

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SOUDURES SANS-PLOMB POUR LA MICROÉLECTRONIQUE

LOUIS FOREST

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

AVRIL 2008



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: 978-0-494-41556-6

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-41556-6

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 :

SOUDURES SANS-PLOMB POUR LA MICROÉLECTRONIQUE

présenté par : FOREST Louis

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

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

M. MASUT Remo A., Ph.D, président

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LAVOIE Christian, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mes directeurs de recherche Patrick Desjardins et Christian Lavoie pour leurs précieux conseils, leur attention et leur patience, leur ouverture d'esprit, leur travail acharné, malgré les surcharges de travail, mais aussi pour leur sens de l'humour qui leur ont permis de survivre au verbomoteur que je suis. Je considère avoir pu travailler sous leur direction comme étant un privilège.

Je tiens également à souligner la patience des professeurs Remo A. Masut et Sylvain Turenne pour avoir attendu un peu plus de temps que prévu pour la remise du mémoire, mais également pour leurs précieux conseils concernant ce travail.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration des gens d'*IBM Research*, notamment Roy Carruthers pour la fabrication des échantillons en couches minces et feu François D'Heurle pour les discussions scientifiques entourant l'interprétation des résultats. Je tiens également à remercier les gens du *National Synchrotron Light Source* du *Brookhaven National Laboratory*, notamment Jean Jordan-Sweet pour la formation et les discussions scientifiques.

Je remercie chaudement Cédrik Coïa pour tant de choses qu'il m'est impossible de les nommer toutes ici. Pour la formation nécessaire au travail avec une source synchrotron, mais aussi pour les discussions scientifiques, pour l'encadrement, l'attention, l'aide, je le remercie en qualité de collègue. Pour les discussions philosophiques, psychologiques et autres, pour l'encouragement, le support, pour tout, je le remercie sincèrement en qualité d'ami.

J'aimerais également remercier chaudement mes collègues Jean-Nicolas Beaudry, Annie Lévesque, Simon Gaudet et Martin Tremblay pour les nombreuses

discussions scientifiques et autres, leur support, mais également pour avoir rendu les dernières années de travail fort agréables.

Je remercie également mes parents et ma conjointe Ariane pour leur support, leurs encouragements et leur patience qui a été mise à l'épreuve par de nombreuses réflexions à voix haute sur les soudures sans plomb.

RÉSUMÉ

La législation européenne interdisant l'usage du plomb dans les soudures en microélectronique en 2006 a beaucoup stimulé la recherche et le développement dans ce domaine. Un important problème lié à la fiabilité des soudures sans plomb demeure la grande consommation de métal donnant lieu à une croissance excessive de composés intermétalliques (IMC). Ces composés ont tendance à craquer lorsque mis sous contrainte, particulièrement si la géométrie de la bille de soudure favorise la concentration de contrainte près de l'interface de soudure. Notre réponse au problème de remplacement de l'alliage traditionnel étain plomb a été d'étudier les réactions en phase liquide, qui donnent lieu à une partie importante de la consommation des métaux et de la croissance des IMC, dans l'étain pur et dans les alliages Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu, puis d'observer comment la géométrie de la bille se transforme lors de la fonte.

La littérature scientifique actuelle donne très peu d'informations précises sur les réactions en phase liquide se produisant lors d'une soudure. De plus, la méthodologie d'inspection des soudures se limite généralement à évaluer l'angle que forme la bille de soudure avec le contact métallique sur lequel celle-ci est soudée. C'est pour combler ces deux lacunes que nous avons adapté une technique de diffraction *in situ* des rayons X par source synchrotron à l'étude des réactions en phase liquide lors de la soudure. Nous avons aussi mis au point une chambre à atmosphère et température contrôlées munie d'une caméra vidéo et d'un logiciel d'acquisition permettant de mesurer la vitesse de fonte des billes de soudure environ 30 fois par secondes. Nous avons étudié ces trois aspects inter-reliés : la géométrie de la bille lors de la fonte, la consommation des métaux et finalement la croissance des phases intermétalliques.

Les mesures de la vitesse de fonte pour lesquelles nous avons développé une technique de mesure d'angle ont permis de constater qu'une bille de soudure passe par une forme qui, si solidifiée à ce moment, donne lieu à une concentration de contrainte.

Ce moment correspond selon nos mesures à des temps allant de 0,3 à 2 secondes. Lorsque la bille est solidifiée après des temps supérieurs à 1,7 à 3,5 secondes, la forme solidifiée minimise ces concentrations de contrainte.

Au niveau de la consommation des métaux, les mesures effectuées sur des substrats de cuivre ont montré la propension de ce matériau à se dissoudre rapidement dans les premiers instants suivant la fonte pour saturer l'alliage de soudure en cuivre. Les mesures sur un substrat de cuivre protégé par une couche de nickel ont montré l'efficacité du nickel à ralentir la consommation. Finalement, la résolution temporelle d'environ 250 ms de nos mesures a permis d'établir des liens, jusqu'à présent mal connus, entre les changements de vitesse de consommation et la croissance des phases intermétalliques.

Les mesures de croissance des intermétalliques ont permis de déterminer que la phase Cu_6Sn_5 a une croissance initiale rapide pour ensuite ralentir et même se dissoudre, alors que les phases Cu_3Sn et Ni_3Sn_4 ont une croissance lente et régulière. L'observation de soudures avec de l'étain pur sur du cuivre protégé par du nickel montre que la phase Ni_3Sn_4 croît jusqu'à ce que le cuivre commence à se dissoudre. Par la suite, la phase Ni_3Sn_4 se dissout et fait place à Cu_6Sn_5 . Lorsque l'on utilise plutôt l'alliage eutectique Sn-0,7Cu, on observe que la phase Cu_6Sn_5 croît initialement, pour ensuite se dissoudre au profit de Ni_3Sn_4 . La situation s'inverse ensuite lorsque le cuivre commence à se dissoudre et que la croissance du Cu_6Sn_5 prime sur celle du Ni_3Sn_4 .

Finalement, nous avons mis sur pied une méthode permettant d'identifier, par diffraction *in situ* des rayons X, lorsqu'il y a délamination des phases intermétalliques de l'interface de soudure. Ceci a permis d'observer que la phase Cu_6Sn_5 a tendance à se détacher de l'interface de soudure (*spalling*) à des températures supérieures ou égales à 250°C dans les alliages contenant du cuivre (Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu) et a toujours tendance à se détacher dans l'étain pur.

ABSTRACT

The European legislation banning the use of lead in microelectronic soldering, which took effect in 2006, has greatly stimulated research and development in the field of lead-free solders. Currently, an important problem associated with the use of lead-free solders is the rapid consumption of base metals leading to an excessive growth of intermetallic compounds (IMC). These compounds have a tendency to crack when submitted to stress, especially when the solder ball geometry amplifies stress close to the soldering interface. Our answer to the tin-lead alloy replacement problem has been to investigate liquid phase reactions, responsible for most of the metal consumption and IMC growth, in pure Tin and in Sn-0.7Cu and Sn-0.9Cu alloys, as well as investigating how the solder ball geometry transforms itself during melting.

Current scientific literature gives very little precise information on liquid phase reactions during soldering. Moreover, soldering inspection methodology is generally limited to measuring the angle formed between the solder ball and the metallic contact bonded to it. In this work, we have adapted an *in situ* synchrotron source X-ray diffraction technique to study liquid phase reactions during soldering. We have also put together a temperature and atmosphere controlled oven equipped with a video camera and acquisition software capable of measuring the geometry of the solder balls during melting 30 times per seconds. We have studied these three interrelated aspects: the melting of the solder balls, the consumption of metals and finally the growth of intermetallic compounds.

The geometry measurements, for which we have developed an angle measuring technique, have allowed us to discover that during melting, the solder ball takes a shape which, if solidified in that form, leads to stress concentration, which happens between 0.3 and 2 seconds after melting begins. When the solder ball is solidified after times

greater than 1.7 to 3.5 seconds, the shape of the solidified solder minimises stress concentration.

The consumption measurements made on copper substrates have shown the propensity of this metal to dissolve rapidly in the liquid soldering alloy in the seconds following melting. The measurements made on copper substrates protected by a nickel film, acting as a barrier, have shown the efficiency of nickel in slowing down metal dissolution. Finally, the 250 ms resolution with which our measurements were taken has allowed us to draw links, up to now unclear, between changes in metal consumption speed and intermetallic compound growth.

The intermetallic compound growth measurements have shown that initial growth of the Cu_6Sn_5 phase is rapid then slows down and even dissolves, while the growth of Cu_3Sn and Ni_3Sn_4 is slow and regular. Soldering with pure tin on nickel protected copper shows that the Ni_3Sn_4 phase grows until the copper begins to dissolve. Following this, the Ni_3Sn_4 phase dissolves and Cu_6Sn_5 grows. When the eutectic Sn-0.7Cu alloy is used instead, we observe the Cu_6Sn_5 phase growing immediately after melting, then dissolving while Ni_3Sn_4 grows. The situation then inverses when copper begins to dissolve with Cu_6Sn_5 growing back while Ni_3Sn_4 is consumed.

Finally, we have developed a method, using *in situ* X-ray diffraction, to identify intermetallic spalling from the soldering interface. This has allowed us to observe that the Cu_6Sn_5 phase has a spalling tendency at temperatures equal to or over 250°C with copper containing alloys (Sn-0.7Cu et Sn-0.9Cu) while this is observed at all temperatures with pure tin.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES	xxi
LISTE DES ANNEXES.....	xxv
CHAPITRE 1 - Introduction	1
1.1 Le brasage, définition et concepts clés.....	1
1.2 La soudure avec plomb	6
1.3 Les alliages de remplacement	8
1.4 Objectifs du projet.....	10
CHAPITRE 2 - Revue de la littérature	11
2.1 Le rôle des composés intermétalliques dans la soudure	11
2.2 La croissance des composés intermétalliques	15
2.3 Consommation des métaux	20
2.4 Géométrie, mouillage et vitesse de fonte	23
CHAPITRE 3 - Techniques expérimentales	26
3.1 Diffraction des rayons X par source synchrotron	26
3.2 Microscopie électronique à balayage	28
3.3 Spectroscopie des électrons Auger.....	32
3.4 Mesure <i>in situ</i> de la vitesse de fonte	35
3.4.1 Montage	35
3.4.2 Préparation des échantillons.....	36
3.4.3 Traitement des données.....	38
CHAPITRE 4 - Mesure <i>in situ</i> des réactions en phase liquide	41

4.1 Détails sur le montage de diffraction des rayons X	41
4.2 Choix des paramètres expérimentaux	45
4.3 Géométrie inversée.....	48
4.4 Diffraction des rayons X par des multicouches épaisses	50
4.4.1 Cas des multicouches	54
CHAPITRE 5 - Résultats expérimentaux	56
5.1 Résultats de la vitesse de fonte.....	57
5.1.1 Vitesse de fonte sur cuivre (substrat A)	59
5.1.2 Vitesse de fonte sur nickel (substrat B)	61
5.1.3 Synthèse des résultats.....	62
5.2 Dissolution et consommation des métaux.....	64
5.2.1 Dissolution et consommation dans le système cuivre.....	68
5.2.2 Dissolution et consommation dans le système nickel	77
5.3 Croissance des IMC	87
5.3.1 Croissance dans le système cuivre (substrats A et C).....	88
5.3.2 Croissance dans le système nickel (substrat B).....	101
5.4 Résultats de consommation de métal et croissance des IMC.....	106
CHAPITRE 6 - Discussion générale.....	112
6.1 Vitesse de la fonte	112
6.1.1 Modèles de prévision de l'angle de soudure	112
6.1.2 Discussion des résultats de vitesse de fonte.....	114
6.1.3 Simulations de la fonte.....	116
6.1.4 Synthèse de la vitesse de fonte.....	123
6.2 Dissolution et consommation des métaux.....	123
6.2.1 Théorie de la dissolution des métaux	124
6.2.2 Dissolution et consommation de cuivre	126
6.2.3 Dissolution et consommation de nickel	133
6.3 Croissance des phases intermétalliques	136
6.3.1 Croissance sur cuivre	136

6.3.2 Délamination de la phase Cu_6Sn_5	140
6.3.3 Croissance sur nickel.....	144
6.4 Synthèse	148
CHAPITRE 7 - Conclusion, recommandations et perspectives.....	150
7.1 Conclusion	150
7.2 Recommandations	151
7.3 Perspectives.....	152
ANNEXES	153
RÉFÉRENCES.....	164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Alliages sans plomb.....	9
Tableau 2-1 : Tableau récapitulatif de la cinétique de croissance des IMC.....	18
Tableau 2-2 : Tableau récapitulatif de la cinétique de la consommation des métaux.....	21
Tableau 3-1 : Pics Auger et leurs facteurs de sensibilité [23].....	33
Tableau 3-2 : Paramètres utilisés pour les résines de soudure	38
Tableau 4-1 : Taille et nombre des grains et les résultats sur le signal diffracté	44
Tableau 4-2 : Fiche de diffraction du cuivre [25]	47
Tableau 4-3 : Fiche de diffraction de la phase η -Cu ₆ Sn ₅ [25]	48
Tableau 5-1 : Organisation du chapitre.....	56
Tableau 5-2 : Substrats et épaisseurs nominales des dépôts (μm) pour des finis répendus dans l'industrie (A et B) et une couche de cuivre épaisse (C)	56
Tableau 5-3 : Liste et description des échantillons	57
Tableau 5-4 : Paramètres empiriques pour les courbes de fonte.....	63
Tableau 5-5 : Synthèse des résultats des courbes de différence d'angle.....	64
Tableau 5-6 : Distances $X_{5\%}$ et $X_{95\%}$ pour les plans étudiés dans cette section	68
Tableau 5-7 : Liste des échantillons pour la consommation du cuivre	69
Tableau 5-8 : Vitesse de dissolution initiale et temps pour consommer 1 μm Cu.....	72
Tableau 5-9 : Synthèse des exposants de dissolution et consommation du cuivre	75
Tableau 5-10 : Liste des échantillons de consommation et dissolution du nickel	79
Tableau 5-11 : Temps de début et de fin de consommation du cuivre et du nickel.....	84
Tableau 5-12 : Vitesses de consommation maximale du cuivre	84
Tableau 5-13 : Synthèse des pentes des courbes double logarithmique (nickel).....	86
Tableau 5-14 : Distances $X_{5\%}$ et $X_{95\%}$ pour les plans étudiés dans cette section	88
Tableau 5-15 : Liste des échantillons (substrat A).....	89
Tableau 5-16 : Liste des échantillons et des conditions expérimentales (substrat C).....	89
Tableau 5-17 : Liste des échantillons pour la croissance sur nickel	102

Tableau 5-18 : Temps de début de dissolution du cuivre et de croissance de Cu_6Sn_5 (substrat A).....	108
Tableau 6-1: Définition des types de courbes de l'énergie totale.....	117
Tableau 6-2 : Tensions de surface calculées avec les deux modèles	120
Tableau 6-3 : Tensions de surface (γ_{LG}) d'éléments choisis [13]	122
Tableau 6-4 : Coefficient de diffusion du cuivre dans différentes phases	125
Tableau 6-5 : Concentrations seuil de croissance des IMC dans l'étain liquide [2].....	126
Tableau 6-6 : Paramètres et résultats du calcul du coefficient de diffusion du cuivre dans l'étain.....	131
Tableau A-1 : Exemptions à la directive 2002/95/EC	154
Tableau A-2 : Tableau descriptif chinois du contenu toxique tiré de [7].....	157
Tableau A-3 : Point 18 de l'annexe B de la législation japonaise [8].....	159

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Emplacement des deux premiers niveaux de soudures pour la technologie de puce inversée (<i>Flip Chip</i>).....	2
Figure 1-2 : Étapes de soudure pour les billes de niveau 2.....	3
Figure 1-3 : Rampes en température lors de la soudure.....	4
Figure 1-4 : Le diagramme de phase Cu-Sn adapté de [2].....	5
Figure 1-5 : Image au MEB des couches de Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn et de la phase Ag_3Sn résultats des réactions chimiques lors de la soudure [1].....	5
Figure 1-6 : Le diagramme de phase Pb-Sn [2]	6
Figure 2-1 : a) Affaiblissement du joint de soudure et b) épaisseur des IMC en fonction du temps de vieillissement [14].....	12
Figure 2-2 : Résistance au pliage pour différents alliages en fonction du temps de recuit à 150°C [15]	13
Figure 2-3 : Épaisseur des IMC après 100 et 1000 heures à 150°C pour divers alliages [15]	14
Figure 2-4 : a) Macles et craques partant d'un étranglement (microscope optique à lumière polarisée) et b) propagation des craques dans les IMC (MEB) [16].....	15
Figure 2-5 : Paramètre k en fonction de la température avec les données du Tableau 2-1	19
Figure 2-6 : Paramètre k en fonction de la température avec les données du Tableau 2-2	22
Figure 2-7 : Convention pour la mesure de l'angle de soudure.....	23
Figure 2-8 : Angle de soudure à l'équilibre pour plusieurs alliages sans surchauffe a) et une surchauffe de 40°C b) et 30°C c) [11].....	24
Figure 2-9 : Angle de soudure en fonction du temps pour plusieurs températures (haut) et tailles de billes (bas) [22]	25

Figure 3-1 : Montage de diffraction des rayons X	27
Figure 3-2 : Préparation de sections transversales pour le MEB	29
Figure 3-3 : Image MEB avec le détecteur <i>SE2</i> montrant les IMC par différence de rugosité de surface.....	30
Figure 3-4 : Image MEB révélant les IMC par contraste avec le détecteur <i>InLens</i>	31
Figure 3-5 : Image MEB montrant les IMC révélés par attaque chimique	31
Figure 3-6 : Principe de l'émission d'électrons Auger ou de rayons X.....	32
Figure 3-7 : Spectres Auger des phases du système étain-cuivre	34
Figure 3-8 : Montage de la mesure <i>in situ</i> de la vitesse de fonte	35
Figure 3-9 : Préparation des échantillons pour la mesure de la vitesse de fonte	37
Figure 3-10 : Aperçu du logiciel de traitement des données de la vitesse de fonte	38
Figure 3-11 : Mesure de l'angle avec a) des lignes, b) image référence et c) un cercle coupé par une ligne	39
Figure 3-12 : Bille suivant la forme d'une sphère coupée par un plan a) sans étranglement et b) avec un étranglement	40
Figure 4-1 : Diffraction a) d'un plan parallèle à la surface, b) d'un plan faisant un angle ϕ avec la surface et c) avec le montage <i>in situ</i>	42
Figure 4-2 : Pics de forme a) régulière, b) double ou c) multiple.....	45
Figure 4-3 : Absorption des rayons X pour différents matériaux aux énergies utilisées lors de nos expériences [24].....	47
Figure 4-4 : Géométrie a) directe, b) inversée, c) inversée sur cuivre épais.....	48
Figure 4-5 : Signal de diffraction en fonction de l'épaisseur normalisée de la couche diffractante montrant la saturation du signal	52
Figure 4-6 : Épaisseur $X_{95\%}$ en fonction de l'énergie du faisceau pour certains pics de diffraction étudiés dans ce chapitre.....	52
Figure 4-7 : Erreur maximale sur la conversion signal à épaisseur pour une approximation de l'épaisseur initiale et finale	54
Figure 5-1 : Courbe de fonte pour l'échantillon #2 montrant la différence entre les deux mesures différentes de l'angle de soudure	58

Figure 5-2 : Courbe de différence d'angles pour l'échantillon #2	59
Figure 5-3 : Courbe de fonte l'échantillon #1 montrant un plateau dans la vitesse de fonte.....	60
Figure 5-4 : Courbe de fonte pour l'échantillon #5 montrant une augmentation de l'angle mesuré avec les lignes sur un seul côté	61
Figure 5-5 : Courbe de fonte pour l'échantillon #5 montrant une augmentation de l'angle mesuré avec les lignes	62
Figure 5-6 : a) Relevé de diffraction avec Sn-0,7Cu à 250°C (isotherme), b) courbe de diffraction et régression gaussienne à $t = 150$ secondes	66
Figure 5-7 : Épaisseur de cuivre dissous en fonction du temps avec étain pur montrant la dissolution initiale rapide du cuivre	69
Figure 5-8 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec Sn-0,7Cu montrant que la progression de la vitesse de consommation du cuivre n'est pas directe avec la température.....	70
Figure 5-9 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec du Sn-0,9Cu	71
Figure 5-10 : Courbes double log de dissolution du cuivre dans l'étain pur	73
Figure 5-11 : Courbes double log de dissolution du cuivre dans l'alliage Sn-0,7Cu montrant les différents régimes de consommation du cuivre.....	73
Figure 5-12 : Courbes double log de dissolution du cuivre dans l'alliage Sn-0,9Cu	74
Figure 5-13 : Morphologie des IMC a) près et b) loin du bord de l'échantillon montrant l'influence de l'épaisseur d'étain près de l'interface sur la morphologie	76
Figure 5-14 : Signal diffracté pour l'échantillon à 250°C montrant la convolution partielle des pics Cu (111) et Ni (111) et substrat B	78
Figure 5-15 : Épaisseur de nickel dissout en fonction du temps avec l'étain pur.....	80
Figure 5-16 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec étain pur	81
Figure 5-17 : Épaisseur de nickel en fonction du temps avec Sn-0,7Cu	82
Figure 5-18 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec Sn-0,7Cu	83
Figure 5-19 : Courbes double log de dissolution du nickel dans l'étain pur montrant les différents régimes de consommation du cuivre	85

Figure 5-20 : Courbes double log de dissolution du nickel dans l'alliage Sn-0,7Cu	85
Figure 5-21 : Relevés de diffraction sur cuivre (Kapton) avec étain pur à a) 250 et b) 295°C montrant la croissance et la consommation de Cu_6Sn_5	91
Figure 5-22 : Relevés de diffraction sur cuivre (Kapton) avec Sn-0,7Cu à a) 235, b) 250, c) 280 et d) 295°C montrant la croissance des phases Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn	92
Figure 5-23 : Relevés de diffraction sur cuivre (Kapton) avec Sn-0,9Cu à a) 235, b) 280 et c) 295°C montrant la croissance des phases Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn	94
Figure 5-24 : Relevés de diffraction sur cuivre épais avec étain pur à a) 250 et b) 290°C montrant la différence de signal de diffraction initiale pour la phase Cu_6Sn_5	95
Figure 5-25 : Relevés de diffraction sur cuivre épais avec Sn-0,7Cu à 280°C	96
Figure 5-26 : Relevés de diffraction sur cuivre épais avec Sn-0,9Cu à a) 250, b) 290 et c) 300°C montrant la différence de signal de diffraction initiale pour la phase Cu_6Sn_5	97
Figure 5-27 : Interface cuivre étain après 10 min à 235°C dans l'étain pur montrant l'absence apparente d'IMC et la présence d'une couche non identifiée de 150 nm	98
Figure 5-28 : Images MEB pour sur cuivre avec Sn-0,7Cu après 10 minutes à a) 235, b) 250, c) 265, d) 280 et e) 295°C montrant l'évolution de la morphologie des IMC	99
Figure 5-29 : Images MEB de l'interface après 4 minutes à a) 235 et b) 295°C montrant la présence d'IMC dans l'alliage à haute température	100
Figure 5-30 : Relevés de diffraction sur nickel (Kapton) avec étain pur à a) 235, b) 265 et c) 280°C montrant la croissance de Ni_3Sn_4 et, à haute température, la croissance de Cu_6Sn_5 au dépend de Ni_3Sn_4	103
Figure 5-31 : Relevés de diffraction sur nickel (Kapton) avec Sn-0,7Cu à a) 235 et b) 295°C montrant la croissance initiale de Cu_6Sn_5 suivie de Ni_3Sn_4 puis finalement de la croissance de Cu_6Sn_5 au dépend de Ni_3Sn_4	104
Figure 5-32 : Couches métalliques partiellement consommées et la phase Ni_3Sn_4 confuse avec la couche de cuivre dans l'étain pur après 10 minutes à 265°C	105

Figure 5-33 : Résultats comparés pour le cuivre sur Kapton avec l'étain pur à 265°C montrant l'apparition éphémère des IMC	107
Figure 5-34 : Positions comparées des pics de diffraction à 280°C dans l'étain pur montrant l'expansion des phases contenant du nickel et la compression de Cu_6Sn_5 (substrat B)	108
Figure 6-1 : Schématisation du modèle vectoriel.....	113
Figure 6-2 : Modèle vectoriel a) au point triple pour une bille à l'équilibre et hors équilibre et b) effet de la force résultante sur l'ensemble de la bille	114
Figure 6-3 : Augmentation de l'angle observé avec une poussière	116
Figure 6-4 : Courbes d'énergie totale type a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) $dE/d\theta$, type 4 (les tensions de surfaces sont données en N/m).....	118
Figure 6-5 : Cartographie du type de courbe : diamètre de a) 800 μm , b) 1500 μm	119
Figure 6-6 : Carte de l'angle minimum pour une bille de 800 μm de diamètre.....	121
Figure 6-7 : Carte de l'angle minimum pour une bille de 1500 μm de diamètre.....	121
Figure 6-8 : Courbe d'énergie théorique pour la dissolution pour du lithium (001) vers : 1) le vide, 2) de l'eau et 3) de l'eau avec un Na^+ et un Cl^- [26]	125
Figure 6-9 : Schéma de flux du cuivre dans une bille de soudure montrant la différence entre le centre et les côtés de la bille.....	128
Figure 6-10 : Énergie libre de Gibbs à 235°C, adapté de [27].....	129
Figure 6-11 : Schéma montrant l'analogie entre la croissance et la dissolution.....	133
Figure 6-12 : Diagramme de phase Ni-Sn adapté de [2].....	134
Figure 6-13 : Grains dans le volume de contribution au signal	137
Figure 6-14 : Échantillons sur Kapton (gauche) et sur cuivre épais (droite)	140
Figure 6-15 : Degrés de liberté d'un grain détaché de l'interface.....	141
Figure 6-16 : Angles ϕ et φ par rapport au détecteur linéaire	142
Figure 6-17 : Section isotherme du diagramme Sn-Cu-Ni à 240°C, adapté de [30].....	146
Figure A-1 : Logos d'étiquetage chinois pour le contenu toxique [7].....	156
Figure A-2 : Logos d'étiquetage japonais pour le contenu toxique [8]	158
Figure B-1 : Schéma des angles et dimensions.....	161

Figure B-2 : Schéma pour r_{SL}	161
---	-----

LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES

Acronymes

AeA	Association électronique américaine (<i>American Electronic Association</i>)
AES	Spectroscopie des électrons Auger (<i>Auger Electron Spectroscopy</i>)
BNL	Laboratoire national de Brookhaven (<i>Brookhaven National Lab</i>)
CIWMB	Comité de gestion intégrée des déchets de la Californie (<i>California Integrated Waste Managment Board</i>)
EBSD	Diffraction des électrons rétrodiffusés (<i>Electron Backscattered Diffraction</i>)
IMC	Composé intermétallique (<i>Intermetallic Compound</i>)
INDO	Modèle semi-empirique (<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>)
MEB	Microscope Électronique à Balayage
NSLS	Synchrotron du BNL (<i>National Synchrotron Light Source</i>)
PBB	Polybromobiphényles
PBDE	Polybromodiphényléthers
PCB	Plaquette de circuits imprimés (<i>Printed Circuit Board</i>)
RoHS	Limitations quand à l'utilisation de substances dangereuses (<i>Restriction on the use of Hazardous Substances</i>)
SAC	Alliage étain, argent cuivre généralement Sn-3,5Ag-0,7Cu (% de masse)
SAM	Microscopie électronique Auger à balayage (<i>Scanning Auger Microscopy</i>)
UHV	Vide ultra poussé (<i>Ultra-High Vacuum</i>)

Symboles

a, b et c	Paramètres de régression (divers modèles)
---------------	---

d_{hkl}	Distance entre les plans atomiques d'indices (hkl)
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
E_0	Énergie du faisceau
E_A	Énergie d'activation
E_k	Énergie cinétique (eV)
erf	Fonction erreur ($erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$)
eV	Électron volt (vaut $1,602 \times 10^{-19}$ J)
g	Constante gravitationnelle ($9,81 \text{ m/s}^2$)
I	Intensité diffractée
I_0	Intensité incidente
I_{INT}	Intensité intégrée sous un pic de diffraction
J	Flux atomique ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)
k	Vitesse de croissance des IMC
k_0	Préfacteur de la vitesse de croissance des IMC
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)
keV	Kilo électron volt
mrاد	Milli radians
n	Nombre naturel {1, 2, 3, 4...} (loi de Bragg)
n_{Cu}^0	Concentration de cuivre de base dans l'alliage
n_{Cu}	Concentration du cuivre (mol/m^3)
$n_{\text{Cu}}^{\text{lim}}$	Concentration limite de précipitation de la phase η
PLMH	Pleine largeur à mi hauteur
R1, R2, R3	Rotations dans les trois axes
R_T	Rampe en température
s^2	Estimateur de la variance d'un groupe de données
S_a	Estimateur d'erreur sur le paramètre de régression a
S_b	Estimateur d'erreur sur le paramètre de régression b
S_x	Facteur de sensibilité des électrons Auger

SS_{xx}	Somme des carrés des données en x
t	Temps
t_0	Temps de début de la fonte
t_p	Temps d'isotherme (ou de plateau en température)
T	Température (K ou °C)
T_1, T_2, T_3	Translations dans les trois axes
T_A	Température d'activation (de la résine de soudure)
T_{iso}	Température d'isotherme
V	Volume de l'alliage de soudure
V_{ini}	Vitesse de dissolution initiale
x	Épaisseur de IMC
x'	Distance normalisée
$X_{5\%}$	Distance sous laquelle, à 5% près, le signal est proportionnel au volume
$X_{95\%}$	Distance critique pour la correction de l'épaisseur
x_i	Donnée numéro i dans un tableau de données en x
y_i	Donnée numéro i dans un tableau de données en y
Z	Numéro atomique
α	Coefficient d'absorption linéaire [m^{-1}]
Δx	Taille d'un grain
$\Delta\theta$	Élargissement angulaire théorique (Équation de Scherrer)
ϵ	Phase du diagramme étain cuivre, Cu_3Sn
ϕ	Angle entre la surface de l'échantillon et les plans cristallins
γ_G	Tension de surface liquide gaz
γ_S	Tension de surface solide gaz
γ_L	Tension de surface solide liquide
γ	$\gamma_L - \gamma_S$
η	Phase du diagramme étain cuivre, Cu_6Sn_5
λ	Longueur d'onde (des rayons X) [$\text{\AA}$]

2θ	Angle entre les faisceaux de rayons X entrants et sortants
$2\theta_0$	Position centrale du détecteur linéaire
θ_0	Angle de soudure initial (avant la fonte)
θ_{eq}	Angle de soudure à l'équilibre (après la fonte)
ρ	Masse volumique (kg/m ³)
τ	Constante de temps associée à la vitesse de fonte.
ω	Angle entre le faisceau rayon X incident et la surface de l'échantillon
ω'	Angle entre la surface de l'échantillon et le détecteur de rayons X

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A - LES LÉGISLATIONS ENTOURANT L'ÉLECTRONIQUE.....	153
A.1 - Les législations en cours	153
A.2 - Les législations à venir.....	160
ANNEXE B - DÉMONSTRATION DU MODÈLE ÉNERGÉTIQUE DE L'ANGLE DE SOUDURE.....	161

CHAPITRE 1 - Introduction

L'entrée en vigueur en 2006 de la législation européenne 2002/95/EC, interdisant à certaines exceptions près la vente sur leur territoire des produits électriques et électroniques contenant du plomb, a provoqué une véritable ruée vers le sans-plomb. Cette législation visait principalement à limiter la quantité de plomb et d'autres éléments toxiques se retrouvant chaque année dans les dépotoirs, aboutissant éventuellement dans les cours d'eau et les terres cultivables et empoisonnant en bout de ligne la population.

Les soudures, composées traditionnellement d'environ 38% massique de plomb, représentent donc l'obstacle principal à l'entrée sur le marché européen des produits électriques et électroniques. C'est donc vers ces soudures que se sont tournés, dans les récentes années, la majorité des efforts de recherche et de développement dans le domaine de l'emballage en électronique.

1.1 Le brasage, définition et concepts clés

Plusieurs techniques permettent de joindre deux métaux de façon durable. Une d'entre elle, la soudure, se définit comme étant la jonction de deux pièces métalliques par fusion des parties en contact. Le brasage, d'un autre côté, est la jonction de deux pièces métalliques à l'aide d'un métal d'apport qui sera le seul à fondre. Le brasage trouve donc tout son intérêt quand les pièces métalliques à joindre doivent l'être à une température relativement faible par rapport à leur point de fusion.

En électronique, trois niveaux de soudures (brasage en réalité) entrent dans la fabrication de l'emballage du produit. Le premier niveau relie la puce de silicium au boîtier céramique à l'aide de billes de soudure reliant les finis métalliques, tels que cuivre ou nickel (Figure 1-1). Le deuxième niveau relie ce boîtier à la plaquette de circuits imprimés, ou *Printed Circuit Board* (PCB), qui contient le circuit intégré. Finalement, le troisième niveau de soudure relie la plaquette aux différents connecteurs des ports d'entrée et de sortie.

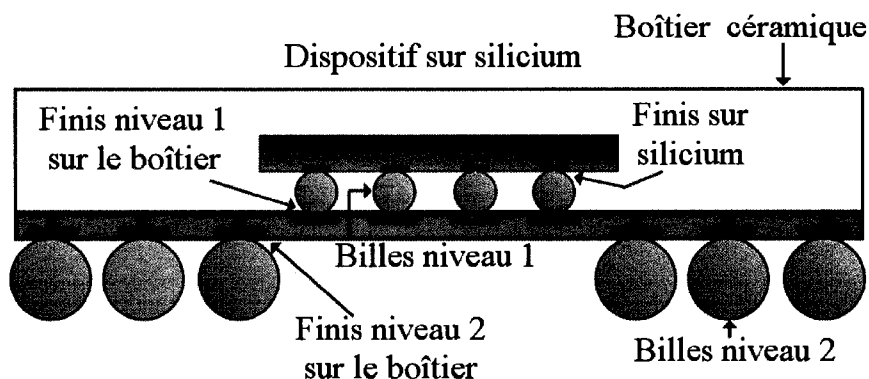


Figure 1-1 : Emplacement des deux premiers niveaux de soudures pour la technologie de puce inversée (*Flip Chip*)

Les deux premiers niveaux, qui relèvent de la microélectronique, se distinguent du troisième par le nombre de contacts établis entre les composants et leur méthode d'assemblage. En effet, les dispositifs sur silicium et les boîtiers modernes peuvent contenir quelques milliers de contacts formés en parallèle, alors que les soudures de niveau trois sont souvent exécutées manuellement.

Comme les deux premiers niveaux de soudure sont en contact thermique, et que l'on effectue les soudures de niveau deux après celles du niveau un, il est essentiel que les soudures de niveau un ne fondent pas lors de l'étape subséquente. L'approche employée pour résoudre ce problème consiste à utiliser des matériaux ayant des températures de fonte distinctes pour les deux niveaux de soudures. L'alliage du niveau un est choisi pour fondre à plus haute température, ce qui explique que l'on fasse généralement référence à cet alliage comme l'alliage haute à température.

La technique automatisée de soudure consiste en sept étapes similaires pour les niveaux un et deux. Ainsi, pour une soudure de niveau deux, on forme dans un premier temps les billes sur un gabarit et on applique ensuite la résine sur les billes du gabarit pour nettoyer la surface de soudure. On aligne alors le gabarit et le boîtier puis on chauffe pour réaliser la première étape de soudure (Figure 1-2). Ensuite, on applique à

nouveau de la résine sur les billes, on aligne le boîtier et le PCB et on effectue la deuxième soudure en chauffant.

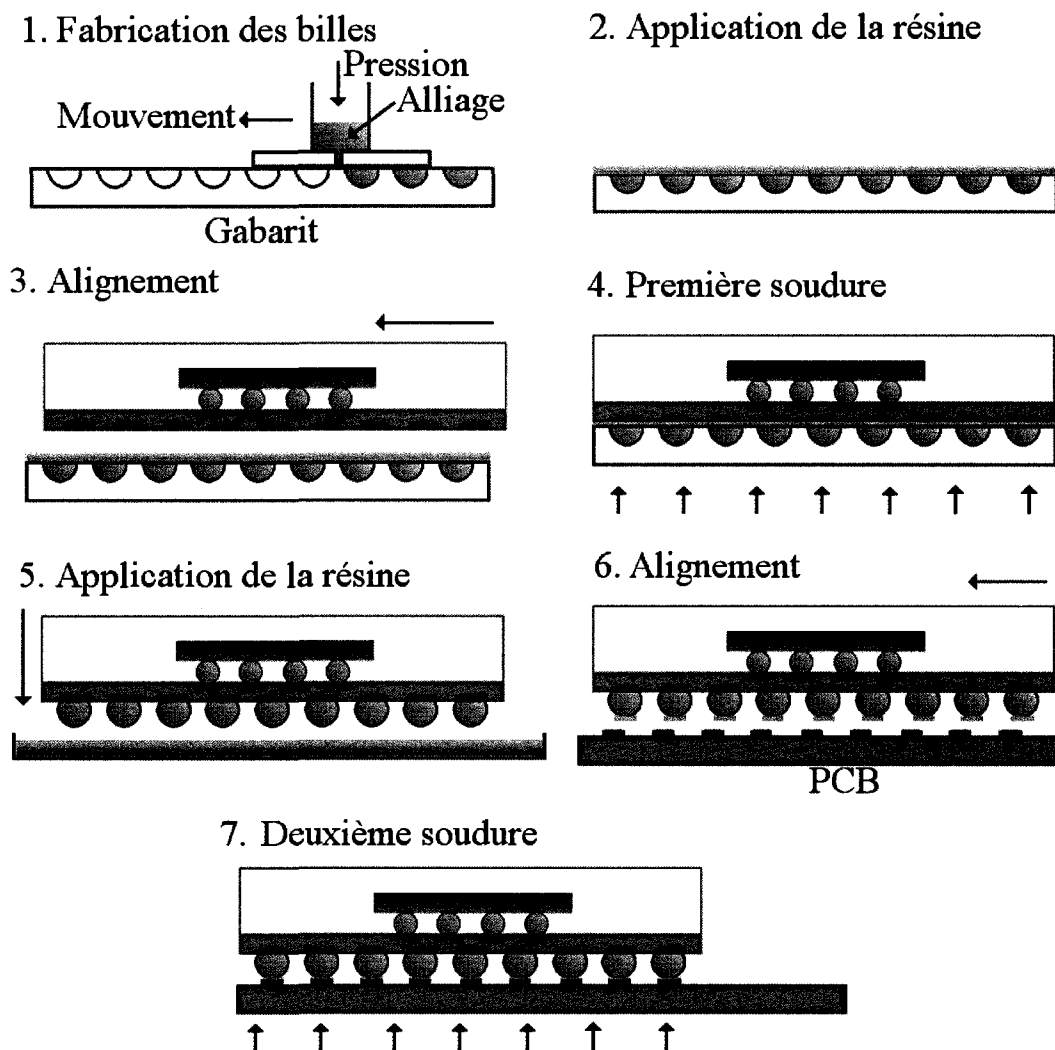


Figure 1-2 : Étapes de soudure pour les billes de niveau 2

Pour les quatrième et septième étapes, on utilise généralement un four permettant un contrôle précis de la température en fonction du temps. Ce four fait monter la température suivant une rampe prédéterminée puis la stabilise à une température d'activation où la résine nettoie et enlève dans une certaine mesure l'oxyde des finis

métalliques. Après ce temps passé sur le plateau d'activation, la température est augmentée à nouveau, cette fois au dessus du point de fusion de l'alliage de soudure, et y est stabilisée pour le temps requis avant de redescendre selon une rampe préétablie, voir Figure 1-3.

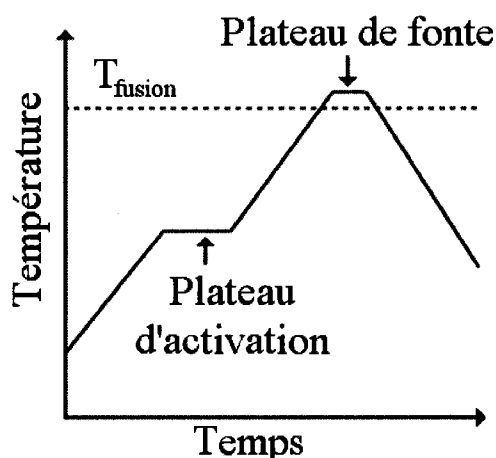


Figure 1-3 : Rampes en température lors de la soudure

Lorsque la bille entre en fusion, il y a réaction entre le métal du fini et l'alliage de soudure et les composés intermétalliques sont formés. Ces derniers (Figure 1-4) sont responsables du phénomène d'adhésion. Cependant, lorsqu'ils dépassent une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres, ces composés affaiblissent la soudure. La Figure 1-5 montre une image obtenue par microscopie électronique en balayage (MEB) tirée des travaux du groupe de Chen et Li [1]. On y voit une interface formée par du cuivre, en bas, utilisé comme fini de surface et un alliage Sn-3,5Ag-0,7Cu (pourcentage massique), en haut, où se sont développées des couches de composés intermétalliques (Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn) à l'interface et des particules de Ag_3Sn dans l'alliage.

C'est également pendant que la bille est liquide que sa forme va être modifiée. Une fois la bille à l'état liquide, les tensions de surfaces du fini, de l'alliage et du milieu gazeux les entourant vont entrer en jeu. Sur une période de quelques secondes, la bille minimise son énergie en tendant vers une forme à l'équilibre thermodynamique (voir

6.1.1). Cette forme va jouer un rôle clé dans la distribution des contraintes auxquelles seront soumises les billes de soudure et va influencer la durée de vie du produit.

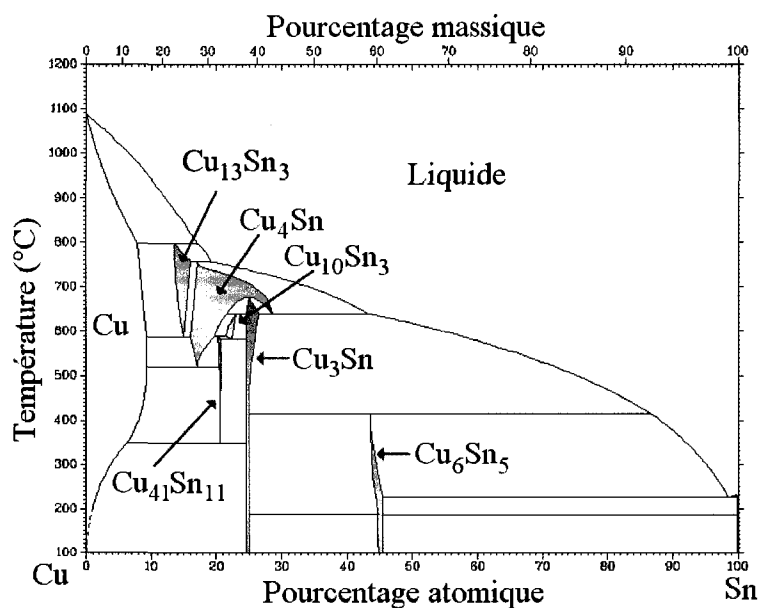


Figure 1-4 : Le diagramme de phase Cu-Sn adapté de [2]

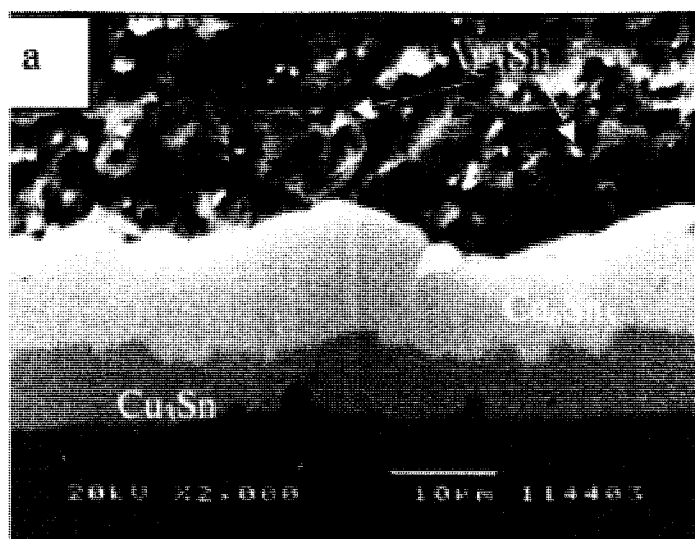


Figure 1-5 : Image au MEB des couches de Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn et de la phase Ag_3Sn résultats des réactions chimiques lors de la soudure [1]

1.2 La soudure avec plomb

On effectue traditionnellement les soudures des deux premiers niveaux avec un alliage étain-plomb. Le système étain-plomb possède un point eutectique à 183°C pour 62% massique d'étain, voir Figure 1-6. On utilise un alliage eutectique pour le second niveau de soudure pour deux raisons. Premièrement, parce que sa température de fusion est faible et invariable et deuxièmement parce que d'un point de vue pratique, il faut éviter de passer par une région biphasée liquide et solide en cours de soudure. En effet, c'est lors de la fonte de la bille que celle-ci peut se mouvoir et causer des problèmes tels que des contacts non centrés ou des courts-circuits. Or, plus la bille de soudure demeure longtemps dans cette région biphasée, plus elle risque de se déplacer. Si l'alliage utilisé n'est pas exactement au point eutectique, celui-ci fond toujours à la même température, et ne passe que brièvement par une région biphasée.

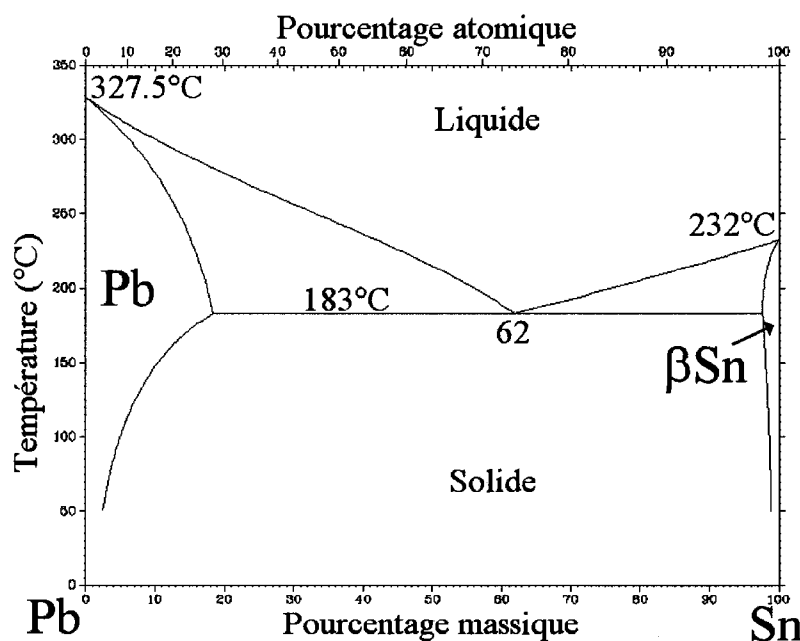


Figure 1-6 : Le diagramme de phase Pb-Sn [2]

Le plomb offre un avantage qu'on ne retrouve pas avec d'autres éléments en alliage avec l'étain : celui d'accepter une grande quantité d'étain en phase solide

(jusqu'à 18,3% massique à la température eutectique). Cette grande solubilité fait qu'à haute température dans la région riche en plomb, il n'existe qu'un très court intervalle de température biphasé liquide et solide. On utilise donc également un alliage étain-plomb pour les soudures niveau un, mais avec une concentration de 95 à 99% massique de plomb.

La législation 2002/95/EC mentionnée plus haut interdit la vente des produits électriques et électroniques contenant des matériaux homogènes dans lesquels la concentration de plomb dépasse 0,1% massique [3]. Elle limite également à 0,1% massique la concentration de mercure, de chrome hexavalent, de polybromobiphényles (PBB) et de polybromodiphényléthers (PBDE), ainsi qu'à 0,01% massique de cadmium. Cette législation touche tous les pays membres de l'Union Européenne, ainsi que ceux membres du Royaume-Uni [4].

Certaines exceptions sont cependant mentionnées dans ces textes de loi, permettant la vente de produits dont il est techniquement impossible ou très difficile d'enlever le plomb. À titre d'exemple, les soudures de niveau un, pour les raisons mentionnées plus haut, sont pour l'instant exemptes de cette interdiction de vente. Les soudures de niveau deux le sont également dans certaines applications particulières comme des serveurs informatiques ou du matériel militaire où la fiabilité est très importante. L'Union Européenne s'engage à procéder à une réévaluation périodique de ces exceptions, en plus de le faire lorsqu'un brevet est déposé [5]. Cette dernière disposition est d'un intérêt particulier, car elle permet à toute compagnie ou groupe de recherche de démontrer la faisabilité d'une technologie pour rendre *de facto* cette dernière comme remplaçante de l'ancienne.

En Asie, la Chine [6; 7] et le Japon [8] ont orienté leurs législations sans-plomb vers l'étiquetage des produits électroniques contenant des substances toxiques telles que le plomb. Les compagnies faisant affaire en Asie ont ainsi tendance à éliminer le plomb de leurs produits afin de vendre à une clientèle plus verte. L'**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente en détail les législations en vigueur et en préparation sur le globe.

Rappelons finalement que le plomb est un élément très bon marché. Le remplacement de ce dernier par un autre élément cause une augmentation des prix des matériaux bruts. De plus, l'utilisation en électronique de plaquettes PCB bon marché est conditionnelle à une soudure à température faible ou modérée. Plus la température qui sera utilisée en soudure sera haute, plus le polymère de la plaquette devra résister à de hautes températures et plus les coûts engendrés seront élevés.

1.3 Les alliages de remplacement

Pour pouvoir remplacer l'alliage Sn-38Pb dans les soudures de niveau deux, les matériaux candidats doivent présenter certaines caractéristiques. Premièrement, la température de fusion de ceux-ci doit être comprise entre 150 et 250°C. Une température de fusion inférieure à 150°C limiterait trop la température d'opération de l'appareil et risquerait d'engendrer des problèmes de fluage, alors qu'un point de fusion supérieur à 250°C rendrait obligatoire l'utilisation d'un polymère de PCB plus dispendieux et nécessiterait de repenser l'alliage de soudure niveau un. En dernier lieu, l'alliage candidat ne doit pas contenir d'éléments proscrits par les législations anti-plomb.

Les alliages eutectiques binaires ou ternaires dont un des éléments est l'étain ou l'indium arrivent en tête des remplaçants envisagés. Ces alliages sont les seuls à présenter une région biphasée courte ou nulle et à posséder un point de fusion situé entre 150 et 250°C. Le Tableau 1-1 présente certains de ces éléments et alliages.

Pour être retenus, ces candidats doivent être autant ou sinon plus fiables que leur prédécesseur. Ces alliages devront résister autant aux recuits en phase solide que leur impose l'utilisation de l'appareil électronique, qu'aux cycles thermiques dus à la non constance de cette utilisation. Ces recuits vont favoriser la croissance des composés intermétalliques qui eux vont avoir tendance à faciliter la propagation des craques dues aux chocs et aux cycles thermiques infligés à l'appareil. La croissance de ces composés est quand à elle nourrie par une consommation du métal des finis. Si cette consommation

est excessive et que la couche métallique se trouve complètement consommée, il y aura délamination complète de la soudure et défaillance.

Tableau 1-1 : Alliages sans plomb

Alliage	Point de fusion (°C)	Note
Sn	232	Consommation métallique excessive
In	157	Limite basse température
Sn-0,7Cu	227	
Sn-3,5Ag	221	
Sn-8,8Zn	199	Oxydation excessive
Sn-10Au	217	Coûteux
In-1,4Cu	154	Peu étudié, limite basse température
Sn-3,5Ag-0,7Cu	217	

Parallèlement, lorsque la bille fond, elle doit mouiller adéquatement, c'est-à-dire couvrir une surface de taille adéquate afin de limiter la contrainte à l'interface. Il faut également éviter que la géométrie de la bille ne provoque une concentration de contrainte néfaste pour la fiabilité de l'appareil.

Actuellement, les alliages sans-plomb montrent une meilleure résistance au fluage [9], ainsi qu'une meilleure résistance à la fatigue thermomécanique [10] que l'alliage Sn-38Pb. Cependant, leur vitesse de consommation du cuivre est environ deux à trois fois plus rapide que l'alliage Sn-38Pb [9], ce qui implique aussi une plus forte croissance des composés intermétalliques. De plus, les mesures d'angle de soudure pour les alliages sans-plomb sur la plupart des finis métalliques [11] indiquent que le mouillage de ces alliages est insuffisant.

La littérature disponible ne donne finalement que très peu d'information sur les phénomènes se déroulant en cours de soudure, alors que la bille est en fusion. Cette étape en phase liquide est non seulement celle sur laquelle on a un contrôle, comme la température, la durée du plateau de fonte, etc., mais c'est aussi lors de celle-ci que la

croissance des composés intermétalliques, ainsi que la consommation des métaux est la plus rapide. Au niveau macroscopique, les informations données dans la littérature se limitent aux angles de soudures et cette limitation nous empêche de corréler la résistance mécanique à la géométrie. Il serait intéressant de détenir cette information géométrique en fonction du temps lors de la fusion de l'alliage de soudure.

1.4 Objectifs du projet

L'objectif principal de ce projet est de développer une méthode rapide permettant d'étudier les aspects microscopiques et macroscopiques du procédé de soudure et plus particulièrement les phénomènes ayant lieu en phase liquide. Nous tenterons donc d'obtenir de l'information sur la croissance des composés intermétalliques, la consommation des métaux de fini et la transformation géométrique des billes de soudures lors des 20 premières minutes suivant la fonte de l'alliage.

Les objectifs secondaires sont de mettre en lumière l'apparition de certains phénomènes comme la délamination des grains de composés intermétalliques, de mesurer la cinétique des diverses réactions de croissance et de consommation, d'analyser comment elles sont liées les unes aux autres et de soumettre des recommandations quant aux conditions de soudures idéales pour des systèmes-types.

CHAPITRE 2 - Revue de la littérature

La vitesse de croissance des composés intermétalliques (IMC) et la forme des billes de soudure sont les deux principaux facteurs influençant la durée de vie et la fiabilité des soudures. Ils ont par conséquent été largement étudiés dans la littérature. Quant à la détermination de la vitesse de croissance suivant un recuit thermique en phase solide, la principale méthode d'investigation utilisée est l'observation *ex-situ* de l'interface au microscope électronique à balayage (MEB).

On retrouve également dans la littérature des essais mécaniques destructifs servant à tester la résistance des joints sous diverses conditions. Ceux-ci sont souvent appuyés par des observations au MEB ou des fractographies permettant d'expliquer dans quelles conditions le joint de soudure a fait défaillance.

Finalement, la littérature comporte de nombreuses observations de l'angle formé par la bille de soudure à l'équilibre et en temps réel lors de la fonte, pour différents alliages avec plusieurs résines de soudures.

2.1 Le rôle des composés intermétalliques dans la soudure

Les joints de soudure en microélectronique sont soumis à plusieurs types de contraintes et cycles de fatigue au courant de leur vie utile. Dans plusieurs situations, notamment lorsque la soudure est soumise à un vieillissement, le point faible du joint se situe au niveau de la couche d'IMC qui se forme et croît avec le temps à l'interface entre le fini métallique et l'alliage de soudure. Comme il a déjà été mentionné dans la section 1.3, dans les cas de fatigue par cycles thermomécaniques [10] ou de fluage [9], les propriétés des alliages sans plomb sont supérieures à celles de l'eutectique étain plomb et ne sont généralement pas problématiques.

La soudure tire sa force d'adhésion du fait qu'elle ne repose pas seulement sur un lien physique, mais bien un lien chimique. La réaction chimique à l'origine de ce lien produit les IMC qui accroissent la solidité du lien en premier lieu. Lorsque l'on fait

fondre l'alliage de soudure sans lui donner le temps de réagir au niveau chimique, on obtient une soudure dite froide [12]. Ce nom vient du fait que la soudure a figé sur place après la solidification, mais sans qu'il y ait eu formation d'IMC. Ce type de soudure est beaucoup plus faible mécaniquement et on le considère comme défectueux [13].

Lorsqu'ils s'accumulent au-delà d'une certaine épaisseur, les IMC deviennent toutefois nuisibles. Le groupe de Sharif *et al.* [14] a effectué des essais de traction entre 100 et 550 $\mu\text{m/s}$, soit du chargement à vitesse basse et moyenne, sur le Sn-3,5Ag-0,7Cu et le Sn-0,7Cu directement après leur soudure (tel quel) et après 2 à 16 jours de recuit en phase solide à 190°C. Les auteurs ont mesuré l'épaisseur moyenne d'IMC pour chaque échantillon et ont pu observer (Figure 2-1) une diminution globale des résistances en traction et une augmentation des épaisseurs moyennes d'IMC. Bien que cette étude ne montre pas directement la corrélation existant entre l'épaisseur des intermétalliques et la diminution de la résistance en traction, elle permet de constater la perte de cette propriété mécanique après vieillissement dans les essais de traction à basse et à moyenne vitesses.

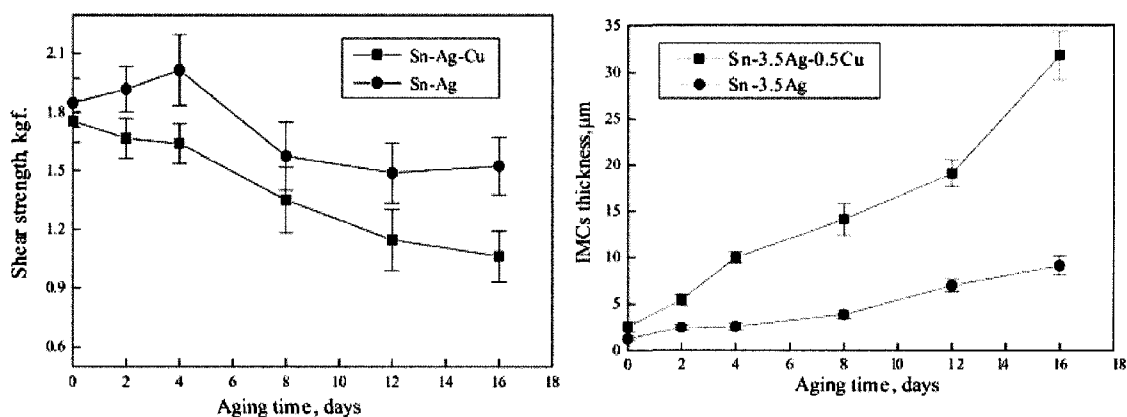


Figure 2-1 : a) Affaiblissement du joint de soudure et b) épaisseur des IMC en fonction du temps de vieillissement [14]

Dans un contexte similaire, le groupe de Anderson et Harringa [15] a effectué des tests de pliage asymétrique à quatre pointes sur plusieurs alliages tels quels et recuits

pour des temps allant de 100 à 1000 heures à l'état solide à 150°C. Ils ont mesuré l'épaisseur des composés intermétalliques (Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn) séparément pour chaque condition et réalisé des fractographies afin de déterminer si la rupture était de nature ductile ou fragile. Ils ont ainsi pu observer une diminution de la résistance au pliage avec l'augmentation du temps de recuit pour tous les alliages, voir Figure 2-2, ainsi qu'une augmentation des épaisseurs d'intermétalliques avec le temps de recuit (Figure 2-3). Leurs résultats permettaient également de conclure que toutes les fractures telles qu'elles et pour 100 h de recuit sont de nature ductile, alors que des ruptures fragiles sont observées dans 18 à 50% des cas après 1000 h de recuit, tout dépendant de l'alliage. Ils ont aussi noté que pour des alliages quaternaires tels que le $\text{Sn-3,7Ag-0,7Cu-0,2Fe}$ et le $\text{Sn-3,7Ag-0,6Cu-0,3Co}$, les ruptures sont toujours ductiles, même après 1000 h de recuit. Anderson et Harringa ont été en mesure de corréler la quantité de Cu_3Sn et la fragilité mécanique pour ce genre de test. Ils sont également parvenu à corréler la propension à la rupture fragile avec la force mécanique de la matrice (l'alliage), ce qui signifie que plus l'alliage est fort, plus la rupture a tendance à se produire à l'endroit le plus faible : l'interface, où la rupture est fragile.

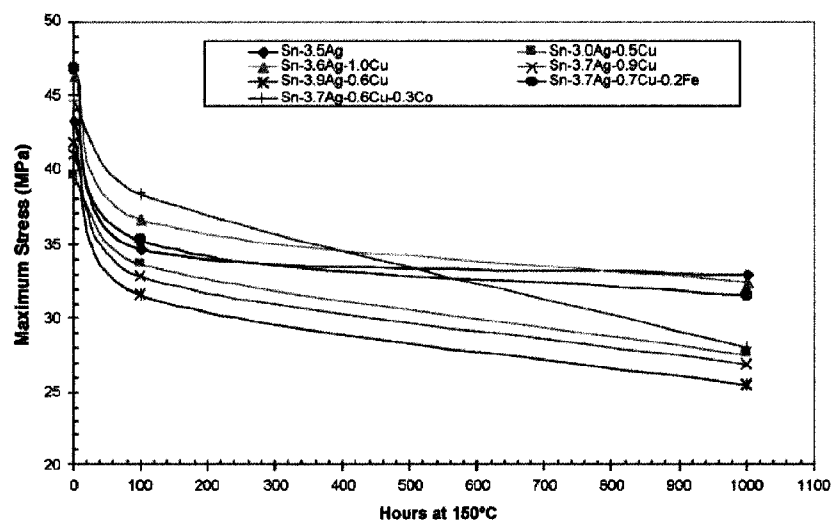


Figure 2-2 : Résistance au pliage pour différents alliages en fonction du temps de recuit à 150°C [15]

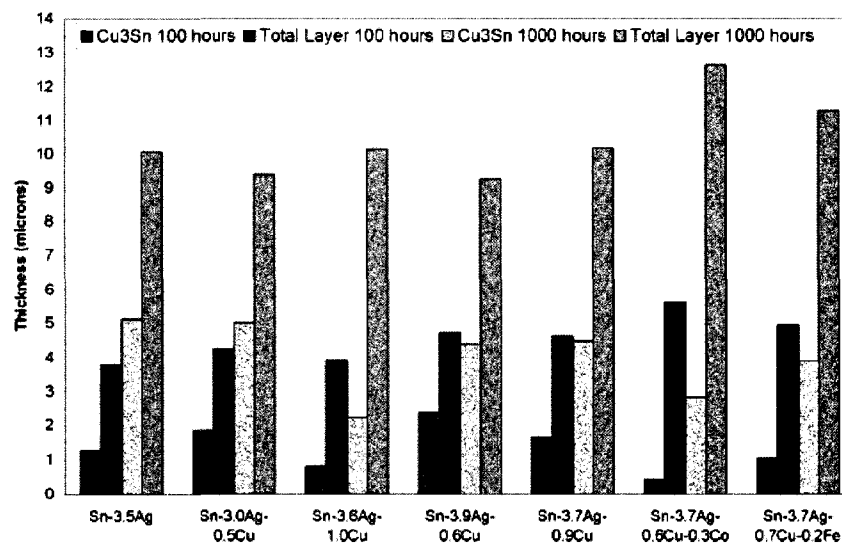


Figure 2-3 : Épaisseur des IMC après 100 et 1000 heures à 150°C pour divers alliages [15]

Pour mieux comprendre les cas où le chargement mécanique est rapide, le groupe de Mattila et Kivilahti [16] a effectué des tests de résistance aux chocs pour des matrices de 15 billes de soudures reliées électriquement les unes aux autres en série. Leur critère de défaillance était une résistance totale supérieure à 1,5 k Ω . Ils ont mené une étude statistique de défaillance en fonction du nombre de chocs pour plusieurs finis, tant du côté de la plaquette de circuits imprimé (PCB) que du côté du boîtier en céramique. Quand la matrice de 15 billes présentait une défaillance, elle était observée en microscopie pour déterminer quelle était la source de la défaillance. Il est ressorti de ces observations qu'en raison de la géométrie des billes de soudure, les contraintes sont amplifiées aux étranglements et aux angles aigus, où les craques vont être initiées. Dans la Figure 2-4 à gauche, on peut observer une de ces géométries de soudure en microscopie optique polarisée où des macles prennent origine aux étranglements, alors qu'à droite, on voit au MEB les craques qui, une fois initiées, se propagent dans la couche d'IMC. Comme cette couche est fragile, la propagation de craques s'en trouve facilitée. Une étude systématique des joints défaillants montre que dans le cas des finis

de cuivre sur le PCB, le côté du boîtier céramique présente toujours la défaillance, près de l'étranglement et que les craques se propagent dans la couche de $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ ou de Cu_6Sn_5 selon le fini du côté du boîtier.

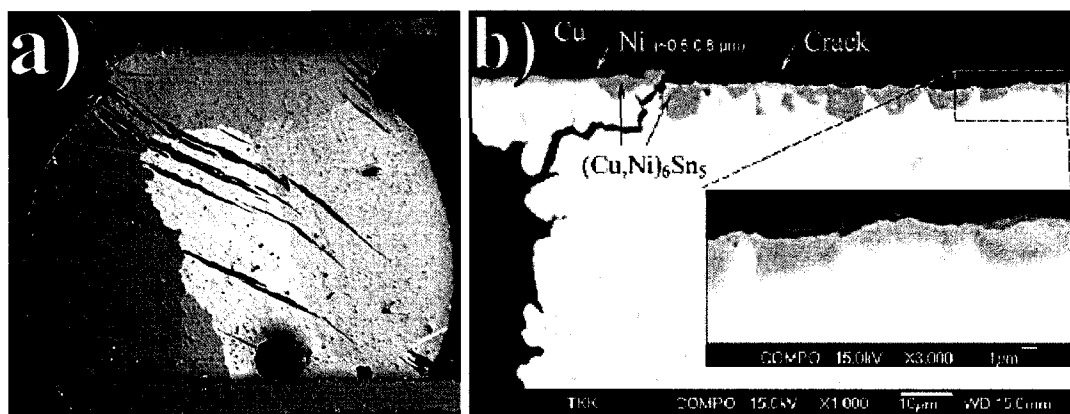


Figure 2-4 : a) Macles et craques partant d'un étranglement (microscope optique à lumière polarisée) et b) propagation des craques dans les IMC (MEB) [16]

Il est donc clair qu'une certaine quantité d'IMC est nécessaire à la bonne adhérence du joint de soudure. Par contre, lorsque la couche de composés intermétalliques est trop épaisse, les propriétés mécaniques sont dégradées. De plus, la forme de la bille, plus particulièrement la formation ou non d'un étranglement va jouer un rôle primordial dans l'initiation d'une défaillance par craques en concentrant les contraintes passant dans la bille de soudure.

2.2 La croissance des composés intermétalliques

Comme décrit plus haut, les réactions chimiques garantes de la solidité du joint de soudure font croître des IMC entre le fini métallique et l'alliage de soudure. Ces IMC vont croître rapidement en phase liquide puis, une fois la soudure solidifiée, continuent à croître plus lentement. Dans tous les cas cités dans cette section, la mesure de l'épaisseur des IMC est déterminée par MEB et les deux phases présentes dans le diagramme de

phase du Sn-Cu, soit le Cu_3Sn et le Cu_6Sn_5 (Figure 1-4), ne sont pas mesurées indépendamment. La cinétique mise en relief par ces études n'est donc pas la cinétique de croissance d'une phase, mais bien celle de deux phases qui s'ajoute à la cinétique de la réaction transformant une phase en l'autre.

Le groupe de Chen et Li [1] a effectué des recuits thermiques sur l'alliage sans plomb Sn-3,5Ag-0,7Cu à trois températures comprises entre 100 et 190°C, pour une durée de 1 à 600 heures. Ils ont ensuite mesuré l'épaisseur d'IMC formés pour chacune de ces conditions. Le groupe a alors posé l'hypothèse que l'exposant de croissance valait $\frac{1}{2}$, c'est-à-dire que la croissance était proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$x = \sqrt{kt} , \text{ avec} \quad (2-1)$$

$$k = k_0 e^{-E_0/k_B T} \quad (2-2)$$

où x est l'épaisseur des IMC, k est une variable analogue au coefficient de diffusion pour la croissance des IMC et t est le temps de recuit. On suppose aussi que k varie avec la température en suivant une loi exponentielle (2-2) où k_0 est le préfacteur, T la température en Kelvin et k_B , la constante de Boltzmann. Notons qu'un exposant de croissance de $\frac{1}{2}$ peut survenir lorsque la croissance d'une phase est limitée par la diffusion à travers une couche de plus en plus épaisse, ce qui coïncide avec les observations au MEB.

Chen et Li [1] ont rapporté une énergie d'activation d'environ 0,5 eV. En représentant l'épaisseur des IMC en fonction du temps sur un graphique double logarithmique, on trouve que l'exposant de croissance est loin de $\frac{1}{2}$ et qu'il varie avec la température, voir Tableau 2-1. Quand on suppose, comme les auteurs, un exposant de croissance de $\frac{1}{2}$, on arrive plutôt à un préfacteur k_0 de $(7,3 \pm 0,7) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation E_A de $(0,37 \pm 0,09) \text{ eV}$.

Les incertitudes indiquées ici sont calculées à l'aide des évaluateurs d'incertitude de la méthode des moindres carrés pour une régression linéaire :

$$y = ax + b ; \quad (2-3)$$

$$S_a^2 = \frac{s^2}{SS_{xx}}; \quad (2-4)$$

$$S_b^2 = s^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(\bar{x})^2}{SS_{xx}} \right), \text{ où} \quad (2-5)$$

$$SS_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \text{ et } s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i - (ax_i + b)}{n-2} \quad (2-6)$$

où a et b sont les paramètres qui donnent la meilleure régression linéaire pour les données x_i et y_i , SS_{xx} est la somme des carrés sur les données en x , s^2 est l'estimateur sur la variance des données, alors que S_a et S_b sont les estimateurs de l'erreur des paramètres a et b de la régression. On peut admettre que la pente réelle vaut $a \pm S_a$ avec une certitude de 68,3% ou $a \pm 2S_a$ avec une certitude de 95,4%. Dans tous les tableaux présentés dans ce mémoire, la valeur des incertitudes est donnée avec une certitude de 95,4%. Ajoutons que les incertitudes calculées ainsi ne tiennent compte que des données, et non des incertitudes sur ces données. Dans tous les articles cités dans le CHAPITRE 2, les auteurs n'ont pas présenté les incertitudes associées à leurs données.

Pour sa part, le groupe de Chan et al. [17] a effectué une étude similaire en utilisant l'alliage eutectique Sn-38Pb. Des joints de soudure massifs ont été soumis à des recuits thermiques pendant 25 à 600 heures à des températures allant de 70 à 170°C. Les auteurs ont également supposé un exposant de croissance de $\frac{1}{2}$ pour calculer un préfacteur de $1,61 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation de 1,09 eV. Lorsque l'on utilise leurs données, on trouve des exposants de croissance peu élevés à faible température et des exposants se rapprochant de $\frac{1}{2}$ à haute température, ainsi qu'un préfacteur de $(4,2 \pm 0,5) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation de $(0,70 \pm 0,07) \text{ eV}$, voir Tableau 2-1, ainsi que la Figure 2-5 pour une représentation graphique de ces paramètres k .

Pour observer la croissance des IMC en phase liquide, le groupe de Sharif et Chan [18] a utilisé des billes de 760 μm de diamètre composées de Sn-3,5Ag-0,5Cu et a effectué des soudures à des températures de 230 à 260°C pour des temps allant de 1 à 20 minutes. Les auteurs n'ont pas réalisé d'étude cinétique de croissance, mais à partir de

leurs données, on trouve que les exposants de croissance varient avec la température (Tableau 2-1) et lorsque l'on suppose une croissance suivant un exposant de $\frac{1}{2}$, on trouve un préfacteur de $(5\pm6)\times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation de $(0,33\pm 0,05) \text{ eV}$.

Tableau 2-1 : Tableau récapitulatif de la cinétique de croissance des IMC

T (°C)	Exposant	E _A (eV)	k ₀ (m ² /s)	Alliage	Notes	Réf,
70	(0,04±0,02)			1	S	[17]
120	(0,18±0,03)			1	S	[17]
155	(0,43±0,03)	(0,70±0,07)	(4,2±0,5)×10 ⁻⁹	1	S	[17]
170	(0,42±0,02)			1	S	[17]
100	(0,114±0,007)			2	S	[1]
150	(0,14±0,04)	(0,37±0,09)	(7,3±0,7)×10 ⁻¹³	2	S	[1]
190	(0,19±0,05)			2	S	[1]
190	(0,54±0,08)			1	L, p	[19]
200	(0,5±0,1)	(0,57±0,05)	(3,4±0,7)×10 ⁻⁸	1	L, p	[19]
210	(0,5±0,1)			1	L, p	[19]
190	(0,58±0,09)			1	L, G	[19]
200	(0,6±0,1)	(0,36±0,03)	(1,7±0,8)×10 ⁻¹⁰	1	L, G	[19]
210	(0,6±0,1)			1	L, G	[19]
230	(0,5±0,1)			3	L	[18]
240	(0,34±0,02)			3	L	[18]
250	(0,29±0,06)	(0,33±0,05)	(5±6)×10 ⁻¹¹	3	L	[18]
260	(0,27±0,06)			3	L	[18]

Alliages : 1. Sn-38Pb, 2. Sn-3,5Ag-0,7Cu, 3. Sn-3,5Ag-0,5Cu

Notes : S, phase solide; L, phase liquide; p, bille 500 µm; G bille 760 µm

Finalement, le groupe de Sharif, Chan et Islam [19] a effectué une étude de la croissance des IMC en phase liquide en utilisant des billes composées d'alliage Sn-38Pb.

Les auteurs ont réalisé leurs expériences avec deux diamètres de billes, soient 500 et 760 μm et ont mesuré l'épaisseur d'IMC formés et la quantité de cuivre consommé, voir section 2.3, pour des températures de soudure allant de 190 et 210°C et des temps en phase liquide de 1 à 20 minutes. Les auteurs n'ont pas effectué d'étude cinétique, mais en utilisant leurs données on trouve des exposants de croissance d'une valeur près de $\frac{1}{2}$ pour les deux diamètres de billes. On calcule également un préfacteur de $(3,4 \pm 0,7) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, ainsi qu'une énergie d'activation de $(0,57 \pm 0,05) \text{ eV}$ pour la bille de 500 μm de diamètre et $(1,7 \pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ comme préfacteur et $(0,36 \pm 0,03) \text{ eV}$ comme énergie d'activation pour la bille de 760 μm de diamètre, voir Tableau 2-1.

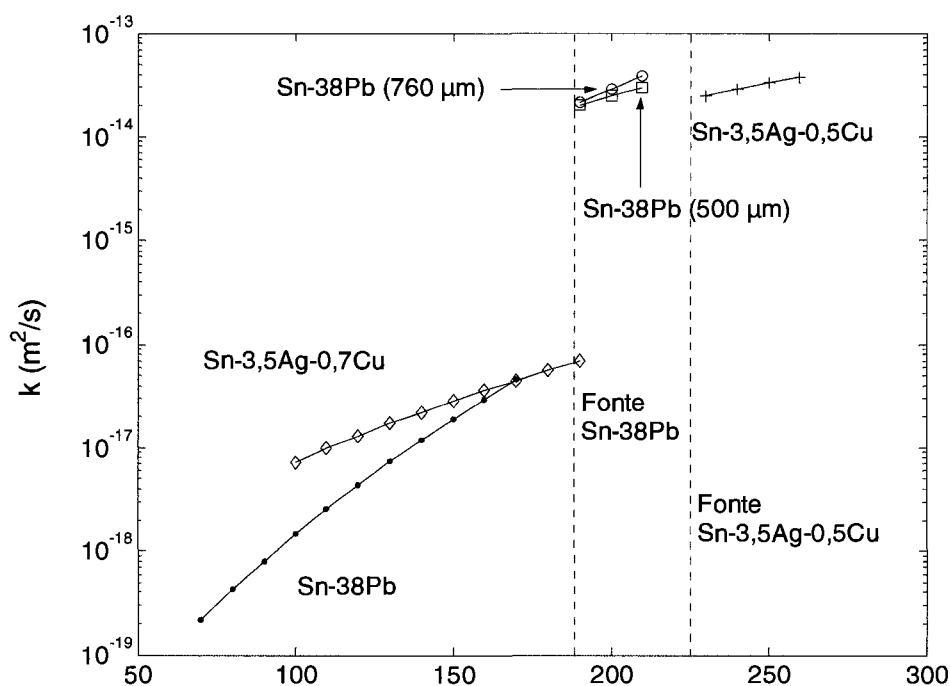


Figure 2-5 : Paramètre k en fonction de la température avec les données du Tableau 2-1

Ces résultats, résumés à la Figure 2-5, permettent de tirer quatre conclusions principales. Premièrement, pour les alliages avec ou sans plomb, la croissance des IMC est plus rapide en phase liquide qu'en phase solide d'environ trois ordres de grandeur. Deuxièmement, lorsque l'on compare les alliages étudiés ici, on constate que l'alliage sans plomb montre en général une croissance plus rapide des IMC en phase solide que l'alliage eutectique étain plomb, mais la tendance semble inverse en phase liquide. Troisièmement, il semble que le diamètre de la bille, ou plus précisément son volume, a une influence sur la vitesse de croissance des IMC. Ceci dit, cette influence semble être faible, comme l'indiquent les deux courbes presque confondues dans la Figure 2-5. Finalement, les résultats présentés ici montrent que la méthodologie et l'analyse utilisées dans la littérature permettent de mesurer les vitesses et exposants de croissance des IMC, mais pas de comprendre le ou les effets responsables des valeurs observées.

2.3 Consommation des métaux

Comme dans le cas de la croissance des IMC, les auteurs auxquels on réfère dans cette section ont utilisé le MEB pour déterminer la quantité de métal consommé.

Le groupe de Sharif, Chan et Islam [19], voir section 2.2, a mesuré l'épaisseur d'IMC pour deux diamètres de billes d'alliage Sn-38Pb, ainsi que la quantité de cuivre consommé lors de l'étape en phase liquide de la soudure. Les auteurs n'ont pas réalisé d'étude cinétique, mais en utilisant leurs données, on trouve des exposants de croissance près de $\frac{1}{2}$ pour les deux diamètres de bille, un préfacteur de $(7 \pm 1) \times 10^{-12}$ et $(3 \pm 2) \times 10^{-7}$ m²/s pour les billes de 500 et 760 µm de diamètre respectivement, ainsi qu'une énergie d'activation de $(0,32 \pm 0,09)$ et $(0,72 \pm 0,02)$ eV, respectivement.

Pour étudier l'alliage Sn-3,5Ag-0,5Cu, le groupe de Sharif et Chan [18] a fait des soudures entre 230 et 260°C pour des temps de 1 à 20 minutes avec des billes de 760 µm de diamètre. À partir des données recueillies, on trouve des exposants de croissance se rapprochant plus de $\frac{1}{3}$ que de $\frac{1}{2}$ (Tableau 2-2). Lorsque l'on suppose une consommation suivant un exposant $\frac{1}{3}$, on trouve un préfacteur de $(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-11}$

m^3/s et une énergie d'activation de $(0,81\pm0,03)$ eV. Lorsque l'on suppose un exposant de consommation de $\frac{1}{2}$, on trouve les résultats résumés au Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Tableau récapitulatif de la cinétique de la consommation des métaux

T (°C)	Exposant	E_A (eV)	k_0 (m^2/s)	Alliage	Notes	Réf,
190	$(0,5\pm0,1)$			1	p, Cu	[19]
200	$(0,5\pm0,1)$	$(0,32\pm0,09)$	$(7\pm1)\times10^{-12}$	1	p, Cu	[19]
210	$(0,5\pm0,2)$			1	p, Cu	[19]
190	$(0,6\pm0,1)$			1	G, Cu	[19]
200	$(0,6\pm0,1)$	$(0,72\pm0,02)$	$(3\pm2)\times10^{-7}$	1	G, Cu	[19]
210	$(0,6\pm0,1)$			1	G, Cu	[19]
230	$(0,35\pm0,02)$			3	Cu	[18]
240	$(0,31\pm0,02)$			3	Cu	[18]
250	$(0,33\pm0,02)$	$(0,51\pm0,04)$	$(3\pm1)\times10^{-9}$	3	Cu	[18]
260	$(0,30\pm0,04)$			3	Cu	[18]
240	$(0,57\pm0,03)$			3	Ni	[20]
250	$(0,52\pm0,04)$			3	Ni	[20]
260	$(0,5\pm0,1)$	$(1,3\pm0,2)$	$(3\pm1)\times10^{-6}$	3	Ni	[20]
270	$(0,5\pm0,2)$			3	Ni	[20]

Alliages : 1. Sn-38Pb, 3. Sn-3,5Ag-0,5Cu

Notes : p, bille 500 μm ; G, bille 760 μm ; Cu, consommation de Cu;

Ni, consommation de Ni.

Finalement, le groupe de Sharif et al. [20] a étudié la consommation d'une couche de nickel électrodéposé contenant une certaine quantité de phosphore. Ils ont soudé avec des billes de Sn-3,5Ag-0,5Cu d'un diamètre de 760 μm à des températures de 240 à 270°C et des temps de 5 à 120 minutes. En utilisant leurs données, on trouve des exposants de consommation près de $\frac{1}{2}$, un préfacteur de $(3\pm1)\times10^{-6}$ m^2/s et une énergie d'activation de $(1,3\pm0,2)$ eV.

Les résultats présentés à la Figure 2-6, permettent d'observer que dans les mêmes conditions expérimentales, le nickel est consommé environ $200 \left(\sqrt{k_{Cu}/k_{Ni}} \right)$ fois plus lentement que le cuivre avec l'alliage Sn-3,5Ag-0,5Cu. Ces résultats montrent de plus que le volume de la bille de soudure utilisée a une grande incidence sur la vitesse de consommation. Finalement, la vitesse de consommation des métaux est souvent proportionnelle à la racine carrée du temps, sans être toujours le cas comme l'indiquent les exposants de consommation calculés.

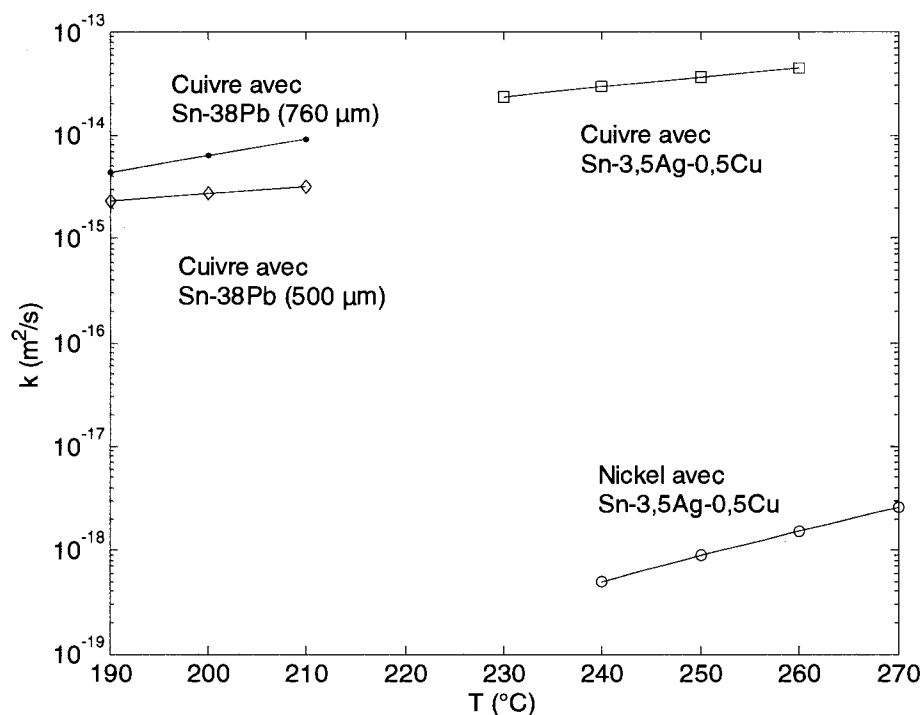


Figure 2-6 : Paramètre k en fonction de la température avec les données du Tableau 2-2

2.4 Géométrie, mouillage et vitesse de fonte

Comme il a été expliqué précédemment, la géométrie de la bille de soudure joue un rôle primordial dans la durabilité du joint de soudure. Dans la plupart des articles traitant du sujet, on exprime les résultats sous la forme d'une valeur scalaire, celle de l'angle de soudure à l'équilibre, parce qu'il est difficile d'en quantifier la géométrie. On mesure celle-ci entre l'interface entre le substrat et la tangente sortant de la bille de soudure (Figure 2-7).

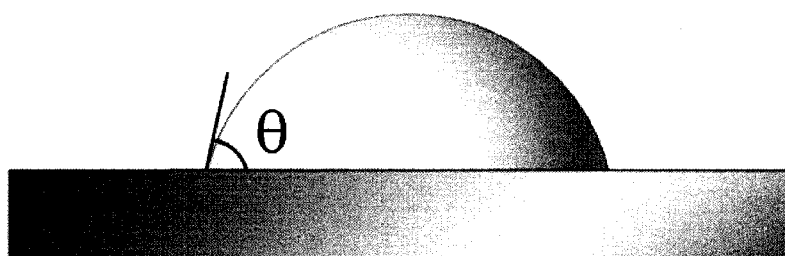


Figure 2-7 : Convention pour la mesure de l'angle de soudure

Bien que ce nombre scalaire ne reflète pas la complexité du problème de concentration de contrainte, il permet d'approximer la superficie d'interface où la force passant dans le joint donnera lieu à un plus ou moins haut niveau de contrainte. En effet, plus l'angle de soudure est faible, plus la superficie est grande et plus une même force appliquée donne un plus faible niveau de contrainte.

L'angle de soudure est un paramètre pour lequel les alliages sans plomb font mauvaise figure, sa valeur étant dans la vaste majorité des cas plus élevée que celle des angles de soudure des alliages avec plomb. Le groupe de Puttlitz et Galyon [11] a rassemblé des données montrant que l'angle de soudure du cuivre à plusieurs degrés de surchauffe (différence positive de température par rapport au point de fusion) et avec plusieurs alliages est dans tous les cas supérieur à l'alliage eutectique étain plomb, voir Figure 2-8.

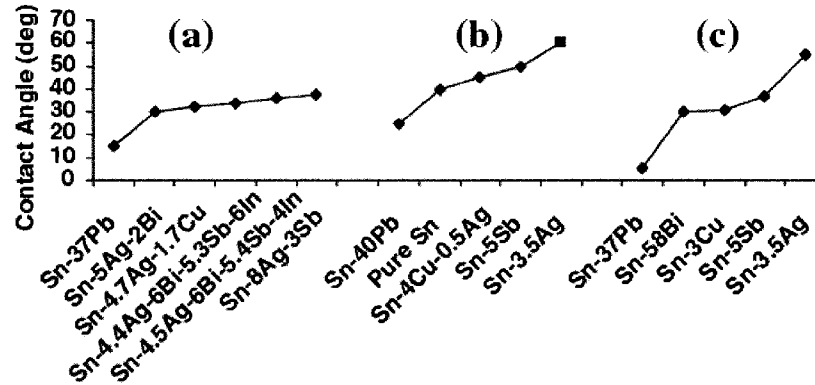


Figure 2-8 : Angle de soudure à l'équilibre pour plusieurs alliages sans surchauffe a) et une surchauffe de 40°C b) et 30°C c) [11]

Cet angle de soudure et la géométrie de soudure en général sont liés aux tensions de surface solide/liquide (γ_{SL}), solide/gaz (γ_{SG}), liquide/gaz (γ_{LG}) reliant l'alliage de soudure, la surface métallique à souder et le gaz ambiant. D'autres paramètres comme la densité et la viscosité de l'alliage influencent aussi l'angle de soudure. Il est possible de mesurer la tension de surface par plusieurs méthodes [21] et d'avoir accès à l'angle de soudure θ_{eq} à l'équilibre par le biais d'un calcul simple :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_{eq} = \gamma_{SG} \quad (2-7)$$

Cet angle ne permet toutefois pas de connaître la forme de la bille loin du triple point de contact entre solide, liquide et gaz. Pour avoir accès à toute la géométrie, il est possible d'obtenir, avec une caméra vidéo et un système d'acquisition, une mesure de la géométrie en fonction du temps. Le groupe de Kang et al. [22] a utilisé un système d'acquisition vidéo, mais a seulement publié la valeur de l'angle de soudure instantané observé en fonction du temps. Leur conclusion est que la bille atteint son angle d'équilibre plus rapidement avec une surchauffe plus élevée sans toutefois changer l'angle d'équilibre (Figure 2-9). Ils ont également observé que les billes de taille inférieure atteignent leur angle d'équilibre plus rapidement. Ces constatations viennent

du fait qu'à une température supérieure la viscosité plus faible de l'alliage de soudure freine moins le mouvement de la bille.

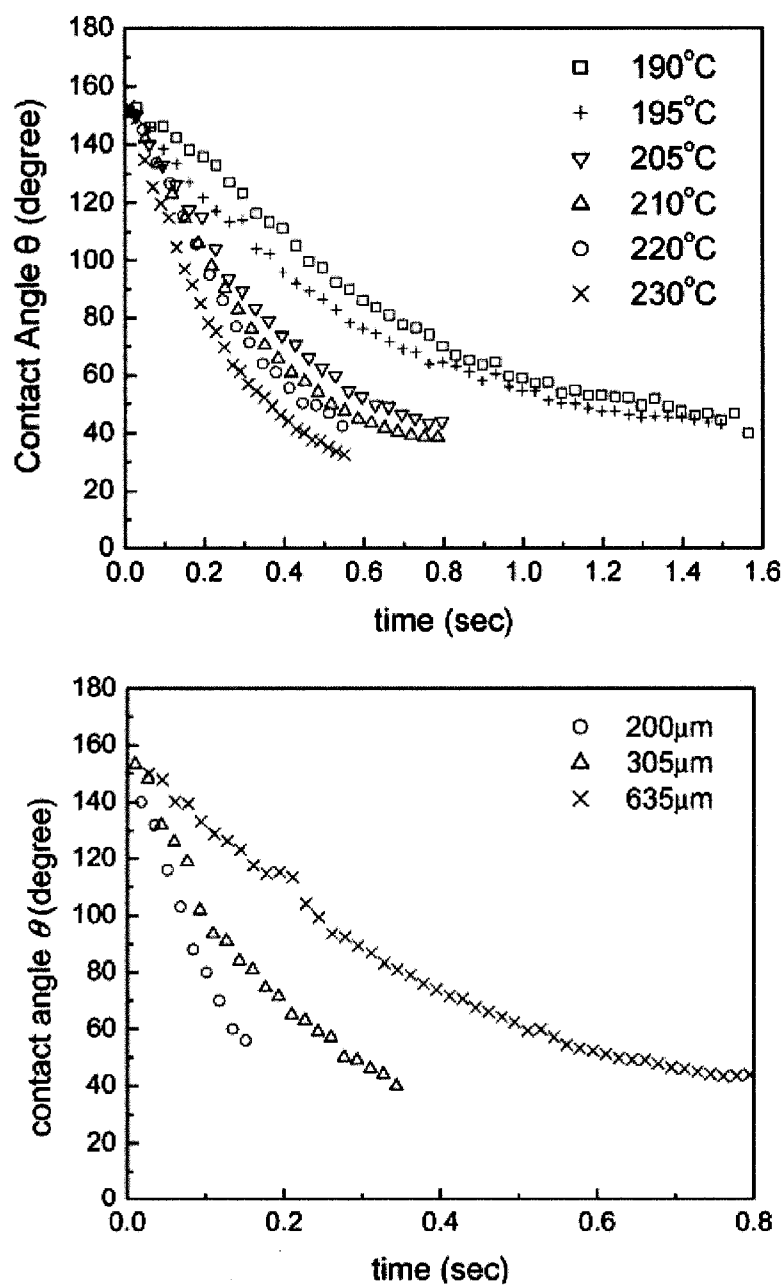


Figure 2-9 : Angle de soudure en fonction du temps pour plusieurs températures (haut) et tailles de billes (bas) [22]

CHAPITRE 3 - Techniques expérimentales

Pour comprendre le phénomène de soudure dans son ensemble, il faut à la fois considérer la croissance des IMC, la consommation des métaux et la géométrie de la bille de soudure. Ces trois considérations seront étudiées avec une précision temporelle de l'ordre de la seconde et moins afin de mettre en lumière la subtilité des réactions ayant lieu.

Dans un premier temps, la diffraction des rayons X par source synchrotron donnera accès à l'information cristallographique tant sur les IMC que sur les métaux. Cette information sera complétée par des détails morphologiques et un relevé des épaisseurs réelles obtenues grâce aux images du microscope électronique à balayage (MEB). Les phases observées avec cet appareil seront identifiées à l'aide de la spectroscopie des électrons Auger. Finalement, un four à atmosphère contrôlée muni d'une caméra vidéo permettra de mesurer l'angle de soudure, ainsi que la géométrie de l'échantillon lors de la fonte.

3.1 Diffraction des rayons X par source synchrotron

Une expérience de diffraction des rayons X mesure le signal diffracté par des plans atomiques séparés d'une distance d_{hkl} . Lorsque l'on a une bonne idée des différentes phases qui peuvent se retrouver dans un système à l'étude, la diffraction des rayons X est une technique appropriée pour déterminer quelles phases coexistent et, dans un ordre plus quantitatif, dans quelle proportion.

La diffraction des rayons X nécessite de récolter une certaine quantité de signal afin de bien séparer les pics de diffraction du bruit de fond. Avec une source de rayons X traditionnelle, ceci requiert plusieurs heures d'acquisition de données. Dans le cas d'une source synchrotron, une fraction de seconde suffit pour obtenir le signal requis.

Le montage utilisé lors de la collecte de données par source synchrotron consiste en un porte échantillon muni d'un élément chauffant et d'un thermocouple branchés à un

contrôleur de température. Ce porte échantillon, fixé sur un goniomètre, est placé dans une chambre à vide pourvue d'une fenêtre de béryllium devant laquelle on fixe un détecteur rayon X linéaire de 1024 pixels. Un système de pompage et une bombonne d'hélium connectée à un purificateur sont reliés à la chambre. Finalement, le montage est positionné devant le faisceau X20C du *National Synchrotron Light Source* (NSLS) situé au *Brookhaven National Laboratory* dans l'État de New York, voir Figure 3-1.

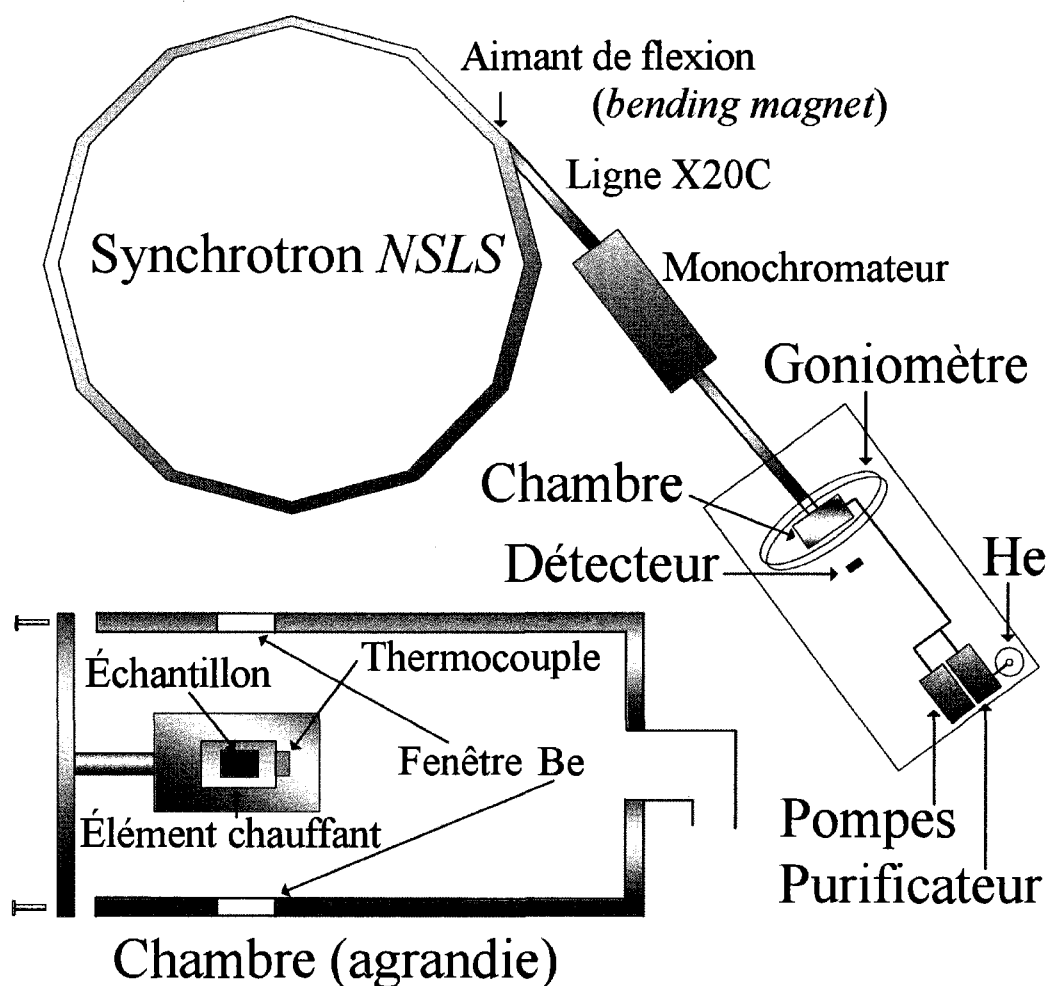


Figure 3-1 : Montage de diffraction des rayons X

Le faisceau X20C provient d'un aimant de flexion (*bending magnet*), qui génère les rayons X. Ceux-ci sont ensuite focalisés à l'aide d'un miroir qui limite l'énergie du faisceau entre 4 et 10.5 keV. On récolte ensuite ce faisceau avec une résolution énergétique de 1.1% et un flux d'environ 2×10^{13} photons par seconde à la sortie du monochromateur. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon avec une divergence de 4 mrad. L'angle d'incidence du faisceau change la taille projetée sur l'échantillon et fait typiquement 1 mm^2 .

Les échantillons étudiés ici sont faits de multicouches épaisses et conséquemment, une attention particulière devra être apportée à l'interprétation des résultats. Les détails concernant la fabrication des échantillons sont donnés aux sections 3.4.2 et 4.3. La mesure des données et leur interprétation seront traités dans le CHAPITRE 4.

3.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), permet une comparaison avec les mesures de diffraction des rayons X, et d'obtenir de l'information sur la microstructure, telles que la taille et la disposition des phases présentes. C'est aussi grâce à la mesure au MEB de l'épaisseur des couches que les exposants de croissance et de consommation des phénomènes ayant lieu lors de la soudure pourront être calculés (Section 4.4).

Les mesures de MEB ont été collectées grâce à deux appareils différents. Le principal est un appareil Omicron-NanoSAM ou *Scanning Auger Microscopy* (SAM) fonctionnant sous vide ultra poussé (UHV) et équipé d'un spectromètre à électrons Auger ainsi que d'une caméra CCD permettant de récolter des lignes de diffraction des électrons rétrodiffusés (lignes de Kikuchi), ou *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD). Un MEB-Hitachi S-4700, fonctionnant dans des conditions de vide moins poussées et équipé d'un sas d'entrée rapide a été utilisé pour effectuer une mesure rapide de l'épaisseur de métaux déposés sur les substrats.

Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir des vues transversales lors de la préparation des échantillons. Dans le cas des substrats, un polissage grossier a suffi pour mesurer les couches ciblées. Les échantillons déjà soudés sur leurs substrats (ici du cuivre sur Kapton avec une couche mince de chrome) ont été en premier lieu découpés à l'aide de ciseaux pour révéler leur interface. Des petits groupes de trois ou quatre échantillons intercalés de colle époxy pour service sous vide ont ensuite été formés. L'ensemble d'échantillons a alors été placé entre deux morceaux d'oxyde de silicium pour lui donner plus de rigidité, puis saisi à l'aide d'une pince et chauffé pendant environ une heure à 70°C afin de faire durcir la colle époxy. La température et le temps de durcissement ont été choisis pour limiter la croissance parasite des IMC. Finalement, le groupe d'échantillons a été poli, d'abord avec un papier grossier, puis avec une poudre abrasive d' Al_2O_3 de 1 μm de diamètre afin d'aplanir la surface des échantillons. Pour aider à révéler les couches d'IMC, on a ajouté une étape d'attaque chimique en exposant l'interface à 30 secondes à une solution 2% HCl : 6% HNO_3 : 92% H_2O . La Figure 3-2 montre l'arrangement des échantillons pour l'observation au microscope électronique à balayage.

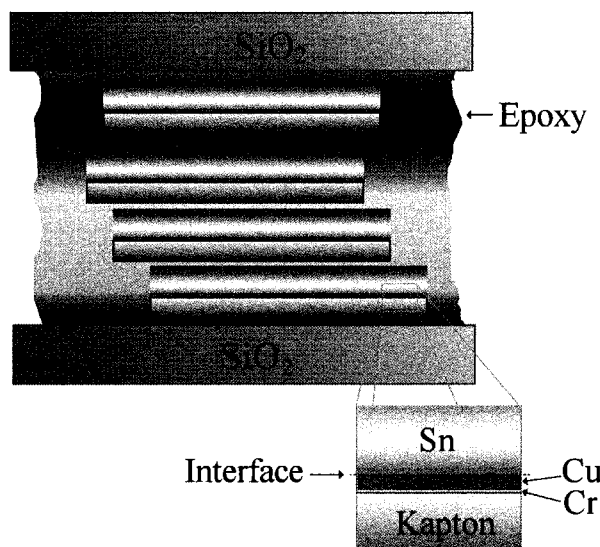


Figure 3-2 : Préparation de sections transversales pour le MEB

Au cours de la prise de mesure au MEB, deux types de détecteurs peuvent être utilisés. Le premier, *SE2*, est un détecteur d'électrons secondaires qui donne un contraste topographique et chimique. Le second, *InLens*, est un détecteur situé juste au-dessus de l'échantillon, à même la lentille magnétique du faisceau sonde. Ce détecteur est sensible aux électrons rétrodiffusés et permet d'obtenir un contraste majoritairement chimique, ainsi qu'un léger contraste topographique.

La Figure 3-3 montre un échantillon soudé sur du cuivre avec Sn-0,7Cu et a été obtenue avec le détecteur d'électrons secondaires *SE2*. On peut distinguer la couche de Cu_6Sn_5 de l'étain parce que le polissage a eu un effet différent sur la topographie. On utilise toutefois le détecteur *InLens* (Figure 3-4, même échantillon) afin de bien voir les IMC, ici révélés par la différence de densité et de composition chimique de ces phases. La Figure 3-5 (échantillon différent mais soudé dans des conditions similaires) montre l'effet d'une révélation des IMC par attaque chimique.

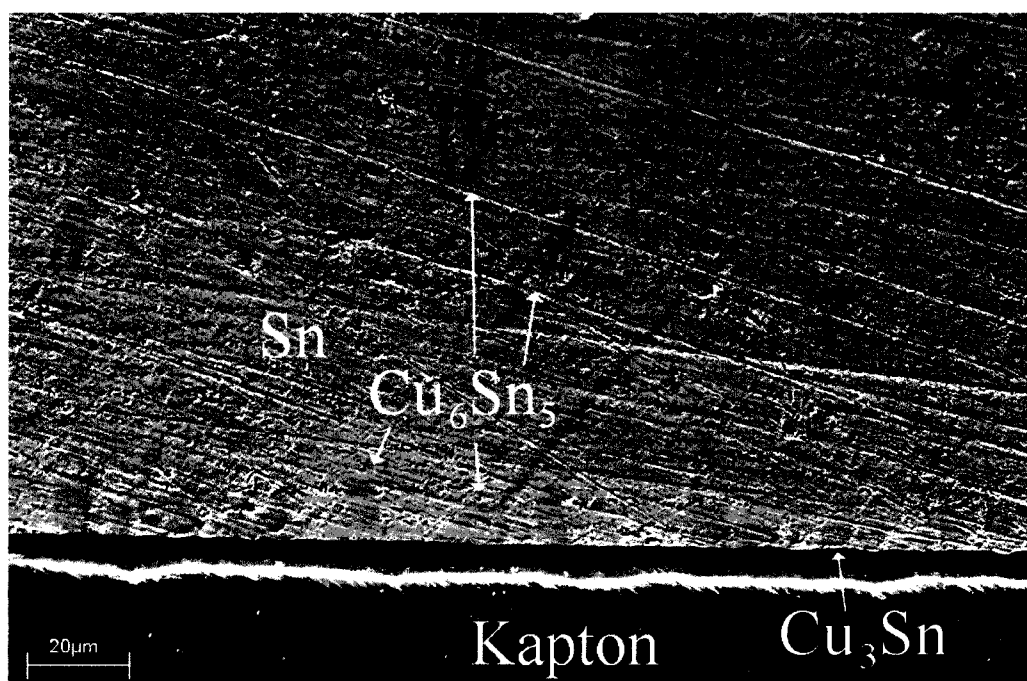


Figure 3-3 : Image MEB avec le détecteur *SE2* montrant les IMC par différence de rugosité de surface

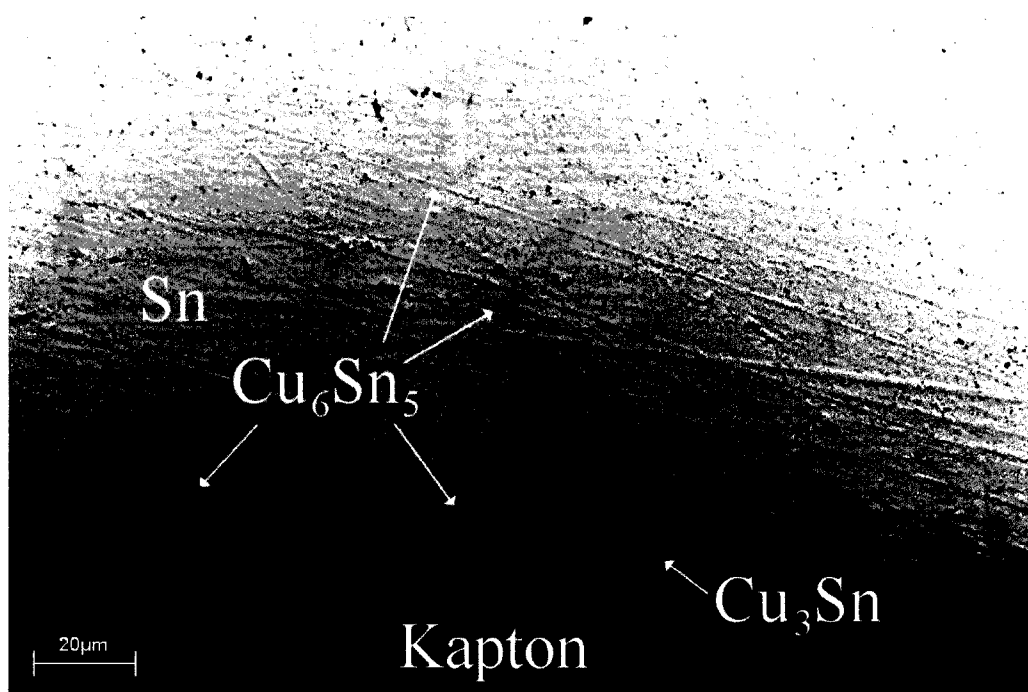


Figure 3-4 : Image MEB révélant les IMC par contraste avec le détecteur *InLens*

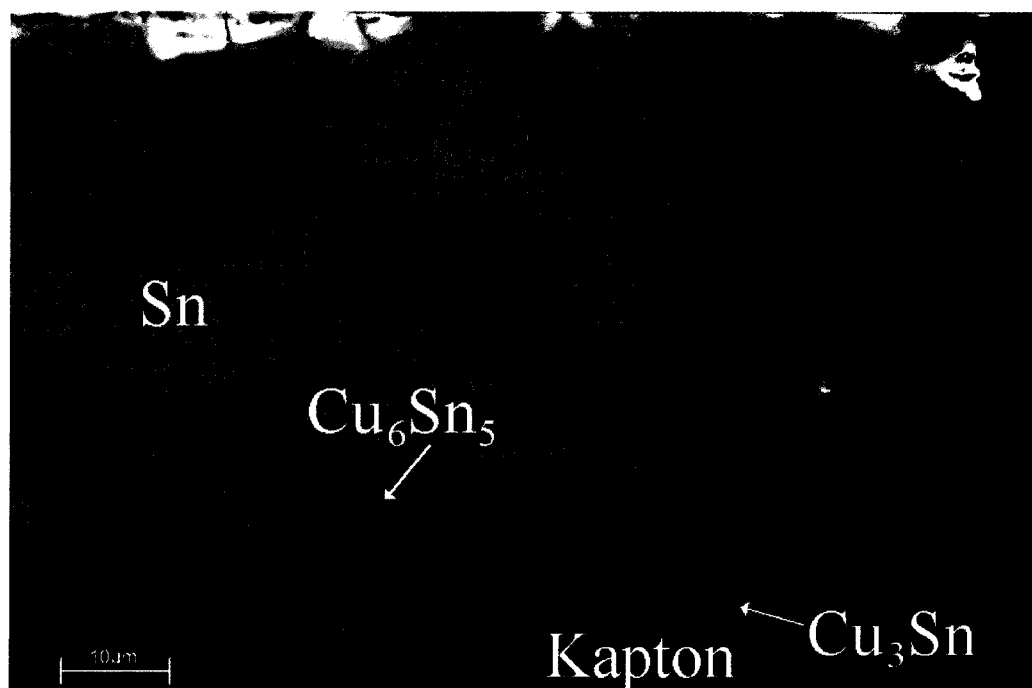


Figure 3-5 : Image MEB montrant les IMC révélés par attaque chimique

3.3 Spectroscopie des électrons Auger

Les images prises avec le détecteur *InLens* permettent de situer les différentes phases coexistant dans l'échantillon, mais ne permettent pas d'identifier la nature de ces phases. La spectroscopie Auger vient s'ajouter au MEB comme outil permettant d'analyser la composition d'une phase présente dans l'image.

Lorsqu'un atome est frappé par un électron énergétique, il est souvent ionisé. Les électrons de cet atome se réarrangent alors pour minimiser leur énergie. La différence d'énergie qu'engendre ce réarrangement et qui est propre à l'atome, est alors transmise soit par un rayon X, soit par un électron Auger, Figure 3-6. En effectuant la spectroscopie de ces rayons X ou de ces électrons Auger, on arrive à retrouver quels éléments sont présents et dans quelle proportion.

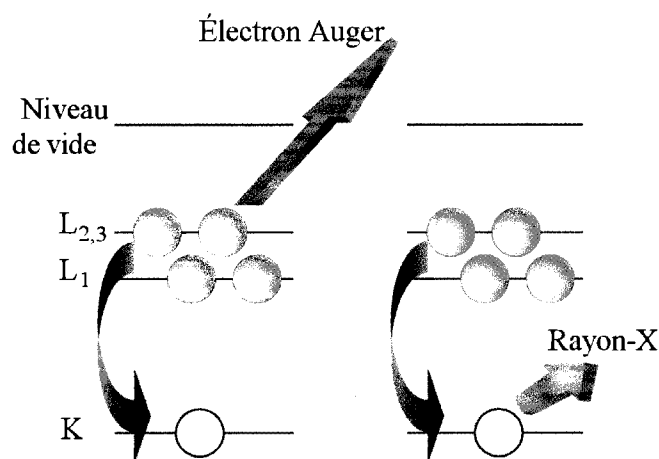


Figure 3-6 : Principe de l'émission d'électrons Auger ou de rayons X

On utilise la spectroscopie des électrons Auger, ou *Auger Electron Spectroscopy* (AES), plutôt que la spectroscopie des rayons X parce que les électrons ont un libre parcours moyen dans la matière beaucoup plus court que les rayons X. Ce faible libre parcours permet de récolter des électrons qui viennent en grande majorité d'un faible volume situé à la surface de l'échantillon et dans un rayon de quelques nanomètres du faisceau sonde.

Le spectromètre dont est muni le microscope Omicron est capable de donner une résolution spatiale d'environ 5 nm et une résolution en énergie de 0.01%. Le détecteur utilisé permet de mesurer des signaux sur une plage dynamique allant de quelques comptes par seconde à 70 millions de comptes par seconde.

La probabilité qu'un électron Auger soit émis varie en fonction du nombre atomique Z , de l'énergie du faisceau sonde E_0 , ainsi que de la topographie de l'échantillon. De plus, les électrons qui pénètrent dans le spectromètre ne sont pas seulement des électrons Auger. Il faut donc séparer les pics Auger d'un bruit de fond variant avec une topographie, qui, comme mentionné à la section 3.2 n'est pas plane.

Le Tableau 3-1 donne une liste des pics principaux, associés à leurs transitions électroniques, qui sont utilisés dans ce travail. Sont également donnés leur position en énergie cinétique E_k , ainsi que leur facteurs de sensibilité S_x , à 10 keV, proportionnel à la probabilité d'émission.

Tableau 3-1 : Pics Auger et leurs facteurs de sensibilité [23]

Z	Élément	E_k (eV)	Transition	S_x (10keV)
8	O	510	KVV1	0.7878
28	Ni	718	LMM	0.1989
		785	LMV	0.3215
		849	LVV	0.8472
29	Cu	778	LMM	0.1666
		842	LMV	0.3014
		922	LVV	1.0000
50	Sn	432	MNN	1.7318

Il est alors possible de séparer des phases telles que Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 en utilisant le ratio de l'intensité intégrée sous les pics d'étain et de cuivre. La Figure 3-7 montre les spectres obtenus pour les phases Sn, Cu, Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 , où l'on peut observer la

différence dans les ratios et la présence de l'oxygène comme contaminant dans tous les spectres.

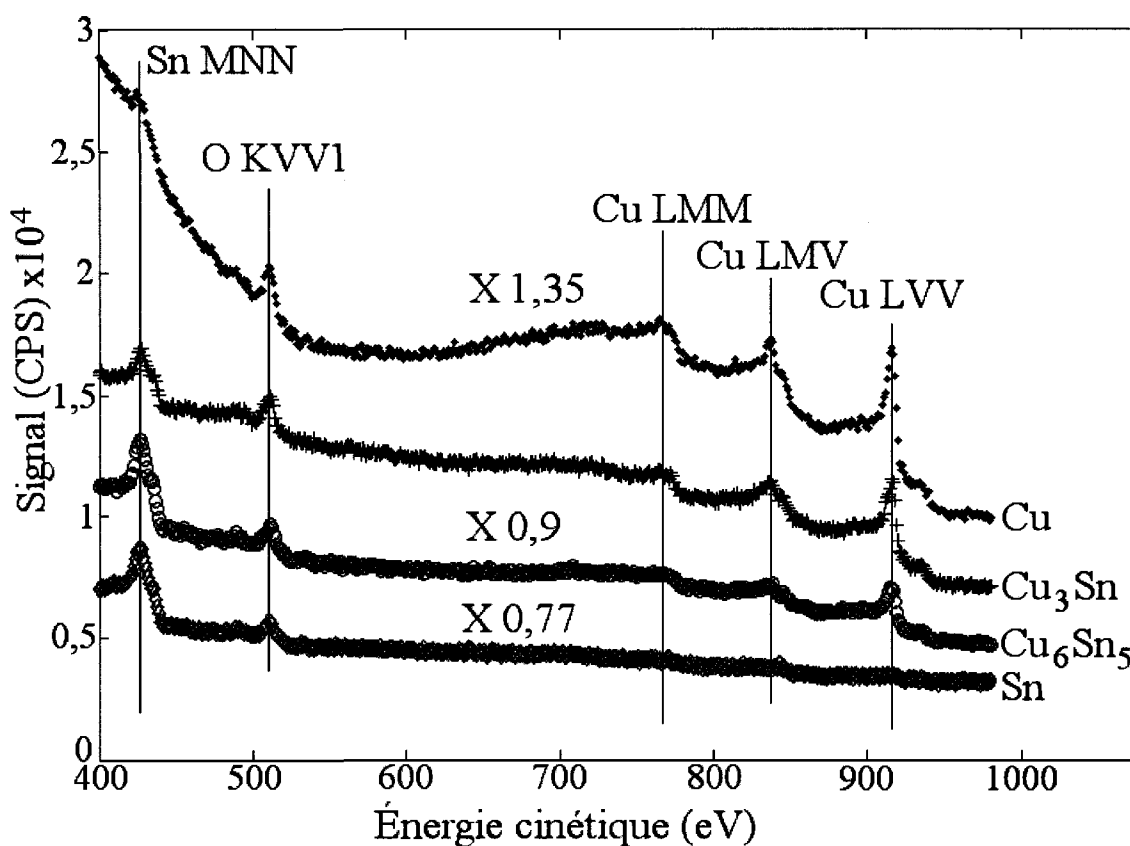


Figure 3-7 : Spectres Auger des phases du système étain-cuivre

Ajoutons finalement que pour certaines géométries d'échantillons, voir section 4.3, la présence d'un diélectrique tel que le Kapton complique l'acquisition des spectres Auger. En effet, l'accumulation d'une charge électrique dans ces matériaux fait dévier les électrons Auger et les empêche d'entrer dans le spectromètre. Lorsqu'il est impossible de faire la spectroscopie Auger, il faut identifier les phases à partir des données obtenues par diffraction des rayons X et se fier aux images MEB réalisées sur d'autres échantillons où des spectres ont pu être récoltés.

3.4 Mesure *in situ* de la vitesse de fonte

Pour obtenir de l'information quant à la géométrie de la bille, en particulier quant à l'apparition d'un étranglement, il est nécessaire d'introduire une dernière technique expérimentale : la mesure *in situ* de la vitesse de fonte. Il s'agit de prendre des images de la bille à une vitesse d'environ un ordre de grandeur plus rapide que la vitesse du phénomène de fonte, qui dure environ 0.5 à 2 secondes.

3.4.1 Montage

Le montage que nous avons conçu spécifiquement pour ce projet consiste en un four à vide, muni d'une entrée d'hélium purifié. Le porte échantillon qui s'y trouve est muni d'un élément chauffant et d'un thermocouple branchés à un contrôleur de température. On y fixe également deux miroirs ajustables, une source de lumière et un caméscope numérique JVC-GR350U reliés à un ordinateur, voir Figure 3-8. Le caméscope est muni d'un objectif 32X et d'un capteur d'une résolution de 720×480 pixels et a une capacité d'acquisition de 29 images par secondes.

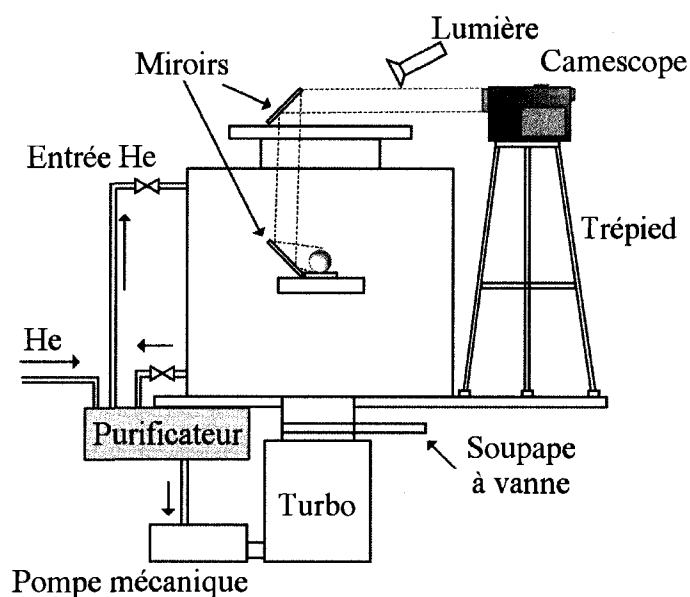


Figure 3-8 : Montage de la mesure *in situ* de la vitesse de fonte

Pour réaliser ce montage, il faut choisir un caméscope capable de focaliser une image en mode *macro*, c'est-à-dire d'observer des images se situant près du caméscope, en plein agrandissement. La caméra doit également pouvoir fournir des images dans un format non compressé ou dans un format compressé connu et accessible (licence ouverte). Ce dernier point prend toute son importance lorsque vient le temps d'importer les images obtenues dans un logiciel d'analyse, tel que celui que nous avons développé pour ce projet.

Finalement, ajoutons que le système doit être étalonné non seulement en terme de température, mais aussi d'angles mesurés. Pour ce faire, on utilise un papier où l'on trace des angles connus. On utilise ensuite un logiciel, décrit à la section 3.4.3, pour mesurer les angles observés et confirmer leur exactitude. On obtient une précision meilleure que 1° lorsque le contraste des images vidéo est bon et qu'il y a suffisamment de pixels pour délimiter clairement l'angle. Malheureusement, lorsque les billes sont trop petites, on observe une perte de précision allant jusqu'à l'impossibilité de prendre la mesure due à la résolution du caméscope. Ce système est donc conçu pour analyser des billes d'un diamètre minimum de $800\ \mu\text{m}$.

3.4.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons, voir Figure 3-9, se fait en deux étapes. Dans un premier temps, il faut fabriquer les billes d'alliage. On prend une petite quantité de l'alliage à étudier que l'on pèse pour s'assurer d'avoir le bon volume. On place les morceaux d'alliage sur une plaque de verre à une distance de quelques dizaines de millimètres les uns des autres. La plaque de verre est ensuite mise dans un four à vide possédant une entrée d'un mélange gazeux constitué de 10% de H_2 et de 90% de N_2 . On fait monter la température à environ 300°C pendant une minute, ou jusqu'à ce que les billes prennent toutes leur forme sphérique. On fait ensuite redescendre la température et on sépare les billes en fonction de leur taille.

Dans un deuxième temps, il faut nettoyer le métal sur lequel la soudure s'effectuera. Le nettoyage se fait à l'aide d'une résine liquide ou pâteuse (*solder flux* en

anglais). Lorsque l'on utilise une résine pâteuse, la bille est trempée dans la résine puis placée sur le substrat où se trouve la couche de métal. Si la résine est liquide, on en dépose simplement une goutte sur la surface du substrat et la bille de soudure est déposée par-dessus. On obtient alors une bille d'alliage A sur le métal B avec une petite quantité de résine C que l'on place dans le four du montage pour étudier le système ABC.

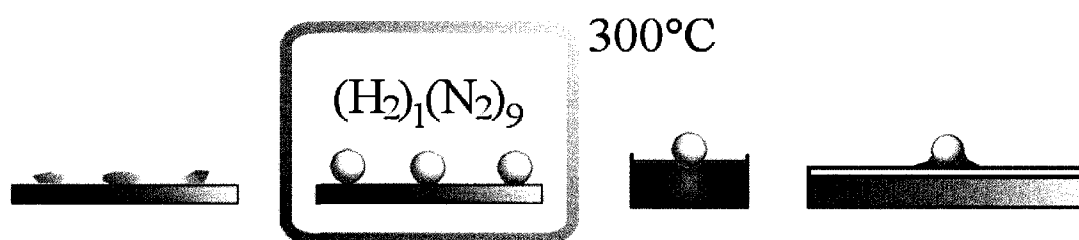


Figure 3-9 : Préparation des échantillons pour la mesure de la vitesse de fonte

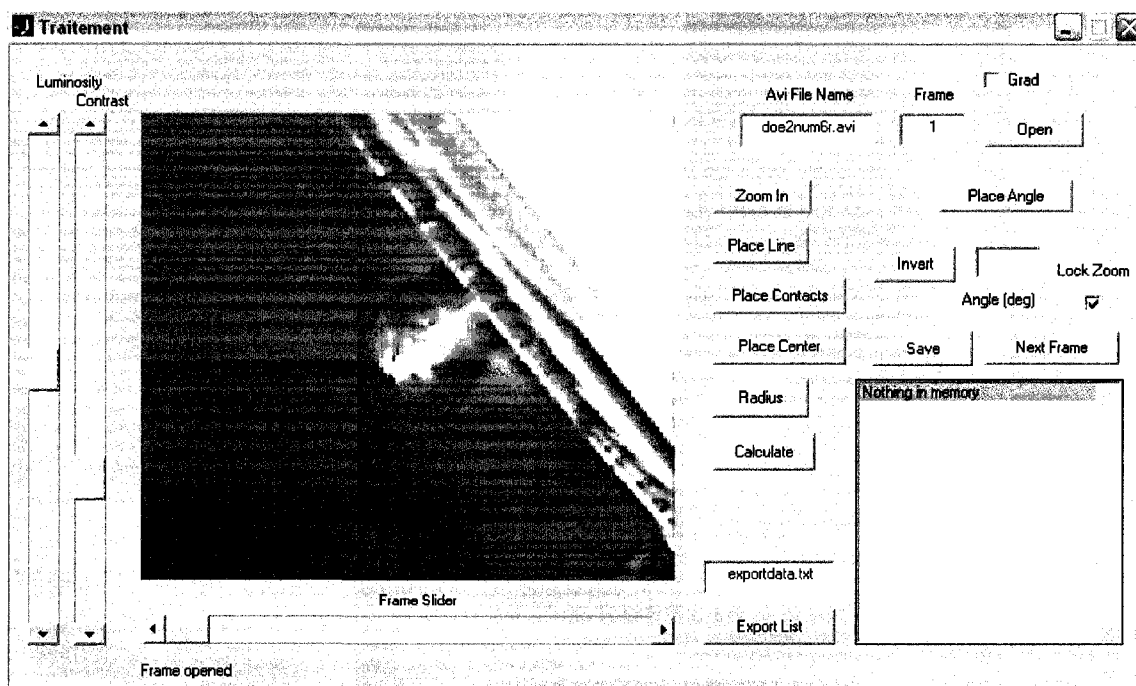
Pour prendre la mesure, le contrôleur de température est programmé pour induire une rampe R_T allant de la température de la pièce à la température d'activation, T_A pour un temps de t_p secondes. La même rampe est ensuite utilisée pour atteindre la température de 250°C, à laquelle on reste pour 30 secondes. Finalement, on redescend à la température de la pièce suivant une rampe de $-R_T$. Les résines qui ont été étudiées dans ce travail ainsi que les paramètres fournis par leur fabricant sont décrits au Tableau 3-2. Pour ce projet, on a utilisé une seule série de paramètres pour toutes les résines afin d'éviter l'effet parasite engendré par des conditions de soudures différentes.

Tableau 3-2 : Paramètres utilisés pour les résines de soudure

Fabricant	Modèle	Type	T_A (°C)	t_p (s)	R_T (°C/s)
AIM	NC291AX	Liquide	110	15	2 à 3
Loctite	MP200	Pâteuse	150	60 à 120	2
Kester	TSF-6502	Pâteuse	130-165	-	-
Indium Corp	TacFlux 023	Pâteuse	max 300	-	-
Paramètres utilisés dans ce projet			150	30	2

3.4.3 Traitement des données

Lorsque les données ont été enregistrées sous forme de vidéo, il faut en extraire, image par image, l'angle de soudure. Pour traiter une telle quantité d'information, nous avons développé un logiciel de traitement et d'analyse d'images vidéo (Figure 3-10).

**Figure 3-10 : Aperçu du logiciel de traitement des données de la vitesse de fonte**

Deux procédures sont utilisées pour mesurer l'angle de soudure à partir des images. La première consiste à tracer deux lignes formant l'angle observé. Ces lignes sont enregistrées sous forme de vecteurs et l'angle est calculé à partir du produit scalaire (Figure 3-11 a)).

La deuxième méthode consiste dans un premier temps à tracer une ligne sur l'interface entre le métal et la bille de soudure. On place ensuite deux points aux endroits où se trouvent les extrémités de cette ligne de contact avec la bille, délimitant ainsi la bille. On trouve ensuite le centre et le rayon approximatifs de la bille. Le logiciel fournit une représentation de la forme de la bille en utilisant les données fournies par l'utilisateur. On procède ensuite par itération pour obtenir la meilleure correspondance avec la forme observée et le logiciel calcule l'angle, voir Figure 3-11, b) image de référence et c) avec le cercle.

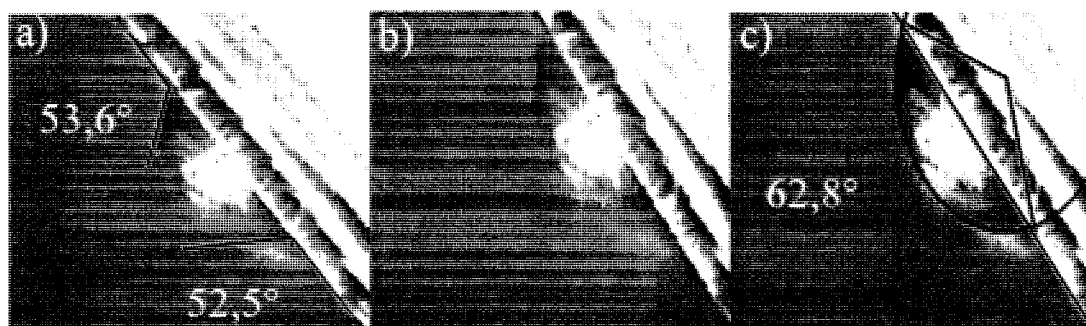


Figure 3-11 : Mesure de l'angle avec a) des lignes, b) image référence et c) un cercle coupé par une ligne

Si la bille suit la forme d'une sphère coupée par un plan (Figure 3-12 a), les deux techniques donnent sensiblement le même résultat. Sinon (Figure 3-12 b), la différence entre les angles obtenus grâce aux deux techniques donne une idée de l'écart par rapport à une forme hémisphérique. Nous reviendrons sur ce point à la section 6.1.

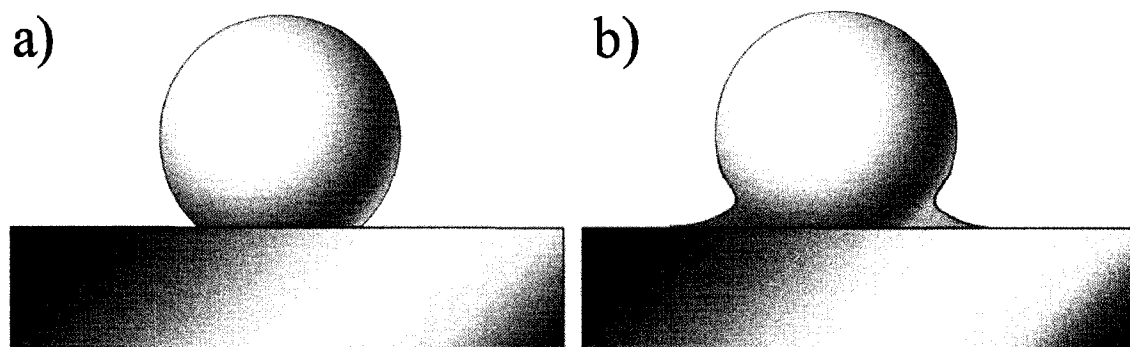


Figure 3-12 : Bille suivant la forme d'une sphère coupée par un plan a) sans étranglement et b) avec un étranglement

CHAPITRE 4 - Mesure *in situ* des réactions en phase liquide

La diffraction des rayons X permet d'obtenir de l'information cristallographique sur les phases présentes. Cette information est récoltée sous la forme d'une courbe donnant l'intensité des rayons X en fonction de l'angle 2θ entre le faisceau et le détecteur.

Tel que mentionné à la section 3.1, il est possible de récolter un signal suffisant sur une période de plusieurs heures avec une anode comme source de rayonnement. Quant on utilise une source synchrotron, il est possible d'obtenir la même quantité de signal en une fraction de seconde. La technique que l'on utilise dans ce projet consiste à acquérir une courbe de diffraction à toutes les secondes, à l'aide d'une source synchrotron, pendant que l'on chauffe l'échantillon et que la soudure a lieu.

Ce chapitre explique dans un premier temps comment l'information est recueillie et comment elle doit être interprétée. Ensuite, on détaille comment choisir les conditions expérimentales permettant d'extraire l'information qui nous intéresse. Les limites de cette technique en terme d'absorption, ainsi que les géométries d'échantillons permettant de repousser ces limites, sont aussi abordées. Finalement, on décrit l'effet de cette absorption dans le cas des multicouches épaisses.

4.1 Détails sur le montage de diffraction des rayons X

Afin de bien comprendre les conditions expérimentales dans lesquelles est recueillie l'information de diffraction, nous allons d'abord détailler le montage utilisé.

On définit dans un premier temps les angles ω et ω' comme étant des variables choisies par l'expérimentateur et les angles θ_B et ϕ comme étant des variables propres au plan diffractant. La théorie de diffraction derrière la loi de Bragg nous dit que des plans cristallins vont générer un pic de diffraction lorsque l'angle entre le faisceau incident et

les plans est de θ_B . Cette loi nous dit également que le pic de diffraction sera observé lorsque l'angle entre le faisceau incident et le détecteur est de $2\theta_B$:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (4-1)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement, d_{hkl} est la distance entre les plans hkl diffractant et n est un nombre naturel (1,2,3,...).

Avec notre montage, nous ne mesurons pas directement l'angle entre le faisceau incident et les plans, mais bien l'angle ω entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon, ainsi que l'angle ω' entre la surface de l'échantillon et le détecteur (Figure 4-1 a)).

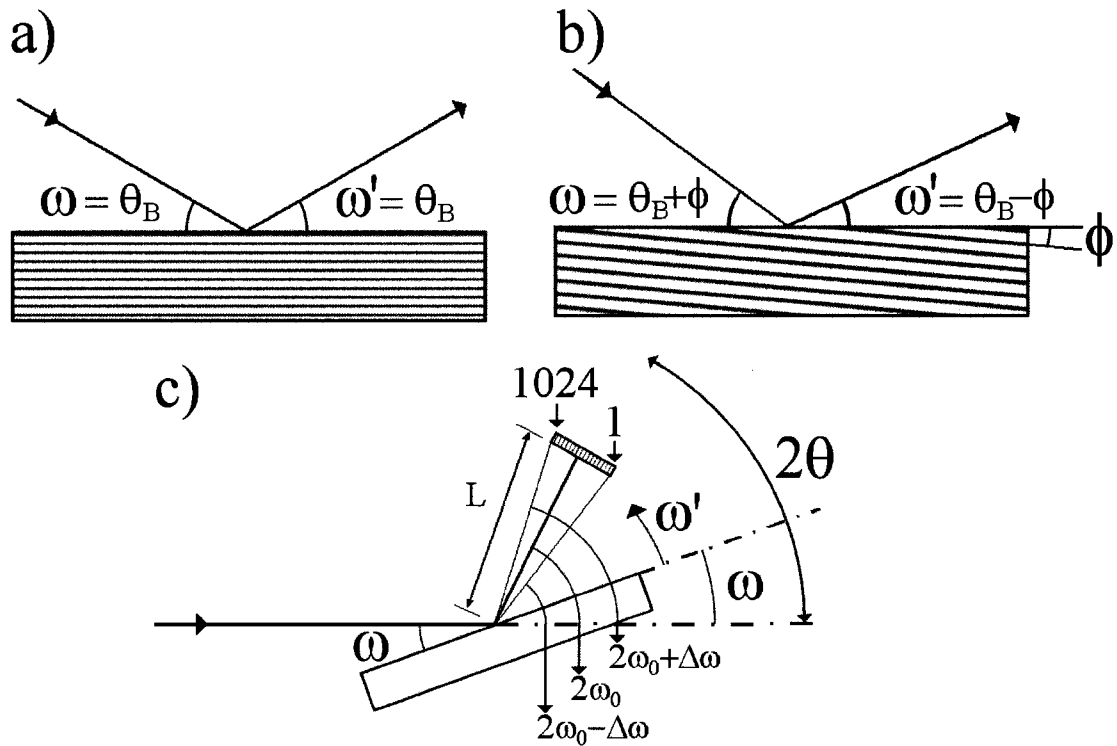


Figure 4-1 : Diffraction a) d'un plan parallèle à la surface, b) d'un plan faisant un angle ϕ avec la surface et c) avec le montage *in situ*

Donc, lorsque l'on observe un pic de diffraction à $\omega = \omega' = \theta_B$, on obtient des plans qui sont parallèles à la surface de l'échantillon. Pour des plans diffractants qui forment un angle ϕ avec la surface (Figure 4-1 b)), c'est avec $\omega = \theta_B + \phi$ qu'il est possible de détecter un pic à $\omega' = \theta_B - \phi$. Par conséquent, lorsque ω est différent de ω' , on détecte des plans orientés à un angle $\phi = (\omega - \omega') / 2$ par rapport à la surface.

Pour un détecteur linéaire dont la position est fixe durant l'expérience, chaque pixel sonde un angle θ_B différent et, par conséquent, sonde des plans orientés différemment par rapport à la surface de l'échantillon. Notre montage (Figure 4-1 c)) possède un détecteur linéaire de 1024 pixels situé à une distance L de l'échantillon et permet de récolter un signal de diffraction sur une plage d'angle $\Delta\omega$ large d'environ 7° .

Plus précisément, lorsque le détecteur est centré sur la surface de l'échantillon, $\omega = \omega'$ (Figure 4-1 c)), le pixel 1 détecte les plans orientés selon $\phi = \Delta\omega/2 = 3,5^\circ$ pour des plans dont $\theta_B = \omega - 3,5^\circ$. Le pixel 1024 est, pour sa part, sensible aux plans orientés selon $\phi = -3,5^\circ$ avec $\theta_B = \omega + 3,5^\circ$.

Maintenant que l'on a défini comment les pics de diffraction sont acquis, il faut définir sur quels pics sera basée l'analyse et pour quelles raisons cette analyse est une représentation statistique des phénomènes ayant lieu dans l'échantillon.

Premièrement, la projection du faisceau sur l'échantillon, qui fait environ $2 \times 2 / \cos(\theta) \text{ mm}^2$, fait en sorte que les pics de diffraction obtenus sont composés de beaucoup de grains faisant de la mesure de l'aire sous le pic une mesure statistique des phases présentes.

Deuxièmement, les pics de diffraction ainsi observés ont une largeur déterminée par des conditions propres à l'échantillon, par exemple la taille des grains le niveau de contrainte, et les conditions propres au montage comme la largeur spectrale (pleine largeur à mi-hauteur $\Delta E/E$ d'environ 1.1%) et divergence du faisceau (ici 4 mrad). L'élargissement angulaire théorique d'un pic de diffraction pour un grain de taille finie est donné par l'équation de Scherrer :

$$\Delta\theta = \frac{0.9\lambda}{\Delta x \cos \theta_B} \quad (4-2)$$

où $\Delta\theta$ est la pleine largeur à mi-hauteur (radians), λ est la longueur d'onde, Δx est la taille des grains et θ_B est l'angle auquel est pris la mesure. Cette équation permet de conclure que les gros grains engendrent des pics étroits, alors que les petits grains donnent lieu à des pics larges. Ajoutons que l'intensité diffractée par un grain est proportionnelle au volume de celui-ci et que l'intensité provenant de plusieurs grains différents va s'additionner. Ces derniers points sont résumés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Taille et nombre des grains et les résultats sur le signal diffracté

Nombre de grains	Taille des grains	Signal diffracté
Un	Petit	Un pic large et peu intense
Un	Gros	Un pic mince et intense
Plusieurs	Petits	Un pic large et intense
Plusieurs	Gros	Plusieurs pics minces et intenses

Les pics que l'on obtient lors de l'expérience ont plusieurs formes. Dans certains cas, on observe un pic relativement large et de forme gaussienne (Figure 4-2 a)). Il est possible que cette forme soit due à la diffraction d'un seul ou de plusieurs grains de petite taille. Comme l'intensité d'un pic est proportionnelle à sa taille, il est peu probable qu'un seul petit grain soit en mesure de donner lieu à un signal aussi bien défini et il s'agit probablement du signal provenant de plusieurs grains de petite taille.

Dans d'autres cas, on observe deux pics partiellement confondus et de largeurs différentes (Figure 4-2 b)). Ce type de pic peut être engendré par la présence d'un gros et d'un petit grain, ou par celle de plusieurs petits grains et d'un seul gros grain. Si l'on utilise l'argument précédent, on peut également supposer qu'il s'agit d'une combinaison de plusieurs grains de petite taille et d'un gros grain.

Finalement, la Figure 4-2 c) montre un pic formé de plusieurs pics minces et relativement intenses. En se basant sur les éléments mentionnés plus haut, on peut affirmer que cette observation est le résultat de plusieurs gros grains.

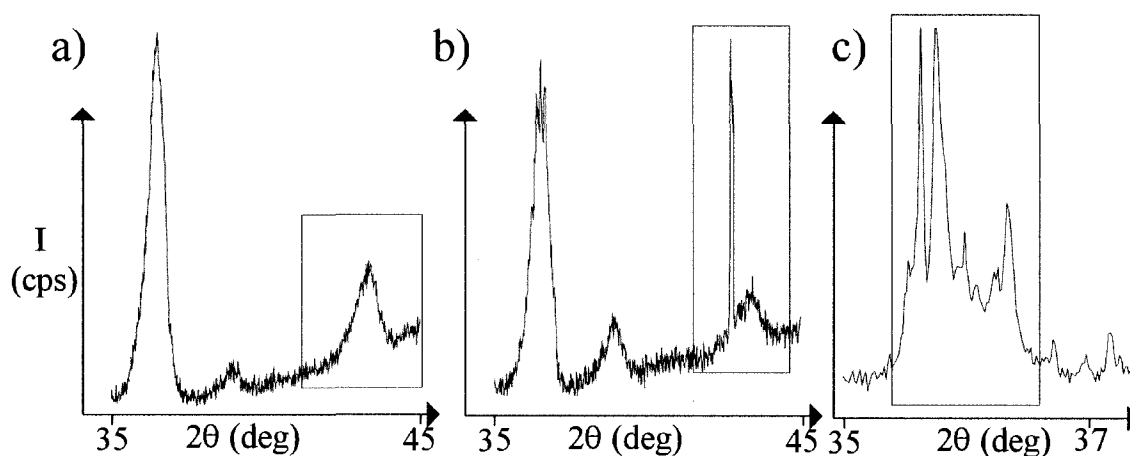


Figure 4-2 : Pics de forme a) régulière, b) double ou c) multiple

Dans la première de ces trois situations, l'information obtenue à partir du pic est une représentation statistique des phénomènes de croissance et de dissolution des grains qui forment ce pic, en supposant que les grains orientés à $\phi = \pm\Delta\omega$ se comportent comme une poudre parfaite. Dans la deuxième situation, l'hypothèse d'une mesure statistique ne peut s'appliquer que pour le pic large étant donné que le signal qui contribue à ce pic provient également d'un grand nombre de grains. Finalement, l'évaluation quantitative des pics montrés à la Figure 4-2 c) sera abandonnée.

4.2 Choix des paramètres expérimentaux

Pour réaliser l'expérience de diffraction des rayons X *in situ*, il faut d'abord établir les paramètres expérimentaux tels que la longueur d'onde λ et la position du détecteur $2\omega_0$. Il faut également utiliser des échantillons qui permettent d'observer l'interface sur laquelle se produisent les réactions et dont les dimensions des constituants

sont semblables aux systèmes utilisés en microélectronique pour que l'étude réalisée ici y soit applicable. Cette section traite donc des choix effectués pour réaliser une expérience de diffraction *in situ* ajustée à nos besoins.

Premièrement, comme le signal diffracté par une phase est proportionnel à son volume, il existe un grand écart entre l'intensité des signaux diffractés par les IMC, les métaux du fini et l'étain de l'alliage de soudure. Cette différence nous contraint à mesurer la croissance des IMC et la dissolution des métaux de manière indépendante, et à ajuster l'intensité du faisceau incident différemment selon le type de mesure. Il faut aussi sélectionner judicieusement la position du détecteur pour la mesure de la croissance des IMC afin de ne pas détecter des pics trop intenses qui pourraient endommager le détecteur.

Le substrat utilisé doit également être transparent aux rayons X pour permettre à ceux-ci d'atteindre l'interface. Nous avons deux variables par lesquelles il est possible d'ajuster la longueur de pénétration des rayons X : le choix des matériaux et la longueur d'onde. La Figure 4-3, présentant les coefficients d'absorption des rayons X pour différents matériaux, s'avère utile lors de la conception d'une expérience de diffraction *in situ*.

Une fois la longueur d'onde sélectionnée, il faut choisir des valeurs de ω et $2\omega_0$ qui donnent accès aux pics de la phase que l'on veut mesurer tout en évitant des pics parasites. Un pic de cuivre intense est un exemple de pic parasite lorsque l'on veut mesurer la croissance de la phase Cu_6Sn_5 dont le signal est généralement plus faible. On utilise les fiches de diffraction (Tableau 4-2 et Tableau 4-3) à la longueur d'onde sélectionnée pour faire le choix de ω et $2\omega_0$. Un dernier point à considérer est la présence d'un pic très large d'étain liquide qui apparaît à environ $d_{hkl} = 2,772 \text{ \AA}$ et qui rend difficile la mesure de l'aire sous la courbe des pics de diffraction des plans ayant des espacements réticulaires comparables à cette valeur.

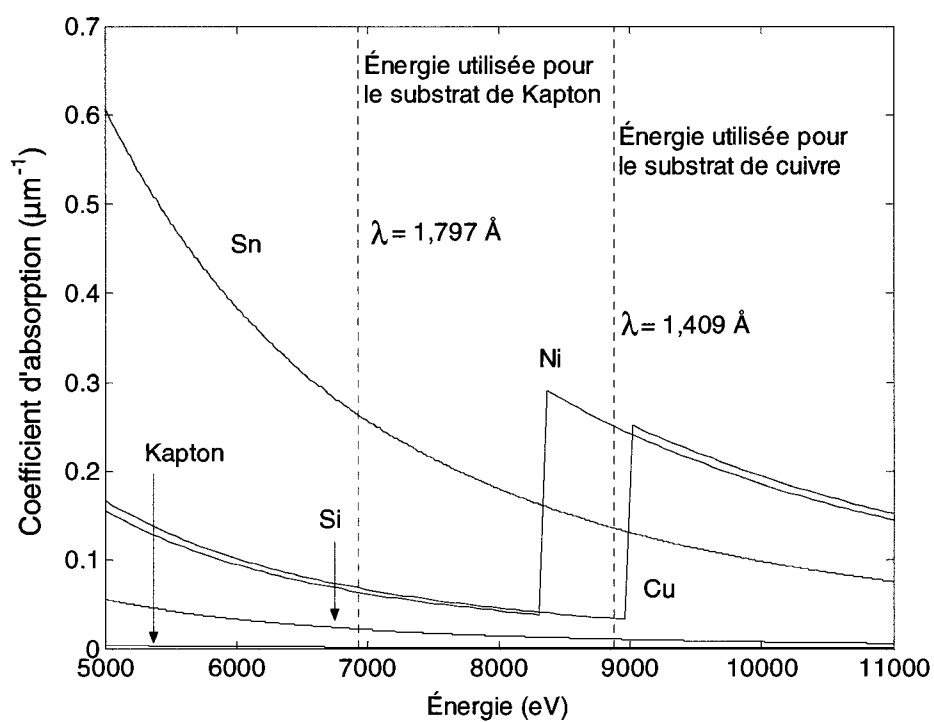


Figure 4-3 : Absorption des rayons X pour différents matériaux aux énergies utilisées lors de nos expériences [24]

Tableau 4-2 : Fiche de diffraction du cuivre [25]

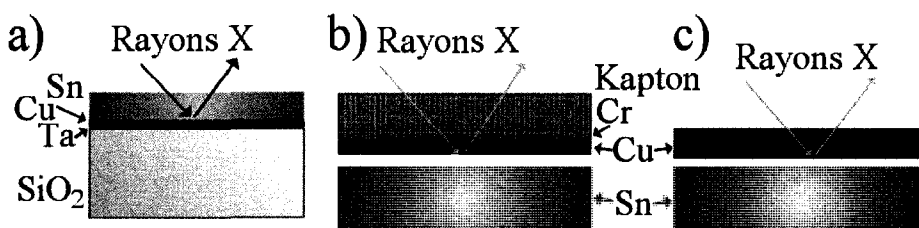
Cu	# 04-0836	($\lambda = 1,409 \text{ \AA}$)	Fm3m		
2θ	Intensité	d (Å)	h	k	l
39,438	100	2,088	1	1	1
45,866	46	1,808	2	0	0
66,906	20	1,278	2	2	0
80,531	17	1,090	3	1	1
84,919	5	1,044	2	2	2
102,43	3	0,904	4	0	0

Tableau 4-3 : Fiche de diffraction de la phase η -Cu₆Sn₅ [25]

Cu ₆ Sn ₅	# 47-1575	($\lambda = 1,409 \text{ \AA}$)	P6 ₃ /mmc		
2 θ	Intensité	d (Å)	h	k	l
27,499	100	2,964	1	0	1
32,090	5	2,549	0	0	2
39,143	82	2,103	1	1	0
39,424	64	2,089	1	0	2
48,497	18	1,715	2	0	1
51,478	8	1,622	1	1	2
54,451	10	1,540	1	0	3
56,769	20	1,482	2	0	2
64,014	4	1,329	2	1	1
67,129	3	1,274	0	0	4
69,091	4	1,242	2	0	3
70,929	10	1,214	3	0	0
71,129	16	1,211	2	1	2
79,988	2	1,096	3	0	2

4.3 Géométrie inversée

Pour étudier les réactions en couches minces par diffraction *in situ* des rayons X, on utilise généralement un empilement de couches minces déposées sur un substrat rigide. On place ensuite l'échantillon de manière à ce que l'empilement de couches minces (Cu et Sn avec Ta pour l'adhésion, par exemple) soit exposé au faisceau de rayons X (Figure 4-4 a)). Comme l'étain est un élément qui absorbe fortement les rayons X, nous sommes limités, dans une telle géométrie, à avoir environ 1 à 2 μm d'étain sur la surface de l'échantillon.

**Figure 4-4 : Géométrie a) directe, b) inversée, c) inversée sur cuivre épais**

Comme il a été souligné au CHAPITRE 2, la vitesse de consommation des métaux et de la croissance des IMC varie lorsque l'on change le volume de l'alliage de soudure. La géométrie proposée à la Figure 4-4 a) ne permet d'avoir que des couches relativement minces d'étain, ce qui est loin des conditions expérimentales de la ligne de production où le volume de soudure est beaucoup plus important. Pour se rapprocher des conditions géométriques en vigueur sur la ligne de production, nous avons dû trouver une solution permettant d'étudier des échantillons avec une couche d'étain plus épaisse.

Cette solution est d'utiliser un substrat relativement transparent aux rayons X sur lequel on dépose les couches désirées. On expose le substrat plutôt que les couches, dans ce qu'on appelle une géométrie inversée, au faisceau de rayons X (Figure 4-4 b)). Les couches relativement minces (chrome, cuivre) sont déposées sur le substrat par évaporation ou pulvérisation, alors que la couche épaisse d'étain ou d'alliage de soudure est placée manuellement sous le substrat, avec une goutte de résine liquide.

Le Kapton (poly(4,4'-oxydiphénylène-pyroméllitimide)) est un bon candidat comme substrat pour la géométrie inversée par son absorption limitée des rayons X (Figure 4-3) son prix et de sa disponibilité. Ce matériau est assez rigide pour être manipulable à une épaisseur d'environ 25 μm et il est possible, en y ajoutant une couche mince de chrome, d'y faire adhérer des métaux comme le cuivre ou le nickel déposés par évaporation. Ajoutons toutefois que le Kapton introduit des pics de diffraction larges et peu intenses, caractéristiques de la matière amorphe et qui contribuent au bruit de fond, surtout à bas angles. De plus, la résistance électrique du Kapton interfère, par effet d'écrantage, avec la détection des électrons Auger, voir section 3.3.

Une façon de contourner ces problèmes est d'utiliser, en géométrie inversée, une feuille mince de cuivre comme substrat (Figure 4-4 c)). Toutefois, le choix de l'épaisseur de la feuille de cuivre est limité : celles plus minces que 25 μm (1 millième de pouce) sont fragiles et difficilement disponibles commercialement, alors que celles plus épaisses sont suffisamment absorbantes pour limiter l'acquisition des données, même avec une source synchrotron.

4.4 Diffraction des rayons X par des multicouches épaisses

Les géométries décrites précédemment permettent d'étudier la réaction désirée, mais les rayons X doivent passer à travers des couches relativement épaisses de matériaux absorbants. Le signal de rayons X mesuré n'est donc pas directement proportionnel au volume de la phase sondée, mais doit être corrigé pour tenir compte de l'absorption.

On décrit l'absorption des rayons X dans le cas d'une couche homogène par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4-3)$$

où I_0 est le signal entrant dans l'échantillon, x (m) et α (m^{-1}) sont l'épaisseur et le coefficient d'absorption du matériau en question et I est le signal sortant. Les cas des matériaux non homogènes sera traité par la suite.

Dans le cas d'un échantillon qui se trouve à un angle ω et qui donne lieu à un pic de diffraction à un angle ω' , la distance réelle parcourue par les rayons X incidents, de la surface jusqu'au plan diffractant est de $x/\sin \omega$ et de $x/\sin \omega'$, du plan diffractant jusqu'au détecteur. On a alors pour ce plan un signal correspondant à l'équation :

$$I = I_0 e^{-\alpha \left(\frac{x}{\sin \omega} + \frac{x}{\sin \omega'} \right)} \quad (4-4)$$

Pour calculer la quantité de signal diffracté par tous les grains, il faut faire la somme ou intégrer sur tous les plans cristallins. En choisissant des bornes d'intégration allant de la surface jusqu'au maximum x de l'épaisseur, on a :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\sin \omega \sin \omega'}{\alpha (\sin \omega + \sin \omega')} \left(1 - e^{-\alpha \left(\frac{\sin \omega + \sin \omega'}{\sin \omega \sin \omega'} \right) x} \right) \quad (4-5)$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\sin \theta_B}{2\alpha} \left(1 - e^{-2\alpha x / \sin \theta_B} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{I}{I_0} = 1 - e^{-x'} \quad (4-6)$$

$$\text{avec } x' = \frac{2\alpha x}{\sin \theta_B} \quad \text{et} \quad I_0' = \frac{I_0 \sin \theta_B}{2\alpha} \quad (4-7)$$

(4-8)

On peut ensuite simplifier l'expression de (4-5) pour le cas des plans parallèles à la surface ($\omega = \omega' = \theta_B$), voir (4-6). Finalement, il est possible d'exprimer cette dernière équation en fonction de l'épaisseur et de I_0 indépendamment du matériau et des conditions expérimentales (4-7) et (4-8).

Le résultat de cette absorption est qu'au-delà d'une certaine épaisseur, le signal n'est plus linéairement proportionnel au volume du cristal diffractant. De plus, au-delà d'une épaisseur plus importante, le signal sature (Figure 4-5), ne contribuant presque plus au signal de diffraction total. On peut alors définir deux régions limites. Dans la première, le signal diffracté est proportionnel au volume ($X' \leq X'_{5\%}$) à 5% d'erreur près. Dans la deuxième région, la dérivée du signal par rapport au volume est de 5% de sa valeur originale. Au-delà, de cette région, il est difficile de corriger le signal pour en trouver l'épaisseur réelle ($X' \leq X'_{95\%}$) :

$$X_{5\%} = -\frac{\sin \theta_B}{2\alpha} \ln(1-0.05) \text{ ou } X'_{5\%} = -\ln(1-0.05) \quad (4-9)$$

$$X_{95\%} = -\frac{\sin \theta_B}{2\alpha} \ln(1-0.95) \text{ ou } X'_{95\%} = -\ln(1-0.95) \quad (4-10)$$

En fonction de l'angle d'incidence, de l'énergie du faisceau et du coefficient d'absorption du cristal diffractant, on trouve donc une épaisseur critique, $X_{95\%}$, au-dessus de laquelle l'intensité diffractée sature, et où il sera pratiquement impossible de corriger pour trouver l'épaisseur du cristal. La Figure 4-6 donne cette épaisseur critique pour les pics de diffraction que nous allons utiliser à plusieurs reprises lors de ce travail.

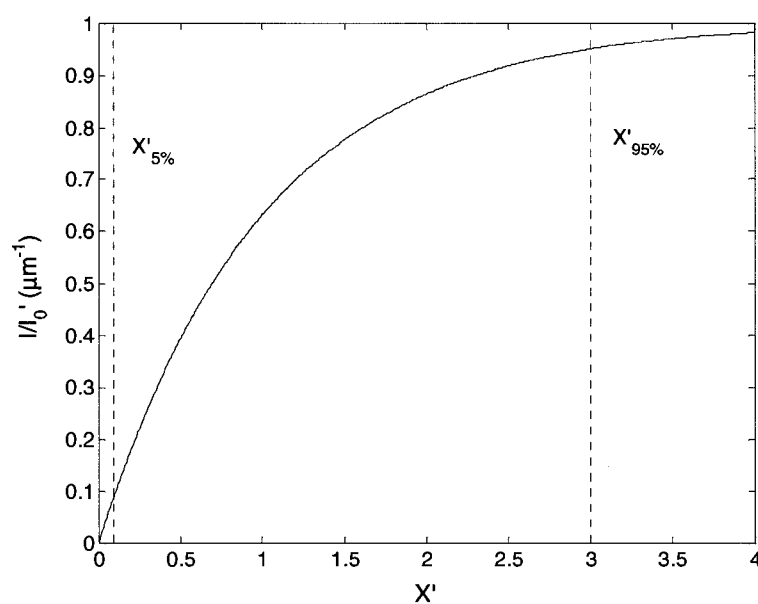


Figure 4-5 : Signal de diffraction en fonction de l'épaisseur normalisée de la couche diffractante montrant la saturation du signal

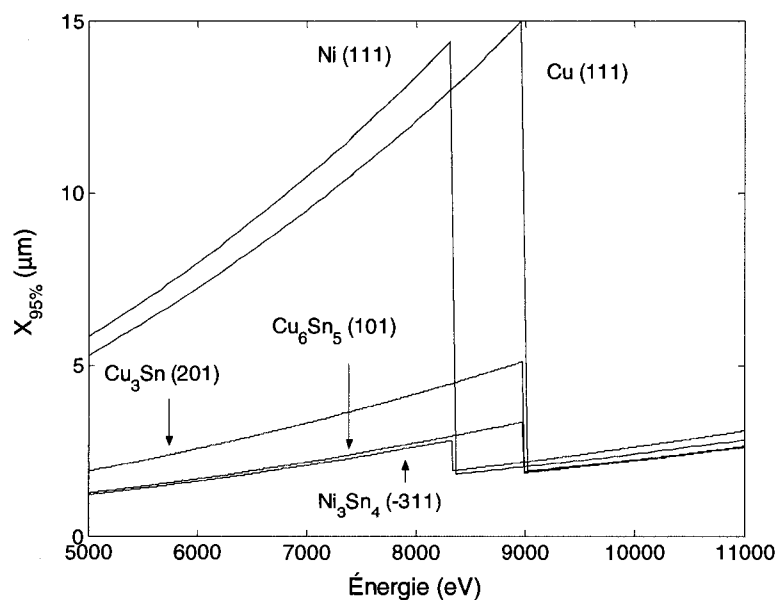


Figure 4-6 : Épaisseur $X_{95\%}$ en fonction de l'énergie du faisceau pour certains pics de diffraction étudiés dans ce chapitre

Pour effectuer la correction en épaisseur, nous allons devoir connaître la mesure de l'épaisseur du cristal à un temps t_I , soit au début (mesure du substrat et des couches qui y sont déposées) ou à la fin de l'expérience de diffraction (mesure de l'épaisseur des IMC). À partir de cette mesure, on peut évaluer une constante I_0 (contenant plus d'information que seulement l'intensité incidente), propre à chaque plan cristallin et à chaque mesure *in situ*, permettant de convertir le signal diffracté en épaisseur. On procède en évaluant ce I_0 avec le signal $I(t_I)$ provenant d'une épaisseur mesurée, $x(t_I)$:

$$I_0 = \frac{2\alpha I(t_I)}{\sin \theta_B \left(1 - e^{\frac{-2\alpha x(t_I)}{\sin \theta_B}} \right)} \quad (4-11)$$

Ceci permet d'isoler $x(t)$ dans (4-6) en remplaçant avec le I_0 de (4-11) pour trouver l'expression de l'épaisseur en fonction du signal diffracté $I(t)$:

$$x(t) = -\frac{\sin \theta_B}{2\alpha} \ln \left(1 - \frac{I(t)}{I_0} \frac{2\alpha}{\sin \theta_B} \right) \quad (4-12)$$

Avec une mesure *in situ* du signal diffracté en fonction du temps $I(t)$ et une mesure de l'épaisseur des couches de métaux et d'IMC par microscopie, on peut calculer l'épaisseur en fonction du temps (4-12) et ce jusqu'à une épaisseur d'environ $X_{95\%}$. Après cette limite, les incertitudes sont trop importantes pour que la mesure ne soit valable.

Lorsque l'on a le choix de prendre une mesure de l'épaisseur avant ou après la soudure, dans le cas d'une dissolution partielle du métal de fini par exemple, il est avantageux de prendre la mesure avant la soudure. En effet, si l'on suppose que l'épaisseur en fonction du temps est connue et que l'on convertit en signal avec (4-6) puis en épaisseur avec (4-12) en introduisant une erreur, on se rend compte que l'impact de cette erreur est moins grand pour une mesure initiale que pour la mesure finale (Figure 4-7).

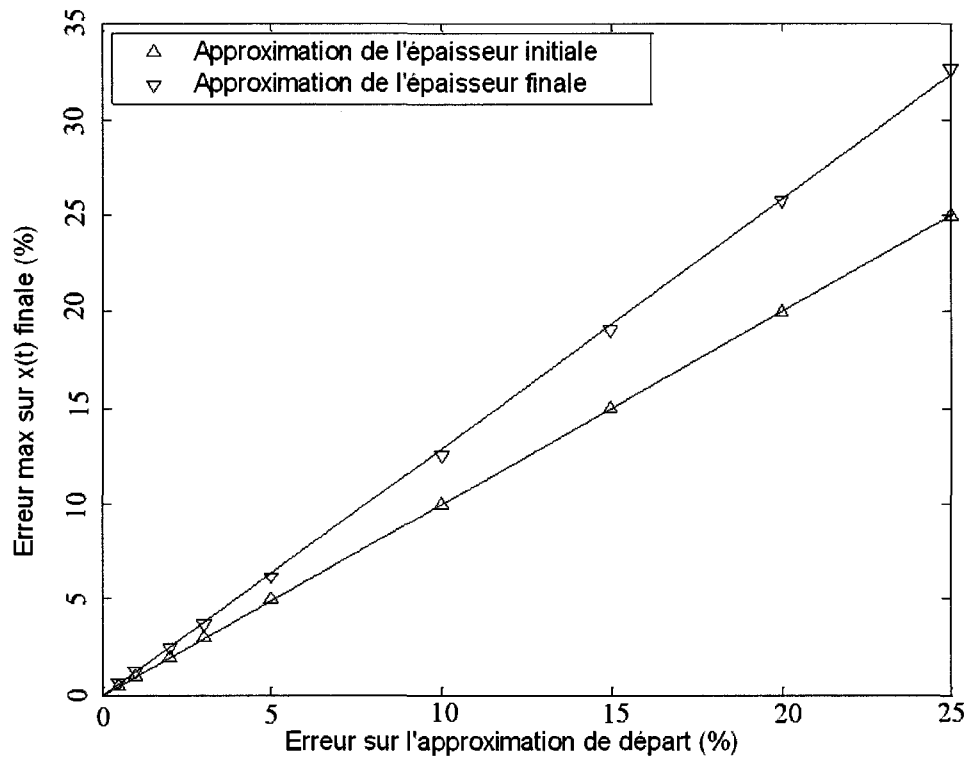


Figure 4-7 : Erreur maximale sur la conversion signal à épaisseur pour une approximation de l'épaisseur initiale et finale

4.4.1 Cas des multicouches

Il est également possible que l'on ait à traiter un système de multicouches. Par exemple, avec une géométrie inversée, la consommation du cuivre se trouvant entre le faisceau et une couche de Cu_3Sn (ϵ) va augmenter l'intensité de rayons X se rendant à Cu_3Sn . Donc, l'intensité diffractée par une couche Cu_6Sn_5 va être fonction de l'épaisseur de Cu_6Sn_5 , mais également de l'épaisseur des couches de Cu et Cu_3Sn se trouvant entre Cu_6Sn_5 et le faisceau de rayons X :

$$I_{\text{Cu}} = \text{fct}(I_0, x_{\text{Cu}}(t))$$

$$I_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = \text{fct}(I_0, x_{\text{Cu}_3\text{Sn}}(t), x_{\text{Cu}}(t))$$

$$I_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} = \text{fct}(I_0, x_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}(t), x_{\text{Cu}_3\text{Sn}}(t), x_{\text{Cu}}(t))$$

Dans un tel cas, la procédure est de réécrire l'équation (4-4) pour $\omega = \theta$ avec un coefficient d'absorption et une épaisseur propres à chaque matériau, ici Cu et les phases Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 :

$$I = I_0 e^{\frac{-2}{\sin \theta_B} (\alpha_{\text{Cu}} x_{\text{Cu}} + \alpha_{\varepsilon} x_{\varepsilon} + \alpha_{\eta} x_{\eta})} \quad (4-13)$$

On intègre ensuite en fonction de l'épaisseur x de la phase dont on veut calculer l'épaisseur en fonction du temps (ici Cu_6Sn_5) :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\sin \theta_B}{2\alpha_{\eta}} \left(e^{\frac{-2}{\sin \theta_B} (\alpha_{\text{Cu}} x_{\text{Cu}} + \alpha_{\varepsilon} x_{\varepsilon})} - e^{\frac{-2}{\sin \theta_B} (\alpha_{\text{Cu}} x_{\text{Cu}} + \alpha_{\varepsilon} x_{\varepsilon} + \alpha_{\eta} x_{\eta})} \right) \quad (4-14)$$

Puis, avec une mesure de l'épaisseur de cette phase à un temps donné t_1 , on peut calculer I_0 et obtenir l'épaisseur en fonction du temps :

$$I_0 = I(t_1) \frac{2\alpha_{\eta}}{\sin \theta_B \left(e^{\frac{-2}{\sin \theta_B} (\alpha_{\text{Cu}} x_{\text{Cu}}(t_1) + \alpha_{\varepsilon} x_{\varepsilon}(t_1))} - e^{\frac{-2}{\sin \theta_B} (\alpha_{\text{Cu}} x_{\text{Cu}}(t_1) + \alpha_{\varepsilon} x_{\varepsilon}(t_1) + \alpha_{\eta} x_{\eta}(t_1))} \right)} \quad (4-15)$$

$$x_{\eta}(t) = -\frac{\sin \theta_B}{2\alpha_{\eta}} \ln \left(e^{\frac{-2}{\sin \theta_B} (\alpha_{\text{Cu}} x_{\text{Cu}}(t) + \alpha_{\varepsilon} x_{\varepsilon}(t))} - \frac{I(t)}{I_0} \frac{2\alpha_{\eta}}{\sin \theta_B} \right) - \frac{\alpha_{\text{Cu}} x_{\text{Cu}}(t) + \alpha_{\varepsilon} x_{\varepsilon}(t)}{\alpha_{\eta}} \quad (4-16)$$

Pour que l'équation (4-16) ne dépende que du signal $I(t)$, il faut connaître au préalable l'épaisseur de chaque couche en fonction du temps ($x_{\text{Cu}}(t)$ et $x_{\varepsilon}(t)$). Comme le signal provenant de la couche en surface n'est pas absorbé avant ou après la diffraction par d'autres couches, on calcule l'épaisseur en fonction du temps pour chaque couche à partir de la surface, ici $x_{\text{Cu}}(t)$, puis $x_{\varepsilon}(t)$ et finalement $x_{\eta}(t)$.

CHAPITRE 5 - Résultats expérimentaux

Les résultats de la mesure de vitesse de fonte, ainsi que les résultats obtenus par mesure de diffraction des rayons X sont résumés dans ce chapitre. Celui-ci peut être lu dans l'ordre qui convient le mieux au lecteur, que ce soit en fonction du métal de fini (cuivre, nickel) ou en fonction des effets microstructuraux et géométriques qui définissent la soudure (vitesse de fonte, dissolution, croissance). Le Tableau 5-1 résume l'organisation modulaire du chapitre, alors que le Tableau 5-2 résume les dépôts présents sur les échantillons dont il sera question dans ce chapitre.

Tableau 5-1 : Organisation du chapitre

	Sur cuivre	Sur nickel
Vitesse de fonte	5.1.1	5.1.2
Dissolution	5.2.1	5.2.2
Croissance	5.3.1	5.3.2

Tableau 5-2 : Substrats et épaisseurs nominales des dépôts (μm) pour des finis répendus dans l'industrie (A et B) et une couche de cuivre épaisse (C)

<table><tr><td>Cu (1,5)</td></tr><tr><td>Cr (0,01)</td></tr><tr><td>Kapton (25)</td></tr></table>	Cu (1,5)	Cr (0,01)	Kapton (25)	<table><tr><td>Au (0,05)</td></tr><tr><td>Ni (1)</td></tr><tr><td>Cu (0,5)</td></tr><tr><td>Cr (0,01)</td></tr><tr><td>Kapton (25)</td></tr></table>	Au (0,05)	Ni (1)	Cu (0,5)	Cr (0,01)	Kapton (25)	
Cu (1,5)										
Cr (0,01)										
Kapton (25)										
Au (0,05)										
Ni (1)										
Cu (0,5)										
Cr (0,01)										
Kapton (25)										
A	B	C								

5.1 Résultats de la vitesse de fonte

On cherche, par ces expériences, à optimiser la forme de bille une fois solidifiée. Cette forme optimisée ne doit pas comporter d'étranglement (Figure 3-12) pouvant entraîner une concentration de contrainte. De plus, cette optimisation doit se faire sans détériorer l'aspect microstructural (sections 5.2 et 5.3) de la soudure.

Nous avons donc utilisé la mesure *in situ* de la vitesse de fonte (section 3.4) pour étudier la série d'échantillons résumée au Tableau 5-3 avec de l'étain pur. Toutes les mesures ont été effectuées sous une atmosphère d'hélium à 250°C avec une montée et une descente en température de 2°C/s et un plateau de 30 secondes à 150°C.

Tableau 5-3 : Liste et description des échantillons

# d'échantillon	Substrat	Diamètre (µm)	Résine de soudure*
1	A	1500	TacFlux 023
2	A	800	NC291AX
3	B	1500	TSF-6502
4 **	B	1500	TSF-6502
5	B	1500	MP200
6	B	800	MP200

* : Voir Tableau 3-2 pour une description détaillée des résines.

** : Réplique de l'échantillon #3 visant à tester la reproductibilité.

Tel que discuté au CHAPITRE 3, il est possible de mesurer l'angle de soudure à l'aide de deux méthodes : celle des lignes (produit scalaire) et celle du cercle. L'information que l'on veut acquérir ici est la courbe de fonte (Figure 5-1), c'est-à-dire la valeur de l'angle de soudure en fonction du temps, ainsi que la courbe de différence d'angles (Figure 5-2), qui nous indique à quel moment la forme de la bille de soudure, une fois solidifiée, donne lieu à l'étranglement le plus étroit et donc à la plus grande concentration de contrainte. Notons finalement que les mesures présentées ici ont été

acquises avec une précision temporelle d'environ 30 ms (limitée par la caméra vidéo) et que les points ont été choisis de manière à obtenir une précision temporelle maximale lorsque la bille montre le plus de changement de forme.

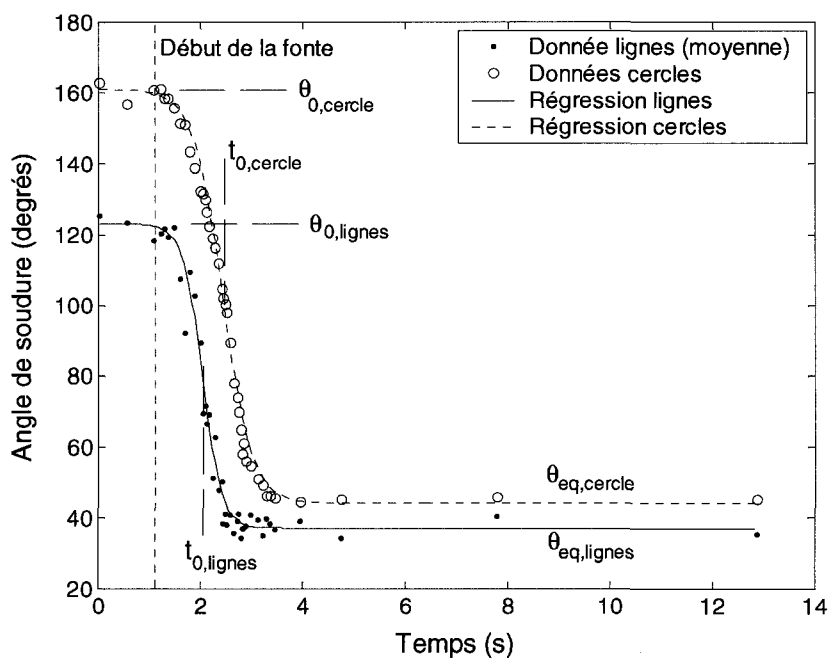


Figure 5-1 : Courbe de fonte pour l'échantillon #2 montrant la différence entre les deux mesures différentes de l'angle de soudure

Pour faire l'acquisition de ces courbes, on mesure, pour chaque image acquise, l'angle avec la méthode des cercles puis avec la méthode des lignes pour chaque côté de la bille. On compare ensuite la mesure prise avec le cercle à la moyenne des mesures obtenues avec la méthode des lignes.

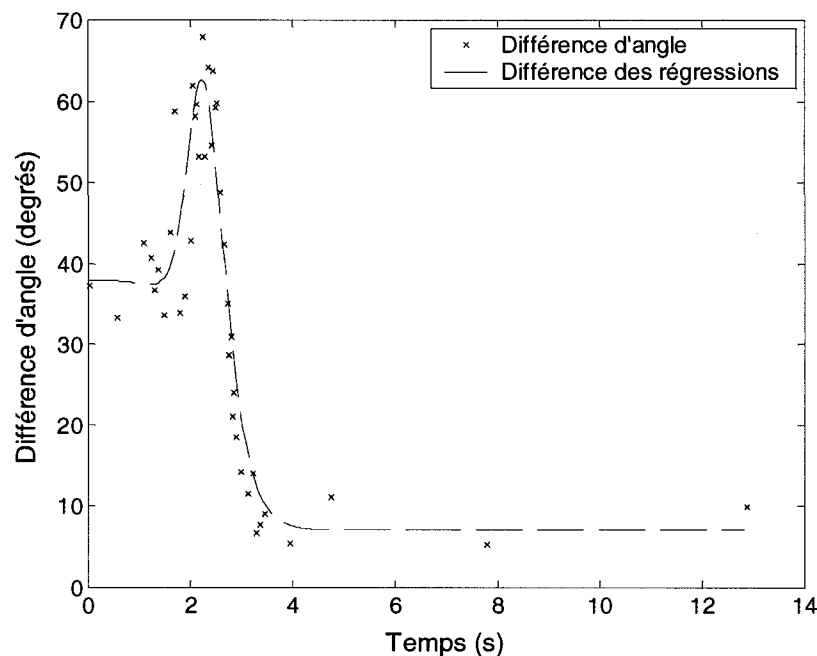


Figure 5-2 : Courbe de différence d'angles pour l'échantillon #2

5.1.1 Vitesse de fonte sur cuivre (substrat A)

Les courbes de fonte observées (Figure 5-1) montrent une progression d'un angle de soudure initial θ_0 vers un angle d'équilibre θ_{eq} . Cette progression semble être lente au début, accélérant puis ralentissant vers la fin avant d'atteindre θ_{eq} . Dans certains cas (Figure 5-3), on observe par les deux méthodes un plateau apparent lors de la fonte, c'est-à-dire un bref ralentissement dans la vitesse de fonte.

Pour pouvoir effectuer une synthèse intelligible des courbes mesurées, on ajuste aux données expérimentales une courbe empirique à quatre paramètres, montrée dans les Figures 5-1 à 5-3 et 5-5. L'équation de cette courbe empirique a été choisie pour bien correspondre à la progression de la vitesse de fonte de la courbe et pour permettre de comparer les mesures obtenues sur la base de ces quelques paramètres :

$$\theta(t) = \frac{\theta_0 - \theta_{eq}}{e^{\frac{(t-t_0)}{\tau}} + 1} + \theta_{eq} \quad (5-1)$$

où t_0 (s) est le temps où le changement de forme est à moitié complété, τ (s) est la constante de temps associée à la fonte.

Dans le cas des courbes où l'on observe un plateau, on utilise une somme de deux courbes empiriques :

$$\theta(t) = \frac{\theta_{0,a} - \theta_{eq,a}}{e^{\frac{(t-t_{0,a})}{\tau_a}} + 1} + \frac{\theta_{0,b} - \theta_{eq,b}}{e^{\frac{(t-t_{0,b})}{\tau_b}} + 1} + (\theta_{eq,a} + \theta_{eq,b} - \theta_{0,b}) \quad (5-2)$$

où les indices a et b réfèrent à la première et la deuxième courbe chronologiquement. Les paramètres ainsi obtenus sont rapportés au Tableau 5-4.

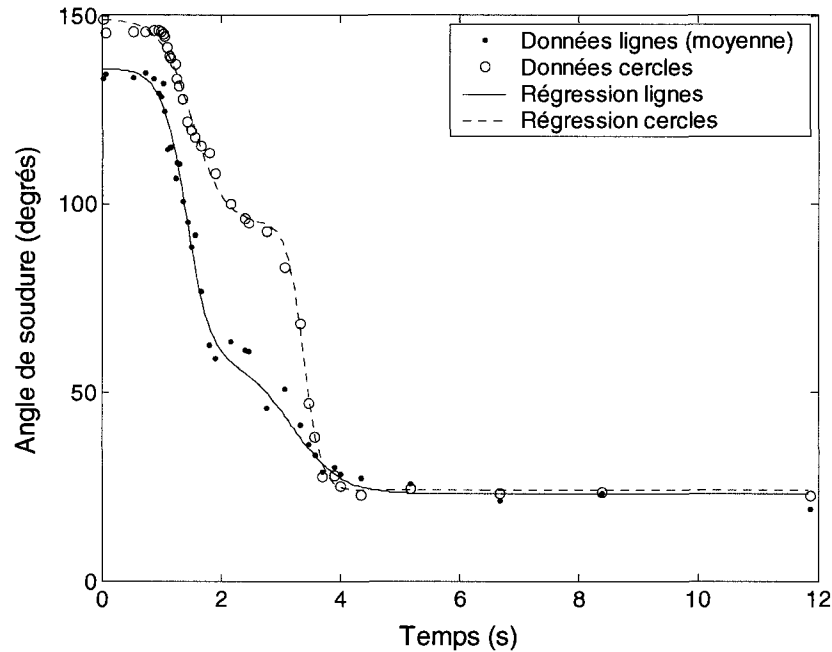


Figure 5-3 : Courbe de fonte l'échantillon #1 montrant un plateau dans la vitesse de fonte

5.1.2 Vitesse de fonte sur nickel (substrat B)

Pour les échantillons sur un substrat de nickel, nous avons observé en plus des mesures des paramètres t_0 , τ , θ_0 et θ_{eq} un autre phénomène. L'échantillon #5 montre une augmentation soudaine de l'angle mesuré avec la méthode des lignes à environ 4 secondes après le début de la mesure (Figure 5-4). Cette augmentation n'est pas observée par la méthode du cercle ni sur le deuxième côté de la bille comme le montre la courbe moyenne de l'angle mesuré avec les lignes, où l'amplitude de l'augmentation de l'angle aux environs de 4 secondes est atténuée de moitié, Figure 5-5.

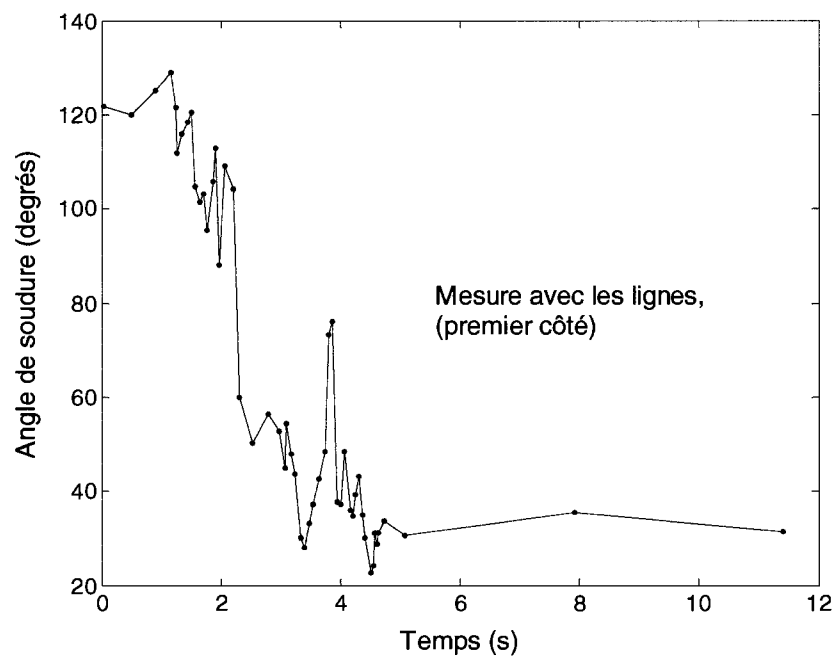


Figure 5-4 : Courbe de fonte pour l'échantillon #5 montrant une augmentation de l'angle mesuré avec les lignes sur un seul côté

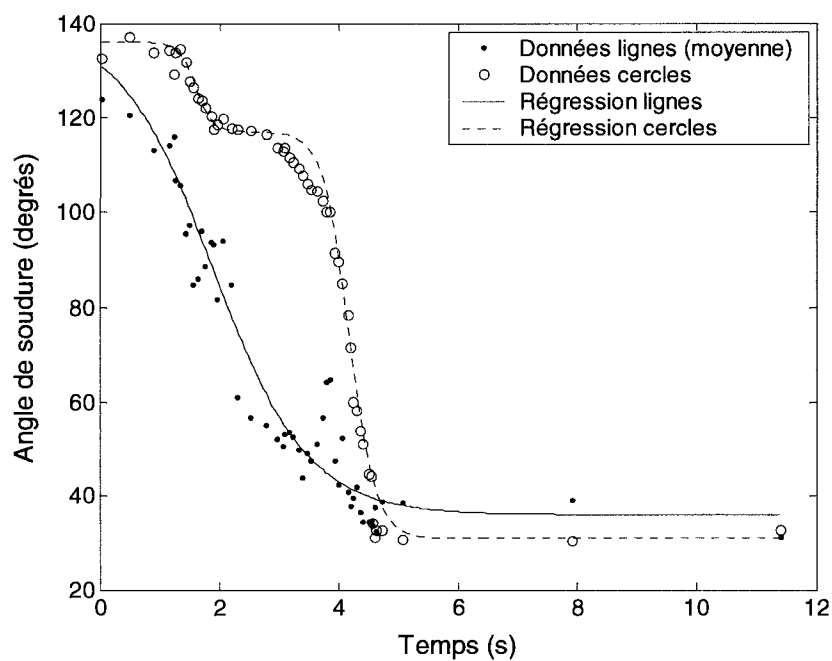


Figure 5-5 : Courbe de fonte pour l'échantillon #5 montrant une augmentation de l'angle mesuré avec les lignes

5.1.3 Synthèse des résultats

Le Tableau 5-4 fait la synthèse des résultats obtenus avec les mesures de l'angle de soudure. Toutes les valeurs empiriques qui y sont présentées ont été obtenues par la méthode des moindres carrés. Les temps t_0 rapportés ici sont mesurés à partir du début de la mesure plutôt qu'à partir du début de la fonte étant donné que t_0 est une mesure du temps à mi-fonte et dépend donc explicitement du moment du début de la fonte.

Tableau 5-4 : Paramètres empiriques pour les courbes de fonte

#	Sur	Mesure	Équation	t_0 (s)	τ (s)	θ_{eq} (°)	θ_0 (°)
1	Cu	Lignes	(5-2)a	$1,41 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,05$	59 ± 5	136 ± 5
		Lignes	(5-2)b	$3,2 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	28 ± 4	64 ± 6
		Cercle	(5-2)a	$1,52 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,06$	95 ± 3	149 ± 3
		Cercle	(5-2)b	$3,39 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$	19 ± 5	90 ± 3
2	Cu	Lignes	(5-1)	$2,04 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,05$	37 ± 3	123 ± 4
		Cercle	(5-1)	$2,44 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,03$	44 ± 3	161 ± 3
3	Ni	Lignes	(5-1)	$1,06 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,04$	40 ± 4	102 ± 7
		Cercle	(5-1)	$1,38 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,04$	42 ± 5	143 ± 5
4	Ni	Lignes	(5-2)a	$1,59 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,02$	69 ± 7	129 ± 4
		Lignes	(5-2)b	$2,2 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,08$	40 ± 3	76 ± 7
		Cercle	(5-2)a	$1,85 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,03$	139 ± 3	162 ± 1
		Cercle	(5-2)b	$2,38 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	52 ± 6	145 ± 3
5	Ni	Lignes	(5-1)	$1,9 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,3$	36 ± 6	140 ± 20
		Cercle	(5-2)a	$1,60 \pm 0,08$	$0,14 \pm 0,07$	117 ± 2	136 ± 3
		Cercle	(5-2)b	$4,18 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,03$	28 ± 4	114 ± 2
6	Ni	Lignes	(5-1)	$2,76 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,04$	29 ± 5	120 ± 6
		Cercle	(5-1)	$2,96 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,03$	29 ± 3	145 ± 4

Finalement, le Tableau 5-5 présente le temps requis à partir du début de la fonte pour atteindre le maximum de différence entre les deux mesures de l'angle, ainsi que le temps à partir du début de la fonte requis pour obtenir une différence d'angle inférieure à 10°. Cette dernière valeur représente le temps minimum que doit passer la soudure à l'état liquide pour que, lorsque solidifiée, celle-ci ait une forme sans étranglement.

Comme le montre la différence entre les mesures prises sur les échantillons #3 et sa réplique #4 (Tableaux 5-4 et 5-5), la reproductibilité de l'expérience de mesure *in situ* de la vitesse de fonte n'est pas excellente. Nous évoquerons des hypothèses à ce sujet à la section 6.1.

Tableau 5-5 : Synthèse des résultats des courbes de différence d'angle

Échantillon	t max différence (s)	t différence < 10° (s)
1	1,4±0,7	2,5±0,1
2	0,9±0,6	1,9±0,5
3	0,3±0,3	2±1
4	0,6±0,5	1,7±0,4
5	2±1	3,5±0,6
6	1,3±0,9	1,7±0,9

Voici les points à retenir pour cette section :

- Lors de la fonte de la bille de soudure, celle-ci passe par une forme qui, une fois solidifiée, crée un étranglement qui maximise la concentration de contrainte. Le moment correspondant à cette forme est donné par le maximum de différence entre l'angle de soudure mesuré par la méthode des lignes et celui mesuré par la méthode des cercle et est compris entre 0,3 et 2 secondes.
- De 1,7 à 3,5 secondes après la fonte, la bille de soudure atteint une forme qui, une fois solidifiée, minimise la concentration de contrainte.

5.2 Dissolution et consommation des métaux

On a voulu dans cette section mesurer la vitesse de consommation du nickel et du cuivre en variant les conditions de soudure pour s'assurer que la soudure ne fasse pas défaut par une disparition complète de la couche de métal. Finalement, nous avons voulu faire le lien avec les résultats de croissance des IMC de manière à comprendre les mécanismes liant la croissance des phases IMC et la consommation des métaux.

Définissons premièrement ce que l'on appelle la dissolution et la consommation. La dissolution est la mise en solution d'un métal dans l'étain liquide sans qu'il y ait de réaction chimique. La consommation du métal est la réaction de celui-ci à son état solide vers une phase IMC. Nous allons toutefois utiliser le terme « courbe de dissolution »

pour décrire la courbe montrant la quantité de métal consommé ou dissous en fonction du temps. Nous utiliserons le terme « consommation » dans le cas où on ne sait pas si la diminution de l'épaisseur de métal observée est le résultat de la dissolution ou de la consommation.

La mesure de consommation des métaux s'effectue par diffraction des rayons X *in situ* par source synchrotron. On centre le détecteur sur un pic du métal et on effectue un recuit en mode isotherme avec une montée rapide de la température à la valeur désirée afin d'éviter une consommation importante avant l'atteinte de la température de l'isotherme. Pendant cet isotherme, on enregistre des courbes de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ à un intervalle de temps régulier et ce pour un nombre N prédéterminé de courbes. Lorsque que l'isotherme est terminée, on obtient une matrice de données de diffraction mesurant 1024 pixels par N que l'on appellera « relevé de diffraction ». Un exemple de relevé est donné à la Figure 5-6 a), où l'on trace l'intensité diffracté par le pic de Cu (111) en fonction du temps sous forme d'une image contour.

Le relevé présenté à la Figure 5-6 a) est analogue aux autres relevés de dissolution et consommation et montre principalement trois phénomènes. Premièrement, on y observe la diminution progressive de l'intensité du pic, associée à la consommation du métal. Deuxièmement, on note une augmentation rapide et marquée de l'intensité du pic au début du relevé ($t = 25$ secondes), provenant de la croissance des grains du métal du fini et de l'augmentation du bruit de fond associé à la fonte de l'étain. Finalement, on observe un changement de la position centrale du pic au début et à la fin du relevé, dû à la dilatation thermique avant et après l'isotherme ($t = 25$ et 300 secondes).

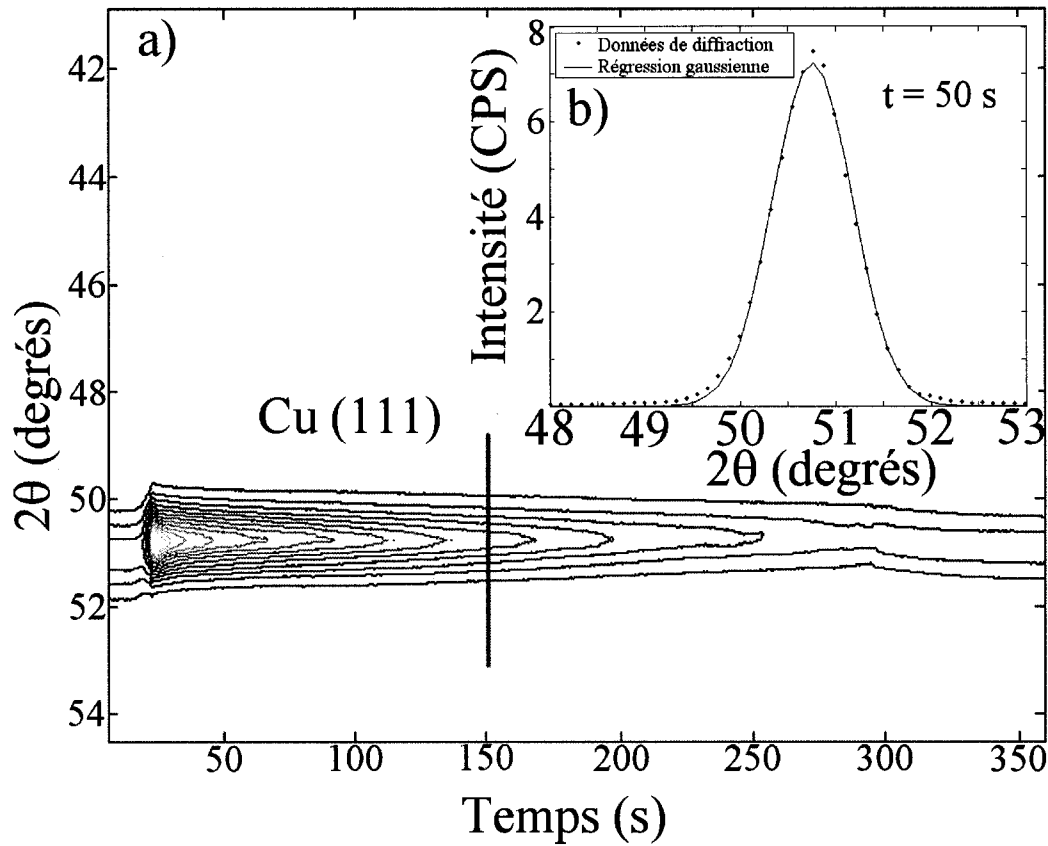


Figure 5-6 : a) Relevé de diffraction avec Sn-0,7Cu à 250°C (isotherme), b) courbe de diffraction et régression gaussienne à t = 150 secondes

Les pics de diffraction obtenus dans nos relevés ont une forme très similaire à celle d'une fonction gaussienne. Pour analyser des données de diffraction, nous avons effectué une régression pour chaque courbe en supposant que le signal diffracté suit une fonction gaussienne :

$$I_G(2\theta) = ae^{-\left(\frac{(2\theta-b)}{c}\right)^2} \quad (5-3)$$

$$I_{INT} = ac\sqrt{\pi} \quad (5-4)$$

$$PLMH = 2c\sqrt{\ln(2)} \quad (5-5)$$

où a , b et c sont les paramètres de la régression, I_{INT} est l'intensité intégrée sous le pic et la valeur PLMH représente la pleine largeur à mi-hauteur du pic.

Cette approximation, voir Figure 5-6 b), donne une bonne évaluation de l'aire sous la courbe, même si elle introduit une erreur sur la forme de la courbe. Comme nos analyses sont basées sur la variation de l'aire sous les pics de diffraction en fonction du temps, l'approximation gaussienne est justifiée.

Ce que l'on veut obtenir ici est une série de 6 vecteurs contenant pour chaque courbe de diffraction le temps, la température, les paramètres a , b et c et finalement, l'intensité intégrée I_{INT} . De manière plus technique, on obtient ceci en évaluant manuellement les paramètres (a , b , c) de la régression pour la première courbe du relevé ($t = 1$). Un algorithme de moindres carrés permet alors de trouver les meilleurs paramètres de la régression à partir de cette évaluation de départ. Le logiciel que l'on a élaboré pour ce projet passe alors à la prochaine courbe en prenant les paramètres précédents comme point de départ pour la nouvelle courbe et ainsi de suite jusqu'à la fin du relevé.

Avant d'être en mesure de procéder à l'analyse des résultats, il faut transformer le signal intégré I_{INT} en épaisseur en utilisant la technique décrite dans la section 4.4. Dans un deuxième temps, comme l'analyse des processus physiques se fait à partir de l'épaisseur consommée et non pas à partir de l'épaisseur restante, il faut soustraire l'épaisseur trouvée à l'épaisseur initiale. Ces deux étapes nécessitent une connaissance de l'épaisseur initiale. L'incertitude sur cette épaisseur initiale introduit donc une erreur sur l'épaisseur dissoute à chacune de ces deux étapes mentionnées précédemment, ce qui se traduit par un changement de pentes affectant la qualité de nos analyses. Ceci devra être considéré au moment de l'interprétation des résultats.

Finalement, le Tableau 5-6 donne, pour les plans étudiés dans cette section, les épaisseurs critiques $X_{5\%}$ au-delà desquelles il faut corriger pour l'épaisseur (section 4.4), et $X_{95\%}$ au-delà de laquelle une augmentation d'épaisseur n'a presque aucune incidence sur le signal diffracté.

Tableau 5-6 : Distances $X_{5\%}$ et $X_{95\%}$ pour les plans étudiés dans cette section

Plan	d_{hkl} (Å)	λ (Å)	α (μm^{-1})	$X_{5\%}$ (μm)	$X_{95\%}$ (μm)
Cu (111)	2,088	1,797	0,0702	0,16	9,2
Ni (111)	2,034	1,797	0,0654	0,17	10

Comme les couches de métaux étudiées ici sont plus minces que $X_{95\%}$, il sera possible d'effectuer la correction en épaisseur telle que décrite à la section 4.4.

5.2.1 Dissolution et consommation dans le système cuivre

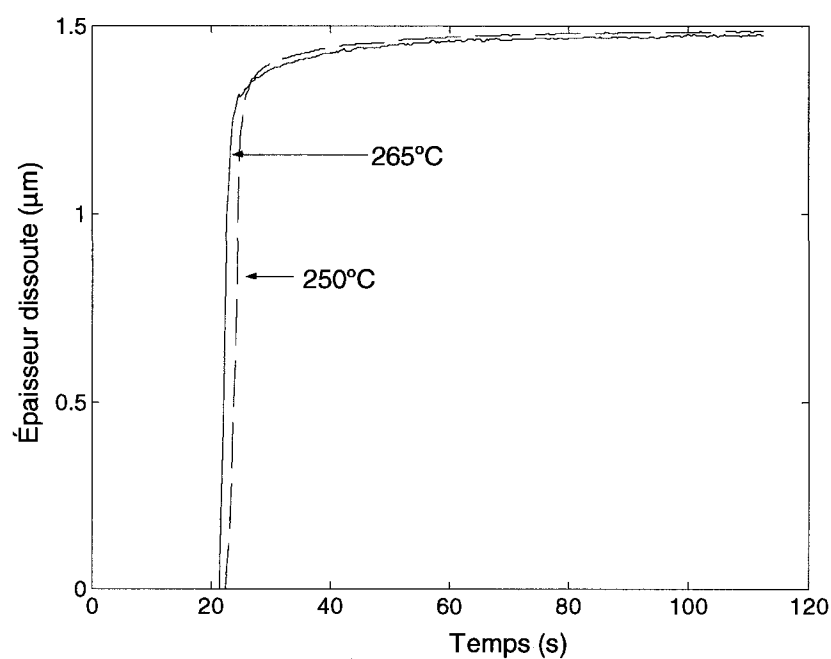
Pour la soudure sur cuivre, nous avons étudié des séries d'isothermes à des températures allant de 235 à 295°C sur des substrats A (Tableau 5-2) avec trois alliages. Le Tableau 5-7 résume les conditions expérimentales dans lesquelles les relevés ont été acquis. Nous avons également converti le signal de diffraction en épaisseur dissoute en fonction du temps (Figures 5-7 à 5-9) pour les trois alliages de soudure.

Sur les deux courbes de dissolution pour la série avec étain pur (Figure 5-7), on observe que les courbes à 250 et 265°C sont presque confondues et que la consommation y passe de rapide à lente dans l'espace d'environ 5 secondes à environ $t = 25$ secondes.

La Figure 5-8 montre l'épaisseur de cuivre dissous pour la série d'échantillons soudés avec l'alliage eutectique Sn-0,7Cu. On observe une consommation croissante du cuivre avec la température à 280 et 295°C, mais la tendance n'est pas aussi claire à plus faible température. Il semble que pour $t < 150$ secondes, la consommation du cuivre soit minimale pour $T = 250^\circ\text{C}$, alors que pour $t > 150$ secondes, elle est minimale pour $T = 265^\circ\text{C}$. Il est possible que cette tendance contre-intuitive soit le résultat d'un changement de morphologie (Figure 5-28) dans la couche d'IMC à l'interface en fonction de la température, ou encore un effet de la correction en épaisseur. Nous y reviendrons dans les sections 6.2 et 6.3.

Tableau 5-7 : Liste des échantillons pour la consommation du cuivre

T_{iso} (°C)	N courbes	Intervalle (ms)	Durée (min:sec)	Alliage
250	720	250	1:30	Sn
265	720	250	1:30	Sn
235	1440	250	4:30	Sn-0,7Cu
250	1440	250	4:30	Sn-0,7Cu
265	1440	250	4:30	Sn-0,7Cu
280	1440	250	4:30	Sn-0,7Cu
295	1440	250	4:30	Sn-0,7Cu
235	800	1000	10	Sn-0,9Cu
250	800	1000	10	Sn-0,9Cu
265	800	1000	10	Sn-0,9Cu
295	800	1000	10	Sn-0,9Cu

**Figure 5-7 : Épaisseur de cuivre dissous en fonction du temps avec étain pur montrant la dissolution initiale rapide du cuivre**

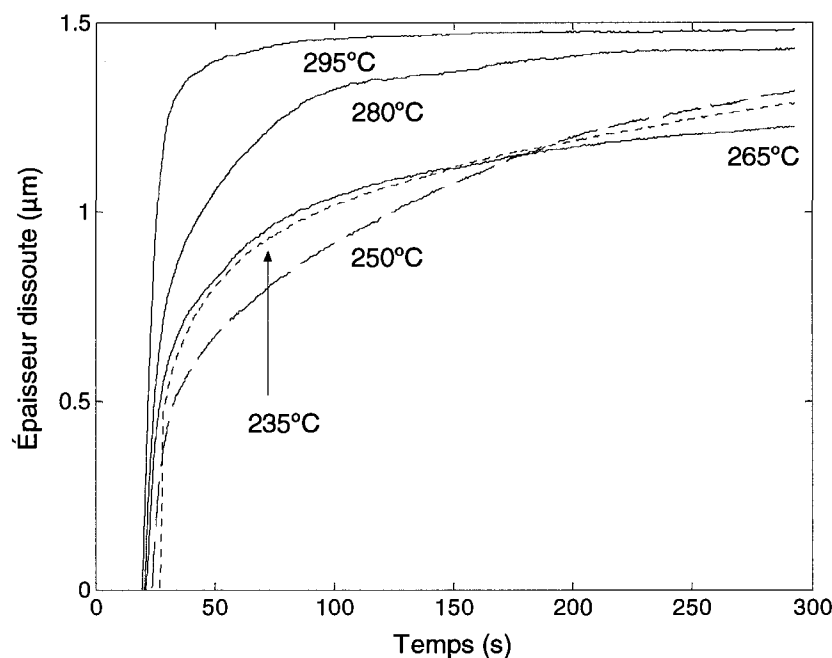


Figure 5-8 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec Sn-0,7Cu montrant que la progression de la vitesse de consommation du cuivre n'est pas directe avec la température

Dans le cas de l'alliage hyper eutectique Sn-0,9Cu (Figure 5-9) les courbes de dissolution sont relativement confondues, mis à part l'isotherme à 235°C qui se démarque par une faible consommation du cuivre. De plus, on observe que les courbes de dissolution montrent des tendances moins claires qu'avec l'étain pur ou l'alliage eutectique. Notons finalement que même après 600 secondes (10 minutes) à 295°C, l'alliage hypereutectique n'a pas consommé les 1,5 μm de cuivre du fini.

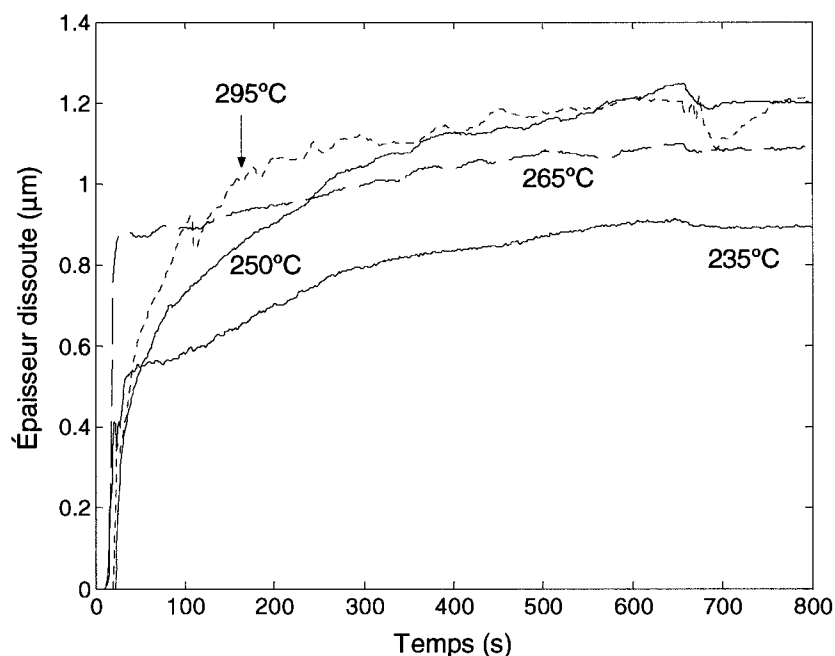


Figure 5-9 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec du Sn-0,9Cu

Le Tableau 5-8 résume les mesures effectuées à partir des courbes de dissolution telle que la vitesse, V_{ini} , de dissolution (on verra plus tard, section 5.3, qu'il s'agit effectivement de dissolution), calculée sur les quatre premiers points de la consommation rapide. Comme la vitesse de consommation change beaucoup dans les premiers instants, on rapporte également dans le Tableau 5-8 le temps requis pour consommer $1\text{ }\mu\text{m}$ de cuivre (temps $1\text{ }\mu\text{m}$). Finalement, on rapporte la température à laquelle a été calculée la vitesse initiale de dissolution, ($T_{V_{ini}}$). Celle-ci est différente de T_{iso} étant donné que la consommation du cuivre commence pendant la rampe en température. On remarque que l'alliage hypereutectique, ainsi que l'alliage eutectique dans une moindre mesure, ralentissent efficacement la consommation du cuivre.

Il est également possible de présenter l'information obtenue à partir des courbes de dissolution sous forme de graphique double-logarithmique afin de voir quels exposants de consommation et dissolution suivent les courbes en fonction du temps. La Figure 5-10 montre ce changement d'exposant en fonction du temps qui se produit avec

l'étain pur. Les Figures 5-11 et 5-12 montrent ces changements d'exposant avec l'alliage eutectique et hypereutectique, respectivement où l'on a multiplié les courbes par des facteurs (à gauche de chaque courbes) pour comparer les résultats aux différentes températures.

Tableau 5-8 : Vitesse de dissolution initiale et temps pour consommer 1 μm Cu

T_{iso} ($^{\circ}\text{C}$)	Alliage	T (V_{ini}) ($^{\circ}\text{C}$)	V_{ini} ($\mu\text{m/s}$)	temps 1 μm (s)
250	Sn	244 $\pm$ 2	0,26 $\pm$ 0,03	25 $\pm$ 1
265	Sn	250 $\pm$ 2	0,9 $\pm$ 0,2	23 $\pm$ 1
235	Sn-0,7Cu	233 $\pm$ 2	0,3 $\pm$ 0,2	100 $\pm$ 20
250	Sn-0,7Cu	248 $\pm$ 2	0,11 $\pm$ 0,03	130 $\pm$ 20
265	Sn-0,7Cu	256 $\pm$ 3	0,13 $\pm$ 0,01	90 $\pm$ 20
280	Sn-0,7Cu	265 $\pm$ 3	0,17 $\pm$ 0,03	45 $\pm$ 5
295	Sn-0,7Cu	268 $\pm$ 5	0,21 $\pm$ 0,04	26 $\pm$ 1
235	Sn-0,9Cu	229 $\pm$ 2	0,023 $\pm$ 0,003	*
250	Sn-0,9Cu	239 $\pm$ 4	0,060 $\pm$ 0,05	270 $\pm$ 40
265	Sn-0,9Cu	240 $\pm$ 10	0,08 $\pm$ 0,07	300 $\pm$ 100
295	Sn-0,9Cu	278 $\pm$ 8	0,10 $\pm$ 0,03	170 $\pm$ 30

* : À la fin de l'expérience, 1 μm de cuivre n'avait toujours pas été consommé.

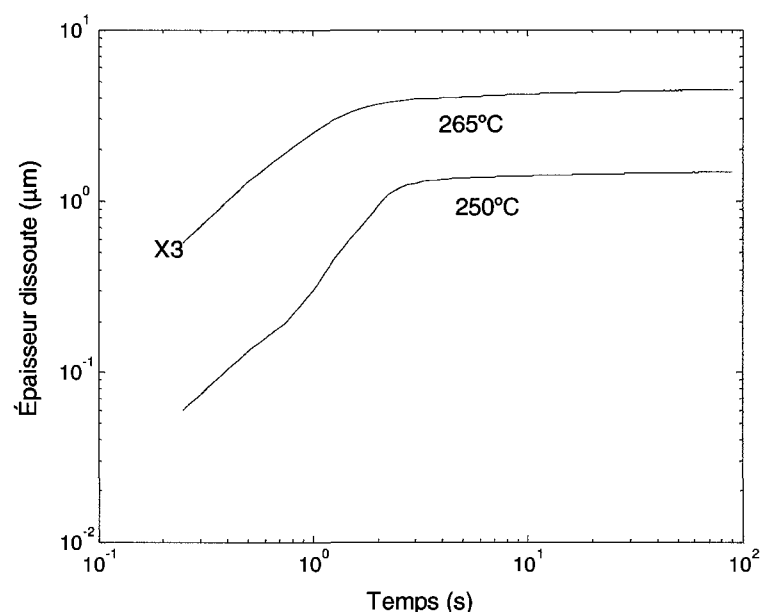


Figure 5-10 : Courbes double log de dissolution du cuivre dans l'étain pur où l'on a séparé les courbes pour fins de clarté par un facteur X3

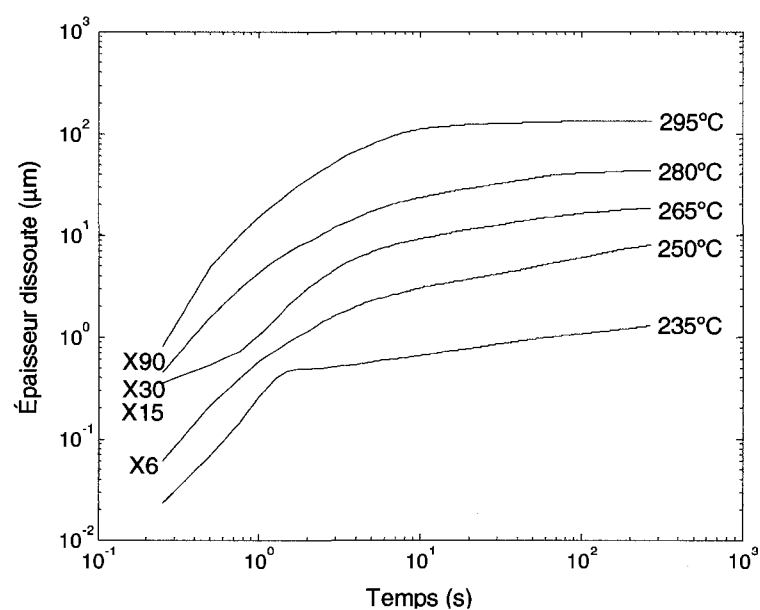


Figure 5-11 : Courbes double log de dissolution du cuivre dans l'alliage Sn-0,7Cu montrant les différents régimes de consommation du cuivre où l'on a séparé les courbes pour fins de clarté par des facteurs de X6 à X90

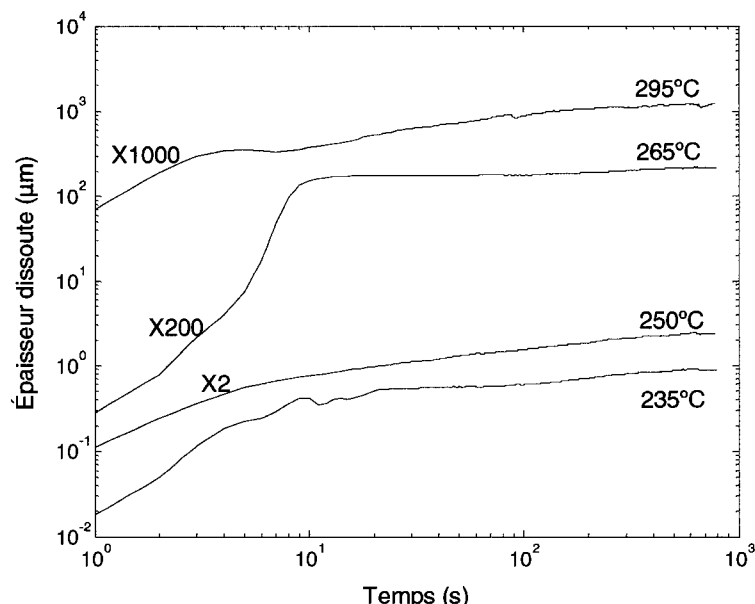


Figure 5-12 : Courbes double log de dissolution du cuivre dans l'alliage Sn-0,9Cu où l'on a séparé les courbes par fins de clarté par des facteurs de X2 à X1000

Les pentes qui sont observées dans les graphiques double-logarithmiques, ainsi que les plages temporelles pendant lesquelles ces pentes sont observées sont résumées au Tableau 5-9. L'information qui y est présentée montre les similitudes dans les pentes (k_1 , k_2 , k_3) et les zones temporelles (t_1 et t_3) observées pour chacun des trois alliages étudiés. Notons finalement que l'obtention d'exposants de consommation à partir d'un graphique double log est une opération particulièrement sensible au temps du début de la consommation. Pour obtenir les valeurs rapportées au Tableau 5-9, nous avons soustrait au temps mesurés (Figures 5-7 à 5-11) les temps t_1 du début de la consommation (Tableau 5-9).

Tableau 5-9 : Synthèse des exposants de dissolution et consommation du cuivre

T_{iso} (°C)	t_1 (s)	k_1	t_2 (s)	k_2	t_3 (s)	k_3
Étain pur						
250	22,5±0,3	1,1±0,2	-	-	-	-
265	21,5±0,3	1,1±0,2	-	-	-	-
Moyenne		1,1		-		-
Sn-0,7Cu						
235	26,8±0,5	1,9±0,2	14 à 276	0,20±0,01	-	-
250	23,5±0,5	1,6±0,4	18 à 189	0,30±0,01	-	-
265	21,0±0,5	1,6±0,2	18 à 69	0,27±0,01	130 à 282	0,13±0,01
280	20,5±0,5	1,6±0,3	19 à 78	0,26±0,01	93 à 213	0,08±0,01
295	19,5±0,5	1,6±0,3	-	-	100 à 283	0,10±0,01
Moyenne		1,7		0,26		0,10
Sn-0,9Cu						
235	12±1	1,7±0,4	110 à 636	0,23±0,01	-	-
250	22±1	1,0±0,2	9 à 605	0,27±0,01	-	-
265	10±1	1,9±0,7	-	-	114 à 694	0,11±0,01
295	20±1	1,2±0,6	9 à 173	0,34±0,01	191 à 621	0,11±0,01
Moyenne		1,5		0,28		0,11

* Les temps t_2 et t_3 sont mesurés à partir du temps de début de la fonte (t_1).

Note : Les incertitudes sont calculées avec la méthode des moindres carrés, équations (2-3) à (2-6).

Finalement, on ajoute deux images MEB d'un échantillon soudé avec Sn-0,7Cu à 295°C pour 10 minutes et préparé avec l'attaque chimique décrite à la section 3.2. Les images montrent les différences morphologiques entre l'extrémité (Figure 5-13 a)), où l'épaisseur d'étain est plus mince, et le centre de l'échantillon (Figure 5-13 b)) où l'épaisseur d'étain est maximale.

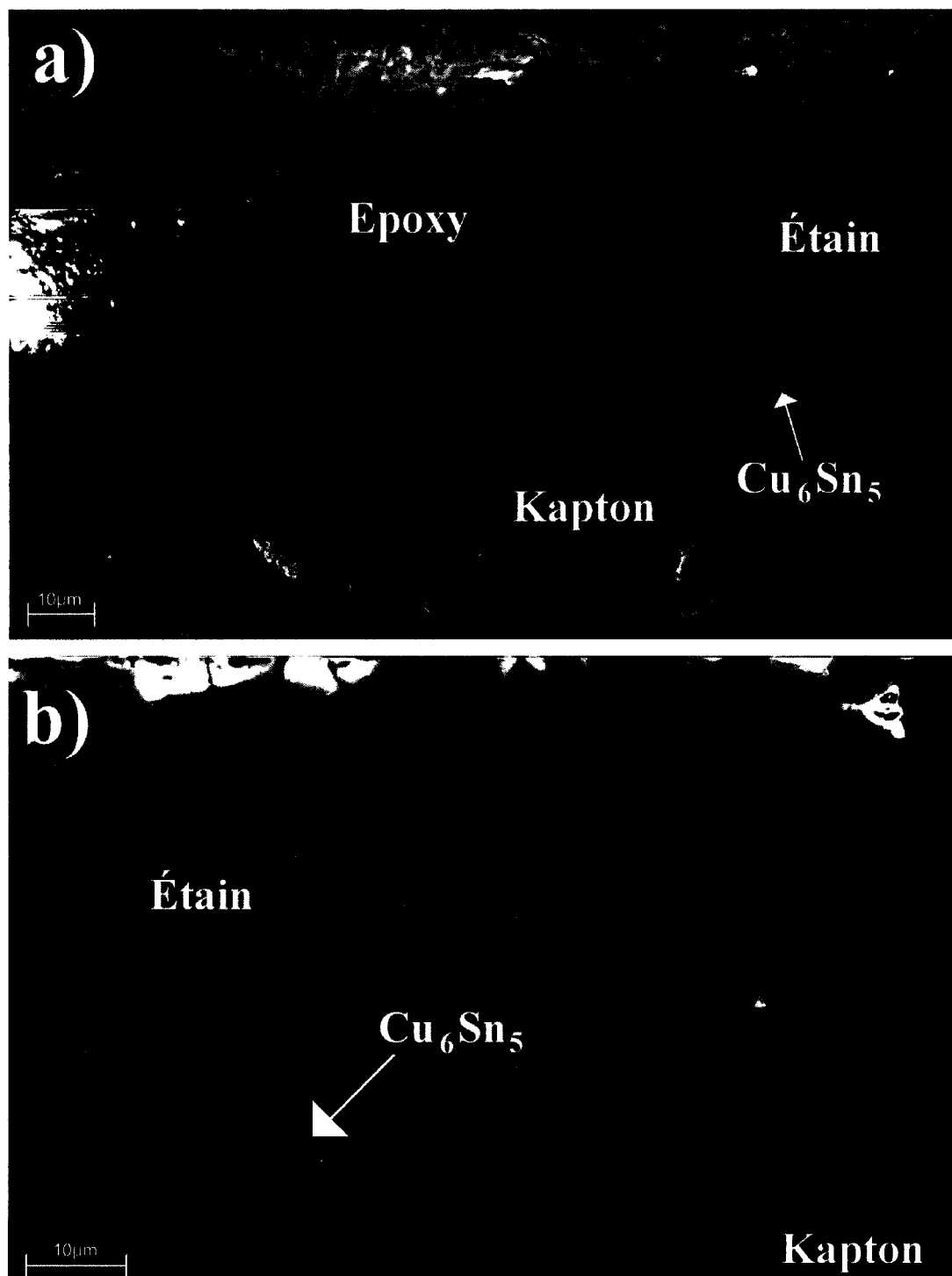


Figure 5-13 : Morphologie des IMC a) près et b) loin du bord de l'échantillon montrant l'influence de l'épaisseur d'étain près de l'interface sur la morphologie

Voici les points à retenir pour cette section :

- Le cuivre est consommé rapidement dans les premiers instants (< 3 secondes) du relevé de diffraction (les mesures de croissance des IMC confirment qu'il s'agit de dissolution à la section 5.3.1).
- Dans l'étain pur, le cuivre entre en solution rapidement et avec un exposant (k_1) près de 1, signifiant que la dissolution est proportionnelle au temps. Pour les alliages contenant du cuivre, cette dissolution est plus lente, mais elle se fait avec un exposant $k_1 > 1$, ce qui implique une dissolution qui accélère dans le temps.
- On observe, pour les alliages Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu, deux autres zones temporelles où les exposants de consommation (k_2 et k_3) sont d'environ 0,25 et 0,1, respectivement, ce qui implique un ralentissement de la consommation vers la fin du relevé.

5.2.2 Dissolution et consommation dans le système nickel

Dans le cas du substrat de nickel, une plus grande attention doit être apportée à la régression gaussienne, car les pics de Cu (111) et de Ni (111) sont partiellement convolués (Figure 5-14) à la longueur d'onde utilisée. En dessous d'une certaine épaisseur de nickel, le pic de celui-ci devient trop difficile à séparer du pic de cuivre pour permettre une régression correcte; on arrête donc le suivi de ce dernier avant sa consommation complète.

Le Tableau 5-10 présente les conditions expérimentales dans lesquelles les données de consommation sur nickel ont été obtenues. Ces données ont été prises sur le substrat B (Tableau 5-2 et Figure 5-14) à toutes les 250 ms pour 1920 courbes (sauf pour le Sn-0,7Cu à 235°C qui compte 1440 courbes).

Une fois les données de régression obtenues à l'aide du logiciel de régression, il faut convertir l'intensité intégrée I_{INT} en épaisseur dissoute en fonction du temps. Pour ce faire, il faut considérer comment les couches sont placées les unes par rapport aux

autres et par rapport aux rayons X incidents. Il faut également définir comment le changement d'épaisseur d'une couche peut affecter le signal diffracté par une autre.

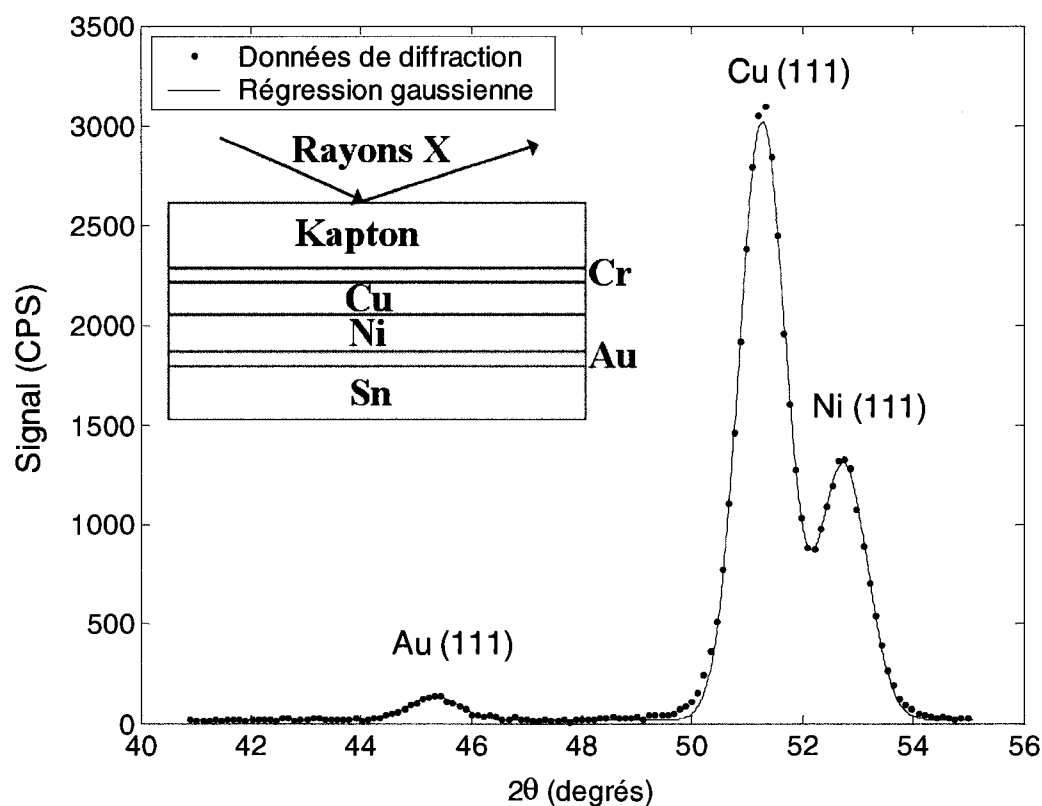


Figure 5-14 : Signal diffracté pour l'échantillon à 250°C montrant la convolution partielle des pics Cu (111) et Ni (111) et substrat B

Pour les expériences sur le substrat B, la première couche de métal frappée par les rayons X est la couche mince de chrome, puis celle de cuivre, suivie de celle de nickel et finalement celle d'or qui est en contact direct avec l'alliage de soudure (Tableau 5-2). Le signal diffracté par la couche de cuivre, en amont du faisceau de rayons X, n'est donc pas affecté par les couches en aval du faisceau, telles que celles de nickel et d'or. Comme nous le verrons un peu plus loin, la consommation de la couche de cuivre commence avant que la couche de nickel ne soit complètement consommée.

Pour convertir le signal de Ni (111) en épaisseur en fonction du temps, il faut donc prendre en considération l'épaisseur de cuivre en fonction du temps.

Tableau 5-10 : Liste des échantillons de consommation et dissolution du nickel

T_{iso} (°C)	Sn	Sn-0,7Cu
235	X	X
250	X	X
280	X	X
295	-	X
310	X	X

On convertit dans un premier temps le signal de Cu (111), qui ne dépend pas de l'épaisseur de nickel, en épaisseur en fonction du temps $X_{Cu}(t)$. On utilise ensuite :

$$I = I_0 e^{\frac{-2}{\sin \theta}(\alpha_{Ni}x_{Ni} + \alpha_{Cu}x_{Cu})} \quad \text{et} \quad \frac{I}{I_0} = \frac{\sin \theta}{2\alpha_{Ni}} \left(e^{\frac{-2}{\sin \theta}(\alpha_{Cu}x_{Cu})} - e^{\frac{-2}{\sin \theta}(\alpha_{Ni}x_{Ni} + \alpha_{Cu}x_{Cu})} \right) \quad (5-6)$$

(5-7)

On convertit ensuite le signal diffracté en épaisseur avec :

$$I_{0Ni} = I_{Ni}(t_1) \frac{2\alpha_{Ni}}{\sin \theta \left(e^{\frac{-2}{\sin \theta}(\alpha_{Cu}x_{Cu}(t_1))} - e^{\frac{-2}{\sin \theta}(\alpha_{Ni}x_{Ni}(t_1) + \alpha_{Cu}x_{Cu}(t_1))} \right)} \quad \text{avec} \quad (5-8)$$

$$x_{Ni}(t) = -\frac{\sin \theta}{2\alpha_{Ni}} \ln \left(e^{\frac{-2}{\sin \theta}(\alpha_{Cu}x_{Cu}(t))} - \frac{I(t)}{I_0} \frac{2\alpha_{Ni}}{\sin \theta} \right) - \frac{\alpha_{Cu}x_{Cu}(t)}{\alpha_{Ni}} \quad (5-9)$$

Dans notre cas, le seul t_1 possible est celui pris au début de recuit où les couches de cuivre et de nickel sont complètes et leurs épaisseurs sont connues. Les résultats ainsi obtenus sont montrés aux Figures 5-15 à 5-18.

La Figure 5-15 montre la consommation du nickel avec l'étain pur pour des isothermes de 235 à 310°C. Comme le montrent les résultats, il est difficile d'évaluer avec précision la vitesse de dissolution initiale, ainsi que d'observer une tendance claire dans la croissance de la consommation avec la température.

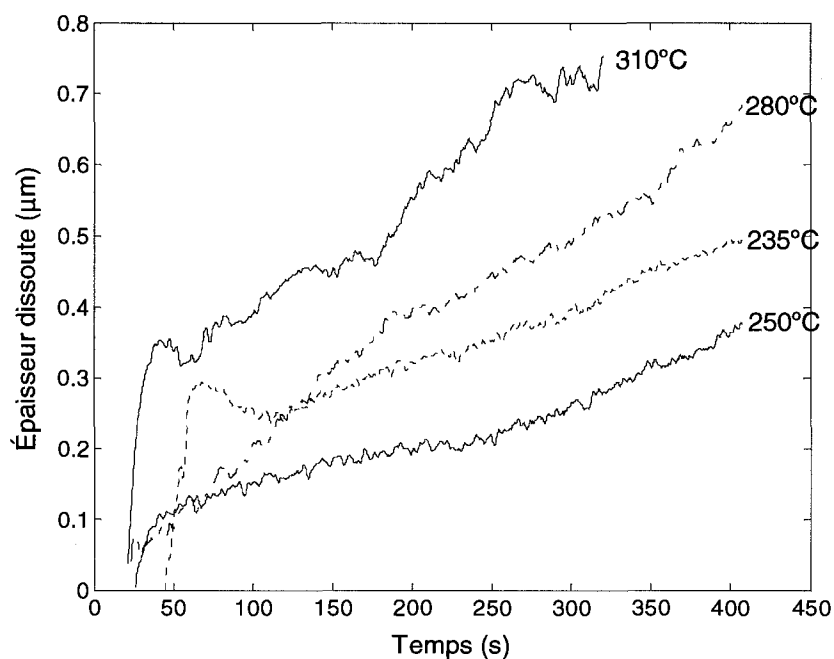


Figure 5-15 : Épaisseur de nickel dissout en fonction du temps avec l'étain pur

Les courbes de dissolution du cuivre suivant la consommation partielle du nickel sont rapportées à la Figure 5-16. La consommation du cuivre n'a pas été observée pour les isothermes à 235 et 250°C lors de l'expérience. L'augmentation soudaine observée sur la courbe de dissolution du cuivre à 310°C à environ 320 secondes est due à l'impossibilité de distinguer le pic de Ni (111) du pic de Cu (111) à partir de ce point. Cette augmentation soudaine est donc une conséquence de la façon dont les données sont traitées.

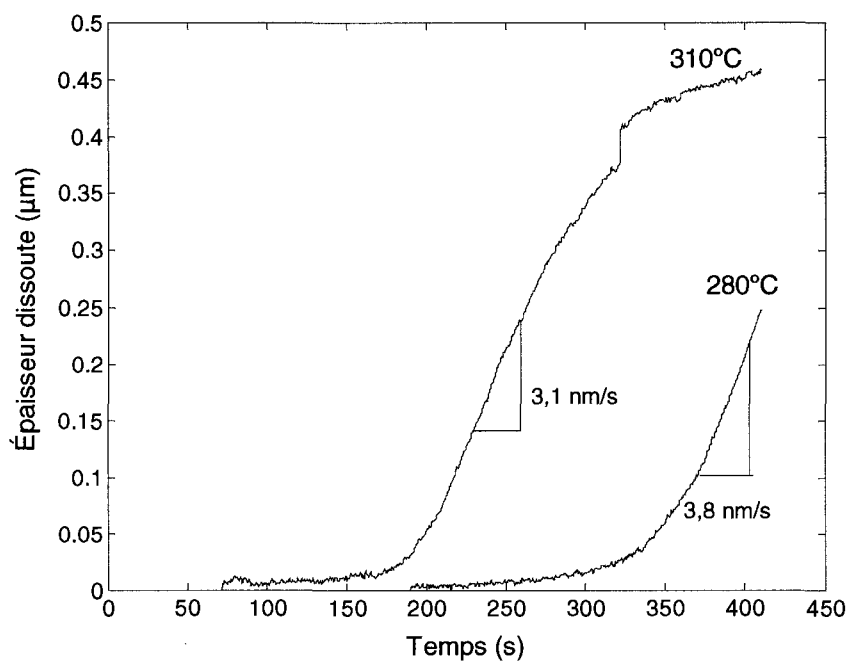


Figure 5-16 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec étain pur

La série d'expériences effectuée avec l'alliage eutectique Sn-0,7Cu (Figure 5-17) montre la tendance d'augmentation de vitesse de consommation en fonction de la température, du moins vers la fin de l'isotherme. La consommation du nickel n'a pas pu être mesurée après 250 secondes pour l'échantillon à 310°C, car le pic de Ni (111) était trop faible par rapport à celui de Cu (111).

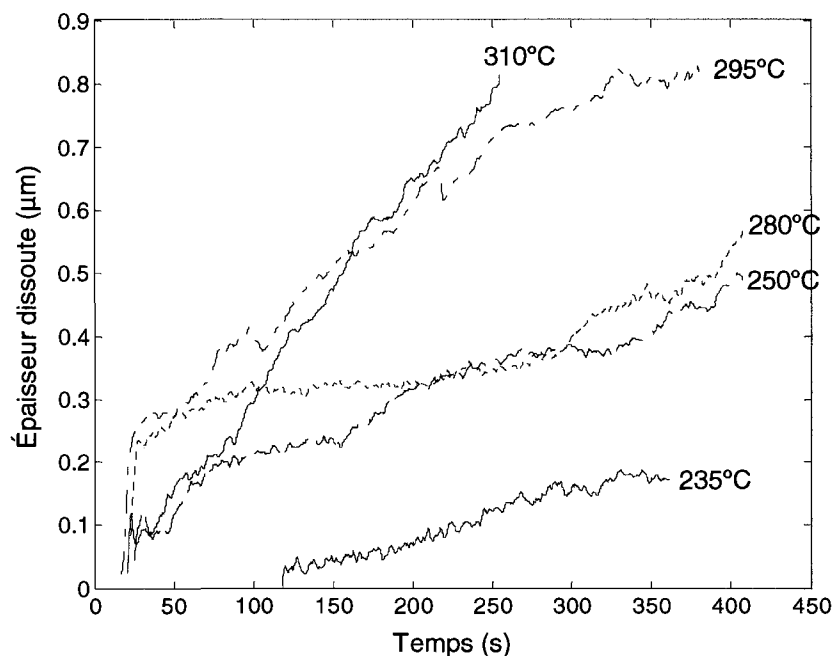


Figure 5-17 : Épaisseur de nickel en fonction du temps avec Sn-0,7Cu

La Figure 5-18 montre la consommation du cuivre pour les échantillons soudés avec du Sn-0,7Cu. On y observe une consommation débutant plus tôt en fonction de la température. On note aussi une séquence de vitesse de consommation lente, suivie d'une accélération puis d'un ralentissement lorsque la couche est presque entièrement consommée. Il est également possible de voir que le logiciel de régression a changé de solution de régression à plusieurs endroits, notamment à 160, 220 et 330 secondes pour l'échantillon à 295°C et à 250 et 280 secondes à 310°C. Ce changement de solution de régression n'affecte toutefois pas l'interprétation de nos résultats qui est basée sur la forme des courbes et la vitesse de consommation maximale.

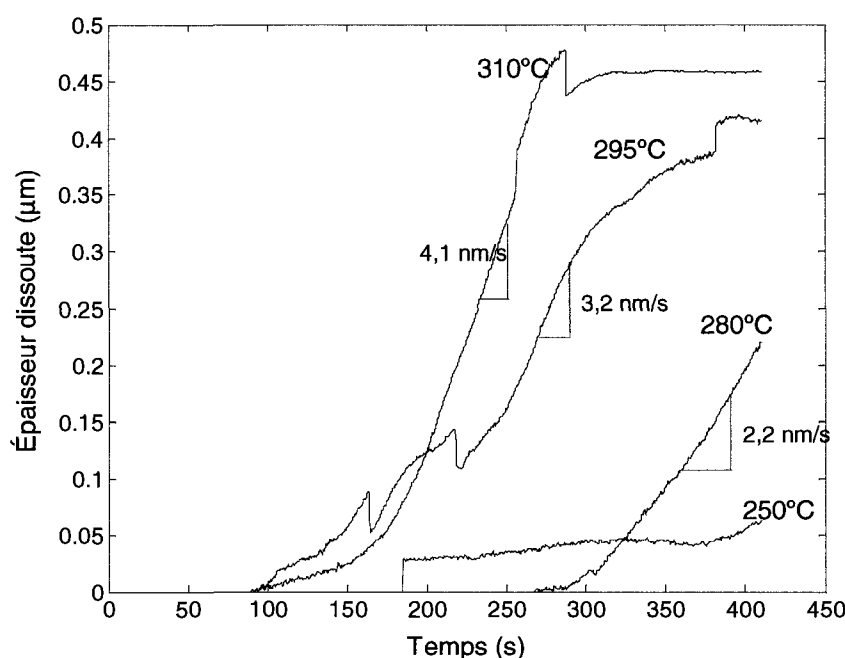


Figure 5-18 : Épaisseur de cuivre dissout en fonction du temps avec Sn-0,7Cu

Le Tableau 5-11 résume les temps de début de la consommation du cuivre et de fin de la dissolution du nickel. On observe la diminution de ces valeurs en fonction de la température, ainsi que des valeurs statistiquement plus faibles pour l'alliage eutectique que pour l'étain pur.

Il est également possible d'observer dans les courbes de dissolution du cuivre une zone, vers la moitié de la courbe, où la vitesse de consommation est maximale et semble constante. Le Tableau 5-12 résume les mesures de ces vitesses de consommation maximale v_{Cu} , ainsi que les zones temporelle (t_{max}) dans lesquelles elles ont été observées. L'important à noter dans ce tableau est que l'ordre de grandeur dans les vitesses de consommation mesurées est beaucoup moindre que celui observé au Tableau 5-8, alors que la couche de cuivre n'était pas protégée par une couche de nickel.

Les courbes de dissolution pour le nickel sont plus difficiles à interpréter que les courbes de dissolution du cuivre, mais il nous est toutefois possible d'observer des exposants de consommation avec une courbe double-logarithmique.

Tableau 5-11 : Temps de début et de fin de consommation du cuivre et du nickel

T_{iso} (°C)	Alliage	Début Cu (s)	Fin Ni (s)
235	Sn	*	*
250	Sn	*	*
280	Sn	200	*
310	Sn	168	319
235	Sn-0,7Cu	*	*
250	Sn-0,7Cu	375	*
280	Sn-0,7Cu	267	*
295	Sn-0,7Cu	98	379
310	Sn-0,7Cu	95	254

* : N'a pas été observé.

Tableau 5-12 : Vitesses de consommation maximale du cuivre

T_{iso} (°C)	Alliage	t_{max} (s)	v_{Cu} (nm/s)
280	Sn	375 à 410	$3,8 \pm 0,1$
310	Sn	192 à 290	$3,1 \pm 0,1$
280	Sn-0,7Cu	356 à 410	$2,2 \pm 0,1$
295	Sn-0,7Cu	249 à 299	$3,2 \pm 0,1$
310	Sn-0,7Cu	196 à 272	$4,1 \pm 0,1$

La Figure 5-19 montre un graphique double-logarithmique du nickel dissous dans l'étain pur. Comparativement à la consommation du cuivre, il est plus difficile d'observer une différence dans la pente initiale et dans le reste de la courbe de dissolution. Il est également possible de noter que l'exposant de consommation augmente vers la fin de la courbe plutôt que de ralentir (Tableau 5-13). Cette augmentation est également observée dans la consommation avec l'alliage eutectique Sn-0,7Cu (Figure 5-20).

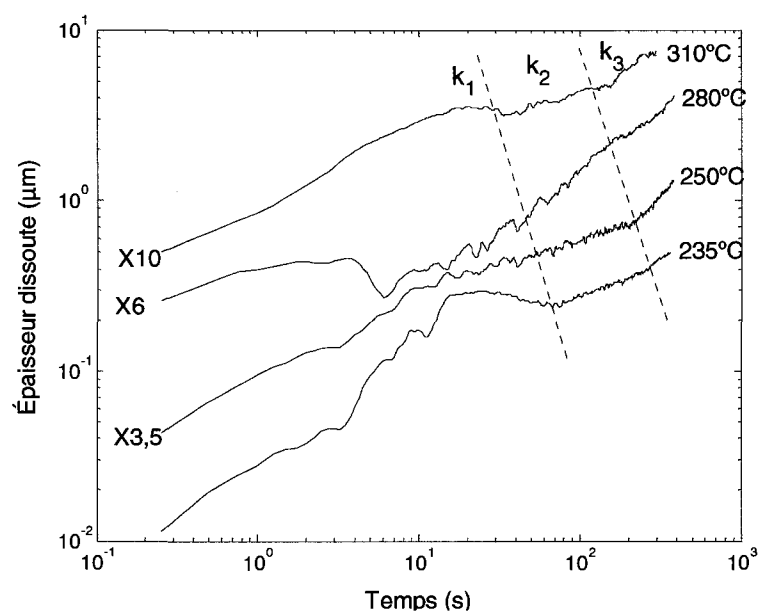


Figure 5-19 : Courbes double log de dissolution du nickel dans l'étain pur montrant les différents régimes de consommation du cuivre où l'on a séparé les courbes pour fins de clarté par des facteurs de X3,5 à X10

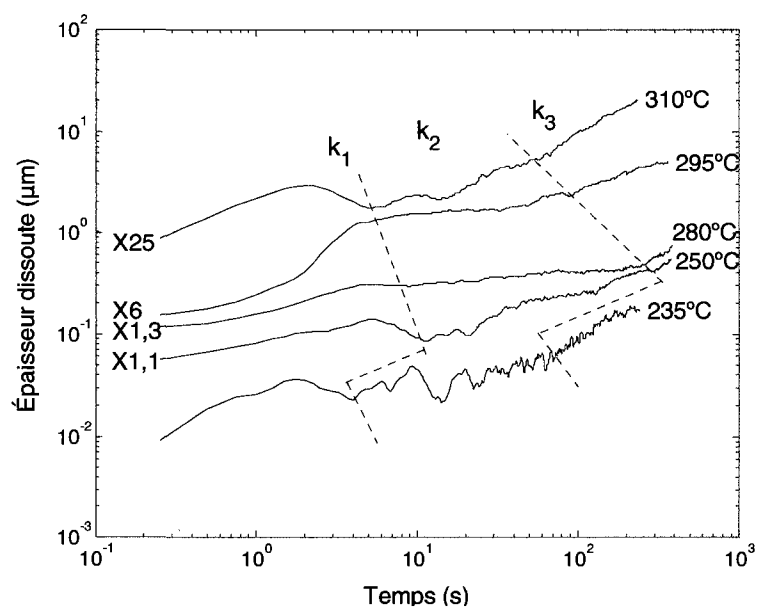


Figure 5-20 : Courbes double log de dissolution du nickel dans l'alliage Sn-0,7Cu où l'on a séparé les courbes pour fins de clarté par des facteurs de X1,1 à X25

Finalement, le Tableau 5-13 fait la synthèse des pentes observées avec l'étain pur et l'alliage eutectique. Une interprétation de la valeur de ces pentes sera donnée dans la section 6.2.

Tableau 5-13 : Synthèse des pentes des courbes double logarithmique (nickel)

T_{iso} (°C)	t_1 (s)	k_1	t_2 (s)	k_2	t_3 (s)	k_3
Étain pur						
235	44,75	$0,75 \pm 0,04$	75 à 244	$0,36 \pm 0,02$	257 à 360	$0,68 \pm 0,01$
250	26,25	$0,62 \pm 0,04$	9 à 226	$0,29 \pm 0,01$	198 à 405	$1,01 \pm 0,01$
280	21,5	$0,43 \pm 0,03$	35 à 155	$0,27 \pm 0,01$	155 à 249	$0,88 \pm 0,02$
310	23,0	$0,4 \pm 0,1$	6 à 57	$0,53 \pm 0,03$	63 à 177	$0,88 \pm 0,02$
Moyenne		0,55		0,36		0,86
Sn-0,7Cu						
235	118	$0,7 \pm 0,2$	12 à 95	$0,53 \pm 0,04$	76 à 188	$1,05 \pm 0,04$
250	25	$0,44 \pm 0,05$	165 à 250	$0,52 \pm 0,02$	304 à 390	$1,12 \pm 0,03$
280	22,5	$0,42 \pm 0,02$	166 à 270	$0,30 \pm 0,02$	269 à 298	$1,8 \pm 0,1$
295	17	$0,47 \pm 0,06$	111 à 316	$0,55 \pm 0,01$	-	-
310	20,75	$0,8 \pm 0,2$	30 à 72	$0,48 \pm 0,03$	70 à 106	$1,21 \pm 0,03$
Moyenne		0,57		0,48		1,3

* Les temps t_2 et t_3 sont mesurés à partir du temps de début de la fonte (t_1).

Voici les points à retenir pour cette section :

- La dissolution et la consommation du nickel est plus lente que celle du cuivre à toute les températures mesurées.
- La consommation du cuivre est ralentie d'un facteur près de 10, en comparant v_{Cu} (Tableau 5-12) et temps $1\mu m$ (Tableau 5-8) lorsque le cuivre est recouvert d'une couche de nickel d'une épaisseur de $1\mu m$.
- Contrairement à celle du cuivre, la consommation du nickel se fait dans un dernier temps (exposant k_3) avec un exposant qui augmente (par rapport à k_2) et passe d'environ 0,36 à 0,86 pour l'étain pur et de 0,48 à 1,3 pour l'alliage Sn-0,7Cu. Ceci peut signifier que le nickel n'est plus consommé par couche, mais de plusieurs côtés à la fois.

5.3 Croissance des IMC

Le but de cette section est de déterminer quelles phases IMC sont en croissance lors de la soudure, avec quelle prédominance et avec quelle vitesse. On voulait également savoir quels conditions et temps de soudure minimisent ou maximisent la quantité d'IMC à l'interface de soudure.

On étudie la croissance des IMC en utilisant la même technique que pour la dissolution et consommation des métaux, c'est-à-dire la diffraction *in situ* des rayons X. Deux types de substrats sont utilisés : un substrat de Kapton sur lequel on dépose des couches minces de métal (tel que décrit dans le Tableau 5-2) et un substrat de cuivre d'une épaisseur nominale de $18\mu m$ sans dépôt.

Le Tableau 5-14 résume les distances $X_{5\%}$ et $X_{95\%}$ pour les plans cristallins qui sont étudiés dans cette section, ainsi que les longueurs d'ondes auxquelles ces plans ont été étudiés. Comme le montrent les résultats présentés dans ce chapitre, ces épaisseurs critiques sont souvent dépassées et une attention particulière doit être apportée à l'interprétation des résultats, voir section 6.3.

Tableau 5-14 : Distances $X_{5\%}$ et $X_{95\%}$ pour les plans étudiés dans cette section

Plan	d_{hkl} (Å)	λ (Å)	α (μm^{-1})	$X_{5\%}$ (μm)	$X_{95\%}$ (μm)
Cuivre sur Kapton (substrat A)					
Cu_6Sn_5 (101)	2,964	1,797	0,2115	0,037	2,1
Cu_6Sn_5 (002)	2,549	1,797	0,2115	0,043	2,5
Cu_3Sn (201)	2,375	1,797	0,1749	0,055	3,2
Cuivre épais (substrat C)					
Cu_6Sn_5 (103)	1,540	1,409	0,1101	0,11	6,2
Cu_6Sn_5 (202)	1,482	1,409	0,1101	0,11	6,5
Cu_3Sn (203)	1,369	1,409	0,0906	0,15	8,5
Nickel sur Kapton (substrat B)					
Ni_3Sn_4 (-311)	2,680	1,797	0,2439	0,035	2,1
Ni_3Sn_4 (310)	2,840	1,797	0,2439	0,033	1,9
Ni_3Sn_4 (111)	2,950	1,797	0,2439	0,035	1,9

* : Référence [25]

5.3.1 Croissance dans le système cuivre (substrats A et C)

Le Tableau 5-15 présente la liste des échantillons sur lesquels nous avons effectué nos observations sur Kapton. Ces observations ont été réalisées en prenant 800 courbes de diffractions séparées par 1000 ms à une longueur d'onde de 1,797 Å et en plaçant l'échantillon à $\omega = 22^\circ$ et le centre du détecteur à $2\theta_0 = 38^\circ$. Pour ces observations, nous avons utilisé une rampe en température rapide de 35°C par seconde pour atteindre la température d'isotherme.

Tableau 5-15 : Liste des échantillons (substrat A)

T_{iso} (°C)	Sn	Sn-0,7Cu	Sn-0,9Cu
235	-	X	X
250	X	X	X
265	X	X	X
280	X	X	X
295	X	X	X

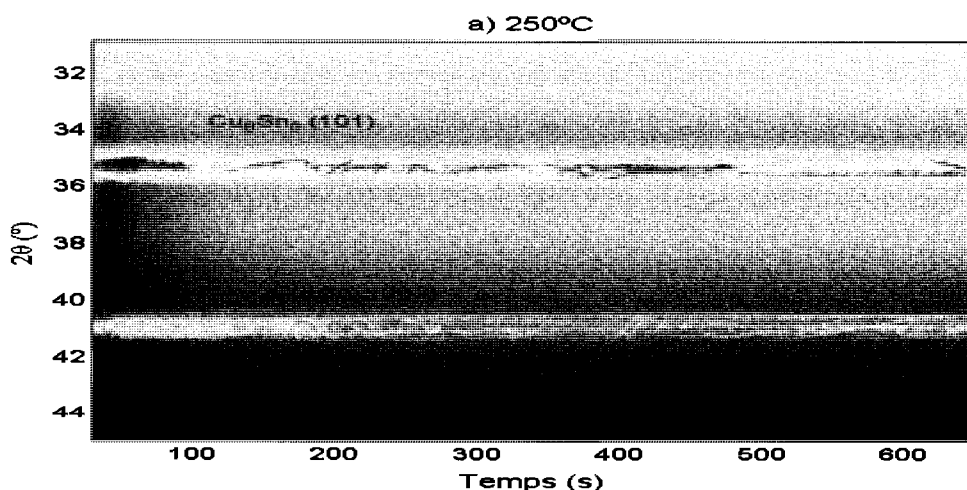
Le Tableau 5-16 donne la liste des échantillons étudiés sur le substrat de cuivre épais. Les courbes de diffraction acquises ici l'ont été avec une longueur d'onde de 1,409 Å, une rampe en température de 3°C/s et une position du détecteur fixée à $2\theta_0 = 55^\circ$.

Tableau 5-16 : Liste des échantillons et des conditions expérimentales (substrat C)

T_{iso} (°C)	Alliage	ω (°)	N courbes	Intervalle (ms)
250	Sn	29	2250	300
260	Sn	27,0	1550	500
270	Sn	27,0	1550	500
280	Sn	27,0	1550	500
290	Sn	27,0	1550	500
265	Sn-0,7Cu	27,5	2250	350
280	Sn-0,7Cu	27,0	2250	350
250	Sn-0,9Cu	27,0	1550	500
260	Sn-0,9Cu	27,5	1550	500
270	Sn-0,9Cu	27,5	1550	500
280	Sn-0,9Cu	27,5	1550	500
290	Sn-0,9Cu	27,5	1550	500
300	Sn-0,9Cu	27,5	1550	500

Les données de croissance des IMC sont présentées ici sous la forme de relevés de diffraction plutôt que sous forme d'épaisseur ou de signal en fonction du temps, parce qu'il nous est impossible de faire la conversion du signal de diffraction en épaisseur ($X_{\text{IMC}} > X_{95\%}$) et que nous suivons plusieurs pics de diffraction pour chaque échantillon. Il faut également noter que seuls certains relevés sont présentés ici pour éviter d'allonger le texte inutilement.

La Figure 5-21 montre les plans (101) et (002) de la phase Cu_6Sn_5 , ainsi que le plan (201) de la phase Cu_3Sn pour des isothermes de 10 minutes à a) 250 et b) 295°C avec de l'étain pur (la figure montre seulement la partie du relevé où la température est constante). On observe pour ces deux relevés la formation rapide de la phase Cu_6Sn_5 dès le début de l'expérience avec une brève apparition de la phase Cu_3Sn vers environ $t = 30$ secondes et $2\theta = 44^\circ$. On voit également que quelques instants après être apparus, les pics de Cu_6Sn_5 semblent diminuer en intensité. Notons finalement l'apparition après environ 100 secondes de raies minces qui semblent parfois changer de position angulaire avec le temps et qui sont accompagnées de variations rapides de l'intensité diffractée. Nous reviendrons à la section 6.3.3 sur la signification de ces raies.



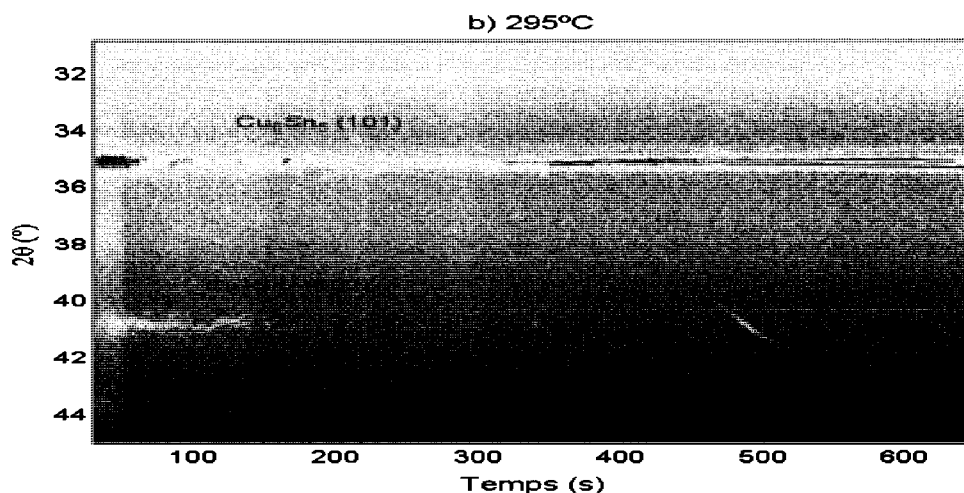
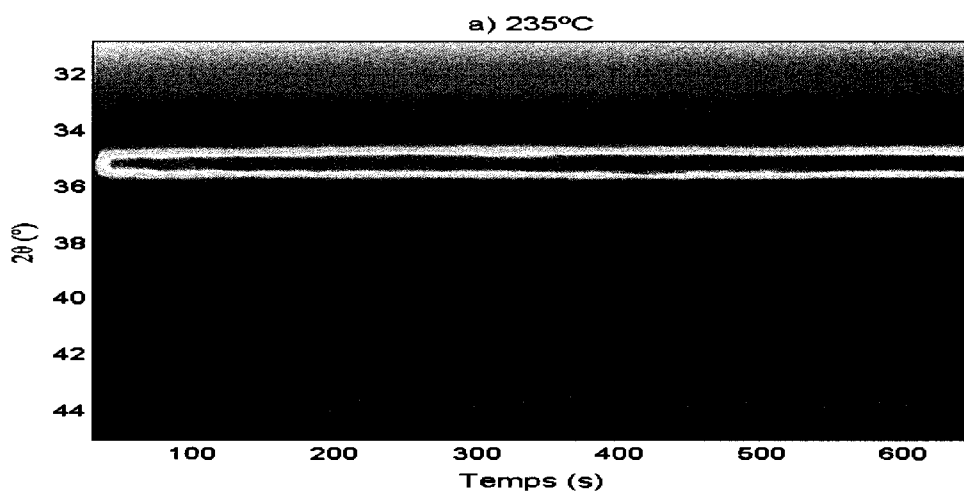


Figure 5-21 : Relevés de diffraction sur cuivre (Kapton) avec étain pur à a) 250 et b) 295°C montrant la croissance et la consommation de Cu_6Sn_5

Avec l'alliage eutectique (Figure 5-22), la décroissance de Cu_6Sn_5 (101) suivant la fonte est seulement observée à des températures supérieures à 235°C. On observe ici la phase Cu_3Sn qui croît suivant un rythme lent, mais constant, alors que la phase Cu_6Sn_5 croît rapidement dès le début. Dans le cas des raies minces, observées pour les pics de Cu_6Sn_5 (101) et (002) à partir de 250°C et pour le pic de Cu_3Sn (201) à partir de 295°C, leur propension à apparaître semble être proportionnelle à la température de l'isotherme.



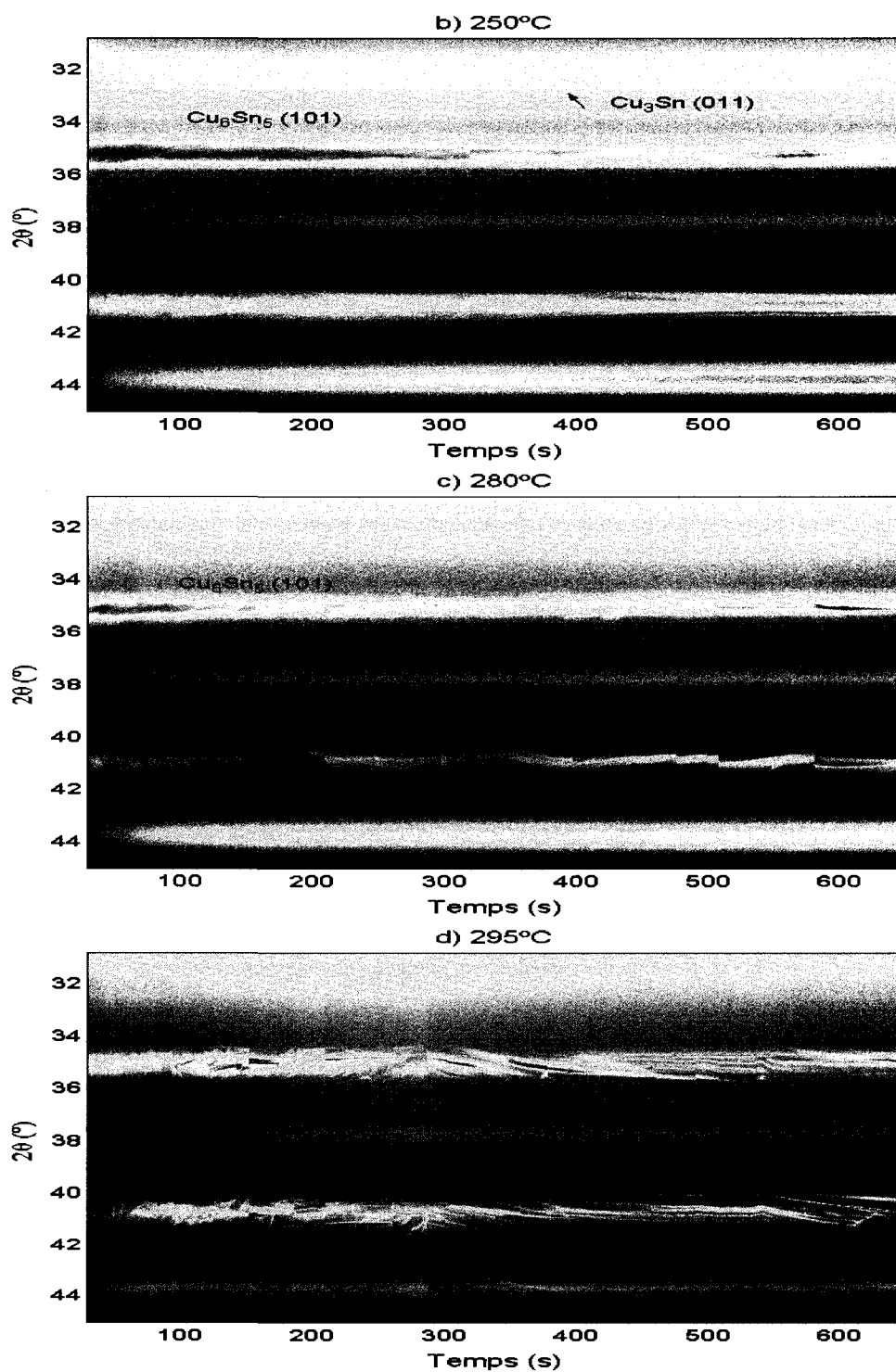
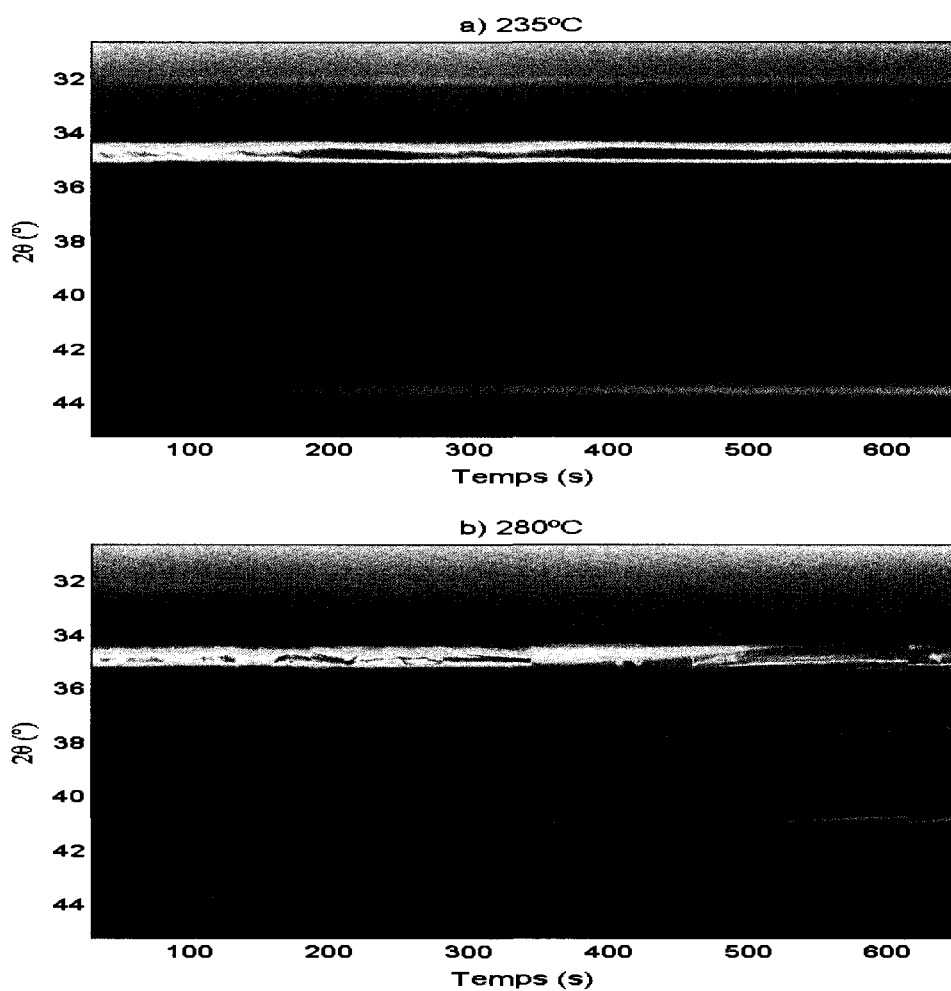


Figure 5-22 : Relevés de diffraction sur cuivre (Kapton) avec Sn-0,7Cu à a) 235, b) 250, c) 280 et d) 295°C montrant la croissance des phases Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn

L'expérience a aussi été effectuée avec l'alliage hypereutectique Sn-0,9Cu (Figure 5-23). On y observe les mêmes comportements globaux que dans le cas de l'alliage eutectique. Les raies sont toutefois moins clairement identifiables dans le cas de la phase Cu_3Sn à 295°C (Figure 5-23 c)).



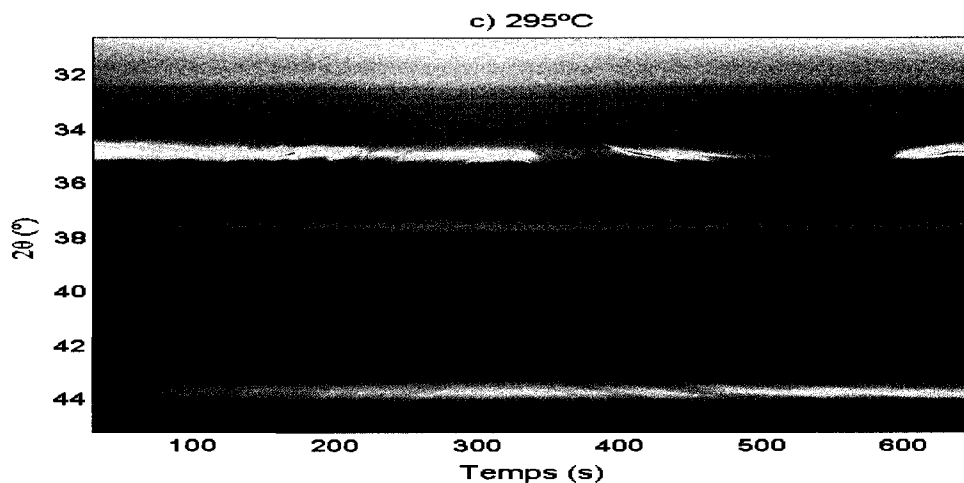


Figure 5-23 : Relevés de diffraction sur cuivre (Kapton) avec Sn-0,9Cu à a) 235, b) 280 et c) 295°C montrant la croissance des phases Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn

Les relevés obtenus avec un substrat de cuivre épais et les trois alliages sont différent de ceux obtenus sur Kapton. Premièrement, la croissance rapide de la phase Cu_6Sn_5 dans les premiers instants (Figure 5-24 b)) n'est plus observée systématiquement. Dans certains cas, on n'observe pas du tout cette formation rapide initiale (Figure 5-24 a)), mais plutôt une formation progressive juxtaposée avec la signature des raies se déplaçant en 2θ . Nous allons discuter plus tard (section 6.3.2) des raisons qui expliquent les différences observées sur le Kapton et le cuivre épais.

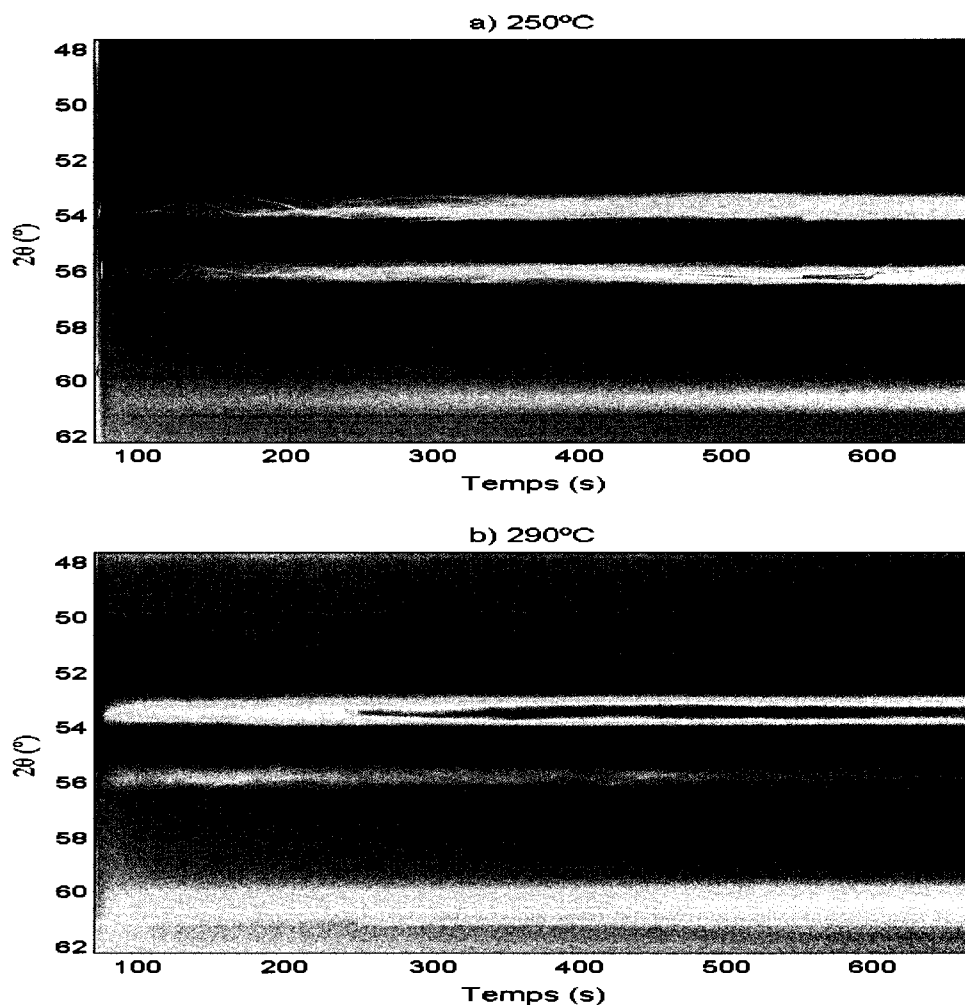


Figure 5-24 : Relevés de diffraction sur cuivre épais avec étain pur à a) 250 et b) 290°C montrant la différence de signal de diffraction initiale pour la phase Cu_6Sn_5

La Figure 5-25 montre que les observations faites sur cuivre épais avec l'alliage eutectique sont similaires à celles avec l'étain pur, c'est-à-dire que la croissance de la phase Cu_6Sn_5 parfois rapide et parfois progressive va de pair avec un signal des raies minces en mouvement angulaire.

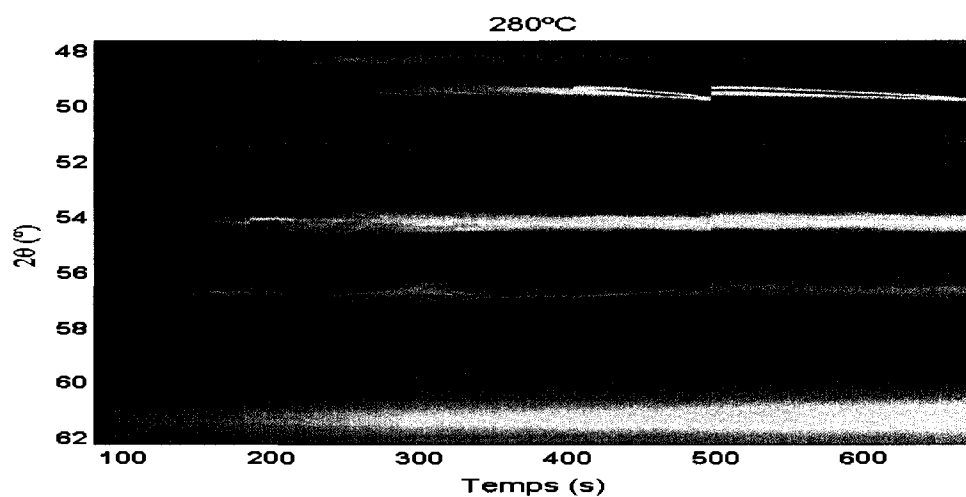
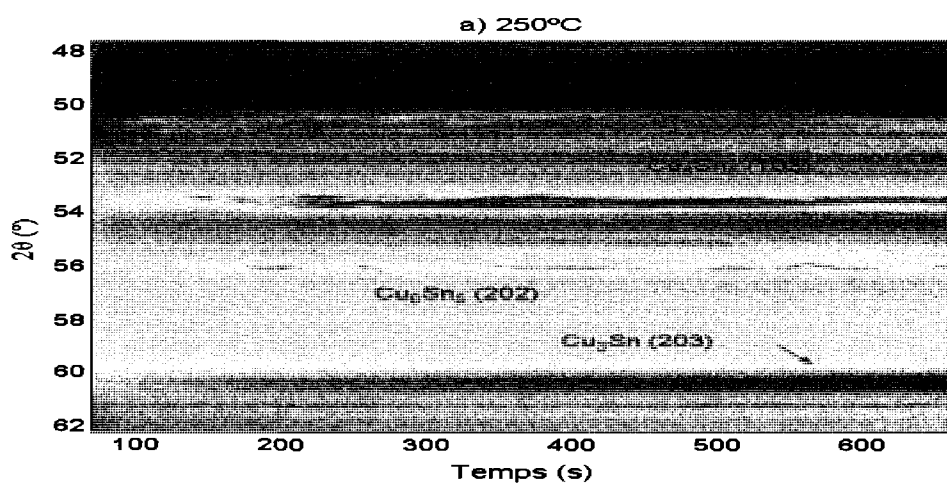


Figure 5-25 : Relevés de diffraction sur cuivre épais avec Sn-0,7Cu à 280°C

On observe également une croissance non systématique de la phase Cu_6Sn_5 pour l'alliage hypereutectique (Figure 5-26), en plus d'observer à 290°C (Figure 5-26 b)) une décroissance de la phase Cu_6Sn_5 suivant la croissance initiale. Dans les trois relevés montrés ici, on observe toujours une croissance lente et constante de la phase Cu_3Sn .



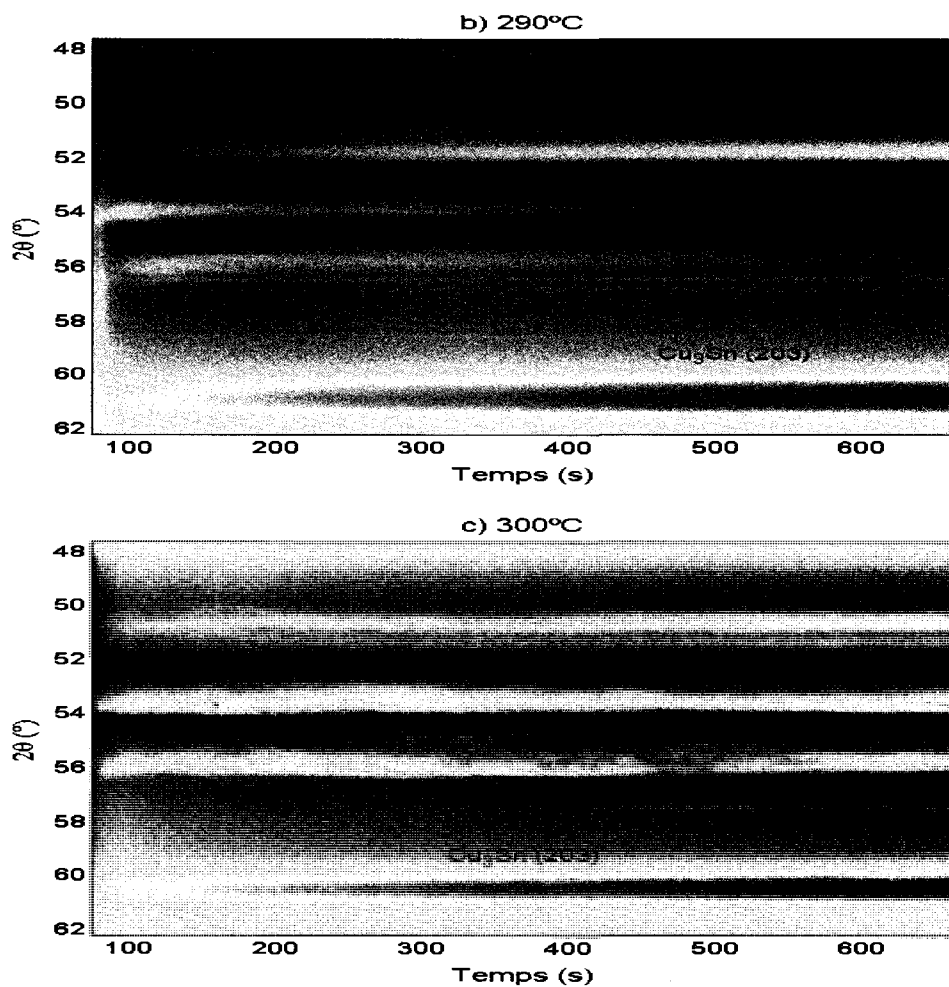


Figure 5-26 : Relevés de diffraction sur cuivre épais avec Sn-0,9Cu à a) 250, b) 290 et c) 300°C montrant la différence de signal de diffraction initiale pour la phase Cu_6Sn_5

Finalement, pour compléter les observations par diffraction *in situ*, on ajoute des images MEB de l'interface qui ont été obtenues avec le détecteur *In Lens*, sensible aux électrons rétrodiffusés. La Figure 5-27 montre une image de l'interface après 10 minutes à 235°C, sur laquelle on ne retrouve pas d'IMC visible, mise à part une ligne mesurant environ 150 nm qui n'a pas pu être identifiée en raison de sa proximité avec le Kapton (voir section 3.3).

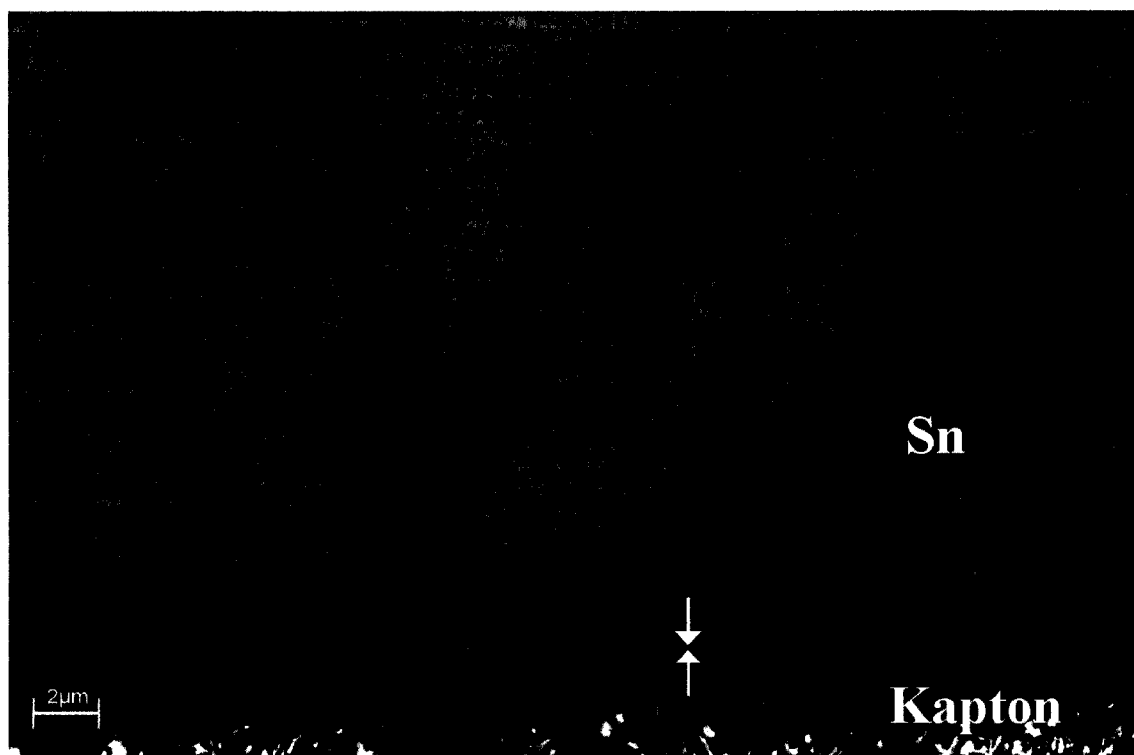


Figure 5-27 : Interface cuivre étain après 10 min à 235°C dans l'étain pur montrant l'absence apparente d'IMC et la présence d'une couche non identifiée de 150 nm

La Figure 5-28 montre la progression de la morphologie des IMC sur le cuivre avec Kapton et Sn-0,7Cu après 10 minutes en phase liquide à différentes températures. Dans ces images, les grains de Cu_6Sn_5 sont clairement visibles et plus épais que les valeurs de $X_{95\%}$ rapportées au début de cette section. De plus, il est possible d'observer des grains de Cu_6Sn_5 répartis dans l'alliage à 265 et 280°C (Figure 5-28, c) et d)), ainsi qu'une interface partiellement couverte par les IMC à des températures égales ou supérieures à 250°C. Cette progression de morphologie sera utilisée au CHAPITRE 6 pour comprendre la consommation de métal et la croissance des IMC.

La Figure 5-29 montre deux images MEB de l'interface après 4 minutes d'isotherme à a) 235 et b) 295°C sur le substrat A soudé avec du Sn-0,7Cu sans attaque chimique. On y remarque qu'à 235°C l'interface est complètement couverte par les

IMC, alors qu'à 295°C, celle-ci est partiellement couverte avec plusieurs grains d'IMC dans l'alliage.

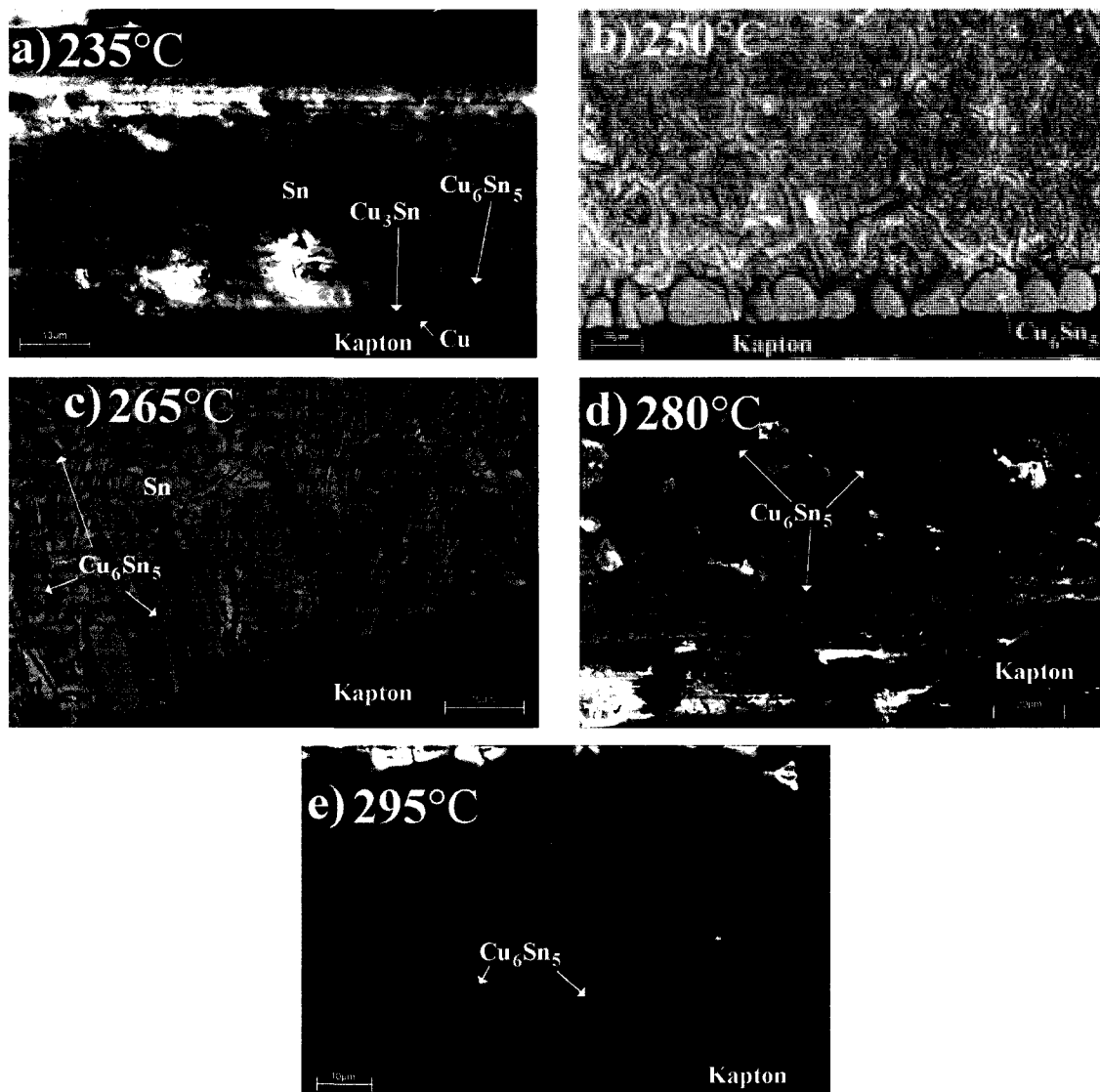


Figure 5-28 : Images MEB pour sur cuivre avec Sn-0,7Cu après 10 minutes à a) 235, b) 250, c) 265, d) 280 et e) 295°C montrant l'évolution de la morphologie des IMC

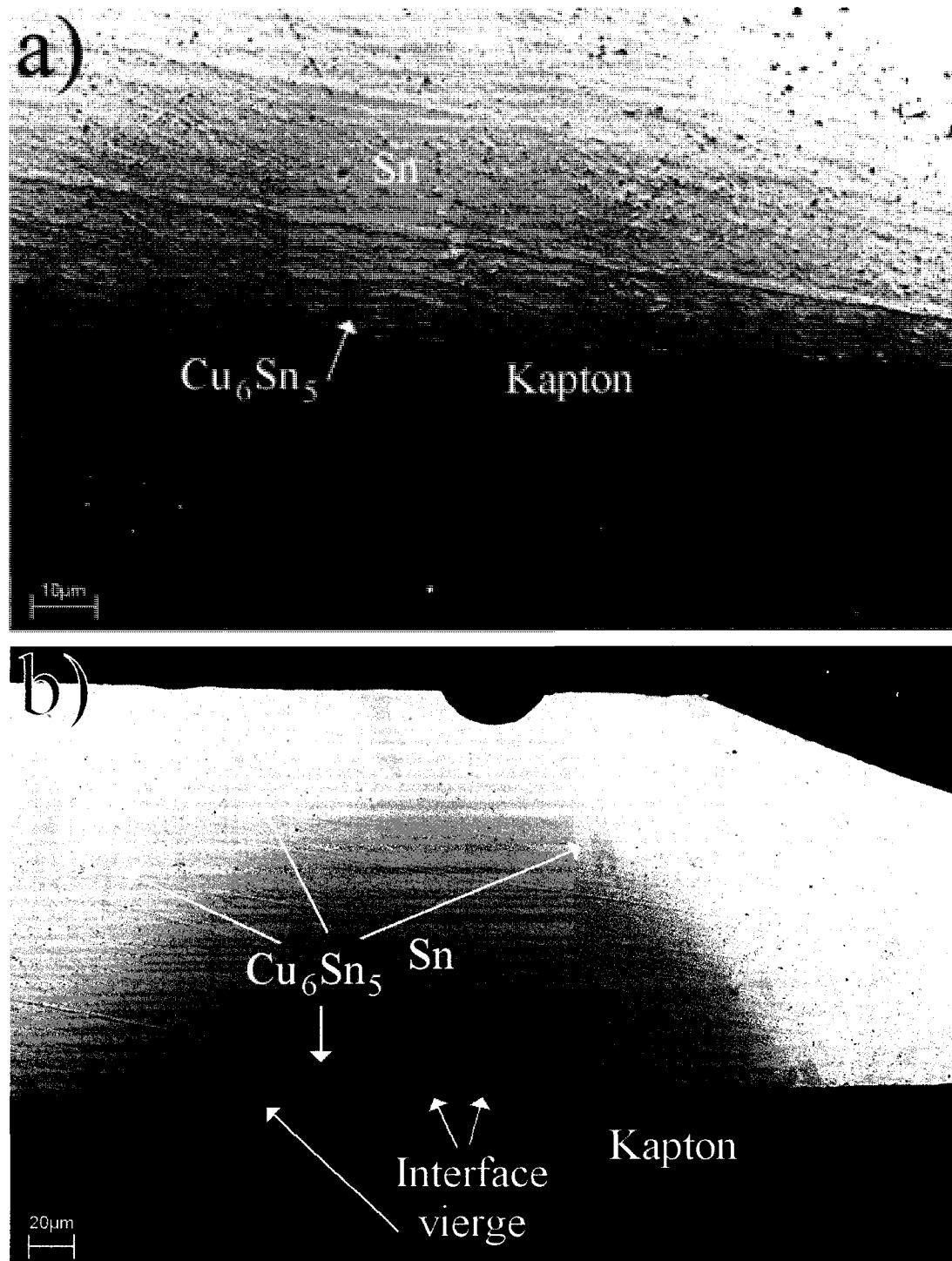


Figure 5-29 : Images MEB de l'interface après 4 minutes à a) 235 et b) 295°C montrant la présence d'IMC dans l'alliage à haute température

Voici les points à retenir pour cette section :

- Avec l'étain pur, on observe la formation rapide de la phase Cu_6Sn_5 (de 0,5 à 6 secondes après la fonte à 250 et 295°C, respectivement), puis sa consommation rapide en majorité. On observe également la formation rapide de Cu_6Sn_5 avec les alliages eutectique et hypereutectique, mais sans qu'il y ait disparition de ces phases par la suite.
- Avec tous les alliages étudiés, la formation rapide de la phase Cu_6Sn_5 commence après une période de 0,25 à 3 secondes pendant laquelle il y a dissolution du cuivre sans croissance des phases IMC, voir le Tableau 5-18 pour une synthèse.
- On observe des raies en mouvement angulaire, associées à la délamination (section 6.3.3), pour la phase Cu_6Sn_5 à toutes les températures avec l'étain pur et à des températures égales ou supérieures à 250°C pour les alliages Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu.
- La phase Cu_3Sn croît progressivement avec les alliages eutectique et hypereutectique, alors qu'elle n'apparaît que brièvement avec l'étain pur.
- La morphologie des IMC après la soudure dans l'alliage eutectique passe d'une couche non uniforme, mais couvrant la totalité de l'interface (à 235°C), à des grains séparés les uns des autres à l'interface (250°C). La morphologie montre des grains séparés à l'interface et dans l'alliage à 265 et 280°C, et retourne à des grains séparés sans grains d'IMC dans l'alliage à 295°C.

5.3.2 Croissance dans le système nickel (substrat B)

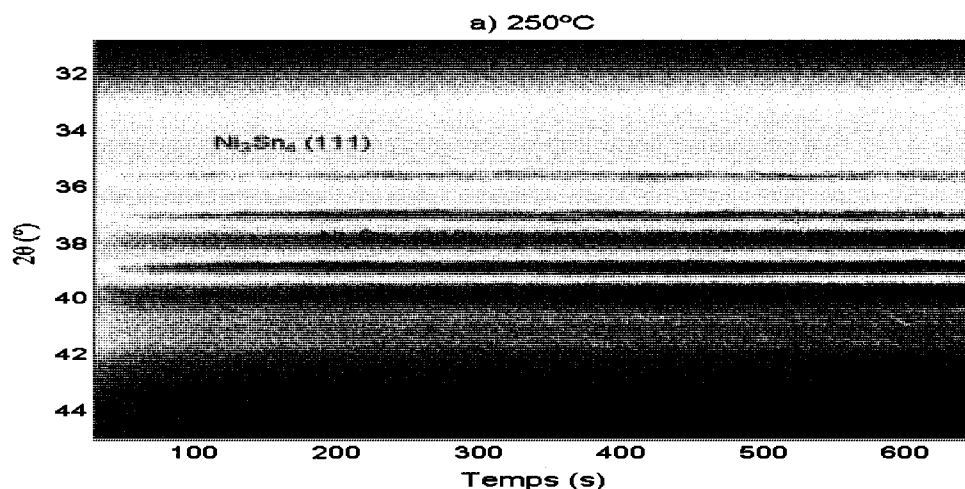
Le Tableau 5-17 donne la liste des échantillons étudiés pour la croissance sur nickel avec un substrat de B (Figure 5-14). Nous avons enregistré 800 courbes séparées par 1000 ms qui ont été acquises à une longueur d'onde de 1,797 Å, une rampe en température de 35°C/s, un angle ω de 22° et un détecteur positionné à $2\theta_0 = 38^\circ$.

Tableau 5-17 : Liste des échantillons pour la croissance sur nickel

T_{iso} (°C)	Sn	Sn-0,7Cu
235	X	X
250	X	X
265	X	X
280	X	X
295	X	X

Les résultats obtenus avec le nickel ont une progression des phases avec la température qui est beaucoup plus directe qu'avec le cuivre. Pour éviter la redondance, seuls quelques relevés sont présentés ici.

On observe sur la Figure 5-30 a) trois pics de la phase Ni_3Sn_4 se former et croître de manière lente et progressive un bref instant suivant la fonte de l'alliage de soudure (difficile à déterminer précisément). À 280°C (Figure 5-30 b)), l'intensité diffractée par ces trois pics commencent à décroître à partir d'environ 500 secondes pour laisser place à la phase Cu_6Sn_5 , qui se forme également de manière lente et progressive. À 295°C, on observe ce changement de phase après environ 400 secondes d'isotherme (la figure n'a pas été ajoutée).



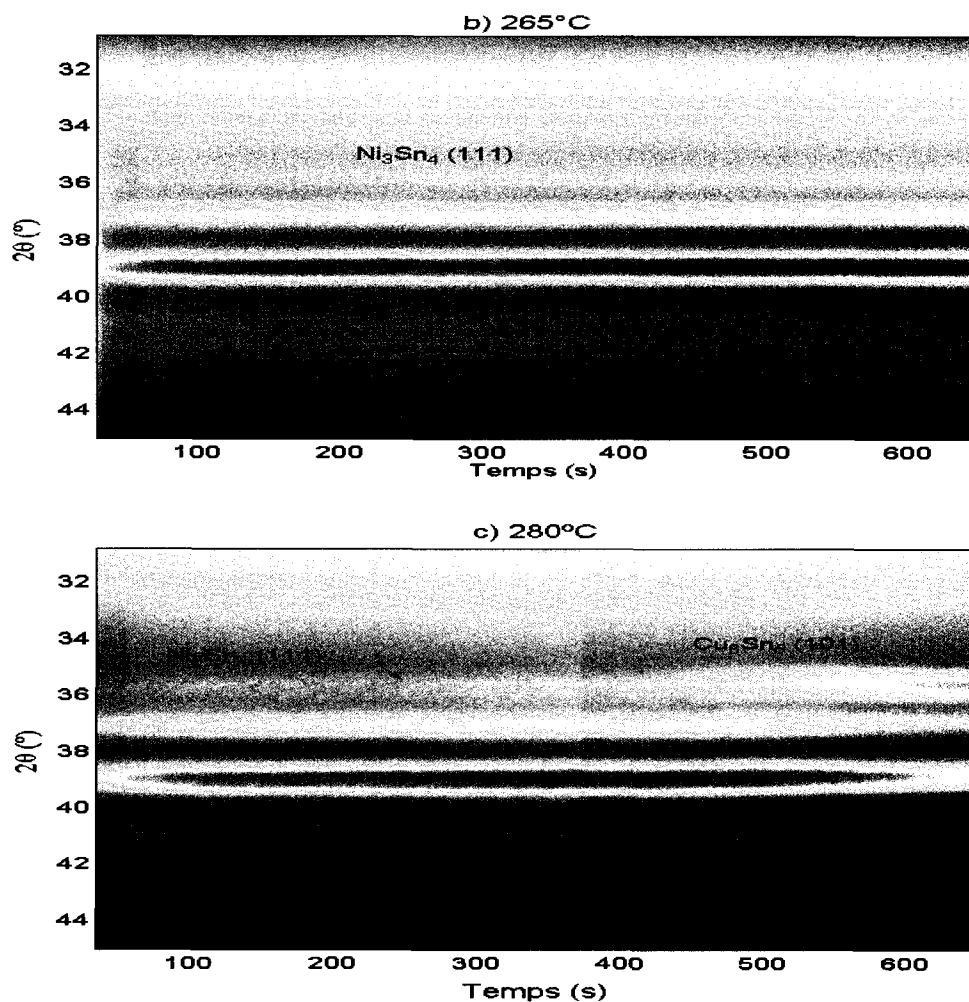


Figure 5-30 : Relevés de diffraction sur nickel (Kapton) avec étain pur à a) 235, b) 265 et c) 280°C montrant la croissance de Ni_3Sn_4 et, à haute température, la croissance de Cu_6Sn_5 au dépend de Ni_3Sn_4

Lorsque l'on réalise la même série d'expériences en utilisant l'alliage eutectique, on observe d'abord la formation rapide de la phase Cu_6Sn_5 suivie d'une décroissance au profit de la phase Ni_3Sn_4 (Figure 5-31 a)). Après environ 550 secondes à 235°C, on observe une inversion où Ni_3Sn_4 commence à décroître au profit de la phase Cu_6Sn_5 . Le fait que ce changement se fasse à un temps plus précoce lorsque l'on utilise l'alliage eutectique s'observe aussi à 295°C (Figure 5-31 b)), alors que l'on voit la phase Cu_6Sn_5

croître au profit du Ni_3Sn_4 après seulement 275 secondes. Finalement, on observe dans le signal de diffraction de Cu_6Sn_5 (101), ainsi que vers $2\theta = 41^\circ$, où l'on s'attend à trouver Cu_6Sn_5 (002), des raies se déplaçant de manière angulaire, tel que décrit dans la section 5.3.1.

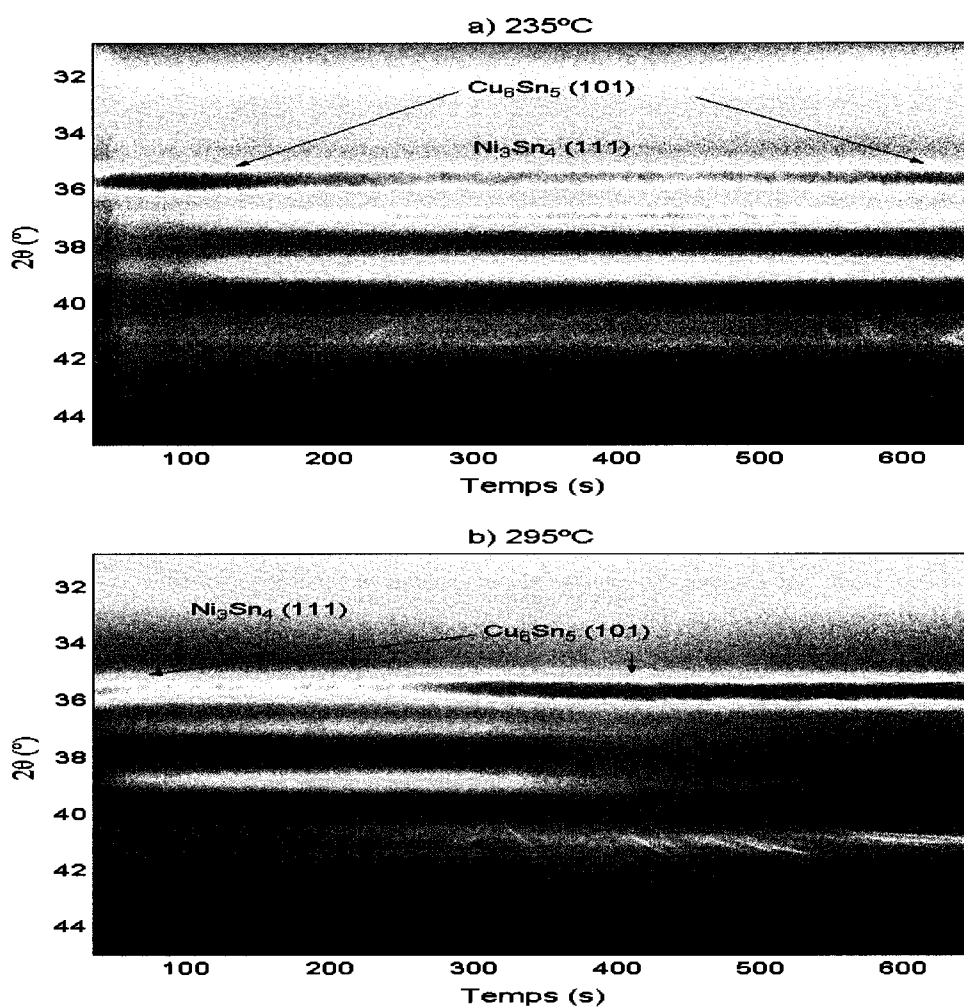


Figure 5-31 : Relevés de diffraction sur nickel (Kapton) avec Sn-0,7Cu à a) 235 et b) 295°C montrant la croissance initiale de Cu_6Sn_5 suivie de Ni_3Sn_4 puis finalement de la croissance de Cu_6Sn_5 au dépend de Ni_3Sn_4

La Figure 5-32 montre l'interface du cuivre, du nickel et de l'étain pur à 265°C où l'on peut voir les couches de métaux partiellement dissoutes et la couche de Ni_3Sn_4 .

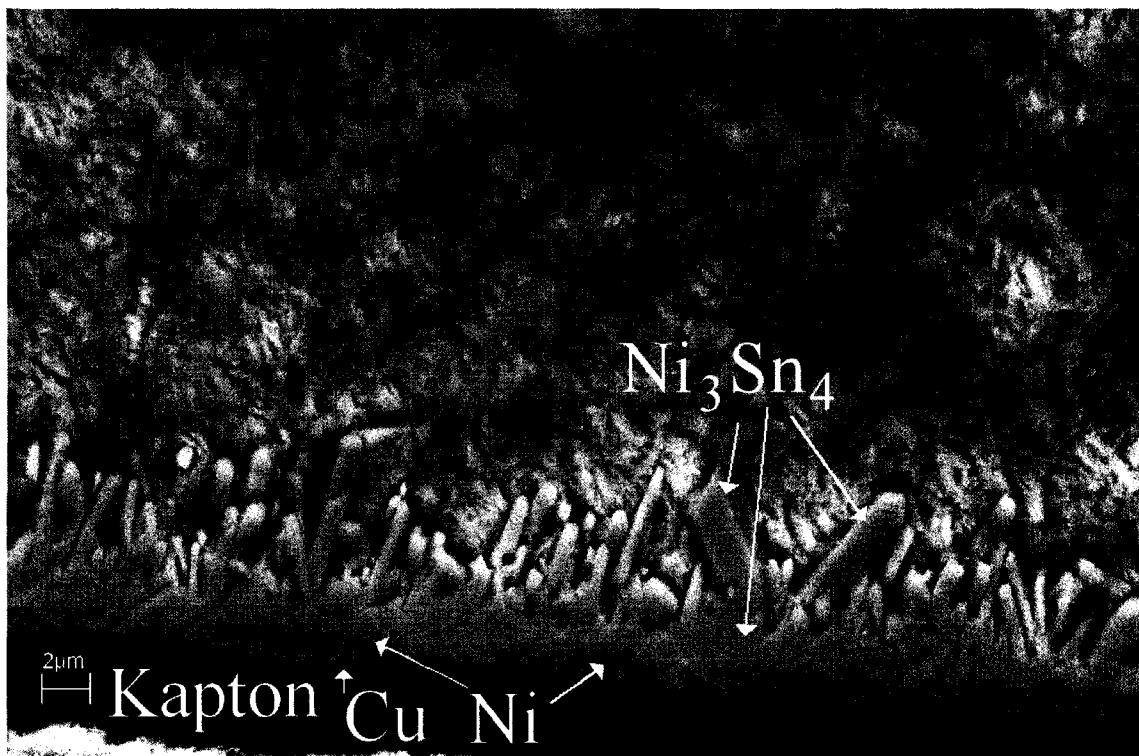


Figure 5-32 : Couches métalliques partiellement consommées et la phase Ni_3Sn_4 confuse avec la couche de cuivre dans l'étain pur après 10 minutes à 265°C

Voici les points à retenir pour cette section :

- La première phase à croître dans l'étain est Ni_3Sn_4 , et ce de manière progressive jusqu'à temps (de 465 à 410 secondes après le début de la fonte, pour 280 et 295°C, respectivement) que la croissance du Cu_6Sn_5 se fasse aux dépens du Ni_3Sn_4 .
- Avec Sn-0,7Cu, les phases Ni_3Sn_4 et Cu_6Sn_5 commencent à croître simultanément dès le début, avec une plus grande intensité diffractée pour Cu_6Sn_5 . Après 86 à 4 secondes suivant la fonte (à 235 et 295°C, respectivement), le signal de Ni_3Sn_4 augmente alors que celui de Cu_6Sn_5 diminue, puis, 600 à 260 secondes suivant la fonte (à 235 et 295°C, respectivement), la situation s'inverse.

5.4 Résultats de consommation de métal et croissance des IMC

Pour faire une synthèse des résultats de la diffraction *in situ* et bien voir la séquence des événements lors de la soudure, il est important de comparer les résultats de dissolution et de croissance.

La Figure 5-33 montre le signal I_{INT} des plans Cu_6Sn_5 (101) et Cu_3Sn (201), ainsi que l'épaisseur dissoute de cuivre en fonction du temps à 265°C dans l'étain pur sur un substrat A. On voit que le ralentissement dans la vitesse de dissolution est synchronisé avec le début de la croissance de la phase Cu_6Sn_5 et que la phase Cu_3Sn commence à croître quelques instants après la phase Cu_6Sn_5 .

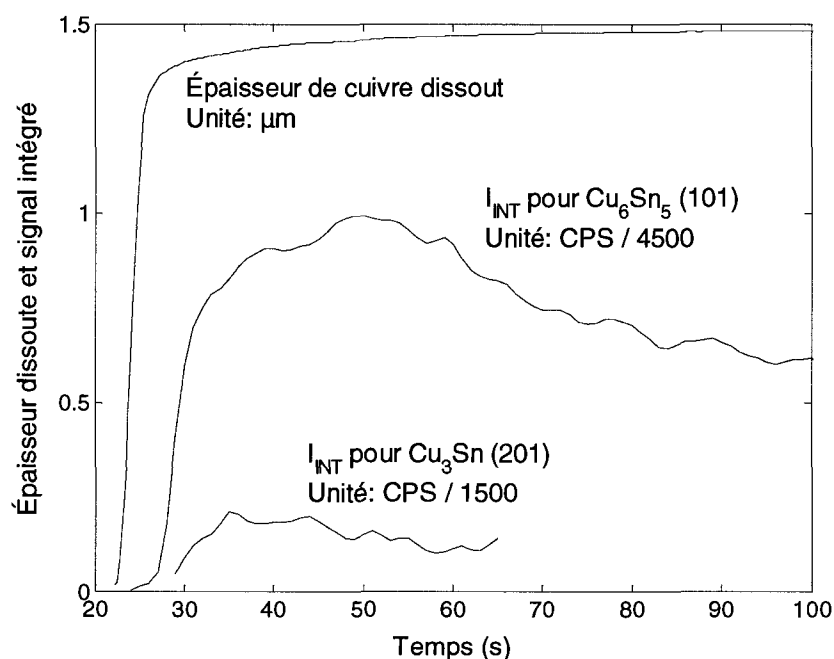


Figure 5-33 : Résultats comparés pour le cuivre sur Kapton avec l'étain pur à 265°C montrant l'apparition éphémère des IMC

Pour compléter l'information présentée pour le nickel, on montre la variation de position angulaire des pics de diffraction (Figure 5-34) dans l'étain pur à 280°C.

Finalement, le Tableau 5-18 fait la synthèse du temps à partir duquel la dissolution du cuivre commence et qu'il y a début de la croissance de la phase Cu_6Sn_5 , mesurés à partir de la fonte de l'alliage. On donne aussi la différence Δt entre ces deux temps, montrant qu'il y a systématiquement un écart entre le début de la dissolution du cuivre et le début de la croissance des phases IMC. Notons finalement que le moment où a lieu la fonte de l'alliage est déterminé à l'aide du bruit de fond des rayons X en prenant comme critère la moitié du changement de signal entre le niveau en phase solide et liquide. Les temps de début de consommation du cuivre et de croissance des IMC sont déterminés à l'aide du signal de diffraction en fonction du temps et sont pris dès qu'il y a diminution ou augmentation du signal à l'angle où se trouve le pic de diffraction.

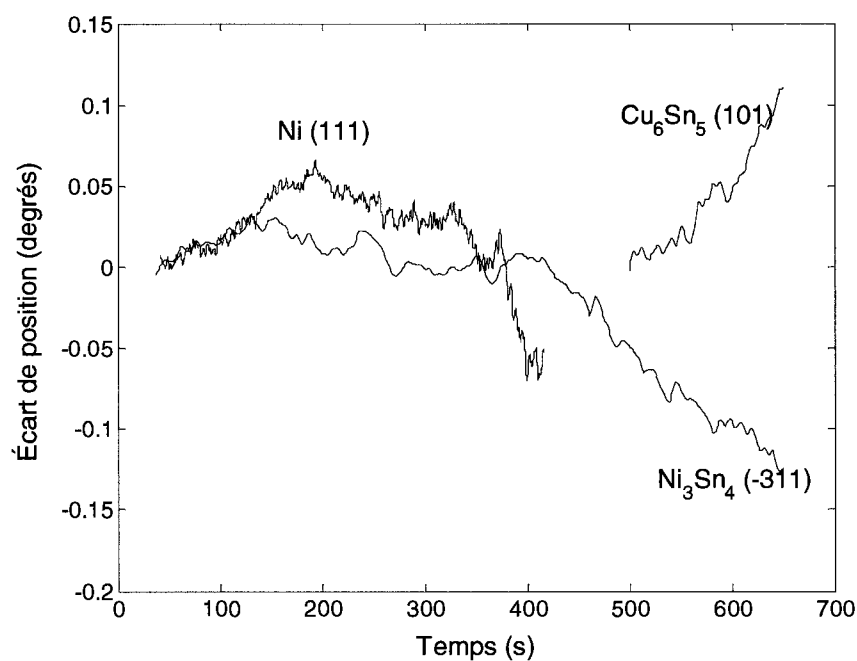


Figure 5-34 : Positions comparées des pics de diffraction à 280°C dans l'étain pur montrant l'expansion des phases contenant du nickel et la compression de Cu_6Sn_5 (substrat B)

Tableau 5-18 : Temps de début de dissolution du cuivre et de croissance de Cu_6Sn_5 déterminé par diffraction des rayons X, voir texte pour détails (substrat A)

T_{iso} (°C)	Alliage	$t_{\text{dissolution}}$ (s)*	$t_{\text{croissance}}$ (s)*	Δt (s)
250	Sn	0,5	2,00	2,00
265	Sn	-0,5	2,50	3,00
235	Sn-0,7Cu	1,5	2,00	0,50
250	Sn-0,7Cu	2,00	3,00	1,00
265	Sn-0,7Cu	1,75	2,00	0,25
280	Sn-0,7Cu	1,75	2,00	0,25
295	Sn-0,7Cu	1,75	2,00	0,25

* : Temps mesurés à partir de la fonte de l'alliage.

Voici donc les points importants à retenir pour ce chapitre :

Vitesse de fonte :

- Lors de la fonte de la bille de soudure, celle-ci passe par une forme qui, une fois solidifiée, crée un étranglement qui donne lieu à une concentration de contrainte. Le moment correspondant à cette forme est donné par le maximum de différence entre l'angle de soudure mesuré par la méthode des lignes et celui mesuré par la méthode des cercle et est compris entre 0,3 et 2 secondes.
- De 1,7 à 3,5 secondes après la fonte, la bille de soudure atteint une forme qui, une fois solidifiée, minimise la concentration de contrainte.

Dissolution et consommation : cuivre

- Le cuivre est consommé rapidement dans les premiers instants (< 3 secondes) du relevé de diffraction (les mesures de croissance des IMC confirment qu'il s'agit de dissolution à la section 5.3.1).
- Dans l'étain pur, le cuivre entre en solution rapidement et avec un exposant (k_1) près de 1, signifiant que la dissolution est proportionnelle au temps. Pour les alliages contenant du cuivre, cette dissolution est plus lente, mais elle se fait avec un exposant $k_1 > 1$, ce qui implique une dissolution qui accélère dans le temps.
- On observe, pour les alliages Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu, deux autres zones temporelles où les exposants de consommation (k_2 et k_3) sont d'environ 0,25 et 0,1, respectivement, ce qui implique un ralentissement de la consommation vers la fin du relevé.

Nickel :

- La dissolution et la consommation du nickel est plus lente que celle du cuivre à toute les températures mesurées.
- La consommation du cuivre est ralentie d'un facteur près de 10, en comparant v_{Cu} (Tableau 5-12) et temps $1\mu m$ (Tableau 5-8) lorsque le cuivre est recouvert d'une couche de nickel d'une épaisseur de $1\mu m$.
- Contrairement à celle du cuivre, la consommation du nickel se fait dans un dernier temps (exposant k_3) avec un exposant qui augmente (par rapport à k_2) et

passé d'environ 0,36 à 0,86 pour l'étain pur et de 0,48 à 1,3 pour l'alliage Sn-0,7Cu. Ceci peut signifier que le nickel n'est plus consommé par couche, mais de plusieurs côtés à la fois.

Croissance des IMC : cuivre

- Avec l'étain pur, on observe la formation rapide de la phase Cu_6Sn_5 (de 0,5 à 6 secondes après la fonte à 250 et 295°C, respectivement), puis sa consommation rapide. On observe également la formation rapide de Cu_6Sn_5 avec les alliages eutectique et hypereutectique, mais sans qu'il y ait disparition de ces phases par la suite.
- Avec tous les alliages étudiés, la formation rapide de la phase Cu_6Sn_5 commence après une période de 0,25 à 3 secondes pendant laquelle il y a dissolution du cuivre sans croissance des phases IMC, voir le Tableau 5-18 pour une synthèse.
- On observe des raies en mouvement angulaire, associées à la délamination (section 6.3.3), pour la phase Cu_6Sn_5 à toutes les températures avec l'étain pur et à des températures égales ou supérieures à 250°C pour les alliages Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu.
- La phase Cu_3Sn croît progressivement avec les alliages eutectique et hypereutectique, alors qu'elle n'apparaît que brièvement avec l'étain pur.
- La morphologie des IMC après la soudure dans l'alliage eutectique passe d'une couche non uniforme, mais couvrant la totalité de l'interface (à 235°C), à des grains séparés les uns des autres à l'interface (250°C). La morphologie montre des grains séparés à l'interface et dans l'alliage à 265 et 280°C, et retourne à des grains séparés sans grains d'IMC dans l'alliage à 295°C.

Nickel :

- La première phase à croître dans l'étain est Ni_3Sn_4 , et ce de manière progressive jusqu'à temps (de 465 à 410 secondes après le début de la fonte, pour 280 et 295°C, respectivement) que la croissance du Cu_6Sn_5 se fasse aux dépens du Ni_3Sn_4 .

- Avec Sn-0,7Cu, les phases Ni_3Sn_4 et Cu_6Sn_5 commencent à croître simultanément dès le début, avec une plus grande intensité diffractée pour Cu_6Sn_5 . Après 86 à 4 secondes suivant la fonte (à 235 et 295°C, respectivement), le signal de Ni_3Sn_4 augmente alors que celui de Cu_6Sn_5 diminue, puis, 600 à 260 secondes suivant la fonte (à 235 et 295°C, respectivement), la situation s'inverse.

CHAPITRE 6 - Discussion générale

Nous allons aborder dans ce chapitre les explications concernant les observations rapportées au CHAPITRE 5. Des modèles théoriques seront d'abord présentés pour la vitesse de fonte, la dissolution des métaux et la croissance des composés intermétalliques. Nous tenterons ensuite d'expliquer les observations précédentes à l'aide de ces modèles. Des simulations permettront dans un dernier temps de quantifier les prévisions des modèles.

6.1 Vitesse de la fonte

Nous débutons la discussion concernant la vitesse de la fonte par une revue théorique des deux principaux modèles prédisant l'angle de soudure. Ces modèles seront ensuite utilisés pour expliquer certaines observations rapportées dans la section 5.1. Nous compléterons ensuite ces explications avec des simulations utilisant le modèle énergétique. Finalement, une synthèse entourant la vitesse de fonte sera donnée.

6.1.1 Modèles de prévision de l'angle de soudure

Le premier modèle, qu'on appellera modèle vectoriel, déjà brièvement décrit dans la section 2.4, consiste à faire la somme des tensions de surface γ sous forme vectorielle au point triple. L'angle de soudure (Figure 6-1) se calcule dans ce cas avec l'équation (2-7), simplifiée ici :

$$\gamma_s = \gamma_{SL} - \gamma_{SG} \quad (6-1)$$

$$\cos \theta = -\frac{\gamma_s}{\gamma_{LG}} \quad (6-2)$$

où le sens des tensions de surface doit être : $\gamma_{LG} > 0$ (une tension de surface et non une compression) et γ_s quelconque. Lorsque γ_s est positif, on a une bille dont l'angle est supérieur à $\pi/2$ tendant vers une bille sphérique, alors que lorsqu'il est négatif, on a un angle de soudure inférieur à $\pi/2$ tendant vers une couche mince (mouillage parfait).

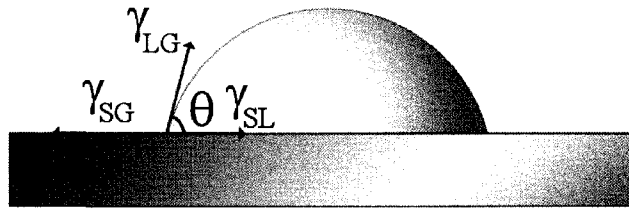


Figure 6-1 : Schématisation du modèle vectoriel

Précisons que ce modèle considère seulement les forces agissant au point triple et ne donne aucune indication quant à l'angle de soudure lorsque le ratio des tensions de surface (6-2) est inférieur à -1 ou supérieur à 1. Pour remédier à ces problèmes, on propose un modèle énergétique dans lequel on fait la somme de l'énergie de surface E_s et de l'énergie potentielle gravitationnelle U en supposant que la bille suit la forme d'une sphère coupée par un plan. La démonstration des équations supportant ce modèle est donnée dans l'0 et nous donne :

$$U = \frac{2}{15} \pi \rho g \left(\frac{3V}{2\pi(1-\cos\theta)} \right)^{\frac{4}{3}} (7 - 8\cos\theta + \cos 2\theta) \quad (6-3)$$

$$E_s = \pi \left(\frac{3V}{2\pi(1-\cos\theta)} \right)^{\frac{2}{3}} (\gamma_s \sin^2 \theta + 2\gamma_{LG} (1 - \cos\theta)) \quad (6-4)$$

où ρ est la densité de l'alliage de soudure (kg/m^3), g est la constante gravitationnelle ($9,81 \text{ m/s}^2$) et V est le volume de l'alliage de soudure (m^3). Ce modèle donne l'angle de soudure à l'équilibre en minimisant la somme des deux énergies en fonction de l'angle.

Regardons maintenant de manière qualitative ce que les modèles prévoient lors de la fonte de la bille. Lorsque la bille n'est pas à l'équilibre dans le modèle vectoriel, (Figure 6-2 a)), l'addition des forces dans le plan du substrat donne une force résultante qui entraîne le point triple à s'éloigner du centre de la bille. Ce modèle prévoit donc un changement de la forme entraîné par la force résultante aux points triples qui tirent le reste de la bille avec la tension de surface LG (Figure 6-2 b)).

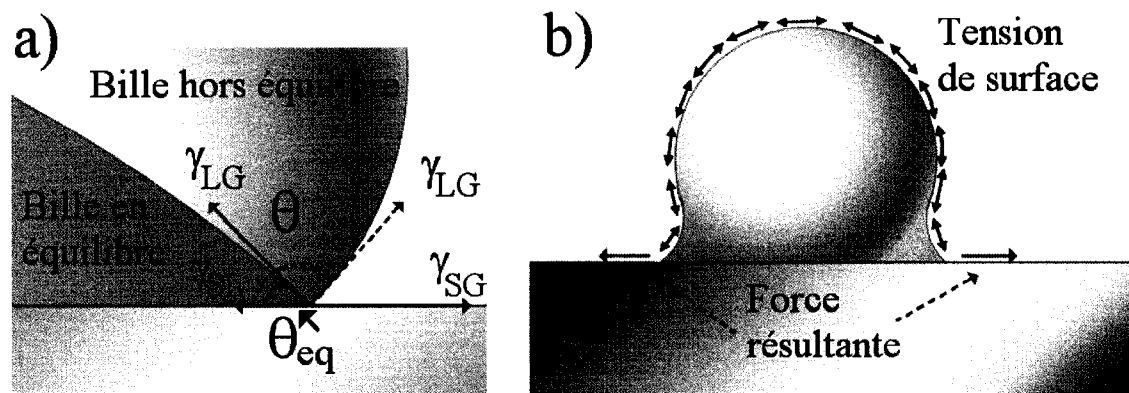


Figure 6-2 : Modèle vectoriel a) au point triple pour une bille à l'équilibre et hors équilibre et b) effet de la force résultante sur l'ensemble de la bille

Le modèle énergétique donne quant à lui la courbe de l'énergie totale ($E_S + U$) en fonction de l'angle θ . Cet angle θ est lié tant à la position du point triple (axe horizontal) qu'à la hauteur de la bille par rapport au substrat (axe vertical). Comme la dérivée de l'énergie par rapport à une position donne une force, la courbe de la dérivée de l'énergie totale en fonction de l'angle θ ($d(E_S + U)/d\theta$) est proportionnelle à la force appliquée sur la bille en fonction de l'angle θ qui représente comment la bille est poussée vers l'équilibre lors de la fonte.

La courbe de la somme des énergies aura une allure différente en fonction des tensions de surface γ_S et γ_{LG} , mais aussi en fonction de la densité ρ et du volume de l'alliage de soudure. Une description complète des formes que peut prendre cette courbe est donnée à la section 6.1.3.

6.1.2 Discussion des résultats de vitesse de fonte

Nous allons maintenant voir comment ces deux modèles peuvent expliquer les observations expérimentales rapportées au CHAPITRE 5.

Le premier point à discuter est celui de la diminution dans l'angle mesuré avec la méthode des lignes qui précède celle observée avec la méthode du cercle (Figure 5-1 et Figure 5-3).

Dans le modèle vectoriel, lorsqu'une bille a tendance à mouiller ($\gamma_s < 0$), le maximum de la force agissant sur le point triple va être à $\theta = \pi$, c'est-à-dire au début de la fonte. Dans des conditions similaires, la pente de la courbe de l'énergie totale prévue par le modèle énergétique montre que ce maximum n'est pas atteint au début de la fonte et change en fonction des tensions de surface modélisées (Figure 6-4 c) et d)). Il y a donc une tendance, vers le début de la fonte, à ce que l'angle mesuré par les lignes (qui tient seulement compte de l'angle au point triple) varie plus rapidement que celui mesuré par la méthode du cercle (qui tient compte de la forme complète de la bille).

Deux phénomènes peuvent expliquer que l'angle ne montre pas une chute abrupte immédiatement après la fonte, mais plutôt une accélération de la vitesse de fonte suivie d'une décélération (Figure 5-1). Dans un premier temps, le maximum de la force appliquée sur la bille, dans le modèle énergétique, n'est pas associé à l'angle maximum (Figure 6-4 c) et d)). Deuxièmement, l'inertie de la bille fait qu'une force appliquée sur celle-ci, tant au niveau du point triple qu'à l'ensemble de la bille, ne se traduit pas par une vitesse instantanée, mais plutôt par une accélération.

La deuxième observation que l'on doit expliquer est l'apparition d'un plateau, ou ralentissement, dans certaines courbes de fonte (Figure 5-3 et Figure 5-5). Pour expliquer ceci, on considère l'effet de la viscosité de l'alliage de soudure, ainsi que la combinaison de tensions de surface.

À partir de certaines de ces combinaisons, on obtient une courbe de l'énergie totale en fonction de θ qui possède trois points d'inflexion (Figure 6-4 d)). Ces points d'inflexion indiquent la présence d'un extremum local dans la dérivée de l'énergie totale par rapport à θ (Figure 6-4 f)). Un tel minimum de force, combiné à l'effet de la viscosité de l'alliage en fusion, qui génère une force opposée à la vitesse de déplacement de l'alliage, ralentit momentanément la vitesse de fonte observée.

La dernière observation dont on discute ici est l'augmentation soudaine de l'angle de soudure mesuré sur un seul des deux côtés avec la méthode des lignes et qui n'est pas observée par la méthode des cercles (Figure 5-4 et 5-5).

Considérons l'effet qu'une poussière a sur la fonte d'une bille de soudure. Une telle poussière va freiner l'avancée de la bille et l'angle de soudure au point triple va augmenter (Figure 6-3). Ceci fait augmenter la force résultante au point triple jusqu'à ce que la poussière soit déplacée ou incorporée dans la bille liquide. On observe alors une augmentation de l'angle de soudure à ce point, sans toutefois observer une augmentation dans l'angle mesuré par le cercle ou encore l'angle mesuré de l'autre côté de la bille.

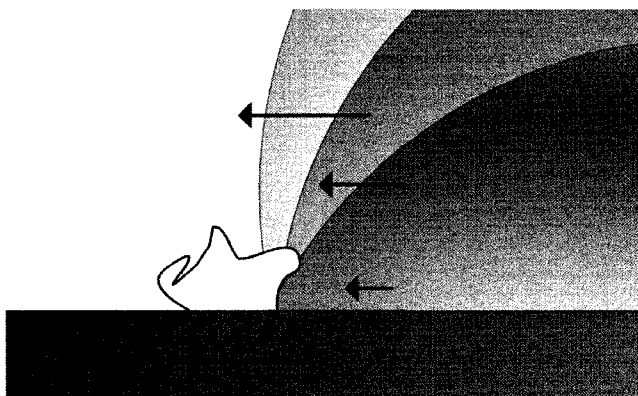


Figure 6-3 : Augmentation de l'angle observé avec une poussière

6.1.3 Simulations de la fonte

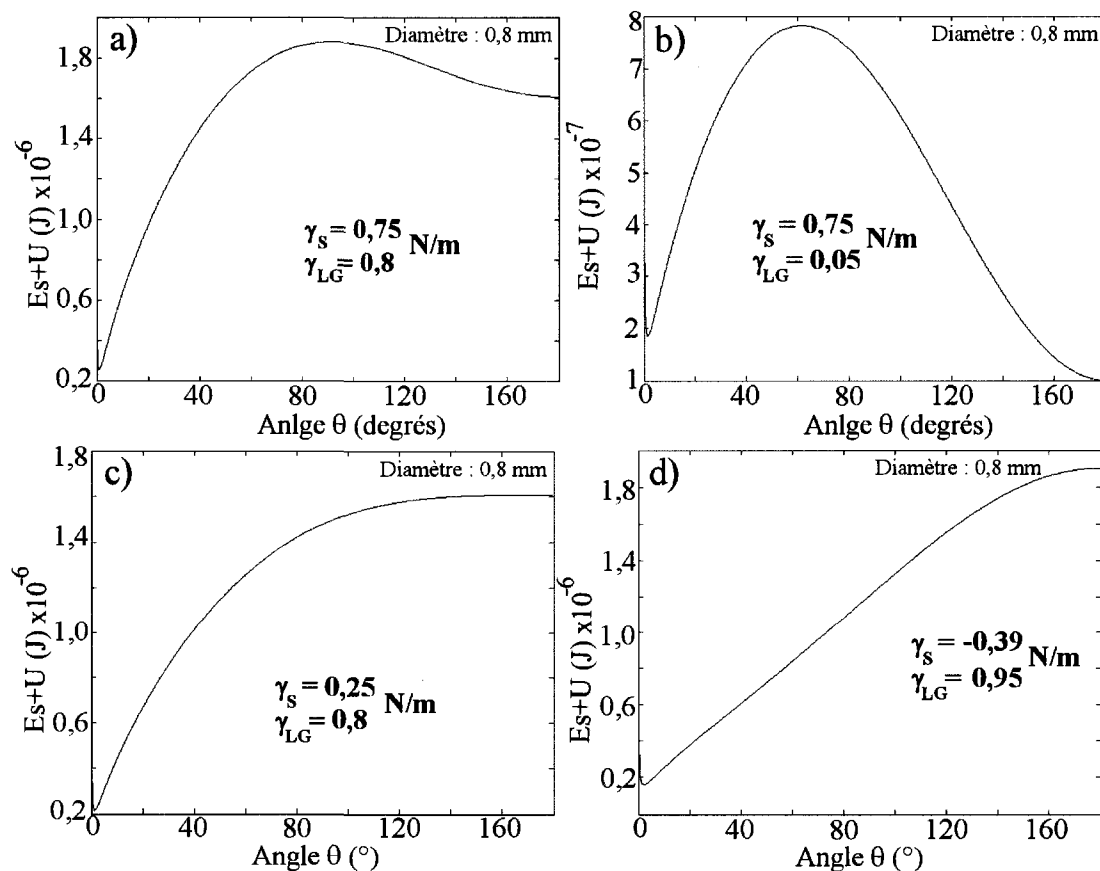
Cette section va au-delà des explications données précédemment quant aux observations touchant les données expérimentales. On y présente comment la bille de soudure va fondre en fonction des paramètres cités dans les deux sections précédentes.

En utilisant le modèle énergétique pour déterminer l'énergie totale en fonction de l'angle θ pour différents γ_s et γ_{LG} , on trouve plusieurs types de courbes (Figure 6-4). On catégorise ces courbes selon la présence d'un maximum ou d'un minimum local, l'énergie relative du minimum, ainsi qu'en fonction du nombre de points d'inflexion (Tableau 6-1).

Tableau 6-1: Définition des types de courbes de l'énergie totale

Type	Maximum	Minimum	Points d'inflexion	$E(\min) < E(180^\circ)$
1	Oui	Oui	2	Oui
2	Oui	Oui	2	Non
3	Non	Oui	1	Oui
4	Non	Oui	3	Oui
5	Non	Non	2	-

Le type de la courbe détermine qualitativement comment la bille de soudure va se comporter lors de la fonte. Les valeurs quantitatives, telles que l'angle de soudure à l'équilibre, peuvent être trouvées en calculant la courbe de l'énergie totale avec les paramètres appropriés.



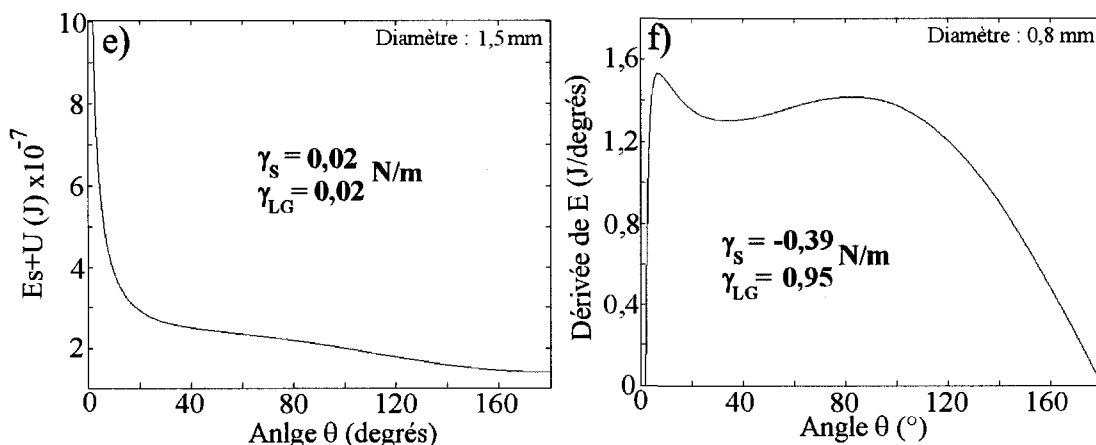


Figure 6-4 : Courbes d'énergie totale type a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) $dE/d\theta$, type 4 (les tensions de surfaces sont données en N/m)

Une carte du type de courbe obtenue pour diverses combinaisons de γ_s et γ_{LG} est donnée pour des diamètres de billes de 800 et 1500 μm à la Figure 6-5 a) et b), respectivement. On peut également y voir une ligne horizontale représentant la tension de surface de l'étain liquide $\gamma_{LG} = 0,56 \text{ N/m}$ [13]. Comme les tensions de surface calculées avec les deux modèles donnent des résultats différents (Tableau 6-2), nous avons ajouté sur la Figure 6-5 les tensions de surface γ_s calculées avec l'équation (6-2) et celles calculées avec les équations (6-3) et (6-4) aux Figures 6-6 et 6-7. Avec les deux calculs, on voit que nos échantillons ont une courbe d'énergie totale de type 3, s'approchant pour certains échantillons du type 4.

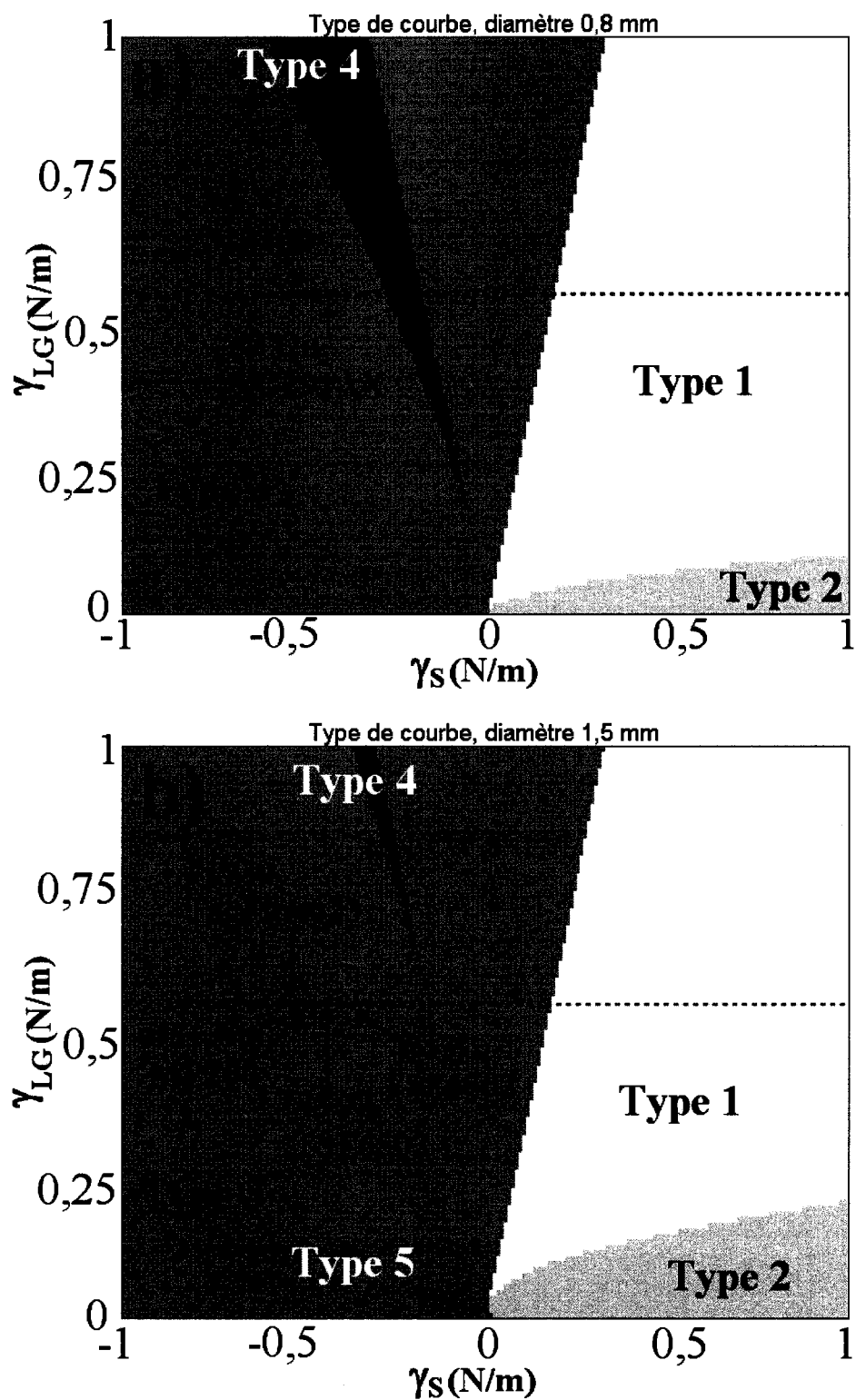


Figure 6-5 : Cartographie du type de courbe : diamètre de a) 800 μ m, b) 1500 μ m

Les tensions de surface obtenues par les deux modèles sont différentes principalement parce que dans le modèle vectoriel, on considère seulement leur effet au point triple, alors que dans le modèle énergétique, on considère l'effet des tensions de surface sur toutes les surfaces en plus de considérer l'effet de la gravité.

Tableau 6-2 : Tensions de surface calculées avec les deux modèles

#	Diamètre (μm)	θ_{eq} ($^\circ$)	γ_{S} (N/m)*	γ_{S} (N/m)**
6	800	29 ± 8	$-0,49 \pm 0,08$	$-0,85 \pm 0,05$
2	800	40 ± 7	$-0,43 \pm 0,09$	$-1,0 \pm 0,1$
3	1500	42 ± 6	$-0,42 \pm 0,07$	$-1,0 \pm 0,1$
1	1500	23 ± 9	$-0,52 \pm 0,07$	$-0,77 \pm 0,07$
4	1500	48 ± 10	$-0,38 \pm 0,15$	$-1,1 \pm 0,2$
5	1500	33 ± 9	$-0,47 \pm 0,10$	$-0,86 \pm 0,08$

* : Calculé avec (6-2) avec $\gamma_{\text{LG}} = 0,56 \text{ mN/m}$, rapporté à la Figure 6-5

** : Calculé avec (6-3) et (6-4) avec $\gamma_{\text{LG}} = 0,56 \text{ mN/m}$, rapporté aux Figures 6-6 et 6-7

Ce genre de carte (Figure 6-5) permet de visualiser comment le comportement de la bille de soudure peut varier en modifiant un paramètre tel que la tension de surface ou le diamètre de la bille.

On rapporte finalement pour les types de courbes possédant un minimum local ou absolu (Figure 6-4 a) à e)), la position de ce minimum dans les Figures 6-6 et 6-7 pour des diamètres de billes de 800 et 1500 μm , respectivement.

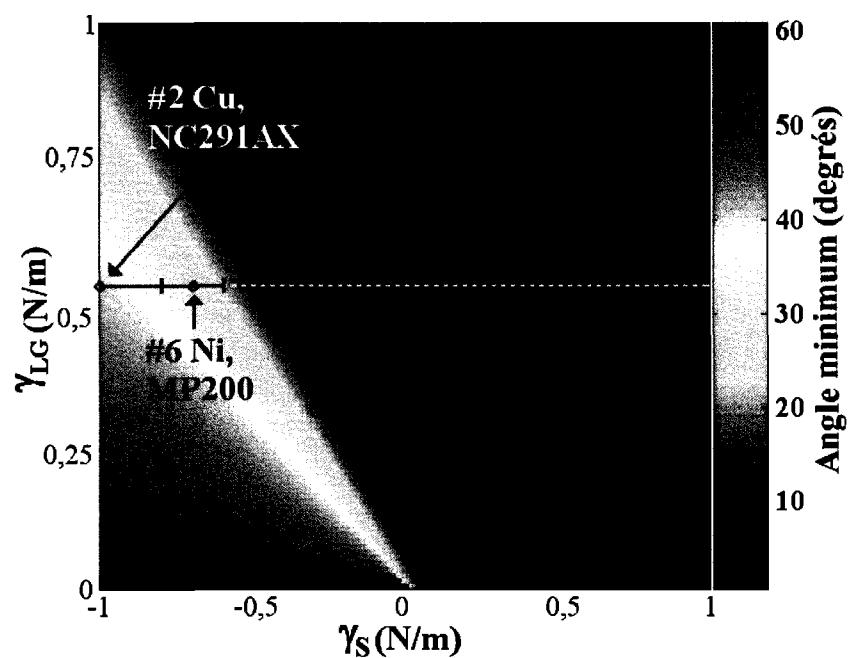


Figure 6-6 : Carte de l'angle minimum pour une bille de 800 μm de diamètre

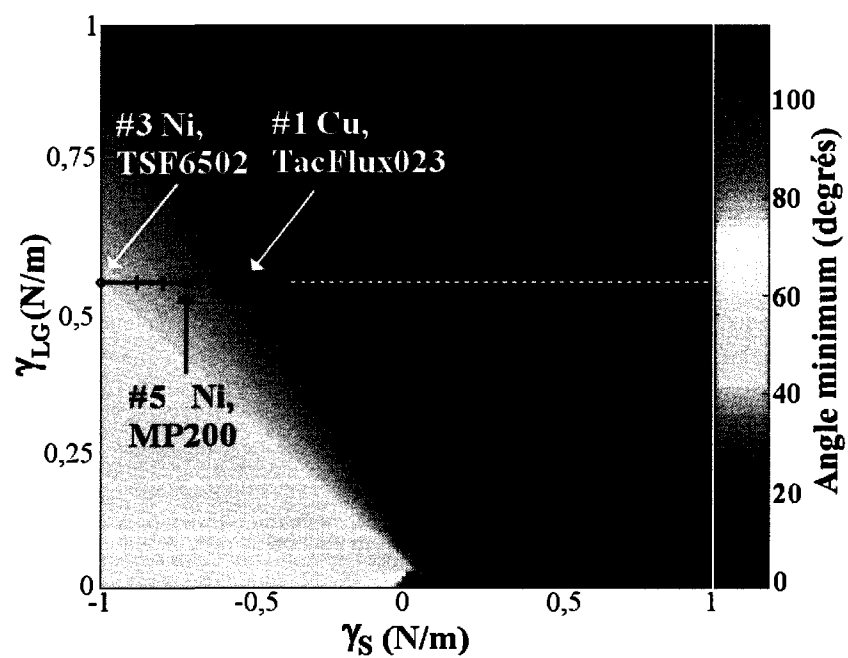


Figure 6-7 : Carte de l'angle minimum pour une bille de 1500 μm de diamètre

Un dernier point à souligner concerne la façon dont les variables propres à la simulation (γ_S et γ_{LG}) sont reliées aux paramètres qui peuvent être contrôlés directement par l'expérience (résine de soudure, alliage, taille de la bille, etc.). Lorsque l'on change le diamètre de la bille de soudure, les tensions de surface ne varient pas, mais les cartes du type de soudure et de la valeur de l'angle à l'équilibre changent.

Dans le cas d'un changement de l'alliage de soudure (liquide), on affecte les deux tensions de surface reliées au liquide, γ_{SL} et γ_{LG} , et on se déplace ainsi sur l'abscisse et l'ordonnée à la fois. Les données de tensions de surface (LG) fournies par Singler [13], résumées au Tableau 6-3 permettent de prédire comment va changer la tension de surface γ_{LG} en fonction des éléments en alliage avec l'étain. Ajoutons que selon les auteurs, on s'attend pour un alliage à une déviation négative par rapport à la somme pondérée des tensions de surface étant donné qu'un élément possédant une plus faible tension de surface va avoir tendance à ségréger vers la surface.

Tableau 6-3 : Tensions de surface (γ_{LG}) d'éléments choisis [13]

Élément	Pb	Cu	Ag	Bi	In	Sb
γ_{LG} (N/m)	0,462	1,33	0,955	0,376	0,555	0,366

Lorsque l'on change les finis de surface ou la résine de soudure, qui nettoie la surface du solide avant la soudure, on varie les deux tensions de surface reliées au solide (γ_{SL} et γ_{SG}). Pour ce type de changement, il va donc seulement y avoir un déplacement horizontal (changement de γ_S).

Finalement, un changement de la température va avoir un effet mineur sur les tensions de surface, car le changement de tension de surface avec la température est en général de l'ordre de -2×10^{-4} N/m·K ([13]). La température va toutefois avoir un effet sur la viscosité de l'alliage et va donc probablement réduire la valeur des temps τ observés.

6.1.4 Synthèse de la vitesse de fonte

À la lumière des résultats résumés au Tableau 5-4 et au Tableau 5-5, on voit que le temps de fonte τ , indice de la rapidité du phénomène de fonte, se trouve aux alentours de 0,2 secondes pour tous nos échantillons. Le temps requis pour obtenir une forme limitant la concentration de contrainte est compris entre 1,7 et 3,5 secondes dépendant des conditions de soudure. Du point de vue géométrique, il est donc important de rester au moins 3,5 secondes en phase liquide, car faire solidifier la bille avant ce temps risque de donner lieu à des billes dont la forme facilite l'apparition de craques (voir section 2.1).

Les simulations de fonte (Figure 6-5) nous permettent de comprendre qu'en changeant le substrat, la taille de la bille, l'alliage ou la résine de soudure, on change d'angle de soudure à l'équilibre, mais on peut également changer radicalement le comportement de la fonte en changeant de type de courbe d'énergie totale. Ajoutons également que notre montage ne peut pas, dans son présent état, mesurer avec précision l'effet du changement d'un paramètre donné. Par contre, le montage permet de mesurer la différence d'angle avec une précision temporelle d'environ 0,03 secondes, ce qui à notre connaissance n'avait pas été rapporté précédemment dans la littérature.

Finalement, la reproductibilité de la mesure dépend beaucoup de l'état de la surface (poussière, oxyde) et il faut par conséquent effectuer plusieurs mesures pour chaque condition si l'on veut faire une étude statistique précise de l'effet d'un paramètre sur la vitesse de fonte.

6.2 Dissolution et consommation des métaux

Cette section traitera brièvement de la théorie entourant la dissolution (lorsqu'il n'y a pas d'IMC et que le cuivre et nickel sont en contact direct avec l'alliage en fusion) et de la consommation (dès qu'il y a présence d'IMC). Nous débuterons avec la théorie du phénomène de dissolution. Les sections propres au cuivre et au nickel compareront ensuite nos résultats à la littérature. Des hypothèses seront ensuite mises à contribution pour expliquer l'ensemble des observations expérimentales.

6.2.1 Théorie de la dissolution des métaux

Le processus de dissolution est, du point de vue théorique, assez complexe. Des études théoriques concernant la dissolution peuvent nous aider à interpréter nos observations, même si elles se limitent généralement aux solvants communs tels que l'eau ou l'acétone.

Des études semi-empiriques de type *Intermediate Neglect of Differential Overlap* (INDO) [26] (Figure 6-8), dans lesquelles on déplace un atome de lithium d'une surface (100) vers l'infini, permettent de calculer l'énergie totale du système. Lorsque l'on déplace l'atome vers le vide (Figure 6-8, courbe 1), on calcule simplement l'énergie de liaison de cet atome avec la surface. En ajoutant un solvant autour (courbe 2) ou encore en utilisant un solvant et des ions en solution (courbe 3), on voit apparaître une barrière d'énergie à traverser suivie d'une diminution de l'énergie libre (courbe 3).

Cette variation de l'énergie du système indique s'il y aura (variation négative) ou non (variation positive) dissolution. Quant à la barrière d'énergie, elle définit l'énergétique de la dissolution et implique que cette dissolution soit énergétiquement activée. Une fois que l'atome de métal a quitté la surface du solide, celui-ci diffuse en suivant les lois de Fick :

$$J_{Cu} = -D_{Cu} \nabla n_{Cu} \quad (6-5)$$

$$\frac{\partial n_{Cu}}{\partial t} = D_{Cu} \nabla^2 n_{Cu} \quad (6-6)$$

où J est le flux d'atomes de cuivre ($\text{mol/m}^2 \text{ s}$), D est le coefficient de diffusion (m^2/s) et n_{Cu} est la concentration de cuivre (mol/m^3).

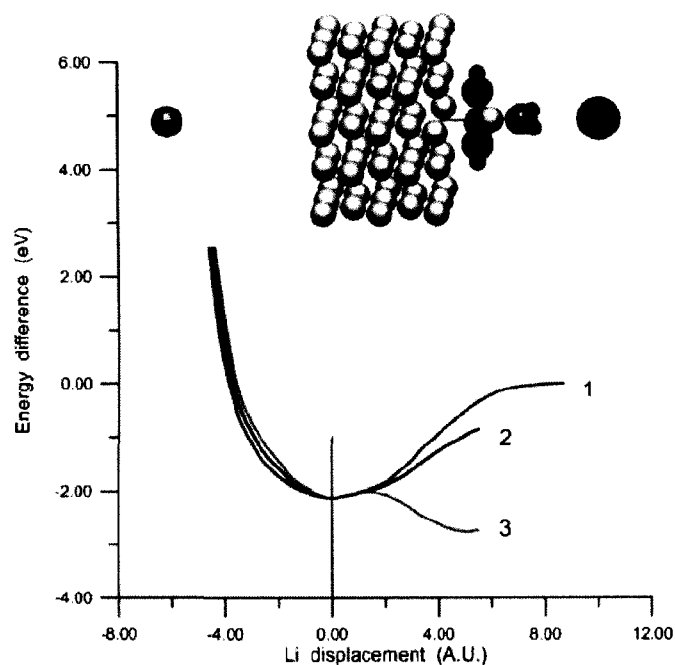


**Figure 6-8 : Courbe d'énergie théorique pour la dissolution pour du lithium (001)
vers : 1) le vide, 2) de l'eau et 3) de l'eau avec un Na^+ et un Cl^- [26]**

Le Tableau 6-4 donne les coefficients de diffusion du cuivre au point de fusion de l'étain (232°C) dans les différentes phases présentes lors de la soudure, ainsi que le temps requis en moyenne pour qu'un atome de cuivre traverse une épaisseur de 100 μm .

Tableau 6-4 : Coefficient de diffusion du cuivre dans différentes phases

Phase	$T_{\text{mesure}} (^{\circ}\text{C})$	$D_0 (\text{m}^2/\text{s})$	$E_A (\text{eV})$	$D_{232^{\circ}\text{C}} (\text{m}^2/\text{s})$	$t_{100\mu\text{m}} (\text{s})$	Réf.
Sn(L)	>232	$1,8 \times 10^{-7}$	0,18	3×10^{-9}	4	[13]
Cu_6Sn_5	160-220	$1,1 \times 10^{-7}$	0,73	6×10^{-15}	2×10^6	[27]
Cu_3Sn	160-220	$5,9 \times 10^{-9}$	0,65	2×10^{-15}	5×10^6	[27]
Cu	700-1060	$7,8 \times 10^{-5}$	2,2	1×10^{-26}	9×10^{17}	[28]

Comme on voit avec l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion, le cuivre diffuse très rapidement dans l'étain liquide. Cette diffusion rapide est-elle en mesure de maintenir la concentration de cuivre dans l'alliage à l'équilibre lors de la dissolution? Nous aborderons cette question dans les paragraphes qui suivent.

En se basant sur les diagrammes de phases, le métal va entrer en solution jusqu'à l'atteinte d'une concentration permettant l'apparition d'une phase IMC. Tant que la concentration de métal, au moins au niveau local, n'atteint pas ce seuil (que nous appellerons la concentration seuil de croissance des IMC) il n'y a pas de croissance des phases IMC. Les concentrations seuils de croissance des IMC pour le cuivre, le nickel et l'or, dans l'étain liquide, sont données dans le Tableau 6-5 pour plusieurs températures.

Tableau 6-5 : Concentrations seuil de croissance des IMC dans l'étain liquide [2]

T (°C)	Cu, % mol	Ni, % mol	Au, % mol
Phase IMC	Cu ₆ Sn ₅	Ni ₃ Sn ₄	AuSn ₄ et AuSn ₂ *
235	1,8%	0,30%	8%
250	2,4%	0,33%	11%
265	3,0%	0,33%	14% *
280	3,7%	0,37%	18% *
295	4,5%	0,41%	22% *
310	5,4%	0,48%	28% *

6.2.2 Dissolution et consommation de cuivre

En comparant la vitesse de consommation à 250°C (Figure 5-8) sur toute la plage temporelle observée avec celle rapportée par le groupe de Sharif et Chan [18], on trouve que les vitesses de consommation que l'on mesure (Figures 5-15 et 5-17) sont environ trois fois plus lentes que ce qui est rapporté.

Dans notre expérience, le volume moyen d'alliage est d'environ 8,3 mm³, alors que les billes de 760 µm de diamètre utilisées par le groupe de A. Sharif ont un volume

d'environ $0,23 \text{ mm}^3$. Quant à la surface métallique exposée à l'alliage de soudure, elle est d'environ 65 mm^2 dans notre cas et de $0,33 \text{ mm}^2$ pour le groupe de A. Sharif (bille de soudure sur un contact métallique de taille finie).

À priori, on s'attend à ce que la vitesse de consommation soit proportionnelle à la surface de métal exposée. Un grand volume devrait donc entraîner une longue période de dissolution avant qu'il y ait croissance de phases IMC et ralentissement consécutif. Ici, la vitesse de consommation est inférieure aux mesures rapportées par A. Sharif, malgré un volume d'alliage environ 35 fois plus grand et une surface environ 200 fois plus grande.

Les autres différences entre les deux expériences sont l'épaisseur totale de cuivre, ainsi que dans la méthode de dépôt du cuivre. Dans notre cas, l'épaisseur totale déposée par évaporation est d'environ $1,5 \mu\text{m}$, comparativement à $13 \mu\text{m}$ électrodéposé pour les travaux rapportés par A. Sharif et al. De plus la résine qui a été utilisée dans nos travaux a une faible activité, c'est-à-dire que cette résine dégraisse la surface sans désoxyder. Le groupe de A. Sharif ne mentionne pas quelle résine a été utilisée dans son travail.

L'explication la plus probable pour justifier cet écart entre les vitesses de consommation est la méthode de dépôt. En effet, un dépôt électrochimique laisse beaucoup d'impuretés, comme le phosphore dans les dépôts de nickel [20], qui contribuent peut-être à affaiblir les liens à courte portée et abaisser la barrière de dissolution. De plus, une résine différente a peut-être contribué à modifier cette barrière.

Attardons nous maintenant à la forme des courbes de dissolution du cuivre dans l'étain pur (Figure 5-7). Ces courbes montrent une dissolution très rapide au départ, puis un ralentissement prononcé après une dissolution d'environ $1,15$ des $1,5 \mu\text{m}$. On peut également remarquer que ce changement de vitesse s'effectue assez rapidement, soit sur une période inférieure à 5 secondes. Par la suite, les quelques 350 nm résiduels sont consommés sur la durée restante de l'expérience.

Lorsque l'on calcule la fraction molaire de cuivre dissous dans l'étain liquide au moment où l'on observe ce ralentissement, on trouve environ $0,8\%$ molaire. On calcule

ceci avec les surfaces et volumes mentionnés plus haut et une épaisseur dissoute (mesurée au point de ralentissement) de $1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$ à 250°C et de $1,24 \pm 0,04 \mu\text{m}$ à 265°C . Cette concentration est plus faible que la concentration seuil de croissance de Cu_6Sn_5 aux températures de l'expérience, voir Tableau 6-5. Il est alors raisonnable de croire que la concentration de cuivre dans l'étain liquide forme un gradient qui permet à une concentration plus grande de s'accumuler à l'interface et qui fournit les conditions nécessaires à la croissance de la phase Cu_6Sn_5 .

Pour supporter cette idée, observons la morphologie de la phase Cu_6Sn_5 dans plusieurs régions de la même bille de soudure. La Figure 5-13, montre l'interface cuivre-étain d'un échantillon soudé après un isotherme de 10 minutes à 295°C . On voit que la morphologie de la phase Cu_6Sn_5 passe de grains compacts et d'une couche quasi uniforme (Figure 5-13 a)) à des grains séparés les uns des autres lorsque l'on s'éloigne de la zone où l'épaisseur d'étain est plus faible (Figure 5-13 a) à droite et Figure 5-13 b)). Lorsque l'épaisseur d'étain est plus faible dans une région, la quantité de cuivre dissous y atteint une concentration plus élevée que dans le reste de la bille et ceci change localement les conditions dans lesquelles la croissance des IMC a lieu. La Figure 6-9 schématise la morphologie des phases IMC observées et le flux de cuivre tel que décrit ici.

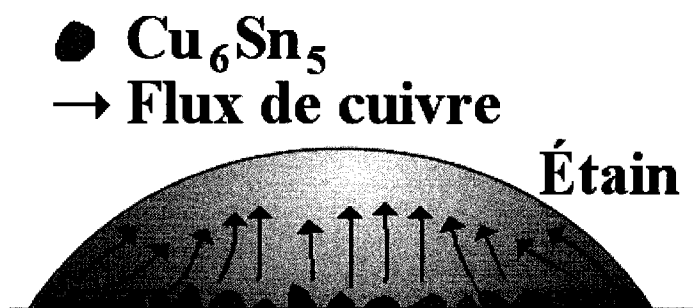


Figure 6-9 : Schéma de flux du cuivre dans une bille de soudure montrant la différence entre le centre et les côtés de la bille

Plusieurs scénarios peuvent expliquer le ralentissement observé dans les courbes de dissolution. Un premier est l'augmentation de la barrière à la dissolution en fonction de la concentration de cuivre près de l'interface. Bien que plausible, cette hypothèse n'est pas en mesure d'expliquer le changement abrupt de la vitesse de consommation observé dans les courbes de dissolution (Figure 5-7). En effet, la courbe de l'énergie libre de Gibbs pour $\text{Sn}_{(L)}$ (ligne pointillée, Figure 6-10) diminue progressivement jusqu'à la concentration à l'équilibre (noté $P_{\min}$). Or, le point $P_{\min}$ se trouve à une concentration de cuivre beaucoup plus grande que le seuil de croissance des IMC observé dans nos échantillons pour la phase Cu_6Sn_5 .

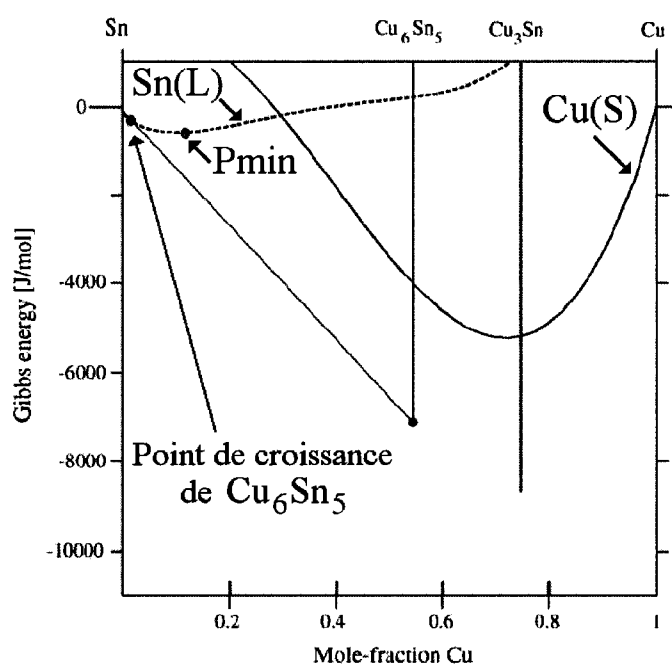


Figure 6-10 : Énergie libre de Gibbs à 235°C, adapté de [27]

Un autre scénario est la formation d'une couche d'IMC à l'interface sur une période inférieure à 5 secondes. Une telle couche limiterait le flux de cuivre J avec un coefficient de diffusion faible et un gradient ∇n_{Cu} limité par le faible écart de composition des phases IMC (Figure 1-4).

Le relevé de diffraction présenté à la Figure 5-21 a) permet de confirmer cette hypothèse en montrant que la phase Cu_6Sn_5 commence à croître quelques secondes après la fonte de l'alliage et atteint son maximum environ 5 secondes après le début de sa croissance. En se basant sur la présence de cette phase, ainsi que sur les mesures de l'épaisseur de cuivre dissous au moment où Cu_6Sn_5 commence à croître, nous croyons qu'un gradient de concentration de cuivre est présent dans l'alliage en fusion et qu'il joue un rôle déterminant dans l'apparition de Cu_6Sn_5 .

La façon dont le gradient de concentration de cuivre est distribué dans l'alliage d'étain dépend principalement du coefficient de diffusion du cuivre dans l'étain et de la durée de temps à partir de laquelle on observe la formation de la phase Cu_6Sn_5 . En se basant sur certaines suppositions, il est possible d'évaluer le coefficient de diffusion du cuivre dans l'étain liquide.

On suppose premièrement que la solution analytique des deux lois de Fick (6-5) et (6-6) s'applique à un alliage liquide :

$$n_{\text{Cu}}(x) = n_{\text{Cu}}^0 + (n_{\text{Cu}}^{\text{lim}} - n_{\text{Cu}}^0) \left(1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (6-7)$$

où n_{Cu}^0 (mol/m^3) est la concentration de cuivre de base dans l'alliage et $n_{\text{Cu}}^{\text{lim}}$ (mol/m^3) est la concentration seuil de croissance pour Cu_6Sn_5 , t est le temps (s) entre la fonte de l'alliage et le début du ralentissement observé dans la vitesse de la consommation, x est la distance par rapport à l'interface et erf est la fonction erreur.

On suppose également une condition frontière à l'interface telle que $n_{\text{Cu}}(x=0, t) = n_{\text{Cu}}^{\text{lim}}$, c'est-à-dire qu'au moment où le ralentissement de vitesse de consommation est observé, la concentration de cuivre à l'interface atteint le seuil de croissance de la phase Cu_6Sn_5 . On suppose finalement que l'intégrale de la concentration $n_{\text{Cu}}(x)$ sur le volume de l'alliage est égale à la quantité de cuivre dissous au temps t .

Le Tableau 6-6 montre les paramètres et les résultats utilisés (tirés des Figures 5-7 à 5-9) pour calculer les coefficients de diffusion. On remarque que les coefficients de diffusion calculés ici sont assez près de ce qui a déjà été rapporté (Tableau 6-4). Notons qu'il a été impossible de calculer les coefficients de diffusion avec cette technique

lorsque la concentration moyenne de cuivre en solution dépassait la concentration seuil de croissance des IMC.

Tableau 6-6 : Paramètres et résultats du calcul du coefficient de diffusion du cuivre dans l'étain

T_{iso} (°C)	X_{diss} (μm)	n_{Cu}^0 (mol/m ³)	n_{Cu}^{lim} (mol/m ³)	N (mol) $\times 10^{-5}$	t (s)	D (m ² /s) $\times 10^{-9}$
250	1,1±0,1	0	1470	1,0±0,1	2,8±0,8	4±2
265	1,24±0,04	0	1850	1,12±0,04	1,5±0,8	6±4
235	0,48±0,01	800	1090	1,10±0,01	1,8±0,8	-
250	0,29±0,03	800	1460	0,93±0,01	3±1	2±1
265	0,37±0,06	800	1830	1,00±0,05	4±1	0,7±0,4
280	0,39±0,05	800	2250	1,02±0,04	3,0±0,8	0,4±0,2
295	0,70±0,07	800	2740	1,30±0,07	3,8±0,8	0,6±0,3
235	0,38±0,03	1030	1090	1,20±0,03	10±2	-
250	0,30±0,03	1030	1460	1,13±0,03	6±2	5±4
265	0,79±0,04	1030	1830	1,57±0,04	6±2	-
295	0,33±0,03	1030	2740	1,16±0,03	4±2	0,2±0,1

Une progression directe du coefficient de diffusion avec la température n'est pas observée ici. De plus, la concentration de cuivre, dans certains échantillons, dépasse le seuil de croissance des IMC avant que l'on observe un ralentissement de la consommation de métal. Ces deux points remettent en question la validité de la condition frontière imposée. Il est possible que la croissance de la phase Cu₆Sn₅ ait lieu à une concentration de cuivre dépassant, plutôt qu'égale à, la limite établie précédemment pour certains échantillons.

En résumé, il y a croissance de Cu₆Sn₅ quelques secondes après le début de la dissolution du cuivre même si la concentration de cuivre à l'équilibre dans l'étain est

inférieure au seuil de croissance des IMC. Ceci s'explique par l'apparition d'un gradient de concentration de cuivre à l'interface qui permet, au niveau local, d'atteindre le seuil de croissance des IMC.

Maintenant que nous avons expliqué à quel phénomène est associé le ralentissement dans la vitesse de consommation, nous allons nous pencher sur la cinétique de la dissolution et de la consommation. Tel que mentionné dans la section 5.2.1, les exposants de dissolution et consommation que suivent les courbes d'épaisseur dissoute en fonction du temps peuvent être extraits avec un graphique double logarithmique. La Figure 5-10 montre le changement d'exposant de dissolution et consommation pour la soudure avec l'étain pur et permet de voir que ces exposants sont similaires pour les deux échantillons et que la diminution de ces exposants se fait environ au même moment.

Les résultats pour l'alliage eutectique (Figure 5-11) montrent deux choses : des exposants initiaux similaires et un temps t_2 entre le passage de l'exposant k_1 (environ 1,7) à k_2 (environ 0,26) qui est inversement proportionnel à la température. Ceci s'observe également au Tableau 5-8 où les exposants k_2 et k_3 (environ 0,1) sont similaires et où le temps t_3 diminue en fonction de la température.

Bien que moins claire, cette similitude entre les exposants k_1 , k_2 et k_3 et la progression des temps t_2 et t_3 s'observe aussi pour l'alliage hypereutectique (Figure 5-12 et Tableau 5-8). On note aussi en comparant les exposants mesurés d'un alliage à l'autre, une similitude dans la valeur de ces exposants, surtout pour Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu.

Pour comprendre la signification physique des exposants observés, on propose une analogie entre la dissolution et la croissance, où l'on a germination et croissance « d'antigerms » (Figure 6-11) dans le métal de fini. Pour tous les exposants observés, il existe plusieurs scénarios de germination et croissance qui donnent lieu à ces exposants. On propose ici certains de ces scénarios sans être en mesure d'affirmer qu'il s'agisse d'un en particulier plutôt qu'un autre.

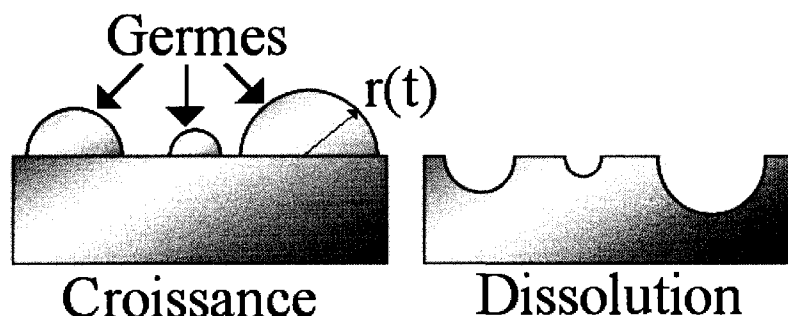


Figure 6-11 : Schéma montrant l'analogie entre la croissance et la dissolution

L'exposant k_1 (environ 1,1) observé avec l'étain pur (Tableau 5-8) peut être associé à une phase en croissance dont la géométrie est plane et dont le taux de création de nouveaux germes est faible par rapport à la vitesse de croissance de ceux-ci [29]. Pour les exposants initiaux observés avec les alliages Sn-0,7 et Sn-0,9 (compris pour la plupart entre 1,6 et 1,9) la théorie de la croissance et de la germination stipule qu'une phase de géométrie sphérique dont la croissance est limitée par la diffusion (ici du cuivre dans l'étain liquide) aura un exposant de croissance de $3/2$ lorsque le taux de croissance est plus rapide que le taux de germination et de $5/2$ lorsque qu'il a constamment apparition de nouveaux germes. Les exposants observés sont donc possiblement le résultat d'une croissance de géométrie sphérique limitée par la diffusion où le taux de germination varie d'une température à l'autre.

6.2.3 Dissolution et consommation de nickel

L'étude de la consommation du cuivre protégé par une couche de nickel suit d'assez près la méthodologie utilisée pour la consommation sur le cuivre. Cette section fait un survol des différences entre les deux systèmes pour ensuite faire l'analyse des résultats en suivant la même approche que celle utilisée pour le cuivre.

Au niveau de la diffusion, le nickel ($D = 2,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [13] à 232°C) se comporte de manière similaire au cuivre ($D = 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 232°C , voir Tableau 6-4) dans l'étain liquide. Les différences principales entre les deux métaux, au niveau de la

soudure, se trouvent dans la concentration seuil de croissance des IMC, plus faible pour le nickel (Tableau 6-5), ainsi que dans les phases IMC qui peuvent se former (Figure 6-12).

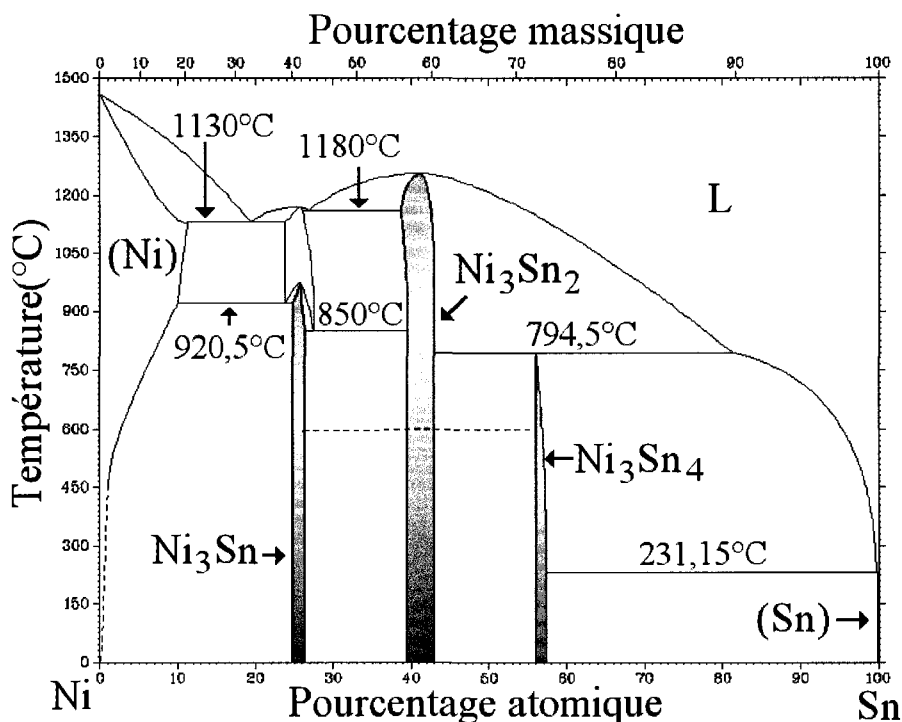


Figure 6-12 : Diagramme de phase Ni-Sn adapté de [2]

Bien que les échantillons étudiés ici possèdent une couche de 50 nm d'or en surface, ce qui n'est pas le cas sur le cuivre, nous croyons que le rôle de cette couche, au niveau de la croissance des IMC et de la consommation du nickel, est minimal étant donné que la concentration d'or à l'équilibre dans l'alliage est 100 fois inférieure à son seuil de croissance des IMC (Tableau 6-5).

En comparant nos résultats de consommation (Figures 5-15 et 5-17) avec la littérature, on trouve que le nickel dans nos échantillons a une vitesse de consommation environ 35% plus lente que celle rapportée par Sharif et al. [20]. Les différences entre les deux expériences ont déjà été décrites à la section 6.2.2 et on propose que la différence observée dans la vitesse de consommation soit due à la méthode de dépôt du

nickel (évaporation par rapport à électrodépôt pour le groupe de A. Sharif.), ainsi qu'à l'utilisation d'une résine différente. Ajoutons que l'électrodépôt du nickel se fait avec une solution contenant du phosphore, menant à la formation d'une couche de Ni_3P qui va influencer la dissolution et consommation du nickel.

Regardons maintenant la forme des courbes de dissolution obtenues (Figures 5-15 et 5-17). Malgré que celles-ci soient plus difficiles à interpréter que les courbes de dissolution du cuivre, nous avons pu mesurer les exposants de dissolution et consommation avec des courbes double-logarithmique. Les Figures 5-19 et 5-20 montrent de tels graphiques pour l'étain pur et l'alliage eutectique, respectivement. Contrastant avec la consommation du cuivre, il est plus difficile d'observer une différence entre la pente initiale et le reste de la courbe de dissolution. De plus, l'exposant de consommation augmente vers la fin de la courbe plutôt que de ralentir. Ceci est possiblement dû à une consommation se faisant de tous les côtés plutôt que par couches.

Le Tableau 5-13 fait la synthèse des pentes observées avec l'étain pur et Sn-0,7Cu . La dissolution initiale du nickel possède un exposant inférieur à un (0,42 à 1), ce qui implique que la dissolution ralentisse avec le temps. Des exposants allant de $\frac{1}{2}$ à 1 peuvent être obtenus dans plusieurs scénarios de croissance. Un scénario qui peut expliquer des valeurs se trouvant dans un plage allant de $\frac{1}{2}$ à 1 est celui d'une croissance à une dimension (plane) avec un taux de germination faible qui est à la limite entre être contrôlé par la diffusion (exposant de $\frac{1}{2}$) et être contrôlé par l'interface (exposant de 1).

Ajoutons finalement que la consommation de la couche de cuivre enfouie sous le nickel se fait après l'apparition de phases IMC. Pour cette raison, nous avons choisi de discuter de cette partie de nos résultats en même temps que de la croissance de ces phases, dans la section 6.3.3.

6.3 Croissance des phases intermétalliques

Un des premiers points à aborder quant à l'interprétation du signal de diffraction *in situ* est le volume de contribution à ce signal, c'est-à-dire qu'il faut définir de quelle partie de l'échantillon provient le signal. En effet, tel que vu à la section 4.4, lorsque le signal de diffraction provient d'une couche plus épaisse que $X_{95\%}$, la contribution de cette couche au signal devient négligeable. Autrement dit, une couche épaisse de 2 ou 3 fois $X_{95\%}$ va donner lieu à un signal de diffraction sensiblement égal à celui d'une couche épaisse de $X_{95\%}$.

On peut alors dire que le volume de contribution au signal de diffraction, lorsque l'épaisseur mesurée au MEB dépasse $X_{95\%}$, se définit par l'épaisseur critique $X_{95\%}$ multipliée par la surface couverte par le faisceau. Dans un relevé de diffraction, les variations de signal observées pour une phase qui est dans cette situation sont attribuables à des phénomènes ayant lieu dans ce volume de contribution.

Rappelons avant d'entrer dans le vif de la discussion que pour qu'il y ait croissance d'une phase IMC, il faut que la variation de l'énergie libre de Gibbs soit inférieure à zéro par un facteur assez grand pour qu'il puisse y avoir apparition de germes d'une taille stable. Suivant l'apparition de ces germes, la croissance va se poursuivre à un rythme limité soit par l'apport d'un des éléments de la phase ou par une réaction demandant un certain temps. Par exemple, lors de la croissance de la phase Cu_6Sn_5 , si le cuivre doit diffuser à travers une couche épaisse pour atteindre les germes en croissance, il est alors possible que l'apport en éléments soit le processus limitant.

6.3.1 Croissance sur cuivre

Nous allons débiter la discussion concernant la croissance sur cuivre en expliquant comment interpréter le signal de diffraction d'une couche dont l'épaisseur est supérieure à $X_{95\%}$.

Tel que discuté dans l'introduction de la section 5.3, la plupart des phases IMC étudiées ont une épaisseur qui dépasse les valeurs de $X_{95\%}$ données au Tableau 5-13. La phase Cu_6Sn_5 est dans cette situation avec une épaisseur (mesurée au MEB) d'environ

9,5 μm , pour l'échantillon soudé à 280°C avec Sn-0,7Cu (Figure 5-28 d)). Lorsque l'on regarde le signal de diffraction venant du plan (101) (Figure 5-22 c)), on peut voir que celui-ci croît rapidement pour atteindre un maximum à environ 50 secondes pour ensuite diminuer. Or, la mesure MEB, effectuée à la fin du relevé, où le signal est beaucoup plus faible qu'à $t = 50$ secondes, révèle une épaisseur plus de quatre fois supérieure à $X_{95\%}$ (2,1 μm).

Avec ce dernier point à l'esprit et en considérant la couverture partielle de l'interface par la phase Cu_6Sn_5 (Figure 5-28 d)), on peut déduire que l'on mesure dans ce cas la couverture de Cu_6Sn_5 plutôt que son épaisseur totale. Quand les grains à l'intérieur du volume de contribution ont une morphologie qui peut être assimilée à des colonnes (Figure 6-13), la mesure de diffraction *in situ* devient donc une mesure de la couverture de la surface par cette phase.

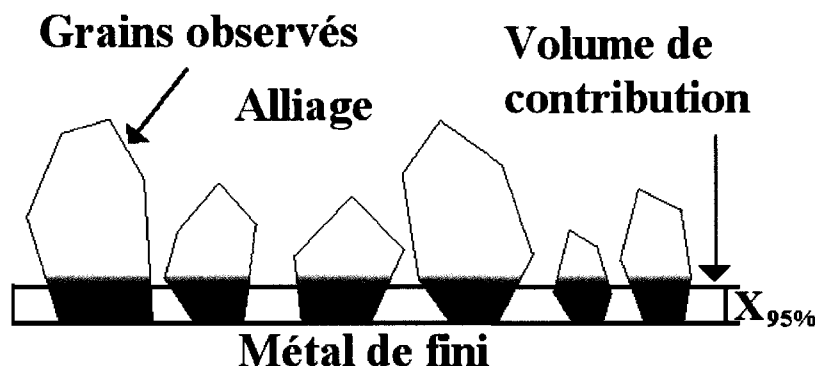


Figure 6-13 : Grains dans le volume de contribution au signal

Une telle morphologie d'IMC est observée en soudant sur du cuivre avec du Sn-0,7Cu après 10 minutes à des températures de 250 à 295°C (Figure 5-28). À 235°C, c'est plutôt une couverture complète de l'interface qui est observée. C'est également à 235°C pour la série Sn-0,7Cu, que l'on voit un maximum du pic de Cu_6Sn_5 (101) à la fin du relevé (Figure 5-22 a)). À cette température, vers la fin du relevé de diffraction, la morphologie de Cu_6Sn_5 montre que seule une faible fraction de la couche de Cu_6Sn_5 a

une épaisseur inférieure à $X_{95\%}$ ($2,1 \mu\text{m}$). On s'attend donc à une quasi-saturation du signal de diffraction pour ce plan, tel que montré à la Figure 5-22 a).

Ces observations confirment qu'une fois que l'épaisseur des IMC dépasse $X_{95\%}$, les variations de signal de diffraction observées sont dues à un changement dans la couverture de la couche. Tel que vu à la section 2.1, la propagation des craques, lors des essais de résistance aux chocs, se fait par les couches d'IMC couvrant la surface. Une technique capable de mesurer la couverture des IMC en fonction du temps pourrait aider à identifier les conditions de soudure donnant une couverture optimale de l'interface afin d'obtenir la meilleure résistance à la propagation des craques.

Pour la série sur Kapton avec l'étain pur (Figure 5-21), on voit que le signal de Cu_6Sn_5 (101) sur toute la gamme des températures sondées a un comportement analogue à celui observé à des températures supérieures à 235°C avec l'alliage eutectique (Figure 5-22). Ceci laisse supposer que le signal de diffraction de ce pic est lié à la couverture de l'interface par la phase Cu_6Sn_5 . On utilise ici le mot supposer, car il est impossible d'observer les IMC tant à la fin du relevé de diffraction (Figure 5-21 a)) que sur l'image MEB prise à la fin de ce relevé à 250°C (Figure 5-27). Ceci empêche de confirmer que l'on mesure avec Cu_6Sn_5 (101) la couverture de cette phase en fonction du temps.

Dans un autre ordre d'idées, on observe avec le cuivre sur Kapton soudé avec de l'étain pur, que la phase Cu_3Sn apparaît brièvement au même moment où le signal de Cu_6Sn_5 (101) est maximal. La phase Cu_3Sn disparaît ensuite dès que le signal de Cu_6Sn_5 (101) commence à diminuer (Figures 5-21 et 5-33). Le cuivre d'une épaisseur de $1,5 \mu\text{m}$, dissous dans $330 \mu\text{m}$ d'étain pur atteignant une concentration loin de celle nécessaire à la formation (à l'équilibre) de cette phase, il y a lieu de croire que la formation de cette phase est un effet cinétique et morphologique. On entend par ceci que la phase Cu_3Sn croît en dehors des conditions d'équilibre, qui demandent une grande concentration de cuivre, lorsqu'il y a une interface entre le cuivre et le Cu_6Sn_5 permettant à la concentration locale en cuivre d'être supérieure au seuil de croissance de la phase Cu_3Sn .

Un autre effet cinétique dont il a déjà été question dans la section 6.2 est l'apparition d'un gradient de concentration de cuivre. Celui-ci permet la croissance de la phase Cu_6Sn_5 avant que la concentration de cuivre dans tout le volume d'étain n'atteigne le seuil de croissance de cette phase. Cet effet cinétique est d'autant plus impressionnant lorsque l'on regarde à quel point la croissance de Cu_6Sn_5 se fait rapidement dans les tout premiers instants suivant la dissolution rapide du cuivre (Figure 5-33). Cette rapidité de croissance s'observe pour la totalité des relevés sur le cuivre Kapton (Figures 5-21 à 5-23), ainsi que sur plusieurs relevés sur le cuivre épais (Figures 5-24 à 5-26).

Pour clore la discussion générale quant à la croissance des IMC sur le cuivre, nous allons traiter des résultats obtenus sur le cuivre épais, plus particulièrement de certaines inconsistances quant au comportement de la phase Cu_6Sn_5 . On entend par ceci que pour tous les alliages étudiés sur le substrat de cuivre épais, deux comportements de croissance sont observés pour le Cu_6Sn_5 sans que l'on puisse associer des conditions de soudure propre (température, teneur en cuivre dans l'alliage) à un comportement. Le premier comportement est une croissance lente et progressive de la phase Cu_6Sn_5 accompagnée de raies se déplaçant en 2θ (Figures 5-24 a), 5-25 5-26 a)). Le deuxième consiste en une croissance initiale rapide de la phase Cu_6Sn_5 sans les raies (Figures 5-24 b), 5-26 b) et 5-26 c)).

Ces inconsistances sont probablement dues à la fabrication des échantillons avec des substrats de cuivre épais. Contrairement aux échantillons sur Kapton où l'alliage est placé horizontalement entre un substrat de SiO_2 et le substrat de Kapton, les échantillons de cuivre épais sont fabriqués avec deux feuilles minces de cuivre dont une est moulée en forme de contenant à l'aide d'un poinçon (Figure 6-14). Ce contenant empêche l'alliage de couler pendant la mesure, mais comme la feuille de cuivre est mince, elle a tendance à froisser et avoir un contact partiel avec l'alliage. Si le faisceau arrive sur une partie de la feuille de cuivre ayant un bon contact avec l'alliage de soudure, les résultats vont être différents que si le faisceau arrive sur une partie qui possède un mauvais contact avec l'alliage.

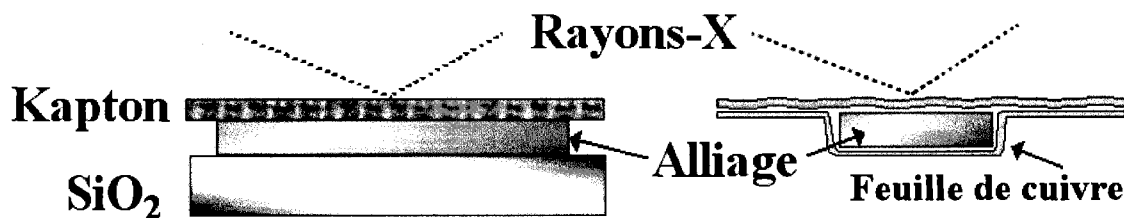


Figure 6-14 : Échantillons sur Kapton (gauche) et sur cuivre épais (droite)

6.3.2 Délamination de la phase Cu_6Sn_5

Nous avons jusqu'ici fait souvent référence (sections 5.3 et 6.3) aux raies se déplaçant en angle sans en discuter en profondeur. Cette section traite essentiellement de l'interprétation de celles-ci pour laquelle on définira la délamination comme un détachement local des phases IMC de l'interface de soudure vers l'alliage de soudure.

Précisons en premier lieu que trois comportements distinctifs sont observés dans le signal de diffraction lorsque l'on parle de ces raies. Le premier de ces comportements est le déplacement angulaire d'un pic mince à l'intérieur d'un pic de diffraction plus large, tel que le montre le pic de Cu_6Sn_5 (101) entre 300 et 400 secondes, ainsi que Cu_6Sn_5 (101) et (002) vers 600 secondes (Figure 5-22 d)). Le deuxième est l'apparition et la disparition soudaines, dans le pic de diffraction, d'une partie du signal comme le montre le pic Cu_6Sn_5 (101) entre 100 et 200 secondes (Figure 5-21 b)). Finalement, le troisième comportement observé consiste en une augmentation et une diminution progressive d'une partie du signal qui semble être incohérente par rapport à la tendance générale du pic de diffraction, tel que le pic de Cu_6Sn_5 (101) vers 400 secondes, ainsi qu'entre 500 et 600 secondes (Figure 5-22 b))

Pour expliquer ces trois comportements dans le signal de diffraction, attardons-nous à ce qui arrive lorsqu'un grain d'IMC se détache de l'interface et se dirige vers l'alliage en fusion.

Dès qu'il y a détachement de l'interface, ce grain gagne trois degrés de liberté en translation, ainsi que trois autres en rotation (Figure 6-15). Comme l'alliage, riche en

étain, absorbe fortement les rayons X (Figure 4-3), une translation (noté T1 dans la Figure 6-15) qui rapproche ou éloigne un grain diffractant va donner lieu à une augmentation ou à une diminution progressive du signal de diffraction et ce, indépendamment du comportement général, croissance ou dissolution, des autres grains. Ceci explique la troisième observation décrite précédemment. Étant donné que la taille du faisceau est beaucoup plus grande que les grains observés, les deux autres degrés de libertés en translation ne donnent pas lieu à un changement dans le signal de diffraction.

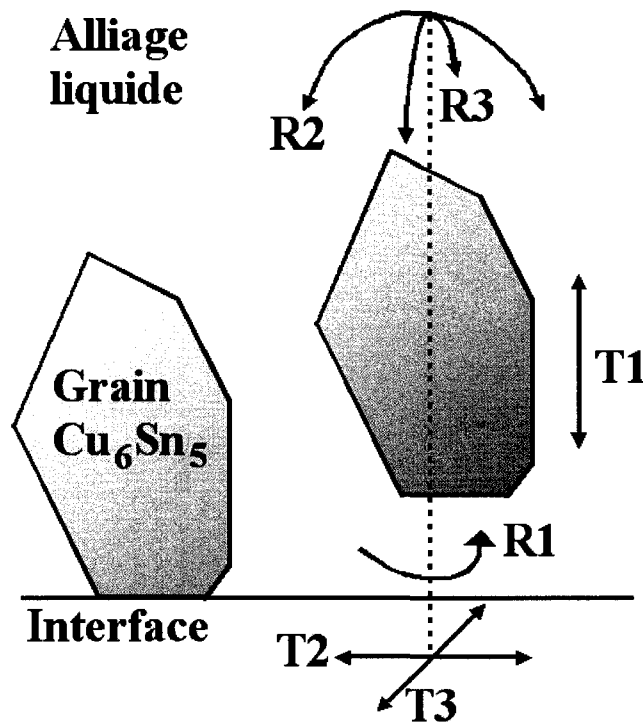


Figure 6-15 : Degrés de liberté d'un grain détaché de l'interface

Tel qu'expliqué dans le CHAPITRE 4, l'utilisation d'un détecteur linéaire donne accès au signal diffracté par des plans orientés sur une plage d'angles ϕ par rapport à la surface de l'échantillon, angle qui est lié à l'angle 2θ . De plus, la largeur spectrale des rayons X incidents donne lieu à un pic de diffraction d'une certaine largeur en 2θ . Donc,

lorsqu'un grain est libre de se déplacer selon ϕ sa position angulaire change sur le détecteur dans une plage 2θ définie par la largeur spectrale (Figure 6-16).

Finalement, quand le grain diffractant tourne selon R3 (Figure 6-15), il n'y a que dans un angle précis, où les plans diffractant sont au bon angle φ (Figure 6-16), que le détecteur est en mesure de récolter le signal. Il en résulte une apparition et une disparition soudaines du signal de diffraction lorsqu'un grain en rotation selon R3 traverse le plan du détecteur.

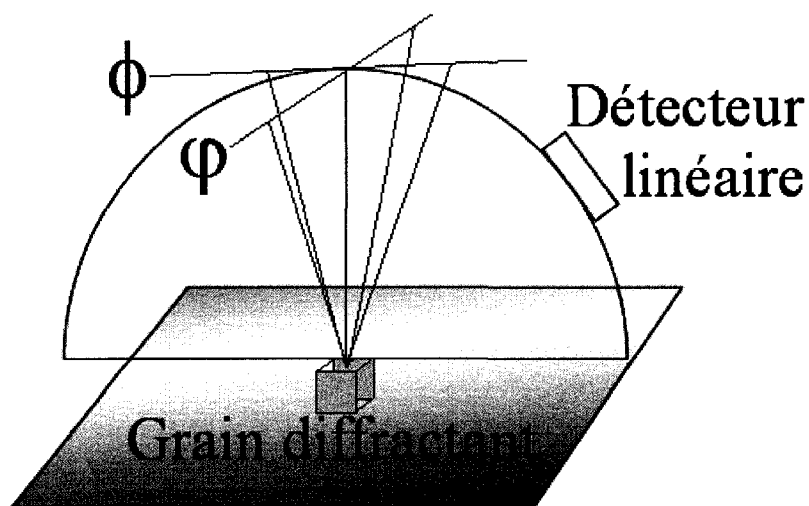


Figure 6-16 : Angles ϕ et φ par rapport au détecteur linéaire

On possède maintenant trois éléments de signature de diffraction souvent observés de concert, que l'on peut relier à la délamination de grains d'IMC de l'interface. Il reste à trouver dans quels échantillons on observe cette signature pour premièrement démontrer par des images MEB que l'on observe bien la délamination des grains de la phase Cu_6Sn_5 et établir les conditions de soudure donnant lieu à ce phénomène.

À l'exception des relevés réalisés à 235°C avec l'alliage eutectique (Figure 5-22 a)) et l'alliage hypereutectique (Figure 5-23 a)), tous les autres relevés avec cuivre sur Kapton montrent la signature de délamination. Ajoutons que la signature semble croître

en intensité avec la température pour deux alliages contenant du cuivre et semble particulièrement intense pour tous les relevés avec l'étain pur (Figure 5-21).

Pour appuyer ces résultats de diffraction *in situ*, nous avons pris des images MEB de l'interface après 4 minutes à 235 et 295°C avec Sn-0,7Cu. Là où la signature de délamination n'a pas été remarquée, on observe une couverture complète de l'interface par la phase Cu_6Sn_5 , ainsi qu'aucune trace de la phase Cu_6Sn_5 dans l'alliage de soudure (Figure 5-29 a)). À 295°C, on peut observer des grains de Cu_6Sn_5 dans la matrice, ainsi qu'une interface sans Cu_6Sn_5 à certains endroits (Figure 5-29 b)).

Lorsque l'on regarde la même série d'échantillons prise cette fois-ci après 10 minutes à des températures allant de 235 jusqu'à 295°C avec Sn-0,7Cu, on remarque un changement de morphologie plus progressif. À 235°C, on trouve toujours après 10 minutes une couverture complète de l'interface et aucun IMC dans l'alliage (Figure 5-28 a)). À 250°C, (Figure 5-28 b)), on note qu'il y a des espaces libres à l'interface, mais toujours aucun IMC dans l'alliage. À 265 et 280°C, Figure 5-28 c) et d), on trouve une surface partiellement couverte par la phase Cu_6Sn_5 , ainsi que des grains de Cu_6Sn_5 dans l'alliage. Finalement, à 295°C (Figure 5-28 e)), on retrouve la surface partiellement couverte, mais sans grain de Cu_6Sn_5 dans l'alliage, alors qu'on en observait pourtant après 4 minutes d'isotherme.

Ceci laisse supposer un mécanisme de formation rapide de la phase Cu_6Sn_5 qui couvre, dans un premier temps, toute l'interface, ralentissant ainsi la dissolution du cuivre. À une température supérieure à 235°C et après quelques minutes, on commence à observer des grains qui se détachent de la surface, phénomène qui va en s'amplifiant avec la température et le temps de soudure. Comme la solubilité du cuivre dans l'étain augmente avec la température et que le système sur Kapton est pauvre en cuivre, il y a une tendance croissante avec la température (Figure 1-4) à dissoudre les grains de Cu_6Sn_5 formés dans un premier temps. L'interface, source de cuivre, limite la dissolution des grains de Cu_6Sn_5 dans l'alliage à l'aide d'un gradient de concentration de cuivre. Dès qu'un grain se détache de l'interface, et ce surtout à haute température, celui-ci a tendance à se dissoudre rapidement dans un alliage plus pauvre en cuivre.

Finalement, lorsque l'expérience est effectuée avec de l'étain pur, l'alliage liquide est si pauvre en cuivre, qu'il ne permet qu'une existence éphémère des IMC avec un substrat possédant seulement 1,5 μm de cuivre (Figure 5-27).

6.3.3 Croissance sur nickel

Pour bien expliquer la croissance des IMC observés dans le système nickel, nous allons faire référence aux résultats de croissance des IMC ainsi que ceux de la consommation de métal. Comme il a été mentionné dans la section 5.2 et 6.2, même si nos échantillons sont constitués d'un dépôt de nickel par-dessus un dépôt de cuivre, nous observons la consommation du cuivre, alors qu'il reste toujours du nickel, voir Tableau 5-11.

Voici la séquence d'événements observée à 280°C avec de l'étain pur (Figures 5-15, 5-16 et 5-30) : à $t = 23$ s (mesuré à partir du début de la mesure), le nickel commence à être consommé, à $t = 32$ s, le Ni_3Sn_4 commence à croître, à $t = 200$ s, le cuivre commence à être consommé pour atteindre sa pleine vitesse de consommation vers 275 s. Ce n'est pas avant $t = 400$ s que l'on observe la croissance de Cu_6Sn_5 aux dépens de Ni_3Sn_4 . Les questions auxquelles nous répondrons ici sont, premièrement, pourquoi le cuivre est-il consommé alors qu'il reste du nickel et, deuxièmement, pourquoi la croissance de la phase Cu_6Sn_5 se fait-elle aux dépens de la phase Ni_3Sn_4 .

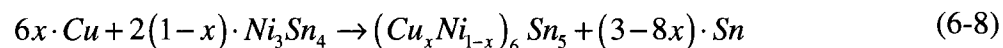
À priori, on peut supposer que le cuivre diffuse à travers la couche de nickel avec un flux qui augmente alors que la couche de nickel s'amincit. Il est également possible que la couche de nickel soit percée par la croissance de la phase Ni_3Sn_4 , permettant ainsi au cuivre d'être consommé, alors qu'il reste toujours du nickel.

Pour tester la première hypothèse, on regarde la position angulaire des pics de diffraction de Ni_3Sn_4 (-311) et de Ni (111) à 280°C (Figure 5-34). On note que la position angulaire de ceux-ci diminue lentement à partir de 200 secondes, puis rapidement après environ 375 secondes et ce, jusqu'à la fin de l'isotherme. La diminution de la position 2θ d'un pic de diffraction signifie (équation (4-1)) une augmentation de la distance d_{hkl} . Une telle augmentation, lors d'un isotherme, peut être

le résultat de la substitution d'un atome de nickel par un élément étranger, tel que le cuivre, occupant plus de place dans la maille cristalline et augmentant ainsi d_{hkl} .

Pour vérifier la deuxième hypothèse, on regarde l'interface de soudure après 10 minutes à 265°C (Figure 5-32). On y observe que la phase Ni_3Sn_4 (seule phase IMC présente) est difficile à différencier du cuivre. Le cuivre commence donc à être consommé avant que la couche de nickel soit complètement consommée parce que le cuivre diffuse dans le nickel et le Ni_3Sn_4 .

Pour comprendre la croissance de la phase Cu_6Sn_5 aux dépens de Ni_3Sn_4 , on regarde la position angulaire de Cu_6Sn_5 en fonction du temps (Figure 5-34). On peut voir que le pic de Cu_6Sn_5 (101) se déplace dans le sens contraire des deux autres phases, ce qui laisse supposer une substitution croissante dans le temps du cuivre par le nickel formant ainsi $(Cu,Ni)_6Sn_5$ (Figure 6-17). En effet, lorsque la réaction commence, l'interface de croissance se déplace vers une phase Ni_3Sn_4 de plus en plus riche en nickel, forçant ainsi la phase $(Cu,Ni)_6Sn_5$ à accommoder de plus en plus de nickel (6-8) et diminuant ainsi d_{hkl} :



Lorsque l'on effectue une soudure avec l'alliage eutectique, la situation observée est plus complexe. En effet, on voit (Figure 5-31 a)) qu'il y a croissance simultanée des deux phases Cu_6Sn_5 et Ni_3Sn_4 à partir de $t = 31$ s, avec une prédominance de la phase Cu_6Sn_5 . Par la suite ($t = 100$ s), la phase Ni_3Sn_4 prend le dessus sur Cu_6Sn_5 pour finalement ($t = 500$ s) se faire consommer au profit de la phase Cu_6Sn_5 , tel qu'observé avec l'étain pur.

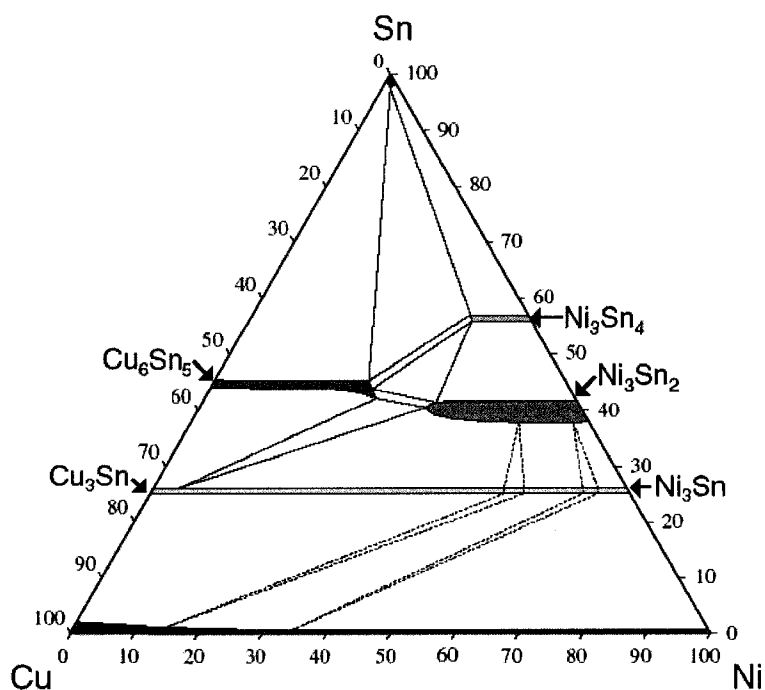
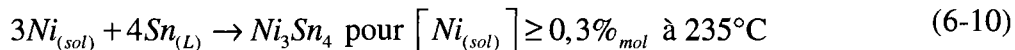
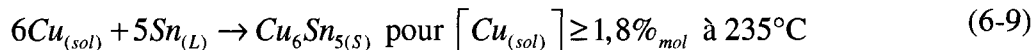


Figure 6-17 : Section isotherme du diagramme Sn-Cu-Ni à 240°C, adapté de [30]

Nous allons répondre à deux questions : premièrement, pourquoi la phase Cu_6Sn_5 croît-elle initialement avec la phase Ni_3Sn_4 avec l'alliage eutectique? Deuxièmement, pourquoi la période de temps pendant laquelle la phase Ni_3Sn_4 domine est-elle plus courte (Figures 5-30 b) et 5-31 a)) lorsque l'on utilise l'alliage eutectique.

La réponse à la première question n'est pas triviale, car même à 235°C, où la concentration seuil de croissance de la phase Cu_6Sn_5 est faible (Tableau 6-5), la concentration de base dans l'alliage eutectique, soit 1,3% molaire, est trop faible pour expliquer la croissance de cette phase. De plus, nous écartons ici la possibilité qu'un gradient de concentration de cuivre se forme à l'interface, car la couche de cuivre est enfouie sous celle de nickel et ne commence pas à être consommée avant plus tard dans le relevé.

La différence de concentration requise pour la croissance des phases les plus riches en étain pour le nickel et le cuivre à 235°C est donnée par :



Comme il a été vu plus tôt, il arrive que les atomes de nickel et de cuivre se substituent les uns aux autres dans les phases métalliques et intermétalliques. Il est possible que la présence de nickel déplace la concentration seuil de croissance de la phase $(Cu, Ni)_6Sn_5$ (6-9) pour permettre à celle-ci de croître à une concentration de cuivre plus faible.

Comme la proportion de nickel pouvant entrer dans la phase $(Cu, Ni)_6Sn_5$ est limitée à environ 45% molaire (Figure 6-17), la croissance de cette phase serait accompagnée par celle de Ni_3Sn_4 . La croissance plus rapide de $(Cu, Ni)_6Sn_5$ par rapport à Ni_3Sn_4 s'explique par le fait qu'il y a initialement du cuivre en solution dans l'alliage de base, alors que le nickel entre en solution lentement par le biais de la consommation de la couche de nickel.

La présence initiale de la phase Cu_6Sn_5 permettrait également d'expliquer l'écart plus faible en temps observé (Tableau 5-10) avant le début de la consommation de cuivre, avec l'alliage eutectique par rapport à l'étain pur. En effet, l'image en coupe (Figure 5-32) présentée précédemment suggère que les IMC peuvent compromettre l'étanchéité de la couche de nickel lors de leur croissance.

Finalement pour expliquer que la croissance de la phase Ni_3Sn_4 domine celle de $(Cu, Ni)_6Sn_5$ au milieu du relevé de diffraction, nous proposons qu'une fois que l'alliage de soudure soit appauvri en cuivre par la croissance de $(Cu, Ni)_6Sn_5$, la seule source de métal permettant la croissance des IMC est celle de la couche de nickel.

6.4 Synthèse

Voici les éléments à retenir pour chaque section expérimentale :

- Vitesse de fonte
 - Il y a un temps où l'étranglement est maximal, entre environ 0,3 à 2 secondes après la fonte. La forme de la bille, si solidifiée à ce moment, favorise la concentration de contrainte.
 - Après 1,7 à 3,5 secondes, la forme de la bille, si solidifiée, est idéale pour minimiser la contrainte à l'interface. Cette forme se stabilise et ne bouge plus beaucoup après 3,5 secondes.
- Dissolution et consommation
 - La déposition du métal par évaporation semble ralentir sa consommation par rapport à un dépôt électrochimique.
 - La dissolution du cuivre est rapide dans les premiers instants car l'alliage peut absorber une quantité relativement grande (1,8 à 4,5% molaire) de cuivre avant qu'il soit énergétiquement favorable pour la phase Cu_6Sn_5 de croître.
 - La consommation du nickel est plus lente que celle du cuivre entre autres parce que la concentration seuil de croissance des IMC est plus faible pour le nickel dans l'étain liquide.
 - Une couche de cuivre recouverte d'une couche suffisante de nickel permet de ralentir beaucoup la consommation du cuivre qui doit alors diffuser à travers les couches d'IMC formées.
 - Contrairement à la soudure sur le cuivre, la soudure sur le nickel semble montrer une consommation plus rapide de métal (nickel) avec l'alliage eutectique Sn-0,7Cu qu'avec l'étain pur.
- Croissance
 - La croissance des phases Cu_3Sn et Ni_3Sn_4 se fait généralement de manière lente et progressive, alors que la croissance de Cu_6Sn_5 se fait généralement de manière rapide et soudaine. L'exception à cette règle

s'observe lorsque celle-ci croît en consommant du Ni_3Sn_4 pour former du $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$.

- Lorsque l'on soude directement sur du cuivre à des températures supérieures à 235°C , on observe dans la majorité des cas la délamination de la phase Cu_6Sn_5 donnant lieu à des grains de Cu_6Sn_5 dans l'alliage et une surface partiellement couverte. On observe également ce phénomène se produire pour la phase Cu_3Sn à une température de 295°C pour les alliages Sn-0,7Cu et Sn-0,9Cu.

CHAPITRE 7 - Conclusion, recommandations et perspectives

7.1 Conclusion

L'objectif de ce projet était de développer une méthode rapide permettant d'étudier les aspects microscopiques et macroscopiques du procédé de soudure, et orientée vers les phénomènes rapides ayant lieu en phase liquide.

La technique de diffraction *in situ*, dont l'analyse a été adaptée ici à l'étude des multicouches épaisses, a permis de mesurer la dissolution des couches métalliques avec une précision temporelle d'environ 250 ms. Grâce à cette technique, nous avons aussi pu étudier parallèlement la croissance des IMC en termes soit d'épaisseur, soit de couverture de la surface.

Nous avons reconnu et expliqué la signature de diffraction propre au phénomène de délamination de certaines phases intermétalliques. De plus nous avons montré dans quelles conditions de soudure il est probable que ce phénomène se manifeste.

La séquence de croissance des phases IMC a également pu être mise en lumière dans tous les systèmes étudiés ici. Des explications ont été fournies pour permettre de comprendre comment les phases intermétalliques de nickel prennent successivement le dessus sur celles de cuivre et vice-versa.

Du point de vue macroscopique, nous avons amélioré une technique expérimentale déjà existante afin de quantifier l'écart entre la forme de la bille de soudure et sa forme sphérique, avec une précision temporelle d'environ un trentième de seconde. Cette technique nous a permis d'identifier les conditions de soudure idéales d'un point de vue géométrique.

Nous avons finalement développé un modèle théorique basé sur les tensions de surface et sur l'énergie potentielle gravitationnelle permettant de faire des prédictions d'ordre géométrique (angle de soudure à l'équilibre, stabilité, etc.) en fonction de la

taille des billes de soudure, de leur densité et des tensions de surface qui leur sont propres.

7.2 Recommandations

Les conditions de soudure doivent être définies par le cahier de charge auquel un système microélectronique devra répondre. Pour cette raison, l'importance relative de différentes préoccupations techniques va changer d'un cas à l'autre.

D'un point de vue géométrique, un minimum dans la sphéricité de la bille de soudure est observé pour un temps de soudure court correspondant au minimum de la résistance mécanique de la bille de soudure. Ce temps, qui peut être déterminé par la mesure *in situ* de la vitesse de fonte, varie pour différents systèmes et est compris dans nos expériences entre 0,3 et 2 secondes à l'état liquide. Le temps de soudure devrait donc être supérieur à 2 secondes bien qu'il soit recommandé de procéder à une expérience de mesure de la vitesse de fonte pour chaque système.

Pour limiter la dissolution des métaux, la soudure sur nickel avec de l'étain pur est préférable dans les systèmes étudiés dans ce projet. S'il est préférable, pour d'autres raisons, de souder avec du cuivre, il est recommandé de couvrir la couche de cuivre d'une couche d'environ 1 μm de nickel et 50 nm d'or. Cette bicouche permet de limiter la vitesse de dissolution du cuivre en créant une barrière relativement mince et uniforme de Ni_3Sn_4 . Finalement pour les systèmes où l'utilisation du nickel est proscrite, il est recommandé de souder en utilisant un alliage eutectique Sn-0,7Cu qui va limiter la dissolution initiale rapide. Dans tous les cas, le temps et la température de soudure devraient être minimaux afin d'éviter une dissolution excessive des métaux de fini.

Du point de vue de la croissance des IMC, les responsables du procédé de soudure doivent, dans un premier temps, évaluer quel mécanisme de défaillance est dominant dans leur système pour bien choisir quelles conditions de soudure ont les meilleures chances d'améliorer la qualité du produit. Un nombre fini de conditions donnant tantôt une couverture maximale de l'interface par les IMC, tantôt une épaisseur d'IMC minimale doit faire l'objet de tests de défaillance afin de bien corréler quelles

caractéristiques microscopiques minimisent les défaillances. Ici aussi, il est recommandé de réduire au maximum le temps et la température de soudure pour éviter la formation de couches trop épaisses ou leur délamination.

7.3 Perspectives

Maintenant que la base expérimentale de diffraction *in situ* et de la mesure *in situ* de la vitesse de fonte est appliquée aux soudures en microélectronique, il importe dans un premier temps de multiplier les systèmes de matériaux à l'étude en testant un plus large éventail de finis métalliques, d'alliages et de résines de soudure pour en savoir plus sur ces systèmes.

Établir une corrélation entre les caractéristiques microscopiques observées et les propriétés mécaniques serait également un atout considérable dans l'optimisation de la soudure. Pour ce faire, une série d'expériences de mise en charge dans diverses conditions pourrait être réalisée. De plus, des microscopies systématiques des soudures avant et après ces expériences permettraient de mettre en lumière les mécanismes de défaillance en les corrélant avec les données de diffraction et de géométrie des billes en fonction du temps.

Le système expérimental de mesure de la vitesse de fonte pourrait être amélioré en ajoutant une lentille de grossissement. Ceci permettrait d'étudier des billes de taille plus pertinente pour l'industrie microélectronique et de dépasser la limite d'environ 800 μm de diamètre pour le système que nous avons développé.

Pour améliorer la performance des mesures de l'épaisseur par diffraction, il serait intéressant d'utiliser un faisceau de rayons X à plus haute énergie ($> 11 \text{ keV}$) pénétrant plus profondément dans les matériaux.

Finalement, une étude sur les taux de refroidissement et leur impact sur la microstructure permettrait de s'assurer que les conclusions tirées dans ce travail quant à la microstructure sont valides pour des taux de refroidissement différents de ceux que nous avons utilisés.

ANNEXE A - Les législations entourant l'électronique

La principale raison expliquant l'émergence des soudures sans plomb en microélectronique est sans doute l'entrée en vigueur, en 2006, de législations européenne et asiatique qui, pour la première, interdit la vente de produits électriques ou électroniques contenant des substances toxiques et, pour la deuxième, oblige un étiquetage particulier.

Les industries désirant faire affaire avec ces pays ont dû se tourner vers des matériaux conformes et revoir en partie les procédés qui y sont reliés. La section qui suit explique en détail les législations en cours et à venir concernant l'exclusion de certaines substances toxiques des produits électriques et électroniques et, plus particulièrement, les points qui touchent la soudure en microélectronique.

A.1 - Les législations en cours

Union Européenne

L'Union Européenne, avec la directive 2002/95/EC [3] relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, ou *Restriction On the Use of Hazardous Substances (RoHS)*, ainsi qu'avec ses amendements [5; 31; 32], limite la vente de nouveaux produits contenant des matériaux homogènes avec plus de 0.1% massique de Pb, Hg, Cr⁶⁺, PBB et PBDE et de 0.01% massique de Cd en date du 1^{er} juillet 2006.

Malgré cette limite, la législation offre une liste qui compte, au moment de la rédaction de ce document, 29 points d'exemptions qui seront réévalués au maximum 4 ans après leur entrée dans la liste et qui peuvent être enlevés de cette liste 90 jours après évaluation. La directive 2002/95/EC est un texte législatif, non exécutif, et fixe donc des objectifs à atteindre sans définir de méthode d'application ni de pénalité claire. L'article 8 stipule simplement que « Toute violation à cette directive sera pénalisée par les États membres de l'Union Européenne et sera effective, proportionnelle et dissuasive » [3].

Cette directive affecte directement les soudures étain-plomb utilisées en microélectronique. Toutefois, cette directive n'affecte pas toutes les soudures en microélectronique, certaines faisant partie des 29 points d'exemption, voir Tableau A-1 :

Tableau A-1 : Exemptions à la directive 2002/95/EC

#	Description	Date d'entrée
7	Le plomb dans les soudures à haute température de fusion (alliages de plomb contenant au moins 85 % en poids de plomb), le plomb dans les soudures pour les serveurs, les systèmes de stockage et de matrices de stockage, les équipements d'infrastructure de réseaux destinés à la commutation, la signalisation, la transmission ainsi qu'à la gestion de réseaux dans le domaine des télécommunications.	25-10-2005 voir #10
10	Dans le cadre de la procédure visée à l'article 7, paragraphe 2, la Commission évalue les applications relatives aux substances suivantes: le plomb dans les soudures pour les serveurs, les systèmes de stockage et de matrices de stockage, les équipements d'infrastructure de réseaux destinés à la commutation, la signalisation, la transmission ainsi qu'à la gestion de réseaux dans le domaine des télécommunications (dans le but de fixer un délai particulier pour cette exemption); en priorité afin de déterminer dès que possible si ces points doivent être modifiés en conséquence.	à être fixée de manière prioritaire.
11	Le plomb utilisé dans les systèmes à connecteurs à broches conformes.	28-10-2005
14	Le plomb dans les soudures comportant plus de deux éléments pour la connexion entre les broches et le boîtier de microprocesseurs, à teneur en plomb comprise entre 80 et 85 %	28-10-2005

en poids.

- 15 Le plomb dans les soudures visant à réaliser une connexion électrique durable entre la puce et le substrat du semi-conducteur dans les boîtiers de circuits intégrés à puce retournée (*Flip Chip*). 28-10-2005
- 23 Le plomb dans les finitions des composants à pas fin de 0,65 mm au maximum, autres que des connecteurs, soudés sur des grilles de connexion NiFe ou sur des grilles de connexion en cuivre. 14-10-2006
- 24 Le plomb dans la pâte à braser pour condensateurs céramiques multicouches à trous métallisés, de forme discoïdale ou plane. 14-10-2006

Ces points d'exemptions ont été autorisés avec la démonstration de l'infaisabilité scientifique ou technique de remplacer les éléments bannis, le plomb dans ce cas-ci, dans certaines applications. Lors de la réévaluation, ou avant, si un brevet est déposé, les membres de l'Union Européenne peuvent retirer des éléments de la liste, interdisant ainsi la vente sur le territoire européen des produits contenant l'élément toxique en question et encourageant ainsi les initiatives de recherche et développement vers les soudures sans-plomb.

Royaume-Uni

Entrant également en vigueur le 1^{er} juillet 2006, la réglementation pour la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques de 2006 [4] est, en grande partie, une copie conforme de la directive 2002/95/EC de l'Union Européenne. On y retrouve une interdiction de vente des produits électriques et électroniques sur le territoire (incluant l'Écosse et l'Irlande) pour les mêmes substances aux mêmes concentrations que dans son équivalent européen.

La réglementation du Royaume Unis laisse place, quand à elle, à trois grandes catégories d'exemptions, soient les produits de remplissage (cartouches d'encre), qui tombent sous l'égide d'une autre législation, les installations fixes (ascenseurs et boîtes à

fusibles) et les produits dont la finalité est spécifiquement militaire ou pour défense nationale, ainsi que 21 points d'exemptions remplaçant les 29 de la législation européenne. Des 21 points, quatre concernent le domaine de la soudure en microélectronique, soient les points (#7, 12, 15, 16) qui sont, respectivement, les mêmes que les points (#7, 11, 14, 15) décrits au Tableau A-1.

Chine

Le point de vue chinois (qui exclut Hong Kong et Taiwan) est d'informer sa population de manière simple sur le contenu toxique des produits électroniques vendus sur son territoire plutôt que d'interdire la vente des produits contenant des éléments toxiques. En effet, trois législations ont été adoptées en 2006, prenant effet à partir du 1^{er} mars 2007 et fixant les mêmes limites massiques permises pour les mêmes éléments [6] que la législation européenne. On oblige ainsi les fabricants à indiquer par un logo, voir Figure A-1, et par un tableau (Tableau A-2) si un produit contient ou non des quantités supérieures à la limite fixée. De plus, la législation chinoise encadre, par une directive particulière [33], quelles méthodes de test doivent être utilisées pour déterminer la concentration des éléments concernés.

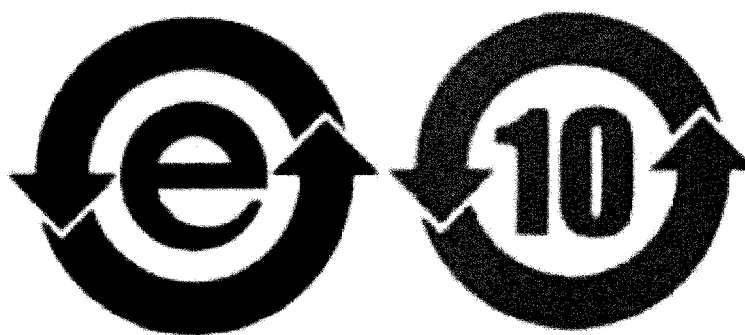


Figure A-1 : Logos d'étiquetage chinois pour le contenu toxique [7]

Quand un produit ne contient pas de matériaux dépassant la limite permise pour aucun des éléments toxiques, le premier logo (Figure A-1 à gauche, qui symbolise un produit écologique) est apposé avec un tableau, voir Tableau A-2, remplis de « O ».

Quand certaines parties de l'appareil contiennent des matériaux dépassant la limite, le deuxième logo (Figure A-1 à droite) est apposé avec, à l'intérieur, la durée de vie du produit en années avant que les éléments toxiques qui y sont contenus ne s'échappent dans l'environnement. Dans ce deuxième cas, le tableau descriptif aura des « X » aux endroits concernés.

Tableau A-2 : Tableau descriptif chinois du contenu toxique tiré de [7]

Pièce	Substances ou éléments toxiques					
	Plomb (Pb)	Mercure (Hg)	Cadmium (Cd)	Chrome (Cr (VI))	Polybromo- biphényles (PBB)	Polybromo- diphényléthers (PBDE)
Soudure	X	O	O	O	O	O
Contenant	O	O	O	O	X	O

Il est à noter que la législation chinoise ne possède pas de traduction officielle et que chaque compagnie voulant faire affaire en Chine est responsable d'obtenir une traduction officielle dont le coût varie généralement avec le risque financier que pourrait entraîner une mauvaise interprétation des directives de la législation. Les références qui sont citées ici sont des traductions non-officielles de l'Association Électronique Américaine, (AeA).

Japon

La législation japonaise prévoit, pour les mêmes substances et dans les mêmes concentrations maximales que les législations chinoise et européenne, une obligation d'étiqueter, à partir du 1^{er} juillet 2006, les produits dépassant la limite permise avec un des deux logos présentés à la Figure A-2. La législation japonaise énumère également, dans son texte officiel des standards industriels japonais [8], une liste en 25 points des exemptions à cette règle. Les fabricants (japonais) et les importateurs (fabricants étrangers) se doivent donc d'inclure le logo écologique (gauche) si aucune partie du

produit ne dépasse les limites massiques fixées pour les substances toxiques ou s'il les dépasse, mais dans le cadre d'une exemption. Si le produit contient des matériaux dépassant la limite, le logo non écologique (Figure A-2 à droite) doit être utilisé avec une énumération des éléments (Pb, Cd, etc.) qui sont au dessus de la limite. Un tableau similaire au Tableau A-2 doit aussi être visible sur le produit.

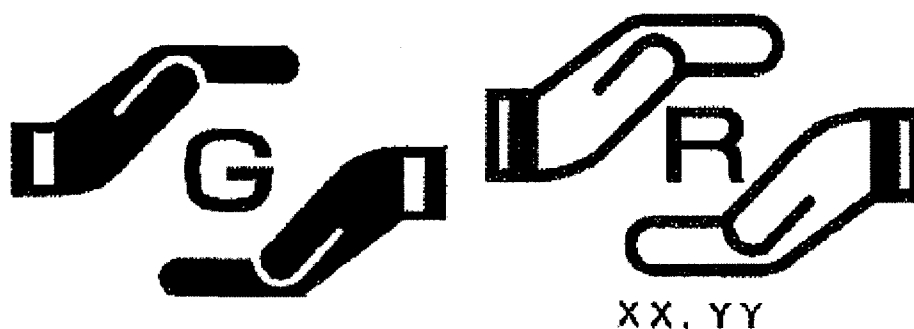


Figure A-2 : Logos d'étiquetage japonais pour le contenu toxique [8]

La liste d'exemptions à la législation japonaise comporte certains points touchant directement les soudures en microélectronique, notamment les points #7, 12, 13, 15, 16, 17, 18. Ces points sont très similaires aux points décrits dans la législation européenne à quelques différences près : les points (Japon) #7, 12, 15 et 16 sont les mêmes que les points (Europe) #7, 11, 14 et 15 du Tableau A-1, le point 17 (Japon) est le même que le point 23 (Europe) excepté qu'on y tolère des pas d'un maximum de 1 mm. De plus, le point 18 (Japon), voir Tableau A-3, n'est pas inclus dans la législation européenne et le point 10 (Europe), concernant les serveurs et les systèmes de stockage n'est pas exempté dans la loi japonaise.

Tableau A-3 : Point 18 de l'annexe B de la législation japonaise [8]**# Description**

18	Soudures incluant du plomb ou du cadmium utilisées pour les applications spécifiques suivantes : • pour la connexion entre un substrat d'alumine et un drain de chaleur en cuivre pour des amplificateurs de puissance à haute fréquence pour les systèmes de radios commerciales; • pour les soudures à point de fusion bas utilisées pour les éléments de coupures ou les éléments thermiques des senseurs de température.
----	--

Etats-Unis (Californie)

Du côté de l'Amérique du Nord, l'état de la Californie a fait bande à part et a proposé en 2006 une législation qui ne s'applique qu'aux produits électriques et électroniques comportant un écran (cathodique, LCD, plasma ou autre) dépassant en diagonale 4 pouces (10,16 cm) et qui ne font pas partie d'un système industriel, commercial, médical ou d'un véhicule automobile, ou encore un électroménager. En d'autres mots, cette législation interdit la vente des téléviseurs, écrans d'ordinateurs et d'ordinateurs portatifs [34], ainsi que des lecteurs DVD portatifs [35] contenant certains éléments toxiques.

La législation s'applique au Pb, au Cd, au Cr (VI) et au Hg dans les mêmes concentrations maximales que la législation européenne, mais pas au PBB ni au PBDE. De plus, les fabricants et importateurs sont obligés de fournir annuellement un rapport au comité de gestion intégré des déchets de la Californie (CIWMB) sur la quantité de Pb, Cd, Cr (VI), Hg et PBB, qui a été utilisée dans leur production vendue en Californie.

Corée

La législation coréenne, entrée en vigueur le 1^{er} janvier 2008 [36], interdit l'utilisation de certaines substances toxiques au-delà d'une certaine limite (les mêmes substances et limites que dans la législation européenne) dans les matériaux entrant dans

la fabrication de tous les produits électriques, électroniques et automobiles fabriqués ou importés en Corée. De plus la législation coréenne met l'accent sur le recyclage des produits électriques et électroniques et la législation prévoit des cibles en termes de proportion des produits recyclés qui augmentent d'une année à l'autre.

A.2 - Les législations à venir

Australie

Aucun texte de loi n'existe actuellement en Australie. Toutefois, des discussions préliminaires visant l'adoption d'une telle législation ont eu lieu au Parlement en 2004 entre les industries et le gouvernement. Le processus parlementaire tente actuellement de trouver une solution donnant aux petites et moyennes entreprises (PME) des moyens de faire face à ce changement technologique au même niveau que les grosses entreprises.

Canada

Aucun texte de loi ou aucune proposition de projet de loi fédéral ou provincial n'a été jusqu'ici proposé au Parlement.

ANNEXE B - Démonstration du modèle énergétique de l'angle de soudure

L'énergie de surface s'écrit comme la somme des tensions de surface γ multipliée par la dimension de ces surfaces S :

$$E_s = \gamma_{SL} S_{SL} + \gamma_{SG} S_{SG} + \gamma_{LG} S_{LG} \quad (B-1)$$

Où les indices SL, SG et LG font référence aux interfaces solide - liquide, solide - gaz et liquide - gaz.

Comme chaque unité de surface occupée par l'interface SL est une unité de moins pour l'interface SG, on peut écrire :

$$E_s = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) S_{SL} + \gamma_{LG} S_{LG} \quad (B-2)$$

$$E_s = \gamma_s S_{SL} + \gamma_{LG} S_{LG}, \text{ où } \gamma_s = \gamma_{SL} - \gamma_{SG} \quad (B-3)$$

Pour une sphère coupée par un plan, on calcule la LG en intégrant en coordonnées sphériques sur 0 à θ :

$$S_{LG} = \int_0^{2\pi} \int_0^\theta r^2 \sin \theta' d\theta' d\phi' = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (B-4)$$

où les variables d'intégration sont désignées avec un prime et où θ' est compris entre 0 et π et ϕ' entre 0 et 2π . Pour calculer la surface SL, on trouve premièrement le rayon du cercle qui forme l'interface SL :

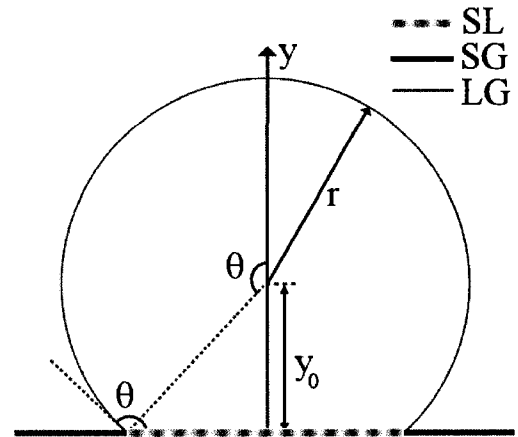


Figure B-1 : Schéma des angles, surfaces et dimensions

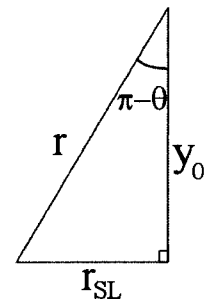


Figure B-2 : Schéma pour r_{SL}

$$r_{SL} = r \sin(\pi - \theta) = r \sin \theta \quad (\text{B-5})$$

$$S_{SL} = \pi r_{SL}^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (\text{B-6})$$

Pour calculer l'énergie potentielle gravitationnelle, on écrit ensuite le terme « mgh » pour une unité de masse infinitésimale et on calcule la hauteur de cette masse avec y :

$$dm = \rho dV \text{ et } du = \rho g y dV \quad (\text{B-7})$$

$$y = y_0 + y' = -r \cos \theta + r' \cos \theta' \quad (\text{B-8})$$

$$U = \int_0^r \int_0^{2\pi} \int_0^\theta \rho g (r' \cos \theta' - r \cos \theta) r'^2 \sin \theta' d\theta' d\phi' dr'$$

$$U = 2\pi \rho g \left(\int_0^\theta \int_0^r r'^3 \cos \theta' \sin \theta' d\theta' dr' - r \cos \theta \int_0^\theta \int_0^r r'^2 \sin \theta' d\theta' dr' \right)$$

$$U = 2\pi \rho g \left(\frac{r^4}{4} \int_0^\theta \cos \theta' \sin \theta' d\theta' - \frac{r^4}{3} \cos \theta \int_0^\theta \sin \theta' d\theta' \right)$$

$$U = 2\pi \rho g \left(\frac{r^4}{8} \sin^2 \theta - \frac{r^4}{3} \cos \theta (1 - \cos \theta) \right)$$

$$U = \frac{2\pi \rho g r^4}{24} (3 \sin^2 \theta - 8 \cos \theta + 8 \cos^2 \theta)$$

$$U = \frac{\pi \rho g r^4}{12} (3 - 3 \cos^2 \theta - 8 \cos \theta + 8 \cos^2 \theta) \quad (\text{B-9})$$

$$U = \frac{\pi \rho g r^4}{12} (5 \cos^2 \theta - 8 \cos \theta + 3)$$

Maintenant, comme le volume est constant lors de la fonte, il faut écrire une expression pour $r(\theta, V)$ pour trouver l'expression de la somme des énergies lors de l'expérience :

$$V = \frac{2}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta) \text{ donc } r = \left(\frac{3V}{2\pi(1 - \cos \theta)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B-10})$$

$$U = \frac{2}{15} \pi \rho g \left(\frac{3V}{2\pi(1 - \cos \theta)} \right)^{\frac{4}{3}} (5 \cos^2 \theta - 8 \cos \theta + 3) \quad (\text{B-11})$$

$$E_s = \pi \left(\frac{3V}{2\pi(1 - \cos \theta)} \right)^{\frac{2}{3}} (\gamma_s \sin^2 \theta + 2\gamma_{LG} (1 - \cos \theta)) \quad (\text{B-12})$$

$$E = E_s + U \quad (\text{B-13})$$

RÉFÉRENCES

1. B.L. CHEN, G. Y. LI, "An investigation of effects of Sb on the intermetallic formation in Sn-3.5Ag-0.7Cu solder joints", *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, Part A: Packaging Technologies* **28**, 3, p.534-541 (2005).
2. H. BAKER, N.D.WHEATON, *ASM handbook. Volume 3, Alloy phase diagrams*. Ohio : Materials Park, ASM International (1992).
3. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2003, L 37, p.19-23, <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/JOIndex.do?ihmlang=en>.
4. The Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment Regulations 2006, 2006 No.1463, p.1-12, <http://www.rohs.gov.uk/>.
5. COMMISSION DECISION amending, for the purposes of adapting to technical progress, the Annex to Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council as regards exemptions for applications of lead and cadmium, 2006, L 283, p.48-49,
6. Requirements for Concentration Limits for Certain Hazardous Substances in Electronic Information Products, 2006, SJ/T 11363-2006, p.1-9, <http://www.aeanet.org/>.
7. Marking for Control of Pollution Caused by Electronic Information Products, SJ/T 11364-2006, p.1-15, <http://www.aeanet.org/>.
8. The marking for presence of the specific chemical substances for electrical and electronic equipment, 2005, JIS C 0950 - 2005, p.1-18, http://www.jsa.or.jp/default_english.asp.
9. A. GRUSD, "Connecting to Lead-Free Solders: Tin/silver/copper allors represent the most promising lead-free candidates and have been implemented both in Japan and Europe.", *Circuit Assembly* **10**, 8, p.32-39 (1999).
10. J. H. L. PANG, B. S. XIONG T. H. LOW, "Low cycle fatigue models for lead-free solders", *Thin Solid Films* **462-463**, p.408-412 (2004).
11. K. J. PUTTLITZ, G. T. GALYON, "Impact of the ROHS Directive on high-performance electronic systems", *Journal of Material Science: Materials in*

Electronics **18**, p.347-365 (2007).

12. A. RAHN , "The Basics of Soldering", **Chapter 1**, "Soldering", New York, p. 1-102 (1993).
13. T.J. SINGLER, S.J.MESCHTER, J.SPALIK. "Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies", **Chapter 11** , "Solder Wetting and Spreading", New York, p. 331-430 (2004).
14. A. SHARIF, N. M. ISLAM, Y. C. CHAN, "Interfacial reactions of BGA Sn-3.5%Ag-0.5%Cu and Sn-3.5%Ag solders during high-temperature aging with Ni/Au metallization", *Materials Science and Engineering B* **113**, 3, p.184-189 (2004).
15. I.E. ANDERSON, J. L. HARRINGA, "Elevated Temperature Aging of Solder Joints Based on Sn-Ag-Cu: Effects on Joint Microstructure and Shear Strength", *Journal of Electronic Materials* **33**, 12, p.1485-1496 (2004).
16. T.T. MATTILA, J. K. KIVILAHTI, "Failure Mechanisms of Lead-Free Chip Scale Package Interconnections under Fast Mechanical Loading", *Journal of Electronic Materials* **34**, 7, p.969-976 (2005).
17. Y.C. CHAN, A. C. K. SO J. K. L. LAI, "Growth kinetic studies of Cu-Sn intermetallic compound and its effect on shear strength of LCCC SMT solder joints", *Materials Science and Engineering B* **55**, p.5–13 ((1998)).
18. A. SHARIF, Y. C. CHAN, "Effect of indium addition in Sn-rich solder on the dissolution of Cu metallization", *Journal of Alloys and Compounds* **390**, 1-2, p.67-73 (2005).
19. A. SHARIF, Y. C. CHAN R. A. ISLAM, "Effect of volume in interfacial reaction between eutectic Sn-Pb solder and Cu metallization in microelectronic packaging", *Materials Science and Engineering B* **106**, p.120-125 (2004).
20. A. SHARIF, Y. C. CHAN M. N. ISLAM M. J. RIZVI, "Dissolution of electroless Ni metallization by lead-free solder alloys", *Journal of Alloys and Compounds* **388**, 1, p.75-82 (2005).
21. T. IIDA, R.I.L.GUTHRIE. "The physical properties of liquid metals", **Chapter 5**, "Surface Tension", Oxford, p. 109-146 (1998).
22. S. C. KANG, C. KIM J. MUNCY D. F. BALDWIN, "Experimental Wetting Dynamics Study of Eutectic and Lead-Free Solders With Various Fluxes, Isothermal Conditions, and Bond Pad Metallizations", *IEEE TRANSACTIONS ON ADVANCED PACKAGING* **28**, 3, p.465-474 (2005).

23. D. BRIGGS, J.T.G. "Surface Analysis" *Surface Analysis*, IM Publications et SurfaceSpectra Limited, Charlton, UK 899 (2003).
24. B.L. HENKE, E.M.GULLIKSON, J.C. DAVIS. 1993. "X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92". *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 52:2. 181-342.
25. *PCPDFWIN*, Version 2.0, 1998, JCPDS-ICDD.
26. M.R. PHILPOT , "Nanoscale Structure and Assembly at Solid-Fluid Interfaces", **Chapter 1**, "Atomic scale modeling of the solid-liquid interface", Boston, p. 1-33 (2004).
27. T. LAURILA, V. VUORINEN J. K. KIVILAHTI, "Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials", *Materials Science and Engineering R* **49**, p.1-60 (2005).
28. J.F. SHACKELFORD, "CRC materials science and engineering handbook", **Chapter 4**, Boca Raton, Fl, p. 151-370 (2001).
29. D.A. PORTER, K.E.EASTERLING 1992. *Phase transformations in metals and alloys*, 2nd ed. London : Chapman & Hall.
30. S.W. CHEN, C. H. WANG S. K. LIN ET C. N. CHIU, "Phase Diagrams of Pb-Free Solders and their Related Materials Systems", *Journal of Materials Science: Materials in Electronic* **18**, 1-3, p.19-37 (2007).
31. COMMISSION DECISION amending Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council for the purpose of establishing the maximum concentration values for certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2005, L 214, p.65-65, <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/JOIndex.do?ihmlang=en>.
32. COMMISSION DECISION amending for the purposes of adapting to technical progress the Annex to Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2005, L 280, p.18-19,
33. Testing Methods for Hazardous Substances in Electronic Information Products, SJ/T 11365-2006, p.1-56, <http://www.aeanet.org/>.
34. Emergency Regulations: Restrictions on the Use of Heavy Metals in Covered Electronic Devices, 2007, California Code of Regulations Title 22, p.66260.202,

http://www.dtsc.ca.gov/LawsRegsPolicies/Regs/Heavy_Metals_Emergency.cfm.

35. Addition of Portable DVD Players to Appendix X, 2007, California Code of Regulations Title 22, p.66260.202 (Department Reference Number: R-2006-05), http://www.dtsc.ca.gov/LawsRegsPolicies/Regs/Heavy_Metals_Emergency.cfm.
36. Act for Resource Recycling of Electrical and Electronic Equipment and Vehicles, 2007 6319, p.1-27, <http://www.korearohs.com/>.