



HAL
open science

Développement de nouvelles pâtes à base de nanoparticules métalliques pour du frittage basse température

Thomas Michaud

► **To cite this version:**

Thomas Michaud. Développement de nouvelles pâtes à base de nanoparticules métalliques pour du frittage basse température. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI050 . tel-02887095

HAL Id: tel-02887095

<https://theses.hal.science/tel-02887095>

Submitted on 2 Jul 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,
Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Thomas MICHAUD

Thèse dirigée par **Jean-Pierre SIMONATO**, Directeur de Recherche, CEA Grenoble, Université Grenoble Alpes, et Co-encadrée par **Sonia de SOUSA NOBRE**, Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble et **Thierry BAFFIE**, Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble

préparée au sein du **Laboratoire de Synthèse et Intégration des Nanomatériaux (CEA-LITEN)**
dans l'**École Doctorale I-MEP² – Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Développement de nouvelles pâtes à base de nanoparticules métalliques pour du frittage basse température

Thèse soutenue publiquement le « **18 Octobre 2019** », devant le jury composé de :

Madame, Alexa COURTY

Professeur des Universités, MONARIS, Présidente du Jury

Monsieur, Arnaud BRIOUDE

Professeur des Universités, LMI, Rapporteur

Monsieur, Jean-Francois SILVAIN

Directeur de Recherche, ICMCB, Rapporteur

Monsieur, Jean-Michel MISSIAEN

Professeur des Universités, SIMaP, Examineur

Monsieur, Stéphane AZZOPARDI

Ingénieur de Recherche, SAFRAN, Examineur

Monsieur, Jean-Pierre SIMONATO

Directeur de Recherche, CEA Grenoble, Directeur de thèse

Madame, Sonia de SOUSA NOBRE

Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble, co-encadrante, Invitée

Monsieur, Thierry BAFFIE

Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble, co-encadrant, Invité



Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse et mes encadrants. Merci Jean-Pierre de m'avoir donné cette opportunité de travailler au CEA. Merci Sonia pour ton engouement quotidien, et ta passion de la science, c'était vraiment un plaisir d'avancer avec toi. Merci Thierry, pour le suivi de mon travail et surtout pour tes nombreuses remarques et observations qui m'ont vraiment permis d'améliorer mes compétences de rédaction et de synthèse. Merci à mon chef de laboratoire Bruno.

Je remercie les membres du jury de s'être investis dans l'évaluation de mon travail, de mon manuscrit et de s'être déplacés, parfois de loin et dans des conditions pas forcément optimales, pour ma soutenance.

Je remercie les gens du SIMaP, Jean-Michel et Didier de m'avoir accordé du temps pour l'étude de la densification et de m'avoir donné accès aux dilatomètres.

Merci aux personnes du LETI et de ST qui m'ont aidé pour les tests de résistance mécanique.

Je remercie toutes les personnes du LSIN. Un grand merci à mon tout premier tuteur originel et ami, Sebastien, j'ai pu, entre autres, acquérir une rigueur scientifique grâce à toi. Merci à Konstantin, collègue, rugbyman et ami. Merci à Romain, collègue thésard du même cru et aussi ami, j'espère que tu as bien su observer comment s'est déroulée ma soutenance et t'inspirer (ou pas) pour la tienne. Merci à Sakina, Aurélien, Alexandre, Florence, Caroline, les Olivier(s), on ne les compte plus, Jacqueline, Pascal, Stéphanie... Je vous souhaite à tous de trouver votre future place au sein des nouveaux services et laboratoires.

Je remercie plus généralement les gens du CEA qui m'ont aidé dans mes travaux. Mais aussi les anciens gens du CEA comme Ivan, je te souhaite de réussir dans la suite de tes études et aussi Laurent, ne changez rien. Merci aux actuels et aussi anciens collègues thésards Amélie, Jérôme, Djadidi, Etienne, Magatte...

Un grand merci à ma famille, et mes amis, de s'être déplacés en nombre pour la soutenance. Merci à mon père qui a toujours cru en moi. Merci à ma mère de s'inquiéter pour ses fils.

Enfin, je remercie ma compagne qui a su me supporter durant ces trois années.

Merci à tous.

Mots-clés :

Nanoparticules ; Cœur-coquille ; Pâtes de sérigraphie ; Frittage basse température ; Cuivre

Keywords:

Nanoparticles; Core-shell; Screen printing pastes; Low temperature sintering; Copper

Liste des abréviations

AA : Acide ascorbique

AF : Acide formique

Ag : Argent

AgNO₃ : Nitrate d'Argent

AlN : Nitrure d'aluminium

Al₂O₃ : Alumine

AMB : *Active Metal Brazing* ; brasage métallique

Ar : Argon

ATG-DSC : Analyses thermogravimétriques et calorimétrie différentielle à balayage

Au : Or

BSE : *Back-Scattered Electrons* ; détecteur d'électrons rétrodiffusés

CFC : Cubique faces centrées

CTE : Coefficient de dilatation thermique

Cu : Cuivre

CuO : Oxyde cuivrique

Cu₂O : Oxyde cuivreux

Cu(NO₃)₂·2,5H₂O : Nitrate de cuivre hemipentahydraté

Cu@Ag : Cœur-coquille cuivre-argent

Cu-PVP : Cuivre enrobé de polyvinylpyrrolidone

DEG : Diéthylène glycol

D_F : Diamètre de Féret

DRX : Diffractions des rayons X

EG : Ethylène glycol

EDI : Eau déionisée

EDX (EDS) : Analyses dispersives en énergie

FIB : *Focused Ion Beam* ; Sonde ionique focalisée

GA : Glycolaldéhyde

HC : Hexagonale compacte

H₂O : Eau

HNO₃ : Acide nitrique

HP : *Hot Pressing* ; pressage à chaud

LTJT : *Low Temperature Joining Technique*

LTPST : *Low Temperature and Pressureless Technology*

MEA : *More Electric Aircraft* ; Avion tout électrique

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

μPs : Microparticules

NaH₂PO₂ : Hypophosphite de sodium

NPs : Nanoparticules

PEG : Polyéthylène glycol

PTC : Post-traitement chimique

PTT : Post-traitement thermique

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVP : Polyvinylpyrrolidone

RedOx : Oxydo-réduction

SAC : Alliage étain/argent/cuivre

SPS : *Spark Plasma Sintering* ; frittage flash

T : Température

T_f : Température de fusion

T_{onset} : Température *onset* de début d'oxydation

TLPB : *Transient Liquid Phase Bonding* ; assemblage par phase liquide transitoire

Table des matières

Liste des abréviations	6
Table des matières	9
Introduction	13
Chapitre I : Etude bibliographique	17
I.1. L'électronique de puissance.....	17
I.1.1. Généralités	17
I.1.2. Les besoins émergents	18
I.1.3. Packaging – Les problématiques	20
I.1.4. Les différents types de joints métalliques.....	22
I.1.5. Les pâtes de frittage « basse température ».....	24
I.1.5.1. Les pâtes de frittage d'argent commerciales	24
I.2. Les nanoparticules métalliques	26
I.2.1. Les pâtes à base de nanoparticules métalliques.....	26
I.2.1.1. Propriétés physiques des nanoparticules.....	26
I.2.1.2. Les nanoparticules d'argent	28
I.2.1.3. Les nanoparticules de cuivre	28
I.2.2. Synthèse des nanoparticules de cuivre	29
I.2.3. Comportement des nanoparticules de cuivre face à l'oxydation	31
I.2.4. Enrobage et protection des nanoparticules de cuivre	34
I.2.4.1. Enrobages organiques et polymères.....	35
I.2.4.2. Enrobage par la silice.....	36
I.2.4.3. Enrobage métallique : systèmes cœur-coquille	37
I.3. Formulation de pâtes à base de nanoparticules métalliques.....	40
I.4. Frittage	41
I.4.1. Le déliantage - L'évacuation des organiques	41
I.4.2. Le frittage	43
I.4.3. Le frittage dans le cas des nanoparticules métalliques.....	44
I.4.3.1. L'abaissement des températures de frittage à l'échelle nanométrique	44
I.4.3.2. Les lois de diffusion et de retrait	45
I.4.4. Le frittage sous contrainte	48
I.4.5. Le cas particulier de nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag	49
I.5. La qualité finale du joint métallique.....	51
I.5.1. Tenue mécanique	51

I.5.2. Mesure de la densification – suivi du frittage	53
I.6. Conclusions sur l'état de l'art.....	55
Chapitre II : Synthèse et enrobage des nanoparticules de cuivre	59
II.1. Synthèse des nanoparticules de cuivre	59
II.1.1. Synthèse de nanoparticules de cuivre par réduction dans un milieu polyol	59
II.1.2. Contrôle du diamètre par variation des cinétiques de germination et de grossissement	63
II.2. Rôle du polymère polyvinylpyrrolidone.....	67
II.2.1. Lavage et ajustement de l'épaisseur de PVP.....	67
II.3. Enrobage métallique	70
II.3.1. Phénomène d'oxydo-réduction – Le déplacement galvanique.....	70
II.3.2. Ajustement de l'épaisseur de coquille – Post-traitements	72
II.3.3. Analyse des suspensions par spectroscopie UV-visible.....	79
II.4. Synthèse de nanoparticules sur une ligne pré-pilote.....	80
II.4.1. Nanoparticules de cuivre à moyenne échelle	80
II.4.2. Enrobage par l'Argent – contrôle des paramètres environnants.....	82
II.5. Conclusions.....	85
Chapitre III : Etude de l'oxydation des systèmes nanométriques à base de cuivre	87
III.1. Etude de l'oxydation par analyse thermogravimétrique	87
III.1.1. Comportement des nanoparticules Cu-PVP face à l'oxydation	87
III.1.1.1. Oxydation des nanoparticules en fonction de l'épaisseur de PVP.....	90
III.1.2. Comportement des nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag face à l'oxydation	93
III.1.2.1. Effet de la coquille d'argent obtenue par déplacement galvanique (DG).....	93
III.1.2.2. Effets des post-traitements chimiques sur la résistance à l'oxydation.....	93
III.1.2.3. Effets des post-traitements thermiques sur la résistance à l'oxydation.....	94
III.2. Conclusions.....	98
Chapitre IV : Formulation de pâtes de frittage à base de nanoparticules pour la sérigraphie	101
IV.1. Formulation de pâtes à partir de nanoparticules de Cu-PVP et de Cu@Ag	101
IV.1.1. Pâte nanoAg commerciale.....	102
IV.1.2. Formulation de pâtes par concentration	104
IV.1.2.1. Mélange et dispersion des nanoparticules dans la matrice.....	104
IV.1.3. Formulation à base de polyéthylène glycol.....	108
IV.2. Rhéologie des pâtes formulées	109
IV.3. Comportement des pâtes lors de l'élévation en température	111

IV.4. Conclusions.....	113
Chapitre V : Mise en œuvre et assemblage par frittage	115
V.1. Etude du frittage des nanoparticules.....	115
V.1.1. Modélisation de l'évolution de la taille des cous et de la densification par le modèle des deux sphères	115
V.1.1.1. Diffusion sous contrainte.	119
V.1.1.2. Frittage expérimental en système ouvert	121
V.1.2. Suivi de la densification par dilatométrie.....	124
V.1.2.1. Dilatométrie sans contrainte.....	124
a. Microstructure d'un échantillon fritté en dilatomètre sans contrainte.....	128
V.1.2.2. Dilatométrie sous une faible contrainte.....	132
a. Microstructure d'un échantillon fritté en dilatomètre sous faible contrainte	134
V.1.3. Conclusions sur les phénomènes de frittage des nanoparticules à base de cuivre	135
V.2. Assemblage Cu/NPs/Cu par thermopresse	136
V.2.1. Choix de la géométrie d'assemblage et sérigraphie	136
V.2.2. Etape de déliantage.....	137
V.2.3. Assemblage par frittage en thermopresse	138
V.2.3.1. Compaction uniaxiale du dépôt	140
V.2.3.2. Thermopressage à basse température sous air	141
V.2.3.3. Thermopressage à haute température sous azote	142
V.3. Détermination de la qualité des joints frittés par essai mécanique.....	143
V.3.1. Performances mécaniques et microstructure des joints frittés sous air	144
V.3.1.1. Observation des microstructures de joints frittés à 200°C	146
V.3.2. Performances mécaniques et microstructure des joints frittés sous azote.....	148
V.3.2.1. Observation des microstructures de joints frittés à 285°C	151
V.3.2.2. Observation d'un joint métallique Cu@Ag par préparation en FIB 3D.....	155
V.4. Conclusions.....	158
Conclusion générale & Perspectives	161
Annexes	165
Bibliographie.....	175
Liste des figures.....	182
Liste des tableaux.....	187

Introduction

Le développement des technologies électriques nécessite de plus en plus l'utilisation de modules d'électronique de puissance dits « haute température ». L'assemblage de puces en électronique de puissance se fait de plus en plus par frittage de nanoparticules métalliques. Une des propriétés des métaux, à l'échelle nanométrique, est qu'ils nécessitent moins d'énergie pour fritter que des particules de taille micronique. L'emploi de ces nanoparticules métalliques permet d'assembler les composants sur les substrats à de basses températures de frittage comparées au frittage « traditionnel ». Une fois densifiés, ces joints métalliques sont capables de résister à de fortes températures. Pour être mises en œuvre, les nanoparticules sont formulées dans des pâtes de viscosités moyennes afin d'être déposées par une technique de sérigraphie. Les dépôts sont alors densifiés par frittage, la plupart du temps sous contrainte uniaxiale (Hot Pressing), pour obtenir au final un joint métallique conducteur. Les pâtes à base de nanoparticules d'argent, dites nanoAg, sont majoritairement utilisées en électronique de puissance et donnent d'excellentes propriétés finales. Frittées entre 200 et 300°C, sous des contraintes allant jusqu'à 15 MPa, elles densifient en quelques minutes et permettent d'obtenir des joints avec une température de fusion théorique de 962°C (température de fusion de l'Ag massif). Les fortes densités finales font de ces joints métalliques des matériaux très résistants mécaniquement.

Cependant, le coût de l'argent reste un frein à l'utilisation de ces pâtes dans les modules de puissance. Une solution est de remplacer les nanoparticules d'argent par des nanoparticules de cuivre. Les propriétés de conduction du cuivre et de l'argent sont très proches. Néanmoins plusieurs barrières s'opposent au développement des pâtes à base de cuivre, comme la faible tenue de ce dernier face à l'oxydation. Pour utiliser des nanoparticules de cuivre dans des pâtes de frittage, il est nécessaire de mettre en œuvre des méthodes pour les protéger contre l'oxydation. Pour cela, une des meilleures stratégies est d'encapsuler ces nanoparticules dans un matériau protecteur ; c'est le système cœur-coquille. Plusieurs natures de coquilles sont alors envisageables, protégeant de manière plus ou moins efficace le cuivre. En plus de son instabilité face à l'oxydation, le cuivre présente des cinétiques de diffusion plus faibles que celles de l'argent lors du frittage à une température donnée. Là encore, l'addition d'une coquille influe sur ces phénomènes.

Le premier but des travaux de cette thèse est de synthétiser des nanoparticules (NPs) de cuivre par voie liquide et de les encapsuler par différents moyens. Un polymère, et l'argent, sont choisis comme matériaux encapsulants. Les épaisseurs de coquilles peuvent être modifiées par différents procédés. Une fois ces systèmes cuivre-coquille obtenus, leur comportement face à l'oxydation en montée en température est étudié. Ces analyses peuvent se faire en fonction de la nature de la coquille mais aussi en fonction de son épaisseur.

Une fois synthétisées et enrobées, les nanoparticules sont formulées en pâtes de sérigraphie, avec un taux de charge massique en nanoparticules élevé. Plusieurs formulations comprenant différentes sortes de composés organiques sont élaborées. Les pâtes sont ensuite sérigraphiées sur des substrats en cuivre et enfin densifiées par frittage à basse température, entre 200 et 285°C, sous contrainte. Les performances des joints métalliques finaux sont évaluées à l'aide d'une technique de cisaillement, puis, la microstructure finale est étudiée. En plus des essais d'assemblages, des études sont effectuées pour comprendre les phénomènes de densification par frittage des systèmes nanoparticulaires à base de cuivre élaborés.

Pour être fiables lors de l'utilisation, les différentes pâtes élaborées doivent alors répondre à un cahier des charges exigeant :

- Les nanoparticules synthétisées doivent être stables vis à vis de l'oxydation au stockage.
- La protection des nanoparticules contre l'oxydation lors d'une élévation en température en conditions atmosphériques est nécessaire au frittage des nanoparticules.
- Les formulations doivent être stables dans le temps en évitant les phénomènes d'agrégation ou de sédimentation.
- Les pâtes formulées sont à déposer par une technique de sérigraphie.
- Le frittage des pâtes se fait idéalement sous air pour faciliter la mise en œuvre et éliminer au mieux les organiques de la pâte.
- Le joint métallique final est dense, capable de résister à des contraintes en cisaillement supérieures à 12 MPa.

Cette thèse est construite en commençant par la synthèse et l'enrobage de nanoparticules de cuivre, puis l'étude de leur oxydation et leur formulation. Enfin, l'assemblage de jonctions cuivre/cuivre par frittage est abordé ainsi que la compréhension des phénomènes de densification de ces systèmes.

Le premier chapitre fait un état de l'art sur les modules de puissance « hautes températures » et sur les pâtes de frittage à base de nanoparticules métalliques.

Le second chapitre traite de la synthèse des nanoparticules de cuivre, par une synthèse polyol, et de leur encapsulation par un polymère polyvinylpyrrolidone (Cu-PVP) et par l'argent (Cu@Ag). Les épaisseurs de coquilles sont alors contrôlées selon différentes méthodes.

Le troisième chapitre porte sur l'étude du comportement des deux systèmes, Cu-PVP et Cu@Ag, face aux phénomènes d'oxydation.

Le quatrième chapitre aborde la formulation des nanoparticules en pâtes de sérigraphie. Le but de ces travaux sur la formulation étant d'obtenir une pâte stable dans le temps avec un chargement massique en nanoparticules élevé.

Enfin, le dernier chapitre, s'intéresse aux phénomènes de frittage et à la mise en œuvre des pâtes de frittage dans des assemblages Cu/pâte/Cu. Les assemblages obtenus sont alors qualifiés mécaniquement pour évaluer leurs performances.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. L'électronique de puissance

I.1.1. Généralités

Le nombre grandissant de technologies embarquant des composants électriques et électroniques durant les dernières années, nécessite une gestion du courant électrique optimale. Dans cette optique, les modules d'électronique de puissance, convertisseurs d'énergie électrique, qui viennent se placer entre une source électrique et un équipement, nécessitent d'être de plus en plus efficaces, de moins en moins coûteux et de plus en plus résistants aux conditions difficiles [1]. Le rôle d'un module d'électronique de puissance est de gérer la puissance électrique de la source vers les différents composants électriques. De plus l'évolution des réseaux énergétiques oblige à une meilleure gestion des niveaux de tension et des flux électriques [2]. La nécessité de convertir l'énergie électrique est d'autant plus importante que beaucoup de systèmes mécaniques sont progressivement remplacés par des systèmes électriques, apportant plus de fiabilités.

Dans des secteurs applicatifs tels que le spatial, l'aéronautique, l'automobile et les moyens de transport en général, les conditions auxquelles sont soumis les composants peuvent être qualifiées d'extrêmes. Un des paramètres physique affectant le plus ce genre de dispositif est la température [3].

Les origines des élévations en température peuvent provenir soit du dispositif en lui-même, soit de l'environnement extérieur. Les importantes densités de courant traversant ces modules provoquent, par effet Joule, une augmentation importante de la température dans ces systèmes ; les origines de ces élévations seront discutées dans les paragraphes suivants. Cette chaleur générée par ce phénomène peut causer des dommages aux différentes parties du module. Pour minimiser l'effet Joule il convient alors d'utiliser des matériaux ayant une bonne conductivité thermique afin de réduire les résistances d'interface. Les composants doivent aussi être stables à des températures élevées si l'environnement extérieur ne permet pas de refroidir le dispositif.

La Figure 1 représente un module d'électronique de puissance constitué de plusieurs composants possédant chacun des propriétés spécifiques. Dans ce montage, on retrouve ainsi la partie électronique comprenant les puces et les contacts, composants en charge de gérer les flux de courant. Les puces sont des semi-conducteurs et sont, pour la plupart, composées de silicium (Si), de carbure de silicium (SiC) ou de nitrure de gallium (GaN), selon l'application visée. En dessous de la partie électronique, se trouvent les substrats et semelles, ces parties sont en charge de la tenue mécanique du module [4]. Elles peuvent être de natures différentes

selon le montage et l'application visée. Leur nature chimique dépend aussi des autres composants. Par exemple, dans le cas de l'emploi d'une puce en SiC, l'utilisation d'un substrat en nitrure d'aluminium (AlN) métallisé est préconisé pour avoir des coefficients de dilatation thermique proches [5]. Enfin, la partie inférieure du dispositif est en charge d'évacuer les calories générées par le système, c'est le refroidisseur ou dissipateur thermique ; sa composition dépendra de son mode de fonctionnement actif ou passif. Il est possible d'opter pour une architecture permettant l'écoulement d'un fluide refroidissant ou simplement opter pour un matériau naturellement conducteur thermique, métallique dans la majorité des cas [6]. Au vue de cette organisation, il est évident que, pour obtenir un montage le plus efficace possible, il est nécessaire de combiner des composants conducteurs et d'autres isolants électriques mais aussi des conducteurs thermiques pour conduire les courants sans perdre de puissance et dissiper la chaleur générée.

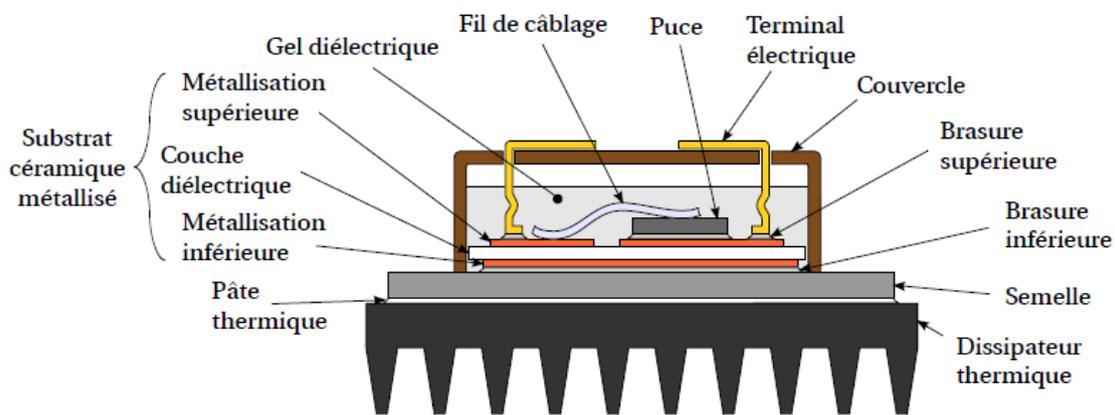


Figure 1 : Schéma simplifié des composants d'un module d'électronique de puissance [5].

Une fois assemblés, les modules d'électronique de puissance sont encapsulés dans un gel polymère non conducteur afin d'apporter une isolation supplémentaire des composants vis à vis de l'environnement extérieur.

1.1.2. Les besoins émergents

Comme énoncé précédemment, l'exposition des modules à de fortes températures peut provenir du dispositif lui-même, lors de son fonctionnement. Ce phénomène est d'autant plus important que le nombre de composants présents sur une même surface est élevé (i.e. densité). Par imagerie infrarouge, l'exemple représenté sur la Figure 2, il est possible de voir que l'élévation de température lors du fonctionnement peut dépasser les 120°C simplement par effet Joule.

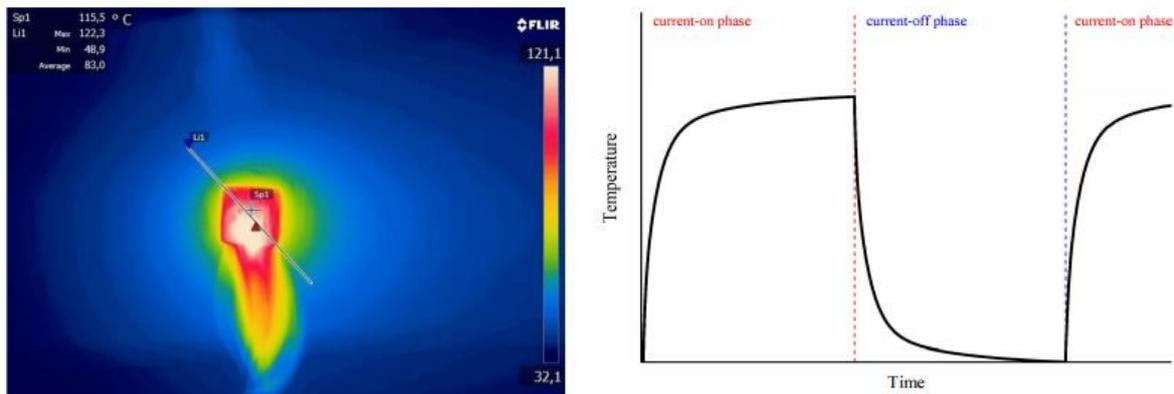


Figure 2 : Imagerie Infrarouge d'un module d'électronique de puissance en fonctionnement et courbe de la température durant un cycle de puissance [7].

Une autre cause de l'élévation en température au sein d'un module, provient de l'environnement extérieur. Ce point dépend particulièrement du type de technologie dans laquelle est embarqué le module. La liste des applications utilisant des convertisseurs de puissance est importante. La modernisation de l'aviation et de l'automobile vers le « tout électrique » fait croître la demande en électronique de puissance. Pour ces deux applications, les conditions environnantes peuvent entraîner des augmentations de température allant de 150 à 225°C au niveau de la jonction puce/substrat [8].

Un bon exemple de ce développement du tout électrique est le projet des industriels de l'avion tout électrique ou *More Electric Aircraft* (MEA). Cette architecture idéale d'avion implique une utilisation de modules de puissance en nombre élevé. Seulement les forces de frottement, ou la proximité d'éléments dégageant de fortes chaleurs sont importantes sur un avion. La Figure 3 illustre les conditions auxquelles sont soumises les différentes parties d'un avion de chasse en vol, avec des températures pouvant dépasser les 300°C à proximité d'un réacteur.

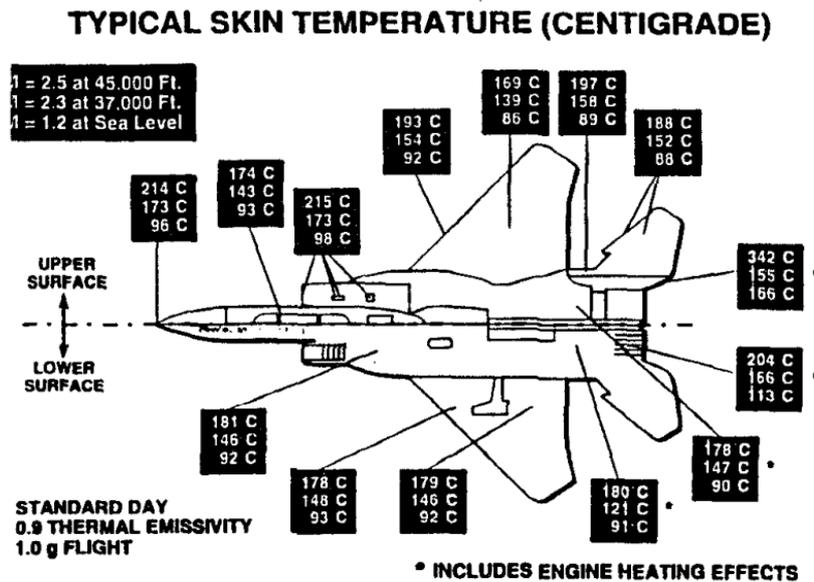


Figure 3 : Cartographie des températures de surface en °C pouvant être atteintes dans les différentes parties d'un avion de chasse en fonction de la vitesse (Mach) et de l'altitude (en pieds) [9].

A ces températures, l'utilisation d'assemblages « ordinaires », composés de métallisations, de joints et de composants standards, n'est pas possible. Ces conditions contraignantes obligent à utiliser des composants « haute température ». Le choix des matériaux des composants du module est une problématique très importante selon l'application visée. Les puces en Si classique ne peuvent dépasser les 250°C, voire 200°C pour des tensions au-dessus d'1kV, sans se détériorer. Ce problème est le même pour les alliages traditionnels utilisés comme brasures pour assembler les puces, substrats et semelles [8].

I.1.3. Packaging – Les problématiques

Pour atteindre les températures citées précédemment, tous les composants constituant les modules doivent être thermiquement stables [10]. Pour les substrats céramiques métallisés et les parties métalliques, la question de la stabilité thermique ne se pose pas. Seulement, les températures citées ne sont pas compatibles avec les brasures ordinaires à basse température de fusion. Ces brasures ont pour fonction d'assembler les différents éléments les uns aux autres et d'assurer le meilleur transfert thermique possible. Les matériaux encapsulant sont eux capables, dans le meilleur des cas, de supporter des températures légèrement supérieures à 250°C [11].

Pour assembler tous ces composants entre eux, des joints conducteurs sont utilisés. Ces joints doivent avoir de bonnes conductivités thermique et électrique, et surtout un coefficient

d'expansion thermique proche des composants l'entourant. Ainsi un coefficient d'expansion thermique similaire pour la majorité des composants diminuera les contraintes aux interfaces ce qui entraînera une meilleure tenue mécanique du système ainsi qu'une meilleure durée de vie.

Les substrats utilisés en électronique de puissance sont des céramiques, comme par exemple en nitrure d'aluminium, AlN, et donc isolantes électriquement. Pour assurer une conduction électrique entre les différents composants, il est nécessaire de métalliser les substrats. Plusieurs procédés existent pour métalliser un substrat céramique avec des couches de natures différentes. Les différentes techniques sont listées dans le tableau de la Figure 4. La voie la plus fréquente est de déposer une couche de cuivre, ou bien d'aluminium, par brasage avec un alliage AgCuTi à une température entre 850 et 900°C, c'est le procédé AMB pour *Active Metal Brazing*. Sur cette métallisation peut se rajouter une finition selon le type de joint métallique qui servira à assembler la puce au substrat. Une des technologies les plus abouties en terme de finition de substrat est la métallisation Ag/Ni/Ti, l'utilisation de ces couches permet d'obtenir des résistances mécaniques élevées [12]. L'optimisation par métallisation Ag/Ni/Ti sera brièvement discutée par la suite.

Méthodes	Catégories	Matériaux
Film épais	Polymère Cermet Réfractaire	Résine polymère Au ; Ag ; Cu ; Pd/Ag ; Pt/Au ; Pt/Ag W ; Mo ; Mo/Mn
Film mince	Pulvérisation Évaporation	Au ; Ag ; Cu ; Al Au ; Ag ; Cu ; Al
Electrodéposition	Film mince Film épais	Mo/Mn (évaporation ou pulvérisation), Cu (electroless), Cu (électrodéposition) Cu (sérigraphie), Cu (electroless), Cu (électrodéposition)
Report de feuilles métalliques	AMB DBC DAB	Ti ou Zr, Cu ou Al Soudure eutectique du Cu Soudure par phase liquide transitoire (Si ; Ge ; Ag ; Cu), Al
Projection de poudre	CGS	Al/Cu

Figure 4 : Différentes techniques pour la métallisation de substrats céramiques [5].

En résumé, afin obtenir une bonne durée de vie des assemblages, les composants doivent être stables jusqu'à 250°C [8].

1.1.4. Les différents types de joints métalliques

Jusqu'au début des années 2000, les composants d'électronique de puissance étaient assemblés par brasage tendre (*soldering* en anglais). Les brasures consistent en un mélange de plusieurs métaux, qui forment un alliage eutectique et possèdent de basses températures de fusion. Pour être mise en œuvre, la brasure est chauffée à une température supérieure à sa température de fusion. Les alliages les plus performants peuvent être utilisés jusqu'à des températures de 300°C. L'inconvénient est que la plupart sont constitués de plomb et qu'une brasure ne peut être utilisée à une température supérieure à son eutectique. Depuis 2002, l'utilisation du plomb est interdite dans tous les domaines d'application (directive RoHS sur l'utilisation de substances dangereuses) à l'exception des domaines de la défense et de l'aérospatial. Il revient alors aux industriels de remplacer ces alliages par des solutions moins dangereuses et aussi performantes. La Figure 5 répertorie une grande partie des solutions existantes comme matériau d'assemblage.

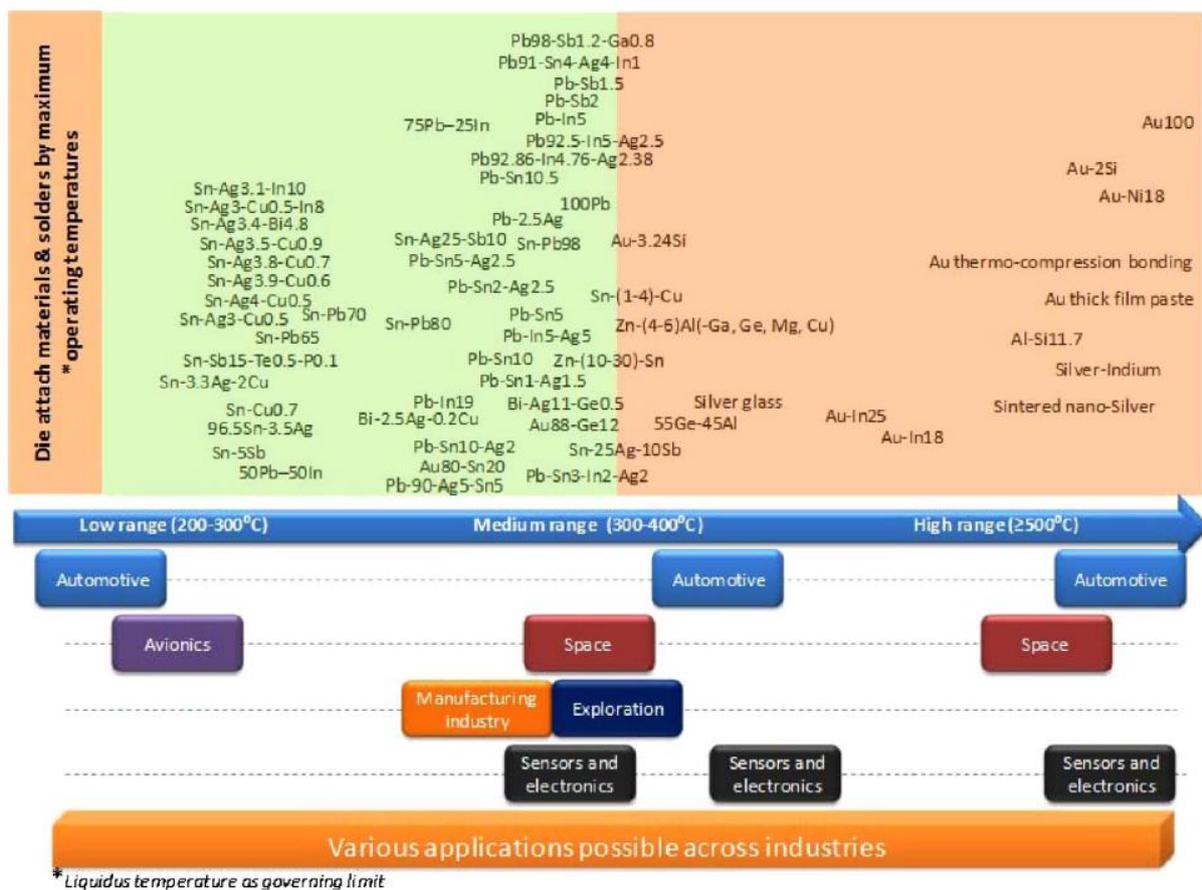


Figure 5 : Plusieurs types de matériaux pour l'assemblage de puces en fonction de leurs températures maximales d'utilisation en fonctionnement et des applications [13].

Pour remplacer les brasures toxiques à base de plomb, d'autres alliages peuvent être utilisés. Par exemple les brasures de type SAC à base d'étain, d'argent et de cuivre. Seulement la température de fusion (T_f) de cet alliage est de 216°C ce qui est trop faible. Il est aussi possible de braser avec des alliages « moyennes températures » à base d'or qui atteignent des températures de fusion de 280°C mais le coût de ce type de joint n'en fait une alternative envisageable que pour des secteurs de haute technologie. L'avantage de l'emploi des brasures est une mise en œuvre à basse température, mais cela est aussi un inconvénient majeur car leur température d'utilisation maximale ne peut dépasser leur température de mise en œuvre.

Parmi les alternatives aux brasures, on compte la technique de TLPB, pour « *Transient Liquid Phase Bonding* », qui permet, par fusion d'un métal à bas point de fusion, comme l'étain, de diffuser dans un autre métal ayant une haute température de fusion et créer ainsi un intermétallique ayant une T_{fusion} intermédiaire [4], [14].

Toutefois, la technique la plus utilisée pour remplacer les brasures est le frittage de particules métalliques. L'emploi de ces particules se fait par LTJT, pour « *Low Temperature Joining Technique*, » le principe de ce procédé est discuté par la suite. Les particules métalliques, d'argent la plupart du temps, sont formulées dans des pâtes qui sont ensuite frittées à « basse température ». Les pâtes à base de particules métalliques sont mises en œuvre généralement sous une contrainte uniaxiale, c'est-à-dire selon un seul axe, pour favoriser la densification. La tendance est à charger ces pâtes de **nanoparticules**, en remplacement des **microparticules**, qui ont besoin de moins d'énergie pour fritter et donnent des joints métalliques plus denses.

Pour faciliter la mise en œuvre, ces particules sont formulées dans des pâtes incorporant des solvants et autres composants organiques permettant la facilité du dépôt des particules à l'interface des différents composants. Le Tableau 1 répertorie les conditions de mise en œuvre et de fonctionnement, ainsi que le coût des différentes solutions existantes pour l'assemblage. L'intérêt de l'emploi des particules métalliques, d'argent dans ce cas, est que le joint final est très bon conducteur avec des températures d'utilisation dépassant largement les 300°C.

Tableau 1 : Résumé des températures d'assemblage et d'utilisation des principales techniques pour l'assemblage dans le packaging d'électronique de puissance [15].

	Adhésif	Brasures			Frittage
	Epoxy 86Ag	Pb-5Sn- 2,5Ag	Au-20Sn	Sn-3Ag- 0,5Cu	d'Ag
T° d'assemblage (°C)	100-200	300-320	300	240	200-300
Conditions d'assemblage	60min Air	15-60s Air Flux	12min 0,05MPa Vide	30s Air Flux	3-20MPa 10-60min Air
T° de refusion (°C)	-	287	278	217	962
T° de fonctionnement (°C)	< 200	< 220	< 200	< 150	≤ 400
Conductivité thermique (W/m.K)	1,3-10	26	57	50	200-300
Rupture en cisaillement (MPa)	10-40	20-30	12-46	35-45	10-40
Prix (€/g)	2-9	-	40-65	< 1	4-7

I.1.5. Les pâtes de frittage « basse température »

Les pâtes de nanoparticules métalliques sont représentées en majeure partie par les pâtes à base de nanoparticules d'argent. La synthèse, la formulation et le frittage des nanoparticules d'argent ont été étudiées dès le début des années 90 [16]–[19].

I.1.5.1. Les pâtes de frittage d'argent commerciales

Les pâtes de particules métalliques sont le plus souvent déposées par une technique de sérigraphie. La technique consiste à étaler une pâte de viscosité moyenne sur un substrat à l'aide d'un masque possédant des ouvertures aux dimensions voulues. L'atout de cette méthode est qu'il est possible de déposer un film d'une épaisseur relativement précise pour une pâte de sérigraphie optimisée, de façon collective (i.e. pour de multiples composants en une seule étape). Cette technique permet de déposer de fines couches de pâte de l'ordre de la centaine de micromètres. Le tableau de la Figure 6 liste les fabricants qui commercialisent depuis plusieurs années des pâtes d'argent.

Sintered Ag paste suppliers	Equipment suppliers	Semiconductor companies	End users
1. Alent "Alpha" ⁵⁰	Die-attach	1. Danfoss Silicon ⁶²	1. Ford Motor ¹¹⁹
2. Applied Nanoparticle Laboratory Inc. ¹⁰⁷	1. Datacon (BESI) ⁵⁰	2. Hitachi ¹¹⁷	2. Magneti Marelli ¹²⁰
3. Dowa Electronics ¹⁰⁸	2. Finetech Electronic ^{17,24}	3. Infineon Technologies ⁵⁶	3. Nissan Motor ¹²¹
4. Henkel ¹⁰⁹	Press	(previously known as Siemens AG)	4. Robert Bosch ^{63,122}
5. Heraeus ^{92,110-112}	1. Boschman Technologies ¹²³	4. Luminus Devices ⁷	
6. Namics ¹¹³	2. Fico ¹²⁴	5. ON Semiconductor ¹¹⁸	
7. NBE Technologies ^{112,114}	3. Locatelli ¹²⁵	6. Semikron Elektronik ⁵⁷	
8. Nihon Handa ⁹²	4. Schmidt Technology ⁷³	7. Shindengen Electric Manufacturing ¹⁰⁷	
9. Nihon Superior ¹¹⁵	5. TOX Pressotechnik ¹²⁶		
10. Senju Metal ¹¹⁶			

Figure 6 : Liste des fournisseurs et des principaux utilisateurs de pâtes de frittage d'argent en 2014 [20].

Ainsi, par exemple, le fournisseur Alpha® propose une gamme de nanopâtes d'argent sous la dénomination Argomax®, avec les caractéristiques et les recommandations d'utilisation suivantes :

- Chargement jusqu'à 80% en poids de NPs d'Ag
- Températures d'assemblage : 190 - 300°C
- Pression d'assemblage : 5 – 10 MPa
- Conductivité thermique finale : 200-300 W.m⁻¹.K⁻¹

Plusieurs produits sont disponibles dans la gamme Argomax. La pâte Argomax 5020 est une pâte commercialisée par Alpha® spécialement dédiée à l'assemblage sur des surfaces métallisées de cuivre [21].

La dernière colonne du Tableau 1 affiche les propriétés de ces pâtes d'argent. L'utilisation de ces pâtes présente l'avantage d'une mise en œuvre à relativement basse température. Elles permettent d'obtenir des joints conducteurs thermiquement et résistants mécaniquement, mais surtout très stables en utilisation une fois intégrés dans des modules soumis à des températures élevées et cyclés un grand nombre de fois [22].

Certains fournisseurs proposent maintenant des pâtes de frittage d'argent sans pression. C'est la technologie LTPST pour *Low Temperature and Pressureless Technology*. Contrairement à la majorité des pâtes présentes sur le marché, celles-ci sont formulées pour pouvoir être mise en œuvre selon un frittage sans contrainte, *pressureless*, qui donne néanmoins des joints métalliques moins denses. C'est le cas du fournisseur Kyocera® qui mélange des micro et des nanoparticules d'argent, schématisées sur la Figure 7, pour fritter sans contrainte.

Sintering Mechanism

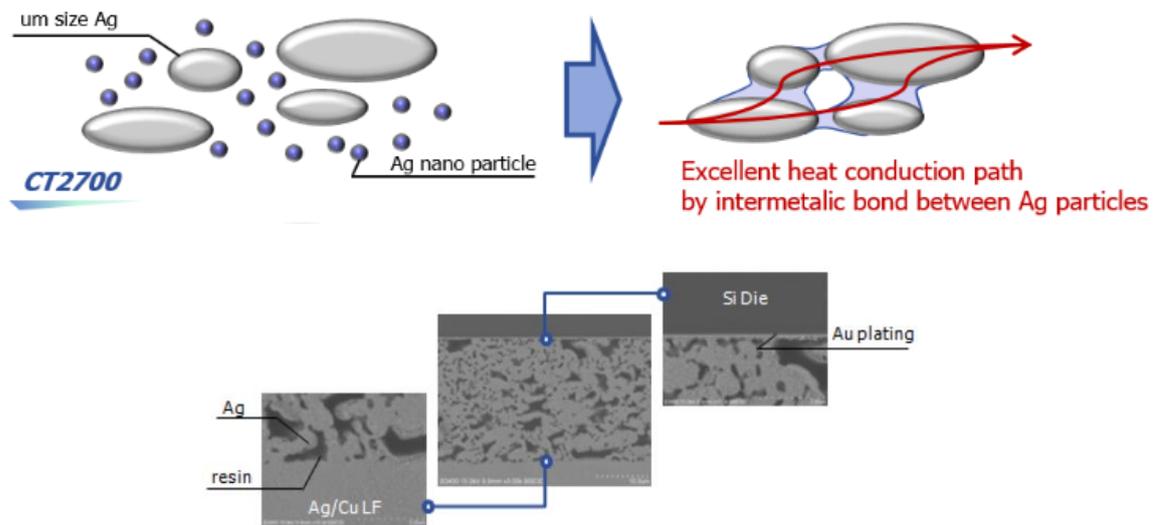


Figure 7 : Données du fournisseur Kyocera sur sa pâte de frittage d'argent commerciale CT2700 [23].

I.2. Les nanoparticules métalliques

I.2.1. Les pâtes à base de nanoparticules métalliques

I.2.1.1. Propriétés physiques des nanoparticules

Une nanoparticule est une particule de forme quelconque ayant au minimum une dimension inférieure à 100 nm. Il est connu qu'à l'échelle nanométrique, certaines lois physiques sont différentes de celles à l'état micro ou macroscopique. Le point le plus remarquable est que la diminution de taille d'une particule métallique à l'échelle nanométrique, a pour effet de diminuer la température de fusion de ce métal. Ceci s'explique par le fait que plus le diamètre d'une particule est petit, plus son ratio de nombre d'atomes présents à l'intérieur de la particule sur le nombre d'atomes de surface diminue, plus l'énergie nécessaire pour qu'elle rentre en fusion est faible. Ceci se traduit par la Dispersion (F), plus celle-ci diminue, plus la surface spécifique augmente : [24]

$$F = \frac{\text{Nombre d'atomes de coeur}}{\text{Nombre d'atome total}}$$

Pour résumer, la température de fusion des particules diminue lorsque la surface spécifique des particules augmente. Ceci peut se traduire par l'équation de Gibbs-Thomson, équation I-1 [25].

$$T_m = T_{bulk} \left(1 - \frac{2\sigma_s}{\Delta H_m \rho_s r_s} \right) \quad I-1$$

- T_m est la température de fusion des particules (K)
- T_{bulk} est la température de fusion du métal massif (K)
- σ_s est l'énergie de surface de l'interface solide-liquide ou solide-vapeur ($J.m^{-2}$)
- ΔH_m est l'enthalpie de fusion du métal massif ($N.m^{-1}.mol^{-1}$)
- ρ_s est la densité du métal ($mol.m^{-3}$)
- r_s est le rayon des particules (m)

En prenant l'exemple de l'argent, il est possible de tracer la courbe d'évolution de la température de fusion des particules en fonction de leur diamètre. La courbe est tracée sur le graphique de la Figure 8. La courbe décroît fortement en dessous de 100 nm et passe même dans des valeurs négatives en dessous de 3 nm, pour des particules trop petites pour être stables. Pour une dispersion de nanoparticules d'argent de 80 nm, la T_f diminue de plus de 30°C pour passer à 930°C.

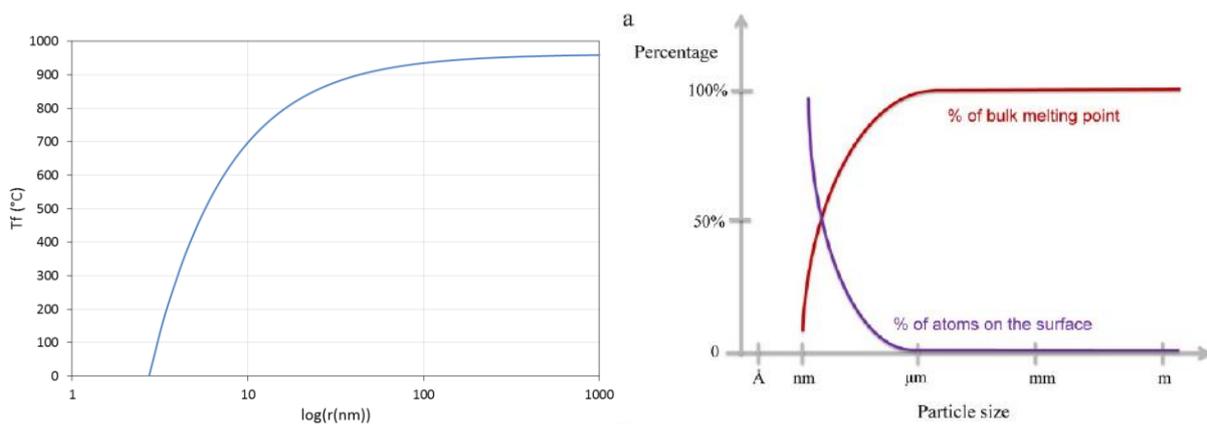


Figure 8 : Courbes de l'évolution de la température de fusion de particules d'argent en fonction de leur rayon calculé à partir de l'équation de Gibbs-Thomson à gauche, et en fonction du rayon et de la fraction d'atomes de surface à droite [26].

D'autres propriétés sont aussi altérées par l'effet « nano ». Le phénomène de frittage, par exemple, nécessite moins d'énergie et les particules peuvent créer des cous de frittage à des températures inférieures aux températures de frittage conventionnelles de poudres micrométriques. En contrepartie, la plus forte instabilité en suspension de ces particules, entraîne des phénomènes d'agrégation importants et des cinétiques d'oxydation bien plus élevées que pour des microparticules.

I.2.1.2. Les nanoparticules d'argent

Le frittage des nanomatériaux étant atteignable à plus basse température, les microparticules d'argent ont été progressivement remplacées par des nanoparticules. Cette technique est maintenant très largement utilisée pour l'assemblage de composants d'électronique de puissance.

Les avantages de l'utilisation de l'argent sont les bonnes propriétés du joint final fritté. S'il est bien densifié, le joint possédera les propriétés de conduction thermique et électrique de l'argent massif, un comportement mécanique métallique, donc peu fragile, et un coefficient de dilatation thermique, CTE, proche des métallisations l'entourant.

Toutefois l'adhérence aux substrats métallisés avec une couche de cuivre, peut s'avérer mauvaise et nécessite de fritter les nanoparticules d'argent sur un substrat métallisé par une couche d'argent [20]. Aussi, le prix de l'argent, qui reste un métal précieux, est potentiellement un frein à l'utilisation des particules d'argent.

I.2.1.3. Les nanoparticules de cuivre

Cette question de coûts a, depuis les années 2000, orienté les recherches vers les nanoparticules de cuivre (NPs de Cu). Le remplacement de l'argent par le cuivre est possible grâce à des valeurs de conduction thermique et électrique très proches, les performances du cuivre n'étant inférieures que de seulement 6%, Tableau 2. Leurs coefficients d'expansion thermique sont aussi proches. L'intérêt premier de l'utilisation du cuivre est économique, son coût étant cent fois inférieur à celui de l'argent.

Tableau 2 : Comparatif des propriétés de conduction électrique et thermique de l'argent et du cuivre [27], [28].

	Argent	Cuivre
Conductivité électrique intrinsèque (S.m ⁻¹)	63,0 x 10 ⁶	59,6 x 10 ⁶
Conductivité thermique intrinsèque (W.(m.K) ⁻¹)	429	404
Coefficient d'expansion thermique (°C ⁻¹) [20-500°C]	18.10 ⁻⁶	17.10 ⁻⁶
Prix du Kg en Juin 2019 (€) [29]	524,7	5,8
Résistance à l'oxydation	Elevée	Faible

En contrepartie, le cuivre à l'état nanoparticulaire présente plusieurs difficultés à son utilisation. L'inconvénient majeur réside dans la propension des nanoparticules de cuivre à s'oxyder très rapidement. Ceci s'explique par la grande surface spécifique des nanoparticules. L'oxydation est un phénomène surfacique, donc les nanoparticules ont une cinétique d'oxydation bien plus grande que les particules de tailles microscopiques ou macroscopiques. Un deuxième inconvénient est sa plus faible aptitude à densifier à une température donnée. Les phénomènes de frittage et de diffusion du cuivre sont moins élevés que ceux de l'argent. Enfin l'instabilité des atomes de cuivre en surface des nanoparticules augmente les phénomènes d'agrégation lorsque ces nanoparticules sont en suspension. Une forte agrégation diminuera la surface spécifique du matériau, ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de frittage optimale [30]. Ces différents inconvénients seront discutés par la suite.

1.2.2. Synthèse des nanoparticules de cuivre

La littérature sur la synthèse de nanoparticules de cuivre est riche. Ces dernières sont utilisées pour d'autres applications que l'assemblage de modules d'électronique de puissance. Les nanoparticules de cuivre peuvent être employées pour formuler des encres conductrices et aussi utilisées pour leurs propriétés antimicrobiennes [31], [32].

Pour obtenir des nanoparticules de cuivre, deux types de procédés peuvent être mis en œuvre :

- Soit par méthode ascendante, ou *bottom-up*, c'est la voie chimique, les nanoparticules sont issues de sels métalliques.
- Soit par une méthode descendante, ou *top-down*, c'est la voie physique, les nanoparticules proviennent de cuivre à l'état macro ou microscopique et sont réduites à la dimension nano par l'apport d'énergie extérieure, mécanique par exemple [33].

L'approche la plus fréquemment employée est la voie ascendante, qui permet d'obtenir des nanoparticules plus stables, une tendance à l'agrégation moindre et des diamètres mieux contrôlés. Il existe un certain nombre de voies de synthèse pour obtenir des nanoparticules de cuivre ; les principales sont reportées dans le Tableau 3. La voie la plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules de cuivre est la synthèse polyol, aussi utilisée pour la synthèse d'autres nano-objets métalliques comme les nanofils d'Ag [34].

Tableau 3 : Les différentes voies chimiques d'obtention de nanoparticules de cuivre.

Type de synthèse	Source de Cu	Diamètre des NPs (nm)	Référence
Polyol	Sel	20 - 100	[35]–[37]
Aqueuse	Sel	5 - 20	[31], [38]
Réduction de NPs oxydées	NPs Cu ₍₂₎ O	50 - 150	[39], [40]

Les synthèses aqueuses permettent d'obtenir des distributions de nanoparticules de petits diamètres. Toutefois, les inconvénients de cette voie de synthèse sont :

- La faible concentration finale en nanoparticules qui n'est pas appropriée pour formuler des pâtes concentrées.
- La stabilité des nanoparticules qui auront une tendance à l'agrégation et à une oxydation plus rapide dans l'eau. Ceci est dû à la solubilité plus importante de l'oxygène dans l'eau.

La synthèse polyol, quant à elle, donne des concentrations finales en nanoparticules élevées du fait de la meilleure stabilité des nanoparticules de cuivre dans les solvants polyol [41]. De plus, la solubilité de l'oxygène étant moins élevée dans ces solvants, les nanoparticules ont moins tendance à l'oxydation et permet des temps de conservation plus longs et donc des nanoparticules plus stables. Les solvants polyol sont des solvants comprenant plusieurs groupes hydroxyles (OH). Le choix du solvant polyol se fait en fonction de sa température d'ébullition et de sa viscosité. Les deux solvants polyol les plus souvent utilisés sont l'éthylène glycol et le diéthylène glycol.

La voie d'obtention par la réduction de nanoparticules d'oxydes de cuivre peut se faire directement lors de la mise en œuvre du matériau final. Les nanoparticules d'oxyde cuivrique (CuO) ou d'oxyde cuivreux (Cu₂O) sont formulées avec des espèces chimiques réductrices de façon à ce que, lors de l'étape de frittage du joint, les nanoparticules se réduisent en nanoparticules de cuivre.

L'étape commune à toutes les synthèses par voie liquide est l'étape de réduction. Le principe est toujours le même : un précurseur de cuivre est introduit en solution pour libérer des ions Cu²⁺, qui, par réduction, vont pouvoir former des germes de Cu(0) qui sont les précurseurs à la croissance cristalline. Les principales variables concernant les espèces chimiques utilisées sont les natures des précurseurs, des agents réducteurs et des solvants. La nature des solvants peut influencer sur l'atmosphère sous laquelle est effectuée la synthèse. Dans certains cas, si aucun agent réducteur n'est ajouté, la présence d'oxygène est une condition à la formation de nanoparticules métalliques [42]. Si la synthèse se fait en milieu aqueux, il est nécessaire de

travailler sous atmosphère inerte pour empêcher l'oxydation des nanoparticules. Le choix de l'espèce réductrice lors de la synthèse est aussi important, celui-ci déterminera la cinétique de la réaction et donc le temps de réaction, le diamètre moyen final ainsi que la polydispersité.

Pour contrôler la taille et la distribution des nanoparticules de cuivre, *Park et al.* joue sur trois facteurs principaux : [35]

- **La concentration en agent réducteur** : en augmentant la quantité d'agent réducteur le diamètre des nanoparticules diminue. Ceci s'explique par les mécanismes de nucléation et de grossissement (mécanismes illustrés sur la Figure 39 du § II.1.2.) :
 - Pour une **basse concentration en agent réducteur** : la probabilité de rencontre entre les ions est faible donc la cinétique est lente, il y a peu de nuclei formés pendant l'étape de nucléation, donc plus d'atomes disponibles pendant l'étape de croissance et ainsi les particules sont plus grosses.
 - Pour une **concentration élevée en agent réducteur** : inversement, la cinétique de réduction en Cu(0) est rapide, donc les particules sont plus petites.
- **La température de réaction** : en augmentant la température lors de la réaction de réduction du cuivre, le mouvement Brownien augmente la probabilité de rencontre entre les ions, le diamètre diminue, ceci s'accompagne d'une augmentation de la polydispersité et des cinétiques.
- **La vitesse d'ajout de l'agent réducteur (débit)** : si le débit augmente, la cinétique de réduction augmente, la taille des nanoparticules diminue et la polydispersité diminue.

Un autre intérêt des synthèses par voie liquide est que les dispersants ajoutés lors de la réaction peuvent aussi jouer le rôle d'encapsulant autour des nanoparticules de cuivre. Des méthodes physiques peuvent aussi intervenir lors de la synthèse en voie humide pour mieux contrôler certains paramètres. Les ultrasons permettent un meilleur contrôle de la dispersion en taille et les microondes permettent d'avoir des cinétiques de formation plus rapides et des temps de synthèse moins longs [33].

I.2.3. Comportement des nanoparticules de cuivre face à l'oxydation

La tendance naturelle du cuivre à s'oxyder dans l'air est la problématique majeure de l'utilisation de celui-ci. L'oxydation du cuivre se fait par la surface des nanoparticules. Cette oxydation apparaît lors d'une élévation en température, sous air, ou même à température ambiante si les nanoparticules ne sont pas suffisamment protégées [43]. Pour une dispersion de particules nanométriques, ayant donc une grande surface spécifique, l'oxydation devient plus rapide car le rapport surface/volume devient plus grand.

La Figure 9 représente le diagramme calculé de stabilité du cuivre et de ses oxydes. Il y a deux informations importantes sur ce diagramme, premièrement à température et atmosphère ambiante, c'est le domaine de stabilité de l'oxyde cuivrique, CuO, la forme la plus oxydée du cuivre. Deuxièmement, l'oxydation du cuivre en CuO se fait obligatoirement en passant par la formation d'oxyde cuivreux Cu₂O. A température ambiante, cette oxydation de surface peut aussi jouer un rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène dans le cuivre et ainsi protéger la nanoparticule de l'oxydation. *Perdersen et al.* parle d'un système cœur-coquille Cu@Cu-oxyde avec une coquille d'oxyde de cuivre capable de stopper la diffusion de l'oxygène à travers la nanoparticule [44].

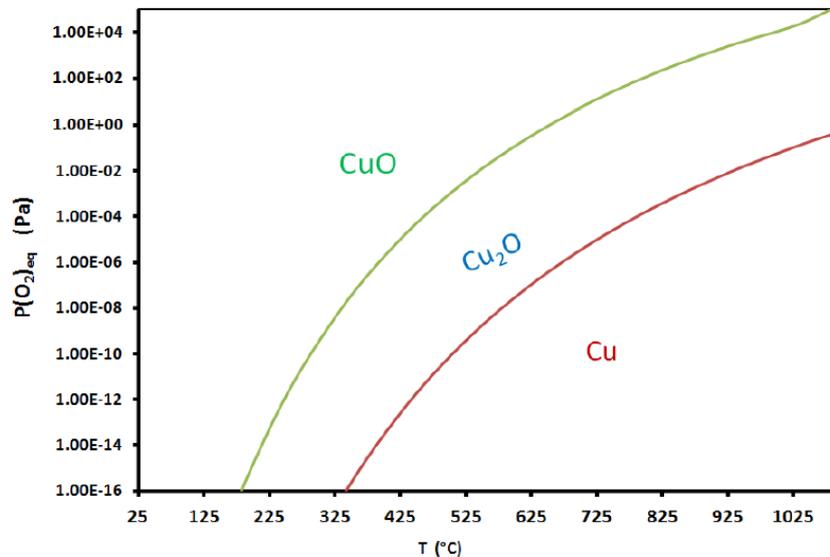


Figure 9 : Diagramme de formation des oxydes de cuivre selon la pression partielle d'oxygène en fonction de la température sous atmosphère sèche [43].

Des études expérimentales sur l'oxydation des nanoparticules de cuivre ont été menées, plus précisément sur les cinétiques de formation des oxydes par thermogravimétrie [45]. L'oxydation du cuivre peut être suivie par la prise de masse correspondant au gain de masse engendré par l'oxygène :



$$2 \times 63,5 (g.mol^{-1}) + 16(g.mol^{-1}) = 143,0(g.mol^{-1}) \quad \frac{143}{63,5 \times 2} \times 100 = \mathbf{112,6\%}$$

Ainsi la transformation complète du cuivre en oxyde cuivreux Cu₂O représente une prise de masse de 12,6%. La formation d'oxyde cuivreux est suivie par la formation d'oxyde cuivrique CuO qui est la forme la plus oxydée du cuivre.



L'équation complète de l'oxydation peut alors s'écrire :



$$63,5 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} + 16 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} = 79,5 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} \quad \frac{79,5}{63,5} \times 100 = \mathbf{125,2\%}$$

L'oxydation totale du cuivre en oxyde cuivrique représente un gain de masse de 25,2%. Les analyses thermogravimétriques, ou ATG, permettent alors d'observer l'oxydation pendant la montée en température. En couplant ces analyses à des analyses de phases, *Yabuki et al.*, ont réussi à déterminer les cinétiques de formation des deux oxydes en fonction de la température, Figure 10.

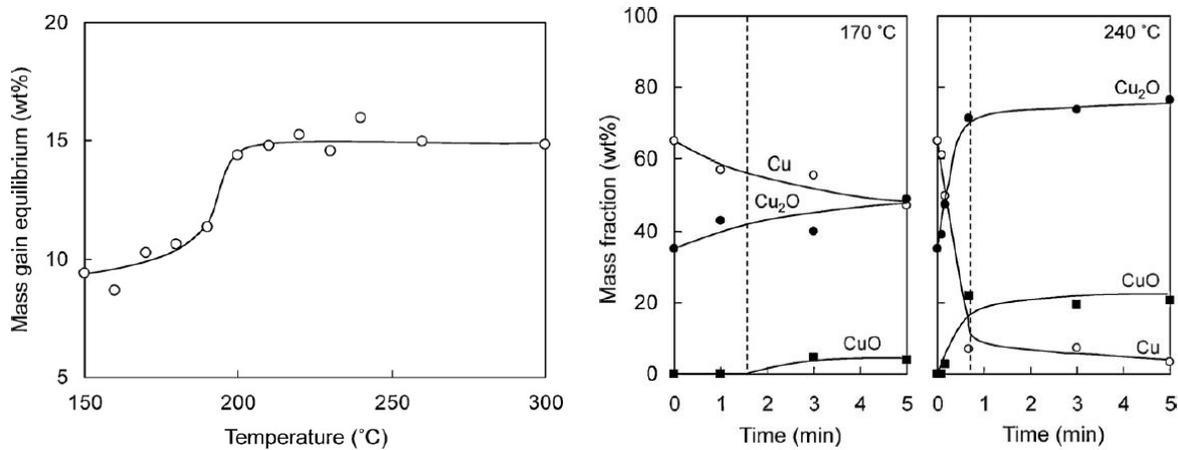


Figure 10 : Suivi de l'oxydation de nanoparticules de cuivre de 20 nm par une technique thermogravimétrique à des paliers de températures durant 3h dans une atmosphère à 20% en oxygène [45].

Les auteurs décrivent deux régimes différents séparés par une température « seuil » d'environ 200°C. En dessous de cette température, la cinétique de formation de cuivre en Cu₂O est plus grande que celle de formation de Cu₂O en CuO. Au-delà de cette température seuil, les deux cinétiques sont égales et la transformation de cuivre en Cu₂O est directement suivie par la formation de CuO. Les auteurs calculent alors les taux d'oxydation k :

- En dessous de la température seuil :

$$k_2 t = \left(\frac{\Delta m}{m_0} \right)^2 \quad \text{I-5}$$

- Au-dessus de la température seuil :

$$k_3 t = \frac{\Delta m}{m_0} \quad \text{I-6}$$

- k taux suivant une loi d'Arrhenius $k = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$
 - k_0 le facteur de fréquence (min^{-1})
 - E l'énergie d'activation (J.mol^{-1})
 - R la constante des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 - T la température (K)
- Δm la prise de masse
- m_0 la masse initiale
- t le temps

La Figure 11 montre l'effet de taille sur l'oxydation qui peut aussi être mis en avant par une technique d'ATG. Il est alors visible que la prise de masse pour une distribution de particules de 350 nm est plus importante à une température donnée que pour une distribution de 800 nm, avec des cinétiques bien plus importantes. Les inflexions apparaissant à 212°C, sur les deux courbes, sont de nouveau la marque du passage d'un régime d'oxydation à un autre.

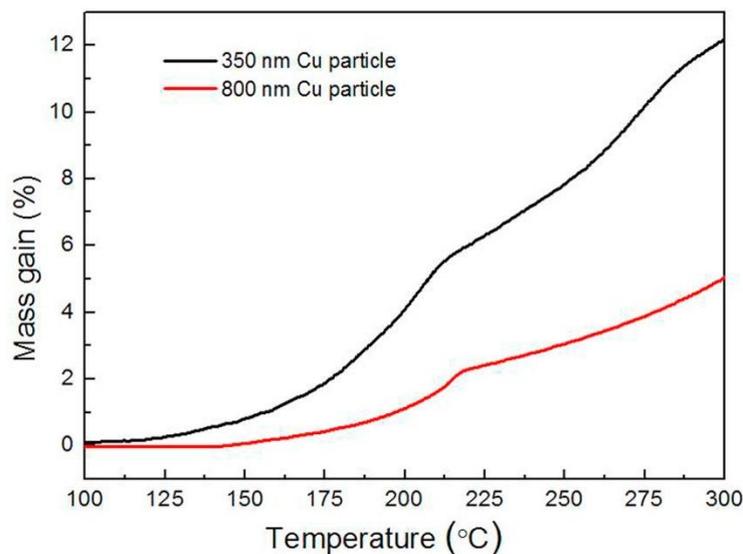


Figure 11 : Analyses thermogravimétriques d'oxydation de particules de cuivre sous air pour une rampe en température de 5°C/min [46].

I.2.4. Enrobage et protection des nanoparticules de cuivre

Pour protéger les particules de cuivre de l'oxydation, une approche consiste à rajouter une barrière entre le cuivre et l'environnement extérieur ; c'est l'encapsulation. L'encapsulation des nanoparticules peut se faire avec différents types de matériaux :

- Par des métaux , la plupart du temps avec de l'argent pour conserver des propriétés de conduction optimales [47], [48].
- Par des molécules organiques comme les amines ou les thiols [49].
- Par des polymères comme la PVP (Polyvinylpyrrolidone) ou le PEG (Polyéthylène glycol) [37].
- Par des coquilles de silice [50].

Une des conditions au choix des matériaux d'encapsulation est qu'ils ne doivent pas interférer dans le processus de frittage des nanoparticules, afin d'obtenir de hautes densités finales et ne pas gêner la conduction thermique.

1.2.4.1. Enrobages organiques et polymères

Il est possible de protéger les nanoparticules de cuivre à l'aide de polymères ou de molécules organiques. Les polymères comme la polyvinylpyrrolidone (PVP), dont la formule est représentée sur la Figure 12 (A1), sont, la plupart du temps, utilisés comme dispersant pour stabiliser la suspension de nano-objets. Ils évitent ainsi les phénomènes d'agrégation et de sédimentation lors de la synthèse. L'enrobage par les polymères est notamment possible grâce aux atomes d'oxygènes présents dans certains polymères et dû à l'affinité entre ceux-ci et les métaux. Une liaison de coordination se crée entre l'atome d'oxygène et l'atome métallique, Figure 12 (A2), ici l'argent. Ces polymères sont alors capables de se fixer à la surface des nanoparticules d'argent ou de cuivre. Pour cela ils sont ajoutés en excès pour former des coquilles d'épaisseur conséquente, environ 10 nm, Figure 12 (B2). Ce genre de coquille permet de garder une bonne dispersion des particules en suspension mais reste toutefois fragile face au lavage [37].

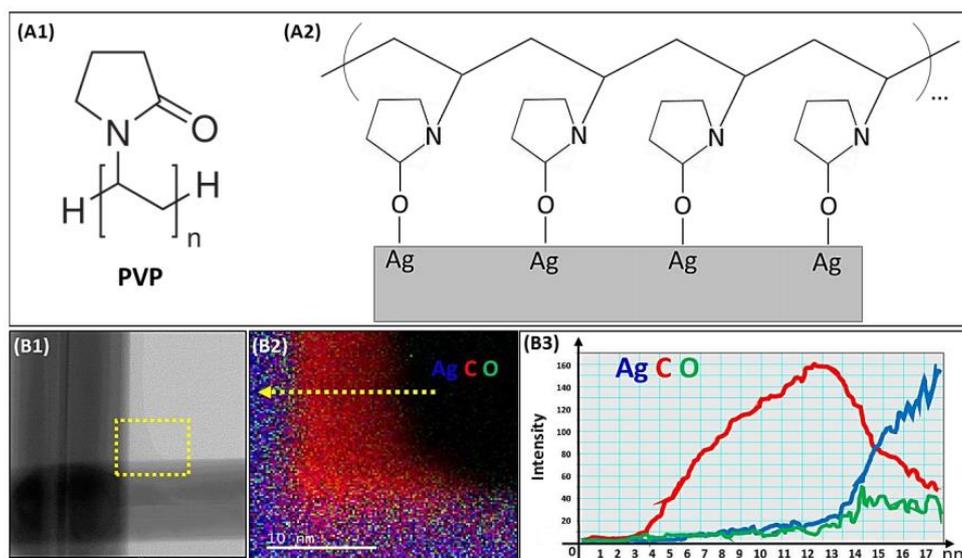


Figure 12 : Coordination entre le polymère polyvinylpyrrolidone et un nanofil d'argent [51].

En plus des polymères, les nanoparticules peuvent être enrobées par des molécules organiques, le plus souvent à chaînes longues, qui permettent aussi de maintenir une bonne dispersion des particules et de protéger, faiblement, les nanoparticules de cuivre contre l'oxydation [52]. Un autre avantage de ce genre de molécules est qu'elles peuvent, en plus, endosser le rôle de solvant, dispersant et agent réducteur comme l'oleylamine. La molécule est illustrée sur la Figure 13. Les chercheurs ayant travaillé sur ce système cœur-coquille ont mis en avant qu'un contrôle de la taille des nanoparticules est possible en faisant varier la longueur de chaîne carbonée [53].

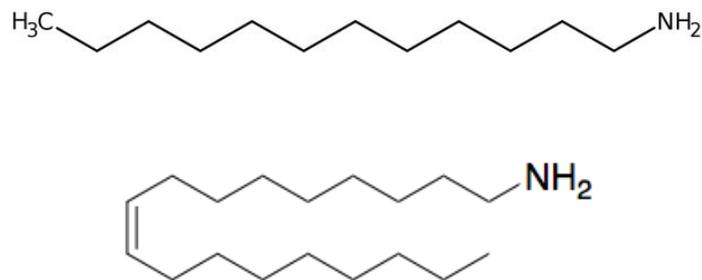


Figure 13 : Amines à chaînes grasses ; dodécylamine au-dessus et oleylamine en-dessous.

1.2.4.2. Enrobage par la silice

L'enrobage du cuivre par une coquille de silice, illustré par la Figure 14, donne de très bons résultats en ce qui concerne la résistance face à l'oxydation. Avec une épaisseur de silice de 60 nm, il est possible de protéger le cuivre à des températures supérieures à 200°C [54].

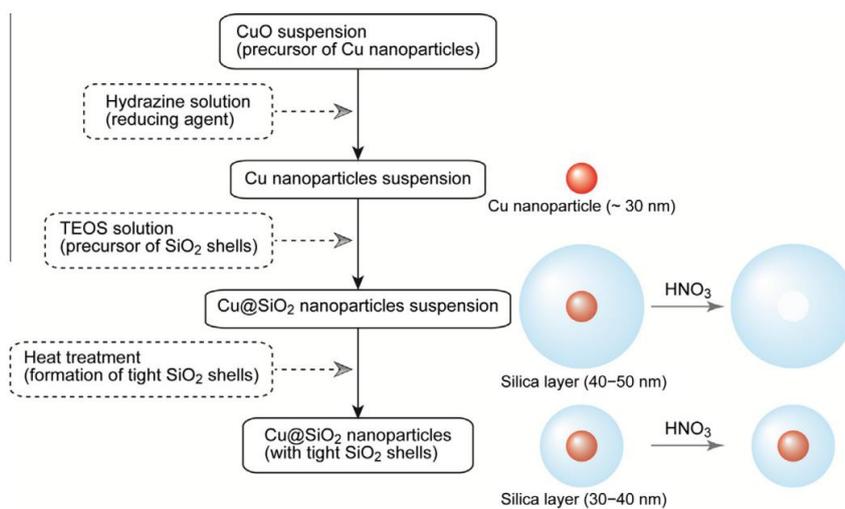


Figure 14 : Schéma de formation de nanoparticules de cuivre et d'enrobage par la silice [50].

Le désavantage de ce système cœur-coquille est que la silice est très stable à de hautes températures et restera stable lors de la montée en température nécessaire au frittage. Un joint constitué de silice sera un mauvais conducteur thermique et sera fragile mécaniquement.

1.2.4.3. Enrobage métallique : systèmes cœur-coquille

Les systèmes cœur-coquille métal-métal, constitués d'un cœur de cuivre et d'une coquille métallique, sont les plus intéressants et cela pour plusieurs raisons. En recouvrant le cuivre d'un autre métal, les propriétés de résistance à l'oxydation seront changées. De plus, l'encapsulation peut entraîner une meilleure stabilité en dispersion des nanoparticules de cuivre. Enfin, le plus intéressant sans doute, les phénomènes de diffusion lors du frittage se trouvent modifiés. Des nanoparticules de cuivre recouvertes par de l'étain auront une température de mise en œuvre très basse mais aussi une température d'utilisation maximale basse au vu de la faible température de fusion de l'étain [55]. D'autre part l'utilisation d'étain en présence de cuivre peut entraîner l'apparition d'intermétalliques Cu_xSn_y réputés mauvais conducteurs thermique (i.e. $0,7 \text{ W.cm}^{-1}.K^{-1}$ pour Cu_3Sn contre $4,0 \text{ W.cm}^{-1}.K^{-1}$ pour le Cu massif) [56].

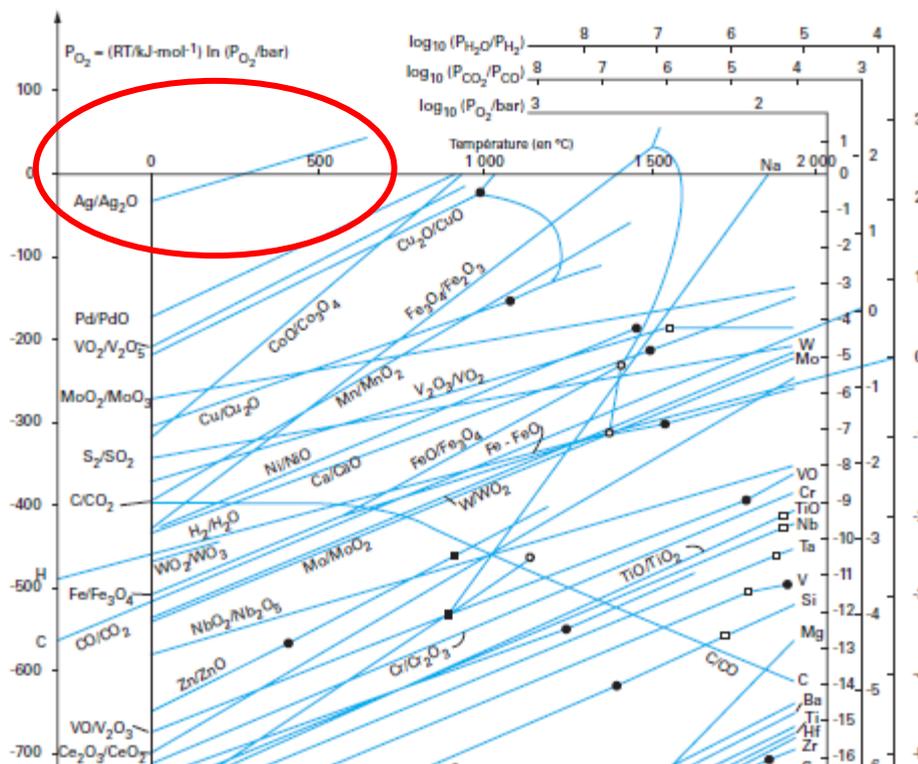


Figure 15 : Diagramme d'Ellingham de l'oxydation des métaux en fonction de la température et de la pression partielle en O_2 [57].

Le système cœur-coquille le plus étudié est le système Cuivre-Argent ou Cu@Ag, ceci pour la raison qu'en montée en température, en conditions atmosphériques, l'argent massif ne

s'oxyde pas. Le diagramme d'Ellingham représenté sur la Figure 15 permet de faire cette affirmation. De plus si de l'oxyde d'argent est présent à température ambiante, une élévation en température au-delà de 200°C sous une pression partielle en O₂ de 0,2 atm a pour effet de « désoxyder » l'argent, de le réduire. L'amélioration des phénomènes de diffusion lors du frittage, avec une coquille d'argent présente autour du cuivre, sera abordée par la suite. Chimiquement, le recouvrement du cuivre par l'argent se fait par un phénomène d'oxydo-réduction, aussi appelé déplacement galvanique. Comme l'illustre la Figure 16, deux ions d'Ag(I) vont prendre la place d'un atome de cuivre à la surface de la nanoparticule. Ce mécanisme est alors, théoriquement, limité à une monocouche d'argent à la surface de la particule.

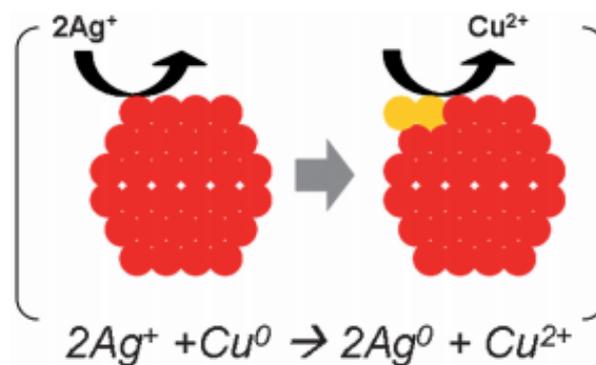


Figure 16 : Schématisation du mécanisme du phénomène d'oxydo-réduction de l'argent sur le cuivre, ou déplacement galvanique, à température ambiante [58].

Le mécanisme de réduction de l'argent est rapide, ceci s'explique par la grande valeur du couple d'oxydo-réduction de l'argent, donnée dans le Tableau 4, qui est de 0,8 V par rapport à celui du cuivre qui n'est que de 0,3 V. Néanmoins cette tendance de l'argent à se réduire facilement peut poser problème lorsque d'autres espèces sont en solution. Idem s'il y a un apport d'énergie extérieur, comme la lumière. La conséquence de ces phénomènes est que les ions argent ne se réduisent plus à la surface des nanoparticules de cuivre et forment des nanoparticules d'argent isolées. Pour atténuer ce phénomène, *Shang et al.*, choisissent de complexer les ions Ag⁺ en ions Ag(NH₃)₂⁺; cela a pour effet de diminuer le couple d'oxydo-réduction de l'argent à une valeur de 0,38 V [59].

Tableau 4 : Valeurs des couples d'oxydoréduction du cuivre, de l'argent et du complexe Ag/ammoniaque.

Couple d'oxydo-réduction	E_0 (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$	+0,38

Sur la Figure 17, *Muzikanski et al.*, décrit d'autres mécanismes et cinétiques de la formation de la coquille d'argent. Ils parlent alors d'une température optimale de 75°C pour former cette coquille dans l'oleyamine et obtenir une stabilité élevée dans le temps.

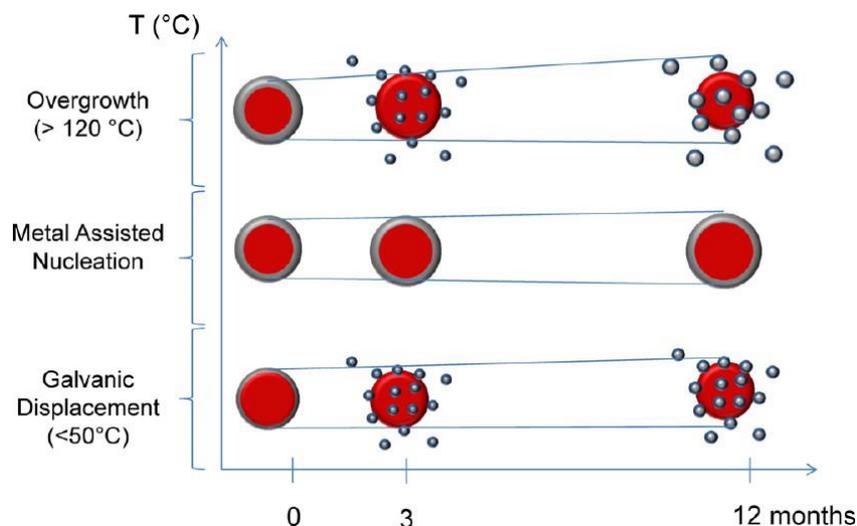


Figure 17 : Stabilité dans le temps d'une coquille d'argent autour du cuivre selon le mécanisme de formation de la coquille [60].

Une dernière possibilité est de recouvrir les nanoparticules de cuivre de « petites » nanoparticules d'argent, possédant un diamètre bien inférieur à celui des nanoparticules de cuivre [47]. Ce système particulier permettrait de diminuer la température de début de frittage aux alentours de 180°C. Néanmoins l'équipe de chercheurs ayant travaillé sur ces particules n'aborde pas le sujet de la résistance à l'oxydation.

I.3. Formulation de pâtes à base de nanoparticules métalliques

Avant l'étape de frittage vient l'étape de dépôt, la sérigraphie est la technique la plus répandue dans ce domaine. Le principe de cette méthode est décrit sur la Figure 18. De la pâte est déposée sur le substrat à l'aide d'une racle, ou couteau, à travers un masque possédant des ouvertures et une épaisseur précise, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microns la plupart du temps. La technique de dépôt par sérigraphie nécessite l'emploi de formulations possédant une viscosité appropriée. Comme une peinture, une pâte de frittage doit posséder certaines propriétés rhéologiques nécessaires au dépôt. Lors du mouvement du « couteau », la pâte doit avoir un comportement liquide, en revanche, une fois déposée, celle-ci ne doit pas s'épancher et garder la forme donnée par l'ouverture du masque de sérigraphie. Idéalement une pâte de sérigraphie possède une viscosité d'une ou plusieurs dizaines de Pa.s pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} [61]. La sérigraphie est une technique rapide de dépôt, son seul inconvénient vient de l'utilisation des pâtes qui nécessite un nettoyage long du masque entre chaque dépôt de pâte de nature différente.

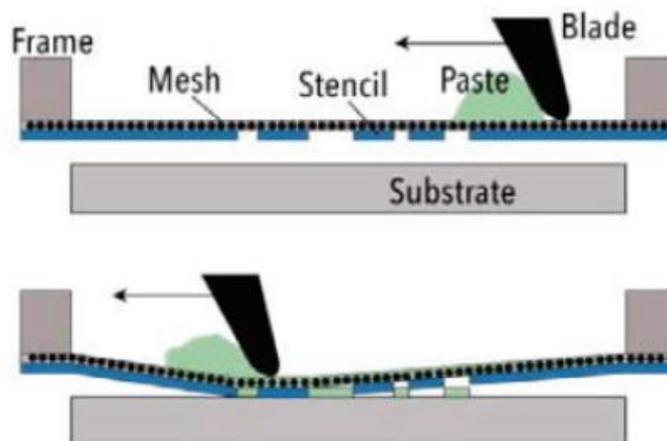


Figure 18 : Principe de la méthode de dépôt par sérigraphie [62].

Les nanoparticules métalliques sont formulées de la même manière que les pâtes à base de microparticules.

Pour obtenir une densification finale la plus élevée possible il est nécessaire de travailler avec des pâtes très chargées en nanoparticules, entre 60 et 80% en poids. Dans le vocabulaire de la formulation, les nanoparticules constituent la « charge solide ». Le reste de la formulation est la matrice, ou « véhicule », qui est alors majoritairement constituée de un ou plusieurs solvants [63]. En plus des solvants, les liants, plastifiants et dispersants peuvent être ajoutés à la matrice. Les polymères peuvent être utilisés pour remplir ces dernières catégories. Les organiques composant le véhicule doivent être évacués lors des cycles thermiques de

déliantage et de frittage pour ne pas dégrader les propriétés finales du matériau dense. Ainsi le choix des solvants se fera en fonction de leur point d'ébullition et celui des dispersants, liants, etc., en fonction de leur température de dégradation. Néanmoins, il est important que ceux-ci ne partent pas à une température trop faible car ceci entraînerait alors une mise en contact des particules et activerait des phénomènes de diffusion non densifiants, ce point sera abordé par la suite.

A la charge et au véhicule peuvent se rajouter d'autres additifs dont certains peuvent aider les particules à fritter entre elles ou faire barrière à l'oxydation, ce sont des activateurs. Ces activateurs sont souvent des acides et ou des réducteurs qui permettent la suppression des couches d'oxydes néfastes pour les phénomènes de diffusion.

Industriellement, le mélange et l'homogénéisation des pâtes de sérigraphie se fait à l'aide d'un broyeur tricylindre, c'est une technique peu utilisée en laboratoire car elle a le désavantage de gaspiller beaucoup de formulation. L'illustration de la Figure 19 représente une technique plus adaptée à l'échelle laboratoire pour obtenir une pâte homogène. La méthode consiste à formuler la nanopâte dans un solvant à basse température d'ébullition, en plus des solvants traditionnels, et de le faire évaporer après avoir obtenu une bonne dispersion.



Figure 19 : Schéma de formulation d'une nanopâte d'argent par évaporation d'un solvant à basse température d'ébullition [64].

Une fois la pâte formulée et déposée par sérigraphie vient l'étape de densification qui s'opère par frittage.

I.4. Frittage

I.4.1. Le déliantage - L'évacuation des organiques

Avant l'étape de densification par la création de cous entre particules, il est souvent nécessaire de sécher et délianger la pâte déposée. Pour obtenir une densification optimale avec le moins

de porosité possible, il est nécessaire d'éliminer au maximum les composés organiques présents dans la formulation de nanopâte de frittage. L'élimination des pores ne peut pas se faire si de la masse organique est présente en quantité importante dans le joint. La part de composés organiques dans les nanopâtes est en majeure partie composée de solvants. Ceux-ci sont facilement éliminables par évaporation, c'est l'étape de déliantage.

La difficulté est d'éliminer les organiques « lourds » qui se décomposent en montée de température. Néanmoins, l'emploi de polymères n'empêche pas les phénomènes de diffusion entre les particules métalliques au moment de l'élévation en température. Par exemple, la PVP, présente autour des particules métalliques, n'empêche pas les phénomènes de diffusion. La Figure 20 illustre le phénomène de création de joints de grains entre deux nanofils d'argent, ceci est notamment possible grâce à l'évacuation de la PVP des zones de contacts entre les deux objets. L'évacuation s'effectue lorsque la température de transition vitreuse du polymère est atteinte, à 150°C dans ce cas-là.

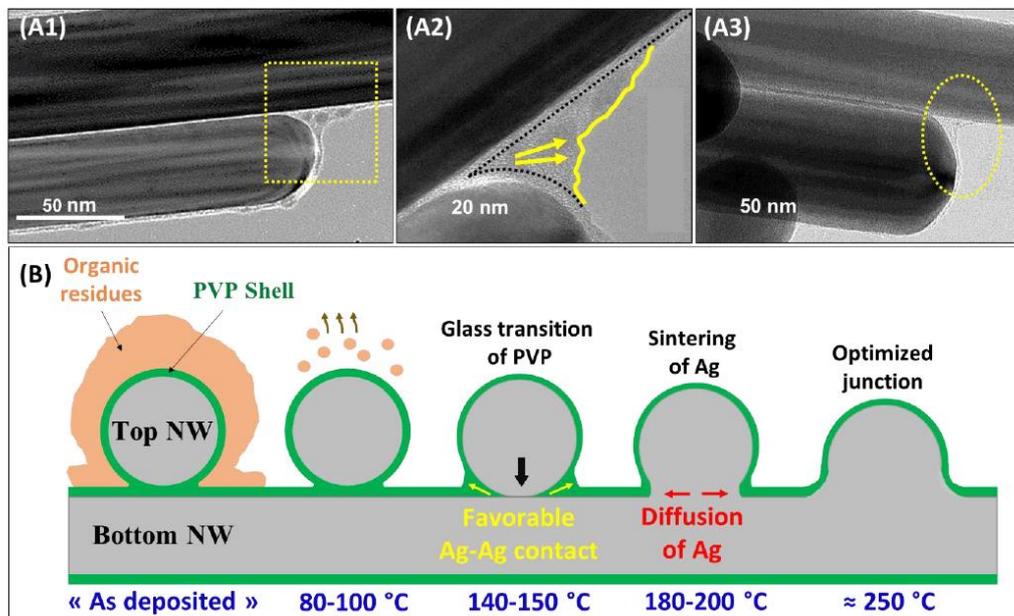


Figure 20 : Clichés TEM et illustration du mécanisme du frittage de nanofils d'argent, en fonction de la température, par l'évacuation des composés organiques et notamment du polymère polyvinylpyrrolidone [51].

Les liants et dispersants sont indispensables pour obtenir une pâte homogène, sans agrégation ni sédimentation. En contrepartie, la présence de ces derniers empêche l'obtention d'un joint métallique très dense, c'est d'ailleurs pour cela que le frittage nécessite souvent une étape de déliantage, à une température à laquelle les organiques se décomposent. Seulement dans le cas des nanopâtes, ces températures de déliantage sont aussi des températures auxquelles les phénomènes de diffusion s'activent entre les nanoparticules [65]. Si des phénomènes de diffusion non densifiants interviennent, cela peut

avoir un impact négatif sur les phénomènes de diffusion densifiants ce qui entraîne l'obtention d'un matériau final peu dense.

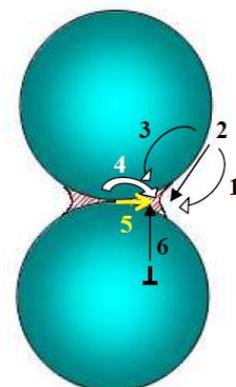
1.4.2. Le frittage

Le frittage en phase solide est une technique consistant à densifier et mettre en forme des pièces à partir de poudres, généralement sans atteindre le point de fusion du matériau et ce par des mécanismes de diffusion entre les grains. Cette technique peut alors être utilisée pour assembler deux pièces massives au moyen d'une poudre, contenue éventuellement dans un liant organique. L'avantage de ce procédé est qu'il n'y a pas besoin de passer par l'état fondu du matériau, ce qui diminue fortement les températures auxquelles sont soumis les assemblages.

Après avoir mis en forme une pâte par moulage, par compaction (uniaxiale ou isostatique) ou par dépôt vient l'étape de frittage. La pièce préformée, aussi appelée crue, est chauffée afin de favoriser la mise en contact des particules. Une fois les particules proches, les phénomènes de diffusion s'activent et le système densifie. La densification d'un matériau se fait en trois étapes distinctes, la **soudure des grains entre eux** dans un premier temps, **l'élimination de la porosité ouverte** et **l'élimination de la porosité fermée**. L'élimination de la porosité sera alors la conséquence du grossissement des grains. La « soudure » des grains peut se faire selon plusieurs mécanismes de diffusion et ainsi donner des densifications finales différentes. Le Tableau 5 répertorie les différents mécanismes de diffusion.

Tableau 5 : Les différents mécanismes de diffusion lors du frittage de grains [66].

Mécanisme	Source	Densification	Chemin
Transport gazeux	Surface des grains	Faible	1
Diffusion superficielle	Surface des grains	Faible	2
Diffusion en volume	Surface des grains	Faible	3
	Joint de grains	Forte	4
Diffusion aux joints de grains	Joint de grains	Forte	5



Un mécanisme sera qualifié de densifiant si la diffusion entraîne un rapprochement des centres des grains, c'est-à-dire que la distance entre deux centres de grains devient inférieure à la somme de leurs diamètres. Lors du frittage, plusieurs mécanismes entrent en jeu. La prédominance d'un des mécanismes est souvent fonction de la température et de la vitesse de montée en température mais dépend aussi du diamètre des grains. Pour obtenir un

matériau dense, peu poreux, le frittage devra se dérouler par diffusion en volume et/ou par diffusion aux joints de grains. En général, pour un matériau donné, il existe trois domaines de température dans lesquels un mécanisme de diffusion prédominera : [67]

- Pour une température inférieure à **0,3 T_f** (T_f étant la température de fusion du matériau), le frittage se fera par diffusion superficielle et donnera alors un matériau final **peu dense**.
- Entre **0,3 et 0,5 T_f** , c'est la diffusion aux joints de grains qui prédomine, mécanisme entraînant une forte densification du joint.
- Au-delà de **0,7 T_f** , c'est la diffusion en volume, mécanisme entraînant aussi une forte densification.

Il est à noter que, pour des températures se trouvant entre ou aux voisinages de deux domaines, plusieurs mécanismes de diffusion seront à considérer.

I.4.3. Le frittage dans le cas des nanoparticules métalliques

I.4.3.1. L'abaissement des températures de frittage à l'échelle nanométrique

Dans les années 1930, *Clausing* et *Langmuir* évoquent pour la première fois l'amélioration des phénomènes de diffusion lors de l'utilisation de particules de diamètre inférieur [68].

Pour obtenir un matériau final le plus dense possible, l'utilisation de petits grains, comme une distribution nanométrique, entraînera une porosité initiale plus basse mais aussi une concentration en joints de grains plus importante, ce qui augmente la surface de contact et l'énergie de surface. Cette plus grande densité de joints de grain entraîne des phénomènes de densification plus élevés [69], [70]. Une pâte de frittage comprenant des nanoparticules nécessitera des températures de frittage moins élevées et des temps de chauffe plus courts. Ce dernier cas est illustré sur le graphique de la Figure 21. Une relation, provenant des lois de diffusion de la matière de Fick, permet d'établir un lien entre la diffusion, la température et le diamètre des particules.

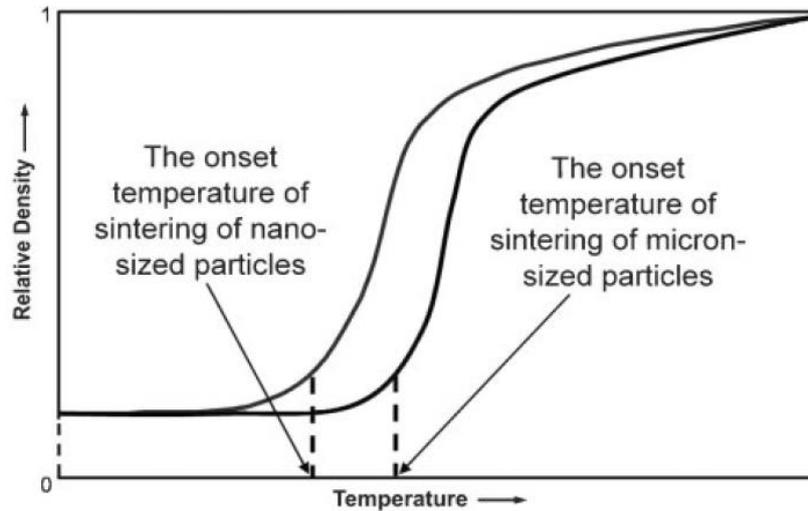


Figure 21 : Effet du diamètre des particules sur la densification en fonction de la température lors du frittage [71].

1.4.3.2. Les lois de diffusion et de retrait

Dans le tableau de la Figure 22, des lois de diffusion en fonction des différents mécanismes permettent de remonter au retrait, $\Delta L/L$ avec L la longueur de l'échantillon, conséquence directe du phénomène de densification. Avec le modèle des deux sphères il est possible de prévoir le retrait d'une poudre lors de sa densification selon le mécanisme dominant.

Sintering mechanism	Neck growth	Shrinkage	Scale exponent
1-Lattice diffusion from grain boundary to neck	$a^4 = \frac{16D_V \gamma_S V_m R}{R_r T} t$	$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{D_V \gamma_S V_m}{R_r T R^3} \right)^{1/2} t^{1/2}$	3
2-Grain-boundary diffusion from grain boundary to neck	$a^6 = \frac{48D_g \delta_g \gamma_S V_m R^2}{R_r T} t$	$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{3D_g \delta_g \gamma_S V_m}{4R_r T R^4} \right)^{1/3} t^{1/3}$	4
3-Viscous flow	$a^2 = \frac{4 \gamma_S R}{\eta} t$	$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3 \gamma_S}{8 \eta R} t$	1
4-Surface diffusion from particle surface to neck	$a^7 = \frac{56D_S \delta_S \gamma_S V_m R^3}{R_r T} t$		4
5-Lattice diffusion from particle surface to neck	$a^5 = \frac{20D_V \gamma_S V_m R^2}{R_r T} t$		3
6-Gas phase transport			

* V_m le volume atomique (m^3) ; η la viscosité (Pa.s) ; les autres termes sont expliqués en dessous.

Figure 22 : Equations des lois de diffusion et du retrait (frittage) en fonction du mécanisme prédominant [72].

Les lois de diffusion lors du frittage découlent directement des équations de Fick sur la diffusion de la matière. Par exemple, la loi de diffusion aux joints de grains permet de prédire l'évolution du diamètre des cous de frittage par rapport aux rayons des particules en fonction de la température, et de la durée [70].

$$\left(\frac{X}{a}\right)^6 = \frac{96\delta_j D_j \gamma \Omega_a}{k_b T a^4} \cdot t \quad \text{I-7}$$

- X le rayon du cou (m)
- δ_j l'épaisseur des joints de grains (m)
- D_j la diffusion aux joints de grain de l'argent :

$$D_j = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{I-8}$$

- D_0 le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- E_a l'énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T la température (K)
- γ l'énergie de surface ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
- Ω_a le volume d'un atome (m^3)
- k_b la constante de Boltzmann ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
- a le rayon de la particule (m)
- t le temps (s)

Grâce à cette équation, il est possible de tracer l'évolution du diamètre des cous pour une distribution de particules d'argent. L'utilisation de l'équation I-7 permet alors de calculer l'avancement du frittage en considérant que la valeur maximale du rapport X/a est 1. Cette valeur correspond à un rayon de cou de frittage égal au rayon des particules. La Figure 23 représente l'évolution du diamètre des cous en fonction du diamètre des particules au cours du temps. L'utilisation d'une distribution de particules de 500 nm entrainera une formation des cous de frittage plus rapide que pour des distributions de particules de plusieurs microns.

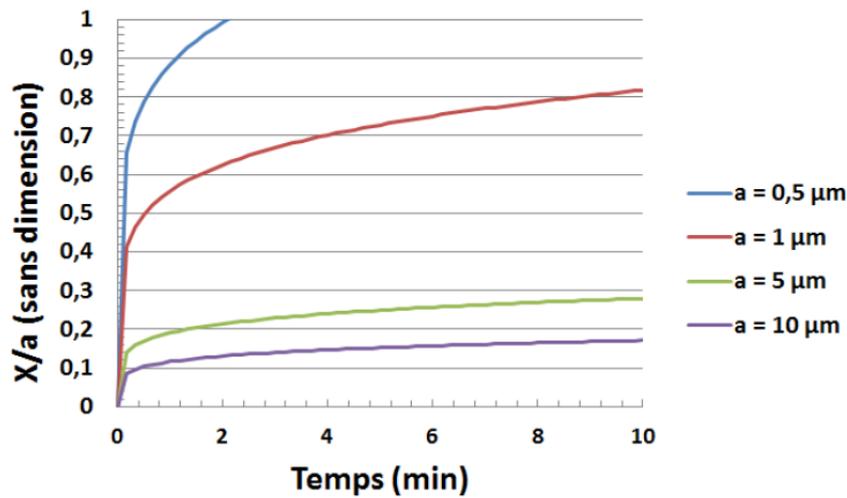


Figure 23 : Courbes d'évolution du ratio X/a calculées selon le modèle des deux sphères pour des microparticules d'argent au cours du temps pour une température de 500°C [70].

Dans ce calcul, les particules sont considérées comme étant des sphères parfaites. Les solvants et les composés organiques constituant la pâte ne sont pas pris en compte. Une courbe de forme similaire, expérimentale cette fois-ci, présentée sur la Figure 24, montre l'évolution de la taille des cous de frittage en fonction du temps (mesurés sur des images MEB), pour une pâte de nanoparticules d'argent de 50 nm. Les durées ne sont toutefois pas les mêmes. La forme de cette courbe est en forte adéquation avec le modèle des deux sphères présenté précédemment. Le diamètre final des cous atteint une valeur d'environ 85 nm, ce qui est supérieur au diamètre des particules initialement utilisées. Ceci s'explique par le grossissement des grains lors des phénomènes de diffusion densifiants, le joint de grain se déplaçant toujours du gros grain vers le petit [73].

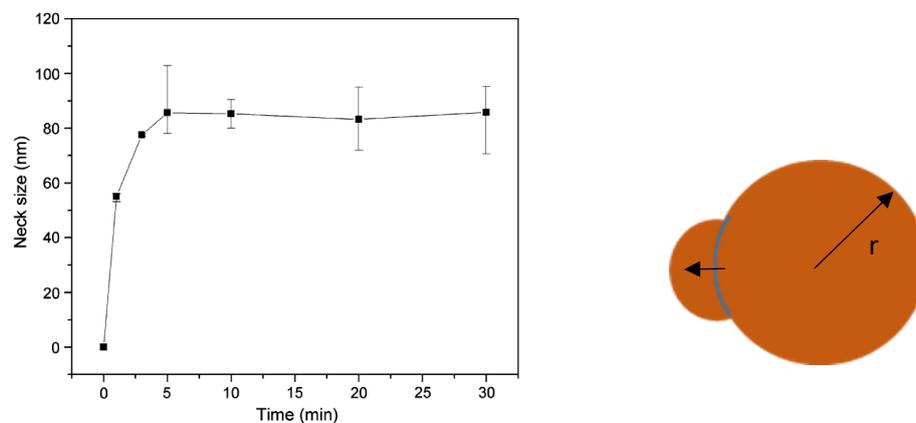


Figure 24 : A gauche : Evolution de la taille des cous de frittage pour des nanoparticules d'argent de 50 nm au cours du temps à 200°C [74]. A droite : schéma de grossissement d'un grain au détriment d'un autre.

Ce modèle des deux sphères s'applique dans le cas où les particules ne sont pas soumises à une contrainte, pour du frittage sans contrainte ou LTPST pour « *Low Temperature and Pressureless Technology* ». L'usage de particules nanométriques lors du frittage diminuera alors le besoin d'apport en énergie pour obtenir un matériau final dense. Ceci s'explique par les phénomènes de diffusion mentionnés précédemment mais aussi par la densité de nombre de joints de grains plus importante pour des distributions nanométriques [69]. De plus ces nanoparticules en se compactant donnent des diamètres de pores très inférieurs à ceux correspondant à une distribution micrométrique.

I.4.4. Le frittage sous contrainte

Pour obtenir des joints denses, très bons conducteurs et résistants mécaniquement, le frittage « simple » n'est pas suffisant. Pour améliorer ces caractéristiques, l'application d'une pression est nécessaire. Il est possible, pour obtenir des densifications maximales, d'appliquer une pression à l'assemblage, c'est le procédé de frittage sous charge. Dans le cas de joints d'électronique de puissance la contrainte appliquée sera uniaxiale, on parle de pressage à chaud, ou *hot pressing* (HP). C'est la technique LTJT [19], [75]. Ainsi pour obtenir des joints les plus denses et les plus résistants mécaniquement, les assemblages sont frittés à des contraintes pouvant dépasser les 10 MPa. Au-delà de ces pressions, les matériaux céramiques employés et les puces d'électronique de puissance risquent de se fracturer sous la trop forte contrainte.

L'application d'une pression à l'échelle macroscopique entrainera des valeurs de pression entre les particules bien plus élevées que la pression appliquée, c'est la pression effective. Cette pression effective peut-être calculée à partir de la théorie de contact de Hertz [76] :

$$\sigma_0 = \frac{3F}{2\pi A^2} \quad \text{I-9}$$

- σ_0 la pression effective (Pa)
- F la force appliquée (N)
- A l'aire de contact entre deux particules (m²)

La pression entre les particules sera alors d'autant plus grande que la dimension des particules sera petite. Il est plus difficile de modéliser le frittage sous charge et ceci à cause des phénomènes de déformations plastiques. L'application d'une pression sur une couche de nanoparticules métalliques génère des déformations plastiques qui entraînent une compaction densifiante. Il est alors possible de calculer la densification en fonction de la

pression appliquée [77]. *Coble*, qui reprend les travaux de *Mackenzie* et *Shuttleworth*, [78] propose un modèle combinant les phénomènes de déformation plastique aux phénomènes de diffusion [79].

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = \frac{15}{2} \left(\frac{D_j \delta_j \Omega}{G^3 RT} \right) \left(P_a \varphi + \frac{2\gamma_{sv}}{r} \right) \quad \text{I-10}$$

- D la densité relative instantanée de compact
- D_j la diffusion aux joints de grain de l'argent ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- Ω le volume d'un atome (m^3)
- t le temps (s)
- T la température (K)
- R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- G la taille de grain (m)
- P_a la pression macroscopique appliquée au lit de poudre (Pa)
- φ un facteur multiplicatif lié à la pression
- γ_{sv} l'énergie de surface solide-vapeur ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
- r le rayon des pores qui peut s'approximer comme suit (m): [76]

$$r = 0,24G(1 - D)^{1/3} \quad \text{I-11}$$

I.4.5. Le cas particulier de nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag

Les phénomènes de frittage des nanoparticules de cuivre enrobées d'argent sont encore relativement peu étudiés. Néanmoins, il semble communément admis que les mécanismes de diffusion d'un système Cu@Ag ne soient pas les mêmes que ceux d'un système composé de particules de cuivre et de particules d'argent dans les mêmes proportions. Il est fait état dans la littérature d'un phénomène de diffusion de la coquille d'argent très prononcé. Sur la Figure 25, *Wang et al.*, ont modélisé les phénomènes de diffusion pour des nanoparticules de quelques nanomètres, [80]–[82].

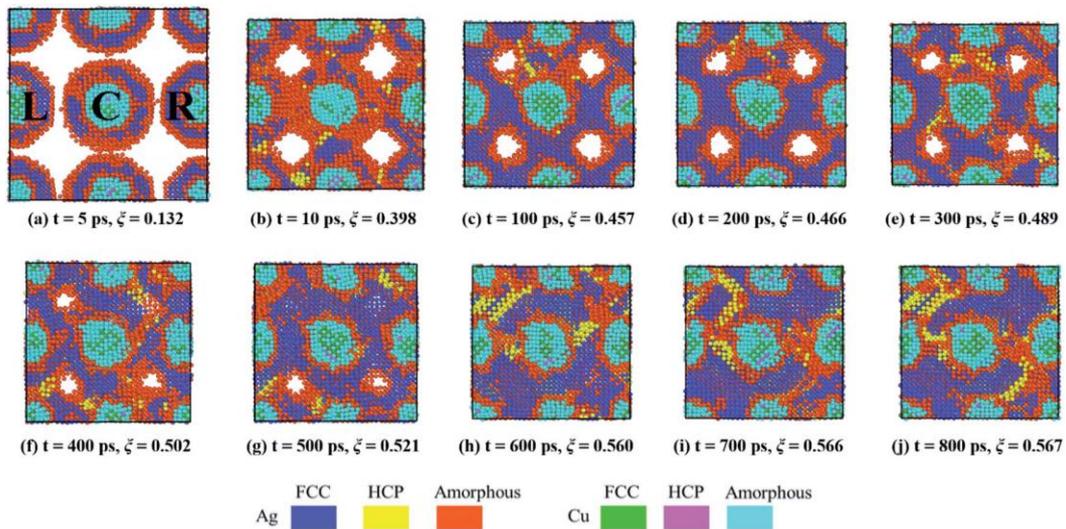


Figure 25 : Modélisation par dynamique moléculaire (Lammps) du frittage entre des nanoparticules Cu@Ag de diamètre 4 nm à 600 K corrélé aux évolutions des structures cristallines des atomes métalliques en fonctions du temps [81].

Plusieurs points remarquables découlent de leurs calculs :

- La diffusion de la coquille d'argent des nanoparticules de Cu@Ag nécessite moins d'énergie que dans le cas des nanoparticules d'argent. Ceci est dû aux écarts de paramètres de maille entre l'argent et le cuivre et donc aux énergies interfaciales entre le cœur et la coquille.
- Des basses températures de frittage (300-600 K) donnent de meilleurs résultats de densification que de hautes températures (900-1000 K), ceci est dû aux cinétiques d'éliminations des pores.
- L'élimination des pores lors du frittage s'effectue à 600 K (327°C).
- La diffusion du cuivre est nulle lors du frittage à une température inférieure à 600K.
- Même à température ambiante, l'agglomération entraîne la diffusion des atomes et la formation de cous de frittage.
- Mécanismes dominants en fonction de la température :
 - A 300K → déformation plastique des nanoparticules dominante.
 - A 1000K → diffusion des atomes d'argent dominante.

Les mêmes chercheurs avancent que le frittage de nanoparticules de Cu@Ag entraîne l'apparition d'une structure cristalline assez rare de l'argent, la structure hexagonale compacte (HC). La structure la plus stable de l'argent étant la structure cubique faces centrées (CFC). L'apparition de cette structure HC particulière a déjà été observée expérimentalement dans le cas de nanoparticules d'argent [83], [84].

I.5. La qualité finale du joint métallique

Une fois la puce assemblée au substrat par frittage, il faut déterminer la qualité du joint final. Pour rappel, les caractéristiques importantes sont la tenue mécanique, le coefficient d'expansion thermique et la conductivité thermique. Toutes ses propriétés sont évidemment liées à la densification finale du matériau. Plus le matériau final sera poreux, plus ses propriétés seront mauvaises. Pour déterminer si un assemblage a une bonne tenue mécanique, il est testé en contrainte en cisaillement. Il existe pour ce test une valeur minimale à atteindre pour une utilisation dans des dispositifs commercialisables, cette valeur est de 12 MPa. Elle est fixée par la norme américaine (MIL-STD-883J). Ce test, le plus répandu, permet de valider la technologie en termes de performance et de se comparer à l'état de l'art.

I.5.1. Tenue mécanique

Le test en cisaillement, schématisé sur la Figure 26, consiste en l'application, sur la puce, d'une force parallèle au joint métallique par un outillage. La force appliquée augmente jusqu'à la rupture du joint métallique. De nombreuses valeurs de rupture en cisaillement sont disponibles dans la littérature, ce qui permet de comparer plusieurs paramètres selon la nature des particules utilisées, la formulation spécifique ou encore les conditions de frittage.

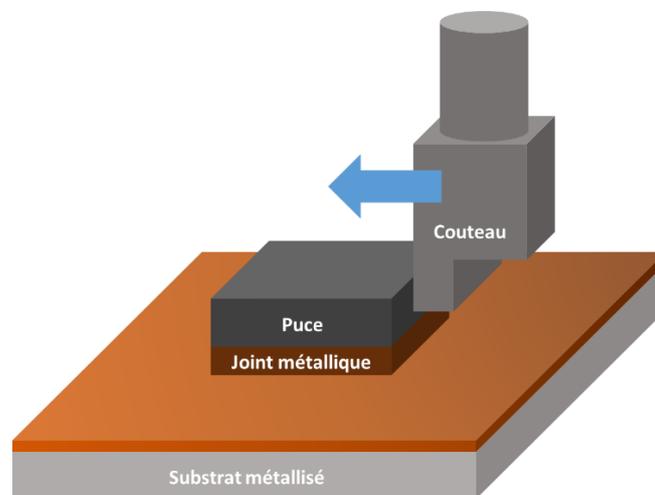


Figure 26 : Montage d'un test de rupture en cisaillement d'un assemblage.

La tenue mécanique d'un joint métallique est directement liée à sa densité. La Figure 27 reprend la tenue en cisaillement de joints frittés à différentes températures en fonction de leur densité. Sur ce graphique, plus la température de frittage est élevée, plus le joint est dense et plus la rupture au cisaillement est importante. Pour une densité de 0,65, après un frittage à 200°C, la rupture a lieu à 20 MPa. Si le frittage est effectué à 300°C, la densité est alors de 0,8 et le joint rompt à 35 MPa. Plus un joint sera dense dans son volume, plus ses

surfaces au contact du composant et du substrat seront denses et plus cela contribuera à augmenter l'adhésion interfaciale. Pour résumer, la cohésion du joint avec les surfaces est meilleure lorsque la densité finale du joint est élevée. La densification est une condition importante pour obtenir des assemblages résistants mécaniquement.

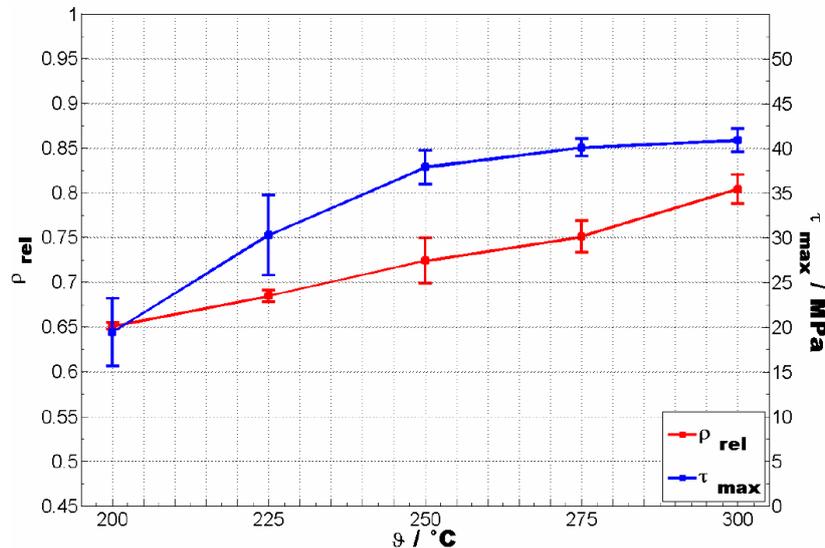


Figure 27 : Tenue mécanique en cisaillement de joints d'argent en fonction de leur température de frittage ainsi que de leur densité relative [85].

Les résultats mécaniques les plus remarquables sont présentés sur le graphique de la Figure 28 représentant la valeur de rupture en cisaillement des joints (généralement une puce Si et un substrat) en fonction de la température de frittage et de la nature des nanoparticules. La valeur minimale à dépasser est représentée par la ligne rouge à 12 MPa (norme MIL-STD-883J). L'atmosphère de frittage est aussi importante, les meilleurs résultats dans le cas du cuivre et Cu@Ag, sont obtenus lors d'un frittage sous atmosphère réductrice (H_2), empêchant toute oxydation. Les valeurs représentées ne prennent pas en compte les assemblages réalisés avec des finitions de substrats complexes (Ag/Ni/Ti), des techniques de frittage telles que le SPS (*Spark Plasma Sintering*), le frittage par ultrasons ou encore par microonde. Ainsi, une fois frittées, les pâtes nanoAg sont capables d'atteindre des valeurs allant jusqu'à 60 MPa. Dans le cas d'une pâte de cuivre, la meilleure valeur obtenue est de 48 MPa, néanmoins le joint a été fritté dans une atmosphère réductrice à 350°C. Le frittage sous atmosphère réductrice est un bon moyen d'empêcher l'oxydation, toutefois cette technique est difficilement transférable à l'industrie car elle nécessite des équipements spécifiques et reste aussi dangereuse.

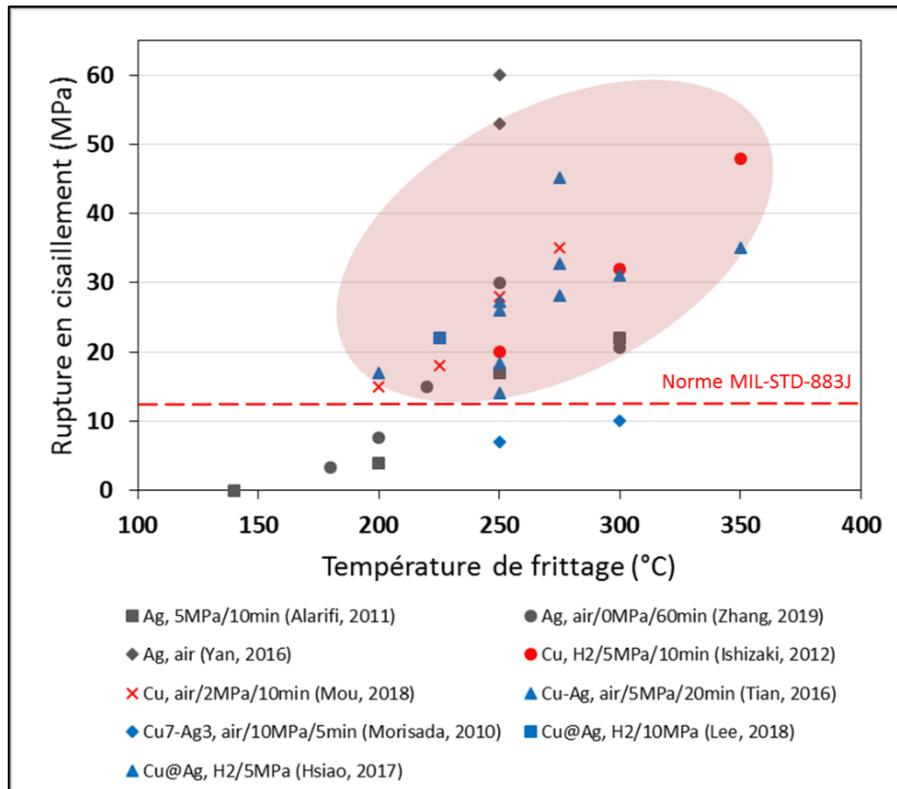


Figure 28 : Valeurs de rupture en cisaillement pour des nanopâtes dans la littérature en fonction de la température de frittage, de la nature chimique des particules (Cu, Ag et Cu-Ag) de l'atmosphère, de la contrainte et de la durée de frittage, pour des surfaces Cu.

1.5.2. Mesure de la densification – suivi du frittage

Comme énoncé précédemment, la plupart des propriétés recherchées sont le résultat d'une densification élevée des nanoparticules. Un joint métallique dense aura une meilleure tenue mécanique et de meilleures propriétés de conductivité thermique. Pour mesurer et suivre la densification d'un matériau, il existe plusieurs techniques directes ou indirectes.

L'observation de la microstructure à l'intérieur d'un joint, après densification, est possible en microscopie électronique étant donnée la bonne conductivité des assemblages. La difficulté de l'observation réside dans la préparation de l'échantillon. Pour observer un joint à cœur il existe plusieurs techniques de préparation :

- Par polissage mécanique, à l'aide de matériaux abrasifs.
- Par une attaque par un faisceau d'ions, ou FIB (*Focused Ion Beam*), pour une observation fine de la microstructure du matériau fritté [86].

L'observation de la microstructure permet alors d'étudier la taille des grains mais aussi les cous de frittage, la densification ainsi que la porosité fermée et ouverte. Dans le cas de l'assemblage d'un joint d'argent à 280°C sous 12 MPa pendant 3 min, joint visible sur la Figure

29, la porosité résiduelle, calculée par traitement d'image, est de 14%. Les auteurs parlent aussi d'une porosité de 22% dans le cas d'un frittage à 3 MPa.

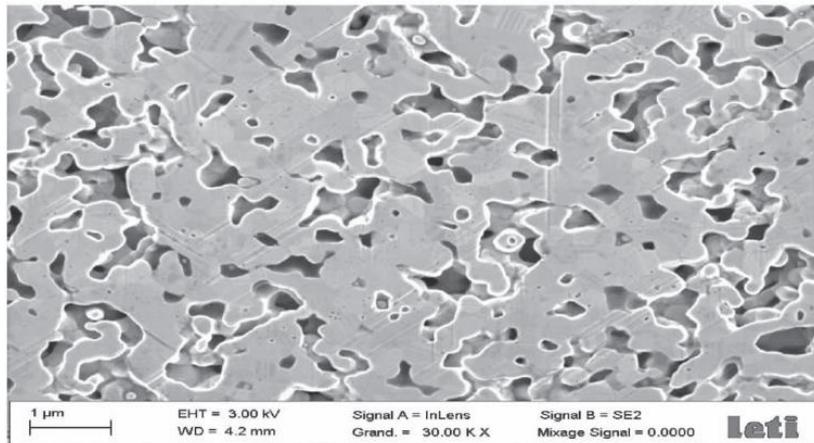


Figure 29 : Vue MEB en coupe d'un joint argent fritté (Argomax 8010) à 280°C, 12MPa pendant 3 min ; préparé par FIB [87].

L'imagerie en tomographie par rayons X de la Figure 30 permet de suivre le frittage de particules et d'obtenir des images 3D au cours du processus. Seulement la microtomographie, même sur des dispositifs synchrotron, n'est pas encore assez développée en terme de résolution pour observer ces phénomènes au sein d'une distribution nanométrique [88], [89].

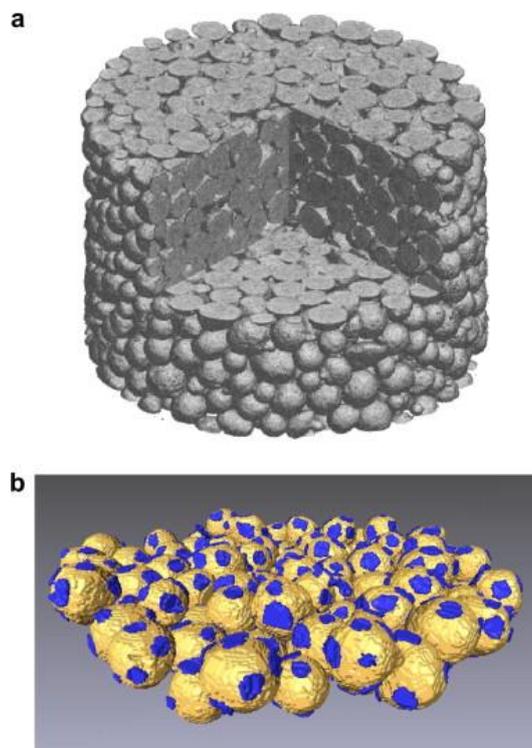


Figure 30 : Vue d'une image 3D d'un compact de microparticules de cuivre avant frittage et en début de frittage par microtomographie RX sur faisceau synchrotron [88].

Une des techniques les plus utilisées pour le suivi de la densification en temps réel est la dilatométrie [90]. Cette mesure à l'avantage de pouvoir mesurer la densification du matériau en fonction de la température et du temps. Sur la Figure 31, le suivi du frittage en direct se fait par la mesure de la variation de l'axe longitudinal de l'objet étudié en fonction du temps et de la température. Cette mesure permet à l'aide de calculs de remonter à la porosité et au taux de densification du système. Les calculs sont détaillés plus tard dans le chapitre sur le frittage (cf. § V.1.1.). Habituellement, cette technique est employée pour suivre le frittage de pièces épaisses, mais la précision de certains dilatomètres permet de mesurer la densification de fines couches comme dans le cas de joints d'assemblage. Cette méthode permet alors d'observer les effets de la taille des particules sur la densification. De plus les dilatomètres sont équipés pour appliquer de faibles contraintes uniaxiales dans le but d'observer les effets de la contrainte sur la densification du matériau.

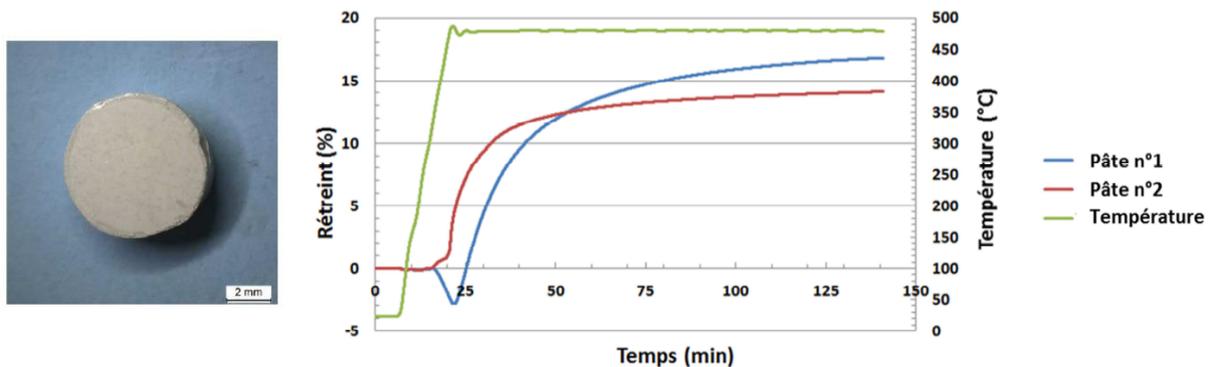


Figure 31 : Cliché et courbes de rétreint obtenues par dilatométrie pour des pâtes d'argent sous formes de pastilles déjà déliantées et pré-frittées, en fonction du temps et de la température, sans application de contrainte [70].

I.6. Conclusions sur l'état de l'art

L'état de l'art sur l'assemblage de puce sur substrat par des nanopâtes métalliques de frittage, en électronique de puissance, est déjà riche. Il existe un grand nombre de pâtes commerciales à base de nanoparticules d'argent, mais seulement quelques-unes à base de cuivre. Les rares pâtes à base de nanoparticules de cuivre commercialisées sont peu stables, s'oxydent rapidement lors du stockage et sédimentent. Pour développer ces pâtes à base de cuivre il est primordial de protéger et stabiliser ces nanoparticules. Pour arriver à ce résultat, deux techniques d'encapsulation principales semblent les plus prometteuses : l'enrobage avec des polymères et l'encapsulation avec un autre métal, très souvent l'argent. L'encapsulation des

nanoparticules dans une couche d'argent pourrait alors en plus renforcer les phénomènes de frittage et les propriétés finales du joint fritté. De telles encapsulations ont pour but de pouvoir stocker les nanoparticules sans déstabilisation et de pouvoir les fritter entre 200 et 300°C, de préférence sous air.

La synthèse de nanoparticules de cuivre peut alors se faire par différentes voies. La voie polyol semble la mieux maîtrisée et permet, en faisant varier les quantités des différents réactifs, de contrôler le diamètre moyen. Une fois synthétisées, il est possible de les enrober avec différentes natures de matériaux organiques ou inorganiques. L'enrobage par une couche d'argent se fait par un phénomène d'oxydo-réduction, aussi appelé déplacement galvanique.

Les nanoparticules obtenues par synthèse et encapsulation peuvent être incorporées dans des pâtes de frittage déposables par sérigraphie. Pour cela, les nanoparticules sont mélangées à une matrice comportant plusieurs composés organiques. Les organiques ont le rôle d'apporter des propriétés rhéologiques et de faciliter l'assemblage. Les pâtes résultantes peuvent être déposées par sérigraphie, à travers un masque d'épaisseur précise, pour obtenir des dépôts homogènes.

Une fois déposées, l'étude du frittage des nanoparticules montre que l'activation des phénomènes de diffusion densifiant nécessite moins d'énergie pour des particules à l'échelle nanométriques. Une bonne technique pour suivre l'évolution de la densification de ces systèmes est la dilatométrie. Toutes ces études ont pour but d'assembler des puces à leur substrat. Pour obtenir un assemblage performant, la densité finale des joints doit être élevée. Une bonne densité finale permet d'obtenir de bonnes propriétés de conduction mais aussi une résistance mécanique du système puce/joint/substrat la meilleure possible. La résistance mécanique de ce type d'assemblage est alors mesurée par un test de cisaillement. La résistance minimale à atteindre pour ce type de joint est de 12 MPa, selon une norme sur les modules d'électronique de puissance. Pour déterminer les densités finales obtenues, il faut pouvoir observer le cœur du joint par préparation. L'observation au cœur permet alors d'obtenir des informations sur la porosité, la taille de grains et celles de pores. Les nanopâtes de frittage à base de cuivre ont pour but de remplacer les pâtes 100% argent afin de diminuer les coûts dans l'assemblage de puissance.

Le schéma de la Figure 32 reprend les objectifs de ces travaux pour parvenir à une solution finale innovante à base de cuivre pouvant être intégrée dans des modules de puissance. Le point de départ est la synthèse des nanoparticules de cuivre ainsi que leur enrobage. Les nanoparticules doivent alors être formulées en pâtes de frittage pour la sérigraphie et enfin être intégrées en densifiant les nanoparticules par frittage dans des conditions les moins contraignantes. A chaque grande partie les matériaux obtenus sont analysés et caractérisés par diverses techniques.

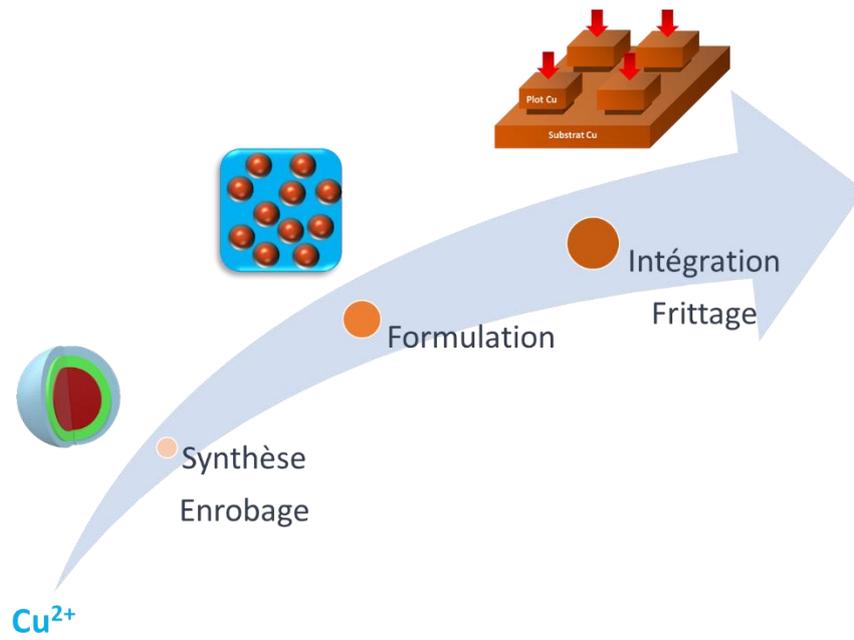


Figure 32 : Schéma des différents objectifs de ces travaux de thèse.

Chapitre II : Synthèse et enrobage des nanoparticules de cuivre

La synthèse de nanoparticules de cuivre est effectuée à partir d'une synthèse polyol en présence d'un polymère PVP qui enrobe la surface des nanoparticules. L'ajout d'une coquille d'argent à ce système est possible par déplacement galvanique qui permet de déposer de faibles épaisseurs. Pour augmenter ces épaisseurs d'argent, différents post-traitements sont effectués. Ces nanoparticules cœur-coquille sont par la suite synthétisées en grand volume pour obtenir des quantités conséquentes nécessaires à l'obtention de pâtes chargées.

II.1. Synthèse des nanoparticules de cuivre

II.1.1. Synthèse de nanoparticules de cuivre par réduction dans un milieu polyol

Comme énoncé dans la précédente partie, la meilleure solution pour obtenir des nanoparticules de cuivre est la voie ascendante. Une synthèse, inspirée de la littérature et entraînant l'obtention de nanoparticules de 40 nm de diamètre de moyenne, est employée et modifiée pour former les nanoparticules de cuivre nécessaires aux études d'oxydation et de frittage [37].

Le solvant polyol, dans ce cas de l'éthylène glycol, permet de travailler sous atmosphère ambiante car l'éthylène glycol est un solvant possédant des propriétés réductrices ; ce point sera discuté dans la partie traitant de l'enrobage par l'argent (§ II.3.2.). Tous les réactifs employés dans la synthèse sont listés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Réactifs utilisés lors de la synthèse de nanoparticules de cuivre.

Réactif	Rôle	Quantité pour un volume de 50mL (mol)	Formule
Ethylène glycol	Solvant	50 (mL)	<chem>OCCO</chem>
Polyvinylpyrrolidone 29000 g.mol ⁻¹	Dispersant	1,04.10 ⁻⁴	<chem>*CC1(C)CCN(C1)C(=O)C</chem>
Nitrate de Cu (II) hemipentahydraté	Précurseur métallique	0,01	<chem>Cu(NO3)2.2,5H2O</chem>
Hypophosphite de sodium monohydraté	Agent réducteur	0,12	<chem>NaH2PO2.H2O</chem>

Le schéma de la Figure 33 illustre la procédure employée pour la synthèse de nanoparticules de cuivre enrobées de PVP.

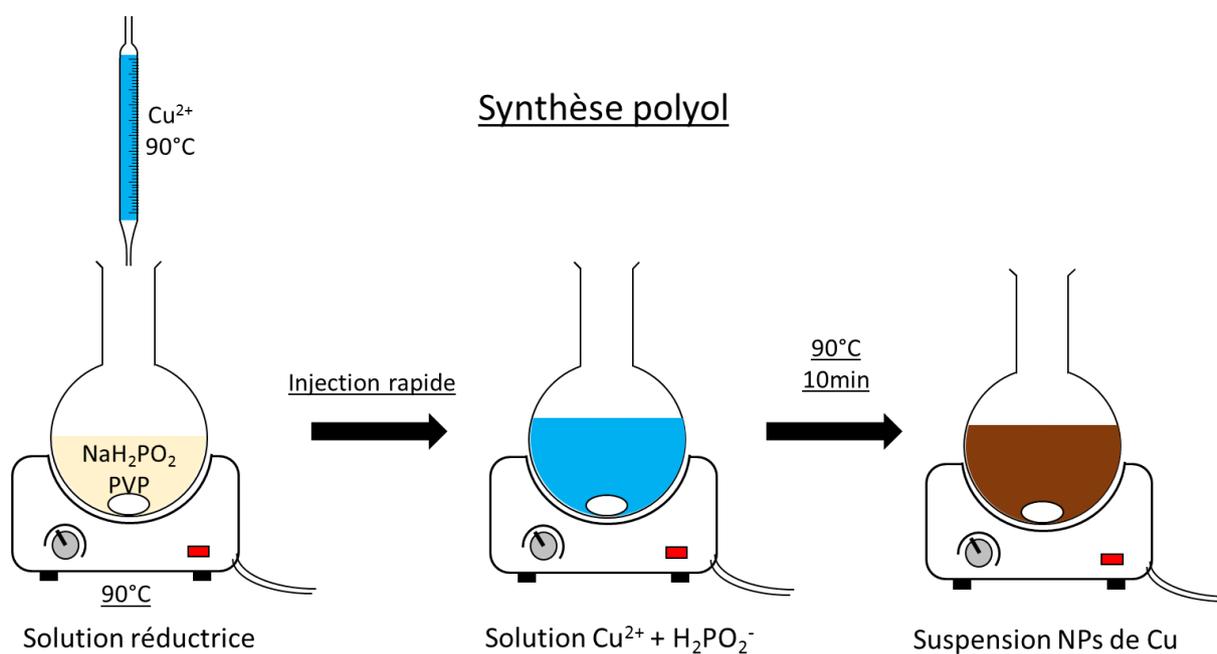


Figure 33 : Illustration du processus de la synthèse polyol de nanoparticules de cuivre.

Le protocole de la synthèse des nanoparticules est décrit ci-dessous pour un volume final de 50 mL de dispersion.

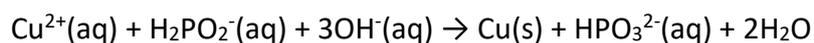
Solution 1, dans un ballon de 100 mL : insertion de 40 mL d'éthylène glycol (EG) et élévation de la température du solvant à 90°C, dans un bain d'huile. Le polymère polyvinylpyrrolidone, 29000 g/mol, est ensuite solubilisé dans l'éthylène glycol, toujours à 90°C ainsi que l'agent réducteur hypophosphite de sodium. La solution prend une teinte légèrement jaune.

Solution 2, dans un ballon de 50 mL : insertion de 10 mL d'éthylène glycol et élévation à 90°C dans un second bain d'huile. Addition et solubilisation d'un sel de nitrate de cuivre hydraté, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, dans l'éthylène glycol à 90°C. L'éthylène glycol se colore en bleu par la libération des ions Cu^{2+} en solution.

La solution **2** est prélevée dans une pipette préchauffée de 10 mL et rapidement injectée dans la solution **1**. La solution **2** de Cu^{2+} ne doit pas trop refroidir entre le prélèvement et l'injection.

La solution résultante, contenant les ions et l'agent réducteur, est chauffée encore pendant 10 min à 90°C. La Figure 34 est une photographie de prélèvements effectués toutes les minutes jusqu'à 5 min, illustrant le changement de couleur au cours du temps. La solution, au départ bleue, passe par le jaune, se trouble et s'obscurcit au bout de seulement 1 min. La température de la solution monte alors au-dessus de 100°C et un dégagement gazeux apparaît durant une vingtaine de secondes. Au bout de 5 min, la dispersion finale est rouge brique. La suspension récupérée est ensuite lavée par centrifugation. Le processus de lavage est discuté par la suite.

L'intérêt de l'emploi de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur est que celui-ci est un agent réducteur fort qui est moins toxique que l'hydrazine, agent réducteur très fort. A partir de la 2^{ème} minute de réaction, la réduction des ions Cu^{2+} est alors très rapide et exothermique. La température montant au-dessus de 100°C, cela entraîne l'ébullition des molécules d'eau présentes dans la solution, provenant des réactifs hydratés du précurseur de cuivre et de l'hypophosphite de sodium. Le polymère PVP a un rôle de dispersant mais aussi de protecteur des nanoparticules dans cette synthèse. La réduction des ions Cu^{2+} par les ions hypophosphites se fait selon la réaction suivante :



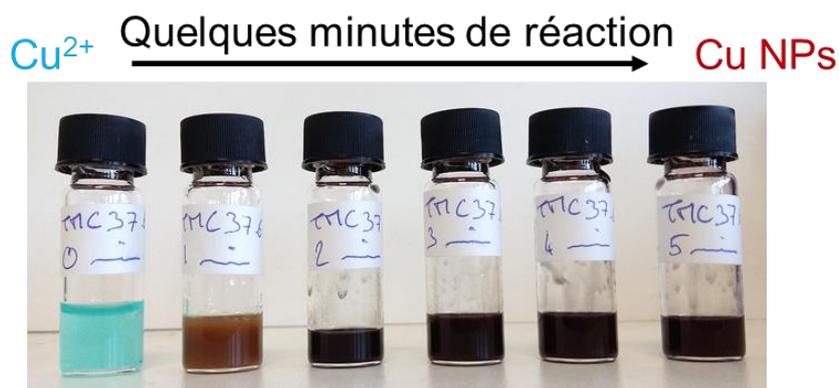


Figure 34 : Prélèvements d'une synthèse de nanoparticules de cuivre au cours du temps, à 0, 1, 2, 3, 4 et 5 min à 90°C pour un ratio Cu/Réducteur de 1:4.

Pour observer les particules obtenues, la suspension est centrifugée et redispersée deux fois dans l'éthanol, puis diluée et enfin déposée sur un substrat de silicium afin d'être analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure 35 est une observation MEB permettant de déterminer visuellement le diamètre et la dispersion des particules.

L'observation en microscopie électronique montre des agrégats de nanoparticules prises dans du polymère. Ce genre d'agrégat n'est pas significatif des particules en suspension. Ils sont certainement formés lors du séchage du dépôt sur le silicium. L'évaporation de l'éthanol déstabilise les nanoparticules qui s'agrègent par capillarité. La suspension est alors constituée de nanoparticules ayant un diamètre moyen de 99 ± 37 nm (moyenne faite sur 200 mesures). Cette dispersion entre dans la limite de la classification des nanoparticules (<100 nm). Dans ces mêmes conditions, *Jianfeng et al.* obtiennent un diamètre moyen de 40 nm [37].

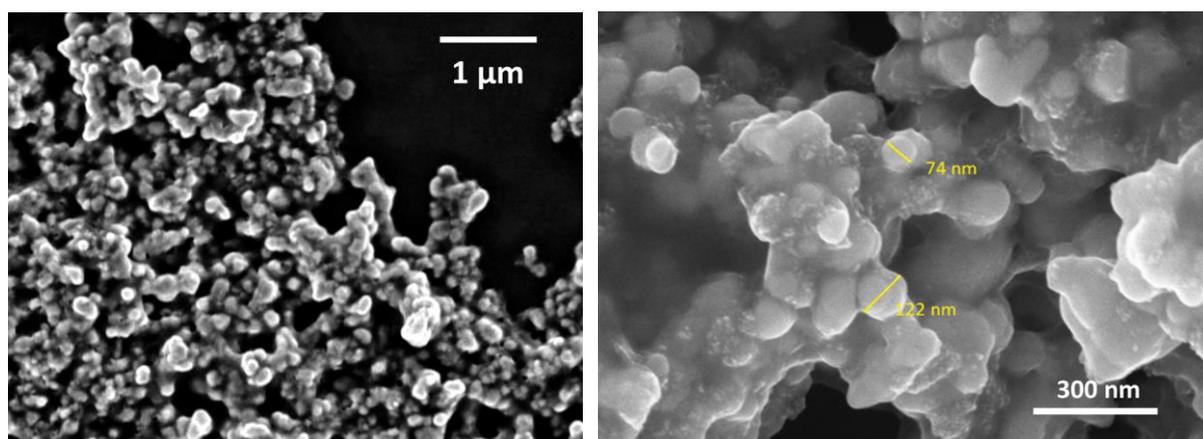


Figure 35 : Cliché MEB d'une suspension de nanoparticules de cuivre lavées avec de l'éthanol avec un ratio Cu:AgentRéducteur de 1:4.

Comme pour les analyses MEB, une dispersion de nanoparticules de cuivre dans l'éthanol est déposée sur une lame de verre pour être analysée par diffraction de rayons X (DRX). Le dépôt se fait à l'aide d'une pipette pasteur sur la lame de verre chauffée à 50°C par une plaque chauffante, pour évaporer l'éthanol. Le diffractogramme de la Figure 36 montre la présence de trois pics distincts à 43°, 50° et 74°. Ces trois pics correspondent bien à du cuivre cristallisé selon une maille cubique faces centrées (CFC), sans traces d'autres éléments.

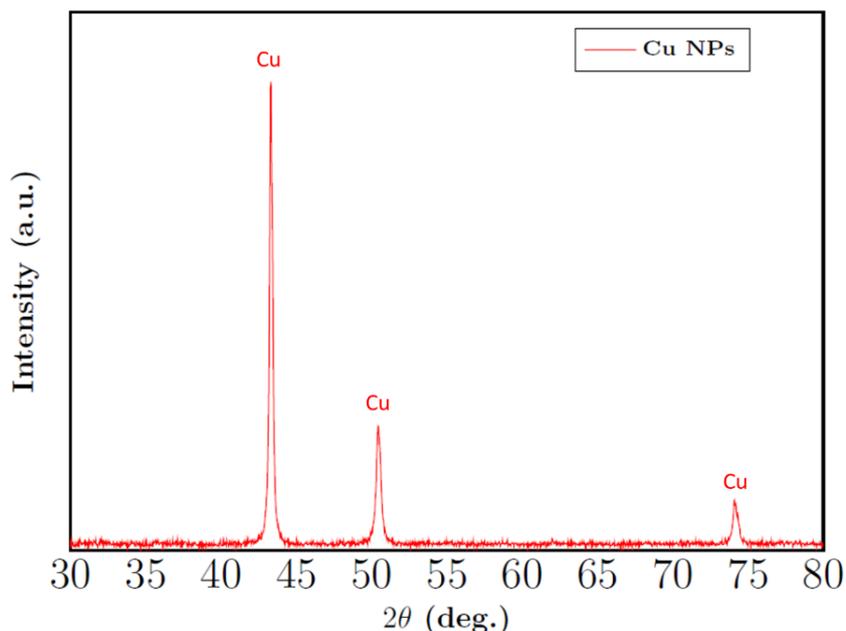


Figure 36 : Diffractogramme RX d'une suspension de nanoparticules de cuivre déposée sur une lame de verre.

Les analyses MEB et DRX confirment l'obtention de nanoparticules de cuivre, toutefois, le diamètre obtenu est à la limite de la classification nanométrique. Les paramètres de synthèse comme la température et les concentrations en réactifs sont susceptibles d'être modifiés pour obtenir des distributions de taille de nanoparticules différentes.

II.1.2. Contrôle du diamètre par variation des cinétiques de germination et de grossissement

Pour faire varier le diamètre des particules et obtenir des distributions inférieures à 100 nm, certains paramètres de synthèse sont modifiés. Quatre paramètres sont testés : la nature du précurseur, la température de synthèse, la nature de l'agent réducteur et la concentration en agent réducteur.

Nature du précurseur : premièrement, un précurseur de sulfate de cuivre est employé à la place du nitrate de cuivre, dans les mêmes conditions de synthèse que précédemment. Ce précurseur est employé dans la littérature pour l'obtention d'une distribution de nanoparticules de 30 nm [32]. L'observation de la suspension en microscopie de la Figure 37 a), confirme l'obtention de particules de diamètre de 34 ± 9 nm (200 mesures). Seulement le cliché montre aussi la présence de bâtonnets dans la suspension qui, par contraste, ne semblent pas correspondre à du cuivre. L'analyse du diffractogramme, Annexe 1, confirme que ces bâtonnets ne sont pas formés de cuivre mais d'un sel de sulfate de sodium (Na_2SO_4). La présence de ce sel s'explique par le fait que celui-ci n'est pas soluble dans l'alcool mais soluble dans l'eau. L'emploi du sulfate de cuivre nécessite des étapes de lavage dans l'eau, ce qui entraînerait un risque d'oxydation des particules trop élevé. Cette alternative n'est alors pas envisageable.

Nature de l'agent réducteur : dans un second temps, l'hypophosphite de sodium est remplacé par un agent réducteur ne possédant pas de sodium pour éviter la formation du sulfate. L'acide ascorbique est connu pour la synthèse de particules de cuivre dans la littérature [91]. La synthèse est alors effectuée toujours dans les mêmes conditions de température et de concentration. Le caractère réducteur de la solution devient alors trop faible et la réaction est chauffée durant 60 min. Sur la Figure 37 b), les particules récupérées sont des microparticules (μPs) avec un diamètre moyen de 560 ± 125 nm.

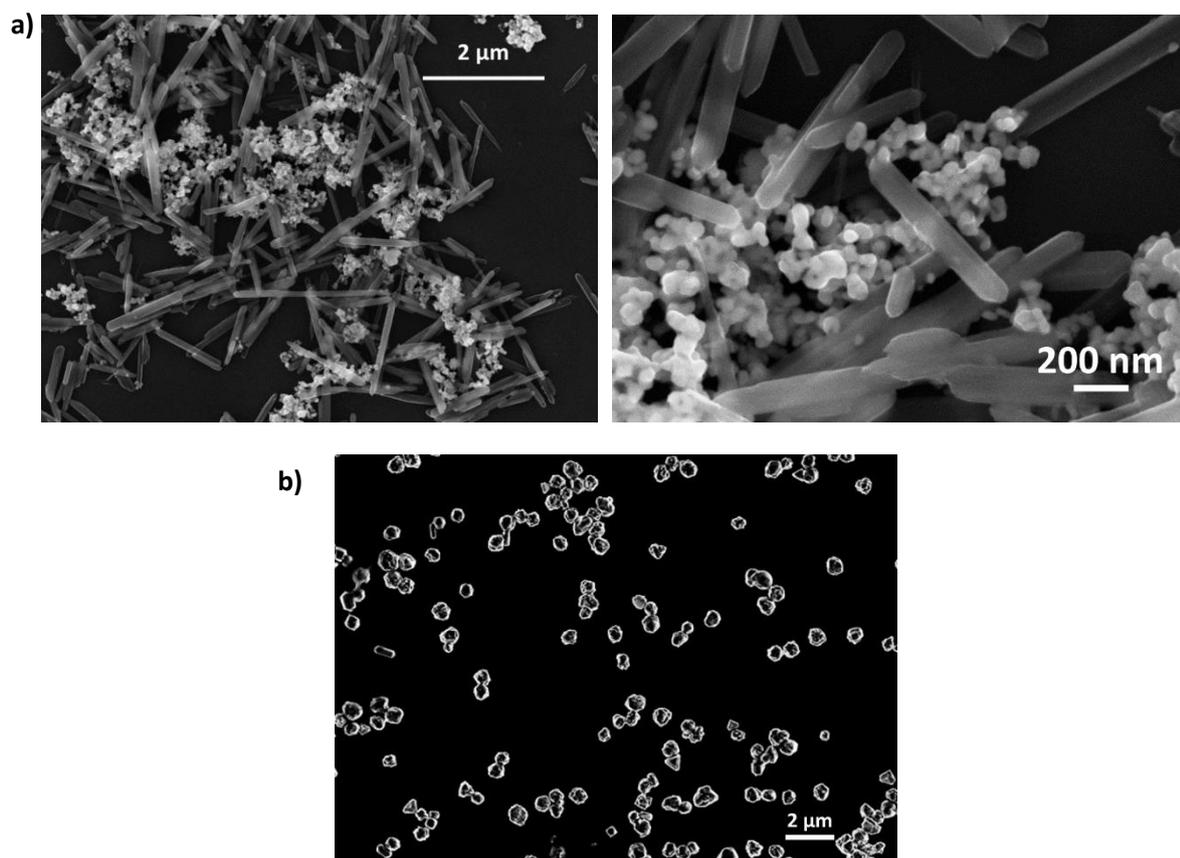


Figure 37 : Clichés MEB de suspensions de particules de cuivre synthétisées à partir : a) d'un précurseur de sulfate de cuivre hemipentahydraté et d'hypophosphite de sodium ; b) de sulfate de cuivre et d'acide ascorbique.

Température de synthèse : la seconde stratégie est de tester d'autres températures de réaction. Pour la même synthèse avec du nitrate de cuivre et de l'hypophosphite de sodium, deux autres températures sont testées, à 70 et à 120°C. A 70°C, les particules de cuivre présentent un diamètre de 161 nm. Une température inférieure à 90°C entraîne des cinétiques de formations trop faibles pour l'obtention de nanoparticules. A 120°C, la réduction se fait directement dès l'introduction de la solution des ions Cu^{2+} . La Figure 38 représente les nanoparticules synthétisées à 120°C. Le résultat est que le diamètre moyen varie légèrement, il est mesuré à 103 ± 37 nm. Dans ce cas il est difficile de comparer les résultats, car au-dessus de 110°C, l'éthylène glycol s'oxyde et devient très réducteur. Ce domaine de température correspond aux synthèses des nanofils d'argent, sans ajout d'agent réducteur [92].

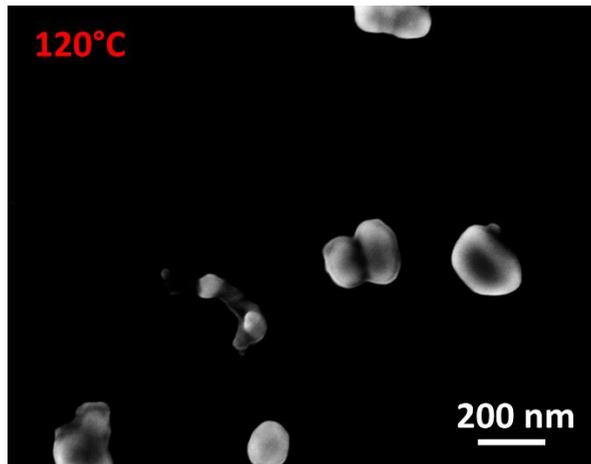


Figure 38 : Cliché MEB d'une suspension de nanoparticules de cuivre synthétisées à 120°C.

Concentration en agent réducteur : l'augmentation de cette concentration doit permettre d'atteindre des cinétiques de réduction et de germination plus importantes. Si ces cinétiques sont plus élevées, cela doit favoriser l'obtention de distributions de nanoparticules de diamètres inférieurs, comme l'illustre le schéma de la Figure 39. La présence plus importante en agent réducteur a pour effet de réduire une quantité plus importante de cuivre sur une durée plus courte. Les atomes de cuivre réduits se regroupent alors en un nombre plus élevé de germes. L'étape de germination est favorisée au détriment de l'étape de croissance, étape où les atomes de cuivre réduits sont moins nombreux pour accroître le diamètre des particules. Ce sont les lois de germination, mûrissement et croissance.

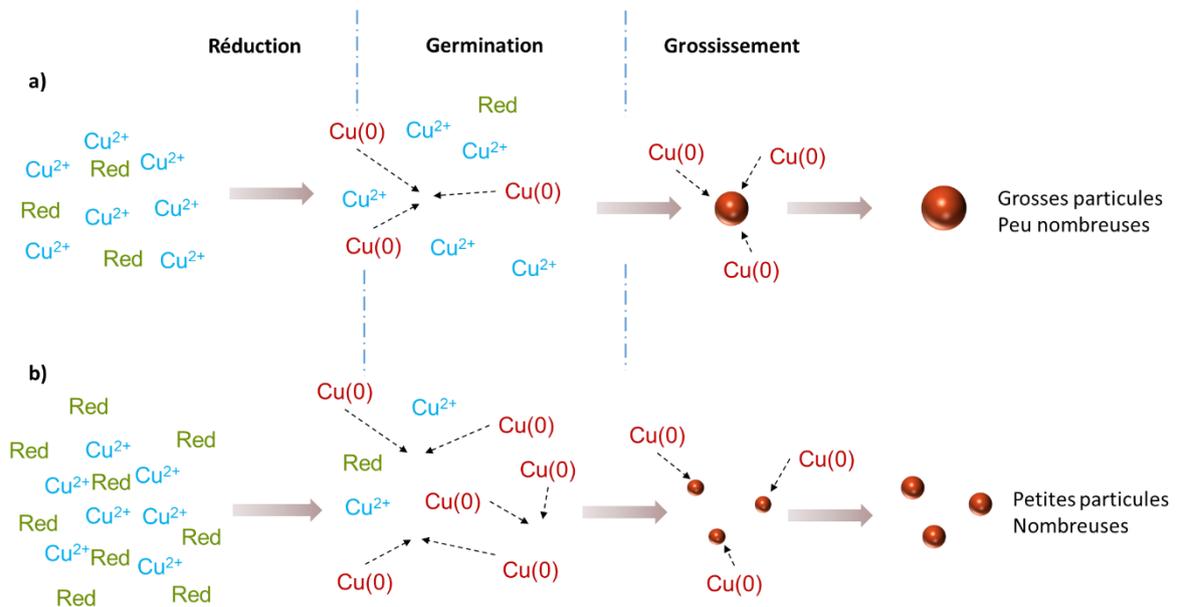


Figure 39 : Illustration des étapes de grossissement des nanoparticules de cuivre en fonction de la concentration en agent réducteur dans la solution ; a) faible concentration en agent réducteur ; b) forte concentration en agent réducteur.

Ce paramètre est alors ajusté et le ratio de cuivre sur agent réducteur est modifié jusqu'à atteindre les limites de solubilité de l'hypophosphite de sodium dans l'éthylène glycol. Quatre ratios Cu^{2+} : Agent Réducteur sont alors étudiés, de 1:4 jusqu'à 1:50. Comme le montre la Figure 40, l'observation des dispersions résultantes confirme la tendance de la diminution du diamètre avec l'augmentation de la quantité en agent réducteur. Ainsi, pour un ratio de 1:12, le diamètre moyen est de 77 ± 40 nm et dans le cas de la limite de solubilité de l'hypophosphite, le diamètre moyen atteint est de 36 ± 30 nm.

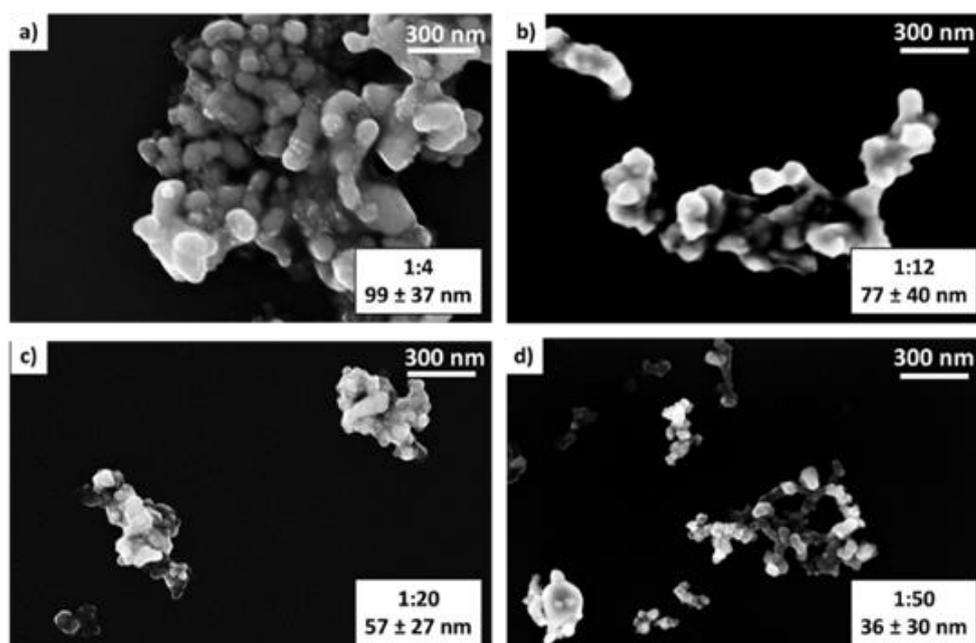


Figure 40 : Clichés MEB de l'évolution du diamètre moyen de différentes distributions de nanoparticules de cuivre en fonction du ratio molaire d'ions Cu^{2+} : Agent réducteur ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Les études d'enrobage polymère et métallique, ainsi que les études d'oxydation et de densification, sont menées par la suite sur des nanoparticules de cuivre de 77 nm (ratio Cu^{2+} : Agent réducteur de 1:12).

II.2. Rôle du polymère polyvinylpyrrolidone

II.2.1. Lavage et ajustement de l'épaisseur de PVP

Le rôle du polymère polyvinylpyrrolidone (PVP) dans la synthèse est de stabiliser la dispersion en évitant les phénomènes d'agrégation et de sédimentation des nanoparticules de cuivre. Or, comme énoncé dans le chapitre précédent, le polymère PVP a aussi un rôle protecteur des particules. Celui-ci se fixe à la surface des particules métalliques par ses atomes d'oxygène. Ce polymère possède des propriétés de solubilité différentes selon le solvant dans lequel sont

dispersées les nanoparticules. Il est intéressant d'étudier l'épaisseur de PVP autour des particules selon la nature du solvant utilisé au lavage mais aussi selon le nombre de lavages. Les solvants testés sont l'eau déionisée, le méthanol, l'éthanol (96%), l'hexane, l'oleylamine et le chloroforme. Le Tableau 7 répertorie les solvants testés pour la redispersion des nanoparticules après centrifugation, et la stabilité des nanoparticules après l'étape de lavage selon la nature du solvant. La dispersion des nanoparticules dans l'hexane et le chloroforme ne donne pas une bonne stabilité des nanoparticules en suspension. Pour les solvants oleylamine, éthanol, méthanol et l'eau, les suspensions sont à premières vues stables. Toutefois, après quelques minutes, une coloration bleue apparaît dans les suspensions dans l'oleylamine et dans le méthanol. Cette coloration est la marque du relargage d'ions Cu^{2+} en solution. Dans l'eau, une légère agrégation des nanoparticules se produit. Le résultat le plus concluant est celui avec l'éthanol, la suspension reste stable et le surnageant, une fois la suspension centrifugée, est incolore.

Tableau 7 : Liste des solvants testés pour le lavage des nanoparticules de cuivre après synthèse.

Solvant	Redispersion	Remarques
Eau	OK	Légère agrégation
Méthanol	OK	Relargage Cu^{2+}
Ethanol	OK	-
Hexane	Négatif	-
Oleylamine	OK	Relargage Cu^{2+}
Chloroforme	Négatif	-

Le polymère PVP possède une plus grande solubilité dans l'eau que dans l'éthanol. Dans l'optique d'étudier l'impact des lavages sur l'épaisseur de polymère, différents lavages sont testés avec plusieurs étapes de centrifugations et de redispersions. Les processus de lavage sont illustrés sur la Figure 41. Trois échantillons sont préparés. L'échantillon A est centrifugé et redispersé deux fois dans l'éthanol. L'échantillon B est lavé une fois avec de l'eau déionisée (EDI) et une fois avec de l'éthanol. Enfin l'échantillon C est lavé trois fois dans l'eau et une fois dans l'éthanol. Le dernier solvant employé est toujours de l'éthanol pour faciliter l'étape de séchage.

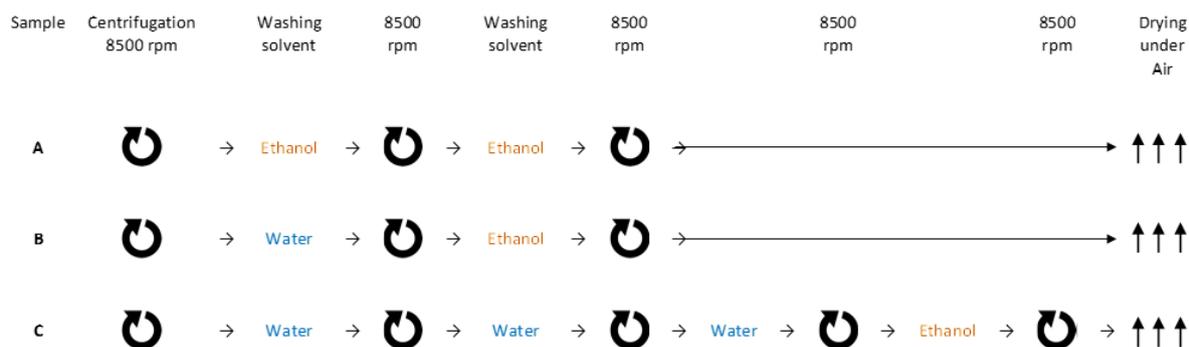


Figure 41 : Processus de lavage par centrifugation et redispersion de suspensions de cuivre en fonction du solvant employé pour l'étude de l'épaisseur de PVP autour du cuivre, séchage effectué à température ambiante sous air.

Les trois échantillons en suspension dans l'éthanol sont déposés sur une grille en or recouverte de carbone, pour l'observation des nanoparticules en microscopie électronique à transmission (MET). La Figure 42 présente des imageries MET permettant d'observer des épaisseurs d'enrobage différentes selon la préparation de l'échantillon. Dans le cas de l'échantillon A, lavé uniquement avec de l'éthanol, l'épaisseur moyenne de PVP autour des nanoparticules est de 12 nm. Lorsqu'une unique redispersion dans l'eau déionisée est effectuée, l'épaisseur moyenne passe alors à 5 nm. Dans le dernier cas, après trois lavages à l'EDI, l'épaisseur finale est de 2 nm. La PVP est donc bien plus sensible au lavage dans l'eau déionisée. La méthode de rinçage et la nature du solvant impactent bien l'épaisseur de polymère autour des nanoparticules.

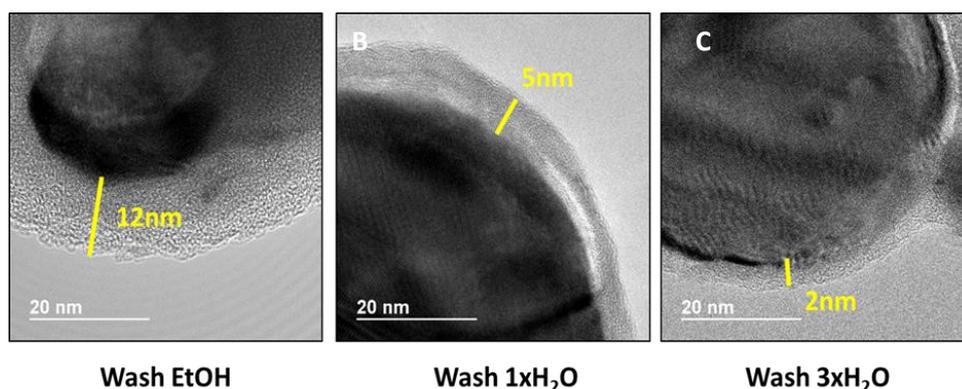


Figure 42 : Clichés MET de nanoparticules de cuivre avec différentes épaisseurs de PVP en fonction de la méthode de lavage.

Le schéma de la Figure 43 illustre la variation d'épaisseur de l'enrobage du polymère PVP en fonction du solvant employé lors du lavage des nanoparticules. Pour étudier l'enrobage

métallique à base d'argent, les nanoparticules de cuivre, enrobées de PVP, sont lavées deux fois dans l'éthanol de synthèse par centrifugation, puis redispersées dans de l'éthylène glycol.

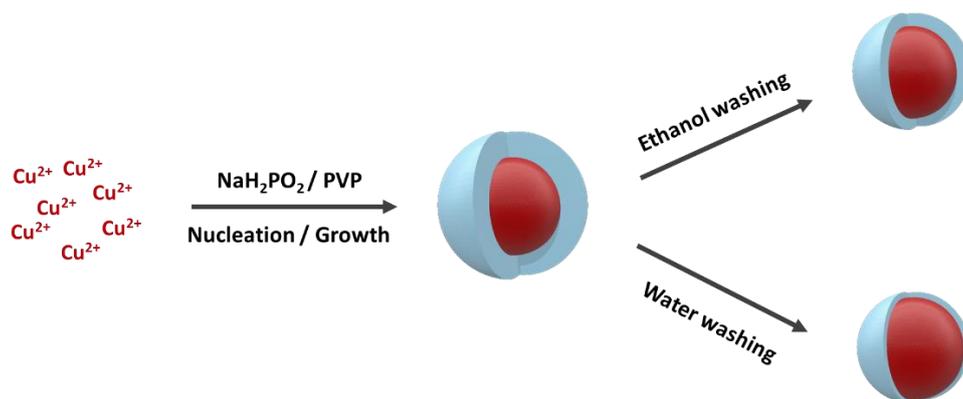
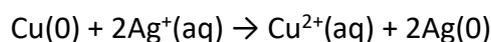


Figure 43 : Représentation de la synthèse et de l'épaisseur de PVP autour d'une nanoparticule de cuivre en fonction du lavage appliqué.

II.3. Enrobage métallique

II.3.1. Phénomène d'oxydo-réduction – Le déplacement galvanique

Il existe plusieurs solutions d'enrobage métallique autour des particules de cuivre. La plus simple est de mettre un œuvre un métal qui se dépose sans apport d'énergie extérieure, par procédé *electroless*. La nature de la coquille métallique ne doit pas trop diminuer les propriétés de conduction et de diffusion du cuivre. Enfin, le métal constituant de la coquille doit avoir un potentiel d'oxydo-réduction, ou RedOx, supérieur à celui du cuivre. Cela permet au métal, sous forme ionique, ajouté en solution, de se fixer par un phénomène naturel d'oxydo-réduction autour de la particule. Ce phénomène est couramment appelé déplacement galvanique. Comme métaux répondant à ce critère, on retrouve l'or (Au), l'argent (Ag), le platine (Pt) ou encore le palladium (Pd). Pour une question de coût évidente, le choix de l'argent est le meilleur, son couple RedOx est de 0,8 V tandis que celui du cuivre est de 0,3 V. Un autre intérêt est que celui-ci ne s'oxyde pas lors d'une élévation en température et que ses propriétés de diffusion sont supérieures à celles du cuivre. L'enrobage de micro ou nanoparticules de cuivre par une coquille d'argent est connu, deux ions Ag^+ récupèrent deux électrons d'un atome de cuivre qui est alors relargué sous forme d'ion Cu^{2+} :



Pour faire l'enrobage des nanoparticules de cuivre par une coquille d'argent en déplacement galvanique (DG), une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) dans l'éthylène glycol est préparée à température ambiante (solution d' Ag^+).

Dans un **premier essai**, la solution d'Ag⁺ est ajoutée par goutte à goutte directement dans une suspension de nanoparticules de cuivre, non lavées, à température ambiante et sous agitation. Au bout de quelques secondes, toutes les nanoparticules présentes en suspension s'agrègent et sédimentent. Ces phénomènes de déstabilisation montrent que la suspension de cuivre brute n'est pas utilisable en l'état car elle est trop réductrice, du fait de la présence de l'hypophosphite de sodium.

Dans un **deuxième essai**, avant de commencer l'étape d'enrobage par l'argent, la suspension de nanoparticules de cuivre est lavée, par centrifugation, deux fois dans l'éthanol (idem lavage A de la Figure 41), puis redispersée dans de l'éthylène glycol. La solution d'Ag⁺ est ajoutée par goutte à goutte directement dans la suspension de nanoparticules de cuivre lavée deux fois dans l'éthanol, à température ambiante et sous agitation. Le ratio molaire de Cu : Ag est de 3 : 1. Au bout de seulement une minute, la suspension s'assombrit et prend une couleur quasiment noire. La Figure 44 a) est une photographie du phénomène d'assombrissement de la suspension. La solution est laissée sous agitation pendant 10 minutes.

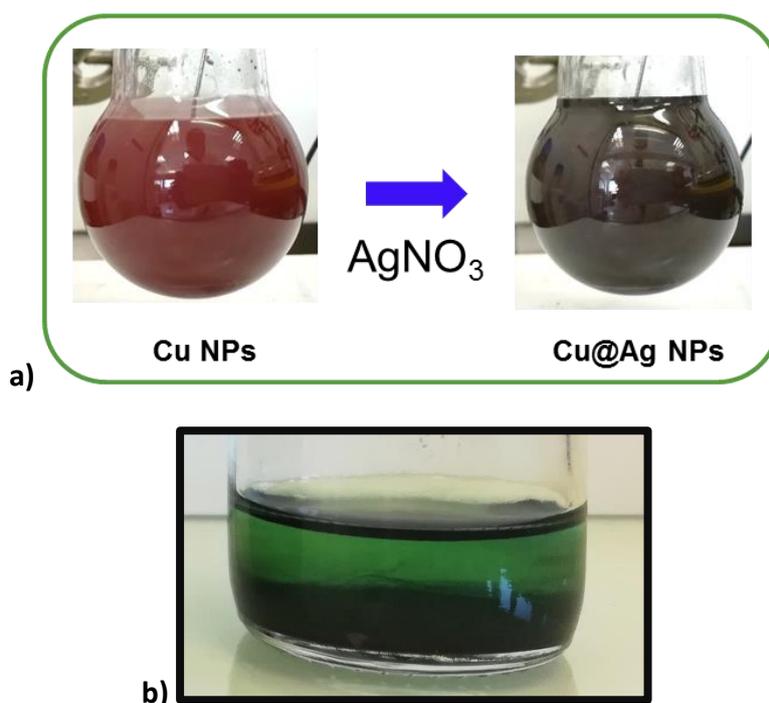


Figure 44 : a) Clichés d'une suspension de nanoparticules de cuivre lavées, avant et après l'enrobage par l'ajout de nitrate d'argent, au bout de seulement 5 min ; b) cliché du surnageant après centrifugation d'une suspension de nanoparticules enrobées par l'argent.

La Figure 44 b) montre que lorsque la suspension de Cu@Ag est centrifugée, le surnageant résultant est de couleur verte. Cela indique que des ions Cu²⁺ sont en solution et que probablement l'argent s'est réduit à la place du cuivre, en surface des nanoparticules, cela est une marque de la formation de cœur-coquilles Cu@Ag.

La Figure 45 correspond à la caractérisation des nanoparticules de cette suspension en imagerie électronique par transmission, avec une cartographie élémentaire faite par analyse des rayons X. Le centre de l'image représente une particule de cuivre (en rouge), avec une très faible épaisseur d'argent (en vert) autour du cuivre. L'analyse du profil EDS, effectué le long du diamètre de la particule centrale, indique que la distance entre la partie externe et la partie interne de la coquille est de trois nanomètres. Cette valeur est prise au pied du profil sur une moyenne faite sur trois nanoparticules de cuivre enrobées d'argent.

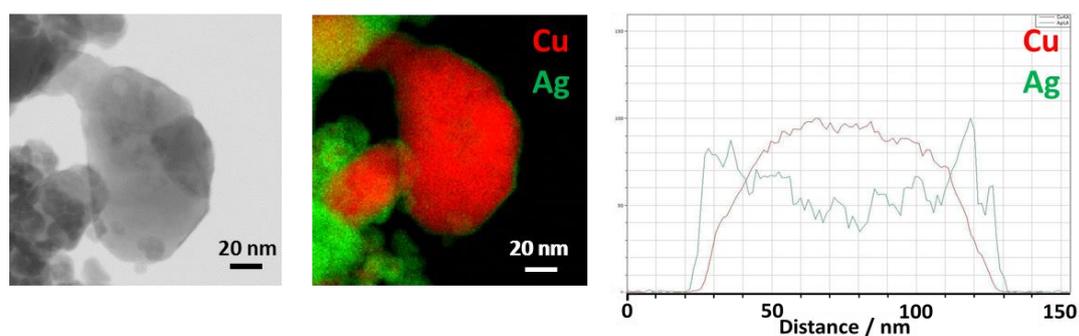


Figure 45 : Clichés MET, MET-EDS, et profil EDS de nanoparticules Cu@Ag après une réaction de déplacement galvanique.

Dans le cas d'une distribution de nanoparticules de cuivre d'un diamètre moyen de 77 nm, l'apport d'argent dans un ratio 3:1 (Cu:Ag) doit engendrer une épaisseur théorique de coquille de 6 nm (équation II-1 § II.3.2.). Ce calcul théorique signifie que tout l'argent ajouté à la suspension de cuivre ne se retrouve pas autour des nanoparticules. Une explication est qu'après la réduction d'une faible quantité de l'argent à la surface des nanoparticules, il n'y a plus de surface de cuivre disponible. L'absence de cuivre en surface rend la réaction de déplacement galvanique impossible et les ions Ag^+ ne peuvent alors plus se réduire autour des nanoparticules. Le but des travaux suivants est de faire en sorte que l'argent en solution se réduise au maximum autour des nanoparticules pour obtenir des épaisseurs de coquille plus importantes.

II.3.2. Ajustement de l'épaisseur de coquille – Post-traitements

L'argent est un métal avec un fort potentiel d'oxydo-réduction, c'est-à-dire qu'il est très aisé de le réduire. Une forte cinétique de réduction des ions Ag^+ en $\text{Ag}(0)$ aura plus tendance à former des nanoparticules d'argent que d'enrober le cuivre et d'épaissir les coquilles (idem cinétiques Figure 39). Il convient alors de réduire l'argent de façon lente pour favoriser l'épaississement des coquilles. Une des méthodes pour arriver à ce résultat est de complexer les ions Ag^+ pour diminuer le potentiel RedOx de l'argent. Le Tableau 8 fait l'inventaire des

différents complexes ioniques de l'argent et de leur potentiel RedOx. Le seul complexe intéressant est celui combinant l'ion Ag^+ avec l'ammoniac, NH_3 . Cette complexation abaisse le potentiel de 0,80 à 0,38 V, valeur toujours supérieure à celle du cuivre de 0,34 V, qui rend le déplacement galvanique toujours possible.

Tableau 8 : Liste des potentiels d'oxydo-réduction de l'ion Ag^+ et ses différents complexes [93].

Système Redox	$-\log K_\beta$	E_0/V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	-	+0,80
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	7,2	+0,38
$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0 + 2\text{SO}_3^{2-}$	8,7	+0,29
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	13,4	+0,01
$[\text{AgI}_4]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0 + 4\text{I}^-$	15,0	-0,09
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0 + 3\text{CN}^-$	22,2	-0,51

Complexation des ions Ag^+ : l'ajout d'ammoniac pour l'enrobage est connu dans la littérature ; il rend l'argent moins réactif et permet de travailler dans des conditions moins strictes de lavage, d'environnement extérieur, etc [94]. Toujours après le lavage et la redispersion des nanoparticules de cuivre, une solution d' $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est préparée par dissolution d' AgNO_3 et d'ajout de NH_4OH dans des conditions stœchiométriques. Comme précédemment, la solution est injectée par goutte à goutte dans la suspension sous agitation. La suspension est agitée pendant une heure. Des analyses DRX sont effectuées sur la suspension résultante et présentées sur la Figure 46. Le diffractogramme montre la présence de pics n'appartenant ni au cuivre ni à l'argent à 36° , 42° , 61° et 73° ; ces quatre pics sont caractéristiques du premier état oxydé du cuivre, l'oxyde cuivreux Cu_2O . L'emploi d'ammoniaque a pour effet d'abaisser le potentiel RedOx de l'argent, mais sa forte basicité entraîne une oxydation du cuivre.

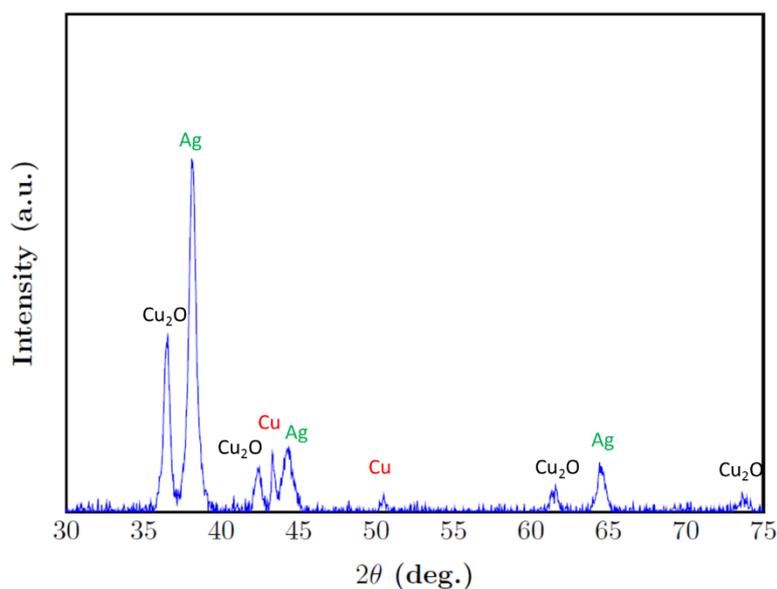


Figure 46 : Diffractogramme RX d'une suspension de nanoparticules de cuivre après l'ajout d'un complexe d' $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Pour obtenir des coquilles d'argent plus épaisses, une autre voie est testée. Dans un premier temps, les nanoparticules de cuivre sont enrobées par déplacement galvanique, de la même façon que dans le paragraphe II.3.1. A cela viennent s'ajouter différentes étapes supplémentaires ; ces étapes sont qualifiées de post-traitements. Le but de ces post-traitements est de réduire tous les ions Ag^+ encore présents en solution après l'étape de déplacement galvanique. Ces étapes doivent réduire l'argent avec des cinétiques peu élevées pour favoriser l'épaississement des coquilles plutôt que la formation de nanoparticules d'argent. Deux sortes de post-traitement sont effectués, chimique et thermique.

Post-traitement chimique : Dans un premier temps, deux agents réducteurs de natures chimiques différentes sont testés ; le même agent réducteur que celui de la synthèse des nanoparticules de cuivre, l'hypophosphite de sodium et de l'acide ascorbique. L'hypophosphite de sodium est un réducteur fort ; il faut donc que sa concentration soit faible pour favoriser une cinétique lente.

Après une heure de déplacement galvanique, les deux réducteurs sont ajoutés dans deux suspensions différentes de nanoparticules de Cu@Ag , sous agitation et à température ambiante. L'hypophosphite de sodium est testé à une concentration de 0,01 M et l'acide ascorbique à 0,1 M. Après une heure d'agitation, les suspensions sont lavées puis analysées par microscopie en transmission sur la Figure 47. Dans les deux cas, la couche d'argent, représentée en vert, est plus visible qu'après un simple déplacement galvanique (cf. Figure 45). La valeur moyenne d'épaisseur de coquille d'argent mesurée est la même pour les deux suspensions, de 4 nm.

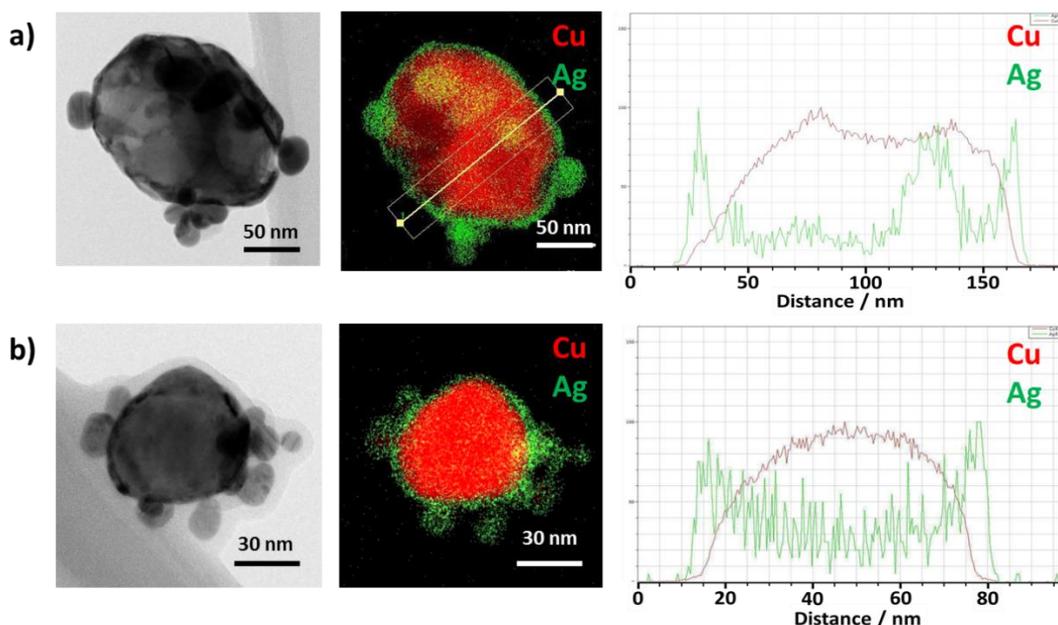


Figure 47 : Clichés MET, MET-EDS et profils EDS de nanoparticules Cu@Ag après une étape de déplacement galvanique à laquelle est ajoutée un post-traitement chimique : a) par ajout d'acide ascorbique ; b) par ajout d'hypophosphite de sodium.

L'ajout d'une étape de post-traitement chimique permet à la coquille d'argent de doubler son épaisseur, passant de 3 à 4 nm. La seconde méthode de post-traitement revient à activer l'effet réducteur du solvant polyol par élévation de température.

Post-traitement thermique (PTT) : Comme sa dénomination l'indique, il consiste à chauffer la suspension de nanoparticules de Cu@Ag, après l'étape de déplacement galvanique. Quatre températures et plusieurs durées de post-traitements thermiques sont testées, toutes au-dessus de 70°C, température minimale pour activer l'effet réducteur des solvants polyols (Annexe 2). Sur ces quatre suspensions post-traitées à différentes températures, 75, 110, 140 et 180°C pendant une heure, deux ont pu être analysées en spectroscopie d'absorption. Trois types de nanoparticules, après déplacement galvanique, après un post-traitement thermique à 75°C et après un PTT à 110°C, sont lavés puis digérés dans une solution d'acide nitrique, HNO₃, à 10% en masse. Les solutions obtenues sont alors analysées en spectrométrie d'absorption pour calculer le rapport molaire du cuivre sur l'argent. Le Tableau 9 liste les résultats obtenus par spectrométrie. Ce rapport est alors utilisé pour calculer l'épaisseur théorique déposée autour des nanoparticules. Le calcul théorique de l'épaisseur de la coquille est effectué selon l'équation II-1 en prenant en compte la masse de cuivre et d'argent ainsi que leurs densités respectives.

$$e = R_{coeur} \times \left(\sqrt[3]{\frac{m_{coquille}}{m_{coeur}} \times \frac{d_{coeur}}{d_{coquille}} + 1} - 1 \right) \quad \text{II-1}$$

- $m_{coquille}$ et $d_{coquille}$ la masse et la densité du matériau de la coquille
- m_{coeur} et d_{coeur} la masse et la densité du matériau de cœur

Tableau 9 : Rapports Cu/Ag et épaisseur de coquille d'argent théorique par mesure en spectrométrie d'absorption. (DG : après déplacement galvanique ; PTT : après post-traitement thermique).

Nature des NPs	Absorbance Cu	Absorbance Ag	Rapport molaire Cu/Ag	Epaisseur théorique coquille (nm)
Cu@Ag DG	0,54	0,34	3,7	4,4
Cu@Ag PTT 75°C	0,20	0,17	3,6	4,8
Cu@Ag PTT 110°C	0,47	0,41	2,6	6,4

De tous ces tests, il ressort que la température réduisant le maximum d'argent est de 110°C pendant une heure sous air. Toutefois, cela ne confirme pas l'épaississement spécifique de la coquille. Pour obtenir cette information, ces nanoparticules sont analysées en MET-EDS, comme précédemment. La suspension résultante, traitée à 110°C, est constituée de nanoparticules cœur-coquille possédant une épaisseur d'argent de 6 nm, comme le montre le profil EDS de la Figure 48 a). L'épaisseur d'argent déposée autour du cuivre est importante, elle se rapproche de la valeur théorique calculée dans le Tableau 9. L'analyse MET de la Figure 48 b) semble quand même indiquer la présence de « petites » nanoparticules d'argent d'une dizaine de nm au sein de cette suspension. Ces nanoparticules ne sont alors pas considérées comme gênantes du fait qu'elles ne détérioreront en rien les propriétés en oxydation ou en densification des nanoparticules. Une analyse de diffraction des rayons X sur la Figure 48 c) est effectuée sur cette distribution de nanoparticules. L'analyse révèle la présence de trois nouveaux pics à 38, 44 et 64° par rapport à une distribution de nanoparticules de cuivre (cf. Figure 36). Ces trois pics sont caractéristiques de la forme cubique faces centrées de l'argent, l'argent déposé autour des nanoparticules de cuivre est donc bien sous forme cristalline. Les autres températures de post-traitement (140 et 180°C) seront discutées par la suite dans le Chapitre III sur le comportement de ces systèmes durant l'oxydation.

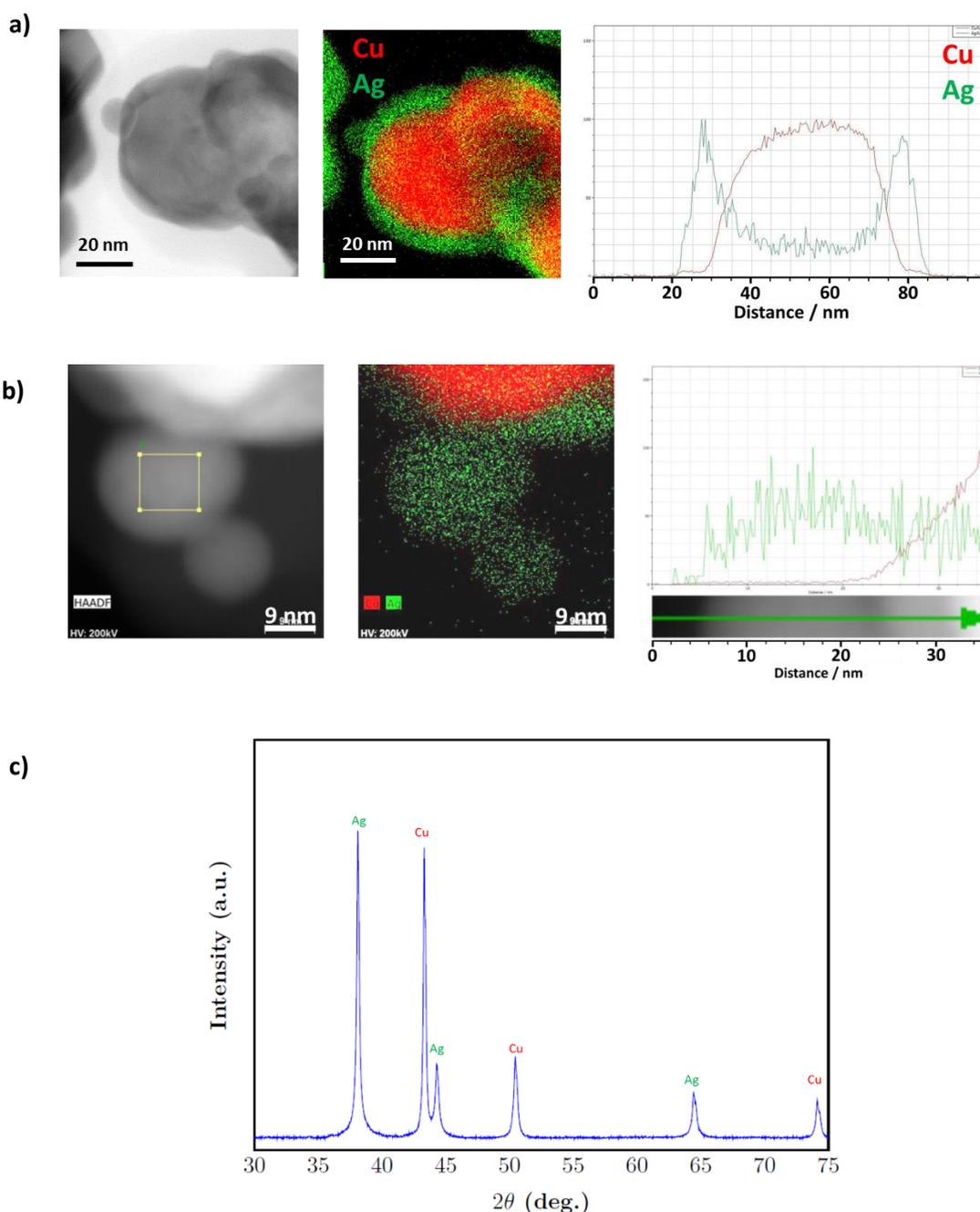


Figure 48 : a) Cliché MET, cartographie et profil de MET-EDS de nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag après une étape de déplacement galvanique et après un post-traitement thermique en solution à 110°C pendant 1h, b) Présence de nanoparticules d'argent; c) Diffractogramme RX de la même suspension de nanoparticules de Cu@Ag.

L'augmentation de l'épaisseur de la coquille d'argent est possible grâce au pouvoir réducteur de l'éthylène glycol. L'élévation en température de la suspension, sous air, permet au solvant éthylène glycol de s'oxyder pour se transformer en glycolaldéhyde (GA), espèce réductrice. Cette réaction d'oxydation est décrite dans la littérature et illustrée sur les graphiques de la Figure 49. Les spectres montrent que sous air à 150°C le pic d'absorption de l'éthylène glycol est déplacé vers de plus hautes longueurs d'onde, à 570 nm, domaine du glycol aldéhyde. La

température de transformation est estimée aux alentours de 140°C, température à laquelle la conversion d'éthylène glycol en glycolaldéhyde est la plus rapide. Des températures plus basses sont suffisantes pour convertir l'éthylène glycol en glycolaldéhyde mais à des taux bien inférieurs, cela résulte en un milieu faiblement réducteur. Cette propriété fait de ce solvant un milieu favorable à l'épaississement de la coquille d'argent. Il est nécessaire d'effectuer ce post-traitement sous air et non sous atmosphère inerte pour oxyder le solvant.

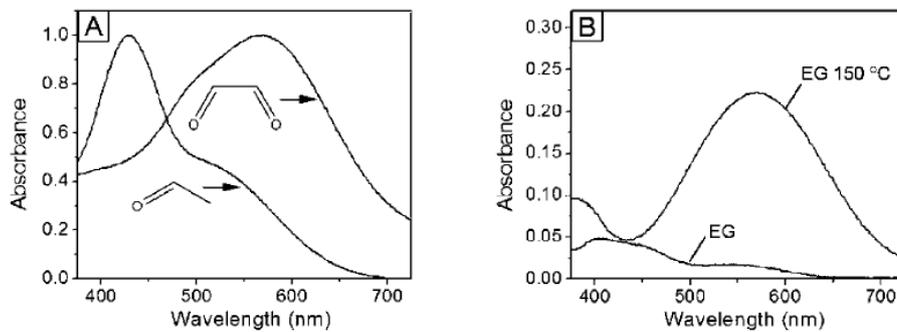


Figure 49 : Spectres d'absorbance en spectroscopie UV-vis de l'oxydation de l'éthylène glycol en glycolaldéhyde par l'élévation en température [42].

Le schéma de la Figure 50 résume les deux étapes effectuées pour obtenir la forme finale des nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag. La première étape consiste en la réduction de l'argent par le cuivre en surface des nanoparticules ; c'est le déplacement galvanique. La seconde étape correspond au post-traitement thermique ou chimique qui réduit les ions Ag^+ encore présents en solution à la surface de la coquille d'argent déjà existante et augmente ainsi son épaisseur.

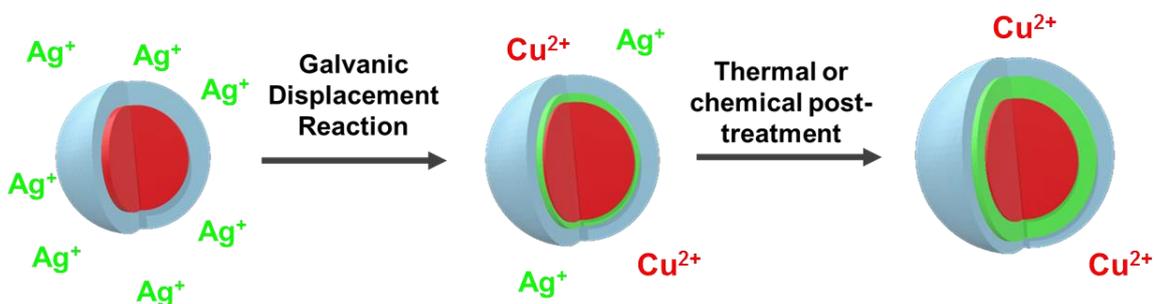


Figure 50 : Schéma du phénomène de déplacement galvanique de l'argent autour de la particule de cuivre et épaississement de la couche d'argent par post-traitement.

Par la suite, les études expérimentales portant sur les nanoparticules Cu@Ag sont réalisées à partir de nanoparticules avec un cœur de 77 nm de cuivre et une coquille de 6 nm d'argent obtenues par post-traitement thermique.

II.3.3. Analyse des suspensions par spectroscopie UV-visible

Des analyses complémentaires en spectroscopie d'absorption UV-visible permettent de mettre en avant la configuration cœur-coquille des nanoparticules. La spectroscopie UV-visible est une technique permettant de détecter des nanoparticules métalliques en suspension, grâce à leurs plasmons de surface. Habituellement, les métaux n'absorbent quasiment pas la lumière. Seulement à l'échelle nanométrique, cette propriété est altérée. En effet, certaines longueurs d'ondes sont capables « d'exciter » les nanoparticules, qui produisent alors un champ autour d'elles ; ce sont des résonances plasmoniques, ou plasmons de surface [95]. Selon la nature du métal, mais aussi de sa taille et de sa géométrie, le pic d'absorption plasmonique apparaît à différentes longueurs d'onde [96]. L'environnement des nanoparticules influence aussi le spectre d'absorption des suspensions nanométriques. Pour mesurer la réponse des différentes suspensions par spectroscopie, les suspensions sont lavées deux fois dans l'éthanol et redispersées, toujours dans l'éthanol. La suspension résultante est diluée 100 fois et les spectres sont mesurés de 300 à 700 nm.

La Figure 51 présente les spectres d'absorption de nanoparticules de Cu-PVP, de Cu@Ag et d'une suspension Cu-Ag préparée sans lavage intermédiaire des nanoparticules de cuivre (cf. § II.3.1. premier essai). La courbe orange des nanoparticules de cuivre montre un pic à 590 nm [97], [98]. Ce pic correspond bien à celui du cuivre. La suspension Cu-Ag, courbe noire, affiche l'apparition d'un second pic vers 420 nm ; c'est le domaine d'absorption de l'argent [99]. La suspension Cu-Ag peut être assimilée à un mélange de nanoparticules d'argent et de cuivre. Pour cette courbe, les deux pics se distinguent bien. La courbe bleue représente un système cœur-coquille avec une épaisseur d'argent de 2 nm. Le spectre est alors différent de la courbe noire avec une séparation des deux bandes d'absorption moins nette. Dans ce cas, l'argent possède une intensité d'absorption inférieure à celle du cuivre. Le dernier spectre, en violet, représente un système cœur-coquille avec une épaisseur d'argent de 6 nm. Avec une telle épaisseur, le signal du cuivre est abaissé par rapport à celui de l'argent. La diminution du signal du cuivre après encapsulation dans une coquille d'argent est une caractéristique typique des systèmes cœur-coquille [100].

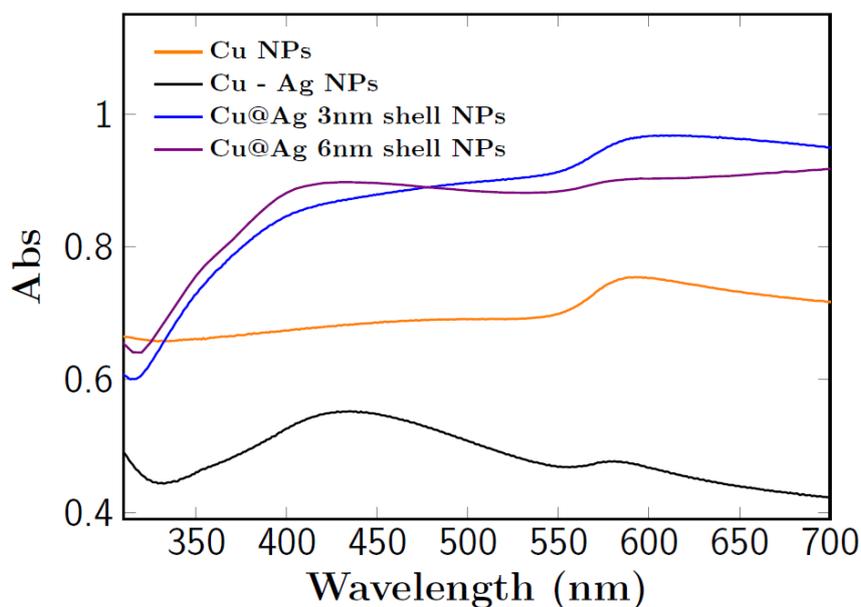


Figure 51 : Courbes d'absorption en spectroscopie UV-vis de différents systèmes nanométriques à base de cuivre.

II.4. Synthèse de nanoparticules sur une ligne pré-pilote

II.4.1. Nanoparticules de cuivre à moyenne échelle

Le but de la synthèse et de l'enrobage des nanoparticules est de les formuler dans des pâtes de sérigraphie pour ensuite les fritter dans des assemblages. La formulation de ces pâtes de sérigraphie nécessite des quantités de nanoparticules importantes aux vues des taux de charge en nanoparticules que celles-ci doivent contenir, environ 80% en masse pour les pâtes commerciales NanoAg.

Pour avoir des quantités importantes de nanoparticules, il convient de synthétiser et d'enrober les nanoparticules à une plus grande échelle. Pour cela, le protocole de la synthèse de nanoparticules de cuivre est transféré dans un réacteur de 5 L. Le Tableau 10 est un comparatif des quantités de réactifs employées pour le transfert de la synthèse à une « moyenne » échelle. Les quantités sont alors multipliées par 30 par rapport à l'échelle laboratoire en petit ballon.

Le montage dédié au changement d'échelle est représenté sur la Figure 52 a). Les étapes de solubilisation et d'injection du protocole de la synthèse de nanoparticules de cuivre en réacteur 5 L sont les mêmes que dans un ballon de 100 mL.

Synthèse des **nanoparticules de cuivre en réacteur 5 L** (pour 1,5 L de suspension) : Solubilisation de 90,0 g de PVP (29 000g/mol) et 381,6 g d'hypophosphite de sodium dans 1,35 L d'éthylène glycol, non distillé, à 90°C dans le réacteur double paroi. Agitation

mécanique de la solution réductrice à l'aide d'un moteur et d'une pâle d'agitation recouverte de PTFE. Solubilisation de 69,75 g de nitrate de cuivre hemipentahydraté dans 0,15 L d'éthylène glycol non distillé à 90°C dans un ballon. Introduction rapide de la solution de Cu^{2+} dans le réacteur à l'aide d'un entonnoir. Chauffage à 90°C de la synthèse pendant 20 min. Refroidissement par le bain thermostaté pour accélérer la baisse de température de la suspension résultante.

Tableau 10 : Quantités de réactifs en ballon de 100mL et en réacteur de 5L. Le diamètre moyen des nanoparticules de cuivre est déterminé par analyse d'images MEB.

	Ballon 100 mL	Réacteur 5L
Volume d'EG (mL)	50	1500
Masse $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (g)	3,5	69,8
Masse PVP29 (g)	3,0	90,0
Masse $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	12,7	381,6
Masse Cu finale théorique (g)	0,9	19,1
d_{moy} NPs (nm)	77 ± 45	81 ± 35

La température au cours de la formation des nanoparticules de cuivre est enregistrée à l'aide d'un thermomètre enregistreur et tracée sur la Figure 52 b). La température maximale enregistrée, due à la réduction des ions Cu^{2+} , est de 112°C au bout de 9 min ; par la suite, la température met plus d'une heure à revenir à température ambiante.

Une synthèse à cette échelle permet d'obtenir une masse finale de nanoparticules de cuivre de quasiment 20 g avec un diamètre moyen de 81 nm. La faible différence de diamètre final des nanoparticules synthétisées à moyenne échelle et à l'échelle laboratoire illustre la faisabilité et la reproductibilité de la synthèse de nanoparticules de cuivre pour un volume allant jusqu'à 1,5 L.

L'enrobage de nanoparticules de cuivre par une coquille d'argent en grand volume est plus compliqué et nécessite des ajustements notamment à cause des ions Ag^+ qui se réduisent trop facilement.

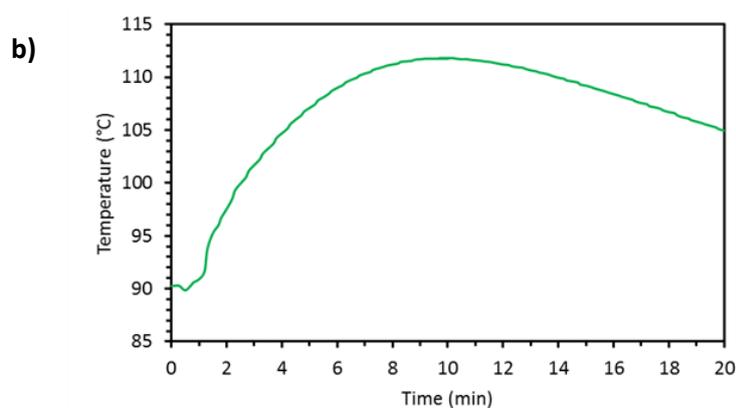
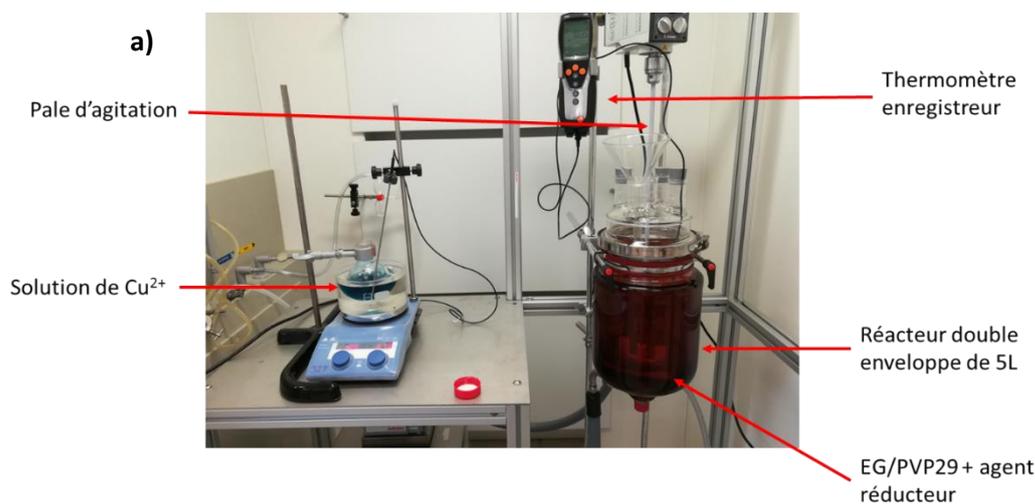


Figure 52 : a) Montage d'une synthèse de nanoparticules de cuivre dans un réacteur de 5 L et b) profil de température de la solution de 1,5 L au cours du temps.

II.4.2. Enrobage par l'Argent – contrôle des paramètres environnants

Une fois les nanoparticules de cuivre synthétisées et lavées, comme pour l'étape d'enrobage à petit volume, une quantité importante de nitrate d'argent est solubilisée dans de l'éthylène glycol à température ambiante. La solution d'ions Ag^+ est alors injectée par goutte à goutte dans le réacteur 5 L dans lequel la suspension de nanoparticules de cuivre est agitée. Au bout d'une heure, la suspension est récupérée dans un flacon en verre de 5 L. La suspension résultante n'est pas sombre comme lors de l'enrobage à petit volume. Comme le montre la Figure 53 a), la suspension prend une couleur argentée, contrairement à une suspension obtenue en petit ballon qui est noire (cf. Figure 44 a)). Après un premier lavage par centrifugation et éthanol, les particules redispersées présente une irisation. Une fois lavée, cette suspension est analysée par microscopie électronique à balayage. Il apparaît alors que les objets présents en suspension ne sont plus de dimension nanométrique et sont de forme

dendritique. Des analyses EDX illustrées sur la Figure 53 b), combinées à des analyses en DRX tendent à montrer que ces dendrites sont formées par de l'Ag(0).

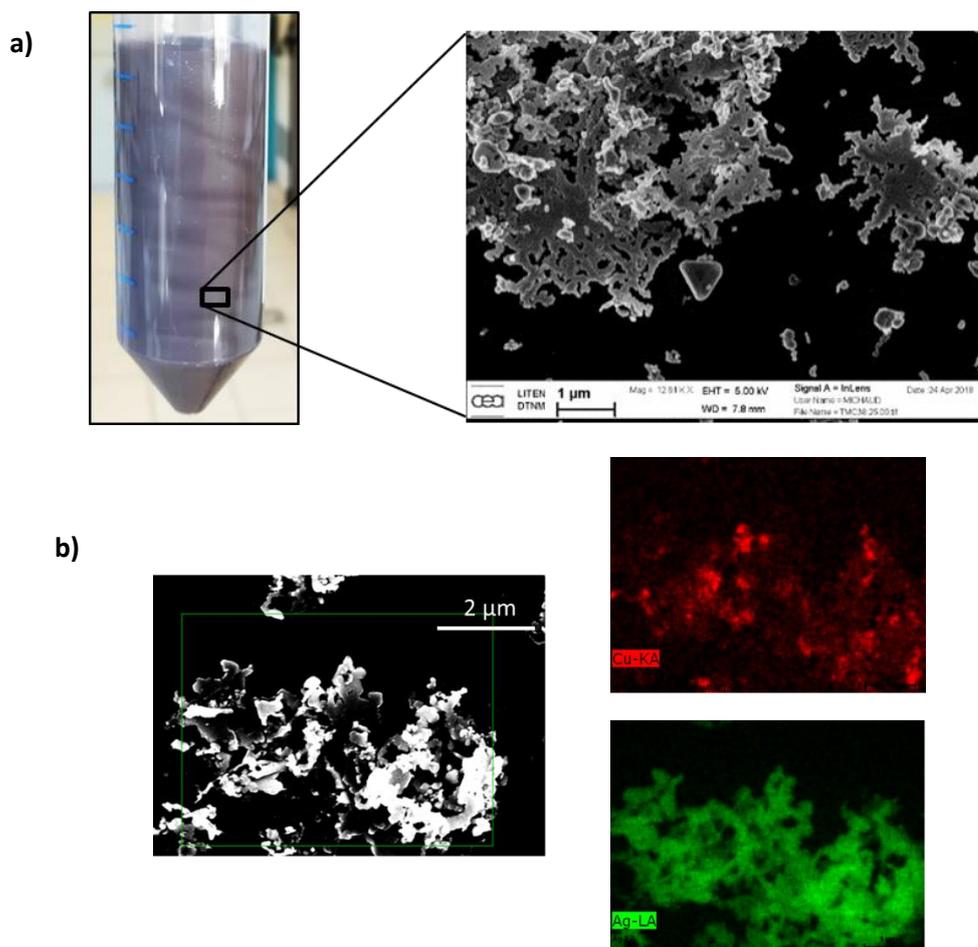


Figure 53 : a) Apparition d'irisations de la suspension après l'ajout d'argent à moyenne échelle et cliché MEB de la suspension, b) analyses EDX des dendrites.

A plusieurs reprises, l'enrobage à moyenne échelle entraîne ce phénomène d'irisation de la suspension. La présence de dendrites d'argent semble être la conséquence de la trop forte tendance des ions Ag^+ à se réduire facilement. Le fort potentiel d'oxydo-réduction de l'argent devient une problématique. Ce phénomène peut avoir diverses origines comme la photoréduction ou encore la suspension de cuivre qui n'est pas correctement lavée. Il convient alors de travailler dans des conditions plus strictes lors de l'enrobage.

Suite à ce constat, le protocole de lavage des nanoparticules et d'enrobage par l'argent est modifié pour éviter l'apparition de dendrites. Le nitrate d'argent est solubilisé dans de l'éthylène glycol distillé et protégé de la lumière tandis que les nanoparticules de cuivre sont lavées trois fois dans l'éthanol au lieu de deux.

La méthode de **lavage des nanoparticules de cuivre** est la suivante :

- Récupération de 1,2 L de nanoparticules de cuivre dans 4 tubes de centrifugations de 1 L : **300 mL de suspension maximum par tube.**
- Ajout de 400 mL d'éthanol 96% dans chaque tube
- Centrifugation à 7000 rpm pendant 20 min et élimination du surnageant de chaque tube.
- Ajout de 700 mL d'éthanol au culot de chaque tube.
- Redispersion pendant 1h par agitation planétaire.
- Centrifugation à 6800 rpm pendant 20 min et élimination du surnageant de chaque tube.
- Ajout de 700 mL d'éthanol au culot de chaque tube.
- Redispersion par ultrasons dans bain d'eau glacée et agitation pendant 45 min.
- Centrifugation à 6500 rpm pendant 20 min
- Ajout de 300 ml d'éthylène glycol non distillé concentré à 60,4 g/L en PVP29 dans chaque tube.
- Redispersion par ultrasons dans un bain d'eau glacée et agitation pendant 1h30.

Une étape importante pour la reproductibilité des synthèses est le **lavage du réacteur**. Le protocole de lavage suivant a été mis en place entre chaque synthèse/enrobage :

- 3 L d'eau déionisée avec du détergent sont introduits dans le réacteur qui est par la suite rincé.
- **300 mL d'acide nitrique concentré à 10% m sont introduits pendant 30 min,** rinçage du réacteur à l'eau déionisée puis à l'éthanol 96%.
- Séchage du réacteur.

Le protocole d'**enrobage des nanoparticules de cuivre (1,2L)** par une coquille d'argent est le suivant :

- Préparation de la solution d'Ag⁺ en solubilisant 11,32 g de nitrate d'argent dans 20 mL d'**éthylène glycol distillé** ([AgNO₃]=282 g/L) à l'abri de la lumière (flacon opaque).
- Agitation mécanique de 1,2 L de nanoparticules de cuivre lavées dans le réacteur.
- Ajout de papier aluminium autour du réacteur pour éviter la photoréduction lors de l'ajout de la solution d'Ag⁺ dans le réacteur.
- Ajout par goutte à goutte **très lent** de **13 mL** de la solution d'Ag⁺ dans la suspension sous agitation.

- Au bout d'une heure (durée du déplacement galvanique), chauffage de la suspension jusqu'à 110°C : ajout du reste de la solution d'Ag⁺ (7 mL) lors de la montée en température par goutte à goutte.
- Chauffage de la suspension à 110°C pendant **minimum 1h**.

L'ajout de la solution d'Ag⁺ se fait en deux étapes pour éviter à l'argent non réduit par le cuivre d'être réduit par d'autres phénomènes n'entraînant pas l'épaississement de la coquille d'argent. Suite à ces changements dans le protocole, l'enrobage d'une suspension de 1,5 L de nanoparticules de cuivre par l'argent devient effectif ; la suspension finale retrouve une teinte noire spécifique des cœur-coquilles Cu@Ag. La suspension est de nouveau lavée et la masse sèche de nanoparticules est de 24 g. Le passage à une moyenne échelle permet alors d'obtenir suffisamment de masse de nanoparticules pour la formulation de pâtes de frittage concentrées entre 70 et 85% en masse.

II.5. Conclusions

Les travaux effectués sur la synthèse des nanoparticules de cuivre mettent en évidence le contrôle du diamètre des nanoparticules par la variation de la concentration en agent réducteur. Il est ensuite possible de faire varier l'épaisseur de polymère PVP autour du cuivre par différents lavages. Enfin l'enrobage du cuivre par l'argent se fait selon un phénomène *electroless*, ou phénomène d'oxydo-réduction, qui conduit à l'apparition de faibles épaisseurs d'argent de 3 nm. L'augmentation de cette épaisseur est possible par post-traitement de la suspension de deux façons différentes. La première en ajoutant un agent réducteur, en faible quantité, et la deuxième en chauffant la suspension pour augmenter la propriété réductrice du solvant polyol. Ces deux post-traitements ont alors pour effet d'entraîner des cinétiques de réduction lentes des ions Ag⁺ encore présents en solution et d'épaissir la coquille existante autour du cuivre. Le meilleur résultat est obtenu dans le cas d'un post-traitement thermique à 110°C, pendant une heure, qui permet d'obtenir des coquilles d'argent de 6 nm de moyenne. Le transfert de la synthèse de nanoparticules et de l'enrobage à plus grand volume permet d'obtenir des quantités de nanoparticules qu'il est possible de formuler. Avant de formuler ces nanoparticules, il est important de déterminer le comportement de ces différents systèmes de nanoparticules Cu-PVP et Cu@Ag face à l'oxydation. Le comportement à l'oxydation est traité dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Etude de l'oxydation des systèmes nanométriques à base de cuivre

Dans ce chapitre le comportement des nanoparticules à base de cuivre est étudié durant l'oxydation. Les travaux d'enrobage des nanoparticules ont pour but de stabiliser le cuivre face à l'oxydation. Pour étudier les deux différents systèmes d'encapsulation, à base de PVP et d'argent, la stratégie est de chauffer les nanoparticules sous air sec. Cela a pour but de permettre l'observation, d'une part, des températures critiques et des cinétiques d'oxydation et, d'autre part, de distinguer l'apparition des deux formes du cuivre oxydées que sont l'oxyde cuivreux, Cu_2O , et l'oxyde cuivrique, CuO .

III.1. Etude de l'oxydation par analyse thermogravimétrique

III.1.1. Comportement des nanoparticules Cu-PVP face à l'oxydation

La propriété de résistance à l'oxydation des nanoparticules de cuivre peut être déterminée à partir d'analyses de thermogravimétrie et de calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC). Une préparation typique consiste à laver l'échantillon par centrifugation, deux fois, avec de l'éthanol de synthèse (96% ; cf. lavage A chapitre II.2.1.) puis à le sécher durant 24h sous atmosphère ambiante. Une fois sèches, les nanoparticules, sous forme de poudre, sont introduites dans un creuset en alumine (Al_2O_3). Le creuset est ensuite placé sur la balance du four ATG-DSC. Une fois la masse de l'échantillon stabilisée, le four est chauffé, selon les conditions décrites dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Conditions d'utilisation du four ATG-DSC dans le cas de l'analyse de l'oxydation des nanoparticules de cuivre.

Conditions	
Masse initiale de NPs (mg)	20
Gaz porteur	Air sec
Débit de gaz porteur (ml/min)	20
T initiale (°C)	30
Montée en T (°C/min)	10
T maximale (°C)	400
Descente en T (°C/min)	20

Le signal thermogravimétrique (TG) permet alors d'observer des variations, pertes ou gains, de masse lors de la montée en température. Dans le cas du cuivre, celui-ci s'oxydant facilement sous air, il est possible d'observer un gain de masse entraîné par la formation de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et de l'oxyde cuivrique (CuO), comme discuté dans le premier chapitre. L'analyse des courbes TG, mais aussi DSC, permet de déterminer la température de début d'oxydation, ainsi que la prise de masse finale qui peut varier selon la nature et l'épaisseur de la coquille présente autour des nanoparticules.

La température de début d'oxydation est alors définie comme la T_{onset} . Cette température ne peut être déterminée à partir de la courbe TG car des phénomènes autres que la prise de masse à l'oxydation interviennent. Ces autres phénomènes de variation de masse peuvent être attribués aux traces de solvant encore présentes dans la poudre de nanoparticules et principalement, au polymère PVP. Le polymère présent autour des nanoparticules se dégrade lors de la montée en température. La Figure 54 b) illustre comment la température de début d'oxydation est déterminée. La T_{onset} est mesurée à partir de la courbe DSC, à l'intersection de la tangente du premier pic d'oxydation DSC et de la ligne de base.

La Figure 54 a) représente le résultat d'une expérimentation ATG-DSC sur une poudre de nanoparticules de cuivre. Sur le graphique, la courbe TG débute par une perte de masse d'environ 2%*m*, suivie par deux prises de masse d'environ 9%*m* chacune. La prise de masse finale de 15%*m* est atteinte à partir de 350°C ; au-delà, il n'y a plus de variation de masse significative. La prise de masse finale totale visible est de $15 + 2 = 17\%$ *m*. La première prise de masse ne correspond pas seulement à l'apparition de l'oxyde cuivreux et la seconde pas seulement à celle de l'oxyde cuivrique ; le mécanisme est plus complexe [45].

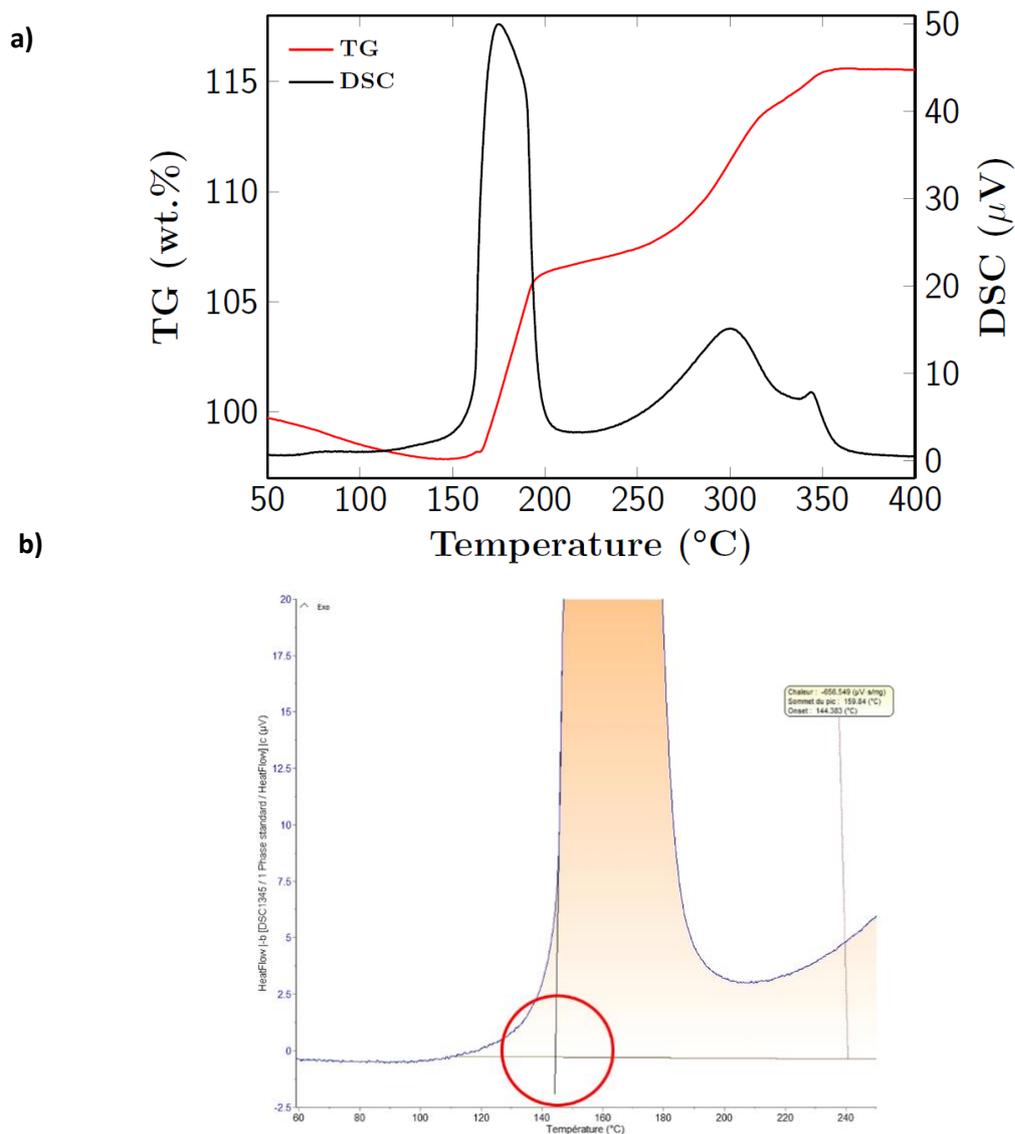


Figure 54 : a) Courbes ATG et DSC de nanoparticules de Cu-PVP lavées deux fois dans l'éthanol de synthèse ; b) détermination de la T_{onset} par une méthode des tangentes sur le pic DSC de 1^{ère} oxydation.

Pour comprendre les phénomènes d'oxydation du cuivre, deux essais arrêtés à deux températures différentes, 180°C et 400°C, en four ATG-DSC, sont analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes RX sont présentés sur la Figure 55.

Pour être analysées par DRX, les nanoparticules sont dispersées dans de l'éthanol et concentrées à 10% en masse. Elles sont alors déposées par goutte à goutte sur une lame de verre chauffée à 60°C. L'échantillon chauffé jusqu'à 180°C, en ATG, ne montre pas seulement la présence d'oxyde cuivreux (Cu_2O) avec les pics à 36 et 42°. En plus du Cu_2O , les deux autres formes, le cuivre brut et l'oxyde cuivrique (CuO), à 39°, sont présents. Cela tend à confirmer les conclusions de *Yabuki et al.* [45], qui distinguent deux régimes d'oxydation selon les

domaines de températures (§ 1.2.3.). Les deux domaines de températures sont séparés par une température seuil, avec un changement de pente aux alentours de 200°C sur la courbe TG de la Figure 54 a).

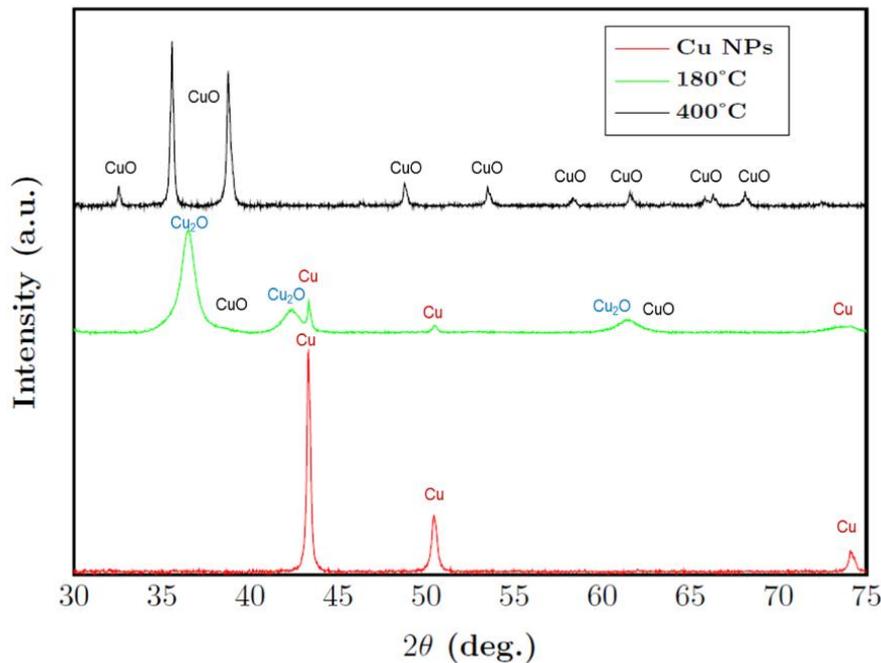


Figure 55 : Diffractogrammes RX de l'oxydation sous air sec de nanoparticules de cuivre enrobées de PVP en fonction de la température.

La technique ATG-DSC permet d'observer l'oxydation des nanoparticules de cuivre. Cette technique peut alors être utilisée pour analyser et comparer les différents systèmes obtenus lors de la synthèse et en fonction des différents lavages des nanoparticules de Cu-PVP ainsi que les systèmes enrobés dans des coquilles d'argent d'épaisseurs variables.

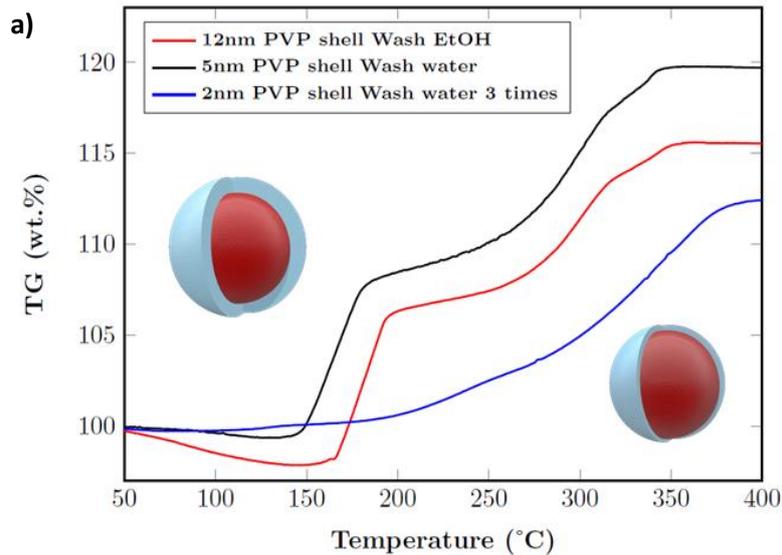
III.1.1.1. Oxydation des nanoparticules en fonction de l'épaisseur de PVP

Comme pour les caractérisations en microscopie électronique en transmission, les nanoparticules enrobées de PVP sont lavées avec de l'eau ou de l'éthanol (cf. Figure 41 § II.2.1.). Le graphique de la Figure 56 a) représente les courbes TG de trois systèmes Cu-PVP en fonction de l'épaisseur de PVP. Pour une meilleure lisibilité des graphiques, les courbes DSC ne sont pas affichées mais elles sont présentées en Annexe 3. La variation de quantité de PVP influe tout d'abord sur la première partie des courbes ATG. Pour une épaisseur de 5 nm (un lavage EDI + un lavage EtOH 96% ; courbe noire), le début d'oxydation apparaît à 144°C. Pour une distribution de nanoparticules avec 12 nm de PVP (deux lavages EtOH 96% ; courbe rouge), la T_{onset} est de 164°C. Une simple variation de l'épaisseur de PVP de 7 nm entraîne un

écart de température de début d'oxydation de 20°C. Plus l'épaisseur de PVP est importante, plus la température de début d'oxydation est élevée. Dans le cas d'une épaisseur de PVP de 2 nm (trois lavages EDI + un lavage EtOH 96%), la forme de la courbe (courbe bleue) est différente des deux autres. Ce changement s'explique par le fait que la coquille de PVP n'est plus suffisamment épaisse pour protéger les nanoparticules et ce même à température ambiante. Cela est confirmé par l'analyse DRX, le diffractogramme de la Figure 56 c) montre la présence de la première forme oxydée du cuivre, l'oxyde cuivreux, Cu_2O .

Concernant les gains de masses théoriques, pour une épaisseur de 5 nm de PVP (densité de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$) autour de nanoparticules de cuivre de 80 nm (densité de $9,0 \text{ g.cm}^{-3}$), le calcul de la part massique de polymère correspond à 5,4%. Avec 5 nm d'épaisseur de PVP, la prise de masse théorique, après oxydation complète, n'est alors plus de 25% mais de 20%, étant donné que le polymère se décompose en montée de température.

Expérimentalement, pour une épaisseur de 5 nm, le gain de masse final est de 20%. La masse finale expérimentale est en accord avec la valeur théorique. Dans le cas d'une épaisseur de 12 nm le gain de masse est de 17%. La diminution de l'épaisseur du polymère entraîne une perte de masse plus faible et donc un gain de masse final plus important. Les nanoparticules de cuivre ayant une épaisseur de PVP plus faible (2 nm) sont déjà en partie oxydées à température ambiante et ont une prise de masse finale plus faible alors qu'il y a moins de PVP.



b)

Echantillon	T _{onset} d'oxydation (°C)	Prise de masse finale (%)
PVP 12 nm	164	17
PVP 5 nm	148	20
PVP 2 nm	-	12

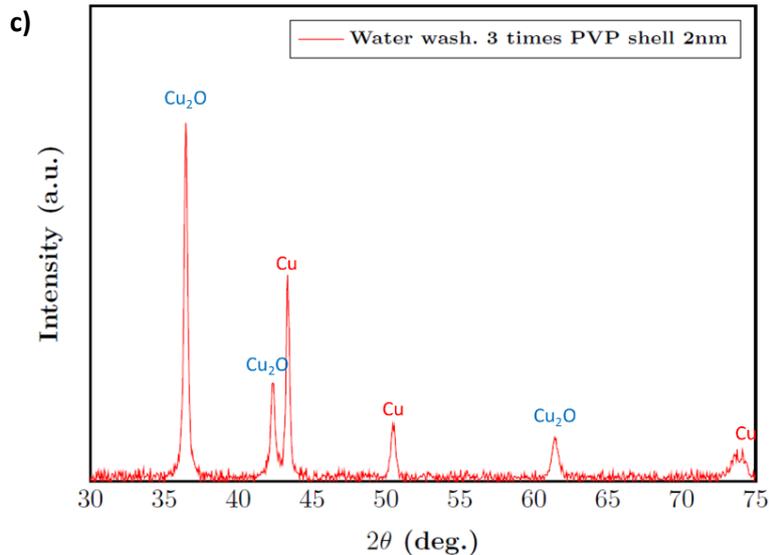


Figure 56 : a) Courbes thermogravimétriques de systèmes Cu-PVP en fonction de l'épaisseur de PVP présente autour des nanoparticules ; b) tableau récapitulatif des résultats ATG-DSC de nanoparticules de Cu-PVP ; c) diffractogramme RX de nanoparticules de Cu-PVP après oxydation à 400°C avec une épaisseur de polymère de 2 nm.

Ces analyses thermiques montrent que, même dans le meilleur des cas, avec une épaisseur de PVP de 12 nm, cela ne suffit pas à protéger suffisamment le cuivre pour faire du frittage sous air, car La température d'assemblage minimale à atteindre est de 190°C.

III.1.2. Comportement des nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag face à l'oxydation

III.1.2.1. Effet de la coquille d'argent obtenue par déplacement galvanique (DG).

Les systèmes de nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag sont, à leur tour, testés face à l'oxydation, en fonction de l'épaisseur d'argent. La Figure 57 reprend les courbes TG des systèmes Cu@Ag en fonction du post-traitement. Dans un premier temps, les nanoparticules Cu@Ag lavées sont analysées après l'étape de déplacement galvanique (DG ; courbe violette). En comparaison avec une courbe Cu-PVP, deux changements importants sont observés. Tout d'abord la T_{onset} est largement déplacée vers de plus hautes températures. Dans ce cas, la T_{onset} est égale à 187°C. Deuxièmement, la prise de masse à l'oxydation est légèrement plus faible, 16,5%*m*. Ceci s'explique par la présence de l'argent, qui ne s'oxyde pas lors de la montée en température, ce qui a pour effet d'abaisser la prise de masse totale. L'augmentation de la quantité d'argent et donc la diminution du ratio Cu/Ag est directement visible par comparaison des prises de masse finales.

III.1.2.2. Effets des post-traitements chimiques sur la résistance à l'oxydation

Dans un second temps, ce sont les suspensions post-traitées chimiquement qui sont testées en ATG. Pour rappel, les deux post-traitements à l'acide ascorbique et à l'hypophosphite de sodium résultent en l'obtention d'une coquille d'argent de 4 nm (§ II.3.2.). Dans les deux cas, la température de début d'oxydation est rehaussée : à 193°C dans le cas de l'acide ascorbique, et à 196°C pour celui de l'hypophosphite de sodium. La prise de masse finale est aussi fortement impactée. Dans les deux cas, la prise de masse est abaissée à 12%*m*. Ce dernier point implique une forte présence d'argent dans ces deux systèmes.

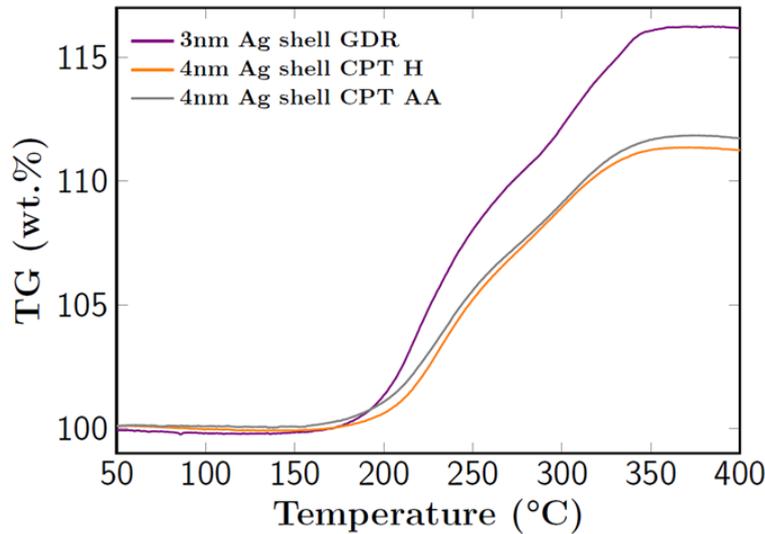


Figure 57 : Courbes thermogravimétriques de systèmes Cu@Ag en fonction de l'épaisseur de la coquille d'argent, obtenue après déplacement galvanique (GDR ; DG) et par post-traitement chimique (CPT ; PTC) : avec de l'hypophosphite de sodium (H) et avec de l'acide ascorbique (AA).

III.1.2.3. Effets des post-traitements thermiques sur la résistance à l'oxydation

Suite à ces essais sur les suspensions post-traitées chimiquement, ce sont les nanoparticules post-traitées thermiquement qui sont caractérisées face à l'oxydation. Dans le chapitre précédent, le post-traitement thermique à 110°C permet d'épaissir la coquille d'argent jusqu'à 6 nm. Indépendamment des épaisseurs de coquilles estimées en microscopie électronique par transmission, d'autres températures de post-traitements sont testées pour des analyses ATG. Le but est d'observer l'influence du post-traitement thermique sur la T_{onset} . Quatre principales températures de 75°C, 110°C, 140°C et 180°C, dont une avec deux durées différentes, 1h à 110°C et 4h à 110°C, sont appliquées aux suspensions de nanoparticules de Cu@Ag. Le graphique de la Figure 58 a) trace le signal ATG de chacune des suspensions en fonction de leur post-traitement thermique.

Les principaux résultats de T_{onset} et de prise de masse finale sont répertoriés dans le tableau de la Figure 58 c). Le post-traitement à 75°C n'améliore pas suffisamment la T_{onset} , alors de 189°C, même si la part d'argent est plus importante que pour des nanoparticules après déplacement galvanique. Le post-traitement thermique à 110°C pendant 1h ($e_{\text{Ag}}=6$ nm) permet l'obtention de nanoparticules résistantes à l'oxydation jusqu'à 206°C, avec une prise de masse finale de 14,5%_m. Augmenter la durée de ce post-traitement thermique de 110°C à 4h n'a quasiment aucun effet. Le traitement thermique à 140°C diminue encore la prise de masse finale, à 13,4%_m, mais n'améliore pas la T_{onset} , de 202°C. Un PTT à 180°C a pour effet de diminuer fortement la T_{onset} à 172°C, Figure 58 c). Ce phénomène d'abaissement s'explique par un dédoublement du premier pic DSC de la première étape d'oxydation, à des

températures inférieures habituelles des systèmes Cu@Ag. C'est ce dédoublement qui abaisse la T_{onset} . L'explication proposée est que la température du post-traitement thermique est trop élevée, au-dessus de 150°C, qui est la température optimale d'oxydation de l'éthylène glycol en glycol aldéhyde (cf. § II.3.2.). Il est probable que le solvant devienne trop réducteur et que les ions de Cu^{2+} libérés lors du déplacement galvanique se réduisent en nanoparticules de cuivre, ou d'oxyde cuivreux, qui ne sont alors pas protégées par l'argent. Il ressort de ces essais une température de post-traitement optimale à 110°C pendant 1h. C'est le même post-traitement qui amène à un épaissement de la coquille d'argent à 6 nm.

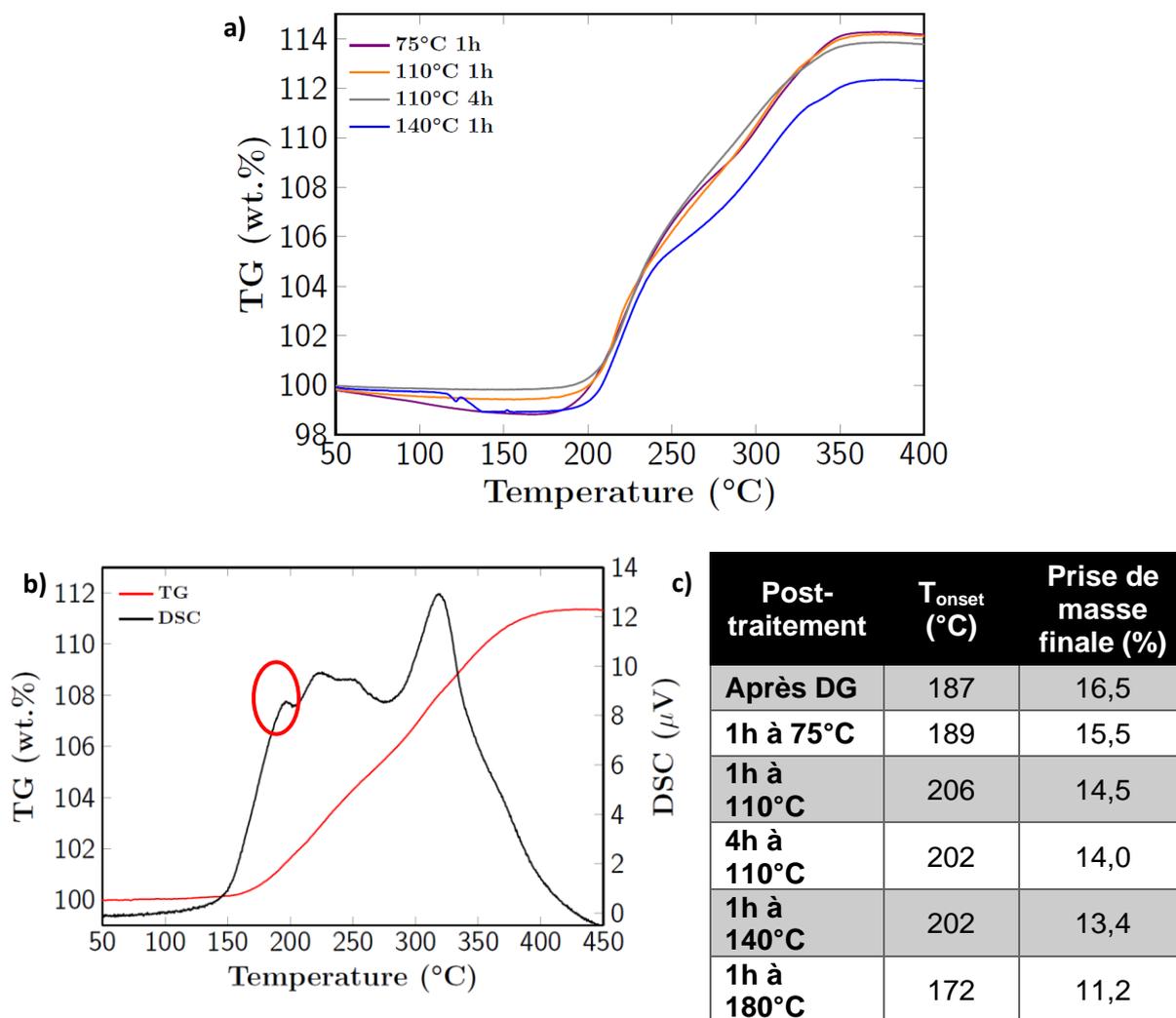


Figure 58 : a) Courbes TG des nanoparticules Cu@Ag post-traitées thermiquement à différentes températures ; b) signaux TG et DSC de nanoparticules de Cu@Ag post-traitées à 180°C pendant 1h ; c) valeurs des températures de début d'oxydation en fonction des températures de post-traitement.

La Figure 59 reprend les résultats ATG après un enrobage par déplacement galvanique et après un post-traitement thermique à 110°C. Ces essais montrent que l'épaissement de la coquille d'argent jusqu'à 6 nm permet de déplacer la température de début d'oxydation de 187 à

206°C. Cette température optimale permettrait alors de fritter un système à base de cuivre à 200°C sous air, contrairement au système Cu-PVP.

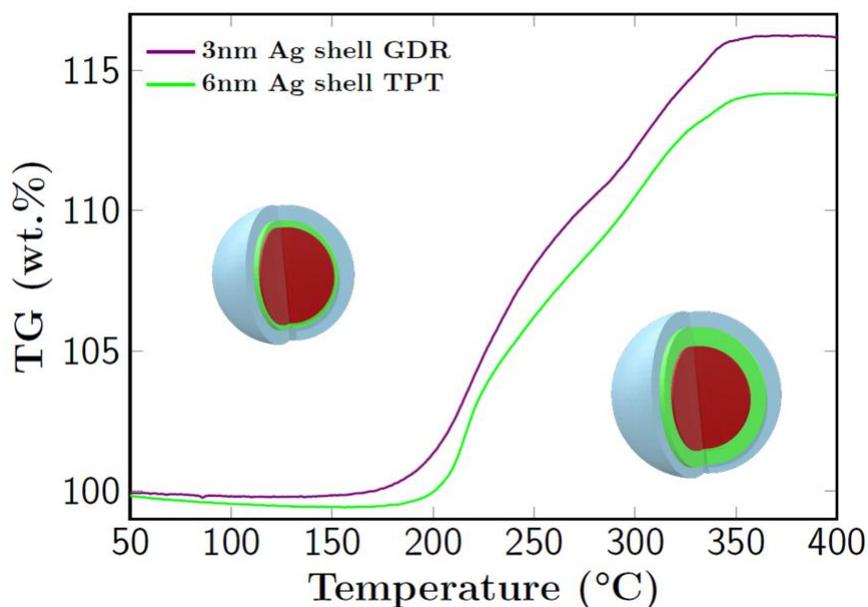


Figure 59 : Courbes thermogravimétriques de systèmes Cu@Ag en fonction de l'épaisseur d'argent, obtenue par déplacement galvanique (GDR : DG) puis par post-traitement thermique (TPT : PTT) à 110°C, présente autour des nanoparticules.

Pour observer l'apparition de la phase d'oxyde de cuivre, les nanoparticules de Cu@Ag avec une épaisseur d'argent de 6 nm sont analysées par DRX après différentes élévations en température. Cette fois la préparation des échantillons pour l'analyse DRX a été modifiée. Les nanoparticules de Cu@Ag sont dispersées dans de l'éthanol et de l'éthylène glycol. L'encre résultante est alors composée à 70% massique d'EG, 20% massique d'éthanol et 10% massique de nanoparticules Cu@Ag. L'encre obtenue est injectée dans une cartouche puis déposée par une technique d'impression à l'aide d'une imprimante de laboratoire Dimatix®. L'imprimante est illustrée sur la Figure 60 a). Des motifs de 10*10 mm² sont tracés sur un plateau chauffé à 60°C pour évaporer les solvants. Cette méthode de préparation d'échantillon montre la faisabilité de formulation des nanoparticules dans une encre et de l'obtention d'un dépôt avec cette même encre à base de nanoparticules de Cu@Ag. Les dépôts de nanoparticules de Cu@Ag sont chauffés en étuve à différentes températures pendant 10 min, sous air. La Figure 60 b) présente les diffractogrammes des dépôts sur lame de verre pour observer l'apparition de la phase du premier oxyde du cuivre, le Cu₂O.

Les diffractogrammes des dépôts chauffés de 150 à 200°C indiquent la présence des deux phases cubiques à faces centrées habituelles du cuivre et de l'argent (cf. DRX Figure 48 c) DRX

§ II.3.2). A 250°C, l'apparition d'un pic supplémentaire à 36° montre la présence de l'oxyde cuivreux Cu_2O .

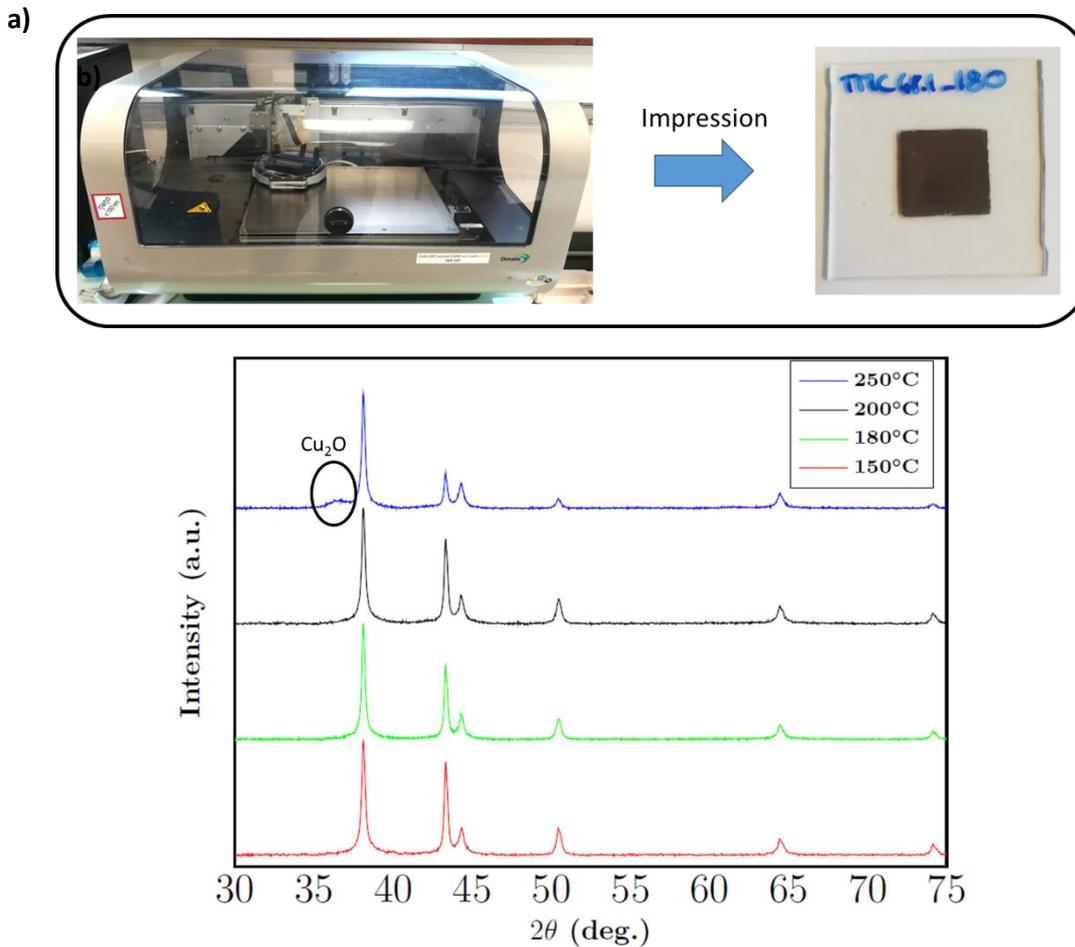


Figure 60 : a) Clichés d'une imprimante Dimatix® (Fujifilm) et d'un motif imprimé de nanoparticules de Cu@Ag de $10 \times 10 \text{ mm}^2$; b) Diffractogrammes RX de dépôts de nanoparticules de Cu@Ag chauffées à différentes températures pendant 10 min sous air.

III.2. Conclusions

La Figure 61 récapitule les températures onset obtenues en fonction de la nature de la coquille autour des nanoparticules et de l'épaisseur de cette coquille. Les systèmes de cuivre enrobé de polymère PVP protègent de l'oxydation pour des températures allant de 148°C (5 nm de PVP) jusqu'à 164°C (12 nm de PVP). Pour des épaisseurs de PVP trop faibles, comme 2 nm, le polymère ne protège plus suffisamment les nanoparticules et l'oxydation a lieu même à température ambiante.

L'ajout d'une faible couche d'argent de 3 nm, après une réaction de déplacement galvanique, permet d'atteindre une T_{onset} de 187°C. L'augmentation de l'épaisseur d'argent à 4 nm, après les post-traitements chimiques, permet au système de résister à l'oxydation jusqu'à 196°C. Le meilleur résultat est obtenu pour des nanoparticules de Cu@Ag post-traitées à 110°C pendant 1h avec une coquille d'argent finale de 6 nm. La valeur obtenue est alors de 206°C. Nous pouvons comparer ce dernier résultat avec la température d'oxydation de microparticules ou de microdendrites Cu@Ag qui commencent à oxyder à partir de 200°C [101], [102]. Cela signifie que le système Cu@Ag nanométrique obtenu dans ces travaux est aussi résistant à l'oxydation que des systèmes microniques possédant des épaisseurs de coquille d'argent de plusieurs dizaines, voire centaines, de nanomètres. Ces nanoparticules de Cu@Ag peuvent être utilisées pour du frittage basse température, sous air, avec une température de frittage de 200°C.

Les post-traitements thermiques à trop haute température (180°C), ont pour effet de rabaisser la température onset, à 172°C, certainement à cause du caractère trop réducteur de la solution qui réduit les ions Cu^{2+} en solution.

En plus de l'augmentation de la valeur de T_{onset} maximale, cette méthode de post-traitement thermique permet d'éviter l'ajout d'autres réactifs à la suspension. Cela a pour effet de ne pas impacter la méthode de lavage des nanoparticules de Cu@Ag. Par la suite, dans le cadre de la formulation des nanoparticules en pâtes de sérigraphie, toutes les pâtes à base de nanoparticules de Cu@Ag seront formulées à partir de nanoparticules post-traitées thermiquement à 110°C pendant 1h.

La synthèse, l'enrobage et l'étude de l'oxydation des systèmes nanoparticulaires à base de cuivre ont donné lieu à une publication dans la revue *Journal of Nanoparticle Research* [103].

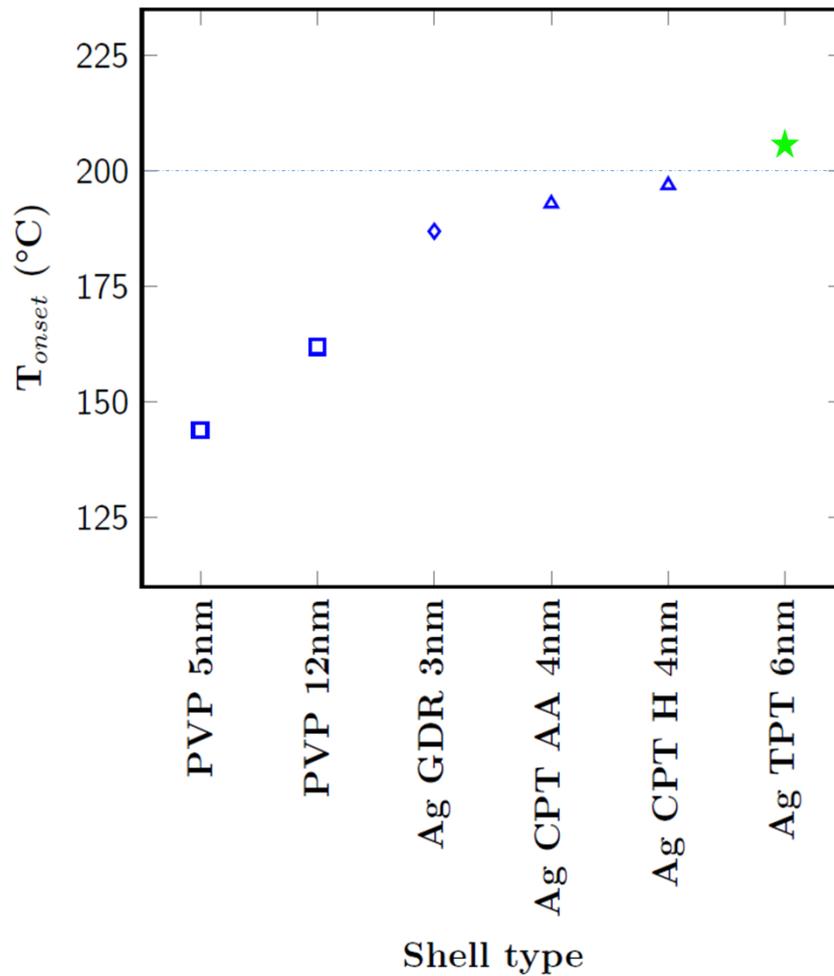


Figure 61 : Résumé des températures de début d'oxydation des nanoparticules de cuivre en fonction de la nature et de l'épaisseur de l'enrobage (GDR : déplacement galvanique, CPT : post-traitement chimique ; AA : acide ascorbique ; H : hypophosphite de sodium ; TPT : post-traitement thermique 110°C).

Chapitre IV : Formulation de pâtes de frittage à base de nanoparticules pour la sérigraphie

Avant d'étudier le frittage des nanoparticules à base de cuivre, les nanoparticules doivent être formulées dans des pâtes de sérigraphie pour l'assemblage. La méthode de dépôt par sérigraphie nécessite de travailler avec des pâtes de viscosités moyennes. Pour obtenir ces pâtes, les nanoparticules sont mélangées avec une matrice composée de plusieurs composés organiques. Une fois formulées, les pâtes sont alors analysées par thermogravimétrie pour observer l'élimination des composés organiques, par évaporation et dégradation. Leur comportement rhéologique est étudié avec un rhéomètre.

IV.1. Formulation de pâtes à partir de nanoparticules de Cu-PVP et de Cu@Ag

La formulation est un domaine qui englobe nombre d'applications comme les colles, les peintures ou encore les brasures. Le principe est souvent le même : une charge est formulée dans une matrice hôte pour obtenir de nouvelles propriétés rhéologiques mais aussi électrique ou thermique. Dans le cas de pâtes de frittage, la charge est constituée par les particules métalliques. Celles-ci sont majoritairement sous forme de poudres. Les formuler permet essentiellement de faciliter leur utilisation pour leur mise en œuvre. Dans le cas de l'assemblage en électronique de puissance, il est nécessaire de travailler avec un matériau qui puisse être déposé par sérigraphie. Comme il est énoncé dans le Chapitre I, la pâte doit alors remplir des conditions de rhéologie. La pâte formulée doit pouvoir s'étaler facilement sur le substrat, lors du passage de la racle, mais aussi garder sa forme telle qu'elle est déposée. La cible est alors un domaine de viscosité, généralement d'une dizaine de Pa.s pour un cisaillement de 10 s^{-1} . En plus d'apporter des propriétés rhéologiques, les composants organiques de la pâte doivent être facilement éliminables. L'élimination des organiques est nécessaire pour obtenir un joint final le plus « métallique » possible avec de bonnes propriétés de conduction. Si une part importante de composés organiques n'est pas éliminée, celle-ci limitera la densification.

Les nanopâtes de sérigraphie sont la plupart du temps chargées entre 60 et 80% en masse de nanoparticules. Les pourcents restants correspondent à la part de composés organiques, ou matrice, contenant les solvants, liants, dispersants et activateurs. A ce stade, les formulations

décrites dans les travaux publiés dans des revues scientifiques sont souvent des formulations « simples », composées de seulement un solvant et quelques fois d'un dispersant. Les pâtes commercialisées et brevetées contiennent bien plus de composants pour avoir les meilleures propriétés rhéologiques et obtenir des pâtes stables au stockage au cours du temps. Ces pâtes contiennent aussi des agents réactifs qui, lors de la montée en température, aident au frittage et à l'adhésion avec les substrats. Dans le cas de la pâte commerciale Argomax 5020, la pâte est formulée pour décaper les traces d'oxyde de cuivre présentes sur les substrats métallisés avec du cuivre. Cette pâte est commercialisée spécifiquement pour les surfaces de cuivre [21].

IV.1.1. Pâte nanoAg commerciale

Pour avoir une comparaison avec les résultats obtenus sur les pâtes formulées au cours de ces travaux, la pâte commerciale d'argent Argomax 5020 est prise comme référence. Les assemblages étant réalisés par la suite entre deux pièces de cuivre, cela permet d'avoir un comparatif avec une solution existante dédiée aux surfaces de cuivre. Tout d'abord, la pâte est testée en four ATG pour observer la perte de masse des organiques en fonction de la température. La Figure 62 reprend le thermogramme de la pâte d'argent ; l'essai est conduit sous air sec, jusqu'à 600°C. Les résultats de cet essai montrent que, pour la pâte commerciale d'argent, il n'y a aucune prise de masse ; cela s'explique par le fait que l'argent ne s'oxyde pas dans ces conditions. La perte de masse finale, atteinte à 230°C, est de 19,5%_m, ce qui confirme le taux de chargement de 80%_m en argent.

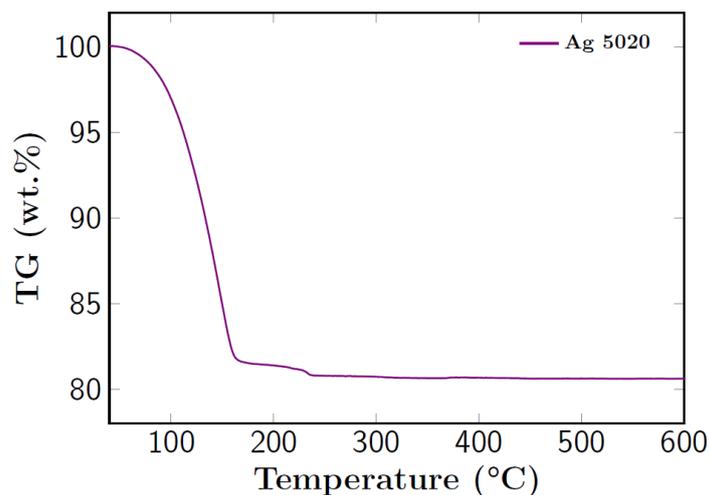


Figure 62 : Courbe TG mesurée sous air à 10°C/min de la pâte Argomax 5020.

Des mesures sont ensuite effectuées pour déterminer les propriétés rhéologiques de la pâte nanoAg. Les pâtes de frittage étant destinées à la sérigraphie, elles doivent remplir une condition de rhéologie pour être facilement déposables. Comme il a déjà été énoncé dans le

premier chapitre, la cible de viscosité pour une telle application se situe approximativement entre 10 et 50 Pa.s pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} . Pour mesurer cette viscosité dynamique, les pâtes sont testées à l'aide d'un rhéomètre. Les volumes de pâtes formulées ne permettent pas l'utilisation d'un rhéomètre ordinaire de type Couette ; elles sont donc testées avec un rhéomètre plan-plan. Le rhéomètre utilisé est illustré sur la photographie de la Figure 63 a), il est équipé d'un mobile de 25 mm de diamètre. Cet appareillage est capable de mesurer des propriétés rhéologiques à partir de faibles quantités de pâte. La pâte étudiée est déposée sur la platine ; le mobile rotatif vient ensuite se mettre en contact avec la pâte en l'écrasant. L'appareil entraîne alors la rotation du mobile et mesure la résistance qu'oppose la pâte à la rotation.

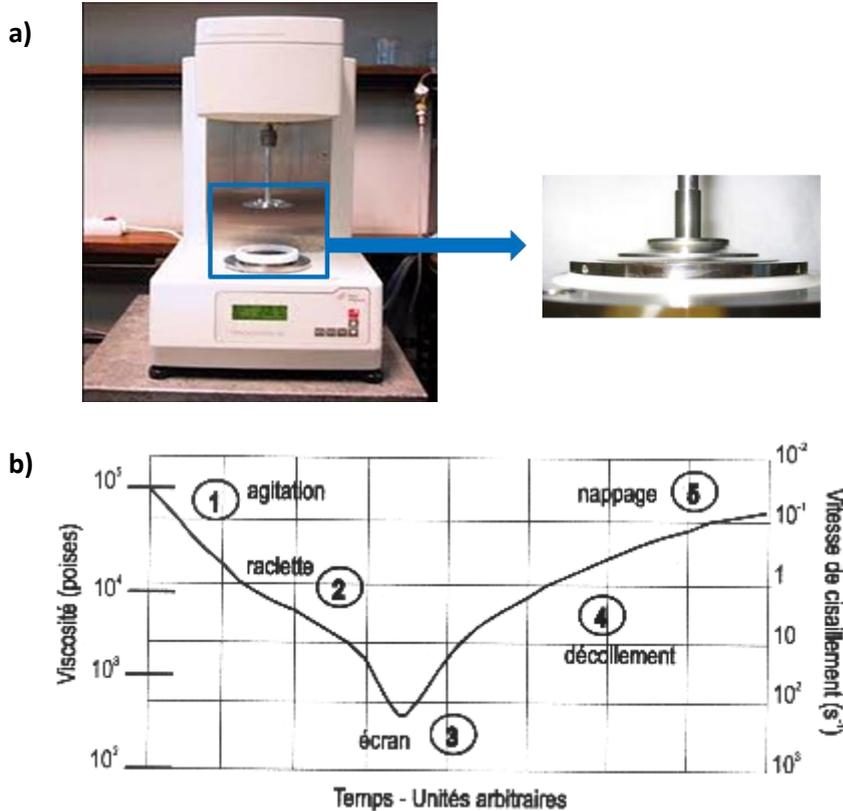


Figure 63 : a) Photographie d'un rhéomètre plan-plan MCR-300 et du mobile ; b) vitesses de cisaillement et viscosités correspondantes aux différentes étapes d'un dépôt de pâte par sérigraphie [104].

Pour déterminer la viscosité dynamique, plusieurs paliers de vitesse de rotation du mobile sont appliqués, en montant progressivement de 2 à 100 s^{-1} . Ces vitesses de rotation ne sont pas prises au hasard. Comme l'illustre la Figure 63 b), elles correspondent aux vitesses approximatives auxquelles sont soumises les pâtes lors de leur sérigraphie. Deux mesures sont effectuées à la vitesse de 10 s^{-1} qui est la vitesse standard à laquelle sont mesurées les viscosités dynamiques. Les paliers sont tous répétés trois fois pour obtenir des valeurs

moyennes de viscosité. Les courbes résultantes de la Figure 64 tracent la viscosité dynamique, en Pa.s, en fonction du temps et de la vitesse de cisaillement du mobile rotatif. La viscosité moyenne mesurée, sur les deux paliers à 10 s^{-1} , est évaluée à $5,3 \text{ Pa.s}$. Cette pâte référence est peu visqueuse ; toutefois son dépôt par sérigraphie est aisé et ne s'épanche pas une fois au repos.

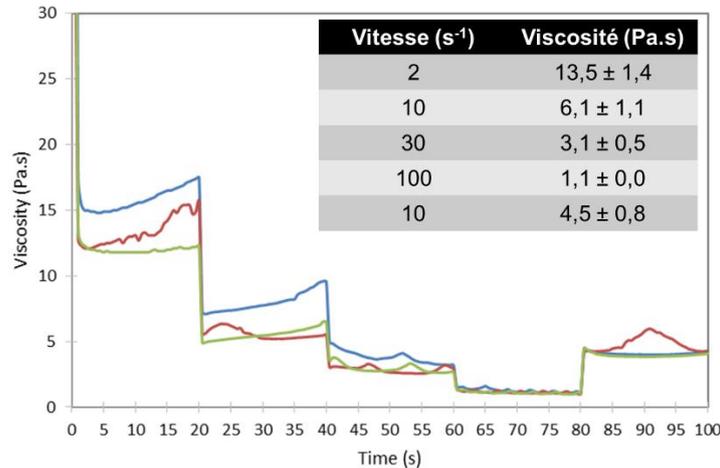


Figure 64 : Courbes de viscosité en fonction du temps et de la vitesse de cisaillement d'une pâte nanoAg commerciale Argomax 5020.

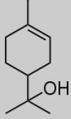
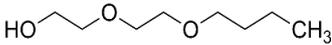
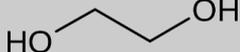
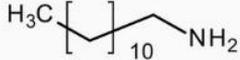
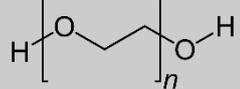
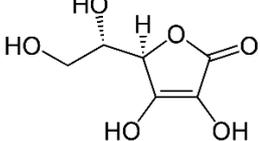
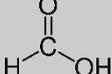
IV.1.2. Formulation de pâtes par concentration

IV.1.2.1. Mélange et dispersion des nanoparticules dans la matrice

Les nanoparticules synthétisées et enrobées, à base de cuivre, sont formulées en pâtes de frittage, pour la sérigraphie. Premièrement, les nanoparticules de Cu-PVP et Cu@Ag, obtenues après un changement d'échelle, sont formulées avec des composés organiques couramment utilisés. Généralement, les solvants utilisés en formulation sont des solvants alcool, visqueux, tels que des solvants polyol, le décan-1-ol ou encore le 2-butoxyéthanol. Tous les composés organiques testés dans les formulations sont listés dans le Tableau 12. Pour la suite, trois principaux solvants alcool sont utilisés, l' α -terpinéol, l'éthylène glycol et le diéthylène glycol monobutyl éther. Le diéthylène glycol monobutyl éther est ajouté en tant que second solvant pour l' α -terpinéol, qui est un solvant très visqueux, voire solide selon la température ambiante. A ces solvants sont ajoutés deux dispersants de natures différentes, un polymère polyéthylène glycol, ou PEG, de faible poids moléculaire et une amine à chaîne carbonée, la dodécylamine. Enfin, dans certaines formulations, deux acides sont employés comme activateur/décapeur. Ces acides favorisent la cohésion entre le joint et les deux substrats en découpant les éventuelles traces d'oxydes présentes à la surface des substrats en cuivre. La plupart du temps, ce sont des acides carboxyliques qui sont employés. L'acide formique est déjà utilisé dans des formulations pour améliorer l'adhésion des joints issus de nanoparticules

de cuivre [105]. Le second est l'acide ascorbique, employé dans le cas de formulation de nanoparticules de Cu@CuO [106, p. 201].

Tableau 12 : Liste des composés organiques utilisés constituant la matrice des formulations de nanopâtes.

Composants	Acronyme	Masse molaire (g/mol)	Rôle	T° ébullition - décomposition (°C)	Formules
α-terpinéol	α -ter	154	Solvant	218	
Diéthylène glycol monobutyl éther	DEG-me	162	Solvant	230	
Ethylène glycol	EG	62	Solvant	197	
Dodécylamine	C ₁₂ NH ₃	185	Dispersant	-	
Polyéthylène glycol	PEG 200	200	Dispersant/ liant	200	
Acide ascorbique	AA	176	Activateur	-	
Acide formique	AF	46	Activateur	100	

Les pâtes de frittage doivent être fortement chargées en nanoparticules pour obtenir des densités de joint finales élevées. Cela rend difficile le mélange de nanoparticules sèches dans la matrice. Pour éviter de travailler avec des poudres sèches, la formulation des pâtes se fait en dispersion, par concentration au moyen d'un évaporateur rotatif. Le principe est de redisperser les nanoparticules, soit de Cu-PVP, soit de Cu@Ag, lavées, dans une quantité importante de solvant à bas point d'ébullition, ici l'éthanol (96%). Les différentes étapes de l'obtention d'une pâte sont illustrées sur le schéma de la Figure 65. Les composants organiques, choisis comme matrice, sont ajoutés à la suspension avec l'éthanol. La suspension est homogénéisée et dispersée pendant plusieurs heures à l'aide d'un agitateur planétaire. Une fois stable, la suspension est introduite dans un ballon de laboratoire et raccordée à un évaporateur rotatif. Le principe de cet appareil est d'évaporer les composants volatiles. Le ballon est légèrement chauffé (40°C) dans un bain marie en appliquant le vide dans le ballon (90 mbar). Ainsi l'éthanol est soustrait à la suspension tandis que les autres organiques, trop

lourds pour être évaporés, restent. Une fois tout l'éthanol évaporé, la formulation atteint la concentration ciblée.

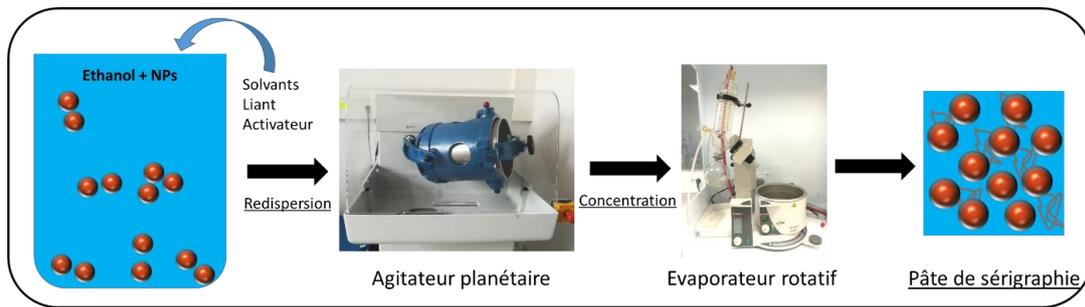


Figure 65 : Etapes de préparation par concentration d'une pâte de sérigraphie.

Lorsque tout l'éthanol est évaporé, la pâte formulée est récupérée. Si la concentration en nanoparticules est trop haute, il en résulte un dépôt sec et craquelé sur la paroi du ballon. Au contraire, si la concentration est trop faible, la viscosité est alors elle aussi trop faible et la pâte trop liquide pour garder sa forme une fois sérigraphiée. Par cette méthode, huit compositions de pâtes formulées, sur une vingtaine formulées, présentent des propriétés rhéologiques satisfaisantes.

Les principales formulations sont répertoriées dans le Tableau 13. Dans le cas de nanoparticules de Cu-PVP (pâtes A et B), le taux maximal de nanoparticules atteint est de 75% massique. Dans le cas des nanoparticules de Cu@Ag, ce système est plus stable en dispersion et permet d'obtenir des taux de chargement maximal de 85%_m, sauf dans le cas de l'incorporation d'acide formique ou ascorbique. L'ajout de ces acides dans les suspensions déstabilise légèrement le système et ne permet pas de monter à des taux de chargement supérieurs à 82%_m. L'acide ascorbique étant moins déstabilisant pour la suspension, sa concentration est amenée à 2%_m (pâte F). L'ajout d'acide formique ne peut dépasser 1%_m (pâte G). Dans le cas de formulations à base de Cu-PVP, les acides activateurs déstabilisent trop les nanoparticules et les pâtes perdent en stabilité du fait de la création de gros agrégats.

La pâte E est formulée avec seulement des nanoparticules Cu@Ag et le solvant α -terpinéol. Le but de cette formulation est d'observer l'impact de l'absence de dispersant/liant, pouvant être les composés organiques les plus difficiles à éliminer. Au bout de seulement quelques jours, un déphasage entre la partie organique et les nanoparticules apparaît. L'absence de dispersant impacte fortement la stabilité dans le temps d'une pâte de sérigraphie et la rend difficilement utilisable. De plus aucune formulation avec le dispersant dodécylamine n'a donné de résultats satisfaisants en termes de viscosité. Les formulations récupérées sont conservées dans des pots en polypropylène étanches et stockées dans un dessiccateur à température ambiante.

Tableau 13 : Liste des pâtes formulées avec les compositions en nanoparticules et en composés organiques de chacune.

Pâte	NPs	%m	Solvant 1	%m	Solvant2	%m	Dispersant	%m	Activateur	%m
A	Cu-PVP	75	EG	22,9	-	-	PEG200	2,1	-	-
B	Cu-PVP	75	α -terpinéol	22,9	-	-	PEG200	2,1	-	-
C	Cu@Ag	80	EG	18,5	-	-	PEG200	1,5	-	-
D	Cu@Ag	83	EG	15,5	-	-	PEG200	1,5	-	-
E	Cu@Ag	83	α -terpinéol	17	-	-	-	-	-	-
F	Cu@Ag	80	α -terpinéol	15	DEG me	2	PEG200	1	ac. ascorbique	2
G	Cu@Ag	82	α -terpinéol	13,5	DEG me	2	PEG200	1,5	ac. formique	1
H	Cu@Ag	85	α -terpinéol	5	-	-	PEG200	10	-	-

IV.1.3. Formulation à base de polyéthylène glycol

La formulation à base de nanoparticules de Cu@Ag, dans le PEG 200 (pâte H), est une formulation composée seulement de nanoparticules et du polymère, avec une faible part de d' α -terpinéol. Le polymère PEG 200 g/mol, de par son faible poids moléculaire (classifié comme oligomère), possède des propriétés très intéressantes :

- A température ambiante, ce polymère est à l'état liquide, d'une viscosité similaire aux solvants polyols : il peut alors servir de solvant.
- Sa température de dégradation apparaît à moyenne température (200°C).
- Sa dégradation entraîne l'apparition de composés organiques de nature acide, susceptibles de remplacer les activateurs. En particulier, la production d'acide formique au cours de la dégradation est décrit dans la littérature [107], [108].

Cette dernière propriété permet d'éviter l'ajout d'un acide qui peut déstabiliser le système formulé antérieurement à son utilisation. La forte concentration du polymère permet d'obtenir des taux de chargement en nanoparticules plus élevés que pour des formulations à base d'acides carboxyliques.

Ces trois propriétés, combinées aux propriétés dispersantes et liantes de polymère, font de ce PEG un composant capable d'endosser tous les rôles des composants habituellement présents dans une formulation de nanoparticules métalliques. Des essais ATG sur ce polymère, illustrés sur la Figure 66, montrent que sa décomposition sous air commence à partir de 174°C et se termine à 275°C. Sous une atmosphère neutre (Ar), la décomposition a lieu de nouveau vers 175°C mais la cinétique est plus lente et se termine à 325°C.

Sous atmosphère neutre, le PEG 200 est plus long à éliminer. Un autre essai sous air est réalisé avec des conditions standards de frittage à basse température. Sur la Figure 66 c), un plateau isotherme à 200°C sous air est intégré au cycle, pendant deux heures cette fois. Le signal ATG montre que la décomposition atteint les 100% au bout de 40 min. Le PEG 200 est donc un composé relativement facile à éliminer lors de la mise en œuvre du matériau pour les visées applicatives ciblées.

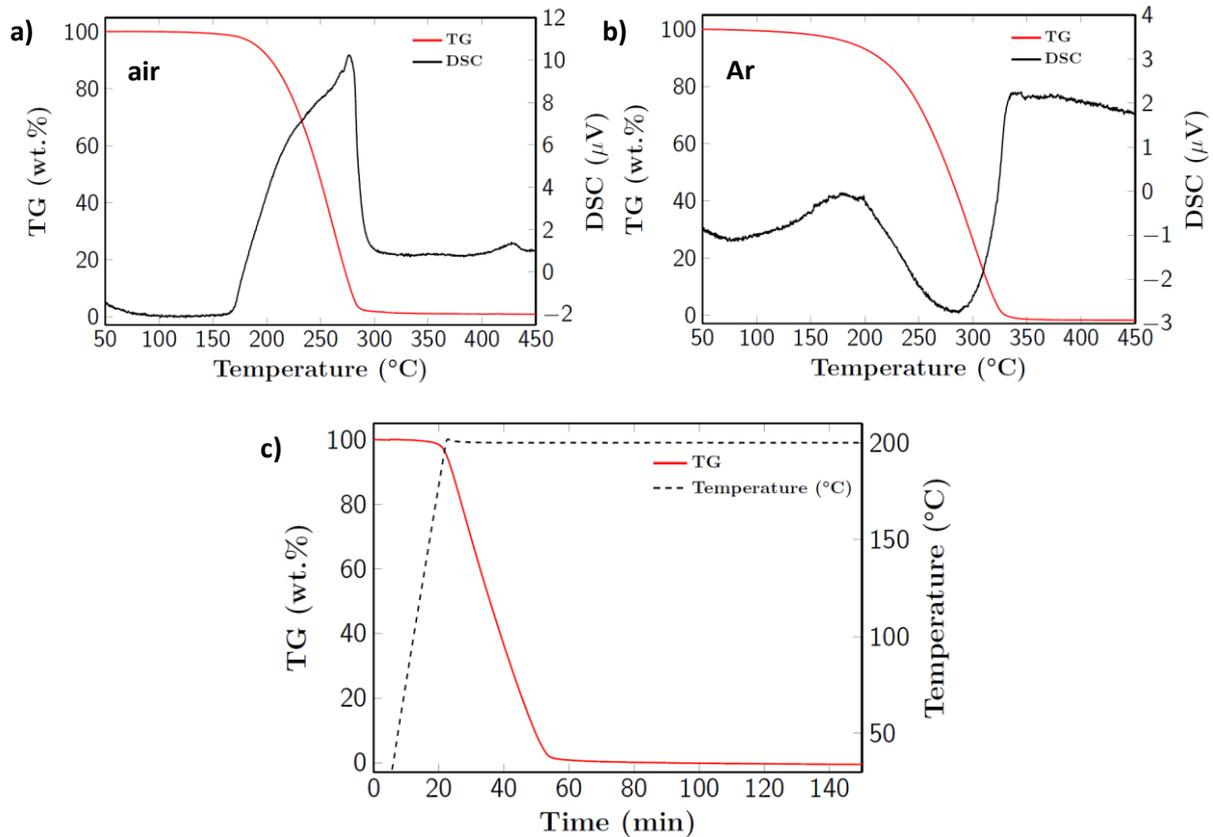


Figure 66 : Courbes TG et DSC du polymère PEG 200 g/mol a) en fonction de la température, jusqu'à 450°C sous air à 10°C/min, b) en fonction de la température jusqu'à 450°C sous argon à 10°C/min, c) courbe TG du PEG en fonction de la température et du temps sous air (10°C/min, palier 200°C - 2h).

La rapide élimination du PEG fait des formulations à base de ce polymère, des solutions innovantes pour les essais de frittage aux alentours de 200°C. Le caractère multifonctionnel de ce polyéthylène glycol permet de se passer de solvant mais aussi de l'ajout supplémentaire d'acides carboxyliques pouvant dégrader la stabilité des nanoparticules en suspension.

IV.2. Rhéologie des pâtes formulées

Comme pour la pâte commerciale nanoAg, les propriétés rhéologiques des formulations Cu-PVP et Cu@Ag sont étudiées à l'aide du même rhéomètre. Les mesures de viscosités dynamiques des pâtes formulées, en fonction du temps et de la vitesse de cisaillement, sont tracées sur la Figure 67. Les courbes de la Figure 67 a) représentent la viscosité dynamique pour une pâte Cu-PVP formulée dans un solvant éthylène glycol, pâte A. Les valeurs obtenues indiquent une viscosité moyenne de 9 Pa.s pour une vitesse de rotation de 10 s⁻¹. La Figure 67 b) indique une viscosité moyenne de 56 Pa.s pour une formulation Cu-PVP à base d' α -

terpinéol, pâte B. Les courbes de la Figure 67 c) représentent l'évolution de la viscosité d'une pâte Cu@Ag, concentrée à 83%*m* en nanoparticules, la pâte D. La viscosité de cette pâte est alors élevée avec une valeur moyenne à 10 s^{-1} de 86 Pa.s .

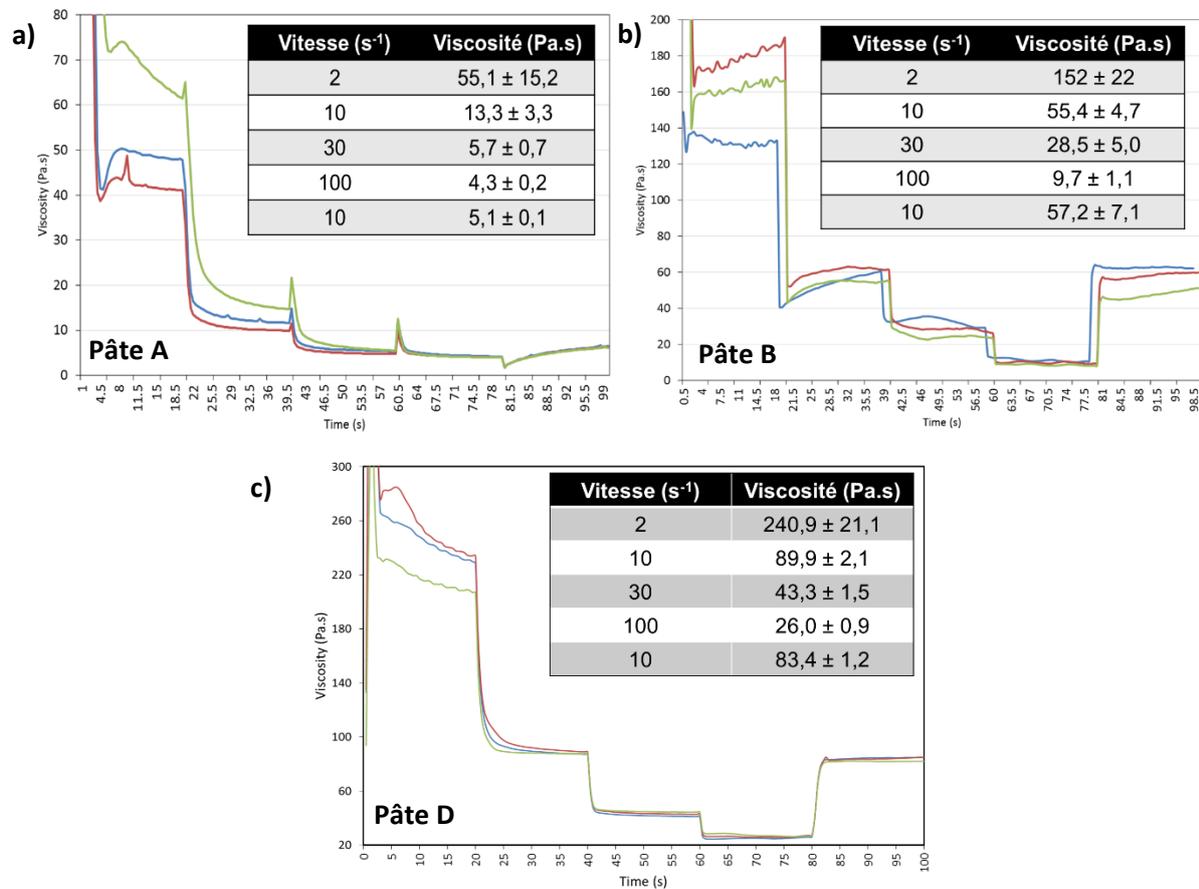


Figure 67 : Courbes de viscosités dynamiques en fonction du temps et de la vitesse de cisaillement pour trois pâtes, a) Cu-PVP à base d'éthylène glycol, pâte A ; b) Cu-PVP à base d' α -terpinéol, pâte B ; c) Cu@Ag à base d'éthylène glycol, pâte D.

La pâte H, concentrée en PEG 200, et aussi analysée au rhéomètre et présente une viscosité de 30 Pa.s (à 10 s^{-1}). C'est cette pâte qui possède la viscosité la plus adéquate pour la sérigraphie.

La mesure de viscosité est importante mais elle n'est pas indispensable pour toutes les pâtes formulées. En effet, la facilité de dépôt de la pâte de frittage par sérigraphie est directement visible après concentration par évaporateur rotatif, par exemple une pâte trop visqueuse est une pâte trop sèche qui se craquèle. Les trois pâtes testées au rhéomètre, qui ont des valeurs de viscosité assez différentes, ont toutes pu être sérigraphiées sans difficulté. Si une pâte est trop fluide, avec une viscosité en dessous de quelques Pa.s, elle ne garde pas sa forme une fois déposée, s'épanche et entraîne des phénomènes de bavures.

IV.3. Comportement des pâtes lors de l'élévation en température

La perte des composés organiques dans les pâtes formulées est suivie par analyse thermogravimétrique. Les essais sont d'abord effectués sous air sec, de 40 à 600°C. Le graphique de la Figure 68 présente les courbes TG en fonction de la température pour la pâte d'argent commerciale Argomax 5020, comme référence, ainsi que pour les trois pâtes Cu@Ag formulées avec des acides et du PEG200. Les pâtes, utilisées à environ 20 mg par essai, sont étalées à l'intérieur de creusets en alumine, ouverts pour éviter de piéger de l'air. Pour les quatre essais, les pertes de masse dues à l'évaporation des solvants interviennent dès 40°C alors que les solvants sont des solvants à haut point d'ébullition. C'est la pression de vapeur saturante qui, dans le cas des faibles quantités de pâtes employées en ATG, comme par dépôt en sérigraphie, permet d'évaporer les solvants rapidement.

Dans le cas des pâtes Cu@Ag formulées, la principale perte de masse des organiques est directement suivie de la prise de masse, due à l'oxydation du cuivre. Dans les trois cas, la température *onset* d'oxydation des nanoparticules est décalée vers de plus hautes températures que dans un système de nanoparticules à l'air (non formulées). La T_{onset} d'oxydation moyenne sur les trois pâtes Cu@Ag est de 215°C, contre 206°C pour les nanoparticules non formulées. Pour rappel, la T_{onset} d'oxydation est déterminée par l'analyse du pic DSC principal d'oxydation (cf. § III.1.1.1., courbes DSC en Annexe 4). Les courbes des nanoparticules formulées dans l'acide ascorbique et dans l'acide formique ont une forme similaire. La prise de masse finale est atteinte dans les deux cas vers 370°C. Toutefois, les valeurs de prise de masse finales sont différentes, ce qui est dû aux taux de charges différents. La valeur finale atteinte est de 80% pour la formulation avec de l'acide ascorbique et de 82% dans le cas de l'acide formique.

Pour l'essai de la formulation chargée en PEG200, pâte H, la forme de courbe est différente. Même à 600°C la courbe continue de grimper. Il semble que la présence du polyéthylène glycol en forte quantité modifie la cinétique d'oxydation du système Cu@Ag.

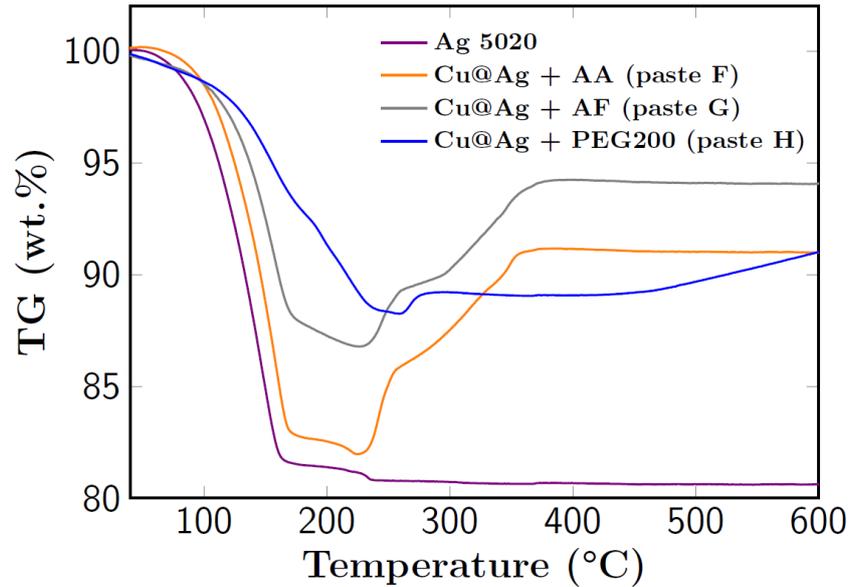


Figure 68 : Courbes TG de pâtes formulées à base de nanoparticules de Cu@Ag et de la pâte commerciale Argomax 5020, sous air sec à 10°C/min.

Sur la Figure 69 des essais sous argon sont réalisés pour observer l'impact de la montée en température sur l'élimination des organiques en atmosphère neutre. Pour éliminer les bulles d'air restantes, les creusets contenant les échantillons sont cyclés sous vide/Ar, à température ambiante, jusqu'à 1 mbar pour éliminer au maximum l'oxygène. Si aucun cycle sous vide n'est effectué, la faible part d'oxygène piégée dans le creuset est capable de légèrement oxyder les nanoparticules Cu@Ag. Il ressort de ces essais que le cycle de vide est trop fort et une faible part d'organique, très probablement les solvants, est évaporée lors de la mise sous vide. Les principales pertes de masses ont lieu à plus haute température, vers 60°C. L'essai sous Ar de la pâte formulée avec de l'acide ascorbique présente une perte finale de 16%. Celui sur la pâte d'argent, une perte de 17%. Cette baisse de perte de masse n'est pas due à l'atmosphère neutre mais au vide préalablement appliqué aux échantillons.

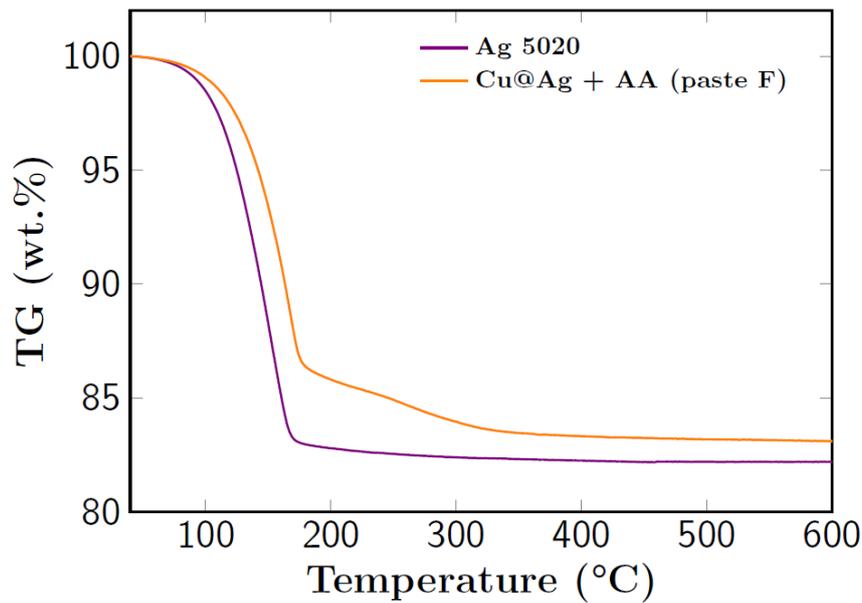


Figure 69 : Essais ATG sous Ar à 10°C/min d'une pâte Ag 5020 et d'une pâte Cu@Ag formulée avec de l'acide ascorbique, pâte F.

IV.4. Conclusions

La technique de formulation par évaporation permet d'obtenir des pâtes de sérigraphie chargées jusqu'à 75% dans le cas des pâtes de Cu-PVP et 85% dans le cas des pâtes de Cu@Ag. Au total, huit pâtes de frittage présentent un comportement rhéologique satisfaisant pour être sérigraphiées. Deux pâtes à base d'acides carboxyliques que sont l'acide formique et l'acide ascorbique ont été obtenues.

Une pâte Cu@Ag fortement concentrée en PEG 200 semble être une pâte innovante compte tenu des propriétés spécifiques de ce polymère. L'intérêt de l'utilisation du polymère PEG200 est que celui-ci peut servir de solvant et de dispersant. La particularité la plus remarquable provient de sa décomposition à « basse » température, il est complètement éliminé au bout de seulement 40 min à 200°C sous air. De plus, sa dégradation est à l'origine de la production d'acides carboxyliques permettant de s'abstenir des acides habituellement employés pouvant déstabiliser la pâte.

Les mesures de viscosités ont montré que toutes ces pâtes possèdent des valeurs de l'ordre de quelques Pa.s jusqu'à une centaine de Pa.s (à 10s⁻¹). Cela en fait des formulations pouvant être appliquées par une technique de sérigraphie. Des essais ATG sur les pâtes Cu@Ag montrent que les composés organiques sont évacués à partir de seulement 40°C et les nanoparticules commencent à s'oxyder à partir de 215°C. Ces pâtes peuvent être mises en œuvre par frittage sous air à 200°C.

Chapitre V : Mise en œuvre et assemblage par frittage

Ce dernier chapitre traite du frittage et de l'assemblage avec les pâtes formulées. Le volume de ce chapitre est plus important que les quatre premiers, c'est un choix de l'auteur pour ne pas séparer l'étude de la densification par frittage des essais d'assemblage qui sont fortement liés. Le but applicatif de ces pâtes de frittage est d'assembler les puces métallisées aux substrats. Pour cela, la pâte formulée est sérigraphiée sur le substrat et l'assemblage puce/pâte/substrat est cyclé en presse thermique. La densification des nanoparticules par frittage sous contrainte permet d'obtenir un joint métallique dense. Avant de tester l'assemblage avec ces pâtes formulées, les propriétés de frittage des nanoparticules sont d'abord étudiées. Premièrement, les phénomènes de diffusion sont modélisés à l'aide du modèle des deux sphères avec et sans contrainte. La partie expérimentale fait l'étude du frittage en dilatométrie. Une fois les phénomènes de diffusion et de densification mieux connus, les pâtes de frittage sont mises en œuvre pour assembler des systèmes Cu/joint/Cu. Les joints métalliques obtenus sont alors caractérisés de façon mécanique et leur microstructure est analysée par imagerie.

V.1. Etude du frittage des nanoparticules

V.1.1. Modélisation de l'évolution de la taille des cous et de la densification par le modèle des deux sphères

Le modèle des deux sphères, ou représentation du contact des deux grains présenté dans le chapitre bibliographique, permet de prédire l'évolution de la densification des particules en fonction des phénomènes de diffusion dominants [73]. Ce modèle est appliqué aux nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag.

Les calculs de densification par diffusion du modèle des deux sphères ne peuvent être appliqués tels quels au système cœur-coquille Cu@Ag. Afin de simplifier le système, les coquilles d'argent sont considérées comme étant des sphères d'argent de 90 nm, et les cœurs de cuivre sont considérés comme des nanoparticules de cuivre de 80 nm de diamètre. Il est alors possible de tracer l'évolution de la taille des cous de frittage relative, pour les deux systèmes, et d'évaluer la densification en fonction de la température. Dans cette partie, toutes les courbes sont tracées en fonction du mécanisme de diffusion aux joints de grains, phénomène qualifié de densifiant.

D'abord les courbes de l'évolution de X/a de frittage en fonction du rayon des nanoparticules, X/a , sont tracées sur le graphique de la Figure 70, en fonction du temps. La température est fixée à 200°C et les courbes sont tracées avec la loi de diffusion de l'équation I-7 (§ 1.4.3.2.). La courbe X/a de l'argent, en bleu, atteint sa valeur maximale de 1 au bout de seulement une vingtaine de secondes. Cela montre que l'argent, à l'état nanoparticulaire, fritte très rapidement. Dans le cas de celle du cuivre, cette même valeur est atteinte au bout de 5 min. Ces courbes montrent bien la différence de densification de nanoparticules de cuivre par rapport aux nanoparticules d'argent. L'argent possède de meilleures propriétés de diffusion que le cuivre. C'est pour cela, qu'en plus d'être très instables face à l'oxydation, les systèmes à base de cuivre densifient moins bien que l'argent.

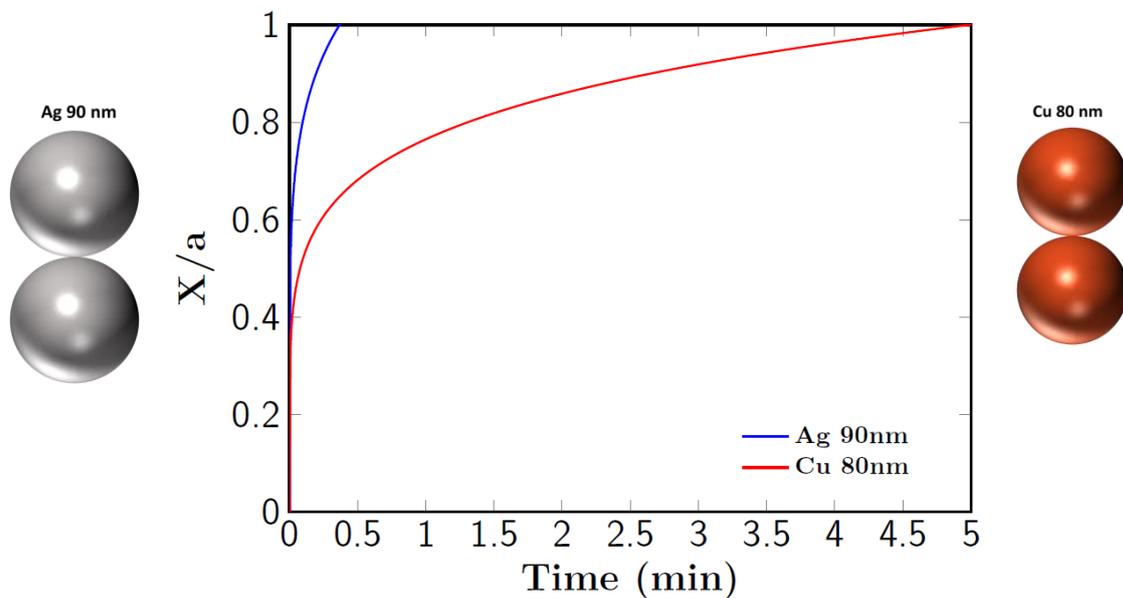


Figure 70 : Courbes de l'évolution de X/a , le diamètre des cous de frittage (X) sur le diamètre des grains (a), en fonction du temps, selon la loi de diffusion aux joints de grains à 200°C.

Ces deux courbes ont été tracées en prenant les valeurs répertoriées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs des paramètres utilisées dans le calcul de la diffusion aux joints de grains pour le Cu et l'Ag.

Paramètre	Symbole	Pour le Cu	Pour l'Ag
Coefficient de diffusion au joints de grains ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	D_0	$1,65.10^{-7}$ [109]	$3,00.10^{-6}$ [110]
Energie de surface ($\text{J}.\text{m}^{-2}$)	γ	1,8 [111]	1,2 [111]
Volume atomique (m^3)	Ω	5.10^{-10} [67]	5.10^{-10} [67]
Energie d'activation ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)	E_a	85300 [109]	85000 [110]
Constante des Gaz parfaits ($\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	R	8,31	
Constante de Boltzman ($\text{J}.\text{K}^{-1}$)	k_b	$1,38.10^{-23}$	

A partir de ces courbes de $X/a=f(t)$, il est possible de calculer le retrait théorique, $\Delta L/L$ (ou ε), engendré par le rapprochement du centre des grains. Ce retrait permet alors de calculer la densification théorique en fonction du temps.

En pratique, les dépôts de pâtes sont très minces, de l'ordre de quelques centaines de microns, la variation de volume dépend essentiellement de la variation de l'épaisseur du joint. Ainsi, la variation $\Delta L/L$ est ici égale à la variation de l'épaisseur de joint. Le retrait n'est donc pas considéré comme isotrope. La variation des deux autres axes est négligée et la surface est considérée comme constante lors du frittage. Dans ce cas, le retrait volumique, $\Delta V/V$, est égal au retrait linéaire, $\Delta L/L$.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta V}{V} \quad \text{V-1}$$

- ΔL la variation de l'épaisseur de joint
- L l'épaisseur initiale du joint
- ΔV la variation du volume du joint
- V le volume initial du joint

En considérant le retrait volumique comme étant égal au retrait linéaire, l'équation de la porosité en fonction de la variation de volume s'écrit de la manière suivante :

$$P(\Delta V) = \frac{V_{pi} - \Delta V}{V_T - \Delta V} \quad \text{V-2}$$

- V_{pi} le volume de la porosité initiale
- V_T le volume total du joint

La porosité initiale est égale au volume des pores initial divisé par le volume total :

$$P_i = \frac{V_{pi}}{V_T} \quad \text{V-3}$$

$$P(\varepsilon) = \frac{P_i V_T - \varepsilon V_T}{V_T - \varepsilon V_T} \quad \text{V-4}$$

La variation de porosité au cours du temps peut alors s'écrire :

$$P(\varepsilon) = \frac{P_i - \varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad \text{V-5}$$

Une relation permet de calculer le retrait en fonction des calculs de X/a : [112]

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{4} \left(\frac{X}{a} \right)^2 \quad \text{V-6}$$

- X le diamètre des cous (m)
- a le diamètre des grains (m)

La densification du système se trace alors en fonction de la relation V-7 :

$$D = 1 - P(\varepsilon) \quad \text{V-7}$$

Pour correspondre au système Cu@Ag synthétisé, avec un ratio Cu:Ag de 2,5:1 (en fin de synthèse), les valeurs de retrait et de densification engendrées par l'argent sont multipliées par un facteur 0,3. Les valeurs pour le cuivre sont multipliées par 0,7. Dans le cas des nanoparticules cœur-coquille, le cuivre est confiné à l'intérieur des nanoparticules et il n'y a pas d'atomes de cuivre présents en surface. Cela signifie que la densification par le cuivre n'intervient pas dès le début (à $t=0$ min). Pour simplifier, la diffusion du cuivre est prise en compte une fois que celle de l'argent est terminée, au bout de 20 s. Le graphique de la Figure 71 trace les courbes de densification théoriques du système Cu@Ag à partir de l'équation V-5

et V-7. La valeur initiale de densité est prise à 0,28 (calcul détaillé dans la partie V.1.2.1). La densification entraînée par l'argent est de 0,03 pour atteindre une densité intermédiaire de 0,31 toujours au bout de 20 s. A partir de 20 s, les nanoparticules de cuivre de 80 nm densifient le système de 10% qui atteint une densité finale de 0,38 à 5 min. Dans le cas d'un frittage à 200°C, sans contrainte, la porosité finale est de 60%. Cette valeur est élevée pour obtenir un joint résistant mécaniquement.

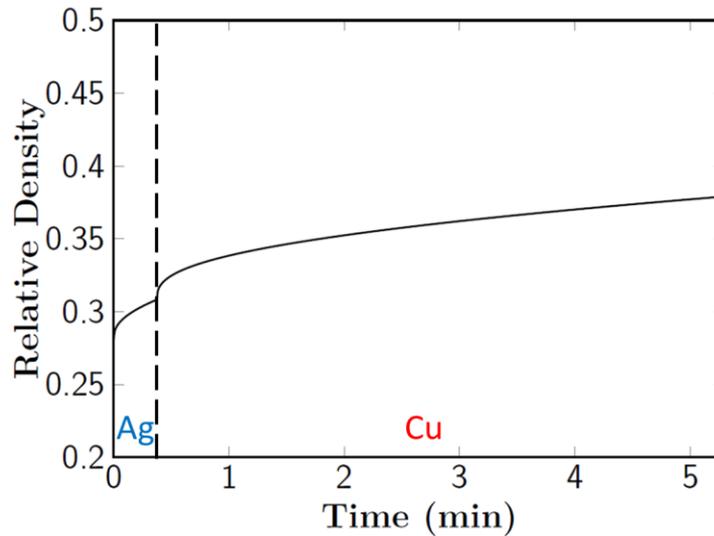


Figure 71 : Courbes de densification calculées pour un système Cu(80 nm)-Ag(90 nm) en fonction du temps, sans contrainte et à une température de 200°C.

La densité finale maximale du système est atteinte au bout d'un peu plus de 5 min. Ce cas représente le frittage de nanoparticules dans le cas d'un système sans contrainte. En l'absence de pression externe appliquée aux nanoparticules, le joint métallique ne peut dépasser cette valeur théorique de 0,38. Les mêmes calculs à 300°C donnent une même densité maximale de 0,38 toutefois le système est beaucoup plus rapide pour atteindre cette valeur, seulement 8 s.

V.1.1.1. Diffusion sous contrainte.

Les fortes pressions appliquées lors du frittage de joints pour le report de puces font intervenir de la déformation plastique en plus de la diffusion. Avant de calculer la densification du système par diffusion, la densification est calculée par compaction et déformation plastique, dans le cas d'un frittage sous contrainte. La déformation plastique des nanoparticules intervient lorsque la pression effective entre particules est supérieure à trois fois la limite élastique du matériau ($P_{eff} \geq 3\sigma_y$) : [77]

$$P_{eff} = \frac{P(1-D_0)}{D^2(D-D_0)} \quad \text{V-8}$$

- P_{eff} la pression effective aux particules (Pa)
- P la pression externe appliquée (Pa)
- D_0 la densité du dépôt initial

- D la densité du joint au cours du temps

Pour une contrainte externe appliquée de 10 MPa, la pression effective aux nanoparticules est de plusieurs GPa. Dans le cas de nanoparticules de Cu@Ag, la limite élastique est approximée à 50 MPa pour les deux métaux cuivre et argent [29], [77]. La pression effective est bien plus importante que $3\sigma_y$. Il est alors possible de calculer la densification engendrée par cette déformation. La densification par compaction et déformation est donnée par la relation suivante [77] :

$$D_{yield} = \left(\frac{(1-D_0)P}{1,3\sigma_y} + D_0^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad V-9$$

- P la pression externe appliquée à l'assemblage (Pa)
- σ_y la limite élastique du matériau (Pa)

En prenant une densité initiale de pâte de 28%, le calcul donne une densification par compaction et déformation plastique de 51%. Une fois la densification par compaction estimée, la densification est calculée par les phénomènes de diffusion des deux métaux, comme précédemment. Le graphique de la Figure 72 reprend les calculs de densification pour le système Cu-Ag, après une compaction à 10 MPa entraînant une densification à 0,51. La diffusion par l'argent élève la densité de 0,51 à 0,56 au bout de 20 s. Par la suite, la diffusion du cuivre engendre une densification maximale de 0,69 à 5 min. L'apport de la contrainte a une grande importance sur le système, elle permet d'obtenir des densités finales bien plus élevées.

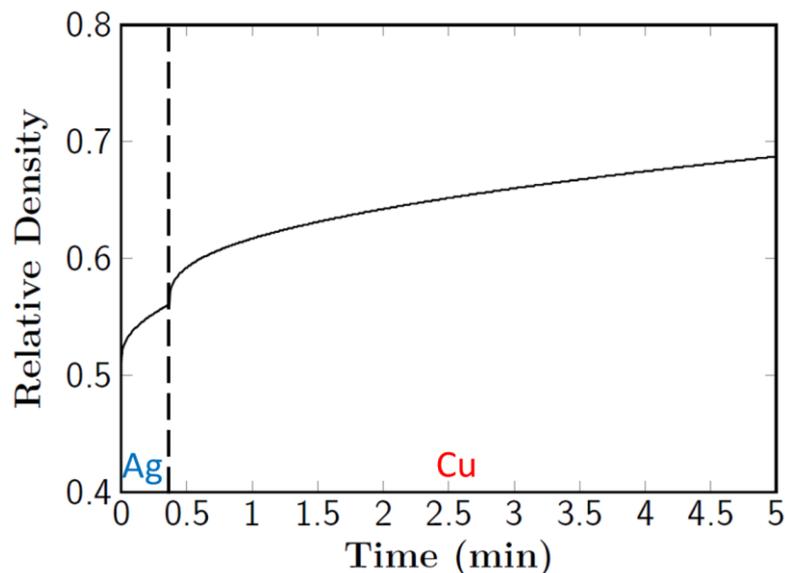


Figure 72 : Courbes de densification calculées pour un système Cu-Ag en fonction du temps sous une contrainte de 10 MPa à une température de 200°C.

Même si ces courbes montrent la densification après compaction, la contrainte n'est pas seulement appliquée au début mais durant tout le cycle. Par exemple, en appliquant l'équation V-9 avec la valeur de densité finale de 0,69, la déformation plastique densifie jusqu'à **0,72**. Avec une contrainte effective durant tout le frittage, les densités peuvent monter à des valeurs plus élevées. Le calcul de densification sous contrainte uniaxiale constante est complexe et nécessite l'intégration d'une multitude de variables ainsi que des calculs de réarrangement, de fluage, etc. [113].

Les densifications qui sont décrites et qui proviennent du modèle de deux sphères ne prennent en compte que les nanoparticules ; or, le système est aussi composé d'organiques. De plus, le système est considéré comme mono-disperse, ce qui n'est pas le cas des nanoparticules Cu@Ag synthétisées. Enfin, la présence des solvants mais aussi des liants et autres additifs, impacte fortement les cinétiques de densification.

V.1.1.2. Frittage expérimental en système ouvert

Pour observer l'évolution de la taille des grains sans contrainte, des essais d'élévation en température sous N₂ sont réalisés dans un four infrarouge jusqu'à 500°C. La rampe de température est fixée à 100°C/min. De la pâte Cu@Ag (pâte C) est déposée par sérigraphie sur neuf substrats en nitrure d'aluminium, AlN. Chaque échantillon est élevé à une température entre 200 et 600°C, puis refroidi au bout d'une minute. Le cycle standard est tracé en Annexe 5. Le four est refroidi à une vitesse de 130°C/min. Par la suite, les neuf échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage, en vue de dessus, pour observer, et mesurer, l'évolution de la taille des grains. Six des neuf essais en température sont représentés sur la Figure 73, les distributions de taille proviennent de mesures effectuées sur les images MEB. A 250°C, le diamètre moyen des grains, de 87 nm, est proche de celui des nanoparticules originelles ; néanmoins la distribution est élargie avec un écart type de 151 nm. A 320°C, les mesures indiquent des tailles de grains de 115 ± 156 nm tandis qu'à 500°C, les grains atteignent un diamètre de 255 ± 293 nm. Cette augmentation significative de l'écart-type est une conséquence du phénomène de grossissement. Le déplacement des cous de frittage se fait des gros grains vers les petits. Ainsi le diamètre des gros grains augmente, tandis que le diamètre des petits diminue.

Les mesures de grains sont placées sur un graphique représentant le diamètre en fonction de la température en Annexe 8. De cette courbe est calculée une équation représentant l'évolution de la taille de grain, a , en fonction de la température dans le cas d'un frittage sans application de contrainte :

$$a = 24,3e^{0.0031T}$$

- T la température (K)

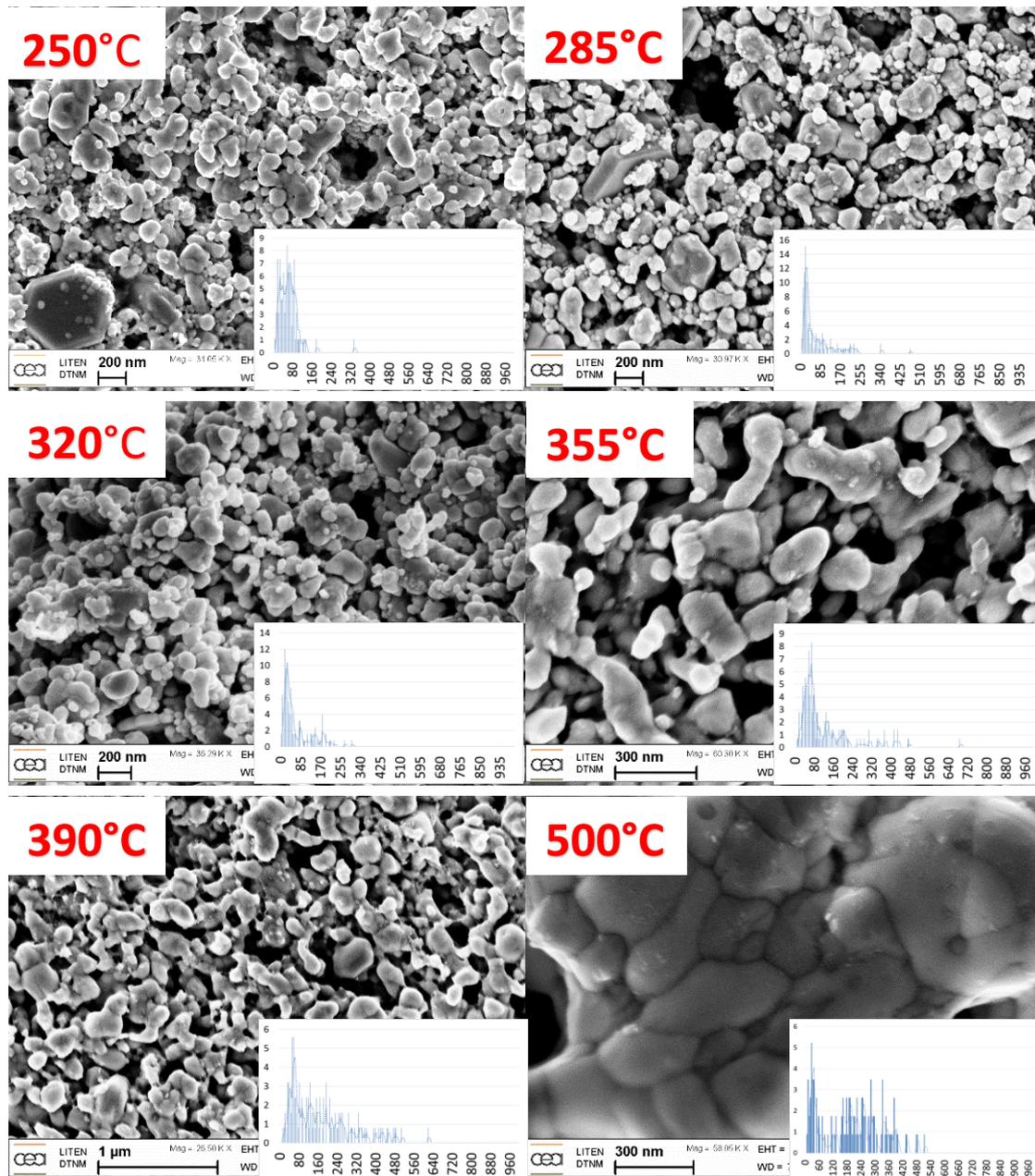


Figure 73 : Clichés MEB de dépôts Cu@Ag sur AlN et la distribution des diamètres des grains, frittés à différentes températures sous N₂ à une vitesse de 100°C/min.

Comme l'analyse EDX de ce genre d'échantillon, non préparé en coupe, ne donne pas de résultats exploitables, la nature élémentaire et chimique des grains n'est pas connue.

Certains de ces échantillons sont analysés par DRX, dans les mêmes conditions, pour observer l'évolution du premier pic 111 de l'argent, à $2\theta=38,1^\circ$. Les diffractogrammes obtenus sont

tracés sur le graphique de la Figure 74. En DRX, les objets nanométriques apparaissent avec des pics larges, tandis que les objets plus grands présentent des pics fins. Trois dépôts chauffés à 200, 320 et 500°C et un dépôt de nanoparticules non formulées et non chauffées sont analysés. L'augmentation de la température de frittage montre effectivement une augmentation de l'intensité des pics. Le léger décalage en 2θ du pic de l'échantillon 500°C est dû au décollement du dépôt du substrat AlN lors du frittage. Une fois fritté, le dépôt n'est plus parfaitement plan alors que l'analyse de DRX sur poudre nécessite d'avoir un échantillon plan.

Il est possible à l'aide de la formule de Scherrer de calculer la taille des cristallites d'argent. Ce calcul est donné par l'équation V-11. Ce genre de calcul ne permet pas d'obtenir des tailles réelles de grains, néanmoins il permet de suivre l'évolution générale de la taille de cristallite en fonction de la température.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad \text{V-11}$$

- t la taille des cristallites (m).
- K une constante, ici égale à 1 (calcul de la largeur intégrale des pics).
- λ la longueur d'onde de la source émettrice RX (ici longueur d'onde $K\alpha$ du Cu : 1.541 Å).
- β l'aire du pic divisée par l'intensité max.
- 2θ l'angle de l'intensité max (rad).

Ce calcul est alors appliqué dans le cas de l'argent. Le terme β est déterminé en calculant l'intégrale sous le pic 111 de l'argent entre 37 et 40°. Le diamètre équivalent pour des sphères se calcule alors avec l'équation V-12 :

$$d = \frac{4}{3} t \quad \text{V-12}$$

En appliquant ces deux calculs, le diamètre approximatif des grains d'argent est de :

- A température ambiante, d= 17 nm.
- A 200°C, d= 22 nm.
- A 320°C, d= 29 nm.
- A 500°C, d= 48 nm.

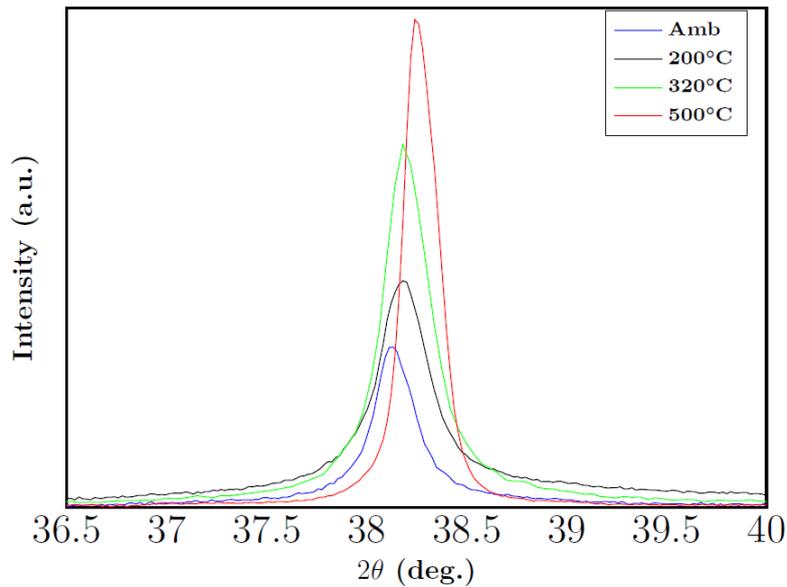


Figure 74 : Zoom sur le pic (111) de l'Ag des diffractogrammes RX de dépôts de pâtes Cu@Ag frittés à différentes températures sous N_2 à une vitesse de $100^\circ\text{C}/\text{min}$.

Ces analyses indiquent bien le grossissement des grains d'argent lors du frittage en température. Ce type de préparation sur des substrats en AlN ne permet seulement que l'observation des grains et ne donne pas d'informations sur la densité. Le suivi de la densification peut se faire à l'aide de différentes techniques. Une méthode communément employée est le suivi de la densification par dilatométrie.

V.1.2. Suivi de la densification par dilatométrie

V.1.2.1. Dilatométrie sans contrainte

Dans le but de comprendre les phénomènes de densification des joints Cu@Ag, des essais de dilatométrie sont effectués. Le principe de la dilatométrie repose sur la mesure de la variation d'une des dimensions d'un échantillon lors d'une élévation en température. Cette technique permet de mesurer la dilatation thermique, mais aussi, dans le cas du frittage, le retrait engendré par des mécanismes de frittage densifiant. Il est ainsi possible de mesurer la densification d'un ensemble de particules, ou nanoparticules, au cours du temps et en fonction de la température. Les deux composants principaux d'un dilatomètre sont le four et le palpeur, outil qui mesure la variation d'allongement ΔL lors du cycle thermique, tous les deux représentés sur la Figure 75. Le système étudié, des dépôts de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, est un cas complexe pour la dilatométrie, de si faibles épaisseurs étant à la limite de sensibilité de l'appareil. C'est pour cela que l'analyse de densification de ce système nécessite des mesures répétées.

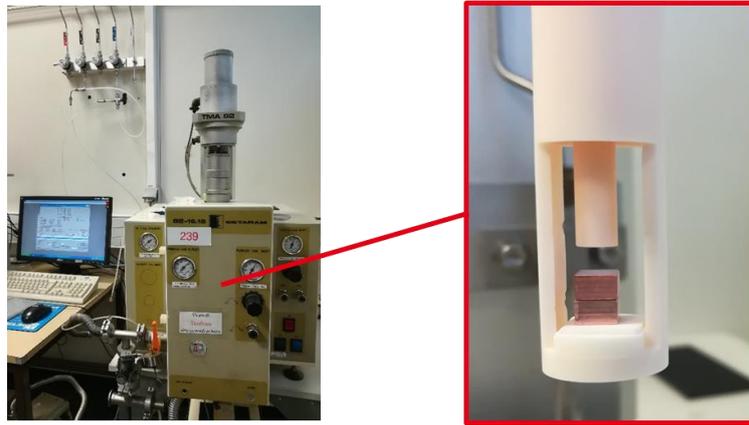


Figure 75 : Photographies du dilatomètre utilisé et de la canne avec deux plots de Cu empilés dans le support de chargement en alumine surmontés par le palpeur.

Pour mesurer le retrait lors de l'élévation en température, il est nécessaire de faire un blanc afin de pouvoir soustraire la dilatation du système. Cette étape est importante aux vues du coefficient d'expansion thermique, CTE, élevé du cuivre ($18,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [20-500°C]). Le blanc est donc fait sur deux pièces de cuivre de $5 \cdot 5 \text{ mm}^2$, épaisses de 3 mm chacune, empilées, sans pâte entre les deux.

Pour les essais en dilatométrie, une pâte Cu@Ag « simple », pâte C, est employée afin d'étudier seulement les phénomènes de densification des nanoparticules. Pour calculer des retraits et des densités, il est nécessaire au préalable d'avoir les données initiales comme le volume du dépôt de pâte ainsi que sa masse. Pour calculer de manière expérimentale la densité du dépôt initial, ici volume occupé par les nanoparticules, il est nécessaire de calculer une masse volumique théorique des nanoparticules de Cu@Ag avec l'équation V-13. Les fractions massiques des deux métaux en formulation proviennent des résultats d'absorption atomique de flamme effectués sur un échantillon de pâte, digéré dans une solution d'acide nitrique à 10%*m*. Les valeurs de densité sont calculées pour une pâte Cu@Ag formulée et pour la pâte Ag 5020 :

$$d_{\text{Cu@Ag}} = d_{\text{Cu}} \times m\%_{\text{Cu}} + d_{\text{Ag}} \times m\%_{\text{Ag}} \quad \text{V-13}$$

$$d_{\text{Cu@Ag}} = 9,0 \times 0,55 + 10,5 \times 0,45 = 9,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Pour une pâte chargée à 80%*m* en nanoparticules, la densité initiale est calculée ci-dessous :

- Volume de dépôt sérigraphié de $0,4 \cdot 0,4 \cdot 0,01 = 0,0016 \text{ cm}^3$.
- En moyenne, les dépôts sérigraphiés avec cette même pâte de Cu@Ag ont une masse de 0,0055 g, moyenne effectuée sur cinq pesées.
- Le volume de nanoparticules de Cu@Ag dans un dépôt sérigraphié représente alors [\(pour la pâte commerciale Ag 5020 en bleu\)](#) :

$$V_{NPs} = \frac{m_{dépôt} \times wt\%_{NPs}}{d_{Cu@Ag}} = \frac{0,0055 \times 0,8}{9,7} = 0,00045 \text{ cm}^3 \quad \text{V-14}$$

$$V_{NPs} = \frac{m_{dépôt} \times wt\%_{NPs}}{d_{Ag}} = \frac{0,0052 \times 0,8}{10,5} = 0,00040 \text{ cm}^3$$

- Le pourcentage volumique de nanoparticules (densité) et la « porosité » initiales sont alors de (la porosité initiale représente ici le volume des organiques) :

$$\text{Cu@Ag (pâte C) :} \quad D_i = \frac{V_{NPs}}{V_{dépôt}} = 0,28 \quad \text{V-15}$$

$$P_i = 1 - D_i = 0,72$$

$$\text{Ag (Argomax 5020) :} \quad D_i = \frac{V_{NPs}}{V_{dépôt}} = 0,25$$

$$P_i = 1 - D_i = 0,75$$

Ainsi la densité du dépôt initial est de 0,28, ou 28% dans le cas de la pâte Cu@Ag. Le calcul de la densité pour la pâte Ag 5020 donne une valeur de 0,25. En mesurant le retrait en fonction du temps, on peut alors tracer des courbes de densification et d'évolution de la porosité à partir de l'équation V-5.

Dans un premier temps, des essais de montée en température jusqu'à 500°C, sans palier et sans application de contrainte (avec une charge minimale de 5 g), sont répétés trois fois sur une pâte Cu@Ag (pâte C). La Figure 76, représentant les courbes des retraits linéaires des trois essais, montre la répétabilité des essais. Pour les trois essais, la moyenne de la porosité finale est de $42 \pm 6\%$, ce qui fait une diminution de la porosité de 30% en moyenne. Par calcul, la densité finale moyenne des joints Cu@Ag est donc de $58 \pm 6\%$. L'autre information donnée par ces courbes, est la température à laquelle le phénomène de retrait, phénomène densifiant, se produit. Pour les trois courbes, l'inflexion principale se produit à 298°C. La courbe noire présente une forte inflexion à 120°C, celle-ci est considérée comme un réarrangement certainement due aux vibrations de l'appareil ou à un faible déplacement des plots de cuivre lors de l'expérimentation. On peut alors affirmer que le frittage densifiant sans contrainte, pour une distribution de nanoparticules Cu@Ag, démarre à une température minimale de 298°C.

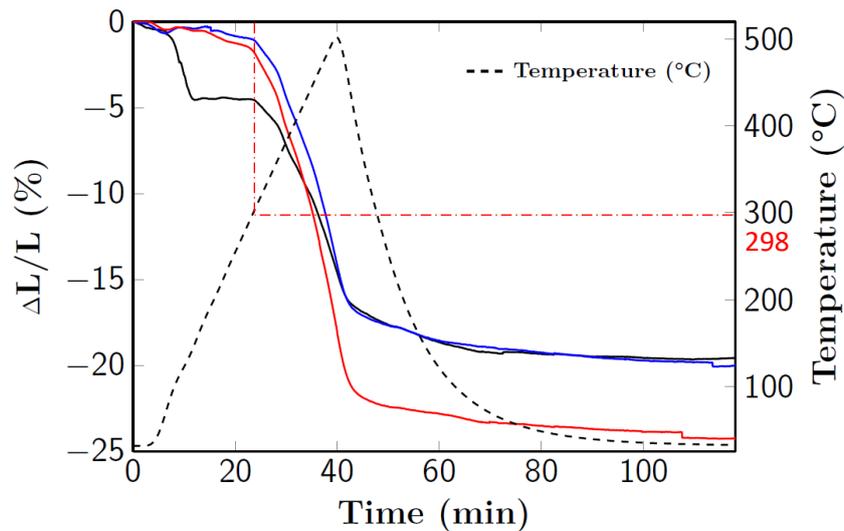


Figure 76 : Courbes de retrait linéaire pour des assemblages Cu/Cu@Ag/Cu sous Ar de 20 à 500°C sans contrainte, rampe de montée de 12,5°C/min ; dépôt de nanopâte Cu@Ag de 4*4*0,1 mm

A titre de comparaison, de la pâte commerciale d'argent Argomax 5020 et de la pâte de Cu-PVP (pâte A) sont testées selon les mêmes conditions. Pour une meilleure lecture, les résultats sont donnés en densification sur la Figure 77, à partir des courbes de retrait obtenues. Dans le cas de la pâte d'argent, la courbe bleue, l'inflexion marquant la densification des nanoparticules intervient à 246°C. En termes de densification, le joint Ag atteint une densité finale de 0,67, légèrement plus élevée que pour la pâte Cu@Ag, 0,64, courbe noire. Ces valeurs sont éloignées de celles calculées par le modèle des deux sphères, cela peut s'expliquer en partie par la température finale de 500°C qui est un domaine où la diffusion en volume peut s'activer à l'état nanoparticulaire. Le joint Cu-PVP, atteint une densité finale de 0,57. La pâte de cuivre présente un premier désavantage qui est sa densité initiale, calculée à 0,21 (taux de charge des NPs de Cu-PVP inférieurs). De plus, l'inflexion correspondante au début de densification n'intervient qu'à partir de 375°C.

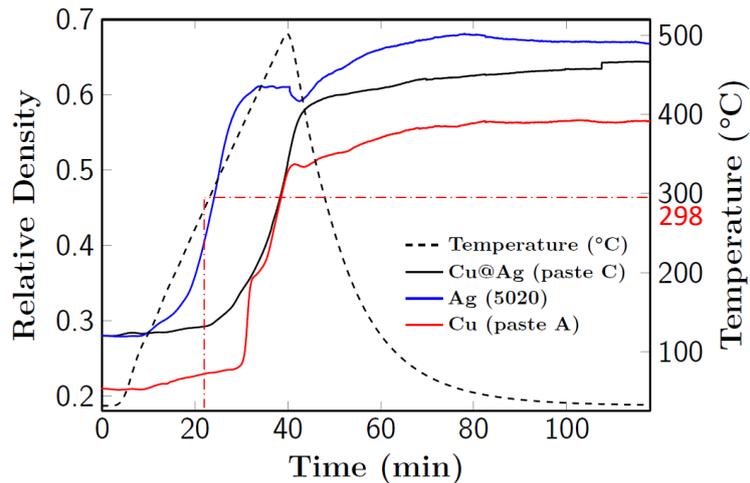


Figure 77 : Courbes de densification de pâtes de nature différentes en fonction du temps et de la température, sous Ar.

Ces résultats montrent que la densification des nanoparticules de Cu@Ag se fait à une température intermédiaire de celles des nanoparticules d'argent et des nanoparticules de cuivre. En l'absence de contrainte, il est nécessaire de chauffer à au moins 298°C pour commencer à densifier le dépôt.

a. Microstructure d'un échantillon fritté en dilatomètre sans contrainte

Les joints métalliques obtenus par frittage entre deux pièces de cuivre doivent être préparés afin de pouvoir observer l'intérieur du joint. Premièrement, les assemblages sont enrobés dans de l'époxy pour être préparés par métallographie. La préparation par métallographie est effectuée sur une polisseuse mécanique Presi. Pour le cuivre, le protocole utilisé est celui décrit par le constructeur de l'équipement :

- Polissage par papier abrasif P320 ; grains en carbure de silicium de 46 μm (2 min).
- Polissage par une suspension diamant de 9 μm sur support tissé (5 min à 1 DaN).
- Polissage par une suspension diamant de 3 μm sur support tissé (5 min à 1 DaN).
- Polissage par une suspension diamant de 1 μm sur support tissé (5 min à 1 DaN).
- Polissage par une suspension de silice de 20 nm sur un support non tissé (5 min à 1 DaN).

La Figure 78 a) illustre une coupe d'un joint Cu@Ag (pâte C) préparé par métallographie selon le protocole.

L'échantillon préparé par métallographie est observé par MEB. Le résultat présenté sur la Figure 78 b) affiche une porosité bien inférieure à 10%, comme le montre le zoom de la vue MEB. Dans le cas des joints métalliques, la préparation par métallographie n'est pas possible

à cause du phénomène de « voilage ». Ce phénomène s'explique par le fait que les pores se retrouvent remplis par la matière déplacée par les grains abrasifs. Une information est néanmoins visible sur l'encadré du zoom sur le joint. La partie solide du joint métallique semble être constituée de deux types de grains se différenciant par leur contraste. Ce dernier point est abordé par la suite.

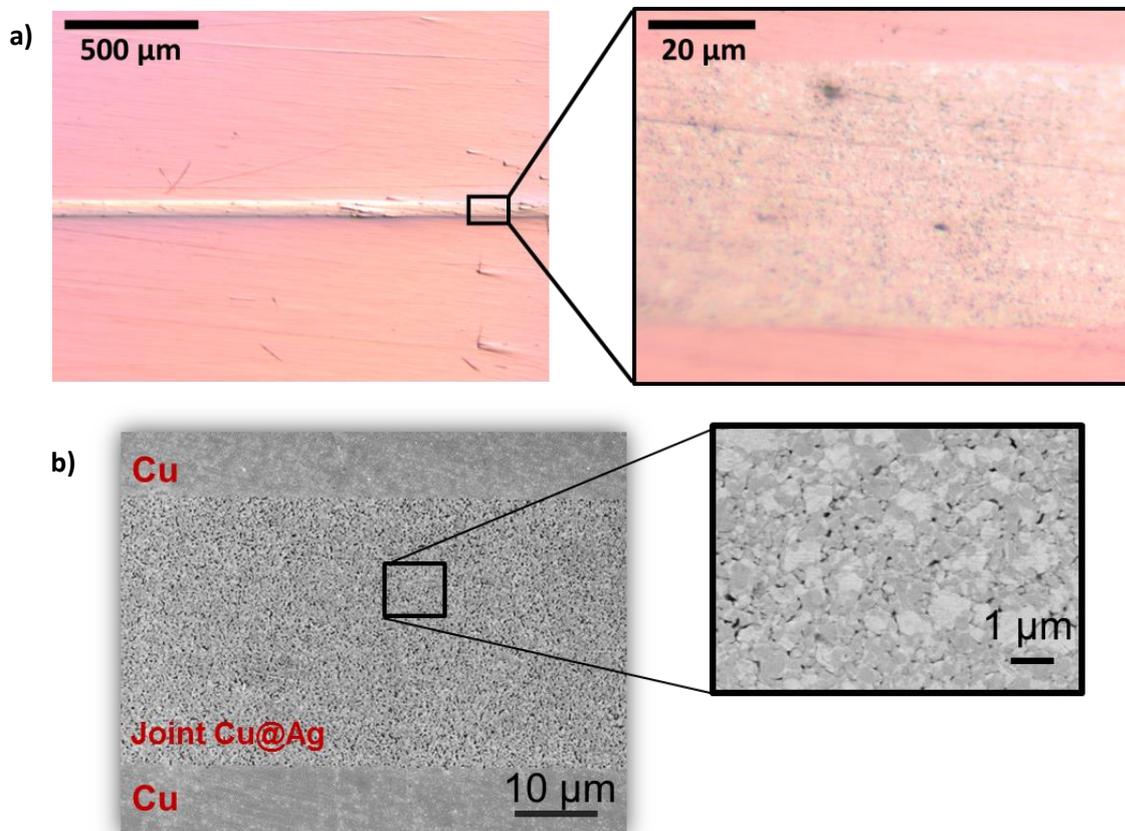


Figure 78 : a) Exemple d'un joint Cu@Ag préparé par métallographie en microscopie optique ;
 b) Exemple du phénomène de voilage des pores dans un joint Cu@Ag fritté et préparé par métallographie, observation de la tranche par MEB.

L'observation de ces joints doit se faire à l'aide d'une méthode capable de révéler la porosité. Le FIB (*Focused Ion Beam*) permet d'abraser la surface de manière moins énergétique et de révéler ainsi les porosités des joints. Dans le cas des joints métalliques, la préparation FIB peut se faire de deux manières ; soit par excavation, soit par surfaçage. Les deux techniques sont expliquées et illustrées dans l'Annexe 6.

Une fois l'échantillon préparé en FIB, l'observation de celui-ci peut être effectuée à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE). Ce mode de détection permet d'observer les grains en fonction de leur nature chimique. Un grain composé d'un élément avec une masse atomique élevée apparaît avec un contraste clair. Au contraire, si le grain est constitué d'un élément léger, la zone apparaît avec un contraste foncé.

Les images obtenues après la préparation FIB sont traitées à l'aide du logiciel Fiji. Le traitement d'image permet d'obtenir des informations comme le taux de porosité ainsi que la taille des grains.

Le joint Cu@Ag fritté à 500°C, représenté par la courbe noire de la Figure 77, est préparé en FIB par excavation pour observer sa microstructure. La vue en coupe est illustrée sur la Figure 79. Les pores sont représentés par les zones les plus sombres, zones de vide. Le calcul de l'aire de l'ensemble des pores indique que la porosité finale est de 34,9%, cette valeur est très proche de celle obtenue par dilatométrie de 36% et de celle calculée par modélisation. Sur l'image, en plus des pores, il apparaît deux autres zones avec un contraste différent ; des zones grises et des zones claires. L'attribution de ces zones peut se faire par la masse des éléments : les zones claires correspondent à des grains riches en argent (107,9 g/mol) et les zones sombres correspondent à des grains riches en cuivre (63,5 g/mol).

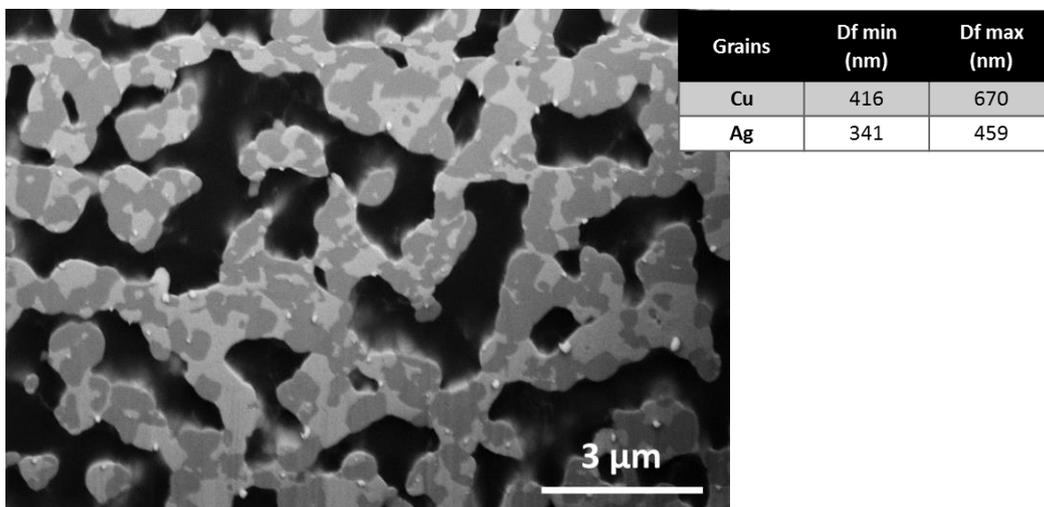


Figure 79 : Vue en coupe par un détecteur BSE d'un joint métallique CuAg préparé par FIB, fritté en dilatométrie jusqu'à 500°C à 12,5°C/min sous Ar.

Le tableau associé à la Figure 79 reprend les diamètres de Féret des grains de cuivre et d'argent. Le diamètre de Féret est utilisé pour des formes éloignées de la sphère, ce qui est le cas ici. Le diamètre de Féret est expliqué sur l'Annexe 7 et la méthode d'obtention de ces résultats par traitement d'image est détaillée plus bas.

Cette attribution peut aussi se faire à l'aide d'une analyse EDX de la surface d'intérêt. Une cartographie des éléments Cu, Ag et aussi C (carbone) est effectuée. Les différentes cartographies en fonction de l'élément analysé sont affichées sur la Figure 80. La confirmation de la séparation de l'argent et du cuivre est alors bien visible, des zones vertes (Ag) et des zones rouges (Cu) de plusieurs centaines de nm se distinguent clairement.

Cette information indique que la coquille d'argent se sépare bien du cuivre lors du frittage. Lors des phénomènes de frittage, les atomes d'argent diffusent entre eux, tout comme les atomes de Cu. Ainsi le modèle utilisé dans le paragraphe V.1.1 semble proche de la réalité. La structure de cœur-coquille n'est alors plus visible après frittage. Une autre information importante, est la présence de carbone à l'intérieur des pores, représentée sur la cartographie en rose. Une quantification massive des éléments donne un pourcentage massique de carbone de 7,2%. La quantification élémentaire du carbone est compliquée vu que ce dernier est un élément léger, néanmoins la valeur obtenue permet de se comparer aux autres résultats de quantification. Ce carbone correspond aux résidus organiques piégés dans la porosité fermée. Lors du frittage jusqu'à 500°C, les composés organiques comme le solvant ou le polymère, n'ont pas pu être évacués totalement lors du frittage sans contrainte.

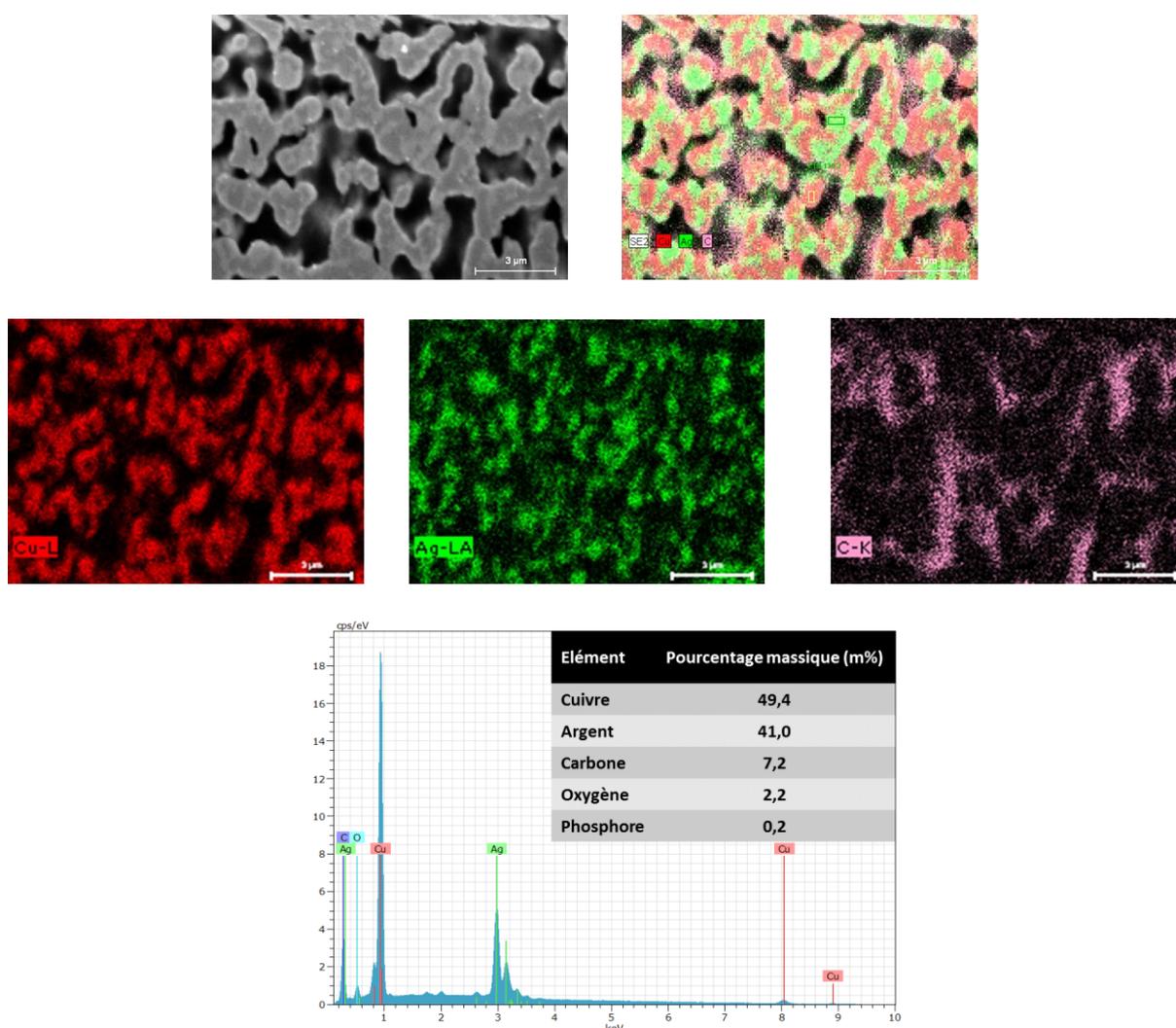


Figure 80 : Cartographies et spectre MEB-EDX des éléments Cu, Ag et C, d'un joint métallique Cu@Ag préparé par FIB fritté en dilatomètre jusqu'à 500°C à 12,5°C/min sous Ar.

Pour obtenir une approximation de la taille des grains de cuivre et d'argent, un modèle de partage des eaux (*Watershed*) est appliqué sur les clichés. La méthode du partage des eaux est illustrée dans l'Annexe 7. L'illustration de la Figure 81 montre comment, après l'application d'un filtre Gaussien et d'un seuillage, la segmentation permet de séparer les grains [114]. La méthode de partage des eaux individualise les grains en fonction de leur géométrie et en fonction de leur périmètre, après l'application d'un masque délimitant les zones d'intérêt à analyser. Une fois les grains séparés, ils sont mesurés à l'aide du logiciel. Ici les grains ont une forme éloignée de la sphère. Pour déterminer la taille des grains, le diamètre de Féret min et max (D_f) est calculé. Pour les grains de cuivre, le D_f est de 416-670 nm. Pour l'argent, le D_f calculé est de 341-459 nm. Sans application de contrainte, la taille des grains de cuivre et d'argent atteint des diamètres quasiment microniques.

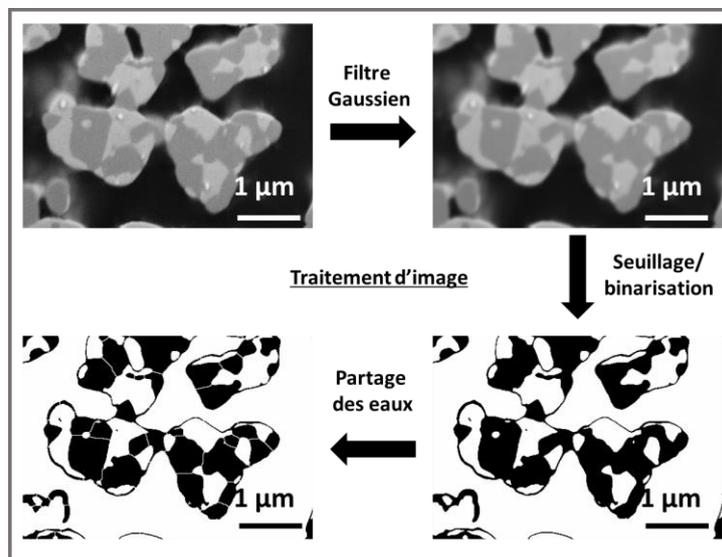


Figure 81 : Méthodologie pour mesurer la taille des grains, de Cu dans cet exemple, par traitement d'image avec Fiji.

Cette méthodologie est reprise par la suite pour mesurer le diamètre de grains des échantillons préparés en FIB. L'application de fortes contraintes lors du frittage donne de meilleurs résultats dans l'assemblage de puissance.

V.1.2.2. Dilatométrie sous une faible contrainte

Les contraintes habituellement utilisées lors de l'assemblage de puces ne sont pas atteignables par le dilatomètre utilisé. Néanmoins, ce dernier est capable d'appliquer une masse de 150 + 200 g. Pour ajouter la masse additionnelle de 200 g il faut accéder à la partie supérieure de la canne du dilatomètre sur laquelle se trouve un plateau où vient se rajouter un poids. Cette partie n'est pas accessible pendant un cycle thermique et la masse de 200 g supplémentaire ne peut être contrôlée par l'appareil. Dès que le poids est ajouté, le palpeur

applique automatiquement la contrainte sur l'échantillon, contrairement aux 150 g « de série » intégrés dans le système, qui peuvent être appliqués progressivement.

Une fois les 350 g appliqués, à froid, sur l'assemblage Cu/Cu@AgNPs/Cu, l'épaisseur du dépôt mesurée est alors de 65,3 μm (épaisseur mesurée par l'appareil avant et après dépôt de la pâte). La Figure 82 compare l'effet de la contrainte sur la densification d'un joint placé entre deux plots de cuivre de surface 5*5 mm², suivant un cycle avec un plateau à 300°C pendant 1 heure sous argon. Un des deux assemblages est analysé sans contrainte (5 g = 2 kPa), courbe noire, comme référence, tandis que sur l'autre est appliquée une masse de 350 g (= 140 kPa), courbe bleue. Premièrement, pour l'essai sous 2 kPa, la densification apparaît à la même température que pour les essais précédents de la Figure 77, c'est-à-dire vers 300°C. Pour l'essai effectué sous 140 kPa, il apparaît que la température de début de densification est abaissée à 243°C. Une application de contrainte de seulement 140 kPa suffit à abaisser la température de densification de 50°C. A noter que pour une pression de 140 kPa, le calcul de densification par déformation plastique de l'équation V-9 n'indique aucun changement de densité. Deuxièmement, la densification finale atteinte n'est pas la même pour les deux essais. Dans le cas de l'essai à 140 kPa, la densification est de 8%, alors qu'avec une masse de 5g (contrainte = 2 kPa), la densification n'est que de 3%. Ces expérimentations montrent que, même pour un plateau assez long de 1 heure à 300°C, de faibles contraintes n'engendrent que de très faibles densifications. La densité finale n'atteint même pas les 40%, même sous 140 kPa. Les variations de densités obtenues au cours du temps sont très proches de celles calculées sans contrainte dans le paragraphe V.1.1, la densité calculée était alors de 0,38. Il semble compliqué d'obtenir des densités élevées avec un frittage sans contrainte.

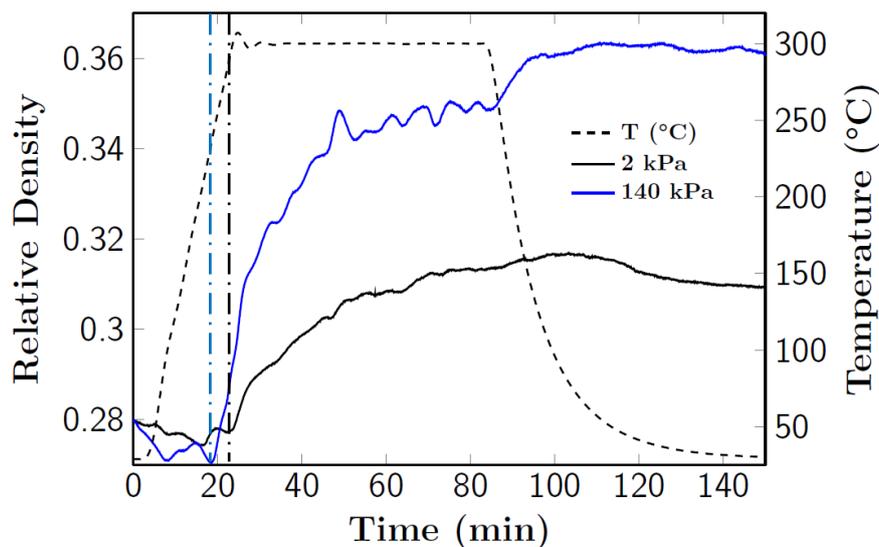


Figure 82 : Courbes de densification de joints Cu@Ag placés à 300°C pendant 1h sous argon en fonction du temps et de la contrainte uniaxiale.

Un autre essai est effectué sous une charge de 205 g (82 kPa), la courbe est tracée dans l'Annexe 9. Malheureusement cette courbe n'est pas entièrement exploitable, un phénomène de réarrangement et d'écrasement du dépôt fait apparaître un fort retrait à $t = 0$ min et fausse les données de retrait. Néanmoins, cet essai montre un début de densification à 247°C. Ces trois expérimentations démontrent bien un effet de la contrainte sur la densification des joints métalliques, la charge permet d'abaisser les températures de mise en œuvre et d'obtenir des taux de densification plus importants. Le Tableau 15 résume toutes les températures et taux de densifications des différents essais effectués en dilatométrie.

Tableau 15 : Récapitulatif des températures de début de densification et des taux de densification obtenus par dilatométrie pour 3 natures de pâtes sous atmosphère d'argon à différentes températures et contraintes.

Pâte	Température (°C)	Contrainte (kPa)	Température début de densification (°C)	Densification (%)
Ag	500	2	246	37
Cu@Ag	500	2	298	32
Cu-PVP	500	2	378	34
Cu@Ag	300 (1h)	2	300	3
Cu@Ag	300 (1h)	82	247	-
Cu@Ag	300 (1h)	140	243	8

a. Microstructure d'un échantillon fritté en dilatomètre sous faible contrainte

La Figure 83 est une vue MEB du joint Cu@Ag fritté à 140 kPa, préparé en FIB par excavation. Le traitement d'image effectué sur cet échantillon indique l'obtention d'une porosité finale de 31%. Cette valeur est éloignée des 64% obtenus par dilatométrie. La meilleure explication est qu'à 300°C, sous 140 kPa, le joint n'a pas assez densifié et est donc trop fragile pour être préparé par FIB. La matière abrasée par le faisceau ionique se redépose dans les pores. Les joints métalliques trop poreux ne peuvent être préparés par FIB. La taille des grains est tout de même estimée pour les grains de cuivre et les grains d'argent. Le diamètre de Féret est calculé à 104-165 nm pour le cuivre et 110-175 nm pour l'argent.

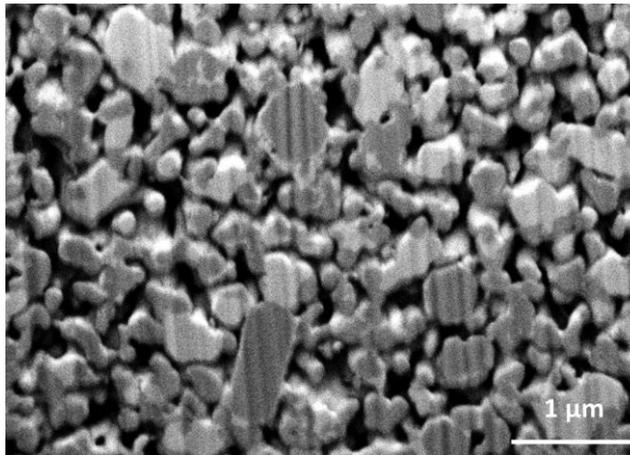


Figure 83 : Vue en coupe par un détecteur BSE d'un joint métallique Cu@Ag, fritté en dilatométrie à 300°C pendant une heure à 140 kPa sous Ar et préparé par FIB.

V.1.3. Conclusions sur les phénomènes de frittage des nanoparticules à base de cuivre

Le modèle des deux sphères, ainsi que la densification par dilatométrie, indiquent clairement que le cuivre possède des phénomènes de diffusion inférieurs à ceux de l'argent. La présence d'une couche d'argent autour des nanoparticules de cuivre permet d'abaisser le début de densification de 375 à 298°C, sans application de contrainte.

Le frittage des nanoparticules à base de cuivre est bien trop peu densifiant sans l'application d'une contrainte. Le modèle des deux sphères prédit une densification maximale de 0,38 et les essais en dilatométrie mesurent une densité finale de 0,31 (0,38 à 140 kPa). L'observation de la microstructure d'un joint fritté en dilatométrie jusqu'à 500°C affiche une densité finale de 0,64. Cette valeur élevée, atteinte sans application de contrainte, semble indiquer que des phénomènes de diffusion en volume ont eu lieu en plus de la diffusion aux joints de grains.

Par ailleurs, l'application d'une contrainte, à une température de 300°C pendant une heure, montre que la densification des nanoparticules de Cu@Ag apparaît à une température inférieure que sans contrainte. La température de début de densification est abaissée de 298°C sous 2 KPa à 240°C sous 140 KPa. Pour avoir des joints mécaniquement résistants il est nécessaire d'obtenir des densités finales bien plus élevées. L'application d'une contrainte de plusieurs MPa est étudiée pour l'assemblage.

Une fois que l'évolution de la taille des grains ainsi que la densification par frittage sont étudiées, les pâtes sont par la suite mises en œuvre dans des dispositifs Cu/joint/Cu pour tester les propriétés finales des joints métalliques.

V.2. Assemblage Cu/NPs/Cu par thermopresse

V.2.1. Choix de la géométrie d'assemblage et sérigraphie

La technique de cisaillement est le moyen le plus répandu pour évaluer les performances d'un joint métallique en électronique. Pour être testés mécaniquement, les joints sont frittés entre deux plaques de cuivre. Des assemblages sont réalisés entre un substrat de cuivre, de $17*24 \text{ mm}^2$ d'épaisseur 3 mm, et quatre plots de cuivre, de $5*5 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur 3 mm. Les plots sont disposés en rectangle, aux quatre coins du substrat. La géométrie des assemblages réalisés est représentée sur la Figure 84. Avant de déposer la pâte par sérigraphie, les substrats et les plots supérieurs en cuivre sont plongés dans un bain d'acide citrique à 2,5% pendant cinq minutes, pour décaper le cuivre, puis rincés à l'eau déionisée. Les substrats sont ensuite sérigraphiés.

Pour rappel, la technique de sérigraphie consiste à déposer une épaisseur de pâte égale à l'épaisseur du masque, selon un motif précis (i.e. § I-3). Le masque utilisé possède quatre ouvertures de dimensions $4*4 \text{ mm}^2$ distantes chacune de 5 mm en x et 12 mm en y, avec une épaisseur de 100 μm . Le plan et les côtes du masque sont présentés en Annexe 10. La sérigraphieuse manuelle utilisée pour déposer les pâtes est représentée sur la Figure 84 a). Le masque est fixé sur un axe rotatif qui permet de l'abaisser et de le remonter une fois les dépôts effectués. Le substrat est positionné en dessous de la face arrière du masque, puis de la pâte est déposée sur le masque, sur la face avant. Pour former les motifs sur le substrat de $24*17 \text{ mm}^2$, la racle entraîne la pâte à travers les ouvertures du masque, ce qui permet d'obtenir des dépôts de $4*4 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur 100 μm . Si la pâte est formulée correctement, le dépôt garde sa forme, même après le retrait du masque et ne s'épanche pas. Quatre dépôts de la même pâte sont appliqués sur le substrat, pour être frittés dans les mêmes conditions. L'étape de dépôt par sérigraphie est illustrée sur de la Figure 84 a). Le choix d'assembler quatre plots permet par la suite d'obtenir une moyenne de la valeur de cisaillement à rupture.

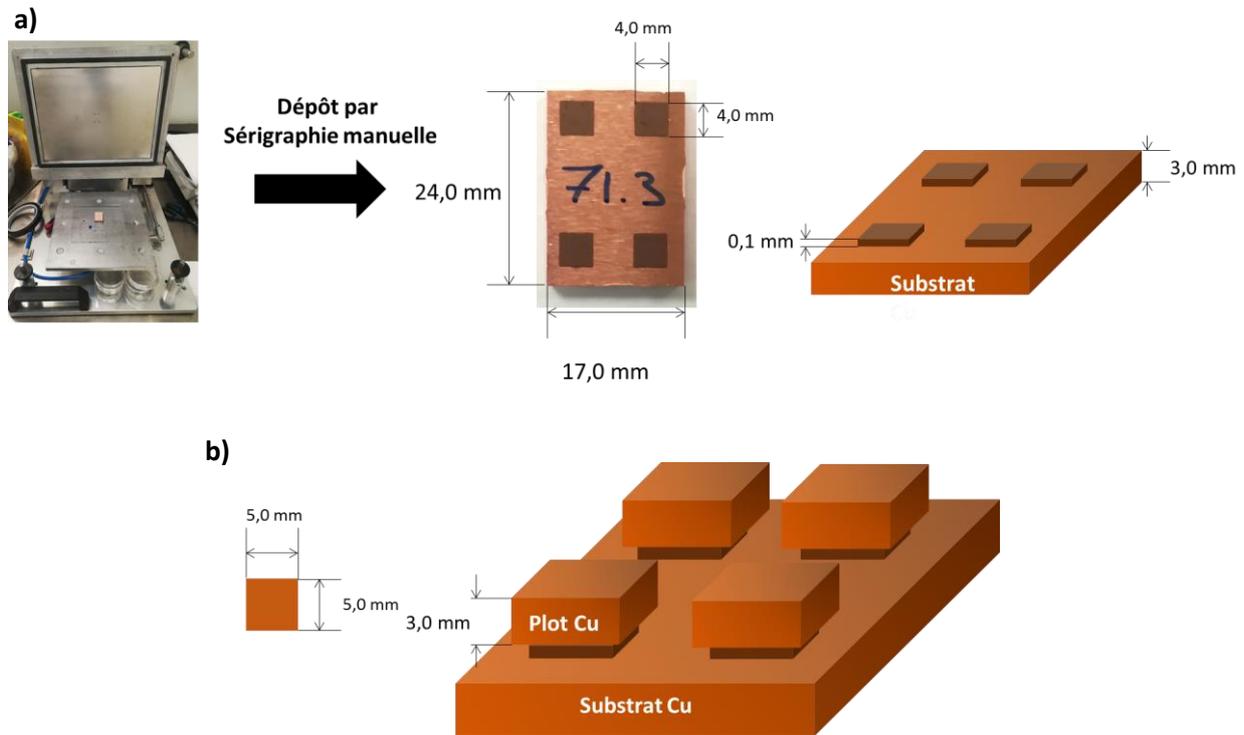


Figure 84 : a) Dépôt de pâte de frittage à l'aide d'une sérigraphieuse manuelle sur des substrats en Cu de $17 \times 24 \text{ mm}^2$ selon des motifs de $4 \times 4 \times 0,1 \text{ mm}^3$; b) Recouvrement des dépôts par des plots de Cu de $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

Les plots de cuivre de $5 \times 5 \text{ mm}^2$, et d'épaisseur 3 mm, sont déposés par-dessus les dépôts sérigraphiés comme le montre le schéma de la Figure 84 b). Les plots sont déposés après une étape de séchage/déliantage, et sont ensuite assemblés sous contrainte dans une presse thermique. Dans certains cas, cette pré-étape n'est pas appliquée pour observer le comportement des pâtes sans déliantage.

V.2.2. Etape de déliantage

L'étape de déliantage s'effectue dans une étuve, toujours selon les mêmes conditions pour toutes les pâtes déposées. L'étuve est chauffée à 100°C , sous air. Une fois la température atteinte, les dépôts sérigraphiés sont introduits dans l'étuve durant 30 min. Sur la Figure 85, un dépôt sérigraphié est photographié avant et après l'étape déliantage. Le dépôt après passage à l'étuve prend un aspect séché, légèrement craquelé. Toutefois, même sec, le dépôt garde son intégrité et son adhésion au substrat.

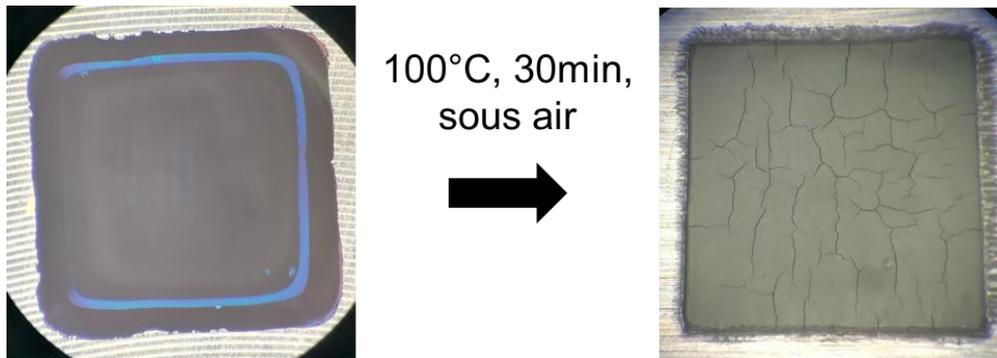


Figure 85 : Dépôt d'une pâte Cu@Ag (pâte C) sur un substrat en Cu selon un motif de $4*4*0,1 \text{ mm}^3$, avant et après l'étape de déliantage, vues réalisées avec une loupe binoculaire.

A cette température de 100°C, ce sont majoritairement les solvants qui sont évacués, dans ce cas l'éthylène glycol. Les dispersants et liants ne sont pas affectés, la température étant trop basse pour activer leur dégradation. Il est important de ne pas trop dégrader ces composés. L'élimination trop rapide des dispersants, ici le PEG, mettrait les nanoparticules en contact, ce qui activerait des phénomènes de diffusion. A cette température, le mécanisme de diffusion dominant est la diffusion de surface qui est un mécanisme non densifiant. Une fois ce mécanisme activé, les mécanismes densifiants, à plus haute température, seraient moins efficaces. Une fois les dépôts déliantés, les assemblages sont frittés sous contrainte dans une presse chauffante.

V.2.3. Assemblage par frittage en thermopresse

Pour se rapprocher au plus des conditions de l'industrie, les essais de frittage sous contrainte sont effectués avec une presse thermique équipée de plateaux chauffants de $300*300 \text{ mm}^2$. La Figure 86 b) est une photographie de la presse utilisée, qui est, équipée d'une pompe primaire. La chambre du four étant volumineuse, le meilleur vide atteint est de 14 mbar. Même avec un remplissage de la chambre avec de l'azote avant l'assemblage, des traces d'oxygène sont toujours présentes.

Pour fritter en presse, il est nécessaire d'effectuer un empilement de plusieurs couches pour avoir une répartition de la contrainte identique sur tous les plots de cuivre. En effet, la planéité non parfaite des plateaux de la presse, des plaques de cuivre ou des dépôts de pâtes peut entraîner des hétérogénéités de contrainte selon les zones. L'empilement adopté est schématisé sur la Figure 86 a). En plus des plateaux chauffants, du plateau de chargement et des assemblages, sont ajoutées différentes couches à l'empilement :

- Trois pads amortisseurs : ce sont des pads qui absorbent les contraintes trop élevées en prenant la forme des assemblages, ils ont le rôle de répartir la contrainte de façon homogène. Ces pads supportent des températures supérieures à 250°C.
- Une plaque en acier inoxydable dont les surfaces sont parfaitement rectifiées et parallèles, pour ne pas déformer le plateau de chargement.
- Du papier sulfurisé, pour éviter les pollutions potentiellement présentes et éviter l'adhésion de l'empilement lors de l'élévation du plateau supérieur, une fois le cycle terminé.

Les assemblages sont pressés par série de cinq, soit vingt plots assemblés simultanément. En plus de l'empilement, il est nécessaire de positionner les assemblages qui vont être frittés de manière optimale. La meilleure configuration est déterminée à l'aide de feuilles de papier Prescale (Fujifilm) qui permettent, par coloration du papier, d'observer les hétérogénéités de contrainte sur les assemblages. Un tableau résumant les essais de répartition de pression est présenté en Annexe 11. Ces tests ont permis de choisir une conformation des cinq assemblages en étoile comme sur la photographie de la Figure 86 c). Pour chaque série d'essais, plusieurs formulations de pâtes Cu@Ag sont pressées. En plus de ces assemblages, au moins un assemblage est pressé avec de la pâte nanoAg Argomax 5020, comme référence. Quelques essais sont aussi effectués sur une formulation de pâte nanoCu-PVP.

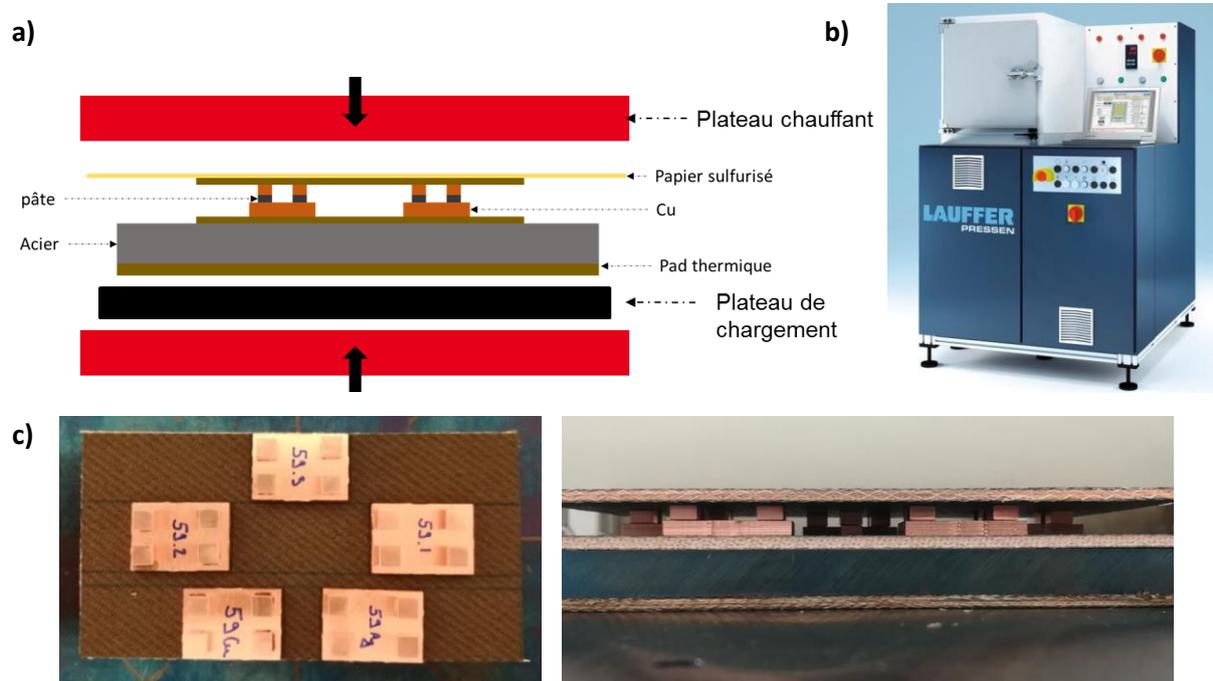


Figure 86 : a) Schéma d'un empilement destiné à l'assemblage en presse thermique ; b) photographie d'une thermopresse Lauffer UVL ; c) photographie de 5 assemblages Cu/pâte/Cu de 4 plots chacun avant thermopressage et en empilement avant le chargement dans la presse.

Une fois tous les composants empilés, le plateau de chargement est introduit dans la chambre du four de la presse thermique. Le choix du cycle se fait alors en fonction de l'atmosphère de frittage, pour travailler sous air la température de frittage est fixée à 200°C. Une deuxième température de frittage est fixée à 285°C, sous azote.

V.2.3.1. Compaction uniaxiale du dépôt

Les cycles de frittage des joints métalliques nécessitent d'atteindre la contrainte de frittage avant que le plateau en température ne soit atteint. Le premier phénomène qui modifie le dépôt de pâte est un phénomène de compaction. Pour évaluer ce phénomène, un dépôt de pâte Cu@Ag de 4*4 mm² est sérigraphié sur un plot de 5*5 mm². Après l'étape de déliantage, le dépôt est observé sur la tranche par microscopie optique. La photographie de la Figure 87 représente une vue en tranche du dépôt sur son substrat sur une face. Le profil du dépôt est mesuré à 103 µm après déliantage. Une autre pièce de cuivre de 5*5 mm² est empilée sur le dépôt. Une fois l'empilement chargé, une contrainte de 10 MPa est appliquée, pendant 2 min à 50°C. La tranche du dépôt est de nouveau observée en microscopie optique. La mesure de l'épaisseur est alors de 69 µm, le retrait dû à la compaction est de 34 µm.

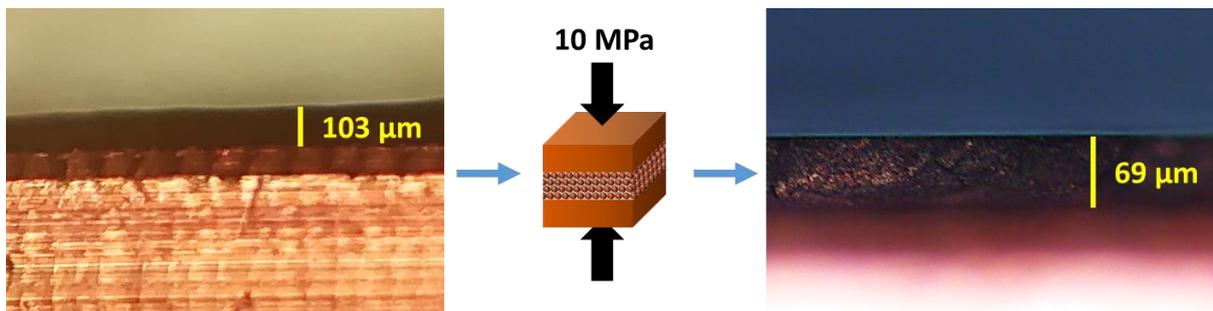


Figure 87 : Cliché en microscopie optique de la tranche d'un dépôt de pâte Cu@Ag sur un substrat en Cu après une compaction à 10 MPa à 50°C pendant 2 min.

Dans le cas d'une compaction uniaxiale avec une forte contrainte, il est possible de calculer la densification apportée par la compaction. La contrainte étant appliquée selon l'axe de l'épaisseur du joint, la variation $\Delta L/L$ est ici égale à la variation de l'épaisseur de joint. La porosité est calculée à l'aide de l'équation V-5

La porosité du joint se calcul directement en fonction de son épaisseur. En prenant un retrait de 0,34 correspondant au retrait mesuré après la compaction, la porosité passe de 0,72 à 0,58. Ce changement correspond à une densification du dépôt de 14% passant de 0,28 à 0,42 à 50°C.

V.2.3.2. Thermopressage à basse température sous air

Ici, le terme basse température est employé pour une température de 200°C. Dans la littérature, tous les travaux n'indiquent pas une pré-étape de déliantage. En revanche, cette étape est importante lors de la réalisation de modules de puissance. Les instructions des pâtes commerciales indiquent des plateaux de déliantage dans la majorité des cas.

Dans ces travaux, certains essais sont réalisés avec une étape de séchage en étuve et d'autres essais sont passés sous contrainte directement après l'étape de sérigraphie. Dans la suite, tous les assemblages sont réalisés avec une contrainte de 10 MPa.

Les nanoparticules Cu@Ag possédant une coquille de 6 nm d'argent peuvent être chauffées jusqu'à 200°C sous air sans oxydation (cf. § III.1.2.1 et IV.3) Cette stabilité permet d'effectuer des assemblages Cu/joint/Cu sous air à 200°C selon différentes durées.

La Figure 88 présente un cycle standard pour fritter des assemblages sous air, à 200°C, pendant 30 min. La contrainte est appliquée progressivement dès le début du cycle jusqu'à 10 MPa. La température débute à 50°C, qui est la température minimale de fonctionnement des deux plateaux chauffants. La contrainte est appliquée jusqu'à la fin de descente en température.

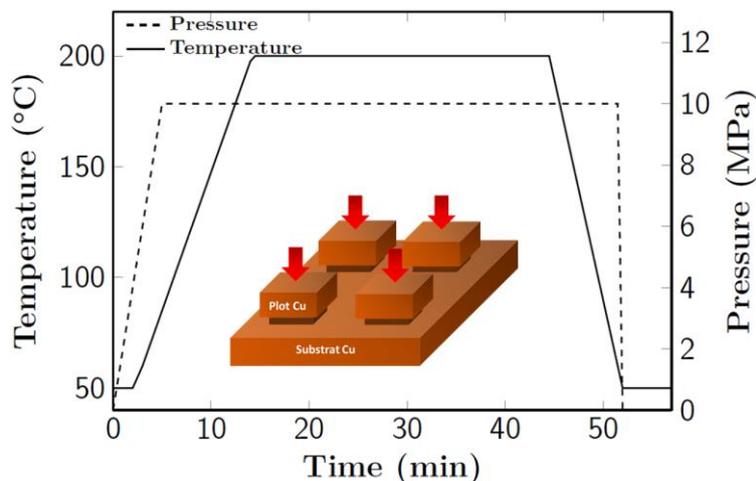


Figure 88 : Cycle de thermopressage d'assemblages Cu/pâte/Cu sous air à 200°C pendant 30 min et sous une contrainte de 10 MPa.

Pour ces essais sous air, trois paramètres varient selon les séries :

- La nature de la pâte sérigraphiée.
- La durée : le frittage à basse température nécessite des durées moyennes. Les plateaux isothermes à 200°C sont effectués soit sur une durée de 30 min, soit de 60 min.
- Enfin, les assemblages peuvent être soumis à une étape de séchage/déliantage avant d'être frittés.

Les deux clichés de la Figure 89 montrent des assemblages, avant et après chauffage à 200°C sous air, pendant une demi-heure, sous une contrainte de 10 MPa. Ces dépôts ont préalablement été déliantés en étuve. Visuellement, le premier point remarquable est le changement de couleur des plots et substrats en Cu. Avant frittage, ceux-ci ont la couleur caractéristique du cuivre, après frittage, ils se colorent en rouge, signe du début d'oxydation de ces pièces.

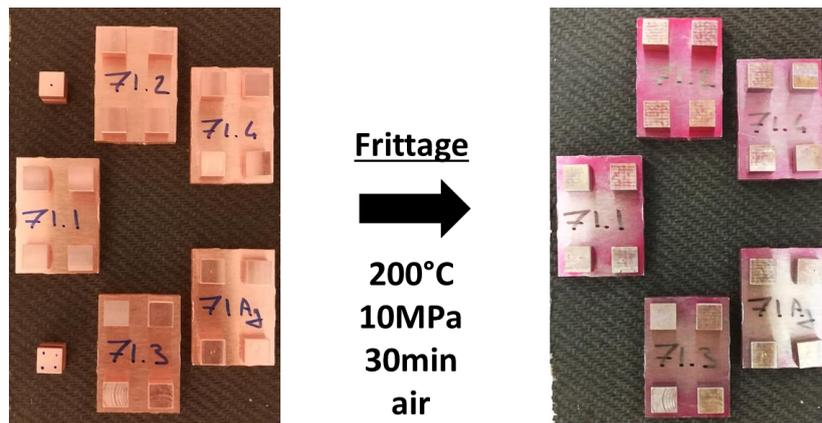


Figure 89 : Photographies d'assemblages Cu/pâtes/Cu avant et après un cycle sous air en presse thermique.

Pour ces séries d'essais, deux durées sont étudiées de 30 et 60 min après déliantage. De plus, les essais de 60 min sont aussi testés sans étape de déliantage. Pour chaque série, cinq assemblages de quatre plots sont frittés sous une contrainte de 10 MPa. Toutes les pâtes d'intérêt sont testées en frittage. A chaque série, au moins un assemblage est fritté avec la pâte commerciale d'argent Argomax 5020 comme référence. En plus du joint d'argent, au moins un assemblage à base de pâte de Cu-PVP est testé. Tous les autres assemblages sont effectués à partir de pâtes Cu@Ag, en fonction des composés organiques présents à l'intérieur des formulations.

V.2.3.3. Thermopressage à haute température sous azote

Bien que toutes les traces d'oxygène ne soient pas éliminées, les cycles sous azote permettent de fritter à plus haute température sans trop oxyder les nanoparticules ou les pièces de cuivre. Une fois l'empilement chargé, et après deux cycles alternant vide et balayage de gaz de 5 min dans la chambre du four, un cycle en contrainte et température est appliqué sur les assemblages. Pour ces essais, la température est fixée à 285°C, température maximale de la presse. La température étant plus haute que sous air, les durées de plateaux sont plus courtes. A 285°C, trois durées sont testées : 10, 20 et 30 min. Comme pour les essais précédents, les

essais sont réalisés avec et sans étape de déliantage. Le Tableau 16 récapitule toutes les conditions de cycles thermiques sous contrainte testées au cours de ces travaux.

Tableau 16 : Conditions d'assemblages en presse thermique

Température (°C)	Atmosphère	Contrainte (MPa)	Durée plateau (min)	Pâtes	Déliantage
200	Air	10	30	Ag	100°C/30min
				Cu@Ag Cu-PVP	Aucun
200	Air	10	60	Ag	100°C/30min
				Cu@Ag Cu-PVP	Aucun
285	Azote	10	10	Ag	100°C/30min
				Cu@Ag Cu-PVP	Aucun
285	Azote	10	20	Ag	100°C/30min
				Cu@Ag Cu-PVP	Aucun
285	Azote	10	30	Ag	100°C/30min
				Cu@Ag Cu-PVP	Aucun

V.3. Détermination de la qualité des joints frittés par essai mécanique

Les joints métalliques frittés sous air, ou sous azote, sont caractérisés mécaniquement par une technique de cisaillement. Le principe des essais en cisaillement est d'appliquer une force parallèle à la surface du substrat, sur un des côtés du plot supérieur (cf. § I.5.1). L'appareil, illustré sur la Figure 90, mesure alors la force à laquelle le plot est arraché du substrat. Le logiciel trace alors une courbe de la force appliquée sur le plot en fonction du temps. La courbe est linéaire jusqu'à la rupture, comme le montre la courbe en Annexe 12. La rupture est représentée par une chute brutale de la force, le plot est arraché. Cet appareil, utilisé pour la caractérisation mécanique en cisaillement et en traction de puces, est capable d'appliquer une force maximale de 200 kgf (1960 N). C'est à cause de cette limite que les dimensions des joints métalliques sont fixées à quelques dizaines de mm². Dans la littérature, la plus grande valeur de contrainte mesurée pour un joint d'argent, entre deux plaques de cuivre non métallisées, est de 60 MPa [115]. Avec une cartouche de force de 200 kgf, il est nécessaire de travailler avec des surfaces de joint inférieures à 32 mm² pour mesurer de telles valeurs. Dans

le cas d'un joint de 16 mm^2 ($4 \times 4 \text{ mm}^2$), il est possible de mesurer des contraintes allant jusqu'à 122 MPa.

La caractérisation mécanique par cisaillement est une technique présentant des écarts-types importants au sein d'une même population d'échantillons. Pour obtenir une valeur de cisaillement la plus réelle, l'outillage, visible sur la Figure 90, doit avoir une surface de contact avec le plot supérieur la plus optimale. Une fois bien aligné, l'outillage applique une contrainte sur l'échantillon avec une vitesse de déplacement de $100 \mu\text{m/s}$, à une hauteur de cisaillement de $10 \mu\text{m}$ par rapport au substrat inférieur.

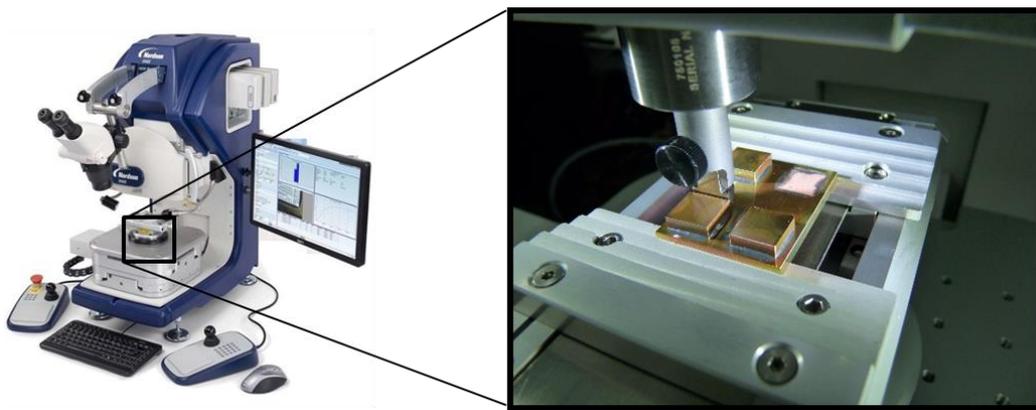


Figure 90 : Appareil de caractérisation par cisaillement Nordson Dage 4000+ et exemple de cisaillement sur un assemblage de quatre plots.

La force donnée en N ou en kgf, est ramenée à la surface du joint (en mm^2) pour calculer la contrainte à rupture en cisaillement, en MPa.

V.3.1. Performances mécaniques et microstructure des joints frittés sous air

Dans chaque série frittée sous air, aucun des assemblages frittés avec la pâte de Cu-PVP n'a pu donner de valeur de rupture. Les plots assemblés avec de la pâte de Cu-PVP se détachent à des contraintes bien trop faibles pour être mesurées, des contraintes inférieures à 2 MPa. Pour les autres essais, les valeurs de cisaillement sont représentées en fonction de la durée du plateau et de l'étape de déliantage.

La Figure 91 reporte tous les résultats en cisaillement des joints frittés sous air à 200°C , pré-déliantés. Le joint d'argent de référence à une valeur de rupture de $11 \pm 6 \text{ MPa}$ lorsqu'il est fritté pendant 30 min. La valeur atteinte après un frittage de 60 min n'augmente pas et passe à $10 \pm 2 \text{ MPa}$. Aucune des deux valeurs ne dépasse la limite des 12 MPa minimale (norme MIL-

STD-883) dans ce cas de figure. La pâte Ag Argomax 5020 est commercialisée pour un frittage à partir de 190°C sur des surfaces de cuivre. L'explication peut provenir de la légère oxydation des substrats de cuivre lors du cycle d'assemblage. Pour les pâtes Cu@Ag formulées, après un frittage de 30 min, aucune valeur ne dépasse non plus les 12 MPa. Par contre, avec un plateau de 60 min, les trois joints métalliques Cu@Ag sont conformes. Dans le cas de la formulation hautement concentrée en PEG, pâte H, la valeur atteint 19 ± 5 MPa. En présence d'acide formique, pâte G, la rupture s'effectue à 15 ± 6 MPa. La meilleure valeur est obtenue pour un joint fritté avec une pâte Cu@Ag contenant de l'acide ascorbique, pâte F : le joint rompt à 21 ± 2 MPa. Il apparait que les joints Cu@Ag sont de meilleures solutions que les joints Ag pour du frittage sous air à basse température. Ceci est certainement dû au cuivre qui crée des liaisons métalliques plus fortes avec les substrats que l'argent.

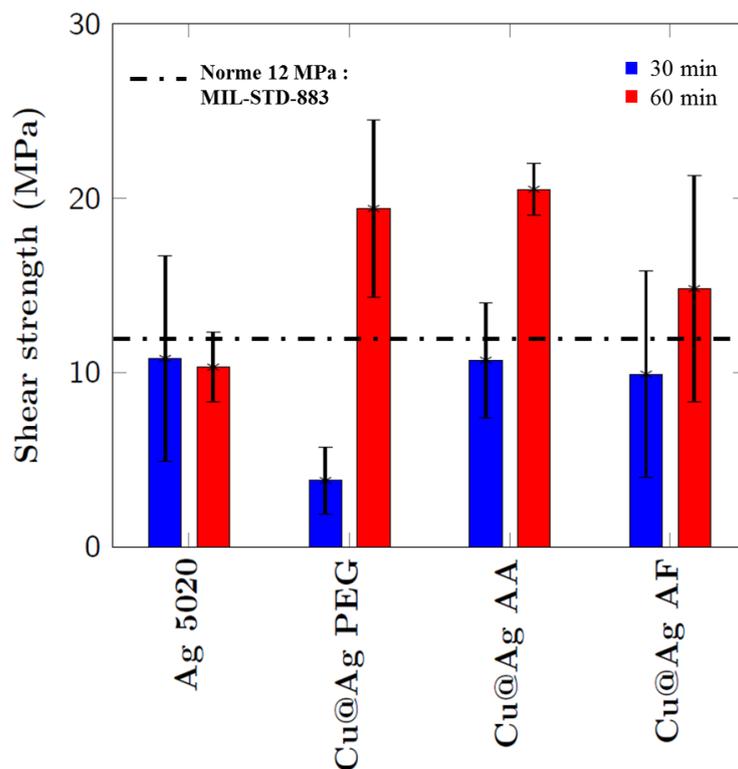


Figure 91 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métallique Cu@Ag et Ag 5020 déliantés puis frittés à 200°C/10MPa sous air pendant 30 ou 60 min (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).

Les histogrammes de la Figure 92 représentent les tests de cisaillement effectués sur des assemblages frittés pendant 60 min sous air mais, cette fois-ci, non déliantés. Il apparait alors que les résultats sont l'inverse du cas précédent et le joint Ag devient le plus résistant. Le joint Ag rompt à 16 MPa mais avec un écart-type très important de 11 MPa. Pour les joints Cu@Ag, aucun des trois ne dépasse la valeur des 12 MPa. Pour être assemblées sous air, il est donc

obligatoire de déliantier les pâtes nanoCu@Ag pour évacuer les solvants éthylène glycol, α -terpinéol et diéthylène glycol monobutyl éther.

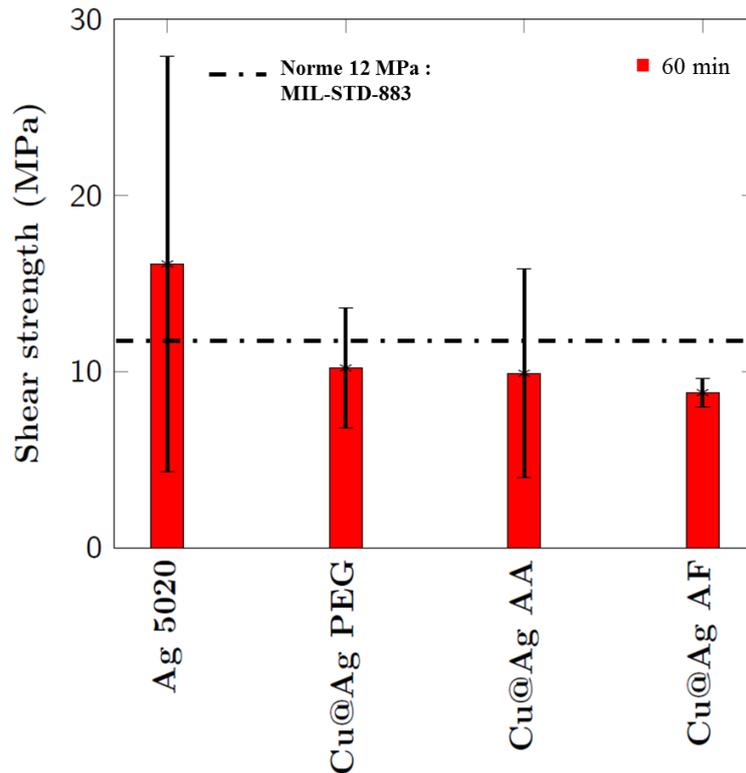


Figure 92 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métalliques non déliantés Cu@Ag et Ag 5020 frittés à 200°C sous air pendant 60 min (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).

Une fois les assemblages caractérisés mécaniquement, la microstructure est observée. Pour cela, de la pâte est sérigraphiée entre deux plots de cuivre de 5*5*3 mm³, et frittée dans les mêmes conditions que les assemblages caractérisés mécaniquement.

V.3.1.1. Observation des microstructures de joints frittés à 200°C

Comme pour les essais en dilatométrie, un des échantillons Cu@Ag (pâte F), délianté et fritté 30 min à 200°C, est préparé par polissage puis en FIB par surfaçage pour observer sa microstructure. Ce type de préparation, illustré sur l'Annexe 6, à l'avantage d'être moins complexe à réaliser. Comme le montre la Figure 93, l'observation de la zone préparée par surfaçage est alors plus aisée mais le rendu final est de moins bonne qualité. Des « stries » sont visibles sur la zone préparée, elles sont la marque du faisceau d'ions. Ces artefacts rendent le traitement d'image plus difficile. Après traitement d'image, la porosité est estimée à 27%. Cette valeur est trop basse compte tenu de la faible résistance mécanique de ces joints, elle doit être faussée par le redépôt dans les pores de la matière abrasée par le FIB. Une

évaluation approximative de la densité est calculée à partir de l'épaisseur finale du joint de 51 μm et de l'équation V-5. La valeur de densité finale est évaluée à 0,54 et donc une porosité de 0,46. Les deux valeurs de porosité, calculée et mesurée, sont très éloignées l'une de l'autre.

De plus, cette faible densité augmente le phénomène de striure sur la surface. Quelques gros grains apparaissent à l'image, mais la plupart sont de taille nanométrique. Cette faible densité finale explique la mauvaise tenue mécanique des joints frittés 30 min à 200°C.

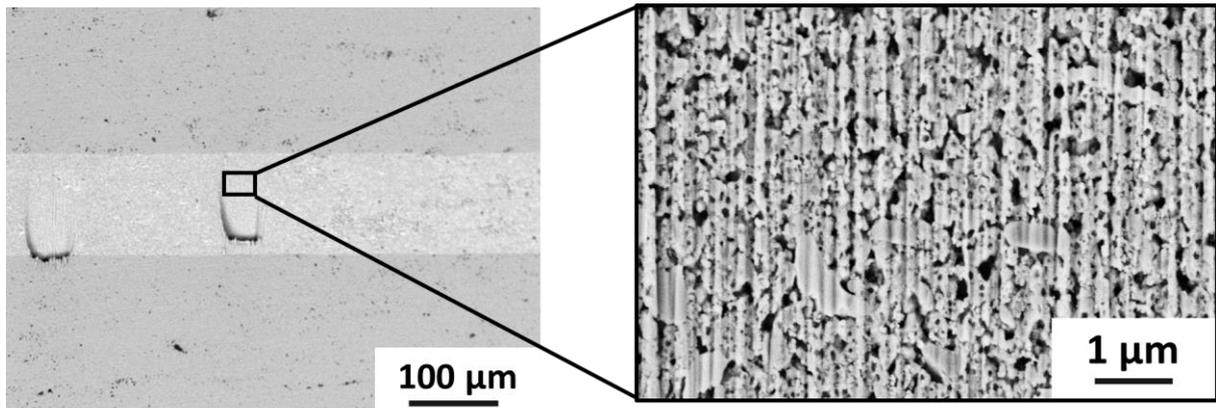


Figure 93 : Observation MEB d'un joint Cu@Ag (pâte F), fritté 30 min à 200°C et 10MPa, en coupe, préparée en FIB par surfaçage.

Malheureusement, suite à une panne de la presse thermique, aucune préparation FIB n'a encore pu être effectuée sur des joints frittés à 200°C pendant 60 min. Néanmoins, des informations sont obtenues par l'analyse d'observations MEB de joints cisailés.

La microstructure d'un des échantillons contenant de l'acide ascorbique et ayant cassé à 21 ± 2 MPa est analysée. La bordure de cet échantillon est noircie sur quelques dizaines de microns. Le joint est observé en MEB sur la Figure 94. La bordure du joint présente des formes de particules avec des arrêtes, tandis qu'au cœur du joint les grains forment un réseau dense. Ces analyses signifient que les bords des joints s'oxydent légèrement sur une distance, négligeable, d'environ 80 μm . La taille des grains n'est pas mesurée et ce à cause de leur déformation résultant de la contrainte de cisaillement.

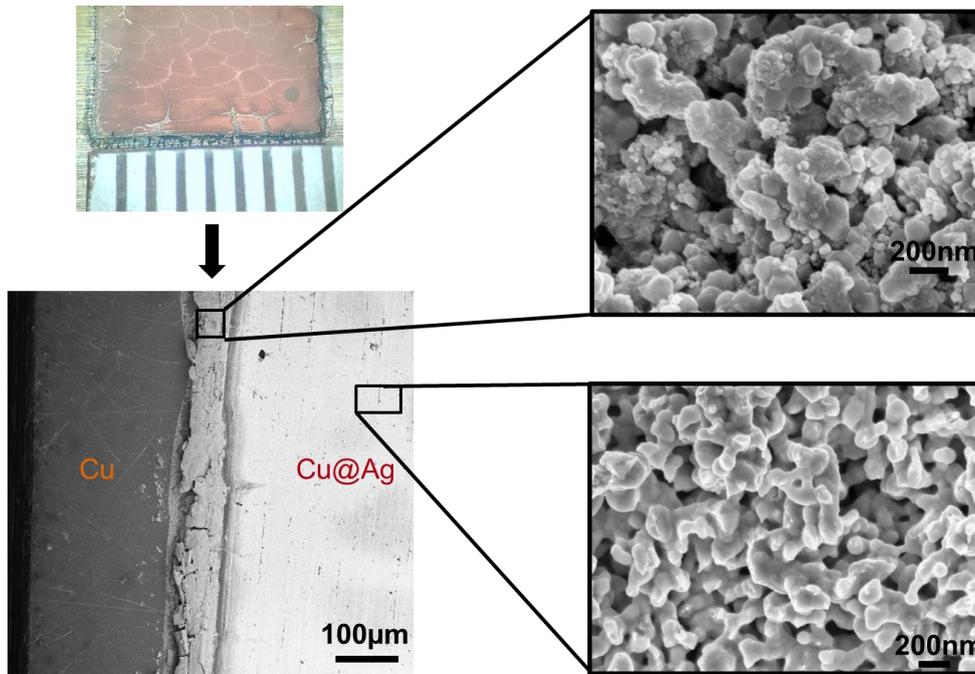


Figure 94 : Clichés MEB d'un joint frittés Cu@Ag (pâte F) à 200°C, 1h sous air, préalablement délianté et après cisaillement, vue du dessus sur un bord et au centre.

Les résultats de cisaillement des échantillons frittés sous air à 200°C, durant 60 min, et préalablement déliantés, montrent que tous les assemblages cassent au-dessus des 12 MPa de la norme. Cela signifie que des joints métalliques à base de cuivre peuvent être mis en œuvre sous air et à basse température. Il reste tout de même indispensable, comme avec les pâtes commerciales, de déliantier les dépôts avant frittage. Les joints assemblés à plus haute température, sous azote, sont à leur tour testés mécaniquement.

V.3.2. Performances mécaniques et microstructure des joints frittés sous azote

Sous azote, à 285°C, les valeurs de cisaillement obtenues sont bien supérieures à celles obtenues à 200°C. La Figure 95 trace les histogrammes des valeurs obtenues pour les quatre mêmes joints métalliques que précédemment. Au bout de seulement 10 min, les valeurs de rupture dépassent toutes les 20 MPa. A 10 min (les histogrammes en bleu), c'est le joint référence d'Ag qui est le plus résistant, avec une rupture à 45 ± 13 MPa. Pour les joints Cu@Ag, les formulations à base de PEG et d'acide ascorbique rompent quasiment à la même valeur, 33 ± 5 MPa pour la première et 32 ± 6 MPa pour la seconde. Le joint le moins résistant est celui issu de la formulation contenant de l'acide formique avec un résultat de 25 ± 6 MPa. Au bout de seulement 10 min de frittage à 285°C, tous les joints présentent donc des performances mécaniques bien au-delà des 12 MPa.

A 20 min, c'est la formulation Cu@Ag avec de l'acide ascorbique qui devient la plus résistante en atteignant une valeur de 53 ± 5 MPa. C'est ensuite le joint Ag qui casse, à 47 ± 5 MPa, puis le joint Cu@Ag provenant de la formulation PEG qui rompt à 40 ± 3 MPa. La formulation à base d'acide formique est la seule qui donne une valeur inférieure, comparée aux résultats à 10 min, avec une rupture à 22 ± 2 MPa. En plus de ces essais une formulation Cu@Ag « simple » pâte C, composée de nanoparticules, d'éthylène glycol et d'un peu de PEG, a subi les mêmes conditions de frittage. L'assemblage est alors testé mécaniquement et donne une valeur moyenne de rupture de 30 ± 4 MPa. Cette valeur est bien inférieure à celles obtenues avec la formulation hautement concentrée en PEG et celle à base d'acide ascorbique.

Pour la série d'assemblage avec un plateau de 30 min, l'ordre des valeurs est le même qu'à 20 min. C'est une nouvelle fois le joint Cu@Ag fritté en présence d'acide ascorbique qui casse le plus haut en atteignant 58 ± 4 MPa. Cette valeur est la meilleure obtenue en cisaillement de tous les joints frittés quelques soient les conditions. Le joint Ag atteint 54 ± 8 MPa, tandis que les deux autres joints Cu@Ag atteignent 44 ± 8 MPa pour la formulation PEG et 42 ± 10 MPa pour la formulation dans l'acide formique. Ces dernières valeurs sont très élevées et placent les joints Cu@Ag obtenus parmi les joints métalliques les plus résistants dans la littérature.

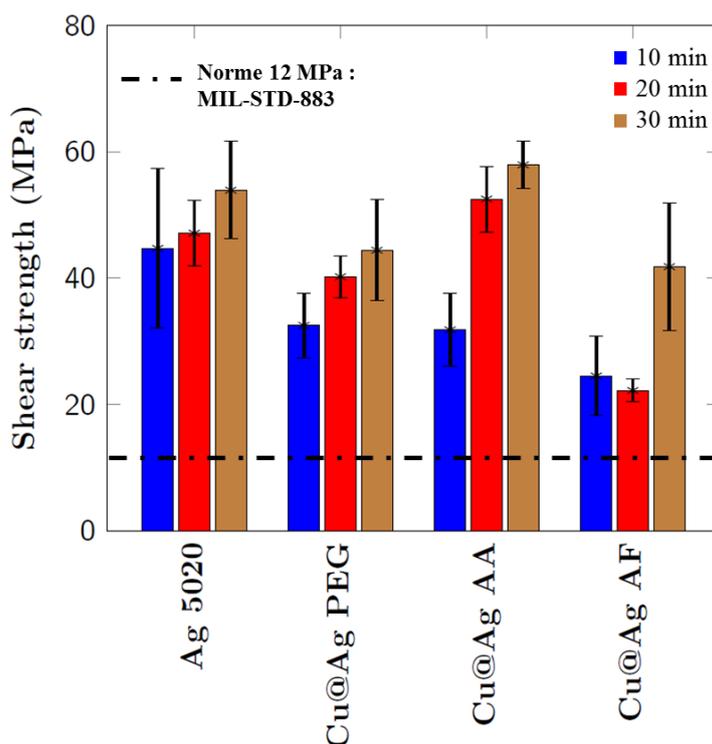


Figure 95 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métalliques Cu@Ag et Ag 5020 frittés à $285^{\circ}\text{C}/10$ MPa sous azote, pour trois durées de paliers (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).

Les résultats des pâtes Cu-PVP formulées sont médiocres et ne sont donc pas représentées sur les graphiques. Dans le meilleur des cas, un joint Cu-PVP fritté à 285°C pendant 30 min

sous azote a rompu à une valeur de 6 ± 2 MPa. Les nanoparticules de Cu-PVP synthétisées dans ces travaux ne suffisent pas pour être employées telles quelles dans des pâtes de frittage.

Comme pour les assemblages sous air, des joints frittés sous azote pendant 30 min, sans pré-étape de déliantage, sont testés mécaniquement. Les valeurs sont reportées sur le graphique de la Figure 96. La tendance est la même que pour le frittage sous air, toutes les valeurs de rupture sont abaissées, mais sont malgré tout satisfaisantes. Plus aucune des valeurs ne dépasse les 50 MPa. Ces diminutions de résistances mécaniques lorsque les dépôts ne sont pas déliantés peut venir du fait que l'épaisseur de joint est inférieure dans ce cas-là. Ces faibles épaisseurs sont dues à l'étalement de la pâte lors de l'application de la contrainte en presse, le dépôt est alors de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ et non plus de $4 \times 4 \text{ mm}^2$. Toutefois les assemblages cassent à des valeurs élevées : 41 ± 12 MPa pour le joint Ag ; 37 ± 3 MPa pour le Cu@Ag en présence de PEG ; 27 ± 6 MPa pour le Cu@Ag en présence d'acide ascorbique et enfin 43 ± 6 MPa pour celui en présence d'acide formique.

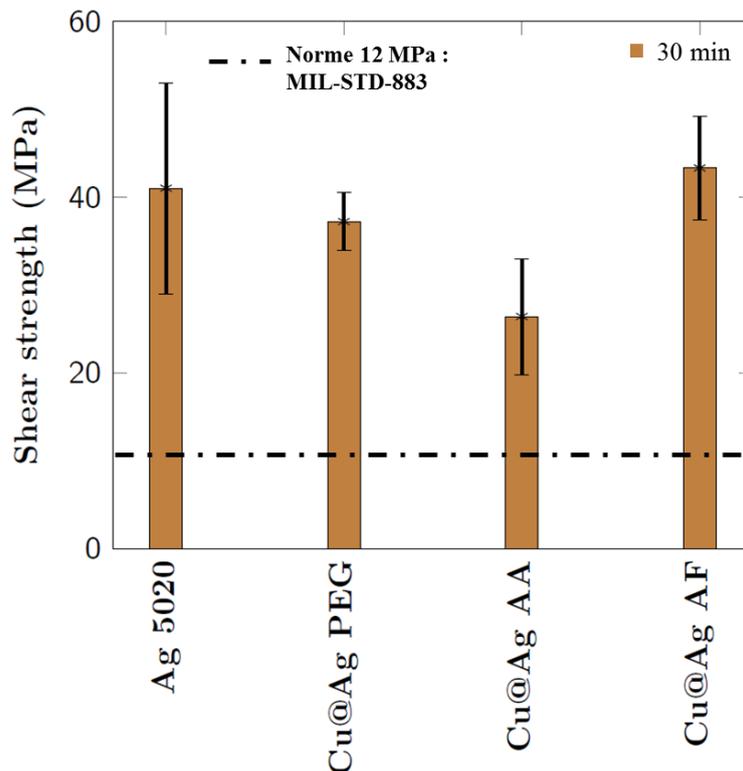


Figure 96 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métalliques non déliantés Cu@Ag et Ag 5020 frittés à $285^\circ\text{C}/10 \text{ MPa}$ sous azote pendant 30 min (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).

La Figure 97 représente des photographies en microscopie optique de joints cisailés Ag et Cu@Ag. Pour les deux types de joint, la surface du substrat et celle du plot supérieur sont illustrées. Les essais de cisaillement effectués sur les joints Cu@Ag montrent que dans la majorité des cas, la rupture se fait au niveau de l'interface substrat/joint. L'intégralité du joint

métallique Cu@Ag reste sur le plot supérieur. Pour les joints frittés Ag, la rupture a lieu sur les deux surfaces, des restes de joint se retrouvent sur le plot et sur le substrat.

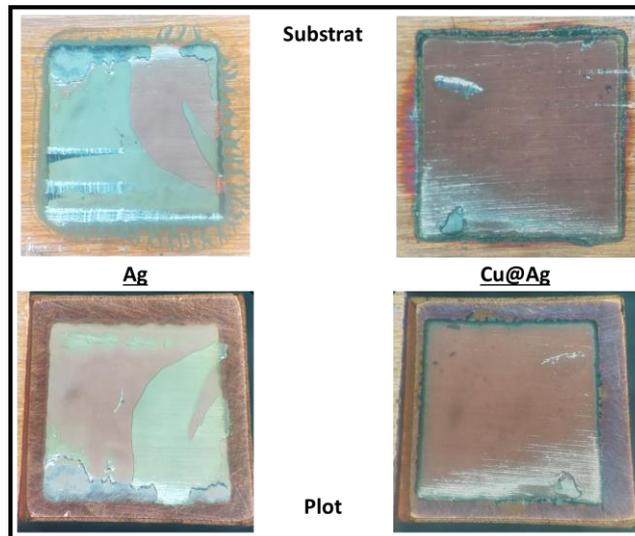


Figure 97 : Photographies de joints Cu@Ag et Ag assemblés sous azote à 285°C puis cisailés ; vues des substrats (en haut) et des plots (en bas).

Les valeurs de cisaillement obtenues avec les pâtes Cu@Ag font de ces pâtes une alternative très sérieuse à la pâte Ag. A basse température, les performances mécaniques sur des surfaces de cuivre sont meilleures que celles obtenues avec la pâte Ag et, à haute températures, les joints cassent à des valeurs très élevées.

V.3.2.1. Observation des microstructures de joints frittés à 285°C

Les épaisseurs de joints avec et sans étape de déliantage sont étudiées par microscopie optique et électronique. La Figure 98 a) est une vue en coupe d'un joint Cu@Ag fritté 10 min à 285°C sous 10 MPa qui a subi un déliantage de 30 min à 100°C et préparé par métallographie. Le joint, au centre, se différencie des substrats par sa porosité apparente et par le contraste entre le cuivre et l'argent. Pour cet échantillon, l'épaisseur de joint mesurée est de 40 μm , ce qui, avec l'équation V-5, correspond à une densité finale calculée de 0,70. La Figure 98 b) représente la même vue pour un joint fritté dans les mêmes conditions, mais non délianté. La mesure de son épaisseur est égale à 36 μm . Dans ce cas la surface du joint n'est pas connue et la densité ne peut être calculée. En plus, une analyse EDX est faite selon l'axe transversal du joint et permet de tracer le profil du joint. En-dehors de l'épaisseur de ce joint, le profil n'indique que la présence du cuivre provenant des substrats. Une fois dans la zone du joint, le signal du cuivre diminue et laisse apparaître le signal de l'argent qui confirme l'obtention d'un joint métallique Cu-Ag. La concentration massique du cuivre est alors de 55% m et celle de l'argent de 45% m .

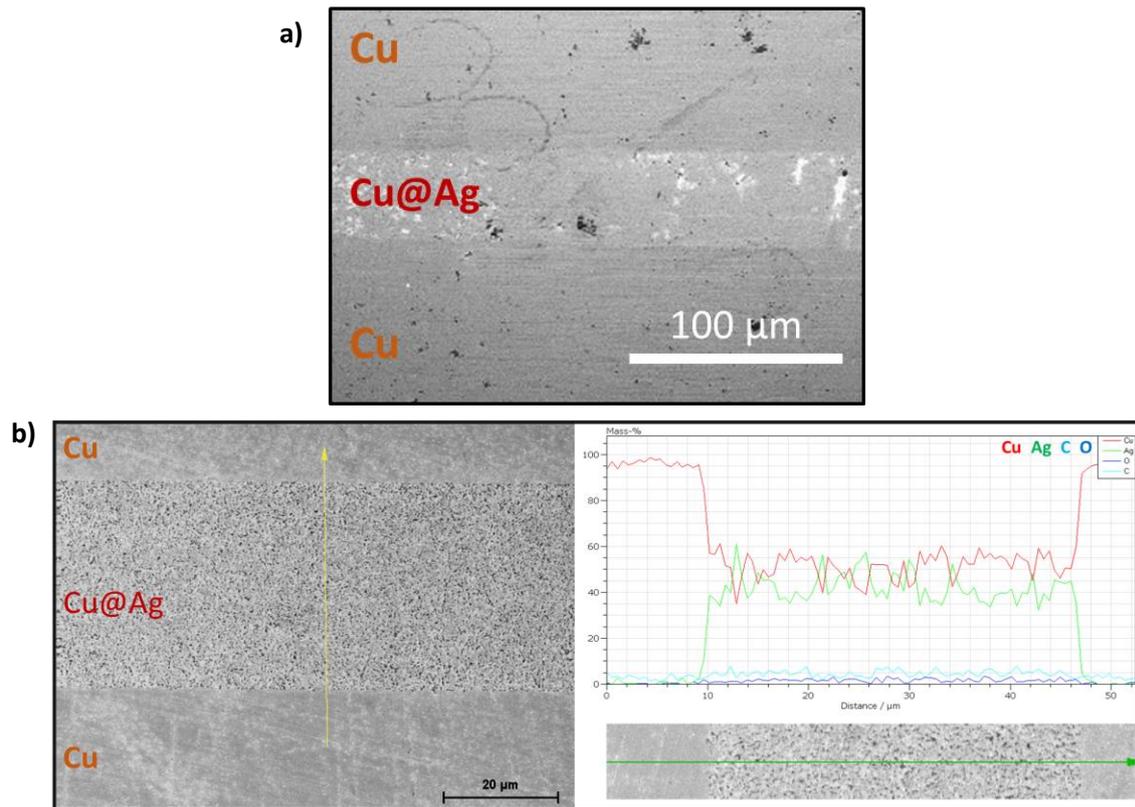
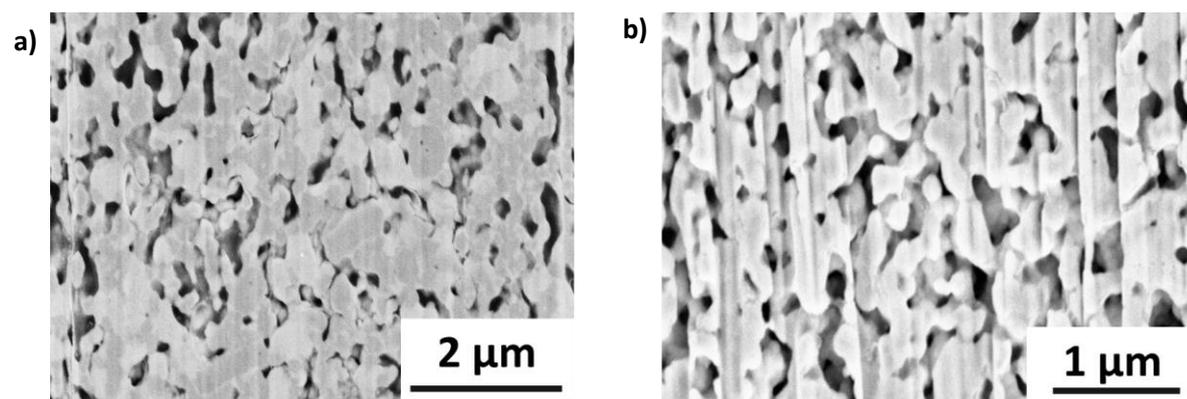


Figure 98 : a) Imagerie MEB en coupe d'un joint Cu@Ag délianté à 100°C et fritté à 285°C pendant 10 min sous azote ; b) Imagerie MEB en coupe et profil EDX d'un joint Cu@Ag non délianté et fritté 10 min à 285°C/10MPa/N₂.

La Figure 99 est une vue MEB de deux joints Cu@Ag, frittés à 285°C pendant 10 min, abrasés en FIB par surfacage. Comme pour la Figure 93, les zones préparées portent des marques du faisceau ionique même si le phénomène est bien moins marqué. L'atténuation des striures est certainement due à la plus forte cohésion et la meilleure densité finale de ces joints. Les résultats de porosité ainsi que le diamètre de Féret des grains de riches en cuivre et ceux riches en argent sont mesurés par traitement d'image. Les résultats sont répertoriés sur le tableau de la Figure 99 c). La porosité dans le cas de la formulation Cu@Ag dans le PEG, de 25% est légèrement plus importante que celle de la formulation dans l'acide ascorbique de 24%. Les densités mesurées de ces deux joints sont proches, comme leur valeur de rupture en cisaillement de 33 MPa (PEG) et 32 MPa (AA). Le diamètre de Féret des grains de cuivre est de 80-240 nm pour la pâte H et 114-250 nm pour la pâte F. Pour les grains d'argent, les diamètres obtenus sont de 115-195 nm pour la pâte H et 84-159 nm pour la pâte F.



c)

Joint	σ (MPa)	Epaisseur du joint (μm)	Porosité calculée (%)	Porosité mesurée (%)	Dfétet Cu (nm)	Dfétet Ag (nm)
Cu@Ag PEG	33	38,8	26,3	25,4	80-240	115-195
Cu@Ag AA	32	40,0	30,0	24,1	114-250	84-159

Figure 99 : Microstructures de joints Cu@Ag préparés par surfaçage en FIB après un frittage à 285°C/10MPa/10min/N₂, a) joint issu d'une pâte concentrée en PEG, pâte H ; b) joint issu d'une pâte contenant de l'acide ascorbique, pâte F ; c) résultats des deux joints obtenus par traitement d'image (Fiji).

La Figure 100 présente le spectre EDX du joint fritté avec de l'acide ascorbique. La faible taille des pores, d'une centaine de nm, de ces joints ne permet pas de cartographier la présence de carbone dans la porosité par EDX. Néanmoins le spectre EDX de la zone préparée en FIB de la Figure 99 b) est quantifié. Le pourcentage massique de carbone est alors de 2%_m. La valeur par rapport à celle d'un joint fritté en dilatométrie, jusqu'à 500°C, est plus de trois fois moins importante. Cela signifie que l'évacuation des organiques, tout comme la densification, n'est pas dépendante que de la température mais aussi de la contrainte. Même pour le joint issu de la pâte H, très concentrée en polymère PEG qui est plus difficile à éliminer qu'un solvant, la part de carbone est mesurée à 2,8%_m.

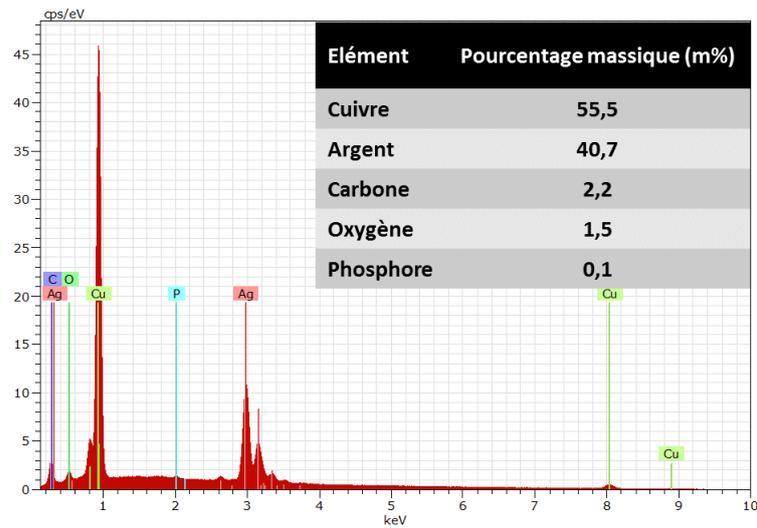


Figure 100 : Spectre EDX et quantification des éléments d'un joint Cu@Ag (pâte F) frittée à 285°C/10min/10MPa/Azote et préparé par FIB

La forte tenue mécanique des joints frittés sous contrainte s'explique aussi par la forte cohésion du joint sur les surfaces adjacentes. La Figure 101 montre les vues en coupe de joints préparés par métallographie. Le joint fritté sans contrainte à 300°C par dilatométrie, cliché de gauche, présente une interface partiellement délaminée entre le substrat et le joint. La porosité de ce joint fritté à 300°C pendant une heure sous argon est de 69%. Au contraire, un joint fritté à 285°C sous 10MPa et sous azote ayant une porosité finale de 18 %, possède une interface sans délamination. La densité du joint métallique a donc un impact sur la cohésion entre le joint et la surface des substrats de cuivre. Cela confirme que la densité finale est importante pour la tenue mécanique.

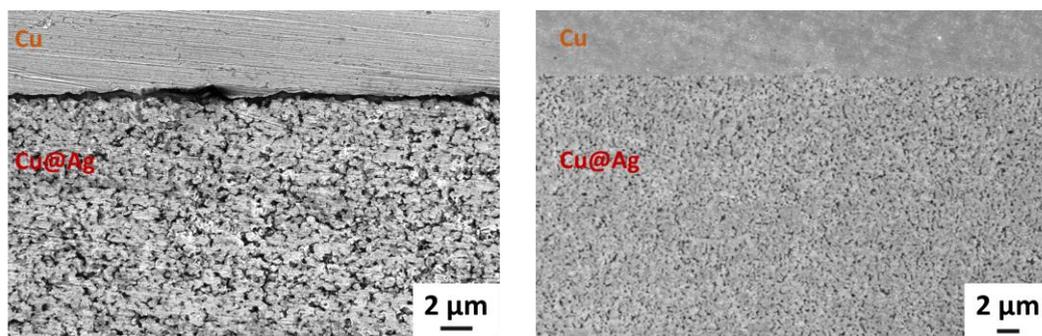


Figure 101 : Vues MEB en coupe de l'interface d'un joint Cu@Ag/Cu fritté à 300°C pendant 1h sans contrainte et sous azote à gauche, et d'un joint Cu@Ag fritté à 285°C pendant 30min à 10 MPa sous azote à droite.

Un joint Cu@Ag fritté à 285°C pendant 30 min, sans étape de déliantage, est préparé et analysé par une technique de FIB 3D. Cette technique permet d'obtenir un nombre important de données et de faire de la reconstruction 3D du joint.

V.3.2.2. Observation d'un joint métallique Cu@Ag par préparation en FIB 3D

Le principe de la technique du FIB 3D est la même que pour le FIB classique. Après qu'une boîte d'observation soit creusée, une attaque par le faisceau d'ions de 10 nm est effectuée sur le joint métallique. Un cliché MEB de la zone préparée est pris, puis la zone est de nouveau attaquée de 10 nm et ainsi de suite. La pile d'images récupérée peut ainsi être analysée par traitement d'images à l'aide du logiciel Fiji. Ce logiciel est capable d'analyser rapidement des piles d'images et après différents traitements, de recréer l'image 3D de la zone du joint analysée. Le traitement d'images permet aussi de mesurer la taille des grains de cuivre et des grains d'argent avec une meilleure précision.

Dans le cadre de l'analyse de la microstructure finale obtenue après densification, une caractérisation en FIB 3D est effectuée sur un joint Cu@Ag fritté à 285°C/10MPa/30min/N₂. Le joint densifié est issu d'une pâte simple, la pâte D, non déliantée. Le joint métallique est préparé à cœur et l'attaque FIB est répétée 340 fois pour obtenir une pile d'images. Toutes les images sont prises grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE). A chaque niveau de gris est attribuée une nature chimique, en se basant sur les analyses EDX effectuées précédemment sur la Figure 80 :

- Zones sombres : porosité.
- Zones claires : zones concentrées en argent.
- Zones intermédiaires : zones concentrées en cuivre.

La Figure 102 représente un des clichés avant le traitement et après, avec la colorisation des grains. La partie supérieure, au-dessus des grains, est la couche de métallisation nécessaire à la préparation par FIB. L'opération de traitement est répétée sur les 340 clichés. A partir de ces traitements, il est possible de mesurer la porosité qui est alors de 18% avec une taille de pores d'environ 127 nm en moyenne. Cette porosité est faible comparée à celles des Figure 99 frittés 10 min (avec déliantage). On peut supposer que les densités des joints déliantés puis frittés 30 min à 285°C sous N₂ sont encore plus élevées et tendent vers des densités de 90%.

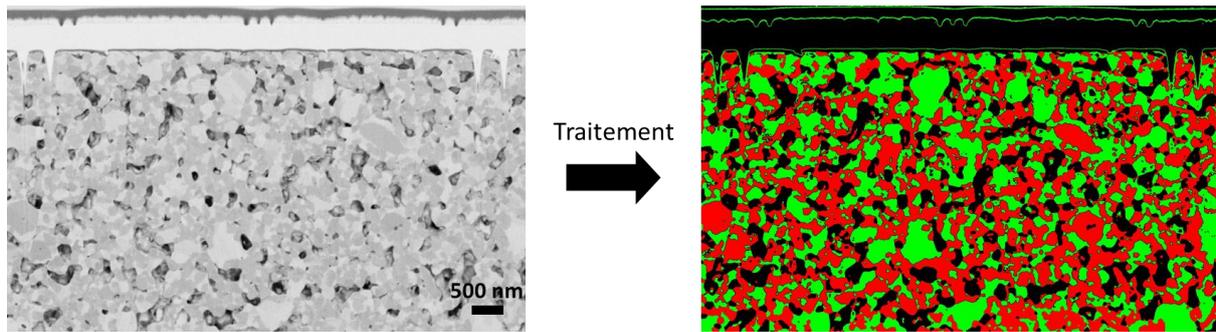


Figure 102 : Traitement et colorisation d'image par Fiji (Image J) : filtre gaussien + seuillage + érosions + dilatations + attribution de couleur : Cu en rouge, Ag en vert et porosité en noir.

Un autre intérêt de cette technique est qu'il est possible de reconstruire une image en 3D par compilation de l'ensemble des images. Les pixels de $4 \times 4 \text{ nm}^2$ de chaque images sont transformés en voxels de $4 \times 4 \times 10 \text{ nm}^3$. Les reconstructions 3D de la Figure 103 correspondent au joint métallique et au réseau de porosité. La partie métallique ayant une densification de plus de 80%, seules les surfaces de boîte analysées sont visibles. Le réseau de porosité occupe moins de volume et possède donc une structure aérée qui permet la représentation d'un réseau 3D bien visible.

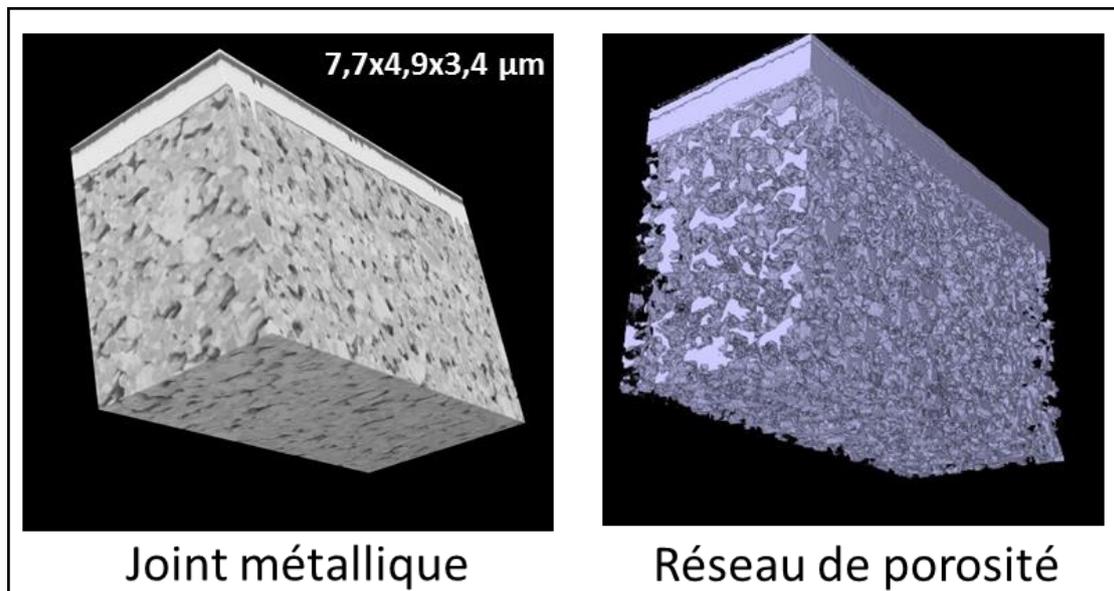


Figure 103 : Reconstructions 3D obtenues par FIB 3D d'un joint Cu@Ag et de son réseau de porosité.

Comme pour du traitement d'image après du FIB classique, la taille des grains est évaluée à l'aide du partage des eaux sur les 340 vues. Le partage par segmentation est illustré sur la Figure 104. Le diamètre de Féret min et max pour les grains de cuivre est de 88-141 nm tandis

que celui des grains d'argent est de 97-102 nm. Le très grand nombre d'analyses faites grâce au FIB 3D donne des tailles de grains bien plus précises et plus fines que pour les analyses FIB

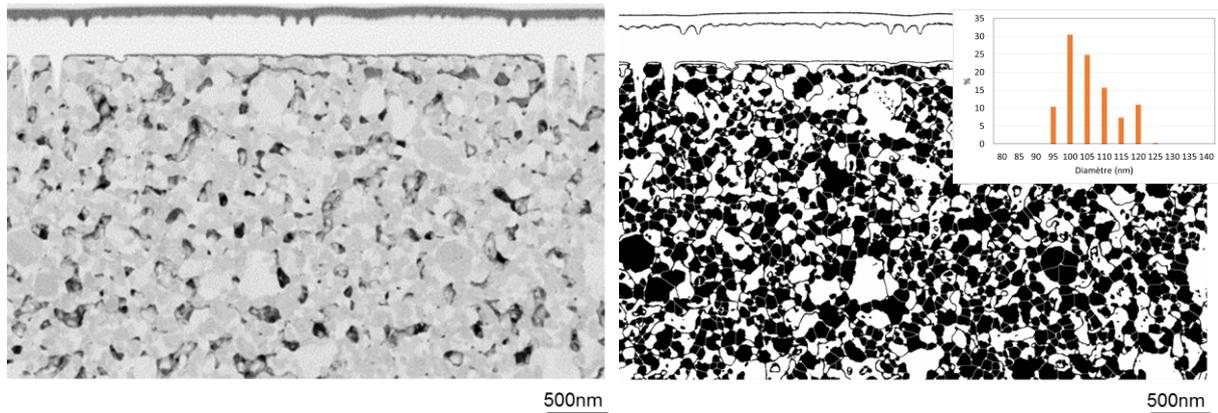


Figure 104 : Analyse et calcul de la taille des grains de Cu par une méthode de partage des eaux (Watershed) sur un échantillon préparé par FIB 3D.

Le FIB 3D est utile pour observer des représentations 3D et pour obtenir un grand nombre de données. L'important nombre d'images permet de faire de la statistique pour obtenir des valeurs plus proches de la réalité. Dans cette étude, le nombre de mesures pour les pores et les grains dépasse les 500 000. Les valeurs de pourcentage volumique et de taille de grains sont résumées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Données obtenues par traitement d'image d'un joint Cu@Ag (pâte D) fritté à 285°C/10MPa/30min/N₂ non délianté et analysé par FIB 3D.

Zone	% volumique	Diamètre de Féret (nm)
Cu (Rouge)	52 ± 3	88-141
Ag (Vert)	26 ± 3	97-102
Porosité (Noir)	18 ± 1	127

Les grains de cuivre occupent un espace volumique de 52% et mesurent environ 88-141nm. Les grains d'argent prennent un volume de 26% et ont un diamètre moyen de 97-102 nm. Ces mesures de taille montrent que la densification d'un joint métallique sous contrainte n'entraîne qu'un faible grossissement des grains, comparé au diamètre des nanoparticules initiales. Cette densité finale de 82% est bien plus élevée que la densité théorique atteignable calculée dans le paragraphe V.1.1.1.. Les mécanismes de densification par diffusion aux joints de grains et par déformation plastique sont une bonne approche mais qui reste encore incomplète. Lors de l'expérimentation du frittage sous contrainte de nanoparticules de

Cu@Ag ; il faut bien prendre en compte la polydispersité du système mais aussi le phénomène de réarrangement sous contrainte qui a lieu tout au long du frittage. Les autres phénomènes de diffusion minoritaires, comme la diffusion en volume, peuvent aussi intervenir à des températures moins élevées que pour des microparticules.

V.4. Conclusions

La modélisation du frittage de nanoparticules Cu@Ag montre que les cinétiques de diffusion sont bien plus rapides que pour de simples nanoparticules de cuivre. Les analyses de densification par dilatométrie ont démontré que le système Cu@Ag commence à densifier aux alentours de 300°C sans application de contrainte. Cette température est bien inférieure à celle de 375°C observée pour le frittage de nanoparticules Cu-PVP. Cette diminution de la température de densification vient de la plus grande diffusion aux joints de grains de l'argent présent autour du cuivre. L'addition d'une faible contrainte lors de ces essais diminue encore la température de densification jusqu'à 243°C et permet l'obtention de densités finales plus élevées (0,31 sous 2 kPa contre 0,36 sous 140 kPa). Des analyses de frittage sans contrainte ont montré que le grossissement des grains est favorisé avec des tailles de plusieurs centaines de nm, alors qu'un frittage sous pression engendre des tailles de grains limitées à la centaine de nm.

Les principaux résultats de tenue en cisaillement sont répertoriés dans le Tableau 18. La tenue mécanique augmente avec la densité. Aucune mesure de densité n'a pu être effectuée sur les échantillons cassant à plus de 50 MPa, il est à supposer que leur densité est supérieure à 82%, densité mesurée pour un échantillon cassant à 37 MPa. La pâte formulée concentrée en PEG montre des performances quasiment égales aux pâtes « traditionnelles » formulées avec des acides activateurs. Cette pâte est même la plus performante mécaniquement après un frittage de 10 min à 285°C.

Tableau 18 : Récapitulatif des tenues mécaniques en cisaillement des joints Cu@Ag en fonction de leurs conditions de frittage et de leur densité finale. (D : délianté ; ND : non délianté)

Conditions de frittage	Pâte	Densité	σ (MPa)
200°C/30min/10MPa/D	F	0,54*	10 ± 2
200°C/60min/10MPa/D	F	-	21 ± 2
200°C/60min/10MPa/ND	H	-	10 ± 4
285°C/10min/10MPa/D	H	0,76	33 ± 5
285°C/20min/10MPa/D	F	-	53 ± 5
285°C/30min/10MPa/D	F	-	58 ± 4
285°C/30min/10MPa/ND	C	0,82	37 ± 3

*densité calculée

Les performances mécaniques des pâtes Cu@Ag formulées égalent celles d'une pâte nanoAg commerciale. La Figure 105 reprend le graphique des valeurs de rupture de la littérature de la Figure 28 du paragraphe I.5.1.. Sur ce graphique sont rajoutés les deux meilleurs résultats obtenus expérimentalement avec des joints Cu@Ag. L'étoile verte représente la valeur de 21 MPa obtenue après un frittage à 200°C (60 min/10 MPa) et l'étoile violette, à 57 MPa, après un frittage à 285°C (30 min sous 10 MPa). Ces résultats montrent que ces nanoparticules Cu@Ag, possédant une épaisseur d'argent de 6 nm, seraient une bonne solution pour le frittage en assemblage de puissance. De façon générale, les résultats montrent que les joints Cu@Ag sont plus performants mécaniquement sur des surfaces de cuivre que les joints d'Ag de référence lorsque ceux-ci sont frittés à 200°C. Pour une plus haute température d'assemblage de 285°C, les formulations Cu@Ag nécessitent des durées de frittage plus élevées pour obtenir des résistances mécaniques supérieures à la pâte Ag.

L'analyse microstructurale est difficile pour ce genre de matériau avec des porosités moyennes. La préparation nécessite de faire de l'abrasion très douce, par FIB, avec une limite quand la porosité est supérieure à 40%vol. et que le joint métallique n'est pas assez cohésif.

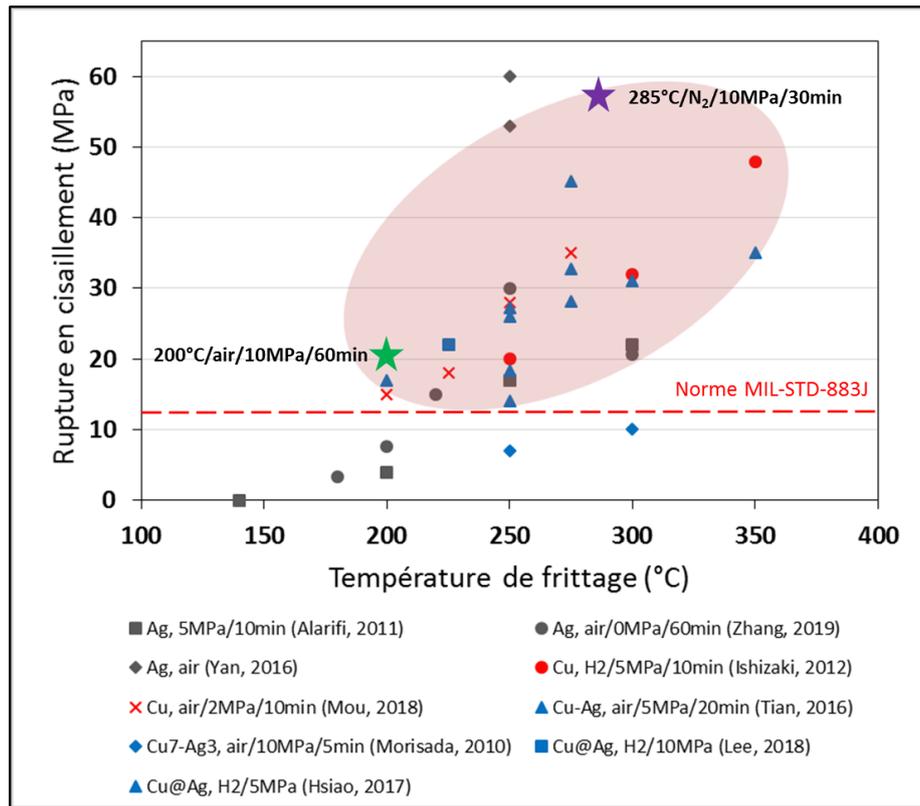


Figure 105 : Valeurs de ruptures en cisaillement de joints métallique de la littérature et de valeurs obtenues pour des joints Cu@Ag frittés au cours de ces travaux pour des surfaces Cu.

Conclusion générale & Perspectives

Les pâtes à base de nanoparticules d'argent sont utilisées pour assembler des puces en électronique de puissance. Ces pâtes peuvent alors être densifiées à de basses températures pour donner des joints finaux possédant d'excellentes propriétés de conductivité et très résistants mécaniquement. Toutefois l'argent est un métal dont le prix reste élevé. Le but de cette thèse a été de développer des solutions à base de nanoparticules de cuivre pour remplacer les pâtes de frittage nanoAg.

La voie de synthèse polyol a permis d'obtenir des nanoparticules de cuivre directement enrobées dans un polymère. Il est aisé de contrôler leur diamètre en ajustant la concentration en agent réducteur, ce qui permet d'avoir plusieurs gammes de nanoparticules allant de 30 à 100 nm de diamètre. La présence du polymère polyvinylpyrrolidone en solution lors de la réaction permet d'obtenir des nanoparticules directement protégées par une couche de PVP avec une épaisseur qu'il est possible d'ajuster par lavage. Les études d'oxydation par thermogravimétrie ont montré, dans le meilleur des cas avec une épaisseur de polymère de 12 nm, une résistance à l'oxydation pouvant aller jusqu'à 164°C pour ces systèmes Cu-PVP. Cette température est encore trop basse pour pouvoir fritter correctement des nanoparticules de cuivre sous air.

L'encapsulation du cuivre par l'argent est possible grâce au couple d'oxydo-réduction de l'argent plus élevé que celui du cuivre. Les ions d'argent sont alors capables de se réduire à la surface des nanoparticules en oxydant les atomes de cuivre en surface. Ce phénomène d'oxydo-réduction, aussi appelé déplacement galvanique, permet d'obtenir une coquille d'argent d'environ 3 nm. L'apport de cette coquille d'argent augmente alors la résistance à l'oxydation jusqu'à 187°C. Les post-traitements, qu'ils soient chimiques ou thermiques, permettent quant à eux d'épaissir la coquille d'argent. Les post-traitements chimiques ont permis d'obtenir des coquilles de 4 nm de moyenne. Dans le cas d'un post-traitement thermique à 110°C l'épaisseur atteint 6 nm. Cette épaisseur de 6 nm d'argent permet alors d'augmenter la résistance à l'oxydation des nanoparticules jusqu'à 206°C. Ces résultats montrent que les systèmes nano Cu@Ag élaborés sont aux mêmes niveaux de performances en termes d'oxydation que des systèmes microniques de la littérature possédant des épaisseurs d'argent de plusieurs centaines de nanomètres. L'obtention de ces nanoparticules cœur-coquille permet alors aux nanoparticules de densifier à des températures de frittage de 200°C.

Les pâtes de frittage pour l'électronique de puissance étant fortement chargées en nanoparticules, il a été nécessaire d'adapter les synthèses et enrobages à une échelle plus importante. Ainsi la synthèse de nanoparticules de cuivre enrobées dans le polymère PVP est

effectuée dans des réacteurs de 5 L. La caractérisation de ces nanoparticules a montré qu'elles sont identiques à celles synthétisées en faible volume. L'enrobage des nanoparticules par l'argent sur cette ligne pré-pilote a nécessité de mieux contrôler les conditions de synthèse. La suspension de nanoparticules de cuivre est alors mieux lavée ainsi que les réacteurs ; l'ajout d'argent se fait à l'abri de la lumière et à une température bien contrôlée. Tous ces essais sur le changement d'échelle ont permis d'obtenir des suspensions finales contenant une masse de nanoparticules cœur-coquille de 24 g par synthèse.

La formulation de pâtes de sérigraphie pour le frittage a montré qu'il est possible de charger des pâtes de Cu-PVP jusqu'à 75%*m*. Les nanoparticules de Cu@Ag en plus d'être plus stables à l'oxydation, sont plus stables en suspension et permettent d'obtenir des taux de charges allant jusqu'à 85%*m*. Les nanoparticules sont mises en présence de composés organiques possédant diverses propriétés aidant au dépôt de ces pâtes ainsi qu'à leur densification. Deux principaux solvants ont été utilisés, l'éthylène glycol et l' α -terpinéol. Cette étape de formulation a aussi permis d'obtenir plusieurs pâtes comportant des acides comme l'acide ascorbique ou l'acide formique. Ces acides sont nécessaires pour fritter des joints métalliques sur des surfaces de cuivre. Toutefois l'ajout d'acide aux formulations déstabilise légèrement les suspensions et ne permet pas d'atteindre des taux de charges de 85%*m*. Une formulation innovante, développée au cours de ces travaux, consiste à remplacer la majorité des solvants par un polymère polyéthylène glycol (PEG), à faible poids moléculaire. Cette formulation à l'avantage de ne pas contenir d'acide supplémentaire dû à la propriété du PEG de se décomposer en acide lors de sa dégradation. Le caractère novateur et inventif de cette formulation a donné lieu à une demande de brevet. La plupart des pâtes formulées ont montré de bonnes aptitudes lors de la sérigraphie, leur application se fait facilement et les dépôts gardent leur forme initiale. Les analyses par thermogravimétrie ont pu montrer que les nanoparticules Cu@Ag formulées s'oxydent à des températures encore supérieures à celles des nanoparticules sèches, à 215°C en moyenne. La formulation de ces pâtes peut toutefois encore s'améliorer. En effet, le lavage des nanoparticules se fait par centrifugation ce qui donne des nanoparticules lavées difficiles à remettre en suspension. L'emploi d'une technique de lavage par filtration tangentielle pourrait possiblement permettre d'avoir des nanoparticules plus faciles à redisperser. Cela entraînerait un gain de temps non négligeable. Une telle technique pourrait aussi permettre d'augmenter les taux de charge en nanoparticules dans les pâtes.

L'étude des phénomènes de diffusion et de densification de nanoparticules de Cu-PVP et Cu@Ag montre que l'apport de l'argent au système améliore grandement les cinétiques de densification. L'apport de la coquille d'argent aux nanoparticules de cuivre permet au système de commencer à densifier à partir de 298°C. Par comparaison, le système Cu-PVP commence

à densifier à 375°C. De plus, l'application d'une contrainte externe permet de baisser les températures de frittage ainsi que l'obtention de densités finales supérieures.

L'assemblage de pièces de cuivre par frittage avec les pâtes Cu@Ag obtenues donne des systèmes très résistants mécaniquement. Ainsi il est possible de densifier les nanoparticules Cu@Ag sous air à 200°C pour avoir un joint final résistant à des contraintes de cisaillement jusqu'à 21 MPa. Ces résultats sont alors en conformité avec la valeur minimale de 12 MPa de la norme concernant la résistance mécanique des joints dans le domaine de l'électronique de puissance. En frittant les assemblages sous azote, il est possible de travailler avec des températures supérieures. Lors de frittages à 285°C sous 10 MPa, les résistances mécaniques sont mesurées jusqu'à 33 MPa après 10 min de frittage, 53 MPa après 20 min et 58 MPa après 30 min. Ces valeurs sont très élevées et confirment l'intérêt potentiel du remplacement des pâtes nanoAg par les pâtes à base de nanoparticules Cu@Ag décrites dans ces travaux.

Les analyses microstructurales ont montré que le système Cu@Ag se densifie par la création de grains riches en argent et de grains riches en cuivre. Les densités atteintes sont de l'ordre de 0,54 pour des joints très peu résistants mécaniquement, et montent jusqu'à 0,82 pour des joints frittés 10 min à 285°C. Des analyses de microstructures supplémentaires seraient nécessaires pour observer les densités finales atteintes après un déliantage et un frittage à 285°C pendant 30 min, qui sont alors supposées supérieures à 0,82. Des analyses de joints de grains plus approfondies seraient également à réaliser afin de mieux comprendre le mécanisme particulier de la densification des nanoparticules cœur-coquilles Cu@Ag. De telles analyses pourraient par exemple être opérées en chauffant les nanoparticules Cu@Ag dans un microscope électronique en transmission.

Dans cette étude, la qualité des joints a été déterminée de façon mécanique, or pour pouvoir intégrer un nouveau type de joint métallique en électronique de puissance il est nécessaire d'avoir d'autres informations. La suite logique serait de tester les joints frittés en vieillissement en appliquant des cycles de températures mais aussi en mesurant leur conductivité thermique et électrique pour les comparer aux solutions commerciales.

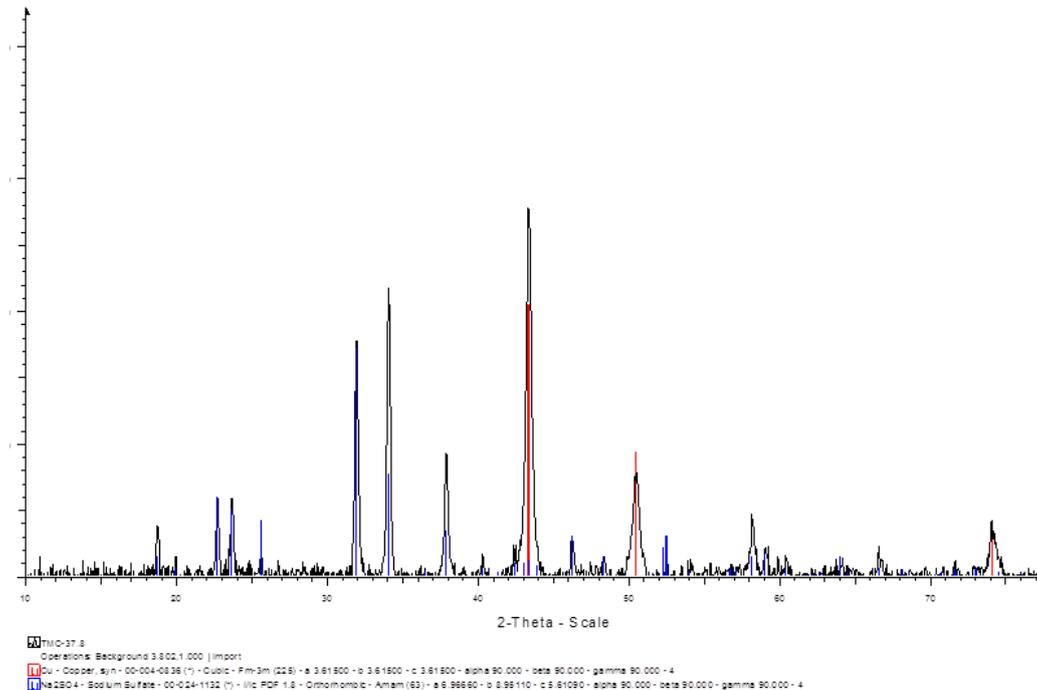
Une thématique non abordée au cours de ces travaux concerne l'assemblage de modules sans contrainte. Les pâtes capables de densifier sans application de fortes contraintes externes sont généralement formulées en additionnant des microparticules aux nanoparticules. Ces systèmes peuvent alors s'auto-arranger pour donner des compacités et donc des densités supérieures. Cette partie est intéressante pour l'assemblage de composants ne résistant pas aux contraintes et permettrait alors de s'abstenir de l'emploi de presses thermiques coûteuses.

Cette étude a permis de travailler sur des nanoparticules de cuivre légèrement modifiées par l'ajout de quelques nanomètres d'argent à leur surface. Ces systèmes ont alors permis, en les

incorporant dans des formulations adaptées, d'obtenir des performances très intéressantes à l'échelle macroscopique. Cette nouvelle approche apparaît prometteuse et nécessiterait d'être poursuivie, notamment en ce qui concerne la compréhension des phénomènes de frittage et surtout au niveau des performances de modules d'électronique de puissance assemblés avec ces nanopâtes.

Annexes

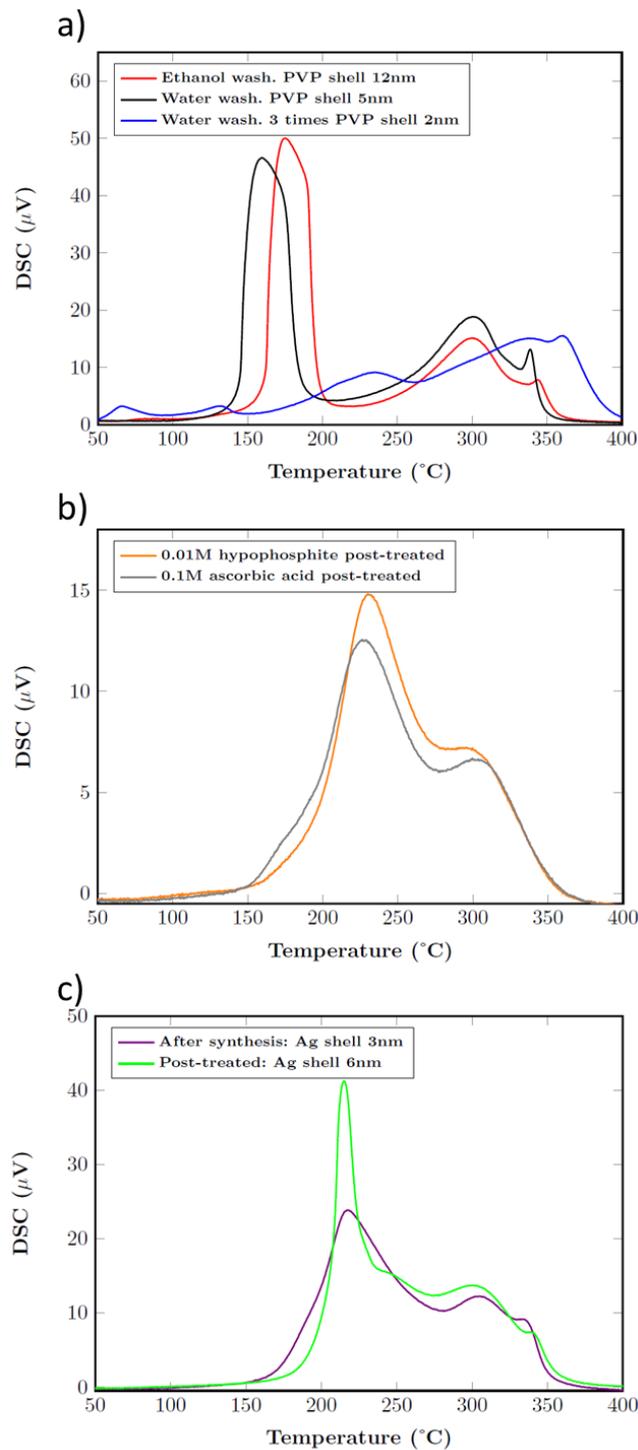
Annexe 1 : Diffractogramme RX d'une suspension de nanoparticules de cuivre synthétisées avec du sulfate de cuivre pentahydraté comme précurseur, dans l'éthylène glycol.



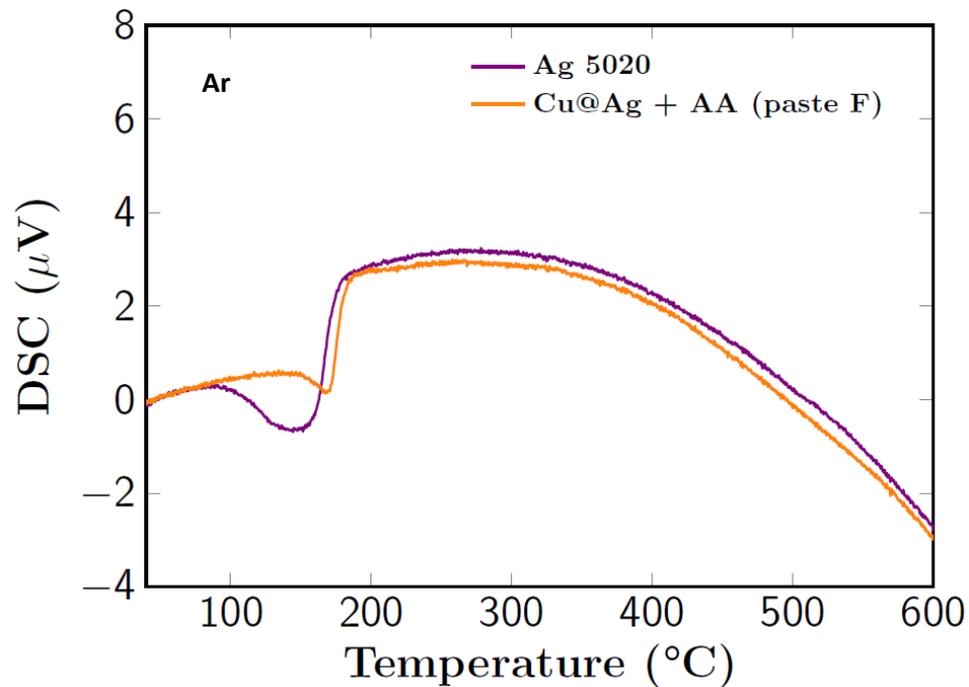
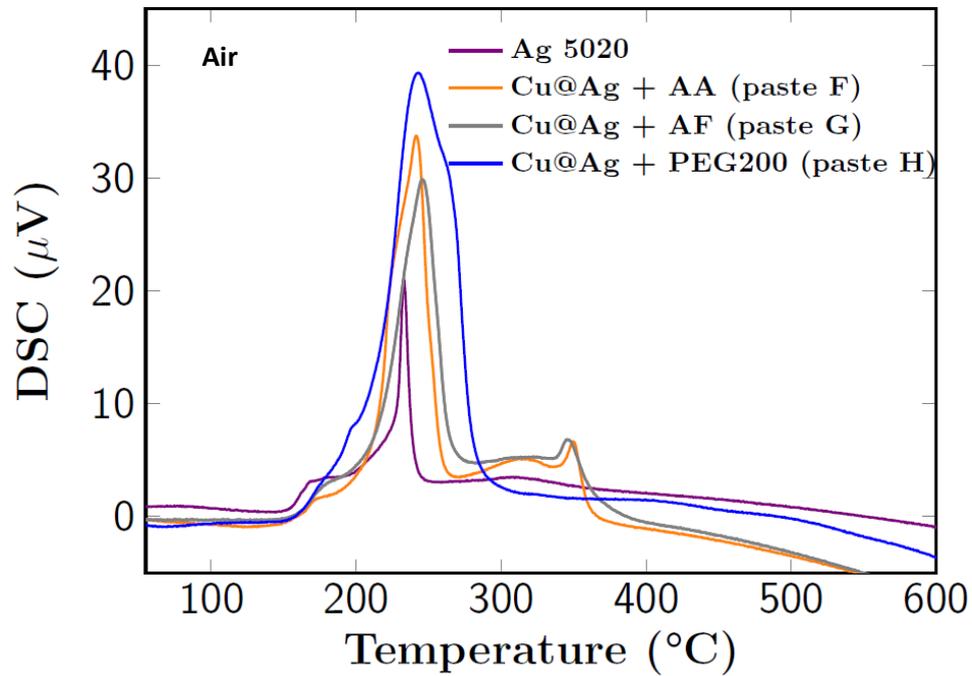
Annexe 2 : Tableau des propriétés de réduction et des cinétiques associées de différents métaux sous forme ionique en fonction de l'espèce réductrice [93].

Metal species	E^0/V	Reducing agent	Conditions	Rate
$Au^{3+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Ag^+, Rh^{3+}, Hg^{2+}, Ir^{3+}$	$\geq +0.7$	Organic acids, alcohols, polyols Aldehydes, sugars Hydrazine, H_2SO_3 , H_3PO_2 $NaBH_4$, boranes, hydrated e^-	$\geq 70^\circ C$ $< 50^\circ C$ Ambient Ambient	Slow Moderate Fast Very fast
$Cu^{2+}, Re^{3+}, Ru^{3+}$	$< +0.7$ and ≥ 0	Polyols Aldehydes, sugars Hydrazine, hydrogen $NaBH_4$ ⁶⁰	$> 120^\circ C$ $70-100^\circ C$ $< 70^\circ C$	Slow Slow Moderate
$Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, In^{3+}, Sn^{2+}, Mo^{3+}, W^{6+}$	< 0 and ≥ -0.5	Polyols Hydrazine, hydroxylamine $NaBH_4$, boranes ^{14,60} Hydrated e^- , radicals	$> 180^\circ C$ $70-100^\circ C$ Ambient	Slow Slow Fast
$Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ta^{5+}, V^{2+}$	< -0.6	$NaBH_4$, boranes ¹⁴ Hydrated e^- , radicals	Ambient $T, P > ambient$ Ambient	Very fast Slow Fast

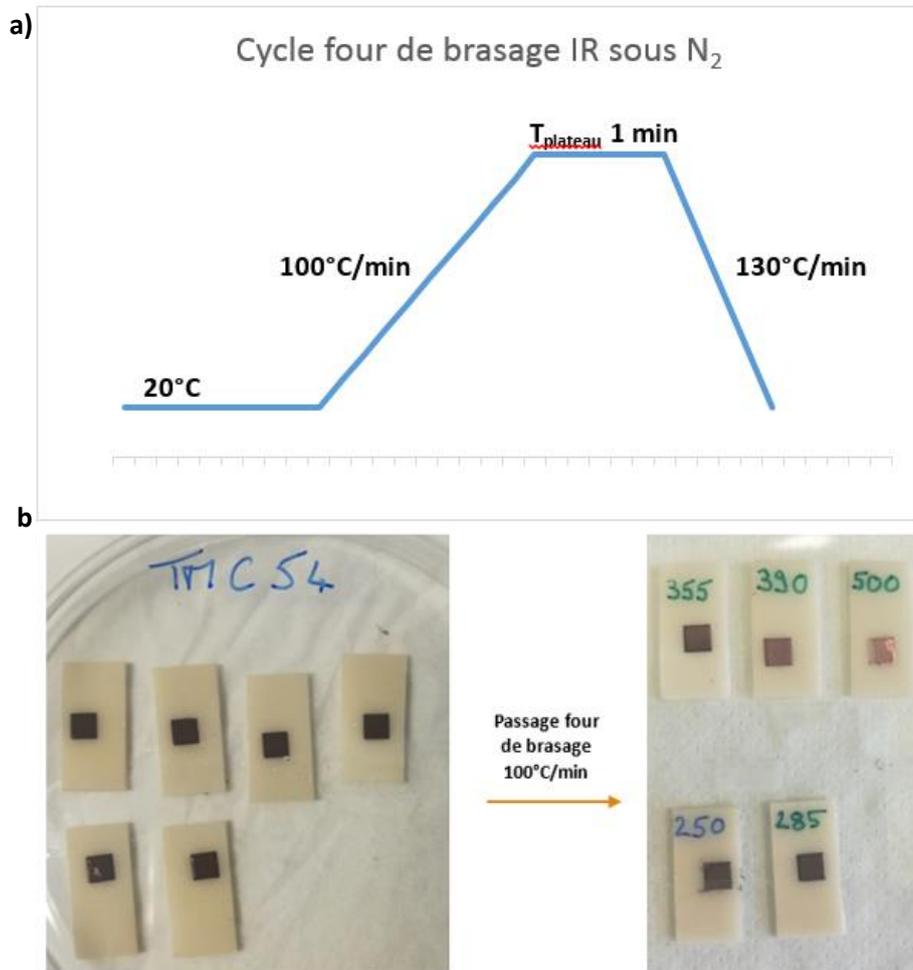
Annexe 3 : a) Courbes DSC de systèmes Cu-PVP en fonction de l'épaisseur de polymère ; b) courbes DSC de systèmes Cu@Ag après des post-traitements chimiques pour des coquilles d'argent, $e_{Ag}=4$ nm ; c) courbes DSC de systèmes Cu@Ag après un déplacement galvanique, $e_{Ag}=3$ nm, et après un post-traitement thermique à 110°C , $e_{Ag}=6$ nm.



Annexe 4 : Signaux DSC des pâtes de frittage sous air et sous Ar. Essais réalisés jusqu'à 600°C avec une rampe de 10°C/min.



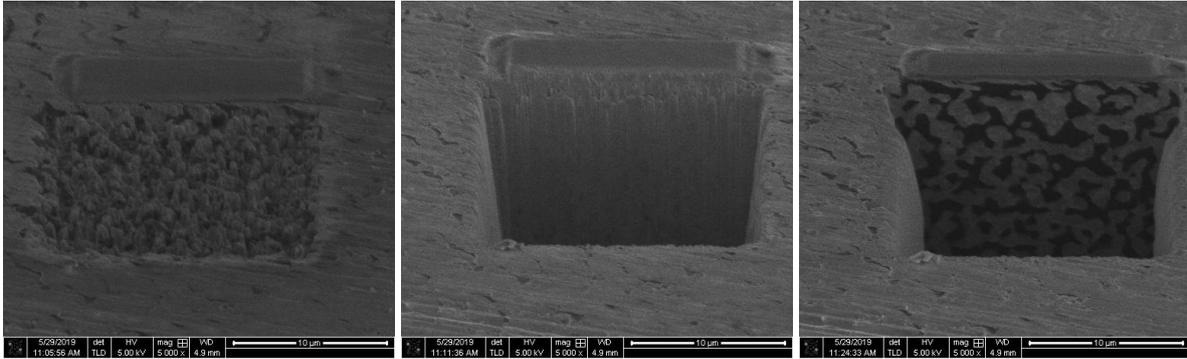
Annexe 5 : Cycle type de frittage sous N_2 à différentes températures de plateau ; b) dépôts sérigraphiés de pâte Cu@Ag avant et après passage au four de brasage.



Annexe 6 : Principe de préparation d'un échantillon par une technique de FIB.

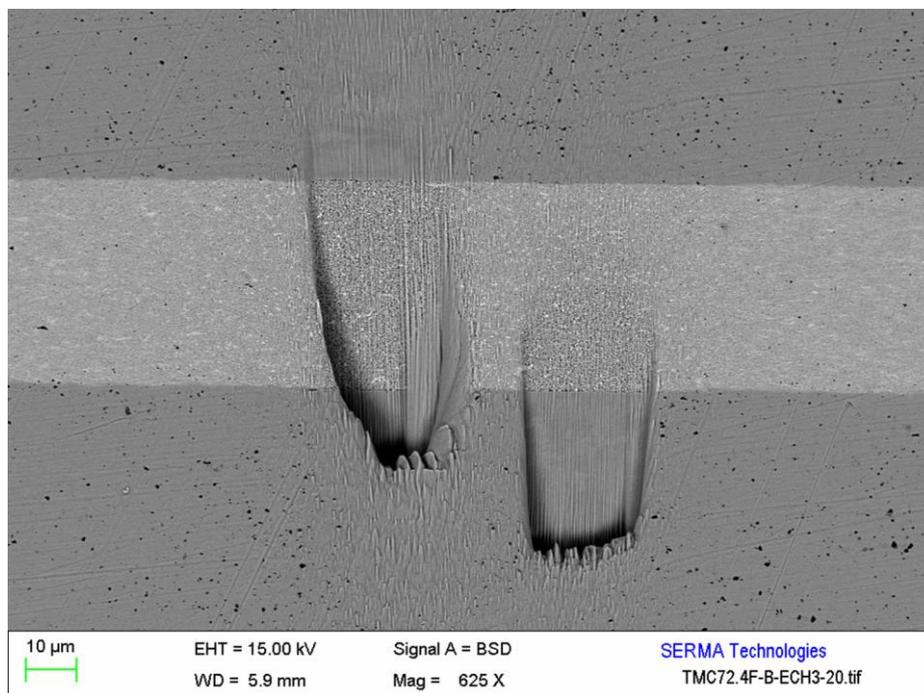
Préparation par « excavation » :

Une cavité est d'abord creusée puis une des faces de la cavité est abrasée avec des tensions de faisceau de plus en plus faibles pour révéler la microstructure du joint. Pour observer la zone préparée, il est nécessaire d'incliner l'échantillon de 50°.



Préparation par « surfacage » :

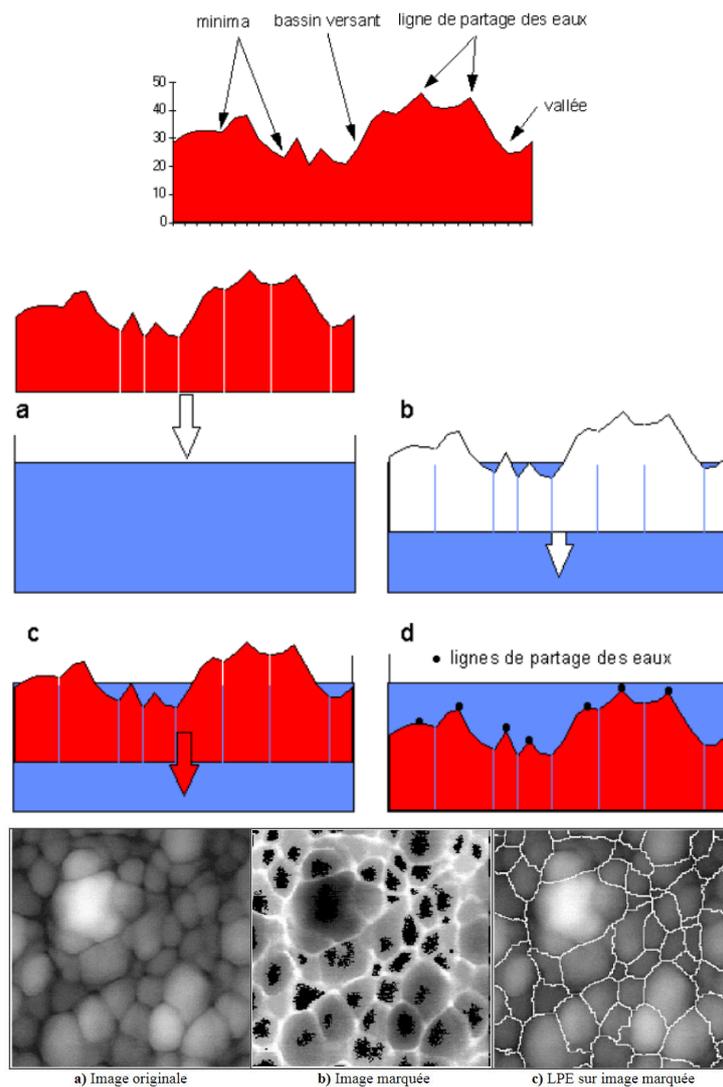
La tranche du joint préparé par métallographie est inclinée de 90° par rapport au faisceau d'ion. Le joint est alors abrasé directement à la surface. L'observation de la zone préparée se fait normalement.



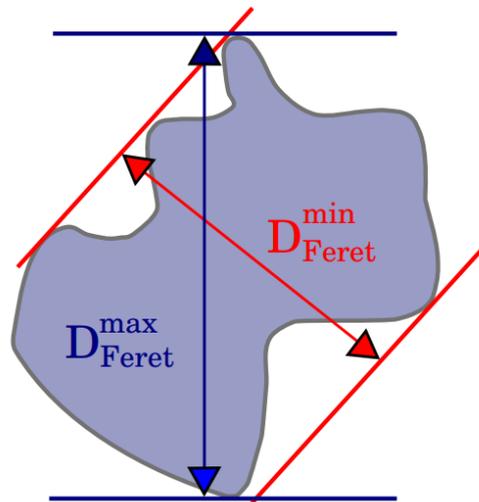
Annexe 7 : Détermination des diamètres des grains.**Méthodologie de la segmentation par un partage des eaux (Watershed) :**

Cette technique est basée sur un calcul qui interprète le gradient d'une image 2D comme un relief. Chaque point de niveau de gris de l'image est alors considéré comme une altitude. Le partage de plusieurs régions se fait alors à la région où l'altitude est la plus élevée.

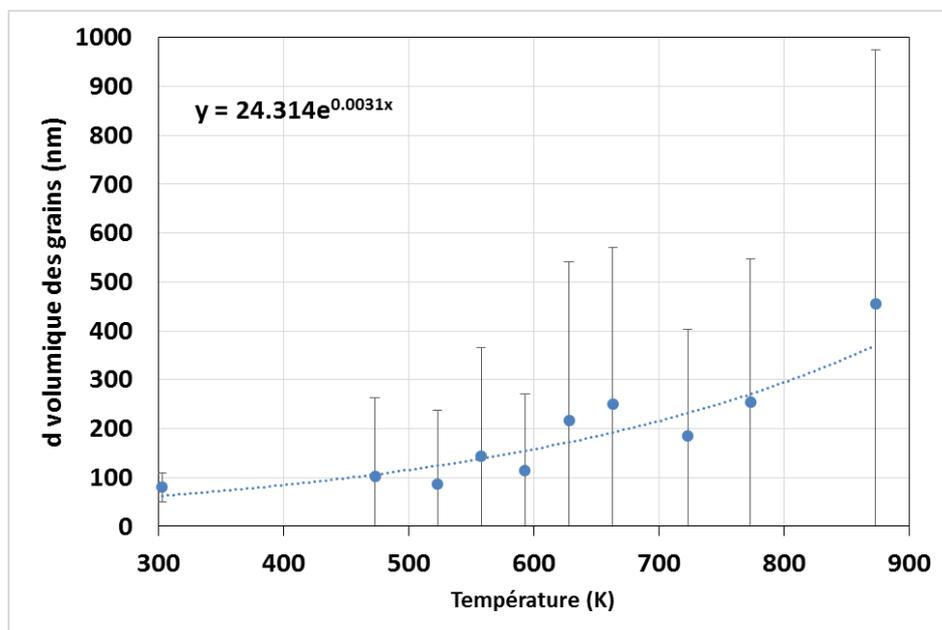
Illustration du modèle de partage des eaux et exemple sur une cliché pris par imagerie MEB : [116]



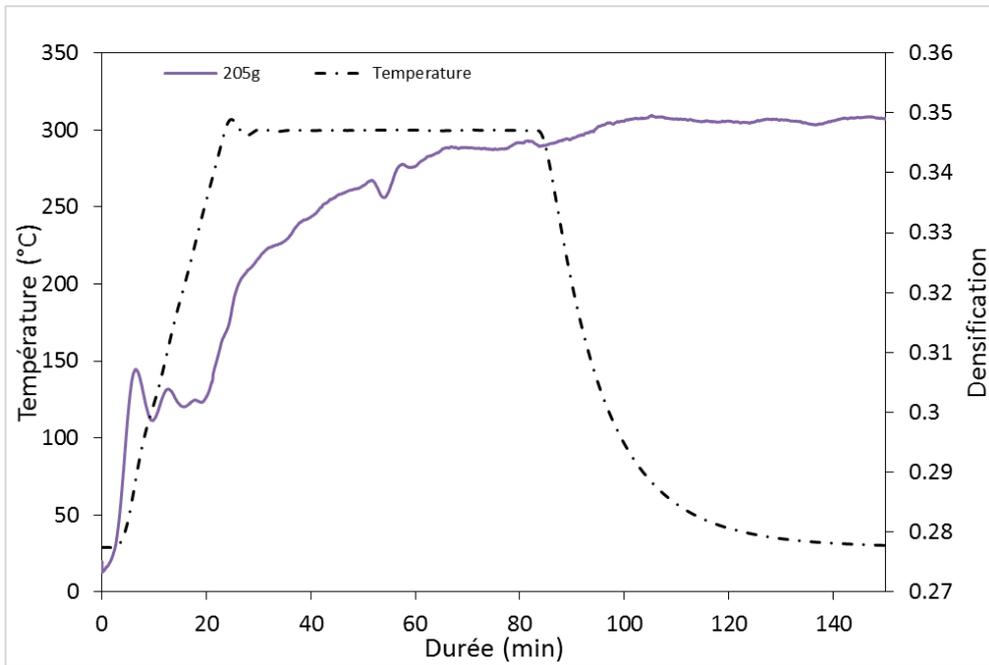
Une fois la segmentation des grains effectuée, les diamètres moyens sont mesurés à partir du diamètre de Féret. Illustration du diamètre de Féret : [117]



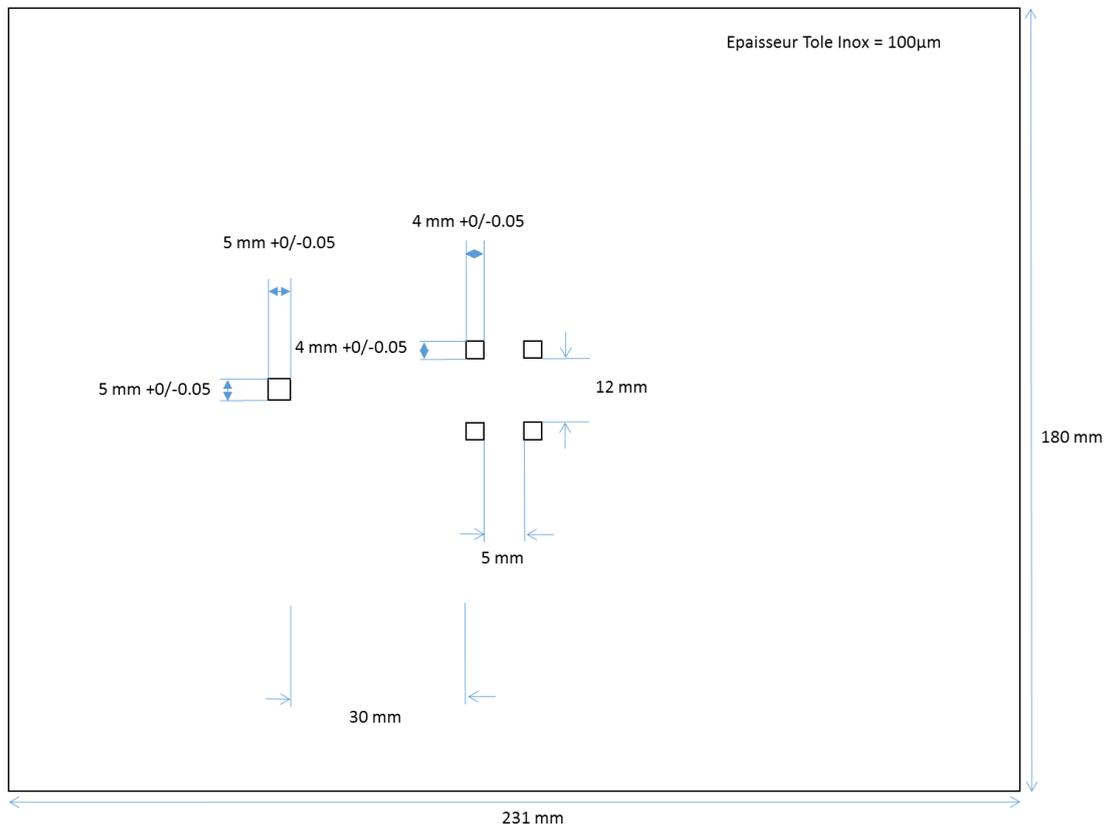
Annexe 8 : Courbe de l'évolution du diamètre des grains mesuré au MEB pour le frittage de NPs de Cu@Ag en fonction de la température par essais interrompus dans un four IR.



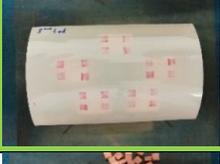
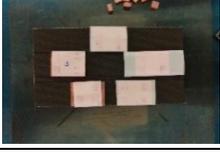
Annexe 9 : Courbe de densification d'un joint Cu@Ag effectué sur un plateau d'une heure à 300°C, sous Ar et sous une charge de 205 g, ou 82 kPa.



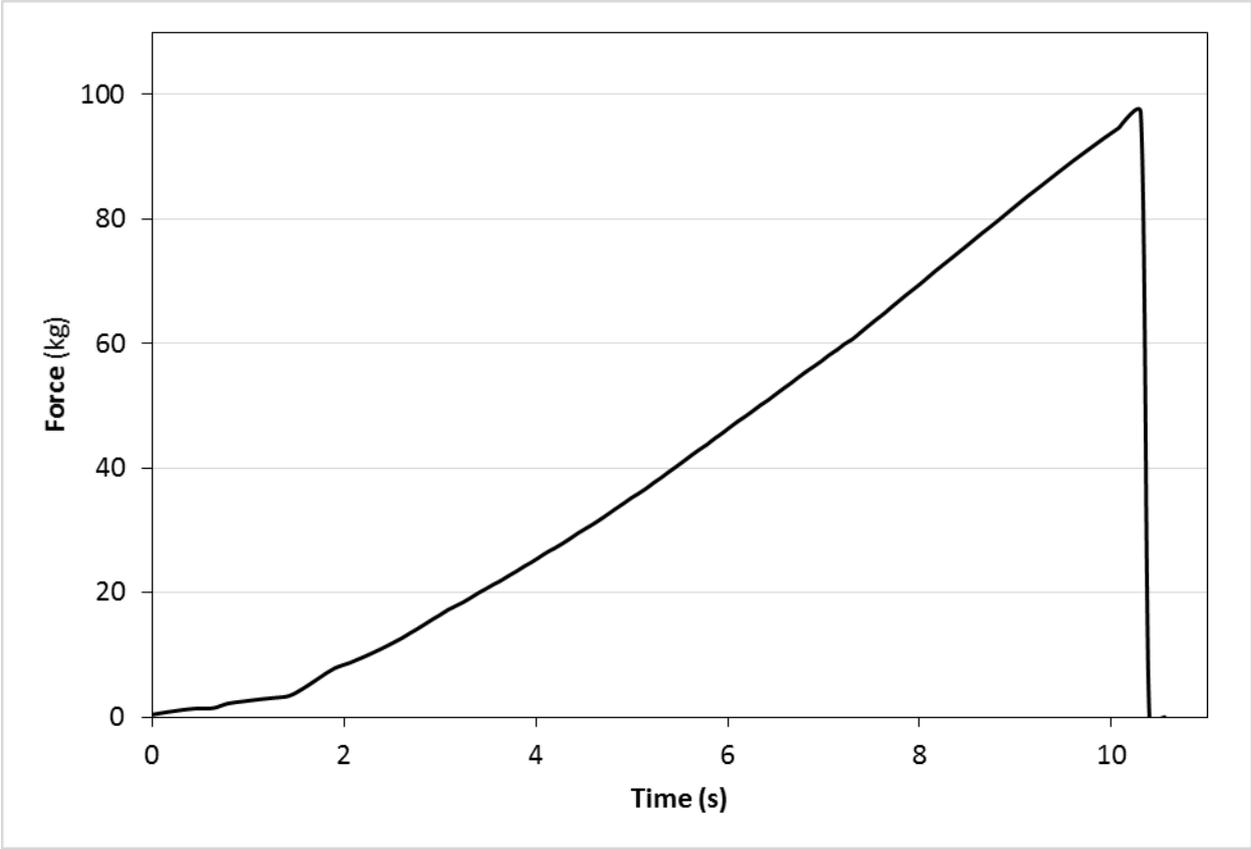
Annexe 10 : Plan et côtes du masque en inox de sérigraphie utilisé pour les assemblages 4*4*0,1 mm³. Le masque est monté sur un cadre afin que le masque soit tendu et ne se déforme pas lors du passage de la racle.



Annexe 11 : Détermination de la géométrie optimale de positionnement des assemblages Cu/pâte/Cu pour la presse thermique Lauffer à l'aide de papier Prescale (medium pression Mono-sheet type Fujifilm).

Essais pression	Configuration	Empilement	Intensité prescale	Homogénéité
Test1 10MPa		Pad_usé/Acier/Prescale/ Acier/Pad_usé	OK	Mauvaise
Test2 10MPa		Pad/Acier/Prescale/Acier/ Pad	OK	Bonne
Test3 10MPa		Pad/Acier/Cu/Prescale /Cu/Acier/Pad	OK	Très mauvaise
Test4 10MPa		Pad/Acier/Pad/Cu /Prescale/Cu/Pad /Acier/Pad	OK	Moyenne
Test5 10MPa		Pad/Acier/Pad/Cu /Prescale/Cu/Pad	Faible (leviers de sécurité)	Moyenne
Test6 10MPa		Pad/Acier/Pad/Cu /Prescale/Cu/Pad + serrage vis levier de sécurité	OK	Moyenne (centre faible)
Test7 10MPa Progressif 3 min		Pad/Acier/Pad/Cu /Prescale/Cu/Pad + serrage vis levier de sécurité	Mauvaise (trop rapide)	Bonne
Test8 10MPa Progressif 5min		Pad/Acier/Pad/Cu /Prescale/Cu/Pad + serrage vis levier de sécurité	OK	Bonne
Test9 2MPa		Pad/Acier/Pad/Cu /Prescale/Cu/Pad + serrage vis levier de sécurité	Faible (2 MPa)	Bonne

Annexe 12 : Courbe de la force appliquée en cisaillement en fonction du temps. Essai effectué sur un appareil de cisaillement Nordson Dage 4000+.



Bibliographie

- [1] B. Allard, C. Buttay, C. Martin, et H. Morel, « Considerations for High Temperature Power Electronics », in *18th International Symposium on Power Electronics Ee2015*, 2015.
- [2] « L'électronique de puissance et l'avenir des réseaux de distribution (Alstom Grid) », <http://www.smartgrids-cre.fr/index.php?p=technologies-electronique>.
- [3] C. B. O'Neal *et al.*, « Advanced Materials for High Temperature, High Performance, Wide Bandgap Power Modules », *J. Electron. Mater.*, vol. 45, n° 1, p. 245-254, janv. 2016.
- [4] L. Ménager, B. Allard, et B. Vincent, « Conditionnement des modules de puissance ». Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- [5] R. Riva, « Solution d'interconnexions pour la Haute Température », INSA Lyon, 2014.
- [6] Y. Wang, X. Dai, G. Liu, Y. Wu, D. Li, et S. Jones, « Integrated liquid cooling automotive igbt module for high temperatures coolant application », présenté à PCIM Europe 2015; International Exhibition and Conference for Power Electronics, Intelligent Motion, Renewable Energy and Energy Management; Proceedings of, 2015.
- [7] A. Hutzler, A. Tokarski, et A. Schletz, « High temperature die-attach materials for aerospace power electronics: Lifetime tests and modeling », présenté à IEEE Aerospace Conference Proceedings, 2015, vol. 2015-June.
- [8] C. Buttay *et al.*, « State of the art of high temperature power electronics », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, n° 4, p. 283-288, 2011.
- [9] K. C. Reinhardt et M. A. Marciniak, « Wide-bandgap power electronics for the more electric aircraft », présenté à Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1996, vol. 1, p. 127-132.
- [10] L. Dupont, « Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans des environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude », PhD Thesis, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2006.
- [11] Y. Yao, Z. Chen, G.-Q. Lu, D. Boroyevich, et K. D. T. Ngo, « Characterization of encapsulants for high-voltage high-temperature power electronic packaging », *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 2, n° 4, p. 539-547, 2012.
- [12] T. Satoh, Y. Kume, et M. Usui, « Brass bonding using copper nanoparticles and zinc powder for packaging of power electronic devices », *J. Alloys Compd.*, vol. 788, p. 338-344, 2019.
- [13] V. R. Manikam et K. Y. Cheong, « Die attach materials for high temperature applications: A review », *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 1, n° 4, p. 457-478, 2011.
- [14] C. Ehrhardt, M. Hutter, H. Oppermann, et K.-D. Lang, « A lead free joining technology for high temperature interconnects using Transient Liquid Phase Soldering (TLPS) », présenté à Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, 2014, p. 1321-1327.
- [15] J. Devillard, « Procédé d'assemblage pour l'électronique de puissance », CEA Grenoble, 2016.
- [16] Y. Akada, H. Tatsumi, T. Yamaguchi, A. Hirose, T. Morita, et E. Ide, « Interfacial bonding mechanism using silver metallo-organic nanoparticles to bulk metals and observation of sintering behavior », *Mater. Trans.*, vol. 49, n° 7, p. 1537-1545, 2008.
- [17] G. Bai, « Low-temperature sintering of nanoscale silver paste for semiconductor device interconnection », Virginia Tech, 2005.

- [18] D. Wakuda, K.-S. Kim, et K. Suganuma, « Room-temperature sintering process of Ag nanoparticle paste », *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 32, n° 3, p. 627-632, 2009.
- [19] H. Schwarzbauer et R. Kuhnert, « Novel Large Area Joining Technique for Improved Power Device Performance », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 27, n° 1, p. 93-95, 1991.
- [20] K. S. Siow, « Are sintered silver joints ready for use as interconnect material in microelectronic packaging? », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 4, p. 947-961, 2014.
- [21] « <https://alphaassembly.com/Products/Sinter-Technology/Argomax/Argomax-5000-Series> ». .
- [22] F. Le Henaff, S. Azzopardi, E. Woirgard, T. Youssef, S. Bontemps, et J. Joguet, « Lifetime Evaluation of Nanoscale Silver Sintered Power Modules for Automotive Application Based on Experiments and Finite-Element Modeling », *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 15, n° 3, p. 326-334, 2015.
- [23] Kyocera, « https://global.kyocera.com/prdct/chem/list/scmt/paste/sintering_paste/ ». .
- [24] E. Roduner, « Size matters: Why nanomaterials are different », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, n° 7, p. 583-592, 2006.
- [25] F. Gao et Z. Gu, « Melting Temperature of Metallic Nanoparticles », in *Handbook of Nanoparticles*, M. Aliofkhazraei, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 661-690.
- [26] P. Peng, A. Hu, A. P. Gerlich, G. Zou, L. Liu, et Y. N. Zhou, « Joining of Silver Nanomaterials at Low Temperatures: Processes, Properties, and Applications », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 23, p. 12597-12618, 2015.
- [27] C. König, « Le cuivre premier métal travaillé par l'homme ». .
- [28] T. Guillemet, J.-M. Heintz, B. Mortaigne, Y. Lu, et J.-F. Silvain, « Formation of Cu Nanodots on Diamond Surface to Improve Heat Transfer in Cu/D Composites », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, n° 1, 2018.
- [29] « http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=commercially_pure_silver ». .
- [30] K. S. Siow, « Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials », *J. Alloys Compd.*, vol. 514, p. 6-19, 2012.
- [31] R. Hassanién, D. Z. Husein, et M. F. Al-Hakkani, « Biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous Tilia extract: antimicrobial and anticancer activities », *Heliyon*, vol. 4, n° 12, 2018.
- [32] J. Liu, H. Ji, S. Wang, et M. Li, « The low temperature exothermic sintering of formic acid treated Cu nanoparticles for conductive ink », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 12, p. 13280-13287, 2016.
- [33] A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, et M. S. Rafique, « Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles », *Nano*, vol. 7, n° 5, 2012.
- [34] C. Mayousse, C. Celle, A. Frackiewicz, et J.-P. Simonato, « Stability of silver nanowire based electrodes under environmental and electrical stresses », *Nanoscale*, vol. 7, n° 5, p. 2107-2115, 2015.
- [35] B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, et J. S. Kim, « Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, n° 2, p. 417-424, juill. 2007.
- [36] Y. Zhang *et al.*, « Facile preparation of monodisperse, impurity-free, and antioxidation copper nanoparticles on a large scale for application in conductive ink », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 1, p. 560-567, 2014.

- [37] Y. Jianfeng, Z. Guisheng, H. Anming, et Y. N. Zhou, « Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 40, p. 15981-15986, 2011.
- [38] V. Abhinav K, V. K. Rao R, P. S. Karthik, et S. P. Singh, « Copper conductive inks: Synthesis and utilization in flexible electronics », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 79, p. 63985-64030, 2015.
- [39] Y. Kobayashi, Y. Abe, T. Maeda, Y. Yasuda, et T. Morita, « A metal-metal bonding process using metallic copper nanoparticles produced by reduction of copper oxide nanoparticles », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 3, n° 2, p. 114-121, 2014.
- [40] A. Albrecht, A. Rivadeneyra, A. Abdellah, P. Lugli, et J. F. Salmerón, « Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-low-cost conductive patterns », *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, n° 16, p. 3546-3554, 2016.
- [41] A. Reverberi, M. Salerno, S. Lauciello, et B. Fabiano, « Synthesis of Copper Nanoparticles in Ethylene Glycol by Chemical Reduction with Vanadium (+2) Salts », *Materials*, vol. 9, n° 10, p. 809, sept. 2016.
- [42] S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V. Formo, et Y. Xia, « On the polyol synthesis of silver nanostructures: Glycolaldehyde as a reducing agent », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 7, p. 2077-2081, 2008.
- [43] M. Mansour, « Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre », Thèse, Ecole nationale supérieure des Mines, Saint-Etienne, 2013.
- [44] D. B. Pedersen, S. Wang, et S. H. Liang, « Charge-transfer-driven diffusion processes in Cu@Cu-oxide core-shell nanoparticles: Oxidation of 3.0 ± 0.3 nm diameter copper nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 24, p. 8819-8826, 2008.
- [45] A. Yabuki et S. Tanaka, « Oxidation behavior of copper nanoparticles at low temperature », *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n° 12, p. 2323-2327, 2011.
- [46] W. Li *et al.*, « Highly conductive copper films based on submicron copper particles/copper complex inks for printed electronics: Microstructure, resistivity, oxidation resistance, and long-term stability », *J. Alloys Compd.*, vol. 732, p. 240-247, 2018.
- [47] Y. Tian *et al.*, « Sintering mechanism of the Cu-Ag core-shell nanoparticle paste at low temperature in ambient air », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 94, p. 91783-91790, 2016.
- [48] C.-H. Tsai, S.-Y. Chen, J.-M. Song, I.-G. Chen, et H.-Y. Lee, « Thermal stability of Cu@Ag core-shell nanoparticles », *Corros. Sci.*, vol. 74, p. 123-129, sept. 2013.
- [49] T. Ishizaki *et al.*, « Thermal characterizations of Cu nanoparticle joints for power semiconductor devices », *Microelectron. Reliab.*, vol. 53, n° 9-11, p. 1543-1547, 2013.
- [50] S. Shiomi, M. Kawamori, S. Yagi, et E. Matsubara, « One-pot synthesis of silica-coated copper nanoparticles with high chemical and thermal stability », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 460, p. 47-54, 2015.
- [51] T. Sannicolo, « Transparent electrodes based on silver nanowire networks: electrical percolation, physical properties, and applications », PhD Thesis, Grenoble 1 UGA-Université Grenoble Alpe, 2017.
- [52] J. Cure *et al.*, « Remarkable Decrease in the Oxidation Rate of Cu Nanocrystals Controlled by Alkylamine Ligands », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 9, p. 5253-5260, 2017.
- [53] Changsoo Lee and Na Rae Kim and Jahyun Koo and Yung Jong Lee and Hyuck Mo Lee, « Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics », *Nanotechnology*, vol. 26, n° 45, p. 455601, 2015.

- [54] J. Jiang, Y. Soo Lim, S. Park, S.-H. Kim, S. Yoon, et L. Piao, « Hollow porous Cu particles from silica-encapsulated Cu₂O nanoparticle aggregates effectively catalyze 4-nitrophenol reduction », *Nanoscale*, vol. 9, n° 11, p. 3873-3880, 2017.
- [55] X. Liu, S. He, et H. Nishikawa, « Low temperature solid-state bonding using Sn-coated Cu particles for high temperature die attach », *J. Alloys Compd.*, vol. 695, p. 2165-2172, 2017.
- [56] C. C. Lee, P. J. Wang, et J. S. Kim, « Are intermetallics in solder joints really brittle? », présenté à Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, 2007, p. 648-652.
- [57] P. Perrot, « Équilibres thermodynamiques en sidérurgie Métal – non métal », *Tech. Ing. Sidérurgie Métaux Ferr.*, vol. TIB368DUO, n° ref. article : m7221, mars 2011.
- [58] M. Grouchko, A. Kamyshny, et S. Magdassi, « Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 19, p. 3057-3062, 2009.
- [59] S. Shang, A. Kunwar, Y. Wang, X. Qi, H. Ma, et Y. Wang, « Synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 124, n° 7, p. 492, 2018.
- [60] A. Muzikansky, P. Nanikashvili, J. Grinblat, et D. Zitoun, « Ag dewetting in Cu@Ag monodisperse core-shell nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 6, p. 3093-3100, 2013.
- [61] M. J. Kammer, A. Muza, J. Snyder, A. Rae, S. J. Kim, et C. A. Handwerker, « Optimization of Cu-Ag Core-Shell Solderless Interconnect Paste Technology », *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 5, n° 7, p. 910-920, 2015.
- [62] D. Lapeine, P. Combette, et J.-Y. Ferrandis, « Développement et intégration de capteurs acoustiques pour la détection de polluants en milieu aquatique », *Univ. Montp.*, avr. 2016.
- [63] T. Maeder, « Introduction aux pâtes / encres de sérigraphie en technologie des couches épaisses ». Ecole Polytechnique de Lausanne, 2008.
- [64] J. G. Bai, J. N. Calata, et G.-Q. Lu, « Processing and characterization of nanosilver pastes for die-attaching SiC devices », *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 30, n° 4, p. 241-245, 2007.
- [65] J.-M. Haussonne, « Introduction à la technologie céramique », in *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- [66] L. Ramond, « Etude comparative du frittage sps et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents », Université de Lille, 2011.
- [67] D. Guiraldenq, « Diffusion dans les métaux ». Ed. Techniques Ingénieur, 1994.
- [68] Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides Tome II*, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires., vol. 2. 1966.
- [69] V. Caccuri, « Etude des propriétés mécaniques de technologies de report de puce pour électronique de puissance : influence du vieillissement. », ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Poitiers, 2014.
- [70] T. Geoffroy, « Assemblages électroniques par frittage d'argent pour équipements aéronautiques fonctionnant en environnements sévères », PhD Thesis, Paris Sciences et Lettres, 2017.
- [71] Z. Z. Fang et H. Wang, « Densification and grain growth during sintering of nanosized particles », *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, n° 6, p. 326-352, 2008.
- [72] A. O. Alshammery, « Modelling sintering at particle scale using variational and molecular dynamic methods », University of Leicester, 2018.

- [73] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, *Frittage: aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [74] H. Alarifi, A. Hu, M. Yavuz, et Y. N. Zhou, « Silver nanoparticle paste for low-temperature bonding of copper », *J. Electron. Mater.*, vol. 40, n° 6, p. 1394-1402, 2011.
- [75] E. Schulze, C. Mertens, et A. Lindemann, « Pure Low Temperature Joining Technique power module for automotive production needs », présenté à 2010 6th International Conference on Integrated Power Electronics Systems, CIPS 2010, 2011.
- [76] A. D. Albert, M. F. Becker, J. W. Keto, et D. Kovar, « Low temperature, pressure-assisted sintering of nanoparticulate silver films », *Acta Mater.*, vol. 56, n° 8, p. 1820-1829, 2008.
- [77] A. S. Helle, K. E. Easterling, et M. F. Ashby, « Hot-isostatic pressing diagrams: New developments », *Acta Metall.*, vol. 33, n° 12, p. 2163-2174, 1985.
- [78] J. K. Mackenzie et R. Shuttleworth, « A phenomenological theory of sintering », *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 62, n° 12, p. 833-852, 1949.
- [79] R. L. Coble, « Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces », *J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 12, p. 4798-4807, 1970.
- [80] Z. Wang, X. Liang, T. Zhao, Y. Hu, P. Zhu, et R. Sun, « Facile synthesis of monodisperse silver nanoparticles for screen printing conductive inks », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 22, p. 16939-16947, 2017.
- [81] J. Wang et S. Shin, « Sintering of multiple Cu-Ag core-shell nanoparticles and properties of nanoparticle-sintered structures », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 35, p. 21607-21617, 2017.
- [82] J. Wang et S. Shin, « Room temperature nanojoining of Cu-Ag core-shell nanoparticles and nanowires », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, n° 2, p. 53, 2017.
- [83] M. Grouchko *et al.*, « Merging of metal nanoparticles driven by selective wettability of silver nanostructures », *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 2994, janv. 2014.
- [84] P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, et G. K. Dey, « Observation of a hexagonal (4H) phase in nanocrystalline silver », *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, n° 3, p. 0334051-0334054, 2001.
- [85] M. Knoerr et A. Schletz, « Power semiconductor joining through sintering of silver nanoparticles: Evaluation of influence of parameters time, temperature and pressure on density, strength and reliability », présenté à 2010 6th International Conference on Integrated Power Electronics Systems, CIPS 2010, 2011.
- [86] T. Baffie, T. Dessolier, et J. Leforestier, « Fabrication d'assemblages par frittage d'Ag », CEA, Grenoble, 2016.
- [87] R. Khazaka, B. Thollin, L. Mendizabal, D. Henry, R. Khazaka, et R. Hanna, « Characterization of nanosilver dry films for high-temperature applications », *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 15, n° 2, p. 149-155, 2015.
- [88] A. Vagnon *et al.*, « 3D statistical analysis of a copper powder sintering observed in situ by synchrotron microtomography », *Acta Mater.*, vol. 56, n° 5, p. 1084-1093, 2008.
- [89] « <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/XNP/ID16A> ». .
- [90] L. Olmos, C. L. Martin, et D. Bouvard, « Sintering of mixtures of powders: Experiments and modelling », *Powder Technol.*, vol. 190, n° 1-2, p. 134-140, 2009.
- [91] X. Cheng, X. Zhang, H. Yin, A. Wang, et Y. Xu, « Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 5, p. 2727-2732, 2006.
- [92] C. Mayousse, C. Celle, E. Moreau, J.-F. Mainguet, A. Carella, et J.-P. Simonato, « Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of

- flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 21, 2013.
- [93] D. V. Goia et E. Matijević, « Preparation of monodispersed metal particles », *New J. Chem.*, vol. 22, n° 11, p. 1203-1215, 1998.
- [94] J. I. Hussain, A. Talib, S. Kumar, S. A. Al-Thabaiti, A. A. Hashmi, et Z. Khan, « Time dependence of nucleation and growth of silver nanoparticles », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 381, n° 1-3, p. 23-30, 2011.
- [95] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, vol. 25. Springer Science & Business Media, 1995.
- [96] C. Salzemann, A. Brioude, et M.-P. Pileni, « Tuning of copper nanocrystals optical properties with their shapes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 14, p. 7208-7212, 2006.
- [97] M. A. Ben Aissa, B. Tremblay, A. Andrieux-Ledier, E. Maisonhaute, N. Raouafi, et A. Courty, « Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization », *Nanoscale*, vol. 7, n° 7, p. 3189-3195, 2015.
- [98] C. Salzemann, I. Lisiecki, A. Brioude, J. Urban, et M.-P. Pileni, « Collections of copper nanocrystals characterized by different sizes and shapes: Optical response of these nanoobjects », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 35, p. 13242-13248, 2004.
- [99] S. Remita *et al.*, « X-ray radiolysis induced formation of silver nano-particles: A SAXS and UV-visible absorption spectroscopy study », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 263, n° 2, p. 436-440, 2007.
- [100] S. Mallick, P. Sanpui, S. S. Ghosh, A. Chattopadhyay, et A. Paul, « Synthesis, characterization and enhanced bactericidal action of a chitosan supported core-shell copper-silver nanoparticle composite », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 16, p. 12268-12276, 2015.
- [101] H. T. Hai, H. Takamura, et J. Koike, « Oxidation behavior of Cu-Ag core-shell particles for solar cell applications », *J. Alloys Compd.*, vol. 564, p. 71-77, 2013.
- [102] Y.-S. Park *et al.*, « Fabrication of dendritic silver-coated copper powders by galvanic displacement reaction and their thermal stability against oxidation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, p. 865-873, 2016.
- [103] T. Michaud, S. S. Nobre, T. Baffie, N. Pelissier, et J.-P. Simonato, « High-temperature stability of copper nanoparticles through Cu@Ag nanostructures », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 21, n° 6, 2019.
- [104] H. Baudry et F. Franconville, « Screen Printing Inks for High Resolution. Rheology and Printing. », *Acta Electron*, vol. 21, n° 4, p. 283-295, 1978.
- [105] Y. Mou, Y. Peng, Y. Zhang, H. Cheng, et M. Chen, « Cu-Cu bonding enhancement at low temperature by using carboxylic acid surface-modified Cu nanoparticles », *Mater. Lett.*, vol. 227, p. 179-183, 2018.
- [106] Y. Gao *et al.*, « Novel copper particle paste with self-reduction and self-protection characteristics for die attachment of power semiconductor under a nitrogen atmosphere », *Mater. Des.*, vol. 160, p. 1265-1272, 2018.
- [107] J. Glastrup, « Degradation of polyethylene glycol. A study of the reaction mechanism in a model molecule: Tetraethylene glycol », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 52, n° 3, p. 217-222, 1996.
- [108] J. N. Hemenway *et al.*, « Formation of reactive impurities in aqueous and neat polyethylene glycol 400 and effects of antioxidants and oxidation inducers », *J. Pharm. Sci.*, vol. 101, n° 9, p. 3305-3318, 2012.
- [109] L. Klinger, Y. Amouyal, S. V. Divinski, et E. Rabkin, « Grain boundary diffusion in recrystallizing nanocrystalline materials », *Defect Diffus. Forum*, vol. 289-292, p. 641-648, 2009.

-
- [110] J. Kučera, « Self-diffusion in polycrystalline silver », *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 14, n° 12, p. 915-922, 1964.
- [111] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, et J. Kollár, « The surface energy of metals », *Surf. Sci.*, vol. 411, n° 1-2, p. 186-202, 1998.
- [112] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering, second edition*. 2017.
- [113] G. Aryanpour et M. Farzaneh, « Application of a piston equation to describe die compaction of powders », *Powder Technol.*, vol. 277, p. 120-125, 2015.
- [114] Y. Monerie, « Analyses de microstructures par l'exemple avec ImageJ (Fiji) », 2018.
- [115] J. Yan *et al.*, « Sintering Bonding Process with Ag Nanoparticle Paste and Joint Properties in High Temperature Environment », *J. Nanomater.*, vol. 2016, 2016.
- [116] « Ligne de partage des eaux », *Segmentation par ligne de partage des eaux sous contraintes*. .
- [117] J. Hosdez, « Fissuration par fatigue de fontes à graphite sphéroïdal et vermiculaire : caractérisation des effets de la plasticité et d'un vieillissement thermique », 2017.

Liste des figures

Figure 1 : Schéma simplifié des composants d'un module d'électronique de puissance [5].....	18
Figure 2 : Imagerie Infrarouge d'un module d'électronique de puissance en fonctionnement et courbe de la température durant un cycle de puissance [7].	19
Figure 3 : Cartographie des températures de surface en °C pouvant être atteintes dans les différentes parties d'un avion de chasse en fonction de la vitesse (Mach) et de l'altitude (en pieds) [9].....	20
Figure 4 : Différentes techniques pour la métallisation de substrats céramiques [5].	21
Figure 5 : Plusieurs types de matériaux pour l'assemblage de puces en fonction de leurs températures maximales d'utilisation en fonctionnement et des applications [13].....	22
Figure 6 : Liste des fournisseurs et des principaux utilisateurs de pâtes de frittage d'argent en 2014 [20].	25
Figure 7 : Données du fournisseur Kyocera sur sa pâte de frittage d'argent commerciale CT2700 [23].	26
Figure 8 : Courbes de l'évolution de la température de fusion de particules d'argent en fonction de leur rayon calculé à partir de l'équation de Gibbs-Thomson à gauche, et en fonction du rayon et de la fraction d'atomes de surface à droite [26].....	27
Figure 9 : Diagramme de formation des oxydes de cuivre selon la pression partielle d'oxygène en fonction de la température sous atmosphère sèche [43].....	32
Figure 10 : Suivi de l'oxydation de nanoparticules de cuivre de 20 nm par une technique thermogravimétrique à des paliers de températures durant 3h dans une atmosphère à 20% en oxygène [45].	33
Figure 11 : Analyses thermogravimétriques d'oxydation de particules de cuivre sous air pour une rampe en température de 5°C/min [46].	34
Figure 12 : Coordination entre le polymère polyvinylpyrrolidone et un nanofil d'argent [51].	35
Figure 13 : Amines à chaînes grasses ; dodécylamine au-dessus et oleylamine en-dessous.....	36
Figure 14 : Schéma de formation de nanoparticules de cuivre et d'enrobage par la silice [50].....	36
Figure 15 : Diagramme d'Ellingham de l'oxydation des métaux en fonction de la température et de la pression partielle en O ₂ [57].	37
Figure 16 : Schématisation du mécanisme du phénomène d'oxydo-réduction de l'argent sur le cuivre, ou déplacement galvanique, à température ambiante [58].	38
Figure 17 : Stabilité dans le temps d'une coquille d'argent autour du cuivre selon le mécanisme de formation de la coquille [60].	39
Figure 18 : Principe de la méthode de dépôt par sérigraphie [62].	40
Figure 19 : Schéma de formulation d'une nanopâte d'argent par évaporation d'un solvant à basse température d'ébullition [64].....	41
Figure 20 : Clichés TEM et illustration du mécanisme du frittage de nanofils d'argent, en fonction de la température, par l'évacuation des composés organiques et notamment du polymère polyvinylpyrrolidone [51].	42
Figure 21 : Effet du diamètre des particules sur la densification en fonction de la température lors du frittage [71].....	45
Figure 22 : Equations des lois de diffusion et du retrait (frittage) en fonction du mécanisme prédominant [72].	45
Figure 23 : Courbes d'évolution du ratio X/a calculées selon le modèle des deux sphères pour des microparticules d'argent au cours du temps pour une température de 500°C [70].	47
Figure 24 : A gauche : Evolution de la taille des cous de frittage pour des nanoparticules d'argent de 50 nm au cours du temps à 200°C [74]. A droite : schéma de grossissement d'un grain au détriment d'un autre.	47

Figure 25 : Modélisation par dynamique moléculaire (Lammps) du frittage entre des nanoparticules Cu@Ag de diamètre 4 nm à 600 K corrélé aux évolutions des structures cristallines des atomes métalliques en fonctions du temps [81].	50
Figure 26 : Montage d'un test de rupture en cisaillement d'un assemblage.	51
Figure 27 : Tenue mécanique en cisaillement de joints d'argent en fonction de leur température de frittage ainsi que de leur densité relative [85].	52
Figure 28 : Valeurs de rupture en cisaillement pour des nanopâtes dans la littérature en fonction de la température de frittage, de la nature chimique des particules (Cu, Ag et Cu-Ag) de l'atmosphère, de la contrainte et de la durée de frittage.	53
Figure 29 : Vue MEB en coupe d'un joint argent fritté (Argomax 8010) à 280°C, 12MPa pendant 3 min ; préparé par FIB [87].	54
Figure 30 : Vue d'une image 3D d'un compact de microparticules de cuivre avant frittage et en début de frittage par microtomographie RX sur faisceau synchrotron [88].	54
Figure 31 : Cliché et courbes de rétreint obtenues par dilatométrie pour des pâtes d'argent sous formes de pastilles déjà déliantées et pré-frittées, en fonction du temps et de la température, sans application de contrainte [70].	55
Figure 32 : Schéma des différents objectifs de ces travaux de thèse.	57
Figure 33 : Illustration du processus de la synthèse polyol de nanoparticules de cuivre.	60
Figure 34 : Prélèvements d'une synthèse de nanoparticules de cuivre au cours du temps, à 0, 1, 2, 3, 4 et 5 min à 90°C pour un ratio Cu/Réducteur de 1:4.	62
Figure 35 : Cliché MEB d'une suspension de nanoparticules de cuivre lavées avec de l'éthanol avec un ratio Cu:AgentRéducteur de 1:4.	62
Figure 36 : Diffractogramme RX d'une suspension de nanoparticules de cuivre déposée sur une lame de verre.	63
Figure 37 : Clichés MEB de suspensions de particules de cuivre synthétisées à partir : a) d'un précurseur de sulfate de cuivre hemipentahydraté et d'hypophosphite de sodium ; b) de sulfate de cuivre et d'acide ascorbique.	65
Figure 38 : Cliché MEB d'une suspension de nanoparticules de cuivre synthétisées à 120°C.	66
Figure 39 : Illustration des étapes de grossissement des nanoparticules de cuivre en fonction de la concentration en agent réducteur dans la solution ; a) faible concentration en agent réducteur ; b) forte concentration en agent réducteur.	66
Figure 40 : Clichés MEB de l'évolution du diamètre moyen de différentes distributions de nanoparticules de cuivre en fonction du ratio molaire d'ions Cu^{2+} : Agent réducteur ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).	67
Figure 41 : Processus de lavage par centrifugation et redispersion de suspensions de cuivre en fonction du solvant employé pour l'étude de l'épaisseur de PVP autour du cuivre, séchage effectué à température ambiante sous air.	69
Figure 42 : Clichés MET de nanoparticules de cuivre avec différentes épaisseurs de PVP en fonction de la méthode de lavage.	69
Figure 43 : Représentation de la synthèse et de l'épaisseur de PVP autour d'une nanoparticule de cuivre en fonction du lavage appliqué.	70
Figure 44 : a) Clichés d'une suspension de nanoparticules de cuivre lavées, avant et après l'enrobage par l'ajout de nitrate d'argent, au bout de seulement 5 min ; b) cliché du surnageant après centrifugation d'une suspension de nanoparticules enrobées par l'argent.	71
Figure 45 : Clichés MET, MET-EDS, et profil EDS de nanoparticules Cu@Ag après une réaction de déplacement galvanique.	72
Figure 46 : Diffractogramme RX d'une suspension de nanoparticules de cuivre après l'ajout d'un complexe d' $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.	74
Figure 47 : Clichés MET, MET-EDS et profils EDS de nanoparticules Cu@Ag après une étape de déplacement galvanique à laquelle est ajoutée un post-traitement chimique : a) par ajout d'acide ascorbique ; b) par ajout d'hypophosphite de sodium.	75

Figure 48 : a) Cliché MET, cartographie et profil de MET-EDS de nanoparticules cœur-coquille Cu@Ag après une étape de déplacement galvanique et après un post-traitement thermique en solution à 110°C pendant 1h, b) Présence de nanoparticules d'argent; c) Diffractogramme RX de la même suspension de nanoparticules de Cu@Ag.....	77
Figure 49 : Spectres d'absorbance en spectroscopie UV-vis de l'oxydation de l'éthylène glycol en glycolaldéhyde par l'élévation en température [42].....	78
Figure 50 : Schéma du phénomène de déplacement galvanique de l'argent autour de la particule de cuivre et épaissement de la couche d'argent par post-traitement.	78
Figure 51 : Courbes d'absorption en spectroscopie UV-vis de différents systèmes nanométriques à base de cuivre.....	80
Figure 52 : a) Montage d'une synthèse de nanoparticules de cuivre dans un réacteur de 5 L et b) profil de température de la solution de 1,5 L au cours du temps.....	82
Figure 53 : a) Apparition d'irisations de la suspension après l'ajout d'argent à moyenne échelle et cliché MEB de la suspension, b) analyses EDX des dendrites.	83
Figure 54 : a) Courbes ATG et DSC de nanoparticules de Cu-PVP lavées deux fois dans l'éthanol de synthèse ; b) détermination de la T_{onset} par une méthode des tangentes sur le pic DSC de 1 ^{ère} oxydation.....	89
Figure 55 : Diffractogrammes RX de l'oxydation sous air sec de nanoparticules de cuivre enrobées de PVP en fonction de la température.....	90
Figure 56 : a) Courbes thermogravimétriques de systèmes Cu-PVP en fonction de l'épaisseur de PVP présente autour des nanoparticules ; b) tableau récapitulatif des résultats ATG-DSC de nanoparticules de Cu-PVP ; c) diffractogramme RX de nanoparticules de Cu-PVP après oxydation à 400°C avec une épaisseur de polymère de 2 nm.	92
Figure 57 : Courbes thermogravimétriques de systèmes Cu@Ag en fonction de l'épaisseur de la coquille d'argent, obtenue après déplacement galvanique (GDR ; DG) et par post-traitement chimique (CPT ; PTC) : avec de l'hypophosphite de sodium (H) et avec de l'acide ascorbique (AA). ...	94
Figure 58 : a) Courbes TG des nanoparticules Cu@Ag post-traitées thermiquement à différentes températures ; b) signaux TG et DSC de nanoparticules de Cu@Ag post-traitées à 180°C pendant 1h ; c) valeurs des températures de début d'oxydation en fonction des températures de post-traitement.	95
Figure 59 : Courbes thermogravimétriques de systèmes Cu@Ag en fonction de l'épaisseur d'argent, obtenue par déplacement galvanique (GDR : DG) puis par post-traitement thermique (TPT : PTT) à 110°C, présente autour des nanoparticules.....	96
Figure 60 : a) Clichés d'une imprimante Dimatix® (Fujifilm) et d'un motif imprimé de nanoparticules de Cu@Ag de 10*10 mm ² ; b) Diffractogrammes RX de dépôts de nanoparticules de Cu@Ag chauffées à différentes températures pendant 10 min sous air.....	97
Figure 61 : Résumé des températures de début d'oxydation des nanoparticules de cuivre en fonction de la nature et de l'épaisseur de l'enrobage (GDR : déplacement galvanique, CPT : post-traitement chimique ; AA : acide ascorbique ; H : hypophosphite de sodium ; TPT : post-traitement thermique 110°C).	99
Figure 62 : Courbe TG mesurée sous air à 10°C/min de la pâte Argomax 5020.	102
Figure 63 : a) Photographie d'un rhéomètre plan-plan MCR-300 et du mobile ; b) vitesses de cisaillement et viscosités correspondantes aux différentes étapes d'un dépôt de pâte par sérigraphie [104].	103
Figure 64 : Courbes de viscosité en fonction du temps et de la vitesse de cisaillement d'une pâte nanoAg commerciale Argomax 5020.	104
Figure 65 : Etapes de préparation par concentration d'une pâte de sérigraphie.....	106
Figure 66 : Courbes TG et DSC du polymère PEG 200 g/mol a) en fonction de la température, jusqu'à 450°C sous air à 10°C/min, b) en fonction de la température jusqu'à 450°C sous argon à 10°C/min, c)	

courbe TG du PEG en fonction de la température et du temps sous air (10°C/min, palier 200°C - 2h).	109
Figure 67 : Courbes de viscosités dynamiques en fonction du temps et de la vitesse de cisaillement pour trois pâtes, a) Cu-PVP à base d'éthylène glycol, pâte A ; b) Cu-PVP à base d' α -terpinéol, pâte B ; c) Cu@Ag à base d'éthylène glycol, pâte D.	110
Figure 68 : Courbes TG de pâtes formulées à base de nanoparticules de Cu@Ag et de la pâte commerciale Argomax 5020, sous air sec à 10°C/min.	112
Figure 69 : Essais ATG sous Ar à 10°C/min d'une pâte Ag 5020 et d'une pâte Cu@Ag formulée avec de l'acide ascorbique, pâte F.	113
Figure 70 : Courbes de l'évolution de X/a , le diamètre des joints de frittage (X) sur le diamètre des grains (a), en fonction du temps, selon la loi de diffusion aux joints de grains à 200°C.	116
Figure 71 : Courbes de densification calculées pour un système Cu(80 nm)-Ag(90 nm) en fonction du temps, sans contrainte et à une température de 200°C.	119
Figure 72 : Courbes de densification calculées pour un système Cu-Ag en fonction du temps sous une contrainte de 10 MPa à une température de 200°C.	120
Figure 73 : Clichés MEB de dépôts Cu@Ag sur AlN et la distribution des diamètres des grains, frittés à différentes températures sous N_2 à une vitesse de 100°C/min.	122
Figure 74 : Zoom sur le pic (111) de l'Ag des diffractogrammes RX de dépôts de pâtes Cu@Ag frittés à différentes températures sous N_2 à une vitesse de 100°C/min.	124
Figure 75 : Photographies du dilatomètre utilisé et de la canne avec deux plots de Cu empilés dans le support de chargement en alumine surmontés par le palpeur.	125
Figure 76 : Courbes de retrait linéaire pour des assemblages Cu/Cu@Ag/Cu sous Ar de 20 à 500°C sans contrainte, rampe de montée de 12,5°C/min ; dépôt de nanopâte Cu@Ag de 4*4*0,1 mm	127
Figure 77 : Courbes de densification de pâtes de nature différentes en fonction du temps et de la température, sous Ar.	128
Figure 78 : a) Exemple d'un joint Cu@Ag préparé par métallographie en microscopie optique ; b) Exemple du phénomène de voilage des pores dans un joint Cu@Ag fritté et préparé par métallographie, observation de la tranche par MEB.	129
Figure 79 : Vue en coupe par un détecteur BSE d'un joint métallique CuAg préparé par FIB, fritté en dilatométrie jusqu'à 500°C à 12,5°C/min sous Ar.	130
Figure 80 : Cartographies et spectre MEB-EDX des éléments Cu, Ag et C, d'un joint métallique Cu@Ag préparé par FIB fritté en dilatomètre jusqu'à 500°C à 12,5°C/min sous Ar.	131
Figure 81 : Méthodologie pour mesurer la taille des grains, de Cu dans cet exemple, par traitement d'image avec Fiji.	132
Figure 82 : Courbes de densification de joints Cu@Ag placés à 300°C pendant 1h sous argon en fonction du temps et de la contrainte uniaxiale.	133
Figure 83 : Vue en coupe par un détecteur BSE d'un joint métallique Cu@Ag, fritté en dilatométrie à 300°C pendant une heure à 140 kPa sous Ar et préparé par FIB.	135
Figure 84 : a) Dépôt de pâte de frittage à l'aide d'une sérigraphieuse manuelle sur des substrats en Cu de 17*24 mm ² selon des motifs de 4*4*0,1 mm ³ ; b) Recouvrement des dépôts par des plots de Cu de 5*5 mm ²	137
Figure 85 : Dépôt d'une pâte Cu@Ag (pâte C) sur un substrat en Cu selon un motif de 4*4*0,1 mm ³ , avant et après l'étape de déliantage, vues réalisées avec une loupe binoculaire.	138
Figure 86 : a) Schéma d'un empilement destiné à l'assemblage en presse thermique ; b) photographie d'une thermopresse Lauffer UVL ; c) photographie de 5 assemblages Cu/pâte/Cu de 4 plots chacun avant thermopressage et en empilement avant le chargement dans la presse.	139
Figure 87 : Cliché en microscopie optique de la tranche d'un dépôt de pâte Cu@Ag sur un substrat en Cu après une compaction à 10 MPa à 50°C pendant 2 min.	140
Figure 88 : Cycle de thermopressage d'assemblages Cu/pâte/Cu sous air à 200°C pendant 30 min et sous une contrainte de 10 MPa.	141

Figure 89 : Photographies d'assemblages Cu/pâtes/Cu avant et après un cycle sous air en presse thermique.....	142
Figure 90 : Appareil de caractérisation par cisaillement Nordson Dage 4000+ et exemple de cisaillement sur un assemblage de quatre plots.	144
Figure 91 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métallique Cu@Ag et Ag 5020 déliantés puis frittés à 200°C/10MPa sous air pendant 30 ou 60 min (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).	145
Figure 92 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métalliques non déliantés Cu@Ag et Ag 5020 frittés à 200°C sous air pendant 60 min (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).	146
Figure 93 : Observation MEB d'un joint Cu@Ag (pâte F), fritté 30 min à 200°C et 10MPa, en coupe, préparée en FIB par surfaçage.	147
Figure 94 : Clichés MEB d'un joint frittés Cu@Ag (pâte F) à 200°C, 1h sous air, préalablement délianté et après cisaillement, vue du dessus sur un bord et au centre.....	148
Figure 95 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métalliques Cu@Ag et Ag 5020 frittés à 285°C/10 MPa sous azote, pour trois durées de paliers (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).	149
Figure 96 : Valeurs de rupture en cisaillement de joints métalliques non déliantés Cu@Ag et Ag 5020 frittés à 285°C/10 MPa sous azote pendant 30 min (Cu@Ag PEG : pâte H ; Cu@Ag AA : pâte F ; Cu@Ag AF : pâte G).	150
Figure 97 : Photographies de joints Cu@Ag et Ag assemblés sous azote à 285°C puis cisailés ; vues des substrats (en haut) et des plots (en bas).	151
Figure 98 : a) Imagerie MEB en coupe d'un joint Cu@Ag délianté à 100°C et fritté à 285°C pendant 10 min sous azote ; b) Imagerie MEB en coupe et profil EDX d'un joint Cu@Ag non délianté et fritté 10 min à 285°C/10MPa/N ₂	152
Figure 99 : Microstructures de joints Cu@Ag préparés par surfaçage en FIB après un frittage à 285°C/10MPa/10min/N ₂ , a) joint issu d'une pâte concentrée en PEG, pâte H ; b) joint issu d'une pâte contenant de l'acide ascorbique, pâte F ; c) résultats des deux joints obtenus par traitement d'image (Fiji).....	153
Figure 100 : Spectre EDX et quantification des éléments d'un joint Cu@Ag (pâte F) frittée à 285°C/10min/10MPa/Azote et préparé par FIB.....	154
Figure 101 : Vues MEB en coupe de l'interface d'un joint Cu@Ag/Cu fritté à 300°C pendant 1h sans contrainte et sous azote à gauche, et d'un joint Cu@Ag fritté à 285°C pendant 30min à 10 MPa sous azote à droite.	154
Figure 102 : Traitement et colorisation d'image par Fiji (Image J) : filtre gaussien + seuillage + érosions + dilatations + attribution de couleur : Cu en rouge, Ag en vert et porosité en noir.....	156
Figure 103 : Reconstructions 3D obtenues par FIB 3D d'un joint Cu@Ag et de son réseau de porosité.	156
Figure 104 : Analyse et calcul de la taille des grains de Cu par une méthode de partage des eaux (Watershed) sur un échantillon préparé par FIB 3D.	157
Figure 105 : Valeurs de ruptures en cisaillement de joints métallique de la littérature et de valeurs obtenues pour des joints Cu@Ag frittés au cours de ces travaux.	160

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résumé des températures d'assemblage et d'utilisation des principales techniques pour l'assemblage dans le packaging d'électronique de puissance [15].	24
Tableau 2 : Comparatif des propriétés de conduction électrique et thermique de l'argent et du cuivre [27].	28
Tableau 3 : Les différentes voies chimiques d'obtention de nanoparticules de cuivre.	30
Tableau 4 : Valeurs des couples d'oxydoréduction du cuivre, de l'argent et du complexe Ag/ammoniacal.	39
Tableau 5 : Les différents mécanismes de diffusion lors du frittage de grains [65].	43
Tableau 6 : Réactifs utilisés lors de la synthèse de nanoparticules de cuivre.	60
Tableau 7 : Liste des solvants testés pour le lavage des nanoparticules de cuivre après synthèse.	68
Tableau 8 : Liste des potentiels d'oxydo-réduction de l'ion Ag^+ et ses différents complexes [92].	73
Tableau 9 : Rapports Cu/Ag et épaisseur de coquille d'argent théorique par mesure en spectrométrie d'absorption. (DG : après déplacement galvanique ; PTT : après post-traitement thermique).	76
Tableau 10 : Quantités de réactifs en ballon de 100mL et en réacteur de 5L. Le diamètre moyen des nanoparticules de cuivre est déterminé par analyse d'images MEB.	81
Tableau 11 : Conditions d'utilisation du four ATG-DSC dans le cas de l'analyse de l'oxydation des nanoparticules de cuivre.	87
Tableau 12 : Liste des composés organiques utilisés constituant la matrice des formulations de nanopâtes.	105
Tableau 13 : Liste des pâtes formulées avec les compositions en nanoparticules et en composés organiques de chacune.	107
Tableau 14 : Valeurs des paramètres utilisées dans le calcul de la diffusion aux joints de grains pour le Cu et l'Ag.	117
Tableau 15 : Récapitulatif des températures de début de densification et des taux de densification obtenus par dilatométrie pour 3 natures de pâtes sous atmosphère d'argon à différentes températures et contraintes.	134
Tableau 16 : Conditions d'assemblages en presse thermique.	143
Tableau 17 : Données obtenues par traitement d'image d'un joint Cu@Ag (pâte D) fritté à 285°C/10MPa/30min/ N_2 non délianté et analysé par FIB 3D.	157
Tableau 18 : Récapitulatif des tenues mécaniques en cisaillement des joints Cu@Ag en fonction de leurs conditions de frittage et de leur densité finale. (D : délianté ; ND : non délianté).	159

Résumé

Les nanoparticules métalliques ont la particularité de fritter à des températures bien inférieures que les microparticules. Les pâtes de frittage à base de nanoparticules d'argent (Ag) sont commercialisées pour assembler des puces d'électronique de puissance à leur substrat. L'assemblage se fait classiquement entre 200 et 300°C, sous contrainte. Le joint métallique final obtenu possède d'excellentes propriétés de conductivités électrique et thermique. La température de fusion théorique du joint, une fois densifié, est égale à la température de fusion de l'Ag massif (962°C). Cette propriété fait de ce nanomatériau une excellente alternative dans l'électronique de puissance « haute température ». Le coût de l'argent, qui est un métal précieux, reste un frein à l'utilisation de ces pâtes de frittage. Une alternative pour baisser les coûts est de remplacer les nanoparticules d'argent par des nanoparticules de cuivre. Le cuivre possède des propriétés de conductivités très proches de celles de l'argent. Un obstacle majeur à l'intégration de nanoparticules de cuivre dans des pâtes de frittage est la propension du cuivre à s'oxyder. L'oxydation des nanoparticules empêche le frittage et diminue fortement les propriétés mécaniques ainsi que la conductivité du joint métallique final. En plus de cela, le cuivre, même non oxydé, est moins réactif lors du frittage et nécessite des températures plus élevées pour une bonne densification que l'argent. La stratégie choisie pour protéger les nanoparticules de cuivre de l'oxydation a été de les encapsuler dans un polymère ou avec une fine couche d'argent. L'obtention de systèmes cœur-coquille Cu@Ag, en plus d'augmenter la résistance face à l'oxydation, permet d'améliorer le frittage des joints. Une fois densifiés, les joints à base de nanoparticules Cu@Ag sont capables de résister à des contraintes mécaniques élevées.

Abstract

Metallic nanoparticles have the particularity to sinter at lower temperatures compared to microparticles. Silver (Ag) nanoparticles based sintering pastes are commercially available for assembling power electronics chips to their substrates. The assembly is performed between 200 and 300°C, generally under pressure (Hot Pressing) and the resulting metallic joint has excellent thermal and electrical conductivity properties. The theoretical melting temperature of the resulting densified joint corresponds to the melting temperature of bulk silver (962°C), making the silver nanoparticles an alternative for "high temperature" power electronics compared to traditional solder. Nevertheless, the cost of Ag, which is a precious metal, remains a barrier to the use of these sintering pastes. The cost can be reduced by replacing the silver nanoparticles with copper (Cu) nanoparticles. Copper has conductive properties very close to silver. The major hurdle to the integration of copper nanoparticles in sintering pastes is the proneness of copper to oxidation. The oxidation of Cu nanoparticles prevents sintering and greatly reduces the mechanical properties and conductivity of the final metallic joint. Moreover, copper is less reactive during sintering and requires higher temperatures to densify. We chose to protect copper nanoparticles by encapsulation. In a first step copper nanoparticles were synthesized at laboratory scale and semi-industrial scale. In a second step the copper nanoparticles were encapsulated either with a polymer or very thin layer of Ag. The oxidation properties of the core-shell nanoparticles were studied. In a third step the Cu@Ag nanoparticles were formulated in a paste in order to obtain metallic joints. The sintering and density properties of the metallic joints were evaluated and positively compared to the joints obtained with a commercial Ag based paste. The Cu@Ag core-shell system prevents oxidation but also improves the sintering process.