



**Etude et caractérisation d'interconnexions  
intermétalliques à partir de plot de cuivre et d'alliage  
SnAgCu pour l'empilement tridimensionnel de  
composants actifs**

Julien Bertheau

► **To cite this version:**

Julien Bertheau. Etude et caractérisation d'interconnexions intermétalliques à partir de plot de cuivre et d'alliage SnAgCu pour l'empilement tridimensionnel de composants actifs. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. <NNT : 2014GRENI043>. <tel-01237276>

**HAL Id: tel-01237276**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01237276>**

Submitted on 3 Dec 2015

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Julien BERTHEAU**

Thèse dirigée par **Figiri HODAJ** et  
co-encadrée par **Jean CHARBONNIER**

préparée au sein des **Laboratoires SIMaP et CEA-LETI**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

## **Etude et caractérisation d'interconnexions intermétalliques à partir de plots de cuivre et d'alliages SnAgCu pour l'empilement tridimensionnel de composants actifs**

Thèse soutenue publiquement le **26 Mars 2014**  
devant le jury composé de :

**M. Christophe GIRARDEAUX**

Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, Rapporteur

**M. Krzysztof WOLSKI**

Directeur de Recherche à l'École des Mines de Saint-Etienne, Rapporteur

**M. Jean-Claude TEDENAC**

Professeur à l'Université de Montpellier 2, Examineur

**M. Nicolas HOTELLIER**

Ingénieur à STMicroelectronics, Examineur

**M. Jean Charbonnier**

Ingénieur au CEA de Grenoble, Co-encadrant

**M. Figiri HODAJ**

Professeur à Grenoble INP, Directeur





# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Alliage de type Sn-Ag-Cu (SAC): contexte industriel et état de l'art bibliographique.....</b>	<b>3</b>
1. Introduction.....	4
2. Du circuit intégré planaire vers l'intégration 3D de composants.....	4
2.1. Objectifs historiques de l'industrie de la microélectronique.....	4
2.2. Limitation du circuit intégré planaire. ....	5
2.3. Le packaging en microélectronique .....	6
2.4. Introduction à l'intégration 3D .....	7
2.4.1. Le câblage unitaire de puces.....	7
2.4.2. Le wafer level packaging.....	7
3. Mise en interconnexion tridimensionnelle des composants par brasage d'alliage.....	9
3.1. Du « solder ball » vers le « micro-bump » .....	9
3.2. De l'alliage Sn-Pb vers l'alliage Sn-Ag-Cu.....	11
4. Alliage de type SAC.....	12
4.1. Diagrammes d'équilibre de phases.....	12
4.1.1. Diagrammes d'équilibre de phases binaire.....	12
4.1.2. Systèmes ternaires.....	13
4.2. Microstructure de solidification.....	16
4.2.1. Solidification des alliages binaires Sn-Ag et Sn-Cu.....	16
4.2.2. Solidification des alliages ternaires Sn-Ag-Cu riche en étain.....	16
4.2.3. Influence de différents paramètres sur la microstructure de l'alliage.....	17
4.3. Conclusion. ....	24
5. Interaction alliage de brasure/ substrat.....	24
5.1. Réactivité interfaciale entre un substrat cuivre et un alliage base étain.....	24
5.1.1. Système Cu-Sn <sub>(solide)</sub> .....	24
5.1.2. Système Cu-Sn <sub>(liquide)</sub> .....	28
5.1.3. Système Cu-SnAgCu.....	31
5.1.4. Influence de l'ajout d'éléments additionnels dans le système.....	32
5.2. Réactivité interfaciale entre un substrat nickel et un alliage base étain.....	33
5.2.1. Système Ni-Sn <sub>(solide)</sub> .....	34
5.2.2. Système Ni-Sn <sub>(liquide)</sub> .....	34
5.2.3. Influence de l'ajout d'autres éléments dans la brasure sur la cinétique de croissance des couches réactionnelles.....	37
6. Etude du système métallurgique transposé au micro-bump.....	38
6.1. La dimension du système.....	38
6.2. La nature des traitements thermiques subis par le système.....	40
7. Fiabilité des joints de brasure avec UBM.....	41
7.1. Introduction.....	41
7.2. Type de test mécanique .....	42
7.3. Test en cisaillement .....	42
7.4. Incidence de la chimie de brasure et des traitements thermiques .....	44
7.5. Conclusion.....	44

8. Conclusion.....	45
<b>Chapitre 2 Véhicule tests, intégration et moyens de caractérisations.....</b>	<b>47</b>
1. Introduction.....	48
2. Véhicules test support de l'étude.....	48
2.1. Véhicule test Div1.....	48
2.2. Limitation du véhicule test Div1.....	50
2.3. Conception du véhicule test Alto.....	52
3. Les micro-bumps et micro-pillars, procédé de Synthèse.....	54
3.1. Introduction.....	54
3.2. Détail du procédé d'élaboration du micro-bump .....	55
3.3. Principales optimisations du procédé.....	57
3.3.1. Enchaînement de la gravure de la couche d'accroche (Ti/Cu) et du reflow.....	57
3.3.2. Etude de l'impact du flux.....	58
3.3.3. Sensibilité au vieillissement de la solution d'électrolyse.....	58
3.4. Traitement thermique et fusion de l'alliage SAC .....	59
3.4.1. Fonction du recuit.....	59
3.4.2. Paramètres de l'étape de reflow.....	60
3.4.3. Influence du type de four.....	61
3.5. Détail du procédé d'élaboration de la brique micro-pillar .....	63
3.6. Problématique liée au développement du procédé.....	64
3.6.1. Sur l'utilisation de flux.....	64
3.6.2. Optimisation procédé sur les couches d'accroches.....	64
4. Procédé d'élaboration du brasage eutectique .....	65
4.1. Procédé de réalisation du report de puce (flip chip).....	65
4.2. Problématique liée à la présence d'underfill.....	65
4.2.1. La thermo-compression.....	66
4.2.2. Limitation de la thermo-compression.....	67
4.2.3. Approche four-à-passage.....	67
5. Dispositifs expérimentaux et méthodologie de caractérisation.....	67
5.1. Introduction .....	67
5.2. Calorimétrie différentielle à balayage .....	68
5.3. Protocole de préparation d'échantillon.....	68
5.4. Spectroscopie de rayonnements-X dispersive en énergie.....	69
5.5. Test de cisaillement (shear test) .....	71
6. Technique de tomographie par projection au synchrotron (ESRF) .....	72
6.1. Introduction .....	72
6.2. préparation échantillon .....	72
6.3. Principe de la tomographie par projection .....	73
6.4. Reconstruction.....	73
7. Conclusion.....	74
<b>Chapitre 3 Métallurgie des micros-bumps.....</b>	<b>75</b>
1. Introduction.....	76
2. Etude microstructurale.....	77
2.1. Introduction.....	77
2.2. Etat initial du système après le dépôt électrolytique de l'alliage de brasure.....	77

2.3. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la fusion et solidification de l'alliage SAC.....	79
2.3.1. Introduction.....	79
2.3.2. Etude par DSC.....	80
2.3.3. Conclusion.....	83
2.4. Microstructure de solidification.....	84
2.4.1. Introduction.....	84
2.4.2. Microstructure après un reflow.....	84
2.4.3. Influence de différents paramètres sur la microstructure de solidification.....	86
2.5. Conclusion.....	89
3. Etude du système interfacial .....	89
3.1. Introduction.....	89
3.2. Interaction entre l'alliage SAC liquide et le cuivre solide.....	90
3.2.1. Etat initial de l'interface Cu/SAC après le dépôt (interaction à l'état solide)....	90
3.2.2. Interaction entre l'alliage SAC liquide et le cuivre solide dans le cas de micro-bumps de diamètre égale à 25µm.....	91
3.2.3. Comparaison de la réactivité interfaciale Cu/SAC <sub>liquide</sub> dans le cas du micro-bump de diamètre 25µm et du bump face arrière de diamètre 80µm.....	103
3.2.4. Mouillage réactif des parois verticale.....	105
3.3. Interaction entre l'alliage SAC et le nickel solide pour des micro-bump de diamètre 25µm.....	107
3.3.1. Etat initial de l'interface Ni/SAC après dépôt.....	107
3.3.2. Interaction entre l'alliage SAC liquide et le nickel solide.....	108
3.4. Conclusion.....	112
4. Résistance mécanique des micro-bumps de diamètre 25µm.....	112
4.1. Introduction.....	112
4.2. Cisaillement de micro-bumps ayant subi un reflow - Impact de la vitesse de cisaillement.....	112
4.2.1. Profil des courbes force de déplacement - cisaillement .....	112
4.2.2. Evolution de la force de cisaillement avec la hauteur de cisaillement.....	114
4.2.3. Examen des faciès de rupture.....	114
4.3. Cisaillement de micro-bumps ayant subi un maintien isotherme à 240°C.....	117
4.3.1. Evolution de la force de cisaillement avec la hauteur de cisaillement.....	117
4.3.2. Examen des faciès de rupture.....	118
4.3.3. Analyse des résultats.....	119
4.4. Conclusion.....	121
5. Conclusion.....	121
<b>Chapitre 4 Etude et caractérisation du système reporté.....</b>	<b>123</b>
1. Introduction .....	124
2. Diagramme d'équilibre de phase et réactivité interfaciale .....	124
2.1. Diagrammes d'équilibre de phases .....	124
2.1.1. Description du système binaire Au-Sn.....	124
2.1.2. Diagrammes de phases ternaires .....	125
2.2. Réactivité interfaciale .....	126
2.2.1. Réactivité dans le système Au-Sn.....	126
2.2.2. Implication de l'ajout du nickel et du cuivre.....	128
2.3. Conclusion.....	129
3. Caractérisation morphologique du système d'interconnexion.....	130

3.1. Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu ( $e_{Au} = 800nm$ , test Div1).....	130
3.1.1. Introduction).....	130
3.1.2. Caractérisation après assemblage.....	130
3.1.3. Caractérisation après deux reflows successifs à l'assemblage.....	135
3.1.4. Caractérisation après quatre reflows successifs à l'assemblage.....	137
3.1.5. Caractérisation après test de vieillissement.....	138
3.2. Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu et Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu ( $e_{Au} = 200nm$ , test Alto)....	140
3.2.1. Introduction.....	140
3.2.2. Caractérisation après assemblage du système Cu/Ni/Au//SAC/Cu.....	140
3.2.3. Caractérisation après assemblage du système Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu.....	142
3.3. Conclusion.....	144
4. Caractérisation électrique et de fiabilité du système d'interconnexion.....	144
4.1. Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu ( $e_{Au} = 800nm$ , test Div1) .....	144
4.1.1. Test en cisaillement sur système de puces reportées.....	144
4.1.2. Caractérisation électrique au cours de différentes étapes de reflows.....	148
4.1.3. Caractérisation après test de vieillissement.....	150
4.2. Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu et Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu ( $e_{Au} = 200nm$ , test Alto) ...	151
4.2.1. Impact du diamètre d'interconnexion.....	151
4.2.2. Impact des tests de fiabilité.....	153
4.2.3. Impact de l'ajout de nickel.....	154
4.2.4. Conclusion.....	154
5. Conclusion.....	155
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>157</b>
<b>Références</b> .....	<b>161</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>170</b>

## Résumé

Les objectifs technologiques de l'industrie de la microélectronique sont largement dictés par la loi de Moore qui vise une réduction permanente de la taille des transistors. Depuis peu l'intégration tridimensionnelle de composants actifs se présente comme une voie d'intégration alternative à la loi de Moore. Selon cette stratégie, les composants sont interconnectés selon l'axe vertical au moyen de plots de cuivre et d'un alliage à base d'étain (SnAgCu). L'assemblage est alors réalisé par brasage eutectique avec l'alliage SnAgCu qui génère une formation de composés intermétalliques ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) à l'interface entre les plots de cuivre et l'alliage. Or, ces composés intermétalliques sont parfois décrits dans la littérature comme facteur affaiblissant la fiabilité mécanique de l'interconnexion. Par ailleurs cette réactivité interfaciale s'accompagne de l'apparition de microcavités de type trous Kirkendall susceptibles d'être à l'origine de ruptures d'interconnexions observées lors de tests de vieillissement.

Ce mémoire est consacré à l'étude et à la caractérisation métallurgique du système d'interconnexion par brasage dont les dimensions caractéristiques sont celles des prototypes actuels c'est-à-dire  $25\mu\text{m}$ . L'étude se concentre successivement sur les aspects relatifs à la microstructure de l'alliage SnAgCu, à la réactivité interfaciale des systèmes Cu/SnAgCu et Ni/SnAgCu et à la fiabilité mécanique du système d'interconnexion. Ces thématiques sont investiguées en fonction de la contrainte thermique et au cours des différentes étapes d'intégration jusqu'à l'assemblage de composant. Le caractère critique de la problématique réside dans le fait que les dimensions du système, déjà faibles, ont vocation à se réduire, rendant de plus en plus importante la proportion du volume de l'alliage occupée par ces formations interfaciales.

## Abstract

Technological roadmap of the microelectronic industry is mainly described by Moore's law which aims a constant reduction of transistors size. Three-dimensional integration of active chips appears more and more as an alternative way to Moore's law. According to this strategy, chips are interconnected along the vertical axis thanks to copper pillars and a tin based alloy (SnAgCu). The joining is then performed through eutectic bonding using a SnAgCu solder alloy which is at the origin of intermetallic compounds growing at the copper alloy interface. These intermetallic compounds are sometimes described in literature as weakening factor of the interconnection mechanical reliability. Moreover this interfacial reactivity leads also to the formation of Kirkendall microvoids potentially causing interconnections breakings, mostly noticed during ageing tests.

This report is dedicated to the study and metallurgical characterization of the interconnection system with a size close to that of the actual prototypes which is 25 $\mu$ m. The study is successively focused on SnAgCu alloy microstructure, Cu/SnAgCu and Ni/SnAgCu interfacial reactivity and on the mechanical reliability of interconnection system. These topics are investigated in function of thermal constraints and during different integration steps until chips packaging. The main critical aspect is related to the fact that system dimensions, already small, are planned to be reduced, leading to a more important proportion of the solder alloy consumed by interfacial reaction.

# Introduction Générale

A plusieurs reprises dans l'histoire, des révolutions technologiques ont précédé l'ouverture de marchés nouveaux ayant des répercussions majeures sur les modes de vie. L'invention de l'imprimerie dans le milieu du XV<sup>ème</sup> siècle par exemple, a permis la commercialisation du livre qui est un élément ayant grandement participé à la progression de la Renaissance. De même, l'apparition de la machine à vapeur a permis le foisonnement de moyens de transports maritimes et ferroviaires, et s'est accompagnée d'une libéralisation des déplacements individuels.

Le secteur de la microélectronique est un exemple emblématique à notre époque de ce que ce type de révolution technologique peut engendrer en termes de marché. En effet, la fin du XX<sup>ème</sup> siècle est fortement marquée, depuis la commercialisation du premier microprocesseur par Intel en 1971, par la prolifération de l'ordinateur personnel. Cet état de fait, résulte de l'avènement du premier circuit intégré dans les années 1960 qui en constitue la révolution technologique. Cette expansion s'est poursuivie jusqu'à aujourd'hui où 353 millions d'ordinateurs personnels ainsi que 462 millions de smartphones se sont vendus à travers le monde dans l'année 2011 et où les chiffres d'affaires sans cesse croissants des sociétés Intel et Apple atteignaient respectivement 53 milliards et 152 milliards de dollars pour l'année 2012.

Il peut être prétendu que c'est à partir de cette première révolution qui est l'émergence de l'outil informatique que la révolution internet s'est construite. Depuis de nombreuses années, une bonne partie de l'essor de l'industrie de la microélectronique repose sur ces deux révolutions technologiques. Son ascension suit un plan bien établi. Il ne s'agit dès lors plus d'une révolution mais d'une évolution. Or depuis peu, la poursuite effrénée à la miniaturisation s'est heurtée à une limite physique qui a imposé l'identification de solutions alternatives d'intégration des composants électroniques.

C'est ici que l'intégration tridimensionnelle des composants a trouvé sens. Selon cet axe de recherche, des solutions d'intégrations à haute performances et à faible coût devenaient envisageables tout en rendant leur développement réalisable à court terme. Concrètement, cette voie d'intégration impose un empilement des composants actifs qui sont interconnectés par un procédé de brasage, c'est-à-dire par un procédé d'assemblage permanent qui établit une continuité métallique entre les pièces réunies. Ce procédé requiert la fusion d'un alliage métallique, dit alliage de brasure, dont la matrice première est l'étain (Sn).

Le brasage a été mis en œuvre dès l'âge du fer, bien avant le soudage et constitue une technique d'assemblage de référence en microélectronique. Or des systèmes d'interconnexions par brasage de faible dimension de l'ordre de la vingtaine de microns et qui soient fiables font partie des exigences de l'intégration tridimensionnelle. La problématique réside dans le fait que le brasage cuivre - étain, dont il est question ici, est siège de réactions physico-chimiques d'interfaces comprenant notamment la croissance de composés intermétalliques fragiles ainsi que l'apparition de microcavités. Ces formations, potentiellement critiques à long terme d'un point de vue de la fiabilité, sont susceptibles d'occuper une part croissante dans la mesure où la dimension de ces systèmes d'interconnexion tend à se réduire.

L'objectif premier du présent travail de thèse est de qualifier l'état métallurgique du système d'interconnexion par brasage dont les dimensions sont celles des prototypes en cours. La caractérisation systématique selon différents paramètres physiques est requise pour permettre une bonne compréhension de la métallurgie du système. Il s'agira d'identifier la présence éventuelle de points susceptibles de nuire à la fiabilité et à la durée de vie du système d'interconnexion. Des solutions alternatives d'intégration ou des recettes de procédé pourront être proposées pour remédier ou atténuer les éventuelles défaillances. Enfin, ce

travail de diagnostic et de propositions de solutions alternatives doit s'inscrire dans la perspective de la probable poursuite de la réduction des dimensions du système dans le futur.

Pour répondre à ces objectifs, la présente étude se découpe en quatre chapitres. Etant donné la grande variabilité des systèmes du type des empilements cuivre-alliage base étain face à des paramètres dimensionnels, thermodynamiques, cinétiques et compositionnels, il est nécessaire de comprendre comment s'articule ces différents paramètres entre eux pour configurer un état métallurgique. Tout d'abord, les aspects relatifs à la réactivité chimique des empilements Cu / alliages base étain sont examinés à travers un état de l'art bibliographique conséquent. Ce premier chapitre présente à la fois les propriétés thermodynamiques et microstructurales propres aux alliages SnAgCu, ainsi qu'un large étendue des connaissances relatives à la réactivité interfaciale entre le substrat de cuivre ou de nickel et l'alliage. Une dernière partie est consacrée à l'étude de la fiabilité mécanique des systèmes d'interconnexion notamment au travers de test en cisaillement.

Les véhicules test à partir desquels les systèmes de puces reportées et interconnectées peuvent être réalisés sont présentés dans le second chapitre. L'élaboration des structures d'interconnexion y est détaillée ainsi que plusieurs problématiques que soulèvent l'obtention d'un procédé optimal et reproductible. Le travail décrit tout au long de ce manuscrit repose en grande partie sur la caractérisation par le biais de différents supports qui feront tour à tour l'objet d'une présentation dans la dernière partie de ce chapitre.

Le travail de caractérisation décrit durant le second chapitre, permettra de qualifier précisément les états métallurgiques atteints par le système d'interconnexion avant l'assemblage de composants. Ce sera l'objet du chapitre 3. A ce stade d'intégration, le système d'interconnexion étudié est un empilement micrométrique de cuivre et d'un alliage SnAgCu. L'avancement réactionnel, correspondant aux étapes successives du procédé d'élaboration ou à des simulations de vieillissements thermiques seront analysés. Ainsi, l'analyse métallurgique suivant l'avancement réactionnel et les évolutions morphologiques et microstructurales autorise une vision prédictive du système et met ainsi en exergue les causes éventuelles d'un défaut de fiabilité. Le cœur de l'étude consiste ici en une bonne compréhension du système métallurgique que constitue le simple empilement Cu/SnAgCu afin d'appréhender au mieux le système de l'interconnexion complète. En effet l'interconnexion complète constitue un système au sein duquel davantage de matériaux sont en interaction (cuivre, étain, argent, nickel et or), est donc plus complexe et pose davantage de problématiques. Par le biais de tests en cisaillement, il sera tenté, dans une dernière partie, d'identifier les causes éventuelles d'un affaiblissement mécanique.

Enfin, le système reporté est élaboré comme support expérimental du dernier chapitre. La caractérisation de l'interconnexion complète dans différentes configurations permettra, comme précédemment, une mise en évidence de l'état métallurgique pour différents stades d'avancements réactionnels et même d'envisager des mécanismes de défaillances associés à certaines configurations. Conjuguées à la caractérisation électrique, les évolutions de l'état métallurgique peuvent être corrélées avec une dégradation des performances électriques. L'objectif du chapitre est donc de donner des bases pour l'identification des intégrations prometteuses du point de vue de la performance et la durée de vie.

Une synthèse des principaux résultats obtenus sera finalement dressée dans une conclusion générale. Cette dernière partie du manuscrit sera l'occasion de donner des recommandations sur les choix d'intégration et les solutions alternatives évaluées et de donner une série de perspectives pour la poursuite des travaux.

# Chapitre 1: Alliage de type Sn-Ag-Cu (SAC): contexte industriel et état de l'art bibliographique

## 1) Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est d'abord de situer l'objet d'étude dans son contexte industriel, c'est-à-dire en premier lieu au sein de la technologie de la microélectronique, puis dans le cadre de la stratégie d'intégration tridimensionnelle de composants. La première partie dresse donc un bref historique du secteur de la microélectronique, puis du contexte dans lequel la stratégie de l'intégration 3D de composants a émergé comme solution innovante. Dans une seconde partie, quelques éléments historiques marquants conférant à l'objet d'étude ses propriétés (géométriques et compositionnelles) actuelles seront présentés. Les deux parties suivantes intitulées respectivement "alliage de type SAC" et "interaction alliage de brasure-substrat", constituent le cœur du chapitre. Les travaux notables portant sur des systèmes analogues à celui de la présente étude en termes de dimension, de composition ou de condition thermodynamique, y sont recensés. Cette fois l'objectif est d'identifier les points clefs régissant la physico-chimie du système et ce, suivant deux axes majeures d'études qui sont: l'analyse de l'alliage de brasure composé à plus de 95% massique d'étain et l'analyse du système interfacial entre le substrat métallique et l'alliage. Cet état de l'art débouche naturellement sur le champ d'investigation de la fiabilité mécanique. C'est pourquoi la dernière partie est consacrée à l'évaluation de la fiabilité mécanique de l'objet d'étude par test en cisaillement. L'impact des paramètres expérimentaux sur les variables de sorties y est discuté avec l'appui de différents travaux bibliographiques sur le sujet.

## 2) Du circuit intégré planaire vers l'intégration 3D de composants

Le secteur de la microélectronique, depuis le début de la seconde partie du XXème siècle, a connu une progression continue et un développement particulièrement favorable marqué par une croissance technologique et économique des plus agressives seulement ponctuée de quelques crises mineures.

### 2-1) Objectifs historiques de l'industrie de la microélectronique.

Jusqu'ici, les objectifs de la recherche et développement dans l'industrie des semi-conducteurs sont en grande partie dictés par la loi de Moore, non pas une loi physique mais une extrapolation empirique qui énonce que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de silicium double tous les deux ans (Figure 1-1).

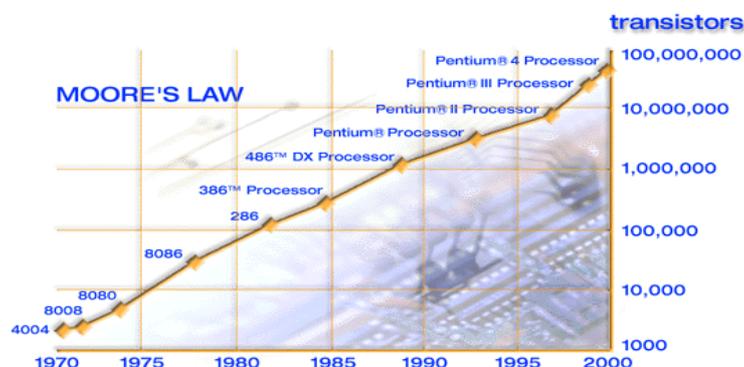


Figure 1-1: Nombre de transistors par processeur en fonction des années [1].

La réduction de la taille du transistor a par conséquent permis depuis les années 70 l'obtention d'un rapport performance sur coût du produit en amélioration constante. C'est

pourquoi une véritable explosion du marché des semi-conducteurs depuis ces années là a pu être notée, et qui est toujours effective aujourd'hui. Chaque année, des experts des différents domaines de la microélectronique (Photolithographie, Procédé Front-End, Microsystème électromécanique ou "MEMS", Technologie Radiofréquence, Métrologie, Mise en boîtier ou "Packaging", Simulation...etc) se réunissent pour définir les prochaines dimensions caractéristiques d'une technologie (ou "nœuds technologiques") à développer. Cette conférence, l'International Technology Roadmap for Semi-conductor (ITRS), bien qu'admettant l'inaltérable validité de la conjecture de Moore, se trouve depuis peu face à l'importance croissante d'une nouvelle tendance appelée "More than Moore", dans laquelle la diversification des fonctionnalités est privilégiée face à la miniaturisation. L'accord avec la loi de Moore n'est alors dans ce cas pas systématique.

En effet, cette loi, ou conjecture, s'est révélée étonnement vraie pendant plus de trente ans, mais ne peut logiquement pas être poursuivie à l'infini. La limite physique du composant en termes de dimension (ou en poursuivant la logique à l'extrême, chaque élément primordial du composant ne saurait être plus petit qu'un atome), ainsi qu'en termes d'effets quantiques apparaissent comme des limites ultimes. La puissance dissipée par les courants de fuite augmente exponentiellement avec l'inverse de la taille de grille des transistors. C'est l'effet tunnel au travers de l'oxyde de grille qui est responsable de ce courant de fuite. Par ailleurs le coût de développement de ces nouvelles technologies augmente de manière exponentielle également. Chaque nouveau saut technologique implique donc des investissements toujours plus considérables et des risques stratégiques toujours plus périlleux.

#### 2-2) Limitation du circuit intégré planaire.

D'un point de vue volontairement simpliste, l'enjeu des interconnexions consiste à concevoir les fils reliant les différents éléments d'un circuit de la manière la plus efficace possible. Dans un cas idéal, les interconnexions n'engendrent aucun délai de propagation du signal, ne prennent pas de place dans la puce, sont bon marché et toujours fiables. En réalité, l'enjeu perpétuel des interconnexions consiste à atteindre des valeurs de temps de réponse, de dimensionnement, de coût et de fiabilité qui constituent un compromis acceptable pour la réalisation d'interconnexions pour répondre aux spécifications de l'industrie de la microélectronique.

Depuis la création de l'industrie microélectronique dans les années 50 jusqu'à la fin des années 90, les transistors ont dominé les performances et les coûts des puces, alors que les interconnexions n'ont joué qu'un rôle second dans ces domaines. Le XXI<sup>e</sup> siècle a vu cette hégémonie s'inverser significativement. Une bonne illustration consiste à faire le parallèle entre ce qui se faisait il y a une vingtaine d'années et ce qui se fait maintenant [2]. Ainsi, pour une technologie correspondant à une taille de grille de 1  $\mu\text{m}$  (fin des années 80), le temps de réponse intrinsèque d'un transistor MOSFET approchait les 10 ps, alors que le temps de réponse d'une interconnexion de longueur 1 mm avoisinait 1 ps. Une technologie correspondant cette fois à une taille de grille de 0.1  $\mu\text{m}$  caractéristique du début des années 2000 présente des performances bien différentes. Le temps de commutation du MOSFET chute à 1 ps alors que le temps de réponse de la même interconnexion s'élève à plus de 100 ps. Sur une période d'environ vingt ans, l'augmentation du temps de réponse dans les interconnexions a été dix fois plus importante que la diminution du temps de commutation des transistors. Le temps de réponse généré par les interconnexions devient donc le facteur limitant des performances des circuits intégrés actuels.

Le réseau global d'interconnexions ("Back End Of Line" ou BEOL) dans un circuit intégré obéit à une logique de hiérarchisation des niveaux physiques d'interconnexions (niveaux de métallisation). Un niveau de métallisation correspond à l'ensemble des lignes métalliques de même espacement (pas). Une architecture moderne d'interconnexion comporte

typiquement trois niveaux de hiérarchisation : local, semi-global et global, comprenant jusqu'à 10 niveaux de métal (Figure 1-2).

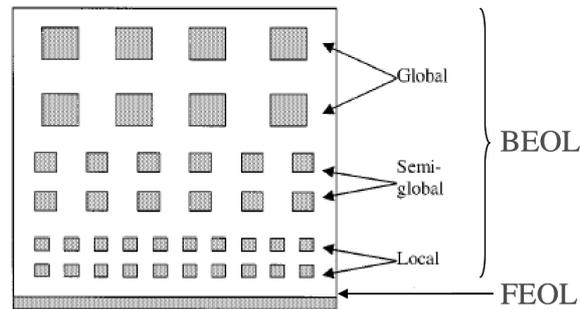


Figure 1-2 : Modélisation d'une structure d'interconnexion à trois niveaux [3].

Il sera à nouveau fait référence aux niveaux de métallisation lors de la description des véhicules test qui sera abordée dans le second chapitre.

### 2-3) Le packaging en microélectronique

Les circuits électroniques actuels ont des spécifications de plus en plus avancées, largement guidées par les applications grand public (technologies sans fil, applications multimédia portatives, calcul, etc.). La majorité des applications se doivent d'offrir plus de puissance de calcul, une réduction des dimensions, un faible coût et consommer moins d'énergie. C'est face à ces contraintes que des systèmes intégrés sur une même puce incluant aussi bien des technologies similaires que des technologies hétérogènes ont vu le jour. Ces systèmes à fonctions multiples, sont désignés par les appellations *System-on-Chip (SoC)* et *System-in-Package (SiP)*. Une des principales problématiques actuelles du domaine "More than Moore", est que les systèmes en boîtier (SiP) doivent faire face à une mise en boîtier (packaging) de plus en plus coûteuse et complexe à réaliser, ce qui constitue la limite principale des systèmes hétérogènes du "More than Moore". Avant de rentrer dans la description de la stratégie d'intégration 3D, les deux méthodes principales de mise en connexion de systèmes électroniques vont faire ici l'objet d'une présentation. Les connexions filaires périphériques ("wire-bonding" en anglais) sont ici distinguées des connexions verticales (figure 1-3):

(i) La méthode du câblage dit: " wire bonding", est la technologie phare de connexion des circuits intégrés vers le substrat de packaging [4]. En 2005, on estime que 90 % des circuits intégrés sont assemblés par cette technique [5]. Le principe du câblage est de relier des plots d'interconnexion situés à la surface de la puce à ceux situés sur le substrat support, par des fils métalliques (figure 1-4). Plusieurs approches et matériaux ont été développés afin de répondre aux besoins, sans cesse plus exigeants, de miniaturisation et surtout de baisse des coûts de fabrication [6].

(ii) La connexion verticale est réalisée ici par le procédé d'assemblage par brasage, qui établit une continuité métallique permanente entre les pièces assemblées. Ce procédé requiert la fusion d'un alliage métallique, dit alliage de brasure, dont la matrice première est l'étain (Sn). L'interconnexion verticale peut toutefois être réalisée par d'autres techniques prometteuses comme par exemple le collage direct cuivre à cuivre ou bien les connexions verticales par micro-tubes [7, 8].

Selon la méthode de connexion verticale par brasage, le composant supérieur est retourné puis placé sur le support (figure 1-3). Ce procédé, appelé "flip-chip", a été initialement développé pour des applications multi-puces sur substrat céramique. Ce mode de mise en interconnexion a fait son apparition en 1969 chez IBM et Delco Electronics sous le

nom du procédé "C4" pour "Controlled Collapse Chip Connection" [9] puis s'est répandu comme une solution standard d'assemblage de puces sur substrat organique.

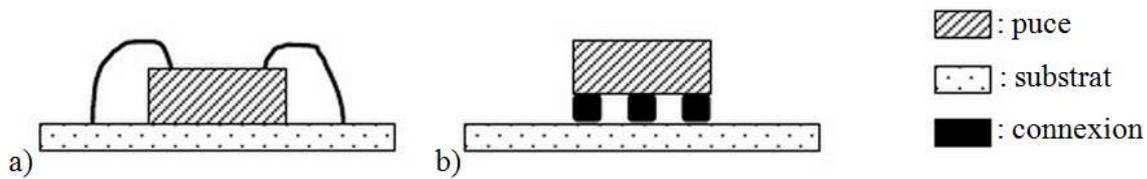


Figure 1-3: Représentation schématique de mode de connexion filaire de composant (ou wire bonding) (a) et du mode de connexion verticale par brasage (ou flip-chip) (b).

La finalisation du produit passe par son enrobage dans une résine polymère généralement appelée "Molding" puis celui-ci est placé dans un boîtier en plastique servant d'interface mécanique entre le composant lui-même et le circuit imprimé.

#### 2-4) Introduction à l'intégration 3D

La première étape de l'intégration 3D (figure 1-4) consiste à obtenir un gain de place en empilant les différentes puces les unes sur les autres. Dans un premier temps, les puces sont reliées entre elles et au substrat par câblage uniquement, sur des plots de contact situés à la périphérie (cf. figure 1-3a, et 1-4). Cette première approche, appelée aussi 3D-Packaging [4], a permis de réduire de manière évidente la taille finale du packaging par rapport à une configuration bidimensionnelle traditionnelle.

##### 2-4-1) Le câblage unitaire des puces

Malgré les multiples prédictions de la fin de l'"ère wire bonding", cette technologie continue de se développer en introduisant des concepts et des techniques innovantes. Dans un assemblage utilisant une technologie wire bonding, la présence d'or représente une part significative du coût global du packaging. La diminution du diamètre des connexions à des valeurs inférieures à  $20\mu\text{m}$  pour des applications à faible pas (pitch) a permis une réduction significative des coûts associés. Le remplacement du câblage en or par un câblage en cuivre a pu ensuite être obtenu pour certaines dimensions (jusqu'à  $18\mu\text{m}$  de diamètre) afin de baisser encore les coûts [4]. La limitation du wire bonding réside dans le fait que sa méthode par câblage périphérique impose une surface supplémentaire à la surface active et limite le nombre de configurations possibles pour assurer la connexion des différents niveaux [10].

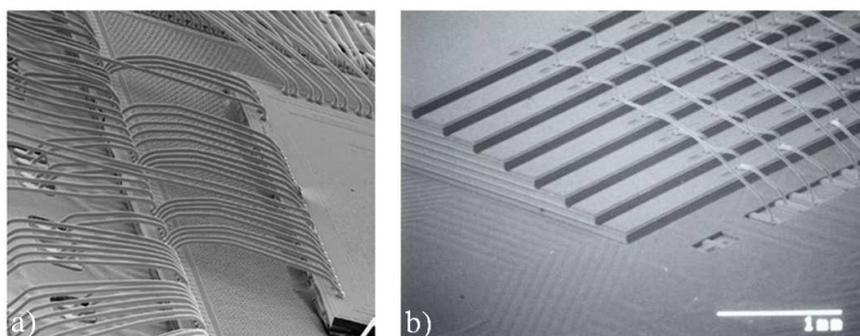


Figure 1-4 : Exemples de 3D-Packaging: empilement 3D avec câblage en boucle entre les puces (a), empilement 3D avec câblage périphérique en cascade (b) [4].

##### 2-4-2) Le wafer-level packaging

Le Wafer Level Packaging (WLP) répond à cette limitation en permettant de réaliser simultanément toutes les interconnexions du packaging à l'échelle de la plaque. L'approche originale du WLP a été de réaliser tous les plots entrée/sortie (ou "Input/Output" en anglais -

I/O), à l'intérieur même du périmètre de la puce, en face avant [5]. C'est au cours de cette innovation qu'a été introduit le concept d'interconnexion verticale. Des tailles d'interconnexions beaucoup plus petites peuvent ainsi être traitées comparativement au wire bonding. De nouvelles formes d'interconnexions vont alors être développées comme nous le verrons dans la partie suivante. Le WLP va également emprunter la technologie de flip chip en remplacement de la technologie du wire bonding.

En associant les avantages des deux types de technologie (3D Packaging et WLP), c'est-à-dire l'empilement de puce et la fabrication d'interconnexions à l'échelle de la plaque, la technologie dite du 3D-Wafer Level packaging (ou 3D-WLP) est apparue. On doit essentiellement cette innovation à l'introduction du via traversant (ou "Through Silicon Via" en anglais - TSV), c'est-à-dire des connexions verticales métalliques traversant le substrat et qui permettent d'établir des liaisons électriques entre les deux faces de la puce à travers le silicium. Par ce biais, une amélioration sensible des performances électriques a été permise du fait de la diminution de la taille des interconnexions entre la puce et le substrat. Après l'introduction et le développement du TSV, des applications comme les capteurs d'images CMOS utilisés pour les caméras de téléphones mobiles ont vu le jour. Une architecture moderne obéissant à la stratégie de l'intégration 3D peut comprendre un empilement de plusieurs puces (figure 1-5).

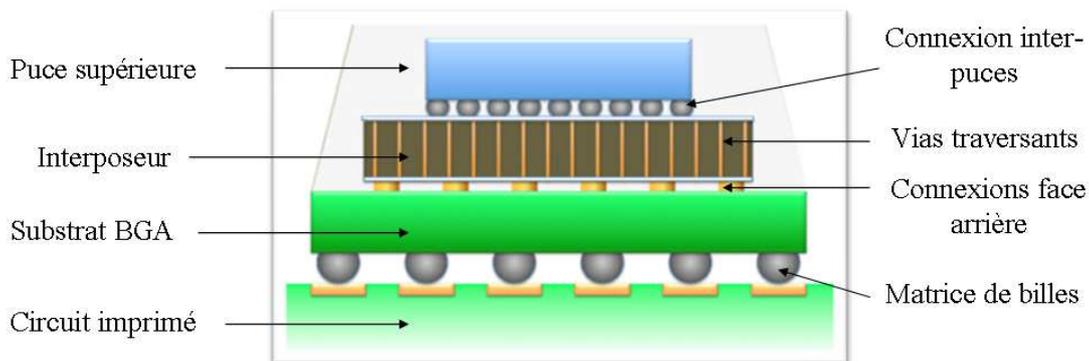


Figure 1-5 : Architecture typique d'un empilement électronique interconnecté suivant la technique de l'intégration 3D [11].

Selon les applications et les besoins on peut faire appel à différentes architectures d'assemblage avec par exemple l'utilisation de l'interposeur. L'interposeur est une puce de silicium traversée par les vias (TSV) intercalée entre une puce de technologie avancée et le substrat (figure 1-5). L'interposeur silicium a été introduit comme une réponse à la nécessité croissante de complexifier le substrat face à la diminution des tailles de motif et d'interconnexion. Il constitue ainsi une passerelle entre la taille des motifs de la puce et celle du substrat. Le substrat, appelé BGA pour Ball Grid Array en anglais, est une interface entre le composant et le circuit imprimé. Il comprend une matrice de billes soudables destinées à être assemblées sur le circuit imprimé. Ce substrat est constitué d'une succession de couches organiques et/ou céramiques. Sa fabrication est couteuse notamment lorsque le degré de complexité devient trop important. L'utilisation de substrats de type BGA ne serait plus rentable lorsque l'espacement des motifs devient inférieur à  $180\mu\text{m}$  [12]. C'est dans ce cas que l'utilisation d'un interposeur devient moins couteuse.

Une architecture 3D classique comprend donc les puces suivantes :

- la puce du dessus, généralement support de la technologie la plus pointue de l'édifice.
- la puce du dessous, ou interposeur. Il peut s'agir d'un interposeur actif ou interposeur passif.

et les connexions ou interconnexions suivantes:

- la connexion inter-puce : joints de brasures localisés en face arrière de la puce du dessus et en face avant de l'interposeur qui, positionnés en regard, assurent la communication entre ces deux puces,
- les vias traversants ou TSV (*Trough Silicon Vias*) qui permettent la conduction électrique au travers de l'épaisseur de l'interposeur,
- les couches de redistribution en face avant, plus communément appelées Frontside RDL (pour *ReDistribution Layer* en anglais), qui assurent le déplacement du courant jusqu'aux vias traversants,
- les couches de redistribution en face arrière (*Backside RDL*), localisées en face arrière de l'interposeur, redistribuent le courant de la même manière que les *frontside RDL*, vers de gros plots de cuivre ou des billes destinées au report sur substrat BGA,
- les interconnexions face arrière, (*Backside interconnection* en anglais) ou *solder balls*, communiquent le courant au circuit imprimé ou BGA.

Les connexions inter-puces et les interconnexions en face arrière sont deux déclinaisons du même objet physique et doivent répondre aux mêmes exigences. Ces architectures d'interconnexions se différencient au premier abord essentiellement par leur dimension et leur géométrie mais ont en commun le principe de brasage décrit précédemment. Alors que l'interconnexion face arrière utilise des *solder balls*, qui mettent directement en contact les lignes de métallisations des deux niveaux de puces, les connexions inter-puces assurent la connexion entre les lignes au moyen de plots métalliques surplombés d'un alliage fusible. Cette dernière structure est appelée *micro-bump* (figure 1-6). C'est selon la maturité de la technologie à assembler et donc, très concrètement, selon l'espacement des motifs (ou *pitch* en anglais) que va s'imposer l'utilisation de l'une ou l'autre des architectures.

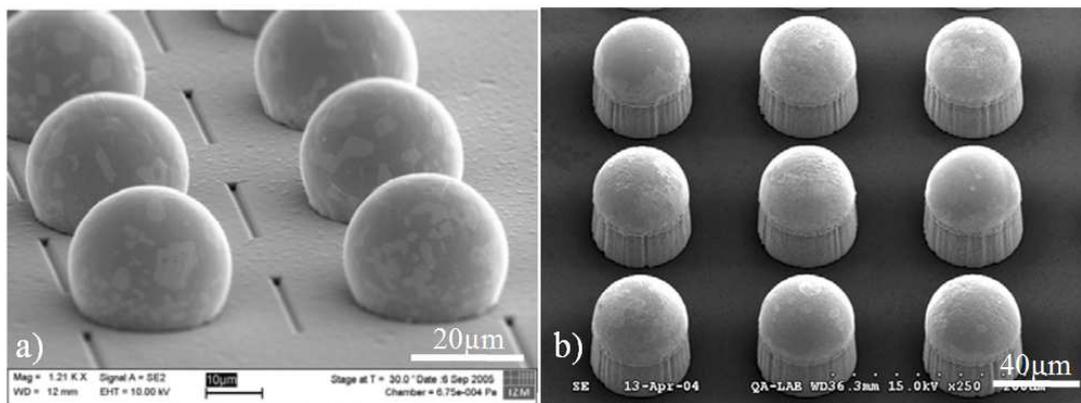


Figure 1-6 : Inspections MEB montrant un exemple de chacune des deux structures de connexion entre puces : le *solder ball* (a) et le *micro-bump* (b) [3].

Nous allons, dans la partie qui suit, différencier le *solder bump* du *micro-bump* qui constituent les deux structures élémentaires de la connexion par brasage.

### 3) Mise en connexion tridimensionnelle des composants par brasage d'alliage

#### 3-1) Du solder bump vers le micro-bump

Les recherches sur l'interconnexion de puces par technologie flip-chip datent, comme dit précédemment, de 1969 [13]. Depuis cette date et jusqu'en 2006, l'essentiel des recherches se concentraient sur les alliages de type SnPb. En parallèle, depuis 2001 et les travaux de T. Wang et al [14], les investigations se poursuivent sur une géométrie d'interconnexion associant un plot de cuivre avec le joint de brasure : le *micro-bump* (figure 1-7).

L'introduction du micro-bump est par conséquent historiquement apparue pour des niveaux d'interconnexion requérant de faibles pas.

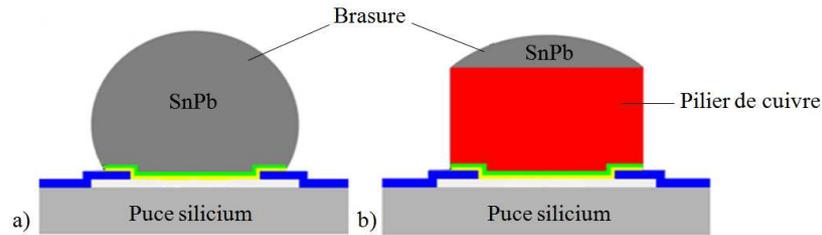


Figure 1-7 : Deux géométries d'interconnexion distinctes : le solder bump (a), et le micro-bump (b).

Quelle que soit l'approche considérée, le système subit un traitement thermique appelé "reflow" au cours duquel le point de fusion de l'alliage est franchi pendant une durée caractéristique d'environ une minute. Le reflow a plusieurs fonctions de stabilisation de la structure (solder bump ou micro-bump) qui seront détaillées au cours du chapitre 2. Dans le cas des solder bumps, la distance entre la puce et le substrat est déterminée par l'amplitude de l'effondrement de la bille au cours du reflow. La conservation de cette distance puce/substrat sur toute la longueur de la puce, est un élément sur lequel il est difficile d'obtenir une bonne reproductibilité. Il est toutefois possible de limiter l'étalement de la brasure sur le substrat ou la couche métallique par l'utilisation d'une couche de passivation non mouillable [15].

La géométrie d'intégration avec pilier (ou micro-bump) comporte plusieurs avantages comparativement au cas de la brasure simple (ou solder bump). Le bénéfice majeur de l'utilisation des piliers de cuivre est l'étalement limité de la brasure ce qui limite le risque de court-circuit, d'autant plus lorsque les applications nécessitent des pas réduits. Un autre argument concerne la gestion thermique du système d'interconnexion. En effet, la conductivité thermique du cuivre est supérieure à celle de l'alliage SnPb eutectique d'environ un ordre de grandeur à température ambiante. Cela conduit à un meilleur transfert de la chaleur depuis la puce vers l'extérieur et donc à une plus faible température de l'interconnexion pendant le fonctionnement [16]. De surcroit, l'espace inter-puce est comblé par une résine d'encapsulation appelée "underfill" qui présente une bonne conductivité thermique ; les performances électriques ne peuvent alors qu'être améliorées.

Un autre avantage concerne la propagation du champ électrique au sein des interconnexions. Il a été démontré [17, 18] qu'une défaillance relative à la géométrie de l'interconnexion peut être rencontrée lors de la mise en fonctionnement du système (figure 1-8). Ceci est lié à la propagation non uniforme du courant de fonctionnement au sein des interconnexions ce qui conduit à des effets de surdensification du courant localisés aux coins supérieurs de l'interconnexion (à l'embranchement entre la ligne de redistribution et l'interconnexion (figure 1-8)). Le cuivre est capable d'endurer des densités de courant très importantes ( $10^6$  à  $10^7$  A/cm<sup>2</sup>) contrairement à la brasure pour laquelle des déplétions de matières ont été observées pour des densités de courant beaucoup plus faibles ( $10^4$  à  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>) [19]. Des piliers de cuivre peuvent alors être utilisés comme matériaux supportant ces points de surdensifications. Ainsi, la densité de courant est plus homogène dans le joint d'alliage proprement dit.

En résumé l'interconnexion verticale comprenant des piliers de cuivre présente plus d'avantages que le simple solder bump:

- L'utilisation des piliers de cuivre, du fait de la résistance électrique du cuivre qui vaut environ un quart de celle des alliages base étain, permet la réduction de la puissance

électrique consommée ainsi que la réduction de la génération de chaleur dans le packaging.

- Le pilier de cuivre permet d'acheminer des densités de courant plus importantes que dans un simple solder bump. De ce fait, les diamètres d'interconnexions peuvent être réduits pour un fonctionnement à puissance équivalente.

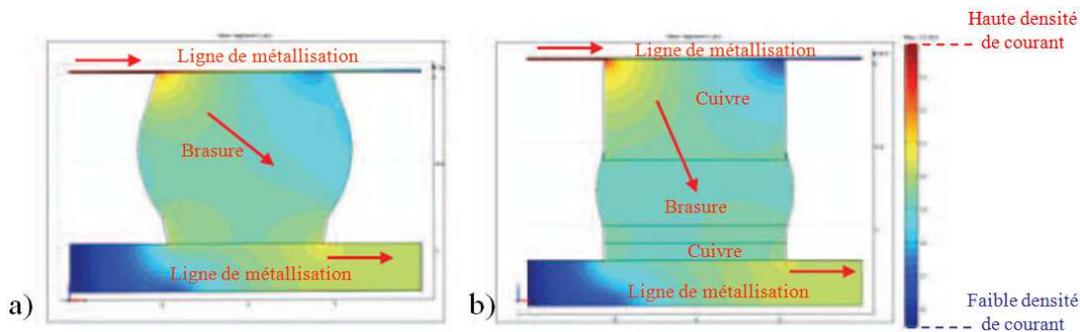


Figure 1-8 : Simulation de l'importance des variations de densités de courant observable au sein d'une brasure simple (a) et d'un pilier de cuivre (b) [17].

### 3-2) De l'alliage SnPb aux alliages SnAgCu

L'alliage de brasure qui a été retenu pendant de nombreuses années fut l'alliage de composition eutectique SnPb (Sn-37mass%Pb ; Sn-40mass%Pb). Les plus grands avantages des alliages SnPb et en particulier le rôle du plomb sont :

- La bonne ductilité de la brasure SnPb.
- Le plomb permet de diminuer l'énergie interfaciale des alliages liquides SnPb. L'angle de mouillage de l'eutectique SnPb fondu sur du cuivre est de  $17^\circ$  [20] alors que celui de l'étain pur est de  $37^\circ$  [21].
- L'eutectique SnPb présente un point de fusion bas (autour de  $183^\circ\text{C}$ ) ce qui permet une réduction du budget thermique : la température de reflow avoisine les  $200^\circ\text{C}$ .
- Il présente de bonnes propriétés mécaniques.
- Dans le cas des brasures très riches en plomb (95Pb-5Sn) l'écart entre solidus et liquidus est étroit ( $10^\circ\text{C}$ ).

Cependant le plomb est un élément très toxique. En effet, aux Etats-Unis, suite à la demande de l'agence de la protection de l'environnement aux industriels de réduire leurs déchargements en plomb, la NEMI (National Electronics Manufacturing Initiative) a développé un programme visant à bannir de manière définitive l'introduction du plomb dans les applications électroniques. En 2000, la NEMI recommande de remplacer l'alliage eutectique SnPb par l'alliage eutectique SnAgCu dans les procédés de reflow. En Europe, la WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) a prétendu que l'utilisation du plomb serait bannie à partir de Janvier 2006. Au Japon, Hitachi, Panasonic et Sony ont prévu que leurs produits de consommation seraient garantis sans plomb en 2001 [22].

Les alliages à base d'étain sont fortement privilégiés car l'étain a une température de fusion relativement faible ( $232^\circ\text{C}$ ) et réagit avec de nombreux métaux pour former des liaisons métallurgiques fortes. C'est justement le but du joint de brasure. De nombreuses études ont été effectuées à partir de 1990 pour déterminer la nature de l'alliage "idéal" qui pourrait remplacer l'alliage eutectique Sn-37mass%Pb anciennement utilisé dans l'industrie de la microélectronique. La figure A1-1 (en annexe A1 [23]) répertorie l'ensemble des alliages binaires, ternaires et quaternaires candidats en tant qu'alliage de substitution à l'alliage étain plomb.

D'une façon générale, les alliages de brasures sans plomb sont à base d'étain, ont des énergies de surface plus élevées que l'alliage eutectique SnPb et possèdent un plus grand angle de mouillage sur cuivre (autour de 30-45°) [24]. Certains de ces alliages sont considérés comme ayant un point de fusion trop bas (Sn-58Bi, Sn-56Bi-4Zn).

Il a par la suite été mis en évidence que c'est l'alliage basé sur le système étain-argent qui présentait les meilleures propriétés mécaniques [25]. L'ajout d'un troisième élément entraîne en général une diminution de la durée de vie en fatigue mis à part le cas du cuivre [26]. Certains résultats visant à évaluer les différents alliages candidats incitent à se baser sur le système ternaire SnAgCu [27, 28]. Depuis plusieurs années, différentes compositions d'alliages de brasures SnAgCu ont été brevetées (alliages appelés SAC, comme par exemple SAC305 : 3mass% Ag, 0,5mass% Cu).

L'alliage eutectique SnAgCu de composition 3,0 mass% Ag et 0,5 mass% Cu (parfois appelé SAC 305) mouille et forme un joint de bonne qualité avec le cuivre. Il est très prometteur dans des applications où un grand nombre de cycles thermiques et de vibrations mécaniques sont à prévoir [29]. Ces propriétés thermomécaniques sont supérieures à celles de l'alliage eutectique SnPb conventionnel. La température de fusion de l'eutectique SnAgCu répertoriée dans la littérature, bien que sujet à controverse, est généralement considérée être égale à 217°C. De même, la composition de l'eutectique reportée dans la littérature, n'est pas toujours la même suivant les observations métallurgiques ou les analyses par calorimétrie différentielle à balayage. Cette composition est cependant très proche de Sn-3,8mass% Ag-0,7mass% Cu (ou SAC 387).

A présent que le système d'étude (micro-bump) est situé dans son contexte industriel et que les paramètres relatifs à la géométrie et à la composition du joint d'alliage ont été décrits, l'étude concernant la métallurgie de l'alliage SnAgCu (ou SAC) sera abordée dans le paragraphe qui suit.

#### 4) Alliages de type SAC (Sn-Ag-Cu)

Plusieurs alliages de type SAC sont sujets à de permanentes études et sont utilisés par les industriels. Les variantes visent à améliorer des paramètres comme la mouillabilité, le module d'élasticité, la température de fusion ou bien le taux de dissolution du cuivre dans l'alliage. Parmi ceux-ci on retiendra essentiellement le SAC 305 et le SAC 387 (proches de la composition eutectique). Lors de différentes opérations de brasage, les alliages SnAgCu sont généralement mis en contact avec des solides métalliques, essentiellement le cuivre et le nickel. Par conséquent les diagrammes de phases des systèmes Sn-Ag-Cu puis Sn-Cu-Ni seront successivement étudiés.

##### 4-1) Diagramme d'équilibre de phases.

###### 4-1-1) Diagramme d'équilibre de phases binaires

La figure 1-9 présente les diagrammes de phases des systèmes binaires Sn-Ag, Sn-Cu, Ag-Cu, Sn-Ni.

Dans le domaine de température inférieure à 300°C, le système binaire Sn-Ag (figure 1-9a) présente la transformation eutectique suivante à 221°C pour la composition Sn-3,5 Ag :  $\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$ . Le système binaire Sn-Cu (figure 1-9b) présente la réaction eutectique suivante à 227°C pour la composition Sn-0,7mass%Cu :  $\text{Liq} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$ . Ce système Cu-Sn comprend une phase  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  de structure orthorhombique, une phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  de structure hexagonale  $\eta$  pour une température supérieure à 187,5°C et de structure monoclinique ( $\eta'$ ) pour une température inférieure à 187,5°C et une solution solide très riche

en étain  $\beta$ -Sn de structure tétragonale entre 13°C et 162°C,  $\gamma$ Sn de structure orthorhombique au-dessus de 162°C et  $\alpha$ Sn de structure diamant au-dessous de 13°C.

Le système Ag-Cu est un système eutectique simple comprenant deux phases solides: une solution solide riche en cuivre de structure cubique faces centrées  $\alpha$ Cu et une solution riche en argent de structure cubique faces centrées  $\alpha$ 'Ag. La transformation eutectique a lieu à 779°C:  $\text{Liq} \rightarrow \alpha\text{Cu} + \alpha'\text{Ag}$ .

Enfin, dans le domaine de température inférieure à 300°C, le système binaire Ni-Sn (figure 1-10d) présente la transformation eutectique suivante à 231°C :  $\text{Liq} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Sn}_4 + \beta\text{-Sn}$ . Dans ce domaine de température ce système présente trois phases intermédiaires: NiSn, NiSn<sub>2</sub> et Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. Notons enfin que les systèmes binaires Cu-Ni et Ag-Ni ne présentent aucune phase intermédiaire, la solubilité à l'état solide dans le système Cu-Ni est totale alors que dans le système Ag-Ni elle est pratiquement nulle.

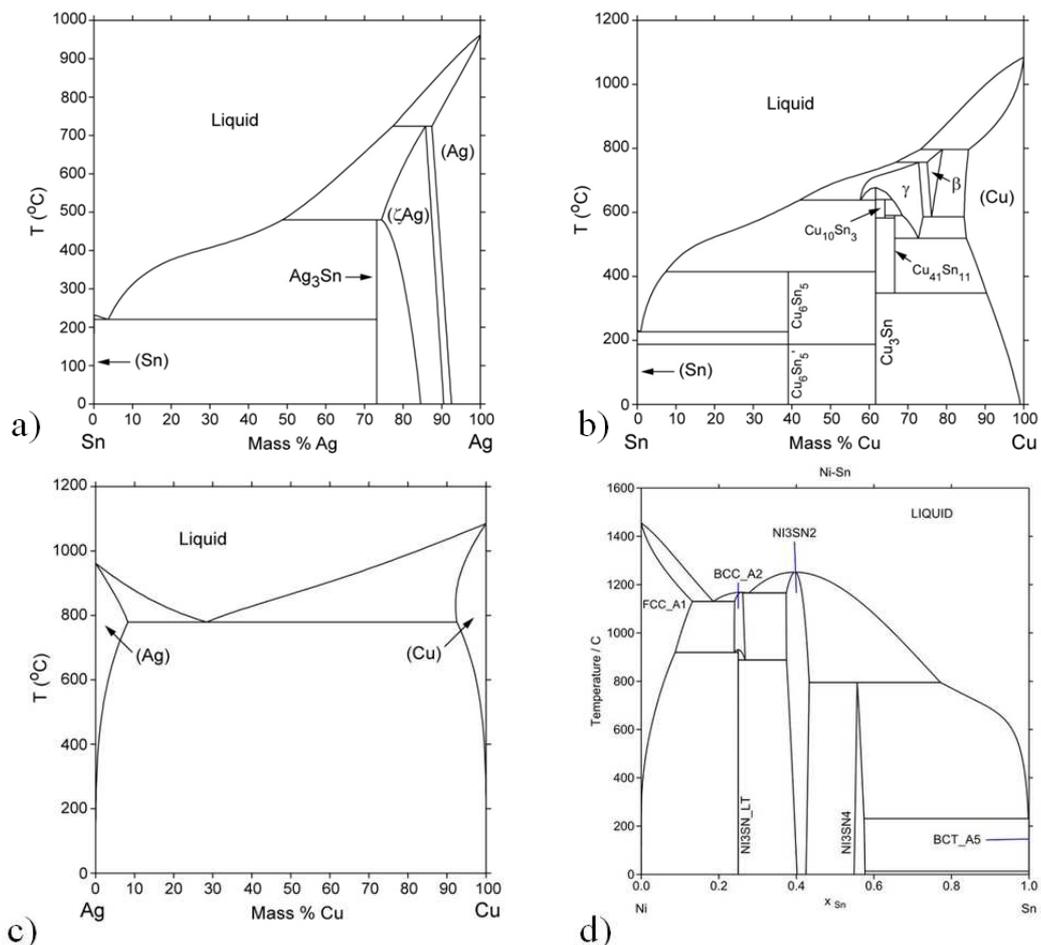


Figure 1-9 : Diagramme d'équilibre de phases des systèmes Sn-Ag (a), Sn-Cu (b), Ag-Cu (c) et Ni-Sn (d) [30].

Dans la suite du manuscrit, on utilisera par convention la terminologie souvent employée dans la littérature suivant laquelle un alliage de composition Sn-[x<sub>1</sub>,x<sub>2</sub>]Ag-[0,y]%Cu est noté SAC x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>y. A titre d'exemple un alliage de composition Sn-3,0%Ag-0,5%Cu est noté SAC 305.

#### 4-1-2) Systèmes ternaires

##### a) Système Sn-Ag-Cu

Plusieurs dérivés des alliages de type Sn-Ag-Cu ont été étudiés pour le remplacement des alliages sans plomb. Les alliages étudiés avoisinent généralement la composition

eutectique notamment pour pouvoir bénéficier d'une assez basse température de fusion. Les alliages les plus étudiés sont : SAC 105, SAC 205, SAC 396, SAC 305 et SAC 387.

Comme tous ces alliages sont à base étain, la zone majoritairement riche en étain du diagramme ternaire SnAgCu sera ici tout particulièrement utile (figure 1-10b). La figure 1-11a représente la projection du liquidus du diagramme ternaire SnAgCu. Ce diagramme ne comporte aucun composé ternaire. L'agrandissement du diagramme du côté riche en étain (<8 mass% Ag, <3mass% Cu) montre l'existence de trois transformations eutectiques biphasées monovariantes :  $\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$  ;  $\text{Liq} \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Les deux premières sont des prolongements des transformations eutectiques dans les systèmes binaires AgSn et SnCu respectivement. Les trois lignes monovariantes se rencontrent en un seul point (E) où la transformation eutectique ternaire a lieu :



La composition du point E se trouve dans l'intervalle 3,6-3,7mass% Ag, et 0,8-0,9mass% Cu.

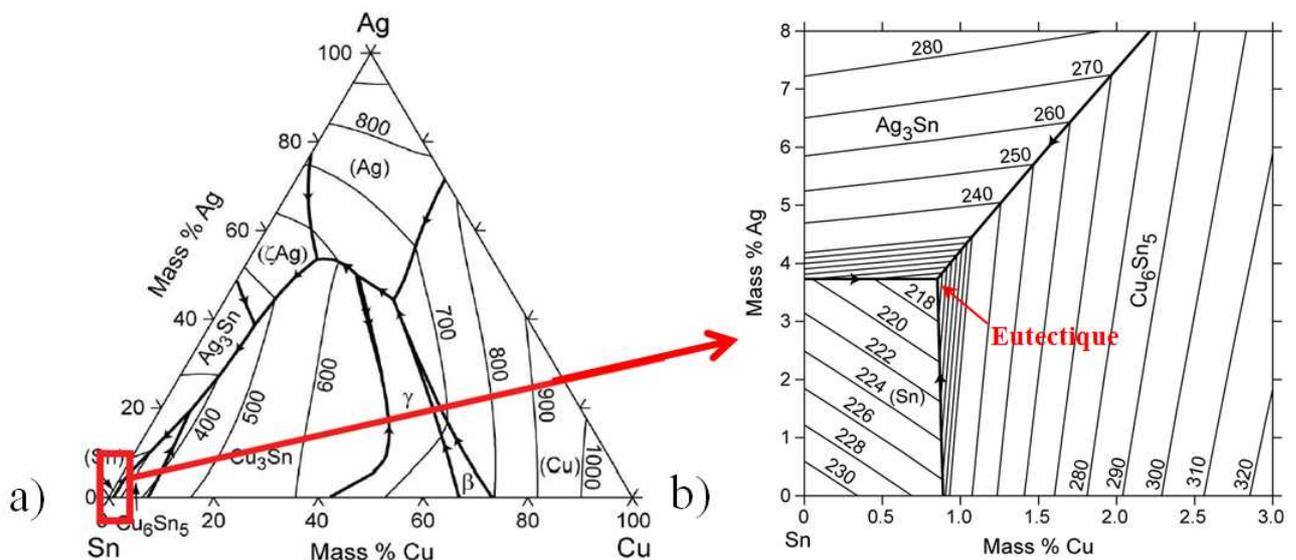


Figure 1-10 : Projection du liquidus du diagramme de phases ternaires Sn-Ag-Cu (a) (température en °C) – zoom sur la zone proche eutectique ternaire (b) [23].

La figure 1-11 présente des coupes isothermes à  $T=240^\circ\text{C}$  et  $223^\circ\text{C}$  du système SnAgCu du côté riche en étain. A partir de la figure 1-11, il peut être déduit que, d'un point de vue thermodynamique, la phase primaire qui se forme à partir du liquide serait la phase  $\beta\text{-Sn}$  primaire pour (i) SAC 105, SAC 205 et SAC 305 et la phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  primaire pour (ii) SAC 387 et SAC 396. La solidification de ces alliages comporte trois étapes :

- (1) Solidification primaire  $\text{Liq} \rightarrow \text{Sn}$  pour le groupe (i) et  $\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn}$  pour le groupe (ii)
- (2) Eutectique biphasé  $\text{Liq} \rightarrow \text{Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn}$
- (3) Eutectique ternaire  $\text{Liq} \rightarrow \text{Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$

A titre d'exemple, à la fin de la transformation eutectique ternaire à  $T=217^\circ\text{C}$  (fin de solidification), il y aurait :

Pour l'alliage SAC 305: 15% de Sn primaire, 25% d'eutectique biphasé et 60% d'eutectique ternaire ; pour l'alliage SAC 396: environ 1% d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  primaire, 24% d'eutectique biphasé et 75% d'eutectique ternaire et pour l'alliage de composition autour de l'eutectique ternaire SAC 305 ( $217,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) on devrait avoir 100% d'eutectique ternaire.

Ces proportions de phases prévues par le diagramme d'équilibre sont celles obtenues en laboratoire (vitesse de refroidissement inférieure à un degré par minute). Or dans des conditions industrielles, où la vitesse de refroidissement est de quelques dizaines à quelques centaines de degrés par minute, de telles proportions ne sont pas obtenues. Ceci est lié au fait

que la solidification de ces alliages SAC a lieu dans des conditions hors équilibre thermodynamique, favorisées par de fortes surfusions, qui seront décrites par la suite.

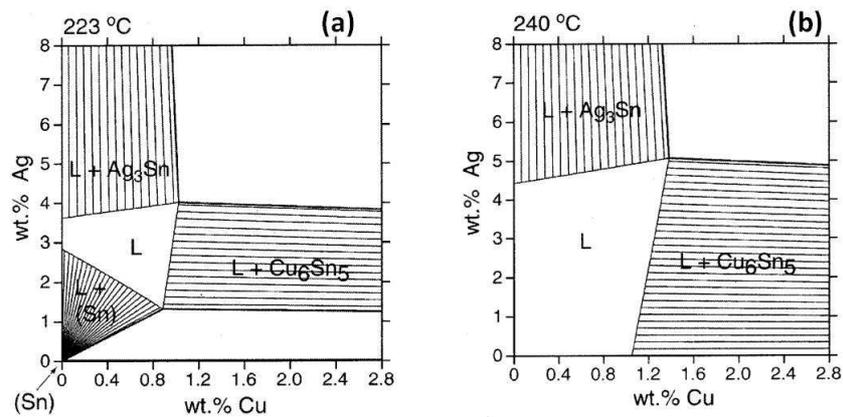


Figure 1-11: coupes isothermes calculées pour une température de 223°C (a) et 240°C (b) [31].

### b) Diagramme de phase du système ternaire Sn-Cu-Ni

Le diagramme de phase Sn-Cu-Ni est relativement peu connu dans le domaine de température inférieure à 400°C [32] car il s'agit de températures très inférieures aux températures de fusion du cuivre et du nickel. Dans une étude récente [32], il a été établi une section isotherme partielle de ce diagramme à 220°C (figure 1-12). Les équilibres de phases dans le domaine riche en étain sont estimés à partir des résultats expérimentaux à 220°C alors que ceux dans le domaine riche en cuivre et en nickel (en gris) sont estimés à partir des résultats expérimentaux à plus haute température. La figure 1-12 montre l'existence de quelques composés ternaires observés expérimentalement à plus haute température ( $T > 400^\circ\text{C}$ ). Ce diagramme montre que à 220°C la solubilité du nickel dans la phase  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est élevée (plus de 20at% Ni):  $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ . La solubilité du cuivre dans les phases  $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_2$  et  $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$  est d'environ 15at% Ni et 5at% Ni respectivement. Notons enfin que les auteurs estiment que la solubilité du Ni dans la phase  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_3\text{Sn}$  est pratiquement nulle.

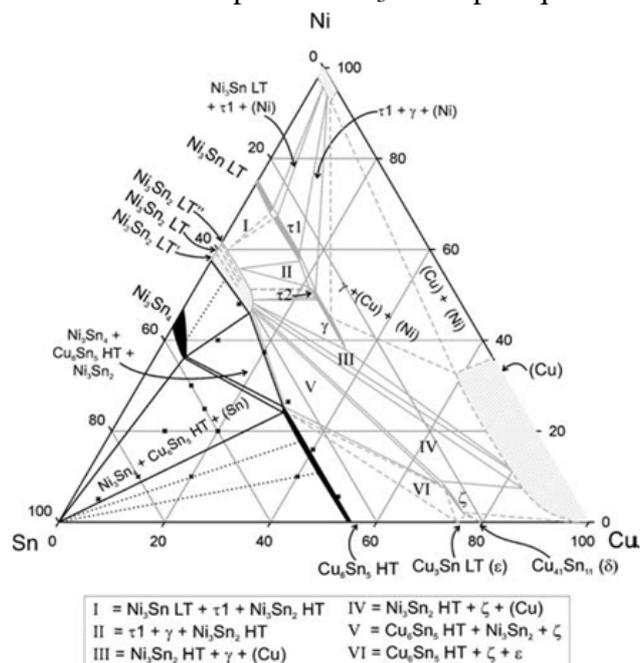


Figure 1-12: section isotherme du diagramme de phase ternaire Cu-Ni-Sn à 220°C [32].

## 4-2) Microstructure de solidification

### 4-2-1) Solidification des alliages binaires Sn-Ag et Sn-Cu

Les microstructures de solidification de systèmes binaires (Sn-Ag et Sn-Cu) seront tout d'abord considérées. La figure 1-13 présente deux micrographies d'un alliage binaire SnAg de composition eutectique refroidit avec deux vitesses différentes  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $0,08^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans le premier cas (vitesse de refroidissement élevée) il est constaté que la microstructure de l'alliage n'est pas 100% eutectique: en effet elle est constituée de grains primaires d'une solution solide riche en étain  $\beta\text{-Sn}$  qui contient moins de 0,07mass% Ag et d'un mélange eutectique binaire  $\text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$ . Les raisons d'obtention d'une telle microstructure lorsque la vitesse de refroidissement est élevée seront discutées au paragraphe suivant. Par contre lorsque la vitesse de refroidissement est très faible la microstructure est pratiquement constituée d'eutectique binaire  $\text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$  et il n'y a que très peu de dendrites primaires de  $\beta\text{-Sn}$  (voir figure 1-13b).

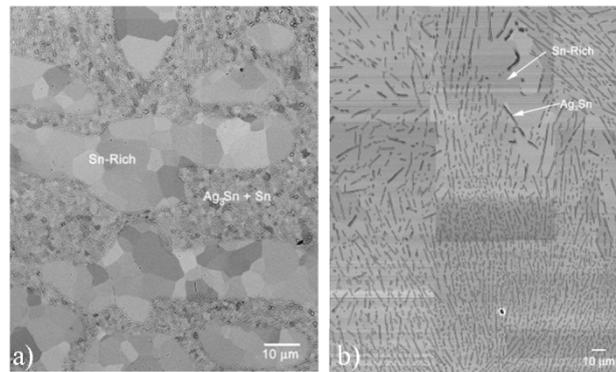


Figure 1-13 : Microstructure d'un alliage Sn3,5 mass% Ag, refroidissement à  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  (a), refroidissement à  $0.08^{\circ}\text{C}/\text{s}$  (b) [33].

De même il est constaté que la microstructure de solidification d'un alliage SnCu de composition eutectique n'est pas 100% eutectique (figure 1-14), elle est composée de régions claires correspondant à des dendrites primaires la phase  $\beta\text{-Sn}$ , noyée dans une matrice d'eutectique binaire  $\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

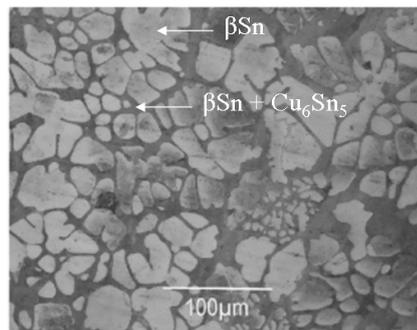


Figure 1-14 : Microstructure d'un alliage Sn0.7mass% Cu [34]

### 4-2-2) Solidification des alliages ternaires Sn-Ag-Cu riche en étain

Si la solidification des alliages Sn-Ag-Cu de composition proche de l'eutectique ternaire (Sn-3,5 $\pm$ 0,3mass% Ag-0,9 $\pm$ 0,2mass% Cu) a lieu dans des conditions d'équilibre thermodynamique, alors la microstructure serait constituée de trois phases: une matrice de  $\beta\text{Sn}$  (ceci est dû au fait que sa fraction volumique est très élevée) contenant de petites particules d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  (sous forme d'aiguilles) et de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (sous forme de disque) [31] comme le montre la figure 1-15.

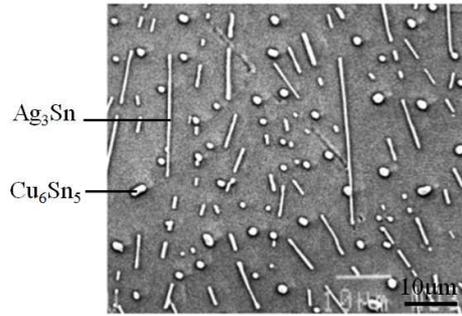


Figure 1-15 : Microstructure d'un alliage SAC359 (Sn-3,5%Ag-0,9%Cu) [31]

Néanmoins, de nombreuses études expérimentales [31, 35-37] ont montré que la microstructure de solidification de tels alliages est très différente de la microstructure eutectique ternaire uniforme montrée en figure 1-15. Ces "anomalies" concernent:

(i) Des fractions volumiques très élevées de phase primaire (plaquettes d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , disques de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ou dendrites de  $\beta\text{-Sn}$  dans des alliages dont la composition globale se trouve à l'extérieur de la nappe de liquidus de la phase primaire.

(ii) L'existence de microstructures d'eutectique biphasé:  $\beta\text{-Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn}$  et  $\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . La présence de ces constituants hors équilibre thermodynamique est attribuée à la difficulté de germination de  $\beta\text{-Sn}$  (qui participe à la transformation eutectique ternaire). Ceci conduit à des surfusions très importantes ( $10^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ ) des alliages SAC avant la solidification complète. Ceci est valable pour des alliages SAC industriels ou élaborés en laboratoire. En absence de la transformation eutectique, l'alliage liquide traverse des portions de nappes de liquidus métastables de phases primaires  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Comme la surfusion d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est beaucoup plus faible que celle de  $\beta\text{-Sn}$ , il y aura précipitation de cristaux primaires d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Si la vitesse de refroidissement est rapide ( $\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ ), alors la taille de ces cristaux primaires est relativement petite (de l'ordre du micron). Lors de la formation de ces cristaux primaires, entre la température de germination d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et la température de germination de  $\beta\text{-Sn}$ , le liquide métastable s'appauvrit en cuivre et en argent. Quand la germination de  $\beta\text{-Sn}$  a lieu, la composition du liquide se trouve dans la nappe de solidification primaire de  $\beta\text{-Sn}$ . Cela conduit à une croissance de  $\beta\text{-Sn}$  primaire de morphologie dendritique. La croissance de  $\beta\text{-Sn}$  primaire dans des conditions éloignées de l'équilibre est très rapide: des vitesses de croissances de  $80\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ont par exemple été mesurées pour une surfusion de  $\Delta T=30^\circ\text{C}$  (la vitesse de croissance croît proportionnellement avec  $\sqrt{\Delta T}$  [38]). La croissance rapide des dendrites de  $\beta\text{-Sn}$  fait que le liquide interdendritique s'enrichit en cuivre et en argent et sa solidification a lieu selon une transformation monovariante ( $\text{liq} \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn}$  et/ou  $\text{liq} \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) et invariante ( $\text{liq} \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ag}_3\text{Sn}$ ).

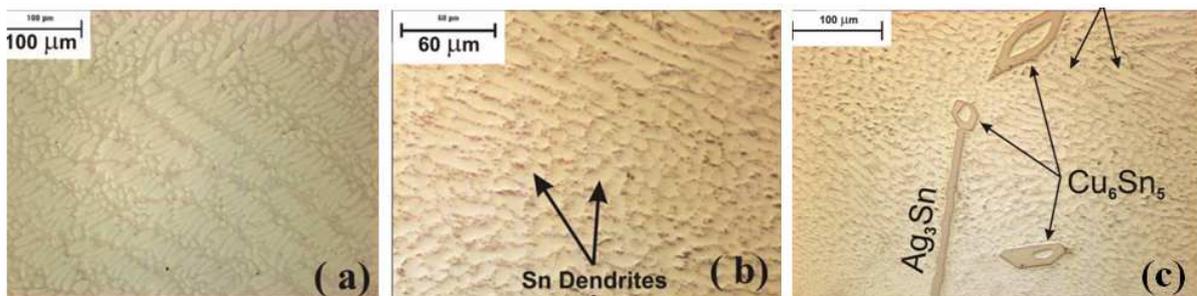


Figure 1-16: Observation au microscope optique d'un alliage SAC (Sn-3,9%Ag-1,4%Cu) après élaboration dans un four à arc (a), refroidi à  $0,1^\circ\text{C}/\text{sec}$  depuis la température de  $250^\circ\text{C}$  (b et c) deux zones différentes [38].

La figure 1-16, montre clairement la coexistence de précipités primaires d'Ag<sub>3</sub>Sn ou Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, de dendrites de β-Sn et d'un mélange eutectique entourant les dendrites dans le cas d'un alliage SAC de composition proche de l'eutectique ternaire (Sn-3,9%Ag-1,4%Cu).

La figure 1-17 indique de façon plus détaillée comment sont organisés les précipités Ag<sub>3</sub>Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> issus de la transformation eutectique par rapport aux dendrites de β-Sn. Les bras dendritiques d'étain sont entourés par des précipités d'Ag<sub>3</sub>Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> apparaissant plus brillants sur le cliché.

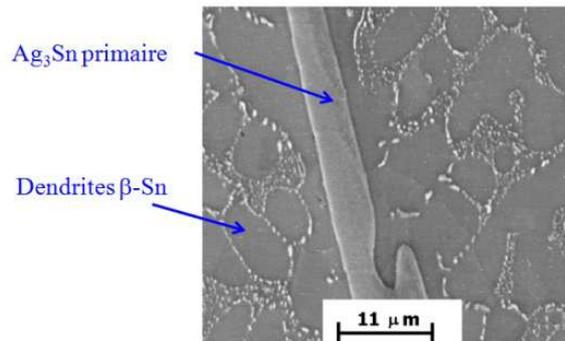


Figure 1-17: Cliché MEB de la microstructure de solidification d'un alliage SAC 387 (Sn-3.8%Ag-0.7%Cu) [39]

Malgré le fait que le nombre de branches dendritiques de β-Sn paraît important (figure 1-17 et figure 1-18a) [38, 39], L. P. Lehman et al ont montré par une analyse microscopique en lumière polarisée que dans une bille d'alliage Sn-Ag-Cu de diamètre d'environ 800μm, il peut y avoir seulement quelques grains de β-Sn (figure 1-18b).

La comparaison d'analyses en diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) et en lumière polarisée (Polarized Light Microscopy ou PLM) a également été effectuée par A. Lalonde et al [37] (figure 1-19), par D. W. Henderson [39], et plus récemment par B. Arfaei et E. Cotts [40].

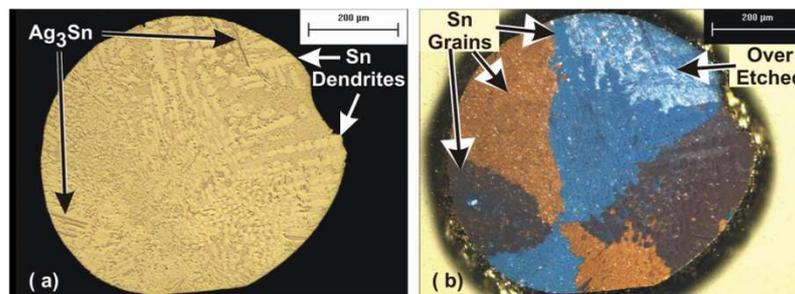


Figure 1-18: Observation de la microstructure de solidification d'un alliage SAC (Sn-3.9%Ag-0.6%Cu) refroidit à une vitesse de 1°C/sec à partir de 250°C. L'échantillon a connu une surfusion de 34°C au delà de la température eutectique. Observation optique (a), en lumière polarisée (b) [38].

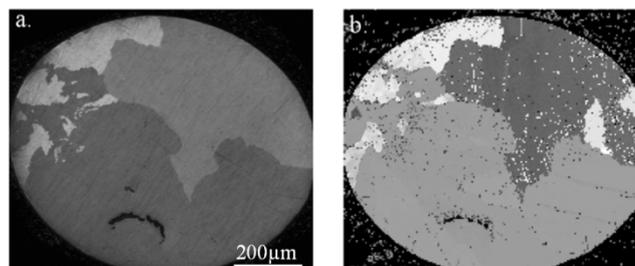


Figure 1-19: Cliché EBSD (a) et PLM (b) d'une bille de brasure type BGA de SAC 387 (Sn-3.8 Ag-0.7Cu) [37].

D'une façon générale, quelque soit l'alliage utilisé, l'observation des précipités intermétalliques ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) est attestée par un très large nombre de publications. En revanche, la microstructure de l'alliage (la taille des grains, des dendrites et des précipités ainsi que leur densité) est susceptible de connaître une forte variabilité selon les différentes conditions expérimentales. Les principaux paramètres expérimentaux qui ont une influence significative sur la microstructure des alliages SAC sont : la vitesse de refroidissement lors du brasage, la dimension du système, la composition des alliages et la présence d'impuretés solides et/ou d'interfaces solides présentes dans l'alliage.

Comme la microstructure finale des alliages SAC dépend de l'histoire de la solidification qui elle-même dépend de la surfusion, nous exposerons dans un premier temps la dépendance de la surfusion des alliages SAC avec les différents paramètres expérimentaux. La surfusion des alliages SAC dépend d'un certain nombre de facteurs comme la composition de l'alliage, la dimension, la présence ou non de particules solides dans l'alliage liquide et / ou d'interfaces solides comme les intermétalliques à l'interface alliages/substrat.

De très nombreuses études (voir par exemple les références [41-44]) ont clairement démontré que la surfusion des alliages SAC dépend de la dimension du système, de sa composition, de la méthode d'élaboration (par exemple industrielle ou en laboratoire) ou encore de la présence d'un solide métallique en contact avec l'alliage liquide. Les surfusions mesurées pour les alliages SAC sont de quelques dizaines de degrés et peuvent atteindre 85-90°C (voir annexe A2 [41-46]).

Comme cela a été vu au cours du paragraphe **3-1**, le diagramme de phase permet de déterminer les phases présentes à l'équilibre thermodynamique à une température donnée, mais il ne donne aucune indication sur la cinétique de solidification qui conditionne la microstructure de l'alliage. La cinétique de solidification dépend de la température de début de solidification (donc de la surfusion), de la vitesse de refroidissement du système dont dépend en partie la vitesse de croissance des différentes phases à une température donnée et de la composition du système. Comme la surfusion dépend en plus de la dimension du système (mais aussi d'autres facteurs) la microstructure finale de l'alliage dépendrait également de la dimension du système. Nous présenterons dans ce qui suit l'influence de trois paramètres principaux sur la microstructure finale des alliages SAC :

- la vitesse de refroidissement lors du brasage,
- la dimension du système,
- la composition des alliages.

#### 4-2-3) Influence de différents paramètres sur la microstructure de l'alliage SAC.

##### a) Impact de la vitesse de refroidissement ( $v$ )

Une première étude sur le sujet est celle de K. S. Kim et al [47], qui ont étudié l'influence de la vitesse de refroidissement ( $v$ ) sur les microstructures des alliages SAC. Trois compositions d'alliages sont étudiées: SAC305, SAC 357 et SAC 396 et à trois vitesses  $v$  : 8,3°C/s, 0,43°C/s et 0,012°C/s. La première vitesse  $v = 8,3^\circ\text{C/s}$  ( $\sim 50^\circ\text{C/min}$ ), est équivalente à celle appliquée dans les conditions industrielles pour le brasage d'alliage SAC. Les clichés présentant les microstructures de ces alliages pour chaque condition sont visibles en figure 1-20. Il est notable que tous les alliages présentent une microstructure fine comportant des dendrites de  $\beta\text{-Sn}$  entourées d'un eutectique fibreux (matrice de Sn + précipités d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  indiqués sur les micrographies mais aussi les précipités fins de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  détectés par DRX). La microstructure de chaque alliage dépend de sa composition chimique mais aussi de  $v$ . La microstructure eutectique devient plus fine lorsque  $v$  augmente et lorsque la teneur en argent de l'alliage diminue. Il peut également être remarqué que lorsque  $v$  diminue, des précipités

d'Ag<sub>3</sub>Sn sont observés et sont d'autant plus larges que la proportion d'argent de l'alliage augmente.

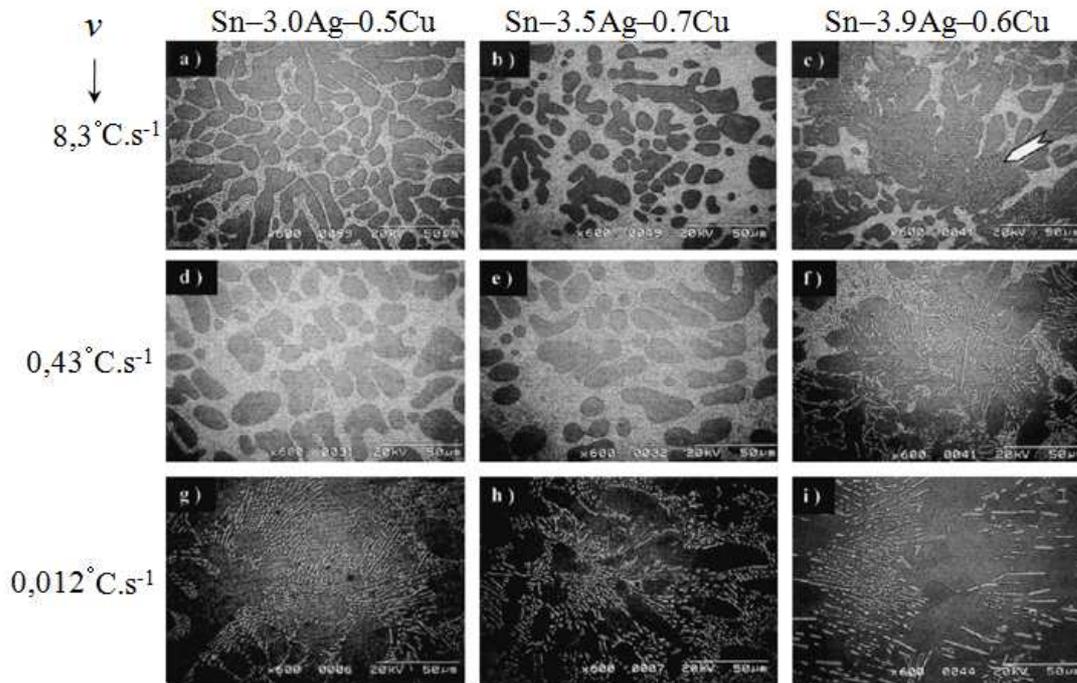


Figure 1-20 : Inspection MEB d'échantillons d'alliages SAC 305 (Sn-3.0Ag-0.5Cu) , SAC 357 (Sn-3.5Ag-0.7Cu), SAC 396 (Sn-3.9Ag-0.6Cu) refroidis à  $8.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.43^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.012^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  [47].

Récemment, G. Wei et L. Wang [48] ont étudié l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure de solidification de l'alliage SAC 305 (Sn-3,0%Ag-0,5%Cu) pour  $v$  égal à  $0,14^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ,  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{s}$  et  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Les microstructures de solidification mises en évidence (figure 1-21) montrent nettement des dendrites de  $\beta$ -Sn entourées d'un mélange eutectique et la distance entre les bras dendritiques secondaires ( $d$ ) diminue significativement avec  $v$ .  $d$  vaut respectivement  $25\mu\text{m}$ ,  $9\mu\text{m}$  et  $3\mu\text{m}$  lorsque  $v$  vaut  $0,14^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ,  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{s}$  et  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . De même la fraction volumique des dendrites de  $\beta$ -Sn augmente de 45% à 70% lorsque  $v$  passe de  $0,14^{\circ}\text{C}/\text{s}$  à  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Notons enfin que la microstructure du mélange eutectique devient de plus en plus fine lorsque  $v$  augmente (figure 1-22).

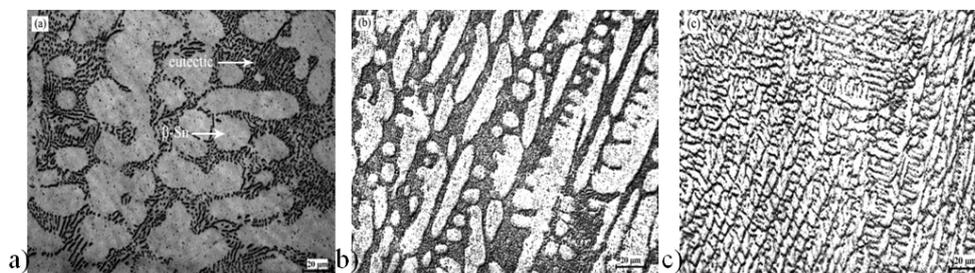


Figure 1-21: Microstructure d'un alliage SAC 305 après refroidissement au four de  $0,14^{\circ}\text{C}/\text{s}$ , (a), après trempe à l'air de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{s}$  (b), après trempe à l'eau de  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$  (c) [48].

Cet effet de  $v$  sur la distance ( $d$ ) entre les branches primaires et secondaires des dendrites de  $\beta$ -Sn a été généralisé par P. D. Pereira et al [49]. Il a été démontré que la distance moyenne entre les dendrites primaires ( $d_p$ ) et les dendrites secondaires ( $d_s=\lambda$ ) décroît quasi-linéairement avec  $v$ . Pour un alliage Sn-2%Ag-0,7%Cu, lorsque  $v$  augmente de  $10^{-2}$  K/s à  $10\text{K}/\text{s}$ ,  $d_p$  diminue de  $150\mu\text{m}$  à  $50\mu\text{m}$  et  $d_s=\lambda$  décroît de  $50\mu\text{m}$  à  $4\mu\text{m}$ . Une analyse identique a

été faite par G. Wei et al [48] dans laquelle l'espacement entre les dendrites secondaires passe d'une gamme de  $25\mu\text{m}$  à  $39\mu\text{m}$  à une gamme de  $3\mu\text{m}$  à  $20\mu\text{m}$  lorsque  $v$  passe de  $0,14\text{K/s}$  à  $10^2\text{K/s}$  (figure 1-23).

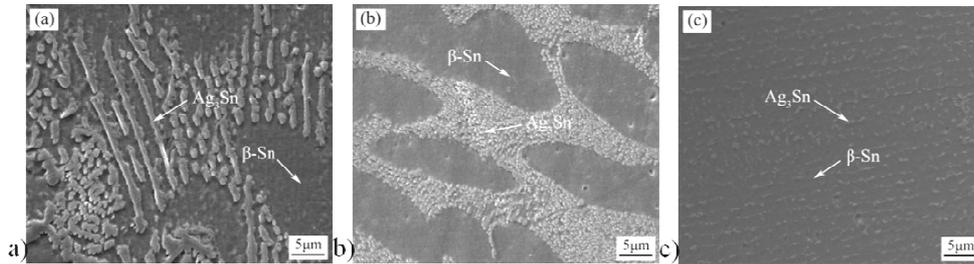


Figure 1-22: Microstructure d'un alliage SAC 305 après refroidissement au four de  $0,14^\circ\text{C/s}$ , (a), après trempe à l'air de  $1,7^\circ\text{C/s}$  (b), après trempe à l'eau de  $100^\circ\text{C/s}$  (c). (Zooms de la figure 1-22) [48].

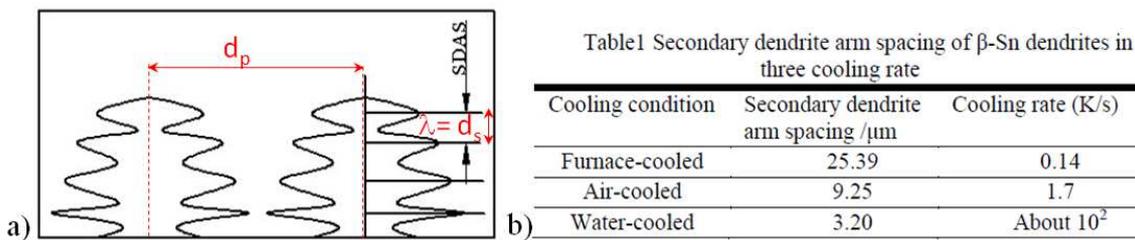


Figure 1-23: Représentation schématique de dendrites primaires et secondaires de  $\beta\text{-Sn}$  (a) récapitulatif des valeurs de distance interdendritique ( $d_p$ ) obtenues pour chaque vitesse de refroidissement (b) [48].

b) Impact de la dimension du système.

M. Mueller et al [50] ont étudié l'influence de la dimension des billes d'alliage de SAC 305 (Sn-3%Ag-0,5%Cu) sur la microstructure lorsque la vitesse de refroidissement est maintenue constante ( $1,1^\circ\text{C/s}$ ). Des clichés de quatre billes ayant des diamètres différents ( $1100\mu\text{m}$ ,  $590\mu\text{m}$ ,  $270\mu\text{m}$  et  $130\mu\text{m}$ ) sont visibles en figure 1-24. L'examen de ces clichés révèle que la taille des dendrites de  $\beta\text{-Sn}$  diminue lorsque le diamètre des billes diminue de  $1100\mu\text{m}$  à  $270\mu\text{m}$ . Dans le cas de la bille de diamètre  $130\mu\text{m}$ , il est difficile de distinguer des dendrites de  $\beta\text{-Sn}$ , la microstructure est principalement constituée de petits précipités d'intermétalliques dans une matrice d'étain.

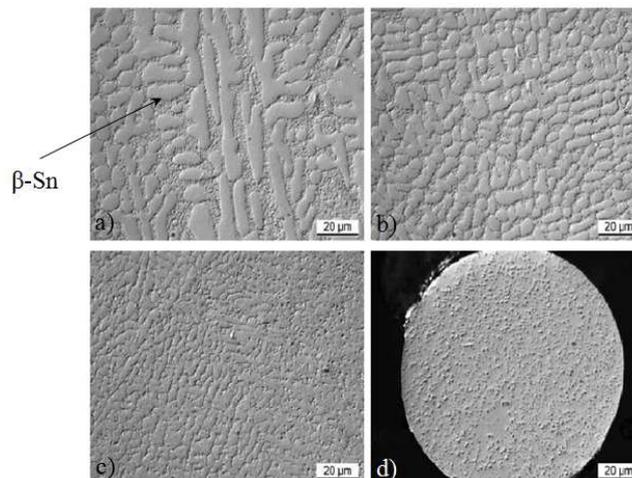


Figure 1-24 : Microstructure de billes d'alliage SAC 305 de diamètre  $1100\mu\text{m}$  (a),  $590\mu\text{m}$  (b),  $270\mu\text{m}$  (c) et  $130\mu\text{m}$  (d) [50].

Il faut aussi noter qu'une analyse des échantillons par microscopie en lumière polarisée montre que la taille des grains d'étain est plus importante dans le cas des grandes billes (~100 $\mu$ m) que dans le cas de petites billes (~10 $\mu$ m) (figure 1-25).

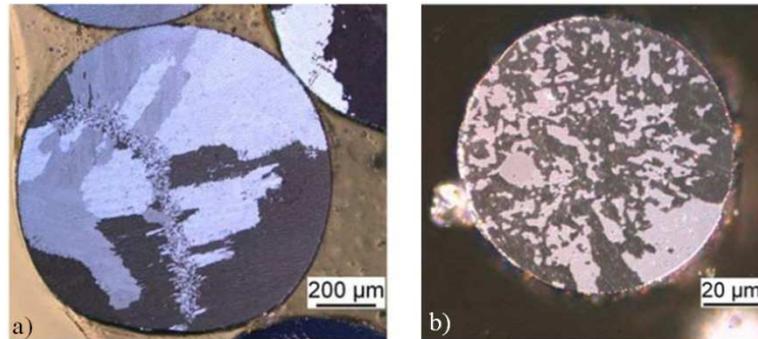


Figure 1-25 : Observation en lumière polarisée de microstructure de billes d'alliage SAC 305 de diamètre 1100 $\mu$ m a), 130 $\mu$ m d) [50].

Des résultats similaires ont été reportés par A. Arfaei et al [41] qui ont étudié la solidification de billes d'alliage SAC 305 de diamètre 750 $\mu$ m, 300 $\mu$ m et 125 $\mu$ m pour une vitesse de refroidissement de 1 $^{\circ}$ C/s. La taille moyenne des grains de  $\beta$ -Sn diminue avec le diamètre de la bille. Il doit être noté aussi que ces auteurs ont mesuré des surfusions qui dépendent à la fois du diamètre de la bille mais également de la manière dont l'alliage a été élaboré. En effet, pour les alliages industriels, des surfusions respectivement de 18 $^{\circ}$ C, 23 $^{\circ}$ C et 53 $^{\circ}$ C ont été mesurées pour les billes de dimensions 750 $\mu$ m, 300 $\mu$ m et 125 $\mu$ m, tandis que ces surfusions s'élevaient respectivement à 37 $^{\circ}$ C, 46 $^{\circ}$ C et 80 $^{\circ}$ C pour les alliages élaborés en laboratoire. En conséquence la dimension du système joue un rôle significatif sur la température de germination de  $\beta$ -Sn et de ce fait sur la microstructure finale de l'alliage. Ce phénomène est lié à la nature probabiliste de la germination qui est accrue avec la quantité de matière et donc, la dimension du système.

#### c) Impact de la composition de l'alliage.

L'argent est ajouté à l'étain essentiellement car il contribue à baisser la température de fusion, ainsi pour la composition de l'eutectique binaire Sn-3,7%Ag la température de fusion est de 221 $^{\circ}$ C (232 $^{\circ}$ C pour l'étain pur). Le cuivre permet également de faire chuter la température de fusion puisqu'elle atteint 218 $^{\circ}$ C pour l'eutectique ternaire (Sn-3,9%Ag-0,6%Cu). Mais le cuivre est surtout ajouté pour ralentir la cinétique de dissolution du substrat de cuivre en contact avec l'alliage liquide. La teneur en argent et en cuivre de l'alliage a aussi une influence importante sur la microstructure de l'alliage. De ce fait, de nombreuses études ont été réalisées sur l'influence de la composition des alliages SAC sur la microstructure et les propriétés mécaniques de ces alliages dont par exemple celle d'I. E. Anderson et al [51] sur l'influence de la teneur en argent et en cuivre. La figure 1-26 montre les micrographies des alliages SAC (SAC 305 et SAC 396) refroidis à la même vitesse (comprise entre 1 $^{\circ}$ C/s et 3 $^{\circ}$ C/s). La comparaison des clichés (figure 1-26a et 1-26b) montre indiscutablement qu'une augmentation de la teneur en argent conduit à la formation de dendrites de  $\beta$ -Sn plus fines. De plus, des plaquettes d'Ag<sub>3</sub>Sn primaires sont visibles sur la figure 1-26b.

Y. Kariya et al [52] ont étudié l'influence de la teneur d'argent dans des alliages SAC de teneur en cuivre fixée à 0,5mass% (Sn-x%Ag-0,5%Cu, avec x=1%, 2%, 3% ou 4%Ag) sur la microstructure et les propriétés mécaniques de ces alliages. La figure 1-27 montre les micrographies de ces différents alliages après refusion de billes de 200 $\mu$ m dans un four à reflow. Pour tous les alliages la microstructure consiste en un ensemble de particules fines d'Ag<sub>3</sub>Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> et d'une matrice de  $\beta$ -Sn. La fraction volumique de particules d'Ag<sub>3</sub>Sn

augmente lorsque le pourcentage massique d'argent augmente. De plus l'argent a tendance à affiner la microstructure de l'alliage et diminuer la taille des dendrites de  $\beta$ -Sn.

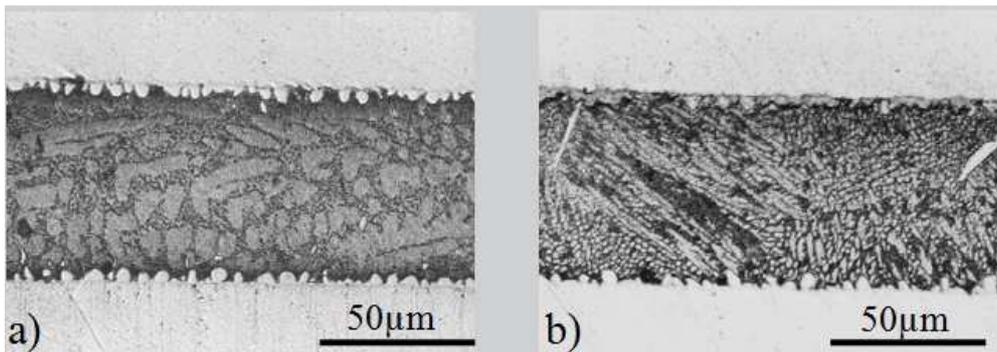


Figure 1-26 : Photos MEB de quatre joints SAC de compositions différentes, Sn-3,0Ag-0,5Cu (a), Sn-3,9Ag-0,6Cu (b) [51].

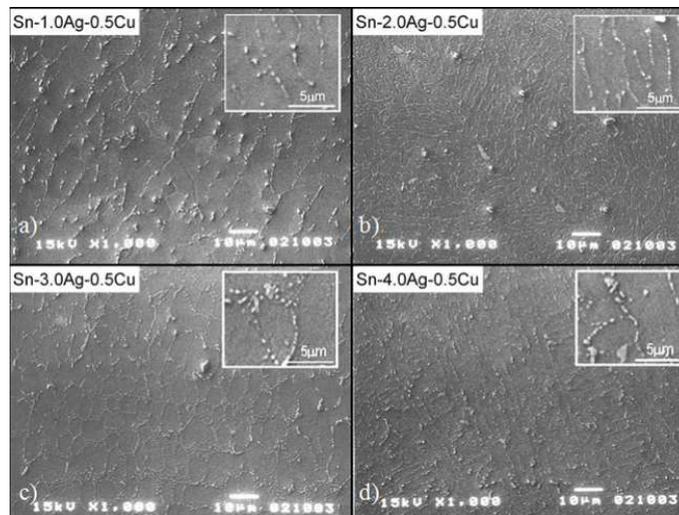


Figure 1-27 : Micrographies d'alliages SAC de composition différentes, Sn-1,0Ag-0,5Cu (a), Sn-2,0Ag-0,5Cu (b), Sn-3,0Ag-0,5Cu (c), Sn-4,0Ag-0,5Cu (d) [52].

Récemment, D. A. Shnawah et al [53] ont reporté des résultats expérimentaux similaires sur l'influence de la teneur en argent sur la microstructure et les propriétés des alliages SAC. La distance entre les branches dendritiques secondaires ( $d_s=\lambda$ ) de  $\beta$ -Sn diminue lorsque la proportion en argent augmente. Ce qui est cohérent avec l'affirmation précédente selon laquelle la microstructure s'affine avec l'élévation de la proportion massique d'argent.

Pour finir, il est important de noter que tous ces paramètres (composition, dimension, vitesse de solidification) conduisent à l'obtention de microstructures ayant des propriétés mécaniques spécifiques. En effet conformément à la loi de Hall-Petch [54] la résistance mécanique évolue selon l'inverse de la racine carrée de la taille des grains, or il vient d'être vu que l'augmentation de la concentration en argent (dans le domaine investigué) tend à affiner la microstructure. Cette affirmation peut être confrontée à l'étude de J. Keller et al [55] dans laquelle des disques de 230µm de brasures SAC (Sn-x%Ag-0,4%Cu) de teneur en argent (x) variant de 1% à 4% sont testés mécaniquement. Il s'agit de tests en cisaillement sur lesquels nous reviendrons en détail dans la partie 6) de ce chapitre. Ici, les profils de la contrainte en cisaillement en fonction du taux de cisaillement (figure 1-28) sont investigués pour plusieurs teneur en argent de l'alliage SAC et le maximum en terme de résistance au cisaillement est obtenu pour l'alliage ayant 3% d'argent (figure 1-28b).

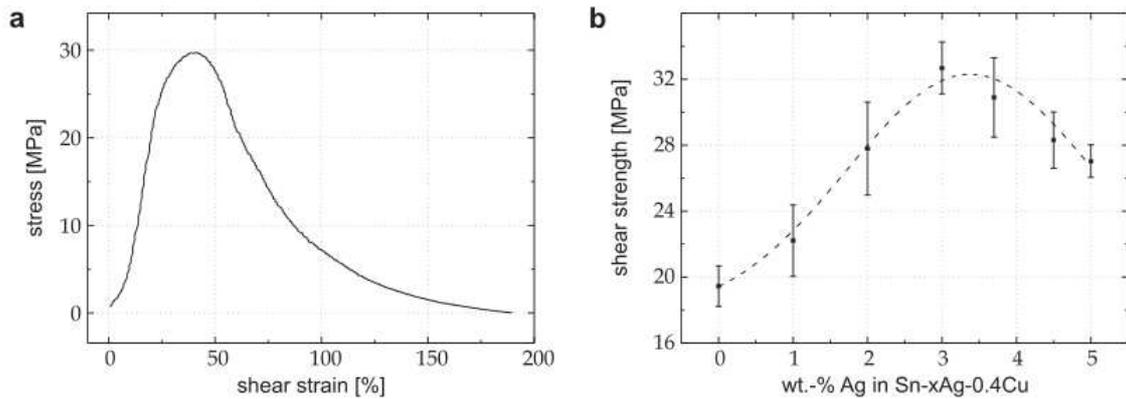


Figure 1-28: Profil typique de la résistance au cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour un alliage SAC (a), variation de la résistance au cisaillement en fonction de la teneur en argent de l'alliage (Sn-x%Ag-0,4%Cu) [46].

#### 4-3) Conclusion

Dans ce paragraphe sont présentés les diagrammes de phases principaux en relation avec le procédé de brasage d'alliage SAC (Sn-Ag-Cu) sur des substrats de cuivre ou de nickel. Différents types de structure de solidification d'alliages SAC, en fonction des paramètres expérimentaux, ont été présentés. Plusieurs paramètres expérimentaux comme la dimension, la composition, la vitesse de solidification ou bien la présence ou non de particules solides dans l'alliage de brasure impactent indirectement la microstructure de solidification en élevant ou en réduisant le degré de surfusion atteint par l'alliage. L'accroissement de la vitesse de refroidissement ainsi que les paramètres compositionnels (comme l'augmentation de la teneur en argent) contribuent à affiner la microstructure de l'alliage. L'accroissement de la dimension ainsi que la présence de particules solides sont des paramètres qui réduisent le degré de surfusion et conduisent donc à une microstructure plus fine. Enfin, les propriétés mécaniques de l'alliage sont directement liées à la microstructure obtenue (taille de grain, taille et espacement des précipités) en fonction de ces paramètres expérimentaux.

### 5) Interaction alliage de brasure / substrat

Au cours de ce paragraphe, les interactions entre l'étain ou les alliages base étain (à l'état solide ou liquide) avec un substrat de cuivre ou de nickel seront décrites.

#### 5-1) Réactivité interfaciale entre un substrat cuivre et un alliage à base étain

Dans les systèmes d'interconnexion, le cuivre est le conducteur métallique le plus commun et est fréquemment utilisé en contact avec l'étain pour les applications de brasures. Dans la gamme de températures qui nous intéresse (en-dessous de 350°C), la réaction à l'interface Cu/Sn aboutit à la formation des composés  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn et de  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> [56]. Comme dit précédemment, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> se présente sous deux formes allotropiques, la phase  $\eta'$ , de structure monoclinique, stable pour des températures inférieures à 187,5°C et la phase  $\eta$  de structure hexagonale stable lorsque la température est supérieure à 187,5°C.

##### 5-1-1) Système Cu-Sn<sub>(solide)</sub>

Etudiées depuis des décennies, les réactions d'interfaces entre le cuivre et l'étain solide débouchent sur des résultats qui ne sont pas toujours similaires, certains sont même contradictoires. Le point principal de cette contradiction porte sur la nature de l'espèce la plus

mobile dans les différentes phases ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ), tantôt identifiée comme étant le cuivre, d'autre fois comme l'étain.

a) De  $-2^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$  :

A partir d'expériences sur des films minces d'étain pur et de cuivre, K.N. Tu [57, 58] et K. N. Tu et R. D. Thompson [59] ont observé l'existence de la phase  $\eta'$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  après un temps de recuit de 1 an à  $-2^\circ\text{C}$ . La phase  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_3\text{Sn}$  n'était en revanche pas identifiée en microscopie électronique en transmission (TEM) tant que la température de maintien n'atteignait pas  $60^\circ\text{C}$ . A partir de cette température, la croissance de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  accompagne celle de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

R. Chopra et M. Ohring [60] ont étudié la cinétique d'interaction entre une couche mince de cuivre de 4nm et d'étain de 2-3nm, déposée par évaporation thermique sous vide, lors de maintien isotherme à  $80^\circ\text{C}$  et  $86^\circ\text{C}$ . Le système interfacial a été caractérisé par microscopie électronique en transmission (TEM) et par spectroscopie électronique Auger (ou AES). Il a été démontré, par TEM, que pour des temps de recuit inférieurs à 160 minutes à  $80^\circ\text{C}$ , seule la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est présente à l'interface et que la phase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  est détectée pour des temps de maintien supérieurs à 360 minutes. Une analyse qualitative par AES de la cinétique de croissance de la couche réactionnelle à  $86^\circ\text{C}$  pour des temps de maintien inférieurs à 360 minutes montre qu'elle obéit à une loi linéaire et que la croissance est limitée par la cinétique réactionnelle interfaciale [60].

R. Halimi [61] a étudié l'interaction Cu/Sn à température ambiante à partir d'expériences sur films minces d'étain et de cuivre d'épaisseur variant de 2nm à 5nm déposés par évaporation thermique sous vide avec une vitesse de dépôt de  $20\text{\AA}/\text{s}$ . Ils déterminent par diffraction de rayons X (DRX), que la phase  $\eta'$  est formée à l'interface même pendant le dépôt et qu'après vieillissement à température ambiante, seule cette phase  $\eta'$  est détectée. Des résultats similaires sont reportés par C.N. Liao et C.T. Wei [62] qui ont étudié la croissance de phases aux interfaces Cu/Sn par des mesures in situ de résistivité et DRX lors de chauffage de films minces de cuivre et d'étain d'épaisseur  $\sim 200\text{nm}$  déposés par pulvérisation cathodique.

Récemment W. M. Tang et al [63] ont étudié l'interaction entre des couches de cuivre et d'étain de quelques micromètres réalisées par dépôt électrochimique. Les densités de courant pour le dépôt de l'étain et du cuivre étaient respectivement de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  et la vitesse de dépôt de  $0,5\mu\text{m}/\text{min}$  et  $0,3\mu\text{m}/\text{min}$ . Des mesures de diffraction (DRX) leur ont permis de conclure que la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est formée à l'interface Cu/Sn soit au cours du dépôt électrochimique soit après. Par ailleurs, l'analyse par microscopie électronique à balayage et spectroscopie dispersive en énergie (EDX) d'un échantillon vieilli 76 jours à température ambiante (figure 1-29) montre très clairement une couche de quelques centaines de nm voire  $1\mu\text{m}$ , nettement discernable à l'interface Cu/Sn que l'analyse EDX révèle être  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

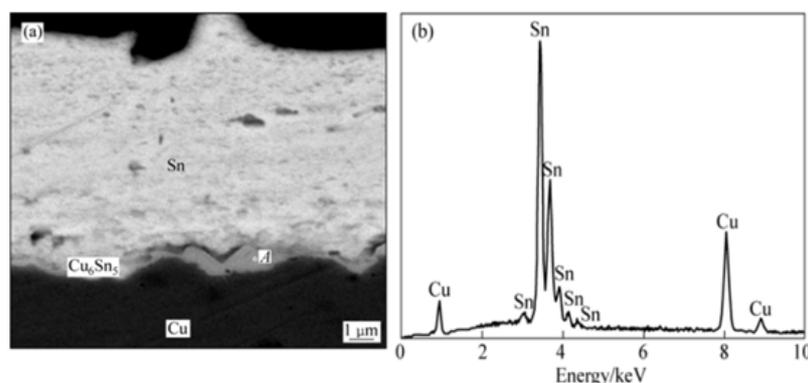


Figure 1-29: Cliché MEB de l'interface Cu / Sn après 76 jours de vieillissement à température ambiante (a), analyse en spectroscopie dispersive en énergie (EDX) au niveau de cette interface révélant la phase  $\eta$  [63].

b) De 70°C à 220°C :

Les interactions aux interfaces Cu/Sn à l'état solide dans la gamme de températures 70°C-220°C ont été très largement étudiées dans la littérature. Deux types d'expérience peuvent être ici distingués: celles basées sur des couples de diffusion Cu/Sn ou Cu/alliage base étain qui demandent une préparation minutieuse de l'état de surface des deux solides et des expériences sous vide secondaire. Le contact initial à l'interface est réalisé par passage de l'alliage à l'état liquide en présence d'un flux (agent de désoxydation de surface du cuivre et de l'alliage) et refroidissement de l'ensemble jusqu'à température ambiante. Ensuite le couple Cu/alliage base étain subit un maintien isotherme pendant un temps déterminé (allant jusqu'à 170 jours [64]). Dans la plupart des études, la présence à l'interface des deux phases  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a été reportée.

La figure 1-30 montre un cliché en microscopie électronique à balayage (MEB) de la zone interfaciale d'un couple de diffusion Cu/Sn à 215°C sous vide pendant 225h [65]. A l'interface initiale à  $t=0$ , des particules inertes de taille micrométriques de  $\text{ThO}_2$ , accomplissant le rôle de marqueurs, ont été placées. Cette figure montre la formation de deux phases  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  respectivement d'épaisseur 10-15 $\mu\text{m}$  et 7-10 $\mu\text{m}$ . L'interface Cu/ $\epsilon$  est relativement plane comparativement aux interfaces  $\epsilon/\eta$  et  $\eta/\text{Sn}$  qui sont irrégulières. Les particules des marqueurs de  $\text{ThO}_2$  sont situées vers le milieu de la couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Dans l'étude de M. Onishi et al [66], l'épaisseur moyenne de chacune des phases ( $\epsilon$  et  $\eta$ ) est mesurée en fonction du temps de réaction allant jusqu'à 900h pour une gamme de températures de 190°C à 220°C (figure 1-31).

La cinétique de croissance des deux phases  $\eta$  et  $\epsilon$  obéit à une loi parabolique: ( $e^2 = k't$  ou  $e = k.\sqrt{t}$ ), ce qui indique qu'elle est limitée par la diffusion au travers des couches réactionnelles. Les épaisseurs  $e_i$  ( $i = \eta$  ou  $\epsilon$ ) des couches peuvent être décrites par les relations suivantes:

$$e_i = k_i.t^{1/2} \quad \text{et} \quad k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)$$

où  $k_\eta$  et  $k_\epsilon$  sont des constantes de cinétiques de croissance et  $Q_\epsilon = 61 = \text{kJ.mol}^{-1}$  et  $Q_\eta = 55\text{kJ.mol}^{-1}$  sont les énergies d'activation du processus de diffusion dans les phases  $\epsilon$  et  $\eta$  respectivement.

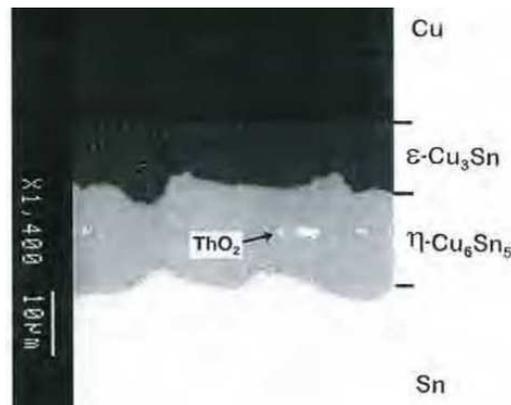


Figure 1-30: Cliché MEB de la zone interfaciale Cu/Sn après mise en contact de 225h à 215°C [65].

P. T. Vianco et al [67] ont également mesuré l'épaisseur totale moyenne de la couche réactionnelle formée entre le cuivre et l'étain ou entre le cuivre et l'alliage en fonction de la durée du maintien thermique pour plusieurs températures de maintien (allant de 70°C à 250°C) et des temps de maintien jusqu'à 400 jours (figure 1-32). Il est notable que la croissance dans le cas du couple Cu/Sn est légèrement plus importante que dans le cas du couple Cu/SnAg. Comme dans le cas précédent, la cinétique de croissance est parabolique.

Les valeurs d'énergie d'activation de la croissance de la couche réactionnelle ( $\eta + \epsilon$ ) ont été déterminées:  $Q_{\epsilon+\eta}(\text{Cu/Sn}) = 43 \text{ kJ.mole}^{-1}$ ;  $Q_{\epsilon+\eta}(\text{Cu/SnAg}) = 50 \text{ kJ.mole}^{-1}$ .

Notons enfin que la présence de trous Kirkendall à l'interface Cu/Cu<sub>3</sub>Sn ou au proche voisinage de cette interface est reportée à plusieurs reprises [68-70]. Il est enfin remarquable que lors du refroidissement, à une température égale à 186°C, intervient la transformation du  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  hexagonal en  $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  monoclinique. Les deux phases présentent des densités différentes (8.448 et 8.270 g.cm<sup>3</sup> respectivement à température ambiante [71]). Cette transition peut donc générer des contraintes liées à une modification du volume occupée par la phase [72] (Lors du refroidissement par exemple, cela ira dans le sens d'une réduction du volume).

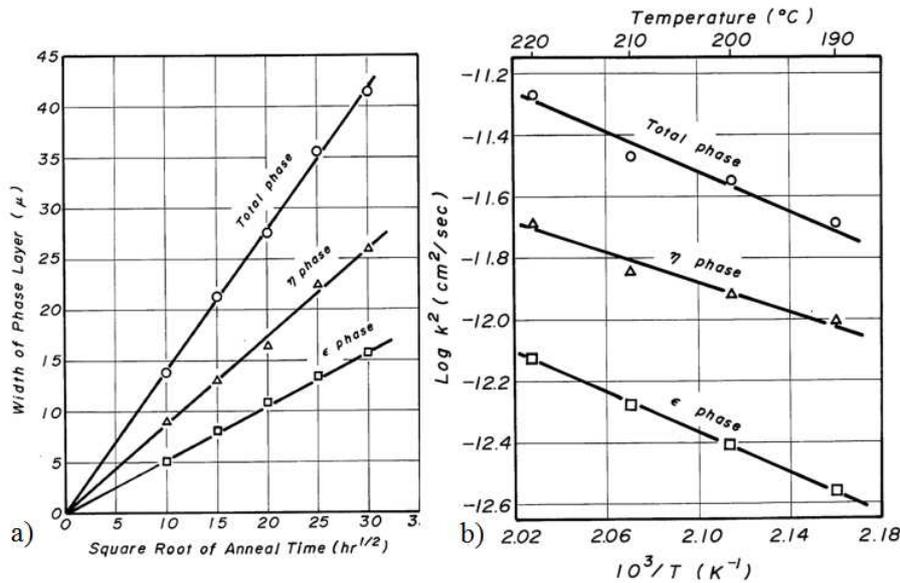


Figure 1-31: Variation de l'épaisseur des couches réactionnelles  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  en fonction de la racine carrée de la durée réactionnelle entre le cuivre et l'étain pour une température de 220°C (a), variation de la constante cinétique de croissance  $k$  avec la température [66].

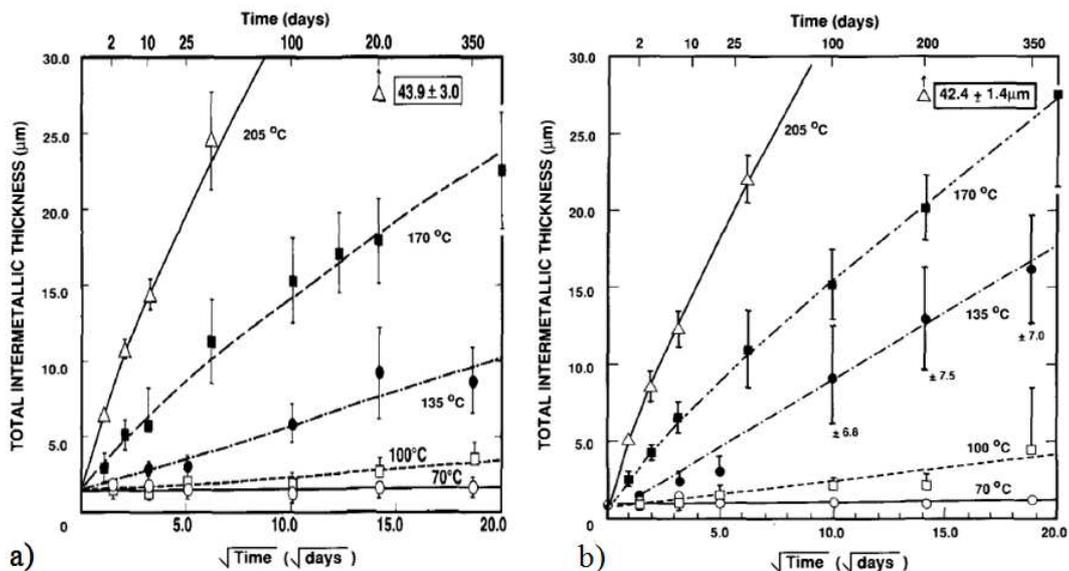


Figure 1-32: Evolution de l'épaisseur totale de la couche réactionnelle en fonction de la racine carrée de la durée du maintien à différentes températures, formée entre cuivre et l'alliage SnAg (a) et cuivre et l'étain pur (b) [67].

### 5-1-2) Système Cu-Sn<sub>(liquide)</sub>

Lors de la mise en contact du cuivre avec l'étain liquide, la première étape de l'interaction est la dissolution du cuivre dans l'étain qui peut-être un processus très rapide [64]. Cette dissolution se poursuit jusqu'à saturation en cuivre de l'étain liquide se trouvant au proche voisinage de l'interface. Elle est accompagnée d'un processus de diffusion du cuivre dans l'étain liquide conduisant ainsi à un profil de concentration du cuivre du type "profil de diffusion".

Dans la zone du liquide proche de l'interface où la concentration en cuivre est supérieure à celle correspondant à l'équilibre liquide -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , le liquide se trouve dans un état métastable par rapport à la formation du composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  mais aussi par rapport à la formation de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . A partir du moment où la force motrice est suffisante pour amorcer la réaction chimique entre le cuivre et l'étain, la formation de cristallites de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  peut être très rapide par germination hétérogène dans la zone interfaciale [64, 73]. Dans la littérature, il est généralement admis que la première phase qui croît à l'interface Cu/Sn est la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . La figure 1-33 présente une microstructure typique de la zone interfaciale Cu/Sn caractérisée ici à l'issue d'une mise en contact de 200s à 250°C.

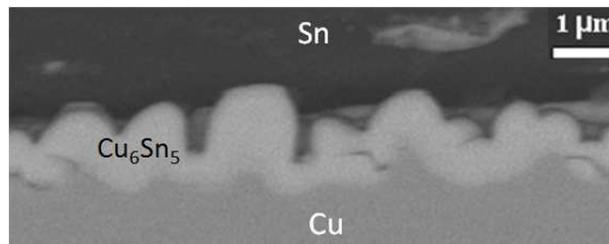


Figure 1-33 : Cliché MEB d'un échantillon cuivre - étain révélant la formation de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  à l'interface entre le Cu et Sn après une mise en contact de 200s à 250°C (voir [74]).

Dans tous les cas, la germination et la croissance de  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  conduisent à la formation d'une couche de cette phase à l'interface. L'épaisseur et la morphologie de la couche interfaciale de  $\eta$  sont influencées en premier lieu par le taux de dissolution du cuivre dans le liquide et en second lieu par la diffusion du cuivre dans le liquide. Ces deux facteurs, dépendant de la température, vont déterminer l'étendue et la morphologie de la zone biphasique ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Sn}$ ) faisant front à la couche monophasée de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  à l'interface.

Il a été reporté que le substrat de cuivre est complètement recouvert de grains de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  en quelques millisecondes [73]. La figure 1-34 montre que le substrat de cuivre est recouvert de grains micrométriques de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  après 1seconde de contact à 240°C ou 260°C.

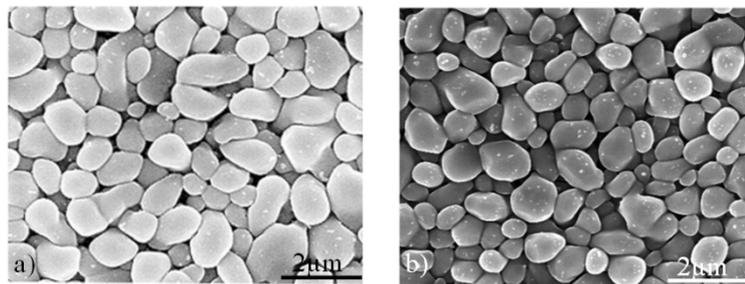


Figure 1-34 : Clichés MEB de la couche interfaciale de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  apparaissant après 1 seconde de mise en contact du Cu solide dans Sn liquide à 240°C (a) et à 260°C (b) [73].

Passée une certaine durée allant de quelques secondes à quelques minutes, selon les auteurs, la phase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  se forme à l'interface Cu/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [74]. La précipitation de la phase  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  et la couverture complète du substrat par cette phase sont suivies par la croissance de la couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . La morphologie de chaque grain de  $\eta$  est plutôt complexe et peut par

exemple être longitudinale [75] ou en aspérités (ou "scallop" en anglais) [74, 76] et peut évoluer avec la température et le temps de réaction.

Les figures 1-35 et 1-36 montrent l'évolution de la morphologie de la couche réactionnelle avec le temps de maintien à 275°C et avec la température pour un temps de réaction donnée de 20min. La forme des grains de la phase  $\eta$  est longitudinale et le rapport hauteur de la dendrite sur largeur de la dendrite s'accroît avec la durée de maintien (figure 1-35) ainsi qu'avec la température de maintien (figure 1-36).

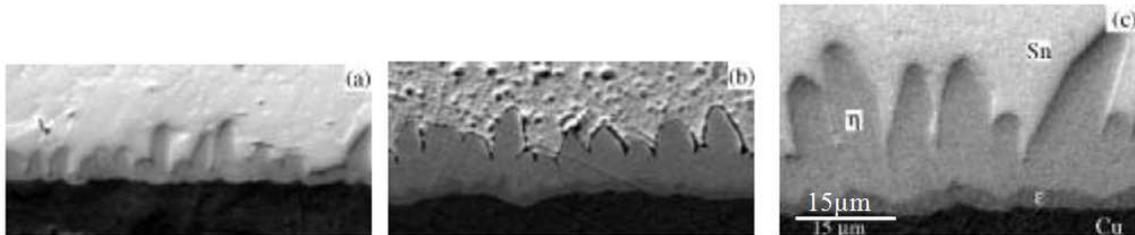


Figure 1-35 : Clichés MEB mettant en évidence l'évolution de la morphologie de la couche interfaciale après mise en contact d'étain liquide avec cuivre solide à 275°C pendant 3min (a), 45min (b), 180min (c) (même échelle pour les trois clichés) [75].

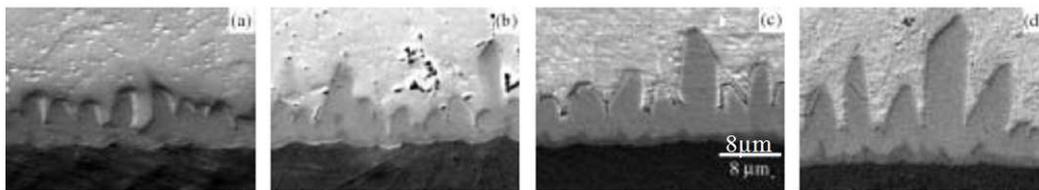


Figure 1-36 : Clichés MEB mettant en évidence l'évolution de la morphologie de la couche interfaciale après mise en contact d'étain liquide avec cuivre solide pendant 20min à 250°C (a), 275°C (b), 300°C (c), 325°C (d) (même échelle pour les quatre clichés) [75].

Dans l'étude de M. Yang [77], une vue de dessus de la couche réactionnelle après gravure chimique de l'étain montre que la morphologie des grains de la phase  $\eta$  est presque identique (en aspérités ou "scallop") et que la taille moyenne de ces grains augmente avec le temps et la température de maintien suivant un mécanisme de murissement d'Ostwald (figure 1-37) (Noter que les clichés ne sont pas tous à la même échelle).

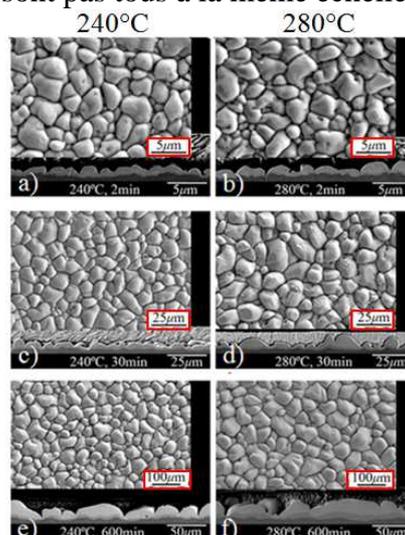


Figure 1-37: Clichés MEB révélant les morphologies du  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  se formant à l'interface entre étain liquide et cuivre solide. Température de maintien: 240°C (a, c, e) et 280°C (b, d, f); durée de maintien 2min (a, b), 30min (c, d), 600min (e, f). Remarque: les clichés ne sont pas tous à la même échelle [77].

Lorsque la température de maintien de l'étain à l'état liquide augmente, la phase  $\varepsilon$  forme une couche continue et relativement uniforme et le système interfacial est constitué de deux couches intermétalliques  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_3\text{Sn}$  organisées suivant l'empilement :  $\text{Cu}/\varepsilon/\eta/\text{Sn}$ . La figure 1-38, fournit deux micrographies de l'interface  $\text{Cu}/\text{Sn}$  après 64 minutes de mise en contact à  $250^\circ\text{C}$  (figure 1-38a) et  $300^\circ\text{C}$  (figure 1-38b). Sur la figure 1-38a ( $T = 250^\circ\text{C}$ ) il est visible que l'épaisseur moyenne de la couche de la phase  $\eta$  est très élevée par rapport à celle de la phase  $\varepsilon$  et que cette couche  $\varepsilon$  n'est pas parfaitement continue ni très uniforme en épaisseur. En revanche, à plus haute température ( $T = 300^\circ\text{C}$ ) dans le cas du cliché de la figure 1-38b, la couche est continue et plutôt uniforme et son épaisseur moyenne est comparable à celle de la phase  $\eta$ .

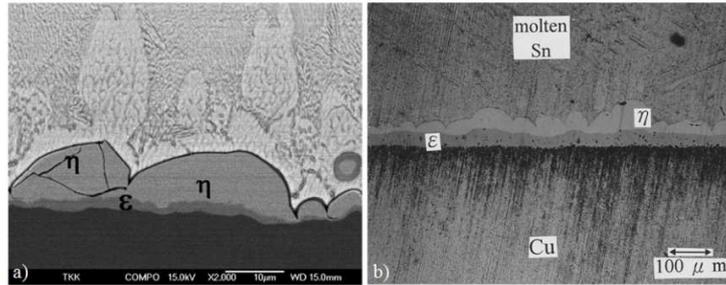


Figure 1-38: Clichés MEB de l'interface cuivre/étain après 64 minutes de mise en contact à  $250^\circ$  (a) [64], après 25heures à  $300^\circ\text{C}$  pendant (b)[78].

La cinétique de croissance des couches interfaciales  $\eta$  et  $\varepsilon$  a fait l'objet de nombreuses publications (voir par exemple les références [75, 77-79]). Le travail de S. Bader et al [79] peut en particulier être mentionné. Dans cette étude, la cinétique de croissance de  $\eta$  et  $\varepsilon$  entre des couches micrométriques de cuivre et d'étain, déposées par dépôt physique en phase vapeur (ou PVD), est déterminée entre  $240^\circ\text{C}$  et  $330^\circ\text{C}$  et ce, pour des durées de réactions inférieures à 2,5minutes. Une variation linéaire des épaisseurs de  $\eta$  ( $e_\eta < 3\mu\text{m}$ ) et  $\varepsilon$  ( $e_\varepsilon < 1\mu\text{m}$ ) est ainsi obtenue.

Dans l'étude de R. A. Gagliano et M. E. Fine [75], un ensemble complet de mesures est obtenu dans une gamme de températures de  $250^\circ\text{C}$  à  $325^\circ\text{C}$  et pour des durées de maintien allant jusqu'à 100 minutes (figure 1-39). Une croissance parabolique pour la phase  $\varepsilon$  est mesurée tandis que l'épaisseur de la phase  $\eta$  évolue plutôt de façon proportionnelle avec la racine cubique du temps. Les lois de variations des épaisseurs de ces couches ( $e_i$ ,  $i = \eta$  ou  $\varepsilon$ ) en fonction du temps peuvent être décrites par les équations suivantes:

$$e_i = k_i t^n \quad ; \quad k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) ;$$

avec  $k_\varepsilon^0 = 0,026 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$  ;  $k_\eta^0 = 0,103 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$  et  $Q_\varepsilon = 53,1 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$  ;  $Q_\eta = 13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ .

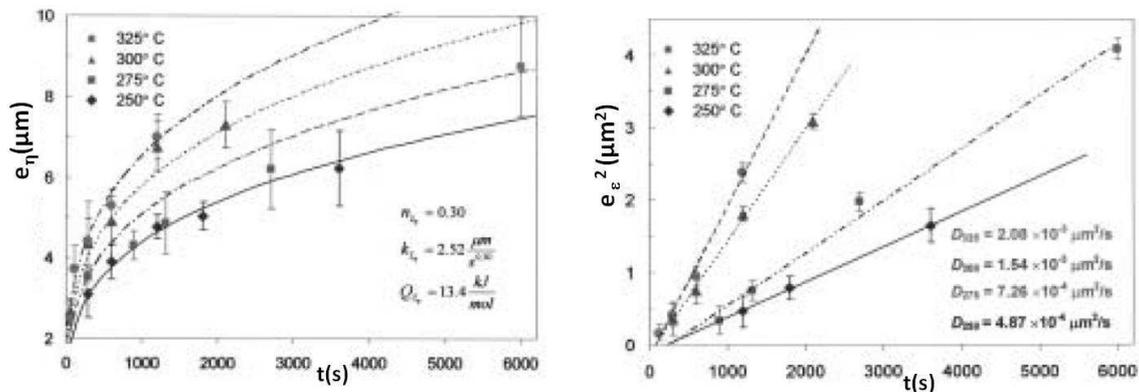


Figure 1-39: Cinétique de croissance des couches  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (a) et  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (b) entre  $250^\circ\text{C}$  et  $325^\circ\text{C}$ .  $e$  = épaisseur de la couche [75].

Toujours concernant les cinétiques de croissance, la récente et complète étude de M. Yang et al [77], se place dans une gamme de température de 240°C à 280°C et pour des cas de maintien long, allant jusqu'à 10h. Dans cette étude, une croissance parabolique est identifiée pour la phase  $\epsilon$  quelle que soit la température. Ainsi les valeurs:  $k_\epsilon \approx 0,030 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$  pour  $T = 240^\circ\text{C}$  et  $k_\epsilon \approx 0,051 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$  pour  $T = 280^\circ\text{C}$  peuvent être déterminées. En ce qui concerne la croissance de la phase  $\eta$ , deux régimes peuvent être distingués comme cela est visible en figure 1-40a. Jusqu'à une épaisseur moyenne limite de  $\eta$  ( $e_{\eta_1}$ ) qui vaut environ  $5\mu\text{m}$  à  $240^\circ\text{C}$  et  $7\mu\text{m}$  à  $280^\circ\text{C}$ , la croissance de  $\eta$  suit une loi du type  $e_\eta = k\cdot t^n$  avec  $n \approx 0,32$  à  $240^\circ\text{C}$  et  $n \approx 0,36$  à  $280^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette épaisseur limite, la croissance de  $\eta$  suit quasiment une loi parabolique avec cette fois  $n \approx 0,48$  à  $240^\circ\text{C}$  et  $n \approx 0,47$  à  $280^\circ\text{C}$  (figure 1-40). Pour le régime de cinétique de croissance associée aux plus faibles épaisseurs, des valeurs de  $k_{\eta_1} \approx 0,139\mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$  pour  $T = 240^\circ\text{C}$  et  $k_{\eta_1} \approx 0,179\mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$  pour  $T = 280^\circ\text{C}$  peuvent être déterminées.

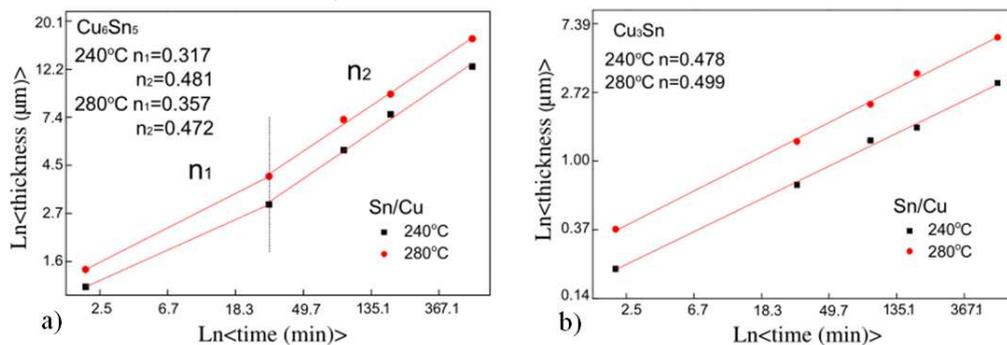


Figure 1-40: Cinétique de croissance des couches  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (a) et  $\epsilon$ - $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (b) à  $240^\circ\text{C}$  et  $280^\circ\text{C}$  [77].

Pour conclure sur cette partie,  $\eta$  est la première phase à se former à l'interface Cu - Sn avec une croissance très rapide. Le mécanisme de sa formation est contrôlé par la dissolution du cuivre dans l'étain liquide, suivie de la réaction chimique entre le cuivre et l'étain. Morphologiquement, la couche réactionnelle présente des aspérités hémisphériques (ou scallops) de la phase  $\eta$ . A l'état final, la morphologie de la couche réactionnelle peut être très irrégulière. Cela peut être attribué à une non-uniformité du taux de dissolution du cuivre à l'interface réactionnelle (éventuellement plus rapide aux joints de grains) mais aussi à un taux de croissance dépendant de l'orientation cristalline du composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . La question reste cependant ouverte. Si le temps de réaction est suffisant, la phase  $\epsilon$  peut être alors observée et sa croissance résulte davantage d'un mécanisme diffusionnel que réactionnel. La croissance de la couche réactionnelle débute avec celle de la phase  $\eta$  qui suit une loi de la forme  $e_\eta = k\cdot t^n$ , avec  $n \approx 0,3$  et évolue potentiellement vers  $e_\eta = k\cdot t^n$ , avec  $n \approx 0,5$ . La phase  $\epsilon$  croît ensuite en obéissant à la loi:  $e_\epsilon = k\cdot t^n$ , avec  $n \approx 0,5$ . Enfin, les énergies d'activation du processus de croissance de ces phases sont telles que  $Q_\eta < Q_\epsilon$ .

### 5-1-3) Système Cu-SnAgCu

#### a) Rôle de l'argent

Comme il a été mentionné dans la partie 3 ("Mise en connexion tridimensionnelle des composants par brasage d'alliage"), l'ajout d'argent dans une brasure est très fréquent dans les applications nous concernant. Il est reconnu que l'ajout d'argent, dans certaines proportions, en plus d'abaisser le point de fusion (voir figure 1-10), améliore la mouillabilité [80] et les propriétés mécaniques comme la limite élastique [81] ou la résistance en fatigue [52]. Bien que l'argent ne forme pas de composé avec le cuivre, il a été démontré que sa présence dans la brasure modifie la morphologie de la phase  $\eta$  (figure 1-41). Sans toutefois avoir d'implications sur l'épaisseur globale de la couche interfaciale (voir par exemple [77]), on observe une réduction de la taille des grains de  $\eta$  avec l'ajout d'argent et ce, quel que soit la

vitesse de refroidissement ( $\sim 100^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $1\text{-}2^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.02^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Il est suggéré que la teneur en argent dans la brasure impacte l'énergie d'interface entre  $\eta$  et la brasure, ce qui a des implications sur le murissement des "scallops" de la phase  $\eta$  [82].

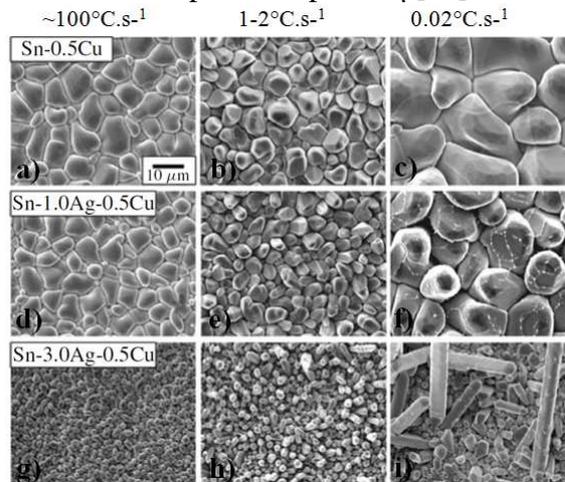


Figure 1-41 : Images MEB de la couche  $\eta$  après un recuit de 5 min à  $250^{\circ}\text{C}$  puis gravure chimique de la brasure n'ayant pas réagi. Teneurs en Ag: 0% (a, b, c); 1% (d, e, f); 3% (g, h, i). Vitesse de refroidissement:  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (a, d, g);  $1\text{-}2^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (b, e, h)  $0.02^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (c, f, i) [82].

#### b) Rôle du cuivre

Le cuivre est ajouté à l'étain afin de diminuer la température de fusion mais surtout pour ralentir la cinétique de dissolution du cuivre solide au sein de l'étain liquide afin d'obtenir une dissolution aussi homogène que possible. La présence du cuivre en faible quantité ( $<1\%$ ) n'a pratiquement pas d'influence sur la cinétique de croissance des couches réactionnelles [83].

#### 5-1-4) Influence de l'ajout d'autres éléments dans la brasure sur la cinétique de croissance des couches réactionnelles.

L'ajout d'éléments additionnels au couple réactionnel peut potentiellement affecter la couche interfaciale à trois niveaux. L'ajout d'éléments peut affecter le taux de croissance de la couche réactionnelle, modifier la morphologie de ses phases, ou contribuer à la formation ou la suppression d'une ou de plusieurs nouvelles phases. Dans le cas du système Cu-Sn, il ne semble manifestement pas possible, quelque soit la nature de l'additif, de supprimer la croissance des phases  $\eta$  et/ou  $\varepsilon$  [64]. Le système est étudié entre  $110^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$  lorsque les éléments Mg, Cr, Mn, Ni, Ti, Al, Si, Fe, Co, P, Pt, Pd sont ajouté au cuivre à hauteur de 1%. La première moitié de ces éléments (Mg jusqu'à Ti), entraîne une légère réduction du taux de croissance de la couche interfaciale, mais tend à y générer des fractures. Les autres éléments (Al jusqu'à Pd), amplifient au contraire, le taux de croissance de  $\eta$  et  $\varepsilon$ . Un cas particulier intervient avec l'ajout de Bi dans la brasure pour des températures inférieures à  $200^{\circ}\text{C}$ . Ce dernier ne réagit pas avec le cuivre, la réaction met donc seulement en jeu Cu et Sn. Ce n'est que lorsque la concentration en bismuth est très élevée ( $\sim 60\text{at}\%$ ) que  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  n'est plus en équilibre thermodynamique avec la brasure et se transforme en  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  qui est en équilibre avec la brasure. La morphologie initiale de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  est cependant conservée [84]. La réaction peut se poursuivre jusqu'à la consommation totale de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et de Sn dans l'alliage ce qui a des implications dramatiques sur les propriétés mécaniques du joint de brasure.

Un effet intéressant a été noté avec des brasures SnAg, SnSb, SnPb ou Sn pur lorsque le substrat de cuivre était dopé en nickel [85]. Dans ce cas, le taux de croissance de la couche réactionnelle est fonction de la quantité de nickel incorporé dans le cuivre, avec un maximum pour un taux de nickel voisin de 6-9at% au-delà duquel le taux de croissance retombe. Ce taux

de nickel est lui-même fonction de la composition de la brasure et de la température. Cette différence de taux de croissance serait vraisemblablement liée à une modification de la composition de l'intermétallique [85, 86]. Dans ce cas, la couche interfaciale ne comporte qu'une seule phase visible, analysée comme étant un composé ternaire de la forme  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ . Il est donc observé dans ce cas, une suppression complète de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  qui semble n'intervenir que lorsque la teneur en nickel du cuivre solide est supérieure à 6-9at%. La figure 1-42 montre l'interface entre l'étain liquide et un substrat de cuivre dopé au nickel à 15at% après recuit à 240°C pendant 60min [64].

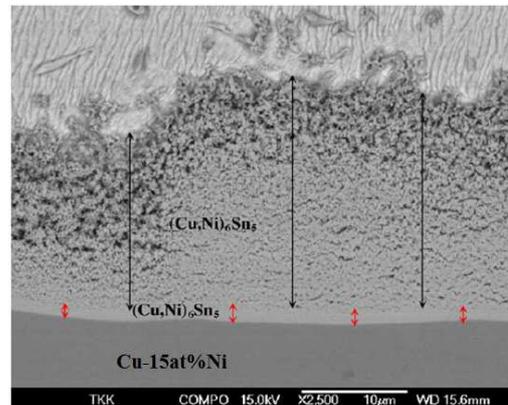


Figure 1-42 : Produit de la réaction entre substrat Cu-15%Ni et Sn liquide à 240°C pendant 60min [64].

Cette figure montre la présence d'une couche compacte et uniforme de l'intermétallique  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  (au plus proche du substrat), ainsi qu'une zone bi-phasique composée de l'étain pur et de l'intermétallique  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  (qui constitue la majeure partie de l'épaisseur totale de cette zone). Lorsqu'on passe d'un substrat cuivre pur à un substrat dopé au nickel (et donc d'un composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  à un composé  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ ), alors deux phénomènes peuvent être constatés: la cinétique de croissance de  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  est beaucoup plus rapide que celle de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et la taille de grain de la couche réactionnelle est réduite de plus d'un ordre de grandeur [86]. Cette dernière observation peut expliquer le plus fort taux de croissance alimentée par une diffusion aux joints de grains rendue alors plus importante. Quoiqu'il en soit, l'addition du nickel au niveau du composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  aurait tendance à le fragiliser [87]. C'est pourquoi l'établissement d'un tel système interfacial n'est que rarement envisagé et pratiqué dans les applications industrielles.

En conclusion de cette partie, il peut être affirmé qu'aucun additif n'a aujourd'hui été déterminé pour permettre de réduire de manière significative la croissance des phases  $\eta$  et  $\epsilon$  sans que cela pose de nouvelles problématiques relatives notamment à la fiabilité mécanique du système. Par contre, il est visible que l'ajout de nickel, même en de faibles proportions dans le système Cu-Sn, modifie considérablement la morphologie et la cinétique de croissance de la couche interfaciale. Cette dernière ne présente alors plus qu'une seule phase de composition  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  et la croissance de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  est supprimée.

### 5-2) Réactivité interfaciale entre un substrat nickel et un alliage base étain

Dans de nombreux travaux, le nickel est utilisé comme couche de barrière à la diffusion entre le cuivre et l'étain. Ceci s'explique par le fait que la cinétique de réaction interfaciale entre le nickel et l'étain liquide est beaucoup plus lente que celle intervenant entre le cuivre et l'étain liquide. C'est pourquoi pour des durées et des températures équivalentes d'interaction, la couche réactionnelle pour le couple Ni-Sn est plus mince que dans le cas du couple Cu-Sn. Au cours de ce paragraphe les réactions interfaciales d'abord dans le système  $\text{Ni}_{(\text{solide})} - \text{Sn}_{(\text{solide})}$  puis dans le système  $\text{Ni}_{(\text{solide})} - \text{Sn}_{(\text{liquide})}$  seront décrites. Ici encore, les études

se limiteront au domaine de température propre aux procédés de l'industrie de la microélectronique.

### 5-2-1) Système Ni-Sn<sub>(solide)</sub>

Comme nous le verrons ci-dessous, la cinétique de réactivité interfaciale entre le nickel et l'étain solide est très lente et de ce fait, le nombre d'études sur le sujet est relativement limité. Un travail expérimental sur ce sujet a été effectué par J. Haimovich [88] qui a étudié la cinétique réactionnelle entre des couches de nickel et d'étain (d'épaisseur de 100µm et 200µm respectivement) élaborées par dépôt électrolytique. La température varie entre 24°C et 225°C et le temps de maintien isotherme jusqu'à deux ans pour 24°C et deux jours pour 225°C. Dans le domaine de température inférieure à 125°C, la zone réactionnelle est constituée d'une très fine couche de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> et de larges plaquettes de la phase métastable NiSn<sub>3</sub> (figure 1-43). D'un point de vue morphologique, la couche est particulièrement plane du côté nickel et assez irrégulière du côté de l'étain. Dans le domaine de 125°C à 175°C la proportion de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> sur l'épaisseur totale de la couche réactionnelle augmente au détriment de la couche de Ni<sub>3</sub>Sn qui voit son épaisseur se réduire. Les plaquettes de Ni<sub>3</sub>Sn se décomposent en Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> et en étain pur lorsque la température augmente et la vitesse de décomposition augmente avec la température. Pour une température supérieure à 175°C seule la phase Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> est observée à l'interface. La croissance de la couche interfaciale suit une loi parabolique de la forme:  $e = k \cdot \sqrt{t}$ . La variation de la constante cinétique  $k$  avec la température est visible sur la figure 1-43b. Des résultats similaires sont reportés par Laurila et al [64].

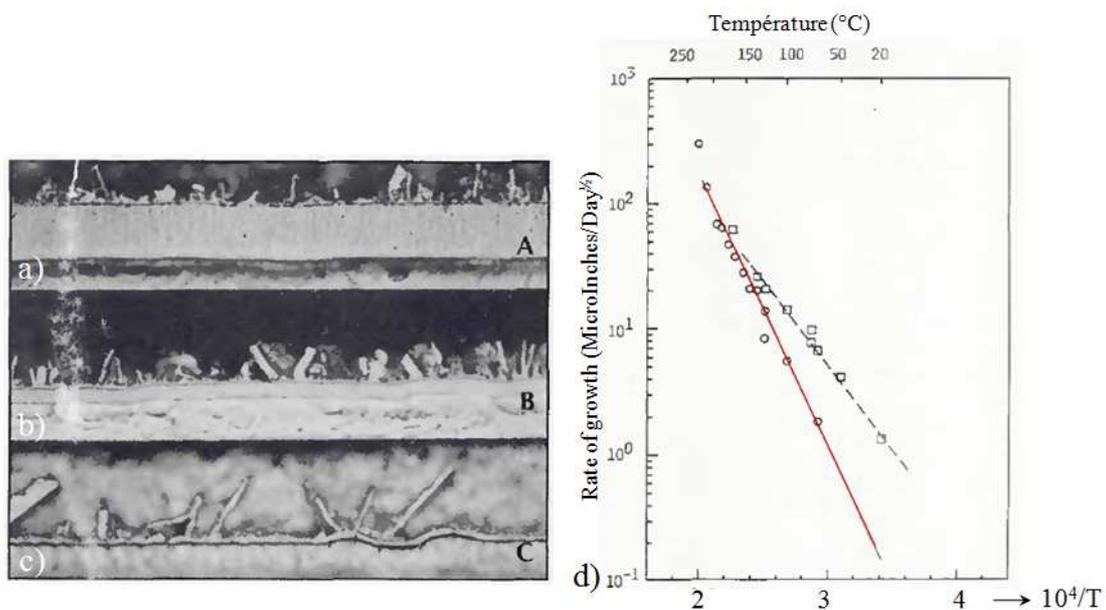


Figure 1-43: Mise en évidence de la couche réactionnelle après une mise en contact de nickel et d'étain de 16 jours à 75°C (a), 100°C (b), 125°C (c) (grossissement X1000). Mesure de la croissance de la couche interfaciale entre nickel et étain (courbe pleine rouge) et entre cuivre et étain (courbe pointillée noire) (d) [88].

### 5-2-2) Système Ni-Sn<sub>(liquide)</sub>

#### a) Introduction

En général dans le système Ni-Sn la phase Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> est la première des phases à se former à l'interface Ni/Sn. Comme dans le cas du couple Cu-Sn, la première étape est la dissolution du nickel dans l'étain liquide, jusqu'à saturation du liquide en nickel dans la zone très proche de l'interface. De même, la dissolution n'est pas nécessairement uniforme le long

de l'interface Ni-Sn. La dissolution se poursuit jusqu'à ce que la sursaturation soit suffisamment importante pour conduire à la germination hétérogène et ensuite à la croissance de l'intermétallique  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  [79]. En comparant les diagrammes de phases Ni-Sn et Cu-Sn, à la même température, la limite de solubilité de nickel dans l'étain liquide est beaucoup plus faible que celle du cuivre, ce qui signifie que le taux de dissolution est plus faible dans le cas du nickel que dans celui du cuivre. C'est une des raisons pour lesquelles, il est observé à contrainte thermique équivalente, un taux de croissance d'intermétallique moins important dans le cas du nickel. Comme dans le cas du couple Ni-Sn<sub>(solide)</sub>, l'interaction entre nickel et étain liquide conduit toujours à la croissance de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  et les deux autres phases thermodynamiquement stables  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  et  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  ne croissent pas à l'interface Ni/Sn<sub>(liquide)</sub>.

b) Morphologie et cinétique de croissance de la phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  à l'interface Ni/Sn<sub>(liquide)</sub>

S. Bader et al [79] ont étudié la réactivité entre films minces micrométriques de nickel et d'étain dans une gamme de températures allant de 240°C à 400°C. Plusieurs morphologies de croissance du  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ont été distinguées selon la durée du maintien isotherme. Après un maintien de 7sec à 240°C, la couche présente une large densité d'aiguilles longues de 1 à 4µm dont la densité et l'épaisseur atteignent un maximum après 2min de maintien pour ensuite voir leur quantité et leur taille décroître. Au bout d'un maintien de 30 sec, la couche commence à présenter de plus larges cristaux qui vont peu à peu se substituer aux croissances sous forme d'aiguilles. La faible épaisseur du film d'étain (~10µm), couplée à la morphologie très irrégulière de la couche réactionnelle, n'a pas permis aux auteurs de déterminer la cinétique de croissance de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dans cette configuration.

D. Gur et al [89] ont étudié la croissance de l'intermétallique  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  au sein d'empilements successifs de nickel et d'étain de plusieurs dimensions (150µm Ni / 100µm Sn; 150µm Ni / 10µm Sn; 6µm Ni / 10µm Sn). La gamme de températures investiguée va ici de 235°C à 600°C et les durées de maintien thermique sont comprises entre 5 minutes et une heure. Une des observations (figure 1-44) met en évidence une interface  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Sn très irrégulière et fragmentée. Les auteurs reportent que la cinétique de croissance de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  suit une loi parabolique pour des temps de réaction inférieurs à environ 10min. L'énergie d'activation du processus de croissance est également déterminée et vaut ici  $27.6 \pm 1.7 \text{ kJ/mol}$  ce qui correspond à l'énergie de diffusion du nickel dans l'étain liquide [85]. Il est conclu dans cette étude que la cinétique de croissance de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est contrôlée par la diffusion du nickel au travers de canaux liquides séparant les grains de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ .

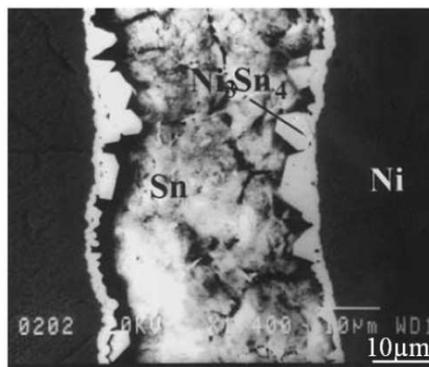


Figure 1-44 : Observation MEB d'un échantillon Sn – Ni après un recuit de 10 min à 400°C [89].

Pour des temps de réaction beaucoup plus élevés, il a pu être mis en évidence que la cinétique de croissance est ralentie significativement. L'explication d'un tel phénomène de changement de régime de croissance a été apportée par une étude récente de J. Görlich et al [90]. Ces derniers ont étudié la cinétique réactionnelle à l'interface Ni/Sn<sub>(liquide)</sub> en déposant

des billes d'étain sur un substrat de nickel. L'ensemble est ensuite porté à la température de 250°C et maintenu pendant des durées variant entre 30 secondes et 7 jours. L'évolution de l'épaisseur du produit réactionnel est visible en figure 1-45.

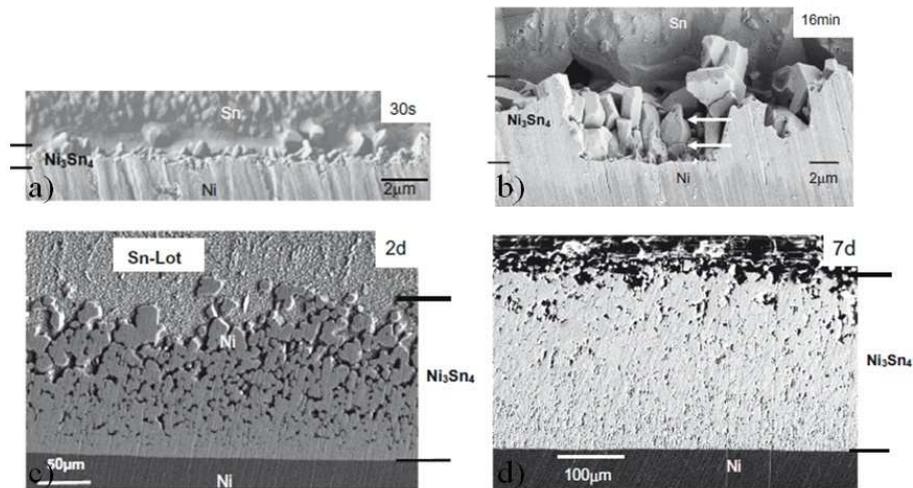


Figure 1-45: Clichés MEB de l'interface Ni/Sn après une mise en contact à 250°C de 30 secondes (a), 16 minutes (b), 2 jours (c), 7 jours (d) [90].

Les épaisseurs moyennes de la couche réactionnelle sont également mesurées pour plusieurs durées de maintien thermique et ainsi, la cinétique de croissance est extraite. Deux régimes sont distingués selon les durées de maintien thermique considérées, bien qu'une relation linéaire lie le carré de l'épaisseur intermétallique moyenne à la durée de maintien dans ces deux cas (figure 1-46). Un coefficient de croissance  $k = 4,8 \pm 0,3 \mu\text{m}^2/\text{min}$  est obtenu pour des temps de maintien de 0min à 30min et  $k = 12,5 \pm 0,5 \mu\text{m}^2/\text{min}$  si une plage de durée de maintien allant de 0min à 3000min est cette fois considérée. Pour des temps de réaction très élevés la couche évolue vers une structure en éponge (pénétration du liquide aux joints de grains de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  [90]).

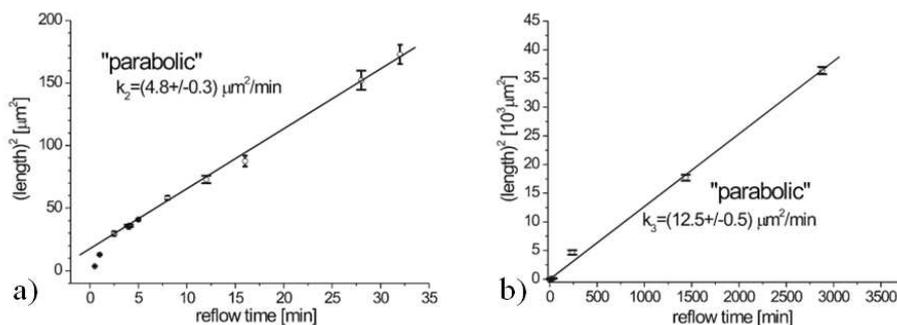


Figure 1-46: Relation entre le carré de l'épaisseur de la couche réactionnelle de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  et la durée du maintien thermique après mise en contact de Ni avec Sn liquide à 250°C [90].

### c) Conclusion

Pour conclure,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est donc la première et unique phase à se former dans le système Ni-Sn<sub>(liquide)</sub> au domaine de température qui nous intéresse. La première étape est la dissolution du nickel et sa diffusion dans l'étain jusqu'à obtention d'une sursaturation locale de cet élément dans Sn. Lorsque la réaction chimique s'amorce pour former  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , la dissolution du nickel est largement interrompue, du fait de la disparition progressive de zone de contact entre Ni et Sn<sub>(liquide)</sub>. La solubilité métastable et donc, le taux de dissolution de Ni dans Sn est plus faible que celui de Cu et cela se traduit sur l'épaisseur intermétallique moindre, en particulier la zone bi-phasique ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4 + \text{Sn}$ ). Lorsque  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  forme une couche

continue ayant totalement comblé l'interface Ni/Sn, sa croissance se poursuit par diffusion au travers de la couche interfaciale. Pour des temps de réaction plus élevés, la couche évolue vers une structure en éponge (pénétration du liquide aux joints de grains de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ).

### 5-2-3) Influence de l'ajout d'autres éléments dans la brasure sur la cinétique de croissance des couches réactionnelles.

Dans cette partie on se concentrera sur l'impact de l'addition de cuivre dans le système Ni-Sn<sub>(liquide)</sub>. (Un autre système fréquemment étudié met en jeu le nickel dopé au phosphore avec l'étain, mais ne sera pas considéré ici). On considérera les réactions interfaciales du système Ni/SnAgCu<sub>(liquide)</sub> comme indépendantes de l'addition d'argent dans l'alliage; d'une part parce que l'argent ne forme aucun composé stable avec le nickel et d'autre part parce qu'en l'état des connaissances actuelles, aucun effet d'interface n'a été répertorié comme cela avait été le cas dans le système Cu<sub>(solide)</sub> - alliage base Sn<sub>(liquide)</sub> [82].

L'effet de l'addition du cuivre dans l'étain liquide sur la réactivité interfaciale de l'alliage liquide SnCu avec Ni solide est très différent de l'effet de l'addition de Ni au substrat de Cu en solution solide sur la réactivité de ce solide avec l'étain liquide. Il a été démontré clairement que de très faibles ajouts de Cu à l'étain liquide peuvent changer complètement le chemin de diffusion dans le couple Ni<sub>(solide)</sub> - SnCu<sub>(liquide)</sub>. En effet, il a été observé, dans le cas d'une brasure SnCu, que pour une teneur  $\leq 0.2\text{mass}\%$  Cu le produit de la réaction interfaciale est  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ , alors qu'à partir de teneurs plus importantes (0.7% à 1%Cu), le composé  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  se forme à l'interface [91]. Lorsque la teneur en cuivre est comprise entre 0,2mass% Cu et 0,6mass% Cu, alors la couche réactionnelle est composée de deux phases:  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  et  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ . Ce changement drastique de chemin de diffusion et donc de composition et surtout de la morphologie du système interfacial peut être expliqué à l'aide du diagramme d'équilibre de phases du système ternaire Cu-Sn-Ni (figure 1-47).

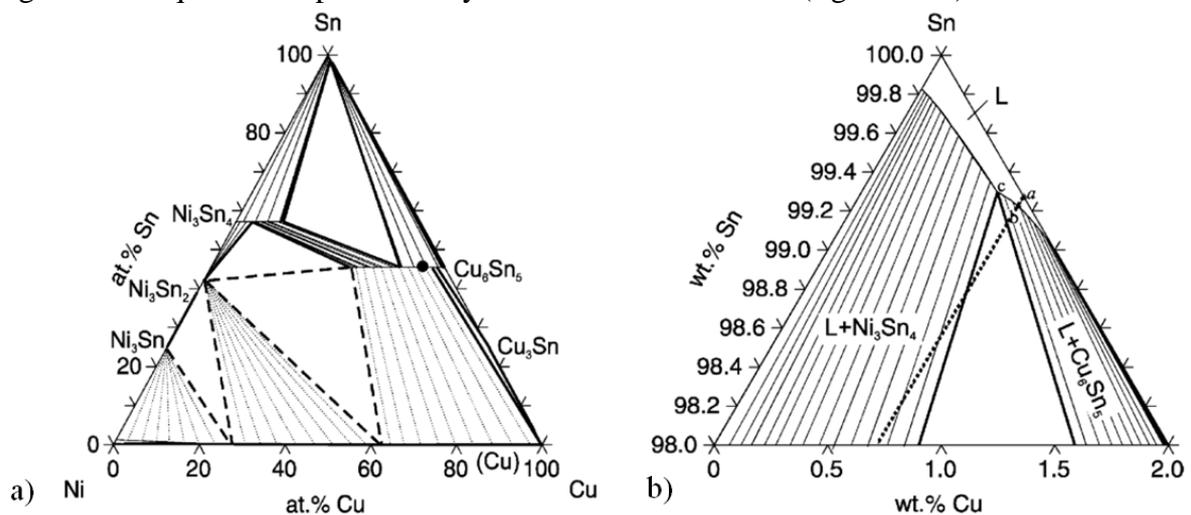


Figure 1-47 : Représentation schématique d'une section du système ternaire Sn-Ag-Cu à 235°C (a), zoom sur la partie riche en étain (b) [22].

Sur la figure 1-47b, la ligne en pointillé lie les deux compositions initiales d'un couple de diffusion Ni-SnCu<sub>(liquide)</sub> c'est-à-dire la concentration nominale de la brasure avec celle du nickel pur. Si la teneur en cuivre dans l'alliage SnCu est suffisamment faible pour que la ligne en pointillé ne coupe pas la ligne de liquidus du  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (à gauche du point c sur la figure 1-47b), alors  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ou bien  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  sera l'intermétallique formé. Si elle se trouve très à droite du point c seule la phase  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  se formera. Pour une teneur intermédiaire en Cu, les deux phases  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  et  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  se formeront à l'interface.

## 6) Etude de la métallurgie transposée au système joint de brasure

Fort de toutes les informations collectées au paragraphe précédent, il est légitime de s'interroger sur ce qui peut différer, d'un point de vue physico-chimique, lorsque le système est embarqué dans une structure comme le solder bump ou le micro-bump. Plusieurs facteurs sont susceptibles de conduire à des résultats différents dès lors qu'une étude en laboratoire d'un système Cu-Sn ou Ni-Sn est comparée avec celle, plus empirique, d'un micro-bump. En effet, deux principaux facteurs peuvent être cités:

- La dimension du système.
- La nature des traitements thermiques subis par le système.

### 6-1) La dimension du système

La grande majorité des travaux cités jusqu'ici se focalisent sur des systèmes millimétriques alors que dans les applications industrielles, les systèmes d'interconnexion que l'on étudiera sont rarement d'une dimension supérieure à la centaine de microns. Lorsque la dimension du système est de l'ordre de quelques dizaines de microns, alors plusieurs spécificités apparaissent par rapport aux systèmes de taille de quelques centaines de microns voire millimétrique.

a) La composition globale de l'alliage obtenu par dépôt électrochimique, de couches successives d'éléments purs (comme par exemple Au + Sn) ou par dépôt électrochimique simultané de différents éléments (comme par exemple pour un alliage SnAgCu) peut être différente de la composition visée.

b) La dimension du système peut avoir une influence sur la microstructure de l'alliage de brasure. En effet, comme mentionné au paragraphe 3-2-2, la solidification de bille d'alliage SnAgCu est précédée d'une surfusion très élevée qui augmente lorsque le diamètre de ces billes diminue. Ce phénomène a un impact majeur sur la microstructure de l'alliage. Notons que cet effet est abondamment étudié pour des billes d'alliage de diamètre supérieur à 100 $\mu$ m. En revanche il est moins largement décrit dans le cas de configuration BGA ou bien de brasage [43, 92]. La récente étude de Z. M. Bo et al [92] montre que même en configuration BGA, la dimension du système a une influence sur la surfusion. En effet le degré de surfusion s'accroît lorsque la dimension du système est réduite, et ce, aussi bien pour des billes d'alliage que pour des joints de brasure (figure Annexe A2). De ce fait, comme expliqué dans le paragraphe 3, la dimension du système exerce une influence sur la microstructure de l'alliage en impactant directement le degré de surfusion.

L'épaisseur de la couche réactionnelle à l'interface Cu/alliage base étain peut atteindre des dimensions (de l'ordre de quelques microns) qui sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur du joint (figure 1-48).

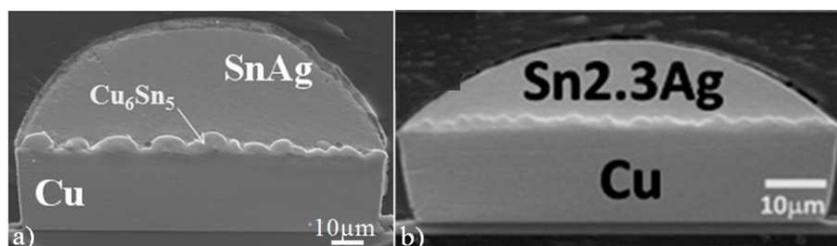


Figure 1-48 : Observation MEB en coupe transversale de micro-bumps avec substrat cuivre (a) [93]; (b) [94].

De ce fait la quantité relative de l'élément réactif de la brasure qui participe à la réaction interfaciale est beaucoup plus élevée dans le cas de petits systèmes. Lorsque l'élément réactif est l'élément base (ou élément matrice) de l'alliage, comme c'est le cas des alliages de brasure base étain, cela n'a pas d'impact majeur sur l'évolution de la composition

moyenne de l'alliage lors de la réactivité interfaciale. En revanche, lorsque l'élément réactif est très dilué dans l'alliage de brasure, sa consommation lors de la réaction interfaciale peut conduire à des variations drastiques de sa composition dans l'alliage de brasure qui, à leur tour, peuvent conduire à d'importants changements de type de produit de réaction et de la morphologie associée. C'est le cas par exemple, lors de la réactivité interfaciale entre un substrat de nickel et des alliages Sn-Cu ou Sn-Cu-Ni base étain où l'élément réactif avec Ni n'est pas seulement Sn mais aussi Cu qui est en faible concentration dans l'alliage (voir paragraphe 5-2-3).

Il doit être cependant noté que même dans le cas de réactivité entre alliages base étain (SnCu ou SnAgCu) et un substrat de nickel, les dimensions du système peuvent avoir une influence sur la réactivité interfaciale. Cet effet a été observé par Y. S. Park et al [95] lors d'une étude de la réactivité interfaciale entre un substrat de cuivre et des billes d'alliage SAC 105 (Sn-1,0%Ag-0,5%Cu) de diamètre 200 $\mu$ m, 300 $\mu$ m et 400 $\mu$ m, lors de reflow avec maintien isotherme de 1min, 2min et 3min à 250°C. La figure 1-49 montre l'évolution de l'épaisseur moyenne de la couche réactionnelle avec le temps de maintien isotherme. Une différence significative d'épaisseur du produit de réaction pour des billes de différents diamètres est notable. Cette différence devient plus faible lorsque la température de maintien augmente. Ceci est expliqué par le fait que lors de la mise en contact du cuivre avec l'alliage liquide SnAgCu, la dissolution du cuivre, qui impose une concentration de cuivre à l'interface égale à la limite de saturation, conduit à des profils de diffusion du cuivre dans l'alliage qui dépendent du diamètre de la bille. De ce fait la zone où la germination (puis la croissance de la couche réactionnelle) a lieu, est plus large lorsque le diamètre de la bille est réduit. Pour des durées réactionnelles plus élevées, l'alliage devient presque saturé en cuivre (la limite de saturation est légèrement supérieure à 1% pour 250°C) et de ce fait la taille du système ne joue pratiquement plus de rôle sur la réactivité interfaciale. L'effet s'estompe donc avec la durée du maintien thermique.

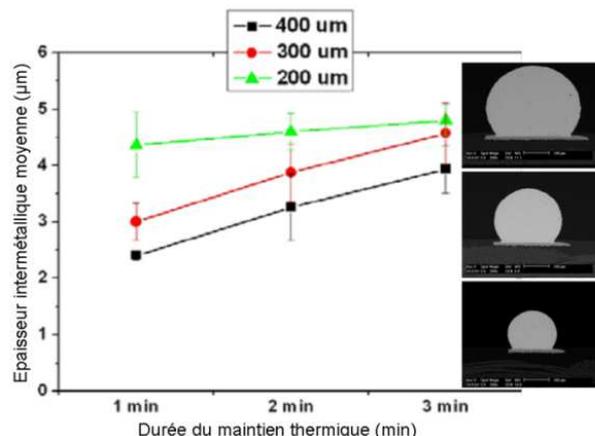


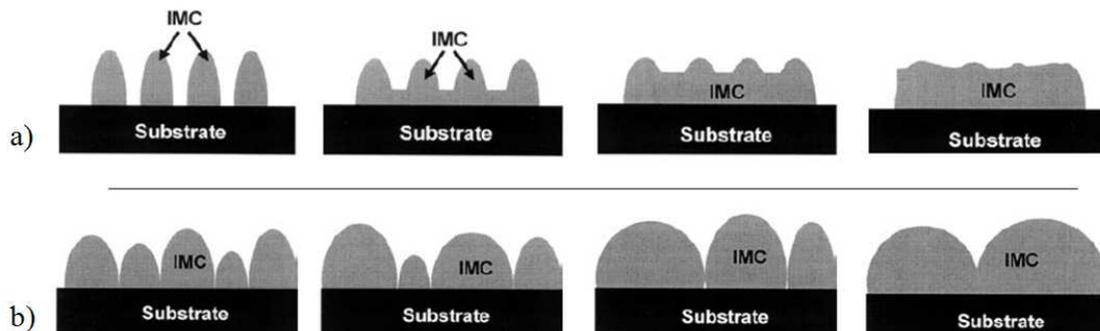
Figure 1-49 : Epaisseur moyenne de  $Cu_6Sn_5$  formé entre un alliage SAC 105 (Sn-1,0%Ag-0,5%Cu) et le plot de cuivre à  $T = 250^\circ C$  en fonction du temps pour 3 solder bumps de diamètre différent [95].

Enfin, le fait que la dimension du système ait un impact sur le degré de surfusion de l'alliage de brasure conduit à des variations de la durée de maintien à l'état liquide; c'est-à-dire une variation de la durée entre la température de fusion et celle de germination intervenant pendant le refroidissement ( $\Delta t_g$ ). De ce fait, si le mécanisme de la réactivité interfaciale est concerné par le transport des espèces réactives au travers de canaux liquides nanométriques contenus dans la couche réactionnelle, alors la réactivité interfaciale dépendra aussi de cette durée ( $\Delta t_g$ ) et donc, de la dimension du système.

### 6-2) La nature des traitements thermiques subis par le système

Lorsqu'on considère un système métallurgique comme le solder bump ou le micro-bump, ce dernier n'a pas vocation à recevoir des recuits de plusieurs heures comme c'est fréquemment le cas dans les études de cinétiques de croissances [66, 78, 96]. Dans le cadre du montage d'un système électronique répondant à une stratégie d'intégration 3D, le système est destiné à subir quelques reflows assez brefs (comprenant la fusion puis la solidification de l'alliage) comme on le verra dans le chapitre suivant. Cette succession de reflows brefs n'est pas rigoureusement équivalent à un seul long maintien à l'état liquide suivi de la solidification et peut avoir de grosses implications sur la morphologie de croissance de la couche interfaciale. Ainsi par exemple, l'étude de W. K. Choi et al [97] montre de façon claire l'implication de tels traitements sur la morphologie du produit interfacial. L'étude se base sur des joints de brasure type solder bump comprenant des alliages SnAg d'épaisseur 100 $\mu$ m et de diamètre 2mm sur des substrats de cuivre. Ces échantillons sont observés après un recuit à 250°C de durée variable (30s, 60s, 90s, 120s, 10min, 1h et 10h). Il est constaté que la croissance intermétallique suit une évolution morphologique, passant d'une croissance colonnaire (de 30s à 120s) vers une croissance en aspérités du type "scallops" en anglais (10min, 10h), come vu sur la figure 1-38.

Les mêmes échantillons (de 30sec à 10h) sont ensuite vieillis à 130°C pendant des durées variables (100h, 400h, 800h). Différents comportements de croissance sont observés selon la morphologie originelle de la couche réactionnelle. Les échantillons ayant subi un premier recuit court à 250°C (<120s) évoluent progressivement vers une morphologie d'interface plane à partir d'une morphologie colonnaire (figure 1-50a), alors que ceux ayant une morphologie en aspérités type "scallops" la conservent (figure 1-50b). Dans tous les cas, une réduction de la surface entre la brasure et l'intermétallique est constatée, soit par un mécanisme de "murrissement" (regroupement des scallops) soit par nivellement de la structure colonnaire.



*Figure 1-50 : Diagramme schématique de deux mécanismes de croissance d'intermétallique entre cuivre et étain à 130°C. Echantillons initialement recuits à 250°C à des durées inférieures à 120s (a), échantillons recuits à 250°C à des durées supérieures à 10min (b) [97].*

Cette étude met en avant l'idée que les conditions du premier recuit, en configurant une morphologie bien spécifique de la couche interfaciale, affectent de manière significative l'évolution métallurgique du système interfacial. D'autres études rapportent cet état de fait en ajoutant que l'évolution métallurgique du joint de brasure aura ensuite un impact sur sa fiabilité [98, 99].

## 7) Fiabilité mécanique de joints de brasure avec UBM (Under Bumps Metallization) par tests de cisaillement (shear test).

### 7-1) Introduction

Lorsqu'un système électronique est en fonctionnement, un effet Joule s'y produit avec des effets néfastes à long terme. Les joints de brasure n'échappent pas à cette règle. L'effet dépend de la densité de courant et a pu être mesuré [100]. Lorsque le système passe de la mise en fonctionnement à l'arrêt, il peut ainsi être sujet à une forme de cyclage thermique. Or, pour ce qui est d'assemblage (packaging) par flip-chip dans lesquels des billes de brasure (solder balls) relient fréquemment une puce silicium avec un substrat polymère, la différence de coefficient de dilatation thermique entre des deux matériaux induit une contrainte en cisaillement cyclique. (Figure 1-51).

L'impact de ces contraintes peut être simulé par des cyclages thermiques. Ce type de test de fiabilité est devenu incontournable en microélectronique et répond à différentes normes JEDEC associées. Lors de tels tests appliqués à un système d'interconnexion, il a été noté des ruptures aux interfaces dont la propagation serait fortement favorisée par l'existence des trous Kirkendall décrits au paragraphe 4-1-1. Dans l'exemple montré sur la figure 1-52, l'apparition de ces trous est clairement démontrée à la suite de cycles entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $125^{\circ}\text{C}$  avec une heure de maintien [101].

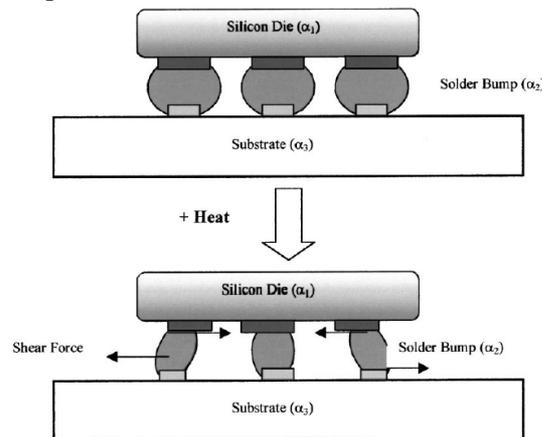


Figure 1-51: Billes de brasure subissant une contrainte en cisaillement liée à la différence de coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) entre la puce silicium ( $\alpha_1$ ), la brasure ( $\alpha_2$ ) et le substrat ( $\alpha_3$ ) [98].

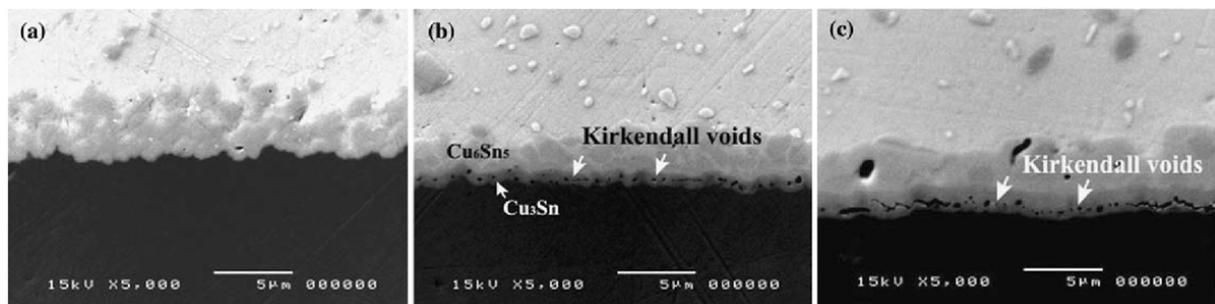


Figure 1-52: Observation MEB de l'évolution de l'interface Cu - SAC au cours de cycles thermiques. Après reflow (a), après 500 cycles (b), après 1000 cycles (c) [101].

Il est fréquemment évoqué le fait que la couche intermétallique est essentielle pour la bonne adhésion entre l'UBM et le bump [102] mais qu'une épaisseur "excessive" des intermétalliques, conduit à un affaiblissement du joint [103-104]. Par ailleurs, le nombre de grains dans la couche d'intermétallique étant plus faible pour les joints de brasure les plus petits, l'anisotropie mécanique est également plus importante pour ce type de joint [105].

Avec la croissance des grains et d'IMC, une réduction de la résistance au cisaillement est observée systématiquement [106-107]. Ce type de défaillance est critique d'un point de vue de la tenue mécanique ainsi que de la performance électrique. Dans ce paragraphe, on s'attachera tout particulièrement à l'implication de ces phénomènes sur la tenue mécanique du système.

L'absence de spécification dans les vitesses de cisaillement rend difficile l'évaluation fiable des propriétés de cisaillement des joints de brasure [108]. Dans le but de prédire la fiabilité de ces joints dans des conditions se rapprochant de celle d'une chute, ou du drop test il est recommandé d'utiliser des tests à hautes vitesses qu'il s'agisse de cisaillement ou de traction [109-113]. Les vitesses inférieures à  $5\text{mm.s}^{-1}$ , sont bien inférieures aux vitesses d'impacts appliquées aux joints de brasure lors de drop tests qui sont de l'ordre de  $1\text{m.s}^{-1}$  [114-117].

### 7-2) Types de tests mécaniques

Un des axes majeurs d'optimisation des systèmes de l'électronique grand public est effectivement la fiabilité, c'est-à-dire l'aptitude du dispositif à accomplir une fonction requise dans des conditions données pour une période de temps donnée [118]. Dans ce cadre, la fiabilité face aux chocs fait partie des soucis prédominants. C'est pourquoi le "drop test" est habituellement le test de fiabilité incontournable que le système électronique doit subir avec succès pour pouvoir être mis sur le marché. En effet, la chute ou le choc mécanique est l'une des sources de défaillance les plus communes du système électronique grand public [119]. Le drop test tel qu'il est communément réalisé par les industriels en microélectronique obéit maintenant à une norme JEDEC précise [120]. Cependant le test est évidemment très qualitatif et ne donne généralement pas lieu au diagnostic ou à de l'analyse de défaillance. Afin d'évaluer la fiabilité mécanique d'un système empilé, on peut avoir recours à différents tests dont les plus fréquents sont le test en cisaillement (shear-test) ou bien le test en traction (pull-test). La suite de l'étude sera consacrée aux tests en cisaillements uniquement.

### 7-3) Test en cisaillement

Le test en cisaillement peut être utilisé à l'échelle de la puce (die-shear) comme décrit en figure 1-53a. La rupture se produisant au sein des interconnexions à partir d'une certaine valeur de force dont il est possible d'acquérir le profil de la contrainte en fonction de la déformation. Ce test peut également être réalisé de manière encore plus locale, directement sur une bille brasée (solder bump ou micro-bump) comme illustré en figure 1-53b. Lors de ce type de test, les paramètres d'entrée sont: la hauteur de cisaillement et la vitesse de cisaillement.

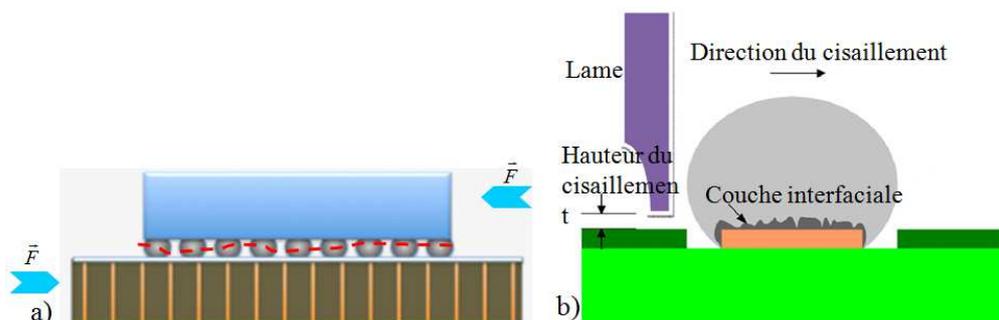


Figure 1-53 : Schéma de principe du test de cisaillement réalisé sur un package de puce empilée (a), schéma de principe du test de cisaillement réalisé sur un solder bump (b).

Il y a relativement peu d'études sur l'influence de la hauteur de cisaillement; par contre beaucoup d'études sont centrés sur l'influence de la vitesse de cisaillement sur le type de

rupture d'une interface de joint de brasure. F. Song et al [108] ont étudié l'influence de la vitesse de cisaillement (variant de  $10\text{mm.s}^{-1}$  à  $3000\text{mm.s}^{-1}$ ) sur le mécanisme de rupture de bumps (SAC 405) type BGA de  $760\mu\text{m}$ . La figure 1-54 présente deux profils type de force en fonction du déplacement pour la même vitesse de cisaillement ( $500\text{mm.s}^{-1}$ ). Dans les deux cas, la force de cisaillement passe par un maximum appelé force maximale de cisaillement à partir de laquelle la résistance au cisaillement peut être déduite. L'intégrale de la courbe force-déplacement donne l'énergie totale de rupture (ou de fracture).

La valeur de la force maximale ne varie que de 20% entre les deux profils, alors que l'énergie de fracture diffère d'un facteur supérieur à 4. La courbe bleue correspond à un cisaillement dit ductile tandis que la courbe rouge représente un cisaillement dit fragile. Cette différence de profil de force-déplacement permet de distinguer deux modes de ruptures fragile et ductile [121] et impacte directement le faciès de rupture après cisaillement (voir figure 1-54b et 1-54c). D'une façon plus générale, il est possible de différencier 3 types de modes de ruptures (ou de fractures) [117]:

- Fracture se produisant dans la brasure menant à une énergie de rupture élevée. Il s'agit d'une rupture ductile.
- Fracture se produisant en partie au travers de la couche intermétallique et en partie dans la brasure. Il s'agit alors d'une rupture mixte.
- Fracture se produisant exclusivement dans la couche intermétallique qui est de caractère fragile conduisant alors à une faible énergie de rupture.

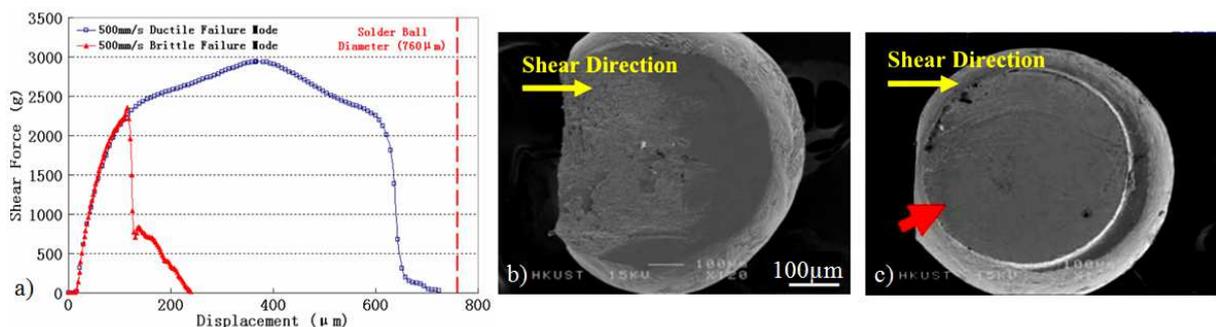


Figure 1-54 : Profil de force de cisaillement en fonction du déplacement effectué sur deux bumps type BGA(a). Rupture ductile (courbe bleue), micrographie du faciès de rupture ductile (b), rupture fragile (courbe rouge) micrographie du faciès de rupture fragile (c)[108].

Dans la littérature il a été clairement démontré que la vitesse de cisaillement a un effet sur le mode de rupture, l'énergie de rupture et sur la résistance mécanique des joints brasés:

a) Les modes de ruptures sont généralement ductiles à faible vitesse et deviennent de plus en plus fragiles à haute vitesse [102, 111, 119]. La proportion de la surface de rupture fragile par rapport à la surface ductile du faciès de rupture augmente lorsque la vitesse de cisaillement croît. Noter que ces observations se confirment quel que soit le test de résistance mécanique (shear-test, pull test, ou bien test avec jet d'eau) [104] et quelle que soit la nature de la chimie de brasure (SnPb ou SAC) [108].

b) Une augmentation de la vitesse de cisaillement conduit à un accroissement de la résistance au cisaillement [102, 108]. Dans l'étude de J. Y. H. Chia [111], il a été démontré, par le biais de tests en cisaillement réalisés sur des bumps type BGA d'alliage SAC 405 (Sn-4,0%Ag-0,5%Cu) et SnPb eutectique (Sn-37%Pb) d'environ  $350\mu\text{m}$  de diamètre, une relation linéaire entre la force de rupture et le logarithme de la vitesse de cisaillement.

c) Alors que la résistance au cisaillement croît avec la vitesse de cisaillement, l'énergie totale de rupture décroît d'après l'étude de K. Sweatman [117] réalisée sur des bumps type BGA de  $500\mu\text{m}$  de diamètre. La même tendance se manifeste pour les trois types de brasures investiguées: Sn-37%Pb, Sn-0.7%Cu-0.05%Ni-0.006%Ge, et Sn-3.0%Ag-0.5%Cu. L'énergie

de rupture diminue d'un facteur 2 à 4 lorsque la vitesse de cisaillement augmente de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $2000 \text{ mm.s}^{-1}$  [117]. Il doit être noté que cette réduction de l'énergie de rupture avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement remarquée par K. Sweatman et al [117] coïncide avec le fait que la tendance fragile du profil de rupture est favorisée à vitesse élevée. En effet, comme reporté également par F. Song et al, [108] les courbes de force en fonction du déplacement présentent, dans le cas d'une rupture fragile, une chute très abrupte (caractéristique de la rupture fragile) aux environs de la limite d'élasticité (comme c'est le cas en figure 1-54). La rupture se produit en fait avant même que la pointe ait effectué sa trajectoire complète. C'est la raison pour laquelle l'accroissement de la vitesse de cisaillement conduit à une diminution du déplacement avant rupture comme l'ont remarqué J. M. Koo & al [102].

#### 7-4) Influence de la chimie de brasure et des traitements thermiques

De nombreuses études de la littérature ont comparé le comportement en cisaillement de différents joints de brasure en utilisant différents types d'alliages de brasure (SnAg, SnPb, SnCuNiGe) mais aussi différents types de substrats ou de métallisations (Cu, Ni-Au, Cu-Ni-Au). Les résultats de ces études ne seront pas développés ici, pour plus d'informations, se reporter directement aux références [104, 112, 123]. Notons enfin que de nombreuses études sur le rôle du vieillissement sur le comportement mécanique des joints brasés ont été reportées dans la littérature.

Le vieillissement est simulé par des stockages ou cyclages thermiques pendant des temps généralement de l'ordre de la dizaine ou centaine d'heures [104]. Beaucoup de publications traitent de la fatigue thermique et du vieillissement [22, 104]. Bien que la couche intermétallique assure l'adhésion, avec le temps de maintien thermique et les modifications microstructurales induites, le joint devient fragile et la force d'adhésion se réduit [112]. Sans entrer dans les détails de ces travaux, il semble que la résistance au cisaillement peut effectivement ne varier que très peu au cours du vieillissement thermique dans la mesure où la microstructure reste quasiment inchangée [104, 105, 118]. C'est ce qui a été observé par Y. Tian et al [105] qui ont réalisé des essais sur des joints de brasure (SAC 305) recuits plusieurs fois ou ayant subi des vieillissements thermiques (stockage à  $150^\circ\text{C}$  durant 4, 36 et 64 jours). Au bout de 64 jours, le vieillissement et les modifications microstructurales induites sont assez significatives pour affaiblir mécaniquement le joint en augmentant la proportion fragile du faciès de rupture. Cette dégradation de la résistance est ici attribuée à deux causes [105]:

- (i) L'effet de coalescence des particules de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ainsi que de celles d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$ .
- (ii) La planarisation progressive des couches interfaciales intermétalliques au cours du vieillissement thermique.

Sur la première de ces causes, les particules d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  de petite taille peuvent entraver la propagation de cracks et favoriser ainsi les déformations de type ductile, mais après la coalescence, ces grosses particules deviennent au contraire des sites privilégiés pour l'amorce à la rupture.

Sur la seconde cause, la planarisation de la couche intermétallique au cours du traitement thermique reportée par Y. Tian et al [105] conduit à l'absence d'une certaine "rugosité" de l'interface d'adhésion entre l'intermétallique et la brasure réduisant ainsi l'aire de cette interface et en conséquence l'énergie d'adhésion. Cet effet de planarisation après vieillissement thermique est également invoqué dans l'étude de D. M. Williamson et al [104] sur des joints Sn37Pb/Au-Ni.

#### 7-5) Conclusion

Le test en cisaillement peut être utilisé comme biais d'évaluation de la fiabilité mécanique du système d'interconnexion. Le profil de la courbe de force appliquée en fonction du déplacement permet de déduire le type de régime de rupture (fragile, ductile ou mixte), la

force maximale au cisaillement (pic de cette courbe) ainsi que l'énergie totale de rupture (intégrale de la courbe). Ces données de sortie sont dépendantes de paramètres intrinsèques au système comme la chimie de brasure et sa microstructure ainsi que la morphologie, la composition, la microstructure et l'épaisseur des couches interfaciales. Ces paramètres peuvent évoluer de façon significative avec le traitement thermique du système. Ces données de sortie sont également très dépendantes de la vitesse de cisaillement, puisque la résistance au cisaillement évolue linéairement avec le logarithme de la vitesse de cisaillement.

## 8) Conclusion

Au cours de ce chapitre il a été mis en évidence la fonction clef de la technologie de mise en connexion par brasage aujourd'hui largement adaptée selon la méthode du flip-chip. L'accès à des nœuds technologiques plus avancés a imposé une réduction de la dimension des systèmes d'interconnexion dont la géométrie a évolué d'un assemblage de solder bump vers celui de micro-bump. Cette évolution est également marquée par une directive environnementale bannissant les brasures à base de plomb comme SnPb, ce qui oriente de nombreux travaux vers le développement des brasures SnAgCu. Les propriétés microstructurales de ces brasures de composition proche de celle de l'eutectique ternaire du système Sn-Ag-Cu, lors du reflow, sont très dépendantes du degré de surfusion atteint par le système, lui-même fonction de plusieurs paramètres comme la vitesse de refroidissement, la dimension ou la composition. Les études les plus marquantes sur le système interfacial entre le substrat du micro-bump et le joint d'alliage, ont été discutées que ce soit dans le cas où l'alliage est à l'état liquide ou solide et dans le cas où le substrat est en cuivre ou bien en nickel. Dans le cas du substrat cuivre, le système interfacial comporte deux phases ( $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, la première à se former et  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn). Ces composés intermétalliques croissent avec une cinétique obéissant à une loi de la forme :  $e = k.t^n$ , (ou  $e$  est l'épaisseur moyenne de la couche, et avec  $n \approx 0,5$ ). De nombreuses mesures permettent d'en déduire que les énergies d'activation de la croissance de ces phases sont de l'ordre  $Q_\varepsilon \approx 50 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et  $Q_\eta \approx 15 \text{ kJ.mole}^{-1}$ . Dans le cas du substrat nickel un seul composé intermétallique se forme (Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>) d'énergie d'activation de croissance égale à  $Q_\varepsilon \approx 27 \text{ kJ.mole}^{-1}$ . Enfin, les systèmes d'interconnexion peuvent être testés mécaniquement par test en cisaillement dont le profil de force appliquée en fonction du déplacement renseigne sur le mode de rupture et potentiellement, sur la qualité adhésive d'une interface.

L'étude bibliographique réalisée au cours de ce chapitre démontre les aspects physico-chimiques relativement complexes dont le système est le siège. Il apparaît ainsi que l'enjeu premier de l'objet d'étude réside majoritairement dans sa faible dimension. En effet, d'une part les composés intermétalliques et les trous Kirkendall vont occuper une place dominante lorsque la dimension du système sera réduite du fait de l'augmentation du rapport surface réactive sur volume total du système. D'autre part, certains travaux mentionnent une amplification du volume occupé par la couche réactionnelle lorsque la dimension du système est réduite. Ensuite, cette réduction de la taille du système pose la question de l'éventuel caractère limitant du volume de brasure d'un point de vue de l'avancement réactionnel. En effet, plusieurs étapes de recuit sont à prévoir au cours du procédé du montage complet, or si l'alliage de brasure s'avérait être un réactif limitant avant même l'élaboration du produit, de nouvelles problématiques sont à prévoir (relatives à la fiabilité ou bien à la conception). Enfin, ces formations interfaciales, notamment les trous Kirkendall, seraient source d'une dégradation importante lors d'une utilisation prolongée, comme cela est visible lors de tests de vieillissement simulé.

Tous ces constats rendent nécessaire la caractérisation fine de notre objet d'étude qui s'avère être, comme cela sera décrit au chapitre suivant, de dimension inférieure à tout ce qui a été présenté jusqu'ici.

## Chapitre 2: Véhicule tests, intégration et moyens de caractérisations

## 1) Introduction

L'ensemble des données collectées en chapitre 1 font état du comportement métallurgique des systèmes Cu-Sn et Ni-Sn. La dénomination *métallurgie* renvoie à la fois à la réactivité du système interfacial entre les deux métaux (c'est-à-dire la germination de composés intermétalliques et la cinétique de croissance de ces composés), à l'analyse microstructurale (morphologie des phases, orientation cristalline et dimensions), ainsi qu'à certaines des propriétés mécaniques du système (résistance au cisaillement). L'essentiel des informations rassemblées sont tirées de travaux portant sur des systèmes macroscopiques [78, 90] ou bien sur des systèmes comme les billes d'alliages [50] ou sur des solder bumps [24, 43]. Or cette étude comporte une contrainte dimensionnelle puisqu'elle se focalise sur la connexion inter-puce utilisant les micro-bumps dont la dimension est voisine de 20 $\mu$ m. La transposition du système d'étude vers des dimensions plus petites implique une augmentation du ratio surface réactive (c'est-à-dire l'interface substrat/alliage) sur volume d'alliage. Par conséquent la réactivité interfaciale dont l'interface Cu/SAC des micro-bumps est le siège, peut potentiellement atteindre un stade critique [101] qui l'est d'autant plus dans les systèmes les plus petits. Enfin, la poursuite de la réduction des dimensions pourrait, à terme, poser la question de la consommation complète d'un des réactifs : la brasure SAC ou bien l'UBM (cuivre ou nickel).

Pour répondre à cette problématique, il est nécessaire d'utiliser un véhicule de tests technologiques permettant l'élaboration de micro-bumps dans des conditions analogues à celles d'un véritable produit microélectronique. En second lieu, un procédé d'élaboration fonctionnel et reproductible du micro-bump sera présenté. Un procédé d'interconnexion des puces sera ensuite identifié, à la suite de quoi, la méthodologie employée et les outils expérimentaux pour la caractérisation seront décrits dans une dernière partie.

## 2) Véhicules test support de l'étude

### 2-1) Le véhicule test DIV1

Le véhicule test support de l'étude, nommé DIV1, a été dessiné dans le but de réaliser un prototype intégrant les spécifications de l'intégration 3D. L'objectif a également été de fournir un support de stabilisation technologique permettant de réaliser les différentes étapes du procédé d'élaboration avec un rendement toujours meilleur. Ainsi, les rendements, en terme d'alignement, de dimension et de conformité des motifs élaborés, ou bien d'adhésion mécanique des couches déposées, qui sont associés aux différentes étapes de procédés étaient inférieurs à 30% lors de leurs mises en place en 2010, alors qu'ils sont supérieurs à 90% aujourd'hui. Le véhicule test DIV1 permet la réalisation d'un empilement technologique de deux puces en silicium (figure 2-1a). Il comprend toutes les structures spécifiques de l'intégration 3D (TSV, RDL, interconnexion face arrière,...etc.), ainsi que plusieurs types de motifs de tests (tests radiofréquences, tests paramétriques, tests d'électromigrations). Ces structures sont intégrées sur différents niveaux comme représentés en figure 2-1b.

Le procédé d'élaboration spécifique à chacun des niveaux décrits (figure 2-1b) a fait l'objet d'un réajustement de sa recette afin d'acquérir les paramètres géométriques (alignement conformité, dimension) souhaités et ce, de manière reproductible. Ces différents niveaux peuvent être visualisés sur un logiciel dédié à la conception d'architecture électronique. Sur la figure 2-2a sont représentés l'ensemble des niveaux du véhicule test DIV1 en vue du dessus pour une puce. En figure 2-2b apparaît seulement le niveau correspondant au micro-bump, alors qu'en figure 2-2c figure le niveau correspondant aux connexions face arrière ou bumps

face arrière. La visualisation de ces deux niveaux, ici à la même échelle, permet de constater la différence des dimensions des puces supérieure et inférieure.

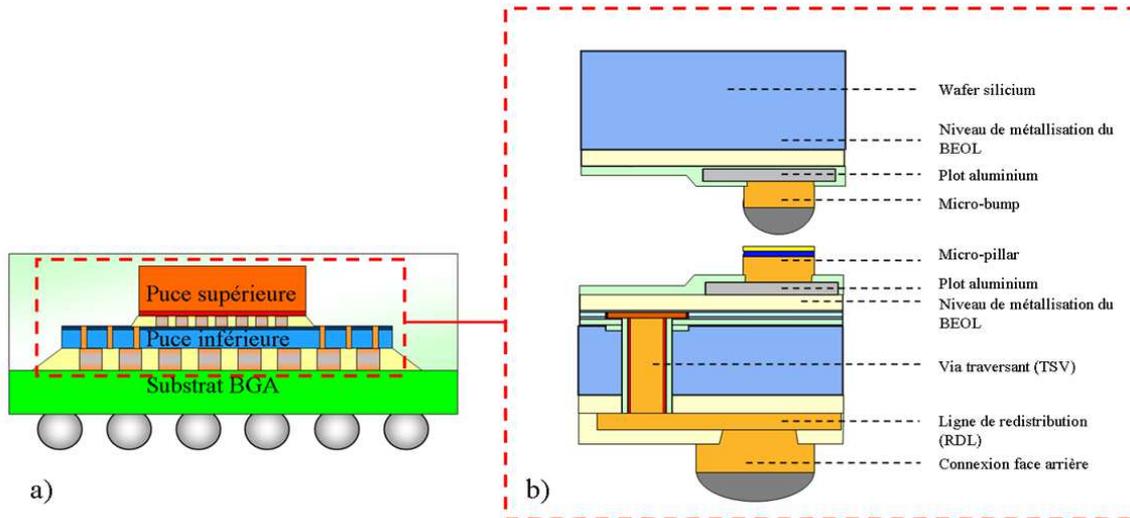


Figure 2-1: Empilement technologique caractéristique de l'intégration 3D (a), coupe technologique du véhicule test DIV1(b).

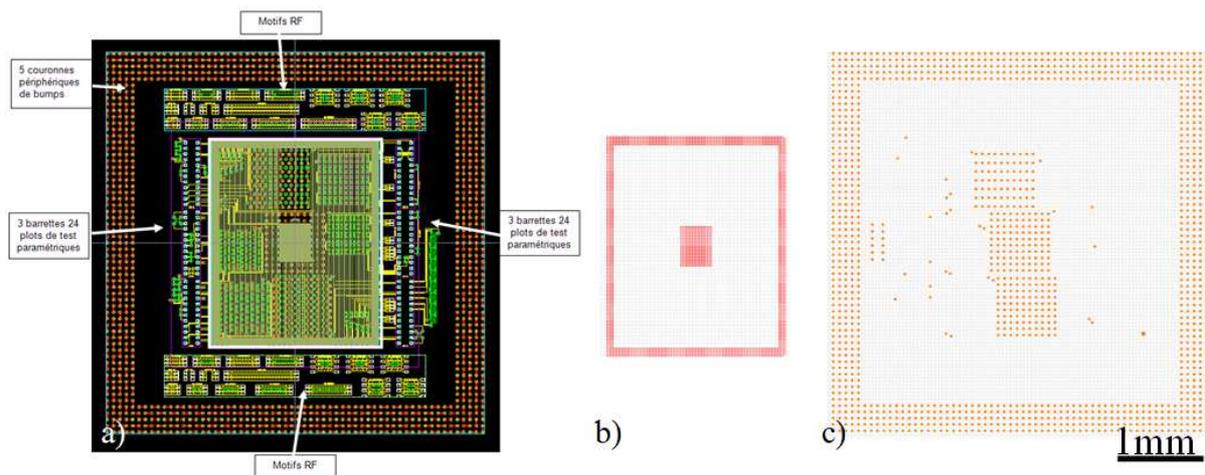


Figure 2-2: Visualisation en vue du dessus de tous les niveaux (a), du niveau micro-bump (b), du niveau interconnexion face arrière (c) du véhicule test DIV1

Ce sont ces deux derniers niveaux (figure 2-2b et 2-2c) qui nous intéressent en particulier, et à partir desquels des interconnexions en face arrière de la puce inférieure de  $80\mu\text{m}$  de diamètre et des connexions inter-puce de  $25\mu\text{m}$  de diamètre peuvent être fabriquées. Ces motifs sont photo répétés à l'échelle du wafer et subissent les étapes d'élaboration standard de la microélectronique (photolithographie, dépôt, gravure). Dans le cas des micro-bumps, par exemple, une représentation du masque de photolithographie (figure 2-3), montre que le niveau consiste en une répartition homogène d'un unique motif correspondant à une puce.

Cette puce, correspondant au motif vu précédemment (figure 2-2b), présente des dimensions de  $4.7\text{mm}$  par  $5.9\text{mm}$  et correspond à 2362 micro-bumps répartis en une matrice centrale et une couronne périphérique. Leur diamètre est de  $25\mu\text{m}$  et le pas de  $50\mu\text{m}$ .

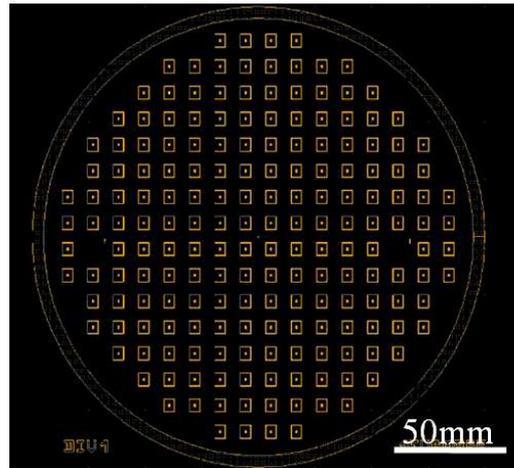


Figure 2-3: Représentation du masque de photolithographie du niveau micro-bump.

## 2-2) Limitations du véhicule test Div1

Le véhicule test Div1, présente quelques limitations dans le cadre de notre étude. Tout d'abord, les lignes de métallisation du BEOL (Back End Of Line voir paragraphe 2-2 du chapitre 1), qui se trouvent aussi bien sur la puce supérieure que sur la puce inférieure, sont en aluminium. Or le cuivre, fréquemment utilisé comme métal constituant les lignes [123, 124], présente une résistivité inférieure d'un facteur égal à 35% ( $1,72 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  pour le cuivre contre  $2,70 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  pour l'aluminium).

La limitation du véhicule test est visible lors d'une mesure électrique des motifs du type : chaînes d'interconnexions. La chaîne d'interconnexion est constituée par un ensemble d'interconnexions reliées par des segments de lignes de métallisation situées tour à tour sur la puce inférieure puis sur la puce supérieure et permettant un déplacement du courant successivement sur ces deux puces. Il peut s'agir de chaînes de 2, de 10 ou bien de 100 interconnexions. En figure 2-4 apparait un exemple de chaîne de deux.

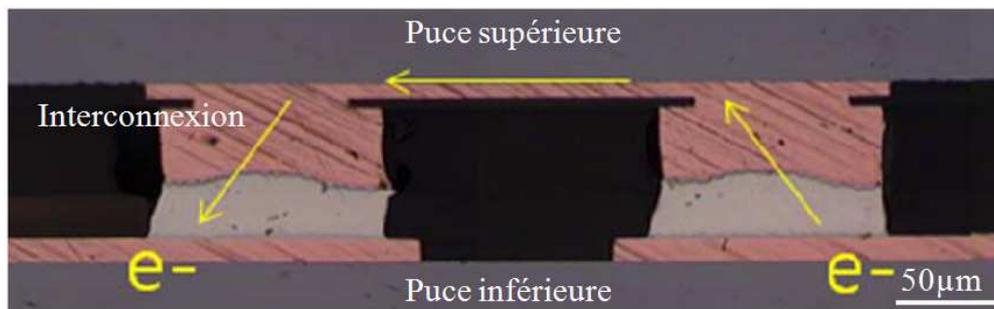


Figure 2-4: Vue en coupe transversale d'une chaîne de deux interconnexions [125].

Comme visible en figure 2-5a, l'emplacement des mesures de chaîne d'interconnexion, dans le cadre du véhicule test Div1, se font entre les plots côté A et ceux côté B. Selon l'emplacement (chaîne 1 ou chaîne 2 par exemple sur la figure 2-5a), les chaînes comprennent un nombre d'interconnexion variable. En effet, pour la mesure réalisée suivant le chemin (1) la mesure comprend une contribution apportée par toutes les interconnexions figurant sur la couronne périphérique du motif de puce Div1 (118 interconnexions au total). A l'inverse, la mesure réalisée suivant le chemin (2) ne comprend que deux segments de la couronne périphérique sur lesquels ne figurent que 12 interconnexions au total. En revanche, la contribution apportée par la ligne de métallisation reste la même dans les deux cas.

Il est ainsi observé (figure 2-5b) que le résultat des mesures électriques varie suivant le chemin de propagation du courant et donc selon le nombre d'interconnexions participant à

cette mesure. En effet, l'élévation de la résistance de chaîne d'environ  $5\Omega$  pour les lignes situées vers le milieu ou vers les extrémités du motif de puce Div1 (figure 2-5b) est liée à la présence des interconnexions de la matrice centrale ou à celles de la couronne périphérique respectivement. Ici la contribution supplémentaire des interconnexions de la matrice centrale ou de celles de la couronne périphérique ne contribue qu'à une élévation de la résistance de chaîne de 20% à 30%. Ce qui signifie que la résistivité de la ligne d'aluminium prévaut très largement sur celle des interconnexions.

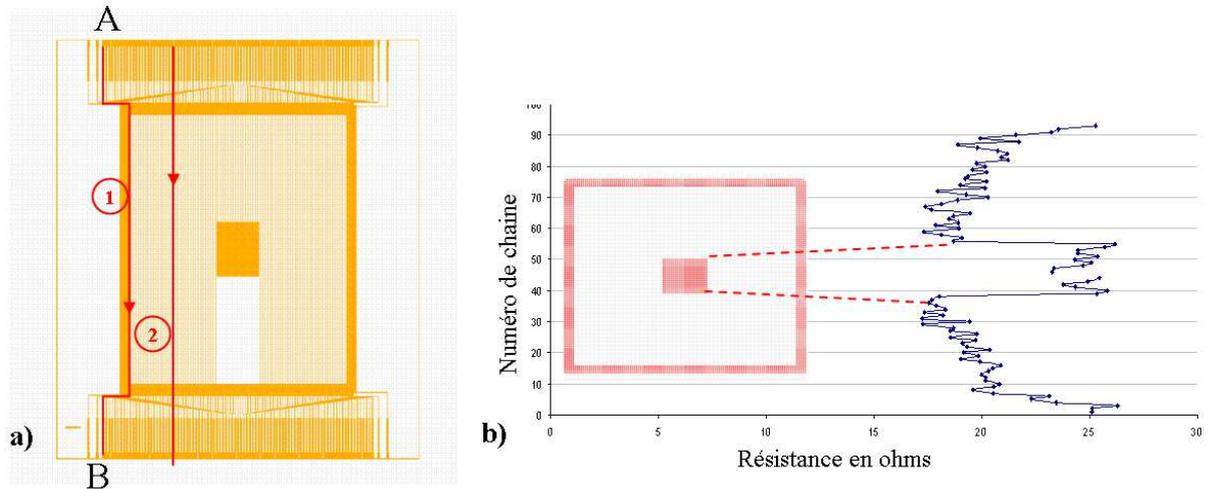


Figure 2-5: Visualisation en vue du dessus du niveau ligne de métallisation de la puce inférieure du véhicule test DIV1 (a), valeurs de résistance des différentes chaînes du véhicule test DIV1 (b).

L'utilisation de lignes en cuivre permet une réduction significative de la résistance de ligne ( $2.7 \times 10^{-8} \Omega.m$  pour l'aluminium et  $1.72 \times 10^{-8} \Omega.m$  pour le cuivre). Cette modification de la nature de ligne permet une extraction plus fine de la contribution des motifs intégrant des interconnexions.

Une autre limitation apparaît lors de tests de fiabilité en électromigration. La durée de vie en électromigration est dépendante de l'effet Joule qui est un facteur accélérant ce phénomène [126]. Cet effet peut être réduit en utilisant des matériaux de résistivité moindre et/ou en augmentant la section des connexions, ou lignes. De plus la différence de résistivité énoncée plus haut, implique un effet Joule moindre au sein des lignes de cuivre que pour des lignes d'aluminium. Par conséquent les lignes de cuivre sont privilégiées pour des applications de fiabilité comme les tests d'électromigration [123, 127]. Par ailleurs les lignes présentent sur DIV1 une largeur de  $6\mu m$  pour une hauteur de  $1\mu m$ , soit une section de  $6\mu m^2$ . En comparaison les micro-bump de  $25\mu m$  de diamètre fournissent une section conductrice de  $490\mu m^2$ . Or la durée de vie moyenne d'une ligne avant défaillance peut être estimée par l'équation de Black [128]:

$$MTTF = A.j^n . e^{\frac{\Delta H}{kT}}$$

Où  $A$  est une constante,  $\Delta H$  l'énergie d'activation en  $J.mol^{-1}$ ,  $k$  est la constante de Boltzmann (en  $m^2.kg s^{-2}.K^{-1}$ ),  $T$  la température (en Kelvins),  $n$  une constante comprise entre 1 et 2,  $j$  est une densité de courant ( $A.m^{-2}$ ). MTTF signifie en anglais "mean time to failure" soit la durée moyenne avant rupture. Il s'agit donc d'une fonction inverse à la puissance  $n$ , de la densité de courant. La densité de courant étant plus importante au sein des lignes, le phénomène d'électromigration y est plus élevé et la durée de vie par conséquent réduite. C'est pourquoi les ruptures occasionnées par des tests à forte densités de courant ( $10^4 A/cm^2$  à  $10^5 A/cm^2$ ) ont une forte probabilité de se produire au sein des lignes de métallisation. Le véhicule test ne permet donc pas d'observer les phénomènes d'électromigration au sein des interconnexions

sans avoir contribué à une réelle dégradation au sein des interconnexions. Le redimensionnement adéquat des lignes permet d'étudier l'implication des phénomènes d'électromigration au sein des interconnexions [126].

Enfin, une dernière limitation est d'ordre pratique. Plusieurs des niveaux décrits en figure 2-1b (les niveaux passivation, plot aluminium et métallisation du BEOL) sont réalisés sur le site de STMicroelectronics à Crolles. L'élaboration implique donc des transits de wafers entre le laboratoire et Crolles ainsi qu'une bonne gestion des aspects logistiques associés. Le suivi du procédé est de surcroît facilité lorsque l'élaboration se fait en un lieu unique.

### 2-3) Conception du véhicule test Alto

Le véhicule test Alto conçu et réalisé lors de cette étude comprend 7 niveaux d'intégration et a par conséquent nécessité la fabrication de 7 masques de lithographie. 3 de ces niveaux figurent sur la puce du dessus et 4 sur la puce du dessous (figure 2-6). Chacune des puces comprend les niveaux suivants : ligne de métallisation, passivation et un niveau d'interconnexion (micro-bump ou micro-pillars). En supplément, figure le niveau plot aluminium sur la puce du dessous.

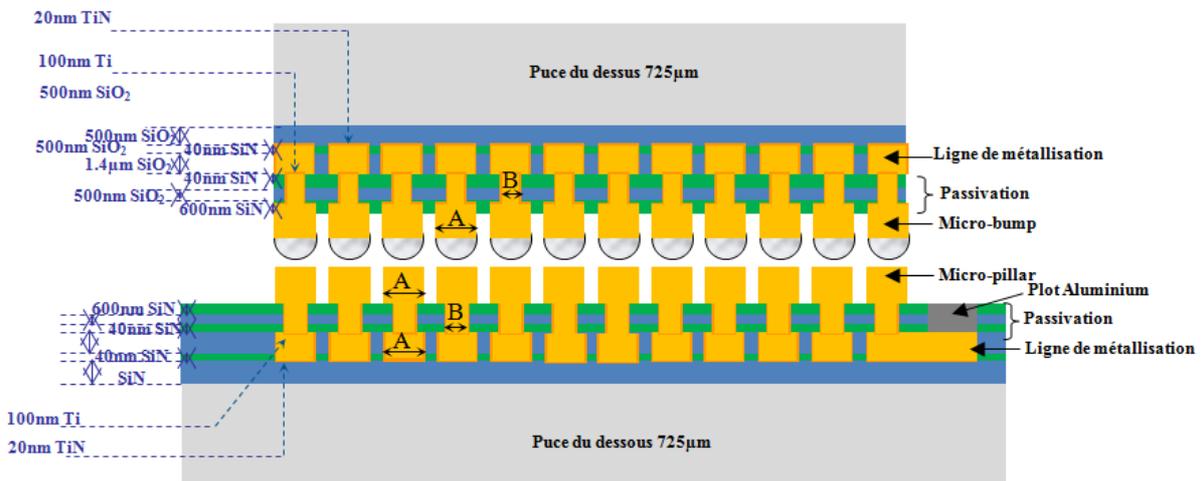


Figure 2-6 : Schéma d'une coupe technologique du véhicule test Alto.

De la même manière que précédemment, le véhicule test permet ici de vérifier après flip-chip puis scellement, la fonctionnalité des interconnexions au moyen d'une caractérisation électrique. Les lignes de métallisation et les interconnexions, en cuivre hormis le joint de brasure, constituent le réseau par lequel se propage le signal électrique d'une puce à l'autre. La ligne de métallisation de la puce supérieure est prévue pour une épaisseur de 1.4µm et traverse le niveau passivation de 1.14µm, avant de rejoindre l'interconnexion comprenant le micro-bump (12µm de cuivre et 6µm de SAC) puis le micro-pillars (9µm de cuivre, 2µm de nickel et 200nm d'or) placé sur la puce inférieure (figure 2-7).

Le niveau de passivation constitué d'un empilement de SiO<sub>2</sub> et SiN, a pour fonction première d'isoler les différents niveaux de métallisation pour éviter tout courant de fuite. L'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) remplit cette fonction. Sa constante diélectrique de 3.9, en fait un bon isolant pour ces applications d'isolation du Back End Of Line (ou BEOL). En revanche l'oxyde de silicium n'offre qu'une mauvaise protection à l'oxydation. Le nitrure de silicium (SiN) à l'inverse, est un mauvais isolant mais apporte une véritable contribution de passivation, c'est pourquoi ce nitrure est utilisé en association avec l'oxyde de silicium.

Comme visible sur le schéma précédent (figure 2-6), ce niveau de passivation impose une légère réduction du diamètre de la ligne de cuivre (notée « B » en figure 2-6). En effet, lorsque le diamètre est inchangé, un désalignement occasionné lors de l'étape de

photolithographie du niveau passivation engendre une défaillance lors des étapes successives de dépôt et de gravure. Cette réduction du diamètre permet une tolérance de désalignement équivalente à la différence A-B, c'est-à-dire  $5\mu\text{m}$  dans le cas d'interconnexion dont le diamètre (A) vaut  $20\mu\text{m}$  et d'une ouverture passivation de  $15\mu\text{m}$ .

Enfin, le niveau plot aluminium a pour fonction d'assurer les caractérisations électriques. En effet, la ligne de métallisation en cuivre par laquelle se propage le courant, n'est jamais placée en contact direct avec l'extérieur. Afin d'éviter l'oxydation rapide et excessive du cuivre, l'aluminium joue le rôle d'interface avec l'air ambiant. Les plots aluminium sont également requis pour le câblage et la mise en boîtier nécessaire à la réalisation de test de fiabilité.

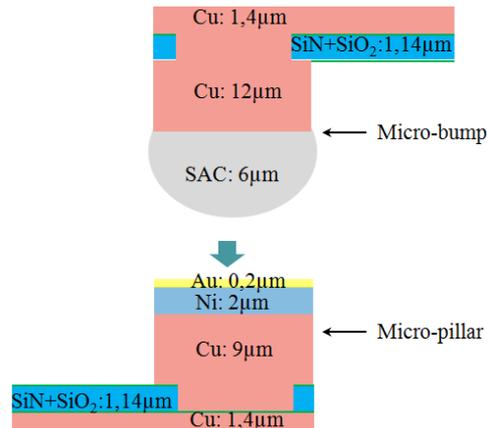


Figure 2-7: Représentation schématique de l'empilement métallique que constitue l'ensemble ligne + interconnexion.

Le principe de l'empilement technologique Alto comporte une puce de  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  reportée sur une autre de  $5.9\text{mm} \times 5.9\text{mm}$ . Les plots de tests de  $80\mu\text{m}$  par  $80\mu\text{m}$  sont disposés sur un côté de la puce suivant un alignement de trois barrettes de 12 plots (figure 2-8).

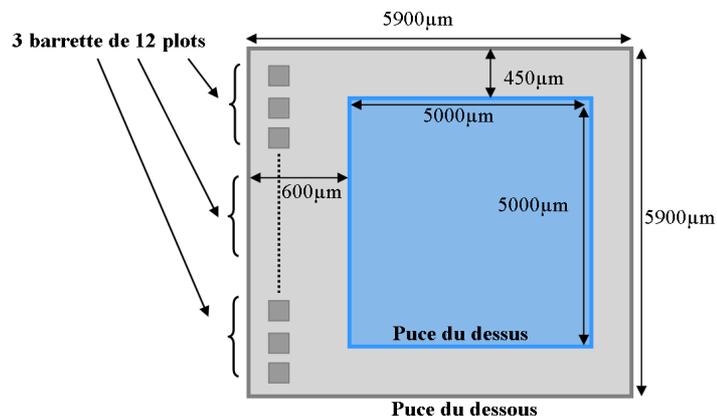


Figure 2-8 : Schéma de l'empilement technologique Alto vue du dessus.

A la différence du véhicule test Div1, le véhicule test Alto permet, tout en suivant la disposition décrite (figure 2-6 et 2-8) d'élaborer 20 différentes configurations d'empilement de puces, chacune ayant un motif propre de répartition des interconnexions. La description complète n'en sera néanmoins pas faite. Comme précédemment, un wafer est dédié, lors de la fabrication, pour chaque type de puce: puce supérieure et puce inférieure. Contrairement au véhicule test Div1, chaque type de wafer permet l'élaboration de micro-bump (ou micro-pillars) de différents diamètre:  $20\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$  et  $40\mu\text{m}$ . A titre d'exemple, l'ensemble des niveaux d'intégration décrits précédemment est représenté pour un des ces 20 empilements (figure 2-9).

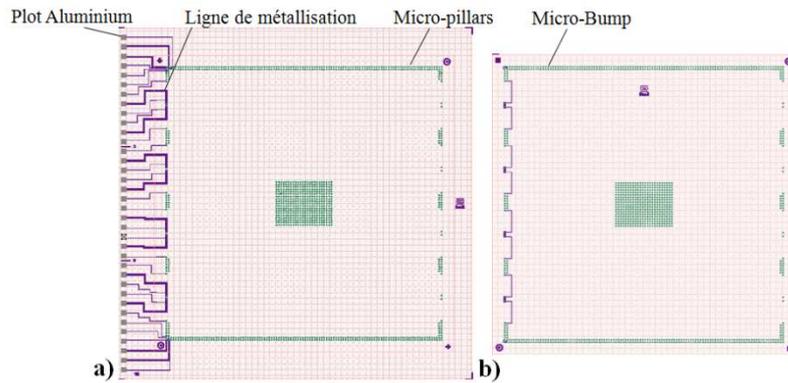


Figure 2-9: Visualisation en vue du dessus des niveaux correspondant à la puce inférieure (a) et la puce supérieure.

Comme visible en figure 2-9, les lignes de métallisation ne sont situées que sur une zone figurant sur un côté de la puce. La matrice centrale d'interconnexion qui apparaissait sur le motif de puce Div1 (figure 2-2b) a été conservée en prévision des caractérisations ultérieures et afin d'assurer suffisamment de stabilité mécanique lors de report de puce (ou flip-chip). Chacune de ces puces comprend différents motifs de test. Un des plus fréquents est, comme sur le véhicule test Div1, le motif de chaîne qui permet comme décrit précédemment de faire passer le courant de part et d'autre de l'espace inter-puce. Ce motif de test permet de vérifier rapidement la fonctionnalité des niveaux ligne de métallisation, interconnexion et passivation en s'assurant qu'il n'y ait pas de court-circuit, ouverture ou courant de fuite. Des chaînes de différentes longueurs et comprenant de 2 jusqu'à 3300 interconnexions. Comme visible en figure 2-10, pour une chaîne de 2 interconnexions, les lignes ont été élargies à  $40\mu\text{m}$  en prévision des tests de fiabilité. Les lignes de mesures sont conservées plus étroites ( $5\mu\text{m}$ ) afin de limiter l'encombrement.

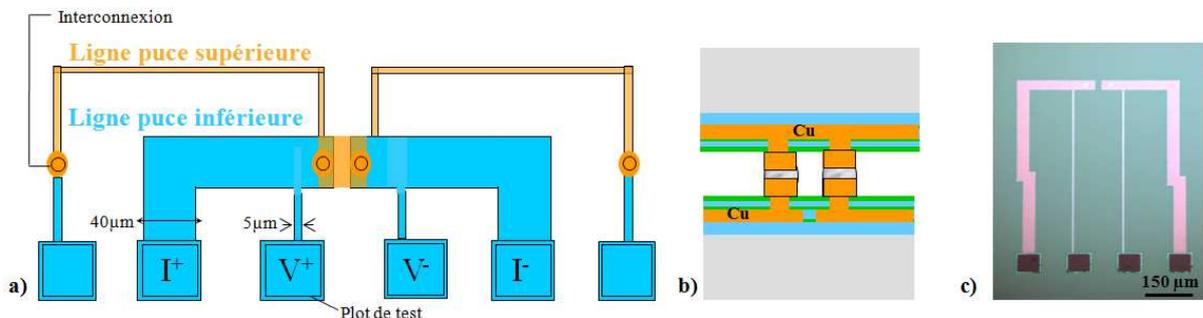


Figure 2-10: Schéma du motif de test : « chaîne de deux ». Vue du dessus en microscopie optique (a), vue latérale (b), vue du dessus après élaboration côté puce inférieure (c).

En conclusion, lors de la conception de ce véhicule test, des motifs ont été définis dont les procédés d'élaboration technologiques vont maintenant être présentées plus en détail.

### 3) Miro-bumps et micro-pillars, procédé de synthèse.

#### 3-1) Introduction

Bien que l'empilement de composants actifs par brasage eutectique et technologie flip-chip soit utilisé aujourd'hui par plusieurs groupes industriels ou instituts de recherches, un grand nombre de variantes de procédés les distinguent. En effet, si le protocole d'assemblage

est examiné au cours des différentes étapes qu'il comporte, alors il est visible qu'il n'existe pratiquement pas deux procédés identiques.

Un assemblage obéissant à la stratégie de l'intégration 3D se décline en trois étapes: la synthèse des *micro-bumps*, la synthèse des *micro-pillars*, puis le report de puce. D'un point de vue de la chronologie des étapes du procédé, les deux premières peuvent se dérouler en parallèle. En effet, conformément à l'optique du wafer-level-packaging (WLP), la synthèse des micro-bumps comme celle des micro-pillars se fait à l'échelle du wafer, il existe donc des wafers dédiés à l'élaboration des puces supérieures d'une part et aux puces inférieures d'autre part. Dans le cadre du flip-chip, le micro-bump doit être élaboré sur la puce supérieure [129], afin de venir la placer sur la puce inférieure (figure 2-11). La puce du dessous comprend donc des micro-piliers de cuivre (ou micro-pillars) dont la disposition sur puce est identique à celle de la puce du dessus afin que les deux types de structures d'interconnexion soient compatibles lorsque mises en vis-à-vis. Pour cela, il est essentiel que les micro-bumps d'un côté et les micro-pillars de l'autre aient au moins une partie de leur surface en contact lors du report, le désalignement doit être inférieur au diamètre d'interconnexion.

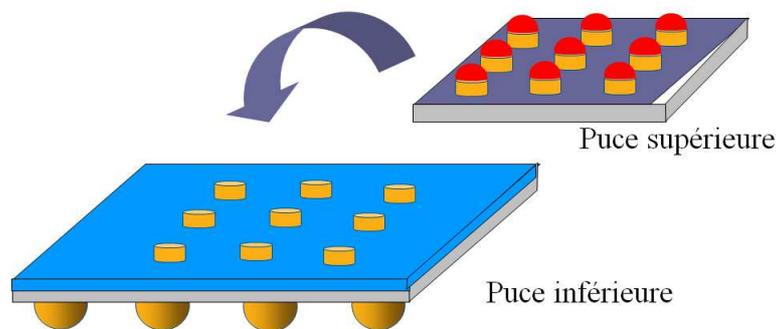


Figure 2-11: Schéma du principe de report de puce par la technologie flip-chip

Le potentiel désalignement lors de cette étape de report est largement corrigé par la suite du procédé. En effet, lorsqu'intervient la fusion du joint d'alliage SAC, son passage à l'état liquide va générer une force de capillarité suffisante pour provoquer un réalignement des deux structures d'interconnexion.

### 3-2) Détail du procédé d'élaboration de la brique micro-bump :

La synthèse de micro-bumps peut-être exécutée par un procédé simplifié dans lequel les niveaux ligne, passivation et plot aluminium ne sont pas présents. Ainsi, il est possible de suivre sur des plaques essais pour l'étude, le procédé décrit en figure 2-12. Ce dernier comprend :

1. Une oxydation du silicium par stockage des wafers à 1050°C pendant 3,5h. Le traitement thermique est réalisé dans une enceinte sous atmosphère d'azote ( $N_2+1\text{mass}\% O_2$ ) et aboutit à la formation d'un oxyde de silicium ( $SiO_2$ ) d'une épaisseur de  $1\mu\text{m}$  avec une uniformité de 5%.
2. Un dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'une couche de titane de 100nm puis d'une couche de cuivre de 200nm est réalisé dans un équipement ENDURA 5500D. Le titane est déposé à 100nm/min et le cuivre à 480nm/min sous pression d'argon. Les épaisseurs déposées sont évaluées grâce à la méthode de mesure de résistance 4 pointes du bicouche. Le titane va avoir un rôle de couche d'accroche entre l'oxyde de silicium et le cuivre du dessus, le cuivre va fournir une couche de germination pour la croissance prochaine du cuivre par électrodéposition.
3. La photolithographie réalisée ici sur un masque aligneur, consiste en l'étalement d'une résine photosensible puis l'insolation de cette résine par un rayonnement ultraviolet. En

employant un masque comme celui présenté (figure 2-3), l'exposition est sélective en certaines zones. La résine exposée acquiert une solubilité plus importante, et est ensuite éliminée par l'utilisation d'une solution chimique appelée le développeur.

4. L'étape d'électrodéposition (ou ECD) comprend généralement une brève exposition à un plasma de gaz  $O_2$  de 3s afin de supprimer la pellicule d'oxyde de cuivre s'étant formée depuis son dépôt en étape 3. La recette d'électrodéposition est fonction de la surface du wafer qui n'est pas recouverte par de la résine, appelée surface ouverte. Dans le cas du véhicule test Div1, la surface ouverte vaut  $9,102\text{cm}^2$ . Ainsi, pour obtenir une hauteur de cuivre déposé de  $12\mu\text{m}$  (qui constituera un standard dans toute la suite de l'étude), la durée de l'électrodéposition est comprise entre 16 min et 17 min. Une mesure mécanique par profilométrie permet la vérification de la hauteur déposée.
5. Le dépôt (ECD) d'alliage SAC est immédiatement enchaîné après celui de cuivre. La surface ouverte est identique à celle de l'étape précédente. Pour déposer une hauteur de SAC de  $10\mu\text{m}$ , une durée d'électrodéposition de 1min 30sec est nécessaire. Notons que le procédé électrolytique est adiabatique et se déroule à température ambiante pour les deux étapes décrites ci-dessus.
6. La résine qui jusqu'ici définissait les motifs au sein desquels la croissance de cuivre et de l'alliage SAC pouvait s'effectuer, est maintenant éliminée. Ce retrait de résine (ou stripping) se fait par voie chimique à une température de  $30^\circ\text{C}$ . L'étape s'achève par un rinçage à l'eau déionisée et un séchage au diazote.
7. La couche d'accroche ainsi que celle d'initiation à l'électrodéposition (titane et cuivre) sont retirées par une gravure en immersion afin d'éviter tout court circuit. La gravure de la couche de cuivre nécessite une solution comprenant de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) et de l'eau déionisée et ce, avec un temps d'immersion de 90 secondes. Le titane est gravé par une solution d'acide fluorhydrique diluée à 0.25%, avec un temps d'exposition de 40 secondes. La gravure se déroule à température ambiante et nécessite une agitation manuelle. Un contrôle par microscopie optique est nécessaire pour valider l'étape.
8. La dernière étape est le recuit thermique (nommé "reflow": fusion de l'alliage de brasure). Cette étape, qui sera discutée plus en détail par la suite à pour fonction première de conférer une structure hémisphérique à l'empilement cuivre – alliage en passant le point de fusion de l'alliage. La structure est ainsi stabilisée pour permettre le report de puce.

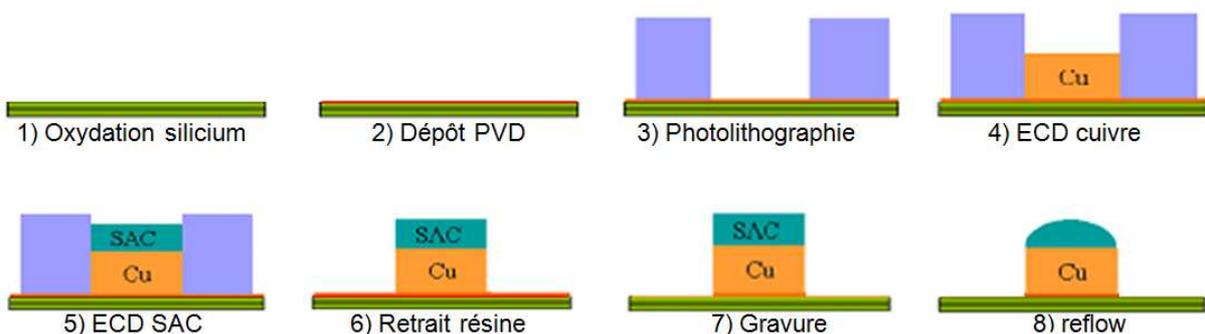


Figure 2-12: Représentation schématique des principales étapes du procédé de synthèse des micro-bumps.

La description faite en figure 2-12 correspond au procédé obtenu suite à une étude d'optimisation. Dans la partie qui suit, quelques études préliminaires qui ont permis d'évaluer l'impact de la fenêtre de procédé vont être décrites.

### 3-3) Principales optimisation du procédé

#### 3-3-1) Etude de l'enchaînement du reflow et de la gravure de la couche d'accroche (Ti/Cu)

Historiquement, l'étape de la gravure de la couche d'accroche (étape 7 en figure 2-12), était exécutée à la suite du reflow (étape 8 en figure 2-12), il s'agissait donc de l'étape finale. Les deux variantes d'enchaînements des étapes ont été étudiés (figure 2-13).

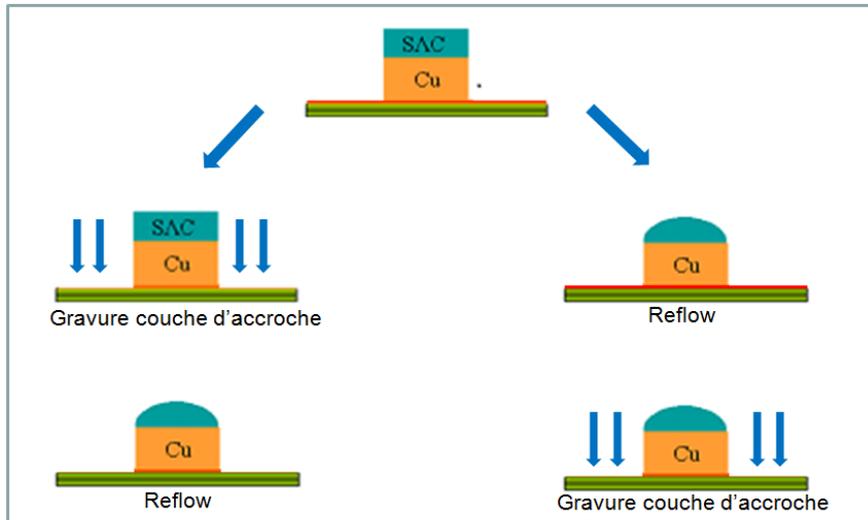


Figure 2-13 : Comparaison des ordres d'enchaînement des étapes de reflow et de gravure sur le procédé de synthèse des micro-bumps.

A l'issue de cette étude comparative, deux observations ont pu être faites :

- Le retrait de la couche d'accroche est facilité avant reflow. Dans le second scénario, il est beaucoup plus fréquemment observé des zones sur wafer où demeure la couche d'accroche (comme cela est visible en figure 2-14). La couche apparaissant en violet est caractéristique de l'oxyde de silicium révélé dans le cas d'une gravure idéale, alors que la couche orange correspond au cuivre.
- Une oxydation avancée du joint d'alliage SAC, peut former un oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) suffisamment épais pour perturber la fusion de l'alliage de brasure lors du recuit. Sur les clichés en figure 2-15, la différence de l'état de surface du cuivre et de la brasure est visible. La plus faible rugosité du joint d'alliage sur la figure 2-15b correspond à une gravure de la couche d'accroche réalisée avant le reflow. L'étape de gravure contribue donc à éliminer la pellicule d'oxyde qui se trouve sur les flancs du plot de cuivre et du joint d'alliage. Ainsi, si le reflow est enchaîné sans délai à l'issue de la gravure on s'affranchit d'un éventuel problème de réaction d'oxydation trop avancée.

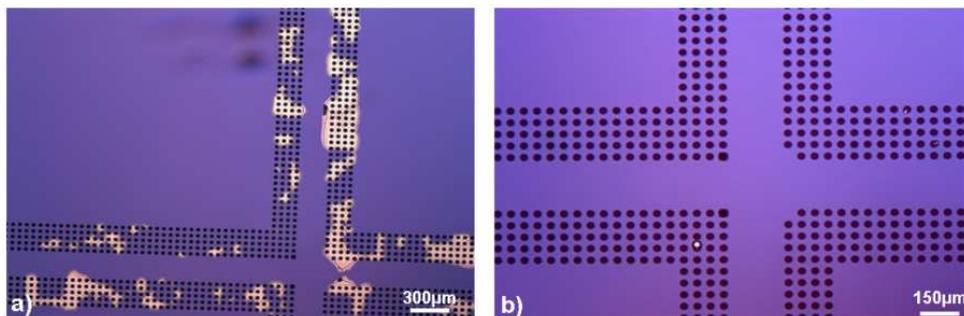


Figure 2-14 : Observation optique de micro-bumps après recuit puis gravure (a) ; après gravure puis reflow (b).

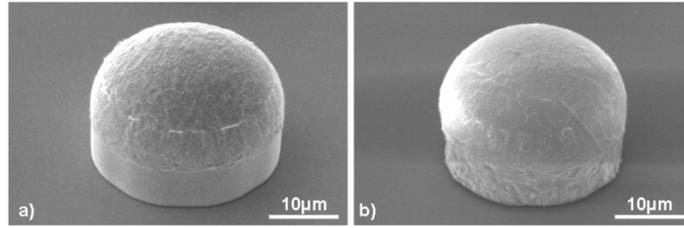


Figure 2-15 : Inspection MEB de micro-bumps après recuit et en attente de gravure (a) ; après gravure puis reflow (b).

### 3-3-2) Etude de l'impact du flux :

Toujours liée à la problématique de l'oxydation des métaux, une étape optionnelle du procédé et qui n'apparaît pas dans la description de la figure 2-12, consiste en une addition d'un flux juste avant le reflow. La base du flux est communément la colophane, une substance composée d'acide organique (essentiellement l'acide abiétique) qui passe à l'état liquide entre 125°C et 130°C. Ce dernier est associé à un solvant comme l'isopropanol qui facilite sa diffusion sur le dispositif, ainsi qu'à des catalyseurs qui permettent d'amplifier sa capacité à retirer les oxydes [130]. Le flux à une double action. Il permet de dissoudre les oxydes préexistants et fournit par ailleurs une barrière à l'oxydation du cuivre et de l'étain qui est d'autant plus importante pendant l'étape de reflow. Cette étape, rapide et peu coûteuse est parfois employée par les industriels soit sous forme de pulvérisation directement sur plaque ou bien intégrée à l'underfill. Dans cette étude L'ECOFREC 202 est utilisé comme flux. Il est composé à 65% d'isopropanol, et son système d'activation est totalement exempt d'halogènes (fluor, chlore, brome). Si l'on compare l'état de surface de micro-bumps ayant subi (figure 2-16b) ou n'ayant pas subi (figure 2-16a) une pulvérisation de flux, il est visible que la rugosité de surface est plus importante dans le premier cas. Cette rugosité de surface ne peut qu'être attribuée à la pellicule d'oxyde d'étain. Le flux prévient donc bien la réaction d'oxydation intervenant au cours du reflow.

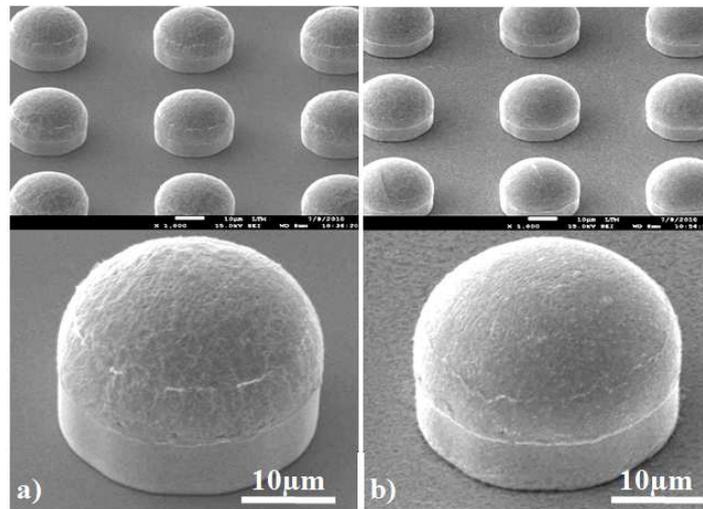


Figure 2-16 : Inspection MEB de micro-bumps sans (a) et avec (b) pulvérisation de flux ECOFREC 202 (b).

### 3-3-3) Sensibilité au vieillissement de la solution d'électrolyse

Des dérives liées aux équipements impactent rapidement la reproductibilité des procédés. Il est enregistré une non uniformité de l'épaisseur des dépôts sur plaques, une évolution de la morphologie du SAC après dépôt, puis des fusions des joints de brasures visiblement incomplètes (figure 2-17).

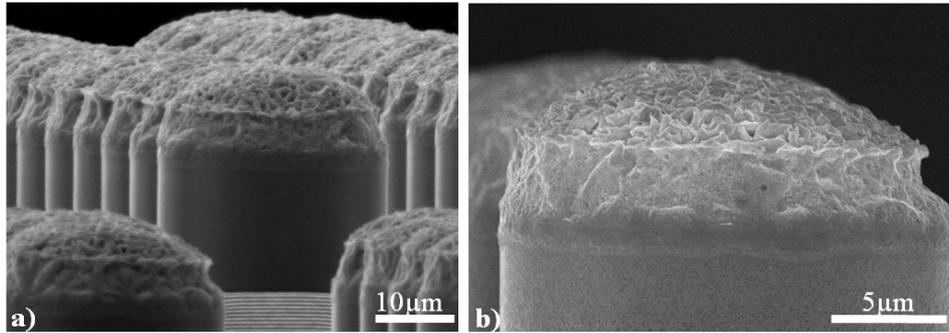


Figure 2-17 : Observation MEB de micro-bumps après étape de reflow.

En analysant la morphologie de l'alliage SAC, il est remarquable qu'il n'est ni hémisphérique, ni cylindrique (comme après dépôt) mais à un stade intermédiaire. Comme si l'alliage passait à l'état liquide, accroissant ainsi son volume, mais restait cloisonné dans une enveloppe solide. Il est alors initialement conclu qu'une oxydation excessive de l'étain formant une enveloppe de  $\text{SnO}_2$  (restant à l'état solide pendant le recuit) doit être à l'origine de cette morphologie de l'alliage. Cette oxydation excessive pourrait impliquer à la fois un délai trop important entre l'étape de dépôt électrolytique et le reflow, une efficacité insuffisante du flux ECOFREC 202, ou bien une instabilité des paramètres du reflow. Il est reconnu que le flux permet au mieux le retrait d'un oxyde épais de quelques couches atomiques [5]. Il a finalement été identifié et vérifié que c'est le vieillissement de la solution de dépôt électrolytique qui est en cause (figure 2-18).

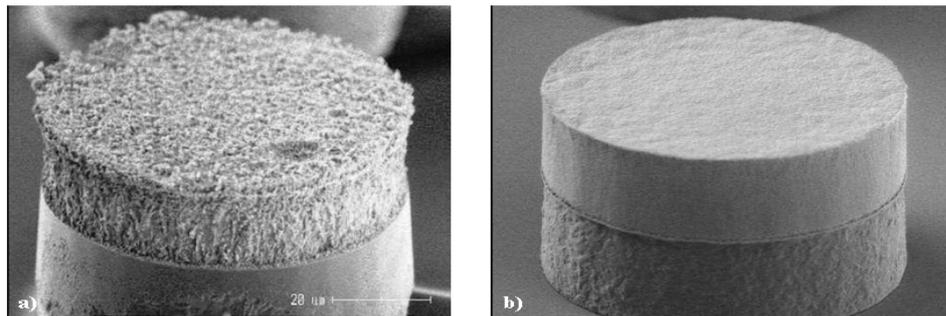


Figure 2-18 : Observation MEB de micro-bumps après étape de dépôt électrolytique. à partir d'une solution de dépôt utilisée depuis 4 mois (a) et après renouvellement de la solution de dépôt (b).

La morphologie du dépôt SAC évolue beaucoup avec le vieillissement de la solution de dépôt et présente dans ce cas (figure 2-18a) une plus grande porosité, augmentant ainsi la surface d'échange avec l'air ambiant favorisant l'oxydation sur une plus grande profondeur. Ce résultat souligne le fait que l'âge des solutions des dépôts électrolytiques de SAC doit être pris en compte dans les caractérisations. De potentielles dérives compositionnelles sont alors à redouter puisqu'il n'existe aucun outil au laboratoire permettant de mesurer avec une précision suffisante les proportions de l'alliage effectivement déposé. Ce dernier point est un élément important à prendre en compte dans la suite de l'étude.

### 3-4) Traitement thermique et fusion de l'alliage SAC

#### 3-4-1) Fonctions du reflow

Comme décrit précédemment, le micro-bump subit une étape de reflow afin de passer le point de fusion de l'alliage de brasure. Cette étape parfois appelée "bumping" en anglais, à théoriquement plusieurs fonctions.

- La solution électrolytique dans laquelle sont immergés les wafers pour y subir l'électrodéposition, est une solution contenant divers additifs (chlore, cyanure, soufre). Ces additifs sont nécessaires à l'étape d'électrodéposition mais deviennent inutiles par la suite. Or, un certain nombre de ces impuretés peuvent être dégazées au cours des premières étapes du reflow [131]. Le reflow aurait donc une fonction, bien que secondaire et non quantifiée, de purification.

- Malgré tous les éléments mis en œuvre pour optimiser la bonne croissance électrolytique des alliages métalliques, le SAC reste un matériau relativement poreux à l'issue de sa déposition. Sa fusion puis solidification va le restructurer et le stabiliser vis-à-vis de l'oxydation. Alors qu'il y a une contrainte d'enchaînement pour les dernières étapes décrites en figure 2-12, liée à la forte réactivité de la structure (essentiellement à l'égard de l'oxydation), le micro-bump est, à l'issue de cette étape de reflow, considéré comme un système stable.

- Comme discuté au cours du chapitre précédent, le micro-bump, lors du passage à l'état liquide de l'alliage sera siège d'une réaction chimique entre le cuivre et le SAC liquide. Cette dernière va conduire à la formation d'une couche interfaciale contribuant à la bonne adhésion entre ces deux matériaux. L'épaisseur de cette couche est principalement conditionnée par la durée de maintien du bump à une température supérieure à celle du liquidus. Le recuit remplit donc ici indirectement une fonction de stabilisation mécanique.

- En dernier point, rappelons que l'espace inter-puce est occupé par les interconnexions ainsi que par une résine (ou underfill) qui participe à la fiabilité mécanique de l'empilement technologique et peut remplir également une fonction de dissipation thermique lors du fonctionnement du dispositif. Selon les types d'intégrations, l'underfill peut être injecté après brasage eutectique puis s'infiltrer par capillarité (on parle dans ce cas là de *Capillary Underfill*), ou bien à l'échelle du wafer après le procédé de bumping (on parle alors de *Wafer Level Underfill*). Or il se trouve que dans le second type d'intégration, le fait de conférer cette géométrie au micro-bump réduit considérablement le risque de piéger de la résine entre le micro-bump de la puce supérieure et le micro-pillars de la puce inférieure. Les aspects liés à l'intégration de l'underfill seront rediscutés au cours du paragraphe 4.

### 3-4-2) Paramètres de l'étape de reflow

Les recuits de brasage existent pour le report de BGA (Ball Grid Array) sur PCB (Printed Circuit Board). Pour le brasage de connexions inter-puce, l'objectif est identique, seules changent les dimensions du système. Les paramètres généraux du reflow sont en général conservés, bien qu'ils soient susceptibles d'être ajustés. Au premier abord, la nature de la source thermique n'a pas d'importance, il est en revanche indispensable qu'une contrainte thermique reproductible soit appliquée de manière contrôlée et homogène sur l'ensemble du wafer. Si la pulvérisation de flux est intégrée au procédé de bumping (ce qui n'est pas systématique) alors quatre séquences peuvent être distinguées au sein du profil de recuit (figure 2-19), chacune d'entre elles répondant à une fonction décrite précédemment.

- La première de ces séquences, le préchauffage, se caractérise par une élévation en température qui, si elle est trop brutale, peut générer des extrusions de SAC ou bien des ruptures notamment pour les puces thermiquement capacitives comprenant des multicouches céramiques. Pour ces raisons, on considère généralement que cette rampe doit être comprise entre 1°C/s et 4°C/s [130].

- Le profil se stabilise ensuite à une température proche de 120°C et pour une durée comprise entre une et deux minutes. C'est au cours de cette étape que le composé essentiel du flux (généralement la colophane) passe son point de fusion. Ce plateau agit alors comme une zone d'activation du flux [130].

- Le profil rentre ensuite dans la séquence que l'on appelle "reflow" et qui désigne souvent, par abus de langage, le recuit dans sa totalité. La séquence comprend une montée en température de manière à dépasser le point de fusion de 20°C à 30°C et ce, pendant une durée qui peut varier de 30sec à 90sec. La contrainte thermique appliquée par ce couple de paramètres (durée, température) doit être suffisamment importante pour que l'alliage de brasure soit totalement liquide et ce, pour tous les micro-bumps présents sur le wafer. La réaction interfaciale s'opérant entre le plot de cuivre et l'alliage de brasure base étain (voir paragraphe 4 du chapitre 1) consomme progressivement les deux matériaux qui en sont les réactifs. Pour cette raison, le reflow doit rester le plus bref possible. Plusieurs autres recuits thermiques seront nécessaires à la réalisation du montage complet de l'empilement technologique. Chacun de ces reflows va induire une poursuite de cette réaction chimique d'interface.

- Le refroidissement est généralement souhaité rapide ou du moins jusqu'à solidification de l'alliage, pour les raisons microstructurales évoquées au chapitre précédent. La rampe de refroidissement sera classiquement de 3-4°C/s.

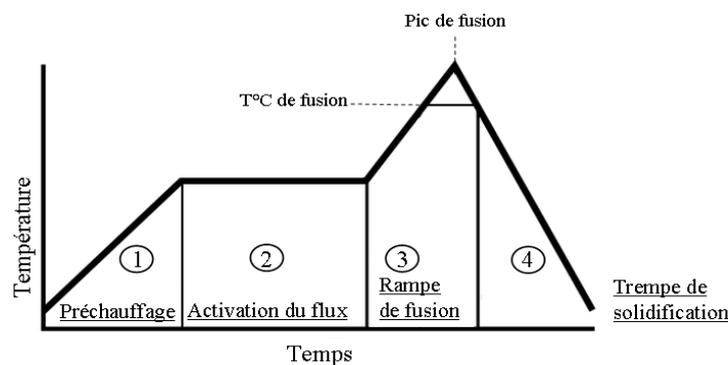


Figure 2-19: Représentation schématique d'un profil de recuit thermique utilisé pour un procédé de bumping.

### 3-4-3) Influence du type de four

Deux fours sont à l'étude : le four infrarouge *Jipelec* et le four à passage *Heller* (figure 2-20). Le four *Jipelec* comprend douze lampes halogènes tubulaires infrarouges. L'éventail des températures accessibles va de la température ambiante à 1300 °C. Le temps de maintien maximum est de 10 heures pour une température inférieure à 500 °C. La montée en température peut atteindre 300 °C/s. Il est possible de programmer des profils de recuits avec rampes et paliers. Un vide primaire de 20 mbar peut être réalisé dans l'enceinte. Avec un même profil de consigne (comme décrit plus haut), une très forte variabilité du procédé d'une plaque à l'autre a été notée à plusieurs reprises.

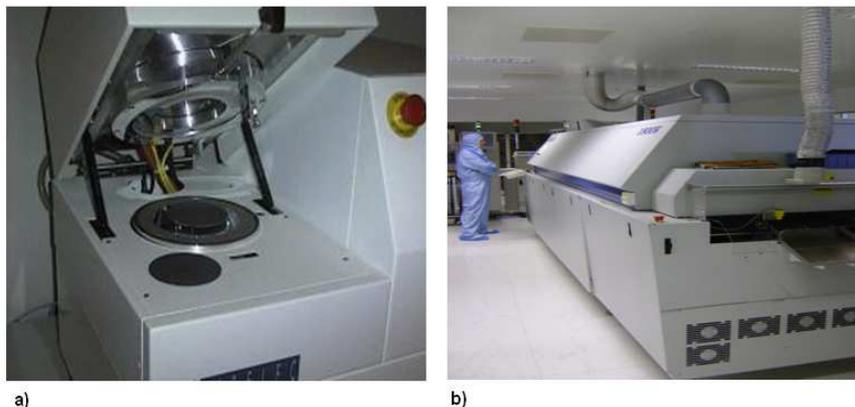


Figure 2-20 : Four Jipelec (infrarouge) (a), Four à passage (b).

Comme visible en figure 2-21, une disparité des faciès des micro-bumps pouvait même intervenir au sein d'un même wafer. Sur ces observations microscopiques de micro-bumps, la mise au point est faite sur le sommet des micro-bumps. En bord de plaque (figure 2-21a), toute la surface d'un micro-bump nous apparaît sur le même plan, ce qui signifie qu'ils ont conservé une forme cylindrique comme après le dépôt. Ce n'est pas le cas en centre de plaque (figure 2-21c), où cette fois, la partie périphérique du micro-bump est en arrière plan. Cette observation témoigne d'une géométrie hémisphérique du joint de brasure. La fusion du joint d'alliage est donc effective en centre de plaque contrairement à ce qui est visible en bord de plaque.

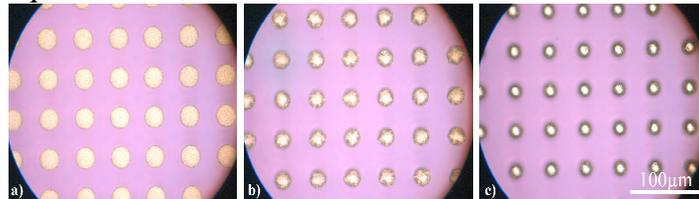


Figure 2-21: Observation microscopique d'une région d'une plaque ayant subi un recuit en four infra rouge. Bord de plaque (a), zone mi-rayon (b), centre de plaque (c).

Le four à passage comprend sept compartiments d'environ 30 cm de longueur pour lesquels une température de consigne est paramétrée. Les deux derniers compartiments sont dédiés au refroidissement. Les éléments chauffants sont des résistances situées de part et d'autre du tapis déroulant dont on peut contrôler la vitesse de défilement. La chaleur à l'intérieur du four est répartie par convection. L'atmosphère est rendue inerte par balayage de diazote et permet une réduction de la teneur en oxygène sous le seuil des 500ppm. L'acquisition des profils de température est rendue possible en plaçant un ou plusieurs thermocouples sur une plaque témoin que l'on relie à un enregistreur enfermé dans une protection thermique. Le profil est visible en figure 2-22.

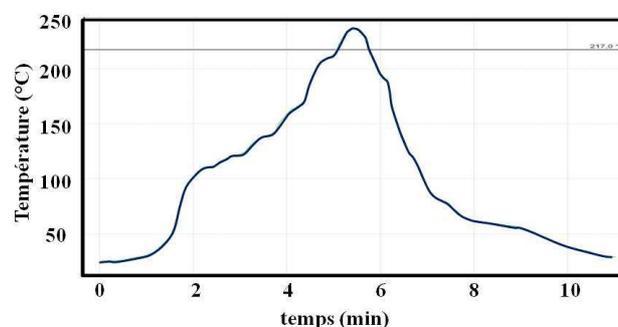


Figure 2-22: Profil thermique de recuit sur four à passage enregistré grâce à l'utilisation de thermocouples placés sur une plaque témoin.

Après avoir caractérisé les deux fours, il a été mis en évidence que:

- Dans le cas d'un recuit infrarouge, le temps passé au dessus du point de fusion du SnAgCu varie entre 30s et 50s, alors qu'il demeure à 65s dans le cas du four à passage,
- La rampe de fusion est beaucoup plus brutale dans le cas d'un recuit infrarouge :  $\sim 7^\circ \text{C/s}$  contre moins de  $1^\circ \text{C/s}$  pour les profils mesurés sur four à passage.
- La rampe de refroidissement s'avère variable dans le cas du recuit par infrarouge : entre  $1^\circ \text{C/s}$  et  $10^\circ \text{C/s}$  contre  $1,5^\circ \text{C/s}$  dans le cas du four à passage.
- La température maximale est généralement entre  $255^\circ \text{C}$  et  $260^\circ \text{C}$  pour le four à infrarouge contre  $238^\circ \text{C}$  pour le four à passage.
- Dans le cas du four infrarouge, tous les matériaux ne présentent pas la même absorption au rayonnement et par conséquent l'augmentation de la chaleur induite diffère selon la

nature du matériau. A titre d'exemple le titane est réfractaire alors que le silicium est transparent aux infrarouges. Il y a donc une instabilité ainsi qu'une forte dépendance aux matériaux de l'intégration.

Face à ces constats il a été décidé de réaliser l'étape de recuit sur four-à-passage qui est l'équipement de référence du procédé bumping sur solder-bump.

### 3-5) Détail du procédé d'élaboration de la brique micro-pillar

Le micro-pillar, selon la méthode du flip-chip, doit être placé sur la puce inférieure (ou l'interposer). Il s'agit d'une structure d'interconnexion sur laquelle le joint de brasure du micro-bump doit d'abord se placer puis mouiller lors de sa fusion pour pouvoir établir le contact. La synthèse de micro-pillars peut suivre un procédé simplifié très semblable à celui des micro-bumps (figure 2-23). Le procédé présenté résulte d'une étude empirique basée sur de nombreux tests. Plusieurs étapes sont rigoureusement identiques à celles du procédé de synthèse du micro-bump. Ce procédé comprend:

1. L'oxydation du silicium par stockage des wafers à 1050°C pendant 3,5h.
2. Un dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'une couche de titane de 100nm, d'une couche de cuivre de 200nm et de 50nm de titane à nouveau.
3. La photolithographie.
4. L'ouverture de la couche de titane par pulvérisation plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> pendant une durée de 2min 15 sec et à une puissance de 250W sur équipement NEXUS 330A.
5. L'électrodéposition du cuivre (8µm).
6. L'électrodéposition du nickel (2µm). Cette couche agit comme barrière à la diffusion de l'or dans le cuivre.
7. L'électrodéposition de l'or (1µm). L'or agit comme couche de passivation. Son épaisseur est de 200nm à l'issue des étapes de gravure qui finalisent le procédé.
8. Le retrait de la résine de photolithographie se fait par voie chimique à une température de 65°C. L'étape s'achève par un rinçage à l'eau déionisée et un séchage au diazote.
9. La gravure des couches de titane (50nm), de cuivre (200nm) et de titane (100nm). Le titane (50nm) est gravé par solution HF à 0.25% appliquée pendant 75 sec. Le cuivre est gravé par un procédé de gravure physique par usinage ionique pendant 5min. La couche de titane sous jacente est elle aussi gravée par solution HF pendant 85sec.

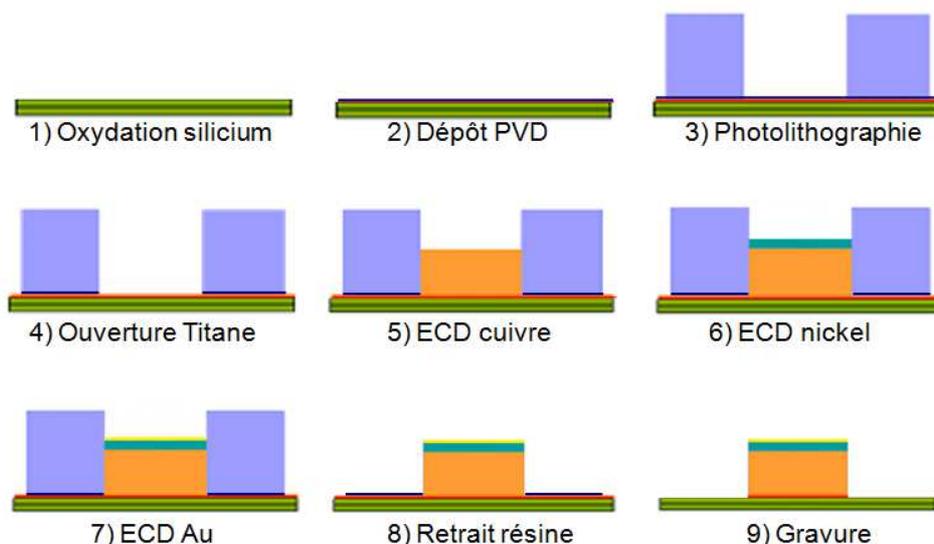


Figure 2-23: Représentation schématique des principales étapes du procédé de synthèse des micro-pillars.

### 3-6) Problématique liée au développement du procédé

En première approche, pour mettre en œuvre le brasage eutectique, le micro-bump doit reposer sur un support métallique pour obtenir un bon mouillage de l'alliage de brasure lors du reflow. Etant donné que les niveaux de métallisation dans la puce supérieure comme dans la puce inférieure sont en cuivre, le plus intuitif est donc d'élaborer ces plots également en cuivre. Cependant, le cuivre forme un oxyde natif très rapidement sur lequel l'alliage de brasure ne peut pas mouiller. Cela signifie qu'il faut prévenir toute oxydation de la surface du micro-pillar. Pour cela deux solutions peuvent être envisagées: l'utilisation de flux, ou bien la passivation du cuivre du micro-pillar. Parmi les passivations référencées dans le cadre de scellement eutectique, les techniques de revêtement OSP (ou Organic Solderability Preservative) [132], ou les finitions en argent ou en palladium [133] peuvent être citées ainsi que la finition en or [134] qui sera la solution utilisée dans le cadre de cette étude. Notons que l'or et le cuivre sont totalement miscibles et forment une solution solide à température ambiante [30]. Le nickel est ajouté à l'empilement entre le cuivre et l'or comme couche de barrière à la diffusion. Comme précisé au chapitre précédent, l'interdiffusion entre le cuivre et le nickel est très faible et il en est de même entre le nickel et l'or qui présentent une forte lacune de miscibilité jusqu'au point critique de 810°C [135].

#### 3-6-1) Sur l'utilisation de flux

Si les micro-pillars ne comprennent pas de couche de passivation et sont donc constitués de cuivre seulement, alors ils doivent subir une pulvérisation de flux avant que la puce supérieure ne soit reportée. Les tentatives faites à ce sujet ont montré que l'efficacité du flux s'est avérée insuffisante. La principale raison étant que le procédé manuel de pulvérisation du flux ne permet pas de le répartir uniformément sur wafer. C'est pourquoi le mouillage de l'alliage sur micro-pillars de cuivre n'avait pas lieu sur de larges zones du wafer lors d'essais en laboratoire.

#### 3-6-2) Optimisation procédé sur les couches d'accroches.

La synthèse du micro-pillar a fait l'objet d'une optimisation procédé à l'initiative de la plateforme silicium du laboratoire. Il peut-être remarqué que l'étape n°2 du procédé (figure 2-23), comprend un dépôt en phase vapeur de trois couches alors qu'il n'en comprenait que deux dans le cas du micro-bump. Les besoins sont pourtant identiques au cas du micro-bump: une couche d'adhésion mécanique (Ti) et une couche permettant la distribution du courant sur le wafer pour initier l'électrodéposition (Cu). Considérons le cas où seules les deux premières couches (100nm de titane et 200nm de cuivre) sont déposées. Après synthèse des micro-pillars, une infiltration de l'électrolyte utilisée pour le dépôt de l'or entre la résine de photolithographie et le cuivre de la couche d'initiation est notée (figure 2-24).

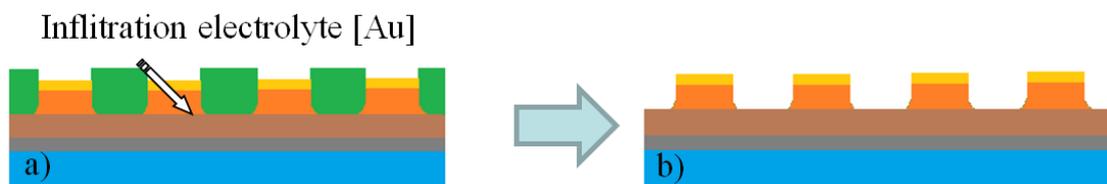


Figure 2-24 : Schéma du mode d'infiltration de l'électrolyte au cours de l'électrodéposition de l'or (a), après retrait résine (b).

Cette infiltration induit un dépôt parasite d'or autour des micro-pillars. Ce dépôt parasite provoque l'apparition d'une collerette plus ou moins importante autour des micro-pillars (figure 2-25a) toujours visible après l'étape de la gravure (étape 9 du procédé figure 2-

23). Le phénomène est parfois suffisant pour provoquer une mise en court-circuit des plots (figure 2-25b).

Un autre défaut est noté à plusieurs reprises: une surgravure du cuivre électrodéposé lors du retrait de la couche d'initiation Cu (figure 2-25a et 2-25c). La surgravure est plus prononcée à l'interface entre le cuivre (ECD) et le cuivre (PVD) car celle-ci est naturellement plus poreuse et plus contaminée qu'à l'intérieur des deux matériaux massifs. Cette surgravure peut aller jusqu'à provoquer le déchaussement des plots depuis la base.

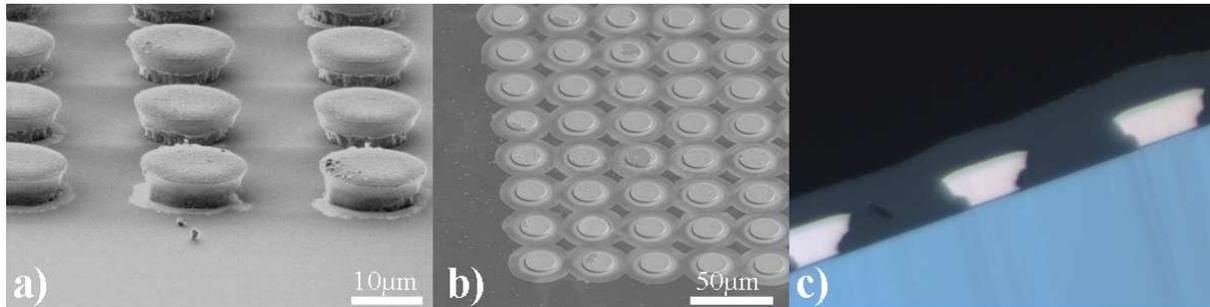


Figure 2-25: Inspection MEB (a et b) et en microscopie optique après coupe transversale (c) de micro-pillars à l'issue du procédé de synthèse.

L'intégration a été optimisée par le biais des solutions suivantes :

- Une couche de 50nm de titane a été ajoutée sur la couche d'amorce à l'électrodéposition en cuivre afin d'éviter les interactions entre la résine, les électrolytes (de cuivre, de nickel et surtout d'or) et le cuivre sous jacent. Il a été constaté l'élimination des infiltrations par la mise en place d'une couche de titane de 50nm sur le cuivre d'initiation à l'électrolyse.

- Un procédé de gravure physique par faisceau d'ions a été utilisé plutôt qu'une gravure par voie chimique et a permis de supprimer les surgravures latérales du cuivre.

- Cette gravure de cuivre par usineur ionique consomme une partie de l'or déposé. Les caractérisations réalisées ont permis d'identifier une vitesse de gravure de l'or de  $115 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'épaisseur d'or déposé a ainsi été ajustée à  $1 \mu\text{m}$  afin d'obtenir à l'issue du procédé d'usinage ionique de 5min, une épaisseur d'or inférieure à 500nm.

#### 4) Procédé d'élaboration du brasage eutectique

##### 4-1) Procédé de réalisation du report de puce (flip chip)

A présent que la synthèse des micro-bumps et micro-pillars est accomplie sur chacun des deux composants, l'opération de flip-chip peut-être réalisée. Cette opération nécessite l'utilisation d'un équipement dit de "pick and place" (qui au laboratoire est de marque "DATACON"). Chaque puce supérieure (préalablement découpée) est saisie par une micro-pipette à vide par sa face arrière puis placée sur une des puces inférieures avec une précision d'alignement de  $\pm 7 \mu\text{m}$  suivant chaque axe du plan du wafer. La précision suivant le tilt dans le plan du wafer est de  $\pm 0.15^\circ$  et le défaut de parallélisme est au maximum de  $\pm 0.03^\circ$ . A ce niveau de précision maximum, la cadence de report de puce est aujourd'hui de 30 puces par minute. Le brasage eutectique proprement dit peut ensuite être réalisé soit en four-à-passage soit grâce à un procédé appelé "thermo-compression" qui est développé par la suite.

##### 4-2) Problématique liée à la présence d'underfill

A partir de cette étape du procédé de montage, deux différentes techniques d'assemblages existent selon la manière dont est intégré l'underfill. Le premier cas est à priori plus simple d'un point de vue du procédé d'intégration puisque le report de puce et le brasage

eutectique sont réalisés dans un premier temps et l'underfill est appliqué dans un second temps puis se répartit par capillarité (figure 2-26a). Dans le second cas, l'underfill est établi à l'échelle du wafer sur les puces supérieures puis dispersé par un procédé de mise en rotation du wafer appelé "spin-coating". Dans ce cas de figure le procédé de *pick and place* est enchaîné avec la thermo-compression qui va permettre l'assemblage des puces.

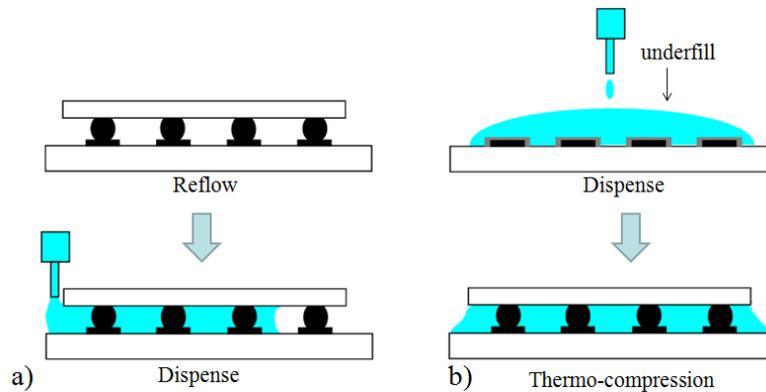


Figure 2-26 : Schémas des deux méthodes d'intégration: capillary underfill (a), pre-applied underfill (b) [136].

Dans le cas de l'utilisation du *wafer level underfill*, le niveau de résine surplombe les micro-pillars et il y a donc un risque de piéger de la résine dans l'interconnexion au moment du brasage eutectique. C'est pourquoi il est nécessaire, d'appliquer une force sur la puce du dessus après son report afin de faciliter l'extrusion de l'underfill présent entre les surfaces métalliques.

#### 4-2-1) La thermo-compression

La thermo-compression est une technique d'assemblage de matériaux métalliques dans laquelle la compression est couplée à la chauffe. L'assemblage va s'effectuer par diffusion des espèces du réseau cristallin d'un des matériaux vers l'autre sous l'influence de l'agitation thermique. Il n'est ainsi pas nécessaire d'atteindre l'état liquide d'un des deux matériaux. Ce type d'assemblage est aussi utilisé pour des scellements d'autre nature comme le scellement or-étain. Les matériaux doivent avoir une bonne conductivité thermique ainsi que des coefficients de diffusion élevés. Du fait de l'application d'une force pendant le processus, les tailles d'interconnexions sont généralement réduites par rapport à un procédé dans lequel seul le paramètre calorifique rentre en jeu.

Le *pick and place* et la thermo-compression peuvent être réalisés successivement sur le même équipement. De cette manière il est possible d'appliquer un contact pendant une durée de 1msec à 100s et dont la force d'application peut aller de 1N à 50N. En ce qui concerne la programmation du profil thermique, il est possible d'assigner une consigne au support de chacune des deux puces. Pour chacun des deux substrats, une température maximale ainsi que des vitesses de chauffe et de refroidissement sont modulables dans les limites décrites dans le tableau 2-1.

	Support puce du dessus	Support puce du dessous
Température maximale	350°C	250°C
Vitesse de chauffe	11°C/min	40°C/min
Vitesse de refroidissement	11°C/min	30°C/min

Tableau 2-1: Propriété du profil thermique assignable par thermo-compression sur l'équipement DATACON.

C'est à partir du développement de la technique de thermo-compression que l'intégration du *wafer level underfill* a trouvé sens [137-138].

#### 4-2-2) Limitation de la thermo-compression

Un des inconvénients de la thermo-compression telle qu'elle s'effectue par le biais de l'équipement *DATACON* est qu'elle ne permet pas de variation en température en fonction du temps. Pratiquement, il n'est pas possible, par exemple, de répondre à la problématique d'activation du flux qui nécessite un plateau vers 120°C. Un autre inconvénient est que seules les températures des supports de puce sont connues, ce qui ne permet pas de connaître avec précision la température effective au niveau de la brasure. En cas d'un échec du brasage eutectique lié à une mauvaise gestion de l'aspect thermique, son nouveau paramétrage ne restera donc que qualitatif, contrairement à ce qu'il est possible de faire avec un four-à-passage dont le profil thermique sur wafer est paramétrable avec précision.

#### 4-2-3) Approche four-à-passage

Si à présent l'on s'exempte de la problématique de l'underfill, qui sera intégré dans la suite du montage, alors la thermo-compression n'est plus nécessaire. Il devient possible d'utiliser l'équipement de *pick and place* simplement pour le positionnement des puces, puis de réaliser le brasage eutectique en four-à-passage pour lequel on aura acquis une bonne connaissance au cours de l'optimisation du procédé de synthèse du micro-bump par le reflow. Dans notre cas, une optimisation du profil thermique a été faite pour satisfaire des spécifications morphologiques et ce, avec un rendement maximum.

A présent que les principales problématiques relatives à l'obtention d'un procédé d'élaboration reproductible ont été décrites et résolues, les outils de caractérisation vont faire l'objet d'une présentation dans la section qui suit.

### 5) Dispositifs expérimentaux et méthodologie de caractérisation

#### 5-1) Introduction

Cette étude cherche à qualifier les réactions d'interfaces et les propriétés microstructurales du micro-bump, ainsi que leurs évolutions au cours des différentes étapes de montage qui sont en majeure partie influencées par le budget thermique. Afin de caractériser finement ces aspects morphologique et microstructuraux, la microscopie électronique à balayage (ou MEB) est incontournable (figure 2-15 et 2-16). En revanche nous ne disposons pas de moyen simple pour réaliser des coupes transversales au sein des micro-bumps, excepté par faisceau d'ions focalisé (FIB). En parallèle de cette difficulté technique, il sera nécessaire d'inspecter les évolutions microstructurales de l'alliage ainsi que celles du système interfacial avec la contrainte thermique. L'étude de l'évolution de la microstructure de l'alliage et du système interfacial suivant le nombre de reflows apparaît comme une approche intéressante puisque cela correspond effectivement à ce qui sera subi par le système lors du procédé de montage. En effet, les recuits ultérieurs au brasage eutectique de puces, nécessaires au report des composants sur BGA puis sur PCB sont des recuits dont les paramètres sont analogues au profil visible en figure 2-22. Cependant, des profils thermiques adaptés aux besoins de l'étude seront également appliqués sous atmosphère d'argon par un équipement de calorimétrie différentielle à balayage. Cet outil sera utilisé dans le but d'appliquer des profils thermiques avec rampe de montée en température et de refroidissement constante et des maintiens isothermes de durées variables. Le but est de faire varier la durée d'interaction entre le cuivre et la brasure liquide. La calorimétrie différentielle à balayage permet également d'obtenir des

informations thermodynamiques comme les températures de transition de phase. La méthodologie consiste donc dans un premier temps à associer un traitement thermique avec la caractérisation morphologique (MEB) et compositionnelle (spectroscopie X dispersive en énergie) du système d'étude. En second lieu, l'impact des propriétés du système interfacial sur la résistance mécanique du système d'étude sera analysé. Dans cette optique, le test en cisaillement (shear test) sera utilisé sur des micro-bumps de diamètres et de compositions différentes. Pour finir, la tomographie par projection, sera exploitée en complément du MEB afin d'apporter une vision tridimensionnelle de notre système d'étude et sera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### 5-2) Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (pour Differential Scanning Calorimetry en anglais) est un outil de détection d'échanges thermiques. La mesure DSC utilise ordinairement un échantillon référence pour lequel il est connu qu'aucune transition de phase ne se produit et reste donc inerte du point de vue thermodynamique pendant l'exécution du profil thermique et le second échantillon est celui qui fait l'objet de l'étude. Les deux échantillons sont placés dans deux cellules différents obéissant au même profil thermique de consigne, l'ensemble étant situé dans la même enceinte calorifique. La température de ces deux cellules doit rester identique. Il est possible de mesurer avec une bonne précision les échanges thermiques relatifs se produisant entre les deux cellules. Lorsqu'une transition de phase se produit, un générateur de puissance fournit l'énergie nécessaire afin de conserver la température de l'échantillon identique à celle de la référence. C'est cette énergie (flux de chaleur) qui est enregistrée en fonction du temps. La DSC permet donc de déterminer les températures de transitions de phases d'un échantillon ainsi que les enthalpies associées à ces transitions de phases.

### 5-3) Protocole de préparation d'échantillon

Ce protocole a pour but de réaliser des coupes transversales au sein d'une ligne de micro-bumps généralement issue de la matrice centrale (figure 2-2b) du motif de puce. La préparation d'échantillons est délicate pour obtenir une planéité de la section (inférieure à 50nm) et une qualité d'observation satisfaisante. Pour l'obtenir sur les dimensions souhaitées, un *Cross Section Polisher* (CSP) sera utilisé (figure 2-27). Le principe est similaire à celle d'une abrasion par faisceau d'ions focalisés (FIB), excepté que le polissage y est légèrement moins précis et que la surface polie est, pour des durées équivalentes, plus de cent fois plus importante que celle que l'on peut obtenir avec un FIB classique. De cette manière il est possible, sur une coupe transversale, d'observer plusieurs micro-bumps (voir figure 2-29).



Figure 2-27 : Vue d'ensemble du Cross Section Polisher (JEOL)

Le principe est le suivant : un faisceau d'ion d'argon non focalisé de diamètre 300  $\mu\text{m}$  attaque la surface de l'échantillon et crée une section de positionnement perpendiculaire à celui-ci. La vitesse de gravure est de l'ordre du micron par minute pour la matériau référence du silicium. La coupe présente une largeur de 700  $\mu\text{m}$ . La zone spécifique à abraser est

sélectionnée par clivage puis par un jeu de masque comme montré en figure 2-28. Le positionnement de la coupe est obtenu avec une précision évaluée à 20  $\mu\text{m}$ .

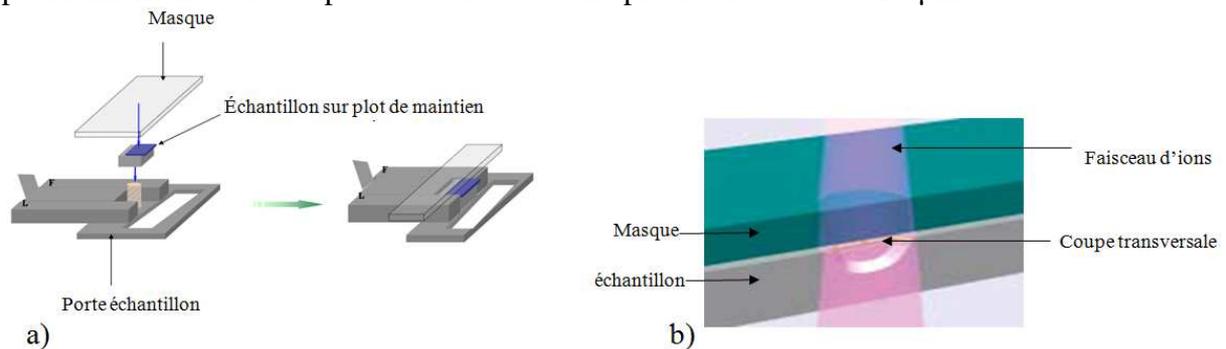


Figure 2-28 : Schéma du principe d'exposition à l'abrasion utilisé dans le Cross Section Polisher. Vue d'ensemble (a), zoom sur la zone de masquage (b).

Cette méthode nécessite cependant une encapsulation pour préserver l'échantillon et ici les micro-bumps au cours de l'abrasion ou pour éviter un endommagement par le masque. Cette encapsulation est obtenue par dépôt d'une résine (*Spécifix 40*), qui doit être associée à un réticulant (protocole détaillé en annexe A3). Un échantillon apte à subir une abrasion au CSP est ainsi obtenu. Il est possible d'ajouter une étape de polissage mécanique grossier pour approcher la ligne de micro-bump qui doit se trouver en bordure d'échantillon. En effet, le CSP est utilisé pour éliminer des portions de matériaux affleurant du masque qui restent relativement minces (75  $\mu\text{m}$  maximum). L'abrasion est donc fréquemment exécutée après polissage d'une certaine portion de l'échantillon par *mécapol* (détails en annexe A3), afin que la ligne de mire soit éloignée du bord de l'échantillon d'une distance inférieure ou égale à 75 $\mu\text{m}$ . Après cette préparation, la coupe transversale obtenue (figure 2-29 et figure 2-25c) peut donner lieu à une observation MEB.

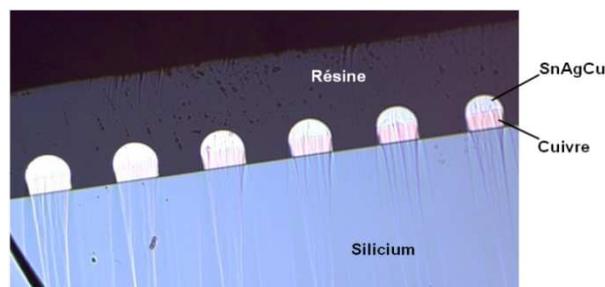


Figure 2-29 : Observation en microscopie optique d'une coupe transversale réalisée dans une ligne de micro-bump.

Les informations morphologiques et microstructurales obtenues par des caractérisations MEB devront être couplées aux informations compositionnelles obtenues par le biais de spectroscopie dispersive en énergie.

#### 5-4) Spectroscopie de rayonnements-X dispersive en énergie

La spectroscopie dispersive en énergie (EDX), est une technique couplée à l'utilisation d'un MEB ou d'un Microscope Electronique en Transmission (ou TEM) permettant une identification des éléments chimiques constituant la surface sondée. Il s'agit d'une méthode d'analyse qualitative même si des informations quantitatives peuvent être obtenues lorsque des conditions strictes de planéité et d'uniformité sont réunies. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons incident diffuse et constitue un volume d'interaction (ou poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du

numéro atomique des éléments chimiques constituant la surface de l'échantillon. Parmi les émissions résultant de l'irradiation de l'échantillon par les électrons, ce sont les rayons X caractéristiques (figure 2-30) générés qui peuvent être utilisés pour l'identification des éléments chimiques.

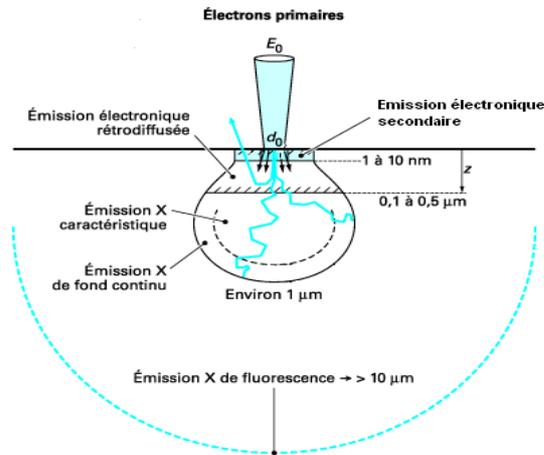


Figure 2-30 : Représentation des différents rayonnements émergents suite à une irradiation électronique typique de l'utilisation du MEB. (Avec  $z$  : la profondeur limite d'émissions rétrodiffusées et  $d_0$  le diamètre du faisceau électronique. [139]).

Une telle analyse est adaptée à des défauts de taille relativement importante c'est-à-dire autour de 0.5 à 1  $\mu\text{m}$  dans leur limite inférieure, par conséquent des phases peuvent être visibles au MEB sans pour autant pouvoir être analysés avec justesse. La résolution en énergie de la technique EDX (130 eV) ne permet pas la détection des liaisons atomiques et se limite à la détection chimique des éléments selon leur numéro atomique. Le détecteur employé est une photodiode de Si dopée au Lithium (jonction p-i-n à tension inversée). Quand un photon X tombe sur le détecteur, son énergie est absorbée par une série d'ionisations qui se manifestent par la création de paires électron-trou. Ces dernières sont collectées par les électrodes de la photodiode et forment une charge électrique directement proportionnelle à l'énergie du photon X incident. La procédure d'acquisition EDX est décrite en annexe A4.

Des simulations permettent de rendre compte du volume de la poire de diffusion en fonction du matériau sondé et de la tension d'accélération des électrons primaires. La figure 2-31 présente le résultat d'une simulation de la poire de diffusion obtenue en bombardant un matériau composé de 25% de Sn et de 75% de Cu avec une tension d'accélération 15keV. (Détails en annexe A4).

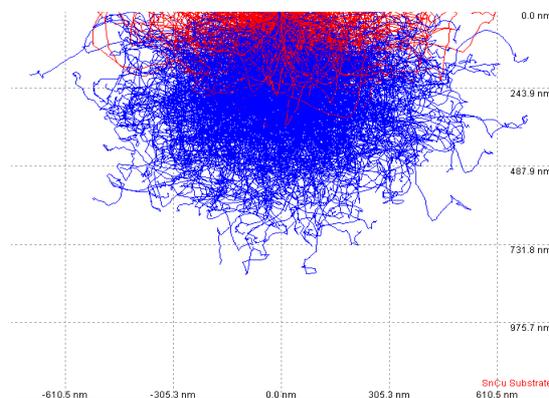


Figure 2-31 : simulation d'une poire de diffusion obtenue en bombardant un matériau composé de 25 at% de Sn et de 75 at% de Cu avec des électrons d'énergie égale à 15keV.

Dans cet exemple, le diamètre de cette zone d'irradiation est légèrement inférieur au micron (figure 2-31), et par conséquent l'analyse d'objets plus petits est rendue difficile car le signal transmis est parasité par la présence des éléments composants les zones voisines. C'est notamment en cet aspect que l'on rencontre les limites de cette technique. Une alternative serait de choisir la technique, plus fine, de spectroscopie de perte d'énergie (Electron Energy Loss Spectroscopy en anglais ou EELS) mais son utilisation nécessite de hautes tensions d'accélération (supérieure à 100kV) et est donc généralement couplée à celle d'un TEM pour lequel les restrictions sur les dimensions des objets observés rendent compliqué son utilisation dans le cadre de caractérisations récurrentes comme c'est le cas dans cette étude.

#### 5-5) Le test en cisaillement

Comme énoncé au chapitre 1, le test de cisaillement sur des structures comme le solder bump ou le micro-bump peut être un moyen d'évaluation de leur fiabilité mécanique. Il est connu qu'à grande vitesse le test en cisaillement permet de se rapprocher des conditions d'un drop test et par conséquent d'évaluer la défektivité de la structure complète. Cependant d'un point de vue méthodologique, il peut être envisagé de sonder plus localement la fiabilité mécanique du micro-bump en abordant le test à plus faible vitesse. Cette idée est alimentée par deux constats. Il a été vu au chapitre précédent que l'effet Kirkendall se manifeste à l'interface entre le plot de cuivre et l'alliage de brasure. La fiabilité de cette interface peut-être sondée comparativement à d'autres zones du micro-bump, cet effet peut être suspecté d'affaiblir mécaniquement l'interface entre le cuivre et l'alliage de brasure. De surcroit l'effet Kirkendall est susceptible de s'amplifier avec le vieillissement thermique [101]. Enfin, bien que la présence de la couche intermétallique soit essentielle pour la bonne adhésion entre le cuivre et l'alliage de brasure [102], une épaisseur « excessive » conduit à un affaiblissement du joint [103-104]. Un test en cisaillement sur micro-bump permettrait donc de répondre aux questions: A quel point l'effet Kirkendall contribue t-il à dégrader la résistance mécanique du micro-bump? A quel point l'accroissement de l'épaisseur intermétallique contribue t-il à dégrader la résistance mécanique du micro-bump?

La méthode va ainsi consister à créer une croissance artificielle de la couche intermétallique par le biais de maintien thermique lorsque l'alliage est à l'état liquide et atteindre différents stades d'avancement réactionnel. Chaque catégorie d'échantillons sera caractérisée par son stade d'avancement réactionnel et donc par son épaisseur intermétallique moyenne. Chacune de ces catégories sera évaluée au test de cisaillement et ce, pour différentes hauteurs de cisaillement afin d'évaluer les différences de résistance mécanique selon le matériau cisailé (figure 2-32).

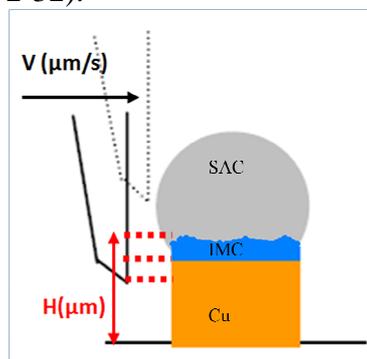


Figure 2-32: Schéma de principe du test en cisaillement à différentes hauteurs sur micro-bump.

L'expérimentation est réalisée sur l'équipement de cisaillement de marque DAGE-SERIES-4300 compatible avec des wafers 200mm et 300mm. Le support de wafer peut-être mis sous vide. Des "joysticks" permettent la manipulation complète du wafer alors qu'une

loupe binoculaire permet la visualisation de la manipulation en cours. La pointe, interchangeable, a ici un diamètre de 50 $\mu$ m.

## 6) La tomographie X par projection

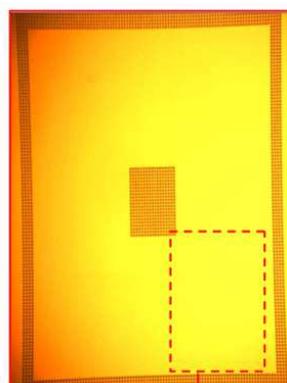
### 6-1) Introduction

Quelques résultats, décrits dans le chapitre suivant, sont basés sur des caractérisations utilisant la tomographie par rayons X. L'intérêt premier de ce type d'analyse est le fait de pouvoir obtenir une imagerie et une caractérisation tridimensionnelle beaucoup plus complète que ce qu'il est possible d'obtenir par le biais du protocole décrit précédemment. La tomographie par rayons X est une technique directement inspirée de l'imagerie médicale (le « scanner ») et qui peut être mise en œuvre à plusieurs échelles spatiales. Pour la tomographie industrielle, on peut utiliser des rayons X de très haute énergie (100keV ou plus) sur de très gros objets et à basse résolution (de 100 micromètres jusqu'à quelques millimètres). La microtomographie vise à obtenir une imagerie 3D à des résolutions (sub)micrométriques, à des énergies allant souvent de 10keV à 100keV [140]. A très haute résolution, on trouve la nanotomographie par rayons X avec des résolutions allant jusqu'à 50nm [141, 142].

Quand on augmente la résolution, cela revient à mettre plus de photons dans des pixels toujours plus petits ; il faut donc augmenter la brillance. Pour cette raison, les outils de nanotomographie permettant d'effectuer une expérience avec un rapport signal sur bruit et un temps d'acquisition raisonnable reposent tous sur l'utilisation du rayonnement synchrotron. Dans le cadre de ces travaux, nous avons utilisé le rayonnement synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération fourni par Le European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Des détails concernant l'ESRF et le dispositif expérimentale de la ligne ID22 sont fournis en annexe A5 [143-147].

### 6-2) Préparation d'échantillon

Etant donné le champ de vue limité du détecteur et la rotation qu'impose la technique de la tomographie, il est indispensable dans notre cas, qu'un unique micro-bump figure sur l'échantillon. Par conséquent la puce Div1 (figure 2-2b) est micro-clivée en utilisant l'outil SELA MC 600i de manière à ce que le trajet de découpe ne comprenne qu'un seul micro-bump se trouvant dans l'angle supérieur gauche du trajet de découpe (figure 2-33). Un échantillon de 2.2mm x 1.6mm est ainsi obtenu.



Trait de découpe

*Figure 2-33: Représentation du positionnement du trait de découpe sur puce Div1 permettant l'obtention d'un unique micro-bump.*

### 6-3) Principe de la tomographie par projection

La tomographie est une technique d'imagerie qui permet de reconstruire un objet en 3D à partir de la mesure d'une série de projections bidimensionnelles qui sont en fait des radiographies. Un système typique de radiographie est composé d'une source de rayons X, d'un porte-échantillon motorisé et d'un détecteur. L'objet est placé au-delà du point de focalisation du faisceau de manière à être intégralement irradié (figure 2-34). Une projection plane de son volume est ainsi obtenue. Le principe est en fait identique à celui de la radiographie médicale.

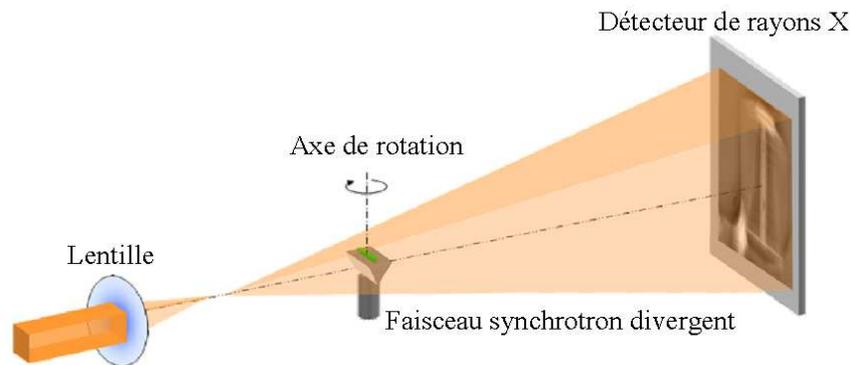


Figure 2-34: Schéma du montage expérimental de la radiographie.

Par rapport à la simple radiographie, la tomographie par projection consiste à faire pivoter progressivement l'objet d'intérêt suivant son axe vertical afin d'acquérir un grand nombre de radiographies à différentes orientations. La source de rayons X et le détecteur sont donc immobiles tandis que l'échantillon est posé sur un support en rotation.

### 6-4) Reconstruction

A partir de cet ensemble de radiographies de l'objet, il est possible par reconstruction mathématique d'établir les coupes axiales, sagittales et frontales et donc une reconstruction tridimensionnelle de l'objet sondé (figure 2-35). La reconstruction passe par une méthode analytique : la rétroprojection filtrée. La reconstruction peut être obtenue par la transformée inverse de Radon qui constitue l'expression mathématique d'une projection. Cette opération consiste à filtrer toutes les projections et à les propager sur toute l'image dans la même direction où ils avaient été projetés [148]. La résolution de l'objet reconstruit est en partie liée au nombre de projections acquises.

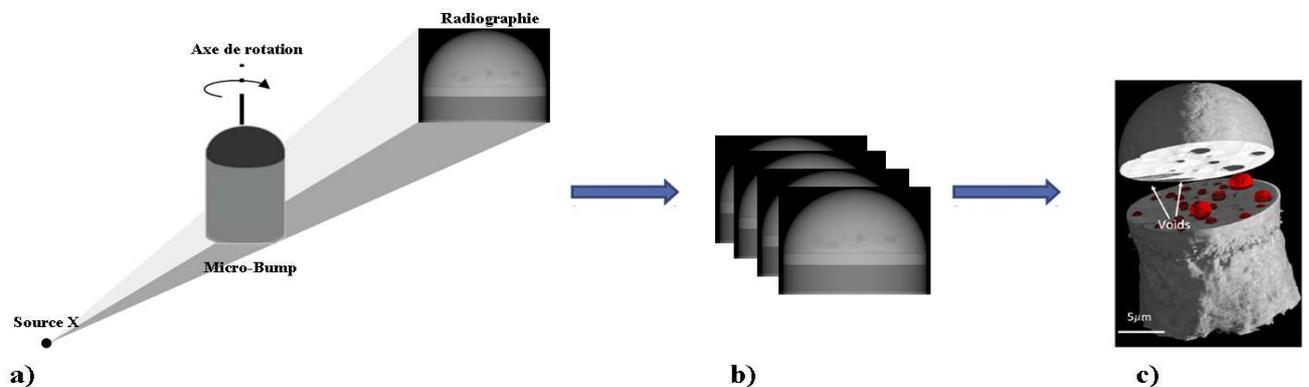


Figure 2-35: Principe de la tomographie par projection : acquisition d'une radiographie (a), acquisition d'images pour plusieurs angles de rotation du micro-bump (b), reconstruction 3D du micro-bump (c).

L'intérêt majeur de la technique ici est la quantification du volume de la couche réactionnelle. En utilisant un logiciel de traitement d'image (Image J), il est possible de calculer, sur une coupe transversale ou bien axiale, la surface occupée par la couche réactionnelle (voir figure A6-1 en annexe A6). En répétant ce calcul pour chaque coupe axiale (figure 2-36), un profil de la surface occupée par l'intermétallique en fonction de la hauteur (figure 2-36c) est obtenu. L'intégration de ce profil permet d'obtenir le volume total de la couche réactionnelle.

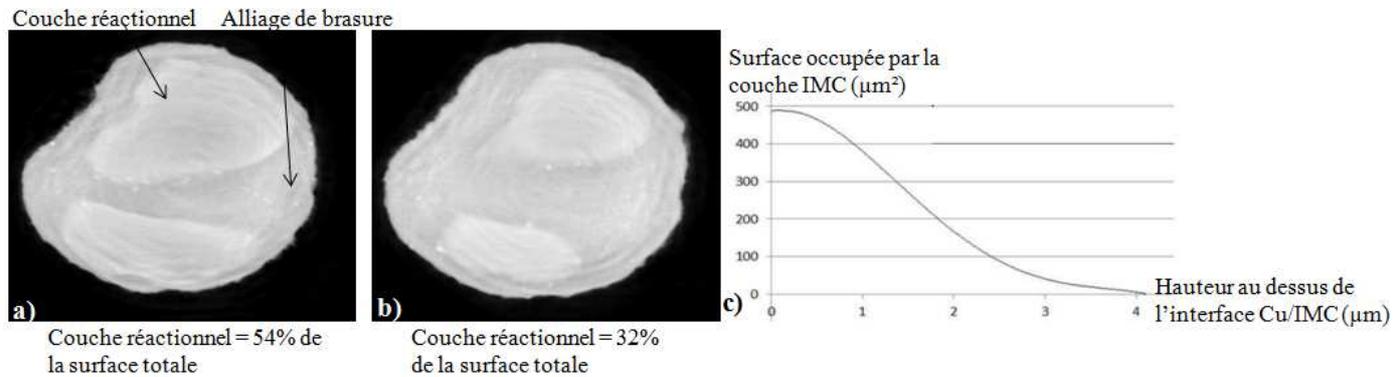


Figure 2-36: Coupe axiale de micro-bumps à 14 μm de hauteur (a) à 15 μm de hauteur (b). Surface de la couche interfaciale occupée en fonction de la hauteur (c).

En réalité, à cause de la cohérence des faisceaux synchrotron, les radiographies obtenues sur la ligne ID22NI comprennent à la fois une contribution d'absorption des photons dans la matière (loi de Beer Lambert) et une contribution de contraste de phase. La reconstruction et la quantification de la couche réactionnelle imposent d'avoir uniquement une image d'absorption ; à cette fin, un algorithme dit de « phase retrieval » a été mis en œuvre par Peter Cloetens [149, 150].

## 7) Conclusion

Dans ce chapitre, les procédés d'élaboration ont été introduits ainsi que les outils d'analyses. La fabrication de micro-bumps à l'échelle du wafer avec le véhicule test Div1 est satisfaisante et reproductible. Tout est disponible pour permettre une étude de la microstructure et de la réactivité interfaciale du micro-bump. Il s'agira ensuite de mener une étude comparative entre le procédé dans lequel le micro-bump comprend une couche de nickel entre le cuivre et l'alliage de brasure et le procédé standard décrit au cours de ce chapitre. Nous nous attacherons à analyser ces deux systèmes dans le but d'identifier s'il existe ou non des arguments permettant d'en privilégier un plutôt que l'autre d'un point de vue industriel.

Le procédé de synthèse du micro-pillar est également identifié et stabilisé de même que les étapes du procédé de montage (ou flip-chip). Le report de puce (flip-chip) puis brasage eutectique du micro-bump sur micro-pillar peuvent ainsi être réalisés afin de faire une analyse métallurgique en aval de l'étude du micro-bump, et ce, en s'affranchissant de la problématique de l'intégration de l'underfill.

## Chapitre 3: Métallurgie des micros-bumps

## 1) Introduction

Au cours de ce chapitre seront étudiés, d'un point de vue métallurgique, les empilements métalliques que constituent les micro-bumps à partir de leur état après dépôt (figure 3-1) et au cours de leur évolution thermodynamique, morphologique et microstructurale, que ce soit sur substrat cuivre et sur substrat nickel.

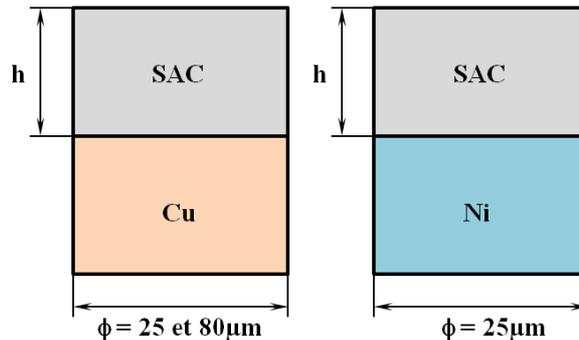


Figure 3-1: Présentation schématique des systèmes d'études: micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) et bump face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) après le dépôt, sur substrat cuivre et sur substrat nickel.

L'étude se décompose en trois axes:

(i) L'évolution de la microstructure de l'alliage SAC, avec éventuellement une évolution compositionnelle liée à la dissolution du substrat (Cu ou Ni). Dans les deux cas de figure (figure 3-2), pratiquement seul le système ternaire Sn-Ag-Cu est concerné. En effet dans le cas du substrat de cuivre (figure 3-1a), il n'y a que la concentration en cuivre de l'alliage qui peut évoluer suite à la dissolution du cuivre du substrat (donc seuls les éléments Sn, Ag et Cu constituent l'alliage). Dans le cas où le SAC liquide est mis en contact avec un substrat de nickel, la formation d'une couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  dense et continue, sert de barrière de diffusion et limite de façon drastique la dissolution du nickel dans l'alliage liquide [79]. De ce fait la concentration du nickel dans l'alliage est pratiquement nulle et il peut, par conséquent, être considéré que l'alliage ne contient que trois constituants (Sn, Ag et Cu). Le premier axe de l'étude ne concerne donc que le diagramme ternaire Sn-Ag-Cu.

(ii) L'évolution du système interfacial pour les deux systèmes (figure 3-2), Cu/SAC et Ni/SAC. Il doit être noté tout d'abord que le cuivre et le nickel ne forment aucune phase intermédiaire avec l'argent (voir figure 1-9 et référence [151]) et de ce fait les systèmes interfaciaux Cu/SAC et Ni/SAC peuvent pratiquement être présentés par les systèmes Cu/Sn-Cu liquide riche en étain et Ni/Sn-Cu liquide riche en étain. Selon le substrat Cu ou Ni, les systèmes interfaciaux à l'état initial peuvent être définis comme deux "couples de diffusion" représentés schématiquement sur les deux sections isothermes des diagrammes de phases ternaires Sn-Cu-Ag et Sn-Cu-Ni sur la figure 3-2b. Les points rouges sur ces coupes isothermes représentent schématiquement les concentrations initiales des deux membres de chaque "couple de diffusion".

(iii) Le comportement mécanique du système interfacial. Ce comportement sera investigué par des tests en cisaillement qui ont fait l'objet d'un état de l'art dans le premier chapitre.

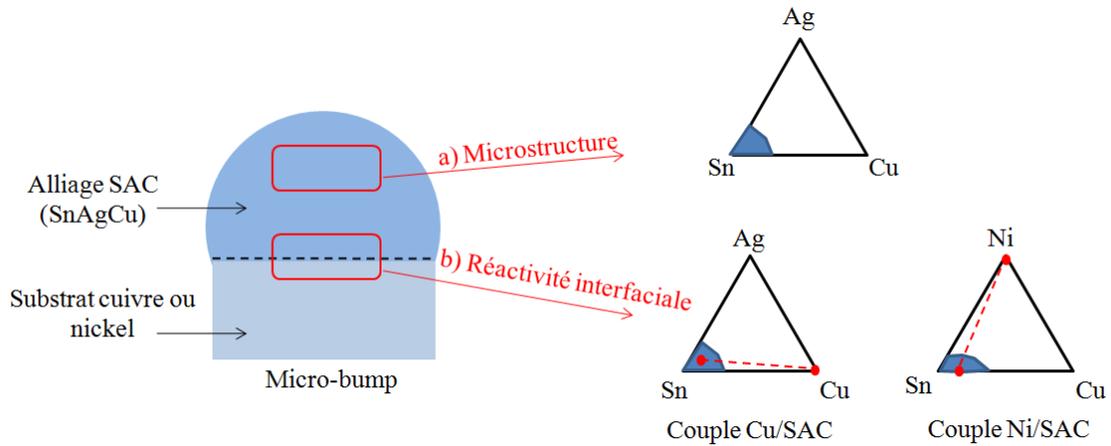


Figure 3-2: Représentations schématisées des systèmes ternaires concernés par les axes d'études: microstructure (a), réactivité interfaciale (b).

## 2) Etude microstructurale

### 2-1) Introduction

Dans cette partie sera étudié dans un premier temps l'état initial de l'alliage de brasure après électrodéposition aussi bien sur substrat cuivre que sur substrat nickel dans le cas de micro-bump (diamètre:  $\phi = 25\mu\text{m}$ ) et seulement sur substrat cuivre pour des bumps face arrière (diamètre:  $\phi = 80\mu\text{m}$ ).

Dans un second temps, la fusion et la solidification par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour des micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) et des bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) déposés sur substrat cuivre seront étudiés. Les températures de fusion et de solidification obtenues pour les micro-bumps et les bumps face arrière seront comparées avec les températures de fusion et solidification de billes de même alliage de  $450\mu\text{m}$  et de  $70\mu\text{m}$  de diamètre.

Finalement, la microstructure de solidification et l'incidence de différents paramètres (nombre de reflows, vitesse de refroidissement ou composition de la brasure) sur cette microstructure seront présentées et analysées.

### 2-2) Etat initial du système après le dépôt électrolytique de l'alliage de brasure

Comme cela a déjà été présenté au paragraphe 3-2 du second chapitre, l'alliage de brasure SAC a été déposé sur Cu ou Ni. Dans le second cas, le nickel constitue une étape supplémentaire car il est ajouté entre le cuivre du plot et l'alliage. La figure 3-3 présente des observations en imagerie ionique de l'ensemble du système Cu/SAC pour les micro-bumps de cuivre de diamètre  $25\mu\text{m}$  et  $80\mu\text{m}$ . Dans les deux cas on peut très nettement distinguer la microstructure du plot de cuivre ainsi que celle de l'alliage déposé par voie électrochimique. La microstructure du cuivre massif est caractérisée par des grains dont la grande majorité de taille est comprise entre  $1\mu\text{m}$  et  $2\mu\text{m}$  dans les deux cas. La couche réactionnelle entre le cuivre et l'alliage est observée dans les deux cas à l'interface. La formation de cette couche, avant même le passage à l'état liquide de l'alliage de brasure, sera discutée en détail dans le paragraphe suivant. Ces observations en imagerie ionique mettent clairement en évidence une structure granulaire de l'alliage SAC. Dans le cas du micro-bump de diamètre  $25\mu\text{m}$  (figure 3-3a), les grains présentent une structure colonnaire de 2 à  $3\mu\text{m}$  de largeur et plus d'une quinzaine de grains peuvent être comptabilisés dans la section de la figure.

Dans le cas du bump face arrière de diamètre  $80\mu\text{m}$  (figure 3-3b), la taille moyenne des grains est beaucoup plus élevée ( $\sim 10\mu\text{m}$ ) et seulement 5 ou 6 grains peuvent être distingués.

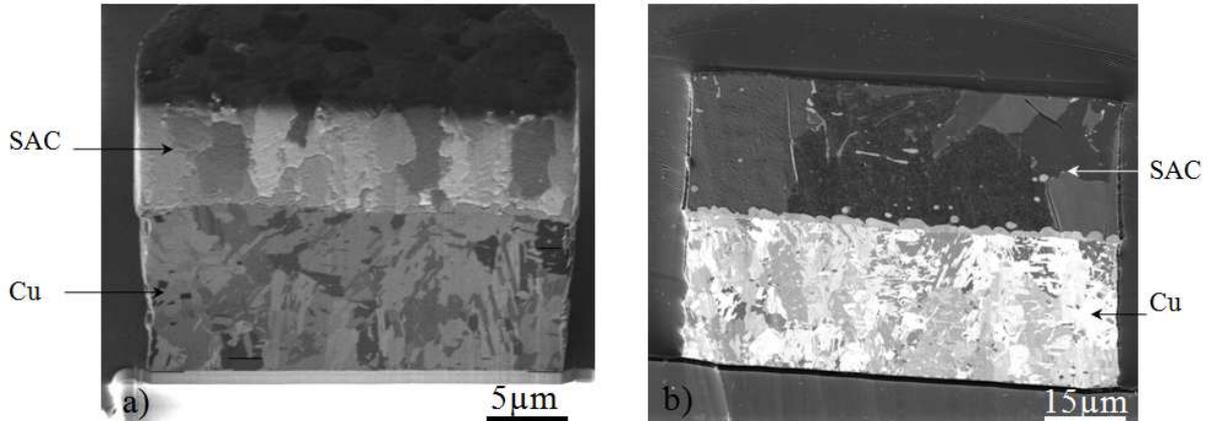


Figure 3-3: Observation en imagerie ionique (FIB) d'un micro-bump (a) et d'un bump face arrière (b) après électrodéposition.

La figure 3-4 montre des clichés de spectroscopie dispersive en énergie (EDX) réalisés sur des coupes transversales de bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ). Ces observations mettent clairement en évidence l'existence de précipités d'argent sous forme de plaquettes d'épaisseur micrométrique et d'une longueur de quelques microns ( $5\mu\text{m}$  à  $10\mu\text{m}$ ), ainsi que la présence de particules riches en cuivre dont la taille moyenne dépasse celle du micron ( $>1\mu\text{m}$ ). Comme l'alliage contient plus de 95% d'étain il s'agirait de grain d'étain étant donné qu'aux températures inférieures à  $25^\circ\text{C}$  (température maximale atteinte lors de l'électrodéposition [152]), la solubilité du cuivre et de l'argent dans l'étain est pratiquement nulle (voir les diagrammes de phases figure 1-9). Par conséquent, le cuivre et l'argent déposés peuvent se trouver à l'intérieur de la matrice d'étain soit sous forme d'éléments pur (Cu ou Ag) soit sous forme de composés  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et/ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ou sous forme d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  respectivement.

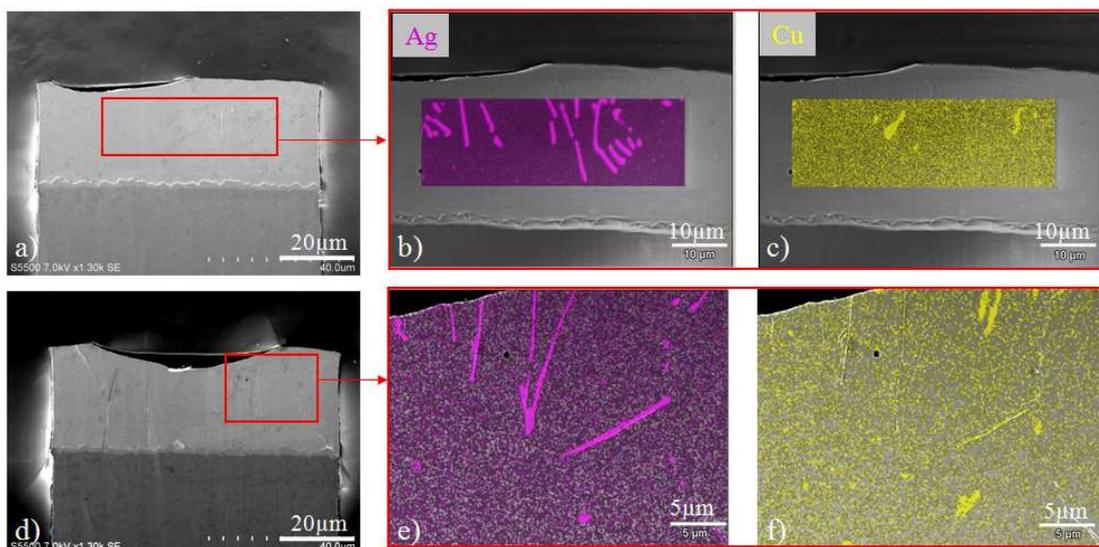


Figure 3-4: Analyse en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) sur des coupes transversales de bumps face arrière après électrodéposition (a, d), Composés riche en argent (b, e), et riche en cuivre (c, f).

Une nette augmentation de la taille des grains d'étain est observée lorsque le diamètre du bump augmente. Cette différence de taille de grain peut provenir de la différence du temps

de l'électrodéposition entre les deux types de bumps. En effet, comme la déposition de l'alliage SAC est réalisée à une densité de courant identique pour les deux dimensions de bumps concernés ici (figure 3-3), la durée de l'électrodéposition est plus longue dans le cas des micro-bumps de plus grand diamètre: pour le micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ),  $10\mu\text{m}$  d'alliage sont déposés (figure 3-3a) contre  $25\mu\text{m}$  pour le bump face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) (figure 3-3b). Les durées d'électrodéposition sont ainsi de 1min 25s pour le micro-bump contre 4min 48s pour les bumps face arrière. Dans le cas de l'électrodéposition de longue durée (4min 48s), une croissance de grains d'étain pendant le dépôt peut être envisagée, de quelques microns après une minute de dépôt à environ  $10\mu\text{m}$  au bout de cinq minutes à température ambiante [153].

## 2-3) Etude par DSC de la fusion et solidification de l'alliage SAC

### 2-3-1) Introduction

Dans ce paragraphe seront comparés et discutés les résultats de l'étude calorimétrique de l'alliage SAC sous deux configurations différentes:

- billes d'alliages SAC de diamètres  $70\mu\text{m}$  et  $450\mu\text{m}$ .
- alliage de brasure SAC déposé sur un substrat de cuivre (configuration bump).

Avant d'aborder cette étude proprement dite, les volumes d'alliage dans ces deux configurations (billes et bumps) sont ici comparés. Le volume des billes de diamètre  $70\mu\text{m}$  et  $450\mu\text{m}$  est respectivement de  $1,8.10^5 \mu\text{m}^3$  et  $4,8.10^7 \mu\text{m}^3$ . Le volume de l'alliage SAC déposé sur les bumps de diamètre  $80\mu\text{m}$  et de hauteur d'alliage  $25\mu\text{m}$  est d'environ  $1,3.10^5 \mu\text{m}^3$ . Pour les micro-bumps de diamètre  $25\mu\text{m}$ , comprenant une hauteur d'alliage de  $8\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$  le volume est d'environ  $0,04.10^5 \mu\text{m}^3$  et  $0,05.10^5 \mu\text{m}^3$  respectivement. Etant donné que le volume d'alliage reste dans tous les cas inférieur à  $1\text{mm}^3$ , sa forme à l'état liquide sera soit sphérique dans le cas des billes, soit sous forme de calotte sphérique dans le cas des micro-bumps (figure 3-5). En effet lorsque le volume des alliages métalliques est inférieur à  $1\text{mm}^3$ , les forces de gravité sont négligeables devant les forces capillaires [154]. La relation entre le volume de l'alliage ( $V$ ), le diamètre du micro-bump ( $\phi = 2r$ ) et l'angle  $\beta$  formé entre l'alliage liquide et le plot de cuivre (figure 3-5), est donnée par:

$$(1) \quad V = \frac{2\pi r^3}{3} \cdot \frac{2 - 3\cos\beta + \cos^3\beta}{2\sin^3\beta} = V^* \cdot f(\beta) \quad \text{avec} \quad V^* = \frac{2\pi r^3}{3}$$

$V^*$  représente le volume d'une demi-sphère de rayon  $r$ . La variation de la fonction  $f(\beta)$  est tracée sur la figure 3-5. Il doit être noté que l'angle  $\beta$  formé entre la surface de l'alliage liquide et le micro-bump (figure 3-5) n'est pas un angle d'équilibre de Young. En supposant que la goutte ne s'étale pas sur les parois verticales du plot de cuivre, la forme de la goutte est imposée par son volume et par le diamètre du plot de cuivre. Si cet étalement à lieu, il doit être pris en compte (voir paragraphe 3-2-4). A partir de la relation (1) et en supposant qu'il n'y a effectivement pas d'étalement sur les parois verticales, alors l'angle  $\beta$  peut être déterminé en fonction du diamètre du plot de cuivre  $\phi$  et du volume de l'alliage:

$$V = \frac{\pi \cdot \phi^2}{4} \cdot h \quad \text{où } h \text{ est la hauteur de l'alliage déposé.}$$

Pour un bump face arrière (de diamètre  $\phi = 80\mu\text{m}$  et de hauteur d'alliage  $h = 25\mu\text{m}$ ),  $\beta \approx 92^\circ$  et pour un micro-bump (de diamètre  $\phi = 25\mu\text{m}$  et une hauteur d'alliage  $h = 8-10\mu\text{m}$ ),  $\beta \approx 92^\circ-97^\circ$ .

Les valeurs d'angles calculées sont légèrement supérieures à  $90^\circ$  dans tous les cas avec une valeur moyenne de  $93 \pm 4^\circ$ . La figure 3-5, donne des images MEB de deux micro-bumps après passage à l'état liquide de l'alliage SAC (à l'issue d'un reflow) de diamètre  $80\mu\text{m}$  et

25 $\mu\text{m}$ . La forme de l'interface liquide vapeur est bien sphérique et les valeurs de l'angle  $\beta$  évaluées ici (figure 3-5c et 3-5d) sont légèrement supérieures à 90° pour  $\phi = 80\mu\text{m}$  et 25 $\mu\text{m}$ . Il y a par conséquent une bonne correspondance entre les valeurs calculées et celles mesurées sur les micrographies.

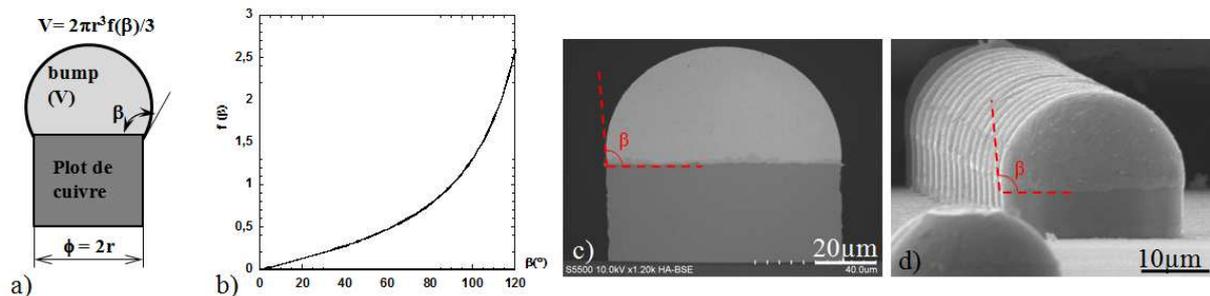


Figure 3-5: Représentation schématique d'un micro-bump de volume  $V$  et formant un angle  $\beta$  avec le plot de cuivre (a), tracé de la fonction  $f(\beta)$  - équation (1) (b), cliché MEB d'un bump face arrière (c), et d'un micro-bump (d).

La géométrie des micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ,  $h = 10\mu\text{m}$ ) et des bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$  et  $h = 25\mu\text{m}$ ) est donc telle que l'alliage de brasure présente, à l'issue du reflow, une forme presque hémisphérique dont l'angle de mouillage est légèrement supérieur à 90°. En ce sens, le dimensionnement des bumps est considéré comme satisfaisant.

### 2-3-2) Etude en calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

#### a) Billes d'alliages SAC

La figure 3-6 donne la variation du signal DSC (flux de chaleur en mW (en mJ/s)) lors d'une montée en température jusqu'à 240°C avec une vitesse de 10°C/min suivie d'un maintien isotherme de 5 min et d'une rampe de refroidissement de 3°C/min pour des billes d'alliages SAC 357 (Sn-3,5%Ag-0,7%Cu) de diamètre 450 $\mu\text{m}$  et 70 $\mu\text{m}$ . Le signal endothermique lors du chauffage, caractéristique de la fusion d'un alliage de composition eutectique (ou proche de l'eutectique), est visible dans les deux cas. La température de fusion de l'alliage relevée au début de ce pic est d'environ 218,4°C et 217,7°C pour les billes respectivement de 450 $\mu\text{m}$  et 70 $\mu\text{m}$ . Cette température de fusion est en accord avec celle indiquée par le diagramme de phase ternaire du système Sn-Ag-Cu (figure 1-10) pour l'alliage SAC 357.

Lors du refroidissement des billes de 450 $\mu\text{m}$ , on constate une surfusion importante puisque le premier pic de solidification est détecté à une température de 185°C. Ce pic est suivi de nombreux pics de solidification d'amplitudes différentes jusqu'à la température de 176°C. Cette différence d'amplitude s'explique par le fait que chacun de ces pics correspond à la solidification de plusieurs billes pour lesquelles le phénomène de germination a lieu dans le même intervalle de temps. La surfusion  $\Delta T$ , qui peut être exprimée par:  $\Delta T = T_{\text{fusion}} - T_{\text{germination}}$ , vaut donc environ 33°C pour les billes se solidifiant les premières et 42°C pour les billes se solidifiant en dernier. Le même phénomène est observé dans le cas des billes de 70 $\mu\text{m}$  de diamètre, sauf que dans ce cas la solidification a lieu sur une plage nettement plus importante de température (de 177,5°C à 121,5°C). Cette fois la surfusion  $\Delta T$  est ainsi comprise entre 40°C et 96°C. Etant donné que la germination homogène pour les métaux liquides a lieu à des degrés de surfusion plus importants que ceux mesurés ici [155], il peut être conclu qu'une germination hétérogène sur des particules solides micrométriques se trouvant au sein de l'alliage a lieu dans ce cas. De plus le fait que la surfusion augmentant lorsque la taille de la bille diminue correspond avec l'aspect probabiliste du phénomène de la

germination. Des variations de la surfusion avec la taille des billes d'alliages SAC ont été aussi reportées dans la littérature comme dans l'étude de B. Arfaei et al [41] (voir annexe A2).

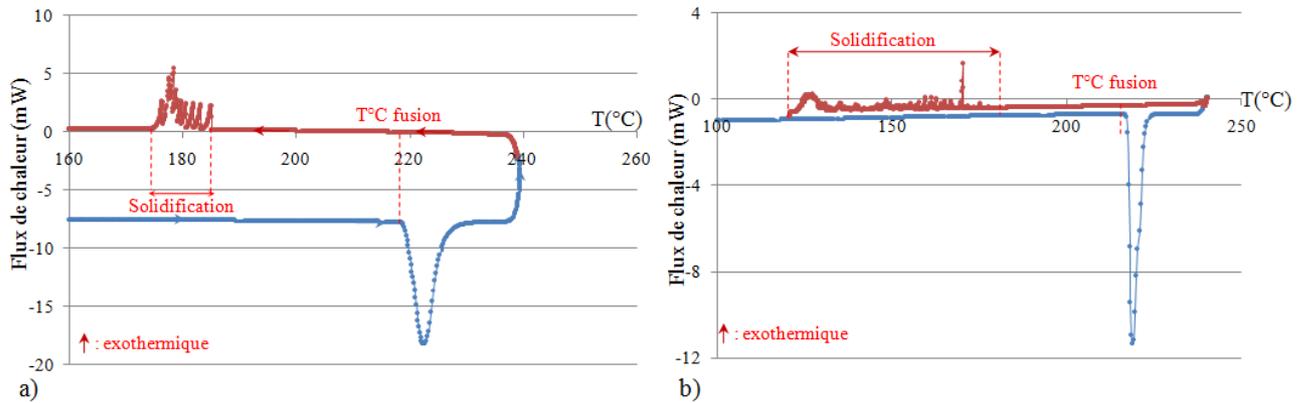


Figure 3-6: Signal DSC obtenu en soumettant des billes d'alliages SAC (Sn-3,5%Ag-0,7%Cu) à un profil thermique de vitesse de chauffe égale à 10°C/min et de vitesse de refroidissement égale à 3°C/min. Billes de 450µm de diamètre (a), billes de 70µm de diamètre.

b) Micro-bumps de diamètre 80µm et 25µm.

Une première expérience DSC a été effectuée avec un unique micro-bump de diamètre 80µm. Comme le volume d'alliage SAC de hauteur  $h = 25\mu\text{m}$  est très petit ( $1,3 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$ ), le signal DSC est très faible, mais suffisant pour détecter la fusion. En effet, en première approximation en assimilant l'alliage SAC à de l'étain pur, à partir de la chaleur de fusion molaire de l'étain ( $\Delta H_m = 7029 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), de sa densité ( $\rho = 7,3 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et de sa masse molaire ( $M = 118,7 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), la chaleur de fusion volumique peut être déterminée:

$$\Delta H_v = \frac{\rho}{M} \Delta H_m = 432,3 \text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Ce qui donne pour un micro-bump de diamètre 80µm de volume  $V = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3$ :  $\Delta H(\phi=80\mu\text{m}) = 0,055 \text{mJ}$ . Pour le micro-bump de diamètre égale à 25µm et de hauteur  $h = 10\mu\text{m}$ , un calcul similaire conduit à la chaleur de fusion de l'alliage SAC (de volume égal à  $V = 4,1 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ ):  $\Delta H(\phi = 25\mu\text{m}, h = 10\mu\text{m}) = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{mJ}$ . La figure 3-7 donne le signal DSC lors du chauffage obtenu dans le cas d'un seul micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) et d'un seul bump ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ).

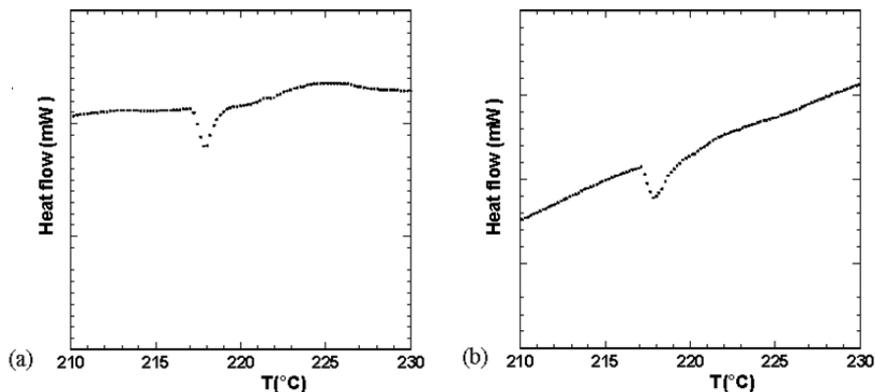


Figure 3-7: Pic de fusion de profils calorimétriques d'un unique micro-bump,  $\phi = 25\mu\text{m}$  (a),  $\phi = 80\mu\text{m}$  (b).

Même si l'amplitude du signal DSC est ici très faible et il est difficile de déduire des valeurs quantitative de  $\Delta H_{\text{fusion}}$  pour un seul micro-bump, il a été confirmé de façon claire par plusieurs expériences, que dans les deux cas la température de fusion de l'alliage SAC, mesurée au décollage de la ligne de base, se situe à  $217,5 \pm 1^\circ\text{C}$ . Cette valeur correspond, d'après le diagramme ternaire SnAgCu (figure 1-10), à la température de fusion d'un alliage de composition très proche de l'eutectique ternaire Sn-3,5%Ag-0,8%Cu. Le pic de solidification de l'alliage n'est en revanche pas détectable ce qui peut être attribué au fait que la vitesse de solidification est trop faible lors de la solidification.

Afin de discerner le pic de solidification en configuration bump et micro-bump, leur nombre a été élevé à plusieurs milliers. La figure 3-8a donne donc une courbe type DSC obtenue lors de la fusion et de la solidification de plusieurs milliers de bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ). Deux pics, correspondant à la fusion de l'alliage, peuvent être clairement identifiés, ainsi que de nombreux pics correspondant à la solidification. Il est à noter que le double pic lors du chauffage a été obtenu pour un ensemble de 5 expériences de ce type. Le premier se situe à  $219,2^\circ\text{C}$  et le second à  $220,5^\circ\text{C}$ , le "décollage" du premier pic (température de fusion) est enregistré pour une température de  $217,5^\circ\text{C}$ . Les températures relevées ici restent pratiquement inchangées lorsque des profils thermiques DSC successifs sont exécutés. Si la composition moyenne de chaque micro-bump pour une puce donnée est considérée identique, l'existence de ces deux pics lors de la fusion indique que l'alliage n'est pas de composition eutectique ternaire. En effet, même si l'alliage est considéré très hétérogène lors du dépôt (c'est-à-dire comprenant par exemple de grosses particules d'Ag ou d'Ag<sub>3</sub>Sn), le fait que deux pics distincts soient toujours observés après plusieurs reflows de l'alliage suggère fortement que la composition globale du bump ne correspond pas tout-à-fait à celle de l'eutectique ternaire. Dans ce cas, la fusion de l'alliage débiterait par la fusion d'un eutectique ternaire (Sn+Ag<sub>3</sub>Sn+Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>), qui correspond au premier pic, suivie de la fusion d'un eutectique binaire (Sn+Ag<sub>3</sub>Sn) ou bien (Sn+Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) (et éventuellement de la fusion des dernières particules solides) pour le second pic. Dans le cas où il y aurait la fusion de quelques particules solides de type primaire, l'apparition d'un troisième pic est très peu probable car ce pic serait noyé dans celui de la fusion de l'eutectique binaire.

Les températures de solidification de l'ensemble des bumps se situent entre  $195^\circ\text{C}$  et  $205^\circ\text{C}$  donc les surfusions  $\Delta T$ , entre  $22^\circ\text{C}$  et  $32^\circ\text{C}$  obtenues ici, sont significativement plus faibles que dans le cas des billes de mêmes alliage de diamètre  $70\mu\text{m}$  et donc pratiquement de mêmes volumes pour lesquelles  $\Delta T$  se situent entre  $40$  et  $96^\circ\text{C}$ . Cette diminution significative de la surfusion dans le cas des bumps par rapport au cas des billes peut être due à deux facteurs:

(i): La quantité et/ou la nature des inclusions (particules solides micrométriques ou submicrométriques) déposées lors du dépôt électrochimique. Ces conditions sont susceptibles d'être très différentes dans le cas de l'élaboration des billes d'alliage SAC, puisque leur élaboration résulte de la solidification de gouttelettes d'un bain liquide d'alliages SnAgCu lors de la chute dans une chambre sous atmosphère contrôlée. Le mode d'élaboration des alliages SAC a un effet très important sur le degré de surfusion comme cela a été montré par B. Arfaei and E. Cotts [40] en comparant la surfusion de billes d'alliages SAC industriels et des billes formées à partir des alliages SAC élaborés en laboratoire.

(ii): Dans le cas de la configuration bump, l'alliage liquide est en contact avec le substrat de cuivre et par la suite avec l'intermétallique Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> formé à l'interface Cu/SAC. Cet intermétallique peut alors agir comme site préférentiel de germination et conduire ainsi à une diminution de la surfusion comme cela a été démontré par F. Hodaj et al [43].

L'intégration du signal DSC donne la quantité de chaleur associée à la fusion et à la solidification ( $\Delta H_{\text{fusion}}$  et  $\Delta H_{\text{solidification}}$ ). La chaleur de fusion totale est d'environ  $26 \pm 3\text{mJ}$ , ce qui correspond à la fusion d'environ 4000 bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ).

La figure 3-8b donne une courbe type DSC obtenue lors de la fusion de plusieurs milliers de micro-bumps de diamètre 25 $\mu$ m. Un pic, unique cette fois, peut clairement être distingué lors de la fusion de l'alliage SAC avec un point de décollage à la température de 218,2 $^{\circ}$ C. Cette fusion avec apparition d'un pic unique a été confirmée lors de plusieurs expériences, que ce soit lors de la première fusion ou lors de fusion successives à une température de 217,5 $\pm$ 1,0 $^{\circ}$ C. Si, comme dit précédemment, les différents micro-bumps sont supposés de composition identique à l'issue du dépôt électrolytique, il peut être déduit que cette composition globale est très proche de celle de l'eutectique ternaire (contrairement à ce qui avait été remarqué pour les bumps face arrière). Même si le signal DSC lors de la fusion de milliers de bumps de diamètre 25 $\mu$ m est clairement identifié lors de la fusion pour toutes les expériences, le signal lors de la solidification est très difficile à obtenir. Cette difficulté s'explique par le fait que l'intervalle de température de germination hétérogène augmente lorsque la dimension du système diminue [41]. Ainsi par exemple, si la solidification des bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) a lieu dans l'intervalle de température 195-205 $^{\circ}$ C, l'intervalle de solidification des micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) ne peut que être plus large, et de ce fait, le signal peut être confondu avec le bruit du signal DSC.

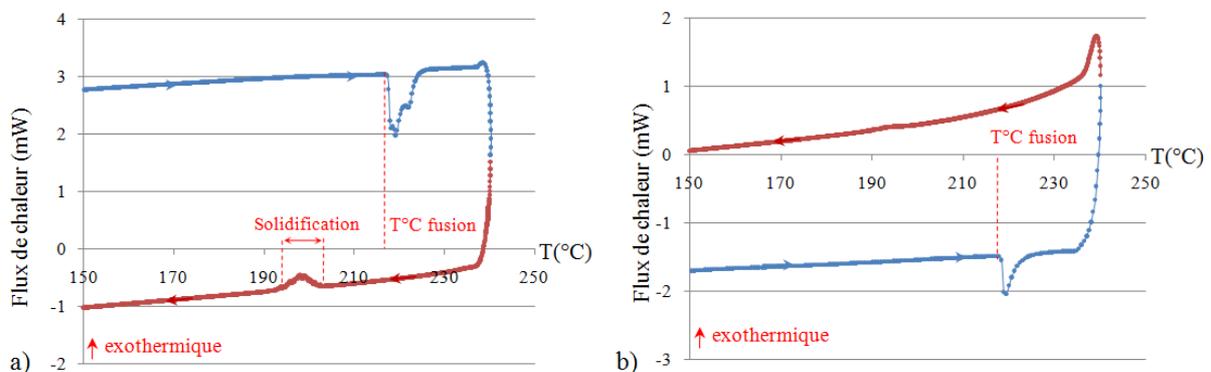


Figure 3-8: Signaux DSC obtenus lors du chauffage et refroidissement de bumps de diamètre 80 $\mu$ m (a), et des micro-bumps de diamètre 25 $\mu$ m (b). Vitesse de chauffe de refroidissement égale à 10 $^{\circ}$ C/min et 3 $^{\circ}$ C/min respectivement.

### 2-3-3) Conclusion

L'analyse des données obtenues par calorimétrie différentielle à balayage permet de vérifier approximativement la composition de l'alliage. En effet pour les micro-bumps de diamètre  $\phi = 25\mu\text{m}$ , la température de fusion enregistrée en moyenne sur plusieurs expériences est de 217,5 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C et un seul pic apparaît, ce qui correspond à une composition de l'alliage très proche de la composition eutectique ternaire E. (Pour rappel, cette composition eutectique E se trouve dans l'intervalle pour lequel la concentration en argent est comprise entre : 3,6 et 3,7mass%Ag et celle du cuivre entre 0,8 et 0,9mass%Cu). Dans la suite de l'étude il sera considéré que les micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) présentent une composition très proche de l'eutectique ternaire et l'alliage de ces micro-bumps seront par la suite nommés SAC<sub>(E)</sub>. Dans le cas des bumps face arrière de diamètre  $\phi = 80\mu\text{m}$ , un double pic est systématiquement enregistré, ce qui indique une fusion au moins en deux temps, d'abord d'un eutectique ternaire puis d'un eutectique binaire (Sn+Ag<sub>3</sub>Sn) ou bien (Sn+Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>). La composition de l'alliage SAC dans le cas des bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) est donc légèrement différente de celles des micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ). La comparaison des températures de solidification de billes d'alliage SAC de composition identique (SAC 357) mais de dimension différente (450 $\mu$ m et 70 $\mu$ m de diamètre) montre que la surfusion augmente lorsque la taille de la bille diminue, ce qui est en accord avec le fait que la germination est un

phénomène probabiliste. Enfin, la comparaison des températures de solidification dans le cas des bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) et des billes d'alliages SAC de dimension presque identique ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) montre que la surfusion est plus importante dans le cas des billes. La germination hétérogène intervient donc plus rapidement dans le cas des bumps, ce qui peut être due à la présence des particules solides au sein de l'alliage SAC électrodéposé, mais aussi à la présence d'une couche interfaciale d'intermétallique à l'interface Cu/alliage liquide.

## 2-4) Microstructure de solidification

### 2-4-1) Introduction

Dans ce paragraphe l'analyse de la microstructure des micro-bumps ou bumps face arrière à l'issue d'un reflow sera présentée. L'influence de paramètres comme le nombre de reflows, la vitesse de refroidissement ou la chimie de brasure est également étudiée. Ces aspects seront discutés seulement dans le cas des bumps de diamètre  $80\mu\text{m}$  car le micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) est un système dont la dimension, dans le cadre de cette étude, devient trop limitée pour pouvoir tirer des conclusions sur la microstructure du joint d'alliage.

### 2-4-2) Microstructure après un reflow

La figure 3-9 présente des images MEB de bumps face arrière et de micro-bump à l'issue du reflow.

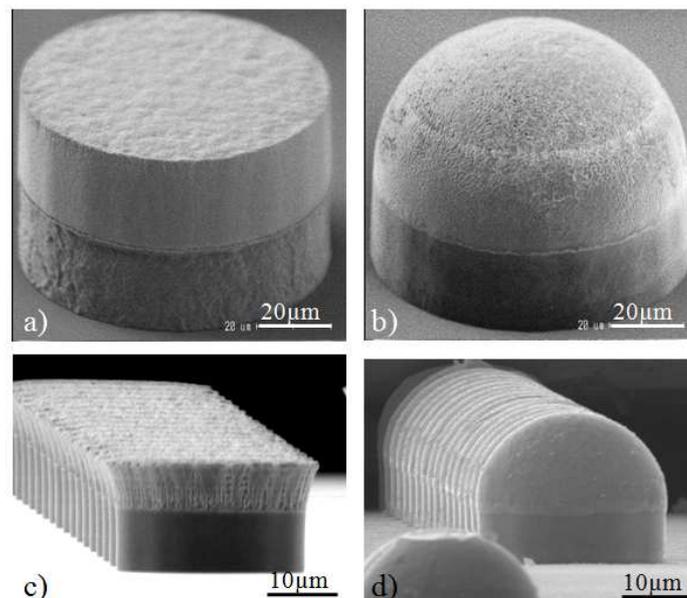


Figure 3-9: Clichés MEB de bumps ( $\phi=80\mu\text{m}$ ) (a, b) et micro-bumps ( $\phi=25\mu\text{m}$ ) (c, d) avant reflow (a, c) et après reflow (b et d)

Dans les deux cas, la forme de la surface de l'alliage est, à l'issue du reflow, pratiquement celle d'une calotte sphérique et l'angle  $\beta$  formé entre cette surface et le substrat de cuivre (voir figure 3-5) vaut en moyenne  $\beta_1 \approx 100^\circ$  pour le micro-bump (diamètre  $25\mu\text{m}$ ) et  $\beta_2 \approx 95^\circ$  pour le bump face arrière (diamètre  $80\mu\text{m}$ ). Ces valeurs sont proches de celles calculées au paragraphe 2-3-1) de ce chapitre.

Ce premier passage à l'état liquide a permis d'affiner nettement la microstructure du bump en ce qui concerne les précipités riche en argent ainsi que ceux riche en cuivre présents dans le bump à l'issue de dépôt électrolytique. En effet, comme le montre la figure 3-10, qui présente une analyse en spectroscopie dispersive en énergie (EDX) avant et après le reflow effectuée sur des aires de quelques  $500\mu\text{m}^2$  à partir de coupes transversales de bumps face arrière, la dimension des précipités riches en argent et en cuivre après le reflow est

submicronique (entre 200nm et 500nm) et ils sont distribués de manière relativement homogène dans la brasure. Par conséquent lors du premier reflow les gros précipités riches en argent et en cuivre se sont dissouts complètement dans l'alliage liquide.

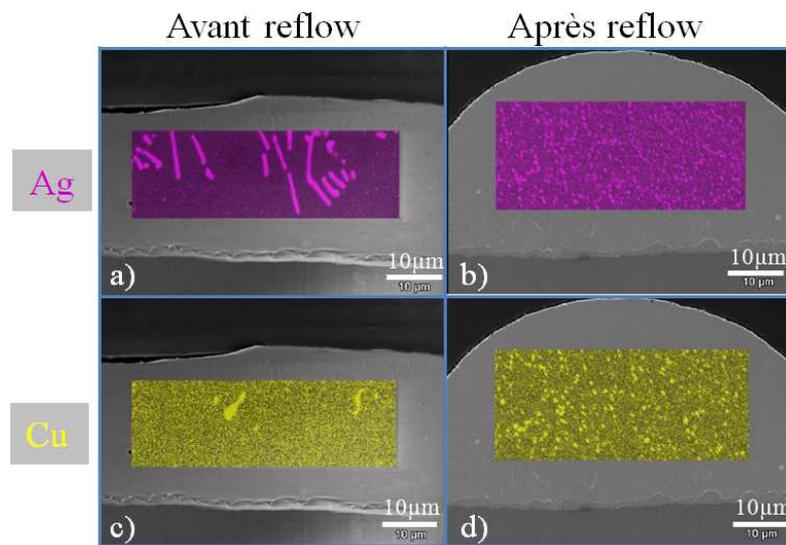


Figure 3-10: Analyse en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) sur des coupes transversales de bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) après électrodéposition (a, c), après un reflow (b, d). Aires riche en argent (a, b), et riche en cuivre (c, d).

La microstructure type du bump après reflow apparaît en figure 3-11. Sur cette figure, des zones contenant des particules blanches de tailles submicrométriques (200nm-500nm) peuvent être distinguées. Ces zones ne peuvent qu'être des précipités de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et/ou  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  dans une matrice d'étain. Cette affirmation est renforcée par les résultats fournis en figure 3-10. La microstructure visible en figure 3-11 consiste en une association de zones eutectique ternaire  $\text{SnAgCu}$  et d'eutectique binaire  $\text{SnAg}$  et/ou  $\text{SnCu}$  très riche en étain (fraction volumique de l'étain dans les différents eutectiques est supérieure à environ 95%). Ces zones riches en précipités semblent parfois former une sorte de réseau qui peut constituer un liquide interdendritique entourant les dendrites d'étain. Cette figure montre clairement que la fraction surfacique de l'étain primaire est très élevée malgré le fait que la composition de l'alliage SAC est très proche de la composition eutectique ternaire. Ce résultat est en accord avec un certain nombre d'études qui reportent le même type de microstructure dans le cas de billes d'alliages SAC toute seule ou en configuration BGA (voir référence [31, 39, 41]). L'apparition d'une fraction importante de dendrites primaires d'étain est due à la difficulté de germination de l'étain ou à sa croissance coopérative avec  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et/ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [31]. De ce fait, la microstructure des alliages SAC de composition proche de l'eutectique ternaire est constituée soit de dendrites primaires d'étain et d'eutectiques (binaires et ternaires) soit de dendrites primaires d'étain, de larges précipités de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et/ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et d'eutectiques (binaires et ternaires). L'apparition d'une ou plusieurs phases primaires dépend de la composition de l'alliage mais aussi de la vitesse de refroidissement (voir annexe A7).

Notons qu'à partir d'une caractérisation en coupe transversale (figure 3-11), il est difficile de déterminer le nombre de dendrites d'étain appartenant au même grain, c'est-à-dire ayant la même orientation cristallographique.

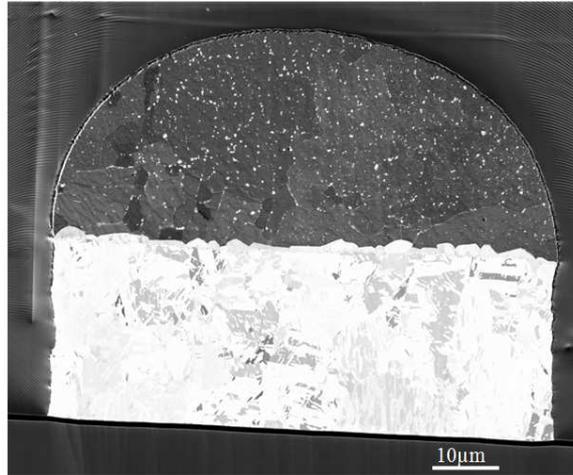


Figure 3-11: Cliché en imagerie ionique d'un bump face arrière après étape de reflow.

Il faut indiquer que dans le cas de systèmes de dimension inférieure à la centaine de microns et pour lesquels la vitesse de croissance des dendrites d'étain peut atteindre  $0,2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  lorsque la vitesse de refroidissement est proche de celle appliquée lors de reflow ( $90^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), alors une dendrite d'étain peut occuper l'intégralité du liquide en un temps inférieur à une seconde [49].

#### 2-4-3) Influence de différents paramètres sur la microstructure de solidification

##### a) Influence du nombre de reflows

La figure 3-12 montre des clichés FIB et MEB des bumps face arrière après un reflow et après 5 reflows. Dans les deux cas, la microstructure est similaire à celle décrite au paragraphe 2-4-2, excepté pour ce qui est de la taille et la densité des précipités qui sont différentes.

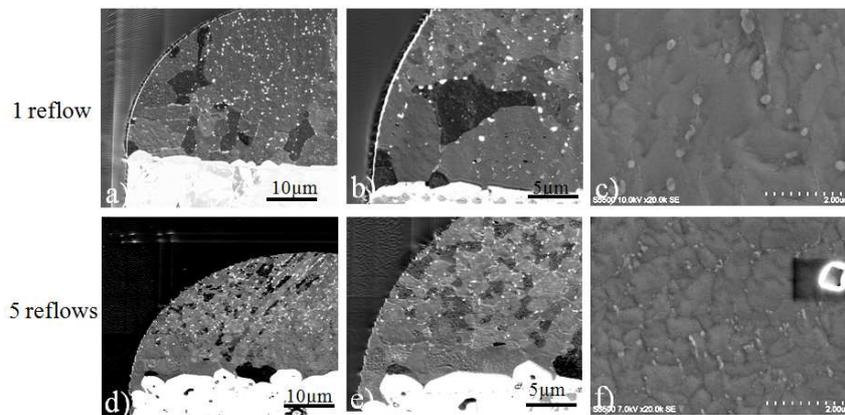


Figure 3-12: Inspection en imagerie ionique (FIB) (a, b, d, e) et en microscopie électronique (MEB) (c, f) de coupes transversales de bumps face arrière ayant subi 1 reflow (a, b, c) et 5 reflows (d, e, f).

Il est remarquable que la taille moyenne des précipités diminue et leur densité augmente lorsque le nombre de reflow passe de un à cinq. Ces observations sont confirmées par les caractérisations en spectroscopie (EDX) effectuées sur des aires d'environ  $500\mu\text{m}^2$  à partir de coupes transversales des bumps face arrière (figure 3-13). En effet, les précipités, de tailles submicroniques à l'issue du premier reflow (200nm à 500nm - voir figure 3-12), ne sont plus ici discernables après 5 reflows car leur dimension devient inférieure à la limite de résolution de l'équipement de spectroscopie.

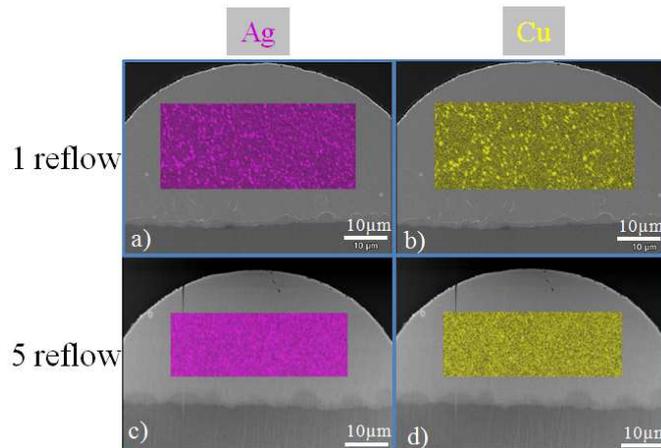


Figure 3-13: Analyse en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) sur des coupes transversales de bumps face arrière après électrodéposition (a, c), après un reflow (b, d). Composés riche en argent (a, b), et riche en cuivre (c, d).

Ce phénomène de diminution de la taille des précipités avec le nombre de reflow pourrait être expliqué par le fait que des précipités d' $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et/ou de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ne se dissolvent pas complètement lors de l'étape de reflow et servent alors de sites de germination hétérogène. Cependant la comparaison de la taille des précipités après le premier reflow et après le dépôt ne plaide pas en ce sens. L'absence de caractérisation répétée ne permet toutefois pas de conclure sur cet effet, d'autres analyses sont en effet nécessaires pour le confirmer ou l'infirmer.

#### b) Influence de la vitesse de refroidissement

Des bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) ont été maintenus à l'état liquide à  $240^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes et ont ensuite été refroidis avec des vitesses de refroidissements différentes:

- Refroidissement lent (vitesse de refroidissement  $v$  conditionnée par le refroidissement naturel de l'équipement DSC à  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).
- Trempe à l'air libre ( $v \approx 120^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Le profil de température en fonction du temps est visible en figure 3-14 pour ces deux traitements.

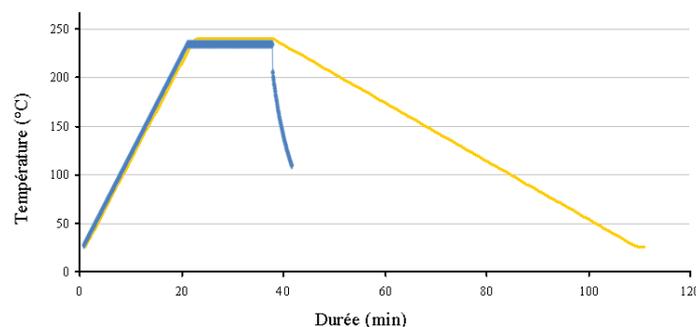


Figure 3-14: Comparaison des profils de recuit comprenant une trempe à  $120^\circ\text{C}/\text{min}$  (courbe bleue) ou un refroidissement lent à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  (courbe jaune).

Ces bumps sont ensuite inspectés après coupe transversale (figure 3-15). Dans le cas du bump refroidi lentement (figure 3-15a et 3-15b), la microstructure présente des précipités submicroniques noyés dans une matrice d'étain dont les joints de grains ne sont pas toujours discernables sur les micrographies. Cette microstructure est similaire à celle qui était observée après un reflow. Le bump ayant subi une trempe (figure 3-15c) quant à lui, montre des grains de dimension supérieure à la dizaine de microns. Les joints de grains peuvent être distingués

de manière beaucoup plus nette que dans le cas des échantillons refroidis à faible vitesse ( $3^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ ). Sur la partie supérieure à gauche de l'alliage de brasure (figure 3-15c), de fins précipités dispersés sont discernables comme c'était le cas pour l'échantillon refroidi à  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ , il est cependant difficile de distinguer ce type de précipité sur les autres grains. Enfin, la disposition des différents grains suggère que leur nucléation s'est amorcée au niveau de la couche réactionnelle.

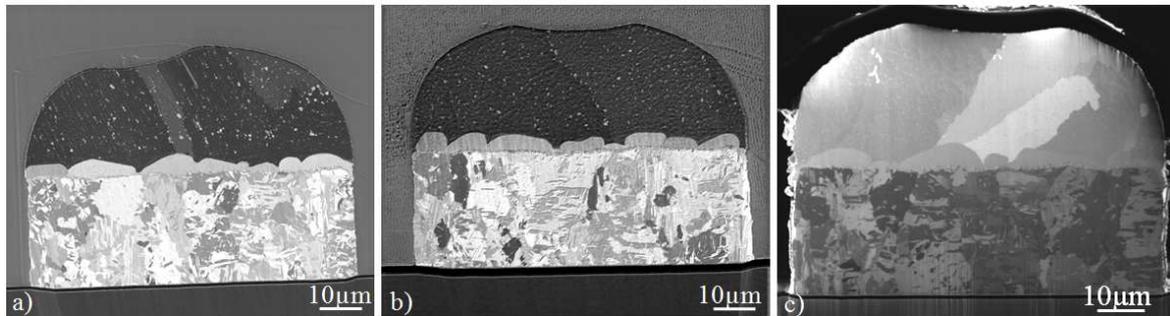


Figure 3-15: Observation en imagerie ionique (FIB) sur des coupes transversales de bumps ayant subi un maintien thermique de 15min à  $240^{\circ}\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent ( $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) (a, b), refroidissement rapide ( $120^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) (c).

Etant donné l'ensemble des microstructures des alliages refroidis dans le four à passage pour lequel la vitesse de refroidissement est de  $90^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$  et dans l'équipement de DSC (vitesse de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ ), il peut être conclu que le nombre de grain d'étain est, dans ces conditions, relativement faible (inférieur à environ 10 grains) et que la dépendance avec la vitesse de refroidissement est peu importante.

#### c) Influence de la composition de la brasure

Dans ce paragraphe les microstructures des bumps d'alliage  $\text{SAC}_{(\text{E})}$  et SnAg (dont la composition visée est Sn-3,5%Ag) sont comparées après 1, 3 et 5 reflows (voir figure 3-16).

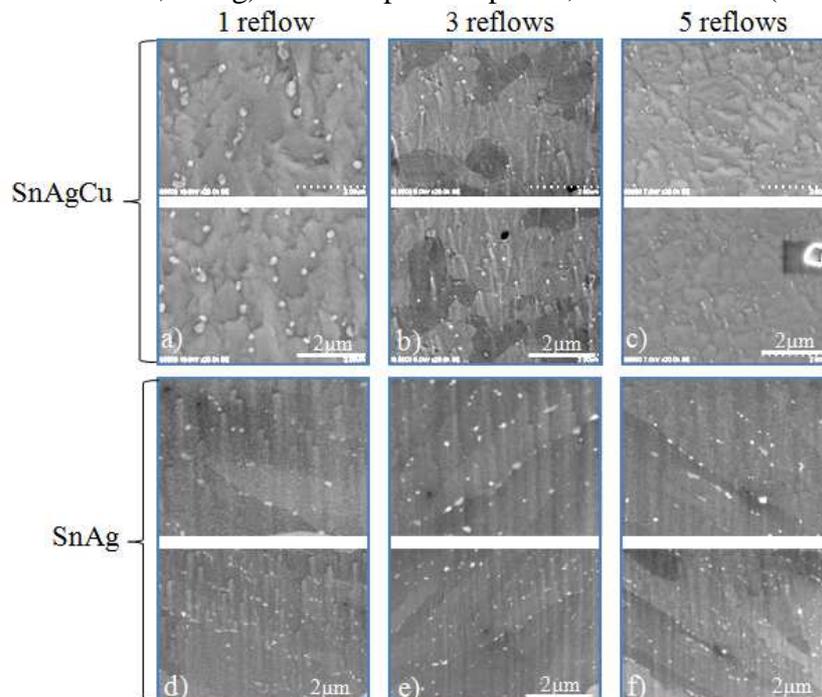


Figure 3-16: Observation en microscopie électronique à balayage de la microstructure obtenue après reflow des bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) d'alliage SnAgCu (a, b, c) et SnAg (d, e, f). 1 reflow (a, d), 3 reflows, (b, e), 5 reflows (c, f).

Cette figure montre que dans les deux cas il y a une répartition pratiquement homogène des précipités sur tout le bump. La différence significative entre les deux cas est que la taille moyenne des précipités diminue au cours des reflows pour l'alliage SnAgCu, alors qu'elle reste pratiquement constante pour l'alliage SnAg.

## 2-5) Conclusion

Grâce à l'étude des profils de calorimétrie différentielle à balayage, il a été mis en évidence lors de la solidification de billes d'alliage SAC<sub>(E)</sub> et de bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) de dimension analogue que la surfusion dans le cas des bumps est plus faible que celle des billes. Cette diminution du degré de surfusion est liée soit à la présence de l'intermétallique Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, formé à l'interface Cu/alliage, en contact direct avec l'alliage liquide soit par la présence d'inclusions solides micrométriques (ou submicrométriques) déposées lors du dépôt électrochimique, qui peuvent l'un comme l'autre agir comme site de germination préférentielle. Le degré de surfusion est d'autant plus important que la dimension du système est réduit, ce qui est vérifié sur des billes d'alliages SAC de différentes dimensions (70 $\mu\text{m}$  et 450 $\mu\text{m}$ ), mais pas avec les micro-bumps car les pics de solidification sont indiscernables dans le cas des micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ). (Le signal exothermique de solidification est probablement confondu avec le bruit du signal DSC).

La microstructure des bumps après le dépôt présente des grains de structure colonnaire de 2 à 3 $\mu\text{m}$  de largeur pour les micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) et proche de 10 $\mu\text{m}$  voire plus pour les bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ). L'argent et le cuivre y sont dispersés de manière hétérogène formant de grands précipités (de 5 à 10 $\mu\text{m}$  pour l'argent et supérieur au micron pour le cuivre). A l'issue du reflow, la microstructure du bump ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) est constituée de grains d'étain primaire entourés d'eutectiques biphasés et triphasés où les précipités riche en cuivre et en argent de taille submicrométrique sont dispersés de manière relativement homogène. L'incidence de différents paramètres sur la microstructure de l'alliage de brasure est évaluée comme le nombre de reflows, la vitesse de refroidissement et la composition de la chimie de brasure. Même si des petites tendances de modification de la microstructure de l'alliage de brasure avec ces paramètres ont été observées, il peut être conclu que dans la gamme de paramètres utilisée dans cette étude (nombre de reflows, vitesse de refroidissement, composition), l'influence de ces paramètres n'est pas très significative, du moins à partir des résultats d'analyses de caractérisations utilisées dans cette étude.

## 3) **Etude du système interfacial**

### 3-1) Introduction

Dans ce paragraphe les interactions interfaciales entre l'alliage liquide SAC<sub>(E)</sub> et le cuivre ou le nickel solide seront étudiées. Dans le cas où l'alliage sera en contact direct avec le cuivre, les micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) et bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) constituent l'objet d'études, tandis que seuls les micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) sont exploités dans le cas où le substrat est en le nickel. En effet, comme cela a été vu dans le paragraphe 4 du premier chapitre, la cinétique réactionnelle est réduite dans le cas du couple Ni/Sn par rapport au couple Cu/Sn. Le caractère limitant du volume de brasure et l'aspect critique de la réactivité interfaciale se posent d'avantage pour les connexions inter-puce ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) que pour les connexions en face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ). L'interaction entre l'alliage liquide SAC et le plot de cuivre ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) sera d'abord présentée, et ce, en utilisant différents profils thermiques, qu'ils soient d'intérêt pratique ou bien pour la compréhension des mécanismes mis en jeu. Une comparaison entre les interactions Cu/SAC existant au sein du micro-bump et du bump face arrière sera ensuite

réalisée. Un bref paragraphe sera dédié au phénomène de mouillage réactif de l'alliage liquide sur les parois verticales du plot de cuivre (pour les deux dimensions de bumps). Enfin, les interactions entre l'alliage liquide SAC<sub>(E)</sub> et le nickel solide seront présentées dans le cas des micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ).

### 3-2) Interaction entre l'alliage SAC<sub>(E)</sub> liquide et le cuivre solide

Avant de présenter l'étude des interactions entre l'alliage SAC liquide et le cuivre solide lorsque différents profils thermiques sont imposés, l'état initial du système après le dépôt électrolytique est présenté pour les deux types de bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$  et  $\phi = 80\mu\text{m}$ ).

#### 3-2-1) Etat initial de l'interface Cu/SAC après le dépôt (interaction à l'état solide).

La figure 3-17 présente deux images MEB de l'interface Cu/alliage SAC après le dépôt pour des bumps de diamètre égale à  $80\mu\text{m}$  (figure 3-17a) et de diamètre égal à  $25\mu\text{m}$  (figure 3-17b et 3-17c). Cette figure montre clairement que dans les deux cas une couche réactionnelle entre le cuivre et l'alliage est formée à l'interface. Cette couche est continue et irrégulière comme cela a été vu à plusieurs reprises au cours du chapitre premier (voir par exemple [74]) et d'épaisseur moyenne micrométrique. Cette observation est cohérente avec le fait qu'un mécanisme d'interdiffusion à l'état solide entre le cuivre et l'étain à faible température peut conduire à la formation d'une couche interfaciale continue [156]. En effet la température maximale pendant le dépôt électrolytique ne dépasse pas  $30^\circ\text{C}$ , cependant plusieurs jours peuvent s'écouler à température ambiante entre l'élaboration du bump et sa caractérisation, ce qui pourrait contribuer à la croissance de la couche interfaciale. Notons aussi que l'opération d'enrobage, qui nécessite un recuit de plus de 3h à  $70^\circ\text{C}$  (voir annexe A3), peut conduire à une évolution du système interfacial.

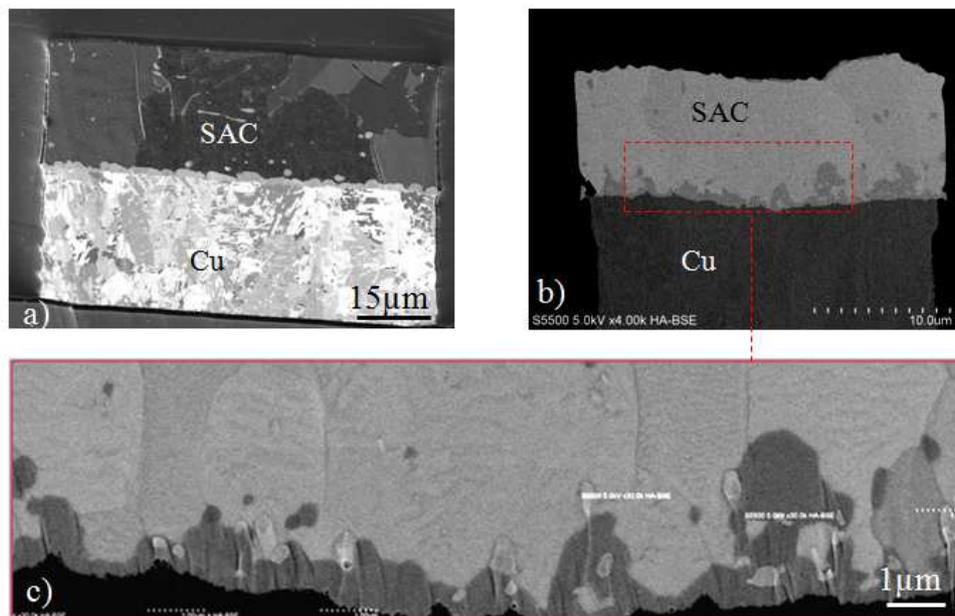


Figure 3-17: Observation en imagerie ionique (FIB) d'un bump face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) après électrodéposition (a). Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) (b, c) après électrodéposition. Focus sur la zone interfaciale (c).

A partir d'une caractérisation par sonde ionique focalisé (FIB), il peut être remarqué que la couche réactionnelle est parfois discontinue (figure 3-18b) et ne révèle pas les scallops de géométrie hémisphérique classiquement observés lors des interactions Cu/Sn à l'état solide et à haute température [64, 74-75]. La formation de cette couche réactionnelle peut alors être

attribuée essentiellement à un mécanisme de diffusion aux joints de grains comme suggéré par A. Paul [157].

Il est important de noter que des microcavités sont clairement visibles au niveau de l'interface entre le cuivre et la couche réactionnelle. Ces microcavités peuvent être discernées sur la partie inférieure du cliché en imagerie ionique (figure 3-18c) et plus facilement sur celui en microscopie MEB (figure 3-17c).

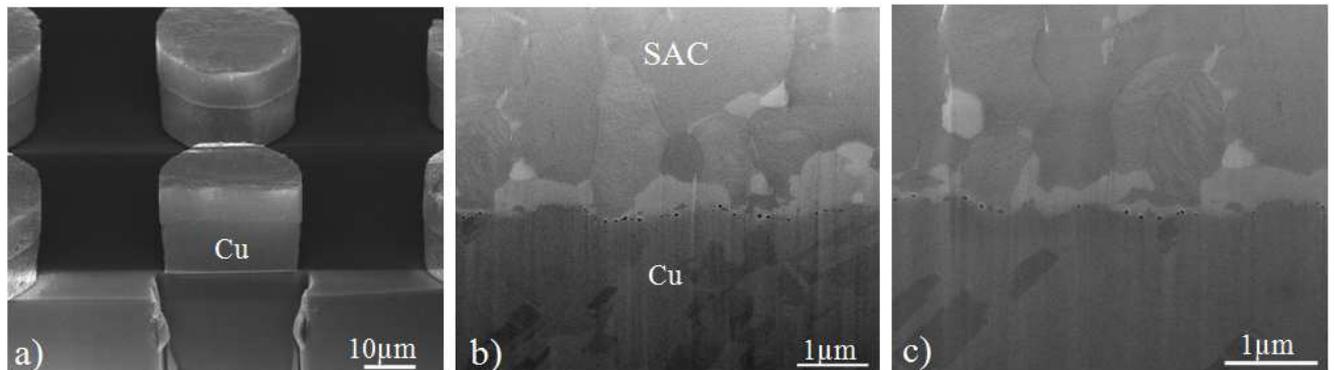


Figure 3-18: Réalisation d'une coupe transversale par abrasion ionique (FIB) sur micro-bump après électrodéposition (ECD). Vue générale (a), focus sur la zone interfaciale (b, c).

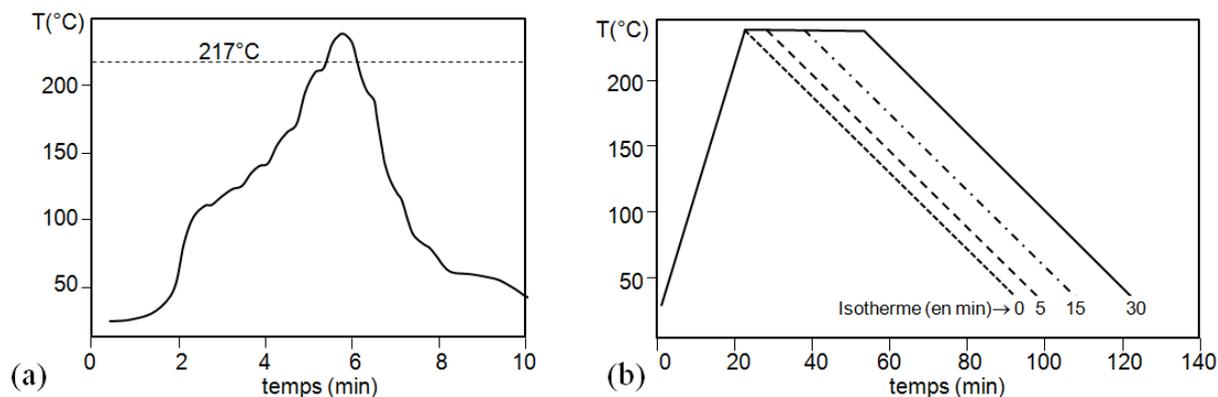
Il s'agirait vraisemblablement de trous Kirkendall formés à de faibles températures (<100°C) à l'interface entre le cuivre et la couche réactionnelle, suggérant ainsi que même dans ce domaine de température le cuivre serait l'élément le plus mobile. Ce résultat est par conséquent singulier comparativement à l'état de la littérature à ce jour. Dans l'étude de W. Yang et R. W. Messler [158], les trous Kirkendall sont observés lors de mise en contact d'alliage SnAg avec le cuivre à 140°C et 190°C, mais lorsque la température est abaissée à 90°C ou 40°C les trous ne sont pas discernables.

### 3-2-2) Interaction entre l'alliage SAC<sub>(E)</sub> liquide et le cuivre solide dans le cas de micro-bump

Dans ce paragraphe les interactions entre le cuivre solide et l'alliage SAC<sub>(E)</sub> liquide dans le cas de micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) seront étudiées lorsque différents profils thermiques sont appliqués au système. Le premier profil thermique appliqué est celui utilisé dans l'industrie, appelé reflow (ou refusion) qui consiste à chauffer jusqu'à une température maximale de 20°C à 30°C au-dessus de la température de fusion de l'alliage. Pour le profil de reflow utilisé dans le cadre de notre étude, la vitesse de chauffe est d'environ 40°C.min<sup>-1</sup> et la vitesse de refroidissement de 90°C.min<sup>-1</sup> (voir paragraphe 3-4-3 du chapitre 2 et figure 2-22). La figure 3-19a présente le profil thermique type d'un reflow utilisé dans l'industrie et repris pour cette étude. La durée pendant laquelle l'alliage se trouve à une température supérieure à sa température de fusion est de quelques dizaines de secondes (dans notre cas entre 35s et 40s).

Comme mentionné au cours du chapitre premier, il arrive fréquemment qu'un joint de brasure subisse plusieurs reflows (successifs ou non), soit au cours des différentes étapes du procédé de montage, ou éventuellement au cours d'opérations de réparations. Dans la présente étude 5 reflows successifs ont été appliqués, ce qui correspond généralement à la contrainte thermique appliquée sur le micro-bump depuis sa synthèse jusqu'à la mise en boîtier.

Afin d'étudier l'évolution du système interfacial pour des durées de maintien à l'état liquide plus élevées, des maintiens isothermes à l'état liquide ont été effectués à différentes températures (223°C, 230°C et 240°C), et pour des durées de maintiens de 0min, 5min, 15min et 30min. Ces expériences de maintiens isothermes ont été effectuées dans un appareil DSC 2920 décrit au paragraphe 5 du chapitre 2. A titre d'exemple, les profils thermiques lors de maintiens isothermes à 240°C sont donnés sur la figure 3-19.



	Vitesse de chauffe (°C/min <sup>-1</sup> )	T (°C)	Temps de maintien à T <sub>max</sub> (min)				Vitesse de refroidissement (°C/min <sup>-1</sup> )	Temps de maintien à T > T <sub>fusion</sub> (s)			
Reflow	40	238	0min				90	35-40			
Appareil DSC	10	223	0	5	15	30	3	130	430	1030	1930
		230	0	5	15	30		310	610	1210	2110
		240	0	5	15	30		680	980	1580	2480

Figure 3-19: Profil de recuit  $T(t)$  dans un four à passage ou reflow (a), profils de recuit avec maintiens isothermes (0min, 5min, 15min et 30min) à 240°C (b), récapitulatif des propriétés de chacun des profils thermiques (c)

Deux méthodes seront utilisées pour caractériser la morphologie et/ou la composition des produits réactionnels à l'interface Cu/SAC:

- La méthode classique, consistant à couper les systèmes micro-bumps selon un plan orthogonal à l'interface Cu/SAC, suivie de différentes caractérisations (en microscopie MEB ou en spectroscopie EDX) et de mesures d'épaisseurs moyennes des couches réactionnelles dans le plan de coupe. Il s'agit alors de caractérisation morphologique bidimensionnelle (2D).
- La caractérisation morphologique à trois dimensions (3D) du produit de réaction par la méthode de tomographie par projection effectuée à l'ESRF (voir paragraphe 6 du chapitre 2) pour un nombre limité d'échantillons.

Le but de l'analyse tridimensionnelle de la morphologie du produit réactionnel est d'une part d'obtenir la morphologie de ce produit sous toute l'interface Cu/alliage et d'autre part de mesurer le volume total de cette couche afin d'en déduire une épaisseur moyenne et la comparer avec les épaisseurs moyennes obtenues lors de caractérisations 2D.

#### a) Système interfacial Cu/SAC<sub>(E)</sub> après un reflow

Après optimisation du procédé de synthèse du micro-bump tel que décrit au chapitre 2, puis application de l'étape de reflow, l'alliage SAC présente la forme hémisphérique caractéristique (figure 3-20a). Sur les images MEB d'une coupe transversale de l'échantillon, une couche réactionnelle est bien visible à l'interface (figure 3-20b et 3-20c). Cette couche réactionnelle est franchement continue mais son épaisseur est variable du fait de sa morphologie en scallops (entre 6 et 8 scallops en moyenne sur un plan de coupe sont distingués). L'épaisseur moyenne est évaluée à  $1,65 \pm 0,15 \mu\text{m}$  par un calcul de l'aire de la couche effectué sur un ensemble de coupes transversales.

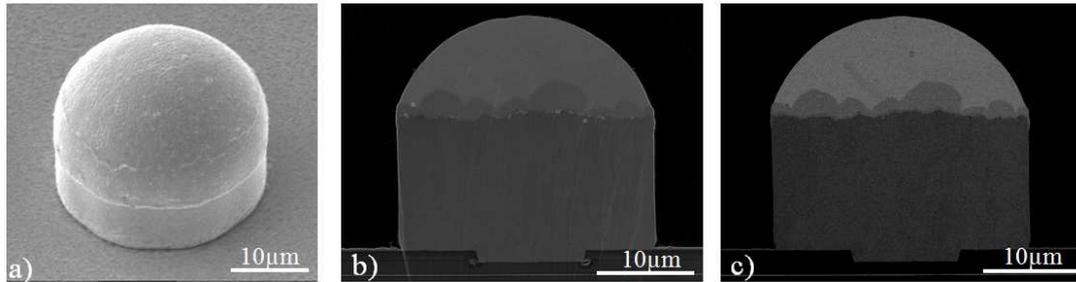


Figure 3-20 : Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un micro-bump après reflow. Vue générale (a), après coupe transversale (b, c). Mode de détection secondaire (b), mode de détection rétrodiffusé (c).

Un grossissement plus élevé sur MEB (figure 3-21) permet de distinguer d'avantage de détails à l'interface Cu/SAC. Tout d'abord, il peut être constaté que le produit de réaction est composé de deux couches:

- Une couche mince de 200nm à 300nm et continue située du côté du cuivre.
- Une seconde couche continue et irrégulière du côté de la brasure d'épaisseur beaucoup plus élevée.

Les trous Kirkendall déjà observés avant le reflow sont localisés essentiellement à l'interface entre le cuivre et la couche réactionnelle (figure 3-21b et 3-21d). Leur taille moyenne (~100nm) et leur nombre semblent être identiques à ceux déterminés dans le cas des échantillons après le dépôt électrochimique (figure 3-18). Notons cependant que le caractère limité de l'observation en coupe transversale de l'effet Kirkendall ne permet pas d'être affirmatif à ce propos.

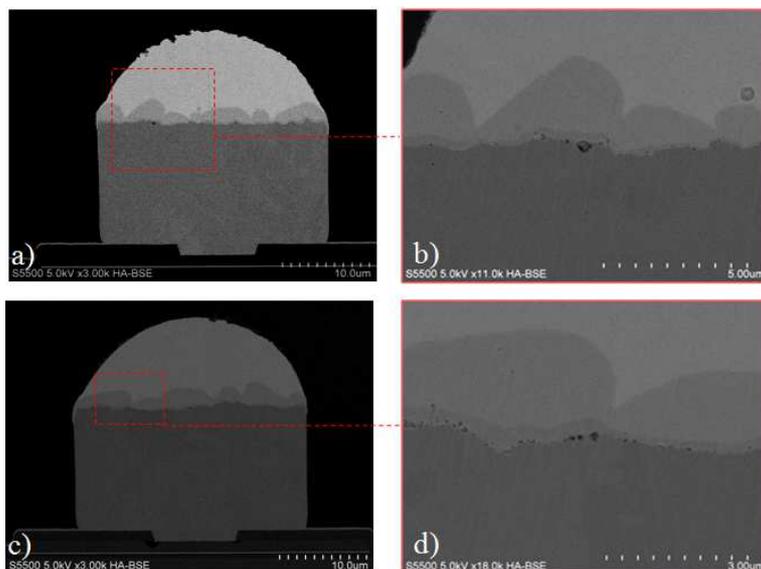


Figure 3-21: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de micro-bump après reflow. Vue d'ensemble (a, c)), focus sur la zone interfaciale (b, d).

Afin d'analyser plus finement l'interface Cu/SAC<sub>(E)</sub>, une caractérisation en microscopie électronique en transmission (MET) est effectuée. La figure 3-22 présente une image TEM de l'interface Cu/alliage SAC<sub>(E)</sub> ainsi que des balayages en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) révélant des aires riches en étain, en argent ou en cuivre.

Les différences de contrastes laissent distinguer une couche fine d'épaisseur 100nm-200nm, surplombant le cuivre (figure 3-22a). La confrontation des cartographies de zones

riches en cuivre et riches en étain (figure 3-22c, 3-22d) permet d'identifier clairement qu'entre le cuivre et l'alliage SAC il y a une zone réactionnelle et que cette zone comprend deux couches: une première couche très fine en contact avec le cuivre et d'ailleurs, plus riche en cuivre, au vue des contrastes, que la deuxième couche de forme ondulée. Cette seconde couche présente des aspérités hémisphériques (ou scallops) déjà observées par exemple dans les références [51, 93] et qui sont caractéristiques de la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

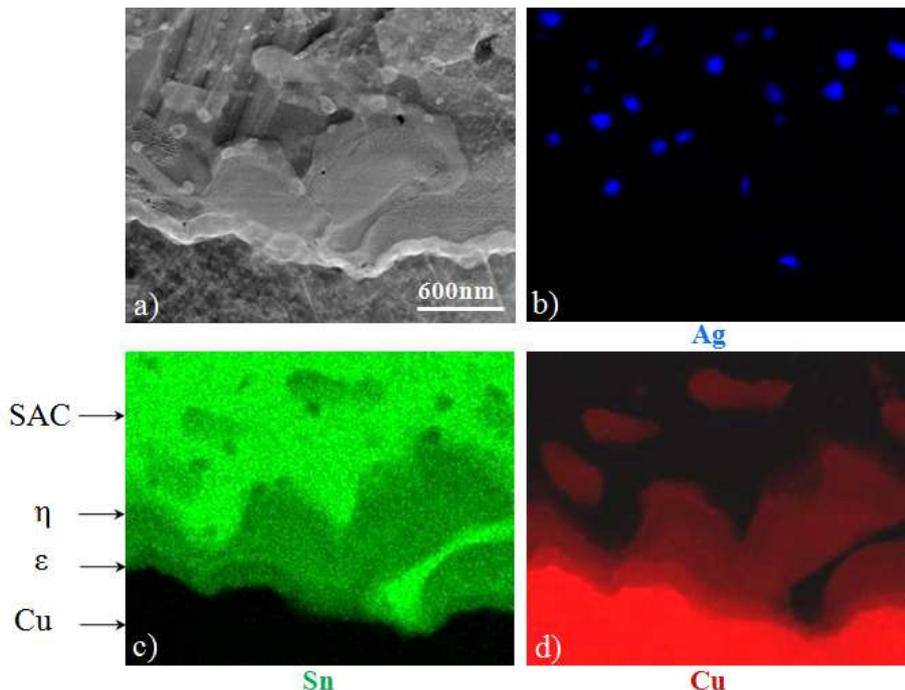


Figure 3-22: Analyse en microscopie électronique en transmission de l'interface Cu/SAC à l'issue d'un reflow (a). Balayage en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) révélant des aires riches en argent (b), riches en étain (c) et riches en cuivre (d).

L'analyse compositionnelle par EDX, apporte plusieurs informations supplémentaires. La visualisation couplée des cartographies des zones riches en argent et en étain (figure 3-22b et 3-22c) met en évidence le fait que l'emplacement des composés riches en argent correspond à celui de zones peu riches en étain. Ces zones d'une taille allant d'un peu moins de 100 nm à un peu plus de 150nm, correspondent donc à des précipités d'intermétalliques Ag<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>. Etant donné que l'alliage de brasure SnAgCu à une composition très proche de l'eutectique ternaire Sn-Ag<sub>3</sub>Sn-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, il est très probable que ces précipités soient constitués de la phase Ag<sub>3</sub>Sn.

A partir de la même caractérisation et en se focalisant sur la région de l'interface Cu/couche réactionnelle (figure 3-23a), un balayage linéaire en spectroscopie X est réalisé depuis le cuivre jusqu'à la couche ondulée (scallop), en passant par la couche mince (figure 3-23b). L'analyse fournit la quantification des pourcentages atomiques de chacune des deux espèces (Cu et Sn) (figure 3-23c). Cette analyse confirme la présence de deux phases dont la plus mince du côté du cuivre est plus riche en cuivre. Les quantifications, d'environ 80% Cu - 20% Sn pour la phase fine et environ 65% Cu - 35% Sn pour la phase ondulée, ne correspondent pas aux compositions nominales des phases Cu<sub>3</sub>Sn et Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> respectivement. Au cours de la caractérisation, plusieurs artefacts ou imprécisions suggèrent que la quantité de cuivre est surestimée. Cela pourrait être lié à une fluorescence du cuivre due au porte échantillon du microscope HELIOS 2. Etant donné que dans le domaine de température inférieure à 300°C seules les phases  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn et  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> sont observées dans le système Cu-Sn, les deux couches interfaciales sont supposées être constituées des phases  $\epsilon$  et  $\eta$ .

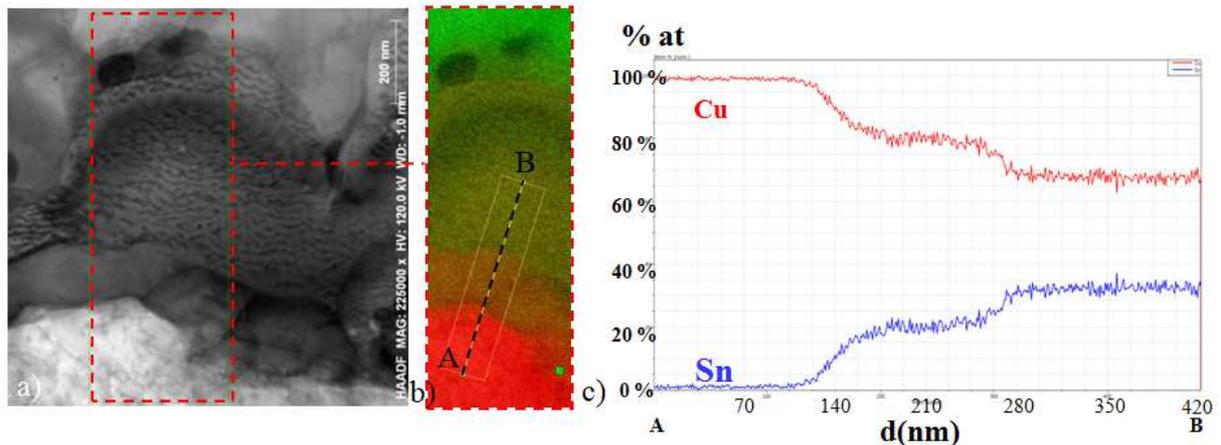


Figure 3-23: Cliché en microscopie électronique en transmission de l'interface Cu/SAC à l'issue d'un reflow (a). Balayage linéaire en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) (b), quantification, en pourcentage atomique du cuivre et de l'étain au cours du balayage.

Il peut être noté que les cartographies 3-22c et 3-22d mettent aussi en évidence la présence de particules riches en étain et en cuivre sur la partie supérieure de ces clichés. Au vue du contraste, ces particules sont de concentration quasi-identique à celle de la couche réactionnelle ondulée de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  côté alliage. Ces particules, d'une taille avoisinant les 200nm à 500nm se seraient soit détachées de la couche originelle de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , ou bien constitueraient des précipités se formant lors de la solidification de l'alliage SnAgCu.

Il peut être noté également sur les figures 3-22c et 3-22d, la présence d'un nano-canal très riche en étain au travers de la couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  qui relie l'alliage avec  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (dont l'épaisseur est extrêmement faible en cet emplacement). Bien qu'il soit difficile de confirmer que de tels nano-canaux existent partout à travers la couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , cette observation conforte l'hypothèse faite fréquemment dans la littérature que la croissance très rapide de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  entre le cuivre solide et l'étain liquide ne peut pas être attribuée à une diffusion volumique du cuivre et/ou de l'étain dans  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . La croissance rapide de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  serait selon cette hypothèse, due à une diffusion en phase liquide entre les grains de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ou bien à une diffusion aux joints de grains de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Il est à noter qu'aucune de ces hypothèses n'a été validée formellement de façon expérimentale dans la littérature.

Comme indiqué précédemment, afin d'obtenir une représentation tridimensionnelle du produit de réaction, une caractérisation par la méthode de tomographie par projection a été effectuée. La figure 3-24 montre quelques clichés de tomographie par projection d'un micro-bump à l'issue d'un reflow. La radiographie d'une coupe axiale (figure 3-24a) est associée aux radiographies de coupes sagittales (figure 3-24b, 3-24c). Il peut être remarqué que le plan de coupe axiale met en évidence un nombre de scallops compris entre 25 et 30. Une coupe selon l'axe XZ sur ce cliché (figure 3-24a) révèle environ 8 scallops, ce qui concorde avec les précédentes caractérisations (figure 3-21).

Il doit être noté que la résolution du dispositif expérimental ne permet pas ici de distinguer les deux phases  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  qu'on assimile à une seule couche réactionnelle. Comme décrit au chapitre précédent, la tomographie par projection permet un calcul du volume total des intermétalliques. Il est ainsi déterminé un volume de  $495 \pm 20 \mu\text{m}^3$  après un reflow (figure 3-24), ce qui conduit (pour un diamètre du micro-bump de  $25 \mu\text{m}$ ) à une épaisseur totale moyenne de  $e = 1,00 \pm 0,05 \mu\text{m}$ . Cette valeur est inférieure à la valeur moyenne de l'épaisseur totale de la couche réactionnelle après 1 reflow déterminée à partir de la caractérisation 2D de micro-bumps  $e = 1,65 \pm 0,15 \mu\text{m}$  évaluée à partir de mesures réalisées sur 5 échantillons. Même si la valeur de  $e$  déterminée par tomographie par projection est obtenue avec une bonne précision en tenant compte du volume total de la couche

réactionnelle il ne s'agit que d'une seule valeur pour un seul échantillon. De ce fait, la dispersion autour de  $e$  due aux aléas des conditions expérimentales n'est pas évaluée ici.

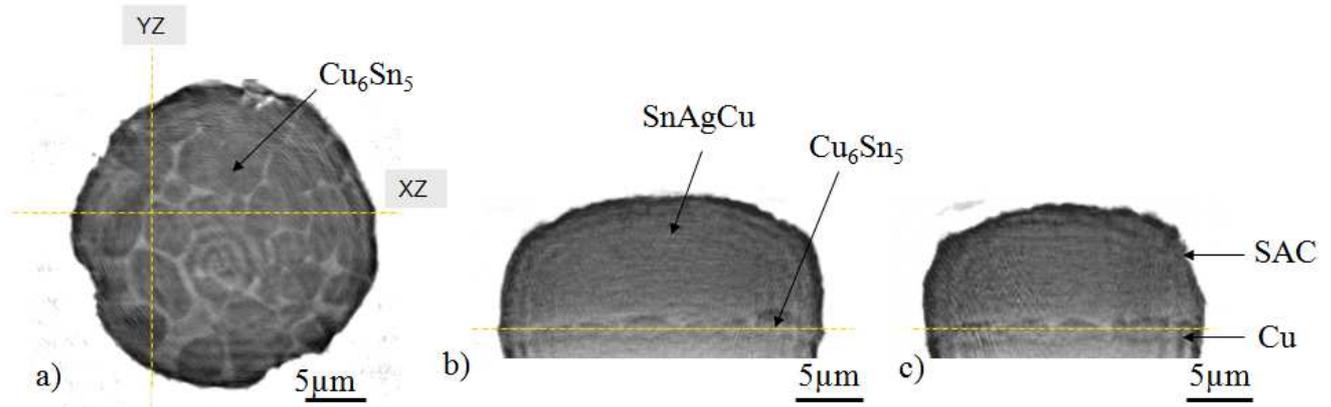


Figure 3-24: Clichés extraits de tomographie par projection d'un micro-bump après étape de reflow. Coupe axiale (a), coupes sagittales dans le plan XZ (b) dans le plan YZ (c)\*.

\* Les clichés en coupes sagittales correspondent au positionnement des lignes pointillées jaunes de la coupe axiale (a). De même, la coupe axiale (a) correspond au positionnement des lignes pointillées jaunes des coupes sagittales (b), (c).

#### b) Système interfacial Cu/SAC<sub>(E)</sub> après cinq reflows

La figure 3-25 présente des images MEB de micro-bump et de l'interface Cu/SAC pour deux échantillons ayant subi 5 reflows chacun. Comme dans le cas d'échantillons observés à l'issue d'un reflow, le produit de réaction est constitué de deux couches, une fine couche de 300nm à 500nm du côté du cuivre et une couche irrégulière du côté de la brasure mettant en évidence 3 à 6 scallops dans le plan de coupe. L'épaisseur moyenne totale de la couche réactionnelle est évaluée à  $2,25 \pm 0,15 \mu\text{m}$  (contre  $1,65 \pm 0,15 \mu\text{m}$  dans le cas d'un reflow). Non seulement l'épaisseur totale a augmenté mais également la dimension des scallops, ce qui correspond à un grossissement des grains de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  au cours du reflow par un processus de murissement d'Ostwald.

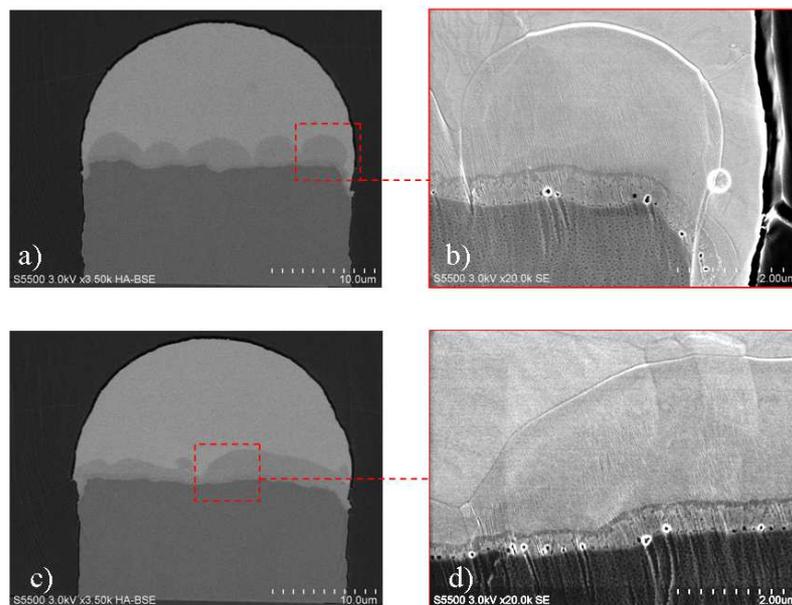


Figure 3-25: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de micro-bump après cinq reflows. Vue d'ensemble (a, c), focus sur la zone interfaciale (b, d).

A l'interface Cu/Cu<sub>3</sub>Sn des trous Kirkendall d'une taille caractéristique de 100nm sont observés, il n'y a donc, à nouveau, pas d'évolution notable de la dimension ou du nombre de trous Kirkendall. Il peut également être noté que l'alliage liquide a mouillé les parois verticales du micro-bump par mouillage réactif. Ce phénomène s'est significativement accéléré par rapport au cas précédent à l'issue d'un reflow, il sera discuté un peu plus loin (voir paragraphe 3-2-4).

c) Système interfacial après maintiens isothermes à 240°C

La figure 3-26 présente des images MEB de plusieurs micro-bumps ayant subi des maintiens isothermes à 240°C pour différentes durées de maintien: 0min, 5min, 15min et 30min. Pour rappel, les profils thermiques appliqués à ces échantillons sont donnés sur la figure 3-19. Il est remarquable que non seulement l'épaisseur moyenne de la couche réactionnelle a sensiblement augmenté par rapport au cas où un reflow était appliqué (figure 3-20 et 3-21), mais surtout que dans tous les cas la couche de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ne présente en général qu'un ou deux scallops tout au long de l'interface. De ce fait, l'erreur sur la mesure de l'épaisseur moyenne de la couche de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> est plus grande car le plan de coupe peut passer dans la vallée entre deux scallops où l'épaisseur est réduite ou bien au travers d'un ou deux scallops où l'épaisseur intermétallique est élevée. Dans les quatre cas, il est aussi possible d'évaluer l'épaisseur de la couche de Cu<sub>3</sub>Sn qui est toujours fine, continue et homogène en épaisseur. Par ailleurs le phénomène de mouillage réactif de l'alliage sur les parois verticales du plot de cuivre s'amplifie clairement avec la durée du maintien thermique.

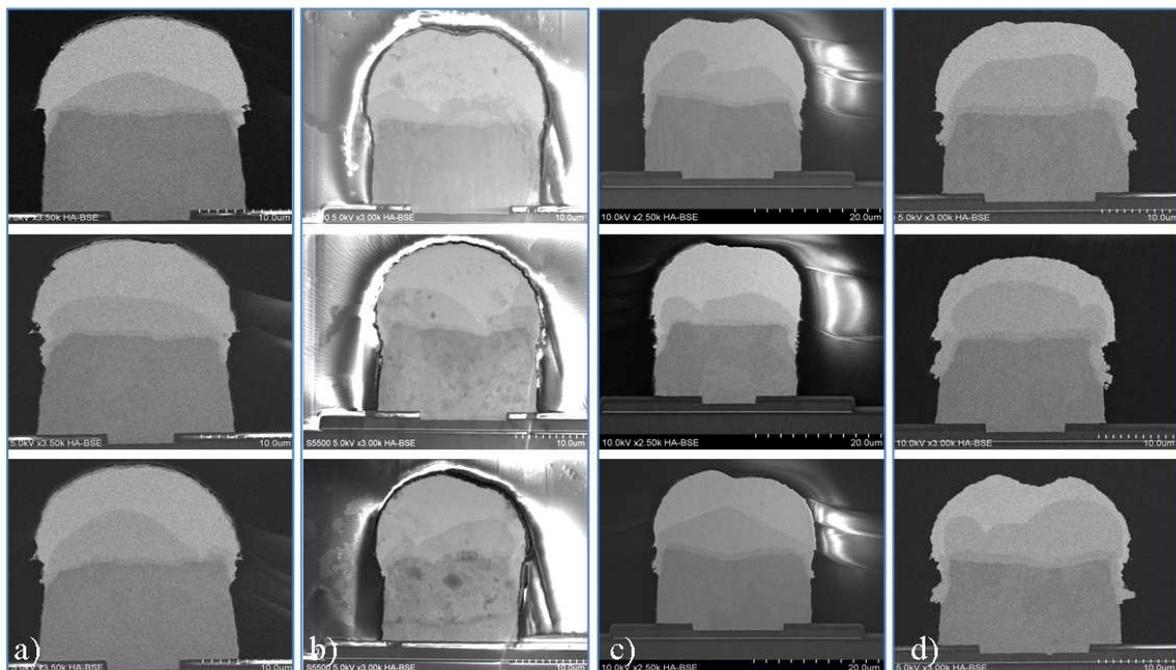


Figure 3-26: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de coupes transversales de micro-bumps ayant subi des maintiens isothermes à 240°C. 0min (a), 5min (b), 15min (c), 30min (d). Profil thermique en figure 3-19.

Une analyse plus fine de l'interface montre toujours la présence de trous Kirkendall au niveau de l'interface Cu/Cu<sub>3</sub>Sn et ceci quelle que soit la durée du maintien à 240°C (voir figure 3-27). L'observation répétée d'interfaces ayant subi des traitements thermiques sans maintien à 240°C (figure 3-27a), ou avec 30min de maintien (figure 3-27b), montre que le nombre moyen de trous Kirkendall supérieur à 50nm reste pratiquement le même (d'environ 25 à 35 trous de taille supérieure à 50nm sur toute l'interface).

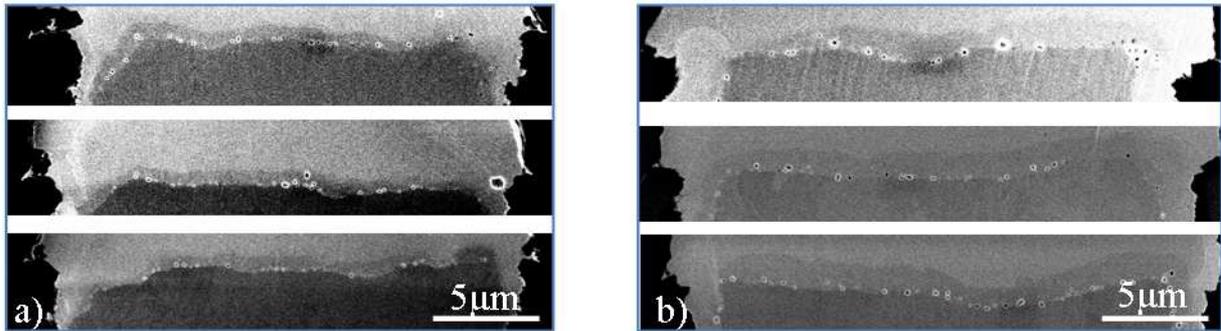


Figure 3-27: Observation MEB de la zone interfaciale de micro-bumps ayant subi des maintiens isothermes à 240°C. 0min (a) 30min (b). Profil thermique en figure 3-19.

La figure 3-28 rassemble, à titre de comparaison, quelques clichés de tomographie par projection de micro-bumps après un reflow (figure 3-28a), après 5 reflow (figure 3-28b) et après un maintien isotherme à 240°C pendant 5 minutes (figure 3-28c). Les coupes axiales (colonne gauche de la figure 3-28 correspondent à l'interface du micro-bump au niveau de la ligne pointillée jaune apparente sur les coupes sagittales (colonne de droite de la figure 3-28).

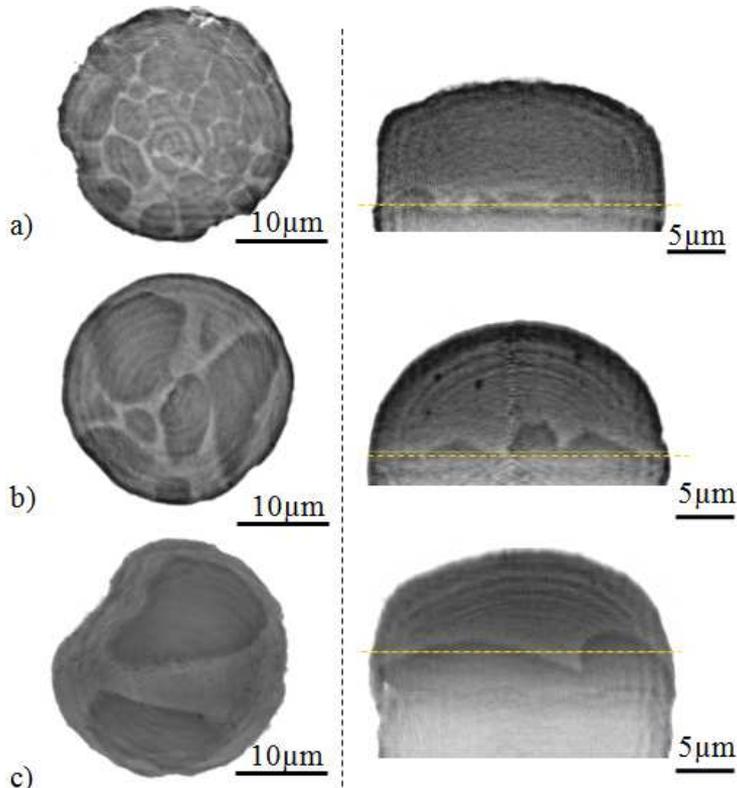


Figure 3-28: Clichés extraits de tomographie par projection d'un micro-bump après un reflow (a), après cinq reflows (b), après un maintien isotherme à 240°C pendant 5 minutes de maintien (c) (voir figure 3-19 pour le profil thermique).

Les reconstructions sagittales (colonne de droite de la figure 3-28), montrent clairement un épaississement de la couche réactionnelle lors du passage de 1 reflow à 5 reflow puis à un maintien isotherme de 5 minutes à 240°C. A partir des reconstructions axiales, il est notable que 20 scallops d'intermétallique sont présents sur le micro-bump ayant subi un reflow (figure 3-28a) alors qu'après 5 reflows seulement 7 scallops sont décomptés (figure 3-28b) et enfin, 2 scallops sont observés après le maintien isotherme à 240°C pendant 5 minutes

(figure 3-28c). Cette observation révèle clairement l'effet de coalescence des scallops ou autrement dit des grains de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  lorsque la durée de maintien à l'état liquide augmente (mûrissement d'Ostwald). Comme décrit auparavant, la tomographie par projection permet de calculer le volume total de la couche réactionnelle. Il est ainsi déterminé un volume de  $495 \pm 20 \mu\text{m}^3$  après un reflow (figure 3-28a), de  $840 \pm 30 \mu\text{m}^3$  après cinq reflows (figure 3-28b) et de  $1360 \pm 40 \mu\text{m}^3$  après un maintien de 5 minutes à  $240^\circ\text{C}$  (figure 3-28c). Ce calcul aboutit à une valeur d'épaisseur totale moyenne de la couche réactionnelle de  $1,00 \pm 0,05 \mu\text{m}$  après 1 reflow,  $1,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$  après 5 reflows et  $2,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$  après maintien de 5 minutes à  $240^\circ\text{C}$ .

d) Cinétique de croissance d'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  à l'interface Cu/alliage  $\text{SAC}_{(\text{E})}$  liquide

A partir des caractérisations de l'ensemble des échantillons décrits précédemment, un calcul de l'épaisseur moyenne des couches de composés  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a été effectué par la méthode d'image J comme décrit en annexe 6. Ces calculs sont faits dans chaque cas sur 5 échantillons différents. Lorsque l'épaisseur de la couche  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  est trop faible pour pouvoir être mesurée avec précision, seule l'épaisseur moyenne totale du produit de réaction ( $e_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} + e_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ ) a été mesurée. Notons par ailleurs que seules trois mesures d'épaisseur totale du produit de réaction ont été réalisées par une caractérisation 3D du produit de réaction par le biais de tomographie par projection après 1 reflow, 5 reflows et un maintien isotherme de 5 minutes à  $240^\circ\text{C}$ . Les tableaux 3-1 à 3-3 rassemblent l'ensemble des résultats concernant l'épaisseur moyenne de couche de  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $e_\eta$ ),  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  ( $e_\varepsilon$ ) et  $e_{\text{totale}} = e_\eta + e_\varepsilon$  pour l'ensemble des expériences décrites dans ce paragraphe.

	Temps de maintien à $T > T_{\text{fusion}}$ (s)	$e_{\text{totale}} = e_\eta + e_\varepsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	
		Image J	Tomographie par projection
1 reflow	37	$1,65 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,05$
5 reflows	185	$2,25 \pm 0,15$	$1,7 \pm 0,1$

Tableau 3-1: Récapitulatif des épaisseurs de couches réactionnelles déterminées pour les échantillons ayant subi 1 reflow et 5 reflows.

t(min) à $240^\circ\text{C}$	$e_\eta$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_\varepsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{\text{totale}}$ ( $\mu\text{m}$ )		Temps à $T > T_{\text{fusion}}$ (s)
	Image J		Image J	Tomographie	
0	$2,90 \pm 0,50$	$0,75 \pm 0,10$	$3,65 \pm 0,60$	/	680
5	$3,40 \pm 0,30$	$0,80 \pm 0,10$	$4,20 \pm 0,40$	$2,7 \pm 0,1$	980
15	$4,20 \pm 0,65$	$1,35 \pm 0,15$	$5,55 \pm 0,80$	/	1580
30	$5,30 \pm 0,40$	$1,85 \pm 0,15$	$7,15 \pm 0,55$	/	2480

Tableau 3-2: Récapitulatif des épaisseurs de couches réactionnelles déterminées pour les échantillons ayant subi des maintiens isothermes à  $240^\circ\text{C}$

	$T_{\max} = 223^{\circ}\text{C}$		$T_{\max} = 230^{\circ}\text{C}$	
t(min) de maintien	Temps à $T > T_{\text{fusion}}$ (s)	$e_{\text{totale}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Temps à $T > T_{\text{fusion}}$ (s)	$e_{\text{totale}}$ ( $\mu\text{m}$ )
0	130	$3,2 \pm 0,3$	310	$2,85 \pm 0,25$
5	430	$3,6 \pm 0,3$	610	$2,95 \pm 0,50$
15	1030	$4,5 \pm 0,7$	1210	$5,00 \pm 0,60$
30	1930	$5,4 \pm 0,7$	2110	/

Tableau 3-3: Récapitulatif des épaisseurs de couches réactionnelles déterminées pour les échantillons ayant subi des maintiens isothermes à  $223^{\circ}\text{C}$  et  $230^{\circ}\text{C}$ .

Lors de l'interaction entre le substrat de cuivre et l'alliage liquide SAC<sub>(E)</sub>, la température ne reste pas constante même pour les maintiens isothermes. En effet lors des étapes de chauffage et de refroidissement la température de l'échantillon varie de  $T_{\text{fusion}}$  à  $T_{\text{expérience}}$  et de  $T_{\text{expérience}}$  à  $T_{\text{fusion}}$  respectivement. Afin de décrire de façon quantitative la cinétique de croissance des couches réactionnelles, il a été considéré que le temps d'interaction est celui pour lequel la température de l'échantillon est supérieure à sa température de fusion ( $T_{\text{fusion}} = 217,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ; voir paragraphe 2-3-2), qui sera appelé par la suite durée d'interaction à l'état liquide,  $t_{\text{liquide}}$ . Comme la température maximale des expériences est de  $240^{\circ}\text{C}$ , la variation maximale de la température de l'échantillon  $T_{\text{expérience}} - T_{\text{fusion}}$  sera d'environ  $22^{\circ}\text{C}$ . Ce point sera à nouveau discuté à la fin de ce paragraphe lors de la comparaison de la cinétique de croissance pendant des maintiens isothermes à  $223^{\circ}\text{C}$ ,  $230^{\circ}\text{C}$  et  $240^{\circ}\text{C}$  afin d'évaluer l'erreur due à cette approximation sur le temps d'interaction à l'état liquide.

La figure 3-29 présente la variation des épaisseurs des couches réactionnelles  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  en fonction de la racine carrée de  $t_{\text{liquide}}$  pour les maintiens isothermes à  $240^{\circ}\text{C}$ . L'épaisseur de  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  et celle de  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  suit une loi parabolique:

$$e_{\eta} = k_{\eta} \sqrt{t} \text{ avec } k_{\eta} = 0,111 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2} \text{ avec un coefficient de détermination: } R^2 = 0,97$$

$$e_{\varepsilon} = k_{\varepsilon} \sqrt{t} \text{ avec } k_{\varepsilon} = 0,035 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2} \text{ avec un coefficient de détermination: } R^2 = 0,94$$

Ces lois de croissance parabolique des phases  $\eta$  et  $\varepsilon$  montre bien que:

- leur croissance est limitée par un processus de diffusion au travers de ces couches,
- au cours d'une expérience, la force motrice de diffusion reste pratiquement constante bien que l'alliage SAC<sub>(E)</sub> peut s'enrichir en cuivre lors de l'expérience pour atteindre la limite de saturation qui correspond à l'équilibre entre l'alliage liquide SnAgCu et le composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Ce point sera à nouveau discuté au paragraphe 3-2-3 qui suit.

Les valeurs de constante de croissance  $k_{\eta}(T)$  et  $k_{\varepsilon}(T)$  obtenues dans le cas des micro-bumps ( $\phi = 25 \mu\text{m}$ ) sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature et obtenues dans le cas des couples Cu/Sn<sub>(liquide)</sub> ou Cu/alliage SAC<sub>(liquide)</sub>, ou bien lorsque l'alliage liquide est sous la forme d'une gouttelette de diamètre variant de quelques centaines de microns à quelques millimètres. A titre d'exemple dans l'étude de M. Yang et al [75] dans laquelle des échantillons millimétriques de cuivre était placés en contact avec de l'étain liquide à  $240^{\circ}\text{C}$ , des constantes de croissances valant  $k_{\varepsilon} \approx 0,030 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$  et  $k_{\eta} \approx 0,139 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$  ont été déterminées pour une température de  $240^{\circ}\text{C}$  (soit des valeurs différentes de celles déterminées ici d'un facteur inférieur ou égale à 25%).

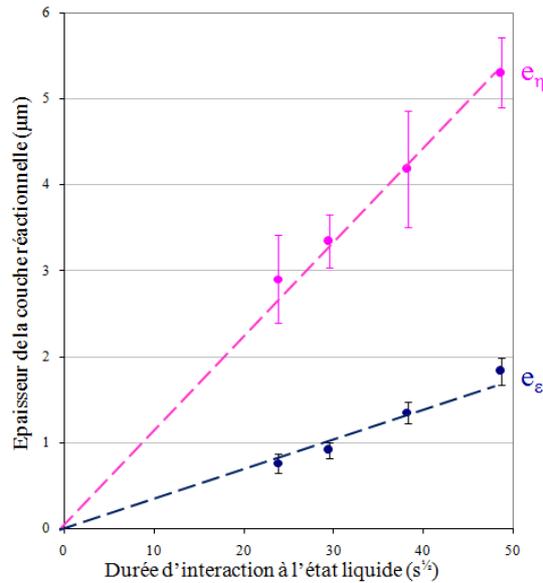


Figure 3-29: Variation de l'épaisseur totale moyenne des intermétalliques  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\varepsilon$ - $\text{Cu}_3\text{Sn}$  en fonction de la racine carrée du temps de maintien à une température supérieure à la température de fusion ( $217,5^\circ\text{C}$ ) au cours des maintiens isothermes à  $240^\circ\text{C}$  (0min, 5min, 15min et 30min). Profil thermique en figure 3-19.

La figure 3-30 présente la variation de l'épaisseur totale de la couche réactionnelle ( $e_{\text{totale}} = e_{\eta} + e_{\varepsilon}$ ) en fonction de la racine carrée de la durée de maintien à l'état liquide  $t_{\text{liquide}}$ , après 1 reflow, 5 reflows et les expériences isotherme à  $240^\circ\text{C}$  pendant 0min, 5min 15min et 30min. A titre de comparaison, sur cette figure sont reportée également trois valeurs d'épaisseurs totales mesurées par tomographie 3D. Comme le montre cette figure,  $e_{\text{totale}}$  varie pratiquement linéairement avec la racine carrée du temps:

$$e_{\text{totale}} = k_{\text{totale}} \sqrt{t} \quad \text{avec } k_{\text{totale}} = 0,147 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2} \text{ (pour les mesures par image J) avec un coefficient de détermination: } R^2 = 0,97.$$

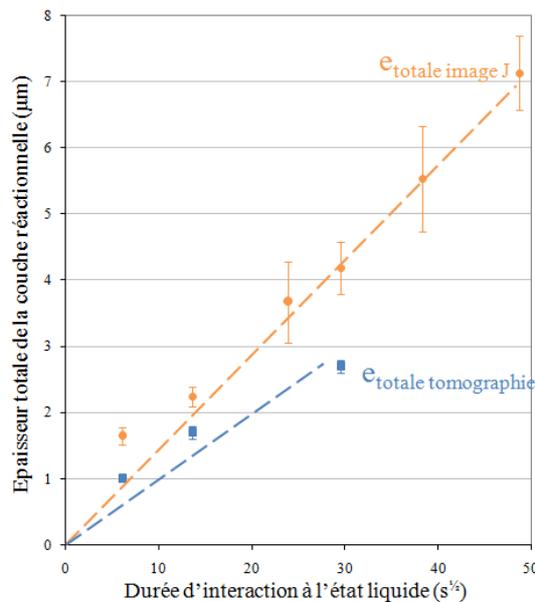


Figure 3-30: Variation de l'épaisseur totale moyenne de la couche réactionnelle ( $e_{\text{totale}} = e_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} + e_{\text{Cu}_3\text{Sn}}$ ) en fonction de la racine carrée du temps de maintien à une température supérieure à la température de fusion ( $218^\circ\text{C}$ ) après 1 reflow, 5 reflows et des maintiens isothermes à  $240^\circ\text{C}$  pendant 0min, 5min, 15min et 30min.

- Les points en beige (●) correspondent aux mesures de  $e_{totale}$  par image J (moyenne sur 5 différents échantillons ou plus pour la même durée d'interaction à l'état liquide  $t_{liquide}$ ).
- Les points en bleu (■) correspondent aux mesures de  $e_{totale}$  par tomographie. Pour rappel, il s'agit ici d'une seule mesure tridimensionnelle pour une durée d'interaction à l'état liquide  $t_{liquide}$  donnée.

Afin d'évaluer qualitativement l'influence de la température sur la cinétique de croissance de la couche réactionnelle, l'épaisseur totale du produit interfacial en fonction de la durée d'interaction à l'état liquide ( $t_{liquide}$ ) a été mesurée pour différentes températures de maintien (223°C, 230°C, 240°C). L'ensemble de ces résultats est reporté en figure 3-31.

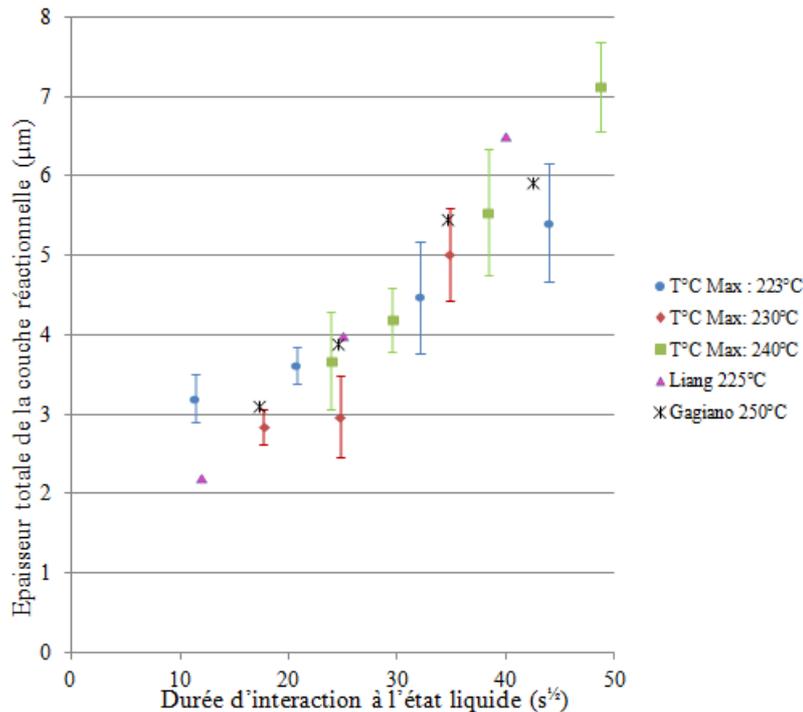


Figure 3-31: Variation de l'épaisseur totale moyenne de la couche réactionnelle ( $e_{totale} = e_{Cu6Sn5} + e_{Cu3Sn}$ ) en fonction de la racine carrée du temps de maintien à une température supérieure à la température de fusion (217,5°C) pour des maintiens isothermes à 223°C, 230°C, et 240°C pendant 0min, 5min, 15min et 30min. Voir tableaux 3-2 et 3-3.

Malgré la variation en température appliquée, qui est en fait relativement faible, les variations des valeurs de  $k_{totale}$  avec la température sont telles que l'ensemble des points de mesures n'est pas discernable du domaine de dispersion des valeurs moyennes de  $e_{totale}$ . A titre de comparaison, les cinétiques de croissances de la couche réactionnelle déterminées par R. A. Gagliano [75] sur des échantillons Cu/Sn à une température de 250°C et celles mesurées par J. Liang et al [159] sur des échantillons Cu/SAC 387 à une température de 225°C sont présentées sur le même graphique (Figure 3-31). Les cinétiques de croissance déterminées ici montrent qu'entre 223°C et 240°C il n'y a pas de différences notables de même que pour celles déterminées par J. Liang et R. A. Gagliano qui sont également dans le même domaine de cinétique. La détermination d'une énergie d'activation spécifique à la cinétique de croissance de la couche réactionnelle n'est par conséquent pas possible compte tenu du fait que les coefficients de croissance présentent des valeurs très proches avec des marges d'erreurs importantes. L'obtention d'une énergie d'activation nécessiterait soit des déterminations de cinétiques de croissances étalées sur des durées réactionnelles plus importantes ou bien d'utiliser des températures de maintiens à l'état liquide plus élevées. Cependant, dans un cas comme dans l'autre la quantité d'alliage de brasure risque d'être

rapidement limitante puisqu'à l'issue d'un maintien thermique de 30min à 240°C plus de la moitié de la brasure est consommée (figure 3-26d).

### 3-2-3) Comparaison de la réactivité interfaciale Cu/SAC<sub>liquide</sub> dans le cas de micro-bump de diamètre 25µm et dans le cas de bump de diamètre 80µm.

Comme cela a été mentionné précédemment, l'étude concerne essentiellement les micro-bumps de diamètre 25µm, mais certains aspects ont été développés également pour des échantillons de type bumps de diamètre 80µm. Ainsi, dans ce paragraphe, la réactivité interfaciale dans les deux configurations de bumps sera comparée dans le cas de maintiens isothermes de 230°C et des durées de maintien de 0min, 5min et 15min. Ces configurations présentent une différence de rapport interface réactive (A) sur volume de l'alliage liquide (V) qui est environ égal à l'inverse du rapport des diamètres:

$$\frac{(A/V)_{25}}{(A/V)_{80}} \approx \frac{d_{80}}{d_{25}} \approx 3,2$$

La figure 3-32 présente quelques images type du système interfacial pour les deux types de bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$  et  $\phi = 80\mu\text{m}$ ). Cette figure montre que dans les deux cas le nombre de scallops de la couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  diminue avec la durée de maintien à 230°C et leur taille augmente (comme vu précédemment en figure 3-26). La taille moyenne de ces scallops est pratiquement équivalente pour un temps de maintien donné. Il doit également être noté que le rapport du volume de la couche réactionnelle ( $V_c$ ) sur le volume d'alliage restant ( $V_r$ ) est beaucoup plus élevé dans le cas du micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ). Un simple calcul montre que le rapport  $V_c/V_r$  augmente de  $0,40 \pm 0,02$  à  $0,85 \pm 0,05$  lorsque la durée de maintien à 230°C augmente de 0min à 15min pour un bumps de diamètre  $\phi = 25\mu\text{m}$ . Au contraire pour le bump de diamètre  $\phi = 80\mu\text{m}$  le rapport  $V_c/V_r$  est beaucoup plus faible et n'augmente que de  $0,09 \pm 0,01$  à  $0,17 \pm 0,01$  lorsque la durée de maintien augmente de 0 à 15min.

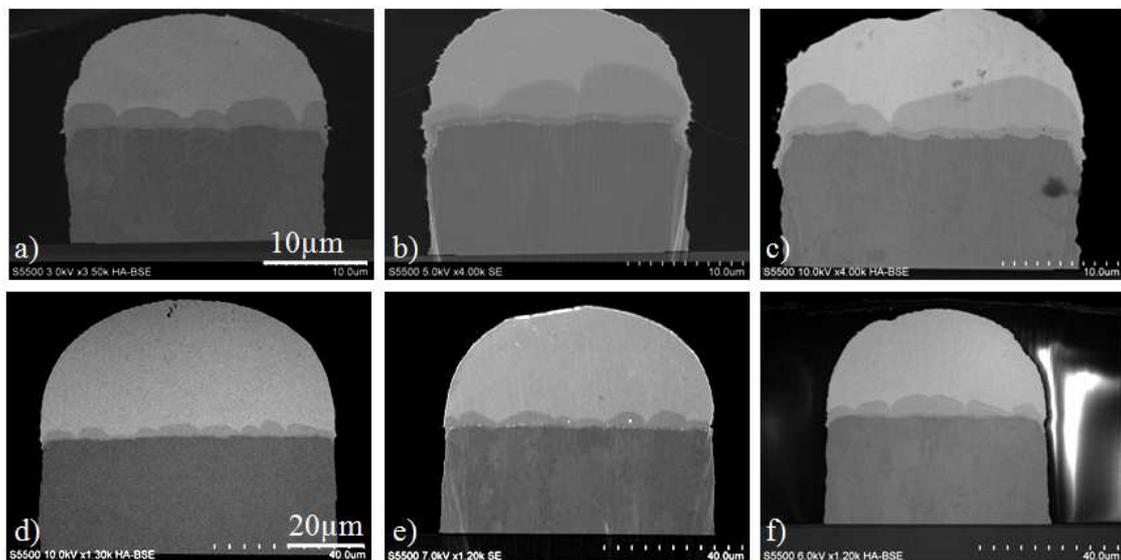


Figure 3-32: Observation MEB de coupes transversales de micro-bump de diamètre 25µm (a, b, c) et de bumps de diamètre 80µm (d, e, f) après maintien isotherme à 230°C de 0min, (a, d), 5min (b, e) et 15min (c, f).

Les épaisseurs totales moyennes d'intermétalliques sont mesurées pour chaque condition expérimentale à partir de 5 coupes transversales. Ces épaisseurs sont tracées en fonction de la racine carrée de la durée réactionnelle à l'état liquide qui est à nouveau approximée au temps passé au-dessus de la température du liquidus de 217,5°C.

La variation de l'épaisseur moyenne de la couche réactionnelle en fonction de la durée d'interaction à l'état liquide est tracée en figure 3-33. Même si le nombre de points expérimentaux sur cette figure n'est pas très élevé, il peut être conclu qu'il n'y a pas de différence de cinétique de croissance des couches réactionnelles entre les deux configurations et que la cinétique de croissance suit une loi parabolique. Ce résultat est différent de ce qui a été reporté par Y. S. Park et al [95] qui ont comparé la cinétique de croissance d'intermétalliques entre un alliage SAC 105<sub>(liquide)</sub> et le cuivre pour des billes de diamètre 200 $\mu\text{m}$ , 300 $\mu\text{m}$  et 400 $\mu\text{m}$  lors de reflow avec maintien isotherme de 1min, 2min et 3min à 250°C. Ils ont déterminé que l'épaisseur totale de la couche réactionnelle augmente lorsque le diamètre des billes diminue.

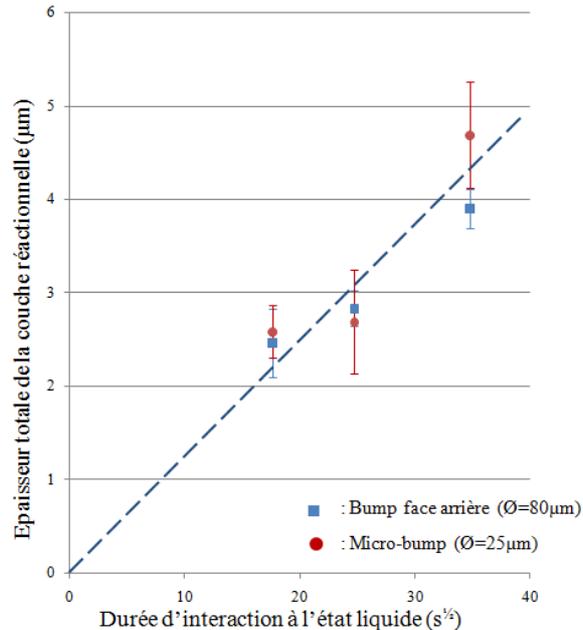


Figure 3-33: Variation de l'épaisseur totale moyenne de la couche réactionnelle ( $e_{totale} = e_{Cu_6Sn_5} + e_{Cu_3Sn}$ ) en fonction de la racine carrée du temps de maintien à une température supérieure à la température de fusion (217,5°C) lors de maintiens isothermes à 230°C. Micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ): • et bump ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ): ■.

Les auteurs attribuent cette différence au fait que la cinétique de dissolution du substrat de cuivre dans l'alliage liquide dépend de la dimension de la bille d'alliage SAC. Or dans le cas des micro-bumps étudiés dans la présente étude, le volume d'alliage liquide utilisé comparé avec le volume d'une bille de diamètre 200 $\mu\text{m}$  utilisé par Y. S. Park et al [95] est environ 30 fois plus faible pour les bumps de diamètre 80 $\mu\text{m}$  et 1000 fois plus faible pour les micro-bumps de diamètre 25 $\mu\text{m}$ . De surcroît, l'état initial du système de micro-bump étudié ici n'est pas Cu/SAC<sub>(liquide)</sub> mais Cu/intermétallique/SAC<sub>(liquide)</sub>, puisqu'il a été observé précédemment (figure 3-17) la présence d'une couche intermétallique d'une épaisseur totale moyenne d'environ 1 $\mu\text{m}$  formée lors du dépôt électrolytique. Il doit être rappelé que l'alliage SAC<sub>(E)</sub> étudié dans ce manuscrit contient (en masse %) environ 3,5-3,7% d'argent et 0,5-0,9% de cuivre et que la limite de saturation de cet alliage en cuivre (équilibre entre l'alliage liquide et la phase  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ ) est d'environ 0,9% à la température de 230°C (voir le diagramme ternaire SnAgCu en figure 1-10).

La durée de contact nécessaire à  $T = 230^\circ\text{C}$  afin d'atteindre la limite de saturation de l'alliage en cuivre peut alors être estimée (voir annexe A8). Après calcul, la durée nécessaire pour saturer le micro-bump de diamètre 25 $\mu\text{m}$  et 80 $\mu\text{m}$  est inférieure à 1s et 10s respectivement. Ceci est vérifié qualitativement par mesure de la concentration en cuivre dans

la brasure par le biais de spectroscopie X dispersive en énergie sur des coupes transversales de bumps face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) avant le reflow, après un puis cinq reflows (voir figure 3-34).

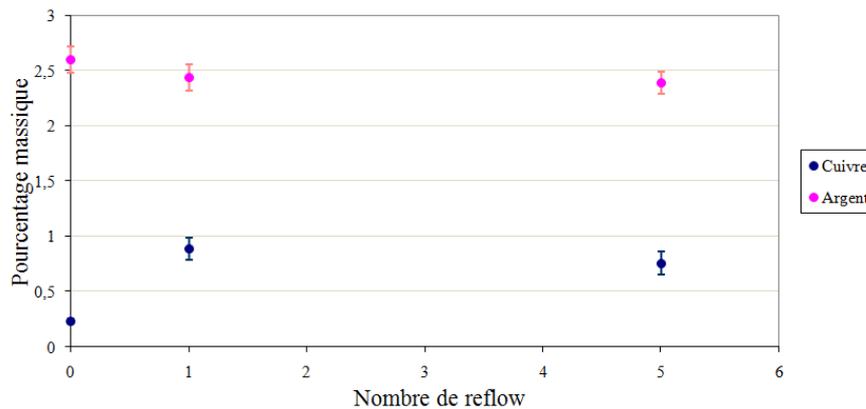


Figure 3-34: Evolution de la teneur en cuivre (points bleus) et en argent (points roses) détectées par des balayages EDX sur de larges surfaces ( $\approx 500\mu\text{m}^2$ ) de coupes transversales de bumps face arrière de diamètre  $80\mu\text{m}$  (avant reflow, après 1 et 5 reflows). Valeurs obtenues à partir d'analyses faites sur 3 échantillons.

Cette figure montre que la limite de saturation en cuivre dans l'alliage SAC est atteinte après 1 reflow ( $T_{\text{max}} = 238^\circ\text{C}$ , durée d'interaction à l'état liquide  $t_{\text{liquide}} = 37\text{s}$ ).

En conclusion de cette partie, il n'y a pas de différence significative distinguée entre le bump face arrière ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) et le micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) sur l'épaisseur moyenne du produit de réaction pour des durées d'interaction à l'état liquide ( $t_{\text{liquide}}$ ) supérieures à celle d'un reflow. Ceci est dû au fait que pour les dimensions des systèmes considérés dans cette étude, la saturation de l'alliage liquide en cuivre intervient très rapidement, en une durée inférieure à 10s.

### 3-2-4) Mouillage réactif des parois verticales du micro-bump par l'alliage SAC<sub>(E)</sub>

Comme cela a déjà été mentionné au paragraphe 3-2-2, lors de l'interaction entre l'alliage liquide et le bump, en plus de la réactivité interfaciale étudiée jusqu'ici à l'interface horizontale entre le cuivre et l'alliage liquide, il y a aussi un léger étalement et une réactivité de l'alliage liquide avec les parois verticales du plot de cuivre (voir par exemple figure 3-27). La figure 3-35 montre quelques clichés MEB de zones proches des parois latérales des bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) où cet étalement a eu lieu. A titre de comparaison, une image d'un échantillon après le dépôt (sans passage à l'état liquide) a été également reportée sur cette figure.

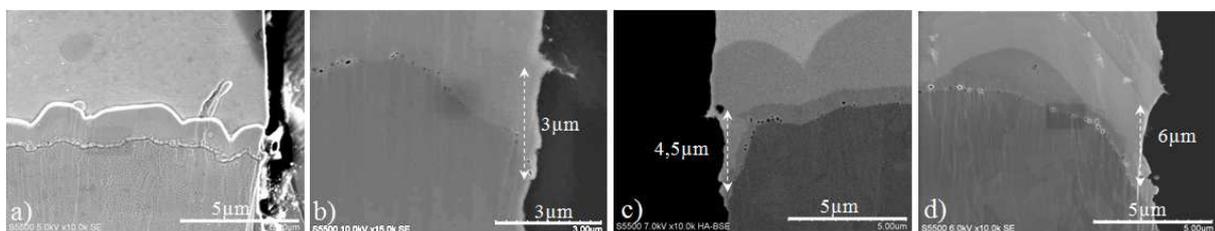


Figure 3-35: Zoom en microscopie électronique à balayage (MEB) de la région interfaciale de coupes transversales de bumps de  $80\mu\text{m}$  après dépôt de l'alliage (a) après maintiens isothermes à  $230^\circ\text{C}$  de 0min (b), 5min (c) et 15min (d).

Cette figure montre que la distance d'étalement de l'alliage sur les parois verticales du micro-bump (définie arbitrairement ici à partir de l'interface Cu/intermétallique) augmente avec le temps de maintien à l'état liquide. La figure 3-36 présente la variation de cette distance  $l$  moyennée avec la durée de maintien à l'état liquide à  $230^\circ\text{C}$  et  $240^\circ\text{C}$  pour des

bumps de diamètre  $25\mu\text{m}$  et  $80\mu\text{m}$ . Il peut être constaté que pour le même diamètre de micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ )  $l$  augmente lorsque la température augmente alors que pour le même traitement thermique,  $l$  augmente lorsque  $\phi$  passe de  $25\mu\text{m}$  à  $80\mu\text{m}$ .

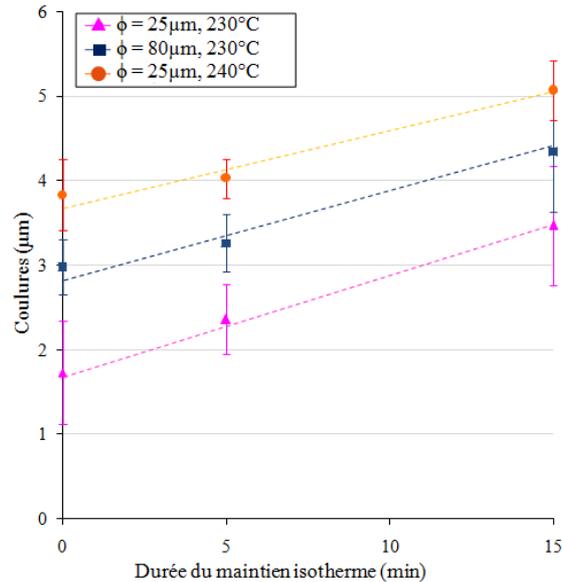


Figure 3-36: Evolution de l'étalement verticale de l'alliage liquide dû au mouillage réactif en fonction de la durée du maintien isotherme à  $230^\circ\text{C}$  et  $240^\circ\text{C}$  des bumps.

Avant de discuter de ce phénomène, le cas du mouillage non réactif (mouillage physique) d'un liquide sur un solide S est tout d'abord examiné (voir figure 3-37a). Soit  $\theta$  l'angle d'équilibre du liquide L sur une surface parfaitement plane du solide S. Considérons une gouttelette de ce liquide sur la surface horizontale du solide cylindrique tel que le diamètre de base de la goutte soit inférieur à celui du solide : position (1) de la goutte sur la figure 3-37a. Si du liquide est ajouté ensuite, le liquide s'étale sur la surface horizontale du solide et l'angle de contact est toujours égal à  $\theta$  jusqu'à la position (3) lorsque la ligne triple atteint le point A (arrête franche). Si du liquide est à nouveau ajouté, la goutte sera créée sur l'arrête franche (c'est-à-dire le périmètre du solide) et ceci jusqu'à ce que l'angle  $\beta$  formé entre la goutte et la surface verticale du solide ( $S_1$ ) soit supérieur à l'angle de contact  $\theta$  [160]. Donc la goutte sera ancrée sur l'arrête franche tant que l'angle  $\beta$  est tel  $\theta \leq \beta \leq \beta^* = 90^\circ + \theta$ . Ainsi par exemple, si l'angle d'équilibre  $\theta = 30^\circ$  alors la goutte sera ancrée tant que  $30 \leq \beta \leq 120^\circ$ .

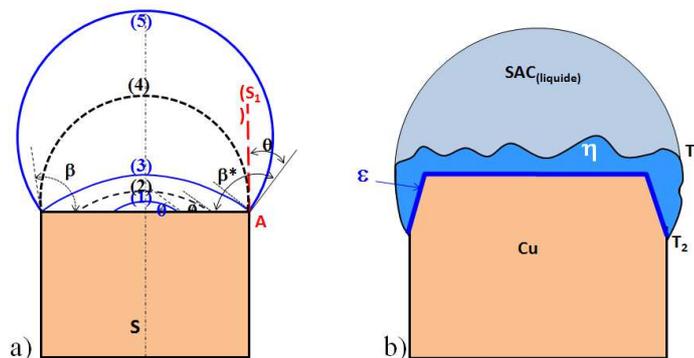


Figure 3-37: Schéma représentant les positions successives d'un liquide non réactif sur la surface horizontale plane d'un solide S lors d'ajouts successives de liquide (a). Représentation schématique de la réactivité entre l'alliage SAC liquide et les parois latérales du plot de cuivre (b).

Revenons maintenant au cas de mouillage réactif de l'alliage liquide SAC sur le cuivre (figure 3-37b) avec un angle d'équilibre  $\theta$  qui varie d'environ  $25^\circ$  à  $35^\circ$ , donc bien inférieur à  $90^\circ$  [161]. Lors de la fusion de l'alliage SAC sur le plot de Cu, on aura presque instantanément une calotte sphérique d'alliage liquide sur la surface horizontale du plot de Cu avec un angle  $\beta$  qui est d'environ  $90^\circ$  (voir figure 3-5). Comme l'alliage liquide SAC réagit avec le substrat de cuivre, cette réaction conduit tout d'abord à une modification de la géométrie de l'arrête (c'est-à-dire du périmètre) et ensuite, la réaction entre l'étain et le cuivre sur la paroi verticale peut se poursuivre par exemple par un mécanisme de "mouillage secondaire" [160]. Le mouillage secondaire concerne le mouillage ou l'infiltration des rugosités de la surface de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  tout au long des parois verticales du point  $T_1$  au point  $T_2$  (figure 3-37b). Un autre mécanisme possible serait la diffusion rapide des atomes d'étain sur la surface de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et réagissant avec les atomes de cuivre conduisant ainsi à un épaissement du produit réactionnel ( $\eta + \varepsilon$ ) et à un déplacement du point  $T_2$  vers la base du plot de cuivre.

Cette réactivité sur les parois latérales du plot de cuivre peut conduire à une dégradation partielle du plot qui sera d'autant plus importante que le temps d'interaction est élevé et la hauteur du plot faible.

### 3-3) Interaction entre l'alliage SAC<sub>(E)</sub> et le nickel solide pour des micro-bump de diamètre 25 $\mu\text{m}$

Le nickel peut être introduit dans le micro-bump en remplacement du cuivre du plot ou bien être associé au cuivre pour former, selon les proportions, des intermétalliques "hybrides" type  $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$  ou  $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$  [162]. Dans notre cas, le nickel est introduit entre le cuivre et la brasure en quantité suffisamment importante (épaisseur initiale:  $2\mu\text{m}$ ) pour que sa consommation par réaction avec l'étain, ne reste que partielle. L'expression de couche "barrière de diffusion" entre le cuivre et la brasure est parfois employée. Cette couche occulte en effet les réactions entre le cuivre et la brasure. Cependant le système Ni/Sn, bien que de réactivité réduite par rapport au système Cu/Sn est susceptible de former des composés intermétalliques comme vu au chapitre premier. Avant d'étudier l'interaction entre l'alliage SAC liquide et le nickel solide (pour  $\phi = 25\mu\text{m}$ ), lorsque différents profils thermiques seront imposés, l'état initial du système interfacial Ni/SAC après le dépôt électrolytique sera présenté.

#### 3-3-1) Etat initial de l'interface Ni/SAC après le dépôt

La figure 3-38 présente des clichés MEB de coupes transversales de micro-bumps avec nickel à l'issue du dépôt électrolytique. En zoomant sur l'interface Ni/SAC, une couche réactionnelle peut être discernée. Cette couche est continue (figure 3-38b, 3-38d) et son épaisseur moyenne avoisine le demi-micron. L'interface entre la couche réactionnelle et l'alliage présente une morphologie irrégulière et facettée comme celle qui a été observée précédemment dans le système Cu-SAC<sub>(Solide)</sub> à l'état liquide (figure 3-17 et 3-18). Par contre, l'interface entre la couche réactionnelle et le nickel est régulière. Aucune microcavité n'est discernable aux interfaces réactionnelles. Ce type de couche réactionnelle entre le nickel et la brasure à l'état solide a été reporté aussi dans la littérature [89]. Par ailleurs, il peut être remarqué un décrochement entre la couche de nickel et le cuivre sous-jacent sur l'arrête verticale du micro-bump (figure 3-38a, 3-38b et 3-38c) qui est dû à une gravure latérale du cuivre se produisant au cours de la gravure humide de la couche d'accroche (titane) et d'initiation (cuivre).

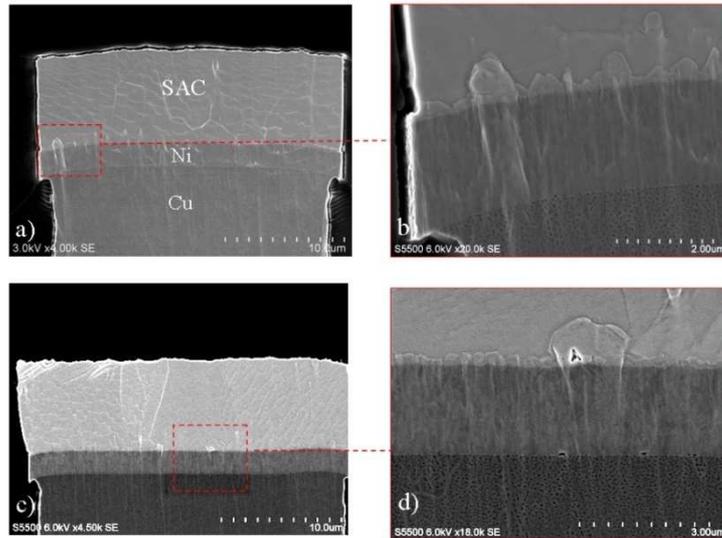


Figure 3-38: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) avec nickel après électrodéposition (ECD). Vue générale (a, c), zoom sur la zone interfaciale (b, d).

### 3-3-2) Interaction entre l'alliage SAC<sub>(E)</sub> liquide et le nickel solide au sein des micro-bumps

Dans ce paragraphe, les interactions entre l'alliage SAC<sub>(E)</sub> liquide et le nickel solide seront étudiées lorsque différents profils thermiques sont appliqués au système. L'état du système interfacial sera analysé à l'issue d'un reflow, de cinq reflows et de maintien isothermes de 0min, 5min, 15min et 30min à 240°C (voir figure 3-19 pour les profils thermiques).

#### a) Système interfacial Ni/SAC<sub>(E)</sub> après un reflow

La figure 3-39a donne une vue globale de l'échantillon après un reflow et la figure 3-39b une vue après une coupe transversale. L'inspection du système interfacial montre la formation d'une couche réactionnelle (figure 3-39c et 3-39d) qui présente une morphologie fragmentée en dendrites acérées comme décrit au premier chapitre (figure 1-44 [89]).

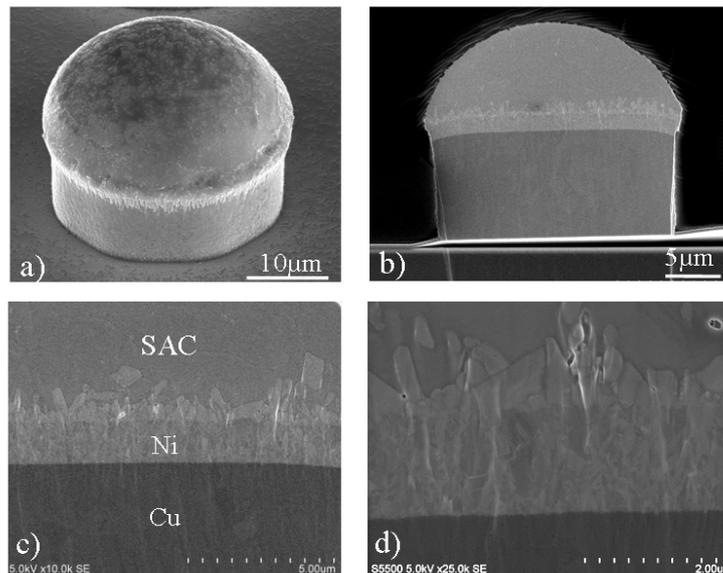


Figure 3-39: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un micro-bump  $\phi = 25\mu\text{m}$  après reflow. Vue générale (a), après coupe transversale (b), zoom sur la région interfaciale (c, d).

De la même manière que précédemment pour le mico-bump d'intégration standard Cu/SAC, le système interfacial Ni/SAC est caractérisé plus finement par microscopie électronique en transmission (figure 3-40). Le cliché de la figure 3-40a met en évidence la couche réactionnelle dont les grains sont discernables. Ces deniers présentent une hauteur comprise entre 0,5 $\mu$ m et 1 $\mu$ m pour une largeur moyenne de 0,5 $\mu$ m. L'analyse spectroscopique (EDX) révèle la présence de zones riches en nickel (figure 3-40b), en cuivre (figure 3-40c), en étain (figure 3-40d) et en argent (figure 3-40e). L'examen conjugué des clichés 3-40b et 3-40d révèle que la couche réactionnelle est effectivement composée d'étain et de nickel. Une très faible proportion de cuivre dans le composé peut être distinguée, ce qui est en accord avec les données de la littérature sur la formation des intermétalliques (Cu,Ni)<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> [91]. Des précipités (de taille moyenne d'environ 100nm), riches en argent et en étain et correspondant vraisemblablement à l'intermétallique Ag<sub>3</sub>Sn, sont visibles dans l'alliage mais aussi entre les grains de la couche réactionnelle. Il peut être rappelé que le même type de précipité et de même dimension a été observé à l'interface Cu/SAC liquide après 1 reflow (figure 3-22).

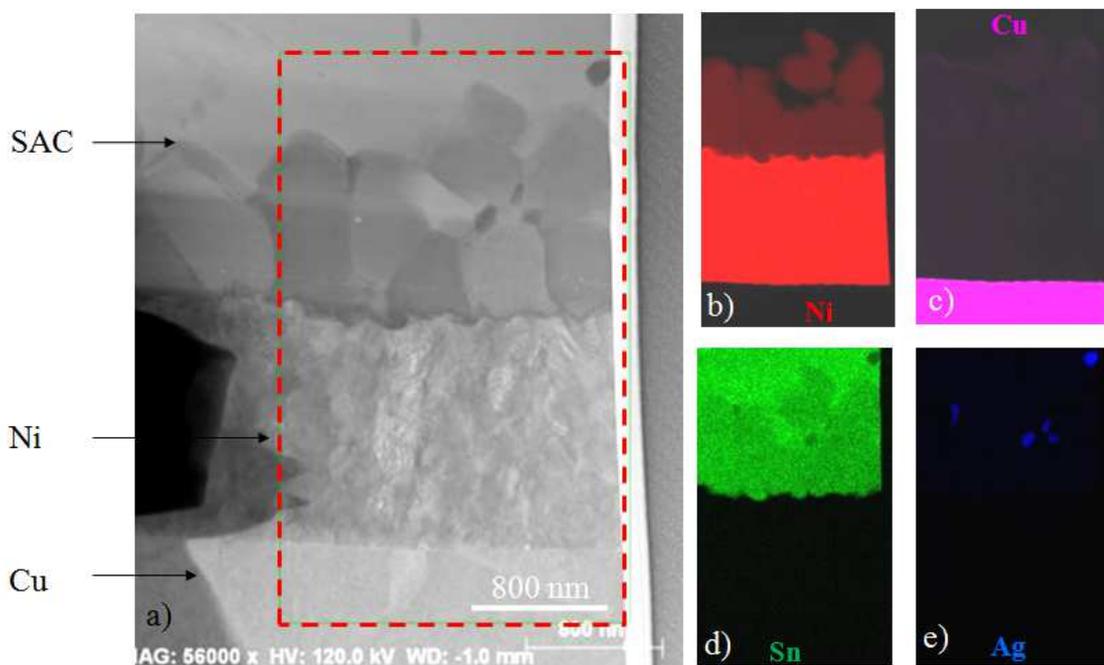


Figure 3-40: Analyse en microscopie électronique en transmission de l'interface Ni/SAC à l'issue d'un reflow (a). Balayage en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) révélant des aires riches en nickel (b), cuivre (c) étain (d) et argent (e).

Une analyse spectroscopique suivant un balayage linéaire est réalisée sur cet échantillon (figure 3-41) en sondant la couche réactionnelle depuis le nickel (point "A" sur la figure 3-41a) jusqu'à l'alliage de brasure (point "B" figure 3-41a). Ce balayage mène à une quantification en pourcentage atomique des deux éléments principaux détectés: l'étain et le nickel (figure 3-41b). La concentration de ces deux éléments reste constante dans la région centrale (de largeur comprise entre 500nm et 1500nm environ) correspondant à la couche réactionnelle. Ce résultat montre qu'à cette échelle d'analyse un seul intermétallique est formé à l'interface à l'issue d'un reflow. Par ailleurs la concentration légèrement supérieure en étain (55%) qu'en nickel (45%) de cette couche indique qu'il s'agit du composé Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> (voir diagramme de phase Ni-Sn, figure 1-10). L'épaisseur moyenne de la couche de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> est estimée à 700nm. Cette observation est en accord avec celles reportées dans la littérature sur l'interaction Ni solide/alliage base étain liquide pour des échantillons de taille supérieure à la centaine de microns [64].

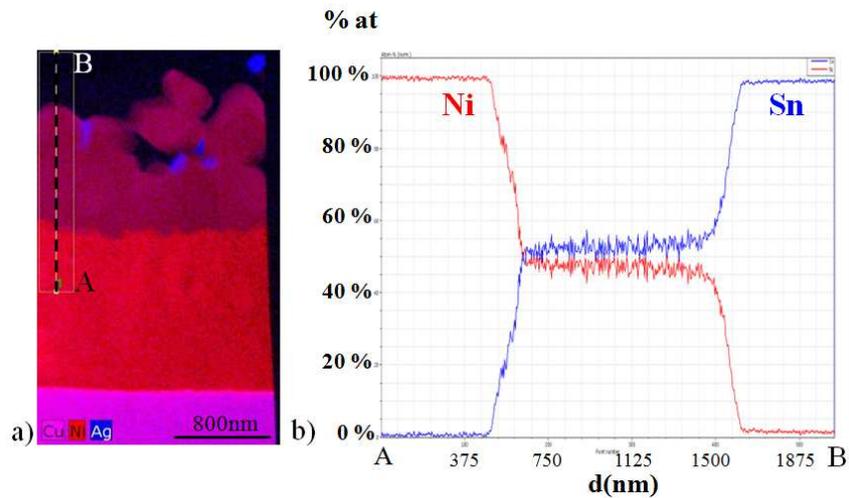


Figure 3-41: Cliché en microscopie électronique en transmission de l'interface Ni/SAC à l'issue d'un reflow (a). Balayage linéaire en spectroscopie X dispersive en énergie (EDX) (b), quantification, en pourcentage atomique du nickel et de l'étain au cours du balayage.

b) Système interfacial Ni/SAC<sub>(E)</sub> après 5 reflows

La figure 3-42 présente des observations en microscopie MEB d'une coupe transversale de l'échantillon après cinq reflows. Comme dans le cas précédent (à l'issue d'un reflow), un seul composé interfacial est distingué. Cette couche présente une forme irrégulière et son épaisseur moyenne est d'environ 1 $\mu$ m. Il doit être noté que dans le cas d'un substrat de nickel, l'épaisseur de la couche réactionnelle n'augmente que de 0,7 $\mu$ m à 1 $\mu$ m environ lorsque le nombre de reflow passe de 1 à 5, alors que dans le cas du cuivre, l'épaisseur de la couche réactionnelle augmentait de 1,7 $\mu$ m à 2,4 $\mu$ m.

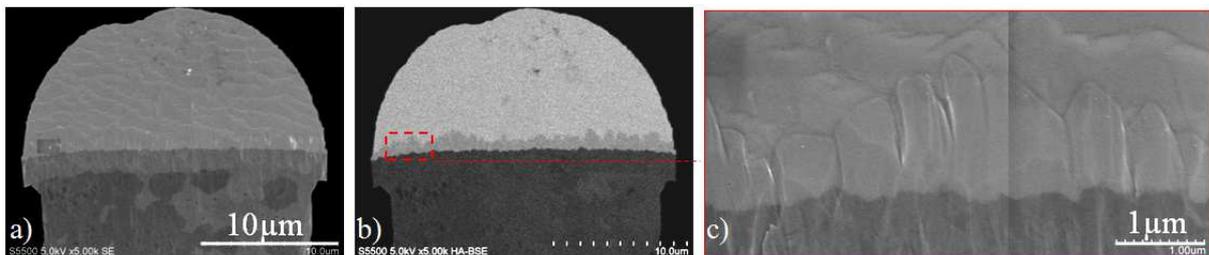


Figure 3-42: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de micro-bump après 5 reflows. Vue générale (a, b), Mode de détection secondaire (a), mode de détection rétrodiffusé (b). Zoom sur la région interfaciale (c).

Aucun trou ou porosité n'est observé dans la zone interfaciale Ni/SAC contrairement au cas Cu/SAC où beaucoup de trous Kirkendall étaient observés à l'interface (voir figure 3-25).

c) Système interfacial Ni/SAC à l'issue de maintiens isothermes à 240°C.

Des maintiens isothermes de différentes durées sont appliqués sur des échantillons de micro-bump pourvus d'une couche de nickel. Les profils thermiques sont identiques à ceux utilisés dans le cas de micro-bump avec substrat cuivre (voir figure 3-19). Les micro-bumps sont ensuite caractérisés pour chaque condition de maintien isotherme (figure 3-43). Cette figure montre clairement que la cinétique de croissance de la couche réactionnelle dans le système Ni/SAC est beaucoup plus faible que dans le cas du système Cu/SAC. En effet, une épaisseur moyenne de 2,1 $\mu$ m est mesurée à l'issue du maintien de 30min à 240°C pour le système Ni/SAC contre 7,1  $\mu$ m pour le cas du système Cu/SAC dans les mêmes conditions.

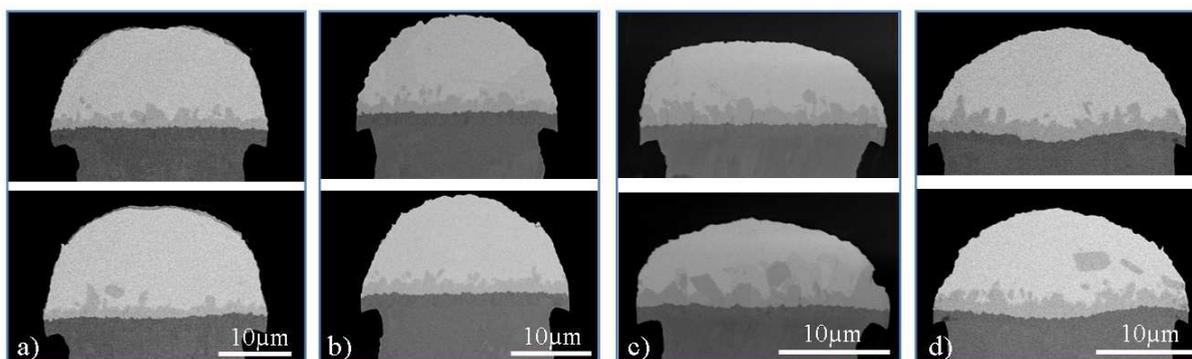


Figure 3-43: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de coupes transversales de micro-bump avec nickel ayant subi des maintiens isothermes de différentes durées de maintien à 240°C. 0min (a), 5min (b), 15min (c) et 30min (d).

d) Cinétique de croissance de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  à l'interface  $\text{Ni}/\text{SAC}_{(\text{liquide})}$

L'épaisseur moyenne de la couche réactionnelle de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est à nouveau mesurée en utilisant le logiciel Image J à partir de cinq coupes transversales pour chaque condition de traitement thermique: 1reflow, 5 reflows et les maintiens thermiques de 0min, 5min, 15min et 30min à 240°C. La figure 3-44 présente la variation de l'épaisseur de cette couche en fonction de la racine carrée de la durée d'interaction à l'état liquide ( $t_{\text{liquide}}$ ).

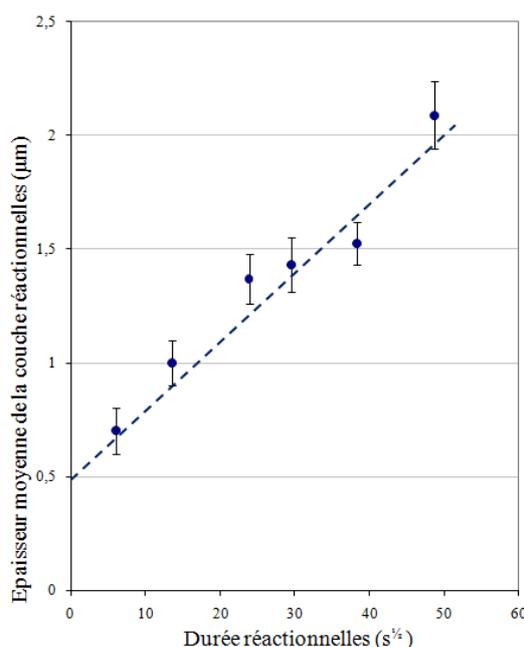


Figure 3-44: Variation de l'épaisseur moyenne de la couche réactionnelle  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  avec la durée d'interaction à l'état liquide.

En première approximation, la variation de l'épaisseur de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  peut être décrite par une loi parabolique:

$$e_{\text{Ni}_3\text{Sn}_4} = k_{\text{Ni}_3\text{Sn}_4} \sqrt{t} \text{ avec } k_{\text{Ni}_3\text{Sn}_4} = 0,029 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2} \text{ et un coefficient de détermination: } R^2=0,956.$$

Cette valeur de la constante cinétique de croissance de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est assez proche de celle de J. Wang et al [163] qui ont déterminé la cinétique de croissance du composé  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  lors de mise en contact d'alliages SnAg de différentes concentrations (Sn-3.5% Ag, Sn-30% Ag, et Sn-50% Ag) avec du nickel à une température de 220°C ( $k_{\text{Ni}_3\text{Sn}_4} = 0,026 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ).

### 3-3-3) Conclusion

Par l'introduction d'une couche de nickel, le système interfacial Ni/SAC du micro-bump est le siège de la formation d'un composé intermétallique de la forme  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . A la différence du système interfacial Cu/SAC étudié précédemment, la croissance de l'intermétallique n'est pas accompagnée de formation de porosités ou trous Kirkendall. La cinétique de croissance de l'intermétallique  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , suit une croissance parabolique caractérisée par une plus faible constante de croissance  $k_{\text{Ni}_3\text{Sn}_4} = 0,029\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  comparée à celle du système Cu/SAC:  $k_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}} = 0,147\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

## 4) Résistance mécanique des micro-bumps de diamètre 25 $\mu\text{m}$

### 4-1) Introduction

Il a été vu dans le premier chapitre que la problématique liée à la résistance mécanique des micro-bumps était posée par la présence des intermétalliques et des trous Kirkendall, suspectés de dégrader mécaniquement le micro-bump [70, 164-165]. La croissance des trous Kirkendall, susceptibles de dégrader la résistance mécanique de micro-bump [166] a été signalée dans la littérature comme ayant lieu au cours de vieillissement thermique [167, 168], ce qui semble être le cas dans notre étude (figure 3-27). De surcroît, la faible dimension du système dans cette étude, rend la proportion occupée par la couche intermétallique non négligeable, surtout après assemblage ou bien stockage à haute température [117, 169]. Les intermétalliques jouent dans ce cas nécessairement un rôle significatif dans la tenue mécanique de l'ensemble.

Le test en cisaillement sur puce a beaucoup été exploité dans la littérature dans le but de déterminer la résistance mécanique des interconnexions et des paramètres comme la vitesse de cisaillement, la dimension du bump ou bien le vieillissement thermique ont été investigués comme décrit au chapitre premier [105, 170-175]. En revanche, les études menées sur le cisaillement unitaire de bump ne concernent pratiquement jamais des bumps de diamètre inférieur à 80 $\mu\text{m}$  excepté la récente étude de Chen [176]. De la même manière, l'impact de la hauteur de cisaillement sur la résistance au cisaillement aussi bien que sur le mode de rupture n'a pas été étudié dans la littérature.

Dans ce paragraphe une étude sur l'impact du traitement thermique, de la vitesse de cisaillement ainsi que de la hauteur de cisaillement (par rapport à la base du plot de cuivre) sur la résistance mécanique de l'interface entre le plot de cuivre et l'alliage de brasure sera présentée. L'objectif est d'identifier la présence ou non, d'une interface critique. L'étude porte sur des micro-bumps d'intégration cuivre et alliage SAC<sub>(E)</sub> de diamètre 25 $\mu\text{m}$  ayant subi soit un reflow, soit des maintiens isothermes de différentes durées (voir figure 3-19). Le cisaillement est appliqué à l'aide d'une lame de 50 $\mu\text{m}$  de largeur à 6 hauteurs différentes, de  $h = 11\mu\text{m}$  à  $h = 16\mu\text{m}$  avec un pas de 1 $\mu\text{m}$  (voir figure 2-32 du second chapitre). Enfin, 20 micro-bumps sont cisailés pour chacun des traitements thermiques et pour chacune des hauteurs de cisaillement.

### 4-2) Cisaillement de micro-bump ayant subi un reflow - Impact de la vitesse de cisaillement

#### 4-2-1) Profil des courbes force de cisaillement - déplacement

L'équipement utilisé ici (DAGE-SERIES-4300), permet, à partir d'un cisaillement unitaire de micro-bump, de fournir un profil de force de cisaillement en fonction du déplacement. Des profils typiques force-déplacement issus de tests effectués sur des micro-bumps ayant subi un reflow sont donnés en figure 3-45 pour deux vitesses de cisaillements  $v$

=  $70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans les deux cas, le profil général est similaire et présente une augmentation rapide de la résistance de la force de cisaillement, qui s'atténue ensuite, jusqu'à atteindre un maximum avant de finalement chuter. La première différence notable entre les courbes obtenues pour  $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  est la valeur maximale de la force de cisaillement. Cette dernière est accrue à plus haute vitesse de cisaillement, ce qui est en accord avec de précédentes études de la littérature [102, 104, 117, 177]. Les valeurs maximales de la force de cisaillement sont obtenues dans la gamme de déplacement respectivement de 7-14 $\mu\text{m}$  et 20-25 $\mu\text{m}$  pour  $v = 70$  et  $500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La valeur moyenne de la force maximale est calculée à partir de 5 mesures au moins et vaut  $(5.3\pm 0.7) \times 10^{-2}$  N pour  $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $(8.8\pm 0.4) \times 10^{-2}$  N pour  $v = 500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Sachant que le diamètre du micro-bump vaut 25 $\mu\text{m}$  et considérant que l'interface de cisaillement correspond à l'aire circulaire du micro-bump (soit  $4.9 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>), les valeurs suivantes de résistance maximale au cisaillement peuvent être déduites :  $108\pm 15$  MPa pour  $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $180\pm 10$  MPa pour  $v = 500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour des interfaces Cu/SAC de dimension importante (diamètre supérieur à 500 $\mu\text{m}$ ) [102, 104, 117].

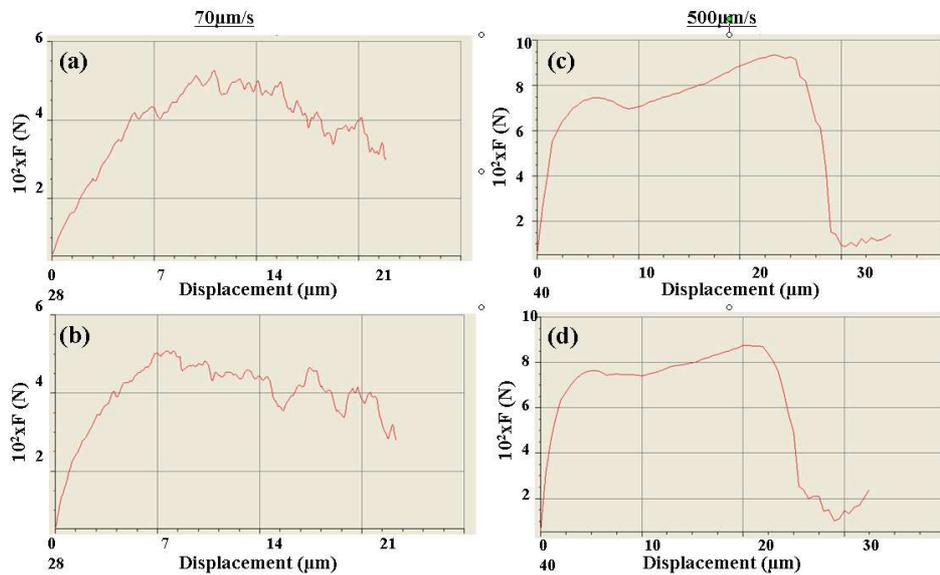


Figure 3-45: Profils force de cisaillement - déplacement lors de tests de cisaillement sur micro-bump ayant subi un reflow. Hauteur de cisaillement  $h = 16\mu\text{m}$ . Vitesse de cisaillement  $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (a, b) et  $500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (c, d).

Les profils force - déplacement en figure 3-45a et 3-45c sont représentés sur une même échelle en figure 3-46 afin de pouvoir les comparer.

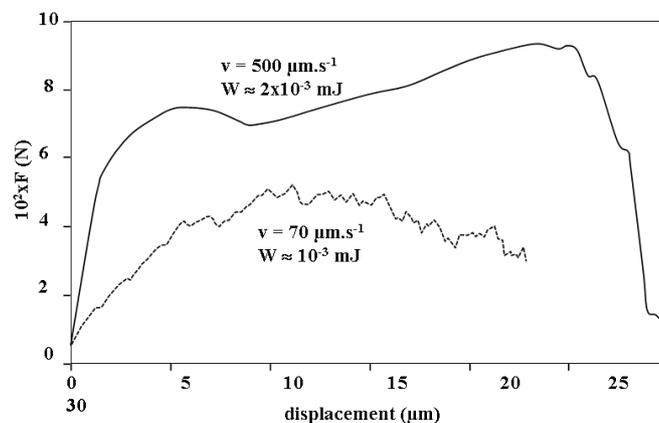


Figure 3-46: Comparaison de profils force de cisaillement - déplacement pour micro-bumps après un reflow.  $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ;  $h = 16\mu\text{m}$ .

L'aire sous chaque courbe représente l'énergie totale nécessaire au cisaillement du micro-bump. L'interprétation des courbes force - déplacement conduit à la valeur moyenne de l'énergie totale de déformation ( $E$ ) pour chaque vitesse de déformation:  $E = (9.1 \pm 0.7) \times 10^{-4}$  mJ pour  $v = 70 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $E = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$  mJ pour  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Une nette augmentation de l'énergie de rupture avec la vitesse de cisaillement peut donc être constatée. Par ailleurs, la différence entre les deux profils (figure 3-46) suggère une augmentation du déplacement avant rupture avec la vitesse de cisaillement. Ce dernier point sera éclairci ci-après.

#### 4-2-2) Evolution de la force de cisaillement avec la hauteur de cisaillement

En figure 3-47 sont représentées les évolutions de la force maximale de cisaillement en fonction de la hauteur de cisaillement pour trois vitesses de cisaillements ( $70$ ,  $130$  et  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ ). Deux tendances peuvent être distinguées:

(i) Tout d'abord, la différence en terme de résistance maximale au cisaillement  $F_{max}$  entre les échantillons cisailés à  $v = 70 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $130 \mu\text{m.s}^{-1}$  ne dépasse pas 3%. En revanche, lorsque  $v$  augmente de  $130 \mu\text{m.s}^{-1}$  à  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $F_{max}$  augmente d'un facteur supérieur à 40% pour  $h = 15 \mu\text{m}$  et  $16 \mu\text{m}$  et d'un facteur compris entre 10% et 15% pour les autres valeurs de  $h$ . Cet accroissement de la force maximale de cisaillement avec la vitesse de cisaillement est largement discuté dans la littérature comme par exemple dans les références [102, 104, 174].

(ii) Ensuite la force de cisaillement diminue toujours avec la hauteur de cisaillement à l'exception du point  $h = 15 \mu\text{m}$  à  $v = 500 \mu\text{m.s}^{-1}$ .

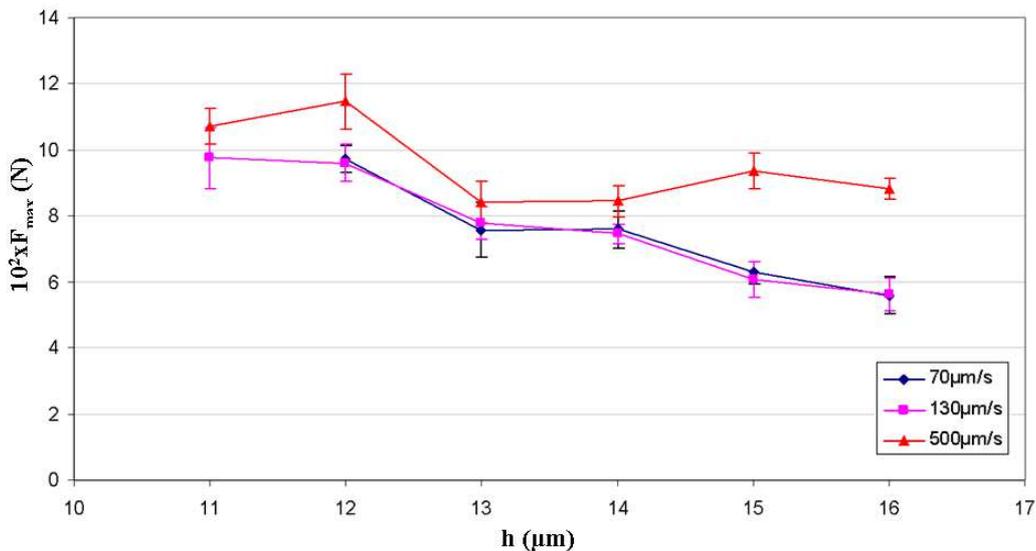


Figure 3-47: Evolution de la force de cisaillement avec la hauteur de cisaillement pour des micro-bump après reflow à différentes vitesses de cisaillement:  $70$ ,  $130$  and  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ .

#### 4-2-3) Examen des faciès de rupture

Des faciès de rupture des micro-bumps ayant subi un reflow et cisailés aux vitesses  $v = 70 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$  sont visibles en figure 3-48. Pour  $v = 500 \mu\text{m.s}^{-1}$ , la déformation mène à un plissement de l'intégralité du micro-bump et en particulier du plot de cuivre (figure 3-48b). Cette inclinaison du micro-bump explique la différence de déplacement avant rupture enregistrée précédemment lors de la comparaison entre les deux vitesses de cisaillement (figure 3-46). La déformation est enregistrée pour l'ensemble du micro-bump ce qui peut parfois le mener à se décrocher en partie à sa base (cliché en bas à droite de la figure 3-48b). Cette vitesse de cisaillement de  $500 \mu\text{m.s}^{-1}$  peut avoir un sens dans le cadre d'un examen métrologique répété, afin d'évaluer la qualité du procédé d'élaboration du micro-bump. Par la suite, on privilégiera les tests à la vitesse  $v = 70 \mu\text{m.s}^{-1}$  qui répond d'avantage à notre volonté

de sonder localement et plus finement le micro-bump. En effet, la caractéristique viscoplastique de la déformation est apparente pour  $v = 70 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure 3-48a) et la rupture ductile apparaît comme étant le mode de fracture majoritaire dans ce cas. Cependant, la tendance vers une rupture fragile augmente avec la vitesse de cisaillement, où la microstructure du faciès de rupture révèle par endroits la présence des intermétalliques (figure 3-48b).

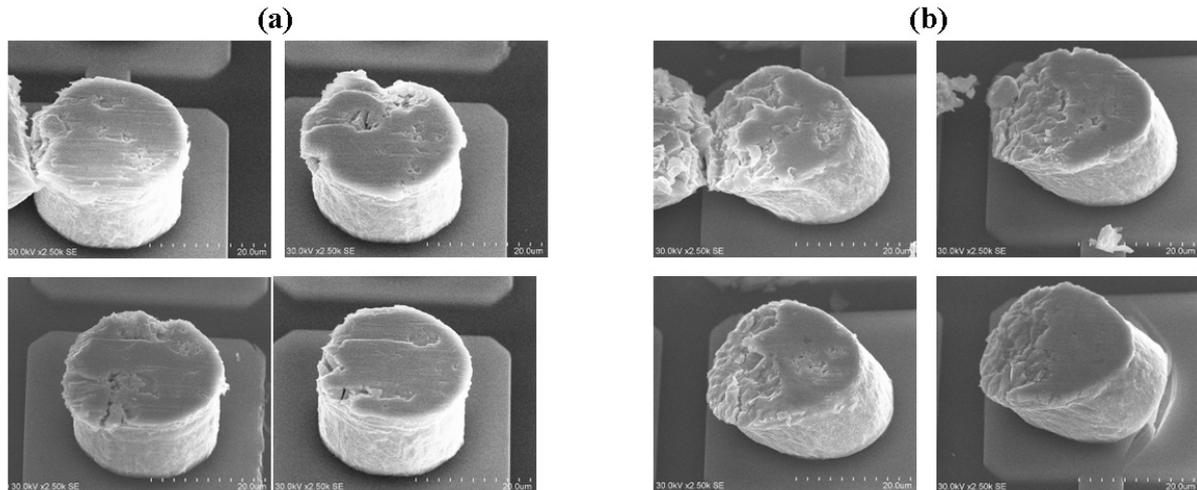


Figure 3-48: Faciès de rupture de micro-bumps ayant subi un reflow et cisailés à  $h = 16\mu\text{m}$  et  $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (a) et  $500\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (b). (Pour tous les clichés, le cisaillement se déroule de la droite vers la gauche).

Un balayage spectroscopique (EDX) est réalisé sur la zone de rupture d'un micro-bump cisailé à  $h = 12\mu\text{m}$  et  $v = 70 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure 3-49).

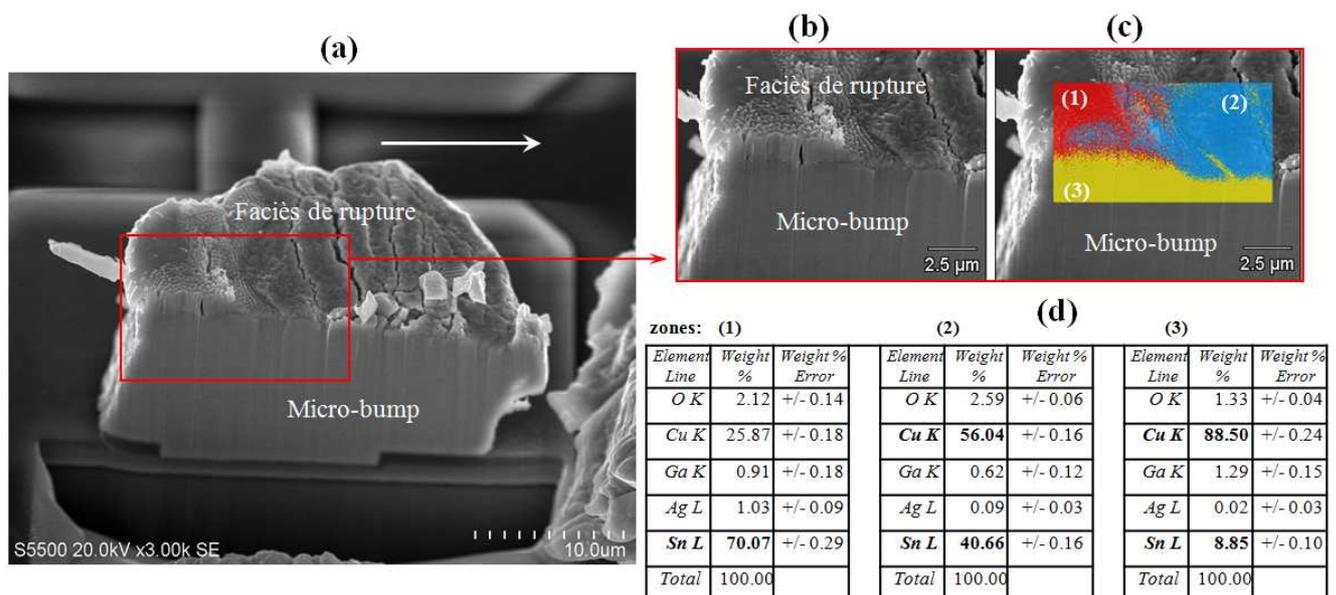


Figure 3-49: Caractérisation de la surface d'un micro-bump après reflow cisailé à une hauteur de  $12\mu\text{m}$  à une vitesse de  $70 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Imagerie MEB après abrasion ionique (FIB) (a), zoom (b), analyse en spectroscopie dispersive en énergie (EDX) révélant trois zones de concentration différentes (1), (2) et (3) en (c) quantifications des concentrations pour ces trois zones (d). (La flèche indique la direction du cisaillement).

L'analyse révèle trois zones de différentes concentrations (1), (2) et (3). La première zone est plus riche en étain qu'en cuivre. Les concentrations respectivement détectées pour chacun des éléments (25% et 70% en figure 3-49d), suggèrent que le cisaillement se produit dans une zone intermédiaire entre le  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> et l'alliage. Cependant, la confrontation de la vue générale du faciès (figure 3-49a) et du balayage spectroscopique (figure 3-49c), met également en évidence une rupture dans la zone (2) de concentration proche de  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ce qui suggère un cisaillement dans la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> aussi. Enfin, un zoom sur la zone interfaciale (3) de la figure 3-49b, rend visible l'interface Cu/Cu<sub>3</sub>Sn marquée par la présence de trous Kirkendall qui se trouvent à une distance de la zone de rupture inférieure à 500nm. En conséquence il s'agit d'un mode de rupture mixte dans lequel une zone majoritairement riche en étain est cisailée dans un premier temps, après quoi la rupture se déporte en direction du Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

Des analyses en spectroscopie (EDX) sont réalisées de manière systématique sur les faciès de rupture de micro-bump pour chaque hauteur de cisaillement. Des exemples sont visibles en figure 3-50 pour une vitesse de cisaillement  $v = 70 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et pour plusieurs hauteurs de cisaillement  $h = 12\mu\text{m}$ ,  $13\mu\text{m}$ ,  $14\mu\text{m}$  et  $16\mu\text{m}$ . Le sens du cisaillement est précisé par une flèche et par convention, les zones contenant majoritairement du cuivre, de l'étain ou un intermétallique Cu-Sn sont qualitativement représentées en jaune, en rouge et en bleu respectivement. Pour rappel, l'épaisseur moyenne de la couche intermétallique (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> + Cu<sub>3</sub>Sn) est d'environ  $2\mu\text{m}$ .

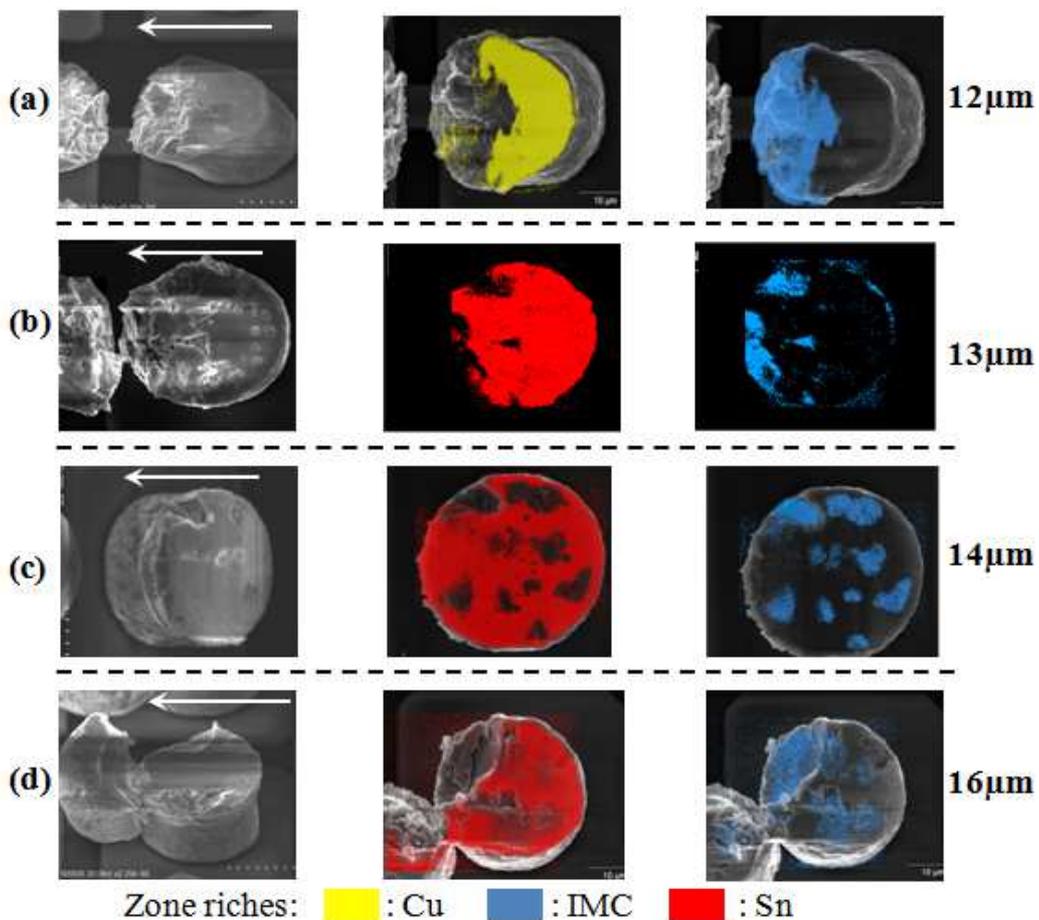


Figure 3-50: Analyse en spectroscopie dispersive en énergie (EDX) de micro-bumps après reflow puis cisaillement à  $v = 70 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Hauteur de cisaillement  $h = 12 \mu\text{m}$  (a),  $13 \mu\text{m}$  (b),  $14 \mu\text{m}$  (c) et  $16 \mu\text{m}$  (d). Direction du cisaillement indiquée par une flèche blanche. Les zones essentiellement riches en cuivre, en intermétallique ou en étain sont respectivement indiquées en jaune, bleu et rouge.

Pour chaque hauteur de cisaillement, le cliché en microscopie (MEB) à gauche (figure 3-50) permet d'évaluer la morphologie du faciès de rupture, alors que l'analyse compositionnelle (EDX) à droite, permet de préciser au sein de quelle(s) phase(s) s'est propagée la rupture. Pour la hauteur de cisaillement  $h = 12\mu\text{m}$ , il est aisé de voir que la partie de droite du faciès (la première partie à subir le cisaillement) est constituée majoritairement de cuivre, alors que pour la partie de gauche il s'agit d'une rupture dans l'intermétallique. Le faciès de rupture est lisse sur la partie droite (spécifique au cisaillement dans le cuivre) et rugueux sur la partie gauche (rupture dans l'intermétallique), indiquant qu'il s'agit d'un profil mixte (ductile et fragile). Lorsque  $h = 13\mu\text{m}$ , la proportion correspondant à une rupture fragile du faciès (en fin de cisaillement) est moins importante. A partir de  $h = 14\mu\text{m}$ , le cliché en microscopie (MEB) présente un faciès globalement ductile. L'analyse EDX associée révèle cependant des zones riches en intermétallique qui peuvent toutefois être détectées sur la partie profonde de la zone sondée (comme cela a été décrit au cours du paragraphe 5 du second chapitre) correspondant à l'intermétallique sous-jacent n'affleurant pas nécessairement à la surface de l'échantillon.

Il est donc remarqué que lorsque la hauteur de cisaillement  $h$  augmente de  $12\mu\text{m}$  à  $16\mu\text{m}$ , la proportion de faciès de rupture fragile va progressivement décroître. La proportion de faciès de rupture ductile va devenir prédominante pour les hauteurs de cisaillement plus élevées correspondant à des zones où l'alliage de brasure est majoritairement sollicité. Par conséquent, la chute de la force maximale de cisaillement observée précédemment (figure 3-47) va de pair avec un accroissement de la proportion de rupture ductile du faciès, elle-même caractéristique d'un cisaillement s'opérant dans l'alliage de brasure. La couche d'intermétalliques n'est donc ici pas un élément critique du point de vue de la résistance mécanique du micro-bump.

#### 4-3) Cisaillement de micro-bumps ayant subi des maintiens isothermes à 240°C - Impact de la durée du traitement thermique.

Afin d'étudier l'impact d'un traitement thermique sur le comportement mécanique des micro-bumps, il a été choisi de réaliser des tests en cisaillements sur des micro-bumps ayant subi des maintiens isothermes à 240°C pendant 0min, 5min, 15min et 30min (voir le profil thermique sur la figure 3-19). Ces tests de cisaillement, se focalisent sur une seule vitesse de cisaillement ( $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sélectionnée à partir des résultats expérimentaux obtenus dans le paragraphe précédent.

##### 4-3-1) Evolution de la résistance de cisaillement en fonction de la hauteur

Des micro-bumps ayant subi différents maintiens isothermes à 240°C et dont des coupes transversales indiquant l'avancement réactionnel ont été déjà caractérisés (voir paragraphe 3-2-2 figure 3-26) et ont subi des tests de cisaillement avec les paramètres suivants:  $v = 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et hauteur de cisaillement  $h$  variant de  $11\mu\text{m}$  à  $16\mu\text{m}$ . Les résultats de force maximale au cisaillement en fonction de la hauteur de cisaillement apparaissent en figure 3-51. Une chute de la force maximale de cisaillement  $F_{max}$  avec la hauteur de cisaillement  $h$  est constatée, de la même manière que dans le cas des échantillons ayant subi un reflow (figure 3-47). En revanche, l'évolution de  $F_{max}$  avec la durée de maintien thermique pour une hauteur donnée n'est pas triviale. Pour les hauteurs  $h = 14\mu\text{m}$ ,  $15\mu\text{m}$  et  $16\mu\text{m}$ , la force maximale  $F_{max}$  augmente avec la durée du maintien isotherme. Cela pourrait être attribué à une croissance des intermétalliques plus importante que dans le cas d'un reflow, qui seraient impliqués donc d'avantage dans le faciès de rupture. En effet, comme vu précédemment, la proportion ductile du faciès est associée à un cisaillement dans l'alliage pour lequel la force maximale de cisaillement  $F_{max}$  est réduite. Les raisons conduisant à cette

chute de la force maximale de cisaillement avec la hauteur de cisaillement seront évoquées dans les paragraphes suivants.

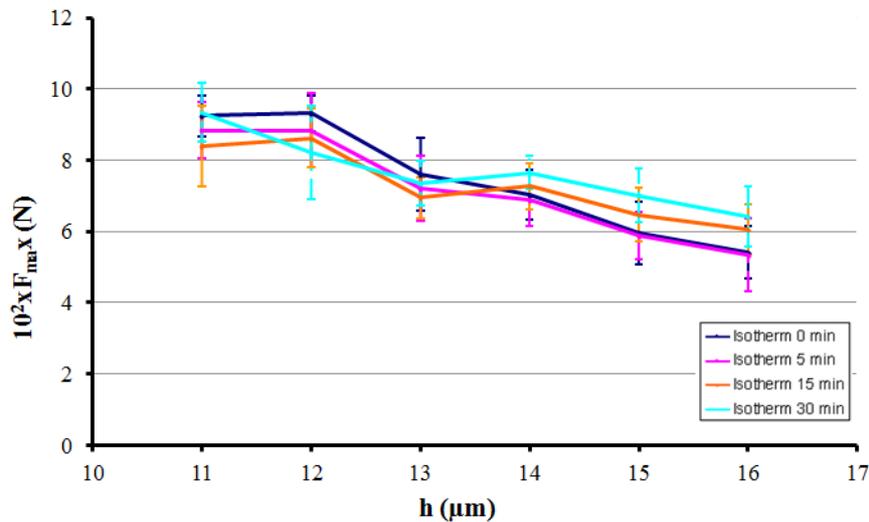


Figure 3-51: Evolution de la force maximale de cisaillement en fonction de la hauteur de cisaillement pour des micro-bumps ayant subi des maintiens isothermes à 240°C de différentes durées de maintien (voir figure 3-19 pour les profils thermiques). Vitesse de cisaillement:  $v=70 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4-3-2) Examen des faciès de rupture

Les faciès de rupture sont inspectés pour différentes hauteurs de cisaillement et différentes durées de maintien isotherme. A titres d'exemple, la figure 3-52 présente des faciès des échantillons qui ont subi un chauffage jusqu'à 240°C et ont été refroidis immédiatement après pour des hauteurs de cisaillements  $h = 12\mu\text{m}$ ,  $13\mu\text{m}$  et  $14\mu\text{m}$ . Pour rappel, l'épaisseur moyenne des intermétalliques est dans ce cas de  $3,4\mu\text{m}$  (voir figure 3-26 et tableau 3-2). Le même code couleur est utilisé (jaune pour le cuivre, rouge pour l'étain et bleu pour les intermétalliques).

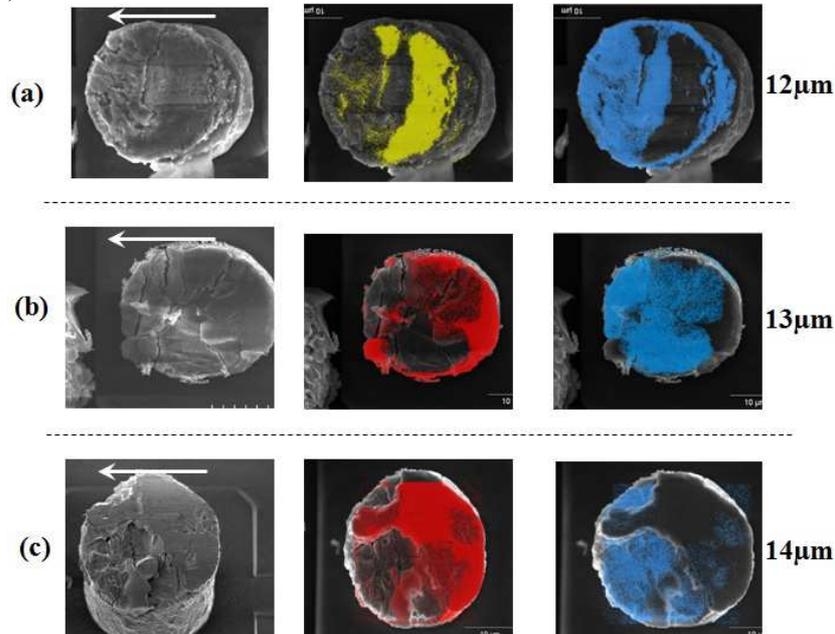


Figure 3-52: Analyse en spectroscopie dispersive en énergie (EDX) de micro-bumps après un chauffage jusqu'à 240°C et refroidit immédiatement (voir figure 3-19). Hauteur de cisaillement  $h = 12 \mu\text{m}$  (a),  $13 \mu\text{m}$  (b) et  $14 \mu\text{m}$  (c) Direction du cisaillement indiquée par une flèche blanche.

La morphologie du faciès de rupture à  $h = 12\mu\text{m}$  est rugueuse, l'analyse spectroscopique (EDX) montre que la partie droite du faciès (première partie cisailée) est constituée de cuivre alors que la partie gauche est composée essentiellement d'intermétallique. Le faciès correspondant à  $h = 12\mu\text{m}$ , similaire à ce qui était observé dans le cas de cisaillement après un reflow (figure 3-50a), traduit une déformation viscoplastique dans le cuivre avant une rupture fragile dans l'intermétallique. Lorsque la hauteur  $h$  augmente de  $12\mu\text{m}$  à  $13\mu\text{m}$ , la surface de cuivre n'est plus visible, le faciès présente un cisaillement ductile dans l'alliage base étain, suivi d'une rupture fragile dans l'intermétallique. Enfin, de manière analogue à ce qui a été analysé pour la figure 3-50, la proportion du faciès ductile liée à un cisaillement se produisant majoritairement dans l'alliage base étain augmente avec  $h$  (figure 3-52c). Considérant les propriétés mécaniques de chacune des phases impliquées dans la zone interfaciale (Cu, Sn,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) [178], ces observations sont en accord avec le fait que la résistance au cisaillement décroît avec la hauteur.

#### 4-3-3) Analyse des résultats

Dans la première région ( $h = 11\mu\text{m}$ ,  $h = 12\mu\text{m}$ ), le cuivre est sollicité et les forces maximales de cisaillements  $F_{max}$  appliquées ici sont comprises entre 0,088N et 0,094N. Dans cette région, les faciès de rupture sont mixtes (figure 3-52a) quelle que soit la durée du maintien thermique. Lorsque la hauteur de cisaillement vaut  $h = 12\mu\text{m}$ , les valeurs de force  $F_{max}$  sont assez resserrées autour d'une même valeur comparativement au cas où  $h = 11\mu\text{m}$  (figure 3-51). Dans ce dernier cas ( $h = 11\mu\text{m}$ ), la force maximale de cisaillement  $F_{max}$  augmente de manière significative de 0.081N à 0.094N lorsque la durée de maintien isotherme atteint 30min. Cette augmentation de  $F_{max}$  avec la durée du maintien isotherme peut être attribuée au fait que l'interface Cu/ $\text{Cu}_3\text{Sn}$  tende à se déplacer vers la base du micro-bump suite à la consommation progressive du cuivre.

Pour des hauteurs de  $h = 13\mu\text{m}$  et  $14\mu\text{m}$ , le plan de cisaillement serait normalement composé à la fois de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  quelle que soit la durée de maintien isotherme. Pour ces hauteurs de cisaillement la force maximale de cisaillement décroît assez rapidement d'une gamme de (0.082N à 0.095N) vers (0.070N à 0.075N). Cette chute de  $F_{max}$  ne peut être attribuée à la présence de trous Kirkendall car ces derniers sont localisés à l'interface Cu/ $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (voir figure 3-21), qui se situe à une hauteur  $h \leq 12\mu\text{m}$ . Ce résultat suggère que l'interface  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  serait à l'origine de la rupture dans ce domaine de hauteur de cisaillement. Cette hypothèse est renforcée par des observations d'autres faciès dans ce domaine (figure 3-53). En effet l'examen minutieux de la morphologie du faciès de rupture fragile met en évidence la présence d'une couche de microstructure reconnaissable par ses grains de taille caractéristique de 400nm à 800nm (figure 3-53d). De surcroît, compte tenu de la faible épaisseur de cette couche (inférieure à  $1\mu\text{m}$  comme visible en figure 3-53a et 3-53b), il est raisonnable de penser qu'il s'agit bien du composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  car son épaisseur reste toujours faible lors des maintiens isothermes (voir paragraphe 3-2-2). Il faut noter que le composé se trouvant sur la partie droite du cliché 3-53c correspond à l'intermétallique  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et que les figures 3-53a et 3-53b révèlent le cuivre sous-jacents à la couche de l'intermétallique  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Le fait que pour  $h=13\mu\text{m}$  et  $h=14\mu\text{m}$  le faciès de rupture présente à la fois les intermétalliques  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  suggère que l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$  pourrait être plus fragile que l'interface Cu/ $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

Lorsque la hauteur de cisaillement atteint  $h = 15\mu\text{m}$  et  $16\mu\text{m}$ , la force maximale de cisaillement varie d'une gamme de (0.069N - 0.075N) pour  $h = 14\mu\text{m}$ , de (0.059N - 0.070N) pour  $h = 15\mu\text{m}$  et de (0.053N à 0.064N) pour  $h = 16\mu\text{m}$ . Cette diminution de la force maximale de cisaillement avec la hauteur  $h$  s'accompagne d'une proportion de plus en plus importante de la partie ductile du faciès, spécifique au cisaillement de l'alliage. L'étain est donc de plus en plus impliqué dans la zone sondée en comparaison du  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  lorsque la

hauteur de cisaillement augmente, c'est ce qui induit la diminution de la force maximale  $F_{max}$  avec  $h$ , ce qui est en bon accord avec la littérature [173]. C'est par le même raisonnement que l'augmentation de  $F_{max}$  avec la durée du maintien isotherme pour une hauteur donnée peut être expliquée.

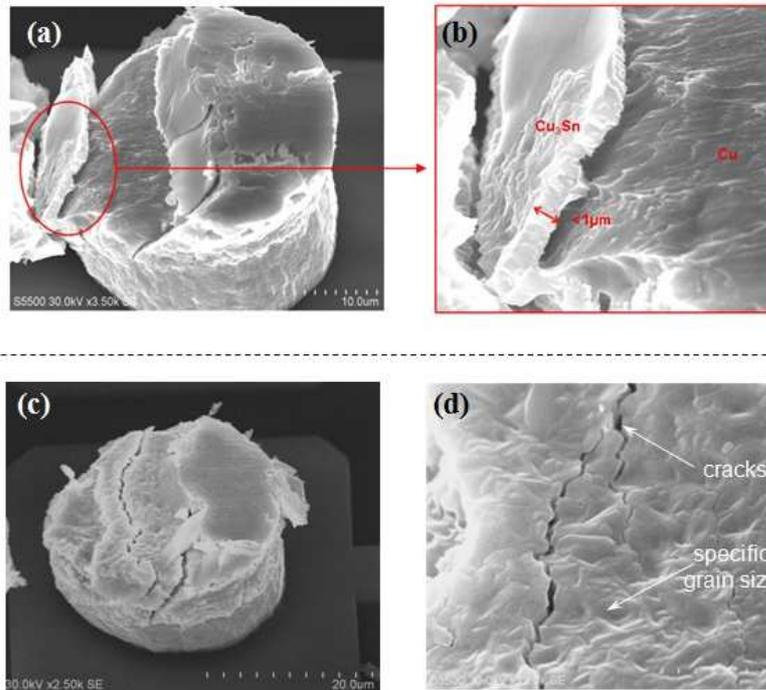


Figure 3-53: Clichés en microscopie électronique à balayage (MEB) de micro-bumps cisailés à une hauteur  $h=13\mu\text{m}$ , maintien isotherme de 5min (a, b) et 30min (c, d) à  $240^\circ\text{C}$ .

Finalement, comparons deux faciès de rupture de micro-bumps ayant subi des maintiens isothermes de différentes durées et cisailés à une même hauteur (figure 3-54). La proportion fragile du faciès, liée à une rupture dans l'intermétallique, augmente avec la durée du maintien conduisant ainsi à une augmentation de la force maximale de cisaillement (figure 3-51).

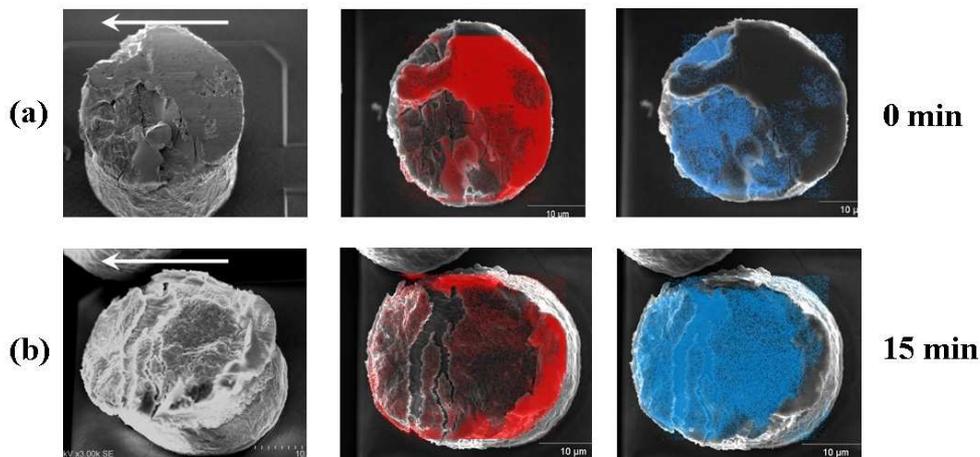


Figure 3-54: Analyse en spectroscopie dispersive en énergie (EDX) de micro-bumps cisailés à une hauteur  $h = 14\mu\text{m}$ . Chauffage jusqu'à  $240^\circ\text{C}$  et refroidissement immédiat (a), maintien isotherme de 15min à  $240^\circ\text{C}$  (b). Direction du cisaillement indiquée par une flèche blanche.

#### 4-4) Conclusion

Le comportement en cisaillement du micro-bump est en grande partie conditionné par le rapport des proportions fragile et ductile des modes de rupture. Lorsque l'on considère les hauteurs de cisaillement supérieures à  $h = 12\mu\text{m}$ , où normalement le cuivre ne serait plus sollicité, alors le mode fragile de rupture associé à l'intermétallique apparaît. De ce fait, comme la force maximale de cisaillement correspond au cisaillement de la zone contenant les intermétalliques, cette zone apparaît plus robuste que celle correspondant au cisaillement de l'alliage. L'épaisseur de la couche réactionnelle n'apparaît pas critique du point de vue de la résistance mécanique du micro-bump.

Il n'y a pas d'affaiblissement notable de la force maximale de cisaillement correspondant à la région où se situent les trous Kirkendall (vers  $h = 12\mu\text{m}$ ). Une légère diminution est notée seulement lorsque la durée du maintien atteint le maximum de 30min. Mais cet effet est en partie noyé dans les marges d'erreurs et ne permet pas d'être catégorique sur ce point.

Enfin, l'examen systématique des faciès de rupture met fréquemment en évidence le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , suggérant la propagation préférentielle de la rupture à l'interface  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  plutôt qu'à l'interface  $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Sn}$  contenant les trous Kirkendall.

### 5) Conclusion

Au cours de ce chapitre des micro-bumps ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) ainsi que des bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ) ont été étudiés d'un point de vue thermodynamique et microstructural dans une première partie. De nombreuses expériences répétées de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), sur des micro-bump ( $\phi = 25\mu\text{m}$ ) et bumps ( $\phi = 80\mu\text{m}$ ), ont mis en évidence que la composition de l'alliage SAC déposé est proche de l'eutectique ternaire, particulièrement pour les micro-bump. Des surfusions de  $13^\circ\text{C}$  à  $23^\circ\text{C}$  ont été mesurées sur les bumps de diamètre  $80\mu\text{m}$  qui sont bien moindre que celles mesurées sur des billes d'alliages SAC de même composition et même dimension. La germination hétérogène est favorisée dans le cas des bumps, soit du fait de la présence de la couche d'intermétallique formée à l'interface avec le cuivre solide soit par l'existence dans la brasure de particule solide micrométrique ou submicronique. La microstructure à l'issue du dépôt électrolytique est très hétérogène car les grains ont une taille variable et les précipités, souvent larges (de  $5$  à  $10\mu\text{m}$  pour l'argent et supérieure au micron pour le cuivre) sont répartis de manière aléatoire. A l'issue du reflow, la microstructure est constituée de grains d'étain primaire, entourés d'eutectiques biphasés et triphasés ou de précipités riches en argent ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ) et en cuivre ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) de taille submicrométrique dispersés de manière homogène autour de ces grains. Le reflow a donc une fonction de stabilisation au niveau de la microstructure du joint d'alliage qui ne figure pas dans ses fonctions a priori.

Dans une seconde partie, la réactivité interfaciale de l'alliage de brasure avec le substrat a été analysée pour des substrats cuivre aussi bien que pour des substrats nickel. Dans cette partie, la nature chimique des phases formées à l'interface a été identifiée, leur morphologie et son évolution au cours de la croissance a été étudiée et la cinétique de croissance de ces phases a été déterminée pour les deux systèmes (Cu-SAC et Ni-SAC). La cinétique de croissance est plus rapide d'un facteur cinq dans le cas du système  $\text{Cu}/\text{SAC}_{(E)}$  que dans le cas du système  $\text{Ni}/\text{SAC}_{(E)}$  (constantes cinétique de croissance:  $k_{\text{Cu-Sn}} = 0,147\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $k_{\text{Ni-Sn}} = 0,029\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). L'introduction d'un substrat en nickel pour les micro-bumps aboutit donc à une consommation de l'étain de la brasure bien moindre que dans le cas standard du substrat en cuivre. Dans le cas présent (micro-bump de  $25\mu\text{m}$  de diamètre comprenant une épaisseur d'alliage de  $10\mu\text{m}$ ), la formation de la couche réactionnelle avec le cuivre atteint un

stade qui peut ne pas être vu comme critique d'un point de vue industriel. En effet, en considérant qu'un total de 5 reflows est subi en moyenne par le micro-bump depuis sa synthèse jusqu'à la mise en boîtier, l'épaisseur réactionnelle atteinte à ce stade ( $2,25 \pm 0,15 \mu\text{m}$ ) laisse une épaisseur importante de brasure ( $\sim 5 \mu\text{m}$ , soit environ la moitié). L'introduction du nickel peut toutefois se révéler pertinente si la poursuite de la réduction des dimensions doit pousser par exemple l'épaisseur d'alliage de brasure à être réduite d'un facteur deux. Des expériences comparatives sur les épaisseurs de couches réactionnelles, effectuées dans le cas des micro-bumps (diamètre  $25 \mu\text{m}$ ) et des bumps (diamètre  $80 \mu\text{m}$ ), montrent qu'il n'y a pas d'effet de dimension sur la cinétique de croissance dans cette gamme de taille de bump et de temps de réaction. Il n'y a par conséquent pas lieu de spécifier le procédé de reflow des micro-bumps par rapport à celui des bumps pour une raison de réactivité interfaciale. Les mêmes paramètres de dépôt électrolytique ou de reflow conduisent au même état interfacial.

Dans une dernière partie, la résistance mécanique de micro-bump ( $\phi = 25 \mu\text{m}$ ) est testée par cisaillement, pour différentes vitesses et hauteurs de cisaillement et pour des échantillons ayant subi différents types de traitements thermiques: reflow ou maintien isotherme de 0min, 5min, 15min et 30min à  $240^\circ\text{C}$ . Le cisaillement des micro-bumps conduit, dans la majorité des cas, à un faciès de rupture mixte, comprenant une partie ductile (correspondant soit à la déformation de la brasure, soit à celle du cuivre) et une partie fragile (correspondant à la propagation d'une rupture dans l'intermétallique). Plusieurs effets conformes à de précédents travaux sont notés comme le fait que l'apparition de faciès de rupture fragile s'accompagne d'une augmentation de la force au cisaillement, d'une réduction de l'énergie de rupture et d'une chute du déplacement avant rupture. Les forces maximales de cisaillement sont donc mesurées lorsque la zone contenant les intermétalliques est sollicitée. Cette zone apparaît donc plus robuste que celle correspondant au cisaillement de l'alliage et n'apparaît ainsi pas critique du point de vue de la résistance mécanique du micro-bump. De la même manière, l'absence de diminution de la force de cisaillement au niveau où se situent les trous Kirkendall, indique qu'ils ne sont pas critiques sur la fiabilité mécanique du bump. La propagation de la rupture se fait plus fréquemment à l'interface  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  plutôt qu'à l'interface  $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Sn}$  contenant les trous Kirkendall. En conséquence, l'argument parfois invoqué, selon lequel l'épaisseur du composé intermétallique ou la présence des trous Kirkendall sont des facteurs d'affaiblissement mécanique, semble ne pas être valide dans cette étude. L'effet pourrait être observable après des tests de fiabilité par cycles thermiques ou lorsque l'alliage de brasure est confiné entre deux plots métalliques (comme après flip-chip). Ces aspects seront abordés au cours du chapitre suivant.

## Chapitre 4: Etude et caractérisation du système reporté

## 1) Introduction

Au cours du chapitre précédent une étude de fond a pu être menée sur le système que constitue le micro bump, en investiguant aussi bien les aspects liés à la réactivité interfaciale que des aspects morphologiques, microstructuraux ou mécaniques. Cette étude permet d'aborder la compréhension des mécanismes réactionnels susceptibles d'intervenir lors de l'établissement du flip-chip (le report de puce), puis du brasage eutectique. En effet, dans cette situation, qui constitue l'étape suivante dans le procédé d'élaboration d'un système répondant aux contraintes de l'intégration 3D, le système est plus complexe pour deux raisons. Tout d'abord parce que le système confiné qu'est le joint de brasure présente cette fois deux interfaces réactionnelles, et aussi parce que l'or, qui est ajouté en tant que couche de passivation au niveau de micro-pillars (figure 2-23), peut potentiellement rentrer en jeu dans la réactivité physico-chimique avec des effets qui n'ont pas été étudiés dans le chapitre 3. La couche externe d'or du micro-pillars est effectivement directement mise en contact avec l'alliage du micro-bump (figure 2-1b). De ce fait, lors de la fusion du micro-bump, l'alliage liquide sera mis en contact direct avec la couche d'or d'épaisseur 200nm ou 800nm qui est déposée sur une couche de nickel. Dans les premiers instants de la fusion de l'alliage de brasure, la configuration du système sera alors:

Cu/Cu<sub>3</sub>Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/alliage liquide//Au/Ni/Cu ou bien Ni/Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>/alliage liquide//Au/Ni/Cu.

Il est alors nécessaire de connaître d'une part les transformations susceptibles de se produire à l'interface alliage liquide/Au mais aussi l'interaction éventuelle entre l'or dissous dans la brasure et les intermétalliques Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ou Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ou même Ni solide. De ce fait le diagramme de phase binaire Au-Sn mais aussi les diagrammes ternaires Sn-Au-Cu et Sn-Au-Ni seront donnés. Ensuite les principales conclusions d'études bibliographiques sur l'impact de l'or dans des brasures de base étain seront présentées. Les interconnexions élaborées à partir des véhicules tests Div1 et Alto (voir paragraphe 2 du chapitre 2) seront ensuite caractérisées et analysées d'un point de vue métallurgique et ce, après application de différents reflows ou bien de tests en cyclage thermique. La dernière section de ce chapitre est consacrée à la caractérisation électrique et mécanique des puces reportées, également depuis leur élaboration jusqu'à ces étapes de reflows multiples ou bien de cyclage thermique.

## 2) Diagramme d'équilibre de phases et réactivité interfaciale

### 2-1) Diagramme d'équilibre de phases

#### 2-1-1) Le système binaire Au-Sn

Le diagramme d'équilibre de phase du système binaire AuSn (figure 4-1), présente plusieurs phases et transformations de phases. Sans entrer dans le détail de ces transformations de phase, notons que ce diagramme comporte une solution solide riche en or de structure cubique et trois solutions solides riches en étain:  $\alpha$ Sn de structure diamant au-dessous de 13°C,  $\beta$ Sn de structure tétragonale entre 13°C et 162°C et  $\gamma$ Sn de structure orthorhombique au-dessus de 162°C (cette dernière n'est pas indiquée en figure 4-1). Ce diagramme comporte également de nombreuses phases intermédiaires: Au<sub>10</sub>Sn( $\beta$ ), Au<sub>5</sub>Sn( $\zeta$ ) et AuSn( $\delta$ ) de structure hexagonale ; AuSn<sub>2</sub>( $\epsilon$ ) et AuSn<sub>4</sub>( $\eta$ ) de structure orthorhombique. Notons en particulier deux transformations de phases dans le domaine de composition riche en étain qui nous intéressent dans cette étude: la transformation eutectique à 215°C: Liq  $\rightarrow$   $\eta$  + Sn et la transformation eutectoïde à 50°C:  $\eta$   $\rightarrow$   $\epsilon$  + Sn.

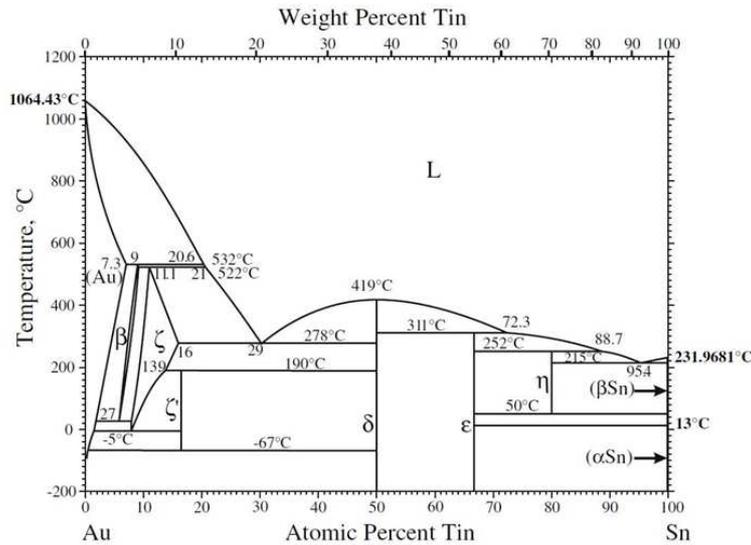


Figure 4-1 Diagramme de phase Sn-Au [179]

L'examen du diagramme de phase Au-Sn met donc en évidence le fait que des composés intermétalliques sont susceptibles de se former dans une gamme de températures correspondant à celle du reflow. Etant donné que la couche de passivation en or est d'une épaisseur bien moindre que celle de la brasure base étain (théoriquement 200nm d'or contre 10 $\mu$ m de SAC), la zone du diagramme qui s'applique à cette étude est située dans la zone riche en étain. De ce fait, parmi les 5 phases susceptibles de se former dans le domaine de température caractéristique du reflow ( $\leq 250^{\circ}\text{C}$ ),  $\eta$ -AuSn<sub>4</sub> est la phase en équilibre thermodynamique avec l'étain pur à une température inférieure à la température de fusion de l'alliage SAC proche de l'eutectique ( $217,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) (figure 4-1).

La solubilité maximale de l'or dans l'étain liquide varie de 4,6at% à 215°C jusqu'à 11,3at% à 252°C et elle est d'environ de 8at% à 235°C.

#### 2-1-2) Diagrammes de phases ternaires

Il existe très peu de données sur les diagrammes de phases ternaires des systèmes Sn-Au-Cu et Sn-Au-Ni dans la gamme de température inférieure à 250°C. La figure 4-2a donne une section isotherme à 190°C du diagramme d'équilibre de phase Sn-Au-Cu [180]. Sans entrer dans les détails de cette section isotherme notons que la solubilité de l'or dans la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> est très élevée (jusqu'à 30at% d'Au) et cette phase peut être décrite comme (Cu<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, qui par la suite sera notée par (Cu,Au)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> afin de simplifier l'écriture. Il doit être noté que la solubilité du cuivre dans la phase AuSn<sub>4</sub> est de 2-3at% à la température de 190°C. Par ailleurs l'existence d'un équilibre triphasé entre l'alliage Sn-Au, le composé AuSn<sub>4</sub> et (Cu,Au)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> est reporté également.

La figure 4-2b présente la projection du liquidus du système ternaire Sn-Au-Cu côté riche en étain [181]. Il faut noter en particulier, l'existence d'une transformation eutectique ternaire (E<sub>2</sub>) à 211°C:  $\text{Liq} \rightarrow \text{Sn} + \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 + \eta'\text{-AuSn}_4$  avec un liquide de composition proche de 92%Sn-3%Cu-5%Au.

La figure 4-3 donne une section isotherme du système Sn-Au-Ni à 200°C [182]. Cette figure montre l'existence d'un composé ternaire AuNi<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>. Il est à noter en particulier que la solubilité de l'or dans le composé Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> est pratiquement nulle et que la solubilité du nickel dans le composé AuSn<sub>4</sub> est très importante (plus de 10 at% Ni à 200°C). D'après ce diagramme, ce composé peut être décrit comme (Au<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)Sn<sub>4</sub> qui sera écrit par la suite AuSn<sub>4</sub> afin de simplifier l'écriture.

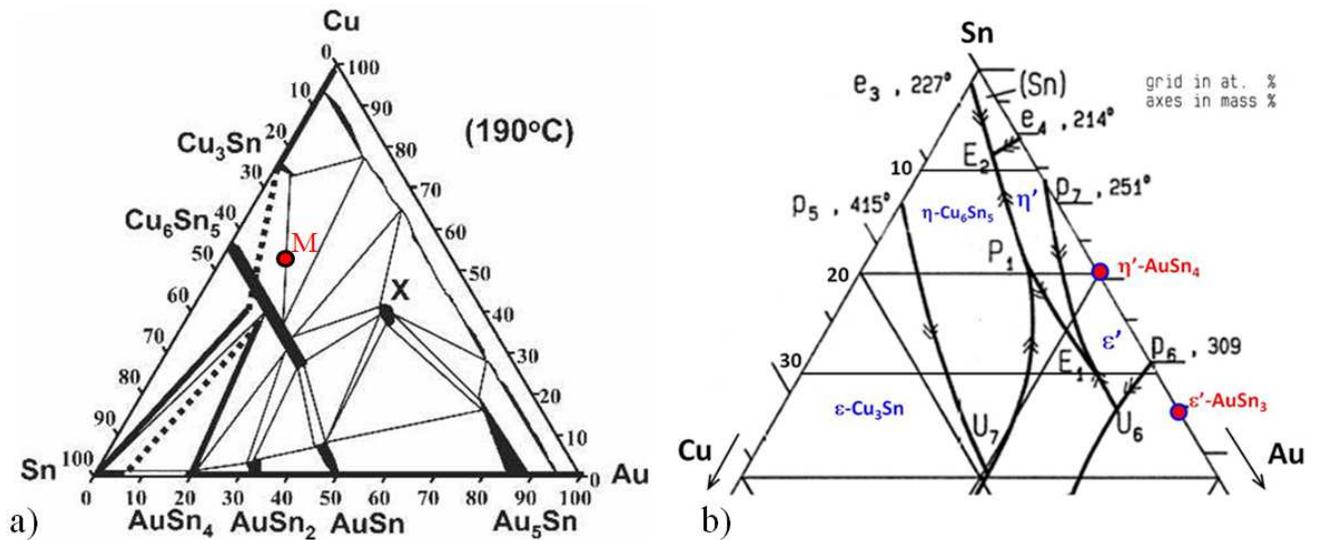


Figure 4-2: Section isotherme à 190°C (a) [180] et projection du liquidus du côté riche en étain (b) [181] du diagramme ternaire Sn-Au-Cu.

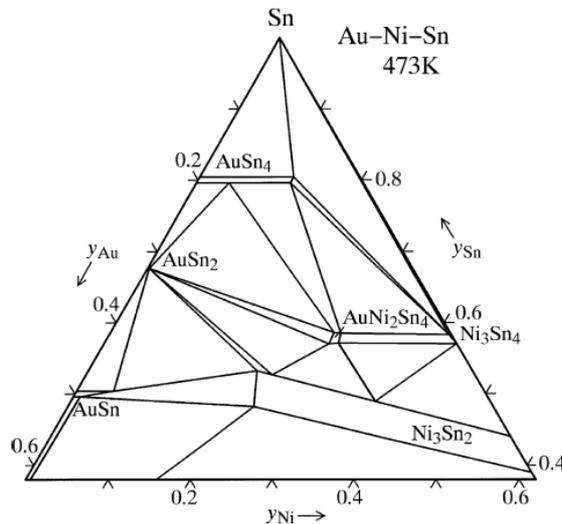


Figure 4-3: Section isotherme du diagramme ternaire Sn-Au-Ni à 200°C dans la zone riche en étain (b) [182].

## 2-2) Réactivité interfaciale

### 2-2-1) Réactivité dans le système Au-Sn

Dans la littérature, il existe très peu d'études sur la réactivité aux interfaces Au/Sn<sub>(liquide)</sub> ou Au/alliage base étain<sub>(liquide)</sub>. Par contre de nombreuses études se sont concentrées sur la réactivité entre l'or et l'étain ou bien les brasures base étain à l'état solide. P. Oberndorff a étudié la réaction entre un fil d'or et de l'étain liquide après une mise en contact de 10s à 240°C [183]. Il est à noter une dissolution rapide de l'or dans l'étain (voir figure 4-4) suivie d'une réaction de formation de couches intermétalliques AuSn<sub>2</sub> et AuSn<sub>4</sub>, à l'interface Au/Sn, d'épaisseur micrométrique (figure 4-4b). La diffusion de l'or dans l'étain liquide s'étend sur une zone de plus de 100µm attestée par la présence de précipités d'AuSn<sub>4</sub> dans la zone de l'ex-liquide. Noter en particulier que l'interface AuSn<sub>4</sub>/liquide n'est pas plane mais en forme de dendrites de taille micrométrique.

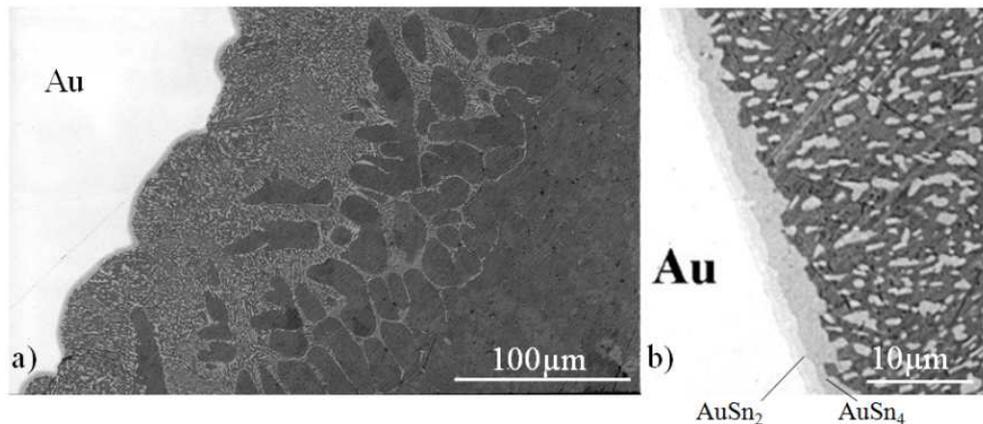


Figure 4-4: Observation MEB de la couche réactionnelle formée après mise en contact d'un fil d'or et de l'étain liquide pendant 10 secondes à 245°C. Vue générale (a), zoom sur l'interface Au/Sn (b) [183].

P. G. Kim et K. N Tu [184] ont, eux, étudié la réactivité entre l'or pur et cette fois-ci l'alliage liquide eutectique SnPb (Sn-37mass%Pb) à 200°C et pendant 210s. Comme le montre la figure 4-5, deux couches réactionnelles sont visibles à l'interface, une couche fine et continue d'AuSn<sub>2</sub> d'épaisseur micrométrique (comme dans le précédent cas Au/Sn<sub>(liquide)</sub>) et une couche d'AuSn<sub>4</sub> sous forme de bâtonnets. Les auteurs indiquent qu'AuSn<sub>4</sub> présente une forme de scallops même après 2s de contact à 200°C.

Noter enfin que dans les études précédentes, la phase stable AuSn n'a pas été observée à l'interface.

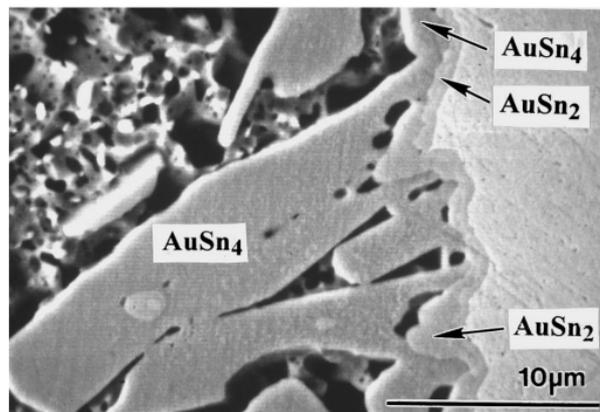


Figure 4-5: Observation MEB de la couche réactionnelle se formant entre un substrat Au et une brasure SnPb eutectique à 200°C, pendant 210 secondes [184].

De nombreuses études sur les interactions Au-Sn ou Au-alliages base étain à l'état solide montrent que la cinétique de croissance des intermétalliques dans ce système est beaucoup plus rapide que dans le système Cu-Sn. Ainsi par exemple T. Yamada et al [185] montrent que le coefficient de croissance globale des intermétalliques dans le système Au-Sn est d'environ 50 à 70 fois supérieur que dans le système Cu-Sn pour un domaine de température compris entre 190°C et 220°C. Les auteurs reportent que la zone réactionnelle est composée de trois couches continues de phases AuSn<sub>4</sub>, AuSn<sub>2</sub> et AuSn et la cinétique de croissance de ces phases a été déterminée entre 120°C et 200°C (voir figure 4-6). Il est à noter que la phase AuSn<sub>4</sub> croît beaucoup plus rapidement que les deux autres phases et ceci quelle que soit la température.

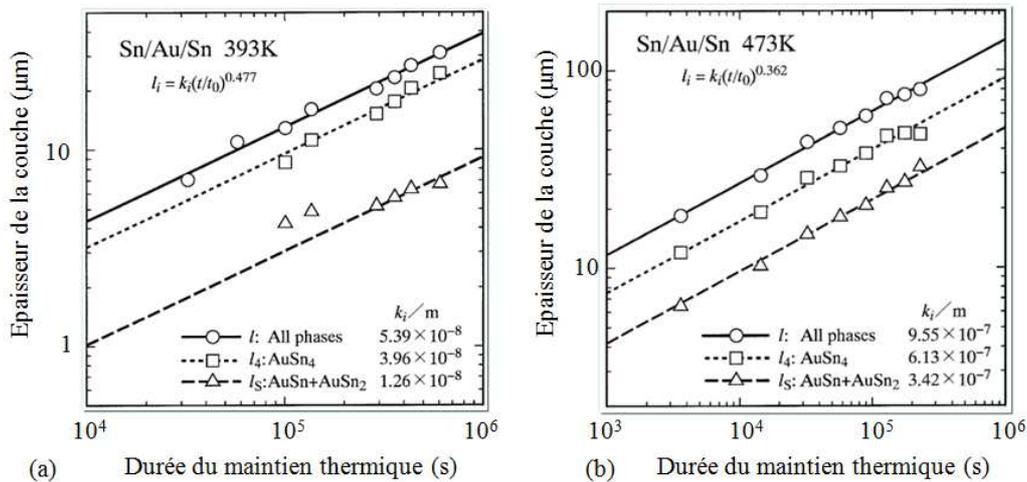


Figure 4-6: Cinétique de croissance de couches réactionnelles dans un empilement Sn/Au/Sn au cours d'un maintien thermique à 120°C (a), 200°C (b) [185].

### 2-2-2) Implication de l'ajout du nickel et du cuivre

Des conclusions d'études faisant état de systèmes se rapprochant davantage des conditions industrielles qui sont les nôtres (utilisation de brasures type SAC ou influence de la nature du substrat UBM en cuivre ou en nickel) sont présentées ici. Dans le cas de l'application flip-chip, la couche d'or d'une épaisseur caractéristique de 200nm est rapidement dissoute au contact de l'étain liquide et laisse ainsi le nickel sous-jacent en contact avec la brasure. Le nickel peut donc se dissoudre et former un intermétallique du système Ni-Sn au cours du reflow ou bien de la solidification.

L'étude de R. Labie et al [186] met en évidence le mécanisme de précipitation de l'or à la suite d'un assemblage de solder bump sur substrat Cu/Ni/Au par reflow. L'épaisseur d'or impliquée est ici de 150 nm et l'état après brasage eutectique (par reflow) est comparé dans le cas d'un bump Cu/Sn et dans le cas d'un bump Cu/Ni/Au/Sn (figure 4-7).

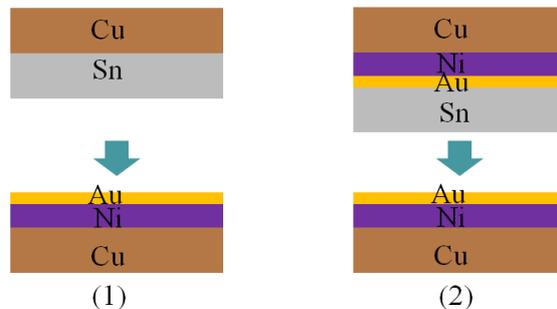


Figure 4-7: Représentation schématique des deux types d'intégrations testées dans l'étude de R. Labie et al [186].

Dans le cas du solder bump Cu/Sn (cas (1) de la figure 4-7), la brasure comprend, avant assemblage, du cuivre en solution (dont la concentration dépend de la température atteinte lors du premier reflow de formation du solder bump). Lors du brasage eutectique, les atomes de cuivre migrent jusqu'à l'interface opposée (Cu/Ni/Au) pour former l'intermétallique ternaire  $(Cu,Ni)_6Sn_5$ . C'est ce qui peut être observé en microscopie électronique à balayage en figure 4-8a. Selon l'interprétation de cette étude, les atomes d'or dissouts précipitent, au moment de la solidification au niveau de l'interface alliage/ $(Cu,Ni)_6Sn_5$ , sous la forme d' $AuSn_4$ . Etant donné le fait que la phase  $AuSn_4$  entoure  $(Cu,Ni)_6Sn_5$  (figure 4-8a), la formation de  $(Cu,Ni)_6Sn_5$  est donc, suivant cette interprétation, antérieure à celle d' $AuSn_4$ ,

Lorsqu'il s'agit du solder bump Cu/Ni/Au/Sn (cas (2) de la figure 4-7) il n'y a, avant assemblage, pas ou très peu de cuivre dissout dans la brasure. En suivant le même raisonnement que précédemment, l'or se dissout rapidement, permettant la réaction interfaciale entre le nickel et l'étain, puis formation de l'intermétallique  $Ni_3Sn_4$ . Lors du refroidissement, l'or précipite sous la forme  $(Au,Ni)Sn_4$  ou  $AuSn_4$  en surplombant l'intermétallique  $Ni_3Sn_4$ ; c'est ce qui peut être observé en figure 4-8b.

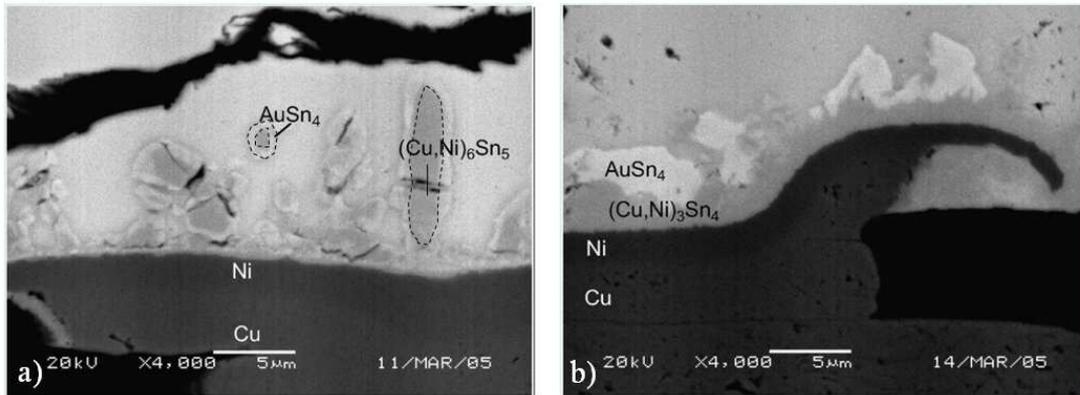


Figure 4-8: Observation MEB en mode de détection rétrodiffusé d'un assemblage d'un bump Cu/Sn (a) et Cu/Ni/Au/Sn (b) sur une métallisation Cu/Ni/Au après un reflow [186].

Ce mécanisme de redéposition d' $AuSn_4$  ou  $(Au,Ni)Sn_4$  sur  $(Cu,Ni)_6Sn_5$  a été reporté à plusieurs reprises dans le cas de brasures SnPb assemblées sur passivation Ni/Au et semble d'ailleurs exclusif aux brasures SnPb ou SnAgPb [187-188]. Ce constat est en accord avec plusieurs études comme les travaux de K. Y. Lee et al [189], réalisés avec les alliages Sn-34,3mass%Pb-2,9mass%Cu et Sn-36mass%Pb-{1-3}mass%Ni et conduisant à la formation des intermétalliques  $(Au,Cu)Sn_4$  et  $(Au,Ni)Sn_4$  respectivement ; les intermétalliques sont observés toujours au sein de la brasure et non pas aux interfaces. L'addition de nickel ou de cuivre tend donc à stabiliser le composé  $AuSn_4$  au sein de la brasure en réduisant les forces motrices de redépositions aux interfaces. Le résultat est en accord avec l'étude de C. E. Ho [190] qui conclut qu'une présence suffisante de cuivre dans la brasure exclut la redéposition d'un intermétallique de la forme  $AuSn_4$  au cours du vieillissement thermique. De même, dans l'étude de K. Y. Lee [188], la brasure SnAgCu conduit à la formation de  $(Au,Ni,Cu)Sn_4$  qui reste localisé dans le volume de la brasure. Enfin, M. Powers [191] prolonge ce constat au cas du cyclage thermique.

D'un point de vue mécanique il est reporté à plusieurs reprises que la formation d'une couche continue d' $AuSn_4$  à l'interface est indésirable du fait de sa tendance à favoriser la propagation de fracture fragile [192, 193]. Le nickel peut se substituer pour former l'alliage ternaire  $(Au,Ni)Sn_4$  évoqué précédemment. Or, la mauvaise adhésion entre  $(Au,Ni)Sn_4$  et  $Ni_3Sn_4$  [193] mène également à une fragilité de cette interface qui rendent les amorces à la rupture flagrantes [193]. Enfin, la présence de cuivre ou non dans le système métallurgique n'est pas anodine. Il a été reporté qu'en présence de cuivre la formation de  $(Au,Ni)Sn_4$  pourrait être ralentie et que les durées de vie des systèmes sont différentes selon que le cuivre est présent dans la brasure ou non [193].

### 2-3) Conclusion

Dans les cas d'assemblage flip-chip suivi d'un reflow impliquant des micro-bump (Cu/SAC) et des micro-pillars (Cu/Ni/Au), la brasure est mise en contact avec la passivation or, ce qui mène à la formation de composé du type  $AuSn_4$  à l'interface entre l'or et l'étain. Le système Au-Sn peut mener à la formation d'autres composés intermétalliques comme  $AuSn_2$  ou  $AuSn$  dont la croissance est réduite par rapport à celle d' $AuSn_4$ .

La solubilité de l'or dans l'étain liquide à 235°C ( $\approx 8\text{at}\%$  Au) est beaucoup plus élevée que celle du cuivre à la même température (environ  $2\text{at}\%$  Cu). De ce fait, lorsqu'une couche d'or de faible épaisseur ( $\approx 100\text{nm}$ ) est mise en contact avec l'étain liquide, la limite de solubilité de l'or dans l'étain liquide n'est pas atteinte même après la dissolution totale de la couche d'or. Dans ces cas, il n'y aura donc pas de formation d'intermétallique  $\text{AuSn}_4$  à l'interface entre la brasure et le substrat (comme c'était le cas pour le système Cu/Sn par exemple).  $\text{AuSn}_4$  précipite seulement lors du refroidissement sur les intermétalliques  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ou  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , qui se forment eux-mêmes principalement aux interfaces Cu/Sn ou Ni/Sn lors du brasage mais également au sein de la brasure lors du refroidissement. En revanche si de l'or massif ou une couche épaisse d'or est mis en contact avec l'étain liquide, il y aura formation de la phase  $\text{AuSn}_4$  à l'interface Au/Sn lors du maintien à l'état liquide et la précipitation de l'eutectique  $\text{AuSn}_4 + \text{Sn}$ , lors du refroidissement, dans la zone du liquide affectée par la diffusion de l'or.

L'ajout d'autres éléments dans la brasure comme le cuivre ou le nickel impacte la composition de la phase  $\text{AuSn}_4$  qui peut incorporer beaucoup de nickel mais aussi du cuivre pour devenir  $(\text{Au},\text{Ni},\text{Cu})\text{Sn}_4$ . De ce fait, le cuivre et le nickel stabilisent la phase  $\text{AuSn}_4$  précipitée au sein de la brasure lors du refroidissement et évitent aussi une redistribution de cette phase aux interfaces. Les modifications engendrées peuvent avoir un effet drastique sur la tenue mécanique des joints de brasure. Le cas d'une couche continue de la phase  $\text{AuSn}_4$  déposée sur un intermétallique de la forme  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  par exemple, est reporté comme étant une configuration favorable à la propagation de ruptures fragiles.

### 3) Caractérisation morphologique du système d'interconnexion

Deux différents systèmes métallurgiques font l'objet de caractérisations dans cette partie 3. Dans le premier cas qui porte sur le véhicule test Div1, l'empilement des différents métaux qui compose l'interconnexion comprend une quantité excessive d'or. En effet, l'épaisseur de la couche d'or déposée ( $e_{\text{Au}} \approx 800\text{nm}$ ) est dans ce cas, beaucoup plus élevée que celle visée ( $e_{\text{Au}} = 200\text{nm}$ ). Dans le deuxième cas où le véhicule test Alto est utilisé, l'épaisseur de la couche d'or déposée est pratiquement la même que celle visée ( $e_{\text{Au}} = 200\text{nm}$ ).

#### 3-1) Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu ( $e_{\text{Au}} = 800\text{nm}$ , test Div1)

##### 3-1-1) Introduction

Cette section regroupe les caractérisations réalisées sur des interconnexions élaborées à partir du véhicule test Div1 (*diamètre du micro-bump égal à 25  $\mu\text{m}$* ). Du fait de la quantité excessive d'or intégrée dans ce premier système métallurgique étudié, l'existence de mécanismes de défaillances liés à la présence d'or sera ainsi mise en exergue. Ce système est d'abord caractérisé après brasage eutectique, puis son évolution métallurgique est inspectée à l'issue de deux, puis quatre reflows supplémentaires et dans un autre cas de figure, à l'issue de cyclage thermique succédant au brasage eutectique.

##### 3-1-2) Caractérisation après assemblage

Après le flip-chip, l'empilement métallique tel qu'il a été réalisé à partir du véhicule test Div1, comporte plusieurs couches indiquées sur la figure 4-9. Comme cela a été présenté au cours de la section 3-6 du chapitre 2, l'épaisseur initiale d'or déposé est de  $1\mu\text{m}$  et elle est ensuite diminuée à  $0,2\mu\text{m}$  à la suite des étapes de gravure par usinage ionique.

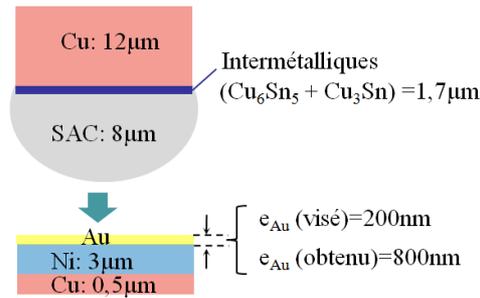


Figure 4-9: Représentation schématique de l'empilement métallurgique que constitue l'interconnexion issue du véhicule test Div1 avec les épaisseurs visées. Diamètre des micro-bumps égal à 25  $\mu$ m.

La figure 4-10 présente une coupe transversale mettant en évidence une interconnexion pour laquelle le brasage eutectique n'a pas eu lieu, c'est-à-dire qu'aucune réaction n'a eu lieu entre l'alliage liquide et la couche d'or. De ce fait, l'épaisseur d'or mesurée sur la figure 4-9 ( $e \approx 800$ nm) correspond à celle obtenue à la fin de la gravure.

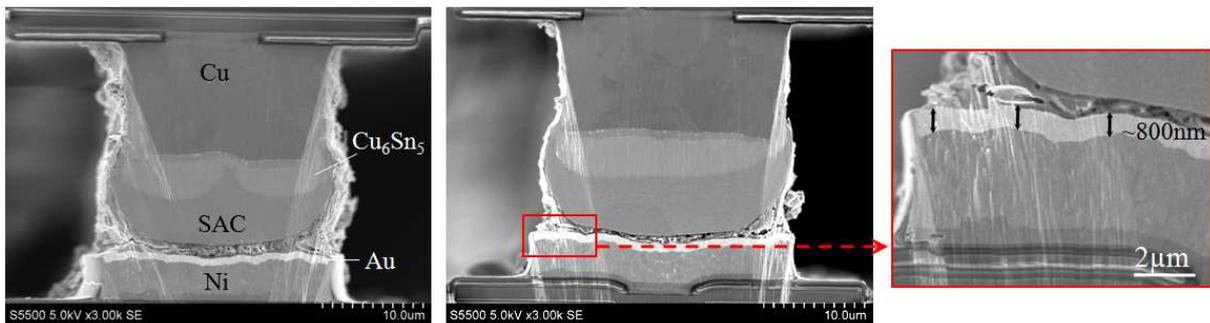


Figure 4-10: Observation en microscopie électronique à balayage de coupes transversales d'assemblages non effectifs de micro-bumps sur micro-pillars à partir du véhicule test Div1.

Même si pour ces interconnexions, ni le mouillage ni la réaction entre l'alliage liquide et la couche d'or n'ont eu lieu, pour d'autres interconnexions appartenant à un empilement de puces provenant du même wafer le mouillage et la réaction ont eu lieu comme le montre la figure 4-11. L'assemblage, dans le cas de la figure 4-10, semble donc être entravé par des résidus de flux et de ce fait, cette différence dans le processus d'assemblage au sein d'un même wafer peut être imputée à l'étape de pulvérisation du flux. En effet comme expliqué dans le paragraphe 3-6-1 du chapitre 2, la pulvérisation de flux est un procédé rudimentaire et sa dispersion sur wafer n'est pas homogène, d'où l'existence de zones où l'assemblage est bien réalisé et d'autres où il n'est pas effectif. L'analyse des coupes transversales de joints de brasure (figure 4-11) mène à plusieurs constats :

- (i) L'interface que partage la brasure avec le plot de cuivre est irrégulière en comparaison de l'interface se trouvant du côté de la bicouche nickel-or. Ceci est conforme à ce qui était observé précédemment sur les micro-bumps.
- (ii) Le joint de brasure présente de bonnes propriétés de mouillage puisqu'un très bon mouillage réactif est notable aussi bien du côté du plot de cuivre qu'au niveau du nickel. Par ailleurs, la forme générale du joint de brasure est assez caractéristique et peut-être assimilée à un ménisque concave afin d'expliquer les courbures des flancs de la brasure visibles sur ces coupes (figure 4-11). Cette géométrie est due à une bonne adhésion entre le joint de brasure et les substrats métalliques (cuivre et nickel).

Concernant la morphologie au sein du joint de brasure, l'élément le plus notable comparativement à tout ce qui a pu être observé au cours du chapitre précédent, est la présence systématique de gros précipités colonnaires (1 $\mu$ m à 3 $\mu$ m de large pour 4 $\mu$ m à 10 $\mu$ m

de long). Ces précipités semblent occuper une proportion importante de l'alliage puisqu'ils l'envahissent sur toute sa longueur. Leur orientation est variable et peut aussi bien être verticale (figure 4-11b) qu'horizontale (figure 4-11c) ou bien de biais (figure 4-11d). Cependant, pour chacun de ces précipités, une interface est partagée avec une couche réactionnelle intermétallique qu'elle soit du côté du nickel ou du côté du cuivre.

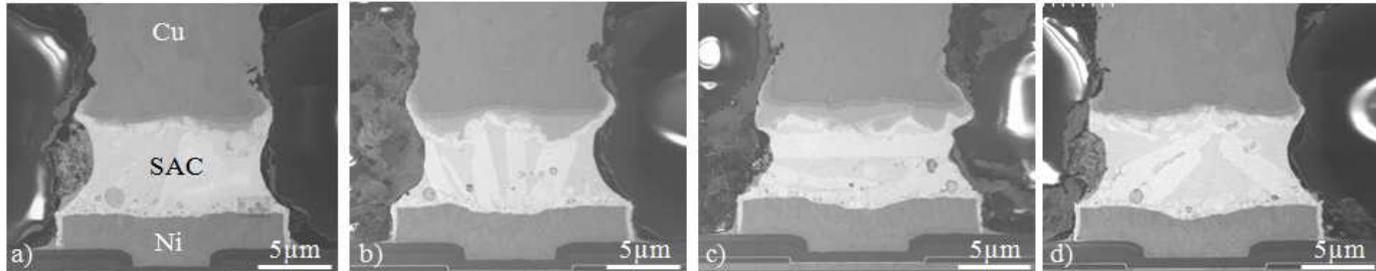


Figure 4-11: Observation en microscopie électronique à balayage de coupes transversales d'interconnexions Div1 après brasage eutectique

A plus fort grossissement (figure 4-12), il peut être noté que la couche réactionnelle au niveau de l'interface Cu/SAC présente une morphologie qui diffère de ce qui était observé sur micro-bump (voir figure 3-21). En effet, les scallops caractéristiques de la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (à l'interface Cu/SAC<sub>(liquide)</sub>) ne sont pas observés ici (figure 4-12a). A l'inverse, la couche  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn peut être aisément identifiée puisque la morphologie et la dimension submicronique, caractéristique de cette phase, observées dans le système Cu/SAC<sub>(liquide)</sub> (voir figures 3-21 et 3-22), se présentent ici de la même façon. Des trous Kirkendall sont également visibles à l'interface Cu/Cu<sub>3</sub>Sn et avec un diamètre moyen inférieur à 100nm (figure 4-12) et de ce fait le brasage eutectique n'atteindrait pas l'intégrité de cette couche. Notons que pour la couche de la phase  $\eta$ , non seulement une modification nette de morphologie est observée (comparée au cas Cu/SAC du chapitre 3) mais aussi une évolution du contraste au sein même de cette couche est détectée en mode de détection rétrodiffusé. En effet, en observant le cliché en figure 4-12b du haut vers le bas, il peut être noté un contraste qui évolue du sombre (au voisinage de Cu<sub>3</sub>Sn) vers le clair (proche des larges précipités colonnaires). Cette observation suggère une modification de la composition de la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (préexistante déjà à l'interface Cu/SAC sous forme de scallops), au cours du brasage eutectique, qui conduit elle-même à un changement drastique de sa morphologie.

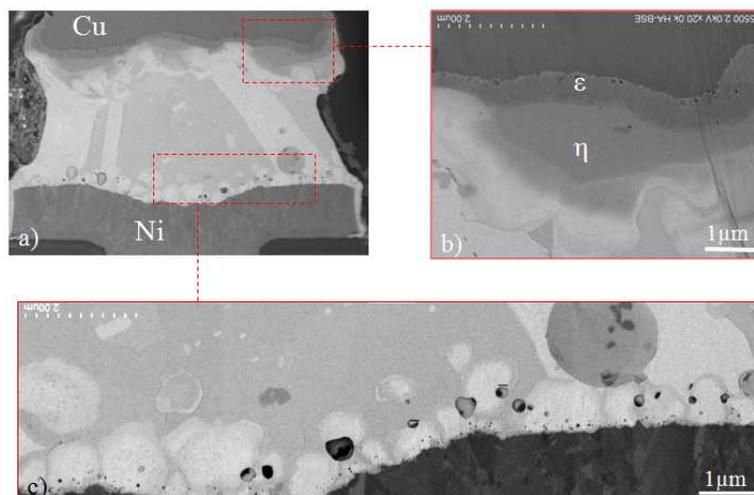


Figure 4-12: Observation en microscopie électronique à balayage de coupes transversales d'interconnexions Div1 après brasage eutectique. Vue générale du joint de brasure (a), zoom sur l'interface supérieure (b) et sur l'interface inférieure (c).

Il doit également être noté la présence de cavités qui parsèment l'interface entre la bicouche nickel-or et la brasure (figure 4-12c). Des cavités de diamètre inférieur à 50nm sont présentes au proche voisinage de l'interface ainsi que quelques cavités de diamètre compris entre 150nm et 300nm et parfois plus.

L'outil d'analyse spectroscopique (EDX) utilisé permet de distinguer principalement trois zones de composition différente (figure 4-13). Notons que vu le type d'analyse et surtout la petite taille du système, les résultats de ces analyses doivent être considérés comme qualitatifs et traités avec beaucoup de précautions.

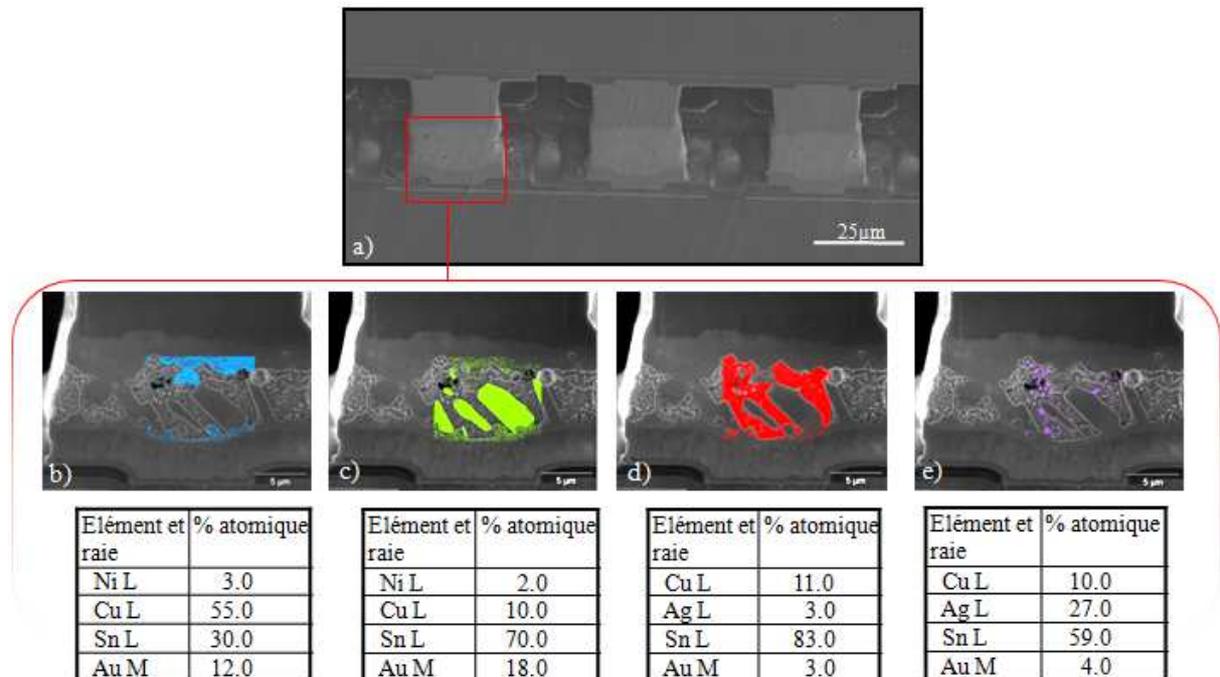


Figure 4-13: Observation en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'interconnexions Div1 après brasage eutectique (a). Analyse spectroscopique (EDX) révélant trois zones (b, c et d).

- L'analyse de la couche réactionnelle présente du côté de l'interface avec le cuivre (sur la partie supérieure du cliché figure 4-13b) donne une composition moyenne (en at%): 55%Cu-30%Sn-12%Au-3%Ni. Si cette composition globale est reportée sur la section isotherme du diagramme de phase Sn-Au-Cu (point M de la figure 4-2a), alors il pourrait être conclu qu'il s'agit d'une composition moyenne obtenue à partir des phases  $(\text{Cu,Au})_6\text{Sn}_5$  et  $(\text{Cu,Au})_3\text{Sn}$ . En ce qui concerne la petite quantité du nickel détectée (~3at% Ni) il pourrait s'agir de nickel incorporé dans le composé  $\eta\text{-(Cu,Ni)}_6\text{Sn}_5$  (voir diagramme de phase ternaire Cu-Ni-Sn en figure 1-47 du chapitre 1) donc dans le composé  $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$ . Notons enfin que cette modification significative de la composition de la phase  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  peut expliquer sa modification de morphologie (par l'absence de scallops).

- La deuxième zone révélée par l'analyse EDX (figure 4-13c) correspond aux larges précipités colonnaires. La composition moyenne en est: 70%Sn-18%Au-10%Cu-2%Ni. Il est notable que le rapport des teneurs en or et en étain est ici de un quart comme pour le composé  $\text{AuSn}_4$ . Il pourrait bien s'agir du composé  $(\text{Au,Ni,Cu})\text{Sn}_4$  où des petites quantités de nickel et de cuivre sont dissoutes. En effet, à 200°C la solubilité maximale de nickel dans la phase  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$  est d'environ de 10at% Ni (voir diagramme de phase de la figure 4-3). Par contre la solubilité de cuivre dans la phase  $\text{AuSn}_4$  est relativement faible (~2at% Cu à 190°C comme cela est visible en figure 4-2a). Elle ne peut par conséquent qu'être supérieure à 2% à une température de 235°C. Notons toutefois qu'une autre raison pouvant expliquer la présence de

cuivre et de nickel dans cette zone (en vert sur la figure 4-13c) est l'imprécision de la mesure, puisque comme cela est visible sur la cartographie EDX de cette zone, une légère partie du signal retourné provient des intermétalliques d'interfaces (riche en cuivre du côté cuivre et riche en nickel côté nickel).

- La troisième zone révélée par l'analyse EDX (figure 4-13d) indique que cette zone est constituée majoritairement d'étain (83%Sn-11%Cu-3%Au-3%Ag). Cette zone correspond bien au liquide base étain à la température de brasage qui se transforme en étain et d'autres intermétalliques lors du refroidissement (voir l'analyse ci-dessous). Une des phases précipitées au sein de ce liquide serait aussi  $Ag_3Sn$  comme le suggère l'analyse EDX de la figure 4-13e qui montre des zones très riches en argent qui ne peuvent être que des précipités d' $Ag_3Sn$ .

Avant d'analyser les mécanismes conduisant à la formation des microstructures observées sur les figures 4-11 à 4-13, un bilan de matière est effectué afin de quantifier les proportions relatives d'étain et d'or mises en jeu avant l'étape d'assemblage. Comme indiqué sur la figure 4-9, l'épaisseur équivalente de l'alliage SAC est d'environ  $8\mu m$  alors que celle d'or est d'environ  $0,8\mu m$ .

En première approximation un rapport d'épaisseur ( $e_{Au}/e_{Sn} \approx 0,1$ ) peut être considéré. A partir des volumes molaires d'étain et d'or ( $V_{Sn}^m = 16,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $V_{Au}^m = 10,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), le rapport du nombre de moles d'or et d'étain peut être calculé :

$$\frac{n_{Au}}{n_{Sn}} = \frac{V_{Au}}{V_{Au}^m} \cdot \frac{V_{Sn}^m}{V_{Sn}} = \frac{e_{Au}}{e_{Sn}} \cdot \frac{V_{Sn}^m}{V_{Au}^m} = \mathbf{0,16}$$

Donc en première approximation, la composition globale du seul "sous-système" alliage SAC + couche d'or d'épaisseur 800nm dans le système binaire Sn-Au est représentée par le point N (86at%Sn-14at%Au) de la figure 4-14b. Considérant que l'assemblage a lieu à  $235^\circ C$ , alors la composition globale du "sous-système" Sn-Au, représentée par le point N sur cette figure, correspond à l'équilibre thermodynamique entre une phase liquide contenant environ 8at%Au et le composé  $AuSn_4$ . Le rapport calculé  $n_{liq}/n_{AuSn_4}$  se situe ici autour de 1 avec des écarts à cette valeur dépendant du rapport  $e_{Au}/e_{Sn}$ , de la température mais aussi des teneurs des autres éléments impliqués ici (Ag, Cu et Ni) qui ont été négligés lors de ce calcul simple. Ce rapport est en relativement bon accord avec le rapport : aire de la zone rouge (liquide)/aire de la zone verte ( $AuSn_4$ ) - voir figure 4-13.

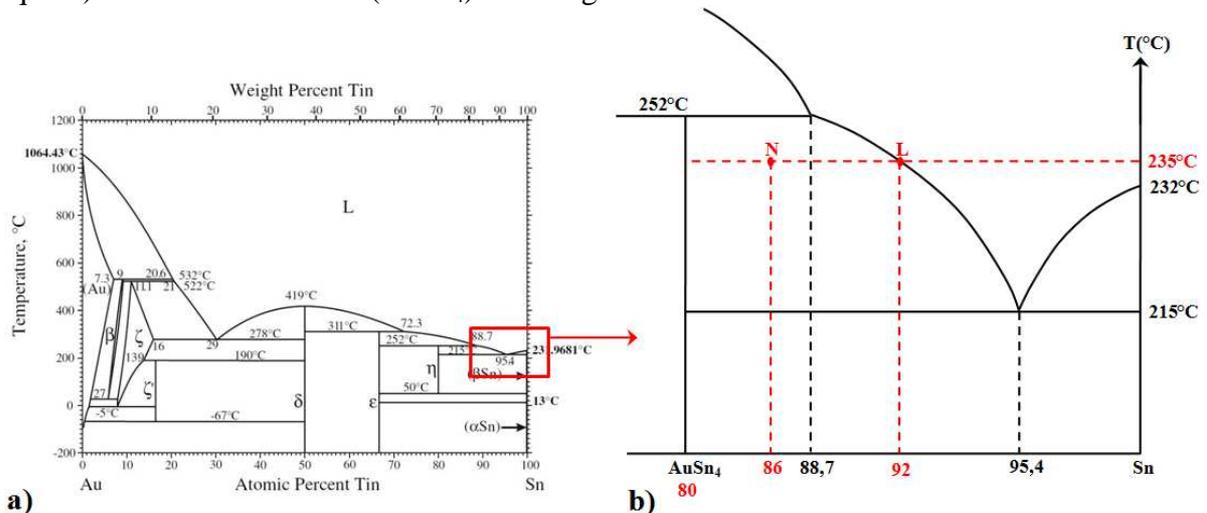


Figure 4-14: Diagramme de phase Au-Sn (a) [179], représentation schématique de la zone riche en étain de ce diagramme (b).

Indépendamment du fait que les calculs ci-dessus sont approximatifs, pour une épaisseur initiale d'or d'environ 800nm, la mise en contact de l'alliage liquide avec la couche d'or conduira tout d'abord à une dissolution de l'or dans l'alliage liquide, ensuite à une sursaturation en or par rapport à la formation du composé  $\text{AuSn}_4$  ( $x_{\text{Au}} > x_{\text{Au}}(\text{L})$ ) comme visible en figure 4-14b) et enfin à la germination et la croissance du composé  $\text{AuSn}_4$ . La germination pourra avoir lieu à l'interface alliage liquide/Au mais aussi sur des impuretés solides au sein du liquide servant de sites potentiels de germination hétérogène. La croissance d' $\text{AuSn}_4$  dans le liquide sursaturé a lieu ici sous forme de gros précipités (comme cela a été observé par P. Oberndorff [183] (figure 4-4) et P. G. Kim et K. N. Tu [184] (figure 4-5).

Avant la solidification, le joint sera constitué de précipités de la phase  $\text{AuSn}_4$  contenant éventuellement du nickel et du cuivre et d'une phase liquide base étain contenant de l'or (~8at%) de l'argent (~3at%) et du cuivre. La solidification de ce liquide quaternaire (Sn-Ag-Au-Cu) conduirait à la formation d'eutectiques (et/ou de péritectiques) binaires et ternaires (contenant les phases Sn,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{AuSn}_4$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) qui ne sont pas étudiés ici.

### 3-1-3) Caractérisation après deux reflows successifs à l'assemblage

Une partie des empilements de puces ayant été utilisée pour la précédente étude subit 2 reflows supplémentaires. Le résultat d'une observation en microscopie électronique à balayage après coupe transversale apparaît en figure 4-15. Cette succession de deux reflows amène une modification de la microstructure du joint de brasure. L'élément remarquable est la "disparition" des gros précipités colonnaires identifiés comme étant  $\text{AuSn}_4$  ou  $(\text{Au},\text{Ni},\text{Cu})\text{Sn}_4$  et que le joint de brasure présente une microstructure irrégulière constituée principalement de deux zones (apparaissant en deux niveaux de gris sur la figure 4-15).

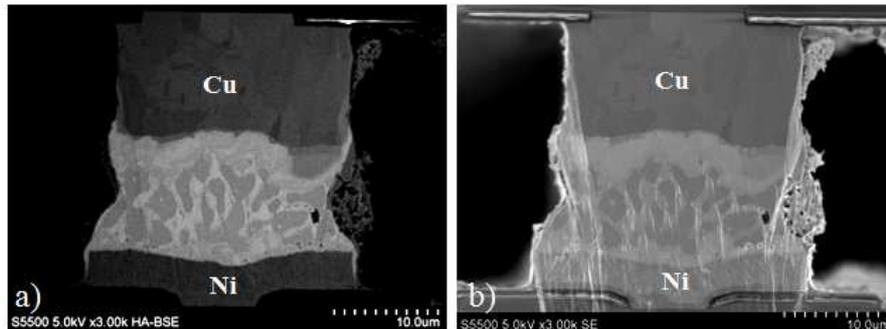


Figure 4-15: Observation en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'interconnexion Div1 après 2 reflows succédant au brasage eutectique. Mode de détection rétrodiffusé secondaire (a), mode de détection secondaire (b).

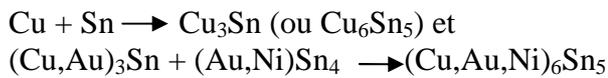
Le joint de brasure est analysé en spectroscopie dispersive en énergie (figure 4-16). Le cliché MEB (figure 4-16a) ici en mode de détection rétrodiffusé, fournit des informations compositionnelles relatives. La différence de contraste entre les deux zones distinguées sur cette figure suggère que la majorité d'or (de numéro atomique plus élevé) est localisée dans la zone plus claire. Les couches réactionnelles aux interfaces quant à elles, ont des contrastes intermédiaires.

L'analyse EDX des deux zones de la brasure indique que les teneurs des différents éléments (en at%) valent :

- dans la première zone (en vert sur la figure 4-16b) 50%Sn-31%Cu-14%Au-5%Ni.
- dans la deuxième zone (en rouge sur la figure 4-16c) 88%Sn-5%Cu-4%Ni-2%Au-1%Ag.

La composition de la seconde zone correspond à celle de l'alliage liquide comme dans le cas du joint après assemblage (alliage base étain). La composition moyenne de la première zone correspond approximativement à la moyenne des teneurs de la zone bleue (figure 4-13b) correspondant aux intermétalliques  $(\text{Cu},\text{Au})_6\text{Sn}_5$  +  $(\text{Cu},\text{Au})_3\text{Sn}$  et de la zone verte (figure

4-13c) qui correspond cette fois aux précipités de  $(\text{Au,Ni,Cu})\text{Sn}_4$  ou d' $\text{AuSn}_4$ . De ce fait, et vu la composition moyenne de la phase liquide qui n'a pas beaucoup évolué au cours des deux reflows, il peut être considéré que les transformations principales ayant lieu pendant les reflows sont:



Cette dernière transformation peut être représentée sur la section isotherme du ternaire Sn-Au-Cu (figure 4-2a) par le "couple de diffusion"  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{AuSn}_4$ . Le mécanisme de cette transformation peut être complexe, par exemple via un processus de dissolution de  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$  dans le liquide puis diffusion et transformation. De ce fait, d'autres études complémentaires sont nécessaires afin d'étudier la cinétique de cette transformation.

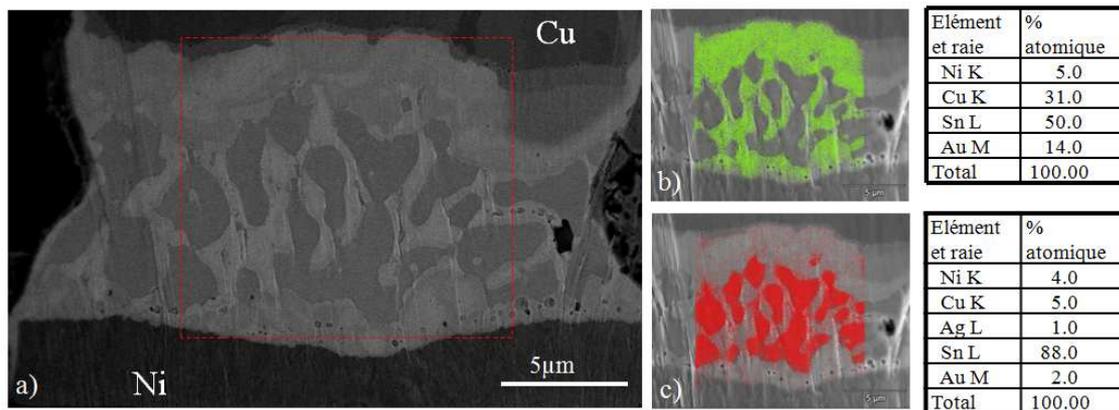


Figure 4-16: Analyse sur une coupe transversale d'interconnexion Div1 après 2 reflows succédant au brasage eutectique. Cliché MEB en mode de détection rétrodiffusé (a), analyse spectroscopique (EDX) révélant deux composés (b, c).

Concernant les trous observés après l'assemblage (voir figure 4-12c), ils sont toujours visibles après 2 reflows supplémentaires comme l'atteste le zoom de la figure 4-16a ainsi que les clichés de la figure 4-17. En revanche, leur densité et leurs diamètres semblent décroître.

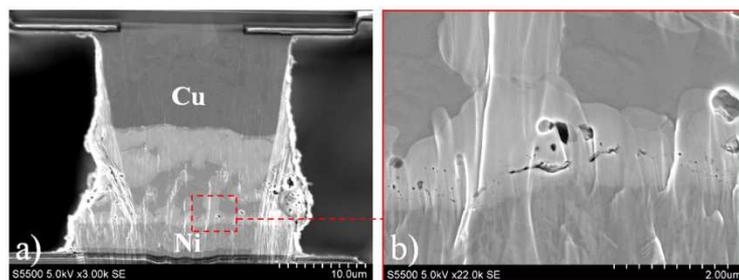


Figure 4-17: Observation en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'interconnexion Div1 après 2 reflows succédant au brasage eutectique Div1. Vue générale (a), zoom sur l'interface Ni-Au-SAC (b).

L'application de deux reflows à l'issue de l'assemblage a des implications significatives d'un point de vue métallurgique. D'une part la morphologie des précipités de la phase  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$  a changé de façon drastique, d'une forme de bâtonnets à des précipités de taille plus petite et de forme plus arrondie et d'autre part, ce changement morphologique est accompagné de transformations physico-chimiques avec un changement de compositions des phases impliquées. Les mécanismes de ces transformations ainsi que l'évolution de la composition des phases accompagnant ces transformations restent à être identifiés par des expériences discriminantes et des caractérisations plus poussées.

### 3-1-4) Caractérisation après quatre reflows successifs à l'assemblage

Certains empilements de puces ont subi deux nouveaux reflows les menant ainsi à 4 reflows succédant à l'assemblage et 5 reflows en considérant celui du brasage eutectique. Sur les clichés MEB (figure 4-18), la microstructure irrégulière en deux zones vue auparavant (figure 4-15 et 4-16) est de nouveau apparente. Cependant, cette microstructure est ici plus fine puisque les précipités y sont de l'ordre du micron ou légèrement inférieur tandis qu'ils étaient plus gros après seulement deux reflows (figure 4-14 et 4-15).

Par la succession des étapes de reflows, le système métallurgique que constitue le joint de brasure a de toute évidence évolué d'un état dans lequel de larges précipités colonnaires de la phase  $(\text{Au,Cu,Ni})\text{Sn}_4$  occupaient la brasure, vers une microstructure irrégulière "biphasée" comprenant une phase liquide riche en étain et des précipités de taille submicrométrique très vraisemblablement de la phase  $(\text{Au,Cu,Ni})\text{Sn}_4$ . Il faut noter en plus que les intermétalliques se trouvant du côté du cuivre restent solidaires du cuivre et qu'une quantité importante d'or s'y trouve. Toutes ces observations confortent l'hypothèse faite au paragraphe précédent sur le mécanisme de transformation des précipités de  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$  en  $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$  par réaction avec le cuivre (ou  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) via un mécanisme de dissolution de  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$  dans l'alliage liquide, d'une diffusion de l'or et du nickel de l'interface  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$  / liquide vers l'interface  $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$  / liquide et enfin réaction à cette interface. Le "couple de diffusion" associé à cette réaction serait alors:  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$ /liquide// $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$ / $(\text{Cu,Au})_3\text{Sn}/\text{Cu}$ .

Cette transformation, dont la force motrice est la différence de potentiel chimique des atomes de cuivre, d'or et d'étain de part et d'autre du "couple de diffusion" devrait être limitée par diffusion en phase solide au travers des couches des phases  $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$  et/ou  $(\text{Cu,Au})_3\text{Sn}$ . Le rôle du nickel ainsi que celui de la couche interfaciale du côté du nickel a été négligé lors de ce raisonnement.

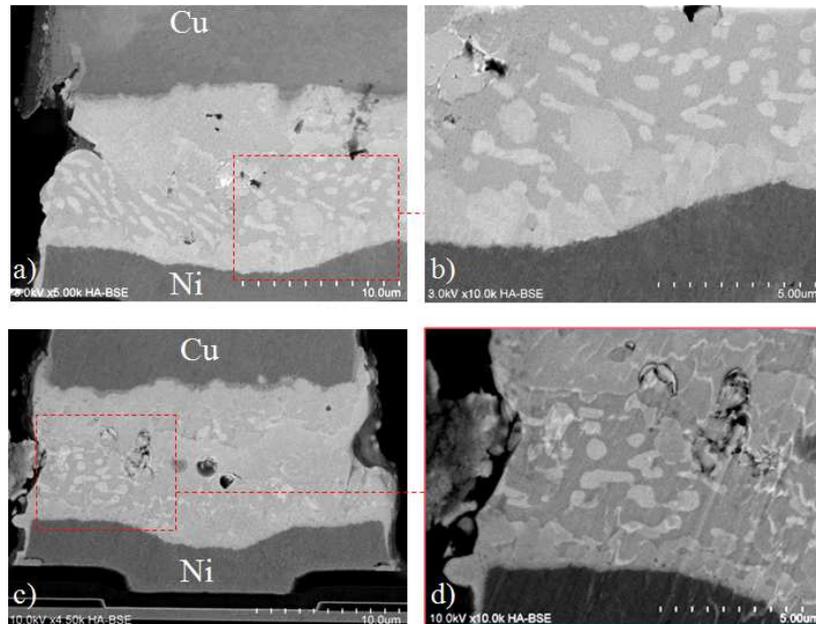
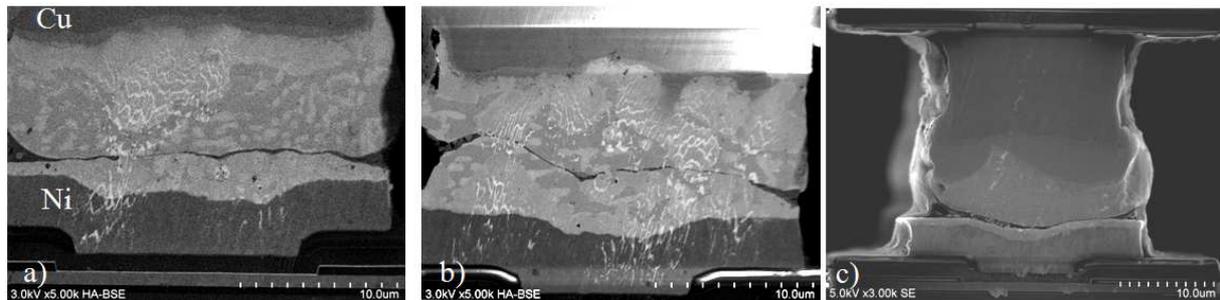


Figure 4-18: Observation en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'interconnexion Div1 après 4 reflows succédant au brasage eutectique.

Il a été noté à plusieurs reprises des fractures au sein de quelques joints de brasure à l'issue des 4 reflows venant s'ajouter à l'assemblage (figure 4-19a et 4-19b). Malgré quelques résidus de polissage sur ces clichés, la microstructure en deux zones est nettement discernable et il est indiscutable que le brasage eutectique a eu lieu, suivi ensuite d'une rupture au sein de la brasure contrairement à ce qui peut être observé en figure 4-19c où il n'y a eu ni mouillage

ni réaction à l'interface. Ces ruptures témoignent donc d'une détérioration à imputer aux reflows et à leur incidence sur l'évolution de la métallurgie du joint d'alliage. Cinq interconnexions scellées présentant une rupture postérieure à l'assemblage ont été comptabilisées contre trois interconnexions sans fracture visible. La rupture ne se propage pas selon une interface et son orientation générale semble indépendante de la localisation des précipités d' $\text{AuSn}_4$  (ou  $(\text{Au},\text{Ni},\text{Cu})\text{Sn}_4$ ).



*Figure 4-19: Observation en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'interconnexion Div1 après 4 reflows succédant au brasage eutectique. Rupture après assemblage (a, b), pas de mouillage, ni réaction de l'alliage liquide sur la couche d'or (c).*

En résumé, les interconnexions comprenant une épaisseur importante d'or (de 800nm) mènent à la formation de gros précipités de l'intermétallique  $\text{AuSn}_4$  ou  $(\text{Au},\text{Ni})\text{Sn}_4$  dont la morphologie est amenée à évoluer fortement par l'application de nouveaux reflows. Cette évolution de la morphologie de ces précipités, qui se traduit par un affinement microstructural, s'accompagne de ruptures conduisant à l'ouverture de l'interconnexion. Par conséquent un mécanisme de défaillance manifeste apparaît à l'issue de 4 reflows succédant à l'assemblage (soit 5 reflows depuis l'assemblage).

### 3-1-5) Caractérisation après tests de vieillissement

Afin de tester la fiabilité en fatigue, des tests spécifiques, visant à simuler un vieillissement accéléré sont employés. Ils répondent à des critères définis par le Joint Electron Device Engineering Council (JEDEC). Dans ce paragraphe, un ensemble de puces assemblées est soumis à un test (norme JESD22-A104D) correspondant à un ensemble d'oscillations thermiques de  $-40^\circ\text{C}$  à  $+125^\circ\text{C}$ , avec un stockage de 15min pour ces températures bornes et une rampe d'oscillation constante à  $14^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les puces scellées ont été soumises à une succession de 500 cycles. Des coupes transversales de leurs interconnexions sont visibles en figure 4-20. Les interconnexions ne révèlent pas ici de ruptures ou de vastes agglomérations de trous comme cela a été reporté [192, 193]. Dans ces études, l'agglomération des trous Kirkendall jusqu'à l'initiation d'une fêlure intervient en fait à partir d'un millier de cycle. L'analyse des coupes transversales et l'utilisation du contraste ionique sur ces observations permet de distinguer les intermétalliques d'interfaces et des précipités se trouvant au sein de la brasure. Ces derniers présentent un contraste plus élevé et donc, comprennent des atomes de plus grand numéro atomique (Z). Ces précipités partagent une interface commune avec un des deux intermétalliques et occupent une part importante de la brasure. Il ne peut s'agir que de composés de la forme générale  $\text{AuSn}_4$  ou  $(\text{Au},\text{Ni})\text{Sn}_4$ . Une configuration semblable à ce qui a été observé à l'issue du brasage eutectique (figure 4-11) est donc retrouvée ici concernant ces intermétalliques. Conformément à ce qui est affirmé dans plusieurs travaux mentionnés précédemment, notamment après cyclage thermique [191], il n'y a donc pas ici non plus de redéposition de ces composés de forme  $\text{AuSn}_4$  sur les intermétalliques d'interfaces.

L'intermétallique d'interface situé du côté substrat cuivre (sur la partie supérieure des clichés en figure 4-20), et dont l'épaisseur moyenne peut être estimée à  $3,7\mu\text{m}$ , est plus épais que celui se trouvant du côté du substrat nickel-or, dont l'épaisseur moyenne est inférieure à

1,5 $\mu$ m. Cette différence d'épaisseur est cohérente avec le fait que la cinétique de croissance est plus importante dans le cas du système Cu-Sn que dans le cas du système Ni-Sn.

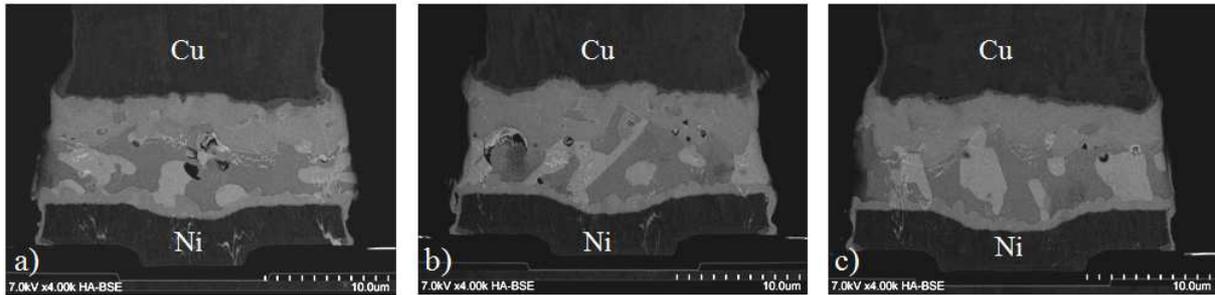


Figure 4-20: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode de détection ionique d'une coupe transversale d'interconnexion Div1 après cyclage thermique.

Du côté de l'interface Cu/SAC les trous Kirkendall sont identifiés, toujours à l'interface Cu<sub>3</sub>Sn/Cu, avec des diamètres compris entre 100nm et 200nm (figure 4-21) ; leur diamètre s'est accru donc d'un facteur 2 par rapport à ce qui a été mesuré à l'issue du premier reflow de formation du micro-bump (voir figure 4-12c). Cette augmentation de la dimension des trous avec le cyclage thermique est analogue avec celle reportée dans l'étude effectuée par L. Xu et al [101] dans les mêmes conditions expérimentales (500 cycles entre -40°C et 125°C), comme cela a été vu au chapitre premier (voir figure 1-52b). Le développement du nombre et du diamètre des trous Kirkendall peut toutefois être jugé plus important dans l'étude de L. Xu et al [101]. Cela est à attribuer à la différence de durées de stockages aux températures bornes (1heure contre 5 minutes ici).

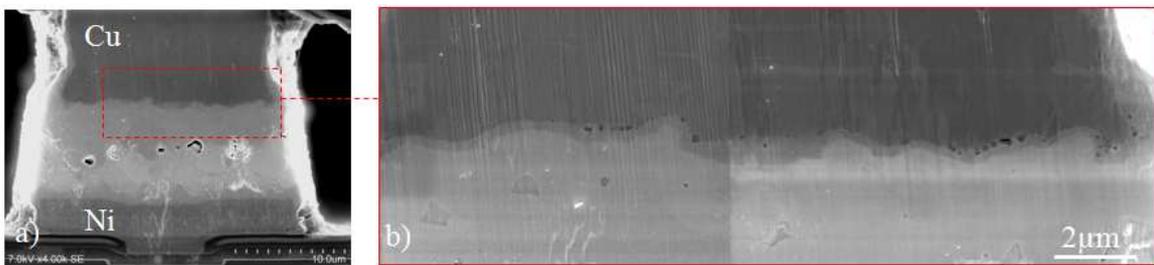


Figure 4-21: Observation en microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'interconnexion Div1 après cyclage thermique

Les tests par cyclage thermique induisent une légère amplification du diamètre moyen des trous Kirkendall mais pas de dégradations notables comme les ruptures vues à l'issue des reflows multiples (figure 4-18). Dans l'ensemble, la métallurgie du joint de brasure reste assez analogue à celle observée à l'issue du brasage eutectique (figure 4-11) puisque les intermétalliques d'AuSn<sub>4</sub> se présentent également sous la forme de bâtonnets longs de plusieurs microns et partagent une interface commune avec les intermétalliques d'interfaces. Cela signifie que ces cycles thermiques dans le domaine de température de -40°C à 125°C ont peu d'incidence sur l'intégrité des intermétalliques AuSn<sub>4</sub> à la différence des reflows. Ce constat renforce l'idée selon laquelle la transformation d'AuSn<sub>4</sub> est accélérée par un processus de dissolution en phase liquide. Enfin, les trous aperçus à l'interface or/brasure à l'issue de l'assemblage (figure 4-12) et encore visibles après 2 reflows supplémentaires (figures 4-16 et 4-17), sont indistincts ici. Il s'agit d'un constat positif dans la mesure où le cyclage thermique simule un vieillissement accéléré et rend compte de la métallurgie du système après une mise en fonctionnement pendant de nombreuses heures d'utilisation. Les cavités auraient donc tendance à s'estomper lors de ces cycles thermiques à l'état solide.

### 3-2) Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu et Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu ( $e_{Au} = 200nm$ , test Alto)

#### 3-2-1) Introduction

Le véhicule test Alto est cette fois utilisé pour étudier un système métallurgique comprenant une épaisseur d'or conforme à ce qui est visé. Trois autres différences (en plus de celles citées au chapitre 2) entre les tests Div1 et Alto peuvent être notées.

(i) L'épaisseur équivalente de l'alliage SAC est ici d'environ  $4\mu m$  à  $5\mu m$  au lieu de  $8\mu m$  comme c'était le cas précédemment pour le véhicule test Div1.

(ii) Deux configurations différentes ont été utilisées ici (voir figure 4-22). Une configuration est relativement proche de celle du test Div1, la seule différence étant les épaisseurs des différentes couches (configuration (1) de la figure 4-22). La seconde configuration est proche de la configuration (1), la différence tient cette fois dans le fait que l'interface avec le micro-bump est une interface Ni/SAC et non plus Cu/SAC.

(iii) Dans le cas du test Alto les caractérisations ont été réalisées sur des micro-bumps de diamètre égal à  $40\mu m$ , au lieu de  $25\mu m$  dans le cas du test Div1.

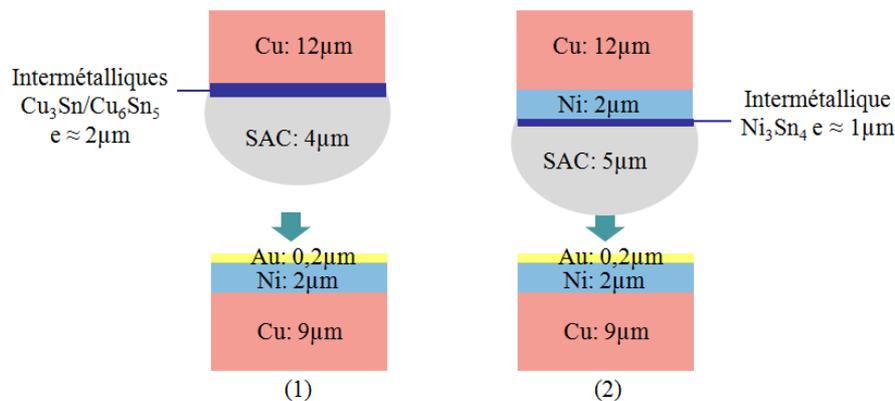


Figure 4-22: Représentation schématique des empilements métallurgiques que constituent les interconnexions issues du véhicule test Alto avec les épaisseurs visées. Diamètre des micro-bumps égal à  $25\mu m$ .

Deux plaques comprenant des assemblages de puces par procédé flip-chip ont été élaborées à partir du véhicule test Alto. Pour l'une d'elle, l'assemblage est effectué par le biais de micro-bump d'intégration Cu/SAC (configuration (1) de la figure 4-22) et pour l'autre, il s'agit de micro-bump Cu/Ni/SAC (configuration (2) de la figure 4-22).

#### 3-2-2) Caractérisation après assemblage du système Cu/Ni/Au//SAC/Cu

En figure 4-23 des coupes transversales d'interconnexions de la première configuration (figure 4-22) sont visibles. Les joints de brasures présentent une morphologie beaucoup plus homogène que celle observée précédemment dans le cas d'une forte épaisseur d'or (essai Div1, voir figure 4-11). En effet il n'y a pas de large précipité colonnaire d' $AuSn_4$ , ni de micro cavité au niveau de l'interface Au/SAC. L'épaisseur totale du joint varie de  $5\mu m$  à  $7\mu m$ . Le mode de détection rétrodiffusé ne permet pas ici de distinguer les phases situées à l'une ou l'autre des interfaces de celles se trouvant au sein du joint de brasure, excepté le fait qu'à l'interface entre le cuivre et l'alliage une couche continue et d'épaisseur submicrométrique peut être clairement identifiée (voir figure 4-23f); il s'agit de toute évidence du composé  $Cu_3Sn$  (ou  $(Cu,Au)_3Sn$ ). A partir des clichés de la figure 4-23, il semble que le joint de brasure est constitué par des joints de grains de la même phase. Cependant une analyse compositionnelle est nécessaire pour l'affirmer.

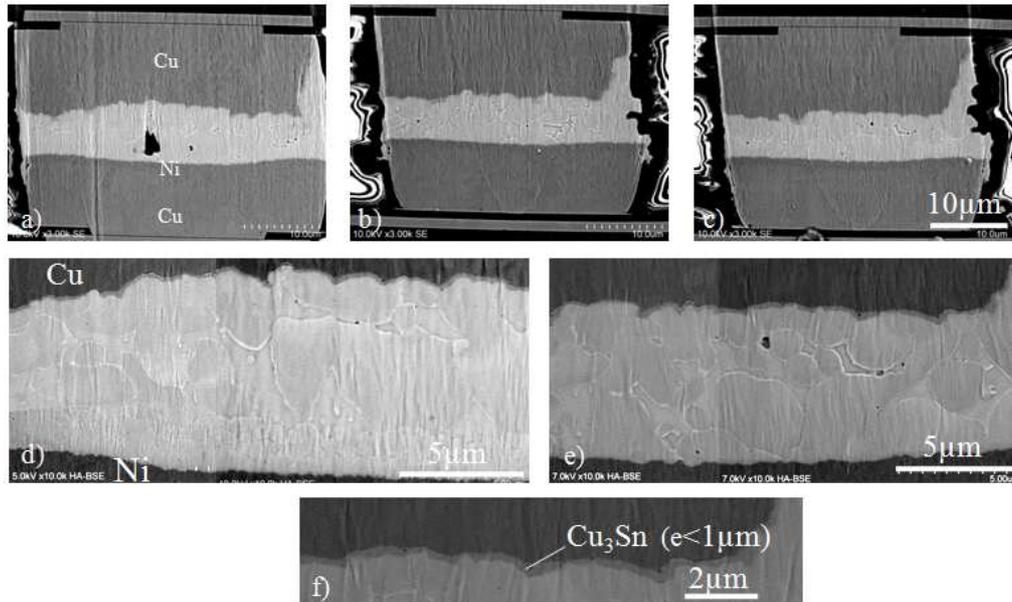


Figure 4-23: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de coupes transversales d'interconnexions Alto après brasage eutectique. Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu.

L'analyse du joint de brasure par une spectroscopie dispersive en énergie (figure 4-24), indique que le joint de brasure est constitué principalement de grains de même composition globale moyenne (zone en rouge sur la figure 4-24b) contenant 53%Sn-32%Cu-11%Au-4%Ni. Il existe aussi quelques zones du joint (environ 20% de la surface totale) qui semblent plus riches en étain que les précédentes avec une composition moyenne de 65,5%Sn-25%Cu-4%Au-4%Ni-1,5%Ag. Les grains moins riches en étain (53%Sn) sont très vraisemblablement constitués principalement de la phase  $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$  (contenant 45%Sn) alors que la seconde zone (riche en étain) pourrait correspondre à des poches de liquide riche en étain à la température d'assemblage. Cependant des analyses plus poussées sont nécessaires afin de déterminer la nature exacte de ces zones. Il faut noter la grande différence entre la microstructure du joint de ce test Alto (figure 4-23 et 4-24) avec celles obtenues dans le cas du test Div1 (figure 4-11 à 4-13). Rappelons que les épaisseurs initiales des couches d'or et d'alliage SAC pour les configurations Div1 et Alto sont :

Test :	$e_{\text{Au}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{\text{SAC}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{\text{Au}}/e_{\text{SAC}}$
Div1	0,8	8	1/10
Alto	0,2	4	1/20

Le même type de calcul que celui fait au paragraphe 3-1-2) montre qu'après la dissolution totale de la couche d'or d'épaisseur 200nm, la teneur en or de l'alliage liquide est d'environ 8at%. Cette teneur est proche de la limite de saturation de l'étain liquide en or (environ 8at% à 235°C - voir point L de la figure 4-14b). Ceci est en accord avec le fait que les précipités colonnaires d' $\text{AuSn}_4$  ou  $(\text{Au,Cu,Ni})\text{Sn}_4$  n'apparaissent pas dans les joints de brasure des tests Alto. Il doit enfin être noté que la croissance de l'intermétallique  $(\text{Cu,Au})_6\text{Sn}_5$  a consommé une part très importante de la brasure puisque l'aire de cet intermétallique occupe plus de 75% de l'alliage sur cette coupe transversale ( figure 4-24b).

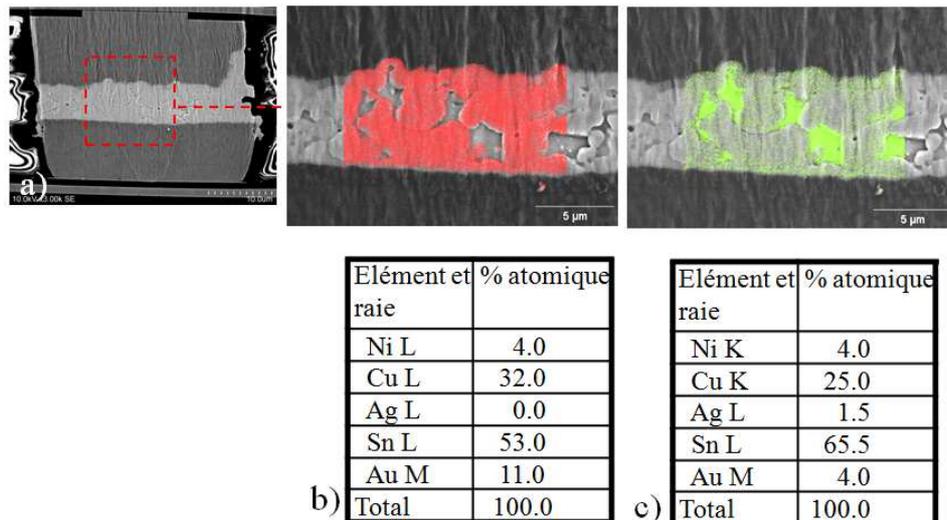


Figure 4-24: Analyse spectroscopique (EDX) sur une coupe transversale d'interconnexion Alto. Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu

### 3-2-3) Caractérisation après assemblage, du système Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu

La figure 4-25 présente quelques clichés MEB de coupes transversales du système Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu (intégration de la configuration (2) de la figure 4-22). Les clichés en figure 4-25b et 4-25d, mettent en évidence une couche interfaciale du côté du micro-bump. Cette couche réactionnelle de par son développement assez limité (épaisseur moyenne inférieure au micron) et par sa morphologie en dendrites acérées peut, par analogie avec les précédents travaux (voir paragraphe 3-2-2) du chapitre 3 sur la réactivité du système Ni/SAC<sub>(liquide)</sub>, être identifiée comme Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>.

Une autre couche réactionnelle, continue et d'épaisseur homogène inférieure à 1µm est clairement identifiée à l'interface Ni/alliage de brasure (ex-interface Ni/Au en bas du cliché 4-25b). Cette couche présente un contraste différent de la couche désignée comme Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. De ce fait, et sachant que la solubilité de l'or dans la phase de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> est pratiquement nulle (voir diagramme Sn-Au-Ni en figure 4-2b), il pourrait s'agir de la phase (Ni,Au)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>. Ceci n'est qu'une hypothèse, des analyses spécifiques sont nécessaires afin d'identifier la nature de(s) phase(s) en présence dans cette couche submicronique.

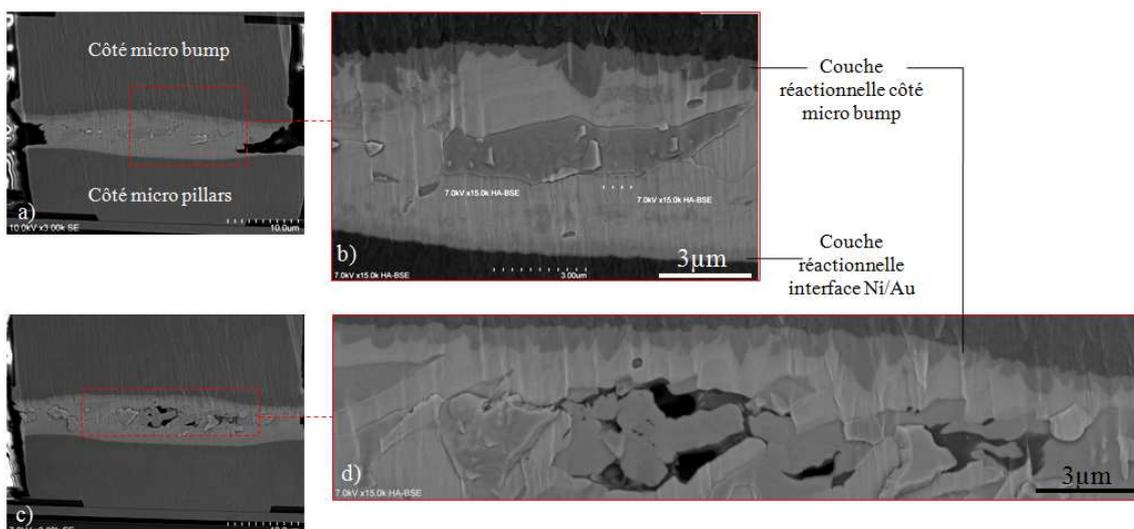


Figure 4-25: Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de coupes transversales d'interconnexions ALTO après brasage eutectique. Cu/Ni/Au//SAC/Cu.

Au centre du joint de brasure une zone se distingue du reste de la brasure par un contraste plus sombre, révélant la présence d'éléments de numéro atomique Z plus faible. Des porosités peuvent apparaître entre la zone centrale et le joint de brasure comme le montre la figure 4-25d. L'analyse en spectroscopie EDX (figure 4-26), révèle deux zones. La zone affichée en rouge (figure 4-26b), présente une composition globale moyenne (en at%) de 62%Sn-20%Ni-15%Au-3%Cu. La seule phase du système ternaire Sn-Ni-Au de composition proche de celle-ci est la phase ternaire  $\text{AuNi}_2\text{Sn}_4$  (contenant 57%Sn-28%Ni-15%Au). Cependant des analyses spécifiques sont nécessaires afin d'identifier la nature de(s) phase(s) en présence dans cette zone. L'analyse de la zone en vert dans la figure 4-26c indique que cette zone est très riche en étain. La proportion non négligeable de nickel détectée dans cette zone est à imputer au fait que cette phase est assimilée à l'intermétallique  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  identifié sur l'interface supérieure. De ce fait il est très raisonnable de penser que la partie centrale du joint était constituée d'une phase liquide très riche en étain à la température de brasage. Cette hypothèse est en très bon accord avec les observations expérimentales citées précédemment:

- (i) Cette zone (liquide) se situe toujours au centre de la brasure, emprisonnée entre les deux couches d'intermétalliques développées à partir des deux interfaces Ni/liquide côté micro-bump et côté micro-pillars (Ni/Au), à partir de la réaction entre le nickel solide et le liquide base étain contenant du cuivre et de l'argent.
- (ii) Le retrait lors de la solidification de ce liquide emprisonné, peut conduire à la formation de porosités (ou retassures) comme observées sur la figure 4-25d.

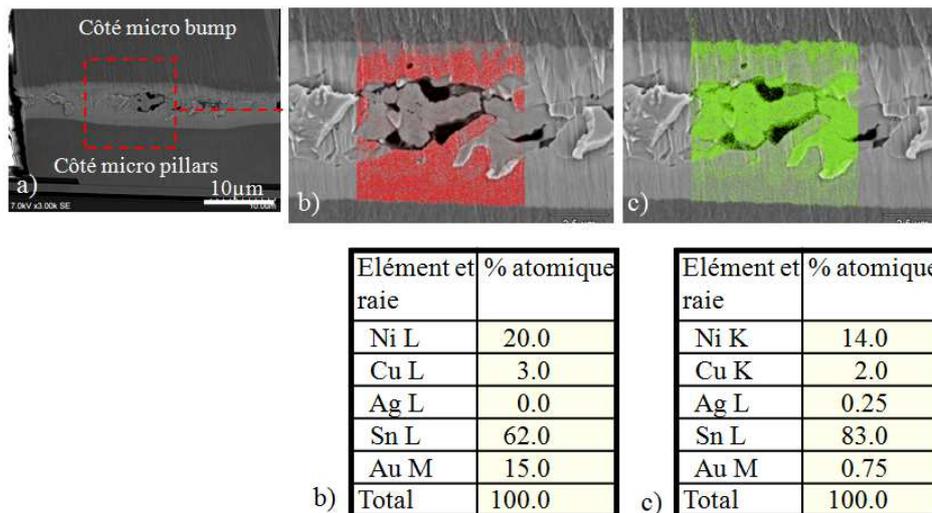


Figure 4-26: Analyse spectroscopique (EDX) sur une coupe transversale d'interconnexion Alto. Système Cu/Ni/Au/SAC/Ni/Cu.

Dans cette configuration l'or est, au cours du reflow, rapidement dissous dans la brasure laissant le nickel sous-jacent directement en contact avec l'alliage liquide. Après la dissolution très rapide de la couche d'or, l'alliage liquide contient environ 8at% d'or. Cet alliage liquide SnAgCuAu contenant très peu de cuivre (<0,5%) réagit avec les deux couches de nickel (côté micro-bump et côté micro pillar). La seule différence de réactivité des deux côtés réside dans le fait qu'une couche préexistante de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  est présente du côté micro bump (formée lors du premier reflow de formation du bump, voir chapitre 3) alors que côté Ni/Au, le nickel est en contact direct avec l'alliage. Cette réactivité conduit à la formation d'intermétallique(s) contenant à la fois du nickel, de l'étain et de l'or et à l'appauvrissement en or de l'alliage liquide. A la fin du reflow, le liquide restant (au centre du joint) se solidifie, et sa solidification conduit à la formation de retassures qui sont néfastes pour les propriétés mécaniques du joint de brasure.

### 3-3) Conclusion

La première partie de cette étude, portant sur des systèmes comprenant une proportion importante d'or (800nm soit 86at%Sn-14at%Au) permet en partie de dresser la chronologie des événements métallurgiques se produisant dans le joint de brasure. Lors du brasage eutectique, la couche d'or se dissout dans la brasure jusqu'à sursaturation par rapport à la formation du composé  $\text{AuSn}_4$ . Ce composé germe et ensuite se développe sous forme de gros précipités. Lors de la solidification, le système comprend alors des précipités d' $\text{AuSn}_4$  éventuellement enrichis en nickel et en cuivre, ainsi qu'une phase liquide base étain contenant également de l'argent, de l'or et du cuivre. L'application de reflows successifs exerce un impact drastique sur la microstructure du joint de brasure. En effet, la morphologie du joint de brasure évolue d'un état dans lequel des précipités colonnaires sont présents, vers une microstructure irrégulière "biphasée" comprenant une phase liquide riche en étain et des précipités submicrométriques de la phase  $(\text{Au,Cu,Ni})\text{Sn}_4$ . La couche réactionnelle se trouvant du côté du cuivre est également riche en or et sa morphologie est modifiée comparativement à ce qu'elle était ( $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ ) avant le brasage eutectique. L'ensemble des observations suggère une transformation des précipités de  $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$  en  $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$  par réaction avec le cuivre ou avec  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Les tests de cyclages thermiques n'engendrent ni modifications sensibles de la microstructure du joint de brasure ni de ruptures d'interconnexions contrairement à l'issue d'une succession de 4 reflows après assemblage.

A partir du second véhicule test (Alto), la configuration normale en terme d'épaisseur a pu être testée avec ou sans nickel du côté du micro-bump. Les joints de brasure comprenant une épaisseur d'or de 200nm et d'intégration  $\text{Cu/Ni/Au//SAC/Cu}$  présentent une morphologie suggérant la présence d'un unique composé intermétallique occupant plus de 75% du volume de brasure et qui serait vraisemblablement  $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$ . Dans le cas de l'intégration  $\text{Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu}$ , la croissance de l'intermétallique est plus modeste que dans le cas précédent. Le joint se compose visiblement d'une couche de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  ou  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  du côté du micro-bump d'épaisseur moyenne submicronique et d'une couche d'épaisseur moindre du côté du micro-pillar. Les analyses de composition suggèrent que le joint de brasure serait composé d'un seul intermétallique qui croit aux deux interfaces laissant le liquide restant au centre du joint et dont la solidification peut conduire à la formation de porosités. La nature et la composition exacte des différentes couches et phases composant ce joint restent à être déterminées par des analyses spécifiques.

## 4) Caractérisation électrique et fiabilité du système d'interconnexion

Au cours de cette partie, les systèmes d'empilements technologiques qui ont été caractérisés d'un point de vue métallurgique, sont caractérisés électriquement et mécaniquement. A partir du véhicule test Div1, les interconnexions comprenant une épaisseur importante d'or sont caractérisées mécaniquement et électriquement à l'issue du brasage eutectique, puis les caractérisations électriques sont poursuivies après les étapes de reflows multiples et les tests de vieillissement en cyclage thermique décrits précédemment. La dernière partie est consacrée à la caractérisation électrique après assemblage, du véhicule test ALTO, qui permet de caractériser les interconnexions plus finement que pour le véhicule test Div1.

### 4-1) Système $\text{Cu/Ni/Au//SAC/Cu}$ ( $e_{\text{Au}} = 800 \text{ nm}$ , test Div1)

#### 4-1-1) Test en cisaillement sur systèmes de puces Div1 reportés

Des expériences de test en cisaillement seront à nouveau utilisées mais cette fois à l'échelle de la puce comme cela a été décrit dans la partie 7-3 du chapitre 1.

L'expérience consiste à faire subir une contrainte sur la puce supérieure par le biais d'une pointe alors que le wafer, et donc la puce inférieure, est maintenue sur son support par une plaque aspirante (figure 1-53a). Le cisaillement est opéré à une vitesse de  $200\mu\text{m.s}^{-1}$ , pour laquelle la résistance au cisaillement n'est pas conditionnée par le mode de rupture et donc par l'éventuelle présence d'une interface fragile mais par la résistance mécanique de l'ensemble des interconnexions. La figure 4-27a présente une comparaison des performances électriques et mécaniques obtenues pour chacune des puces d'un wafer Div1. Pour simplifier la lecture du graphique, les valeurs de résistances infinies (correspondant aux chaînes ouvertes) ont été ramenées à zéro. Il s'agit de la résistance d'une chaîne de 340 interconnexions se trouvant au niveau de la matrice centrale du motif Div1 (voir paragraphe 2-1 du chapitre 2 et figure 2-2b). Dans ce cas, près de la moitié des puces présentent donc des chaînes ouvertes simplement à l'issue du premier reflow d'assemblage (figure 4-27). Cela est lié à la forte probabilité qu'une au moins de ces interconnexions n'ait pas subi un brasage eutectique effectif. La majeure partie des puces présente soit une résistance de chaîne comprise entre  $20\text{m}\Omega$  et  $40\text{m}\Omega$ , soit une résistance infinie (ici rabaisée à zéro), probablement liée à une ouverture au sein de la chaîne. Les résultats des tests en cisaillement, exprimés en N ou en kgF ( $1\text{kgF} \approx 10\text{N}$ ) sont visibles pour chaque puce en figure 4-27b. Il peut être remarqué que de bonnes performances électriques accompagnent de bonnes performances mécaniques. De bonnes performances électriques semblent donc garanties de bonne tenue mécanique.

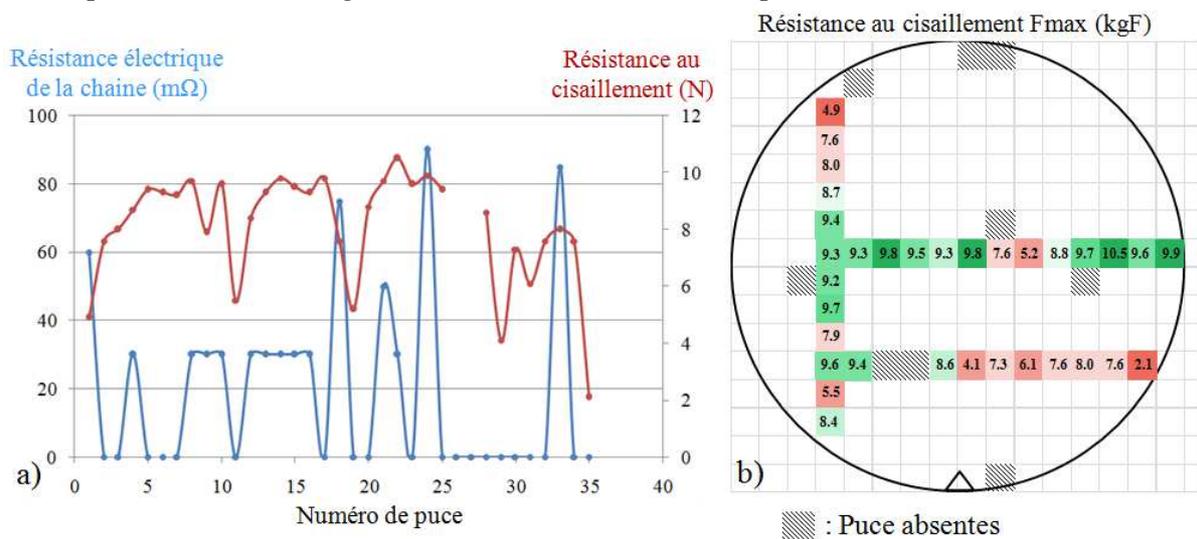


Figure 4-27: Comparisons des performances électriques et mécaniques obtenues pour chacune des puces d'un wafer Div1 (a), cartographie des résultats de tests en cisaillement réalisés sur certaines puces d'un wafer (b).  $1\text{N} \approx 0,1\text{kgF}$ .

La dispersion des valeurs de résistance en cisaillement est donnée en figure 4-28. L'essentiel des valeurs (75%) est concentré dans le domaine de  $7\text{ kgF}$  à  $10\text{ kgF}$ . Ces tests exécutés sur 33 puces mènent à une valeur moyenne de la résistance maximale en cisaillement de  $8,1 \pm 2,0\text{ kgF}$ . Ces valeurs correspondent à la résistance mécanique de l'ensemble des interconnexions contribuant à l'assemblage des deux puces Div1. On suppose que l'ensemble des 2362 interconnexions d'une puce de motif Div1 (figure 2-2b) est effectif, c'est-à-dire que le brasage eutectique a bien eu lieu pour chacune d'entre elles. Dans ce cas, une valeur moyenne de la résistance au cisaillement de  $3,4 \pm 0,9\text{ gF}$  peut être attribuée pour une interconnexion. Il doit être noté que cette valeur se trouve en deçà de ce qui avait été mesuré au cours du chapitre 3 à partir des tests en cisaillement sur micro-bump, et ce, quels que soient les paramètres de vitesse et de hauteur (figure 3-51). Elle reste néanmoins proche des valeurs de résistance au cisaillement se produisant dans l'alliage (environ  $6 \pm 0,5\text{ gF}$ ).

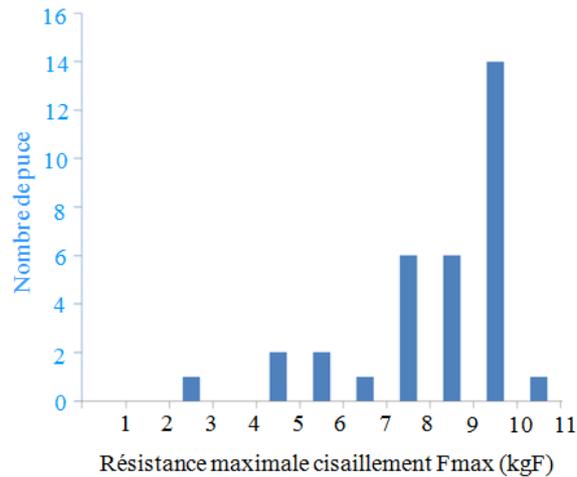


Figure 4-28: Nombre de puces Div1 cisailé par gamme de résistance mécanique

La figure 4-29 présente des observations de faciès de rupture après cisaillement en microscopie optique. Le faciès de rupture d'une puce présentant une résistance au cisaillement dans la basse moyenne, égale à 6,1kgF apparaît ici (figure 4-29a, 4-29b et 4-29c), tandis que la puce affichant la plus haute résistance au cisaillement de 10,5 kgF est visible en figure 4-29d, 4-29e et 4-29f. L'examen minutieux de ces clichés montre que certaines interconnexions (notées 1 en figure 4-29b), révèlent un faciès de rupture divisé, comprenant un contour et un centre ayant des morphologies différentes. Ce profil suggère un scellement eutectique partiel au niveau de ces interconnexions. Quelques autres interconnexions (notées 2 en figure 4-29c), ont des morphologies analogues, voire parfois tout-à-fait identiques à celle d'un micro-bump après reflow comme vu au chapitre 2 (figure 2-21). Cela veut dire que dans ce cas, la morphologie hémisphérique caractéristique du micro-bump après reflow est retrouvée avec, éventuellement, un léger aplatissement au sommet du dôme du micro-bump. Dans ce cas, le brasage eutectique n'a donc pas eu lieu. Il y a au mieux, eu un contact lors du flip-chip, d'où cet aplatissement, mais en aucun cas, il n'y a eu mouillage de la brasure sur le micro-pillars. A l'inverse, pour la seconde puce (figure 4-29d, 4-29e et 4-29f), le faciès est caractéristique d'un arrachement. Dans ce cas, il y a eu assemblage complet.

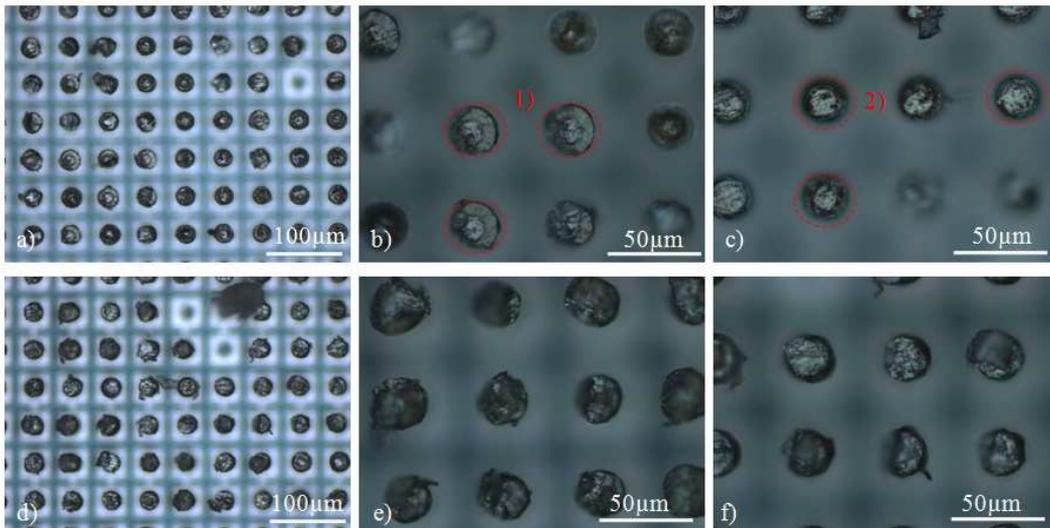


Figure 4-29: Inspection en microscopie optique des faciès de rupture après cisaillement de puces Div1 assemblées. Rupture à 61N (a, b, c) rupture à 105N (d, e, f).

Dans chacun des deux cas précédents, le faciès d'une des interconnexions est examiné après rupture par spectroscopie EDX. En figure 4-30 l'analyse est faite sur une interconnexion de la puce présentant une basse résistance (6,1 kgF) tandis qu'en figure 4-31 elle est réalisée sur la puce présentant les meilleures résistances mécaniques (10,5kgF). La morphologie de l'interconnexion (figure 4-30a) suggère celle d'un micro-bump aplati au cours du flip-chip comme décrit précédemment. Il n'y pas de traces visibles d'arrachement ou de déformation. L'analyse mène à la détection d'une phase unique, dont la concentration est celle du SAC déposé. Dans ce cas il n'y a donc vraisemblablement pas eu d'assemblage.

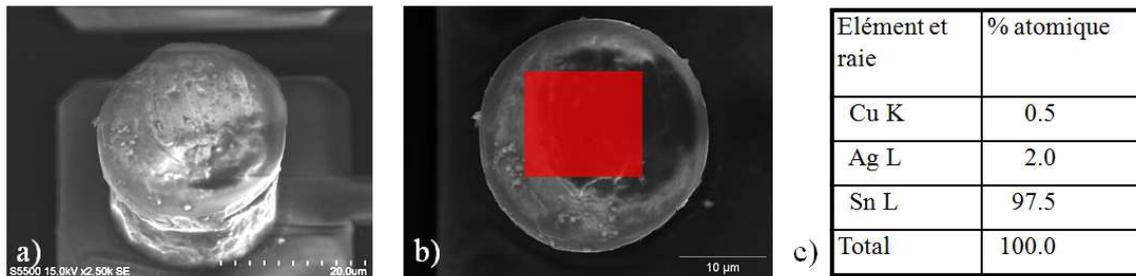


Figure 4-30: Observation en microscopie électronique à balayage d'un micro-bump après cisaillement de la puce et rupture à 61N (a). Analyse spectroscopique (EDX) sur le faciès de rupture du micro-bump (b) avec quantification des éléments sondés (c).

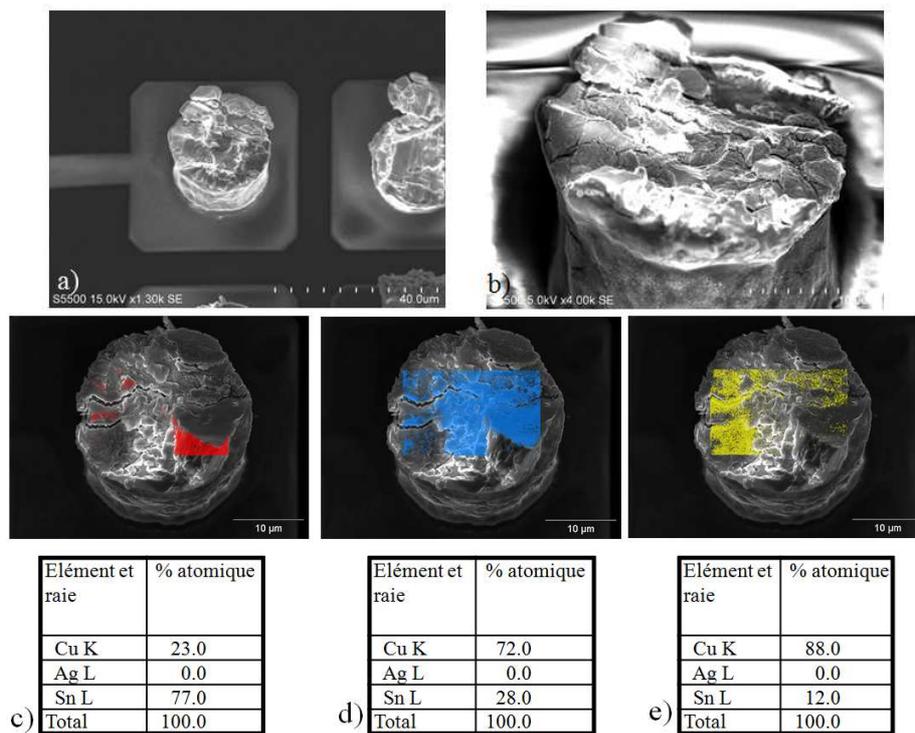


Figure 4-31: Observation en microscopie électronique à balayage d'un micro-bump après cisaillement de la puce et rupture à 105N (a, b). Analyse spectroscopique (EDX) sur le faciès de rupture du micro-bump (c, d, e).

Dans le cas de la puce ayant les meilleurs résultats de résistance au cisaillement (10,5kgF), l'analyse (figure 4-31) révèle une morphologie du faciès caractéristique d'un arrachement fragile (figure 4-31b). L'analyse spectrale (EDX) révèle pour sa part trois composés de différentes concentrations. (i) Une faible part du faciès (figure 4-31c) présente des proportions pour lesquelles l'étain domine largement. (ii) La majeure partie du faciès

présente des proportions voisines du cuivre et de l'étain, avec un net avantage pour le cuivre avec une proportion de 72at% contre 28at% pour l'étain. Cette proportion est très proche de celle du  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  traduisant le fait que  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  est resté solidaire du cuivre contrairement au composé  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  qui n'est pas détecté. Cette observation suggère une rupture entre  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ce qui est en accord avec les précédentes analyses faites sur les tests en cisaillement unitaire de micro-bump (voir paragraphe 4-3-3 et figure 3-53). (iii) Pour la troisième zone (figure 4-31e), la proportion de cuivre est nettement supérieure à celle d'étain avec, 88at% de cuivre et 12at% d'étain. Le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  affleurerait donc à cet endroit mais en quantité submicronique, ainsi c'est le cuivre sous-jacent qui est essentiellement détecté

L'analyse des faciès de rupture pour ces puces montre donc que dans un cas l'assemblage est partiel (figure 4-30), puisque pour plusieurs interconnexions, il n'y a pas eu brasage eutectique, d'où la plus faible résistance en cisaillement (d'où aussi, les valeurs de résistance électrique en dehors des spécifications). Dans un second cas, l'assemblage est complet et la rupture se produit alors dans l'intermétallique (figure 4-31). La différence de résistance en cisaillement pour les puces analysées ici, s'explique donc par la non- uniformité du procédé de l'assemblage. Cette non- uniformité peut elle même avoir plusieurs causes. Elle peut être provoquée par une dispersion non homogène du flux sur wafer comme cela a été suggéré dans la partie 3-1-2 de ce chapitre. Ainsi une couche d'oxyde d'étain pourrait se former sur certains des micro-bumps non exposés par le flux, empêchant le mouillage sur la surface des micro-pillars pendant le flip-chip. Une autre cause pourrait être la non- uniformité des hauteurs de micro-bumps ou bien de micro-pillars à l'issue du procédé d'électrodéposition. Ce phénomène, mentionné au paragraphe 3-3-3 du chapitre 2, a déjà été noté et peut expliquer un assemblage partiel des puces si les micro-bumps et/ou micro-pillars présentent des différences de hauteurs. Enfin, une non- reproductibilité du procédé de flip-chip et de pick and place par l'équipement "DATACON" pourrait éventuellement être mise en cause.

#### 4-1-2) Caractérisation électrique au cours des différentes étapes de reflow

Afin de valider l'effectivité de l'assemblage des puces, la chaîne de 340 interconnexions correspondant à 340 des 374 interconnexions constituant la matrice centrale (figure 2-2b), est fréquemment mesurée comme vue précédemment. Ici, un suivi des performances électriques au cours des différentes étapes de reflows est envisagé. Par conséquent il sera choisi d'investiguer ce suivi des performances à partir de chaînes de longueurs moindres, c'est-à-dire comprenant un nombre plus réduit d'interconnexions. Ainsi, en figure 4-32, sont présentées les performances électriques de trois types de chaîne au cours des différentes étapes de recuits, c'est-à-dire après brasage eutectique, puis après 2 reflows, puis 4 reflows supplémentaires. Les composants sollicités ici sont donc des chaînes de 100 interconnexions (figure 4-32a), de 10 interconnexions (figure 4-32b), ou bien de 2 interconnexions (figure 4-32c).

Sur ces graphiques apparaissent donc les résistances en fonction de leurs pourcentages cumulés. Le pourcentage cumulé est un mode de représentation d'une distribution. Ici les valeurs de résistance figurent sur l'axe des abscisses et sont distribuées suivant leur ordre croissant selon l'axe des ordonnées. Aucune courbe n'atteint ici le seuil de 100% en ordonnée car plusieurs de ces composants présentent une chaîne ouverte pour laquelle la résistance est infinie et n'est donc pas représentable.

Il doit être noté que seule une portion du wafer ayant subi 3 reflows est amenée jusqu'à un total de cinq reflows, par conséquent les rendements ou valeurs seuils, en pourcentage cumulé, atteints à l'issue de 5 reflows ne sont pas comparables avec ceux atteints à l'issue de 3 reflows.

L'évolution des performances électriques en fonction du nombre de reflows se manifeste de deux manières. Elle est remarquable, tout d'abord, par la variation du rendement,

c'est-à-dire graphiquement par le seuil atteint par le pourcentage cumulé. En effet, la valeur de seuil chute lorsque 2 reflows supplémentaires sont exécutés. Cette chute est nulle dans le cas de la chaîne de 10 interconnexions (figure 4-32b) mais est légèrement supérieure à 10% dans le cas des chaînes de 2 interconnexions (figure 4-32c). Cet effet ne peut s'expliquer que par l'apparition d'une rupture au sein de la chaîne. Pour ce qui est du passage de 3 reflows à 5 reflows, la chute du rendement ne peut pas être quantifiée puisque la comparaison se fait sur un nombre de puces différent. Il y a cependant une chute du rendement notable entre 3 et 5 reflows dans chaque cas (figure 4-32) malgré le nombre de puces réduit. Cette chute, sans pouvoir être quantifiée, est donc effective. Cette dégradation mène à penser que le type de rupture occasionnellement observée au sein du joint de brasure (figure 4-19), doit en être à l'origine. Notons que dans le cas particulier de la chaîne de 100 interconnexions, et pour le passage de 1 reflow à 3 reflows (figure 4-32a), l'effet est inverse, car ici la valeur seuil est rehaussée de 6%. Ce résultat peut être attribué à une amélioration du scellement eutectique qui n'aurait été que partiel à l'issue du premier reflow, comme cela a été déjà suspecté au cours de l'observation (figure 4-29b).

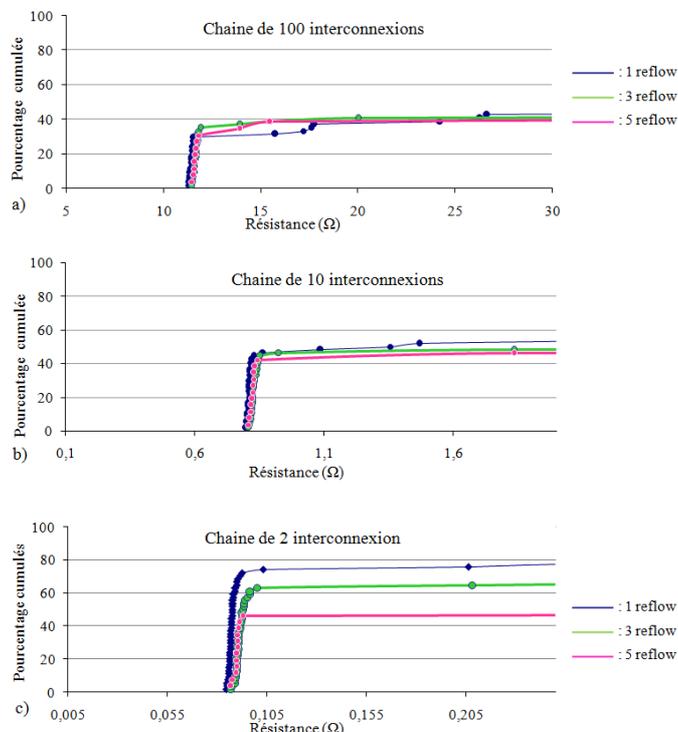


Figure 4-32: Evolution des performances électriques des composants Div1 en fonction du nombre de reflows. Chaîne de 100 interconnexions (a), 10 interconnexions (b), 2 interconnexions (c).

L'évolution des performances électriques se manifeste aussi par une déviation de la valeur moyenne de la résistance de chaîne, et ce, pour chaque condition. La moyenne considérée ici prend en compte les valeurs de résistance du front de basse valeur et néglige les valeurs s'en détachant nettement. A titre d'exemple, les 2 valeurs de résistances les plus élevées, sont négligées dans le cas de la chaîne de 100 interconnexion à l'issue des 5 reflows (figure 4-32a). L'augmentation de la valeur moyenne est alors comprise entre 2% pour le cas du passage de 1 à 3 reflow en figure 4-31a, à 6,5% pour le cas du passage de 3 à 5 reflows en figure 4-32c. Cette progression, correspondant à une détérioration graduelle, est un accroissement de la résistance de chaîne inférieure ou égale à 5% et ce, que ce soit au cours du passage du premier au troisième reflow, aussi bien qu'au passage du troisième au

cinquième reflow. Cette dégradation légère pourrait être liée à l'évolution de la métallurgie du joint de brasure observée au cours des étapes de caractérisation morphologique.

#### 4-1-3) Caractérisation électrique après test de fiabilité

Les puces ayant subi le cyclage thermique sont caractérisées électriquement, et les performances sont alors comparées à ce qu'elles étaient avant cette étape de cyclage (figure 4-33). Les tests sont à nouveau exécutés sur les motifs de chaîne de 100 interconnexions (figure 4-33a), de 10 interconnexions (figure 4-33b), et de 2 interconnexions (figure 4-33c). Il peut être noté que les puces sélectionnées ici présentent des meilleures performances électriques à l'issue de l'assemblage que dans le cas précédent puisque la proportion de puces fonctionnelles est supérieure à 80% alors qu'elle était bien inférieure à cette valeur dans le cas de la figure 4-19. La valeur de seuil chute après cyclage. Cette chute s'élève à 14% pour le cas des chaînes de 100 interconnexions (figure 4-33a), 5% pour les chaînes de 10 (figure 4-33b) et 11% pour les chaînes de 2 interconnexions (figure 4-33c) soit une chute du rendement totale de 10%. Bien que cela n'ait pas été observé au cours des caractérisations morphologiques (figure 4-20 et 4-21), des ruptures au sein des chaînes sont donc apparues au cours du cyclage. L'effet est non négligeable puisqu'il atteint 5% à 11% des composants pour 500 cycles appliqués.

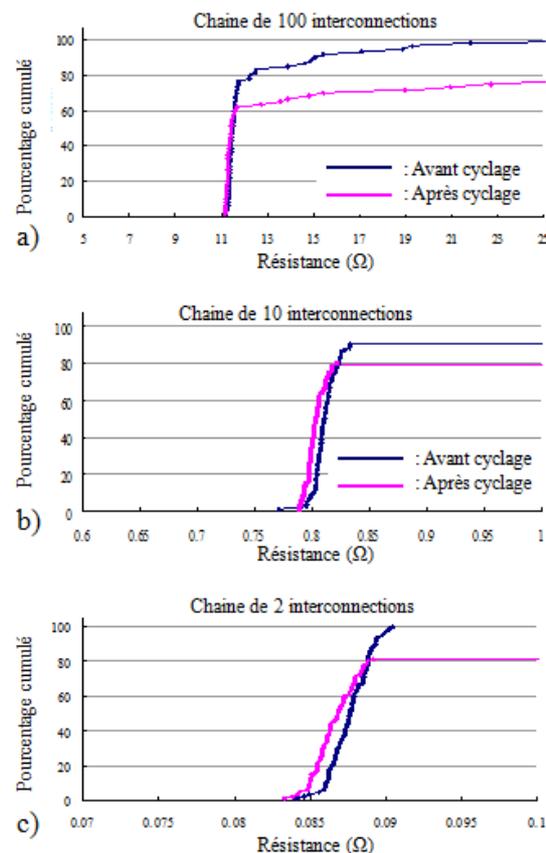


Figure 4-33: Performance électrique des composants Div1 avant et après cyclage thermique. Chaîne de 100 interconnexions (a), 10 interconnexions (b), 2 interconnexions (c).

L'effet de dégradation de la valeur moyenne de la résistance de chaîne, n'est pas relevé ici. En réalité, c'est un effet inverse, bien que faible, qui se produit. En effet, des baisses de la valeur moyenne de la résistance de 0,8% (figure 4-33a) et de 1% (figure 4-33b et 4-33c) sont enregistrées. Par conséquent, dans un cas, les caractérisations succédant aux reflows multiples dénotent une dégradation de la résistance moyenne (comprise entre 2% et 6,5%), et

s'accompagnent d'une évolution de la morphologie du joint de brasure vers une microstructure en deux zones. Tandis que dans le cadre de ce test de vieillissement, la résistance moyenne n'augmente pas, mieux, elle diminue légèrement alors que la morphologie de la métallurgie du joint de brasure à l'issue de ces tests est similaire à son état après assemblage.

L'apport des caractérisations électriques permet avant tout de mettre en évidence la part importante de composants défaillants après scellement ou la proportion de chaînes ouvertes liées à une absence de brasage, comme cela a été vu en figure 4-9. Ce défaut d'assemblage rend plus probable la défaillance d'une chaîne de 100, que celle d'une chaîne de 2 interconnexions. L'évolution de ces performances électriques avec la succession de reflows se note à deux niveaux. D'abord sur la chute du seuil atteint par le pourcentage de puces fonctionnelles, qui traduit l'apparition d'une ouverture de la chaîne, donc d'une rupture (figure 4-19). Ensuite une progressive augmentation de la résistance moyenne de la chaîne, estimée inférieure ou égale à 5%, est enregistrée. Cette augmentation peut être associée à l'évolution de la métallurgie de l'alliage de brasure vers une microstructure bi-phasique, dans la mesure où cette dégradation n'est pas notée dans le cas des cyclage thermiques où cette microstructure bi-phasique n'est justement pas observée.

#### 4-2) Système Cu/Ni/Au//SAC/Cu et Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu ( $e_{Au} = 200 \text{ nm}$ , test Alto)

Cette partie est consacrée à la caractérisation d'un composant appelé pseudo-kelvin. A la différence des mesures de chaînes d'interconnexions faites jusqu' alors, la mesure du pseudo-kelvin permet d'accéder à la résistance propre d'une unique interconnexion sans qu'une contribution des lignes de métallisation y soit associée. Comme visible en figure 4-34, ce motif nécessite 3 interconnexions (notées A, B et C) l'une d'elle (A) étant caractérisée électriquement à ses bornes sur la puce supérieure ( $V^-$  via l'interconnexion C) et sur la puce inférieure ( $V^+$ ).

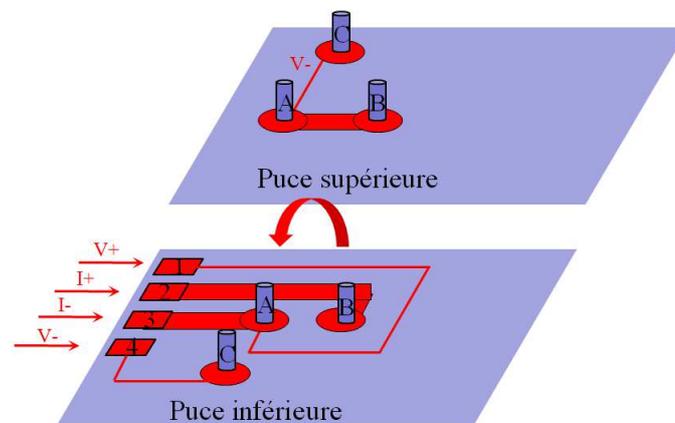


Figure 4-34: Représentation schématique du motif de test pseudo-kelvin avant flip-chip.

##### 4-2-1) Impact du diamètre d'interconnexion

Comme cela a été mentionné dans la partie 2-3 du chapitre 2, le véhicule test Alto permet l'élaboration d'empilements de puces dont les interconnexions peuvent être de diamètre égal à  $20\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$  ou  $40\mu\text{m}$ . En figure 4-35, 28 motifs de test pseudo-kelvin ont été caractérisés pour chacun des empilements de puces correspondant à un de ces diamètres d'interconnexions. Les résultats donnent une résistance moyenne de  $10,1\text{m}\Omega$  pour un diamètre de  $20\mu\text{m}$ , de  $2,91 \text{ m}\Omega$  pour un diamètre de  $30\mu\text{m}$  et de  $1,35 \text{ m}\Omega$  pour un diamètre de  $40\mu\text{m}$ .

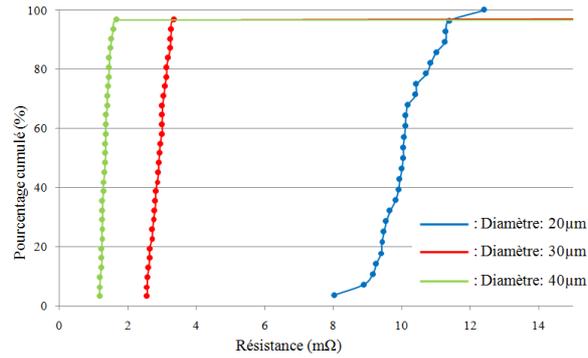


Figure 4-35: Performance électrique du motif de test pseudo-kelvin pour des diamètres d'interconnexions de 20µm, 30µm et 40µm

Les valeurs moyennes de résistances mesurées en figure 4-35 sont comparées avec des valeurs calculées en figure 4-36. Le tableau en figure 4-36a récapitule les épaisseurs et résistivités des différents matériaux considérés pour le calcul. La résistivité du composé intermétallique (figure 4-24b) est assimilée à celle du  $Cu_6Sn_5$  (qui vaut  $17,5 \mu\Omega.cm$  [194]) et la résistivité de l'alliage est assimilée à celle de l'étain. Le tracé en figure 4-36b met en évidence un écart entre valeur mesurée et valeur calculée qui est nul pour le cas d'interconnexion de diamètre égal à 40µm alors qu'il atteint un facteur deux pour les interconnexions de diamètre égal à 20µm. Il y a donc une élévation de la résistance avec la réduction de la dimension d'interconnexion qui est plus importante que ce qu'elle devrait être théoriquement. Un simple calcul permet de vérifier que pour une interconnexion de diamètre 20µm, la différence de résistance entre un joint de brasure entièrement constitué d'intermétalliques et un joint de brasure entièrement constitué d'étain est de l'ordre de 0.4mΩ alors qu'une différence d'environ 5mΩ est notée en figure 4-36b. Cet écart entre valeur mesurée et valeur calculée n'est donc pas à imputer seulement aux intermétalliques. Il peut être remarqué que la valeur de la résistance mesurée pour une interconnexion de 20µm de diamètre équivaut à la valeur calculée d'une interconnexion d'environ 15µm de diamètre. Cet écart pourrait par conséquent être attribué à une décote du diamètre d'interconnexion. Cette décote pourrait provenir d'une réduction du diamètre de la brasure due au ménisque concave observé en figure 4-11 ou à un mouillage réactif important.

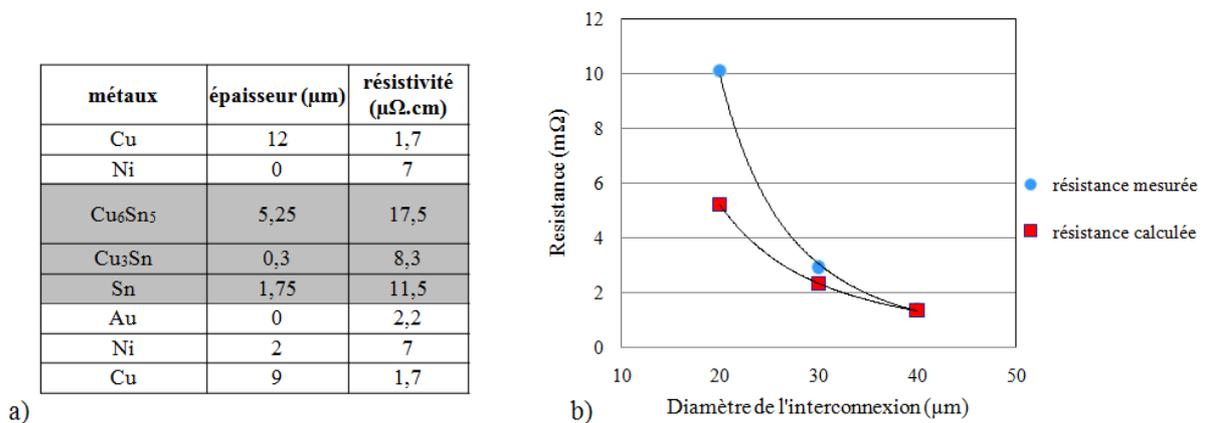


Figure 4-36: Récapitulatif des épaisseurs et résistivités des matériaux composant l'interconnexion (a), tracé des résistances calculées et mesurées en fonction du diamètre d'interconnexion (b) [194].

Pour revenir à présent aux résultats de la figure 4-35, il est notable que les résultats correspondant aux caractérisations d'interconnexions de diamètre  $20\mu\text{m}$  présentent une assez forte dispersion puisque les valeurs de résistances s'étendent de  $8\text{m}\Omega$  à  $12\text{m}\Omega$ . Au contraire pour les diamètres d'interconnexions supérieurs ( $30\mu\text{m}$  et  $40\mu\text{m}$ ) les valeurs sont resserrées autour de la valeur moyenne. Les écarts types valent respectivement  $0,88\text{m}\Omega$ ,  $0,21\text{m}\Omega$  et  $0,12\text{m}\Omega$  pour les interconnexions de diamètre  $20\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$  et  $40\mu\text{m}$ . Par conséquent plus la dimension d'interconnexion se réduit, plus la distribution des valeurs est importante. Cette variabilité ne peut s'expliquer que par l'accroissement de l'impact de la métallurgie du joint de brasure sur la résistance d'interconnexion avec la réduction de sa dimension. En effet les paramètres de la métallurgie du joint de brasure (morphologie des phases, épaisseur des couches réactionnelles ou éventuellement apparition de cavités) sont les seuls paramètres pour lesquels une variabilité peut être notée entre les interconnexions.

#### 4-2-2) Impact des tests de fiabilité

Comme cela a été fait dans le cas des échantillons comprenant une épaisseur importante en or à partir du véhicule test Div1, les échantillons élaborés à partir du véhicule test Alto subissent une succession de 500 cycles thermiques de  $-40^\circ\text{C}$  jusqu'à  $125^\circ\text{C}$  comme décrit précédemment au paragraphe 3-1-5. En figure 4-37 apparaissent les résultats de caractérisations électriques des motifs de tests pseudo-kelvin avant puis après cyclages thermiques et pour les trois diamètres d'interconnexions existants ( $20\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$ ,  $40\mu\text{m}$ ). Seul un morceau de wafer ne comprenant qu'un petit nombre d'empilements de puces a été placé en test de fiabilité, c'est pourquoi les résultats après test (figure 4-37b) comprennent beaucoup moins de points de mesures qu'à l'issue de l'assemblage (figure 4-37a). Une interconnexion sur les 18 caractérisée électriquement est rompue à l'issue des tests, ce qui correspond à une chute de rendement de 5%. Les résultats de ces caractérisations électriques mènent à des résistances moyennes de  $10,3\text{m}\Omega$  pour des interconnexions de  $20\mu\text{m}$ ,  $2,91\text{m}\Omega$  pour  $30\mu\text{m}$  et  $1,36\text{m}\Omega$  pour  $40\mu\text{m}$ . C'est pour le cas des interconnexions de plus petite dimension ( $20\mu\text{m}$ ) que la plus forte augmentation (de 0,2%) de la résistance moyenne est enregistrée. Par conséquent le test en fiabilité a un impact tout-à-fait négligeable sur les performances électriques des interconnexions. Les écarts types valent respectivement  $0,74\text{m}\Omega$ ,  $0,15\text{m}\Omega$  et  $0,22\text{m}\Omega$  pour les interconnexions de diamètre  $20\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$  et  $40\mu\text{m}$  et restent donc similaires à ceux mesurés avant test de fiabilité. A nouveau, ce sont les mesures sur les interconnexions de plus faible dimension qui présentent la plus forte dispersion.

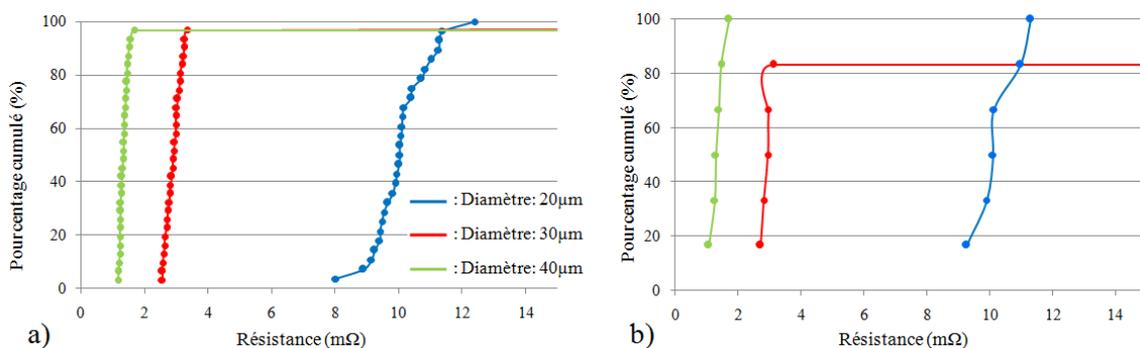


Figure 4-37: Performance électrique du motif de test pseudo-kelvin pour des diamètres d'interconnexions de  $20\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$  et  $40\mu\text{m}$ . Avant cyclage thermique (a), après cyclage thermique (b).

Le test de fiabilité en cyclage thermique n'a pas d'impact sur les performances électriques des motifs pseudo-kelvins. Si, comme supposé dans la partie précédente, la forte dispersion des performances électriques des interconnexions de faible dimension est à imputer

à une variabilité de la métallurgie au sein des joints de brasure, les cyclages thermiques n'y apportent qu'une très légère modification.

#### 4-2-3) Impact de l'ajout du nickel

Les résultats obtenus précédemment en figure 4-35 sont maintenant comparés avec ceux obtenus pour des motifs pseudo-kelvins identiques mais dont les interconnexions comprennent une intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu pour laquelle une couche de nickel de 2 $\mu$ m d'épaisseur a été ajoutée au niveau du micro-bump selon la seconde configuration décrite en figure 4-22. Comme le montre la figure 4-38, les rendements obtenus dans le cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu sont peu satisfaisants puisqu'ils sont inférieurs à 40% pour les interconnexions de diamètre 30 $\mu$ m et 40 $\mu$ m et inférieurs à 80% pour celles de 20 $\mu$ m alors qu'ils étaient proches de 100% dans le cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu. Cette différence de rendement ne peut pas être attribuée au type d'intégration. En effet cette diminution de rendement est probablement liée à un nombre important d'assemblages défectueux. D'autres motifs de test comme les chaînes de 2 interconnexions présentent également un faible rendement du fait de la présence de chaînes ouvertes qui, à l'instar de l'exemple de la figure 4-10, ne résultent pas de rupture après assemblage mais bien d'un brasage eutectique n'ayant pas eu lieu (voir annexe-A10 pour plus de détails). Par conséquent cette différence de rendement est à attribuer à un défaut dans le procédé d'assemblage.

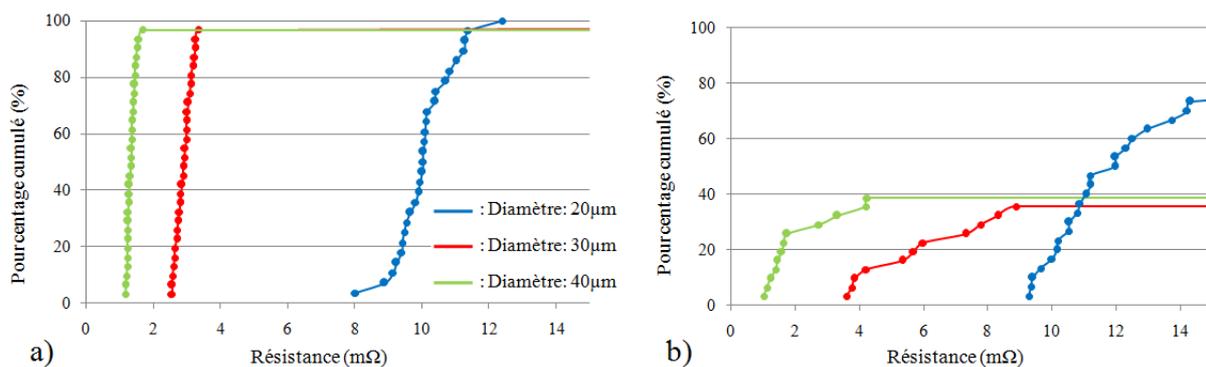


Figure 4-38: Performance électrique du motif de test pseudo-kelvin pour des diamètres d'interconnexions de 20 $\mu$ m, 30 $\mu$ m et 40 $\mu$ m. Intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu (a), intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu (b).

Les caractérisations électriques donnent des valeurs moyennes de résistances de 2,88m $\Omega$  pour les interconnexions de 40 $\mu$ m, de 5,13m $\Omega$  pour celles de 30 $\mu$ m, et de 11,97m $\Omega$  pour celles de 20 $\mu$ m. Il y a par conséquent une élévation de la résistance moyenne de l'interconnexion de 16% dans le cas des interconnexions de 20 $\mu$ m, de 76% pour celles de 30 $\mu$ m et 113% pour celles de 40 $\mu$ m. La présence de la couche de nickel de 2 $\mu$ m ajoutée par rapport au cas précédent justifie cependant d'une augmentation de la résistance d'interconnexion allant jusqu'à 0,45m $\Omega$  (pour un diamètre d'interconnexion de 20 $\mu$ m). Malgré cela, il est observé une augmentation de la résistance qui reste au minimum égale à 12% (pour les interconnexions de 20 $\mu$ m) dans le cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu. Ce fort écart de résultat entre les deux types d'intégration est en large partie lié à la très forte dispersion des résultats dans le cas où la couche de nickel est ajoutée (figure 4-38b) qui peut être attribuée à l'apparition plus ou moins marquée de porosités comme vu en figure 4-25.

#### 4-2-4) Conclusion

L'utilisation du motif pseudo-kelvin permet de sonder uniquement la résistance électrique propre à l'interconnexion. La mesure de résistance a été faite en fonction du diamètre de l'interconnexion, avant et après test de fiabilité par cyclage thermique et pour les

deux types d'intégrations (figure 4-22), c'est-à-dire : Cu/Ni/Au//SAC/Cu et Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu. Il est noté que la dispersion des valeurs augmente lorsque le diamètre d'interconnexion atteint sa valeur minimale (20 $\mu$ m), ce qui traduit certainement la part croissante qu'occupe la métallurgie du joint de brasure sur la résistance globale de l'interconnexion puisqu'il est le seul élément pour lequel une variabilité peut être enregistrée (voir paragraphe 3-2-3). Cette variabilité des résultats est d'autant plus importante dans le cas des interconnexions d'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu. En effet les valeurs d'écart type sont plus élevées pour ce type d'intégration et la dispersion des valeurs concernent même les interconnexions de diamètres plus élevés (30 $\mu$ m, 40 $\mu$ m). Les rares caractérisations faites dans cette configuration montrent effectivement une variabilité des métallurgies obtenues puisque l'une d'elle présente des porosités et l'autre non (voir figure 4-25). Il est par conséquent possible que la métallurgie du joint de brasure obtenue dans le cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu présente une plus grande variabilité intrinsèque. Globalement les résultats de caractérisations électriques des interconnexions sont moins bons avec l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu que ce soit en terme de rendement, de valeur moyenne de résistance ou bien de dispersion des valeurs. Il est raisonnable de penser que l'apparition des porosités participe aux moins bons résultats obtenus dans le cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu. Pour ce qui est du rendement, aucune conclusion ne peut être tirée puisqu'un défaut dans le procédé d'assemblage est certainement en cause (voir annexe A10). Les tests en fiabilité par cyclage thermique ne mènent qu'à une modification infime des résultats. La configuration étudiée présente donc une bonne stabilité face à ces tests.

## 5) Conclusion

Au cours de ce chapitre, la présente étude s'est concentrée sur l'interconnexion complète c'est-à-dire après le procédé d'assemblage (flip-chip) et brasage eutectique. Des interconnexions de différentes configurations ont pu être caractérisées morphologiquement et électriquement. Le premier système d'interconnexion étudié comprend une proportion importante d'or (800nm soit 86at%Sn-14at%Au). A l'issue de l'assemblage, la brasure comprend des précipités d'AuSn<sub>4</sub>, éventuellement enrichis en nickel et en cuivre, ainsi qu'une phase liquide base étain contenant également de l'argent, de l'or et du cuivre. L'application de reflows modifie drastiquement la morphologie du joint qui évolue d'une microstructure comprenant des précipités colonnaires, vers une microstructure irrégulière "biphasée". Les précipités de (Au,Ni)Sn<sub>4</sub> se transforment vraisemblablement en (Cu,Au,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> par réaction avec le cuivre ou avec Cu<sub>3</sub>Sn. Cette transformation s'accompagne de ruptures d'interconnexions responsables de la chute des performances électriques.

Lorsqu'une configuration normale en terme d'épaisseur est testée (200nm d'or) les deux types d'intégrations sont caractérisées. Dans le cas d'une intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu, le volume du joint de brasure est occupé à plus de 75% par un unique intermétallique qui serait vraisemblablement (Cu,Au,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Dans le cas d'une intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu, le joint de brasure présente une couche de Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> ou (Ni,Cu)<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> au niveau de chaque interface. Le volume du joint de brasure serait composé d'un seul intermétallique qui croit aux deux interfaces laissant le liquide restant au centre du joint et dont la solidification peut conduire à la formation de porosités. Dans ce dernier cas des caractérisations complémentaires doivent être réalisées pour authentifier la nature et la composition exacte des différentes phases. Les moins bonnes performances électriques observées dans ce second cas peuvent être attribuées au moins en partie, à l'apparition de porosités observées au sein du joint.

En résumé, il semble que le système d'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu mène à la formation d'un intermétallique (Cu,Au,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> occupant un volume important de la brasure

dès l'étape d'assemblage, alors que le système Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu est susceptible de générer un intermétallique qui est associé à la formation de porosités. Par conséquent un système d'intégration du type Cu/Ni/SAC//SAC/Ni/Cu pourrait potentiellement présenter à la fois l'avantage de la croissance limitée de la couche réactionnelle tout en permettant de s'exempter des problèmes liés à la réactivité avec l'or. Quoiqu'il en soit la grande variabilité des performances électriques pour les interconnexions de plus faibles dimensions suggère une grande sensibilité face aux paramètres géométriques.

## Conclusion générale et perspectives

Comme l'essentiel des éléments constitutifs d'un dispositif électronique grand public, les systèmes de mise en interconnexion de composants actifs par brasage eutectique sont destinés à voir leurs dimensions générales se réduire. La technologie de brasage employée pour réaliser l'assemblage est connue et utilisée par l'industrie de la microélectronique depuis des décennies de même qu'elle est étudiée en recherche fondamentale comme appliquée. L'étude de tels systèmes de brasage nécessitant l'utilisation d'un alliage base étain, se concentre généralement sur ses aspects métallurgiques, c'est-à-dire (i) la réactivité du système interfacial (germination de composés intermétalliques, cinétique de croissance de ces composés,...) et (ii) l'analyse microstructurale (morphologie des phases, orientation cristalline et dimensions,...) ainsi que sur certaines des propriétés mécaniques du système (résistance mécanique). Ainsi la compréhension du système métallurgique peut permettre de le configurer dans des conditions favorables de fiabilité (mécanique et électrique) et de durée de vie. C'est le but recherché par la présente étude qui s'est focalisée sur le système d'interconnexion par brasage se situant dans un domaine de faible dimension par rapport à ce qui est à été étudié auparavant.

Comme cela a été vu au cours du premier chapitre, de nombreux travaux sont consacrés à l'étude métallurgique des systèmes Cu-Sn ou Ni-Sn généralement sur des échantillons de dimensions millimétriques. En parallèle, des mesures de fiabilité au travers de tests en cyclage thermique, en électromigration ou bien en test en cisaillement sur interconnexion, existent également en grand nombre dans la littérature. En revanche très peu d'études se concentrent sur la métallurgie de système d'interconnexion avant report de composant par le procédé flip-chip comme cela été fait dans le chapitre 3. L'originalité de ce travail repose donc en premier lieu sur le fait que l'étude métallurgique est développée sur un système intégré, de faible dimension. La seconde singularité réside dans le fait que l'étude poursuivie sur l'interconnexion complète comprend des caractérisations fines pour un système toujours de faible dimension.

Pour conclure ces travaux, il convient de différencier les causes concernant la métallurgie des interconnexions pouvant engendrer des perturbations sur les performances des technologies de composants empilés. Les principales causes suspectées et identifiées sont relatives à l'apparition des trous Kirkendall et des composés intermétalliques. Il a été à plusieurs fois reporté la propagation de ruptures au voisinage de la ceinture de trous Kirkendall qui voyaient leur dimension ou leur nombre allant croissant sous l'effet de la contrainte thermique. La croissance de la dimension ou du nombre de trous Kirkendall est nulle ou bien commence à être très faiblement perceptible pour des conditions de maintien thermique (30min à 240°C) qui sont des conditions situées au-delà de ce que le système d'interconnexion subit lors de son élaboration ou lors d'une mise en fonctionnement prolongée. La succession de cinq reflows, qui sont nécessaires à l'élaboration du produit jusqu'à sa mise en boîtier n'engendre pour sa part pas de modifications visibles sur l'effet Kirkendall. Lorsque cette fois l'analyse est poursuivie sur le système reporté, les trous Kirkendall sont toujours visibles sans toutefois qu'il y ait eu une exacerbation de cet effet. Le recours aux tests par cyclage thermique révèle finalement un accroissement du diamètre moyen des trous Kirkendall d'environ un facteur deux. Bien que l'effet peut être jugé modeste comparativement aux ruptures complètes d'interconnexions rapportées dans certaines études, il convient de réaliser ce type de tests pour un nombre de cycles plus importants (1000 cycles et plus). Ainsi, la durée de vie de l'interconnexion vis-à-vis de cet effet pourra être quantifiée

si la formation de rupture se concrétise. Ce dernier point s'inscrit dans les perspectives de ce travail.

En second lieu, la croissance des composés intermétalliques peut devenir problématique dans la mesure où elle tend à affaiblir mécaniquement l'interconnexion, ou à partir du moment où son développement atteint un stade d'avancement réactionnel tel que les deux fronts de croissance intermétallique (de part et d'autre du joint d'alliage) se rencontrent. En effet les composés intermétalliques sont parfois considérés comme responsables d'un affaiblissement mécanique d'autant plus important que leurs épaisseurs sont élevées. La fiabilité mécanique a par conséquent été évaluée par des tests en cisaillement pour différents paramètres de vitesse de cisaillement et de hauteur de cisaillement sur des micro-bumps présentant différentes épaisseurs d'intermétalliques. Il en ressort que l'augmentation de l'épaisseur d'intermétallique n'induit pas de variations sensibles mesurées sur la force maximale de cisaillement. Les cisaillements qui se produisent majoritairement au sein des intermétalliques ne présentent pas les plus faibles valeurs de force maximale de cisaillement mesurées. Il n'y a donc pas lieu de les considérer comme critiques sur la plan de la fiabilité mécanique. Le balayage suivant la hauteur de cisaillement démontre que l'interface correspondant à l'emplacement des trous Kirkendall n'est pas particulièrement faible. D'autre part l'examen des faciès de rupture montre que la rupture ne se propage pratiquement pas au niveau de cette interface.

Concernant la "stœchiométrie" de la réactivité interfaciale et le caractère limitant de l'étain comme réactif, les mesures à l'issue des cinq reflows montrent que l'épaisseur réactionnelle atteinte à ce stade ( $2,25 \pm 0,15 \mu\text{m}$ ) laisse une épaisseur importante de brasure ( $\sim 5 \mu\text{m}$  soit environ la moitié). En revanche, si les prototypes à venir imposent une réduction de la hauteur du joint de brasure d'un facteur 2, une condition de consommation quasi intégrale de l'étain sera obtenue. Dans ce cas de figure, la question de l'introduction d'une couche de nickel entre le plot de cuivre et l'alliage de brasure peut se présenter comme une solution à l'avenir. La différence de cinétique de croissance dans les micro-bumps entre les systèmes Cu-SAC et Ni-SAC (avec des coefficients de croissances de  $k_{\text{Cu-Sn}} = 0,15 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{\text{Ni-Sn}} = 0,03 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), est d'environ un facteur cinq, ce qui permet de réduire le produit réactionnel à une épaisseur de  $1 \mu\text{m}$  à l'issue des cinq reflows, laissant ainsi une proportion supérieure à la moitié de brasure n'ayant pas été consommée.

Pour revenir au cas du substrat cuivre, les mesures sur des bumps de différents diamètres ( $25 \mu\text{m}$  et  $80 \mu\text{m}$ ) ont montré l'indépendance de ce paramètre sur la cinétique réactionnelle dans la gamme de taille et de temps de réaction d'intérêt. Ce constat permet d'affirmer que les mêmes paramètres de procédé d'élaboration (de dépôt électrolytique ou de reflow) conduisent au même état interfacial et n'ont pas à priori vocation à être modifiés pour les micro-bumps de diamètre  $25 \mu\text{m}$ .

Le système d'interconnexion constitué par l'assemblage de micro-bumps sur micro-pillars est une édification technologique complexe dont les procédés d'élaboration ont été en partie développés au cours de ce travail de doctorat. Le chapitre 2 en est la preuve. Le chapitre 4 a permis de définir les bases d'une analyse métallurgique systématique d'interconnexion complète. De nombreuses questions demeurent sans réponse, tant d'un point de vue industriel que d'un point de vue de la compréhension des mécanismes réactionnels. En effet, d'une part les durées de vie des systèmes d'interconnexion n'ont pas pu être clairement estimées, d'autre part le nombre de caractérisations obtenues et de configurations étudiées reste restreint pour bénéficier d'une compréhension complète. Néanmoins l'ensemble des résultats du chapitre 4 permet d'en jeter les bases concrètes. Le système d'interconnexion complet a été caractérisé morphologiquement et électriquement pour des interconnexions comprenant deux teneurs différentes en or, pour différents diamètres d'interconnexions, et pour deux types d'intégration: Cu/Ni/Au//SAC/Cu et Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu (c'est-à-dire avec ou sans nickel

du côté du micro-bump). L'apport de l'ensemble des analyses morphologiques réalisées sur le système comprenant une forte teneur en or est double. Tout d'abord, les multiples caractérisations du système à différents stades d'avancement réactionnel permettent de visualiser l'évolution du système que constitue le couple de diffusion Cu/Cu<sub>3</sub>Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/alliage liquide//Au/Ni/Cu. Ainsi, après assemblage, l'alliage de brasure révèle de larges précipités d'AuSn<sub>4</sub> (jusqu'à 10µm de long). Suite aux reflows successifs appliqués au système, les précipités AuSn<sub>4</sub> sont progressivement dissous dans la brasure au profit d'un composé intermétallique de la forme (Cu,Au,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> dont le volume réactionnel est toujours croissant. Le second apport de cette analyse du système à forte teneur en or est la mise en évidence d'un mécanisme de défaillance générant la rupture de l'interconnexion. Observé morphologiquement et mesuré par caractérisation électrique, ce mécanisme résulterait de la dissolution des précipités d'AuSn<sub>4</sub> qui conduit à une microstructure en deux aires. Dans un second cas de figure, la brasure comprend à la fois une plus faible proportion d'or d'un facteur 4 et d'étain d'un facteur 2. La consommation complète de la brasure est alors quasiment atteinte dans le cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu contrairement au cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu où les cinétiques interfaciales sont plus lentes conformément à la différence de cinétique de croissance déterminée au chapitre 3. Le joint de brasure est essentiellement occupé par une unique formation intermétallique (Cu,Au,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Lorsque l'intégration comprend une couche de nickel en supplément du côté du micro-bump (intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu) alors le joint de brasure comprend une couche de (Ni,Cu)<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> au niveau de chaque interface. Le cœur du joint de brasure est occupé par l'alliage base étain au voisinage duquel des porosités peuvent se former.

En parallèle de cette analyse métallurgique, les résultats électriques ont permis pour leur part, la quantification du taux de dégradation sur un nombre d'interconnexion représentatif. La dégradation se note à la fois sur la valeur de résistance moyenne et sur le rendement. La dispersion des valeurs est également un indicateur de performance. Le véhicule test développé dans le cadre de ce travail de doctorat, et décrit au cours du chapitre 2, a été utilisé entre autre, pour la caractérisation unitaire d'interconnexion. A ce propos, les tests ont mis en évidence une dispersion des résultats d'autant plus importante que la dimension d'interconnexion se réduisait. Cette variabilité ne peut s'expliquer que par l'accroissement de l'impact de la métallurgie du joint de brasure sur la résistance d'interconnexion avec la réduction de sa dimension.

Les tests de fiabilité par cyclage thermique induisent une chute du rendement de 10% dans le cas de systèmes à forte teneur en or et de 5% lorsque la teneur en or est conforme à l'épaisseur visée. L'ensemble des résultats de caractérisation électrique ne démontrent pas de véritable intérêt à introduire le nickel en supplément au sein du micro-bump. En effet, l'intégration standard Cu/Ni/Au//SAC/Cu présente de meilleurs résultats électriques en tout point (rendement, résistance électrique moyenne et dispersion des résultats). Une des causes des moins bonnes performances de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu est probablement inhérente à un défaut du procédé de flip-chip pour ce wafer. La forte dispersion des résultats dans le cas de l'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu, tend néanmoins à penser que la métallurgie formée présente une instabilité, très possiblement liée à la présence des porosités observées pour ce type d'intégration. Ce type de microstructure pourrait certainement causer des défaillances du système lors de tests de fiabilité. Finalement l'ensemble des résultats, bien qu'insuffisants pour être catégorique à ce sujet, n'encouragent pas l'introduction du nickel au sein du micro-bump dans les configurations analysées au cours de cette étude et qui correspondent à celles des prototypes en cours.

Au cours de ce travail de doctorat, deux questions ont été soulevées. La question de la fiabilité de l'interconnexion est initialement adressée en majeure partie par la présence de

trous Kirkendall et des intermétalliques d'interfaces. L'amplification de l'effet Kirkendall ne se manifeste que très faiblement d'après les mesures réalisées dans cette étude et son impact sur l'affaiblissement mécanique n'est pas avéré. En revanche il conviendrait de poursuivre les tests de fiabilité par cyclage thermique jusqu'à 1000 cycles au moins afin de savoir si les ruptures occasionnées le sont du fait de l'existence de ces trous Kirkendall.

L'essentiel des travaux qui mériteraient d'être poursuivis concernent le système d'interconnexion complet. Des moyens de caractérisations plus fins pourraient être employés pour identifier avec davantage de précision les phases et les composés intermétalliques en présence. Dans un souci, à nouveau de fiabilité, des tests en électromigration, éventuellement selon différentes configurations d'intégration, permettent à la fois de quantifier plus précisément des durées de vie mais aussi de mettre davantage en exergue les performances de différentes configurations d'intégration.

Ceci nous mène à la seconde question soulevée par cette étude qui est celle de l'ajout d'une couche de nickel au sein du micro-bump afin de modifier le système métallurgique que constitue l'interconnexion. Les résultats présentés, comme dit précédemment, ne plaide pas pour cette modification de l'intégration. Cependant la différence des deux types de métallurgie n'est que faiblement chiffrée. Cette fois encore, le recours aux tests en électromigration permettrait de différencier les deux types d'intégration d'un point de vue des durées de vie ainsi que des performances électriques. Enfin, un système d'intégration du type Cu/Ni/SAC//SAC/Ni/Cu mériterait de faire l'objet d'une étude car il pourrait présenter à la fois l'avantage de la croissance limitée de la couche réactionnelle tout en permettant de s'affranchir des problèmes liés à la réactivité avec l'or.

## Références :

- [1]: [<http://www.volle.com/travaux/moore.htm>]
- [2]: J.A. Davis et al, "Interconnect limits on gigascale integration", Proceeding of Electronic Packaging Conference, pp 305-324, (1999).
- [3]: K. Banerjee et al, "3-D ICs: a novel chip design for improving deep submicrometer interconnect performance and systems-on-chip integration", Proceedings of the IEEE, Vol. 89, pp 602-632, (2001).
- [4]: ITRS, "International Technology Roadmap for Semiconductors: Assembly and Packaging" Disponible en ligne: [http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters\\_2009Tables/2009\\_Assembly.pdf](http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_Assembly.pdf), 2009.
- [5]: X. Saint Martin, "Packaging des circuits intégrés", *Techniques de l'ingénieur*, 2005. Disponible en ligne : [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr)
- [6]: T.-R. Hsu, "Lectures on MEMS and Microsystems design and manufacture" Hoboken, New Jersey, 2008.
- [7]: D. Saint-Patrice, "New Reflow Soldering and Tip in Buried Box (TB2) Techniques For Ultrafine Pitch Megapixels imaging array", proceeding of Electronic Components and Technology Conference, pp. 46-53, (2008).
- [8]: Y. H. Hu et al, "3D stacking using Cu-Cu direct bonding", Proceeding of 3D Systems Integration Conference, pp. 1-4, (2011).
- [9]: E. M. Davis et al, "Solid Logic Technology: Versatile, High-Performance Microelectronics", IBM Journal of Research and Development, Vol. 8, pp. 102-114, (1964).
- [10] W. Davis et al, "Demystifying 3D ICs: The pros and cons of going vertical », IEEE, proceeding of Design & Test of Computers, Vol. 22, pp. 498-510, (2005).
- [11]: Manuscrit de thèse de Lionel Cadix: " Intégration, caractérisation et modélisation des TSV pour les empilements 3D de puces", Université de Savoie, (2010).
- [12]: C. M. Scanlan and N. Karim, "System-in-Package technology, application and trends", Proceeding of Surface Mount Technology Association conference, pp 764-773, (2001).
- [13]: Miller, L.F., "Controlled Collapse Reflow Chip Joining" IBM Journal of Research and Development, Vol. 13 pp. 239-250 (1969).
- [14]: T. Wang et al, "Studies on A Novel Flip-Chip Interconnect Structure - Pillar Bump", Proceeding of Electronic Components and Technology Conference, pp. 945-949, (2001).
- [15]: C. Lee & al, "Cu pillar Bumps as a lead-Free Drop-in Replacement for Solder-Bumped, Flip-Chip Interconnects", Electronic Components and Technology Conference pp59-66, 2008
- [16]: D.S. Chau et al, "Impact of Different Flip-Chip Bump Materials on Bump Temperature Rise and Package Reliability", International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, 2005.
- [17]: L. Xu et al, "Electromigration Failure with Thermal Gradient Effect in SnAgCu Solder Joints with various UBM", Proceeding of Electronic Components and Technology Conference, pp. 909-913, (2009).
- [18]: S. Lee et al, "Electromigration effect on Cu-pillar(Sn) Bumps", Proceeding of Electronic Packaging Technology Conference, pp. 135-140, (2005).
- [19]: Luhua Xu, et al, "Electromigration Failure with Thermal Gradient Effect in SnAgCu Solder Joints with Various UBM", Electronic Components and Technology Conference pp. 909-913, (2009).
- [20]: I. Artaki and A. M. Jackson, "Evaluation of lead-free solder joints in electronic assemblies", Journal of Electronic Materials, Vol. 23, pp. 757-764, (1994).
- [21]: C. Y. Liu and K. N. Tu, "Morphology of wetting reactions of SnPb alloys on Cu as a function of alloy Composition", Journal of Material Research, Vol. 13, pp. 37-44, (1998).

- [22]: K. Zeng, K. N. Tu, "Six cases of reliability study of Pb-free solder joint in electronic packaging technology", *Materials science & engineering. R, Reports*, 2002, vol. 38, pp. 55-105, (2002).
- [23]: Manuscrit de thèse de Olivier Fouassier: "Brasure composite sans plomb, de la composition à la caractérisation", Université de Bordeaux 1, (2001).
- [24]: C.Y. Liu and al, "study of electromigration-induced Cu consumption in the flip chip Sn/Cu solder Bumps", *Journal of applied Physics* (2006).
- [25] J. C. Foley, & al, "Analysis of ring and Plug shear strengths for comparison lead free solders", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 29, pp.1258-1263, (2000).
- [26]: Y. Kariya et al, " Mechanical fatigue characteristics of Sn-3.5Ag-X (X=Bi, Cu, Zn and In) solder alloys" *Journal of Electronic Materials*, Vol. 27, pp 1229-1235, (1998).
- [27]: Jakobson & al, "Lead free soldering, a progress report", the GEC journal of Technology. Vol. 14, n°2, pp. 98-109, (1997).
- [28]: Stam & al, "Reliability testing of SnAgCu solder surface mount assembly", *International symposium on Microelectronics*, pp.259-263, (1999).
- [29]: I. Ohnuma et al, "Phase Equilibria and the Related Properties of Sn-Ag-Cu Based Pb-free Solder Alloys", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 29, pp. 1137-1144, (2000).
- [30]: <http://www.metallurgy.nist.gov>
- [31]: K.W. Moon et al, "Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder alloys", *Journal of Electronic materials* 29, 1122-1236, (2000).
- [32]: C. Schmetterer et al, "Cu-Ni-Sn: A key system for lead free soldering", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, (2009).
- [33]: F. Ochoa et al, "Effects of Cooling Rate on the Microstructure and Tensile Behavior of a Sn-3.5wt.%Ag Solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 32, pp. 1-7, (2003).
- [34]: C. M. L. Wu et al, " Microstructure and Mechanical Properties of New Lead-Free Sn-Cu-RE Solder Alloys", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 31, pp. 928-932, (2002).
- [35]: S.K. Kang et al, "Formation of AgSn Plates in So-Ag-Cu Alloys and Optimization of their Alloy Composition", *Proceeding of Electronic Components and Technology Conference*, pp. 64-70, (2003).
- [36]: D. Lewis et al, "Determination of the Eutectic Structure in the Ag-Cu-Sn System", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 31, pp. 161-167, (2002).
- [37]: A. Lalonde et al, "Quantitative Metallography of  $\beta$ -Sn Dendrites in Sn-3.8Ag-0.7Cu Ball Grid Array Solder Balls via Electron Backscatter Diffraction and Polarized Light Microscopy", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, pp. 1545-1549, (2004).
- [38]: L. P. Lehman et al, "Growth of Sn and Intermetallic Compounds in Sn-Ag-Cu Solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, pp. 1429-1439, (2004).
- [39]: D. W. Henderson et al, "The microstructure of Sn in near-eutectic Sn-Ag-Cu alloy solder joints and its role in thermomechanical fatigue", *Journal of Material Research*, Vol. 19, pp. 1608-1612, (2004).
- [40]: B. Arfaei and E. Cotts, "Correlations Between the Microstructure and Fatigue Life of Near-Eutectic Sn-Ag-Cu Pb-Free Solders", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, pp. 2617-2627, (2009).
- [41]: B. Arfaei et al, "Dependence of Sn Grain Morphology of Sn-Ag-Cu Solder on Solidification Temperature", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 41, pp. 362-374, (2011).
- [42]: Y. C. Huang et al, "Size and Substrate Effects upon Undercooling of Pb-Free Solders", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 39, pp. 109-114, (2010).
- [43]: F. Hodaj et al, "Undercooling of Sn-Ag-Cu alloys: solder balls and solder joints solidification", *Journal of Material Research*, Vol. 104, pp. 874-878, (2013).

- [44]: S. K. Kang et al, "Critical Factors Affecting the Undercooling of Pb-free, Flip-Chip Solder Bumps and In-situ Observation of Solidification Process", proceeding of Electronic Components and Technology Conference, pp. 1597-1602, (2007).
- [45]: S. K. Kang et al, "Study of the undercooling of Pb-free, flip-chip solder bumps and in situ observation of solidification process", Journal of Material Research, Vol. 22, pp. 557-560, (2007).
- [46]: Y. L. Gao et al, "Calorimetric measurements of undercooling in single micron sized SnAgCu particles in a wide range of cooling rates", Thermochemica Acta, Vol. 482, pp. 1-7, (2009).
- [47]: K.S. Kim et al, "Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn–Ag–Cu alloys", Materials Science and Engineering A, pp.106-114, (2002).
- [48]: G. Wei and L. Wang, "Effects of cooling rate on microstructure and microhardness of lead-free Sn-3.0Ag-0.5Cu solder", proceedings of Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, pp. 453-456, (2012).
- [49]: P. D. Pereira et al, "Combined effects of Ag content and cooling rate on microstructure and mechanical behavior of Sn–Ag–Cu solder", Materials and Design Vol. 45, pp. 377–383, (2013).
- [50]: M. Mueller et al, "Effect of Composition and Cooling Rate on the Microstructure of SnAgCu-Solder Joints", proceeding of Electronic Components and Technology Conference pp. 1579-1588, (2007).
- [51]: I. E Anderson et al, "Sn-Ag-Cu Solders and Solder Joints: Alloy Development, Microstructure, and Properties", Lead-Free Electronic Solders, pp 55-76, (2002).
- [52]: Y. Kariya et al, "Effect of Silver Content on the Shear Fatigue Properties of Sn-Ag-Cu Flip-Chip Interconnects", Journal of Electronic Materials, Vol. 33, pp. 321-328, (2004).
- [53]: D. A. Shnawah et al, "A review on thermal cycling and drop impact reliability of SAC solder joint in portable electronic products", Microelectronics Reliability, Vol. 52, pp. 90-99, (2012).
- [54]: J. R. Trelewicz et al, "The Hall–Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation", Acta Materialia, Vol. 55, pp. 5948–5958, (2007)
- [55]: J. Keller et al, "Mechanical properties of Pb-free SnAg solder joints", Acta Materialia, Vol. 59, pp. 2731–2741, (2011).
- [56]: C. T. Heycock, F. H. Neville, "On the constitution of the copper-tin series of alloys". In: Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-containing papers of a mathematical or physical character, vol. 202; pp. 1-70 (1904).
- [57]: K.N. Tu, "Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu-Sn thin films", Acta Metallurgica Vol. 21, pp. 347-354, (1973).
- [58]: K.N. Tu, "Cu/Sn interfacial reactions: thin-film case versus bulk case", Vol.46, pp. 217-223, (1996).
- [59]: K.N. Tu, R.D. Thompson, " Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films", Acta Metallurgica, Vol. 30, pp. 947-952, (1982).
- [60]: R. Chopra and M. Ohring, "low temperature compound formation in Cu/Sn thin", Thin Solid Films, Vol. 94, pp. 279-288, (1982).
- [61]: R. Halimi, "Cinétique De Formation De Composants Intermétalliques dans les couches minces de Cu/Sn", Thin Solid Films, Vol. 148 pp. 109-119, (1987).
- [62]: C.N. Liao and C.T. Wei, "An isochronal kinetic study of intermetallic compound growth in Sn/Cu thin film couples", Thin Solid Films Vol. 515, pp. 2781–2785, (2006).
- [63]: W. M. Tang et al, "Solid state interfacial reactions in electrodeposited Cu/Sn couples", Transactions of nonferrous metals society of China, Vol. 20, pp. 90-96, (2010).
- [64]: Laurila et al, "Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials", Materials Science and Engineering: R: Reports Vol. 49, pp. 1–60, (2005).

- [65]: A. Paul et al, "Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples", *Zeitschrift fuer Metallkunde*, Vol. 95, pp. 913-920, (2004).
- [66]: M. Onishi and H. Fujibuchi, "Reaction diffusion in the Cu - Sn system", *The Japan Institute of Metals*, Vol, 16, pp. 539-548, (1975).
- [67]: P. T. Vianco et al, "Solid State Intermetallic Compound Growth Between Copper and High Temperature, Tin-Rich Solders Part I: Experimental Analysis", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23, pp. 721-727, (1994).
- [68]: H. C. Bhedwar et al, "Kirkendall effect studies in copper-tin diffusion couples" *Scripta Metallurgica*", Vol. 6, pp. 919-922, (1972).
- [69]: K. Weinberg and T. Boehme, "Condensation and Growth of Kirkendall Voids in Intermetallic Compounds", *Transactions on components and packaging technologies*, Vol. 32, pp. 684-692, (2009).
- [70]: K. Zeng, "Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability", *Journal of applied Physics*, Vol. 97, art. no. 024508, (2005)
- [71]: G. Ghosh and M. Asta, *Journal of Materials Research* Vol. 20 pp.3102-3117, (2005).
- [72]: K. Nogita et al, "Kinetics of the  $\eta$ - $\eta'$  transformation in  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ", *Scripta Materialia* Vol. 65 pp. 922-925, (2011).
- [73]: R. A. Gagliano et al, "Nucleation Kinetics of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  by Reaction of Molten Tin with a Copper Substrate", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 31, pp. 1195-1202, (2002).
- [74]: M. S. Park et al, "Experimental and computational study of the morphological evolution of intermetallic compound ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) layers at the Cu/Sn interface under isothermal soldering condition, *Acta Materialia*, Vol. 60 pp. 5125-5134, (2012).
- [75]: R. A. Gagliano and M. E. Fine, "Thickening Kinetics of Interfacial  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  Layers during Reaction of Liquid Tin with Solid Copper", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 32, (2003).
- [76]: J. Görlich and G. Schmitz, "On the mechanism of the binary Cu/Sn solder reaction", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, 053106, (2005).
- [77]: M. Yang et al, "Interfacial reactions of eutectic Sn3.5Ag and pure tin solders with Cu substrates during liquid-state soldering", *Intermetallics*, Vol. 25, pp. 86-94, (2012).
- [78]: L.H. Su et al, "Interfacial Reactions in Molten Sn/Cu and Molten In/Cu Couples", *Metallurgical And Materials Transactions B*, Vol. 28, pp. 927-934, (1997).
- [79]: S. Bader et al, "Rapid formation of intermetallic compounds by interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, pp. 329-337, (1995).
- [80]: K. J. Puttlitz K. A. Stalter, *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*, Eds. New York: Marcel Dekker, (2004).
- [81]: S. H. Huh, K.-S. Kim, and K. Sukanuma, "Effect of Ag addition on the microstructural and mechanical properties of Sn-Cu eutectic solder," *Material Transactions*, vol. 42, pp. 739-744, (2001).
- [82]: M. G. Cho et al, "Effect of Ag Addition on the Ripening Growth of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  Grains at the Interface of Sn-xAg-0.5Cu/Cu During a Reflow", *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, Vol. 1, pp. 1939-1946, (2011).
- [83]: G. Y. Li and B. L. Chen, "Formation and Growth Kinetics of Interfacial Intermetallics in Pb-Free Solder Joint Influence du", *Transactions on components and packaging technologies*, Vol. 26, pp. 651-658, (2003).
- [84]: K.J. Rönkä et al, "The local nominal composition-useful concept for microjoining and interconnection", *Scripta Materialia*, Vol. 37, pp.1 575-1581, (1997).
- [85]: E. K. Ohriner, "Intermetallic Formation in Soldered Copper-Based Alloys at 150° to 250°C", *Welding Research*, pp. 191-202, (1987).
- [86]: Thesis manuscript of V. Vuorinen, "Interfacial Reactions Between Sn-Based Solders and Common Metallisations Used in Electronics", Helsinki University of Technology, (2006).

- [87]: T. Takemoto and T. Yamamoto, "Effect of additional elements on the growth rate of intermetallic compounds at copper/solder interface", *J. JCBRA*, Vol. 40, pp. 309-(2001).
- [88]: J. Haimovich, "Intermetallic Compound Growth in Tin and Tin-Lead Platings over Nickel and Its Effects on Solderability, *Welding Research Supplement*, pp. 102-111, (1989).
- [89]: D. Gur and M. Bamberger, "Reactive isothermal solidification in the Ni-Sn system", *Acta Materialia*, Vol. 46, pp. 4917-4923, (1998).
- [90]: J. Görlich, "Reaction kinetics of Ni/Sn soldering reaction", *Acta Materialia* Vol. 58, pp. 3187-3197, (2010).
- [91]: C. E. Ho et al, "Effect of Cu Concentration on the Reactions between Sn-Ag-Cu Solders and Ni", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 31, pp. 584-590, (2002).
- [92]: Z. M. Bo et al, "Size Effect on the Intermetallic Compound Coalescence in Sn-Ag-Cu Solder and Sn-Ag-Cu/Cu Solder Joints", *Proceeding of International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, pp. 248-253, (2011).
- [93]: H.-Y. Hsiao et al, "Inhibiting the consumption of Cu during multiple reflows of Pb-free solder on Cu", *Scripta Materialia* vol. 65, pp. 907-910, (2011).
- [94]: Y. S. Huang et al, "The effect of a concentration gradient on interfacial reactions in microbumps of Ni/SnAg/Cu during liquid-state soldering", *Scripta Materialia* Vol. 66, pp. 741-744, (2012).
- [95]: Y. S. Park et al, "Effects of Fine Size Lead-Free Solder Ball on the Interfacial Reactions and Joint Reliability", *IEEE, Electronic Components and Technology Conference* pp.1437-1441, (2010).
- [96]: Y. C. Cahn, "Growth kinetic studies of Cu-Sn intermetallic compound and its effect on shear strength of LCCC SMT solder joints", *Materials Science and Engineering B55*, pp. 5-13, (1998).
- [97]: W. K. Choi and H. M. Lee, "Effect of Soldering and Aging Time on Interfacial Microstructure and Growth of Intermetallic Compounds between Sn-3.5Ag Solder Alloy and Cu Substrate", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 29, pp. 1207-1213, (2000).
- [98]: M. Abtey and G. Selvaduray, "Lead-free solders in microelectronics", *Materials Science and Engineering*, Vol.27, pp.95-141, (2000).
- [99]: M.S. Park, R. Arroyave, "Multiphase Field Simulations of Intermetallic Compound Growth During Lead-Free Soldering", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, pp. 2525-2533, (2009).
- [100]: G. Xu et al, "Study of Joule Heating Effects in Lead-Free Solder Joints under Electromigration", *IEEE Proceedings of Electronic Packaging Technology and High Density Packaging conference*, pp. 464-467, (2011).
- [101]: L. Xu et al, "Impact of Thermal Cycling on Sn-Ag-Cu Solder Joints and Board-Level Drop Reliability", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 37, pp. 880-886, (2008).
- [102]: J. M. Koo & al, "Effect of displacement rate on bump shear properties of electroplated solder bumps in flip-chip packages", *Material science and Engineering A*, Vol. 483, pp. 620-624, (2008).
- [103]: J.M. Koo, S.B. Jung, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34, pp.1562-1572, (2005).
- [104]: D. M. Williamson et al, "Rate dependent strengths of some solder joints" *Journal of applied Physics*, Vol. 40, pp. 4691-4700, (2007).
- [105]: Y. Tian et al, "Effects of Bump size on deformation and fracture behaviour of n3.0Ag0.5Cu/Cu solder joints during shear testing", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 529, pp. 468-478, (2011).
- [106]: T.K. Lee, K.C. Liu, T.R. Bieler, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, pp. 2685-2693 (2009).

- [106]: M. H. Lu et al, "Effect of Sn grain orientation on electromigration degradation mechanism in high Sn-based Pb-free solders", *Applied Physics Letter*, Vol. 92, 211909, (2008).
- [107]: K. Jung and H. Conrad, " Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn40Pb solder joints: III intermetallic compound growth kinetics", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 30, pp. 1308-1312, (2001).
- [108]: F. Song & al, "Brittle Failure Mechanism of SnAgCu and SnPb Solder balls during High Speed Ball Shear and Cold Ball Pull Tests", *proceeding of Electronic Component Technology Conference*, pp. 364-372, (2007).
- [109]: A. T. Valota, A. Losavio, et al " High Speed Pull Test Characterization of BGA Solder Joints," *Proc. 7th International Conference on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems*, (2006).
- [110]: K. Newman, "BGA Brittle Fracture-Alternative Solder joint Integrity Test Methods," *Proc. 55th Electronic Components & Technology Conference, Orlando, FL*, pp. 1194-1200, (2005).
- [111]: J. Y. Hon Chia, et al, "The mechanics of the solder ball shear test and the effect of shear rate," *Materials Science and Engineering A* 417, pp. 259–274 (2006).
- [112]: E. H. Wong, et al, "Drop Impact: Fundamentals and Impact Characterization of Solder Joints," *Proc. 55<sup>th</sup> Electr. Comp. Technol. Conf. Lake Buena Vista*, pp. 1202-1209, (2005).
- [113]: X. Huang, S. W. R. Lee, C. C. Yan and S. Hui, "Characterization and Analysis on the Solder Ball Shear Testing Conditions," *Proc. 51st Electronic Components & Technology Conference, Orlando, FL*, pp. 1065-1071, (2001).
- [114]: S. Sane, et al, "On Measurement of Effective Silicon Backend Strength using Bump Pull/Shear Techniques," *Proc. ASME InterPACK 2005, San Francisco, CA, July* (2005).
- [115]: Raiser, G., et al., "Solder Joint Reliability Improvement Using the Cold Ball Pull Metrology," *Proc. ASME InterPACK 2005, San Francisco, CA, July 17-22*, (2005).
- [116]: F. B. Song and S. W. R. Lee, "Investigation of IMC Thickness Effect on the Lead-free Solder Ball Attachment Strength-Comparison between Ball Shear Test and Cold Bump Pull Test Results, *Proceeding of Electronic Components & Technology Conference*, pp. 1196-1203, (2006).
- [117]: K. Sweatman & al, "Strength of Lead free BGA Spheres in High Speed Loading", *Proceeding of Pan Pacific Symposium Conference*, (2008).
- [118]: Pierre Chapouille, *La fiabilité, Que sais-je ? Commission électrotechnique internationale, Vocabulaire électrotechnique international* (1972).
- [119]: Tee, T.Y., Ng, H.S., Lim, C.T., Pek, E., and Zhong, Z., "Impact Life Prediction modeling of TFBGA Packages under Board Level Drop Test," *Microelectronics Reliability Journal*, Vol. 44, pp. 1131-1142, (2004).
- [120]: JEDEC Standard JESD22-B11, "Board Level Drop Test Method of Components for Handheld Electronic Products," *Joint Electron Device Engineering Council*, (2003).
- [121]: W. K. Choi et al, "Effect of Soldering and Aging Time on Interfacial Microstructure and Growth of Intermetallic Compounds between Sn-3.5Ag Solder Alloy and Cu substrate", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 29, pp.1207-1213, (2000).
- [122]: J. Y. H. Chia, et al, "The mechanics of the solder ball shear test and the effect of shear rate", *Material Science and Engineering A* Vol. 417, pp.259–274, (2006).
- [123]: R. Labie et al, "Outperformance of Cu Pillar Flip Chip Bumps in Electromigration Testing", *proceeding of Electronic Components and Technology Conference*, pp. 312-316, (2011).
- [124]: C. Y. Liu et al, "Study of electromigration-induced Cu consumption in the flip-chip Sn/Cu solder bumps", *Journal of applied physics*, Vol. 100, 083702, (2006).

- [125]: J. H. Yoo et al, "Analysis of Electromigration for Cu Pillar Bump in Flip Chip Package", proceeding of Electronics Packaging Technology Conference, pp. 129-133, (2010).
- [126]: Y.C. Chan and D. Yang, "Failure mechanisms of solder interconnects under current stressing in advanced electronic packages", Progress in Materials Science, Vol. 55, pp. 428–475, (2010).
- [127]: R.Katkar et al, "Reliability of Cu Pillar on Substrate Interconnects in High Performance Flip Chip Packages", Electronic Components and Technology Conference, pp. 965-970, (2011).
- [128]: J. Black, "Mass Transport of Aluminum by Momentum Exchange with Conducting Electrons", Reliability Physics Symposium, pp. 148-159, (1967).
- [129]: Miller, L.F., "Controlled Collapse Reflow Chip Joining" IBM Journal of Research and Development, Vol. 13, pp. 239-250, (1969).
- [130]: "Solder reflow technology Handbook", Conceptronic, CVD Equipment Corporation.
- [131]: N.G. Lee, "Reflow soldering processes".
- [132]: I. Artaki, "Corrosion Protection of Copper Using Organic Solderability Preservatives", Vol. 19, pp.40 – 45, (1974).
- [133]: P.T. Vianco, "An overview of surface finishes and their role in printed circuit board solderability and solder joint performance", Circuit World, Vol. 25, pp. 6-24, (1998).
- [134]: A.J.G Stranjord et al, "Interconnecting to aluminium- and copper-based semiconductors (electroless-nickel/gold for solder bumping and wire bonding)", Microelectronics Reliability Vol. 42, pp. 265–283, (2002).
- [135]: M. Bienzle et al, "Thermodynamics and local atomic arrangements of gold-nickel Alloys", Journal of Alloys and Compounds Vol. 220, pp.182-188 (1995).
- [136]: J.W. Wan et al, "Recent advances in modeling the underfill process in flip-chip packaging", Microelectronics Journal Vol. 38, pp. 67–75, (2007).
- [137]: S. Katsurayama, H. Suzuki, "High Performance Wafer Level Underfill Material with High Filler Loading", Electronic Components and Technology Conference, pp. 370-374, (2011)
- [138]: Y. Liu et al, "Process optimization of lead-free wafer-level underfill material used in chip scale packaging", International symposium of Advanced Packaging Materials, pp. 293-297, (2005).
- [139]: Technique de l'ingénieur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniquesd-analyse-ti630/microscopie-electronique-a-balayage-p865/>
- [140]: M.Langer et al, "X-Ray Phase Nanotomography Resolves the 3D Human Bone Ultrastructure", Plos one, Public Library of Science, Vol 7, p. 35691, (2012).
- [141]: P. Withers, "X-ray nanotomography", Materials today, Vol. 10, pp. 26–34, (2007).
- [142]: J. Wang et al, "Automated markerless full field hard x-ray microscopic tomography at sub-50 nm 3-dimension spatial resolution", Applied Physics Letter, Vol.100, 143107, (2012).
- [143]: P.Bleuet et al, "A hard x-ray nanoprobe for scanning and projection nanotomography", Review of Scientific Instruments, Vol. 80, 056101, (2009).
- [144]: P. Kirkpatrick and V. Baez, "Formation of Optical Images by X-Rays", Journal of Optical Society of America, Vol. 38, pp. 766-773, (1948).
- [145]: A. H. Gomez, "X-ray standing wave analysis of overlayer-induced substrate relaxation: the clean and Bi-covered (110) GaP surface", Physical review B, Vol. 75, 165318, (2007).
- [146]: Manuel Sánchez del Río, and Roger J. Dejus, "A New Version of the X-ray Optics software Toolkit", AIP Conference Proceedings / Vol. 705, pp.784-794, (2003).
- [147]: M-H Lu and K. C. Hsieh, "Sn-Cu Intermetallic Grain Morphology Related to Sn Layer thickness", Journal of Electronic Materials, Vol. 36, pp. 1448-1454, (2007).

- [148]: A.C. Kak and M. Slaney, "Principles of Computerized Tomographic Imaging", Applied Mathematics, published by Siam, (1988).
- [149]: P. Bleuet et al, "Specifications for Hard Condensed Matter Specimens for three-Dimensional High-Resolution Tomographies", Microscopy and Microanalysis, Vol. 19, pp. 1-13, (2013).
- [150]: P. Cloetens et al, "Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x ray" Applied Physics Letter, Vol. 75, 2912, (1999).
- [151]: <http://www.crct.polymtl.ca/>
- [152]: Reference interne: "Lead Free Sn-Ag Plating Process on Copper" UTB / SULA TS-140 process, Mitsubishi.
- [153]: M. H. Lu et K. C. Hsieh, "Sn-Cu Intermetallic Grain Morphology Related to Sn Layer thickness", Journal of Electronic Materials, Vol. 36, pp. 1448-1453, (2007).
- [154]: B. M. Marino, "Capillarity Effects on Viscous Gravity Spreadings of Wetting Liquids", Journal of Colloid and Interface Science Vol. 177, pp.14-30 (1996).
- [155]: P. G. Debenedetti, "Metastable Liquids Concepts and Principles", Princeton University Press, USA, page 194, (1996).
- [156]: H. K. Kim and K. N. Tu, "Kinetic analysis of the soldering reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening", Physical Review B Vol. 53, 16027, (1996).
- [157]: A. Paul, "The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion", Doctoral Dissertation, Technical University of Eindhoven, (2004).
- [158]: W. Yang and R. W. Messler, "Microstructure evolution of Eutectic Sn-Ag Solder Joints" Journal of Electronic Materials", Vol. 23, pp.765-772, (1994).
- [159]: J. Liang et al, Metallurgy and Kinetics of Liquid-Solid Interfacial Reaction during Lead-Free Soldering", Materials Transactions, Vol. 47, pp. 317- 325, (2006).
- [160]: N. Eustathopoulos et al, "Wettability at High Temperature", Edited by R. W. Cahn (Pergamon, Amsterdam, New-York, (1999).
- [161]: T. Matsumoto, K. Nogi, "Wetting in Soldering and Microelectronics" Annual Review of Material Research, vol. 38, pp. 251-273, (2008).
- [162]: H. Ezawa et al, "Dilute Cu Alloying for Sn-Cu Bumping by Annealing Electroplated Cu/Sn Stacks on Ti/Ni/Pd UBM", Electronics Systemintegration Technology Conference, Vol. 01, pp. 550-555, (2006).
- [163]: J. Wang et al, "Interfacial reaction between Sn-Ag alloys and Ni substrate", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 455, pp. 159-163, (2008).
- [164]: X. Huang et al, "IMC Formation of Copper Pillar with Sn-Ag-Cu for Flip-Chip-On-Module Packaging, Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 31, pp. 767-775, (2008).
- [165]: P. Borgesen et al, "Assessing the risk of "Kirkendall voiding" in Cu<sub>3</sub>Sn, Microelectronics Reliability, Vol. 51, pp. 837-846, (2011).
- [166]: Z. Mei et al, "Kirkendall Voids at Cu / Solder Interface and their Effects on Solder Joint Reliability", proceeding of electronic components and technology conference pp. 415-420, (2005).
- [167]: B. J. Kim et al, "IMC Compound and Kirkendall Void Growth in Cu Pillar Bump during Annealing and Current Stressing", proceedings of electronic components and technology conference, pp. 336-340, (2008).
- [168]: Y. W. Wang et al, "Kirkendall voids formation in the reaction between Ni-doped SnAg lead-free solders and different Cu substrates, Microelectronics Reliability, Vol. 49, pp. 248-252, (2009).
- [169]: J. F. Li et al, "Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process", Acta Materialia, Vol. 59, pp. 1198-1211, (2011).

- [170]: H. Y. Chuang, J. J. Yu, M. S. Kuo, H. M. Tong, C. R. Kao, "Elimination of voids in reactions between Ni and Sn: A novel effect of silver", *Scripta Materialia*, Vol. 66, 171-174, (2012).
- [171]: A. Yu et al, "Development of Fine Pitch Solder Microbumps for 3D Chip Stacking", proceedings of electronics packaging technology conference, pp. 387-392, (2008).
- [172]: B. J. Kim et al, Intermetallic Compound Growth and Reliability of Cu Pillar Bumps under Current Stressing, *Journal of electronic Materials*, Vol. 39, pp. 2281-2285, (2010).
- [173]: C. K. Lee et al, "Characterization and Reliability Assessment of Solder Microbumps and Assembly for 3D IC Integration", proceedings of electronic components and technology conference, pp. 1468-1474, (2011).
- [174]: H. Tsukamoto et al, "The influence of solder composition on the impact strength of lead-free solder ball grid array joints", *Microelectronic Reliability*, Vol. 51, pp. 657-667. (2011).
- [175]: J. W. Kim, "Evaluation of displacement rate effect in shear test of Sn-3Ag-0.5Cu solder bump for flip chip application", *Microelectronic Reliability*, Vol. 46, pp. 535-542, (2006).
- [176]: Y. J. Chen et al, "Single-joint shear strength of micro Cu pillar solders bumps with different amounts of intermetallics", *Microelectronic Reliability*, Vol. 53 pp. 47-52, (2013).
- [177]: J. W. Kim, "Correlation between displacement rate and shear force in shear test of Sn-Pb and lead free solder joints", *Material Science and Technology*, Vol. 21, pp. 373-380, (2005).
- [178]: X. Deng et al, "Young's modulus of (Cu,Ag)-Sn intermetallics measured by nanoindentation", *Material Science and Engineering A*, Vol. 364, pp. 240-243, (2004).
- [179]: H. Okamoto, "The Au-Sn (Gold-Tin) System", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 28, pp. 490 (2007).
- [180]: C.W. Chang, et al, "Cross-Interaction Between Au and Cu in Au/Sn/Cu Ternary Diffusion Couples", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 35, pp. 366-371, (2006).
- [181]: N. Bochwar et al, "Gold-Copper-Tin. Thermodynamic Properties Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Non-Ferrous Metal Systems". pp. 401-409. Springer-Verlag, (2007).
- [182]: Y. Yato and M. Kajihara, "Kinetics of reactive diffusion in the (Au-Ni)/Sn system at solid-state temperatures", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 428 pp. 276-283, (2006)
- [183]: P. Oberndorff, "Lead-free Solder Systems: Phase Relations and Microstructures", PHD Thesis, Eindhoven University, (2001).
- [184]: P. G. Kim and K. N. Tu, "Morphology of wetting reaction of eutectic SnPb solder on Au foils", *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, pp. 3822-3827, (1996).
- [185]: T. Yamada et al, "Kinetics of reactive diffusion between Au and Sn during annealing at solid-state temperatures", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 390 pp. 118-126, (2005)
- [186]: R. Labie et al, "Solid state diffusion in Cu-Sn and Ni-Sn diffusion couples with flip-chip scale dimensions", *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 396-403, (2007).
- [187]: K. Y. Lee, M. Li, "Formation of intermetallic compounds in SnPbAg, SnAg and SnAgCu solders on Ni/Au metallization", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, pp. 2666- 2668, (2001).
- [188]: K. Y. Lee et al, "Microstructure, joint strength and failure mechanisms of SnPb and Pb-free solders in BGA packages", *Electronics Packaging Manufacturing*, Vol. 25, pp. 185 - 192 (2001).
- [189]: J. H. Lee et al, "Effects of Cu and Ni additions to eutectic Pb-Sn solders on Au embrittlement of solder interconnections", *Journal of Materials Research Journal of Materials Research*, Vol. 16, pp 1249-1251, (2001).

- [190]: C. E. Ho et al, "Inhibiting the formation of  $(\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_4$  and reducing the consumption of Ni metallization in solder joints", *Journal of Electronic Materials*, Vol.31, pp 1264-1269, (2002).
- [191]: M. Powers et al, "Effect of Gold Content on the Microstructural Evolution of SAC305 Solder Joints Under Isothermal Aging", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 41, pp. 224-231, (2012).
- [192]: R. R. Zribi et al, "Solder metallization Interdiffusion in Microelectronic Interconnects", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, pp. 451-457, (1999).
- [193]: P. Ratchev et al, "Reliability and Failure Analysis of Sn-Ag-Cu Solder Interconnections for PSGA packages on Ni/Au Surface Finish", *Transaction on device and Materials Reliability*, Vol. 4, pp.5-10, (2004).
- [194]: H. P. R. Frederikse et al, "Thermal and electrical properties of copper-tin and nickel-tin intermetallics", *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, pp. 2879-2982, (1992).

## Annexes

## Annexe A1: Les alliages candidats en remplacement de l'alliage SnPb

Suite à la demande de la National Electronics Manufacturing Initiative (ou NEMI) de bannir les alliages comprenant du plomb des applications électronique, plusieurs alliages ont été étudiés de par le monde en remplacement de l'alliage Sn-37mass%Pb traditionnellement utilisé dans le cadre des applications en microélectroniques. Les deux tableaux de la figure A1-1 répertorient plusieurs alliages (eutectiques mais pas seulement) candidats au remplacement de l'alliage Sn-37Pb.

Plusieurs éléments ont été envisagés afin d'élaborer des alliages à base étain, (Bi, In, Zn, Sb, Ge). Mais :

- L'antimoine (Sb) a été identifié comme nocif par le programme environnemental des nations unies.
- L'indium (In), bien que permettant de réduire la température de fusion de l'eutectique Sn-3.5Ag, il est trop rare et trop cher pour être envisagé dans des applications industrielles.
- Le zinc (Zn) est peu cher et facilement approvisionnementnable, mais est peu résistant face à la corrosion et forme rapidement un oxyde stable qui génère des problèmes de mouillabilité.
- Le bismuth (Bi), qui a de très bonnes propriétés physiques (mouillabilité,..) étant un « by-product » du plomb, est largement disponible depuis les restrictions d'utilisation du plomb décrites précédemment. Le bismuth n'est par contre seulement valable pour des applications basse température.

Alliages	Liquidus (°C)	Solidus (°C)
Sn-10In-1Ag-0.5Sb	196	206
Sn-10In-2Ag-0.4Bi	188	197
Sn-10In-2.8Ag	178	189
Sn-8Zn-3Bi	195	199
Sn-3.0Ag-0.5Cu	220	217

Alliage eutectique	Solidus + Liquidus
Sn-37Pb	183
Sn-58Bi	138
Sn-56Bi-4Zn	130
Sn-51In	120
Sn-9Zn	199
Sn-10Au	225
Sn-3.5Ag	221
Sn-0.7Cu	227
Sn-3.4Ag-2.9Bi	215

Figure A1-1: Températures de solidus et liquidus de différents alliages [1].

[1]: Manuscrit de thèse de Olivier Fouassier: "Brasure composite sans plomb, de la composition à la caractérisation", Université de Bordeaux 1, (2001).

## Annexe A2: Surfusion des alliages Sn-Ag-Cu en configuration bille ou BGA (Ball Grid Array)

Plusieurs études démontrent la dépendance face à la dimension du système des phénomènes de surfusion d'alliages SnAgCu. Ces observations se sont vérifiées aussi bien sur des systèmes du type bille d'alliage SnAgCu (ou SAC) que sur système BGA (ball grid array, c'est-à-dire des systèmes pour lesquels l'alliage SAC liquide est mis en contact avec un substrat de cuivre). La particularité du système BGA par rapport au système de la bille tient au fait qu'une couche intermétallique se développe à l'interface entre le substrat de cuivre et l'alliage.

La figure A2-1 montre que lorsque le diamètre d'une bille d'alliage SAC 305 diminue de 760 $\mu\text{m}$  à 100 $\mu\text{m}$ , la surfusion augmente de 10 $^{\circ}\text{C}$  à 50 $^{\circ}\text{C}$  pour un alliage commercial (points en bleus) et de 30 $^{\circ}\text{C}$  à 85 $^{\circ}\text{C}$  pour un alliage élaboré en laboratoire (contenant une quantité moindre d'impuretés, points en rouges).

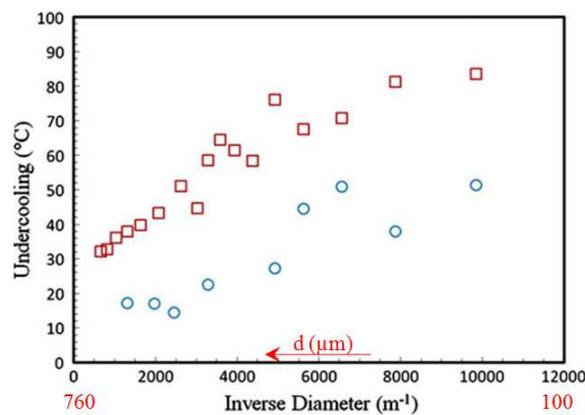


Figure A2-1: Evolution du degré de surfusion en fonction de la dimension des billes d'alliage SAC 305 (Sn-3.0%Ag-0.5%Cu). Les points en rouges correspondent à l'alliage élaboré en laboratoire et les points en bleu à l'alliage commercial [1].

Dans l'étude d'Y. C. Huang et al [2], des mesures de surfusion par calorimétrie différentielle à balayage sont réalisées sur des alliages de différentes dimensions et de différentes compositions (figure A2-2). Dans chaque cas les 3 dimensions d'alliages testés sont notées "L" (5mg), "S" (2,5mg) et "VS" (0,5mg) en figure A2-2b et les surfusions correspondent respectivement aux trois colonnes de points de mesures. Ces résultats montrent clairement que la surfusion des alliages base étain dépend à la fois de la dimension de la bille et de la composition.

F. Hodaj et al [3] et Kang et al [4] ont montré que la présence d'un substrat bien mouillé par l'alliage liquide et plus précisément ici, d'une interface intermétallique / alliage peut conduire à une diminution significative de la surfusion. Il faut noter que l'influence de la vitesse de refroidissement sur la surfusion des alliages SAC n'est pas encore clairement décrite du moins dans le domaine des vitesses de refroidissements inférieures à 500K/min, ce qui est pourtant le cas des applications industrielles (voir par exemple [5], [6]). Ceci est dû aux dispersions importantes des résultats expérimentaux.

La récente étude de Z. M. Bo et al [7] montre que même en configuration BGA, la dimension du système a une influence sur la surfusion. En effet le degré de surfusion s'accroît lorsque la dimension du système est réduite et ce aussi pour bien pour les systèmes de billes ou bien de joints de brasures (figure A2-3).

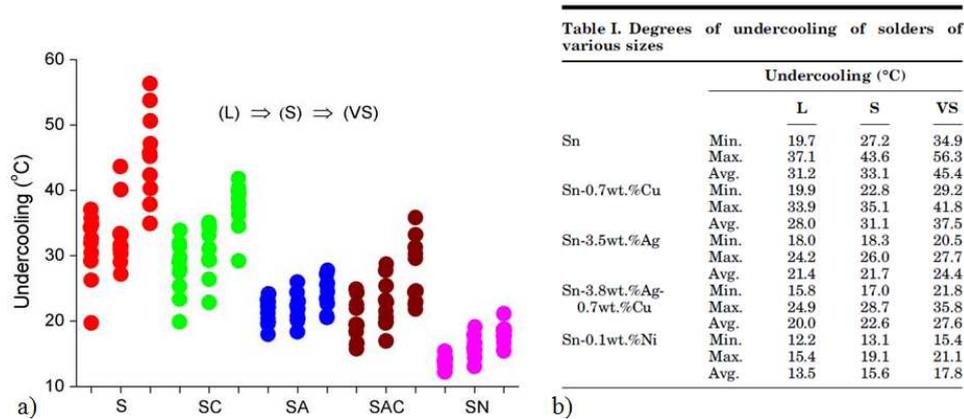


Figure A2-2: Evolution du degré de surfusion en fonction de la composition de l'alliage base étain sur substrat cuivre. Les compositions des alliages, notés "S", "SC", "SA", "SAC", "SN" (a) sont données en (b) [2].

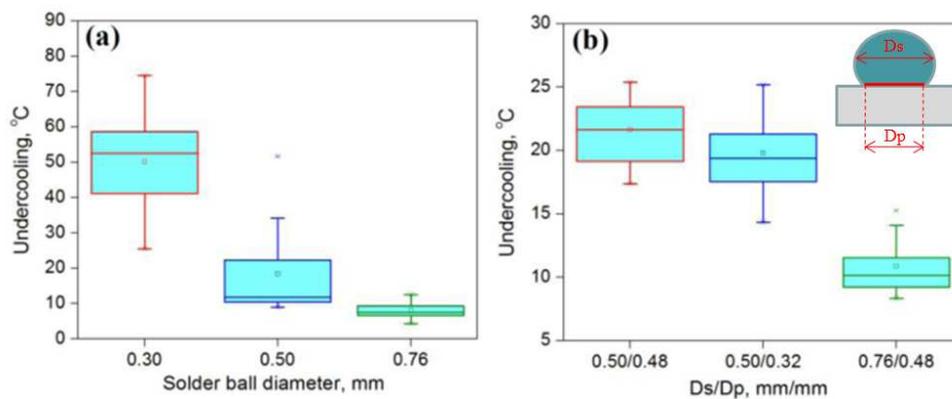


Figure A2-3: Degré de surfusion pour des billes et des joints de brasures de différentes dimensions. Billes de Sn-3.0Ag-0.5Cu (a); et joints de brasures de Sn-3.0Ag-0.5Cu sur plot Cu. (L'unité Ds/Dp indique ici le rapport entre le diamètre du joint de brasure et le diamètre du plot de cuivre) [7].

- [1]: B. Arfaei et al, "Dependence of Sn Grain Morphology of Sn-Ag-Cu Solder on Solidification Temperature", Journal of Electronic Materials, Vol. 41, pp. 362-374, (2011).
- [2]: Y. C. Huang et al, "Size and Substrate Effects upon Undercooling of Pb-Free Solders", Journal of Electronic Materials, Vol. 39, pp. 109-114, (2010).
- [3]: F. Hodaj et al, "Undercooling of Sn-Ag-Cu alloys: solder balls and solder joints solidification, Journal of Material Research, Vol. 104, pp. 874-878, (2013).
- [4]: S. K. Kang et al, "Study of the undercooling of Pb-free, flip-chip solder bumps and in situ observation of solidification process", Journal of Material Research, Vol. 22, pp. 557-560, (2007).
- [5]: S. K. Kang et al, "Critical Factors Affecting the Undercooling of Pb-free, Flip-Chip Solder Bumps and In-situ Observation of Solidification Process", proceeding of Electronic Components and Technology Conference, pp. 1597-1602, (2007).
- [6]: Y. L. Gao et al, "Calorimetric measurements of undercooling in single micron sized SnAgCu particles in a wide range of cooling rates", Thermochemica Acta, Vol. 482, pp. 1-7, (2009).
- [7]: Z. M. Bo et al, "Size Effect on the Intermetallic Compound Coalescence in Sn-Ag-Cu Solder and Sn-Ag-Cu/Cu Solder Joints", Proceeding of International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, pp. 248-253, (2011).

## Annexe A3: Méthode de préparation d'échantillon pour abrasion sur Cross Section Polisher (CSP)

La réalisation d'une caractérisation à partir d'une coupe transversale de micro-bump, utilisée de manière récurrente dans cette étude, nécessite un protocole de préparation d'échantillon décrit dans cette section. La méthode exige une encapsulation pour préserver l'échantillon et ses microstructures d'éventuels dégâts qui pourraient être occasionnés au cours de l'abrasion. Cette encapsulation est obtenue au moyen du dépôt d'une résine (Spécifix 40), qui doit être associée à un réticulant.

Le protocole expérimental est le suivant:

- sous hotte, 5 ml de résine sont associés à 2.5 ml de durcisseur,
- l'ensemble est mélangé pendant 3 min,
- le mélange est laissé à dégazer à l'air libre pendant 2 ou 3 minutes,
- une goutte du mélange est versée sur un morceau de téflon,
- l'échantillon est ensuite placé sur la goutte; la partie que l'on souhaite enrober doit être en contact avec la goutte,
- s'en suit un dégazage dans une pompe à vide jusqu'à élimination de toutes les bulles,
- enfin il ne reste plus qu'à mettre l'échantillon à l'étuve pendant 3h30 à une température de 70°C.

Un échantillon apte à subir une abrasion ionique par CSP est ainsi obtenu, mais généralement il est nécessaire d'ajouter une étape de polissage mécanique grossier pour approcher la ligne de piliers de cuivre. En effet, le CSP étant utilisé pour éliminer des couches qui ne doivent pas être plus large que 50  $\mu\text{m}$  à 75  $\mu\text{m}$ , il est impératif de procéder à cette abrasion seulement si les objets que l'on cherche à sectionner sont en bordure d'échantillon. C'est pourquoi on utilise une Mécapol pour polir l'échantillon de quelques dizaines voire centaines de  $\mu\text{m}$  et ainsi, rendre une ligne de pilier de cuivre accessible par le CSP. La Mécapol est une polisseuse mécanique sur laquelle peut s'adapter des disques de rugosité variant de 30  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$ .

## Annexe A4: Méthode d'acquisition par spectroscopie dispersive en énergie (EDX)

De nombreuses caractérisations par spectroscopie dispersive en énergie ayant été fournies dans cette étude, une brève description de la méthode d'acquisition fait l'objet de cette annexe. La sonde spectroscopique est solidaire du microscope électronique à balayage (MEB), L'acquisition EDX est obtenue comme suit :

- obtention d'une image en MEB,
- choix de la région à analyser et du grandissement,
- choix du mode d'analyse (fenêtre, spot, ligne),
- paramétrage du MEB (courant, tension d'accélération des électrons),
- paramétrage de l'analyseur (constante de temps...),
- acquisition du spectre d'analyse,
- identification des éléments présents,
- éventuellement, calcul des concentrations.

Des simulations permettent de rendre compte du volume de la poire de diffusion en fonction du matériau sondé et de la tension d'accélération des électrons primaires. La figure A4-1 présente le résultat d'une simulation de la poire de diffusion obtenue en bombardant un matériau composé de 25at% d'étain et de 75at% de cuivre avec une tension d'accélération 15keV. Il s'agit de la composition de la phase  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn évoquée à plusieurs reprises au cours du chapitre 1 et sondée à une tension d'accélération adaptée à ces matériaux (cuivre et étain). Sur cette simulation, en bleu figure la trajectoire des électrons primaires et en rouge celle des électrons qui s'échappent de la surface de l'échantillon. La détection se fait grâce à l'émission X qui concerne donc la partie basse de ce volume. Les électrons incidents doivent avoir une énergie supérieure à l'énergie de liaison des électrons des atomes sondés pour que ces derniers puissent être détectés. Il est généralement considéré que l'optimum en termes de section efficace est obtenu pour une énergie incidente double de l'énergie des électrons des atomes sondés. Pour l'application d'empilement métallique de cuivre et d'étain, cela correspond à une énergie de 15keV (énergie de liaison des électrons de couche K du cuivre : 8211 eV).

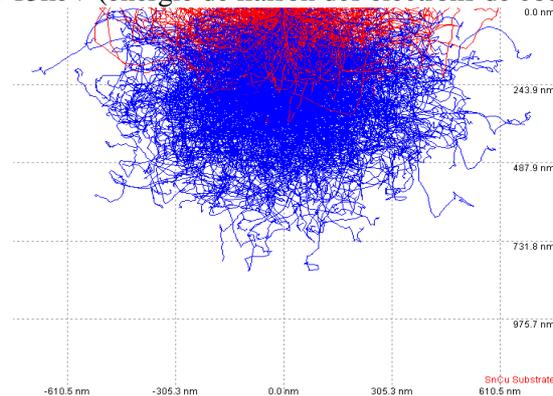


Figure A4-1 : Simulation d'une poire de diffusion obtenue en bombardant un matériau composé de 25at% d'étain et de 75at% de cuivre avec des électrons d'énergie égale à 15keV.

## Annexe A5: Le synchrotron (ESRF) et le dispositif expérimental de la ligne ID22

### L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)

Créé en 1994, l'ESRF fait partie des 3 plus grands synchrotrons au monde. Le principe est l'accélération d'électrons d'abord dans un accélérateur linéaire (LINAC), puis dans un accélérateur circulaire (booster), ce qui leur permet d'atteindre l'énergie de 6GeV (électrons relativistes). Les électrons sont alors stockés dans l'anneau de stockage, dont le diamètre atteint 320m. Des aimants de focalisation permettent d'affiner le faisceau électronique et des aimants de courbure permettent de le dévier de plusieurs degrés afin de refermer la trajectoire et d'émettre des rayons X appelés lumière synchrotron. Entre chaque aimant de courbure se trouve une section droite qui comprend des éléments d'insertion (« insertion device » ou ID). Ces éléments d'insertion, ou onduleurs, permettent de faire osciller le faisceau d'électron dans un plan horizontal, ce qui permet de produire un rayonnement synchrotron bien plus brillant que dans le cas d'un aimant de courbure. A l'ESRF, environ 40 lignes de lumière sont disponibles. Chaque ligne est constituée d'une cabine optique pour conditionner et filtrer le faisceau et d'une cabine d'expérience pour analyser les échantillons par différentes techniques telles que la diffraction, la fluorescence, l'imagerie ou la spectroscopie par exemple. La nanotomographie a été réalisée sur la ligne ID22NI<sup>1</sup> du synchrotron [1].

### Dispositif expérimental

Le faisceau doit être conditionné avant toute expérience. Le faisceau X provenant de l'onduleur synchrotron traverse une série de fentes afin de le collimater et de minimiser le rayonnement de diffusion. Un premier miroir vertical est chargé de filtrer les hautes harmoniques. Le faisceau présente alors une dimension en coupe de  $0.16 \times 0.38 \text{mm}^2$ . Il est alors focalisé en utilisant un miroir Kirkpatrick-Baez [2] constitué de deux miroirs elliptiques et est ainsi ramené à un point de focalisation de 80nm et ce, pour une intensité du rayonnement X de  $10^{12} \text{ph.s}^{-1}$  à une énergie de 29.6keV. Ce spot peut être utilisé comme nouvelle source X à partir de laquelle le rayonnement diverge pour fournir une image agrandie de notre échantillon. Ce dernier doit alors être placé entre la source et un détecteur haute résolution. Il s'agit d'un détecteur à détection indirecte utilisant d'abord un écran scintillateur pour convertir le rayonnement X en rayonnement visible, puis une optique et une caméra CCD pour grandir et numériser l'image visible. Avec ces paramètres, une résolution latérale de 100nm peut être obtenue. L'atténuation des rayons X par la matière, donnée par la loi de Beer-Lambert, dépend des coefficients d'atténuation ( $\mu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) spécifiques aux matériaux sondés (équation a).

$$I = \int_E I_0(E) \cdot e^{-\int_l \mu(E) \cdot dl} \cdot dE \quad (\text{a})$$

Dans le cas de la ligne ID22NI, nous avons :

$$\frac{\Delta E}{E} = 10^{-2} \quad (\text{b})$$

Nous pouvons donc supposer que le faisceau est monochromatique, ce qui nous permet de simplifier l'équation (a) qui devient:

$$I = I_0 \cdot e^{-\int_l \mu \cdot dl} \quad (c)$$

Il est possible de calculer individuellement le contraste apporté par le SAC, le cuivre et la couche réactionnelle en réduisant la formule de Beer-Lambert à l'expression suivante :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot l} \quad (d)$$

De cette expression, l'absorption du rayonnement, essentiellement par effet photoélectrique, peut-être déduite ( $I/I_0$ ). Le trajet optique est ici le diamètre du micro-bump (25µm), et les coefficients d'atténuation peuvent être déduits par l'utilisation du logiciel XOP [3, 4]. Ce dernier a été développé par l'ESRF et possède plusieurs fonctionnalités. Entre autre, les coefficients d'atténuation peuvent être obtenus à partir des densités des matériaux (tableau A5-1).

Matériaux	d : densité	$\mu$ : atténuation (cm <sup>-1</sup> )	A : absorbance (%)
Cu	8.93	98.48	21.8
Cu <sub>3</sub> Sn	11.33 [5]	258.0	47.5
Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	8.26 [5]	245.2	45.8
Sn	7.31	304.3	53.3

*Tableau A5-1 : Coefficients d'atténuation et absorbance obtenus à partir du logiciel XOP*

Il peut être déduit, au vu des valeurs des absorbances associées aux matériaux du micro-bump, que le contraste sera tout-à-fait suffisant pour distinguer les interfaces et les phases.

- [1]: P.Bleuet et al, "A hard x-ray nanoprobe for scanning and projection nanotomography", Review of Scientific Instruments, Vol. 80, 056101, (2009).  
 [2]: P. Kirkpatrick and V. Baez, "Formation of Optical Images by X-Rays", Journal of Optical Society of America, Vol. 38, pp. 766-773, (1948).  
 [3]: A. H. Gomez, "X-ray standing wave analysis of overlayer-induced substrate relaxation: the clean and Bi-covered (110) GaP surface", Physical review B, Vol. 75, 165318, (2007).  
 [4]: Manuel Sánchez del Río, and Roger J. Dejus, "A New Version of the X-ray Optics software Toolkit", AIP Conference Proceedings / Vol. 705, pp.784-794, (2003).  
 [5]: M-H Lu and K. C. Hsieh, "Sn-Cu Intermetallic Grain Morphology Related to Sn Layer thickness", Journal of Electronic Materials, Vol. 36, pp. 1448-1454, (2007).

## Annexe A6: Capture de surface intermétallique par le logiciel Image J

L'épaisseur de la couche réactionnelle se développant au sein des micro-bumps est évaluée à plusieurs reprises dans le chapitre 3. Le méthode d'évaluation utilise le logiciel image J. La méthode consiste à capturer l'aire de la couche réactionnelle visible sur une coupe transversale, c'est ce qui apparait en figure A6-1 sur laquelle des micrographies de micro-bumps avant et après capture de l'aire intermétallique sont présentées. Avec un grossissement équivalent à celui des clichés de la figure A6-1, la résolution, ou la taille de pixel, est légèrement inférieure à 30nm. L'aire calculée en  $\text{pixel}^2$  est convertie en  $\mu\text{m}^2$  puis divisée par le diamètre du micro-bump dans le plan de coupe afin d'obtenir une épaisseur moyenne. Ce calcul est répété sur plusieurs micro-bumps afin d'acquérir une statistique sur cette valeur de l'épaisseur moyenne.

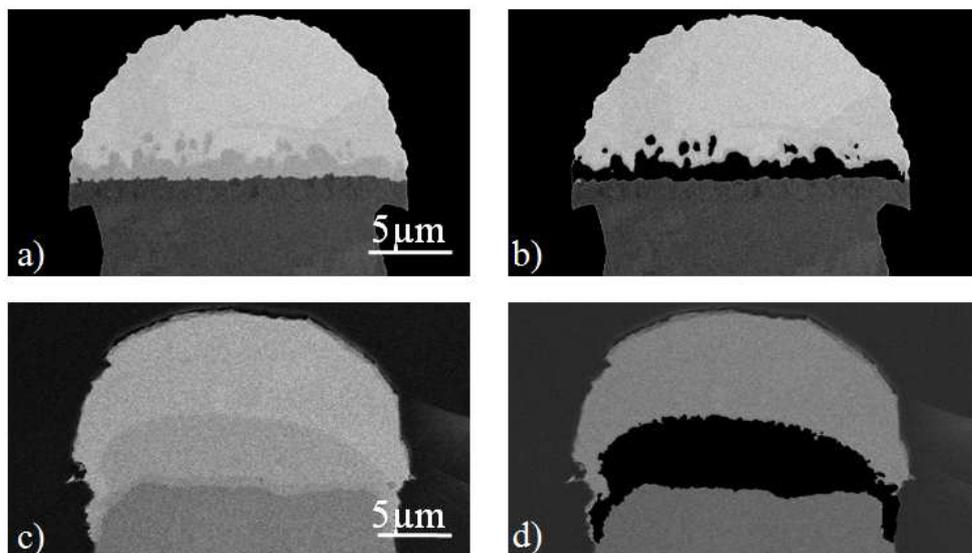


Figure A6-1: Clichés MEB de micro-bumps avec (a, b) et sans nickel (c, d), vue simple (a, c) et avec capture de l'aire d'intermétallique par le logiciel Image J (b, d).

## Annexe A7: Solidification des alliages binaires Sn-Ag.

Dans cette annexe, les principaux phénomènes ayant lieu dans le cas de solidification des alliages du type Sn-Ag-Cu seront présentés. Lors de la solidification des alliages ternaires SnAgCu il a été noté des surfusions importantes (voir chapitre 3). Par ailleurs la microstructure après solidification est constituée d'une grande proportion de grains d'étain primaire alors que la composition des alliages est proche de la composition de l'eutectique ternaire. Ces phénomènes sont principalement dus à la difficulté de germination de l'étain et de sa croissance coopérative avec  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  et/ou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [1]. Afin de simplifier la présentation, l'influence des paramètres (vitesse de refroidissement, composition) sur la microstructure sera décrite dans le cas de deux alliages binaires SnAg, l'un hypoeutectique (1) et l'autre hypereutectique (2) (figure A7-1).

Pour l'alliage (1), lors du refroidissement pour  $T < T_A$  le liquide devient sursaturé en étain. Or, il est connu que l'étain présente une difficulté à la germination ce qui conduit à des surfusions très importantes (de quelques dizaines de degrés pour la germination hétérogène à plus d'une centaine de degrés pour la germination homogène [2]). Lorsque la température devient inférieure à celle du point C, le liquide devient également sursaturé par rapport à la précipitation de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Pour  $T < T_C$ , c'est soit  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  soit Sn qui germe le premier. Cela dépend du degré de surfusion de chaque constituant ainsi que de la vitesse de refroidissement. Etant donné le fait que la germination de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ne nécessite pas de surfusion importante [1], plus l'alliage est riche en argent, plus la probabilité de germination de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  primaire est élevée (même si l'alliage est hypoeutectique). Deux scénarios sont alors possibles:

(i): La solidification débute par la germination et la croissance de dendrites d'étain primaire, conduisant à l'enrichissement du liquide en argent (et en cuivre dans le cas général) et de ce fait, le liquide interdendritique se transforme en eutectique biphasé (et ensuite en eutectique ternaire dans le cas général).

(ii):  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  germe en premier sous forme de grosses plaquettes, ce qui est suivi de la germination puis croissance de dendrites d'étain primaire et ensuite de l'eutectique biphasé et triphasé.

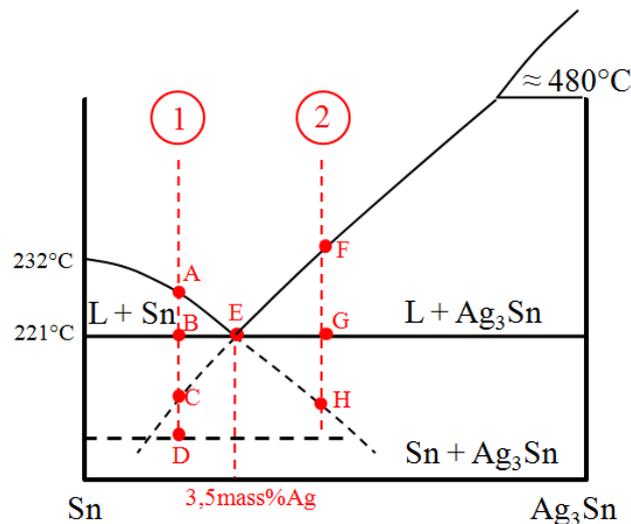


Figure A7-1: Représentation schématisée de la partie riche en étain du diagramme de phase binaire du système Sn-Ag.

Dans le cas du reflow, où la vitesse de refroidissement est élevée ( $\sim 60^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ),  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  primaire n'apparaît pas si la composition globale de l'alliage ne se trouve pas sur la nappe du liquidus de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Ceci est confirmé par une dizaine d'analyses microstructurales du bumps après reflow pour

lesquels aucun gros précipité n'a été détecté. Par conséquent, la microstructure du bump à l'issue du reflow est constituée de dendrites d'étain primaire entourées des eutectiques biphasés et triphasés. Ceci est en accord avec les observations reportées dans la littérature dans le cas d'alliages SAC de composition proche de l'eutectique de dimension supérieures à 100 $\mu$ m après un reflow [3,4].

Pour l'alliage (2), lors du refroidissement pour  $T < T_F$  le liquide devient sursaturé par rapport à la précipitation d'Ag<sub>3</sub>Sn primaire qui peut germer avec des degrés de surfusions relativement faibles. Pour  $T < T_G = T_E$ , le liquide devient métastable par rapport à la formation de l'eutectique Sn + Ag<sub>3</sub>Sn mais cette transformation n'a pas lieu ce qui est dû à la difficulté de l'étain à croître de façon coopérative avec Ag<sub>3</sub>Sn. Lorsque la température devient inférieure à celle du point H, le liquide devient également sursaturé par rapport à la précipitation de Sn du type "primaire". La solidification se poursuit par la formation de dendrites primaires d'étain suivie de la croissance de l'eutectique Sn + Ag<sub>3</sub>Sn.

[1]: K.W. Moon et al, "Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder alloys", Journal of Electronic materials 29, 1122-1236, (2000).

[2]: P. G. Debenedetti, "Metastable Liquids Concepts and Principles", Princeton University Press, USA, page 194, (1996).

[3]: G. Wei and L. Wang, "Effects of cooling rate on microstructure and microhardness of lead-free Sn-3.0Ag-0.5Cu solder", proceedings of Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, pp. 453-456, (2012).

[4]: I. E Anderson et al, "Sn-Ag-Cu Solders and Solder Joints: Alloy Development, Microstructure, and Properties", Lead-Free Electronic Solders, pp 55-76, (2002).

## Annexe A8: Evaluation du temps nécessaire à la saturation en cuivre d'un micro-bump (Sn-Ag-Cu) en contact avec un plot de cuivre.

Dans cette annexe, on évalue le temps nécessaire pour atteindre la saturation en cuivre ( $C^{\text{sat}}$ ) d'un alliage Sn-Ag-Cu ayant initialement une concentration en cuivre ( $C^0$ ) lorsque cet alliage est mis en contact avec un plot de cuivre (voir figure A8-1a) à  $T = 230^\circ\text{C}$ . On suppose qu'à l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /alliage l'équilibre est obtenu et que donc la concentration du cuivre dans l'alliage est égale à  $C^{\text{sat}}$ .

Afin de simplifier les calculs on remplace la configuration "calotte sphérique" de l'alliage par une configuration "parallélépipédique" (voir figure A8-1b) de même hauteur  $h$ . Dans ce cas le temps nécessaire à la saturation sera surestimé. La figure A8-1c donne schématiquement la variation de la concentration en cuivre à  $t = 0$ ,  $t_1$ ,  $t_2 > t_1$  et  $t_\infty$ .

La figure A8-1d donne la variation de la concentration en fonction de la distance  $z$  à partir de l'interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /alliage pour différentes durées de mise en contact via le paramètre  $(D.t/h^2)$  où  $D$  est le coefficient de diffusion du cuivre dans l'étain liquide [1].

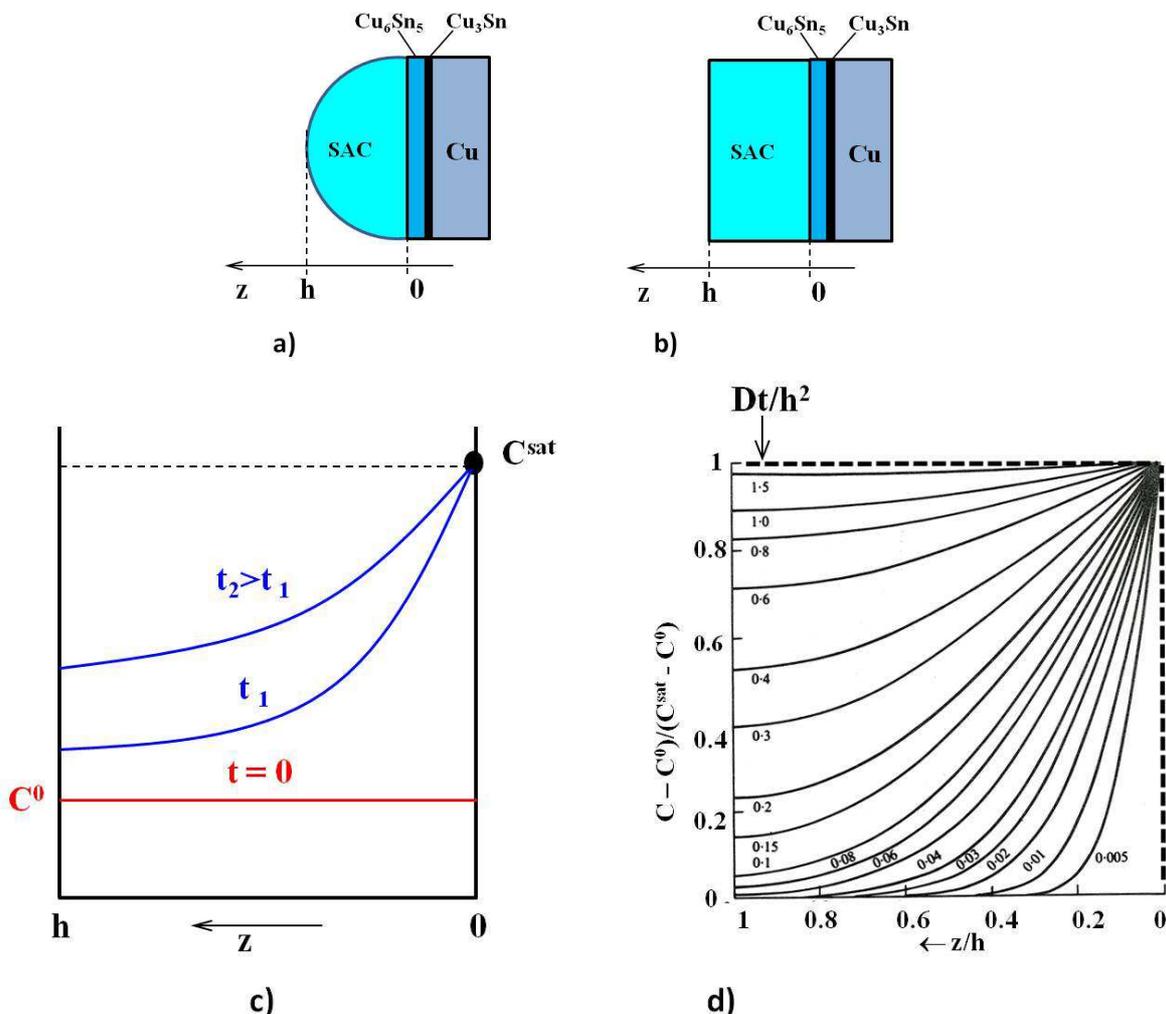


Figure A8-1: Représentation schématique de la géométrie sphérique du bump (a) et approximation sous forme parallélépipédique (b). Profils schématiques de concentrations du cuivre dans l'alliage liquide pour différentes durées (c) Profil de diffusion pour différentes durées de mises en contact du cuivre avec l'alliage liquide (d) [1].

En ordonné de la figure A8-1d est utilisé le paramètre :

$$\frac{C - C^0}{C^{sat} - C^0} = \frac{(C / C^{sat}) - (C^0 / C^{sat})}{1 - (C^0 / C^{sat})}$$

Dans notre cas, la limite de saturation de l'alliage SAC en cuivre est  $C^{sat} \approx 0,9 \text{ mass\%}$  [2] et on considère que la concentration initiale en cuivre de l'alliage SAC est  $C^0 \approx 0,3 \text{ mass\%}$  (comme vu en figure 3-34 du chapitre 3). Ce qui donne:

$$\frac{C - C^0}{C^{sat} - C^0} = \frac{(C / C^{sat}) - 0,33}{0,33}$$

Dans ce cas, le temps nécessaire pour que la concentration en cuivre au sommet de la goutte soit telle que  $C/C^{sat} = 0,99$ , peut être évalué à partir de la figure A8-1c) et est tel que:

$$\frac{Dt}{h^2} \approx 1,7 \quad (1)$$

- $D$  est le coefficient de diffusion du cuivre dans l'étain liquide ( $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [3]),
- $h$  est la hauteur de la goutte (figure A8-1),
- $t$  est le temps de diffusion. (Il peut être noté que ce temps sera plus faible dans le cas de la goutte (figure A8-1a) car pour une hauteur identique le volume de la goutte est réduit par rapport au volume du cylindre).

L'application numérique de la relation (1) avec  $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $h_1 = 25 \mu\text{m}$  ou  $h_2 = 80 \mu\text{m}$  donne  $t_1 \approx 1 \text{ s}$  et  $t_2 \approx 10 \text{ s}$ .

[1]: J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Calendron Press, Oxford, second edition, p. 50, (1992).  
 [2]: K.W. Moon et al, "Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder alloys", Journal of Electronic materials 29, 1122-1236, (2000).  
 [3]: G. H. Geiger, "Transport Phenomena in Metallurgy", Addison-Wesley Publishing Company, pp 455, (1980).

## Annexe A9 - Test en cisaillement sur des micro-bumps comprenant une couche de nickel

Dans cette annexe des résultats de tests en cisaillement effectués sur micro-bumps sont présentés. A la différence des résultats de tests en cisaillement fournis au paragraphe 4 du chapitre 3, ces résultats concernent des micro-bump comprenant une couche de 2 $\mu\text{m}$  de nickel à l'interface entre le plot de cuivre et l'alliage SnAgCu. L'impact du traitement thermique et de la hauteur de cisaillement (par rapport à la base du plot de cuivre) sur la résistance mécanique de l'interface entre le plot de cuivre et l'alliage de brasure est ici évalué (figure A9-1). Ces micro-bumps de diamètre 25 $\mu\text{m}$  subissent des maintiens isothermes de différentes durées (voir figure 3-19 du chapitre 3). Le cisaillement est appliqué à l'aide d'une lame de 50 $\mu\text{m}$  de largeur à 4 hauteurs différentes, de  $h = 13\mu\text{m}$  à  $h = 16\mu\text{m}$  avec un pas de 1 $\mu\text{m}$ . 20 micro-bumps sont cisailés pour chacun des traitements thermiques et pour chacune des hauteurs de cisaillement.

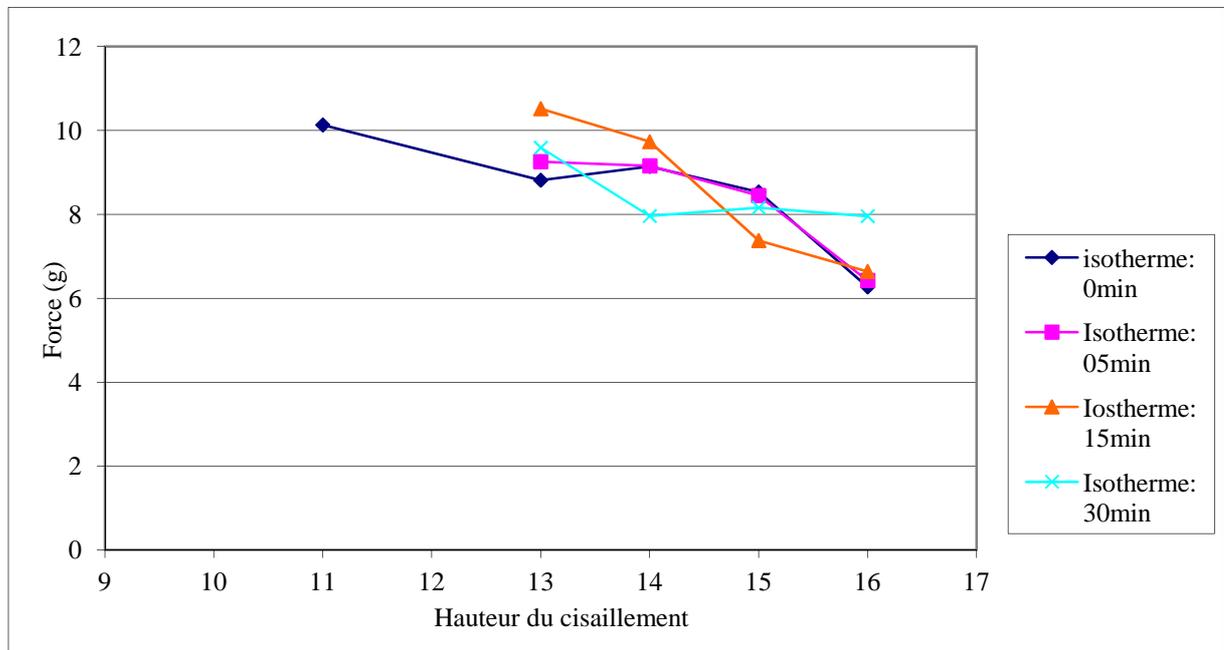


Figure A9-1: Evolution de la force maximale de cisaillement en fonction de la hauteur de cisaillement pour des micro-bumps comprenant une couche de nickel ayant subi des maintiens isothermes à 240°C de différentes durées de maintien (voir figure 3-19 pour les profils thermiques). Vitesse de cisaillement:  $v = 70 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## Annexe A10 - Caractérisation électrique sur le motif de test "chaîne de deux" (Alto)

Comme expliqué au chapitre 2, le véhicule test Alto, comprend à l'instar de Div1 des composants du type "chaîne de deux". Les caractérisations électriques qui suivent et les analyses en résultant, se focaliseront sur ce composant (figure A10-1).

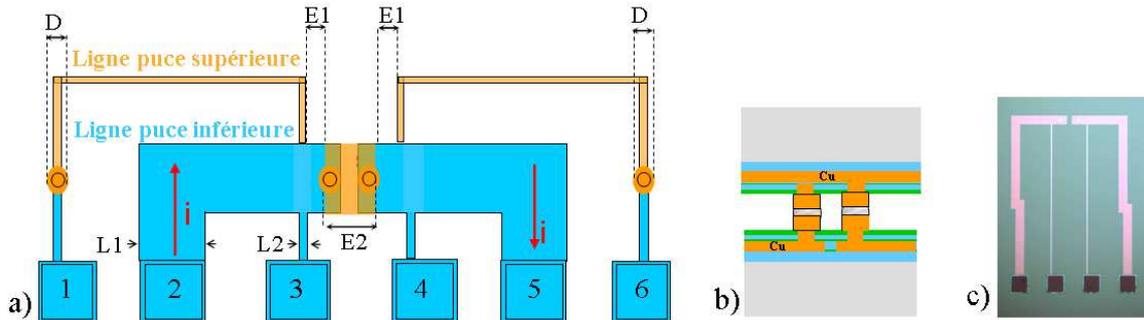


Figure A10-1: Visualisation schématique du composant : " chaîne de deux". Vue du dessus (a), vue latérale (b), vue du dessus après élaboration côté puce inférieure (c).

Comme cela a été expliqué au cours du second chapitre, le véhicule test Alto permet à la fois l'élaboration d'interconnexions de 20 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$  et 40 $\mu\text{m}$ . Ainsi, la géométrie du composant varie avec le diamètre d'interconnexion comme décrit dans la figure A10-2.

	Puce 18	Puce 19	Puce 20
D ( $\mu\text{m}$ )	20	30	40
L1 ( $\mu\text{m}$ )	30	40	50
L2 ( $\mu\text{m}$ )	5	5	5
E1 ( $\mu\text{m}$ )	40	25	10
E2 ( $\mu\text{m}$ )	80	110	140

Figure A10-2: Récapitulatif des dimensions (D), (L) et (E) de la figure A10-1 selon la nature de la puce.

Chaque caractérisation électrique du composant "chaîne de deux" comprend deux mesures différentes. En effet selon les bornes ou plots, la résistance de la chaîne deux est mesurée en prenant en compte une contribution variable de la résistance de ligne. Ces deux mesures sont décrites en figure A10-3.

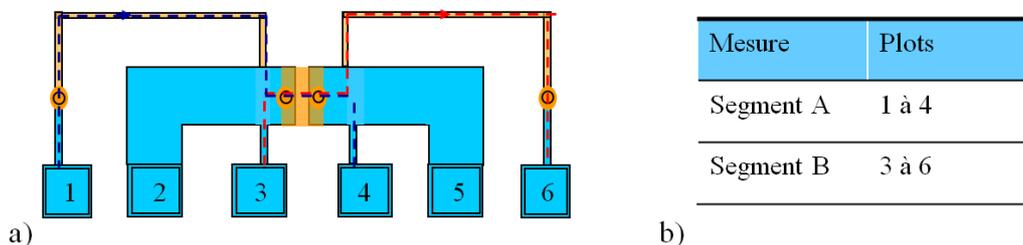


Figure A10-3: Vue du dessus schématique du composant "chaîne de deux" (a), récapitulatif des mesures réalisées sur le composant "chaîne de deux" (b).

Les résultats des caractérisations électriques de chaîne de deux interconnexions apparaissent en figure A10-4. Celles correspondant au système d'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu figurent sur la colonne de gauche (figure A10-4a, A10-4b, A10-4c), et celles du système d'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu sur la colonne de droite (figure A10-4d,

A10-4e, A10-4f). Sur la première colonne, le taux de composants fonctionnels est élevé puisque le seuil atteint, en pourcentage cumulé, est toujours supérieure à 94%, traduisant un assemblage des puces abouti. Dans le cas de la colonne de droite, en revanche, l'assemblage est moins satisfaisant car les performances ne dépassent jamais 60% des composants. Il y a très vraisemblablement eu un défaut dans le procédé de report (flip-chip) pour ce second wafer.

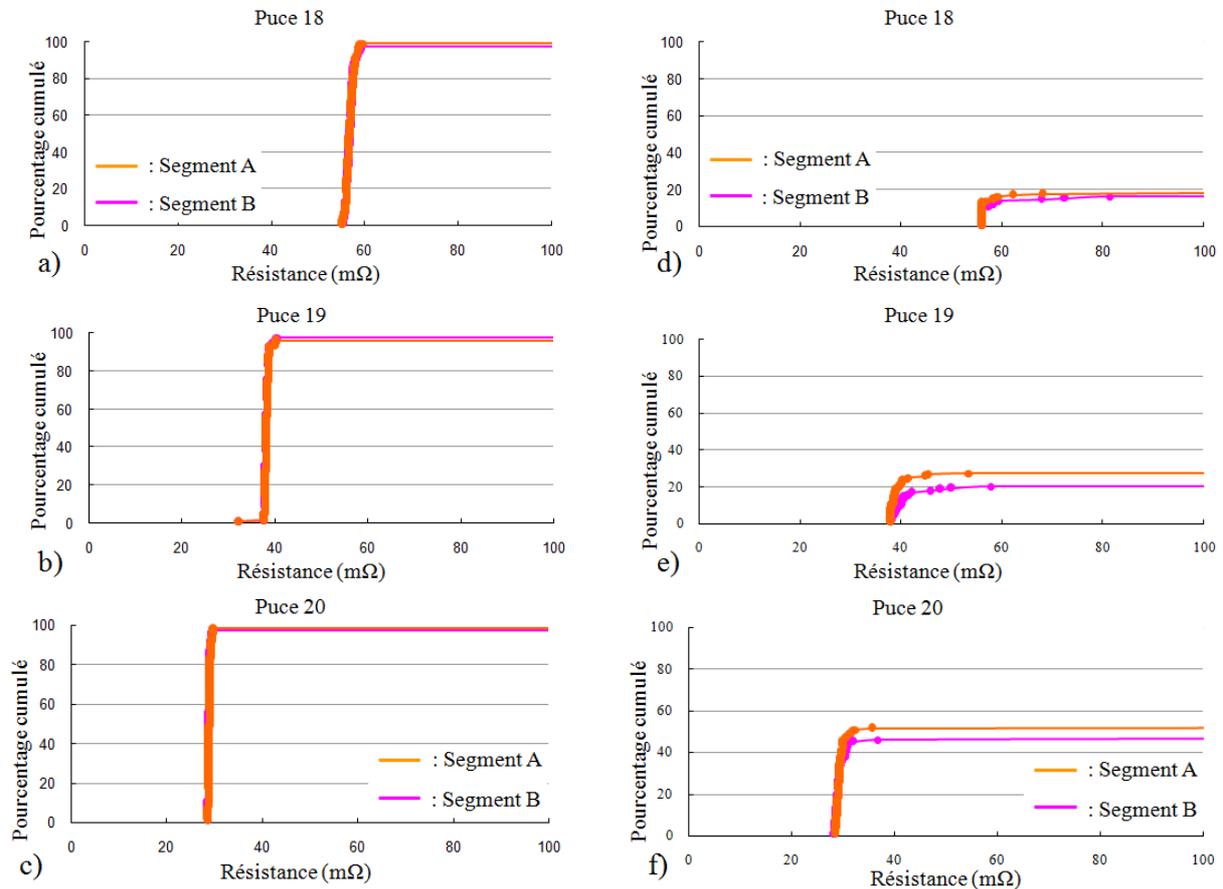


Figure A10-4: Performance électrique des composants "chaîne de 2" pour des interconnexions d'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Cu (a, b, c) et d'intégration Cu/Ni/Au//SAC/Ni/Cu (d, e, f). Interconnexion de diamètre 20μm : puce 18 (a) diamètre 30μm : puce 19 (b), diamètre 40μm : puce 20 (c).