

# Frittage sans pression d'une brasure à base de nanoparticules d'argent : évolution en temps réel de la microstructure et de la résistance

Joseph SCOLA<sup>1</sup>, Yana VENIAMINOVA<sup>1,2</sup>, Xavier TASSART<sup>1,2</sup>, Eddy DUMAS<sup>2</sup>, Philippe BOULLAY<sup>3</sup>

<sup>1</sup>GEMaC, UMR 8635 du CNRS, UVSQ, 45 Avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

<sup>2</sup>Inst Lavoisier Versailles, UMR 8180, 45 Ave États Unis, F-78035 Versailles, France.

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

**RÉSUMÉ** – 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 frittage, mouillage, etc.) et de moduler la microstructure finale. Nous présentons ici une méthode d'analyse expérimentale de la microstructure et de son évolution en cours de frittage; elle est appliquée à une brasure destinée à l'interconnexion de dispositifs tout-oxyde fonctionnant à très haute température.

**MOTS-CLÉS** – nanoparticules d'argent, frittage sans pression, interconnexion haute température, brasure sans plomb

## 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 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 frittage, 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 frittage, 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 frittage 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 frittage. Cette méthode combine deux techniques de diffraction, électronique et de rayon X, pour sonder respectivement le début du frittage (petits volumes diffractants) et sa fin (matériau massif), la thermogravimétrie et les mesures de résistance en temps réel. 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. Evolution de la microstructure durant le frittage

### 2.1 Evolution de la composition

Les nanoparticules d'argent de la solution de départ sont enrobées d'une couche de thiols. Quelques dizaines de microlitres de la solution sont déposés et séchés sur un substrat de titanate de strontium, puis frittées sans pression. A mesure que la température s'élève, les deux composés organiques du dispersant se décomposent et quittent la pâte qui forme un film continu d'argent à partir de 320 °C (figure 1). Ces transformations endothermiques se manifestent par les pics négatifs dans le flux de chaleur aux températures de décomposition du thiol à 210 °C et du second composé à 300 °C (figure 2). Le pic à 80 °C correspond à une transition de phase que subissent les molécules de ce dernier composé.

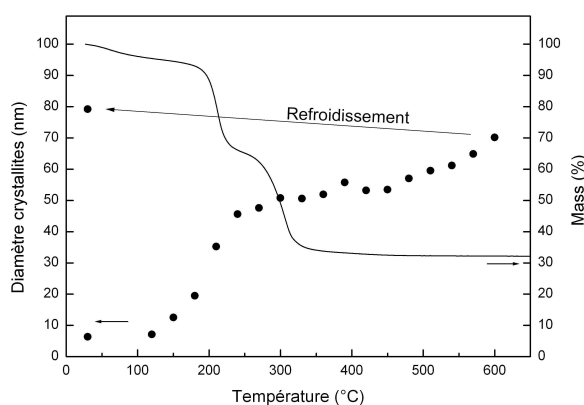


Figure 1 : Pertes de masse (trait plein) et taille des cristallites d'argent calculée à partir des largeurs des raies de diffraction 200 de l'argent aux rayons X durant le frittage (●). Les deux expériences sont menées successivement sur deux solutions identiques.

### 2.2 Evolution de la morphologie

Dans cette partie de l'étude, deux échantillons issus d'une même solution ont été déposés dans des porte-échantillons chauffants adaptés au microscope électronique à transmission et au diffractomètre rayons X. La morphologie des premières étapes du frittage est observée par microscopie et diffraction électronique. L'image en transmission indique que les tailles de nanoparticules sont distribuées entre 3 et 10 nm. L'analyse des anneaux de diffraction indique que les cristallites sont en moyenne sensiblement plus petites (1 nm) que les nanoparticules visibles dans les images en transmission. A mesure que la température augmente, on observe que les particules s'agrègent et les cristallites grossissent, traduisant leur coalescence à mesure que le surfactant se décompose. A partir d'environ 10 nm, les électrons ne sont plus transmis à travers les nanoparticules et la diffraction par rayons X devient nécessaire. Celle-ci permet de mettre en évidence que la progression de la taille des cristallites au-delà de 10 nm se produit à partir de la décomposition totale du thiol qui assurait la répulsion stérique à température ambiante. L'augmentation de la taille des particules défavorise petit à petit leur coalescence spontanée, et leur taille se stabilise quelque peu autour de 70 nm. Au-delà de 350 °C, les cristallites s'élargissent encore par un mécanisme de recristallisation de l'argent massif qui se poursuit pendant le refroidissement.

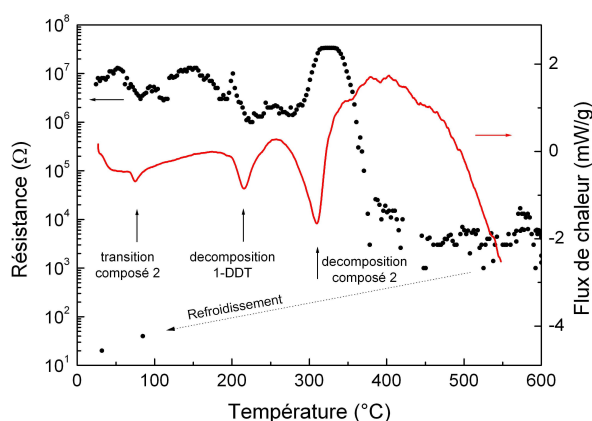


Figure 2 : Flux de chaleur (trait plein) et résistance électrique (●) en fonction de la température. Les deux expériences sont menées successivement sur deux solutions identiques.

### 3. Mesure en temps réel de la résistance

La résistance électrique du dépôt est mesurée dans une configuration quatre pointes en utilisant des plots de nickel préalablement déposés par pulvérisation cathodique aux bords du substrat de titanate de strontium. Ce dispositif garantit un contact électrique optimal avec l'échantillon quel que soit l'avancement du frittage. La température de l'échantillon est imposée par l'élément chauffant sur lequel est placé le substrat. En premier lieu, l'expérience montre que la résistance est mesurable même sur la solution séchée (figure 2). A  $T = 210\text{ °C}$ , lorsque les thiols se décomposent, la résistance passe par un maximum immédiatement suivi d'une chute d'un ordre de grandeur. Ce motif est caractéristique d'une transition et se reproduit, dans de plus grandes proportions, lors de la décomposition du deuxième composé. La résistance s'effondre de près d'un facteur 1000 et se stabilise autour d'une valeur de résistance correspondant à un ordre de grandeur au-dessus de la résistivité de l'argent massif. Cela traduit la percolation des grains d'argent identifiés par diffraction de rayons X. Ensuite, l'évolution de la résistance est essentiellement déterminée par la température. On notera qu'entre 210 et 300 °C, la croissance des grains d'argent a donc été contrainte par la présence du second composé qui a pris ainsi une part importante dans la détermination de la microstructure finale.

### 4. Caractérisation du film d'argent obtenu

La morphologie de surface d'un dépôt fritté, observée par microscopie électronique à balayage, confirme la présence de grains de 70 nm comme ceux dont la formation a été observée par diffraction durant le frittage. Le film final est polycristallin et aucune phase parasite cristallisée n'est détectable. L'analyse ionique par spectroscopie de masse d'ions secondaires atteste de la diffusion de l'argent dans le substrat. Cela suggère une bonne adhérence du film d'argent, en attendant des tests de résistance mécanique. Cependant, l'analyse ionique signale également que des résidus de dispersants existent dans toute l'épaisseur du film d'argent. En particulier, le profil de la concentration en oxygène suivant la profondeur est relativement constant ce qui indique que le substrat contribue significativement à la pollution en oxygène dans le film. La résistance du film mesurée entre 4 K et la température ambiante révèle que le film est métallique. Par conséquent, les concentrations des pollutions, notamment en oxygène et en soufre, s'avèrent suffisamment faibles pour ne pas dégrader la conductivité de plus d'un ordre de grandeur par rapport à l'argent massif. La conductivité obtenue est comparable à celles de solutions commerciales [6].

### 5. Conclusion

Nous proposons ici 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 le frittage. Cette méthode combine deux techniques de diffraction, électronique et de rayon X, pour sonder respectivement le début du frittage (petits volumes diffractants) et sa fin (matériau massif), de la thermogravimétrie ainsi que des mesures de résistance en temps réel. 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. La microstructure de la pâte calcinée se caractérise par des grains d'argent de l'ordre de 70 nm de diamètre. Le suivi en temps réel des transformations se produisant durant le frittage permet d'établir que cette microstructure est déterminée par un des composés dispersant introduit dans la solution colloïdale.

### 6. Références

- [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] A. SUZUKI, Yasuhiro HASEGAWAA, Yoshiaki ISHIKAWA, Takashi KOMINE, Hiroyuki MORITA, Hajime SHIRAI, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 023907 (2005)