(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 546 878**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 08992**

(51) Int Cl³ : C 04 B 35/74, 35/54.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 31 mai 1983.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 49 du 7 décembre 1984.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SLONINA Jean-Pierre.* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Jean-Pierre Slonina.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Orès.

(54) Plaque support d'un substrat céramique, léger, à forte conductivité thermique et coefficient de dilatation adapté pour toutes applications dans le domaine électronique.

(57) L'invention concerne une plaque en composite fibreux constitué soit d'un composite fibres de carbone à matrice carbonée, soit d'un composite fibres de carbone à matrice métallique, soit préférentiellement d'un composite carbone-carbone dont la porosité résiduelle est remplie par un métal pour une utilisation de support d'un substrat céramique comportant des « chips carriers ».

Les plaques sont en partie caractérisées par une densité faible, une forte conductivité thermique proche de celle du cuivre et un coefficient de dilatation proche de celui de l'alumine.

FR 2 546 878 - A1

2546878

L'invention consiste dans l'utilisation et dans la réalisation d'un matériau constitué en fibres de carbone à faible coefficient de dilatation et forte conductivité thermique ou de fibres de carbone revêtues ou encore de fibres de céramiques conductrices telles que des fibres de nitrure de bore, carbure de silicium etc selon une architecture adaptée, consolidée par une matrice constituée d'un ou plusieurs matériaux bons conducteurs comme du graphite, des métaux ou des alliages légers de préférence conducteurs et non carburables, les dits métalloïdes ou métaux enrobant parfaitement l'architecture fibreuse afin d'obtenir un ensemble cohérent, homogène, non poreux ou à faible porosité et ayant entre autres propriétés un coefficient de dilatation proche de celui de l'alumine c'est à dire 60.10^{-} et une conductivité thermique la plus proche de celle du cuivre c'est à dire 380 W/m/°C.

Ces types de supports trouvent des applications notamment pour servir de support de circuits imprimés, de boitiers en microélectronique, de supports de circuits hyperfréquence, de drains ou de radiateurs thermiques ou électronique et en général pour toutes applications du domaine électronique nécessitant l'utilisation de support de faible densité permettant une dissipation thermique élevée par le support lors de l'échauffement ponctuel des composants de type "chips carriers".

Ces matériaux couramment utilisés pour ces applications sont des alliages homogènes Fer-nickel-cobalt ou encore des colaminés constitués d'un insert en invar à très faible coefficient de dilatation global dans le plan soit d'environ 60.10^{-7} /°C très proche de celui de l'alumine. La densité de ces matériaux étant de 8,2 ce qui constitue une gêne pour une utilisation dite "embarquée" (avion, satellite, etc). Par ailleurs, la conductivité thermique pour l'alliage Ni-Co-Fe (type COVAR ou DILVER P) est faible puisqu'elle est de 10 W/m/°C comparée à celle du cuivre qui est de 380 W/m/°C. Il existe une invention déjà décrite en particulier dans le brevet europeen THE BOEING COMPANY O 057 842 A2 du 22.01.1982 avec priorité US 232426 le 09.02.1981 concernant l'adaptation du coefficient de dilatation d'un support de substrat céramique par introduction dans une matrice de résine thermodurcissable de fibres de carbone à haute conductivité dans un pourcentage adéquat. Le matériau ainsi constitué est léger, il possède un coefficient de dilatation adaptable proche de l'alumine, mais sa conductivité est faible et sa température d'utilisation est limitée en fonction des caractéristiques de réfractarité de la matrice en résine . Par ailleurs, ce type de support ne répond

pas en totalité aux diverses normes concernant la résistance au feu.

La présente invention, si elle utilise également la loi des mélanges qui consiste a obtenir un coefficient de dilatation moyen de $60.10^{-7}/°C$ en réalisant préalablement un composite carbone-carbone dont l'architecture fibreuse est adaptée à la réalisation de plaques planes d'épaisseur pouvant varier de quelques mm à plusieurs mm avec une matrice de coke et/ou de pyrocarbone. Le détail de la réalisation de ces composites à haute productivité étant décrit complètement ci-dessous. Ces matériaux tels quels pouvant déjà être utilisés tels quels et étant appréciables en particulier en raison de leur légèreté, de leur forte conductivité, de leur inertie vis à vis d'atmosphère agressive telle que la présence d'humidité et de leur résilience améliorée comparée à des substrats de même type en graphyte polycristallin . Cependant quelquesoit l'architecture adoptée, il apparait très difficile d'obtenir un composite carbone-carbone constitué exclusivement de fibres de carbone et d'une matrice de carbone et ayant un coefficient de dilatation prochede l'alumine.

Le coefficient de dilatation des fibres de carbone est liée à la nature du précurseur de départ et à la nature du traitement thermique effectuée en continu sur la fibre lors desopérations de réticulation sous tension et lors de l'opération de graphitation à des températures supérieures à 2500°C. Les deux types de fibres les plus performants ont pour précurseurs la mésophase de brai et le polyacrylonitrile (PAN). Les fibres à précurseurs brai apparaissent plus performantes en raison de leur grandes orientation cristallographique, en particulier lorsque le traitement thermique dépasse 3000°C. Ces fibres à haut module ou super-haut module sont obtenues par traitement thermique à haute température de fibres continues ou de substrats déjà constitués de fibre de carbone à haute résistance seulement traitées à 1200°C.

Les fibres de carbone sont manipulables selon les procédés textiles au stade réticulé selon les techniques de tissage, tricotage, aiguilletage, et au stade cuit lorsque l'on souhaite obtenir des nappes alignées, des tissus bidimensionnels ou multidimensionnels.

Les architectures envisagées pour les plaques "supports" procèdent de deux principes généraux :

- construction tridimensionnelle obtenue soit par aiguilletage de fibres précurseurs en viscose, en pan réticulé ou en mélange des deux, soit par tissage direct tridimensionnel de fibres cuites ou réticulées (en pan ou en brai) ou crue lorsque le précurseur est de la viscose.

L'architecture tridimensionnelle peut être constituée de n direction (3D,4D, 5D,Etc) afin d'obtenir en règle générale des liaisons dans le plan et selon l'épaisseur, ce qui permet une dissipation thermique isotrope. Elle peut être constituée d'une moquette de type velours (seule la base étant bidimensionnelle).

- construction Aléa Pr :

elle est obtenue en dispersant très régulièrement des fibres de carbone (le plan sous forme de nappes de base. On utilise pour cela les méthode d(l'industrie papetière ou encore de l'industrie des non-tissés :

les taux de fibres en volume peuvent varier de 10 à 50 %. Les architectu fibres définies précédemment peuvent être densifiés selon plusieurs méth

- le dépot chimique en phase vapeur de carbone qui permet créer des gaines concentriques de pyrocarbone autour de chaque fibre. Le ficient de dilatation du pyrocarbone selon le sens de la dilatation est i tique à celui de la fibre et pratiquement négatif jusqu'à 400°C.

- la voie liquide consiste à imprègner le substrat fibreu par un produit organique qui est ensuite carbonisépour ne laisser subsist qu'un squelette de coke. Dans ce cas la matrice n'a pas d'orientation pré rentielle et sa structure se présente comme celle d'un coke. En fonction la nature du précurseur en particulier des brais de houille ou de pétrol on obtiendra après traitement thermique à une température supérieure à 2500°C un coke plus ou moins graphitable.

Les meilleures conductibilités thermiques étant obtenues par l'utilisatio de substrats de fibres de carbone selon les architectures précédemment dé tes et ayant subit un traitement thermique à la plus haute température po ble sans que le matériau se sublime (supérieure à 3000°C à la pression at phèrique) et ayant été imprégné par du pyrocarbone ou/et un produit orga donnant un coke graphitable.

L'ensemble du matériau ainsi réalisé subissant un ou plusieurs traitement thermiques avec ou sans pression mécanique à une température supérieure à 2500°C afin de procéder à la transformation cristallographique du pyrocar bone ou/et du coke graphitable. Une variante consiste à utiliser des cat seurs de graphitation sous formes de traces (bore, Fe, Co, Ni, etc) qui pe mettent une transformation ménagée à plus basse température.

Dans la plupart des cas, le coefficient de dilatation dans le plan est de l'ordre de 10 à 20.10^{-7}/°C. L'une des solutions proposées pour augmenter coefficient de dilatation est d'utiliser une poudre de charge constituée graphite naturel ou artificiel très fin incorporé dans la texture fibreus ou encore des billes sphériques de coke ce qui permet d'obtenir une idotr des propriétés du matériau et d'augmenter ainsi le coefficient de dilatat Cette solution est une première amélioration vers la recherche d'un suppo parfait de substrat céramique.

Une seconde approche consiste à réaliser un composite fibre-métal ayant un efficient de dilatation dans le sens plan adapté au coefficient de l'alumi c'est à dire d'environ $6,10^{-6}$°C. Les exemples de calculs et de réalisation seront décrit en utilisant la fibre de carbone à haute caractéristique, de précurseurs variés et d'architecture adaptée, la matrice étant d'aluminium

ou par un alliage d'aluminium, mais la liste des métaux utilisables n'est pa limitative. Il peut s'agir, en particulier, du nickel, du cuivre, etc.... Ce pendant, l'aluminium et ses alliages apparaissent les plus performants au ni veau du coût et du poids.

La loi de TURNER pour un composite unidirectionnel constitué de fibres court ou longues s'exprime ainsi :

$$\alpha C = \alpha_F V_F \frac{E_F}{E_C} + \alpha_M V_M \frac{E_M}{E_C}$$

α_C : coefficient de dilatation du composite

α_F : coefficient de dilatation de la fibre

α_M : coefficient de dilatation de la matrice métalique

V_F : quantité de fibres en volume

V_M : quantité de métal en volume

E_F: module d'elasticité de la fibre

E_M: module d'élasticité du métal

E_C: module d'élasticité du composite

A titre d'exemple, envisageons deux taux de fibres de carbone en volume en utilisant les valeurs suivantes :

α_F : $-10^{-6}/°C$

α_M : $25.10^{-6}/°C$

E_F : 150000 MPa

E_M : 70000 MPa

E_C : 110000 MPa

<u>45 % en volume</u> :

α_C : $8.10^{-6}/°C$

selon le sens des fibres

<u>60 % en volume</u> :

α_C : $5,5.10^{-6}/°C$

selon le sens des fibres

On peut donc, après ce calcul, adapter la nature du support à la céramique. Ceci suppose évidemment une bonne liaison fibre-matrice.

Les architectures suivantes peuvent être adoptées :

- nappes unidirectionnelles croisées ou non, constituées de fibres alignées longues ou courtes.
- tissu constitué de fibres longues
- tissu constitué de fibres courtes torsadées
- mat de fibre

- feutre constitué de fibres dispersées aléatoirement et aiguil
- tissu tridimensionnel,

Les fibres utilisées sont, soit des fibres de carbone à haute résistance, préférentiellement des fibres à haut module d'élasticité, soit un mélange deux variétés selon les modules d'élasticité souhaités pour le composite.

Les précurseurs des fibres de carbone sont, soit le polyacrylonitrile, so: préférentiellement la mésophase de brai,

Afin de protéger la fibre lors de la réalisation du composite, on effectue préalablement un dépot de pyrocarbone ou préférentiellement un dépot de ca bure de silicium pyrolytiqué ou encore un co-dépôt (par exemple, C + CSi c C + CTa : liste non limitative).

Il existe deux raisons principales pour utiliser ce mode opératoire :

- création d'une barrière protectrice entre la fibre de carbone l'aluminium afin d'éviter la carburation de l'aluminium qui provoquerait à terme une destruction du composite par l'action de l'eau de l'atmosphère s le carbure d'aluminium.

- accentuation de la conductivité thermique du substrat fibreux, gaine en pyrocarbone enrobant chaque fibre étant, après traitement thermiq à une température supérieure à 2500°C, extrêmement conductrice de la chale

Les deux types de solutions envisagées consistent :

-soit à utiliser un carbone-carbone multidirectionnel chargé afi d'augmenter son coefficient de dilatation mais dans ce cas les valeurs obt dans le plan sont en général comprises entre 20 et 50.10^{-7}/°C.

- soit à utiliser un composite fibres de carbone-métal et dans c cas il est nécessaire d'avoir un très fort taux de fibres, pour que le coe ficient soit compris entre 70 et 90.10^{-7}/°C.

L'objet et l'interet principal de l'invention consiste à utiliser les deux techniques afin dans un premier temps d'obtenir un composite carbone-carbo très graphité donc très conducteur de la chaleur dans le plan, et perpendic rement au plan, ce matériaux poreux étant obtenu, il est possible adjoindr dans la porosité soit par imprégnation de métal, soit par adjonction de fe les, fibres métalliques, tissés de fibres métalliques, soit par dépot elect lytique, par dépot chimique en phase vapeur, par dépot physique en phase v par aérosol, etc.

Un tel procédé permet d'ajuster parfaitement le coefficient de dilatation de plaque support tout en bénéficiant des avantagessuivants :

- légèreté : 1,6 à 1,8 g/cm^3 au minimum pour le carbone-carbone
  2, à 2,4 g/cm^3 pour un composite carbone-carbone inf: d'aluminium ou d'alliage léger ou encore comportant de part et d'autre du c posite carbone-carbone une couche métallique continue liée au carbone-carb par collage, brasage, plasma, etc.
- 3 à 4 g/cm^3 pour un composite infiltré de cuivre.
- très forte conductivité thermique comprise entre 250 et 400 W/m

- bel aspect de surface facilitant en particulier les opérations de brasure ou de collage avec les plaques d'alumine supports de "chips carriers".
- résistance mécanique suffisante comprise entre 200 et 500 MPa à la flexion selon le taux de métal incorporé et module d'élasticité compris entre 2000 et I0000 MPa.

Le support est constitué partiellement d'aluminium, il demeure possible après usinage final d'effectuer une oxydation anodique qui crée en surface ou dans les trous, une couche uniforme isolante d'alumine.

EXEMPLE I

Réalisation par tissage d'un substrat fibreux tridimensionnel en fibres de carbone ex-Pan d'épaisseur 2 mm, de largeur 200 mm et de longueur 300 mm. et de densité apparente 0,5.
-Imprégnation en phase vapeur par craquage de gaz naturel dans un four régulé à I030° C, sous pression de I0 torrs. Densification entre plaques de graphite polycristallin jusqu'à une densité de I,7.
Traitement thermique de graphitation à une température de 2800° C pendant 2 h sous atmosphère neutre ou réductrice.
-Usinage à une épaisseur de I,6 mm du composite carbone-carbone ainsi réalisé.
-Imprégnation par vide et pression en effectuant une immersion dans du cuivre en fusion. La cuivre en fusion pénètre dans la porosité et est refroidi par passage dans une zône maintenue à une température plus basse.
Utilisation comme drain thermique pour les circuits imprimés.

Exemple 2

Réalisation par empilement de mats de fibres de carbone ex-brai d'un substrat d'épaisseur I0 mm, et de section I00 x I00 mm
Imprégnation en phase liquide avec du brai de houille jusqu'à une densité de I,4, puis graphitation à une température de 2800 ° C.
Cycles d'imprégnation, de carbonisation et de graphitation jusqu'à obtenir une densité de I,6.
Imprégnation du composite carbone-carbone par un pyrocarbone ou un pyrocarbure de silicium ou un mélange des deux afin de protéger

les fibres de carbone et la matrice en carbone.

Usinage aux cotes d'un boitier pour la microélectronique.

Imprégnation par l'aluminium fondu.

La porosité de l'ordre de 20% est remplie par le métal sans qu'il y ait attaque ultérieure et décomposition de la matrice de coke cours du temps sous l'action de l'humidité de l'atmosphère en ra du dépôt in situ de pyrocarbone et de pyrocarbure.

REVENDICATIONS

I- Plaque constituée d'un matériau composité à fibres dans une matrice métallique ou métalloïdique, utilisable dans l'industrie électronique comme support de substrat céramique en particulier portant des "chips carriers" caractérisé par le fait que les dites fibres sont préférentiellement des fibres de carbone à faible coefficient de dilatation et forte conductivité thermique ou toute autre fibre minérale caractérisée par le fait que les dites matrices sont soit métalliques comme du magnésium, de l'aluminium, du cuivre etc ou des alliages métalliques, soit métalloïdiques comme du carbone pouvant être sous forme de pyrocarbone, pyrographite, graphite, coke, etc. et étant particulièrement interessante pour l'application sus-visée en raison de leur légèreté et de leur forte conductivité thermique de -50°C à 300°C, la combinaison des dites fibres et des dites matrices dans certains pourcentages et sous certaines architectures faisant partie de l'invention permettant d'obtenir un coefficient de dilatation adapté à celui de l'alumine une forte conductivité thermique et une densité faible ce qui demeure favorable en particulier pour les applications électroniques dites embarquées.

2-Plaque support de substrat céramique selon la revendication I de composite carbone-carbone constitué de fibres de carbone et d'une matrice de carbone caractérisée notamment par l'utilisation de fibres de carbone à précurseur brai ou à précurseur Pan ou tout autre précurseur à très forte conductivité thermique sous une architecture de fibres aléatoires, nappes, tissus bidimensionnels, tissages tri et multidirectionnels et caractérisée par une matrice en carbone obtenue soit par déposition en phase vapeur de carbone, soit par décomposition thermique de matières organiques tel que brai, résine furanique etc afin d'obtenir un coke.

Les composites carbone-carbone ainsi obtenus subissant des traitements thermiques à des températures supérieures à 2500 °C et pouvant dépasser 3000°C afin de graphiter le matériau et d'obtenir un carbone-carbone résilient, léger, à bonne caractéristique mécanique, bon conducteur thermique et à coefficient de dilatation proche de 60.10^{-7} /°C.

3 - Plaque selon les revendications I et 2 caractérisées en ce que le substrat fibreux est constitué d'une moquette de type velours pouvant contenir ou non une charge en graphite en poudre, billes de coke permettant du fait de cette orientation des fibres perpendiculairement au plan, d'ajuster le coefficient de dilatation dans le plan et surtout d'évacuer les calories du substrat céramique à l'intérieur du support.

4 - Plaque selon les revendications I et 2 constituée de tissus tridimensionnels à taux de fibres de carbone variables mais en particulier égal ou supérieur à 25% en volume la densification de ce substrat à l'aide d'une matrice en carbone étant effectué par tout moyen et en particulier par dépôt chimique en phase vapeur.

5 - Plaque selon les revendications 1,2,3,4, subissant un traitement de graphitation purement thermique avec ou sans effet d'une pression mécanique, avec et sans addition de promoteur de graphitation.

6 - Plaque selon la revendication 5 dans laquelle ont été ajoutés des promoteurs de graphitations tels que Bore, Fer, Co, Nickel en faible quantité qui favorise la transformation du carbone en graphite selon des processus connus afin d'augmenter en particulier la conductivité thermique et de diminuer la résistance électrique.

7 - Plaque selon la revendication 1 constituée de fibres de carbone, de fibres de carbone revêtues de pyrocarbone, pyrocarbure ou de toute couche protectrice, de fibres céramiques ou métalliques seules ou mélangées selon des technologies d tissage, nappage, aiguilletage, tricotage etc... avec un taux de fibres adapté afin que le mélange intime de métal ou d'alliage métallique par tout moyen fusion, plasma, dépôt sous vide etc..permette d'obtenir un matériau à coefficien de dilatation adaptable en particulier proche de celui des céramiques supports de "chips-carriers" tels que les alumines. Les métaux pouvant en particulier être constitués de magnésium, zirconium, aluminium, cuivre etc.. ou de différents alliages.

8 - Plaque réalisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que cette plaque subit un traitement complémentaire d'imprégnation métallique dans la porisité résiduelle afin d'augmenter sa conductivité thermique, mais surtout d'ajuster son coefficient de dilatation global à celui des supports céramiques à coefficient de dilatation $60 \times 10^{-7}/C$.

9 - Plaque réalisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que des plaques conductrices métalliques sont disposées de part et d'autre et lié au composite carbone-carbone par collage avec une colle conductrice ou par tout autre

moyen tel que revêtement au chalumeau à plasma.colaminage,dépôt physique ou chimique en phase vapeur etc.

Le métal appliqué étant préférentiellement de l'aluminium du magnésium,du cuivre,du zirconium etc ou des alliages de ces différents métaux.

IO-Plaque selon les revèndications 7,8 et 9 constituée de fibres de carbone, éventuellement du carbone de la matrice, d'aluminium ou d'alliage d'aluminium caractérisée en ce qu'elle subit une oxydation anodique de surface.Cette transformation locale d'aluminium en alumine permettant d'obtenir un support bon conducteur thermique et bon isolant électrique.