



Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, CA 94720, USA

# Mouillage dans le système $\text{SnAgTi}/\text{Al}_2\text{O}_3$

L. Gremillard, E. Saiz, A.P. Tomsia  
27 mai 2004

This work was supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Division of Materials Sciences and Engineering, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098

# Plan de l'exposé

- Introduction
- Cinétiques de mouillage
- Microstructure de l'interface
- Gravure des joints de grains
- Mécanismes de mouillage
- Propriétés mécaniques de joints

# Le système Sn3Ag1Ti/alumine

- **Système:**
  - Liquide métallique: Sn - 3wt% Ag - 1wt% Ti
  - Substrat: saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
  - Conditions: 600-1000 °C, vide ( $10^{-4}$  Pa)
- **Intérêt pratique:**
  - Brasure sans plomb: propriétés intéressantes ?
- **Intérêt théorique:**
  - Mouillage réactif sans formation d'un produit de réaction continu: quel mécanisme contrôle le mouillage ?

# Pourquoi le mouillage est important:

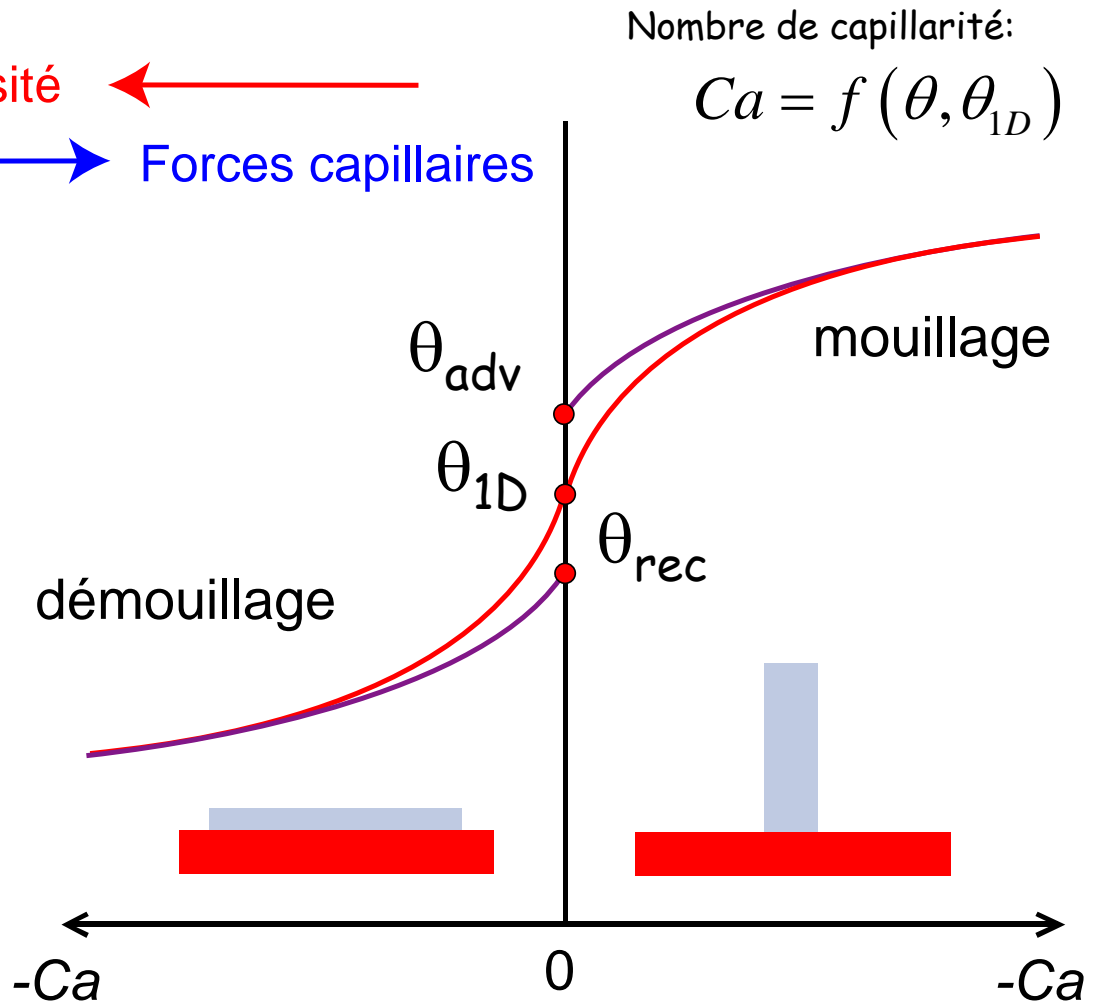
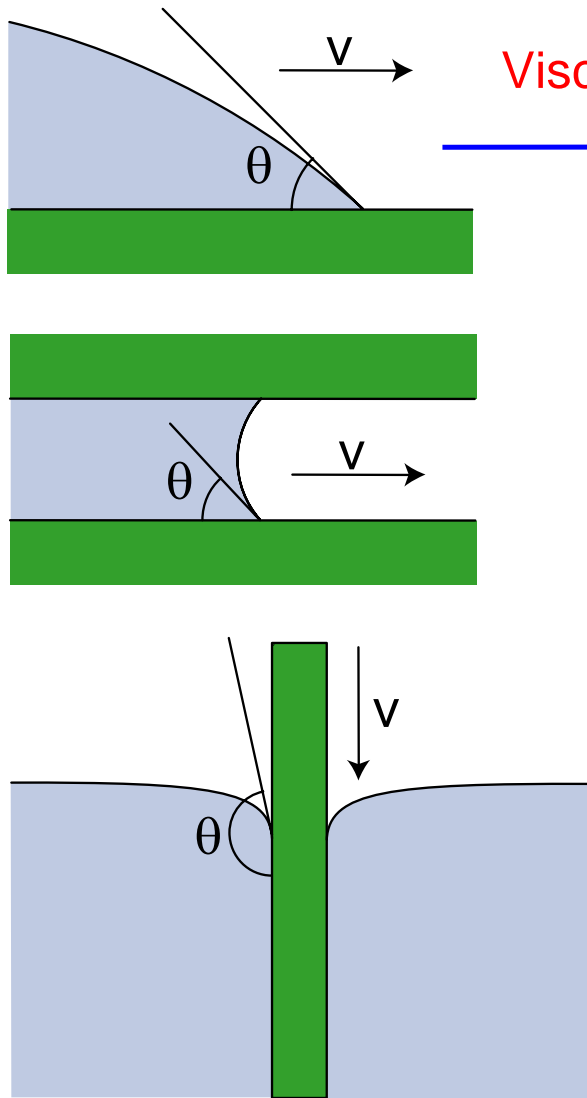
## o **Température ambiante:**

- Irrigation des yeux
- Collage par adhésifs
- Récupération du pétrole dans les roches poreuses
- Coatings / Peintures
- Lubrification
- Porosimétrie mercure / BET

## o **Haute température:**

- Brasures pour la microélectronique
- Fabrication de composites
- Infiltration en phase liquide de fibres ou autres préformes
- Frittage en phase liquide
- Divers processus réactifs (corrosion de réfractaires...)

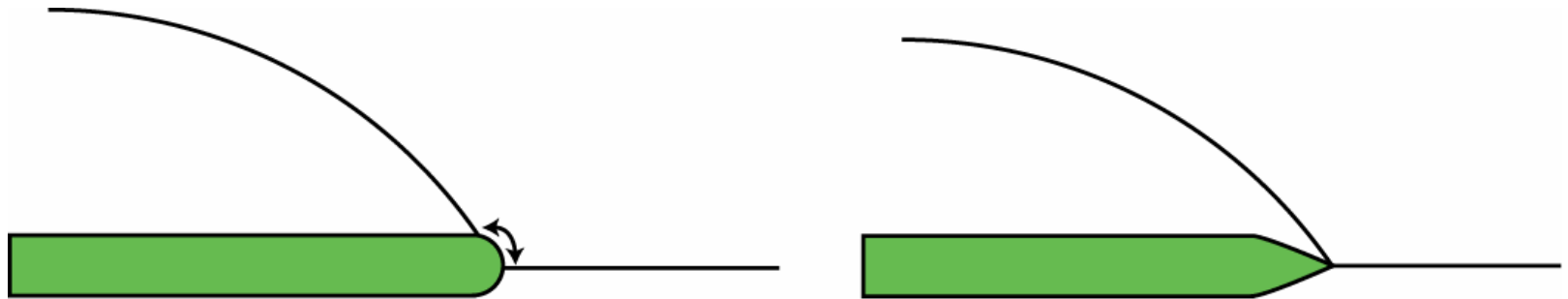
# Driving forces pour le mouillage:



$$Ca = \frac{v\eta}{\gamma_{lv}} \quad \cos(\theta_{1D}) = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

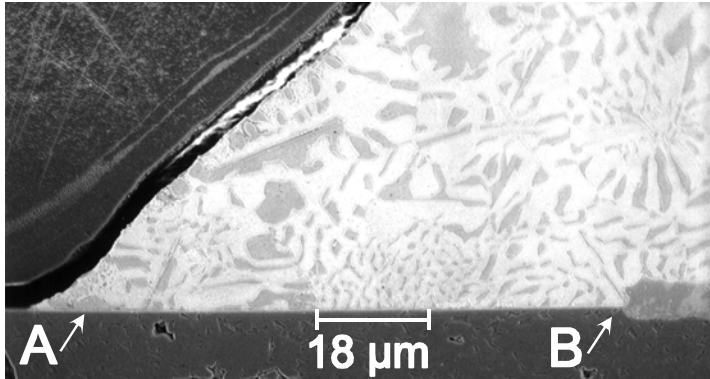
Saiz, Tomsia & Cannon, Acta Mater, 1999

# Mouillage réactif

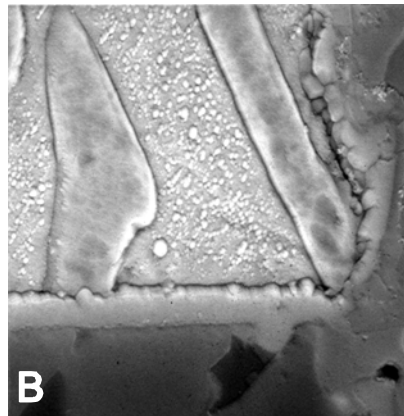
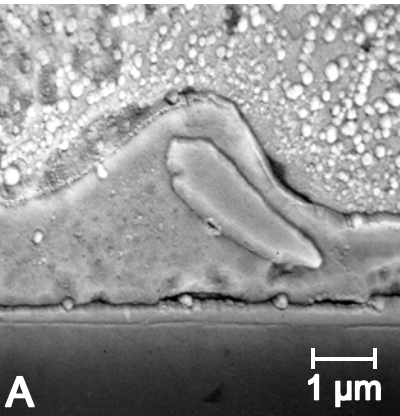
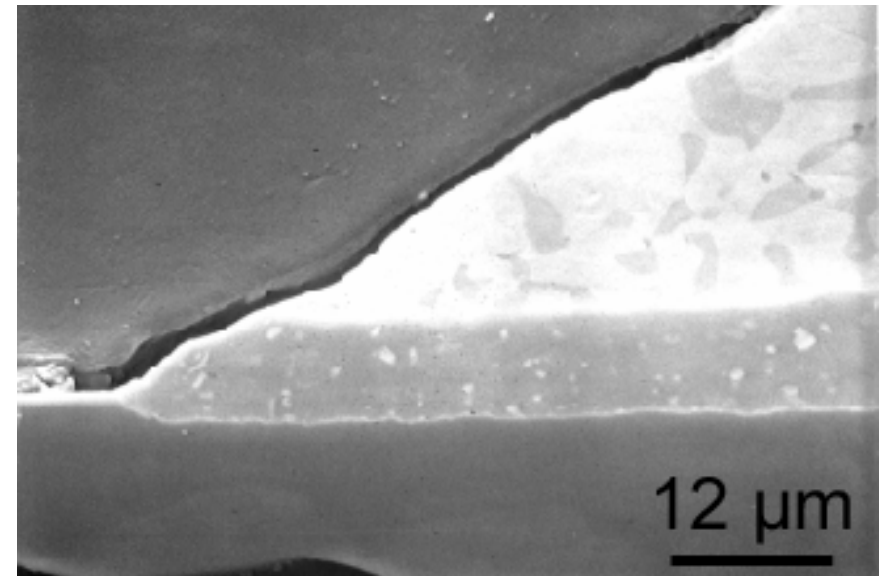


- Une réaction à la ligne triple accompagne ou précède l'étalement de la goutte.
- $\Delta G_R$  contrôle le mouillage => plus le système est réactif, plus le mouillage est bon

# Exemple de mouillage réactif

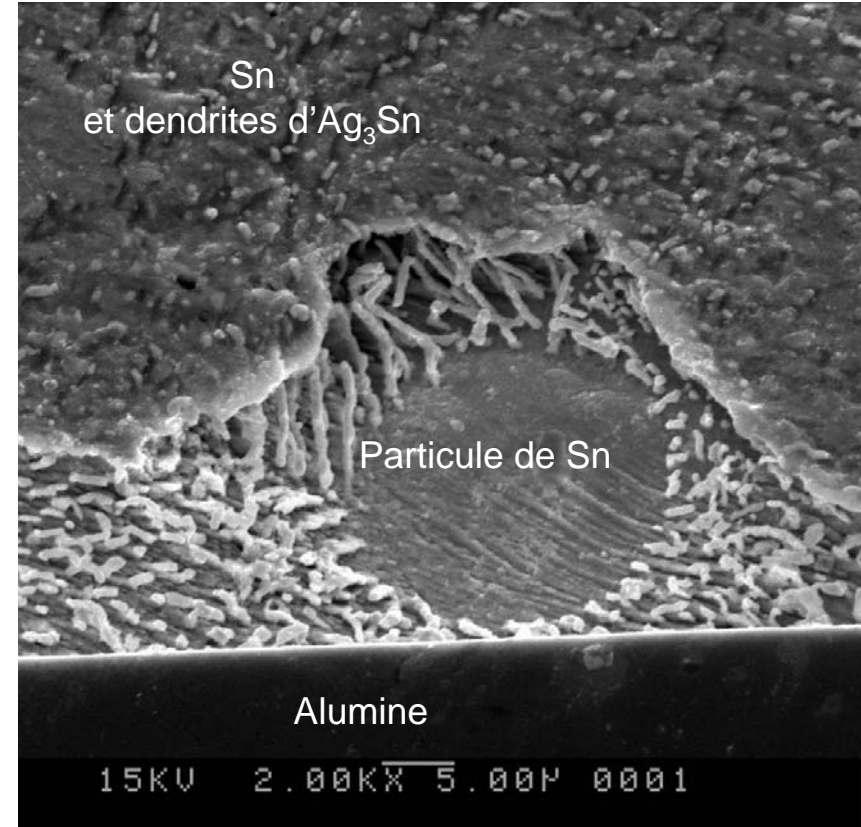


Ag-Cu+1.9% Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3$



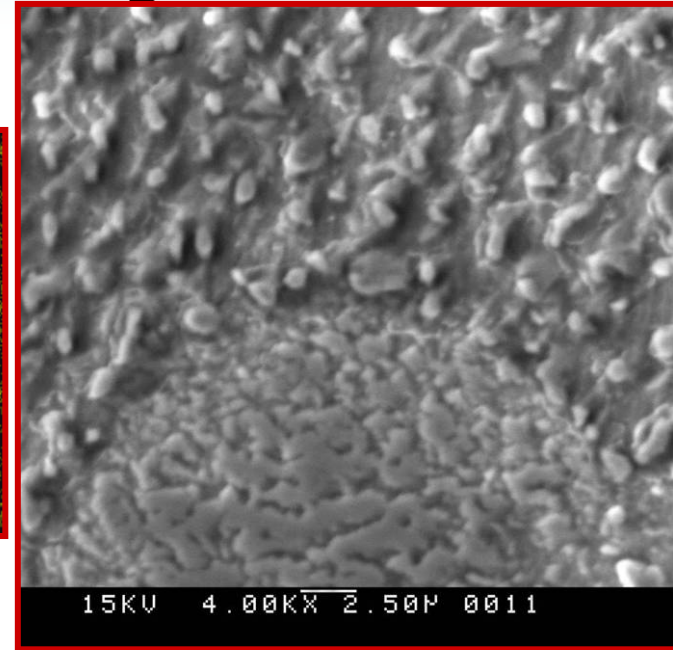
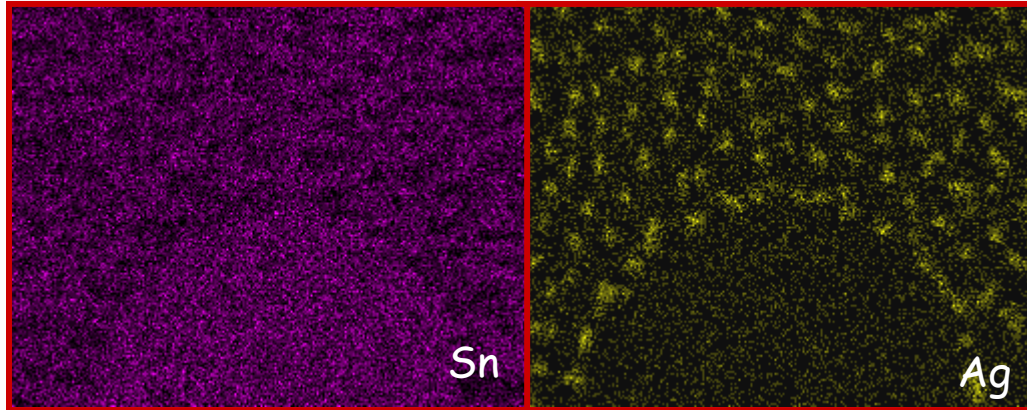
# Interface SnAgTi/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

- Pas d'interphase continue
- En général, pas de produit de réaction en dessous de  $800^\circ\text{C}$ .
- Mais mouillage très amélioré par le titane.





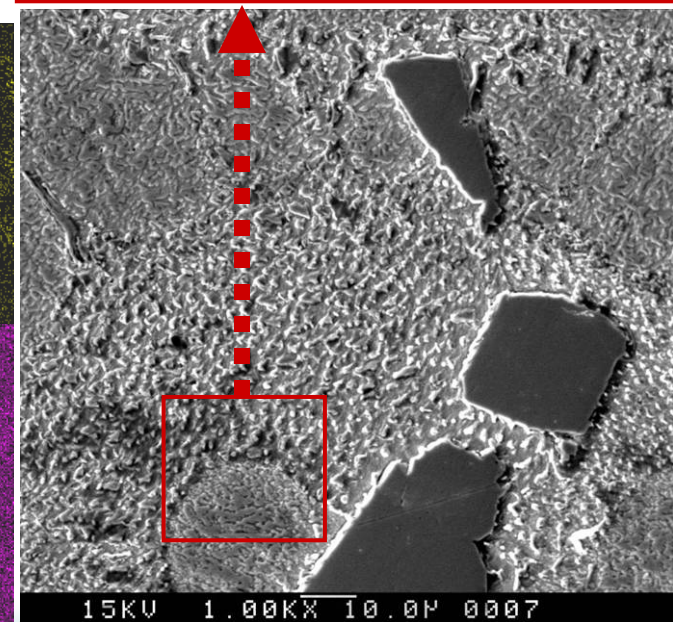
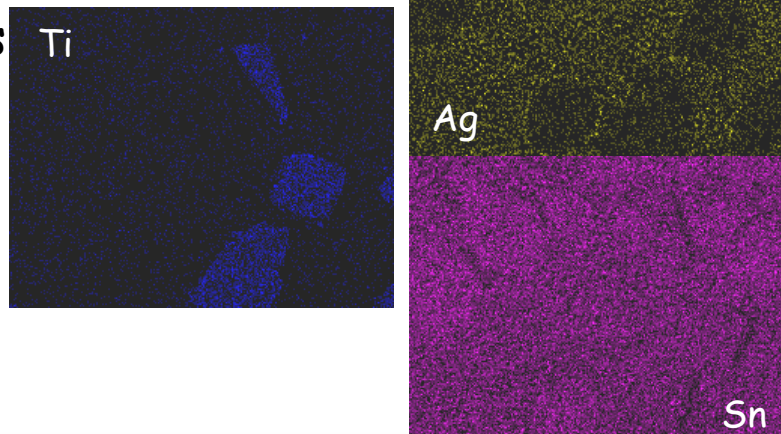
# Microstructure de Sn3Ag1Ti



Dendrites  $Ag_3Sn$  ( $\epsilon$ )  
( $0.4 < \phi < 1 \mu m$ )

Large zones pauvres  
en Ag  
(quelques  $10 \mu m$ )

Plaquettes de  
 $Sn_5Ti_6$   
(autour de  $10 \mu m$ )

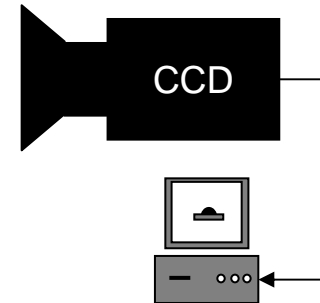
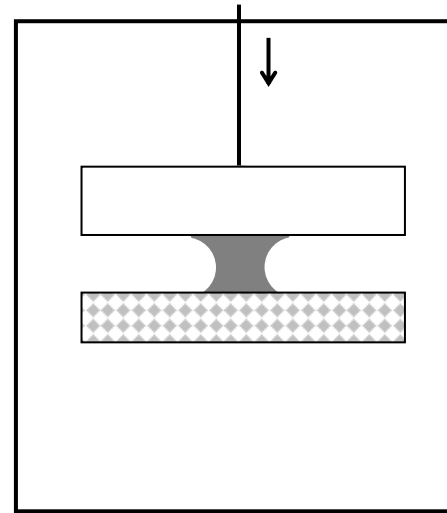
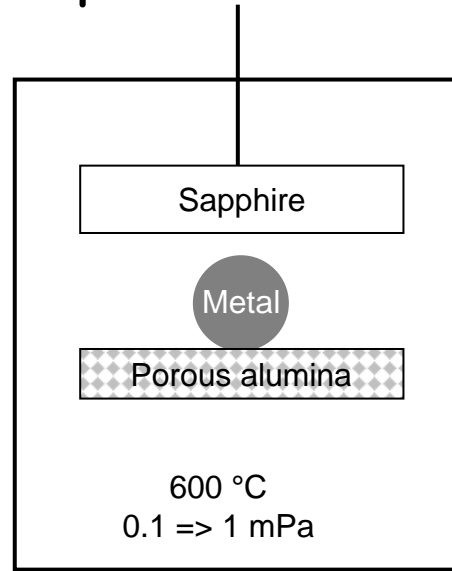
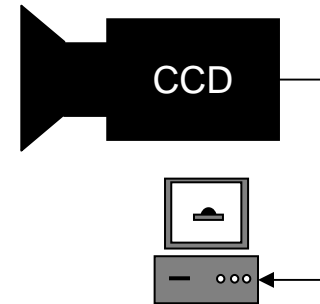
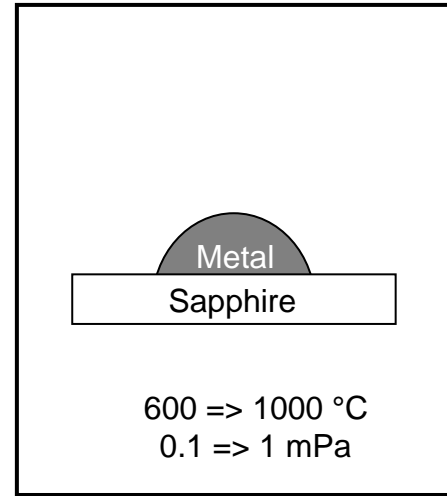


# Dispositif expérimental

- *Sessile drop*

- *Drop transfer*

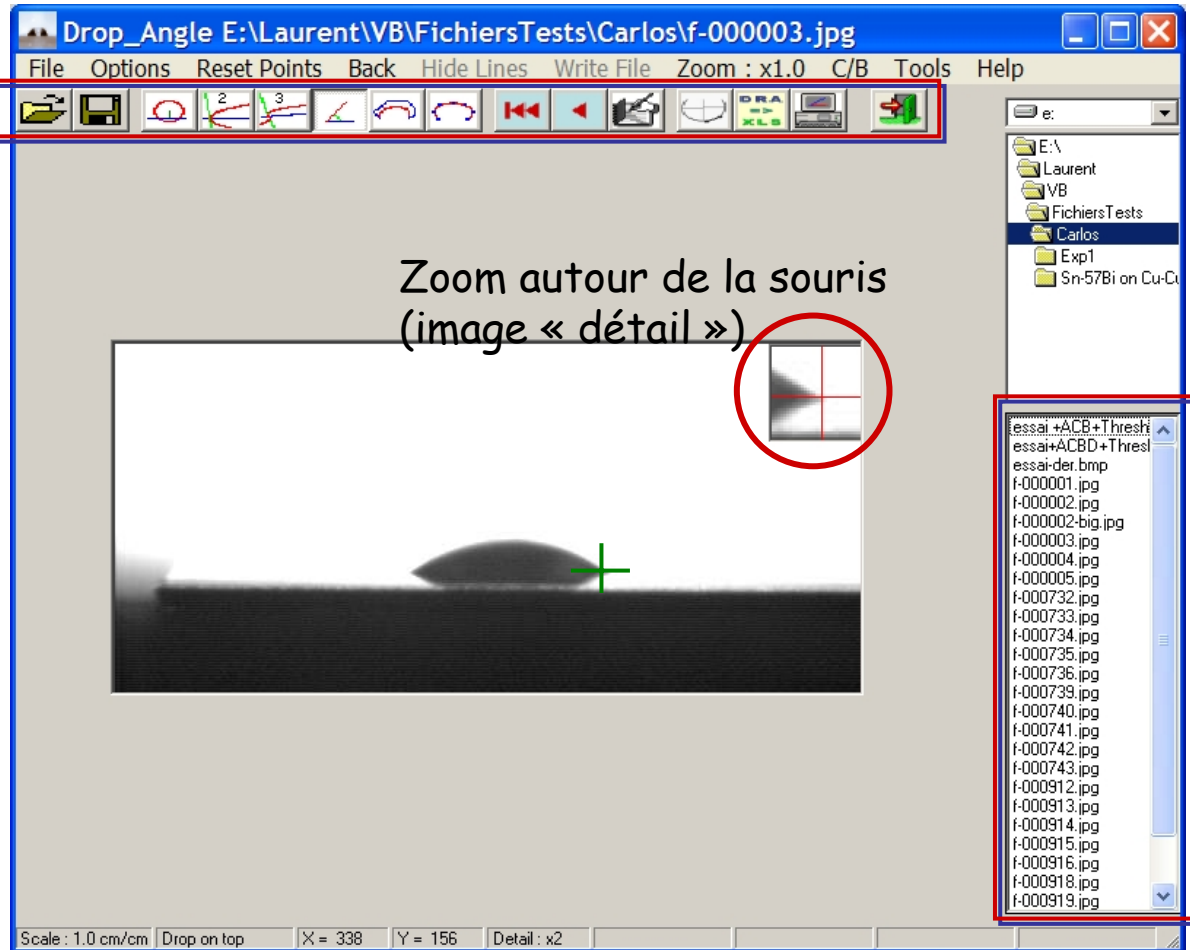
- Homogénéisation de la goutte avant l'expérience



# Mesure des angles de contact et de $\gamma_{lv}$ : le programme *DropAngle*

**But:** programme précis, rapide et facile à utiliser pour la mesure des angles de contact et énergies de surface à partir de photographies même de mauvaise qualité.

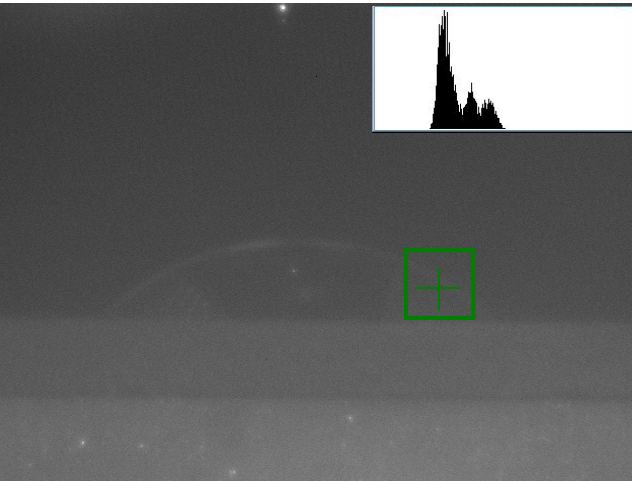
Fonctions les plus utiles accessibles directement



Images ouvrables « en 1 click »



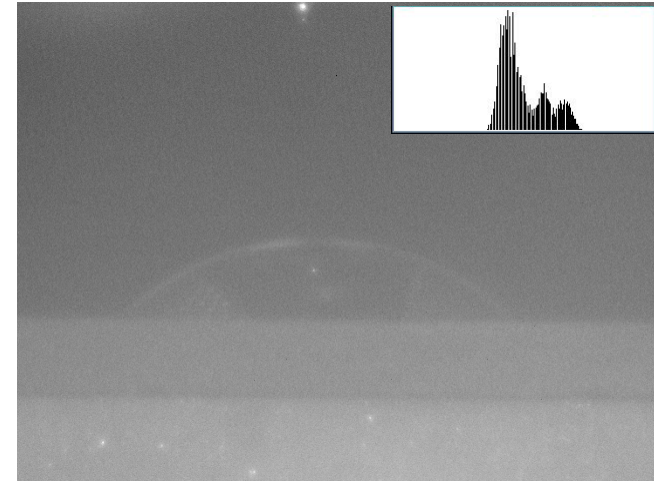
# Amélioration des contraste et brillance



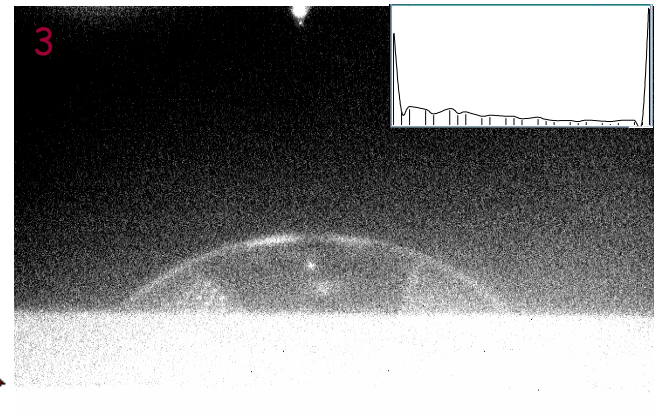
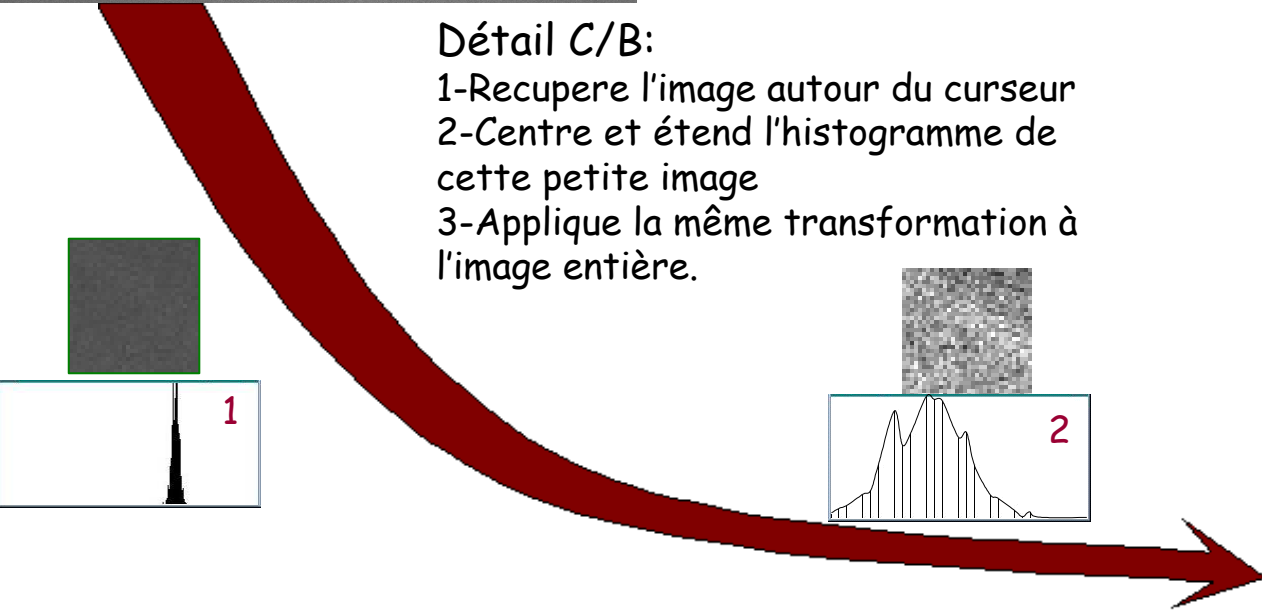
Auto C/B:  
Centre et étend  
l'histogramme de l'image  
entière.



Polynôme de Lagranges pour:  
Moyenne => 128  
Minimum => 0  
Maximum => 255

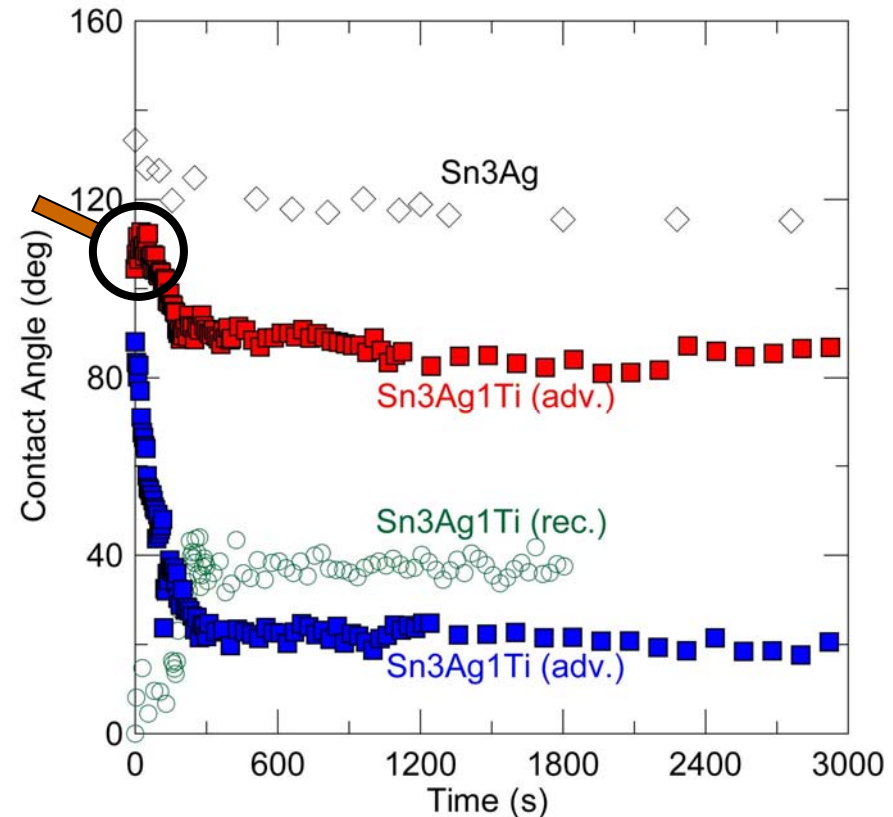


Détail C/B:  
1-Recupere l'image autour du curseur  
2-Centre et étend l'histogramme de  
cette petite image  
3-Applique la même transformation à  
l'image entière.



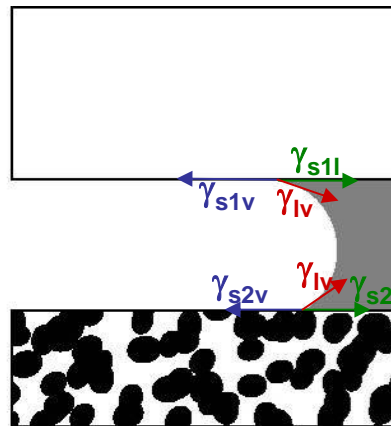
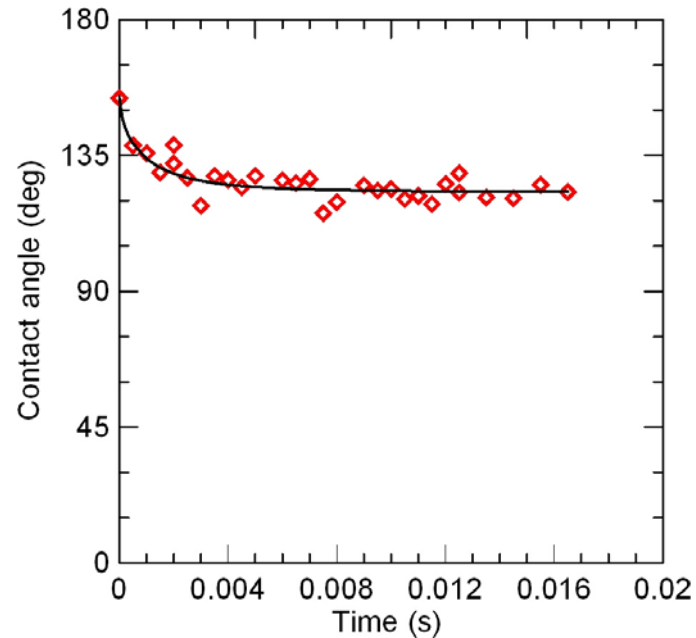
# Cinétiques de mouillage: angles de contact

- Effet de Ti:
  - $\theta$  chute de 150 à 25°
- Grande dispersion:
  - Arrête à la ligne triple
  - Homogénéité du métal
- Pas d'hystérésis entre *advancing* et *receding* drops:
  - Dissolution du Titane



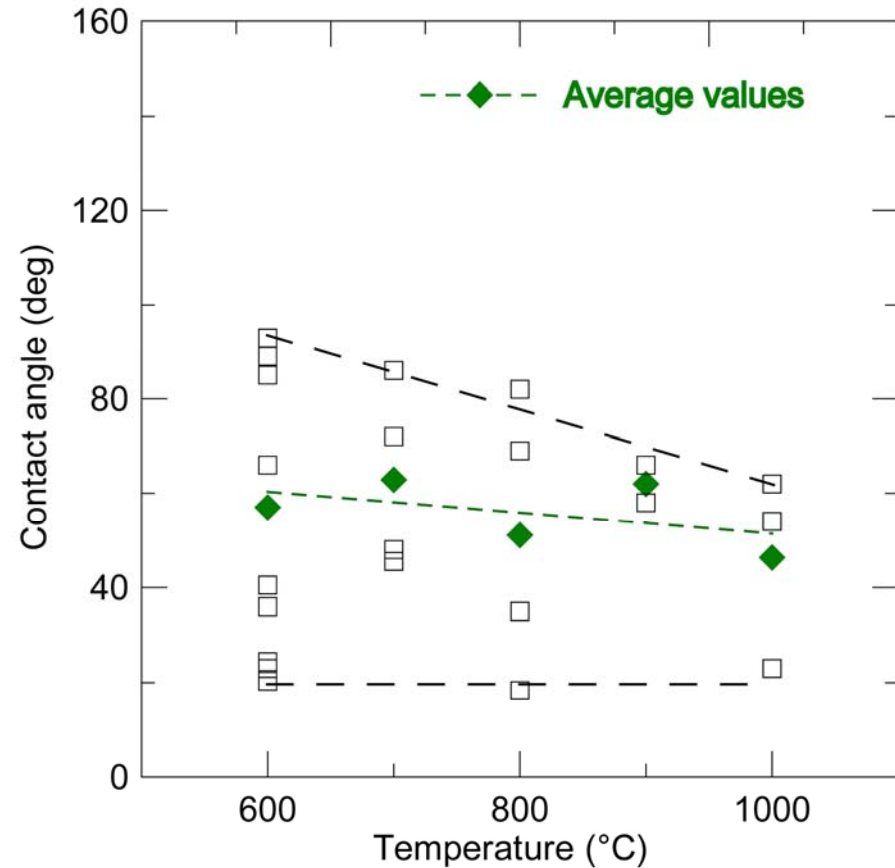
# Cinétiques de mouillage: Début du mouillage

- Expériences de *drop transfer*
- « Équilibre » atteint en quelques millisecondes
- Lié au temps nécessaire pour atteindre un rayon de courbure constant ?
- Problème: la goutte reste en contact avec les 2 substrats.



# Cinétiques de mouillage: effet de la température

- Effet de la température
  - Angle de contact minimum reste constant.
  - Angle de contact moyen constant.
  - Le maximum décroît.
    - Moins d'expériences?
    - Equilibre plus facile a atteindre: haute température ⇔ meilleure homogénéité, viscosité plus faible, transport plus rapide...
- Effet de la température sur l'angle de contact négligeable compare a la dispersion.



# Cinétiques de mouillage: vitesses

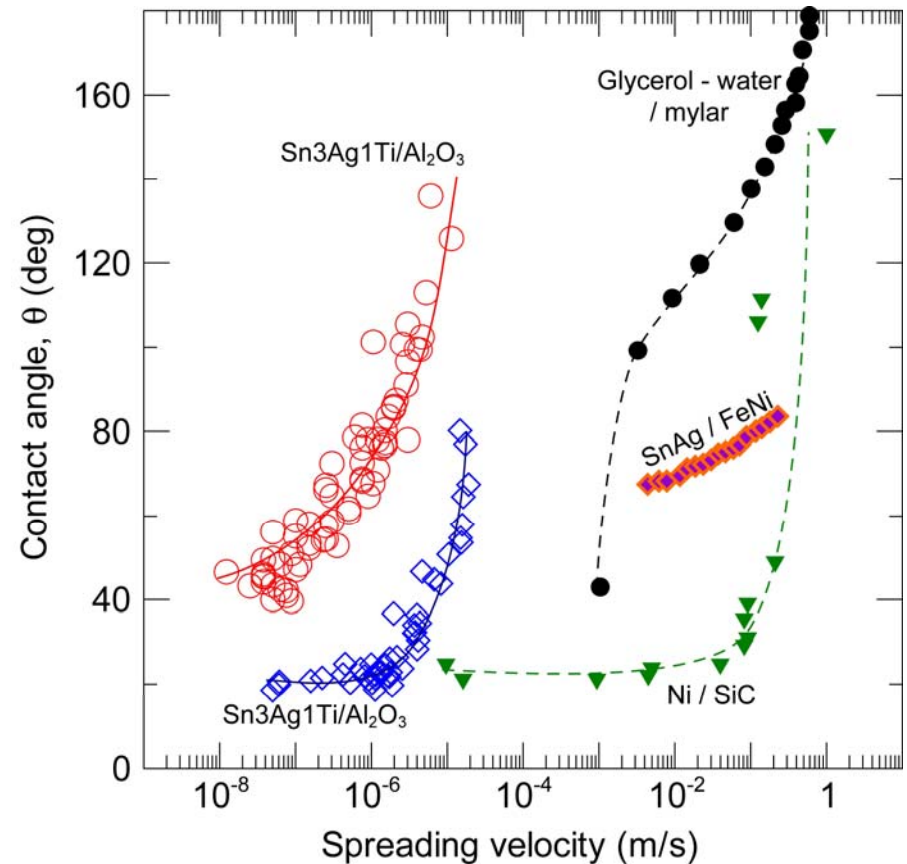
## o Vitesse:

➤ Sn3Ag1Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
▪ 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-5</sup> m.s<sup>-1</sup>

➤ Beaucoup plus faible que dans les systèmes à basse température (glycérol/mylar)

➤ Beaucoup plus faible que lors d'expériences réalisées par *drop transfer* (Ni/SiC et SnAg/FeNi)

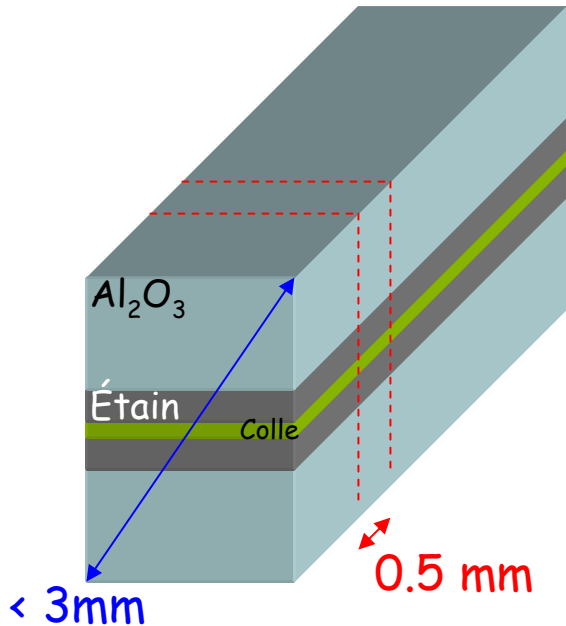
➤ Vitesses moins distribuées que les angles de contact.



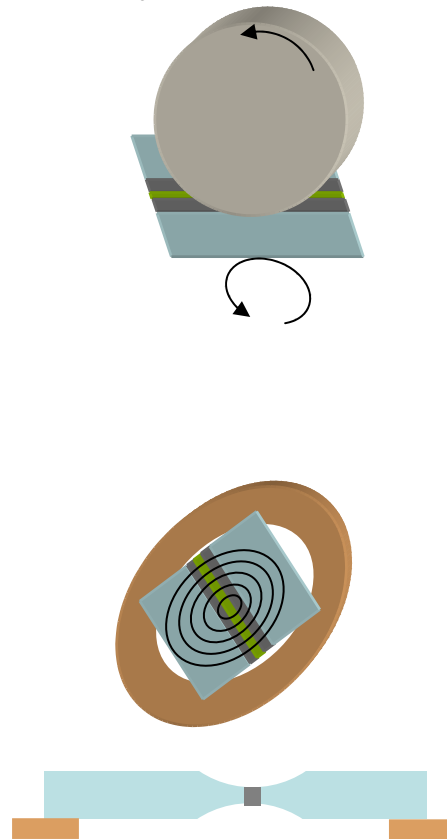


# Préparation des *cross-sections* TEM

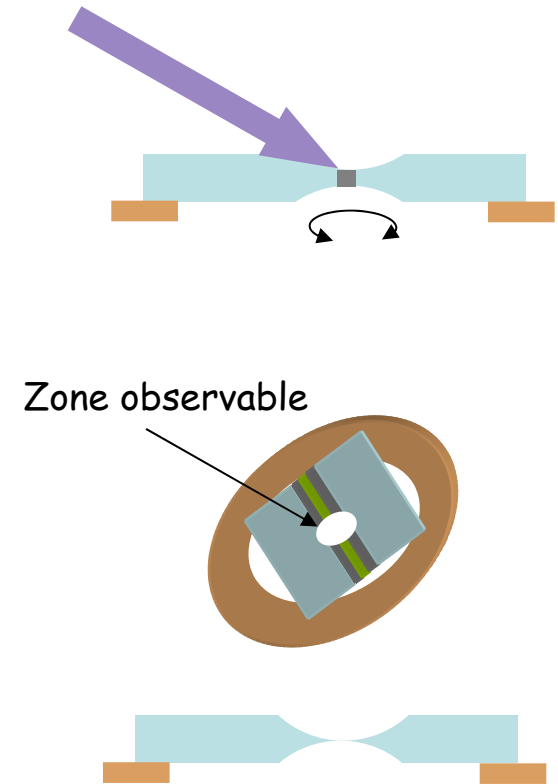
1 - Usinage - collage  
- découpage: 2 heures



2 - Meulage concave:  
2-3 jours



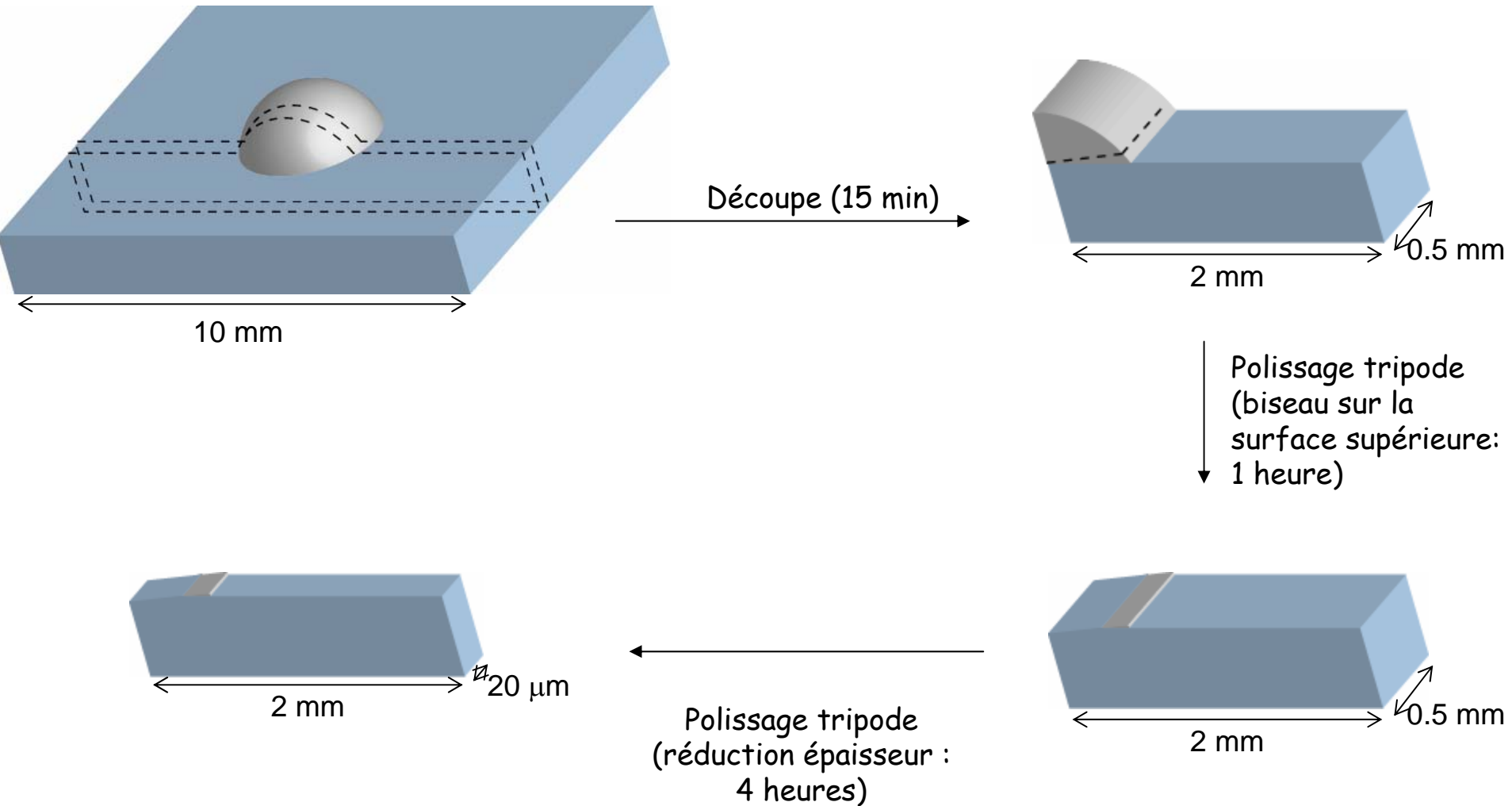
3 - Amincissement  
ionique: 1-2 jours



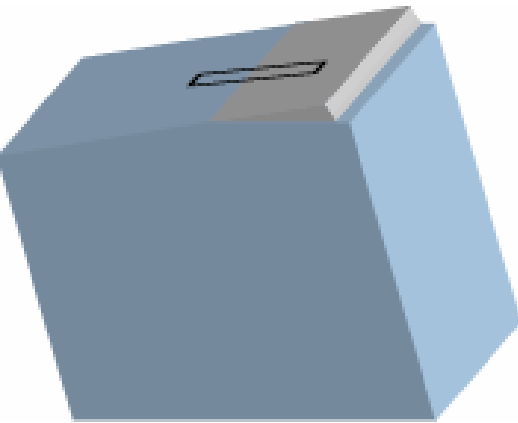
4 - Attaque chimique: 5 minutes

Légère attaque chimique (quelques secondes) dans l'aqua regia ( $3\text{HCl}$ ,  $1\text{HNO}_3$ ), pour amincir un peu plus le métal.

# Préparation avec le *Focused Ion Beam (FIB)*



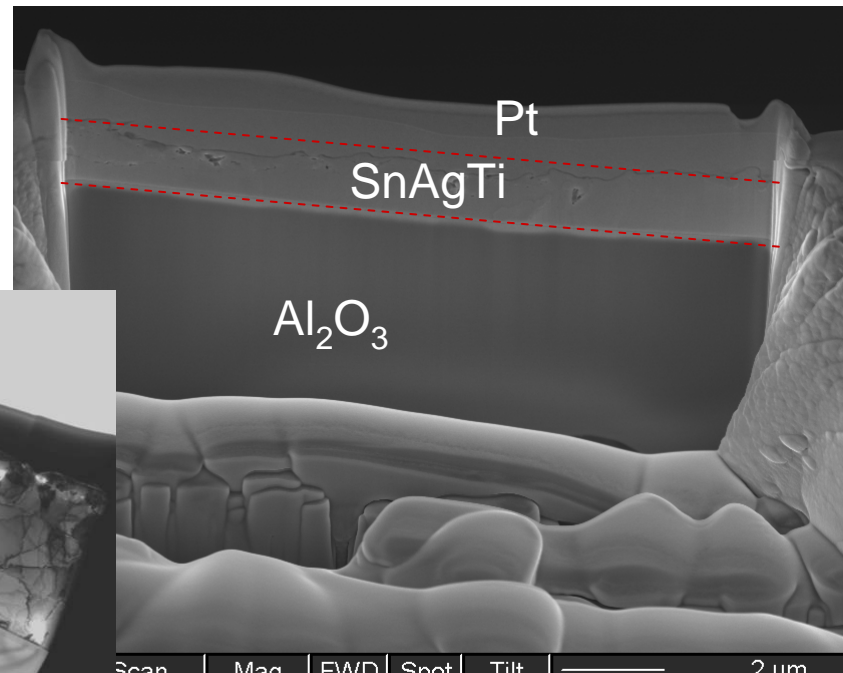
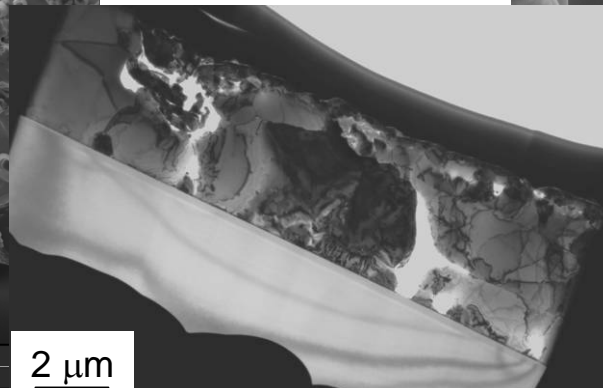
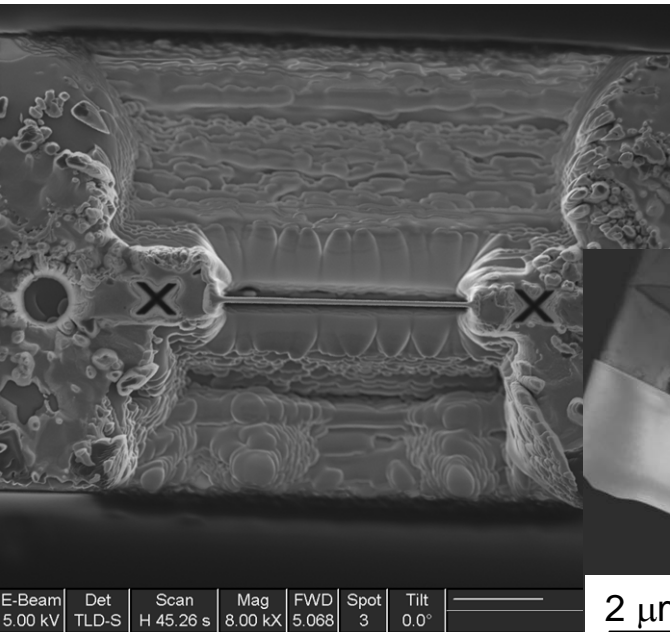
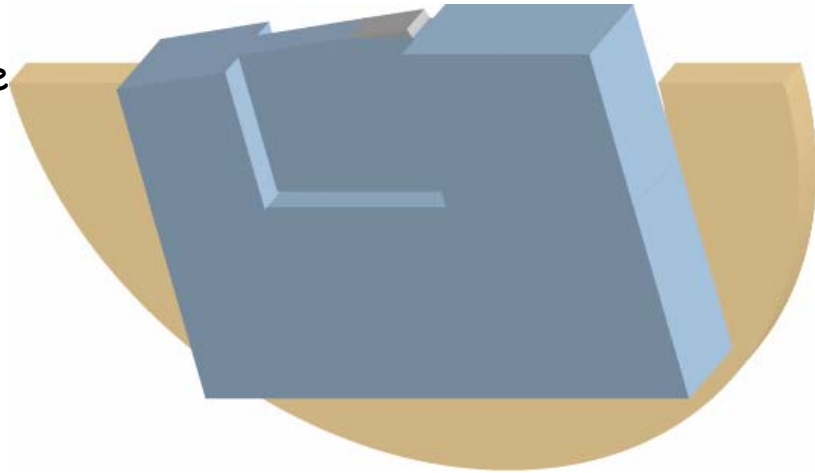
# Préparation avec le *focused ion beam (FIB)*



Principe:

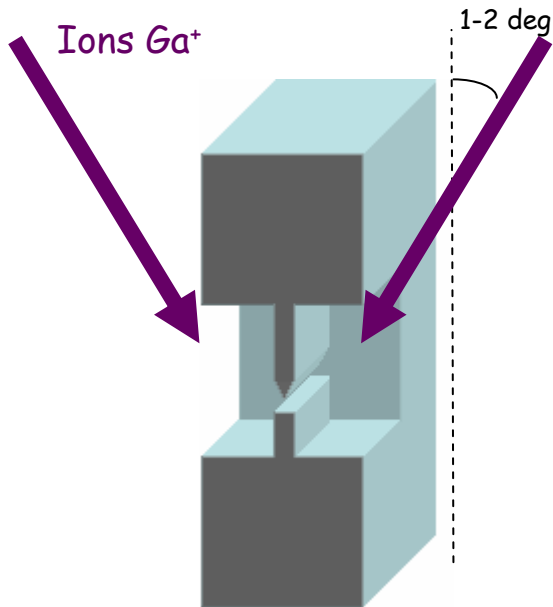
- Amincir l'échantillon à une échelle presque atomique à l'aide d'un faisceau d'ions ( $\text{Ga}^+$ ) focalisé, pour produire une zone transparente aux électrons (épaisseur  $< 100$  nm).

Temps: 4-5 heures.

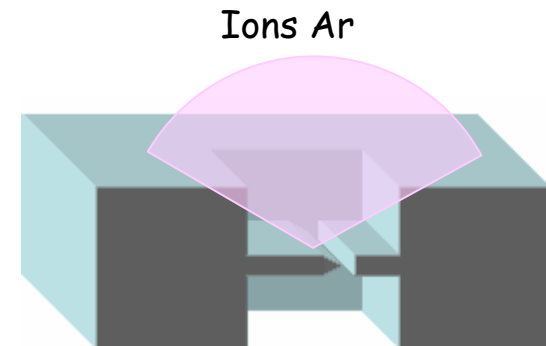


# Préparation FIB pour haute résolution

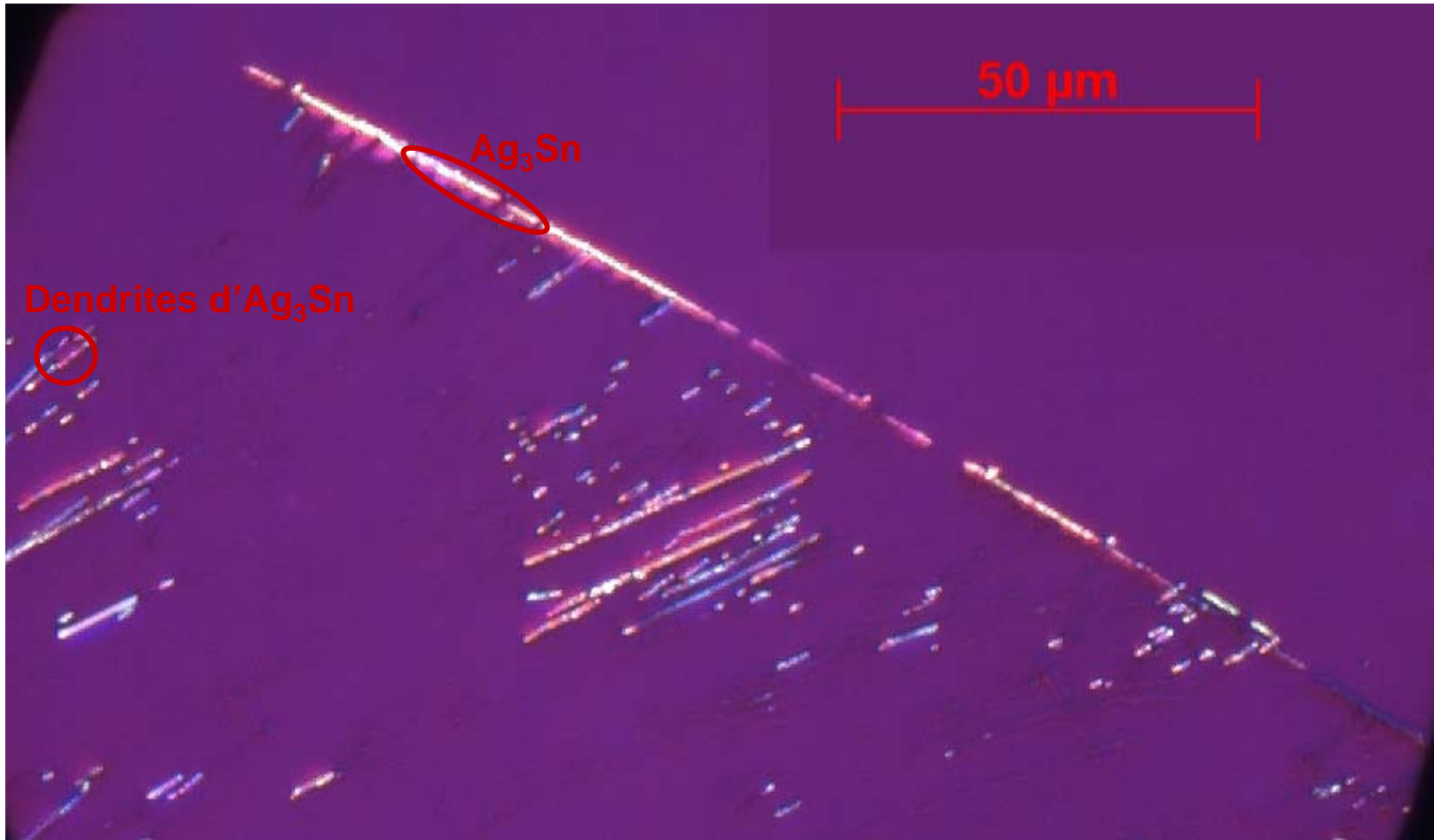
Réduction d'épaisseur jusqu'à  
20 - 30 nm avec le FIB.  
15 min



Nettoyage de la couche amorphisée  
par amincissement ionique.  
1 heure

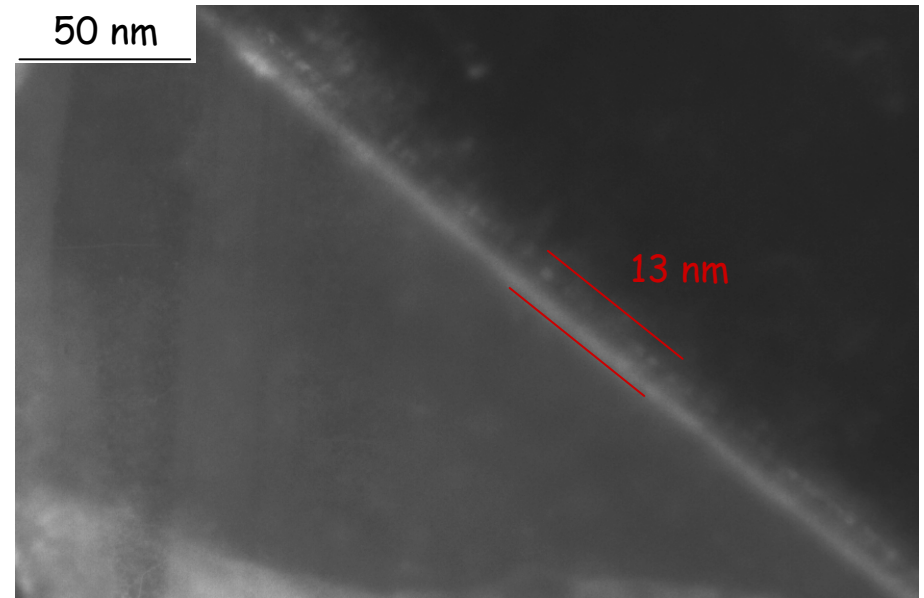
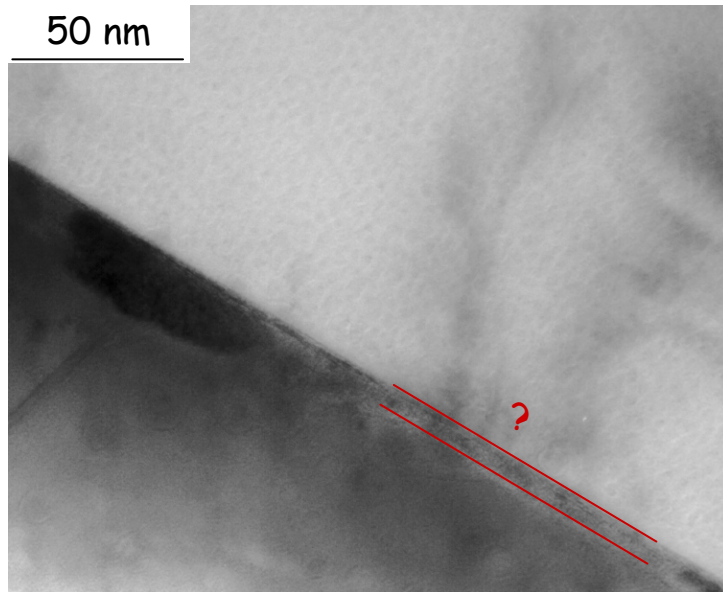


# Microstructure de l'interface à 600 et 700°C



Interface propre: pas de produit de réaction.

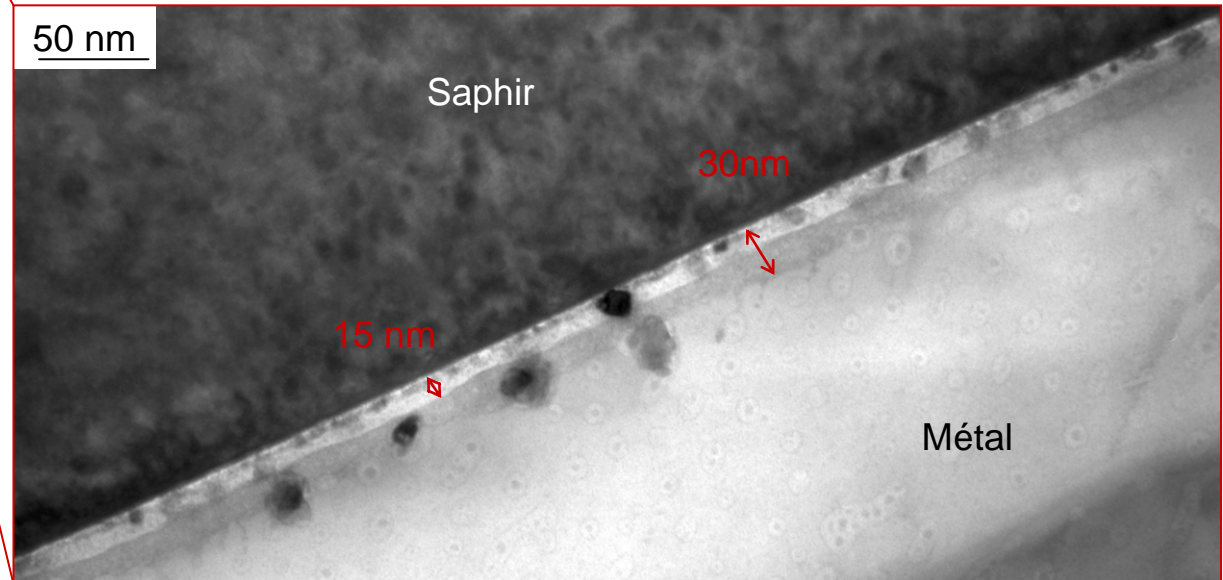
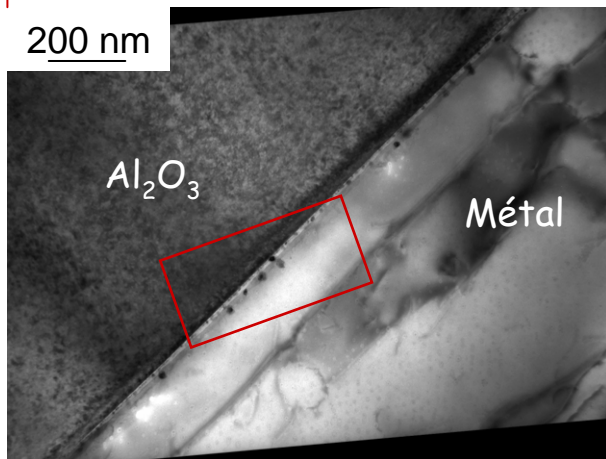
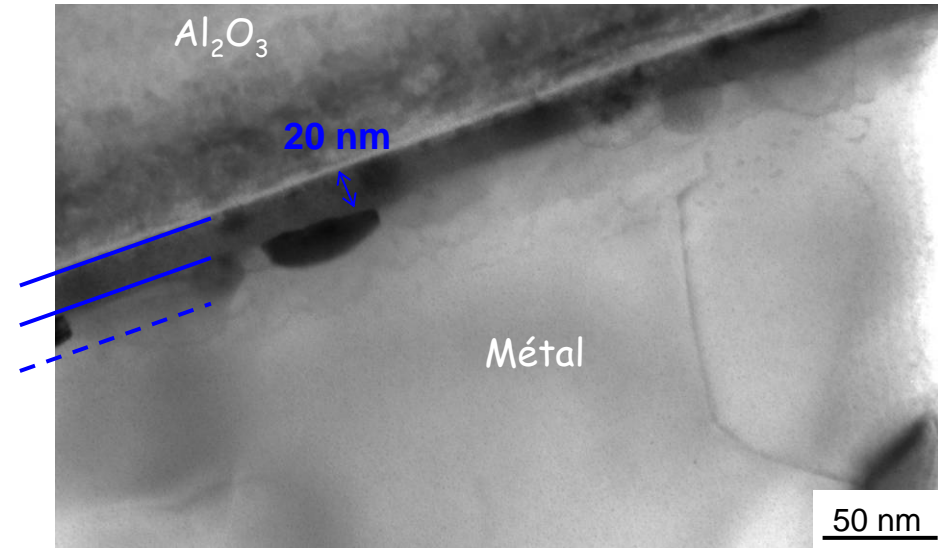
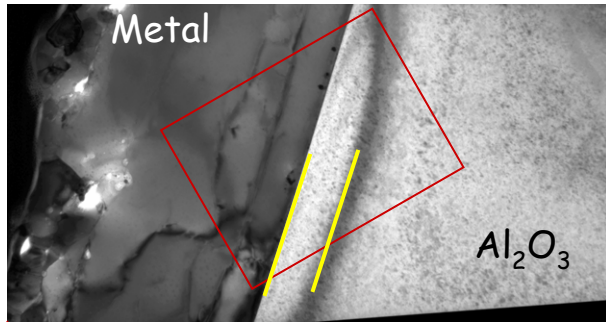
# Observations TEM - préparation classique



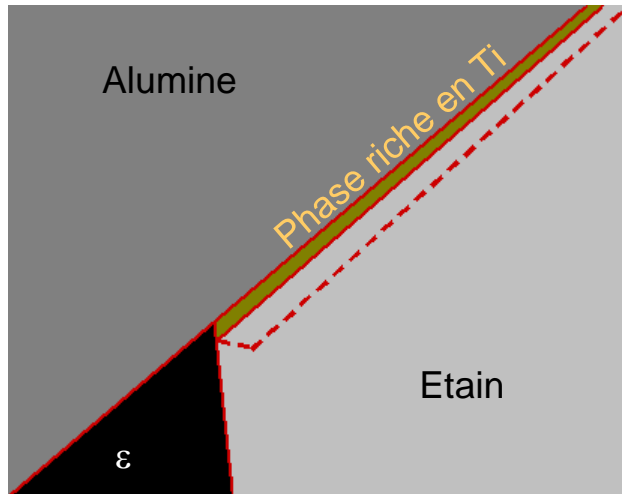
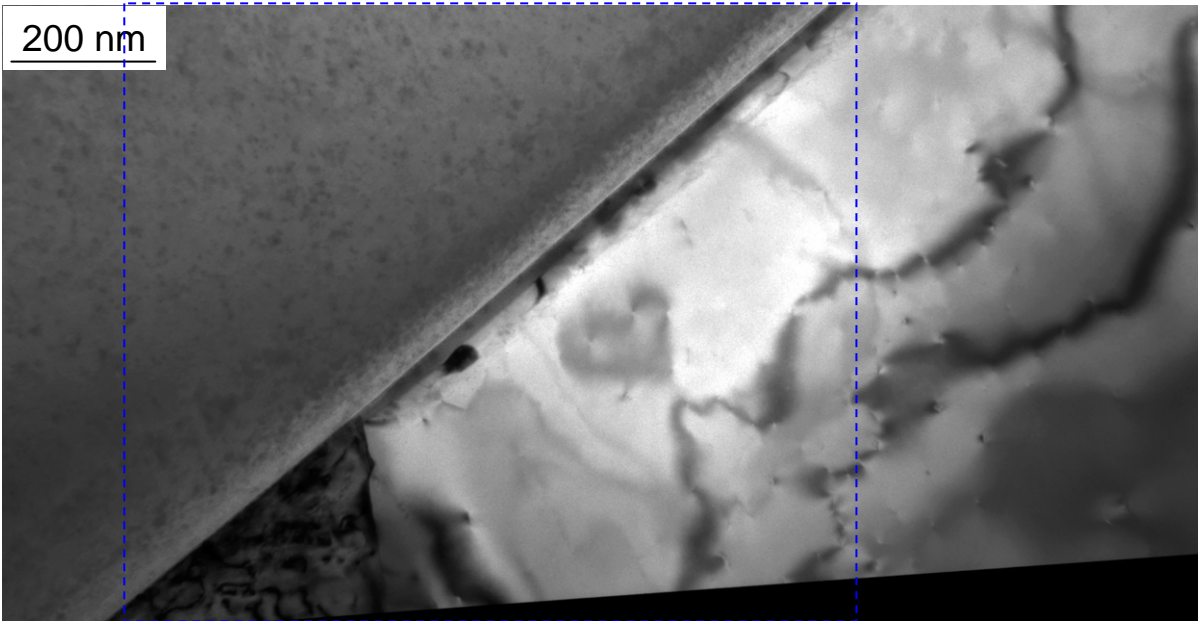
- Présence d'une possible couche de réaction (10-20 nm).
- Échantillons très épais.
- Amincissement préférentiel de l'alliage d'étain => seulement 1 échantillon parmi 10 ou 15 était transparent aux électrons à la fois dans le saphir et dans l'étain...



# Échantillons FIB (interface observée en C-TEM)

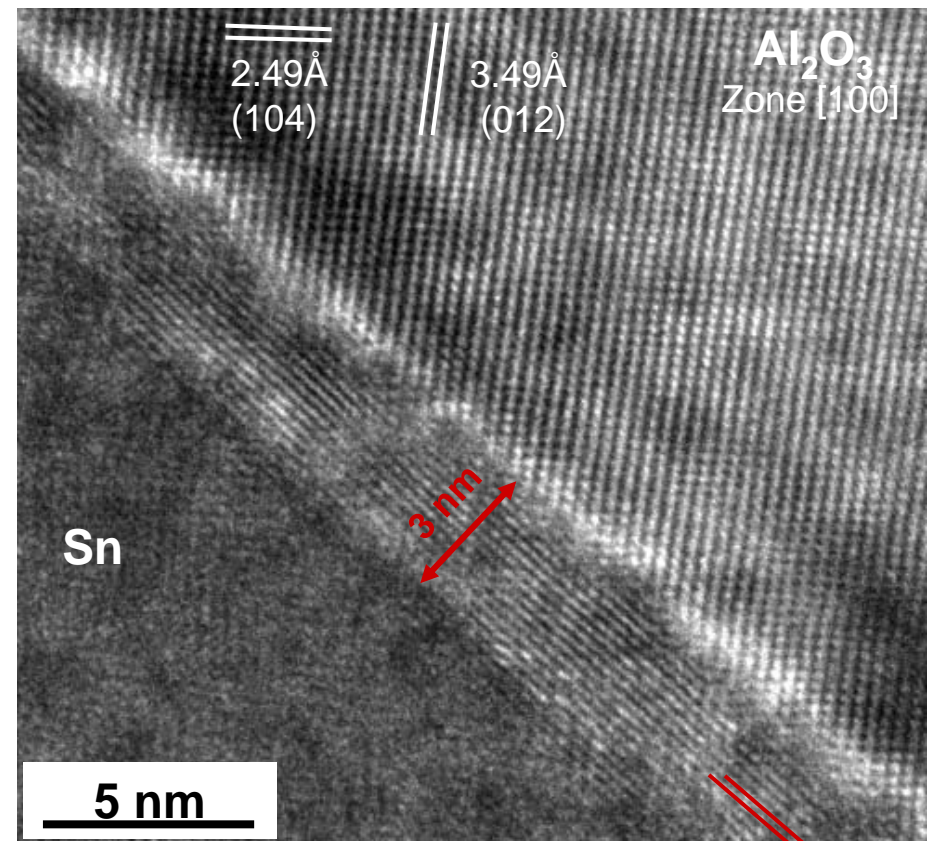
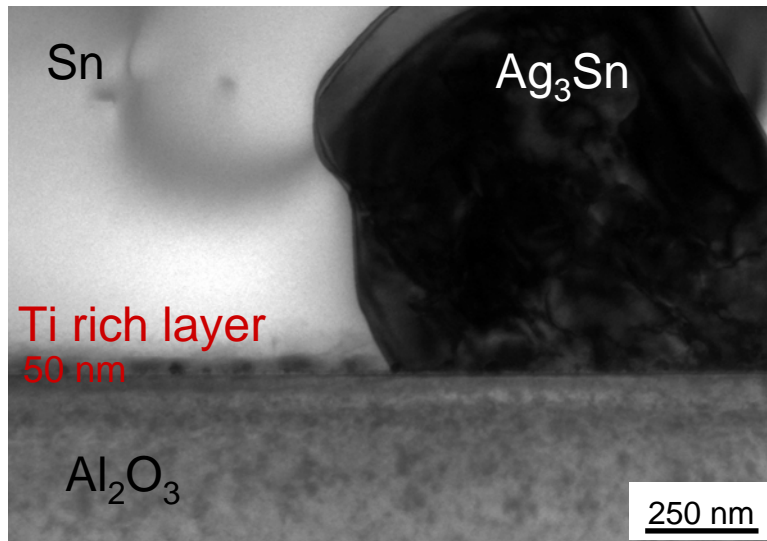


# Échantillons FIB: couche discontinue à l'interface

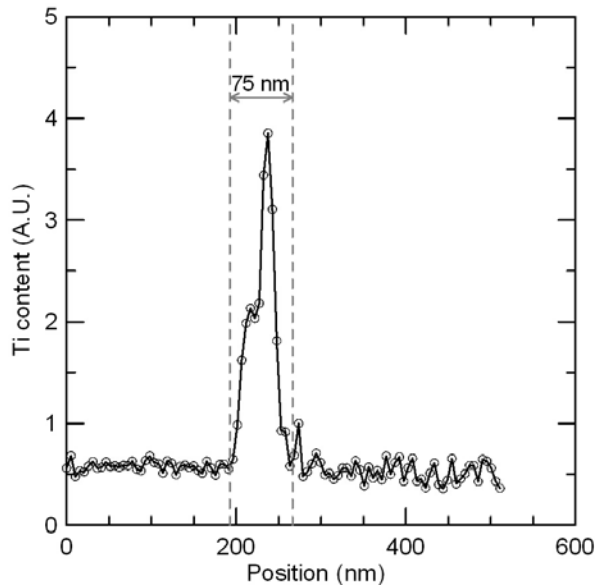




# Couche interfaciale à 600 et 700°C



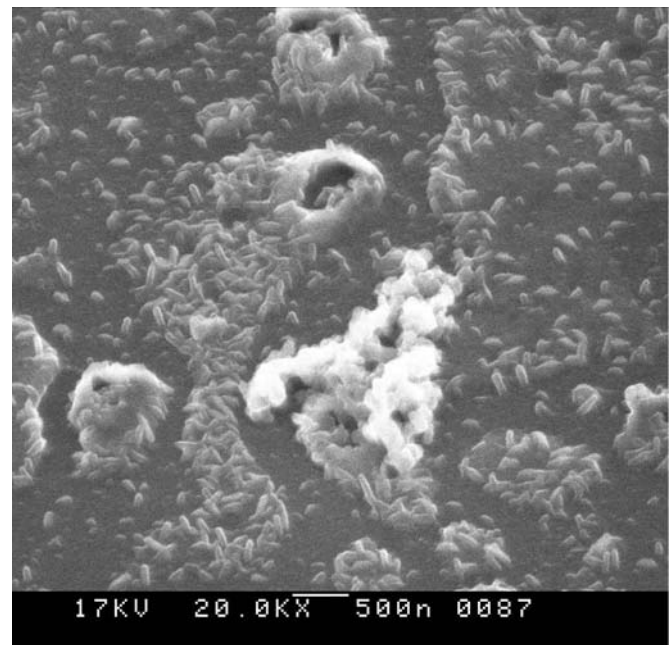
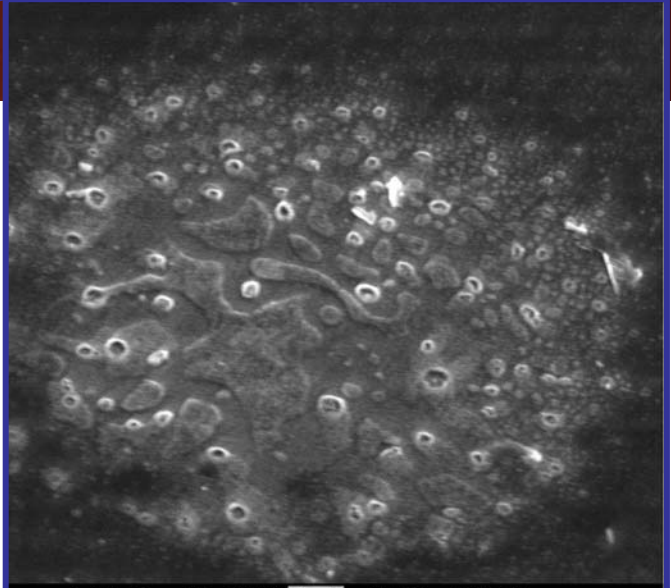
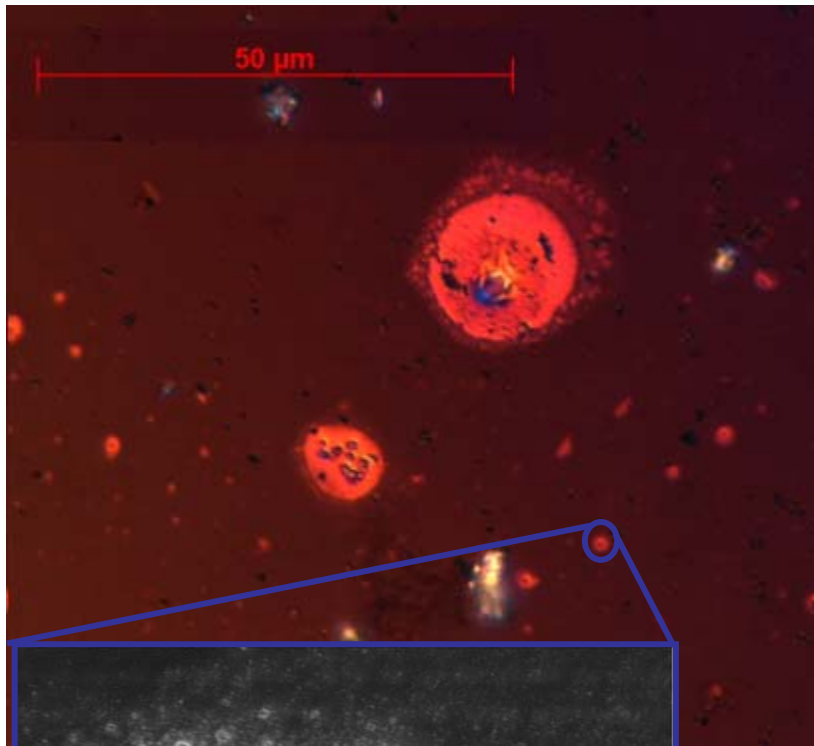
2.48Å:  $TiO_2$  (101) ?



Film interfacial discontinu:

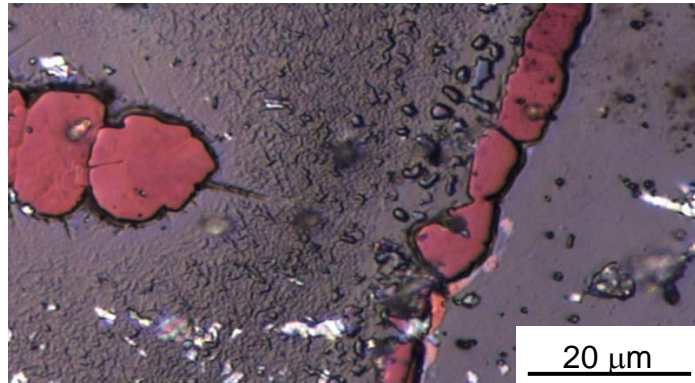
- Riche en Ti
- 3-75 nm d'épaisseur

# Microstructure de l'interface à 800°C



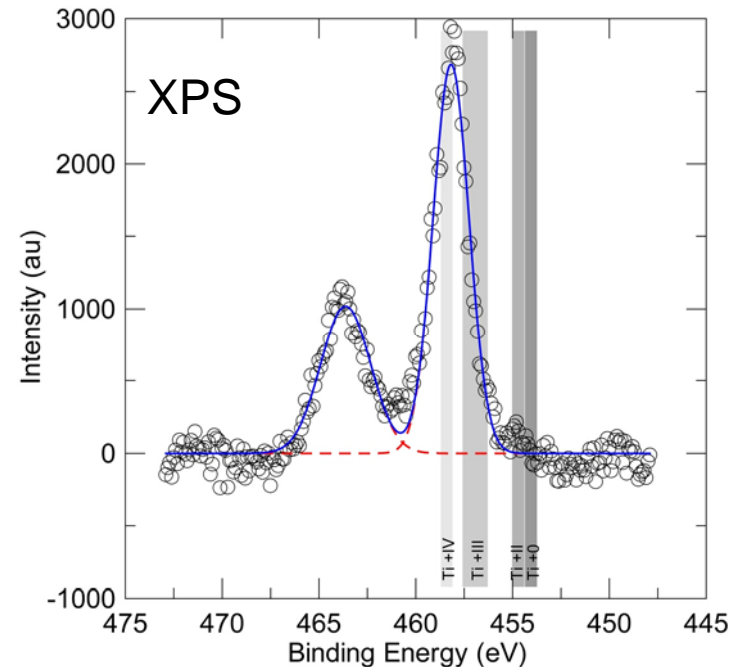
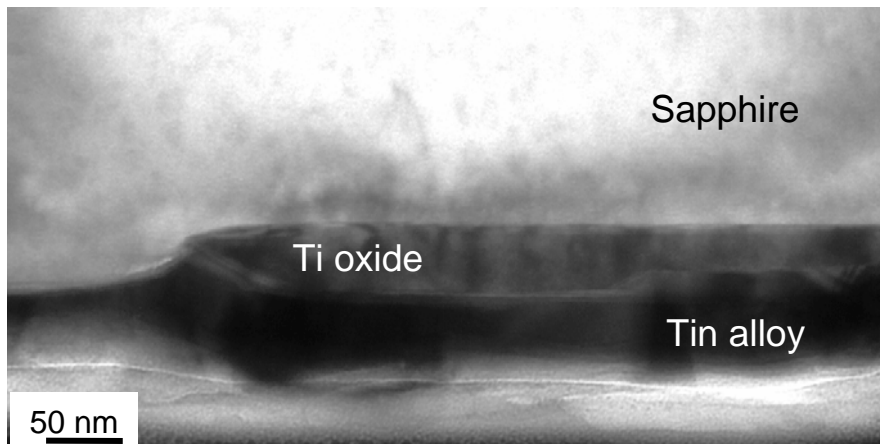
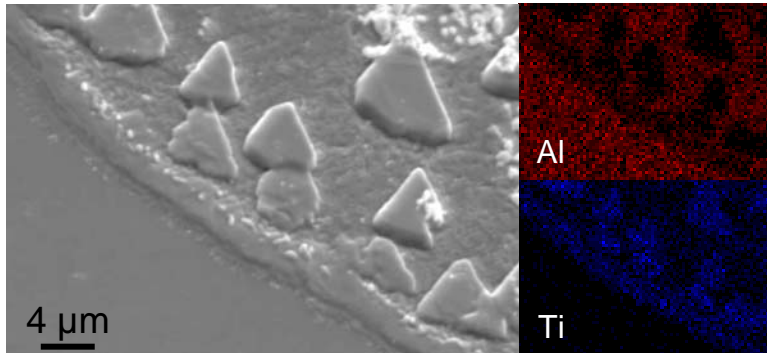
- o Début de la formation de gros cristaux riches en Ti
- o Début de la dissolution de l'alumine aux endroits où cette nouvelle phase apparaît

# Microstructure de l'interface a 1000°C



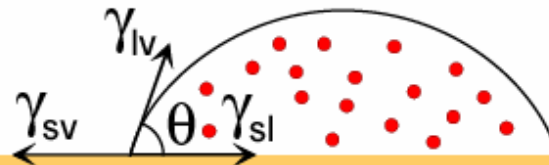
“îles” de produit de réaction:

- Majoritairement proche de la ligne triple.
- Semble croître par épitaxie sur le saphir.
- Oxyde de Ti ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ).
- Monocristaux ? de 50-100 nm d'épaisseur déposés sur la surface du saphir.





# Formation d'une arrête: équilibre 2D

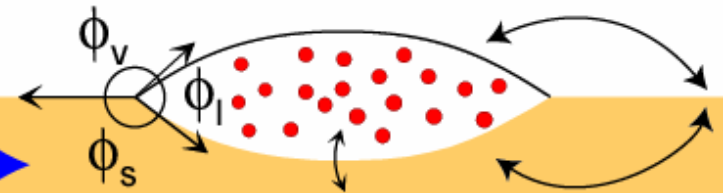
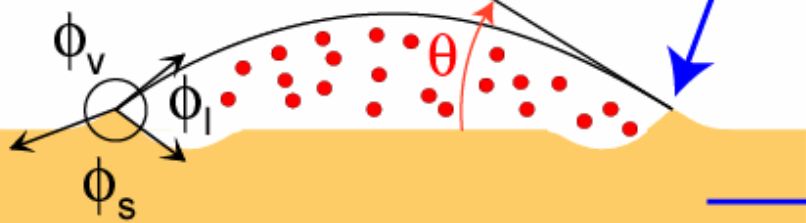
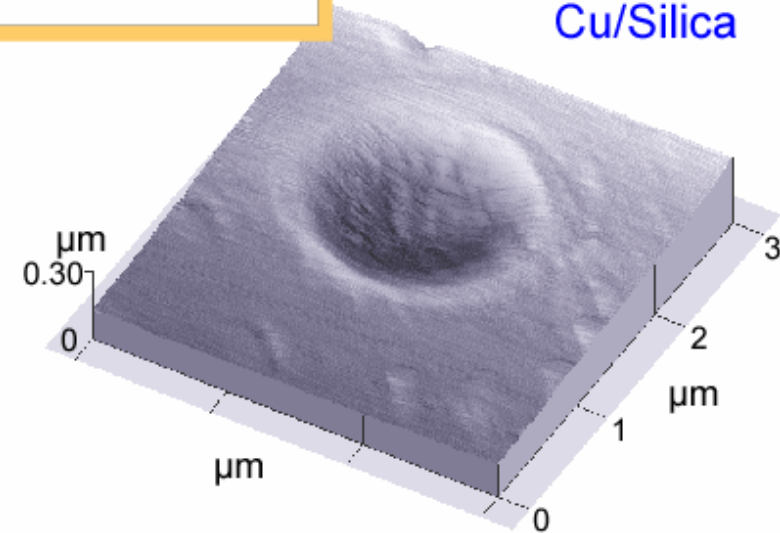
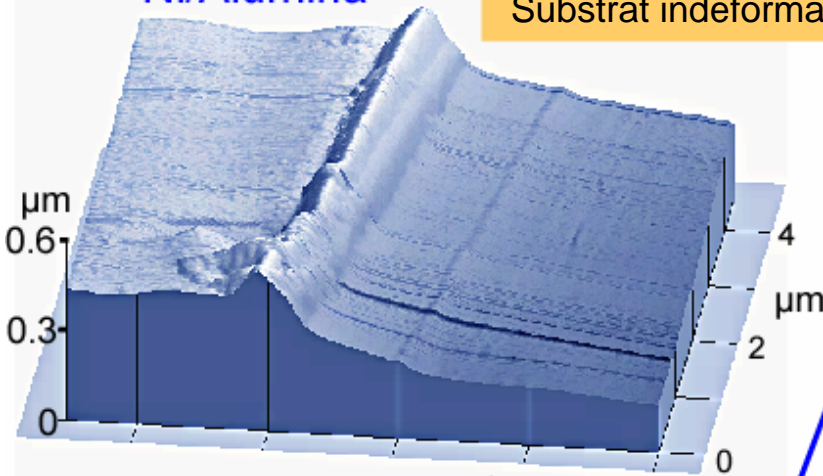


Temps court/  
Substrat indéformable

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos\theta + \gamma_{ls}$$

Ni/Alumina

Cu/Silica



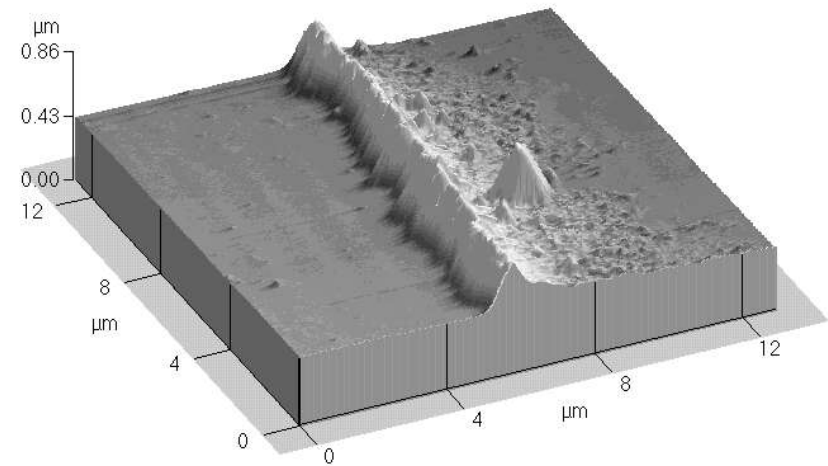
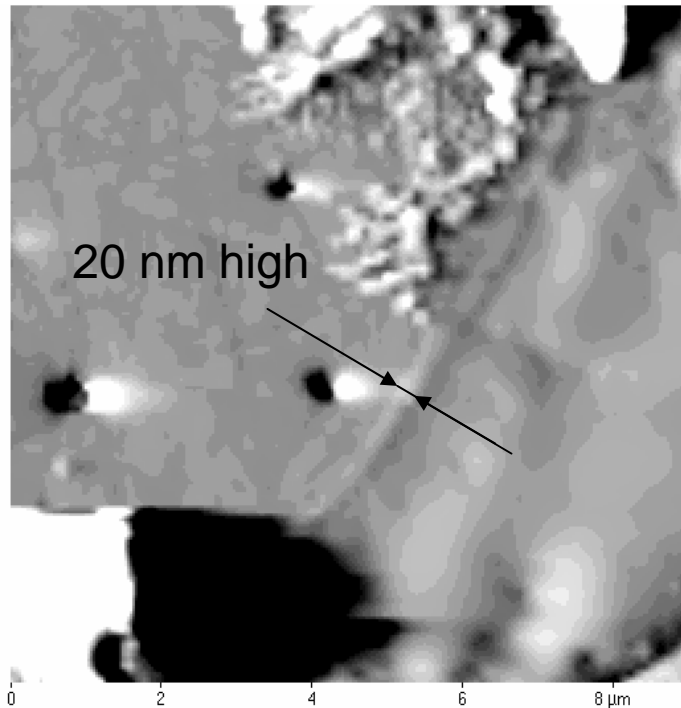
$$\frac{\gamma_{sv}}{\sin\phi_l} = \frac{\gamma_{sl}}{\sin\phi_v} = \frac{\gamma_{lv}}{\sin\phi_s}$$

Diffusion locale

Équilibre complet

# Microstructure de l'interface: étude en MFA

- Présence d'une arrête à une double échelle:

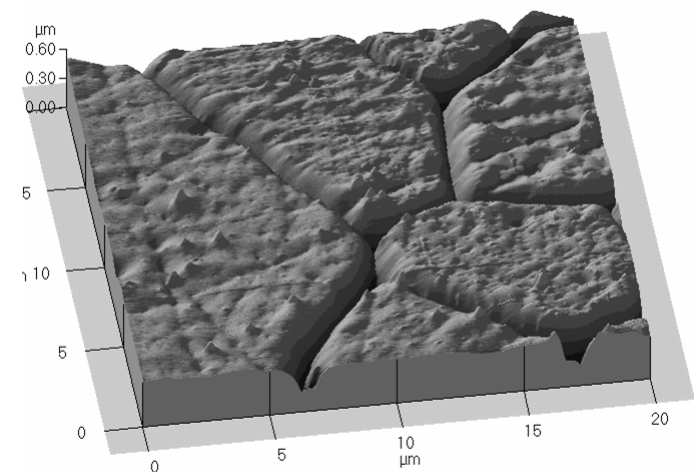
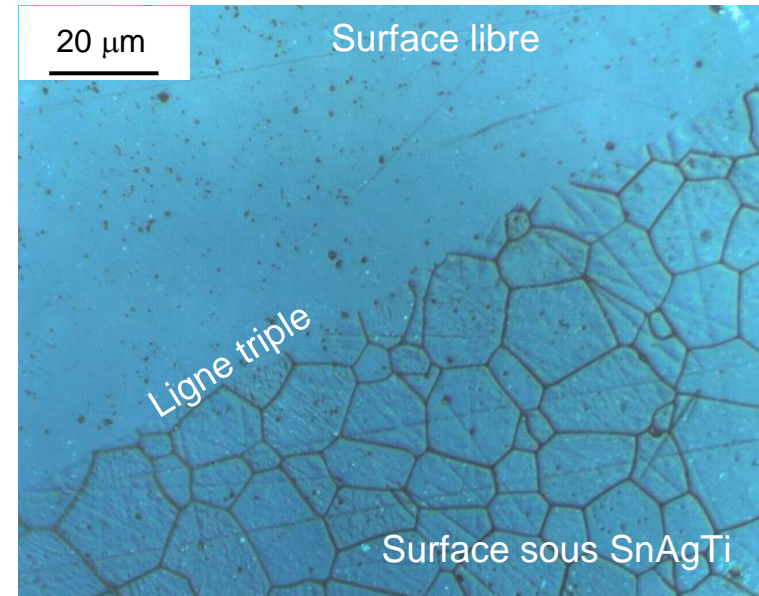


Échelle nanométrique : arrête d'alumine

Échelle micrométrique: croissance d'oxyde de Ti sur l'arrête d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  préexistante.

# Gravure des joints de grains

- Conditions:
  - 1000°C, sous vide, sur alumine ultrapure
- Résultats:
  - Gravure sous les gouttes contenant Ti
  - Pas de gravure sur la surface libre ni sous les gouttes sans Ti



# Gravure des joints de grains

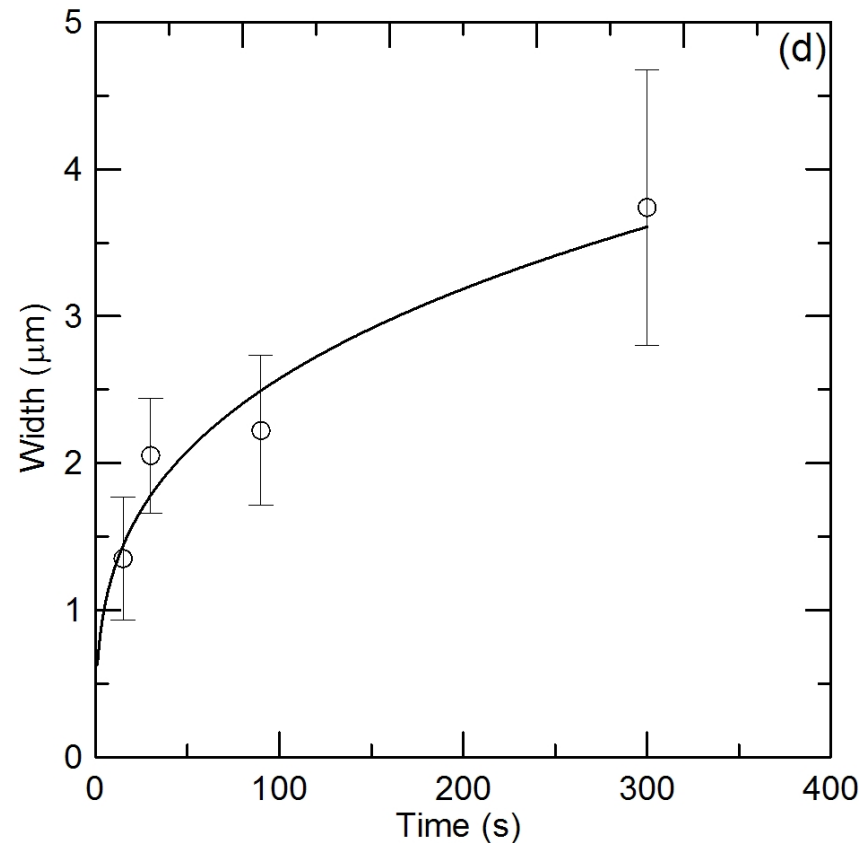
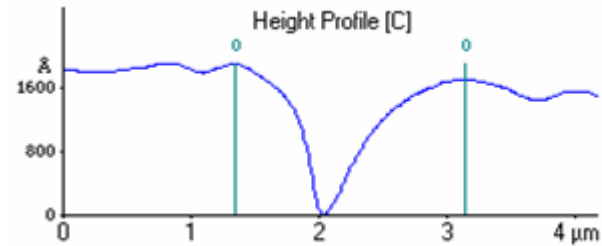
o Épaulements autour des joints de grains:

➤ Gravure contrôlée par diffusion

o Largeur des joints ( $w$ ) proportionnelle à  $t^{0,3}$ :

➤ Accélération de la diffusion de surface: aucun argument physique...

➤ Diffusion volumique: accélérée par présence d'Al dans la goutte



NB:  $w \propto t^{1/2}$ : dissolution - reprecipitation  
 $w \propto t^{1/3}$ : diffusion volumique  
 $w \propto t^{1/4}$ : diffusion en surface.

# Formation de la microstructure: composition du métal

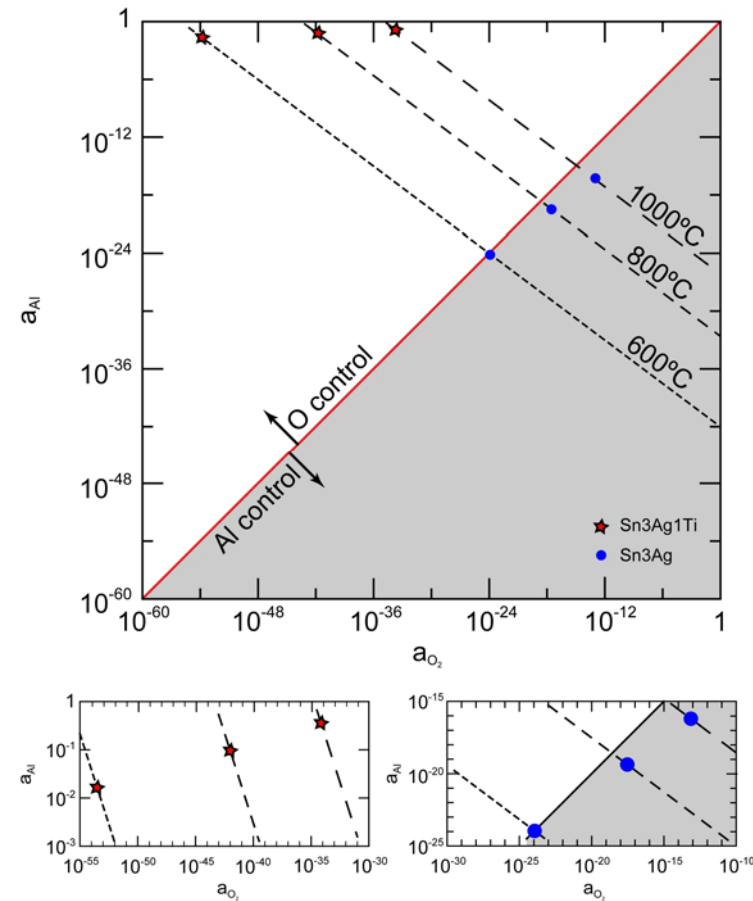
## Hypothèses:

- Ti métallique (cad activité d'O<sub>2</sub> inférieure à celle nécessaire a la formation de TiO

$$a_{Ti}^2 \cdot a_{O_2} = p_{O_2}^{eq, TiO} (T)$$

- Présence d'alumine: relation entre activités d'O<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$a_{Al} = \left( \frac{p_{O_2}^{eq, Al_2O_3} (T)}{a_{O_2}} \right)^{3/4}$$



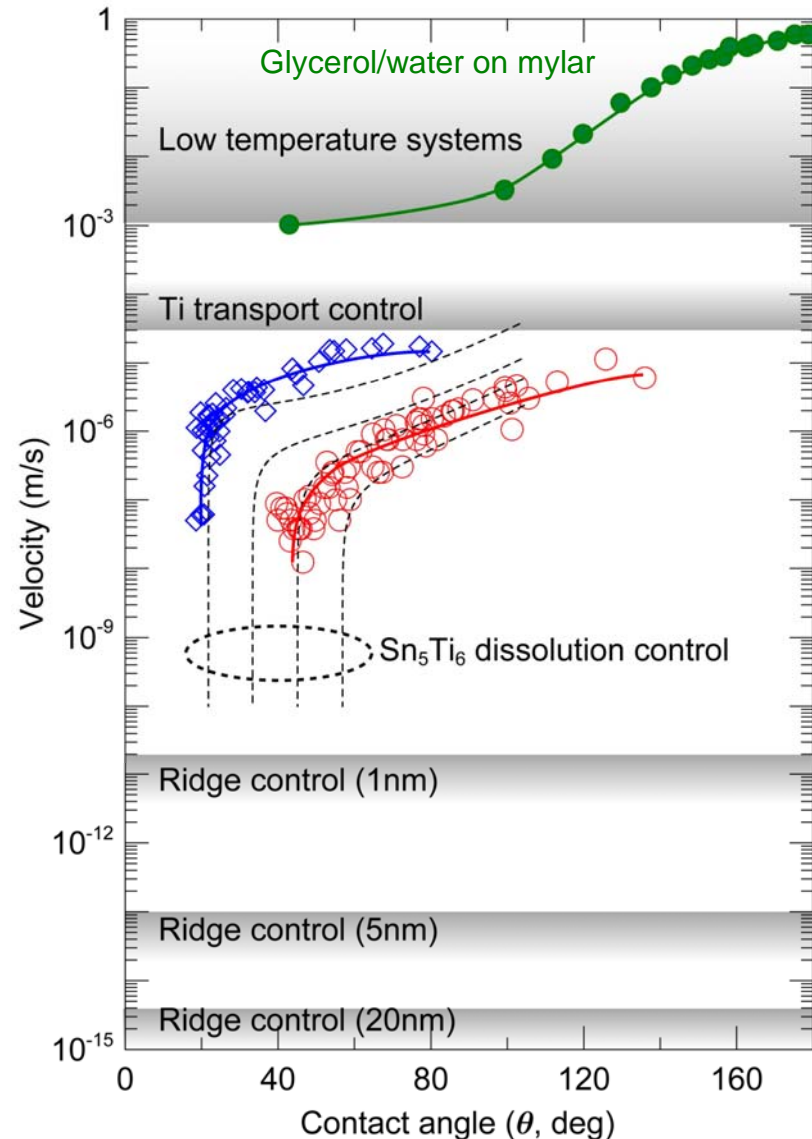


# Formation de la microstructure

- Au chauffage: dissolution du Ti depuis les plaquettes de  $\text{Sn}_5\text{Ti}_6$ .
  - Enrichissement du liquide en Ti.
  - $a_{\text{O}_2}$  diminue dans le métal.
  - Dissolution d'alumine (plus si température augmente).
- Au refroidissement: précipitation d'oxyde de titane et d'alumine.
  - Formation de la phase de réaction discontinue dépend de l'activité en oxygène ?
  - Importance de l'homogénéité du métal ?

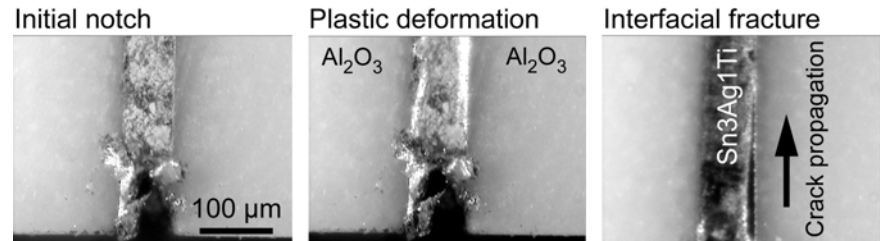
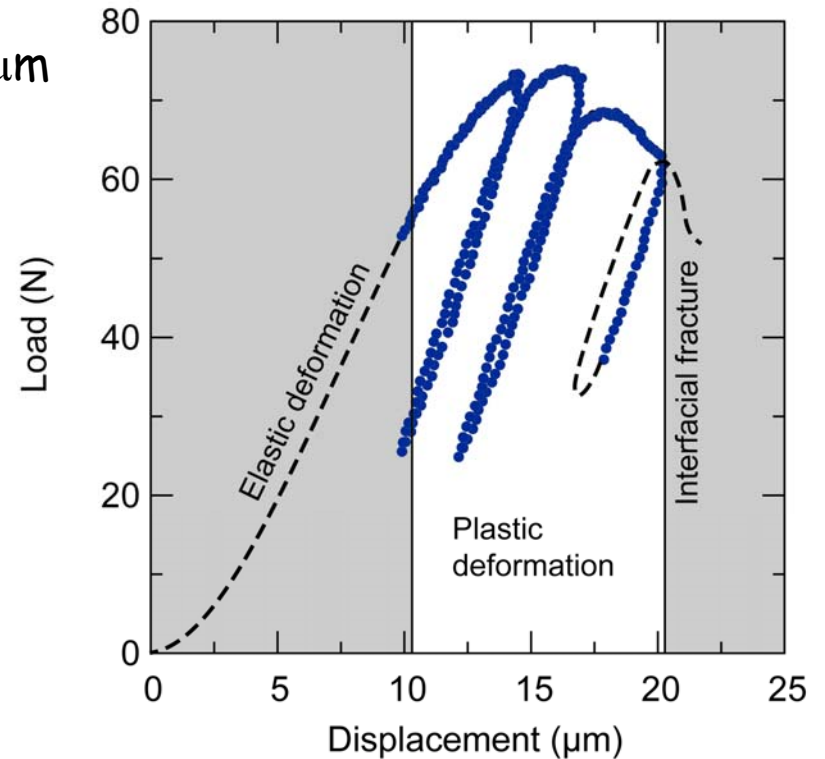
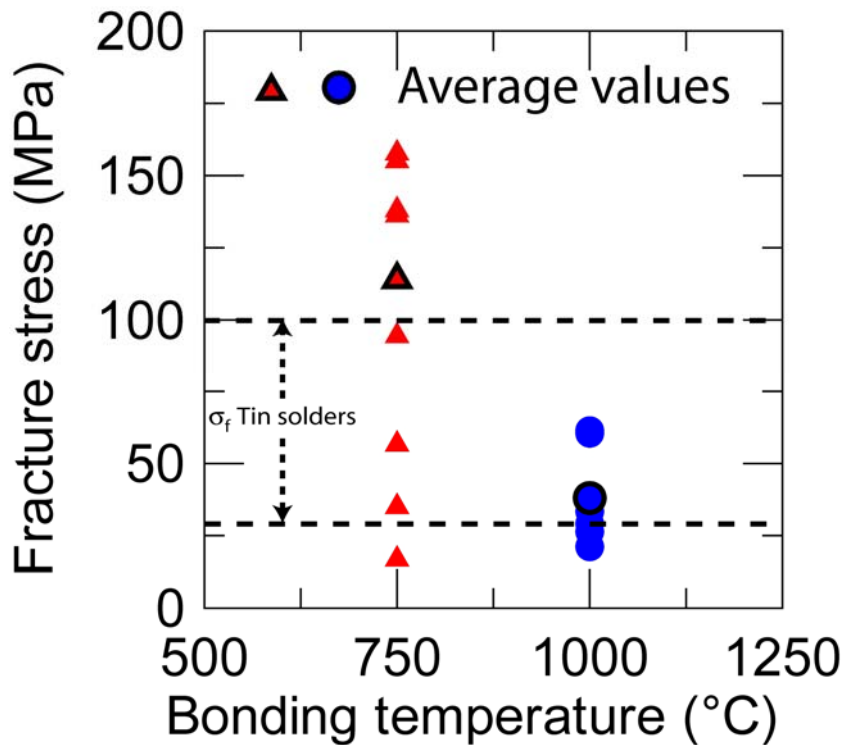
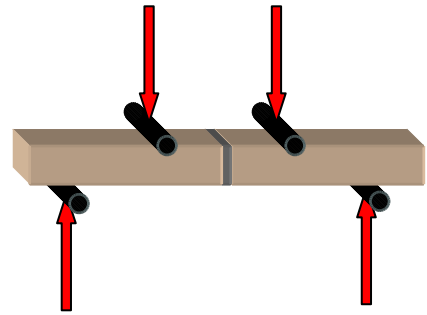
# Mécanisme contrôlant le mouillage

- Contrôle par le transport de Ti :
  - Vitesses calculées trop élevées.
- Contrôle par la dissolution des plaquettes de  $\text{Sn}_5\text{Ti}_6$  :
  - Hypothèses:
    - L'activité de Ti dans le métal est contrôlée par la dissolution des particules de  $\text{Sn}_5\text{Ti}_6$  :
      - Particules sphériques
      - Flux de Ti proportionnel à la différence entre concentration réelle et concentration à saturation dans le métal
    - Adsorption immédiate de Ti sur les différentes interfaces
  - Bon ordre de grandeur.
- Contrôle par mouvement de l'arrête :
  - Vitesses calculées trop basses.



# Propriétés mécaniques:

- flexion 3 et 4 points
- joint métallique de 100  $\mu\text{m}$  entre 2 pièces d'alumine polycristalline



# Conclusion

## o Intérêt pratique:

- Pas très intéressant comme brasure pour la microélectronique : on doit chauffer au dessus de  $600^{\circ}\text{C}$  dans le vide, mais les propriétés sont dégradées dès  $200^{\circ}\text{C}$ .
- Propriétés mécaniques intéressantes.

## o Intérêt théorique:

- Mouillage géré par la dissolution de Ti et son adsorption aux interfaces.
- Le produit de réaction interfacial se forme a haute température et au refroidissement.
- Système compliqué, rendant l'analyse difficile:
  - 5 éléments: Sn, Ag, Ti, Al, O
  - Plusieurs phénomènes en parallèle: dissolution de  $\text{Sn}_5\text{Ti}_6$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , adsorption, formation d'une arrête et de produits de réaction...