

# Etude des aspects fondamentaux de mouillage, germination et croissance lors du brasage en électronique

F. Hodaj, O. Liashenko

Collaboration A. Gusak, Université de Cherkasy, Ukraine

Le procédé de brasage est utilisé en microélectronique pour assembler différentes parties des circuits intégrés et consiste à joindre des pièces métalliques par apport d'un métal ou d'un alliage métallique à bas point de fusion. Lors du chauffage au-dessus de ce point de fusion, l'alliage fond sans que les pièces à joindre ne fondent ce qui permet de réaliser le brasage (l'assemblage). De nos jours, *on brase simultanément des milliers de contact métalliques* de dimensions de 20 à 50 micromètres comme montré sur la Fig. 1a-c. La qualité de l'assemblage dépend de la qualité du joint de brasure qui dépend elle-même de la microstructure du joint et de la tenue mécanique de l'interface joint de brasure/substrat de cuivre (Cu). De ce fait il faut obtenir une bonne adhésion à l'interface Cu/alliage, maîtriser la morphologie et l'épaisseur du produit réactionnel interfacial et obtenir une microstructure homogène du joint (de l'alliage de brasure). Les substrats métalliques les plus utilisés sont en Cu et les alliages de brasure sont à base d'étain (Sn-Ag ou Sn-Ag-Cu). A l'interface Cu/alliage liquide se forment deux intermétalliques:  $Cu_3Sn$  coté Cu et  $Cu_6Sn_5$  côté alliage base Sn.

La course à la miniaturisation demande la mise en oeuvre de contact de diamètre de quelques micromètres seulement. De ce fait, il faut contrôler finement les interactions interfaciales alliage liquide base Sn/substrat de Cu ainsi que la microstructure de l'alliage obtenu après la solidification.

L'objectif de ces travaux est l'étude des aspects fondamentaux des différents phénomènes qui ont lieu lors de ces assemblages (Fig. 1d), à savoir:

- (i) Mouillage du substrat de Cu par l'alliage liquide.
- (ii) Germination des intermétalliques à l'interface Cu/alliage liquide.
- (iii) Croissance de ces intermétalliques.
- (iv) Germination et solidification de l'alliage liquide lors du refroidissement.

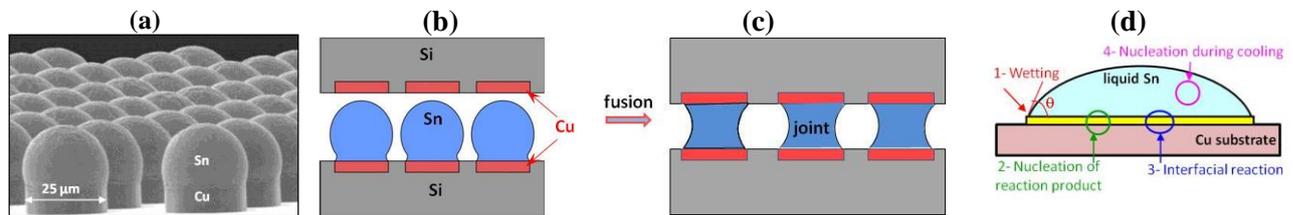


Figure 1 Assemblage par brasage en microélectronique des contacts de plot de Cu situés sur deux wafer en Si (a-c) et phénomènes mis en jeux lors du brasage (d)

Le mouillage de Cu et des composés intermétalliques  $Cu_3Sn$  et  $Cu_6Sn_5$  par les brasures liquides Sn-Cu a été étudié par la technique de la goutte déposée sous vide ( $\sim 10^{-5}$  Pa), suivi d'une caméra rapide ( $\sim 2000$  images/seconde), dans la gamme de températures 300-600°C. Nos résultats expérimentaux ont permis de **proposer pour la première fois un mécanisme d'étalement et de mouillage du Cu en deux étapes** (Fig. 2c): (i) une première étape non réactive très rapide qui a lieu en moins de 10 millisecondes avec des vitesses d'étalement d'environ  $0.5 \text{ m.s}^{-1}$  et, (ii) une seconde étape d'étalement réactif, beaucoup plus lente, sur le produit de réaction interfacial  $Cu_6Sn_5$  (mieux mouillé que le substrat de cuivre) en quelques secondes.

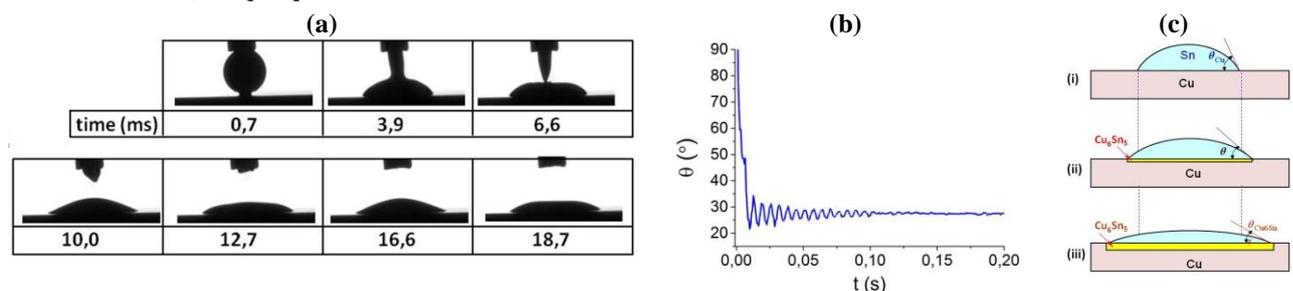


Figure 2 a) Etalement d'une goutte d'étain liquide sur un substrat de cuivre à 300°C sous vide ( $\sim 10^{-5}$  Pa). b) Variation de l'angle de contact  $\theta$  au cours du temps. c) Modélisation du mouillage réactif: (i) Etalement en  $\sim 10$  millisecondes sur le cuivre non réagi. (ii) et (iii) Etalement réactif en quelques secondes sur le produit interfacial  $Cu_6Sn_5$ , mieux mouillé que le substrat de cuivre

En mettant en œuvre un dispositif expérimental original d'immersion ultra rapide et les techniques de caractérisation par microscopie électronique à transmission, **nous avons réussi à étudier pour la première fois la séquence de formation des intermétalliques à l'interface Cu/alliage liquide au début de la réaction** ( $\sim 20$  ms à 1 s) à 250°C. Ces expériences donnent la réponse très claire à une question ouverte et très controversée dans la littérature depuis plus de 40 ans et dans un domaine d'application de premier plan en électronique: **la première phase qui se forme à l'interface Cu/Sn liquide est  $Cu_6Sn_5$** . Ce résultat majeur nous a permis de proposer un mécanisme original de germination et croissance du composé  $Cu_6Sn_5$  à l'interface Cu/Sn liquide (Fig. 3b-f). Nous avons également développé une approche théorique sur le critère de suppression de la seconde phase ( $Cu_3Sn$ ) qui ne se développe pas à l'interface (sous forme d'une couche continue ou d'embryons isolés) tant que l'épaisseur de la phase "vampire"  $Cu_6Sn_5$  est inférieure à une valeur critique.

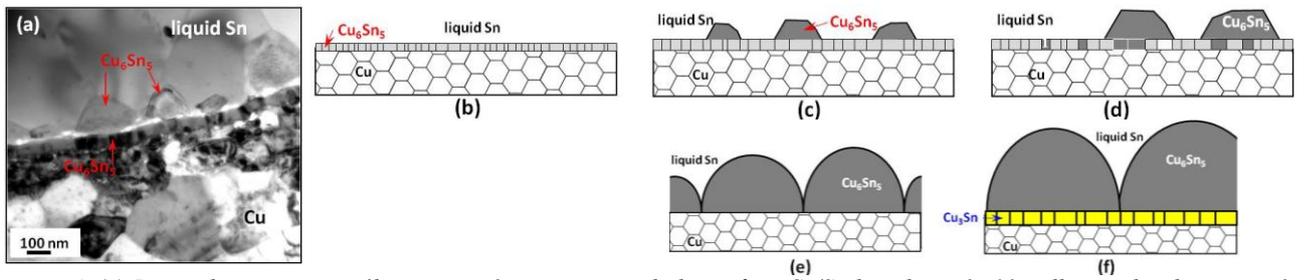


Figure 3 (a) Image de microscopie électronique à transmission de l'interface Cu/Sn liquide après 30 millisecondes de contact à 250°C. (b) à (f) Modélisation de germination et croissance des phases  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  à l'interface.

La croissance anormalement rapide de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  sous forme de coquille (Fig. 3 et 4a) pose un problème critique de contrôle de sa morphologie et de sa cinétique de croissance. Afin de mieux comprendre le mécanisme de sa croissance nous avons effectué pour la première fois des expériences spécifiques de réactions interfaciales entre Cu et l'alliage liquide métastable Sn-0.7wt.%Cu à 222°C, pour des temps de réaction aussi long que 32 h. (température de fusion de l'alliage 227°C). La comparaison directe des cinétiques de croissance et de la morphologie des couches réactionnelles formées entre les couples Cu/liquide et Cu/solide, à la même température, a permis de démontrer sans équivoque le rôle fondamental de l'état physique de l'étain sur la croissance des intermétalliques à l'interface Cu/Sn (comparer Fig. 4a et 4b). Une modélisation théorique de la croissance de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , basée sur ces résultats expérimentaux originaux, a conduit à la conclusion suivante: la grande différence de cinétique de croissance est due à la diffusion à l'état liquide au travers de la couche de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  par l'intermédiaire de canaux liquides cylindriques de rayon de quelques dizaines de nanomètres formés aux joints triples des grains de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (Fig. 4c-d).

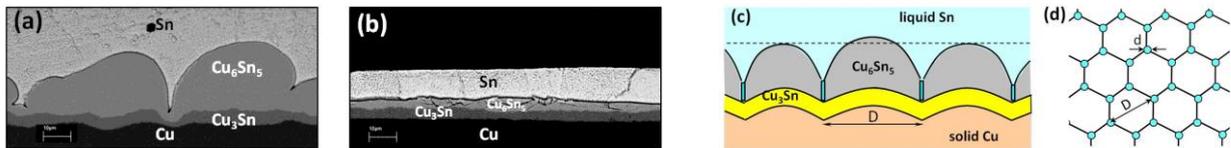


Figure 4 Images de microscopie électronique de l'interface Cu/Sn liquide métastable (a) et Cu/Sn solide (b) après un maintien isotherme de 32h à 222°C. Modélisation de la croissance anormale de la phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  à l'interface Cu/Sn liquide via des canaux cylindriques de liquide de diamètre  $d$  formés aux joints triples des grains de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  de diamètre  $D$  (c, d).

La microstructure de solidification de très petits joints d'alliage à base d'étain dépend de façon drastique de la germination de l'étain lors du refroidissement. Lors de nos expériences de chauffage-fusion-refroidissement, suivies par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), nous avons mesuré des surfusions  $\Delta T$  très élevées ( $\sim 60$  K, Fig. 5a), c'est-à-dire l'alliage reste liquide dans un état métastable jusqu'à 60 K au-dessous de sa température de fusion. Or, plus les dimensions des plots de contact diminuent, plus la surfusion augmente ce qui peut conduire à une microstructure du joint de brasure complètement hétérogène.

Afin de comprendre et maîtriser le phénomène de surfusion nous avons effectué des expériences spécifiques de solidification en imposant différentes configurations géométriques et thermiques à l'alliage de brasure. Selon les conditions expérimentales imposées, nous avons obtenu trois catégories de surfusion: (i)  $\Delta T = 1 - 7$  K, (ii)  $\Delta T = 17 - 20$  K et (iii)  $\Delta T = 45 - 60$  K.

La modélisation du phénomène de surfusion, basée sur ces résultats expérimentaux mais aussi sur les résultats de mouillage de Cu et  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  par l'alliage liquide nous a permis de modéliser le phénomène de germination hétérogène et de déterminer les sites préférentiels de germination hétérogène (Fig. 5b).

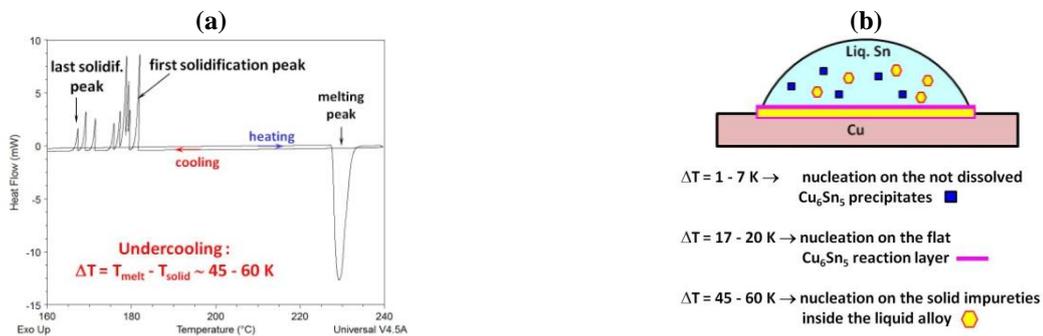


Figure 5 (a) Signal de calorimétrie différentielle à balayage lors du chauffage et refroidissement des billes d'alliage Sn-0,7%Cu. (b) détermination des sites préférentiels de germination hétérogène de l'étain lors du refroidissement de cet alliage à partir de l'état liquide.

L'ensemble de ces résultats très importants pour l'industrie de la microélectronique, constitue donc une contribution théorique à la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors des interactions alliage liquide base Sn/Cu solide (mouillage, germination aux interfaces réactives, croissance par diffusion réactif) et lors du refroidissement de l'alliage liquide (germination hétérogène de l'étain dans des systèmes de taille micrométrique comportant des interfaces).

### **Publications significatives:**

F. Hodaj, A.M. Gusak, O. Liashenko. Possibility of shape phase transition for solidification of tin at the scallop-like surface of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  compound. **Phil. Mag. Letters**, vol. 93, p. 166-173, **2013**

F. Hodaj, O. Liashenko, A.M.Gusak.  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  suppression criterion for solid copper - molten tin reaction. **Phil. Mag. Letters**, vol. 94, p. 217-224, **2014**

O. Liashenko, A. Gusak, F. Hodaj. Phase growth competition in solid/liquid reactions between Cu or  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  compound and liquid tin-based solder. **J. Mater. Sci.: Mater Electron.**, vol. 25, p. 4664-4672, **2014**

A. Gusak, F. Hodaj, O. Liashenko. Criteria of kinetic suppression of lateral growth of intermediate phases. **Phil. Mag. Letters**, vol. 95, p. 110-121, **2015**

O. Liashenko, A. Gusak, F. Hodaj. Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7wt%Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations. **J. Mater. Sci.: Mater Electron.**, vol. 26, p. 8464-8477, **2015**

O. Y. Liashenko, F. Hodaj. Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn-Cu solder or solid Sn-Cu solder at 222°C: Experimental results versus theoretical model calculations. **Acta Mater.**, vol. 99, p. 106-118, **2015**

O.Y. Liashenko, S. Lay, F. Hodaj. On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface. **Acta Materialia**, vol.117, p. 216-227, **2016**

O.Y. Liashenko, F. Hodaj. Wetting and spreading kinetics of liquid Sn on Ag and  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  substrates. **Scripta Materialia**, vol. 127, p.24-28, **2017**