

Brasure à base de nanoparticules d'argent : évolution en temps réel de la microstructure et de la résistance

Joseph SCOLA¹, Eddy DUMAS², Philippe BOULLAY³, Xavier TASSART^{1,2},
Yana VENIAMINOVA^{1,2}, Stéphanie GASCOIN³, Christèle VILAR¹, François JOMARD¹,

¹GEMaC, UVSQ, CNRS UMR 8635, 45 Avenue des États-Unis, F-78035 Versailles Cedex, France

²Institut Lavoisier Versailles, UVSQ, CNRS UMR 8180, 45 Avenue des États Unis, F-78035 Versailles, France.

³CRISMAT, ENSICAEN, CNRS UMR 6508, 6 Boulevard Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex 4, France

RESUME - Cette étude s'inscrit dans le cadre de la science des matériaux pour l'interconnexion à très haute température, au-delà de 400 °C. Les pâtes à braser à base de nanoparticules d'argent constituent des solutions très compétitives pour cette gamme de températures. Les performances d'une brasure se jugent essentiellement sur sa capacité à conserver ses propriétés en cours de fonctionnement, notamment lors de cycles thermiques. La microstructure du matériau joue un rôle crucial dans la manière dont le matériau réagit à une telle contrainte. Un des avantages des brasures à base de nanoparticules d'argent réside dans sa très grande versatilité du fait des nombreuses compositions chimiques accessibles, permettant de choisir à façon les propriétés de la pâte (température de brasage, mouillage, etc.) et de moduler la microstructure finale. Nous présentons ici une méthode d'analyse expérimentale de la microstructure et de son évolution au cours de la calcination des surfactants; elle est appliquée à une brasure destinée à l'interconnexion de dispositifs tout-oxyde fonctionnant à très haute température.

Mots-clés—nanoparticules d'argent, interconnexion haute température, brasure sans plomb, propriétés électriques, microstructure

(1) INTRODUCTION

Dans de nombreux domaines les efforts convergent actuellement vers les applications électroniques à haute température [1]. Dans tous les cas, le renouvellement des matériaux actuels constitue un verrou technologique, qu'il s'agisse du matériau actif, semiconducteur par exemple, ou des matériaux assurant l'isolation et la conduction électrique. En particulier, l'interconnexion constitue un facteur limitant majeur pour des applications au-delà de 200 °C. Parmi les solutions existantes, comme les résines conductrices ou encore les alliages métalliques sans plomb chargés de nanoparticules conductrices [2], les pâtes à braser à base de nanoparticules (NP) d'argent présentent le meilleur potentiel de fonctionnement à très hautes températures, au-delà de 400 °C [3]. La réduction de la taille des grains à l'échelle nanométrique a permis de s'affranchir de l'application de pression durant le brasage, rendant cette technologie compatible avec un grand nombre de méthodes de fabrication.

Si les résidus des surfactants organiques évitant la solidification de l'assemblée de nanoparticules peuvent détériorer les performances globales de la brasure, le choix du dispersant offre une variété considérable de compositions possibles, ce qui rend les pâtes d'argent très versatiles. La modulation de la composition chimique permet ainsi d'ajuster des paramètres tels que la température de brasage, la distribution en taille des particules et les propriétés de mouillage en fonction de l'application. La performance globale d'une brasure est principalement déterminée par sa capacité à conserver ses propriétés au cours de son fonctionnement, et tout particulièrement au cours de cycles thermiques [4,5]. La résistance d'une brasure à ce type de contraintes est intimement liée à la microstructure. Cette dernière résulte des transformations se produisant au cours du brasage et constitue une propriété centrale dans l'évaluation d'une brasure quelle que soit sa composition. Nous proposons ici une méthode expérimentale d'analyse en temps réel de l'évolution de la microstructure du matériau durant le brasage. Cette méthode combine la thermogravimétrie et les mesures de résistance en temps réel avec deux techniques de diffraction, électronique et de rayons X, qui sondent respectivement le début du brasage (petits volumes diffractants) et sa fin (matériau massif). Nous appliquons ces techniques à l'étude d'une pâte destinée à l'interconnexion de dispositifs tout-oxyde dans la perspective de fonctionnement au-delà de 400 °C.

(2) SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.1 Synthèse des échantillons

Les nanoparticules d'argent de la solution de départ sont stabilisées par deux surfactants dont un thiol. La taille des particules est déterminée par microscopie électronique à transmission et diffusion dynamique de la lumière. Le diamètre des particules est distribuée entre 3 et 10 nm.

Quelques dizaines de microlitres de la solution sont déposés et séchés sur un substrat de titanate de strontium (SrTiO₃) de 10x10 mm², puis calcinés sans pression. Avant toute expérience, un délai d'une heure après le

dépôt est observé pour assurer que l'évaporation naturelle du solvant dans l'air est complète.

Pour lever l'ambiguïté sémantique, le terme de *brasure* est utilisé dans le texte pour désigner le matériau dans son état final, c'est-à-dire le produit du processus de *brasage* d'un dépôt sec de solution colloïdale (désigné par *pâte*) consistant à faire agglomérer l'assemblée de particules fines après calcination des surfactants.

2.2 Techniques expérimentales

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sous atmosphère d'azote au moyen d'un appareil Mettler Toledo TGA/DSC 1.

La diffraction de rayons X (DRX) est réalisée sur un diffractomètre D8 Advance Vario 1 Bruker. La solution colloïdale y est déposée et séchée sur un porte échantillon d'alumine et calcinée sous atmosphère d'azote. Les diagrammes de diffraction sont collectés à température fixe par pas de 30 °C. La taille apparente des cristallites est estimée par affinement des diagrammes.

L'expérience de diffraction électronique est menée sur une solution diluée 1:10 et séchée sur une grille de nickel. Les échantillons sont séchés sous vide jusqu'à 500 °C. Les images et les diagrammes de diffractions sont enregistrés à température fixe. La procédure d'analyse des diagrammes de diffraction, en particulier l'estimation des tailles de particules, est détaillée dans [6].

La résistance électrique est mesurée dans une cellule Linkam HFS 720 en utilisant une configuration 4 points. Des plots de platine ont été déposés sur le substrat avant le dépôt de la pâte d'argent pour garantir un contact électrique optimal. La résistance est mesurée en fonction de la température qui varie de 30 à 600 °C (+ 10 °C/min). Un plateau de quelques minutes est observé à la température maximum.

L'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) est réalisée sur un appareillage IMS-7f (CAMECA) en utilisant un faisceau d'ions primaires Cs⁺ et dans le mode de détection des ions secondaires négatifs.

(3) EVOLUTION EN TEMPS RÉEL DE LA MORPHOLOGIE D'UNE BRASURE

3.1 Analyse thermogravimétrique

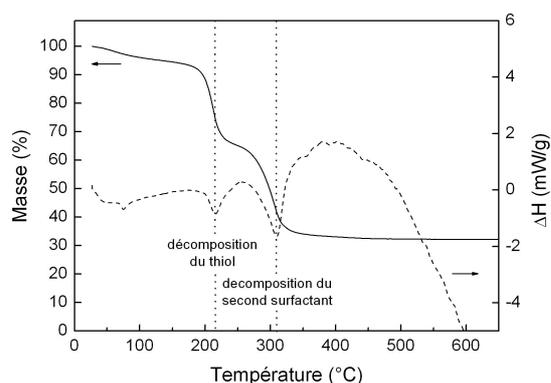


Fig.1 : Perte de masse relative au cours de la calcination (axe de gauche). Analyse thermique différentielle (axe de droite). Les trois pics négatifs de la courbe de $\Delta H(T)$ à 77, 215, 310 °C correspondent aux transformations subies par les surfactants, les deux dernières étant notées par les lignes en pointillés.

A mesure que la température est élevée, les deux composés organiques se décomposent et quittent la pâte qui forme alors un film d'apparence métallique à partir de 320 °C. Ces transformations endothermiques se manifestent par les pics négatifs dans le flux de chaleur aux températures de décomposition du thiol à 215 °C et du second composé à 310 °C (figure 1). Le pic à 77 °C correspond à une transition de phase que subissent les molécules de ce dernier composé.

3.2 Microscopie électronique à transmission et diffraction électronique à haute température

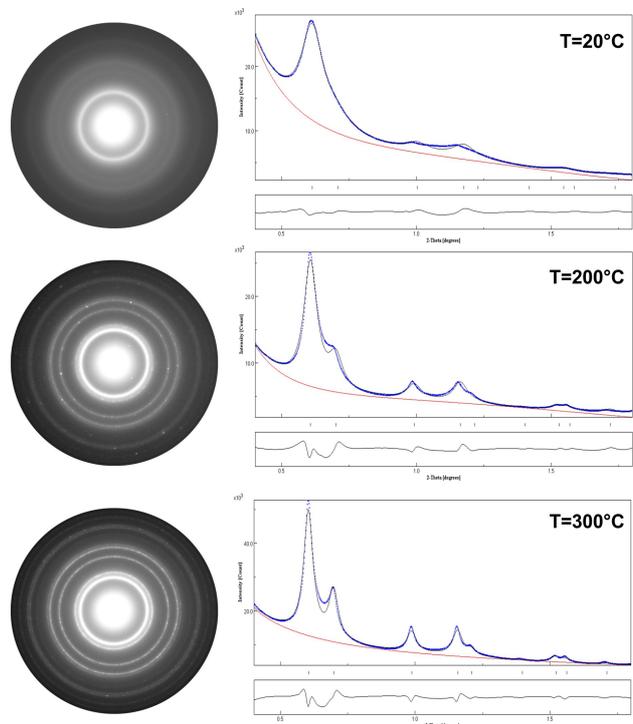


Fig.2: Anneau de diffraction électronique (à gauche) et diagrammes d'intensité intégrés (à droite) à température ambiante, 200 °C et 300 °C. La partie inférieure de chaque graphique représente l'écart entre la mesure (en bleu) et l'ajustement (en noir). Mesures réalisées sous vide sur des solutions diluées et séchées.

Les diagrammes de diffraction sont mesurés au cours du brasage initial d'une solution diluée et séchée aux températures $T = 20, 200, 300, 400$ et 500 °C. Dans l'état initial, à 20 °C, les anneaux de diffraction sont diffus (figure 2). Le diagramme de diffraction associé correspond à une assemblée de particules sphériques de diamètre apparent d'environ 1 nm. Cette valeur correspond aux plus petites particules visibles dans l'image directe de microscopie. Il est donc vraisemblable que la majorité des particules, plus grandes, soient polycristallines. Une description de telles textures est décrite pour des particules d'or dans la référence [7].

De 30 à 200 °C, peu de changement est détectable dans l'image directe. En revanche, les anneaux de

diffraction s'affinent et l'ajustement du diagramme associé indique un diamètre apparent de 2.7 nm. Cet élargissement des particules peut s'attribuer à une coalescence anticipée de particules voisines dans la mesure où le thiol débute sa décomposition au-dessous de 200 °C. Néanmoins, l'expérience ne permet pas de distinguer une telle coalescence d'une recristallisation à basse température des particules polycristallines. Les deux mécanismes conduisent à une augmentation du diamètre apparent et sont de toutes façons susceptibles de se produire conjointement.

Au-dessus de 300 °C, c'est-à-dire après évacuation du thiol, les anneaux s'affinent encore pour conduire à une taille apparente des domaines de l'ordre de 5nm (Figure 2).

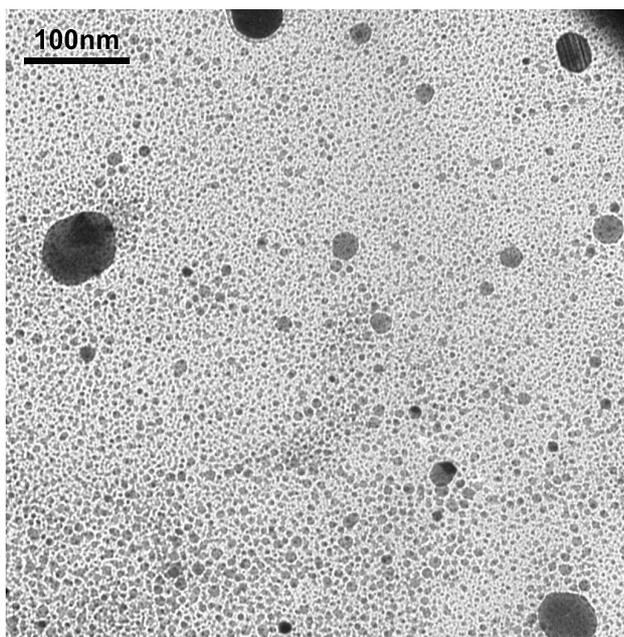


Fig.3: Image directe de microscopie électronique à transmission à 200 °C.

Sur l'image directe (figure 3), on voit que la croissance se fait de façon inhomogène avec une grande disparité des tailles apparentes (cf. particule de grande taille en haut à droite). Ce point est vraisemblablement dû au fait que l'apport de matière sur la grille MET n'est pas constant suivant les zones observées. Néanmoins, à 500 °C les anneaux deviennent discontinus, révélant que globalement la coalescence a réduit le nombre d'orientations présentes dans le faisceau d'électron.

3.3 Diffraction de rayons X à haute température

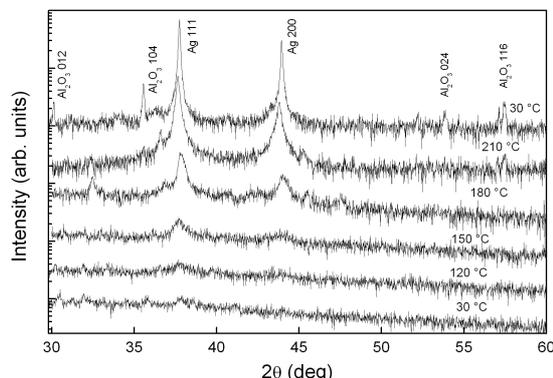


Fig.4: Diagrammes de diffraction de rayons X à différentes étapes du brasage : de pâte mesurée à 30 °C avant calcination (courbe du bas) jusqu'à après calcination à 600 °C puis refroidissement à 30 °C (courbe du haut).

La diffraction d'électrons et la microscopie électronique à transmission apportent des informations sur les étapes initiales du processus de brasage de la pâte à base de nanoparticules d'argent. A mesure que le milieu se densifie, la DRX devient plus adaptée que la diffraction électronique. A partir de 10 nm, ce qui correspond pour une solution non diluée à $T = 120$ °C, les particules d'argent deviennent détectables par DRX. A cette température, le diagramme de diffraction est dominé par une contribution diffuse correspondant à la structure amorphe des surfactants entourant les NP (figure 4). La disparition de cette contribution dès 200 °C indique qu'elle est entièrement due aux molécules de thiol. Le second surfactant n'est pas détecté par rayons X, vraisemblablement parce qu'il transite dans une phase visqueuse dès 77 °C. La distribution d'intensité des pics de Bragg correspond à celle d'une poudre ; aucune orientation privilégiée n'est observée. L'évolution de la position des pics les plus intenses (111 et 222) coïncide avec la dilatation thermique théorique d'une poudre de référence (figure 5). Le signal observé provient donc d'argent pur.

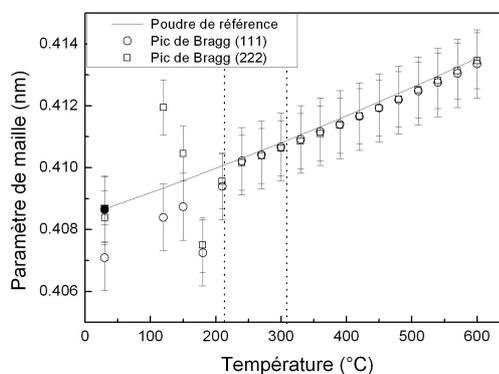


Fig.5: Paramètres de maille de l'argent obtenus par ajustement des pics de Bragg (111) et (222). Les barres d'erreur sont celles de la régression lorentzienne. Le paramètre d'une poudre de référence calculée à partir de la dilatation thermique théorique est figuré en trait plein. Les pointillés verticaux à 215 et 310 °C indiquent la décomposition du thiol

et du second surfactant respectivement. Les mesures après calcination à 600 °C sont distinguées par des symboles pleins.

Dans la gamme de température d'évacuation des surfactants, la taille des cristallites augmente significativement. Cet élargissement reflète la coalescence des particules fines. Ce processus perd de son efficacité à mesure que les particules grandissent et le diamètre apparent se stabilise autour de 30 nm (figure 6). Au-dessus de 550 °C, les cristallites grandissent à nouveau jusqu'à 50 nm à la température maximale de l'expérience. Il est remarquable que l'élargissement se poursuive lors du refroidissement pour atteindre 55 nm à la température ambiante, en fin d'expérience. Non seulement la température mais également le temps intervient dans ce processus qui peut donc se décrire comme une recristallisation du film d'argent.

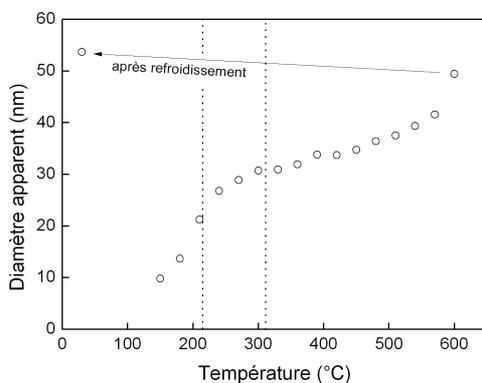


Fig.6: Evolution de la taille des cristallites d'argent calculée à partir de l'ajustement des diagrammes de diffraction de rayons X. Les pointillés verticaux à 215 et 310 °C indiquent la décomposition du thiol et du second surfactant respectivement.

La taille de cristallites observée par DRX est une mesure moyenne sur l'ensemble de l'échantillon. Des informations complémentaires sur la morphologie de la brasure peuvent être obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). La rugosité de surface et des sections transverses obtenues par clivage se développent sur une large gamme de tailles caractéristiques. Les plus petits objets forment des gouttelettes d'argent de quelques dizaines de nanomètres recouvrant des objets de tailles micrométriques. Une illustration en est donnée sur l'image de MEB reproduite dans la figure 7. La taille de ces gouttelettes coïncide avec celle des cristallites. Ainsi, dans notre cas de figure, l'imagerie par MEB apporte des indications sur la microstructure en volume de la brasure.

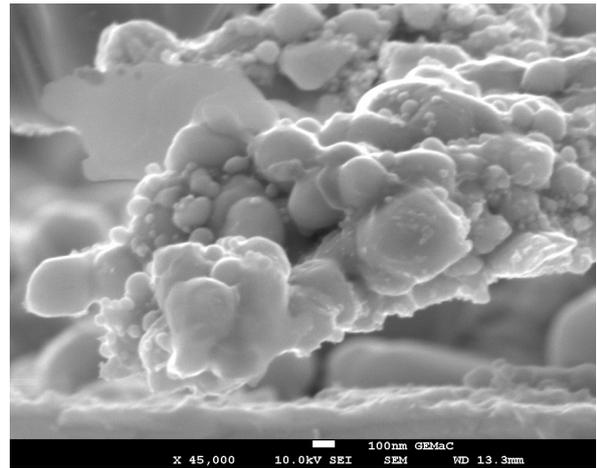


Fig.7: Détail d'une vue transverse obtenue par clivage d'une brasure après calcination à 600 °C.

Les expériences de diffractions et de microscopies informent principalement sur les zones denses et cristallisées de l'échantillon, en l'occurrence l'argent. Pour autant, la microstructure d'une brasure est également déterminée par les transformations des surfactants. Le faible volume de ces derniers en fin de brasage les rend difficilement détectables par des techniques directes. Pour contourner cette difficulté, un dispositif de mesure de la résistance électrique à haute température et en temps réel a été développé. La géométrie de l'expérience est schématisée dans la figure 8. La faible distance entre les prises de tension permet la mesure de la résistance de la pâte dès les premières étapes du brasage, quand les NP sont encore dispersées par les surfactants. Aux deux pertes de masses à 215 et 310 °C correspondent respectivement deux élévations de la résistance, chacune précédée d'un régime où la résistance est instable et fluctuante. Ce phénomène est typique de transitions de phase. Une fois les deux surfactants évacués, la résistance de l'échantillon chute de plus de trois ordres de grandeur. Après refroidissement à température ambiante, la résistance ne vaut plus qu'une vingtaine d'Ohms, c'est-à-dire six ordres de grandeur moins résistant que la pâte initiale. Il est remarquable que l'apparition de la conduction coïncide avec la perte du second surfactant. Entre 215 et 310 °C, l'enrobage par le thiol est détruit, mais la percolation des particules coalescées est empêchée par le second surfactant. Cela permet d'identifier le rôle de ce précurseur de la solution colloïdale dans le processus de croissance de la matrice d'argent. Ce résultat illustre comment le choix de la composition de la solution colloïdale permet un contrôle fin de la microstructure d'une brasure.

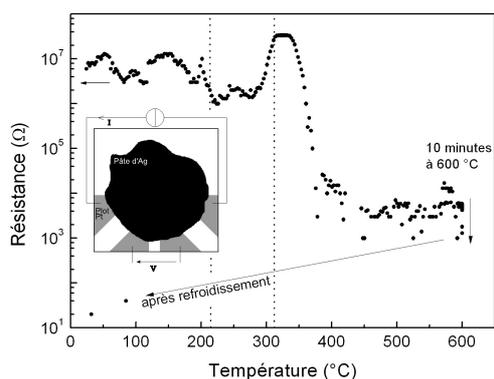


Fig.8: Résistance d'un échantillon mesurée en temps réel au cours de la calcination jusqu'à 600 °C, puis refroidissement à température ambiante. Les pointillés verticaux à 215 et 310 °C indiquent la décomposition du thiol et du second surfactant respectivement.

La mesure de résistance en temps réel souligne l'importance des résidus des dispersants dans le processus de brasage et par suite dans les propriétés électriques d'une brasure. L'analyse thermogravimétrique atteste de la perte de la quasi-totalité des surfactants. Les éventuels résidus cristallisés sont en trop petite quantité pour être détectés par DRX et aucune impureté n'a été observée par MEB. Pour autant, la présence de résidus amorphes distribués en volume ne peut pas être exclue. Effectivement, l'analyse ionique menée sur une série d'échantillons après calcination atteste de l'existence de telles impuretés. La figure 9 reproduit la variation des intensités ioniques de différents éléments détectés par spectroscopie de masse, à travers la couche d'argent, puis le substrat. Des traces de soufre, de carbone et de fluor, présents dans la solution colloïdale se retrouvent dans toute l'épaisseur de la couche de métal et disparaissent dans les premiers micromètres du substrat, suivant le profil de diffusion de l'argent. Des traces de pollutions extérieures, azote et oxygène, sont également présentes dans la couche d'argent. L'azote provient de l'atmosphère de même qu'une partie de l'oxygène. Le profil monotone croissant de la concentration d'oxygène suivant la profondeur de la couche d'argent révèle que la principale source de pollution en oxygène est le substrat de SrTiO₃.

Si la variation des intensités ioniques reportée sur la figure 9 permet de refléter la distribution des espèces dans la profondeur, elle ne donne pas d'information quantitative sur la présence de ces impuretés. La quantification des éléments détectés par spectrométrie de masse d'ions secondaires dans une matrice d'argent nécessiterait une étude dédiée dépassant le cadre de ce travail. Or, l'oxygène et le soufre sont susceptibles de former avec l'argent des composés isolants. Cela rend les propriétés électriques particulièrement sensibles à ces pollutions. Il est impossible par cette analyse ionique de déduire si les impuretés sont intercalées en série dans les chemins conducteurs ou si elles sont au contraire diluées dans la matrice de métal.

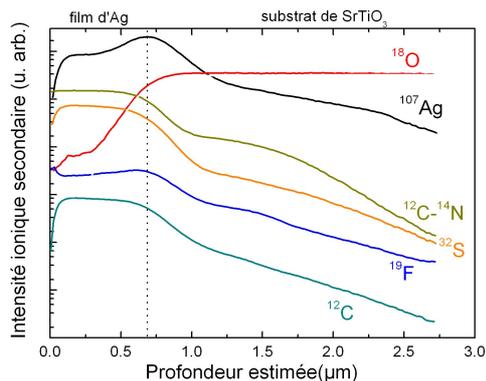


Fig.9 : Profils de concentration de l'argent et de plusieurs impuretés issues des précurseurs de la solution colloïdale et de sources externes (atmosphère, substrat). L'intensité des concentrations d'un élément à un autre est arbitraire. La profondeur est estimée à partir du temps de pulvérisation et ne tient pas compte des différents taux de pulvérisation entre l'argent et le SrTiO₃.

Ces deux cas de figure peuvent être discriminés par une mesure de résistance en fonction de la température. Dans le premier cas, les inclusions isolantes domineraient les propriétés électriques et rendraient l'échantillon globalement isolant ; dans le second cas, l'échantillon serait métallique. Cette dernière hypothèse est validée par l'expérience qui montre un comportement métallique sur toute la gamme de température (figure 10). La géométrie de cette expérience ne permet pas un calcul précis de résistivité, mais une estimation de l'ordre de 1000 et 300 μΩ.cm à 300 et 5 K respectivement. Ces valeurs sont représentatives des résistivités *nominales* des produits commerciaux [8].

Le rapport de résistivité résiduel défini par $R(300\text{ K})/R(5\text{ K})$ vaut pour nos échantillon 3.5. Cette valeur relativement basse traduit la présence d'une importante concentration de défauts cristallins et d'impuretés. Ce constat s'accorde avec la petite taille des grains observé par la DRX et la présence de résidus isolants détectés par l'analyse ionique.

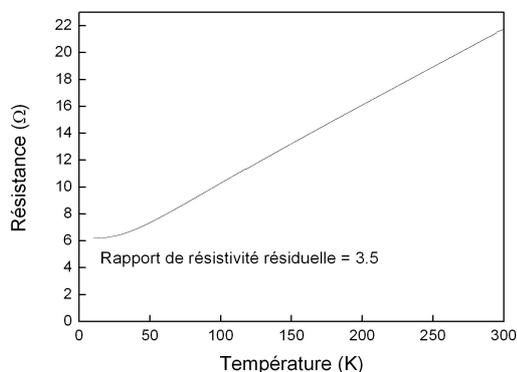


Fig.10: Résistance électrique d'une brasure mesurée à basse température. Le rapport de résistivité résiduel est calculé par $R(300\text{ K})/R(5\text{ K}) = 3.5$.

(4) CONCLUSION

Une méthode expérimentale d'analyse en temps réel de l'évolution de la microstructure d'une pâte à braser à base de nanoparticules d'argent durant la calcination a été développée. Cette méthode combine deux techniques de diffraction, électronique et de rayon X, pour sonder respectivement le début de calcination (petits volumes diffractants) et sa fin (matériau massif). A ces deux techniques s'ajoutent la thermogravimétrie ainsi que des mesures de résistance en temps réel. La microstructure de la pâte calcinée se caractérise par des grains d'argent de l'ordre de 50 nm de diamètre. Le suivi en temps réel des transformations se produisant durant la calcination a permis d'établir la manière dont les surfactants déterminent la microstructure de la couche finale.

Nous appliquons ces techniques à l'étude d'une pâte destinée à l'interconnexion de dispositifs tout-oxyde dans la perspective de fonctionnement au-delà de 400 °C. Le substrat d'oxyde utilisé contamine en oxygène la couche d'argent dans toute son épaisseur mais dans des proportions suffisamment faibles pour conserver les propriétés électriques métalliques de l'argent. Les performances électriques sont de l'ordre de celles de matériaux commerciaux.

(5) REMERCIEMENTS

Ce travail a reçu le soutien du volet valorisation du labex CHARM₃AT et de l'Institut Lavoisier-Franklin de Versailles. Les expériences de microscopies électroniques à transmission ont été menées dans le cadre du réseau national de microscopie METSA.

(6) REFERENCES

- [1] Cyril BUTTAY, Dominique PLANSON, Bruno ALLARD, Dominique BERGOGNE, Pascal BEVILACQUA, Charles JOUBERT, Mihai LAZAR, Christian MARTIN, Hervé MOREL, Dominique TOURNIER, Christophe RAYNAUD, « State of the art of high temperature power electronics », *Materials Science and Engineering B* 176, 283 (2011).
- [2] Guang ZENG, Stuart McDONALD, Kazuhiro NOGITA, « Development of high-temperature solders », *Microelectronics Reliability* 52, 1306 (2012).
- [3] Kim. S. SIOW, « Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials », *J. of Alloys and compounds* 514, 6 (2012).
- [4] J. SHEN, Y.C. CHAN, « Research advances in nano-composite solders », *Microelectronics Reliability* 49, 223 (2009).
- [5] Vivek CHIDAMBARAM, Jesper HATTEL, John HALD, « High-temperature lead-free solder alternatives », *Microelectronic Engineering* 88, 981 (2011)
- [6] P. Boullay, L. Lutterotti, D. Chateigner and L. Sicard, *Acta Cryst. A* (2014) à paraître.
- [7] Sumio IJIMA et Toshinari ICHIHASHI, « Structural instability of ultrafine particles of metals », *Phys. Rev. Lett.* 56, 616 (1986).
- [8] A. SUZUKI, Yasuhiro HASEGAWAA, Yoshiaki ISHIKAWA, Takashi KOMINE, Hiroyuki MORITA, Hajime SHIRAI, *Rev. Sci. Instrum.* 76, 023907 (2005)