

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication :

**3 078 497**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**18 51857**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 23 K 35/26 (2018.01), H 05 K 3/34**

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 CREME A BRASER, PROCEDE DE PREPARATION D'UNE TELLE CREME A BRASER ET PROCEDE DE BRASAGE LA METTANT EN ŒUVRE.

②2 Date de dépôt : 05.03.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 06.09.19 Bulletin 19/36.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 13.03.20 Bulletin 20/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IRT SAINT EXUPERY —FR,  
UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE 3 FR et  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LE TRONG HOA, ROUMANILLE  
PIERRE, PERUSIN SIMON, BACO-CARLES  
VALÉRIÉ, TAILHADES PHILIPPE, GOUGEON  
MICHEL et BONNINGUE CORINE.

⑦3 Titulaire(s) : IRT SAINT EXUPERY, UNIVERSITE  
PAUL SABATIER TOULOUSE 3, CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

⑦4 Mandataire(s) : IPSIDE.

**FR 3 078 497 - B1**



La présente invention s'inscrit dans le domaine de l'assemblage de pièces par brasage, et plus particulièrement par brasage dit à basse température, c'est-à-dire réalisé à une température inférieure ou égale à 260°C environ.

5 La présente invention concerne plus précisément une crème à braser, du type adapté à la réalisation de brasage à basse température, ainsi qu'un procédé de préparation d'une telle crème à braser. L'invention concerne également l'utilisation d'une telle crème à braser pour l'assemblage de pièces  
10 métalliques par brasage, ainsi qu'un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques au moyen d'une telle crème à braser, et un assemblage de deux pièces métalliques obtenu par un tel procédé. L'invention concerne en outre un procédé plus global de fabrication d'une carte électronique double-face, qui met en œuvre un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'invention.

15 La présente invention trouve tout particulièrement, mais non limitativement, application dans le domaine de l'électronique, pour l'assemblage les uns aux autres de différents composants métalliques, par exemple de composants électriques ou électroniques sur des cartes de circuits imprimés.

20 Le brasage est une technique couramment mise en œuvre pour réaliser des joints d'assemblage, également nommés brasures ou joints brasés, entre les pièces métalliques à assembler. La brasure vise à assurer trois fonctions principales : l'interconnexion électrique entre les pièces, leur assemblage mécanique et le transfert de chaleur d'un composant à l'autre, par  
25 exemple entre un composant électrique ou électronique et un circuit imprimé.

Le matériau utilisé pour la réalisation de la brasure est communément nommé crème à braser. Il s'agit d'un matériau contenant des particules métalliques, typiquement de taille inférieure à 100 µm, qui fondent à une température inférieure à celle des matériaux constituant les pièces à  
30 assembler.

Afin de réaliser l'assemblage des pièces métalliques, la crème à brasier est déposée entre les pièces, et l'ensemble est soumis à un traitement thermique à une température supérieure à la température de fusion des particules métalliques. Le métal en fusion mouille alors localement les pièces.

5 Après la solidification qui intervient lors du retour à la température ambiante, la brasure solide ainsi formée assure la connexion électrique entre les pièces, ainsi que leur liaison mécanique.

De manière classique, la composition de la crème à brasier est choisie pour que la brasure formée possède de bonnes propriétés de tenue mécanique et de conduction thermique et électrique. Elle est typiquement formée à base de métal ou d'alliage métallique, le plus souvent à base d'étain, sous forme d'alliage avec un ou plusieurs métaux parmi l'argent, le cuivre, le fer, le bismuth, l'indium, l'antimoine, le nickel, le zinc, etc. La plupart des alliages couramment utilisés sont des eutectiques ou sont de composition proche. Dans  
10 la pratique, les alliages de composition proche de l'eutectique étain-argent-cuivre (Sn-Ag-Cu, désigné par l'abréviation SAC, de température de fusion d'environ 217 °C) ou les alliages contenant du bismuth, comme l'eutectique étain-bismuth SnBi, de température de fusion d'environ 139 °C, sont  
15 fréquemment utilisés dans l'industrie électronique.

20 La crème à brasier peut également contenir, outre la poudre métallique, un ou plusieurs composés que l'on désigne collectivement sous le terme de flux, qui permet d'éliminer les oxydes des surfaces métalliques et de la brasure fondue, pour réduire la tension de surface et améliorer l'écoulement, de prévenir une oxydation potentielle pendant le brasage, et de favoriser le  
25 transfert de chaleur vers la brasure pendant le brasage.

Elle contient en outre de manière classique un véhicule, qui sert d'agent de transport aux particules métalliques et au flux, et donne à la crème à brasier les propriétés de rhéologie adéquates.

La crème à brasier se caractérise notamment par sa température de  
30 fusion, lorsque la substance métallique de brasage mise en œuvre est un métal ou un alliage métallique eutectique ; ou, lorsqu'il s'agit d'un alliage métallique

qui n'est pas un eutectique, elle se caractérise par sa température de solidus, en-dessous de laquelle l'alliage métallique se trouve entièrement en phase solide, et sa température de liquidus, en-dessus de laquelle l'alliage métallique se trouve entièrement en phase liquide. Ces températures sont usuellement  
5 déterminées par analyse thermique différentielle, généralement à pression atmosphérique et sous atmosphère neutre ou réductrice pour ne pas oxyder le métal.

Parmi les multiples domaines d'application de l'assemblage par brasage, celui de la fabrication des cartes électroniques double-face a fait  
10 l'objet de recherches plus particulières.

Comme illustré sur la figure 1, la fabrication d'une carte électronique double-face s'effectue classiquement, lors d'une première étape, en positionnant des composants 11 sur une première face 101 d'une carte 10 à circuits imprimés placée à l'horizontale. En vue de l'établissement ultérieur d'un  
15 bon contact électrique et d'une fixation mécanique solide entre le composant 11 et le circuit imprimé sur la carte 10, une crème à braser 12, à base de particules d'alliage métallique de brasage, est déposée sur la première face 101 de la carte 10, et le composant 11 est positionné sur la crème à braser 12, qui forme alors une interface entre ce composant 11 et la carte 10.  
20 L'ensemble est soumis à un traitement thermique 15, qui comprend le chauffage de l'ensemble à une température supérieure à la température de fusion de l'alliage métallique de brasage, puis un refroidissement à température ambiante. Sous l'effet du chauffage la matière organique de la crème à braser 12 se décompose et les particules métalliques fondent. Le métal en  
25 fusion mouille alors localement le composant 11 et le circuit électrique situé sur la première face 101 de la carte 10. Il se solidifie ensuite lors du retour à la température ambiante. On obtient alors, entre le composant 11 et la première face 101 de la carte 10, une brasure 13 qui assure leur contact électrique et leur liaison mécanique.

30 Lors d'une deuxième étape 16, la carte 10 est retournée de manière à pouvoir effectuer les mêmes opérations sur sa deuxième face 102, opposée à

la précédente. Tout d'abord, lors d'une troisième étape 17, des composants 14 sont positionnés sur la deuxième face 102 de la carte 10, sur de la crème à braser 12' qui a été préalablement déposée sur cette deuxième face 102 et qui est de ce fait insérée entre les composants 14 et cette deuxième face 102.

5 L'ensemble est soumis à un traitement thermique 18, qui comprend, comme le précédent, le chauffage de l'ensemble à une température supérieure à la température de fusion de l'alliage métallique de brasage, puis un refroidissement à température ambiante. On obtient ainsi, entre le composant

10 14 et la deuxième face 102 de la carte 10, une brasure solide 13' qui assure leur contact électrique et leur liaison mécanique. Cependant, le second traitement thermique provoque également la fusion des particules métalliques formant la brasure 13 sur la première face 101 de la carte 10. Sous l'effet de son poids, le composant 11, qui avait précédemment été fixé par brasage sur la première face 101 de la carte 10, se détache de cette dernière, comme

15 illustré en 19 sur la figure 1.

Trois alternatives ont été proposées par l'art antérieur pour éviter que la gravité n'engendre ainsi la chute des composants fixés sur la première face de la carte électronique. Ces trois alternatives présentent cependant toutes des inconvénients.

20 Selon une première alternative, la crème à braser utilisée pour le brasage des composants sur la deuxième face de la carte est différente de celle utilisée pour la première face, et est choisie de sorte que le point de fusion des particules qu'elle contient soit inférieur à celui des particules que renferme la crème mise en œuvre pour la première face. Ce choix permet

25 d'effectuer le deuxième traitement de brasage à une température inférieure à la température du premier traitement de brasage, et d'éviter ainsi lors du deuxième traitement de brasage la fusion des brasures formées sur la première face de la carte. Dans ce cas, la fabrication d'une carte double-face complète requiert impérativement l'utilisation de deux crèmes à braser

30 différentes, et donc le nettoyage du dispositif de dispense de la crème entre les deux étapes de brasage ou le recours à deux dispositifs de dispense

indépendants. La température maximale que peut atteindre la carte sans risque de dommages irréversibles lors de son utilisation est par ailleurs diminuée. La fiabilité des cartes soumises à des augmentations accidentelles de température se trouve donc réduite du fait de leur procédé de fabrication.

5            Selon une deuxième alternative proposée par l'art antérieur, la même crème à braser est utilisée pour les deux faces de la carte. En revanche, ne sont fixés sur la première face que les composants de faible masse. Plus précisément, les composants sélectionnés sont ceux dont le rapport « poids / surface par laquelle ils sont liés à la carte » est faible. Lors du  
10    retournement de la carte et du chauffage pour le deuxième brasage, ces composants restent dans leur position sous l'effet des forces de capillarité entre la brasure fondue et le composant d'un côté, et entre la brasure fondue et la carte de l'autre. La limitation liée au rapport poids/surface défini ci-dessus contraint toutefois la conception globale de la carte, en interdisant le choix de  
15    certains composants pour la première face.

Le recours temporaire à des adhésifs destinés au maintien des composants sur la carte est une troisième alternative proposée par l'art antérieur. L'allongement du temps de manipulation et les coûts associés pénalisent toutefois fortement ce procédé.

20           Les trois alternatives décrites ci-avant présentent donc des inconvénients qui ne peuvent être évités si on utilise uniquement des crèmes à braser conventionnelles, telles que décrites ci-avant.

Il a autrement été proposé par l'art antérieur, illustré par exemple par le document US 2015/0008253, d'ajouter dans la crème à braser, en quantité  
25    minoritaire, une deuxième poudre métallique susceptible de diffuser dans l'alliage métallique de brasage en fusion lors de l'opération de brasage. Cette diffusion en cours de brasage peut en effet modifier la composition de l'alliage métallique dans la brasure formée, et peut de ce fait augmenter la température permettant d'atteindre la fusion complète de cet alliage. La brasure ainsi  
30    formée devient alors plus résistante à la température appliquée lors de la mise en œuvre de la seconde étape de brasage. Toutefois, les principales difficultés

rencontrées pour les solutions de ce type sont liées aux temps de diffusion nécessaires à la modification de la composition de l'alliage métallique de brasage. Le brasage n'apporte en effet qu'une faible énergie thermique, qui ne facilite pas la diffusion dans l'eutectique liquide des éléments contenus dans  
5 les particules métalliques ajoutées. Des temps de diffusion longs sont donc nécessaires pour obtenir une réelle efficacité de modification des propriétés de la brasure, et leur durée est à la fois peu compatible avec la productivité industrielle requise lors de la fabrication des cartes électroniques et avec la préservation des composants contre un vieillissement prématuré.

10 Il existe ainsi toujours à l'heure actuelle un besoin pour un procédé de fabrication de cartes électroniques double-faces qui permette de fabriquer de telles cartes de manière simple, rapide et économique.

Visant à développer un tel procédé, les présents inventeurs ont découvert que, de manière tout à fait surprenante, l'ajout d'un composé  
15 métallique particulier dans une crème à braser de composition conventionnelle permet de modifier efficacement et de manière contrôlée le comportement de cette crème à braser, ou de la brasure qu'elle permet d'obtenir, lors de leur exposition à une élévation de température, sans pour autant diminuer de manière significative les performances de la brasure formée en termes de  
20 conductivité électrique, conductivité thermique et résistance mécanique.

Selon le choix du métal entrant dans la constitution de ce composé, son ajout dans une crème à braser conventionnelle permet efficacement et rapidement, soit de diminuer la température de fusion du métal ou de l'alliage métallique classiquement contenu dans la crème à braser, si bien que cette  
25 crème à braser peut être mise en œuvre à des températures de brasage plus basses, soit d'augmenter la température de refusion de la brasure formée à partir de cette crème à braser, si bien que cette brasure peut non seulement supporter des températures plus élevées que les brasures obtenues à partir de la crème à braser conventionnelle correspondante, mais qu'elle résiste en  
30 outre à des contraintes d'arrachement plus élevées au voisinage de la température de brasage recommandée pour cette crème à braser

conventionnelle.

Ainsi, la présente invention vise à proposer une crème à braser, ainsi qu'un procédé de brasage qui la met en œuvre, qui permette de réaliser des brasures résistant à des contraintes d'arrachement élevées au voisinage de leur température de brasage et/ou conservant leurs fonctionnalités, notamment en terme de liaison mécanique des pièces assemblées, au-delà de cette température. De manière plus générale, la présente invention vise à proposer une crème à braser dont le comportement sous élévation de température est modifié par rapport à une crème à braser classique à base du même métal ou alliage métallique de brasage, cette modification ayant lieu rapidement dans les conditions thermiques classiquement mises en œuvre pour les brasages à basse température. Plus particulièrement, l'invention vise à proposer une crème à braser dont la température de fusion est plus basse, ou dont la température de refusion est plus élevée, que celle de la crème à braser conventionnelle correspondante, lorsque cette crème à braser est utilisée dans un procédé de brasage à basse température conventionnel.

Un objectif supplémentaire de l'invention est que la brasure formée à partir de la crème à braser selon l'invention présente des propriétés mécaniques et des propriétés de conductivité électrique et thermique voisines de celles des brasures formées avec la crème à braser conventionnelle correspondante, de préférence au moins aussi bonnes.

A cet effet, selon un premier aspect, il est proposé par la présente invention une crème à braser contenant, dans un véhicule, en particulier sous forme dispersée de manière sensiblement homogène, des particules d'une substance métallique de brasage, cette substance métallique de brasage présentant une température de solidus et une température de liquidus.

La substance métallique de brasage, classique en elle-même, peut aussi bien consister en un métal pur, par exemple en étain ou en indium, qu'en un alliage métallique, cet alliage métallique étant de préférence un eutectique ou de composition proche d'un eutectique. Dans les cas particuliers où la substance métallique de brasage est un métal pur ou un alliage métallique

eutectique, la température de solidus et la température de liquidus sont égales, et peuvent alors être qualifiées par le même terme de température de fusion.

La température de solidus et la température de liquidus de la substance métallique de brasage, mesurées à pression atmosphérique, sont de préférence inférieures ou égales à 260 °C, et compatibles avec une mise en œuvre dans le domaine du brasage à basse température.

La crème à braser selon l'invention contient en outre des particules de formiate de métal, ledit métal étant désigné dans la présente description par les termes « métal additionnel ». Ce formiate de métal présente une température de décomposition, conduisant à la libération du métal additionnel sous forme de particules métalliques, qui est inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C », et de préférence inférieure ou égale à 260 °C. Les particules de formiate de métal sont de préférence elles aussi dispersées de manière sensiblement homogène dans le véhicule de la crème à braser.

On englobe dans la présente description, dans l'expression « formiate de métal », aussi bien un formiate d'un métal unique qu'un formiate mixte, c'est-à-dire un formiate de plusieurs métaux présents dans la même structure cristalline de formiate, ou encore tout mélange de tels formiates, chacun répondant alors aux caractéristiques préconisées par la présente invention pour le formiate de métal. De même, dans l'expression « métal additionnel », on englobe les métaux uniques et les ensembles de métaux entrant dans la constitution du ou des formiates, au moins un, et de préférence chacun, desdits métaux répondant alors aux caractéristiques préconisées par la présente invention pour le métal additionnel.

La température de solidus et la température de liquidus de la substance métallique de brasage mise en œuvre dans la crème à braser selon l'invention peuvent être déterminées selon toute méthode classique en elle-même pour l'homme du métier. Elles peuvent notamment être déterminées par analyse thermique différentielle, dans une atmosphère neutre ou réductrice afin de ne pas oxyder l'alliage métallique, et notamment en appliquant une rampe

de température égale, ou proche, de celle qui sera appliquée pour la réalisation du brasage.

Le métal additionnel est de préférence choisi pour être soluble avec la substance métallique de brasage, c'est-à-dire apte à former une solution solide avec ladite substance métallique de brasage, à une température inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C », de préférence à une température inférieure ou égale à 260 °C. Le métal additionnel est alors apte à diffuser dans la substance métallique de brasage, et à en modifier la composition, à une température inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C ».

Pour une substance métallique de brasage donnée, le métal additionnel répondant à la caractéristique ci-avant peut être choisi à partir des diagrammes de phases disponibles dans la littérature scientifique ou les bases de données, ou à partir des diagrammes de phases calculés à partir de données thermodynamiques via des logiciels dédiés tels Factsage, Thermocalc etc. En l'absence de diagramme de phase pertinent ou des données permettant le calcul, des expériences préliminaires testant l'effet du métal additionnel sur la substance métallique de brasage, dans les conditions envisagées pour le brasage, peuvent être menées. Ces expériences préliminaires peuvent notamment consister à mélanger le métal additionnel à la substance métallique de brasage à la température désirée pour le brasage et à maintenir l'ensemble à cette température pendant plusieurs heures pour donner les meilleures chances à la diffusion d'avoir lieu. Au terme de ce traitement, le matériau métallique obtenu est refroidi à la température ambiante et analysé selon les techniques de l'homme de l'art, pour déterminer notamment sa température de fusion ou ses températures de solidus et de liquidus.

Le métal additionnel est en outre de préférence choisi parmi les métaux figurant en partie haute du diagramme d'Ellingham, c'est-à-dire parmi les métaux difficilement oxydables, et dont les oxydes sont facilement

réductibles, de sorte que sa diffusion dans la substance métallique de brasage n'est en particulier avantageusement pas gênée par une couche d'oxyde qui serait susceptible de se former à sa surface lors de la mise en œuvre de la crème à braser selon l'invention. Ces métaux se caractérisent notamment par une enthalpie libre de réaction pour la formation de l'oxyde à partir du métal, à la température de brasage, typiquement inférieure ou égale à 260 °C pour les brasages à basse température, qui est inférieure en valeur absolue à 500 k.J/mole d'oxygène.

La crème à braser selon l'invention utilise avantageusement le principe de l'interdiffusion d'un métal avec un autre métal ou avec un alliage métallique, notamment eutectique ou proche d'un eutectique.

Pour la réalisation du brasage, la crème à braser selon l'invention est en effet soumise à chauffage à une température dite de brasage, qui est typiquement supérieure d'au moins 20°C à la température de solidus de la substance métallique de brasage. Lors de la montée en température pour atteindre la température de brasage, les particules de formiate de métal se décomposent, et le métal additionnel ainsi libéré se retrouve dans le milieu sous la forme de particules métalliques de taille nanométrique. Ce métal additionnel diffuse dans la substance métallique de brasage fondue ou en cours de fusion. Il a été découvert par les présents inventeurs que, non seulement, la diffusion, dans les substances métalliques de brasage, des particules de taille nanométrique de métal additionnel libérées à partir d'une forme initiale de formiate de métal, se déroule à une vitesse particulièrement rapide, au cours de la formation de la brasure, mais que la réactivité de ces particules par rapport à la substance métallique de brasage est en outre particulièrement élevée. Cette diffusion permet de modifier le comportement sous élévation de température de la substance métallique de brasage, sans pour autant nécessiter un allongement du temps nécessaire à la réalisation du procédé de brasage, contrairement aux solutions proposées par l'art antérieur et exposées ci-avant. La diffusion du métal additionnel, libéré par le formiate de métal, dans la substance de brasage, peut être vérifiée par analyse de la

brasure formée par diffraction des rayons X en température et par analyse thermique différentielle.

La crème à braser selon l'invention, comprenant une poudre de substance métallique de brasage, sous forme d'un métal ou d'un alliage métallique eutectique ou proche de l'eutectique, et une quantité même faible  
5 d'un formiate de métal, de préférence soluble dans cette substance métallique de brasage, peut ainsi, en fonction du choix particulier du métal additionnel, en particulier de la température de décomposition de son formiate, et de la substance métallique de brasage mise en œuvre :

10 - soit, diminuer la température de fusion de cette substance métallique de brasage, si bien que le brasage peut être réalisé à une température moins élevée que dans le cas de la crème à braser conventionnelle correspondante (c'est-à-dire comprenant les mêmes ingrédients, à l'exception du formiate de métal) ;

15 - soit, augmenter la température de refusion de la brasure obtenue à partir de la crème à braser selon l'invention, par rapport à la température de refusion de la brasure obtenue par la crème à braser conventionnelle correspondante. Il est alors notamment possible de réaliser le brasage d'un composant sur une première face d'une carte électronique à une température  
20 de brasage classique, fixée notamment par la température de fusion de la substance métallique de brasage, pour former après refroidissement, une brasure qui, soumise à une nouvelle élévation de température pour l'assemblage par brasage d'un composant sur une deuxième face opposée de la carte électronique, restera en partie solide au-delà de la même température  
25 de brasage, et résistera à des contraintes d'arrachement plus élevées à cette température.

A cet égard, le métal additionnel mis en œuvre selon l'invention, et la teneur en formiate de ce métal, sont de préférence choisis pour modifier d'une valeur supérieure ou égale à 2 °C la température de fusion ou de refusion de la  
30 composition métallique de brasage.

Pour une substance métallique de brasage donnée, et une température de brasage recommandée correspondante, le métal additionnel qui sera ajouté à la substance métallique de brasage, et les proportions respectives de chacun de ces éléments dans la crème à braser, seront choisis en fonction de la modification souhaitée des propriétés de la crème à braser selon l'invention et de la brasure qu'elle permet d'obtenir (diminution de la température de fusion, ou augmentation de la température de refusion), et de l'amplitude souhaitée pour cette modification. Il entre dans les compétences de l'homme du métier d'effectuer un tel choix. A cet effet, l'homme du métier pourra se référer à ses connaissances théoriques en termes de propriétés thermiques des mélanges binaires, ternaires, quaternaires, etc., et aux diagrammes de phase préexistant ou pouvant être calculés à partir de données thermodynamiques, pour de tels mélanges. Il pourra autrement procéder à des essais expérimentaux, comme exposé notamment de manière détaillée ci-après dans la présente description.

La température de décomposition du formiate de métal mis en œuvre dans la crème à braser selon l'invention peut être déterminée par analyse thermogravimétrique, de manière classique en elle-même. La vitesse de chauffe appliquée pour cette analyse est de préférence sensiblement égale à la vitesse de montée en température qui sera appliquée lors du brasage, et qui est généralement celle appliquée pour la détermination, par analyse thermique différentielle, des températures de solidus et de liquidus de la substance métallique de brasage. Il entre dans les compétences de l'homme du métier de déterminer cette vitesse de montée en température pour le brasage, en fonction notamment de la substance métallique de brasage mise en œuvre et des propriétés souhaitées pour la brasure formée. Les vitesses de montée en température préconisées pour le brasage sont notamment indiquées par les fournisseurs des crèmes à braser commerciales. Typiquement, cette vitesse de montée en température est comprise entre 150 °C/h et 7200 °C/h et de préférence entre 300 °C/h et 1200 °C/h.

Lorsque, dans les conditions d'analyse appliquées, la décomposition

du formiate de métal se déroule sur une plage de température, c'est-à-dire lorsque la température mesurée pour le début de la perte de masse et la température mesurée pour la fin de la perte de masse sont séparées l'une de l'autre de quelques degrés Celsius, on considère selon la présente invention, en tant que température de décomposition du formiate de métal, la moyenne entre la température de début de la perte de masse et la température de fin de la perte de masse.

Outre le fait de permettre la libération de particules métalliques et des temps de diffusion très courts dans la substance métallique de brasage, l'utilisation dans la composition selon l'invention de formiate de métal offre de nombreux avantages.

Le formiate de métal ne comporte en effet qu'une faible proportion organique, et sa décomposition ne génère pas de résidus solides, mais des oxydes de carbone et de l'eau sous forme gazeuse à la température de brasage.

Les formiates de métal se présentent sous forme de poudre, et peuvent de ce fait être facilement mélangés aux autres ingrédients de la crème à braser selon l'invention, par action mécanique telle que par malaxage ou broyage. De nombreux formiates de métal sont en outre couramment disponibles dans le commerce, et ce à faible coût.

La crème à braser selon l'invention peut être mise en œuvre dans des procédés de brasage à basse température conventionnels. Elle ne nécessite pas d'adaptation substantielle des paramètres opératoires de ces procédés, en particulier quant aux profils de température appliqués et à la durée de mise en œuvre.

La conductivité électrique, la conductivité thermique et les propriétés de liaison mécanique des brasures formées au moyen de la crème à braser selon l'invention sont voisines de celles formées par les crèmes à braser conventionnelles, ne comprenant pas de formiate de métal.

La crème à braser selon l'invention peut en outre répondre à l'une ou

plusieurs des caractéristiques décrites ci-après, mises en œuvre isolément ou en chacune de leurs combinaisons techniquement opérantes.

La substance métallique de brasage mise en œuvre dans la crème à braser selon l'invention peut être de tout type classique en lui-même.

5 Il peut par exemple s'agir de métal pur, par exemple d'étain ou d'indium.

Il peut autrement s'agir d'un alliage métallique, par exemple un alliage à base d'étain, notamment un alliage étain-argent-cuivre, désigné par l'abréviation SAC, tel que l'alliage SAC305, comprenant 96,5 % d'étain, 3 %  
10 d'argent et 0,5 % de cuivre. Cet alliage présente une température de solidus de 217 °C et une température de liquidus de 220 °C.

Plus généralement, à titre d'alliages métalliques de brasage pouvant être mis en œuvre dans la crème à braser selon l'invention, on peut notamment citer les alliages de l'étain (Sn) avec l'un ou plusieurs des métaux suivants :  
15 argent (Ag), cuivre (Cu), bismuth (Bi), fer (Fe), antimoine (Sb), zinc (Zn), indium (In), nickel (Ni), etc.

Des exemples particuliers d'alliages métalliques de brasage pouvant entrer dans la composition de la crème à braser selon l'invention sont les suivants : Sn-3,0Ag-0,5Cu, Sn-0,3Ag-0,7Cu-2,0Bi-0,01Fe, Sn-3,0Ag-2,0Bi-  
20 1,0Sb, Sn-3,5Ag-2,0Bi, Sn-4,0Ag-2,0Bi-3,0Sb, Sn-3,0Bi-8,0Zn, Sn-58Bi, Sn-3,5Ag-0,5Bi-8,0In, Sn-10,0Sb, Sn-3,5Ag-0,5Bi-6,0In, Sn-3,8Ag-0,7Cu, Sn-8,5Sb, Sn99,3Cu0,7 dopé, Sn-Ag-Cu-0,5Ni, Sn-3Ag-0,5Cu, Sn-4Ag-0,5Cu, Sn-Ag-4,15Cu-0,5Ni, Sn-Ag-4,15Cu-0,5Ni+dopant, Sn96,5-Ag3,5, Sn42-Bi57,6-Ag0,4, etc.

25 Le formiate de métal mis en œuvre dans la crème à braser selon l'invention est quant à lui de préférence choisi dans le groupe constitué du formiate de cuivre  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ , du formiate de bismuth  $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ , du formiate de nickel  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2$ , du formiate de cobalt  $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2$ , du formiate de fer  $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2$  et du formiate d'indium  $\text{In}(\text{HCO}_2)_3$ , sous forme anhydre ou sous  
30 toute forme hydratée, et l'un quelconque de leurs mélanges.

Le formiate de métal peut autrement être choisi parmi les formiates mixtes, par exemples les formiates de cuivre-cobalt, cuivre-manganèse, cuivre-nickel.

Des couples alliage métallique de brasage / formiate de métal  
5 particuliers pouvant entrer dans la composition de la crème à braser selon l'invention sont notamment les couples :

- Sn-3,0Ag-0,5Cu / Formiate de cuivre
- Sn-3,0Ag-0,5Cu / Formiate de bismuth
- Sn-3,0Ag-0,5Cu / Formiate de nickel
- 10 - Sn-58Bi / Formiate de bismuth
- Sn-3,0Bi-8,0Zn / Formiate de cuivre
- Sn-8,5Sb / Formiate de nickel
- Sn-8,5Sb/ Formiate de cobalt
- Sn-8,5Sb/ Formiate d'indium.

15 Les particules de substance métallique de brasage incluses dans la crème à braser selon l'invention présentent une taille classique en elle-même, notamment des dimensions moyennes dans la plage de 10 à 45  $\mu\text{m}$ .

Les particules de formiate de métal présentent quant à elles une taille, exprimée en moyenne de la plus grande dimension, inférieure ou égale à  
20 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure ou égale à 20  $\mu\text{m}$ , de préférence encore comprise entre 0,3 et 10  $\mu\text{m}$ , et notamment comprise entre 0,3 et 5  $\mu\text{m}$ . Une taille dans de telles plages de valeurs facilite avantageusement le mélange homogène des particules de formiate de métal et des particules de substance métallique de brasage lors de la fabrication de la crème à braser selon  
25 l'invention.

Le rapport de la masse de particules de formiate de métal contenues dans la crème à braser selon l'invention, sur la masse de particules de substance métallique de brasage contenues dans cette crème à braser, est de

préférence compris entre 1 et 20 %, préférentiellement compris entre 1 et 10 %, et notamment compris entre 1 et 5 %. Une teneur aussi faible en particules de formiate de métal permet avantageusement de modifier efficacement et rapidement le comportement sous élévation thermique de la  
5 crème à braser selon l'invention et/ou de la brasure qu'elle permet de former.

Le véhicule dans lequel sont dispersées les particules de substance métallique de brasage et les particules de formiate de métal est un milieu liquide ou un gel, classique en lui-même pour ce type d'application, et choisi pour être chimiquement inerte vis-à-vis des ingrédients de la crème à braser  
10 selon l'invention.

A titre d'exemples non limitatifs, le véhicule peut être choisi parmi les alcools de haut poids moléculaire, les polyols, tels que les glycols, notamment le diéthylène glycol, le dipropylène glycol ou l'hexylène glycol, les éthers, tels que l'éther de triéthylène glycol et de monoéthyle, l'éther de tétraéthylène  
15 glycol et de diméthyle, etc., ou l'un quelconque de leurs mélanges.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, la crème à braser contient un flux de brasage.

Ce flux de brasage est classique en lui-même. Il peut être de type organique et/ou inorganique, et consister en un ou plusieurs agents de flux.

20 Ce flux de brasage est avantageusement choisi pour éliminer les oxydes de surface des particules de brasage et des surfaces à assembler durant le brasage, ainsi qu'abaisser la tension superficielle de la crème à braser fondue pour améliorer la mouillabilité.

Le flux de brasage peut notamment comprendre un activateur, en  
25 particulier un ou plusieurs acides organiques, qui réagissent avec les oxydes métalliques présents à la surface des particules de substance métallique de brasage, pour permettre leur dissolution et leur élimination. Ces acides organiques peuvent être choisis parmi les acides carboxyliques, tels que les acides résiniques, par exemple l'acide abiétique, l'acide pimarique et leurs  
30 dérivés, l'acide malonique, l'acide salicylique, l'acide adipique, l'acide

succinique, etc., et les anhydrides carboxyliques. Des activateurs peuvent autrement être choisis parmi la diéthylamine, la triéthanolamine, la cyclohexylamine, etc.

Le flux de brasage peut en outre contenir un ou plusieurs agents  
5 thixotropes, agents gélifiants, agents tensioactifs, agents antioxydants, etc.

Le rapport en poids de flux de brasage dans la crème à braser selon l'invention, par rapport au poids de particules d'alliage métallique de brasage, est classique en lui-même, et notamment compris entre 5 % et 20 %.

La crème à braser selon l'invention peut également contenir tout additif  
10 classique en lui-même, avec la limite que ces additifs, tout comme les autres ingrédients de la crème à braser selon l'invention, doivent être chimiquement inertes vis-à-vis du formiate de métal, de sorte à ne pas provoquer la décomposition de ce formiate de métal avant le chauffage de la crème à braser à une température proche de la température de brasage.

15 Comme explicité ci-avant, pour une substance métallique de brasage donnée, le choix du métal additionnel particulier, et de la teneur du formiate de ce métal, dans la crème à braser selon l'invention, dépend le type et l'amplitude de la modification souhaitée quant au comportement de cette crème à braser, et/ou de la brasure qu'elle permet de former, sous l'effet d'une  
20 élévation de température jusqu'à une température proche de la température de brasage.

Dans une première variante de l'invention, le formiate de métal mis en œuvre dans la crème à braser selon l'invention présente une température de décomposition supérieure ou égale à « la température de solidus de la  
25 substance métallique de brasage moins 60 °C », et inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C ». Le métal additionnel est de préférence choisi pour être soluble dans la substance métallique de brasage dans cette plage de température.

Dans une telle configuration, par un choix adéquat du métal  
30 additionnel et de sa proportion par rapport à la substance métallique de

brasage, il est possible d'augmenter la température de liquidus de la composition métallique contenue dans la brasure formée à partir de la crème à braser selon l'invention, par rapport à celle obtenue à partir de la crème à braser conventionnelle correspondante. Alors, la présence dans la crème à  
5 braser selon l'invention des particules de formiate de métal ne modifie pas la température de brasage à appliquer et les conditions générales de mise en œuvre du procédé de brasage. Lors du brasage, les particules de formiate de métal donnent par décomposition des particules métalliques réactives. Les atomes du métal additionnel diffusent dans la substance métallique de brasage  
10 en fusion. Après refroidissement, la composition métallique entrant dans la constitution de la brasure obtenue, cette composition métallique étant formée du mélange de la substance métallique de brasage et du métal additionnel, est telle que la brasure peut avantageusement subir un nouveau chauffage jusqu'à la température de brasage tout en conservant ses fonctionnalités, en particulier  
15 de liaison avec les pièces assemblées, de connexion électrique et de transfert thermique.

En d'autres termes, la température de refusion (température de liquidus) de la composition métallique entrant dans la constitution de la brasure est avantageusement supérieure à la température de liquidus de la substance  
20 métallique de brasage de la crème à braser qui a permis de former cette brasure. Il a été observé par les présents inventeurs que le gain en température peut atteindre une dizaine de degrés Celsius, et être compris entre 5 et 10 °C pour un rapport en poids particules de formiate de métal / particules de substance métallique de brasage dans la crème à braser compris entre 5 et  
25 10 % seulement.

En outre, lorsque la brasure est soumise à une température qui est supérieure à la température de liquidus de la substance métallique de brasage initialement contenue dans la crème à braser selon l'invention, cette brasure peut avantageusement résister à une contrainte d'arrachement qui peut  
30 dépasser une valeur quatre fois supérieure à la contrainte d'arrachement mesurée pour une brasure obtenue à partir d'une crème à braser

conventionnelle correspondante, c'est-à-dire comportant les mêmes ingrédients à l'exclusion du formiate de métal.

A titre d'exemple, pour une brasure obtenue à partir d'une crème à braser conventionnelle de type SAC305, la contrainte critique à laquelle se détache un composant dont la surface brasée est égale  $12,6 \text{ mm}^2$ , à une température de brasage de  $217^\circ\text{C}$ , est de  $0.71 \text{ k.Pa}$ . Un ajout de 5 % en poids de particules de formiate de cuivre, par rapport au poids de substance métallique de brasage, à cette crème à braser conventionnelle permet d'atteindre, pour le même composant, la même surface brasée et la même température de brasage, une contrainte critique supérieure à  $3,1 \text{ k.Pa}$ . Pour une surface de brasage donnée, la crème à braser selon l'invention permet ainsi de mettre en œuvre sur la première face d'une carte électronique double-face, des composants de masse au moins quatre fois supérieure à celle permise actuellement.

On ne préjugera pas ici des mécanismes sous-tendant l'obtention d'un tel résultat avantageux. On peut cependant supposer qu'il est lié, au moins en partie, à l'augmentation de la tension superficielle à l'interface des pièces assemblées et de la brasure formée, la rugosité de surface de cette dernière et sa viscosité étant augmentées par la présence dans la brasure des nanoparticules de métal additionnel après décomposition des particules de formiate de métal.

Dans une deuxième variante de l'invention, le formiate de métal présente une température de décomposition inférieure ou égale à la température de solidus de la substance métallique de brasage moins  $20^\circ\text{C}$ , et de préférence supérieure ou égale à la température de solidus de la substance métallique de brasage moins  $100^\circ\text{C}$ . Le métal additionnel est de préférence choisi pour être soluble dans la substance métallique de brasage dans cette plage de température.

Dans une telle configuration, par un choix adéquat du métal additionnel et de sa proportion par rapport à la substance métallique de brasage, il est possible de diminuer la température de solidus de la substance

métallique de brasage de la crème à braser selon l'invention. La décomposition du formiate de métal intervient très tôt, à une température relativement basse, lors de la mise en œuvre du brasage. Les particules du métal additionnel diffusent ainsi très tôt dans la substance métallique de brasage, et elles en  
5 modifient la température de solidus avant que cette température de solidus ne soit atteinte.

Une telle configuration permet avantageusement de réaliser le brasage à une température de brasage inférieure à celle qui aurait été nécessaire lors de la mise en œuvre de la crème à braser conventionnelle  
10 correspondante. Il en résulte un gain de temps et un gain économique. Un tel mode de réalisation est en outre notamment particulièrement avantageux lorsque les pièces à assembler sont thermosensibles.

Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'une crème à braser selon l'invention, répondant à l'une ou  
15 plusieurs des caractéristiques décrites ci-avant et ci-après. Ce procédé comprend le mélange de particules du formiate de métal avec des particules de la substance métallique de brasage.

Dans une première variante de l'invention, le procédé comprend plus précisément l'incorporation des particules de formiate de métal dans une  
20 composition contenant déjà les particules de la substance métallique de brasage dans un véhicule, notamment sous forme dispersée, et contenant le cas échéant un flux de brasage.

Les particules de formiate de métal peuvent ainsi notamment être incorporées dans une crème à braser d'origine commerciale, pour former la  
25 crème à braser selon l'invention.

Cette incorporation peut être réalisée par toute action mécanique classique en elle-même, notamment par malaxage ou broyage, par exemple au moyen d'un malaxeur mécanique à pales ou à billes, ou encore d'un broyeur-  
30 mélangeur, pour disperser, de préférence de manière homogène, les particules de formiate de métal dans la crème à braser.

Au cours de cette opération, des ingrédients supplémentaires peuvent également être incorporés dans la crème à braser.

Dans une autre variante de l'invention, le procédé comprend le mélange des particules de formiate de métal et des particules de substance  
5 métallique de brasage préalablement à l'incorporation des particules de substance métallique de brasage dans un véhicule, ou concomitamment à cette incorporation.

Le mélange des particules de formiate de métal et des particules de substance métallique de brasage s'intègre alors dans un procédé de fabrication  
10 complet d'une crème à braser selon l'invention, au cours duquel l'ensemble des ingrédients individuels sont mélangés les uns avec les autres, pour former la crème à braser.

Dans ce cas, le mélange de la poudre de substance métallique de brasage et des particules de formiate de métal peut être réalisé à sec, en toute  
15 première étape du procédé, à l'aide d'un broyeur à boulets par exemple. A ce mélange pulvérulent peuvent alors être ajoutés, outre le véhicule, des agents de flux et tout autre additif classique en lui-même. L'ordre exact des opérations de broyage ou de mélange peut être choisi en fonction des contraintes de préparation particulières rencontrées, et pour parvenir à la crème à braser  
20 présentant les meilleures caractéristiques pour une méthode de dispense donnée.

A titre d'exemple, pour la préparation d'une crème à braser selon l'invention, on pourra mettre en œuvre l'un quelconque des procédés décrits  
25 dans les documents suivants, en appliquant l'enseignement, qui y est décrit pour les particules de substance métallique de brasage, au mélange obtenu conformément à la présente invention des particules de substance métallique de brasage et des particules de formiate de métal : US 6 402 013, US 6 554 180, US 6 592 020, publication de Jiang et al., 2013, dans Microelectronics Reliability, 53, 1968-1978.

30 Selon un troisième aspect, la présente invention concerne l'utilisation

d'une crème à braser selon l'invention pour l'assemblage de deux pièces métalliques par brasage. Ces pièces métalliques peuvent notamment consister en un composant électrique ou électronique et en une carte électronique à circuit imprimé, le composant électrique ou électronique devant être fixé sur la  
5 carte en assurant sa connexion électrique avec une zone prédéterminée du circuit imprimé.

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques par brasage mettant en œuvre une crème à braser selon l'invention. Ce procédé comprend :

- 10 - l'application de la crème à braser entre les deux pièces à assembler,
- l'application à l'ensemble ainsi obtenu d'un profil thermique comprenant une phase de montée progressive en température, de préférence à une vitesse comprise entre 150 °C/h et 7200 °C/h et notamment entre 300 °C/h et 1200 °C/h, jusqu'à une température dite de brasage, et une phase  
15 de maintien à cette température de brasage pendant une durée dite de brasage, la température de brasage étant suffisamment haute et la durée de brasage étant suffisamment longue pour provoquer la fusion des particules de substance métallique de brasage contenues dans la crème à braser ;
- et le refroidissement de l'ensemble jusqu'à solidification de la crème  
20 à braser en une brasure assemblant les deux pièces métalliques.

La température de brasage et la durée de brasage sont classiques en elles-mêmes. Comme explicité ci-avant, en fonction de la substance métallique de brasage et du métal additionnel mis en œuvre, ainsi que de leurs proportions respectives, la température de brasage mise en œuvre selon  
25 l'invention est ou non influencée par la présence du formiate de métal dans la crème à braser selon l'invention.

De manière générale, la température de brasage est supérieure à la température de solidus de la substance métallique de brasage ou du mélange de la substance métallique de brasage et du métal additionnel qui a diffusé  
30 dans cette substance, en fonction des configurations. La température de

solidus de ce mélange peut être déterminée par l'homme du métier, tout comme celle de la substance métallique de brasage, par analyse thermique différentielle, notamment réalisée à pression atmosphérique et avec une rampe de température similaire à celle qui sera appliquée pour le brasage, et qui est  
5 avantageusement classique en elle-même.

Ainsi, pour une substance métallique de brasage donnée, dont le choix est sous-tendu par des considérations habituelles dans le domaine, notamment par les matériaux constituant les pièces à assembler et les propriétés souhaitées pour les brasures, le procédé selon l'invention peut comprendre  
10 une étape préalable de sélection du métal additionnel adéquat, et de sa teneur à prévoir dans la crème à braser, pour obtenir la modification souhaitée du comportement thermique de la crème à braser et/ou de la brasure qu'elle permet de former. A cet effet, l'homme du métier pourra utiliser les informations théoriques à sa disposition (notamment diagrammes de phase pour les  
15 différents systèmes binaires, ternaires, quaternaires, etc., possibles), et/ou réaliser des essais expérimentaux préalables.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre, en étape initiale, pour un formiate de métal particulier ainsi sélectionné : la détermination de sa température de décomposition exacte, par analyse thermique  
20 différentielle en appliquant une montée en température sensiblement égale à la montée en température qui sera appliquée pour le brasage (et qui est notamment déterminée en fonction de la substance métallique de brasage particulière mise en œuvre) ; la comparaison de cette température de décomposition avec les températures de solidus, et le cas échéant de liquidus,  
25 de la substance métallique de brasage ; et la vérification que cette température de décomposition est bien conforme à l'objectif fixé, à savoir diminuer la température de fusion de la substance métallique de brasage dans les conditions du brasage, ou augmenter la température de refusion de la brasure formée.

30 Il entre alors dans les compétences de l'homme du métier de déterminer, pour la crème à braser selon l'invention, la température de brasage

adéquate.

Typiquement, la durée de brasage, c'est-à-dire la durée de maintien de la température à la température de brasage, est supérieure ou égale à 60 secondes, notamment supérieure ou égale à 90 secondes.

- 5 Les différentes autres conditions opératoires du procédé de brasage sont classiques en elles-mêmes.

La crème à braser selon l'invention peut être appliquée sur une des pièces à assembler selon toute méthode classique en elle-même, par exemple par dépôt par dispense ou sérigraphie.

- 10 Le procédé de brasage peut être mis en œuvre à pression atmosphérique ou sous vide, et aussi bien sous atmosphère oxydante, par exemple sous air, que sous atmosphère inerte, notamment sous azote, argon, hélium, vide, vapeur de polymère fluoré ou encore sous atmosphère réductrice, notamment sous hydrogène, monoxyde de carbone, composé halogéné ou
- 15 vapeur d'acide formique.

Le chauffage de l'ensemble peut par exemple être réalisé dans un four, un dispositif de chauffage au laser ou tout autre dispositif de chauffage classique en lui-même.

- Ainsi, la crème à braser selon l'invention ne requiert avantageusement
- 20 aucun équipement spécifique pour sa mise en œuvre.

- Dans une variante de l'invention, le métal additionnel est choisi pour diminuer la température de solidus de la substance métallique de brasage, dans les proportions respectives « substance métallique de brasage / métal additionnel » données lorsque le métal additionnel a diffusé dans la substance
- 25 métallique de brasage, et la température de décomposition du formiate de métal est inférieure ou égale à « la température de solidus de la substance métallique de brasage moins 20 °C ». Le procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'invention est alors tel que la température de brasage est supérieure, notamment d'au moins 20 °C et de préférence au maximum de
- 30 50 °C, à la température de solidus du mélange de la substance métallique de

brasage et du métal additionnel ; la durée de brasage est supérieure ou égale à 60 secondes, notamment supérieure ou égale à 90 secondes ; et le refroidissement de l'ensemble est réalisé jusqu'à une température inférieure, notamment d'au moins 40 °C, à la température de solidus dudit mélange.

5            Dans une autre variante de l'invention, le métal additionnel est choisi pour augmenter la température de liquidus de la composition métallique contenue dans la brasure formée à partir de la crème à braser, dans les proportions respectives « substance métallique de brasage / métal additionnel » données lorsque le métal additionnel a diffusé dans la substance  
10 métallique de brasage, et la température de décomposition du formiate de métal est supérieure ou égale à « la température de solidus de la substance métallique de brasage moins 60 °C », et inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C ». Le procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'invention est alors tel  
15 que la température de brasage est supérieure, notamment d'au moins 20 °C et de préférence au maximum de 50 °C, à la température de solidus de la substance métallique de brasage ; la durée de brasage est supérieure ou égale à 60 secondes, notamment supérieure ou égale à 90 secondes ; et le refroidissement de l'ensemble est réalisé jusqu'à une température inférieure,  
20 notamment d'au moins 40 °C, à la température de solidus du mélange de la substance métallique de brasage et du métal additionnel.

Le procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'invention peut notamment, mais non limitativement, être mis en œuvre pour l'assemblage d'un composant électrique ou électronique sur une carte  
25 électronique à circuit imprimé.

Un autre aspect de l'invention concerne un assemblage de deux pièces métalliques obtenu par un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'invention. Dans cet assemblage, les deux pièces métalliques sont fixées l'une à l'autre, et électriquement et thermiquement  
30 connectées l'une à l'autre, par une brasure. Cette brasure est en particulier plus rugueuse, et moins brillante, que les brasures obtenues au moyen des

crèmes à braser de l'art antérieur.

Dans l'assemblage selon l'invention les deux pièces métalliques peuvent par exemple être une carte électronique à circuit imprimé et un composant électrique ou électronique.

5            Selon un aspect supplémentaire, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une carte électronique double-face, à partir d'une carte comportant une première face et une deuxième face opposées, un circuit électrique ou électronique étant imprimé sur chacune de cette première face et de cette deuxième face.

10            Ce procédé met en œuvre une unique crème à braser conforme à la présente invention, dans laquelle la présence du formiate de métal permet d'augmenter la température de liquidus de la composition métallique contenue dans la brasure formée à partir de la crème à braser. La température de décomposition de ce formiate de métal est supérieure ou égale à « la  
15            température de solidus de la substance métallique de brasage moins 60 °C », et inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C ».

Le procédé de fabrication d'une carte électronique double-face selon l'invention comprend :

20            - une première étape, de mise en œuvre d'un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'invention, pour l'assemblage d'un composant électrique ou électronique sur le circuit électrique ou électronique de la première face de la carte, à une température de brasage donnée, cette température de brasage étant établie, de manière classique en elle-même, en  
25            fonction de la substance métallique de brasage mis en œuvre. La température de refroidissement est quant à elle de préférence choisie pour être inférieure à la température de solidus du mélange de la substance métallique de brasage et du métal additionnel, dans leurs proportions respectives dans la brasure formée ;

30            - le retournement de la carte ;

- et une troisième étape, de mise en œuvre d'un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'invention, avec la même crème à braser que lors de la première étape, pour l'assemblage d'un composant électrique ou électronique sur le circuit électrique ou électronique de la deuxième face de la carte, ceci étant réalisé à la même température de brasage que lors de la première étape.

De manière tout à fait avantageuse, le composant électrique ou électronique qui a été assemblé sur la première face de la carte lors de la première étape, reste en place lors de la réalisation de la troisième étape.

10 Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de mise en œuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 à 6, dans lesquelles :

- la figure 1 illustre les étapes d'un procédé de fabrication d'une carte électronique double-face mettant en œuvre une crème à braser de l'art antérieur ;

- la figure 2 illustre les étapes d'un procédé de fabrication d'une carte électronique double-face mettant en œuvre une crème à braser conforme à la présente invention ;

20 - la figure 3 montre un graphe représentant le flux de chaleur en fonction de la température, mesuré par analyse thermique différentielle pour des brasures obtenues à partir respectivement d'une crème à braser conventionnelle à base d'alliage métallique de brasage étain-bismuth (SnBi) et d'une crème à braser conforme à la présente invention comprenant le même  
25 alliage métallique de brasage additionné de formiate de bismuth (Sn-Bi + ForBi) ;

- la figure 4 montre les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X, à différentes températures, pour des brasures formées à partir d'une crème à braser conforme à la présente invention comprenant un alliage métallique de  
30 brasage étain-bismuth additionné de formiate de bismuth ;

- la figure 5 montre un graphe représentant le flux de chaleur en fonction de la température, mesuré par analyse thermique différentielle pour des brasures obtenues à partir respectivement d'une crème à braser conventionnelle à base d'alliage métallique de brasage étain-argent-cuivre (SAC) et d'une crème à braser conforme à la présente invention comprenant le même alliage métallique de brasage additionné de formiate de cuivre (SAC + ForCu) ;

- et la figure 6 représente les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle d'un mélange de poudre d'alliage métallique de brasage étain-argent-cuivre et de poudre de formiate de bismuth.

Les étapes d'un procédé de fabrication d'une carte électronique double-face selon l'invention sont illustrées de manière schématique sur la figure 2.

Ce procédé met en œuvre une crème à braser conventionnelle adaptée au brasage à basse température, à base d'une substance métallique de brasage, en particulier d'un alliage métallique de brasage, à laquelle sont ajoutées des particules de formiate de métal, ce formiate de métal présentant une température de décomposition supérieure ou égale à « la température de solidus de la substance métallique de brasage moins 60 °C », et inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C », pour obtenir une crème à braser conforme à l'invention.

Cette crème à braser selon l'invention peut notamment consister en l'une des crèmes à braser décrites dans les exemples 1 et 2 ci-après.

Le métal additionnel, et sa teneur par rapport à la teneur de la substance métallique de brasage dans la crème à braser, sont choisis de sorte à augmenter la température de liquidus de la composition métallique contenue dans la brasure formée à partir de la crème à braser.

Comme illustré sur la figure 2, le procédé selon l'invention comprend une première étape de positionnement d'un composant 21 sur une première face 201 d'une carte 20 à circuits imprimés placée à l'horizontale. En vue de l'établissement ultérieur d'un bon contact électrique et d'une fixation mécanique solide entre le composant 21 et le circuit imprimé sur la première face 201 de la carte 20, la crème à braser 22 conforme à l'invention est tout d'abord déposée sur la première face 201 de la carte 20, puis le composant 21 est positionné sur la crème à braser 22, qui forme alors une interface entre ce composant 21 et la carte 20. L'ensemble est soumis à un traitement thermique 25, qui comprend le chauffage de l'ensemble jusqu'à une température de brasage supérieure à la température de fusion de la substance métallique de brasage, et le maintien à cette température de brasage pendant une durée supérieure ou égale à 60 secondes, puis un refroidissement à température ambiante.

Sous l'effet du chauffage la matière organique de la crème à braser 22 se décompose et les particules de la substance métallique de brasage fondent. Par ailleurs, au cours de l'élévation de température, le formiate de métal se décompose et libère des particules de métal qui diffusent dans la substance métallique de brasage en fusion, de manière sensiblement homogène, comme illustré par les hachures sur la figure 2, modifiant ainsi les propriétés de cette substance.

Le métal en fusion se solidifie lors du retour à la température ambiante. On obtient alors, entre le composant 21 et la première face 201 de la carte 20, une brasure 23 qui assure leur contact électrique et leur liaison mécanique.

Lors d'une deuxième étape 26, la carte 20 est retournée de manière à pouvoir effectuer les mêmes opérations sur sa deuxième face 202, opposée à la première face 201.

Lors d'une étape suivante 27, des composants 24 sont positionnés sur la deuxième face 202 de la carte 20, après que de la crème à braser 22' conforme à l'invention ait été déposée sur cette deuxième face 202. L'ensemble est soumis à un nouveau traitement thermique 28, qui est réalisé

selon le même profil thermique que le premier traitement thermique 25. On obtient, entre le composant 24 et la deuxième face 202 de la carte 20, une brasure solide 23' qui assure leur contact électrique et leur liaison mécanique. Au cours du second traitement thermique, la brasure 23 formée sur la première face 201 de la carte 20 conserve ses propriétés mécaniques, et le composant 21 reste avantageusement en place.

Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir, rapidement et facilement, une carte électronique sur les deux faces de laquelle sont assemblés des composants. Ce procédé n'est pas ou peu limité par le rapport « poids / surface brasée » des composants 21 fixés sur la première face 201 de la carte électronique 20.

Des exemples de crèmes à braser selon l'invention, et de procédés de brasage les mettant en œuvre, sont décrits ci-après.

#### 15 Matériels et produits

- Plaque en laiton de dimensions 65mm x 15mm, épaisseur 1,5mm
- Pions en laiton diamètre 4mm
- Support pour fixer la plaque
- Guide de pion
- 20 - Nacelle en alumine
- Thermocouple type N, -40 °C / +400 °C
- Four à moufle sous air 1500 °C
- Etuve sous air 300 °C
- Mortier en agate
- 25 - Formiate de bismuth, de formule  $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ , température de décomposition, mesurée par analyse thermique différentielle, avec une rampe de 300 °C/h, de 160 °C ; dimensions moyennes des particules 3  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$

- Formiate de cuivre, de formule  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , température de décomposition, mesurée par analyse thermique différentielle, avec une rampe de  $300\text{ °C/h}$ , de  $190\text{ °C}$  ; dimensions moyennes des particules entre  $10\text{ }\mu\text{m}$  et  $20\text{ }\mu\text{m}$
- 5        - Crème à braser Sn42Bi58 (42% Sn et 58% Bi en masse), alliage métallique eutectique de brasage de température de fusion  $140\text{ °C}$ , taille de particules  $20\text{-}38\text{ }\mu\text{m}$ , type 4, 11% flux, 89% d'alliage (commercialisée par la société ALMIT sous la référence LFM 65 A75C)
- 10       - Crème à braser Sn96,5Ag3,0Cu0,5 (SAC305) (96,5% Sn, 3,0% Ag et 0,5% Cu en masse), alliage métallique de brasage de température de solidus  $217\text{ °C}$  et température de liquidus  $220\text{ °C}$ , taille de particules  $20\text{-}38\text{ }\mu\text{m}$ , type 4, 14% flux, 86% alliage (commercialisée par la société ALMIT sous la référence LFM 48X
- 15        TM-HP).

**Exemple 1** – crème à braser à base d'alliage Sn42Bi58 et de formiate de bismuth – amélioration de la tenue en température de la brasure à la température de brasage initiale

- 20        A/ Détermination de la contrainte d'arrachement de la crème à braser Sn42Bi58 commerciale

Pour la réalisation des brasures, des pions cylindriques en laiton de diamètre  $4\text{ mm}$  (soit une surface à braser de  $12,6\text{ mm}^2$ ) sont découpés de façon à ce qu'ils possèdent les masses suivantes :  $0,3\text{g}$  ;  $0,5\text{g}$  ;  $1,0\text{g}$  et  $2,0\text{g}$ .

- 25        La crème à braser SnBi58 est déposée sur une des surfaces circulaires des pions.

Les pions sont reportés sur une plaque en laiton en mettant en contact les faces recouvertes de crème à braser avec la plaque.

Un thermocouple est placé au contact de la plaque.

Le système est placé dans un four pour la réalisation des brasures.

Le profil de température suivant est appliqué :

- chauffage de 30 °C à 180 °C à 1200 °C/h ;
- palier à 180 °C de 2 min,
- 5 - refroidissement de 180 °C à 30 °C à 1200 °C/min

Le traitement thermique mis en œuvre permet le brasage des pions sur la plaque.

Afin d'évaluer les paramètres d'arrachement par gravité, le système est retourné, de sorte que les pions brasés soient orientés vers le bas, puis  
10 placé sur un support.

Le système est replacé dans un four et chauffé en appliquant le même profil de température que celui appliqué précédemment et décrit ci-dessus.

On observe la chute des pions ayant une masse de 1,0g et de 2,0g respectivement, lorsque la température du système atteint 140 °C.

15 La masse d'arrachement de la brasure SnBi58 est donc comprise entre 0,5 et 1,0 g, soit une force d'arrachement comprise entre 4,9 et 9,81 N pour une surface brasée de 12,6mm<sup>2</sup>. La valeur de la contrainte d'arrachement  $\sigma$  peut alors être estimée. Elle est telle que : 0,39 kPa <  $\sigma$  < 0,78 kPa.

20 B/ Modification de la tenue en température de la brasure par utilisation de formiate de bismuth dans la crème à braser

Préparation des crèmes à braser selon l'invention

Mode de réalisation 1 : Modification de crème à braser commerciale

Formule 1 : On ajoute 0,5% en masse de formiate de bismuth à la  
25 crème à braser SnBi58 commerciale. Pour cela on effectue un mélange dans un mortier en agate de 10,00 g de crème à braser SnBi58 avec 0,0467g de formiate de bismuth, de formule Bi(HCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, visant une composition d'alliage finale de SnBi58,13 (Sn 41,87% et Bi 58,13% en masse).

Formule 2 : On ajoute 1,0% en masse de formiate de bismuth à la crème à braser SnBi58. Le mélange est réalisé comme précédemment dans un mortier en agate contenant 10,00 g de crème à braser SnBi58 et 0,0934g de formiate de bismuth de formule  $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ , visant une composition d'alliage finale de SnBi58,27 (Sn 41,73% et Bi 58,27% en masse).

Formule 3 : On ajoute 2,6% en masse de formiate de bismuth à la crème à braser SnBi58. Le mélange est réalisé comme précédemment dans un mortier en agate contenant 10,00 g de crème à braser SnBi58 et 0,2336 g de formiate de bismuth de formule  $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ , visant une composition d'alliage finale de SnBi58,66 (Sn 41,87% et Bi 58,66% en masse).

#### Mode de réalisation 2 : Formulation de crème à braser

On se base sur les mêmes pourcentages de formiate de métal que ceux décrits dans le mode de réalisation 1 (le pourcentage est calculé par rapport à la masse d'alliage).

On effectue un mélange dans un mortier en agate de 8,9g d'alliage SnBi58 et des quantités de formiate de bismuth équivalentes aux formules 1 à 3 dans le mode de réalisation précédent.

Pour obtenir une crème, on ajoute à ce mélange 1,1g de flux. Le flux contient un acide organique, un solvant (véhicule), un activateur et un agent thixotropique.

#### Réalisation des brasures

4 pions cylindriques en laiton de diamètre 4mm sont découpés de sorte qu'ils possèdent une masse identique de 2,0g.

Pour chacune des formules décrites précédemment : la crème à braser SnBi58 commerciale (référence) est déposée sur la surface d'un pion et la crème à braser selon l'invention est déposée sur la totalité de la surface d'une extrémité des trois autres pions.

Les pions sont reportés sur une plaque en laiton.

Un thermocouple est placé au contact de la plaque en laiton.

Le système est placé dans un four pour la réalisation des brasures.

Le profil de température suivant est appliqué :

- chauffage de 30 °C à 180 °C à 1200 °C/h ;
- palier à 180 °C de 2 min,
- 5 - refroidissement de 180 °C à 30 °C à 1200 °C/min.

Au terme du traitement thermique, chaque pion se trouve fixé à la plaque par une brasure.

#### Essais d'arrachement par gravité

10 Une charge de 2,0g est ajoutée sur chaque pion et le système est retourné vers le bas. Cela signifie qu'une charge totale de 4,0g est subie par la brasure (cette charge est équivalente à une contrainte 4 à 8 fois plus grande que la contrainte critique mesurée précédemment pour une brasure SnBi commerciale, communément utilisée dans l'industrie).

15 Le système est retourné, de sorte que les pions brasés soient orientés vers le bas, puis placés sur un support.

Le système est replacé dans un four pour réaliser un essai d'arrachement du même type que celui décrit précédemment et en appliquant le même profil de température.

20 On observe que le pion brasé avec la brasure obtenue avec la crème de référence tombe en premier, lorsque la température du système atteint le point de fusion de la brasure SnBi58.

Pour ce qui concerne les crèmes à braser selon l'invention, des résultats similaires sont obtenus pour les deux modes de réalisation ci-dessus.

25 Le pion brasé avec la formule 1 se décroche de son support à une température de 2 °C supérieure à celle mesurée pour la référence.

Les pions brasés avec les formules 2 et 3 se décrochent de leur support à une température d'au moins 5 °C supérieure à celle mesurée pour la référence.

L'ajout de formiate de bismuth à la crème à braser permet donc de conserver avantageusement la liaison pion-plaque à des températures de 2 à 5°C supérieures à celle de la référence, pour des teneurs en formiate de 0,5 à 2,6% en poids et une contrainte 4 à 8 fois supérieure à la contrainte d'arrachement.

### Analyses thermiques

Une crème à braser répondant à la formule 3 décrite ci-avant est soumise à analyses thermiques. 1g de crème à braser est placé dans une nacelle et subit un traitement thermique dans un four similaire à celui décrit précédemment.

Une analyse thermogravimétrique thermodifférentielle ATD/ATG d'une bille de brasure formée à l'issue de ce traitement thermique est réalisée pour mesurer la nouvelle température de fusion du matériau. Le profil de température suivant est appliqué :

- chauffage de 30°C à 250°C à 150°C/h,
- palier à 250°C de 30 min,
- refroidissement de 250°C à 30°C à 150°C/min

La comparaison du résultat obtenu avec le résultat obtenu par la même analyse pour un échantillon de brasure obtenu à partir de la crème à braser SnBi58 de référence montre un décalage de +2°C de la température du pic endothermique de fusion, comme on peut le voir sur le graphe représenté sur la figure 3. Aucun pic de fusion n'est par ailleurs visible à 271°C, point de fusion du bismuth métallique pur, ce qui confirme qu'une diffusion a eu lieu entre le bismuth issu de la décomposition du formiate de bismuth et l'alliage métallique de la crème à braser.

La fusion de la brasure réalisée à partir de la formule 3 décrite ci-dessus, a également été suivie par Diffraction des Rayons X (DRX) à différentes températures. Les spectres obtenus sont montrés sur la figure 4. A température ambiante et jusqu'à la température eutectique (140°C), les pics de

diffraction de l'étain et du bismuth caractéristiques de la brasure SnBi sont visibles. A 140°C, la présence des seuls pics de diffraction du bismuth confirme que la composition globale du mélange étain/bismuth a été décalée vers la partie riche en bismuth du diagramme binaire. Ces pics disparaissent avant la

5 température de fusion du bismuth pur (271°C), ce qui prouve qu'une diffusion totale entre le bismuth et l'alliage étain-bismuth a eu lieu.

**Exemple 2** - crème à braser à base d'alliage Sn3.0Ag0.5Cu (SAC305) et de formiate de cuivre – amélioration de la tenue en température de la

10 brasure à la température de brasage initiale

A/ Détermination de la masse d'arrachement de la crème à braser SAC305 commerciale

La réalisation des brasures est réalisée suivant un protocole similaire à celui décrit dans l'Exemple 1 ci-avant.

15 Des pions cylindriques en laiton de diamètre 4mm (soit une surface de 12,6mm<sup>2</sup>) sont découpés de façon à ce qu'ils possèdent les masses suivantes : 0,3g ; 0,5g ; 1,0g et 2,0g.

La crème à braser SAC305 renfermant une partie métallique ayant pour composition globale Sn3,0Ag0,5Cu est déposée sur la surface des pions.

20 Les pions sont reportés sur une plaque en laiton.

Un thermocouple est placé au contact de la plaque en laiton.

Le système est placé dans un four pour la réalisation des brasures.

Le profil de température suivant est appliqué :

- chauffage de 30°C à 250°C à 1200°C/h ;
- 25 - palier à 250 °C de 2 min,
- refroidissement de 250°C à 30°C à 1200°C/min

Le brasage des pions sur la plaque est alors réalisé.

Le système est retourné, de sorte que les pions brasés soient orientés vers le bas, puis placé sur un support.

Le système est replacé dans un four pour réaliser un essai d'arrachement en appliquant le même profil de température que celui décrit ci-dessus pour la réalisation des brasures.

On observe que le pion avec une masse de 2,0g tombe lorsque la température du système atteint 217°C.

La masse d'arrachement de la brasure SAC305 est donc comprise entre 1,0g et 2,0g pour une surface brasée de 12,6mm<sup>2</sup>. La valeur de la contrainte d'arrachement  $\sigma$  peut être déduite : 0,78 kPa <  $\sigma$  < 1,56 kPa.

#### B/ Modification de la tenue en température de la brasure par utilisation de formiate de cuivre dans la crème à braser

##### Préparation des crèmes à braser selon l'invention

##### Mode de réalisation 1 : Modification de crème à braser commerciale

Formule 1 : crème à braser SAC305 à laquelle on ajoute 0,3% en masse de formiate de cuivre

Mélange dans un mortier en agate de 10,00g de crème à braser SAC305 avec 0,027g de formiate de cuivre, de formule  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , visant une composition d'alliage finale de Sn96,41Ag3,0Cu0,59 (Sn 96,41%, Ag 3,0% et Cu 0,59% en masse).

Formule 2 : crème à braser SAC305 à laquelle on ajoute 1,5% en masse de formiate de cuivre

Mélange dans un mortier en agate de 10,00g de crème à braser SAC305 avec 0,135g de formiate de cuivre,  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , visant une composition d'alliage finale de Sn96,08Ag2,99Cu0,94 (Sn 96,08%, Ag 2,99% et Cu 0,94% en masse).

Formule 3 : crème à braser SAC305 à laquelle on ajoute 3,0% en masse de formiate de cuivre

Mélange dans un mortier en agate de 10,00g de crème à braser SAC305 avec 0,27g de formiate de cuivre, de formule  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , visant une composition d'alliage finale de Sn95,65Ag2,97Cu1,37 (Sn 95,65%, Ag 2,97% et Cu 1,37% en masse).

5            Mode de réalisation 2 : Formulation de crème à braser

On se base sur les mêmes pourcentages de formiate de métal que ceux décrits dans le mode de réalisation 1 ci-dessus (le pourcentage est calculé par rapport à la masse d'alliage).

10           On effectue un mélange dans un mortier en agate de 8,6g d'alliage SAC305 et de quantités de formiate de cuivres équivalentes aux formules 1 à 3 dans le mode de réalisation précédent.

Pour obtenir une crème, on ajoute à ce mélange 1,4g de flux. Le flux contient un acide organique, un solvant (véhicule), un activateur, un agent thixotropique.

15           Réalisation des brasures

Pour chacune des formules ci-dessus :

4 pions cylindriques en laiton de diamètre 4mm sont découpés de sorte qu'ils possèdent la même masse de 2,0g.

20           La crème à braser SAC305 (référence) est déposée sur la surface à l'extrémité d'un pion et la crème à braser selon l'invention est déposée de la même manière aux extrémités des trois autres pions.

Les pions sont reportés sur une plaque en laiton.

Un thermocouple est placé au contact de la plaque en laiton.

Le système est placé dans un four pour la réalisation des brasures.

25           Le profil de température suivant est appliqué :

- chauffage de 30 °C à 250 °C à 1200 °C/h ;
- palier à 250 °C de 2 min,

- refroidissement de 250°C à 30°C à 1200°C/min.

Le brasage des pions sur la plaque est alors réalisé.

#### Essai d'arrachement par gravité

Une charge de 2,0g est ajoutée sur les pions. Cela signifie qu'une  
5 charge totale de 4,0g est subie par la brasure (cette charge est équivalente à  
une contrainte 2 à 4 fois plus grande que la contrainte critique mesurée  
précédemment pour une brasure obtenue à partir de crème à braser  
commerciale SAC305 communément utilisée dans l'industrie).

Le système est retourné, de sorte que les pions brasés soient orientés  
10 vers le bas, puis placé sur un support.

Le système est replacé dans un four pour réaliser un essai  
d'arrachement en appliquant le même profil de température que celui décrit ci-  
dessus pour la réalisation des brasures.

On observe que le pion brasé avec la crème de référence tombe en  
15 premier, lorsque la température du système atteint 217°C.

Pour ce qui concerne les crèmes à braser selon l'invention, des  
résultats similaires sont obtenus pour les deux modes de réalisation ci-dessus.

Le pion brasé avec la formule 1 décrite ci-dessus se décroche de son  
support à une température de 1°C supérieure à celle mesurée pour la  
20 référence.

Les pions brasés avec les formules 2 et 3 décrites ci-dessus se  
décrochent de leur support à une température d'au moins 5°C supérieure à  
celle mesurée pour la référence.

L'ajout de formiate de cuivre à la crème à braser permet donc de  
25 conserver avantageusement la liaison pion-plaque à des températures de 1 à  
5°C supérieures à celle de la référence pour des teneurs en formiate de 0,3 à  
3,0% et une contrainte 2 à 4 fois supérieure à la contrainte d'arrachement.

#### Analyses thermiques

Les phases métalliques issues d'1g de la crème de la formule 2 décrite ci-dessus et traitée selon le profil de température décrit ci-dessus, font l'objet d'une analyse thermique.

Une analyse ATD/ATG d'une bille de brasure formée à l'issue de ce traitement thermique est effectuée pour mesurer la nouvelle température de fusion du matériau. Le profil de température suivant est appliqué :

- chauffage de 30 °C à 250 °C à 150 °C/h,
- palier à 250 °C de 30 min,
- refroidissement de 250 °C à 30 °C à 150 °C/min

La comparaison du résultat avec un échantillon de brasure obtenu à partir de la crème à braser SAC305 de référence montre un décalage de la température du pic endothermique de fusion de + 2 °C

La comparaison du résultat obtenu avec le résultat obtenu par la même analyse pour un échantillon de brasure obtenu à partir de la crème à braser SAC305 de référence montre un décalage de +2 °C de la température du pic endothermique de fusion, comme on peut le voir sur le graphe représenté sur la figure 5.

**Exemple 3** - crème à braser à base d'alliage SAC305 et de formiate de bismuth – abaissement de la température de brasage de l'alliage

#### Mesure du point de fusion de la crème à braser

La crème à braser SAC305 est lavée à l'acétone puis à l'éthanol comme suit, pour éliminer la totalité du flux qui la constitue. La poudre issue du lavage est nommée « alliage SAC305 ».

Protocole de lavage:

- mettre 20g de crème à braser dans un bécher puis remplir avec 30mL d'acétone, agiter le mélange et mettre dans un bain à ultrasons pendant 5 min puis laisser décanter la poudre d'alliage,

- éliminer le liquide surnageant et garder la poudre d'alliage SAC305,
  - rajouter 30mL d'acétone puis répéter les étapes de lavage 3 fois.
  - refaire la même opération avec l'éthanol.
- 5        - centrifuger pour éliminer complètement l'éthanol puis sécher sous vide à température ambiante.

L'alliage SAC305 ainsi obtenu est mélangé à de la poudre de formiate de bismuth, dans un rapport en masse 95/5.

10       Le mélange obtenu est analysé par ATG/ATD sous azote. A cet effet, le profil de température appliqué est le suivant :

- chauffage de 30 °C à 250 °C à 300 °C/h ;
- palier à 250 °C de 30 min,
- refroidissement de 250 °C à 30 °C à 300 °C/h
- palier à 30 °C de 30 min.

15       La courbe obtenue, reportée sur la figure 6, montre la décomposition du formiate de bismuth dès 163 °C (pic exothermique accompagné d'une perte de masse). Un pic endothermique de fusion est enregistré à 211 °C. Ce pic, inférieur à 217 °C, qui est la température de fusion de l'alliage SAC305, confirme qu'une diffusion entre le bismuth et l'alliage SAC305 a eu lieu, et que

20       la température de fusion du mélange alliage SAC305 / formiate de bismuth est inférieure à celle de l'alliage SAC305 seul. On en déduit un abaissement équivalent sur la température de brasage de la crème à braser SAC305 majorée de formiate de bismuth conformément à la présente invention.

#### Préparation des crèmes à braser selon l'invention

25       Mode de réalisation 1 : Modification de crème à braser commerciale

Formule : crème à braser SAC305 à laquelle on ajoute 5% en masse de formiate de Bi

Mélange dans un mortier en agate de 10,00g de crème à braser SAC305 avec 0,45g de formiate de bismuth, de formule  $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ , visant une composition d'alliage finale de Sn93,69Ag2,91Cu0,49Bi2,91 (Sn 93,69%, Ag 2,91%, Cu 0,49% et Bi 2,91% en masse).

5 Mode de réalisation 2 : Formulation de crème à braser

On se base sur le même pourcentage d'additif que celui décrit dans le mode de réalisation 1 (le pourcentage est calculé par rapport à la masse d'alliage).

10 On effectue un mélange dans un mortier en agate de 8,6g d'alliage SAC305 et de 0,45g de formiate de bismuth.

Pour obtenir une crème, on ajoute à ce mélange 1,4g de flux. Le flux contient un acide organique, un solvant (véhicule), un activateur, un agent thixotropique.

Réalisation des brasures

15 La formule décrite ci-dessus pour chacun des deux modes de réalisation est utilisée pour réaliser des brasures avec une température d'assemblage inférieure de 6°C à la température d'usage pour la réalisation de brasures avec un profil caractéristique d'une crème à braser SAC305 conventionnelle.

## REVENDEICATIONS

1. Crème à braser contenant, dans un véhicule, des particules d'une substance métallique de brasage, ladite substance métallique de brasage présentant une température de solidus et une température de liquidus,

5 caractérisée en ce que ladite crème à braser contient des particules de formiate de métal, dit métal additionnel, ledit formiate de métal présentant une température de décomposition inférieure ou égale à « la température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée de 30 °C ».

2. Crème à braser selon la revendication 1, dans laquelle le formiate de métal est choisi dans le groupe constitué du formiate de cuivre, du formiate de bismuth, du formiate de nickel, du formiate de cobalt, du formiate de fer et  
10 du formiate d'indium, ou l'un quelconque de leurs mélanges.

3. Crème à braser selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle les particules de formiate de métal présentent une taille inférieure ou égale à 50 µm, de préférence inférieure ou égale à 20 µm.

15 4. Crème à braser selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le rapport de la masse de particules de formiate de métal sur la masse de particules de substance métallique de brasage est compris entre 1 et 20 %, de préférence entre 1 et 10 %.

20 5. Crème à braser selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, contenant un flux de brasage.

6. Crème à braser selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit formiate de métal présente une température de décomposition supérieure ou égale à « la température de solidus de la substance métallique de brasage moins 60 °C », et inférieure ou égale à « la  
25 température de liquidus de la substance métallique de brasage majorée

de 30 °C ».

7. Crème à braser selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit formiate de métal présente une température de décomposition inférieure ou égale à « la température de solidus de la substance métallique de brasage moins 20 °C ».

8. Procédé de préparation d'une crème à braser selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange de particules dudit formiate de métal avec des particules de ladite substance métallique de brasage.

9. Procédé de préparation selon la revendication 8, comprenant l'incorporation desdites particules de formiate de métal dans une composition contenant lesdites particules de la substance métallique de brasage dans un véhicule, et contenant le cas échéant un flux de brasage.

10. Procédé de préparation selon la revendication 8, comprenant le mélange desdites particules de formiate de métal et desdites particules de substance métallique de brasage préalablement à l'incorporation desdites particules de substance métallique de brasage dans un véhicule, ou concomitamment à ladite incorporation.

11. Utilisation d'une crème à braser selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour l'assemblage de deux pièces métalliques (20, 21) par brasage.

12. Utilisation selon la revendication 11, pour l'assemblage d'un composant électrique ou électronique (21) sur une carte électronique à circuit imprimé (20).

13. Procédé d'assemblage de deux pièces métalliques (20, 21) par brasage mettant en œuvre une crème à braser (22) selon l'une des revendications 1 à 7, ledit procédé comprenant :

- l'application de ladite crème à braser (22) entre lesdites deux pièces métalliques (20, 21),

- l'application (25) à l'ensemble ainsi obtenu d'un profil thermique comprenant une phase de montée progressive en température jusqu'à une  
5 température dite de brasage, et une phase de maintien à ladite température de brasage pendant une durée dite de brasage, ladite température de brasage étant suffisamment haute et ladite durée de brasage étant suffisamment longue pour provoquer la fusion des particules de substance métallique de brasage contenues dans ladite crème à braser (22) ;

10 - et le refroidissement de l'ensemble jusqu'à solidification de la crème à braser (22) en une brasure (23) assemblant lesdites deux pièces métalliques (20, 21).

**14.** Procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon la revendication 13, mettant en œuvre une crème à braser selon la  
15 revendication 7, selon lequel le métal additionnel est choisi pour diminuer la température de solidus de la substance métallique de brasage, et la température de brasage est supérieure d'au moins 20 °C à la température de solidus du mélange de la substance métallique de brasage et du métal additionnel, la durée de brasage est supérieure ou égale à 60 secondes, et le  
20 refroidissement de l'ensemble est réalisé jusqu'à une température inférieure à la température de solidus dudit mélange.

**15.** Procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon la revendication 13, mettant en œuvre une crème à braser selon la  
25 revendication 6, selon lequel le métal additionnel est choisi pour augmenter la température de liquidus de la composition métallique contenue dans la brasure formée à partir de ladite crème à braser, la température de brasage est supérieure d'au moins 20 °C à la température de soldus de la substance métallique de brasage, la durée de brasage est supérieure ou égale à  
30 60 secondes, et le refroidissement de l'ensemble est réalisé jusqu'à une température inférieure à la température de solidus du mélange de la substance

métallique de brasage et du métal additionnel.

5 **16.** Procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, pour l'assemblage d'un composant électrique ou électronique (21) sur une carte électronique à circuit imprimé (20).

10 **17.** Procédé de fabrication d'une carte électronique double-face, à partir d'une carte (20) comportant une première face (201) et une deuxième face (202) opposées, un circuit électrique ou électronique étant imprimé sur chacune de ladite première face (201) et de ladite deuxième face (202), ledit procédé comprenant :

15 - une première étape (25) de mise en œuvre d'un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon la revendication 15, avec une crème à braser (22) selon la revendication 6, pour l'assemblage d'un composant électrique ou électronique (21) sur le circuit électrique ou électronique de la première face (201) de la carte (20), à une température de brasage ;

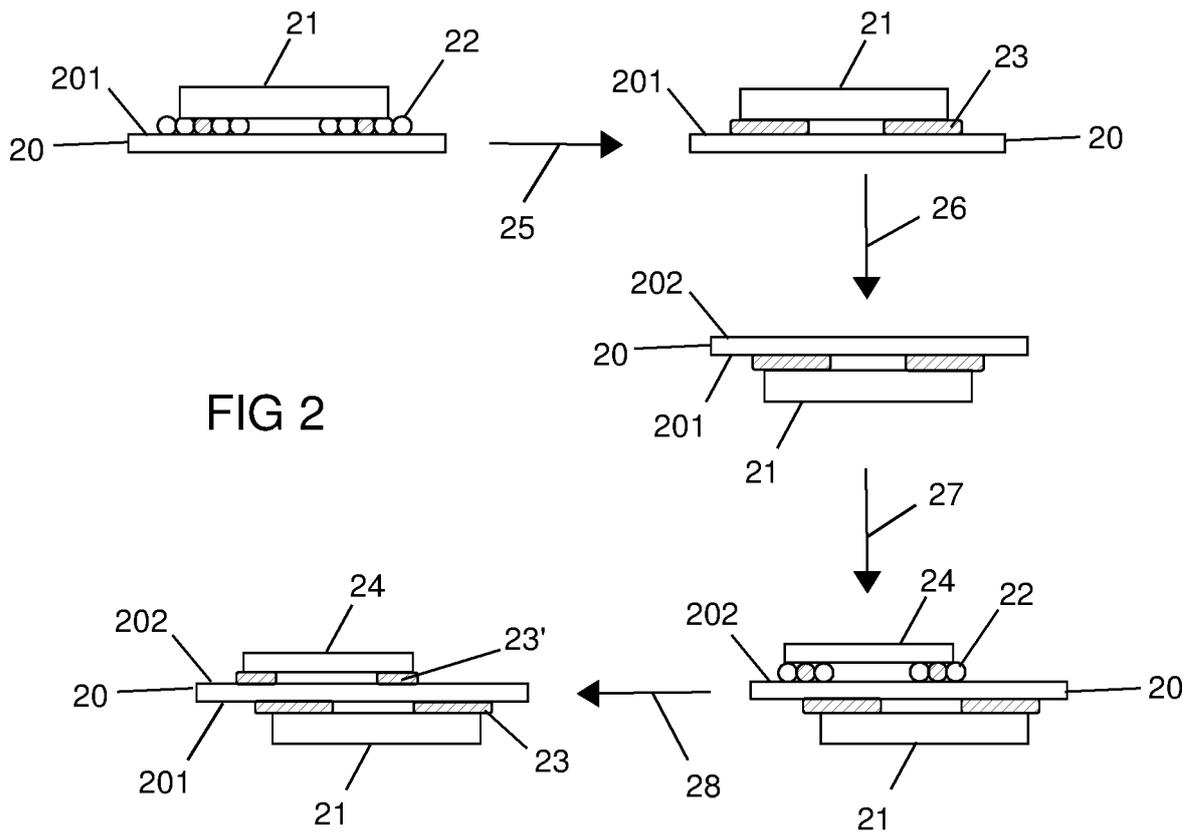
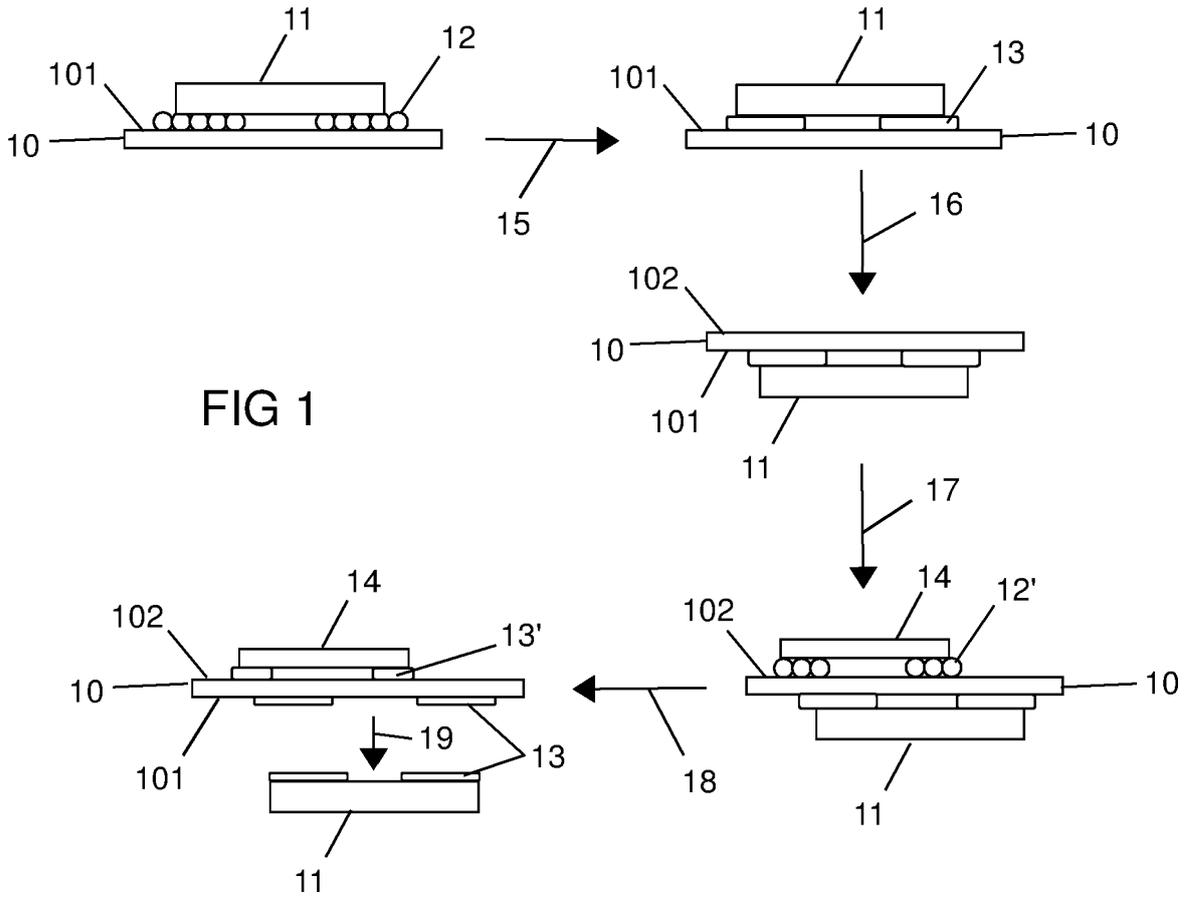
- le retournement (26) de ladite carte (20) ;

20 - et une troisième étape (27, 28) de mise en œuvre d'un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon la revendication 15, avec la même crème à braser (22) que lors de la première étape, pour l'assemblage d'un composant électrique ou électronique (24) sur le circuit électrique ou électronique de la deuxième face (202) de la carte (20), à la même température de brasage que lors de la première étape.

25 **18.** Assemblage de deux pièces métalliques (20, 21) obtenu par un procédé d'assemblage de deux pièces métalliques selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, lesdites deux pièces métalliques (20, 21) étant fixées l'une à l'autre par une brasure (23).

**19.** Assemblage selon la revendication 18, dans lequel les deux pièces métalliques sont une carte électronique à circuit imprimé (20) et un

composant électrique ou électronique (21).



2/3

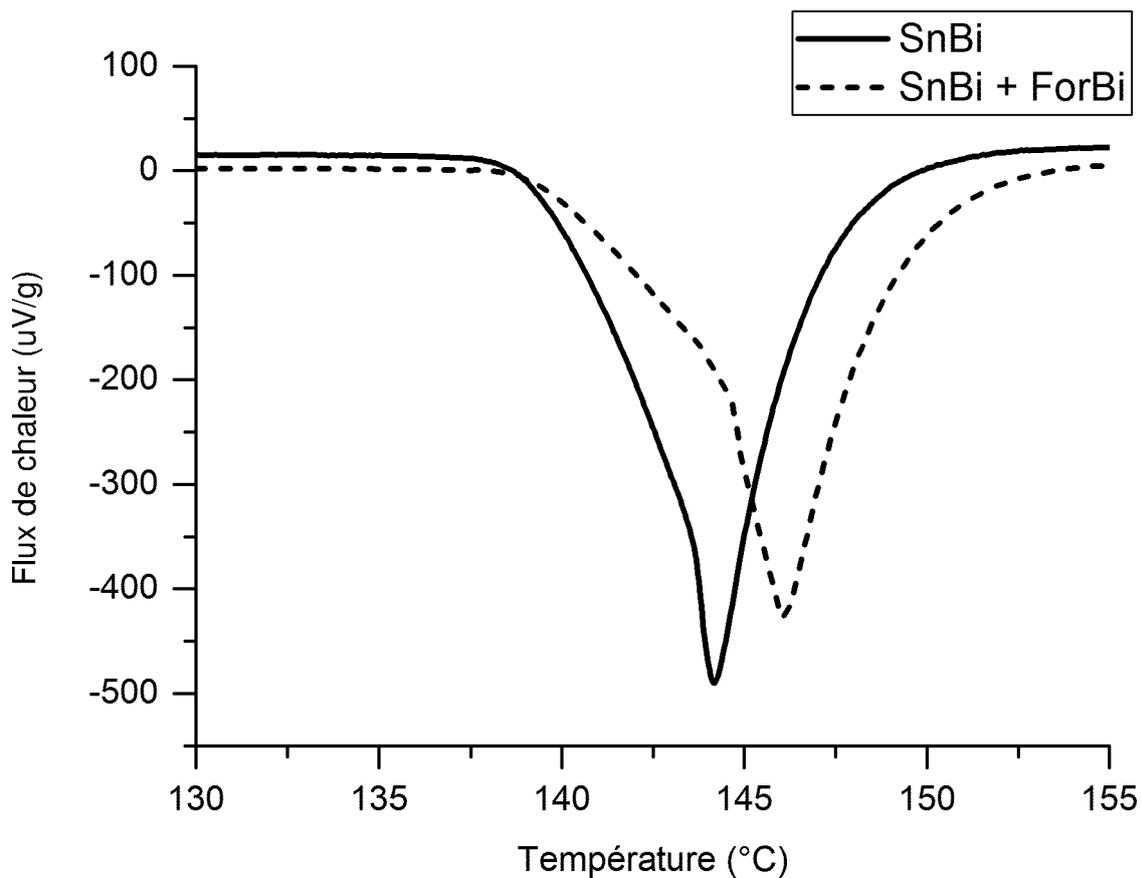


FIG 3

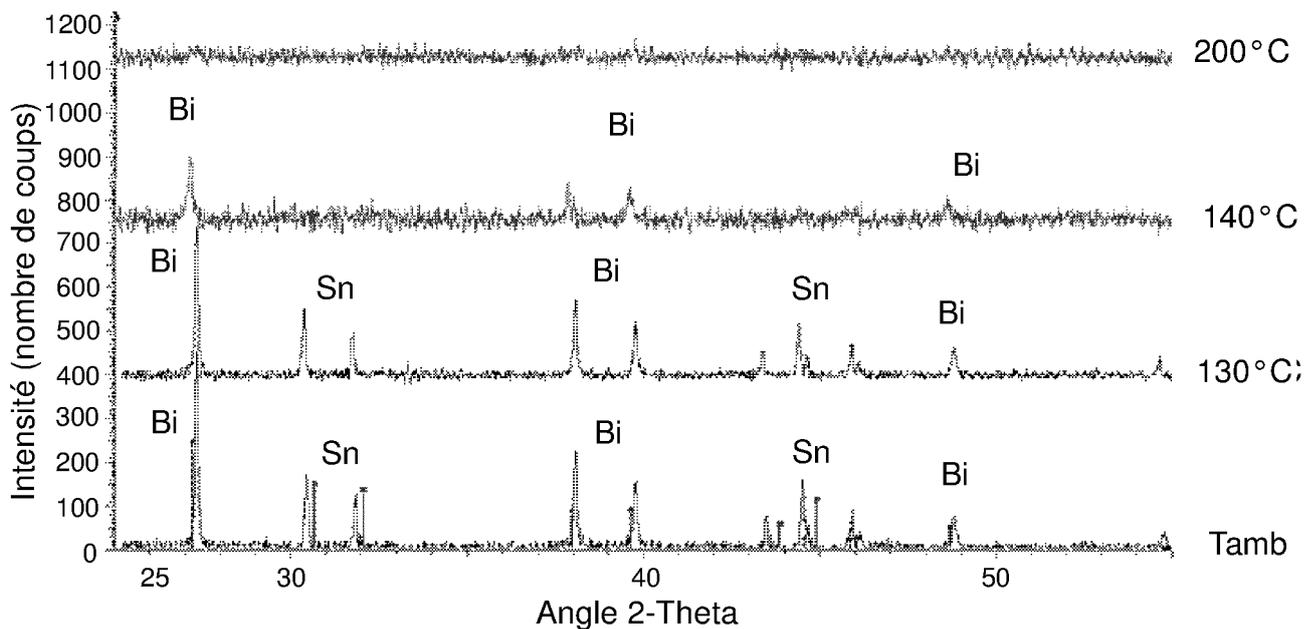


FIG 4

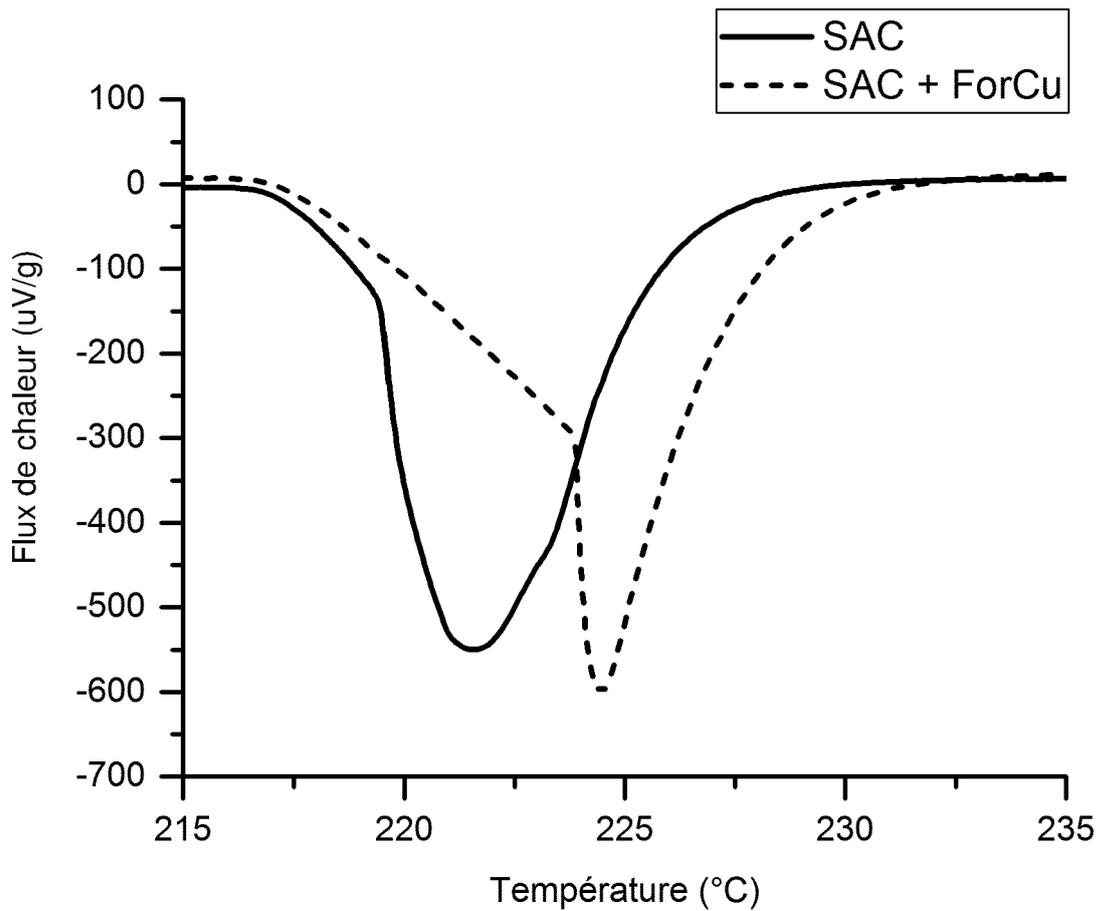


FIG 5

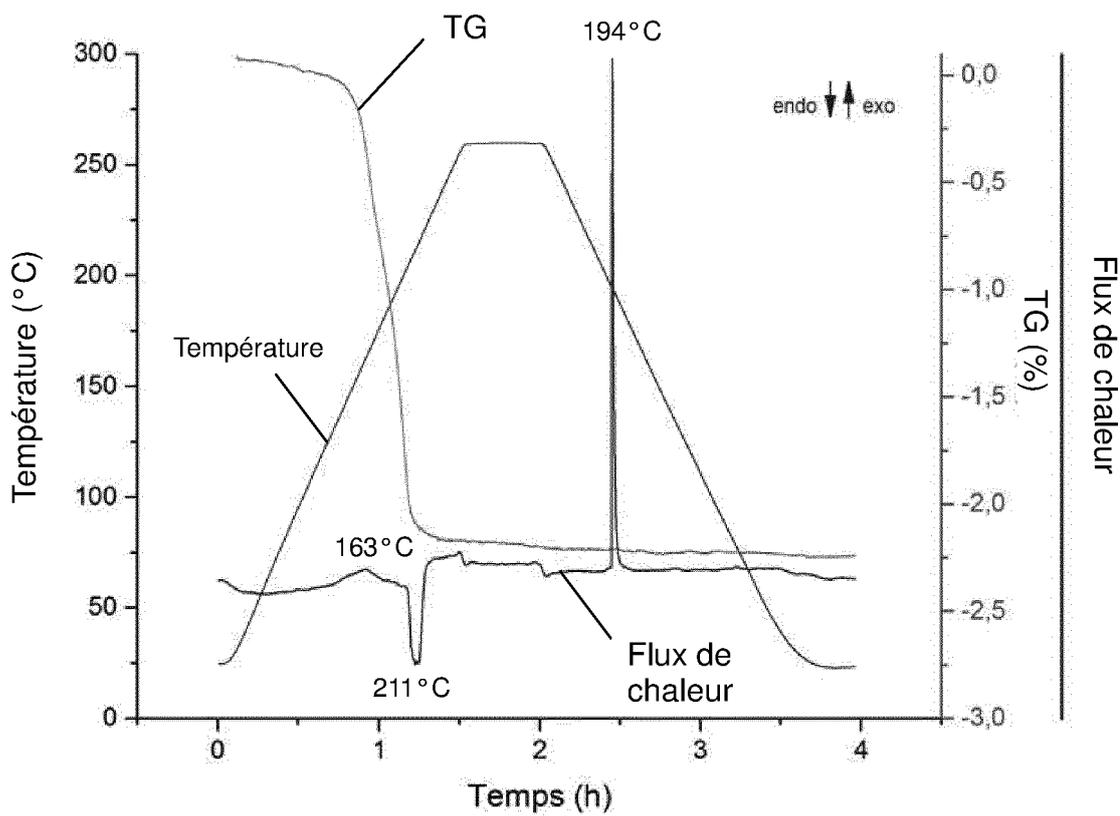


FIG 6

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2008/033828 A1 (HONEYWELL INT INC [US]; WEISER MARTIN [US]; LI JIANXING [US]) 20 mars 2008 (2008-03-20)

K. OZAWA, S KOYAMA, I SHOHJI: "Liquid phase diffusion bonding of A1070 by using metal formate coated Zn sheet", JOURNAL OF PHYSICS: CONF. SERIES 843 012005, no. 843, 012005, 30 décembre 2017 (2017-12-30), pages 1-6, XP002784278, DOI: 10.1088/1742-6596/843/1/012005

SHUNYA SAIJO, SHINJI KOYAMAB, IKUO SHOHJI: "Liquid Phase Diffusion Bonding of AC2C/ADC12 Aluminum Casting alloy by Using Metal Salt Coated Zn Sheet", PROCEDIA ENGINEERING, no. 184, 30 décembre 2017 (2017-12-30), pages 284-289, XP029999497, DOI: 10.1016/j.proeng.2017.04.096

US 2015/008253 A1 (YOON SANG WON [US] ET AL) 8 janvier 2015 (2015-01-08)

FR 2 612 822 A1 (TDK CORP [JP]) 30 septembre 1988 (1988-09-30)

EP 0 616 562 B1 (COOKSON GROUP PLC [GB]) 22 septembre 1999 (1999-09-22)

US 6 592 020 B1 (CURRIE MARK [GB] ET AL) 15 juillet 2003 (2003-07-15)

EP 1 402 990 A1 (FUJI ELECTRIC CO LTD [JP]) 31 mars 2004 (2004-03-31)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT