R., JACKSON G.J., EKERE N.N., GLINSKI G., BAILEY C. 2002. «Correlation of solder paste rheology with computational simulations of the stencil printing process». *Soldering & Surface Mount Technology*. 14. 11-17

EILERS H. 1941. «Die Viskosität von emulsionen hochviskoser stoffe als function der konzentration». *Kolloid Zeitung*. 97. 313-321

EINSTEIN A. 1906. «A new determination of molecular dimensions». *Annalen der Physik*. 19. 289-306.

EINSTEIN A. 1911. «A new determination of molecular dimensions». *Annalen der Physik*. 34. 591-592.

EKERE N.N., HE D., RIEDLIN M.H.A. 1998. «The viscoelastic characteristics of solder paste under high frequency oscillatory shear». *IEEE/ CPMT Int'l Electronics Manufacturing Symposium*. 373-376.

EKERE N.N., HE D., CAI L. 2001. «The influence of wall slip in the measurement of solder viscosity». *IEEE Transactions on components and packaging technologies*. 24: 468-473

EVANS J.W., BEDDOW J.K. 1987. «Characterization of particle morphology and rheological behaviour in solder paste». *IEEE Transaction on components, hybrids, and manufacturing technology*. 2. 224-231

FLATT R.J., BOWEN P. 2003. «Electrostatic repulsions between particles in cement suspensions: domain of validity of linearized Poisson-Boltzmann equation for nonideal electrolytes». *Cement and Concrete Research*. 33. 781-791.

FLORY P.J. 1953. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press.

FRANKEL N.A., ACRIVOS A. 1967. «On the viscosity of a concentrated suspensions of solid spheres». *Chemical Engineering. Science*. 22. 847-853.

GALADA-MARIA F., ACRIVOS A. 1980. «Shear-induced structure in a concentrated suspension of solid spheres». *Journal of Rheology*. 24:6. 799-814.

GEISSE W., HOCHSTEIN B. 2003. «Validity of the Cox-Merz rule for concentrated suspensions». *Journal of Rheology*. 47. 897-910

GIRI KOLLI V., GALADA-MARIA F., ANDERSON R. 1997. «Rheological characterization of solder pastes for surface mount applications». *IEEE Transactions on components, packaging, and manufacturing technology – Part B*. 20: 416-423

GUPTA R.K., SESHADRI S.G. 1986. «Maximum loading levels in filled systems». *Journal of Rheology*. 30:3. 503-508.

HE, D., EKERE N.N., CURRIE M.A. 1998. «The behaviour of solder pastes in stencil printing with vibrating squeegee». *IEEE Transactions on components, packaging, and manufacturing technology – Part C*. 21:4. 317-324.

HE D., EKERE N.N. 2001. «Viscosity of concentrated noncolloidal bidisperse suspensions». *Rheologica Acta*. 40: 591-598.

HERSCHEL W.H., BULKLEY R. 1926. *Kolloid Zeintung*. 34. 291.

HEYES D.M., MELROSE J.R. 1993. «Brownian dynamics simulations of model hard-spher suspensions». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 46. 1-28.

HEYMANN L., PEUKERT S., AKSEL N. 2002. «Investigation of the solid-liquid transition of concentrated suspensions in oscillatory amplitude sweep». *Journal of Rheology*. 46:1. 93-112.

HEYMANN L., PEUKERT S., AKSEL N. 2002. «On the solid-liquid transition of concentrated suspensions in transient shear flow». *Rheologica Acta*. 41. 307-315.

HIEMENZ P.C. 1986. *Principles of colloid and surface chemistry*. 2<sup>nd</sup> edition. New York: Marcel Dekker ed.

HOFFMAN. R.L. 1972. «Discontinuous and dilant viscosity behaviour in concentrated suspensions of rigid particles. *AIChE Journal*. 22:3. 417-432.

HORN F.M., RICHTERING W. 2000. «Viscosity of bimodal charge-stabilized polymer dispersions». *Journal of Rheology*. 44:6. 1279-1292.

HUNTER R.J. 1989. *Foundations of Colloid Science*. V 1. Oxford: Clarendon Press.

JACKSON G.J., DURAIRAJ R., EKERE N.N. 2002. «Characterisation of lead-free solder pastes for low cost flip-chip bumping». *2002 SEMI/IEEE IEMT*. 223-228

JARZEBSKI G.J. 1981. «On the effective viscosity of pseudoplastic suspensions». *Rheologica Acta*. 20. 280-287.

JEFFREY D.J., ACRIVOS A. 1976. «The rheological properties of suspensions of rigid particles». *AIChE Journal*. 22:3. 417-432.

KARIS T.E. 1996. «An overview of rheology in the computer industry». *Journal of Applied Polymer Science*. 59. 1405-1416

KATAOKA T., KITANO T., SASAHARA M., NISHIJIMA K. 1978. «Viscosity of particle filled polymer melts». *Rheologica Acta*. 17. 149-155.

KEENTOK M. 1982. «The measurement of the yield stress of liquids». *Rheologica Acta*. 21. 325-332

KIRKWOOD J.G., MAZUR J. 1952. «The radial distribution functions of electrically charged macromolecules in solution». *Journal of Polymer Science*. 9. 519-524.

KITANO T., KATAOKA T., SHIROTA T. 1981. «An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various organic fillers». *Rheo Acta*. 20: 207-209

KRIEGER I.M., DOUGHERTY T.J. 1959. «A mechanism for the non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres». *Transactions of the Society of Rheology*. 3. 137-152.

KRIEGER I.M. 1972. «Rheology of monodisperse lattices». *Advances in Colloid and Interface Science*. 3. 111-136

KRIEGER I.M. 1992. «Correspondence: Comments on a manuscript by Doraiswamy et al». *Journal of Rheology*. 36. 215-217

LAPASIN R., SIRTORI V., CASATI D. 1994. «Rheological Characterization of Solder Pastes». *Journal of Electronic Materials*. 23. 525-532

LIDDELL P.V., BOGER D.V. 1996. «Yield stress measurements with the vane». *Journal of Non-Newtonian*. 63. 235-261

MACOSKO C.W. 1994. *Rheology. Principles, measurements and applications*. New-York: VCH Publishers.

MAS R., MAGNIN A. 1997. «Experimental validation of the steady shear and dynamic viscosity relation for yield stress fluids». *Rheologica Acta*. 36. 49-55

MARON S.H., PIERCE P.E. 1956. «Application of the Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles». *Journal of Colloids Science*. 11. 80-95

METZNER A.B. 1985. Rheology of suspensions in polymeric liquids. *Journal of Rheology*. 29:6. 739-775.

MOONEY M. 1951. «The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles». *Journal of Colloids Science*. 6. 162-170.

MORRIS J.R., WOJCIK T. 1991. «Stencil printing of solder paste for fine-pitch surface mount assembly». *IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology*. 14. 560-566

MORRISON F.A. 2001. *Understanding rheology*. New York: Oxford University Press.

MUJUMDAR A., BERIS A.N., METZNER A.B. 2002. «Transient phenomena in thixotropic systems». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 102: 157-178

NAPPER D.H. 1977. «Steric stabilization». *Journal of Colloid and Interface Science*. 58:2. 390-407.

NAPPER D.H. 1983. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. London: Academic Press.

NGUTY T.A., EKERE N.N. 2000a. Modeling the effects of temperature on the rheology of solder pastes and flux system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 11. 39-43

NGUTY T.A., EKERE N.N. 2000b. Monitoring the effects of storage on the rheological properties of solder paste. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 11. 433-437

NGUTY T.A., EKERE N.N., ADEBAYO A. 1999a. «Correlating solder paste composition with stencil printing performance». 1999 IEEE/CMPT Int'l Electronic Manufacturing Technology Symposium. 304-312

NGUTY T.A., RIEDLIN M.H.A., EKERE N.N. 1999b. «Solder paste characterisation for flip chip applications». National Electronic Packaging and Production Conference – Proceedings of the Technical Program (West and East). 1: 589-601

NGUYEN Q.D., BOGER D.V. 1983. «Yield stress measurement for concentrated suspensions». *Journal of Rheology*. 27. 321-349

NGUYEN Q.D., BOGER D.V. 1985. «Direct yield stress measurement with the vane method». *Journal of Rheology*. 29. 335-347

NGUYEN Q.D., BOGER D.V. 1992. «Measuring the flow properties of yield stress fluids». *Annual Review of Fluid Mechanics*. 24. 47-88

OSTWALD W. 1925. «The velocity function of viscosity of dispersed systems. I.». *Kolloid Zeitschrift*. 36. 99-117.

OUCHIYAMA N., TANAKA T. 1980. Estimation of the average number of contacts between randomly mixed solid particles. *Ind Eng Chem Fundam*. 19. 330-340

OUCHIYAMA N., TANAKA T. 1981. Porosity of a mass of solid particles having a range of sizes. *Ind Eng Chem Fundam*. 20. 66-71

OUCHIYAMA N., TANAKA T. 1984. Porosity estimation for random packings of spherical particles. *Ind Eng Chem Fundam*. 23. 490-493

PIGNON F., MAGNIN A., PIAU J.M. 1996. Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: identification of flow regimes and rheometric consequences. *Journal of Rheology*. 40:4. 573-587.

POSLINSKI A.J., RYAN M.E., GUPTA R.K., SHESHADRI S.G., FRECHETTE F.J. 1988a. «Rheological behaviour of filled polymeric systems I. Yield stress and shear-thinning effects». *Journal of Rheology*. 32. 703-735.

POSLINSKI A.J., RYAN M.E., GUPTA R.K., SHESHADRI S.G., FRECHETTE F.J. 1988b. «Rheological behaviour of filled polymeric systems II, The effect of a bimodal size distribution of particulates». *Journal of Rheology*. 32. 751-771.

PROBSTEIN R.F., SENGUN M.Z., TSENG T.C. 1994. Bimodal model of concentrated suspension viscosity for distributed particle size. *Journal of Rheology*. 38:4. 811-829



- RIEDLIN M.H.A., EKERE N.N. 1997. «Rheological techniques for measuring normal stress differences of solder paste». 1997 IEEE/CPMT Int'l Electronics Manufacturing Technology Symposium. 178-183
- ROBERTS G.P., BARNES H.A., CAREW P. 2001. «Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids». *Chemical Engineering Science*. 56. 5617-5623
- RUSSEL W.B. 1978. «The rheology of suspensions of charged rigid spheres». *Journal of Fluid Mechanics*. 85:2. 209-232.
- RUSSEL W.B. 1980. «Review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions». *Journal of Rheology*. 24. 287-317
- RUSSEL W.B., GRANT M.C. 2000. «Distinguishing between dynamic yielding and wall slip in a weakly flocculated colloidal dispersion». *Colloids and Surfaces A: Physico and Eng Aspects*. 161: 271-282
- SAUNDERS F.L. 1961. «Rheological properties of monodisperses latex systems. I. Concentration dependence of relative viscosity». *Journal of Colloid Science*. 16. 13-22.
- SAVARMAND S., CARREAU P.J., BERTRAND F., VIDAL D.J.E., MOAN M. 2003. «Rheological properties of concentrated aqueous silica suspensions: effects of pH and ions content». *Journal of Rheology*. 47. 1133-1149
- SCHERAGA H.A. 1955. «Non-Newtonian viscosity of solutions of ellipsoidal particles». *Journal of Chemical Physics*. 23. 1526-1532.

SERVAIS C., MANSON J.A.E. 1999. «The relationship between steady-state and oscillatory shear viscosity in planar randomly oriented concentrated fiber suspensions». *Journal of Rheology*. 43. 1019-1031

SERVAIS C., RAVJI S., SANSONNENS C., BAUWENS I. 2003. Oscillating cane geometry for soft solid gels and foams. *Journal of Texture Studies*. 33. 487-504

SENGUN M.Z., POBSTEIN R.F. 1989. «Bimodal model of slurry viscosity with application to coal-slurries. Part 1. Theory and experiment». *Rheologica Acta*. 28. 382-393.

THOMAS D.G. 1965. «Transport characteristics of suspensions: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles». *Journal of Colloid Science*. 20. 267.

TSAI S.C., BOTTS D., PLOUFF J. 1992. Effects of particle properties on the rheology of concentrated noncolloidal suspensions. *Journal of Rheology*. 36:7. 1291-1305

TSAI S.C., VIERS B. 1987. «Effects of liquid polarity on rheology of noncolloidal suspensions». *Journal of Rheology*. 31:6. 483-494.

TSAI S.C., ZAMMOURI K. 1988. «Role of interparticular Van der Waals force in rheology of concentrated suspensions». *Journal of Rheology*. 32:7. 737-750.

TSENG W.J., WU C.H. 2003. Sedimentation, rheology and particle-packing structure of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions. *Ceramics International*. 29. 821-828.

VERWEY E.J.W., OVERBEEK J.T.G. 1948. *The theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier.

WARWICK M., HARPLEY I. 1997. «The development of high speed printing solder pastes for fine pitch applications». *Soldering & Surface Mount Technology*. 9. 29-32

WILDEMUTH C.R., WILLIAMS M.C. 1984. Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction. *Rheologica Acta*. 23. 627-635

WILLEY S.J., MACOSKO C.W. 1978. Steady shear rheological behaviour of PVC Plastisols. *Journal of Rheology*. 22:5. 525-545

YAN J., JAMES A.E. 1997. «The yield surface of viscoelastic and plastic fluids in a vane viscometer». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 70. 237-253

YOSHIMURA A.S., PRUD'HOMME R.K. 1987. «A comparison of techniques for measuring yield stresses». *Journal of Rheology*. 31. 699-710

YOSHIMURA A., PRUD'HOMME R.K. 1988. «Wall slip corrections for coquette and parallel disk viscosimeters». *Journal of Rheology*. 32. 53-67

YZIQUEL F., CARREAU P.J., MOAN M., TANGUY P.A. 1999. «Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 86. 133-155.

## ANNEXES

### Annexe 1 Loi de Stokes et calcul de la contrainte seuil minimale pour éviter la sédimentation

Les hypothèses de départ sont celles se rapportant à la loi de Stokes, soit un écoulement rampant autour d'une sphère de rayon  $R$  et de diamètre  $D$  (Bird et al., 2002). À cause de la symétrie sphérique (autour de l'axe  $z$ ), la force résultante sera une combinaison de la force normale et de la force tangentielle. Le but de l'exercice est de déterminer la contrainte tangentielle minimale requise pour éviter la sédimentation des particules. Cette contrainte,  $\tau_{r\theta}|_{r=R}$  est associée à la contrainte seuil du flux,  $\tau_y$ . Rappelons que la densité des particules de Sn63Pb37 est 4.6 fois supérieure à celle du milieu suspensif.

La force tangentielle dans la direction  $z$  est exprimée par :

$$F^{(t)} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\tau_{r\theta}|_{r=R} \sin \theta) R^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (A1.1)$$

Avec l'élément d'intégration de surface sphérique,  $R^2 \sin \theta d\theta d\phi$  et la composante de la contrainte tangentielle selon  $z$ ,  $\tau_{r\theta}|_{r=R} \sin \theta$ . En remplaçant la contrainte tangentielle par la contrainte seuil, cette équation devient :

$$F_1^{(t)} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \tau_y R^2 \sin^2 \theta d\theta d\phi \quad (A1.2)$$

La force du fluide exercée sur la sphère est composée de la poussée d'Archimède et des forces de friction et de traînée :

$$F^{(t)} = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g + 2\pi \mu R v_{\infty} + 4\pi \mu R v_{\infty} \quad (\text{A1.3})$$

Si on considère les forces de friction et de traînée négligeables par rapport à la poussée d'Archimède, cette équation devient :

$$F_2^{(t)} = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_p - \rho_f) g \quad (\text{A1.4})$$

Avec  $\rho_p$  et  $\rho_f$  représentant respectivement la densité des sphères métalliques et du flux. Si cette force  $F_2^{(t)}$  est supérieure à la force  $F_1^{(t)}$  contenant le terme de contrainte seuil du medium, alors il y aura sédimentation des particules. La contrainte seuil minimale pour qu'il n'y ait pas de sédimentation a été calculée en égalisant ces deux forces :

**Tableau A1. 1 Contrainte seuil minimale pour éviter la sédimentation**

	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Diamètre moyen (µm)	$\tau_y$ minimale (Pa)
25 µm	4610	21	0.16
45 µm	4680	32	0.25

Voici un exemple de calcul pour les particules de 45 µm. Le flux a une densité de 1000 kg/m<sup>3</sup> et sa contrainte seuil mesurée est de 40 Pa.

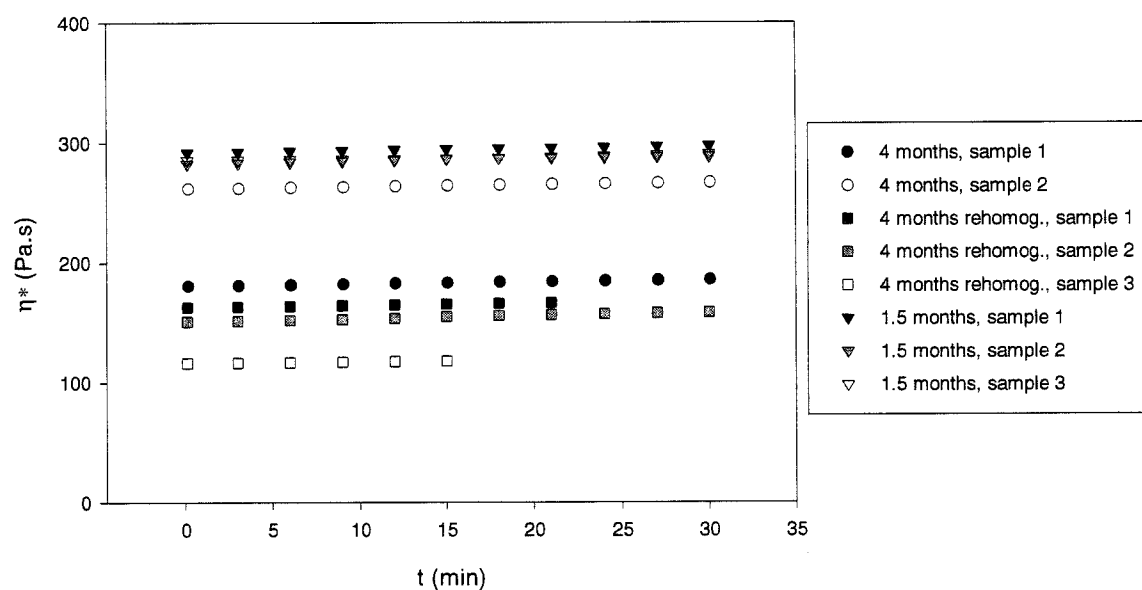
$$F_1^{(t)} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \tau_y R^2 \sin^2 \theta d\theta d\phi = 2\tau_y R^2 \pi \int_0^{\pi} \sin^2 \theta d\theta = 2\tau_y R^2 \pi \left[ \frac{\theta}{2} - \frac{\sin(2\theta)}{4} \right]_0^{\pi}$$

$$F_1^{(t)} = \tau_y R^2 \pi^2 = 40(16\text{E}-06)^2 \pi^2 = 1.01\text{E}-07 \text{ N}$$

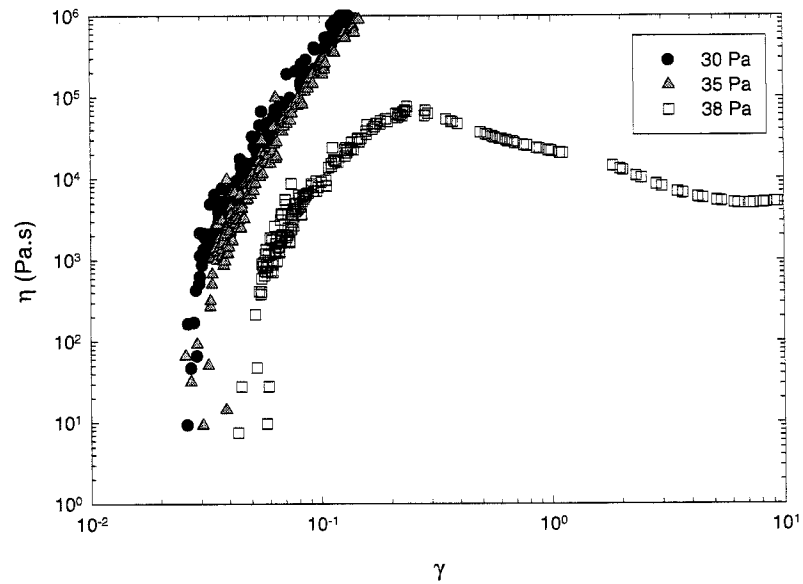
$$F_2^{(t)} = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_s - \rho_f) g = \frac{4}{3} \pi (16\text{E}-06)^3 (4680 - 1000) \cdot 9.81 = 6.19\text{E}-10 \text{ N}$$

## Annexe 2 Compléments au chapitre 4 – mesures pour le flux et la pâte à souder

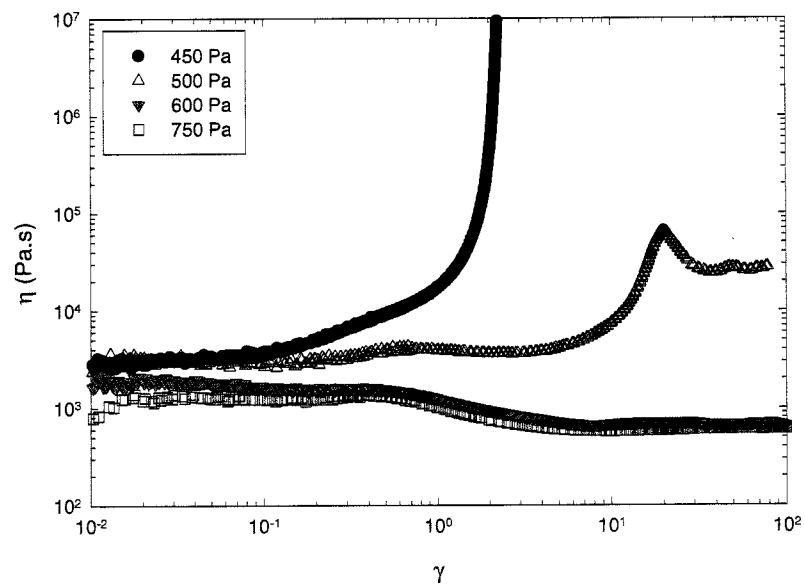
Les résultats des trois figures qui suivent sont mentionnés dans l'article constituant le chapitre 4. Elles sont ajoutées donc dans cette annexe en guise de complément.



**Figure A2. 1 Viscosité complexe en fonction du temps pour le flux pré cisailé à  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Effet de l'âge.**



**Figure A2. 2 Viscosité en fonction de la détermination lors d'essais en fluage pour le flux, pré cisailé à  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 min suivi d'un repos de 2 h. Expériences à  $40^\circ\text{C}$ .**



**Figure A2. 3 Viscosité en fonction de la détermination lors d'essais en fluage pour la pâte à souder de  $25 \mu\text{m}$  (63.7 % vol.), pré cisailée à  $40 \text{ s}^{-1}$  pendant 2 min suivi d'un repos de 2 h. avant chaque test.**

### **Annexe 3 Compléments au chapitre 4 – mesures pour le PB + poudre**

Les résultats des essais avec le polybutène (PB) et la poudre n'ont pas été reportés dans l'article qui constitue le chapitre 4. La raison est que les essais se sont avérés très difficiles étant donné le problème de sédimentation des particules métalliques et par conséquent les résultats sont mitigés.

L'objectif principal de l'utilisation du polybutène en tant que fluide modèle était de pouvoir déterminer l'influence directe des particules métalliques au niveau de la rhéologie sans les complications apportées par le comportement non-Newtonien du flux.

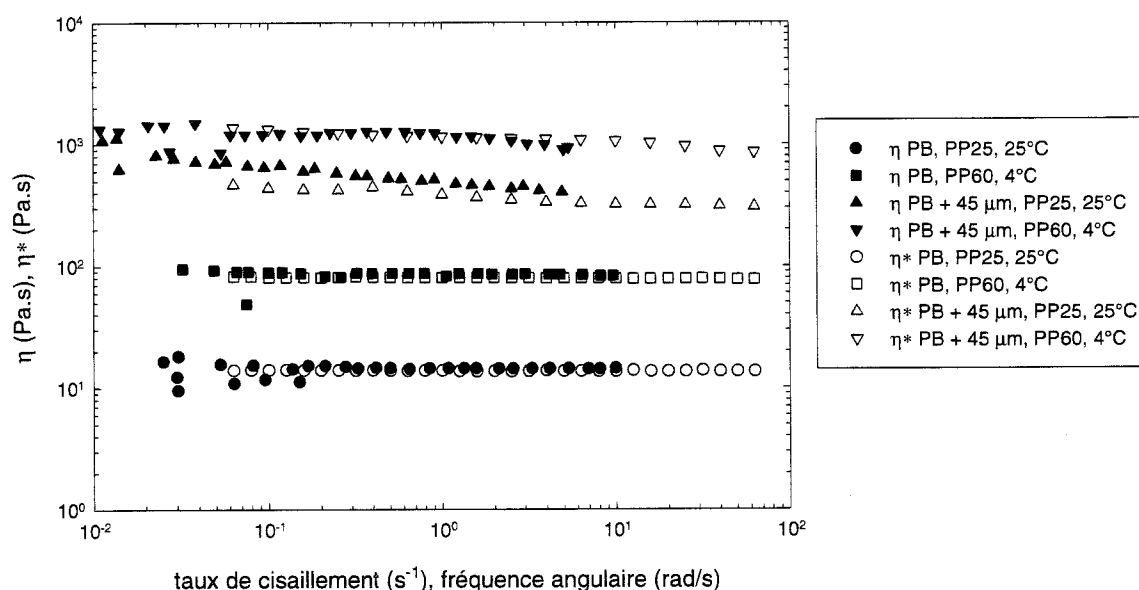
La géométrie vane a tout d'abord été utilisée pour caractériser la suspension de PB + 64.4 % vol. particules de 45  $\mu\text{m}$  de Sn63Pb37. Cependant, lors des tests en augmentation du taux de cisaillement/ fréquence, dans la région de faible cisaillement/ faible fréquence, il y avait un décalage des données par rapport à la tendance générale des courbes. De plus, les effets d'inertie qui sont plus importants avec ce type de géométrie et pouvaient aussi contribuer au décalage de ces données. Par conséquent les plaques parallèles de 25 mm à surfaces lisses ont été essayées, mais sans succès, pour contrer le problème de sédimentation. La figure A3.1 montre des essais de balayage en cisaillement simple en boucle et on note que les données allant de bas à haut et haut à bas cisaillement ne sont plus superposées pour des taux de cisaillement inférieurs à  $0.4 \text{ s}^{-1}$ . Les plaques parallèles de 60 mm à surfaces rugueuses présentent exactement le même problème lors des mesures faites à  $4^\circ\text{C}$ .

Le temps de sédimentation de cette suspension est très rapide (moins de 1 minute) et après 2 jours, on note une séparation du milieu suspensif et des particules, ces dernières semblant totalement sèches. Étant donné que le PB n'est pas un fluide à seuil de contrainte tel que le flux, la matrice ne peut « porter » les particules et agir en tant que barrière au phénomène de sédimentation. La contrainte seuil minimale calculée selon la



loi de Stokes (voir annexe 1) est de 0.25 Pa pour les particules de Sn63Pb37 de 25 et de 45  $\mu\text{m}$ . Le temps de relaxation de la suspension est aussi très rapide, soit inférieur à 5 secondes.

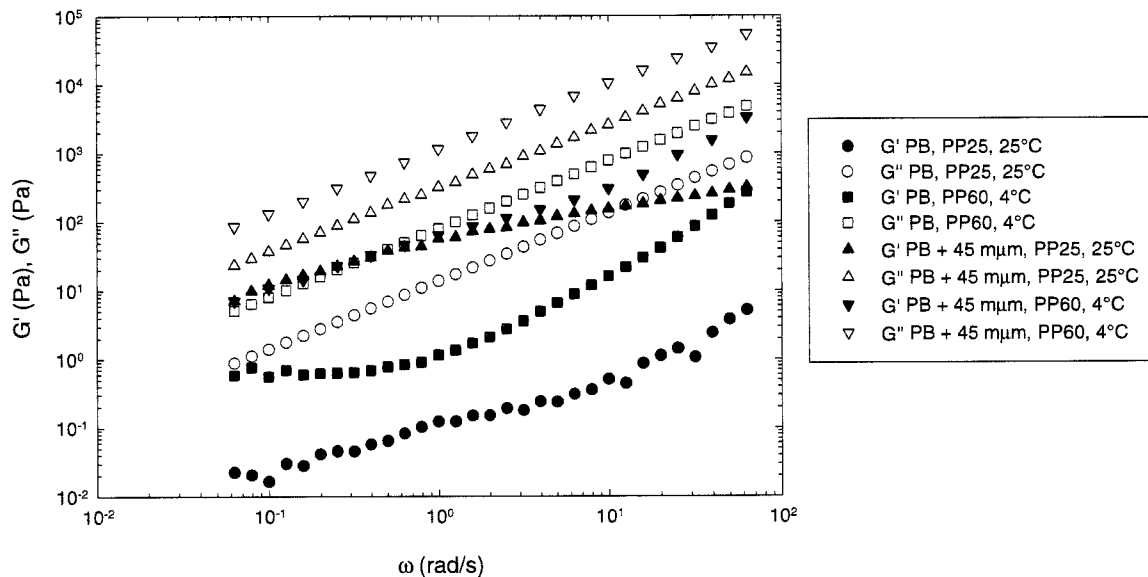
Le phénomène de sédimentation peut aussi être observé sur la figure A3.2 par le petit effet non-Newtonien à bas cisaillement lors des expériences en cisaillement simple. Les balayages en cisaillement et en fréquence de cette figure pour le PB + 45 mm sont ceux allant de haute à basse valeur, étant donné les problèmes rencontrés lors des mesures.



**Figure A3. 1 Viscosité en cisaillement et viscosité complexe en fonction du taux de cisaillement et de la fréquence pour PB et PB + 45  $\mu\text{m}$  (64.4 % vol). Essais à différentes températures.**

Les essais de balayage en fréquence ont été faits dans la zone linéaire, soit pour une amplitude de déformation se situant entre 0.001 et 0.02. Étant donné que la matrice est Newtonienne et donc qu'elle ne comporte pas de structure, la règle de Cox-Merz s'applique (figure A3.2). Les modules élastiques ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) augmentent

avec la fréquence pour les deux températures (figure A3.3). Cette augmentation des modules de la suspension et de la matrice suit la même trajectoire à 4°C, commençant par un plateau à basse fréquence pour  $G'$  et puis augmentant après 1 rad/s. Ceci n'est cependant pas le cas pour les essais à 25°C pour lesquels après 1 rad/s le module  $G'$  diminue. Ceci est probablement dû aux problèmes de sédimentation à basses fréquences pour lesquelles les valeurs des modules sont plus faibles, l'écoulement est donc moins homogène.



**Figure A3. 2 Modules dynamique et visqueux en fonction de la fréquence pour PB et PB + 45  $\mu\text{m}$  (64.4 % vol). Essais à différentes températures.**

En conclusion, l'addition de particules est une action dissipative surtout. Des observations similaires ont été faites avec succès pour des systèmes présentant des billes de verre en suspension dans du PB (Poslinski et al., 1988a).