



HAL
open science

Développement d'une formulation à base de nanocubes d'argent pour l'interconnexion de composants électroniques par frittage basse température

Maxime Bronchy

► To cite this version:

Maxime Bronchy. Développement d'une formulation à base de nanocubes d'argent pour l'interconnexion de composants électroniques par frittage basse température. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0144 . tel-04101661

HAL Id: tel-04101661

<https://theses.hal.science/tel-04101661>

Submitted on 21 May 2023

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 PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCE CHIMIQUE DE BORDEAUX

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Par Maxime BRONCHY

**Développement d'une formulation à base de nanocubes d'argent
pour l'interconnexion de composants électroniques
par frittage basse température**

Sous la direction de : Mona TREGUER-DELAPIERRE

Co-directeur : Etienne DUGUET

Co-encadrant : Laurent MENDIZABAL, Jean-Charles SOURIAU

Thèse soutenue le 20 mai 2021

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche, CNRS Bordeaux	Président du jury
M. BUTTAY, Cyril	Directeur de recherche, CNRS Lyon	Rapporteur
Mme SALZEMANN, Caroline	Maitresse de conférences, Sorbonne Université	Rapporteuse
M. BELLET, Daniel	Professeur, Grenoble INP	Examineur
M. HEINTZ, Jean-Marc	Professeur, Bordeaux INP	Examineur
M. MENDIZABAL, Laurent	Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble	Examineur
Mme TREGUER-DELAPIERRE, Mona	Professeure, Université de Bordeaux	Examinatrice
M. DUGUET, Etienne	Professeur, Université de Bordeaux	Membre invité
Mme FEAUTRIER, Céline	Ingénieure, CEA Grenoble	Membre invité

A ma famille, grande de cœur et d'esprit,

A mes amis,

A mon mentor, François Robert,

A Naïs.

« Marche avec des sandales jusqu'à ce que la sagesse de procure des souliers »

Avicenne

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu le directeur de l'ICMCB Mario Maglione de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant que président. Je remercie Caroline Salzemann (Sorbonne Université, Laboratoire MONARIS, de la Molécule au Nano-Objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopie) et Cyril Buttay (INSA Lyon, Laboratoire Ampère) pour leur examen minutieux de mes travaux de recherche en tant que rapporteur.

Je remercie très sincèrement mes directeurs de thèse Mona Tréguer-Delapierre et Etienne Duguet de m'avoir accueilli et guidé au sein du groupe Chimie des Nanomatériaux de l'ICMCB. Ces trois années de collaboration et de défis à relever nous ont permis de réaliser de belles avancées sur un sujet innovant. Je tiens également à remercier Jean-Marc Heintz du groupe Métallurgie et Matériaux Fonctionnels de l'ICMCB de nous avoir apporté sa précieuse expertise sur le frittage et d'avoir accepté de superviser ces travaux.

Je remercie très sincèrement mes encadrants du CEA Leti : Céline Feautrier et Jean-Charles Souriau du LP3D (Laboratoire de Packaging 3D) ainsi que Laurent Mendizabal du LAIP (Laboratoire d'Assemblage et d'Intégration pour la Photonique), de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif et de m'avoir formé au monde du packaging électronique. Je les remercie également de m'avoir ouvert les portes de leurs salles blanches et de m'avoir accordé leur confiance afin de mener à bien ces travaux audacieux qui recouvre un vaste champ de compétences.

Je remercie également les équipes des deux laboratoires grenoblois de m'avoir accueilli chaleureusement dans leurs locaux, de m'avoir formé et soutenu pendant mes séjours à Grenoble. Je salue particulièrement Gilles Simon et Christine Laurant du LP3D ainsi que David Henry et Stéphane Bernabé du LAIP d'avoir suivi avec un grand intérêt mes travaux de recherche.

Cette étude nous ont permis de réaliser deux belles collaborations afin d'étudier le comportement thermique et électrique des nanocubes d'argent. Je remercie grandement Eva Baldt, Wiebke Albrecht et Sara Bals de l'équipe EMat (*Electron Microscopy for Materials Science*) de l'Université d'Anvers pour la caractérisation des nano-objets par tomographie électronique en température. Un grand merci également à Daniel Bellet et Laetitia Bardet, collègues grenoblois du LMGP (Laboratoire de Matériaux et Génie Physique), pour l'expertise apportée et le temps précieux consacré aux caractérisations électriques *in-situ* des formulations de nanocubes d'argent.

Ces travaux se sont appuyés sur une grande part de caractérisation de nano-objets divers et de leur mise en forme. Je remercie Marion Gayot, Philippe Legros de m'avoir formé et accompagné au MET et MEB pendant ces trois ans avec un enthousiasme inaltérable. Je remercie également Teresa Hungria et

Claudie Josse du centre de micro-caractérisation R.Castaing à Toulouse pour le temps consacré à l'analyse haute résolution de mes échantillons. Je remercie grandement Alain Gueugnot de m'avoir transmis sa passion et son expertise pour les préparations métallographiques et les caractérisations MEB/EDS. Un grand merci également à Eric Lebraud pour les analyses DRX, Etienne Durand pour les caractérisations par ATG, ainsi qu'à Mathieu Gonidec pour la précieuse utilisation de son *Plasma Cleaner* que je baptiserai Wall-E.

Ces trois années de doctorat n'auraient pas été possible sans le soutien des services collectifs et administratifs de l'ICMCB et du CEA Leti. Je remercie sincèrement toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont permis de rendre plus facile la vie de laboratoire au quotidien : Sandrine Quillateau, Frédérique Bonnet, Virginie Cosserson-Da-Costa, Michaël Josse, Edgar Borg, Michel Ménétrier, Stéphane Toulin, Cyril Dufour, Carole Malburet, Jean-Yves Juanico à Bordeaux, ainsi qu'Alexei Tchelnokov, Anaïs Acquadro, Jean-Luc Pesce, Nathalie Diaferia, Hélène Loriot, Laure Crequis, Blandine Ressault, Véronique Rouchon à Grenoble.

J'en viens au remerciement de l'équipe Chimie des Nanomatériaux : les permanents, les stagiaires et les nombreux doctorants et post-docs avec qui j'ai pu évoluer dans l'entraide et la complicité. Un grand merci à Marie-Hélène, Lydia, Jérôme, Stéphane, Glenna et Graziella pour les nombreuses discussions et conseils dans les couloirs du groupe 5. Un gigantesque merci à la fratrie des thésards et post-doc, récemment rebaptisés « les Guy », qui m'ont autant enrichi sur le plan personnel que scientifique, et qui ont su me convertir (sans trop de mal) à la juste cause des pauses café ainsi qu'à la terrasse paradisiaque du Central. Merci à Antoine, Adrian, Megi, Clément, Kévin, Laurent, Lucas, David, Severin, Maria, Valentina, Hervé, Elham, Alexandre, Alexandra, Benoît, Junjie, Fenghuan, Bin, Sharvina, Lucien, Abi, les deux Etienne et Weiya, pour ces fous rires, ces conseils expérimentaux, ou ces nombreuses discussions philosophico-sociétales d'une pertinence indiscutable au quotidien.

Je remercie chaleureusement tous mes proches, qui m'ont toujours soutenu au fil des années. Un grand merci à mes amis, qui m'épaulent et m'accompagnent à chaque instant. Merci à mon quatuor préféré, Cédric, Axel, Minh et Belka, qui ont cru en moi pendant ces trois ans, et qui me supportent depuis mes trois ans. Je remercie du fond du cœur ma petite sœur Magali, qui, du haut de ses Pyrénées Ariégeoises, m'apporte la soif de vivre depuis les bancs du lycée. Merci aux nouveaux venus dans mon cercle d'amis proche, Anaïs, Anna et Marie, pour leur soutien durant cette dernière année riche en attestations de déplacement dérogatoire. Un grand merci à ma famille, qui s'agrandit, et qui m'apporte un peu plus force et de bonheur chaque année : maman, papa, frangin, Claire, Anouk et petit Tristan ! Je terminerai par remercier la personne que j'ai toujours considéré comme mentor, François Robert, qui a fait naître chez moi l'envie d'entreprendre une thèse dès le début de mon parcours universitaire. Ces travaux sont le fruit d'un long travail qui n'aurait pu être accompli sans vous. Merci pour tout !

Table des matières

Table des matières	i
Liste des abréviations	v
Liste des figures.....	vi
Introduction générale.....	1

Chapitre I

L'intégration de semi-conducteurs : du brasage au frittage d'argent

Introduction	7
I – Contexte technologique : l'intégration de puces à semi-conducteurs	7
I.1 – L'électronique de puissance	7
I.2 – Le <i>packaging</i> semi-conducteur	9
I.3 – Cahier des charges des assemblages	12
I.3.1 – Tenue en température.....	12
I.3.2 – Dilatation thermique	13
I.3.3 – Tenue mécanique.....	15
II – Techniques actuelles d'interconnexion.....	16
II.1 – Les brasures.....	16
II.1.1 – Le procédé de brasage	16
II.1.2 – Notion de température homologue.....	17
II.1.3 – Les brasures basse température	18
II.1.4 – Les brasures haute température	22
II.2 – Techniques alternatives	28
II.2.1 – La brasure en phase liquide transitoire	28
II.2.2 – La thermocompression d'or	30
II.2.3 – Les adhésifs conducteurs	30
II.2.4 – Les colles conductrices	31
II.3 – Le frittage d'argent	32
II.3.1 – Généralités sur l'intégration par frittage d'argent	32
II.3.2 – Frittage LTJT de micro-pâtes et nano-pâtes d'argent.....	33

II.3.3 – Frittage LTPST et formulations hybrides	36
II.3.4 – Frittage d’encres conductrices.....	45
Conclusion	49

Chapitre II

Synthèse de nanocubes d’argent par chimie colloïdale

Introduction	53
I – Etat de l’art : propriétés et synthèse des nanocristaux d’argent	53
I.1 – Effet de taille et confinement : quelques généralités.....	53
I.1.1 – Energie de surface	53
I.1.2 – Forme d’équilibre de nanocristaux	54
I.2 – Propriétés optiques des nanocristaux d’argent.....	55
I.2.1 – Confinement diélectrique.....	56
I.2.2 – Résonance plasmon de surface dans l’approximation quasi-statique	56
I.2.3 – Réponse optique de nanocubes d’argent	58
I.3 – Principales méthodes de synthèse de nanocubes d’argent.....	61
I.3.1 – Quelques généralités sur la synthèse colloïdale.....	61
I.3.2 – Comment élaborer des nanocubes par voie chimique ?.....	62
I.3.3 – Synthèse en milieu polyol	65
I.3.4 – Synthèse en milieu aqueux.....	68
II – Synthèse, en milieu polyol, de lots de nanocubes d’argent	71
II.1 – Synthèse modérée par injection de NaSH et HCl.....	71
II.1.1 – Protocole standard [I]	72
II.1.2 – Caractérisations des suspensions colloïdales	73
II.1.3 – Rôle des différents réactifs.....	74
II.1.4 – Effet de l’ordre d’addition des réactifs	75
II.1.5 – Problèmes de reproductibilité des expériences	76
II.2 – Synthèse modérée par injection de NaSH, NaCl et NaBr	78
II.2.1 – Protocole standard [II]	78
II.2.2 – Discussion.....	79
II.3 – Synthèse modérée par injection de NaSH	80
II.3.1 – Protocole standard [III].....	80
II.3.2 – Etude de la reproductibilité du protocole [III]	81

II.3.3 – Influence de la masse molaire de la polyvinylpyrrolidone	82
II.3.4 – Optimisation des paramètres de synthèse	83
II.3.5 – Protocole optimisé [IV]	86
II.3.6 – Caractérisation structurale des nanocubes d’argent.....	87
II.4 – Conclusion.....	88
III – Synthèse en milieu aqueux de nanocubes d’argent et étude de leur capacité à s’auto-assembler	89
III.1 – Synthèse de germes et de cubes d’Ag stabilisés par un tensio-actif.....	89
III.1.1 – Protocoles standard de germination [V] et croissance [VI]	89
III.1.2 – Etude de la reproductibilité des protocoles [V] et [VI]	91
III.1.3 – Influence de l’âge de la suspension de germes	94
III.1.4 – Caractérisation structurale des nanocubes d’argent produits.....	96
III.2 – Auto-assemblage de nanocubes par évaporation contrôlée.....	98
III.2.1 – Généralités sur l’auto-assemblage de nanocristaux métalliques	98
III.2.2 – Formation de supercristaux par <i>drop-casting</i>	99
III.2.3 – Caractérisation des supercristaux 3D obtenus	101
III.3 – Conclusion	104
Conclusion	106

Chapitre III

Propriétés thermiques et frittage de nanocubes d’argent

Introduction	109
I – Aspects physico-chimiques du frittage	110
I.1 – Généralités.....	110
I.1.1 – Définition du processus de frittage	110
I.1.2 – Mécanismes de diffusion et lois de Fick	111
I.1.3 – Densification et porosité résiduelle.....	112
I.1.4 – Les différents procédés de frittage.....	113
I.2 – Frittage métallique en phase liquide.....	114
I.2.1 – Déliantage	114
I.2.2 – Frittage et retrait	115
I.2.3 – Refroidissement et dilatation.....	115
I.2.4 – Paramètres influençant le frittage	116

I.3 – Caractérisation de l’efficacité du processus de frittage	121
II – Stabilité thermique des nanocubes d’argent.....	122
II.1 – Stabilité thermique d’une collection de particules.....	122
II.1.1 – Comportement des nanocubes à température modérée.....	122
II.1.2 – Stabilité thermique du stabilisant organique.....	124
II.2 – Evolution morphologique d’une nanoparticule isolée	126
III – Frittage basse température de formulations à base de nanocubes	129
III.1 – Composition et comportement en température de la pâte de référence	129
III.2 – Frittage de pâtes à base de nanocubes.....	132
III.2.1 – Formulation de pâtes à base de nanocubes	132
III.2.2 – Comportement de la pâte à base de nanocubes lors de l’élévation de température en milieu ouvert	135
III.3 – Frittage de pâtes « hybrides » à base de nanocubes et de microparticules.....	140
III.3.1 – Formulation des pâtes hybrides.....	140
III.3.2 – Analyses thermogravimétriques des pâtes hybrides.....	142
III.3.3 – Comportement de la pâte à base de nanocubes et de microparticules lors de cycles de frittage en milieu fermé.....	144
III.3.3 – Détermination de la qualité des interconnexions frittées.....	145
III.3.4 – Performances électriques <i>in situ</i>	149
III.4 – Performances de la pâte ‘hybride’ sur démonstrateur électrique.....	153
III.4.1 – Géométrie du Véhicule-test	153
III.4.2 – Protocole de dépôt sous faible pression d’assemblage.....	154
III.4.3 – Analyses préliminaires des joints.....	155
III.4.4 – Protocole de dépôt des pâtes hybrides amélioré	158
III.4.5 – Analyses métallographiques des interconnexions frittées	159
III.4.6 – Performances électriques en tests 4-pointes	161
III.5 - Discussion.....	164
Conclusion	166
Conclusion générale et travaux futurs	167
Références bibliographiques.....	171

Liste des abréviations

AA : Acide ascorbique
ABB® : *ASEA and Brown, Boveri & cie*
AMB : Substrat à brasure active métallique (*Active Metal Brazing*)
ATG : Analyse thermogravimétrique
BT : Basse température
CDT : Coefficient de dilatation thermique
CPES : *Center for Power Electronics Systems*
CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium
CTAC : Chlorure de cétyltriméthylammonium
DAB : Substrat base aluminium (*Direct Aluminium Bonded*)
DBC : Substrat base cuivre (*Direct Bonding Copper*)
DEG : Diéthylène glycol
DHA : Acide déshydroascorbique
DRX : Diffraction des rayons-X
EDS/EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EG : Ethylène glycol
HAA⁻ : Anion ascorbate
HT : Haute température
IGBT : Transistor bipolaire à grille isolée (*Insulated Gate Bipolar Transistor*)
ISM : Substrat métallique isolant (*Insulated Metal Substrat*)
LAIP : Laboratoire d'assemblage et d'intégration pour la photonique
LED : Diode électroluminescente
LP3D : Laboratoire de packaging 3D
LSPR : Résonance plasmon de surface localisée
LTJT : Technique d'interconnexion à basse température (*Low-Temperature Joining Technique*)
LTPST : Technique de frittage à basse température sans pression (*Low-Temperature and Pressureless Sintering Technique*)
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique en transmission
NC : Nanocube
PAA : Poly(acide acrylique)
PBB : Polybromodiphényles
PBDE : Polybromodiphényléther
PDAC : Poly(chlorure de diallyldiméthylammoniumdiallyldiméthylammonium)
PEEK : Polyétheréthercétone
PG : 1,2-propanediol
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
PVA : Poly(alcool vinylique)
PVP : Polyvinylpyrrolidone
RMN : Résonance magnétique nucléaire
SAC : Alliage Sn-Ag-Cu
SPR : Résonance plasmon de surface
TLPB : Brasure en phase liquide transitoire (*Transient Liquid Phase Bonding*)
VdW : Van der Waals

Liste des figures

<i>Comparaison de quelques propriétés physiques du cuivre, de l'argent et de l'or.</i>	2
<i>Schéma illustrant les 3 voies développées dans le cadre de cette thèse pour réduire la température de frittage de pâtes à base de nanoparticules d'argent.</i>	3
Figure I.1 : (a) Schéma descriptif des disciplines engagées au sein de l'électronique de puissance, (b) classification des types de convertisseurs de sources électriques. Schémas issus de [1].	7
Figure I.2 : Frise chronologique des principaux développements technologiques réalisés en électronique de puissance au cours du XXème siècle. Figure issue de [1].	8
Figure I.3 : Schéma en coupe des différents composants d'un module de puissance classique. Schéma adapté de [12].	9
Figure I.4 : Schéma des principaux types de substrats. La finition Au ou Ag, non représentée ici, constitue la dernière couche protectrice de la métallisation supérieure et inférieure.	11
Figure I.5 : Domaine d'utilisation des composants de puissance au Si en fonction de leur tension d'utilisation. Figure issue de [12].	12
Figure I.6 : (a) Limite de tenue en température des principaux matériaux d'un module de puissance et (b) plage de cyclage thermique en fonction du domaine d'application. Schémas adaptés de [3].	13
Figure I.7 : Phénomène de déformation et effet de voilure entre deux matériaux de coefficients d'expansion thermique différents Schéma issu de [12].	14
Figure I.8 : Températures maximales d'utilisation de matériaux d'attache de puces en fonction de leur température de fusion et de la température homologue définie : $Th = 0,8$. La zone orange, correspondant à la fusion de matériau d'attache, est délimitée par : $Th = 1$. Figure issue de [22].	18
Figure I.8 : (a) Diagramme ternaire Sn-Ag-Cu et (b) projection du liquidus dans la zone à forte teneur en Sn. L'agrandissement du diagramme montre l'existence de trois transformations eutectiques biphasées : $Liq \rightarrow Ag_3Sn + Sn$, $Liq \rightarrow Cu_6Sn_5 + Sn$, $Liq \rightarrow Ag_3Sn + Cu_6Sn_5$, la transformation eutectique ternaire correspondant à l'intersection des trois lignes monovariantes est définie par : $Liq \rightarrow Ag_3Sn + Cu_6Sn_5 + Sn$. [28].	21
Figure I.9 : (a) Diagramme de phase Pb-Sn et (b) évolution de la température de fusion en fonction de la teneur en plomb et de la composition de l'alliage. Figure issue de [21].	22
Figure I.10 : (a) Image MEB de la microstructure de l'alliage Au-Sn20 après brasage d'une puce GaAs sur substrat Cu-Mo et (b) relevé EDS de composition aux différents points indiqués. La présence de Ti résulte de la présence d'une barrière de diffusion TiW entre le matériau actif GaAs et sa métallisation Au afin de limiter la diffusion du Ga dans la brasure. La métallisation Ni du substrat Cu-Mo favorise une meilleure accroche de l'alliage Au-Sn sur le cuivre. Figure issue de [34].	25
Figure I.11 : Fractographies MEB d'alliages Zn-Sn40 (a), Zn-Sn30 (b) et Zn-Sn20 (c) brasés sur surface en cuivre après test de traction. Les zones de délamination sont principalement localisées aux interfaces des phases intermétalliques $CuZn_5$ et Cu_5Zn_8 pour les compositions à 30 et 20 %m. de Sn. Figure issue de [35].	27
Figure I.13 : (a) Tests de résistance en cisaillement et (b) conductivité électrique de différents alliage Bi-Ag en fonction de la teneur totale en argent. <i>RE (Rare Earth)</i> indique une composition d'alliage dopée au Césium. Figure issue de [38].	28
Figure I.14 : Principe de brasage en phase liquide transitoire d'une interconnexion Ni-Sn. Dans l'exemple présenté, les processus de fusion/diffusion, solidification et d'homogénéisation sont réalisés à la température de fusion de la préforme Sn (232°C), et sous pression d'assemblage de 100 à 300 kPa afin de maintenir le contact physique entre la préforme et les métallisations. Schéma adapté de [41].	29
Figure I.15 : (a) Dispositif d'intégration d'une puce silicium par thermocompression d'or et (b) rendement d'attache d'une puce silicium $2 \times 2 \text{ mm}^2$ en fonction de la pression et du traitement thermique appliqué [44].	30
Figure I.16 : (a) Procédé de frittage de poudre sèche d'argent, (b) de pâte d'argent sous pression uniaxiale et (c) frittage sans pression de pâte hybride constitué de microparticules et nanoparticules d'argent. Les formulations de pâtes à fritter contiennent une phase liquide et des additifs organiques.	32
Figure I.17 : Comparaison des tenues en cisaillement de puces silicium intégrées par frittage d'argent via le dépôt d'une micro-pâte LTJT développée par Heraeus. Figure issue de [47].	34

- Figure I.18 : Schéma de montage du dispositif SiC intégré par frittage d'argent. La barrière de diffusion Ti sur la face inférieure de la puce silicium favorise l'accroche de l'argent sur la puce SiC et limite les phénomènes de diffusion de l'argent vers le semi-conducteur. La couche de Ni dopé au phosphore favorise l'accroche de la métallisation Au sur le Cu. Schémas adaptés de [54]. 35
- Figure I.19 : Images MEB de sections polies au niveau de la zone d'attache en Ag fritté entre puces SiC et substrat DBC après vieillissement à 350°C sous air pendant : (a) 200 h, (b) 400 h, (c) 800 h et (d) 1200 h. Les sections montrent une délamination de l'attache entre le substrat DBC et le joint d'argent fritté, résultant des étapes de découpe et de polissage des échantillons avant leur observation [54]. 36
- Figure I.20 : (a) Protocole de préparation des premières formulations de nano-pâtes d'argent développées par l'équipe du CPES, (b) fonctions des liants, diluants et stabilisants dans la formulation [56]. 37
- Figure I.21 : Images MEB en vue de dessus de formulations de nanosphères d'argent de 100 nm (a-b) et 30 nm (c-d) frittées en environnement ouvert pendant 10 minutes à 300°C (a-c) et (b-d) 400°C. Les indices L et H déterminent la température de dégradation du matériel organique inclus dans la formulation : Low (dégradation autour de 300°C) & High (dégradation autour de 400°C) [59]. 38
- Figure I.22 : Schéma de la stratégie de frittage des formulations du groupe Kyocera (source : Kyocera). 39
- Figure I.23 : Images MEB des microparticules (flakes) et nanoparticules d'argent (a-b) et évolution de la résistivité des formulations hybrides frittées en fonction de la température de frittage et du solvant incorporé : éthanol (ET) ou éthylène glycol (EG) [62]. 40
- Figure I.24 : Images MEB de la microstructure des joint d'argent frittés pendant 1 h et diminution de la porosité totale lorsque que le plateau de frittage est réalisé à : (a) 180°C, (b) 200°C et (c) 250°C [63]. 41
- Figure I.25 : Image MEB de la microstructure d'argent fritté pendant 1 h sous air (a, b) et sous N₂ (c, d). La charge nanométrique partiellement frittée est encore visible pour l'échantillon fritté sous air à 200°C (a) et l'échantillon fritté sous N₂. Figure issue de [66]. 42
- Figure I.26 : Images MEB de sections de puces IGBT fritté sur cuivre nu (a, b), le sens de l'assemblage est inversé : puce en bas de la vue et substrat en haut de la vue. Les relevés EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*) montrent un pourcentage atomique élevé d'oxygène, confirmant la présence d'une couche d'oxydes de cuivre entre le substrat et le joint d'argent fritté (c, d) [66]. 42
- Figure I.27 : Images MEB de la formulation hybride de microsphères/bogues de châtaignes (*chestnut-burr-like*) : avant frittage (a) et après 1 h de frittage à 250°C (b) et 350°C (c) [68], et de la formulation hybride de nanoparticules/nanofils d'argent avant (d, e) et après (f) 1 h de frittage à 150°C [69]. 43
- Figure I.28 : Evolution du module d'Young (a) et de la conductivité thermique de l'argent (b) en fonction du pourcentage de porosité [72]. 44
- Figure I.29 : Images MEB des modifications microstructurales des nanoparticules d'argent observées au bout de : 10 s (a), 30 s (b), 3 min (c) et 1 h (d) après addition de méthanol à 40°C [86]. 47
- Figure I.30 : Stratégie de modification du potentiel ζ de nanoparticules d'argent par addition de PDAC : schéma du dispositif expérimental (a) et potentiel ζ des nanoparticules d'argent en fonction du ratio massique PDAC/Ag (b) et images MEB de la formulation après ajout de PDAC à différents ratios massiques PDAC/Ag (c – g) [87]. 48
- Figure II.1 : Filiation morphologique de germes et des nanocristaux métalliques adoptant une structure cfc. Figure adaptée de [91]. 54
- Figure II.2 : Schéma des morphologies pouvant être formées à partir d'un monocristal cuboctaédrique selon la stabilisation privilégiée des plans (100) ou (111). 55
- Figure II.3 : Schéma d'excitation d'une nanoparticule métallique sphérique par une onde électromagnétique. L'augmentation en taille de la particule induit un décalage spatial d'oscillation du nuage électronique se traduisant par l'apparition de modes de résonance supplémentaires : les modes multipolaires. Figure adaptée de [92]. 58
- Figure II.4 : (a) Evolution du spectre d'extinction UV-visible de nanoparticules d'argent de différentes morphologies. Pour les cubes, des modes de résonance multipolaires apparaissent aux courtes longueurs d'onde. Images MET des objets correspondants : sphères de $D = 42 \text{ nm}$ (b), cubes tronqués (c) et cubes (d) d'arête $c = 42 \text{ nm}$. Figure adaptée de [98]. 59

Figure II.5 : (a) Image MEB de nanocubes d'argent de 84 ± 6 nm de côté et (b) spectres expérimental et théorique de la suspension de ces mêmes nanocubes. (c) Représentation schématique des modes de résonance dipolaire, quadripolaire et octopolaire. Figure adaptée de [102, 103].	59
Figure II.6 : (a) Evolution avec la taille du spectre d'extinction de suspensions de nanocubes d'argent. Images MET de nanocubes de (b) 36 nm, (c) 58 nm, (d) 99 nm, (e) 144 nm et (f) 172 nm. Figure adaptée de [101].	60
Figure II.7 : Structures chimiques et températures d'ébullition du PG, EG et DEG.	65
Figure II.8 : (a) Structure chimique de la vinylpyrrolidone (monomère à l'origine de la PVP), et (b) illustration du rôle d'adsorption spécifique de la PVP sur la croissance et la morphologie des nanoparticules. Schéma adapté de [144].	66
Figure II.9 : Schéma du mécanisme de croissance de nanocubes d'argent en présence de chlorure : (a) formation initial de nanocubes d'AgCl, (b) réduction des Ag^+ libres et formation de germes d'Ag, (c) dissolution d'AgCl et croissance de nanoparticules cubiques (d) fin de la croissance et adsorption des Cl^- à la surface des nanocubes d'argent. Schéma adapté de [126].	67
Figure II.10 : Schéma montrant la formation de nanocubes d'Ag à partir de germes d'Ag ₂ S. Schéma adapté de [125].	68
Figure II.11 : (a) Structure chimique du CTAC (b) principe de stabilisation par formation de bicouches de tensioactifs et adsorption privilégié sur les plans (100).	70
Figure II.12 : Schéma du protocole de synthèse adoptée en milieu polyol [I].	71
Figure II.13 : Caractéristiques de 3 lots obtenus dans les mêmes conditions expérimentales selon le protocole [I] à partir de 3 lots différents d'EG. (a) Spectres d'extinction des différents lots où les résonances caractéristiques des cubes sont observées à 442 nm (bleu), 447 nm (vert) et 452 nm (cyan). (b) Teinte caractéristique d'une suspension concentrée de nanocubes d'Ag de ~ 45 nm de côté. Images MET et distribution des tailles de cubes de 38 ± 3 nm, bleu marine (c, e), et de 47 ± 4 nm, bleu ciel (d, f).	73
Figure II.14 : Evolution au cours de la synthèse de la morphologie des nanoparticules obtenus selon le protocole [I]. (a) Evolution du spectre d'extinction normalisé en cours de synthèse, (b) teintes caractéristiques des échantillons du milieu réactionnel après dilution dans l'éthanol (c) images typiques par MET de quelques objets contenus dans ces échantillons.	74
Figure II.15 : Spectres d'extinction et images MET de nanoparticules obtenues par le protocole [I] : (a, d) en l'absence de NaSH, (b, e) en l'absence de HCl (c, f) en présence de NaCl (au lieu de HCl).	75
Figure II.16 : (a) Spectres d'extinctions (b, c) images MET correspondantes à des suspensions de cubes d'argent de 40 et 35 nm synthétisés selon le protocole [I] en modifiant l'ordre d'addition des réactifs : (b) injection de NaSH, HCl et PVP dans les conditions standard et (c) injection de NaSH, PVP, puis HCl, avant l'introduction du précurseur métallique.	76
Figure II.17 : Suivi du spectre d'extinction optique de deux synthèses réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que la Figure 15 (a, c). Images MET des objets correspondants prélevés à 1h40.	77
Figure II.18 : Schéma du protocole de synthèse de nanocubes d'Ag [II] réalisé en présence de deux halogénures.	78
Figure II.19 : (a) Spectre d'extinction d'un lot formé en suivant le protocole II (b) image MET et (c) distribution des tailles de cubes de 28 ± 12 nm.	79
Figure II.20 : Schéma du protocole de synthèse [III] réalisé en l'absence de chlorure.	80
Figure II.21 : (a) Spectres d'extinction de trois lots de nanoparticules d'argent issus du même lot d'EG. (b) Image MET (c) distribution des tailles des cubes d'environ 60 nm.	81
Figure II.22 : (a) Spectres d'extinction de nanoparticules d'Ag synthétisées selon le protocole [III] en présence de PVP 10k (bleu) et de PVP 55k (noir) (b) images MET des suspensions correspondantes.	82
Figure II.23 : (a) Spectres d'extinction et (b) image MET caractéristique de nanoparticules d'Ag synthétisé selon le protocole [III] en présence de PVP 10k.	83
Figure II.24 : Spectres d'extinction de suspensions de nanocubes d'Ag obtenus selon le protocole [III] réalisé en présence de PVP 10k interrompu à 20 min de croissance, après ajustement des paramètres de synthèse suivants : (a) augmentation de la concentration en NaSH dans le milieu réactionnel, correspondant à l'injection de 1, 2 et 3 équivalents de NaSH ; (b, c) diminution de la concentration en AgNO ₃ dans le milieu réactionnel,	

correspondant à l'injection de 1, 0,5 et 0,25 équivalents de AgNO ₃ , la concentration en NaSH étant fixée à 26 μM.	85
Figure II.25 : Schéma du protocole de synthèse [IV], après ajustement des paramètres de synthèse.	86
Figure II.25 : (a) Spectres d'extinction optique d'une synthèse réalisée selon le protocole [IV] à différents temps de croissance. (b) Image MET des nanocubes d'Ag à t = 15 min et (c) distribution des tailles des objets.	87
Figure II.26 : Diffractogrammes aux rayons X de lots de nanocubes d'Ag synthétisés selon les protocoles [III] et [IV], et images MET correspondantes.	87
Figure II.27 : (a) Spectre IR de nanocubes d'Ag de 27 nm préparés selon le protocole [IV] et de la PVP 10k. Les modes de vibrations d'élongation et de déformation sont respectivement notés υ et δ. (b) Image MET des objets protégés par une couche de PVP 10k, visible sur le contour des objets.	88
Figure II.29 : (a) Spectres d'extinction de 4 suspensions différentes de germes (b) images MET d'une suspension de germes de ~5 nm préparés suivant le protocole [V].	92
Figure II.30 : (a - c) Images MET de nanocubes d'Ag de 20 ± 3, 35 ± 5 nm et 60 ± 7 nm préparés suivant le protocole [VI], et (e - f) distribution des tailles des objets correspondants.	93
Figure II.31 : (a) Spectre d'extinction avant lavage de suspensions de nanocubes d'Ag de 20, 24, 28, 35, 45 et 60 nm préparés suivant les protocoles [V] et [VI], (b - g) Images MET des objets correspondants.	93
Figure II.32 : Evolution de la position de la LSPR de suspensions de nanocubes d'Ag de 20, 24, 28, 35, 45 et 60 nm (avant lavage).	94
Figure II.33 : (a) Spectre d'extinction optique de suspensions de nanocubes de d'Ag de 28 et 35 nm synthétisés dans les conditions standards et suite à l'injection de suspensions de germes d'Ag stockés 2 jours à 4°C. (b - e) Images MET des objets correspondants.	95
Figure II.34 : (a) Image MET d'une bipyramide triangulaire d'Ag isolée issue du lot de synthèse de cubes de 28 nm. (b) Schéma d'une bipyramide en vue du dessus, vue de côté et vue 3D, selon [155]. (c) Schéma de la structure d'un germe « monomaclé » (<i>single twinned seed</i>) en vue 3D, selon [154].	95
Figure II.35 : (a) Spectre IR de nanocubes de 24 nm préparés selon les protocoles [V] et [VI] et du CTAC. Les modes de vibrations d'élongation et de déformation sont respectivement notés υ et δ. (b) Image MET de cubes de 24 nm stabilisés par CTAC.	96
Figure II.36 : (a, b) Images MET haute résolution d'un cube de 20 nm synthétisé selon les protocoles [V] et [VI]. (c, d) Image MET haute résolution et analyse EDS de cubes accolés : le signal de l'argent figure en rouge et celui du chlore en vert.	97
Figure II.37 : (a) Substrat AMB : Si ₃ N ₄ /Cu (Ni)/Au, mouillabilité (b) avant et (c) après fonctionnalisation par le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécane-thiol. (d) Schéma en coupe du substrat après traitement hydrophobe.	99
Figure II.38 : Schéma illustrant le protocole [VIII] permettant l'évaporation d'une suspension de nanocubes d'Ag par drop-casting.	100
Figure II.39 : (a) Dispositif d'évaporation sur substrat AMB fonctionnalisé et (b) aperçu des dépôts après évaporation.	100
101	
Figure II.40 : Images MEB de superstructures de nanocubes d'Ag de 35 nm, réalisés à 28°C sous cloche, suivant le protocole [VIII] à différents grossissements (a) vue globale de l'échantillon (b) vue d'un supercristal de morphologie et d'empilement cubiques.	101
Figure II.41 : Images MEB de dépôts de suspensions de nanocubes d'Ag de 35 nm : (a) évaporation à l'air libre, sans cloche à 28°C pendant 1,5 h, et (b) évaporation à 28°C, sous cloche, d'une suspension riche en bipyramide d'Ag (~30%).	102
Figure II.42 : Images MEB de supercristaux de nanocubes de 35 nm, réalisés à 28°C sous cloche, suivant le protocole [VIII].	102
Figure II.43 : Images MEB de supercristaux de nanocubes d'Ag de (a) 32 nm et (b) 21 nm. La présence d'amas opaques, caractéristique du CTAC, est particulièrement visible à la surface des superstructures de cubes de 21 nm.	103

Figure II.44 : Schéma illustrant les différentes configurations des chaînes aliphatiques de CTAC en surface des cubes.	104
Figure III.1 : Schéma illustrant la compétition entre : (1) le murissement d'Ostwald sans diminution de la porosité du matériau, (2) la consolidation et la densification du matériau dans les conditions de frittage idéal. Schéma adapté de [181].	110
Figure III.2 : Illustration des différents chemins de diffusion pendant le frittage. Les mécanismes associés à chaque processus de diffusion figurent dans le tableau III.1.	111
Figure III.3 : Illustration du processus de densification et de la diminution de la porosité résiduelle par frittage.	113
Figure III.4 : Illustration du réseau de pores interconnectés et localisés le long des arêtes de polyèdres en compression. Schéma issu de [184].	113
Figure III.5 : Schéma des étapes successives de densification durant le frittage. Figure issue de [181].	115
Figure III.6 : Illustration des phénomènes de retrait et de dilatation de la phase solide au cours des différentes étapes du frittage. Figure adaptée de [181].	116
Figure III.7 : Illustration de l'avancement du frittage x/r de deux systèmes de granulométrie différente. Schéma issu de [183].	118
Figure III.8 : (a) Mesures expérimentales et loi théorique des températures de fusion de nanosphères d'or en fonction du diamètre des particules, par Ph. Buffat et J-P. Borel [186], et (b) prédiction théorique des températures de fusion et estimation du domaine de frittage de nanosphères d'argent en fonction de leur diamètre (modèle issu de l'équation III.7).	119
Figure III.9 : (a) Réseau compact de grains avant frittage en phase liquide, (b) mécanisme de dissolution-reprécipitation entre deux grains séparés par une phase liquide, (c) modification du rayon de courbure à l'interface solide/liquide et rapprochement des grains. Schéma issu de [182].	120
Figure III.10 : Images MEB d'extraits secs de suspensions de nanocubes d'argent (50 nm) après un traitement thermique, sous air, d'une durée variable (a) 2 h, (b) 4 h et (c) 8 h à 75°C. Encart de la Figure 10a : cliché TEM de la suspension de nanocubes de 50 nm.	123
Figure III.11 : Images MEB d'extraits secs de suspensions de nanocubes d'argent de 25 nm après un traitement thermique, sous air, d'une durée variable (a) 2 h, (b) 4 h et (c) 8 h à 75°C. Encart : micrographie TEM des nanocubes de 25 nm.	123
Figure III.12 : Courbes ATG d'extraits sec de suspensions de nanocubes d'argent stabilisés par de la PVP 10k (bleue) ou du CTAC (rouge). Comparaison avec le profil de décomposition thermique de la PVP 10k (vert) et du CTAC (orange) seuls. Les analyses ont été réalisées, sous air, avec une montée en température de 5°C/min.	125
Figure III.13 : (a) Schéma d'acquisition tomographique d'une cible par microscopie électronique en transmission à l'aide d'un porte échantillon chauffant, (b) principe de reconstruction 3D de la cible après acquisition.	126
Figure III.14 : (a) Image MET en champ sombre d'un nanocube d'argent de 42 nm stabilisé par du PVP, (b) reconstructions 3D de l'objet à différentes températures.	127
Figure III.15 : (a) Image MET en champ sombre d'un nanocubes d'argent de 20 nm stabilisé par du PVP et (b) reconstructions 3D de l'objet à différentes températures.	128
Figure III.16 : Image MET en champ sombre de nanocube d'argent isolé (a) 42 nm (b) 20 nm. Leur rayon de courbures au niveau des sommets est estimé par le cercle rouge.	128
Figure III.17 : Images TEM de la composante solide de la formulation CT2700R7M de Kyocera.	129
Figure III.18 : Dimensions caractéristiques du substrat AMB et de la puce ABB assemblés à l'aide de la pâte Kyocera. Schéma en coupe de l'assemblage.	130
Figure III.19 : Cycle thermique classique de frittage, sous air, adopté au CEA pour l'utilisation de la pâte Kyocera.	131
Figure III.20 : Vues MEB, en coupe, d'un joint fritté lors d'un assemblage, puce ABB/argent/substrat AMB, réalisé à l'aide de la pâte Kyocera. Les conditions de frittage sont celles du cycle de la figure III.19. Les porosités résiduelles, estimées par analyse d'image, figurent en bleu.	132

Figure III.21 : Clichés des différents dispositifs de concentration des suspensions de nanocubes : (a) évaporation sous vide, (b) évaporation sous flux d'argon et (c) ultrafiltration par centrifugation.	133
Figure III.22 : Schéma des différentes étapes d'ultrafiltration par centrifugation à l'aide d'un tube muni de membrane d'ultrafiltration.	134
Figure III.23 : Photographies d'une formulation de nanocubes d'Ag (25 à 30 nm) à 53 %m., (a) conservée dans une fiole sous Ar, et (b) déposée dans une coupelle aluminium avant extrait sec.	135
Figure III.24 : (a) Schéma du protocole [XII] de frittage d'une pâte de nanocubes d'Ag. (b) Clichés d'un échantillon pendant un cycle de frittage sur substrat AMB. (c) Vue de dessus de l'échantillon après frittage.	136
Figure III.25 : Cycles de frittage adoptés lors de cette première série de tests à 135, 150 et 185°C, sans puce Si au-dessus de la zone frittée.	136
Figure III.26 : Images MEB, en vue de dessus, de formulations « nano » traitées (a) 16 h à 135°C, (b) 2 h à 150°C, et (c) 2 h à 185°C.	137
Figure III.27 : Vues MEB en coupe, à différents grossissements, d'un échantillon fritté, à 185°C, pendant 2 h, à base d'une pâte de nanocubes d'argent.	139
Figure III.28 : Image MEB en haute résolution de la section polie. Estimation des densités en fonction du volume de porosité résiduelle.	140
Figure III.29 : (a) Photographie d'une formulation hybride chargée à 75% _m . en argent, (b) image TEM de la pâte, à base de nanocubes et de microparticules d'argent, diluée dans l'éthanol.	141
Figure III.30 : Thermogrammes ATG des formulations n°4 à 53% _m . (bleu) et n°7 à 75% _m . (violet) obtenus sous air (rampe de 5°C/min).	143
Figure III.31 : Comparaison des pertes de masses des formulation n°4 à 53% _m . (bleu) et n°7 à 75% _m . (violet), entre 100 et 500°C.	143
Figure III.32 : Cycle de frittage sous air, utilisés comme traitement thermique standard.	144
Figure III.33 : Images MEB en coupe de zones d'interconnexion frittées à 185°C, pendant 2 h, à partir des formulations : (a) à 53% _m ., (b) à 75% _m . (c) Comparaison avec une interconnexion frittée à 250°C, à partir de la formulation Kyocera à 90% _m .	145
Figure III.34 : Vues MEB en coupe d'une zone d'interconnexion frittée, à 185°C, à partir de la formulation à 75% _m . L'encadré blanc correspond au relevé EDS présenté dans la figure 35.	146
Figure III.35 : Analyse élémentaire par EDS de l'interface puce/interconnexion.	146
Figure III.36 : Images MEB en coupe d'une zone d'interconnexion frittée à 150°C à partir de la formulation à 75% _m . Les clichés sont réalisés (a) au centre et (b) au bord de la zone d'interconnexion.	147
Figure III.37 : Images MEB en coupe d'interfaces interconnexion/substrat frittés à partir de la formulation à 75% _m . à (a) 150°C et (b) 185°C	148
Figure III.38 : Diffractogramme RX d'un dépôt de formulation hybride n°7 fritté à 185°C sur substrat	149
Figure III.39 : Evolution de la zone de dépôt de la formulation à 53% _m . pendant la mesure de résistance.	150
Figure III.40 : Evolution de la résistance des dépôts de formulations concentrées à (a) 53% _m . et (b) 75% _m . pendant un cycle thermique à 185°C. Les résistances finales des dépôts frittés sont de : (a) 2,3 mΩ et (b) 3,1 mΩ.	151
Figure III.41 : Evolution de la résistance d'un dépôt de formulation concentrée à 75% _m , laissé sous air à T _{amb} pendant 7,75 h, puis séché à 60°C pendant 2 h avant un cycle de frittage classique à 185°C. R _f = 2,8 mΩ.	151
Figure III.42 : Images MEB de la surface d'un dépôt fritté de formulation concentrée à 75% _m , après un cycle de frittage à 185°C.	153
Figure III.43 : Schémas électriques (a) du démonstrateur côté puce (rouge) et substrat (gris), (b) des motifs carré (V1) et ronds (V2) des plots d'interconnexion en Au, et (c) d'un wafer 200 mm typique d'un lot de production. (d) Schéma en coupe des démonstrateurs avec et sans oxyde et (e) photographies de substrats et puces revêtus d'une couche de passivation SiO ₂ .	154
Figure III.44 : Résumé des différentes étapes de dépôt de formulation et d'assemblage du démonstrateur suivant le protocole [XVII].	155

Figure III.45 : Cliché représentant une vue latérale du démonstrateur après hybridation manuelle.	156
Figure III.46 : Vues en coupe, par MEB, d'interconnexions assemblées sous (a) 0,2 MPa, (b) 0,4 MPa et (c) 1 MPa, et frittées à l'aide d'un cycle thermique de 2 h à 185°C. Les zones centrales encadrées sont présentées figure 47.	156
Figure III.47 : Images MEB des zones centrales d'interconnexions assemblées sous (a) 0,4 MPa et (b) 1 MPa. Les densités d'interconnexions sont respectivement estimées à 62 et 90 %.	157
Figure III.48 : Images MEB d'un plot d'interconnexion fritté à l'aide de la formulation Kyocera.	157
Figure III.49 : Résumé des différentes étapes de dépôt de formulation et d'assemblage du démonstrateur suivant le protocole [XVIII].	158
Figure III.50 : Photographies des zones de dépôts après une étape de pré-séchage à 60°C pendant 15 s.	159
Figure III.51 : Image MEB d'un assemblage réalisé sous 2 – 2,4 MPa, et fritté à l'aide d'un cycle thermique classique à 185°C.	159
Figure III.52 : Images MEB en coupe de plots d'interconnexions de deux démonstrateurs réalisés dans les mêmes conditions expérimentales : assemblés suivant le protocole [XVIII] et frittés à l'aide d'un cycle thermique classique à 185°C.	160
Figure III.53 : Images MEB en coupe d'un plots d'interconnexions fritté à 250°C à l'aide de la formulation Kyocera.	161
Figure III.54 : (a) Schéma électrique du démonstrateur et positions des 4-pointes et (b) photographie du dispositif de mesure.	162

Introduction générale

L'intégration de semi-conducteurs représente un domaine d'étude central dans le développement de dispositifs électriques ou électroniques et cet assemblage des différents matériaux est connu sous le terme de « *packaging* semi-conducteur ». Il nécessite un grand nombre de compétences en physico-chimie et ingénierie de matériaux, afin de garantir l'efficacité et la fiabilité des dispositifs. L'interconnexion constitue la zone d'attache entre une puce et un substrat diélectrique ou un autre élément de l'assemblage. Elle joue plusieurs rôles essentiels au sein du dispositif. Elle assure les fonctions d'accroche mécanique, de conduction électrique et de dissipation du flux thermique entre la puce et le substrat afin d'évacuer efficacement la chaleur durant le fonctionnement du dispositif. Le brasage représente aujourd'hui le procédé conventionnel d'intégration de semi-conducteurs. Une large variété d'alliages a été développée ces dernières décennies pour améliorer les performances électriques et thermomécaniques des assemblages, tout en tenant compte du contexte environnemental actuel qui vise à limiter l'utilisation de substances nocives. Le procédé présente néanmoins deux principales limitations : (i) une température de brasage trop élevée pouvant nuire à l'intégrité du semi-conducteur (ii) une température d'utilisation de l'interconnexion limitée par la fusion du matériau. Le frittage d'argent constitue aujourd'hui une technologie alternative privilégiée au regard des excellentes performances mécaniques, thermiques et électriques obtenues. Le frittage consiste en une densification d'un matériau sans changement de phase donc, sans fusion - à l'inverse du brasage qui implique la fusion préalable du matériau avant sa densification. Les pâtes à fritter, notamment à base de nano- et microparticules d'argent, permettent ainsi d'assembler les composants à une température bien inférieure à la température de fusion de l'argent massif (962°C). Une fois densifiés, les joints d'argent frittés sont capables de résister à des températures supérieures à celles mises en jeu pendant le procédé d'intégration. Cette technologie a fait l'objet de nombreuses recherches cette dernière décennie et est aujourd'hui commercialisée sous forme de préformes, ou de pâtes à fritter applicables par sérigraphie ou par dispense automatisée. Les pâtes à fritter sont essentiellement composées d'argent en raison de ses excellentes propriétés physico-chimiques. L'argent possède en effet des conductivités électrique et thermique élevées. Il constitue également un excellent compromis du fait d'un coût de revient plus faible que l'or et d'une meilleure résistance à l'oxydation que le cuivre.

Comparaison de quelques propriétés physiques du cuivre, de l'argent et de l'or.

Métal	Température de fusion T_f (°C)	Module d'Young E (GPa)	CTE à 25°C (10^{-6} K^{-1})	Conductivité thermique k (W/m.K)	Conductivité électrique σ (10^6 S/m)	Avantages	Inconvénients
Cu	1083	110	16,4	385	58,8	Faible Coût Conductivité élec. et therm.	Sensible à l'oxydation
Ag	962	76	18,9	419	64,5	Conductivité élec. et therm.	Coût moyen
Au	1064	77	14,4	301	45,5	Excellente résistance à l'oxydation	Coût élevé

Aujourd'hui, l'électronique de puissance est l'application principale qui pousse les développements de l'interconnexion par frittage d'argent. Parmi les technologies développées, les formulations de pâtes d'argent, dites sans pression, permettent de réaliser une interconnexion frittée, en supprimant le risque de détérioration mécanique de la puce. L'abaissement de la température du procédé de frittage en dessous de 200°C représente également un enjeu important afin de faciliter le procédé d'intégration sur des assemblages complexes ou de petites dimensions et de limiter le risque de dégradation thermique des composants à assembler. Un frittage à plus basse température permettrait également d'adapter le procédé à l'intégration de systèmes plus complexes et plus sensibles à la chaleur. C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette étude, menée entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Pessac) et le CEA-Leti (Grenoble).

Le but principal de cette étude a été de développer un matériau et un procédé d'interconnexion à base de nanocubes d'argent et d'évaluer leurs potentialités pour le frittage basse température sans pression. Dans cette optique, nous avons visé trois objectifs:

- Le premier objectif a consisté à formuler une pâte à base de nanocubes d'argent afin d'en étudier le comportement lors de traitements thermiques, inférieurs à 200°C, sans pression appliquée. L'utilisation de nanoparticules de morphologie cubique – plutôt que sphériques – a pour objectif d'améliorer la réactivité et les processus de densification par frittage. Comme les zones de faible rayon de courbure des cubes, c'est-à-dire les arêtes et les sommets, sont plus réactives, elles sont susceptibles de diffuser à basse température au cours du frittage. La synthèse de dispersions concentrées de nanocubes d'argent a ainsi constitué une part importante du travail expérimental.

- Le second objectif a consisté à développer des pâtes à forts taux de charge en nanocubes et d'étudier leur comportement thermique à l'air (voie 1a). Plusieurs formulations ont été testées pour accroître la viscosité et la proportion de charges métalliques dans la pâte. L'introduction de particules micrométriques aux formulations a permis d'augmenter significativement la charge métallique totale de la pâte(voie 1b). Des essais de frittage ont également été menés en milieu ouvert ou fermé sur des dispositifs semi-conducteurs classiques, à l'air, et sans autre contrainte que celle nécessaire pour garantir le contact de l'assemblage puce/formulation/substrat.
- Enfin, le troisième objectif a été d'étudier les propriétés d'auto-assemblage des nanocubes d'argent en superstructures 3D, afin d'optimiser la pré-organisation de la charge métallique avant frittage et d'étudier ses conséquences sur les conditions de frittage et la densité finale de l'interconnexion (voie 2). L'empilement 3D organisé de cubes permet théoriquement de former un matériau sans porosité, capable de résister à de plus fortes contraintes (voie 2).

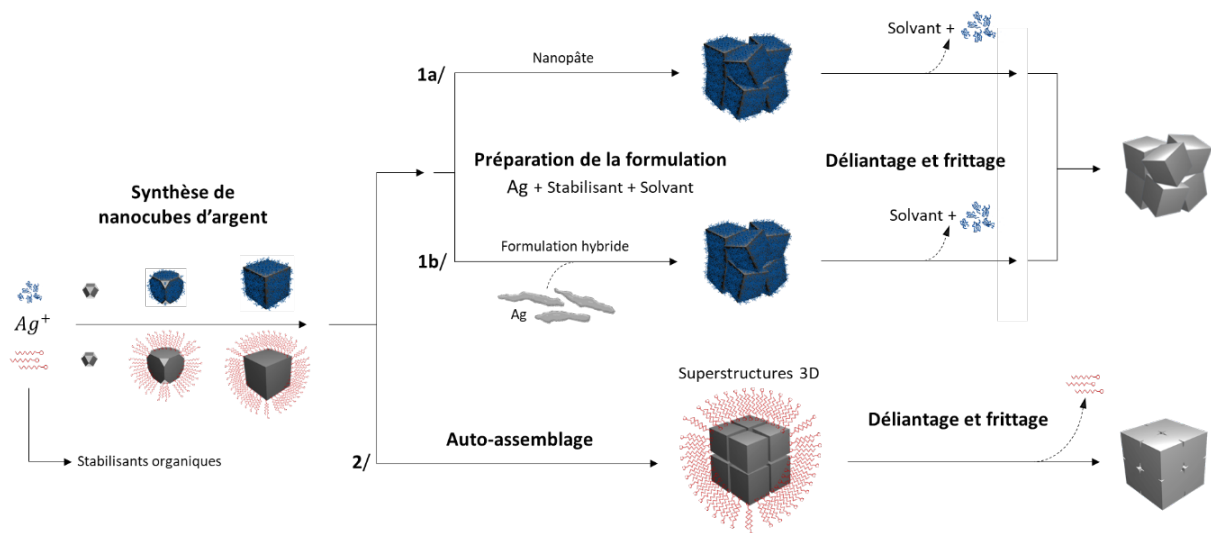


Schéma illustrant les 3 voies développées dans le cadre de cette thèse pour réduire la température de frittage de pâtes à base de nanoparticules d'argent.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres.

Le chapitre I présente l'état de l'art des problématiques rencontrées dans le domaine du packaging semi-conducteur, au sein de dispositifs classiques de l'électronique de puissance. Il présente notamment les différentes caractéristiques et contraintes subies par ces assemblages et décrit les pâtes de frittage à base de nanoparticules métalliques développées jusqu'alors.

Le chapitre II traite des synthèses mises en œuvre pour développer des dispersions concentrées de nanocubes d'argent et leur capacité d'auto-assemblage.

Le chapitre III décrit la formulation de pâtes à fritter à fort taux de charge métallique, l'étude de leur processus de frittage et les caractéristiques électriques des interconnexions obtenues. Elles sont comparées à celles de formulations commerciales.

Chapitre I

L'intégration de semi-conducteurs : du brasage au frittage d'argent

Introduction

Ce premier chapitre fait état des avancées et technologies utilisées dans le domaine de l'intégration et des caractéristiques principales des matériaux situés au niveau de la zone d'attache puce/substrat. Dans une première partie, nous aborderons le contexte technologique dans lequel s'inscrit cette étude. Une seconde partie présente les techniques d'intégration et les matériaux d'interconnexion développés et utilisés en électronique basse température (BT) et haute température (HT), en portant une attention particulière sur les techniques actuelles de frittage d'argent.

I – Contexte technologique : l'intégration de puces à semi-conducteurs

I.1 – L'électronique de puissance

L'électronique de puissance est une branche de l'électrotechnique qui développe des dispositifs permettant de convertir ou de moduler les flux d'énergie électrique et d'alimenter en énergie les fonctions d'un système électronique en s'appuyant sur différentes disciplines complémentaires (Figure I.1.a). Elle s'intéresse aux systèmes permettant la conversion de tensions, courants et fréquences d'un flux d'énergie électrique (Figure I.1.b). Bien que généralement appliquée à de hautes tensions et de hauts courants, l'électronique de puissance s'étend en fait sur une large gamme de puissance allant de la récupération d'énergie (μW), en passant par les équipements industriels (MW) et jusqu'aux hautes puissances des réseaux électriques (GW) [1, 2, 3, 4].

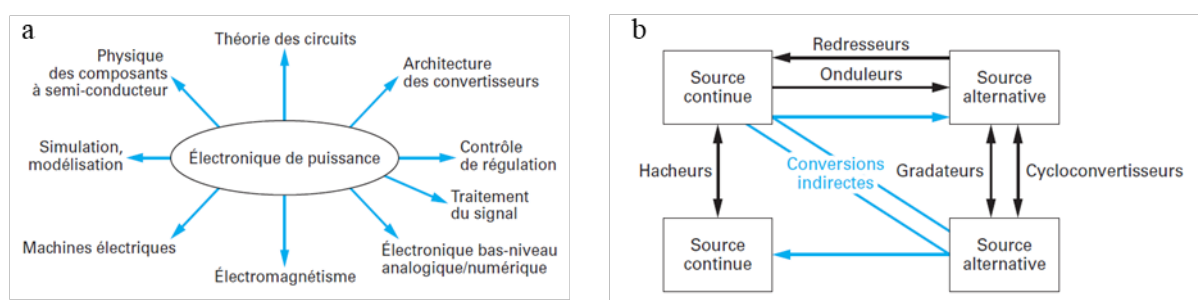


Figure I.1 : (a) Schéma descriptif des disciplines engagées au sein de l'électronique de puissance, (b) classification des types de convertisseurs de sources électriques. Schémas issus de [1].

L'électronique de puissance est née au début du XX^{ème} siècle avec le développement des premiers convertisseurs : les tubes à vides thermoïoniques qui assurent la fonction de redresser le courant. J.A. Fleming invente le premier tube à vide thermoionique en 1904. Son dispositif est constitué d'une

ampoule de verre contenant une anode et une cathode, cette dernière étant chauffée afin de créer un flux d'électrons dirigé vers l'anode. En 1912, E.F.W. Alexanderson met au point les premiers amplificateurs magnétiques et parvient à moduler une tension alternative haute fréquence pour des applications en radiotéléphonie [5]. Cela permet dès 1916 de raccorder les Etats-Unis à l'Europe. Les technologies à tubes et les amplificateurs magnétiques constituent les deux grandes familles de composants d'électronique de puissance. La fin des années 1940 marque l'arrivée d'une troisième catégorie de composants : les semi-conducteurs de puissance, un tournant amorcé par le développement du transistor bipolaire par *Bell Laboratories* [1, 3]. Les études sur les dispositifs d'anciennes générations sont rapidement supplantées par le développement de l'intégration de puces à base de silicium. Cette industrie progresse alors par bonds technologiques pendant toute la seconde moitié du XX^{ème} siècle et permet de développer des composants de plus petites dimensions, tout en améliorant leurs performances et leur fiabilité en fonctionnement normal à plus hautes puissances électriques [1, 6]. Le début du XXI^{ème} siècle compte un grand nombre d'études sur le développement de nouveaux matériaux semi-conducteurs à grand gap, dont les performances et la résistance aux environnements extrêmes sont accrues. Les recherches s'orientent aujourd'hui vers des matériaux semi-conducteurs à grand gap comme le carbure de silicium (SiC), l'arséniure de galium (GaAs), le nitrure de galium (GaN) ou encore le diamant [1, 3, 7 – 11]. La figure I.2 présente les innovations technologiques déterminantes pour l'électronique de puissance depuis la fin du XIX^{ème} siècle.

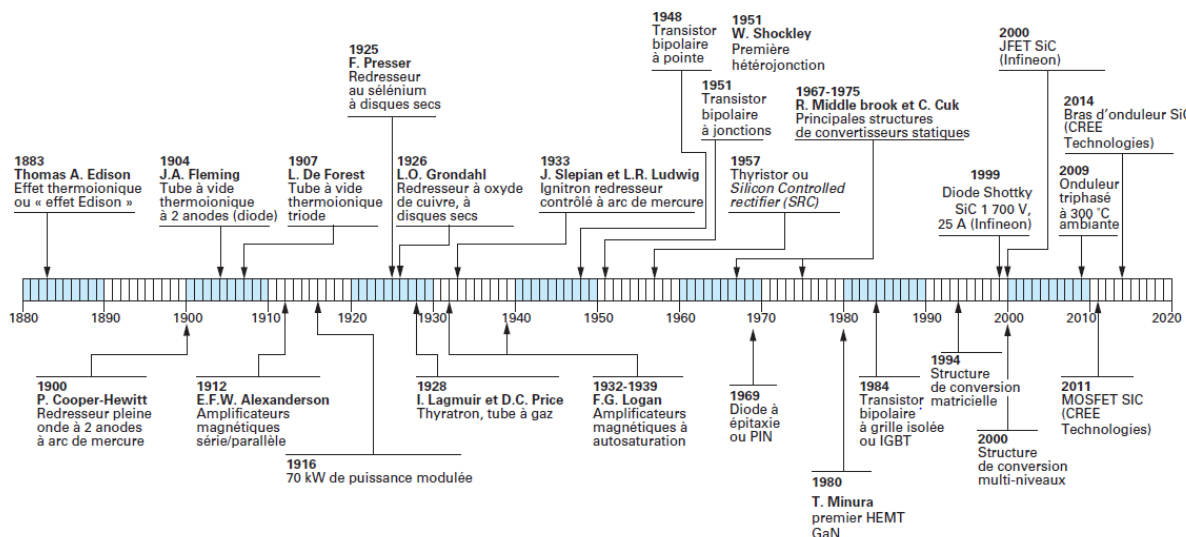


Figure I.2 : Frise chronologique des principaux développements technologiques réalisés en électronique de puissance au cours du XX^{ème} siècle. Figure issue de [1].

Du fait des problèmes énergétiques actuels – besoins accrus en énergie, émissions des gaz à effet de serre, raréfaction des énergies fossiles – l'énergie électrique connaît un développement accéléré en ce début de XXI^{ème} siècle. La volonté de passage au « tout électrique » et la conscience écologique

mondiale est soutenue par le protocole de Kyoto en 2005 et la COP 21 en 2015. L'électronique de puissance se voit alors propulsée au cœur de nombreux projets de développements technologiques dans des domaines d'applications divers : énergies renouvelables, stockage de l'énergie, véhicules électriques ou aéronautique. A l'ère de la miniaturisation des systèmes électroniques, l'industrie de l'électronique de puissance fait face à de nombreux défis technologiques. Elle est, non seulement, contrainte de produire un nombre plus élevé de convertisseurs pour un coût réduit, mais s'accorde également à augmenter le rendement et la puissance massique des systèmes conçus, ces systèmes étant destinés à fonctionner dans des conditions sévères en termes de températures, de contraintes thermomécaniques ou d'agressions chimiques [2, 4, 6 – 8]. Afin de faire face à ces enjeux, l'électronique de puissance s'appuie sur différentes disciplines scientifiques dont les mathématiques, la simulation, la mécanique, la physique et la chimie.

I.2 – Le *packaging* semi-conducteur

La recherche et les développements associés à l'assemblage, à l'isolation, à la connexion électrique et à la gestion thermique sont rassemblés sous le terme de « packaging ». Ainsi l'étude du montage de dispositifs de puissance s'accorde à optimiser l'assemblage, les performances électriques, thermiques et thermomécaniques des assemblages [2, 12, 14].

Un module de puissance est constitué d'un ou plusieurs composants dits actifs, les puces à semi-conducteur, connectés par un circuit électrique (Figure I.3). Dans un système de puissance, ces modules ont pour fonction principale d'alimenter le système en énergie électrique en jouant un rôle de conversion d'énergie. Ces convertisseurs utilisent le principe de découpage temporel de l'énergie : ils prélèvent périodiquement une énergie électrique primaire afin de générer un signal qui sera par la suite lissé ou modulé, ceci dans le but d'alimenter le système selon des paramètres électriques qui lui sont propres [1, 3, 4, 12].

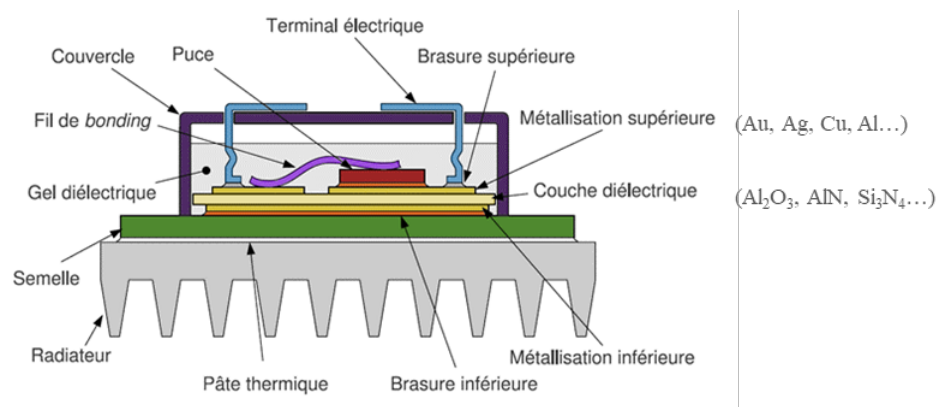


Figure I.3 : Schéma en coupe des différents composants d'un module de puissance classique. Schéma adapté de [12].

- La **puce à semi-conducteur** constitue le composant électriquement et thermiquement actif au sein de l'assemblage. Elle est majoritairement composée de silicium monocristallin, voire de matériaux à grand gap : GaN, SiC ou diamant pour des applications à haute température ($> 175^{\circ}\text{C}$) et/ou à haute tension ($> 200\text{V}$), en GaAs pour des applications en hautes fréquences [4, 7, 9, 10, 11, 13]. Le choix et le développement du matériau actif intégré dépend des propriétés intrinsèques du semi-conducteur utilisé en fonction du domaine d'application – basse ou haute température – et des tensions imposées au dispositif (Tableau I.1). Les propriétés de conduction électrique peuvent être modulées par le taux de dopage (types n et p) en élément porteur de charge durant la mise en forme du semi-conducteur par épitaxie ou par implantation ionique [6, 13]. Le semi-conducteur est fixé au substrat céramique par brasage ou frittage. L'attache mécanique ainsi que la connexion électrique et thermique au substrat sont assurées par la métallisation de la face inférieure du semi-conducteur. Par ailleurs, les surfaces exposées (non-attachées) du matériau actif sont généralement protégées par une couche diélectrique de passivation afin de limiter les phénomènes d'arcs électriques, ou claquage, et réduire les courants de fuite de surface [4, 10].

Tableau I.1 : Propriétés physiques à 25°C des principaux semi-conducteurs dédiés à l'électronique de puissance [3, 10, 11, 34].

	Si	GaAs	GaN	SiC-3C	SiC-6H	SiC-4H	Diamant
Energie de Gap (eV)	1,1	1,43	3,44	2,39	3,02	3,26	5,48
Densité (g.cm^{-3})	2,33	5,32	6,1	3,17	3,21	-	3,52
Conductivité thermique ($\text{W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	1,3 – 1,5	0,55	1,1	7	7	7	6 – 20
Coefficient de dilatation thermique CDT (10^{-6}K^{-1})	2,6	5,73	5,4 – 7,2	2,77	5,12	5,12	0,8
Température maximale de jonction ($^{\circ}\text{C}$)	150 – 175	350	>700	600	700	750	1100

- Le **substrat** supporte les différents matériaux actifs du module. Il est constitué d'une céramique isolante de type alumine (Al_2O_3), nitrure d'aluminium (AlN) ou nitrure de silicium (Si_3N_4), métallisée sur ses faces supérieures et inférieures (Cu, Al). Cette couche métallique est généralement complétée par une finition Au ou Ag afin de protéger le circuit électrique de l'oxydation et de faciliter l'accroche de la brasure sur le substrat. Les substrats les plus communément utilisés sont de types : substrats métalliques isolants (ISM, *Insulated Metal Substrat*), substrats à brasure active métallique (AMB, *Active Metal Brazing*), substrats en aluminium (DAB, *Direct Aluminium Bonded*), substrats en cuivre (DBC, *Direct Bonding Copper*) (Figure I.4) [3, 6, 9, 10, 12, 14].

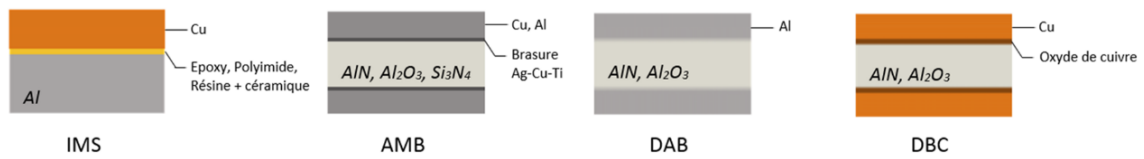


Figure I.4 : Schéma des principaux types de substrats. La finition Au ou Ag, non représentée ici, constitue la dernière couche protectrice de la métallisation supérieure et inférieure.

- L'**interconnexion**, ou zone d'attache, est généralement réalisée par brasage ou par frittage. Sa fonction est d'assurer la connexion électrique, la liaison mécanique et l'échange thermique entre les puces et le substrat, qui peut par exemple être fixé à la semelle par brasage, frittage ou à l'aide d'adhésifs conducteurs. L'interconnexion représente aujourd'hui une source majeure de défaillances des dispositifs de puissance, car elle constitue la zone d'interface entre le matériau thermiquement et électriquement actif et le substrat diélectrique [3, 4, 6, 14]. **C'est la partie à laquelle nous allons nous intéresser dans le cadre de ce travail de thèse.**
- Les **fils de « bonding »** assurent les liaisons électriques entre les puces, la métallisation supérieure du substrat et l'extérieur du module de puissance. Ils sont généralement en aluminium ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$), en alliage Al - Si1% pour une résistance mécanique améliorée ($20 < \varnothing < 500 \mu\text{m}$), ou en or ($10 < \varnothing < 50 \mu\text{m}$). Certains systèmes nécessitent l'utilisation de rubans de plus grandes dimensions afin de diminuer les inductances parasites [4, 10, 12].
- Les **terminaux électriques** assurent le rôle de liaison électrique entre l'intérieur et l'extérieur du module de puissance. Ils sont généralement réalisés en cuivre ou en cuivre allié et métallisé (Sn, Ag, Au, Ni) afin d'améliorer leurs propriétés de mouillage ou d'augmenter leur résistance à l'oxydation, à la corrosion et à l'usure [4, 10, 12].
- La **semelle** est l'élément qui assure à la fois le rôle de surface d'échange thermique et de liaison mécanique entre le substrat et le système de refroidissement du module. Généralement en cuivre recouvert d'une couche de nickel, elle peut être constituée d'AlSiC, un alliage plus léger utilisé dans les systèmes nomades [4, 10, 12].
- Le **couvercle** de protection permet de protéger et d'isoler électriquement l'intérieur du circuit électrique de l'environnement extérieur. Il est réalisé en un matériau polymère résistant jusqu'à 200°C et aux environnements chimiques agressifs. Aujourd'hui la plupart des couvercles sont réalisés en PTFE (polytétrafluoroéthylène) ou en PEEK (polyétheréthercétone). Le couvercle contient également un encapsulant, dont le rôle est de protéger le dispositif électrique des agressions

chimiques et limiter la formation d'arcs électriques. Il se présente généralement sous la forme d'un gel diélectrique stable sur une plage de température typique de -50 à +200°C, à base de silicone, parylène (poly(*p*-xylylène)), polyuréthane ou époxy [4, 6, 10, 12].

I.3 – Cahier des charges des assemblages

I.3.1 – Tenue en température

Dans le domaine de l'intégration de composants électroniques, la fiabilité et la durée de vie des modules commercialisés sont en grande partie imposées par les contraintes thermiques subies par l'assemblage. De manière générale, une température maximale de fonctionnement est imposée (i) par la tenue en température du semi-conducteur hors tension, (ii) par la tenue en tension maximale du semi-conducteur en fonctionnement (iii) par la limite de température d'utilisation des matériaux constitutifs du module [3, 4, 6, 12], dont les plus sensibles sont le boîtier et le gel diélectrique (Figure I.5).

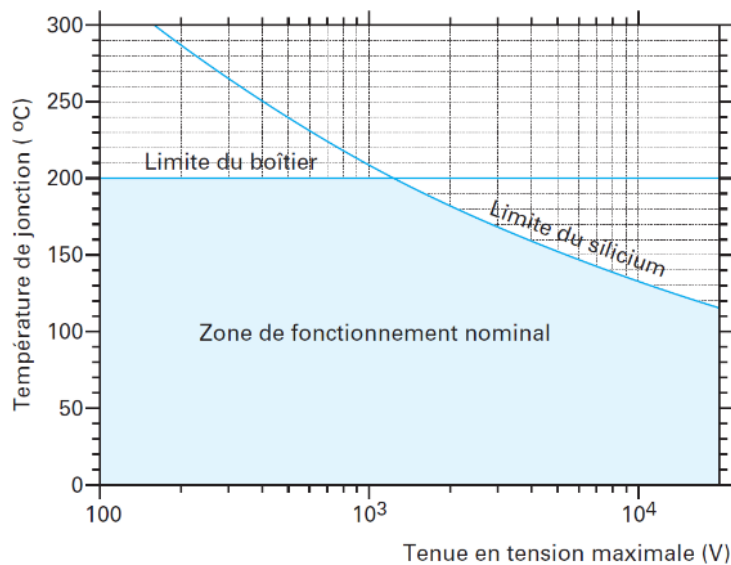


Figure I.5 : Domaine d'utilisation des composants de puissance au Si en fonction de leur tension d'utilisation. Figure issue de [12].

Les modules de puissance au silicium sont spécifiés pour des températures d'utilisation maximales comprises entre 150 et 175°C selon la tension imposée. Ce seuil de température permet alors de distinguer deux domaines d'utilisation du composant : l'électronique BT (< 150-175°C) et l'électronique HT. La haute température correspond au seuil à partir duquel la température du dispositif s'approche des limites physiques de fonctionnement des matériaux, situées aux alentours de 200°C pour le Si, et pouvant atteindre 500°C pour le SiC. Cette limite varie également selon le domaine d'utilisation

du module : électronique automobile, aéronautique, ferroviaire, forage (Figure I.6.a) [3, 6, 9, 10]. Du fait des puissances électriques mises en jeu, les matériaux constitutifs des modules de puissance sont soumis à des variations cycliques de température. Ces variations, provoquant un vieillissement prématuré des dispositifs, peuvent être dues à des contraintes thermiques extérieures, résultantes du stockage et de leur environnement d'utilisation : on parle de cyclage passif. Par ailleurs, les cycles thermiques dus à leur fonctionnement électrique peuvent induire des variations de température de grande amplitude, on parle ici de cyclage actif (Figure I.6.b). Il est donc essentiel que l'assemblage du module de puissance – puce, brasure supérieure, substrat, brasure inférieure, semelle – évacue efficacement la chaleur vers le radiateur. **La conductivité thermique des matériaux constitutifs de l'assemblage est donc un paramètre-clé pour le développement de tels dispositifs.**

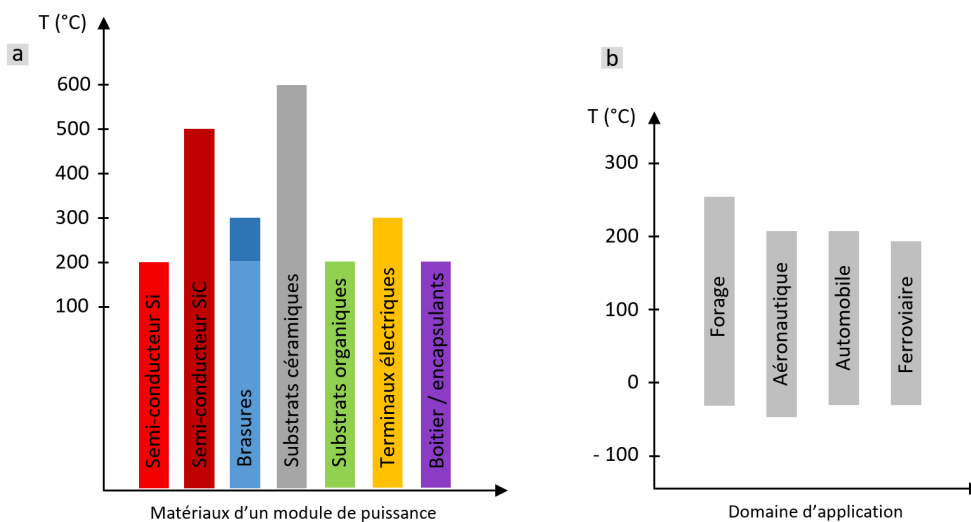


Figure I.6 : (a) Limite de tenue en température des principaux matériaux d'un module de puissance et (b) plage de cyclage thermique en fonction du domaine d'application. Schémas adaptés de [3].

I.3.2 – Dilatation thermique

Les éléments d'assemblage du module peuvent subir de fortes contraintes thermomécaniques lors de leur cyclage thermique, actif ou passif. Ces contraintes sont directement liées (i) à la géométrie des empilements et (ii) aux propriétés thermomécaniques des matériaux. Les variations cycliques de température au sein de dispositifs provoquent par alternance la dilatation et la contraction de chaque composant. L'amplitude de ces déformations est déterminée par le Coefficient de Dilatation Thermique (CDT) (*Coefficient of Thermal Expansion, CTE*) – propre à chacun des matériaux de l'assemblage. Le coefficient d'expansion thermique linéaire α d'un matériau supposé isotrope – exprimé en K^{-1} – est défini par la relation :

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad \text{Eq. (1)}$$

Une variation de température ΔT sur un matériau de longueur caractéristique L_0 entraîne ainsi une déformation ΔL du matériau considéré. Ces déformations peuvent provoquer des tensions mécaniques dans les différentes couches de l'assemblage, particulièrement au niveau de la zone de jonction : interface entre le semi-conducteur et le matériaux d'attache. Cet effet devient particulièrement néfaste pour l'intégrité du dispositif si les matériaux des couches successives présentent des CDT éloignés [3, 5, 6, 12, 20]. Dans ce cas de figure, une augmentation de la température de l'assemblage provoque une dilatation plus importante des matériaux de CDT élevés. L'apparition de zones de compression et de traction peut donc induire des tensions aux interfaces, des tensions internes, des effets de voilure ainsi qu'une rupture locale ou globale de l'attache entre deux matériaux (Figure I.7).

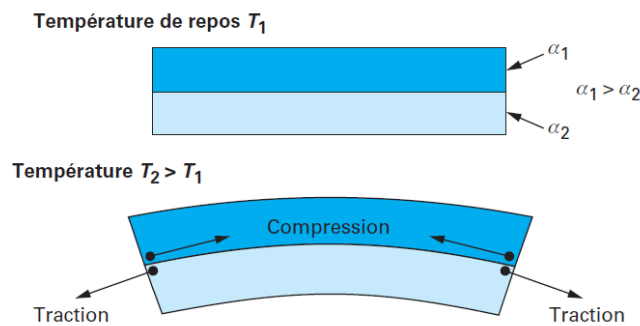


Figure I.7 : Phénomène de déformation et effet de voilure entre deux matériaux de coefficients d'expansion thermique différents Schéma issu de [12].

Le développement et l'intégration de dispositifs semi-conducteurs s'appuie nécessairement sur les propriétés thermomécaniques du composant actif. Dans notre cas, le silicium présente un CDT linéaire particulièrement faible : $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 20°C . Les matériaux des couches inférieures – fortement sollicités thermiquement car proches de la zone de jonction – doivent nécessairement avoir un CDT linéaire proche de celui du silicium. La norme actuelle au niveau de la zone d'attache de puces spécifie l'utilisation de matériau d'attache de CDT linéaires strictement inférieurs à $29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Le tableau I.2 recense les CDT linéaires des principaux matériaux utilisés au niveau de la zone d'attache de la puce.

Tableau I.2 : CDT linaires des principaux matériaux de la zone d'attache puce/substrat [3, 10 –12, 20].

Matériau	CDT linéaire (10^{-6} K^{-1})	Localisation
Si	2,59	Puce
SiC	3 – 5	Puce
GaAs	4 - 7	Puce
GaN	4,5 - 6	Puce
Al	23	Métallisation / substrat
Cu	16,5 – 17,8	Métallisation / substrat
Ag	18,9	Interconnexion / Métallisation
Au	14,2	Interconnexion / Métallisation
Sn-Ag(Cu, Bi)	22 – 24	Interconnexion
Sn63-Pb37	24	Interconnexion
Pb-Sn5(Ag)	22 - 29	Interconnexion
AlN	4,5 – 5,5	Substrat
Al ₂ O ₃	7,5 – 9,5	Substrat
Si ₃ N ₄	3 – 4	Substrat
AlSiC	6,5 – 10	Semelle

L'élément d'assemblage qui fait l'objet de cette étude constitue la jonction entre le matériau actif et le substrat diélectrique. La technique de report de puce utilisée a donc une incidence directe sur la fiabilité des assemblages, l'attache de puces assurant des rôles déterminants : fixation mécanique, conduction électrique et circulation du flux thermique entre la puce et le substrat [19 – 21].

I.3.3 – Tenue mécanique

La tenue mécanique des assemblages représente un critère de fiabilité essentiel dans le domaine de l'intégration de semi-conducteurs. La zone d'attache peut en effet subir d'importantes contraintes mécaniques pendant le fonctionnement ou le stockage des modules de puissance. En plus des contraintes thermomécaniques résultant des différences de CDT, l'assemblage peut être fortement sollicité mécaniquement, notamment sous vibrations, en environnement humide et corrosif, ou plus généralement à la suite de modifications chimiques ou structurales de l'interconnexion. L'ensemble de ces contraintes est donc susceptible de provoquer des tensions internes et/ou des phénomènes de délamination de la zone d'attache à court ou plus long terme. Par exemple, l'intégration d'une puce à l'aide d'un matériau sensible à l'oxydation peut causer des dilatations locales au niveau de la zone d'attache suite à l'accumulation d'oxygène au sein de l'alliage. Cet effet est généralement source de tensions internes qui fragilisent l'assemblage puce/interconnexion/substrat, risquant à plus long terme de rompre l'interconnexion. L'étude de la fiabilité des assemblages en situation de cyclage thermique, en environnement oxydant, humide ou bien sous vibrations est un moyen efficace de déterminer les limites de tenue mécanique des dispositifs assemblés. Afin de quantifier la résistance mécanique globale

d'un matériau, il est d'usage de mesurer sa résistance à la traction en mesurant à plusieurs reprises le point de rupture d'un matériau en fonction de la traction exercée sur celui-ci. En revanche, les dispositifs intégrés sont généralement de faibles dimensions. On a donc recours à la mesure de la tenue en cisaillement (*shear strength*), de l'ordre de quelques MPa à plusieurs dizaines de MPa pour les assemblages les plus résistants. On détermine alors le point de rupture d'une puce intégrée sur son substrat en fonction de la pression appliquée sur un bord latéral du semi-conducteur.

On retrouve une structure d'assemblage similaire au sein de dispositifs LED (Diode ElectroLuminiscente). Ces assemblages, dont les dimensions du matériau photoactif peuvent être significativement réduite, sont en effet amenés à subir des densités de courant, et des puissances dissipées ainsi que des contraintes thermomécaniques comparables [15,16, 19, 20].

II – Techniques actuelles d'interconnexion

II.1 – Les brasures

II.1.1 – Le procédé de brasage

Le brasage est aujourd'hui la méthode d'intégration la plus répandue pour l'assemblage de modules de puissance. Le procédé consiste à assembler deux pièces par l'intermédiaire d'un métal ou d'un alliage métallique d'apport, sous forme de films, de fils ou de pâtes à braser. L'alliage doit posséder une température de fusion inférieure à celles des deux pièces à assembler, permettant ainsi de préserver l'intégrité des composants de part et d'autre de la brasure. On différencie le brasage du soudage qui, effectué à plus haute température, implique la fusion des composants à souder. L'alliage de brasure employé doit remplir plusieurs critères essentiels pour garantir la fiabilité et les performances électriques, thermiques et mécaniques de l'attache [12, 17, 20, 21, 23 – 27] :

- Faible résistivité électrique afin d'assurer la circulation du courant entre la puce et les pistes métallisées du substrat,
- Bonne conductivité thermique pour dissiper efficacement le flux thermique de la puce vers le substrat, les matériaux support et le radiateur thermique [12, 17],
- Bonne tenue mécanique : ductilité et limite d'élasticité (module d'Young) adaptées aux autres matériaux, afin de compenser les différences de CDT de l'assemblage. Dans le cas du Si, le CDT de l'interconnexion doit être inférieur à $29.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [23 – 25],
- Bonne mouillabilité avec les métallisations de la puce et du substrat (Au, Ag, Cu, Al, Ni) [21],

- Bonne accroche mécanique sur les métallisations/finitions : mesurée par la résistance à la traction et/ou la tenue en cisaillement, idéalement $> 10 \text{ MPa}$ (10 N.mm^{-2}),
- Température de fusion inférieure à 350°C dans le cas de l'intégration de composants silicium ainsi qu'une faible plage de température solidus/liquidus et préférence pour les brasures eutectiques [26],
- Fiabilité en cyclage thermique,
- Capacité à limiter les phénomènes de migration d'éléments entre les zones d'attache et l'alliage, soit (i) pendant le procédé de brasage ou en condition de cyclage thermique (diffusion), soit (ii) pendant le fonctionnement du matériau actif (électromigration). Ces phénomènes peuvent être limités par ajout d'une barrière de diffusion sur les surfaces à braser [20, 27].
- Faible toxicité pour l'homme et l'environnement.

II.1.2 – Notion de température homologue

Le procédé de brasage est aujourd'hui une technique dont la fiabilité est maîtrisée dans les domaines de l'intégration de modules de puissance et de modules LED, les températures du procédé étant compatibles avec les températures maximales supportées par le semi-conducteur, soit $\sim 350^\circ\text{C}$ dans le cas du silicium. La température est le principal facteur responsable de la dégradation prématurée des brasures. Au-delà d'une certaine température, leurs performances peuvent être diminuées. Bien que les brasures communément utilisées puissent tolérer occasionnellement des températures proches de la température de fusion de l'alliage, une température maximale d'utilisation est généralement précisée en fonctionnement normal. Elle doit être nettement inférieure à la température de fusion de l'alliage de brasure. On appelle température homologue (T_h), le rapport entre la température d'utilisation (T_u) et la température de fusion de l'alliage (T_f) exprimées en Kelvin. T_h est spécifiée au voisinage de 0,8 dans le domaine de l'électronique de puissance [3, 6, 21, 22] :

$$T_h = \frac{T_u(K)}{T_f(K)} \quad \text{Eq. (2)}$$

Ainsi la température de fusion de l'alliage eutectique Sn63-Pb37 – comportant respectivement 63% et 37 %m. d'étain et de plomb – est de 183°C ($\sim 456\text{K}$), sa température d'utilisation est alors fixée à environ 92°C ce qui exclut toute utilisation à forte puissance électrique. Il est nécessaire d'avoir recours à des alliages de brasure haute température adaptés aux caractéristiques d'utilisation du dispositif (Figure I.8).

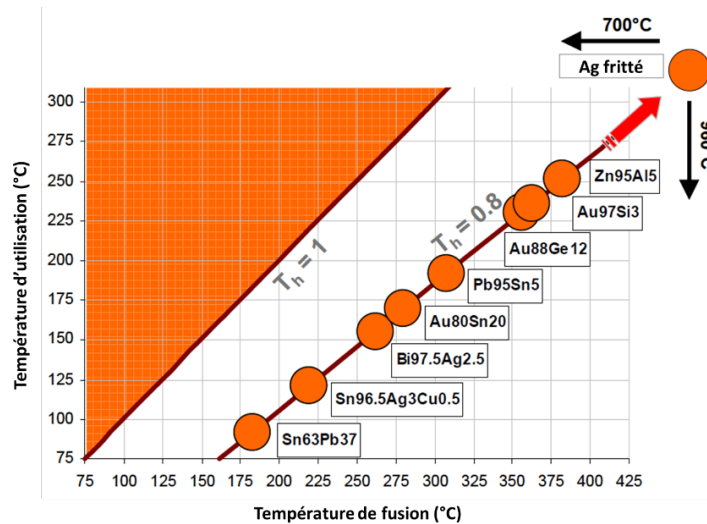


Figure I.8 : Températures maximales d'utilisation de matériaux d'attache de puces en fonction de leur température de fusion et de la température homologue définie : $T_h = 0,8$. La zone orange, correspondant à la fusion de matériau d'attache, est délimitée par : $T_h = 1$. Figure issue de [22].

Nous préciserons qu'en conditions de tests, les alliages sont soumis à des températures très proches de leur température de fusion afin d'en étudier leur fiabilité notamment en cyclage thermique [3, 6]. Les alliages de brasures peuvent être classés en différentes catégories en mettant en avant soit leurs propriétés mécaniques, soit leur température de fusion. On différencie par exemple les brasures « tendres » des brasures « dures » selon leur résistance de mécanique et leur propriété de dilatation, en tenant compte notamment de leur ductilité, de leur élasticité (module d'Young) et de leur capacité à compenser les différences de CDT des assemblages [3, 6, 12, 17, 21]. Une autre manière de les distinguer repose sur la température de fusion de l'alliage et la plage de transition solidus/liquidus qui détermine généralement le domaine d'utilisation et la température maximale de fonctionnement du dispositif. Par la suite, nous distinguerons deux catégories de brasures, dites basse et haute température, dédiées respectivement à l'intégration de systèmes électroniques basse et haute température.

II.1.3 – Les brasures basse température

Encore considéré comme la référence en électronique BT, l'alliage Sn63-Pb37 ($T_f = 183^\circ\text{C}$) n'est aujourd'hui utilisé que sur dérogation. L'utilisation du plomb est en effet fortement limitée suite à la directive RoHS (*Restriction of Hazardous Substances* - 2002) visant à limiter l'utilisation de six substances chimiques dangereuses pour l'homme et l'environnement durant la conception des systèmes électriques et électroniques : Mercure, Cadmium, Plomb, Chrome hexavalent, polybromodiphényles (PBB) et polybromodiphényléthers (PBDE). Aujourd'hui, un grand nombre de compositions

d'alliages sans plomb (*lead-free*) ont été étudiées et développées pour une utilisation à basse température.

Les alliages privilégiés aujourd'hui sont à plus forte teneur en étain pour une énergie de surface plus élevée et un meilleur mouillage sur les surfaces en cuivre que l'eutectique de référence Sn63-Pb37. Par ailleurs, il a été montré que les alliages de type Sn-Ag proche de l'eutectique, soit autour de 3,5% m. d'Ag, présentent un meilleur mouillage sur les finitions Au et Ag et de meilleures propriétés mécaniques après refroidissement. D'autres compositions ont également été étudiées, notamment Bi-Sn42 et In-Sn48 [6, 21]. Cependant, ces alliages sont peu privilégiés en raison de la faible disponibilité et par conséquent du coût élevé du Bi et de l'In. De plus, leur température de fusion sont jugées trop basses par rapport à la plage de température de l'électronique de puissance (150 – 175°C). Les brasures de type SAC pour Sn-Ag-Cu, conditionnées sous la forme de pâtes ou de préformes, constituent aujourd'hui une nouvelle référence pour l'électronique BT, car ils présentent un bon comportement en cyclage thermique et sous vibrations mécaniques [12, 17, 28, 29]. De manière générale, les alliages SAC présentent des propriétés thermomécaniques supérieures à l'alliage Sn63-Pb37 : CDT plus faible et conductivités électrique et thermique plus élevées. Le tableau I.3 compare les propriétés électrique, thermique et mécanique des principaux alliages de brasure BT.

Tableau I.3 : Propriétés des principaux alliages de brasure basse température [3, 6, 12, 17, 28 – 31].

Alliage de brasure	Température de fusion (Température homologue) - T_f (°C)	Module d'Young - E (GPa)	CDT à 25°C - (10^{-6} K^{-1})	Conductivité thermique - k (W/m.K)	Conductivité électrique - σ (10^6 S/m)	Avantages	Inconvénients
Sn63-Pb37	183 (92)	16 - 17	25	51 - 58	6 – 8	Coût Température de fusion basse	Présence de Pb
Sn-Ag(3,8-4,7)- Cu(0,5-1,7)	216 – 224 (118)	15 - 17	23	55	7 – 9	Disponibilité Mouillabilité Résistance mécanique Bonne compatibilité avec les finitions Au et Ag	Formation d'intermétalliques CuSn Coût T° de fusion élevée Microfissures
Sn-Ag3,5 eutectique	221 (122)	50 - 52	22	55	~8,0	Bonne compatibilité avec les finitions Au et Ag	T° de fusion élevée
Sn-Cu(0,7) eutectique	227 (127)	-	21	70	~7,5	Coût Intermétalliques stables	T° de fusion élevée
Bi-Sn42	138 (56)	39 - 42	14	34	2,61	Température de fusion basse	Coût Disponibilité de Bi
In-Sn48	120 – 122 (41)	-	20	34	6,79	Bonne résistance à l'oxydation (sauf en milieu humide)	Coût Disponibilité de In T° de fusion basse Fiabilité
Sn-In20-Ag2,8	175 – 187 (85)	27	23	55	6,96	Température de fusion basse	Coût Disponibilité de In
Sn-Ag2,5-Cu0,8-Sb0,5	217 – 220 (119)	30	23	55	~6,7	Pas ou peu d'oxydation et de corrosion	Toxicité de Sb Coût T° de fusion élevée

Il existe aujourd'hui une large variété de compositions SAC développées en fonction du domaine d'utilisation des dispositifs [23, 25, 28, 29]. Les propriétés de fusion de l'alliage ainsi que les critères de solidification sont liés à la proportion d'argent et cuivre incluse dans la composition totale de la formulation, proche de la composition eutectique ternaire correspondant à 3,6-3,7% m. d'Ag et 0,8-0,9% m. de Cu (Figure 12.a). En fait, il n'existe aucun composé ternaire dans le diagramme de phase de l'alliage Sn-Ag-Cu, mais uniquement des transformations biphasées, la composition eutectique ternaire présente alors une température de fusion de 217°C. La projection de la zone du diagramme à haute teneur en étain indique l'existence des phases Ag_3Sn et Cu_6Sn_5 à plus fortes teneurs respectivement en Ag et Cu (Figure 12.b). Un des enjeux dans le développement des alliages SAC est de contrôler la formation d'intermétalliques, en restant proche de la composition eutectique. La présence d'interfaces intermétallique/solution solide peut en effet constituer des zones potentielles de ruptures et de fissures au sein du matériau pendant le fonctionnement du dispositif. De plus, ce diagramme théorique est valide dans des conditions de refroidissement idéales de l'alliage, soit de l'ordre de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les conditions réelles de refroidissement des brasures sont généralement de quelques dizaines de $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La coexistence des différentes phases dépend donc fortement des conditions de refroidissement de l'alliage.

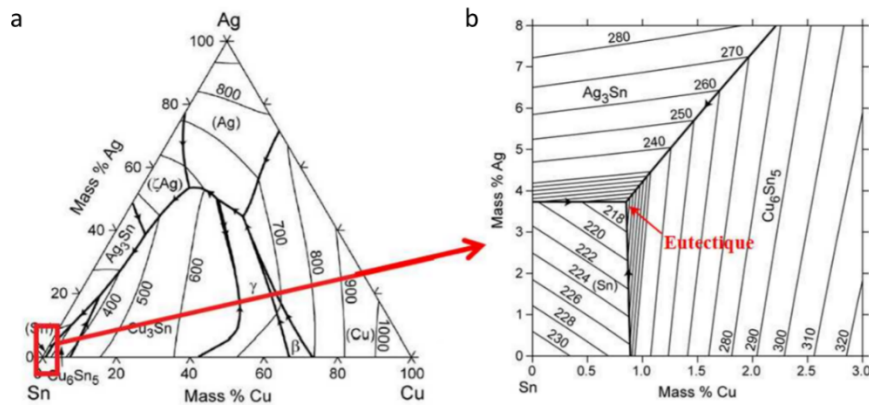


Figure 1.8 : (a) Diagramme ternaire Sn-Ag-Cu et (b) projection du liquidus dans la zone à forte teneur en Sn. L'agrandissement du diagramme montre l'existence de trois transformations eutectiques biphasées : $\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Sn}$, $\text{Liq} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Sn}$, $\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$, la transformation eutectique ternaire correspondant à l'intersection des trois lignes monovariantes est définie par : $\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Sn}$. [28].

Les alliages SAC peuvent également inclure des éléments additionnels dans le but d'abaisser la température de fusion de l'alliage (In, Bi) ou d'améliorer sa résistance à l'oxydation et à la corrosion (Sb). La composition précise de l'alliage base étain utilisé dépend alors fortement du domaine d'utilisation et des conditions environnementales de fonctionnement du dispositif intégré. On identifie cette famille de brasures comme la solution de report de puce par brasage la plus répandue, particulièrement pour des applications en l'électronique BT [21, 23, 25, 28].

II.1.4 – Les brasures haute température

II.1.4.1 – Les brasures à haute teneur en plomb

Les brasures à haute teneur en plomb sont encore considérées comme des alliages de référence en électronique HT, leur fiabilité étant connue et maîtrisée depuis plusieurs décennies. La majorité des brasures au plomb d'ancienne génération sont des compositions d'alliages de type Pb-Sn [21, 30, 31]. La température de fusion de la brasure augmente avec la teneur totale en plomb, depuis la composition eutectique Sn63-Pb37 ($T_f = 183^\circ\text{C}$) jusqu'au composé monophasé Pb100 ($T_f = 327,5^\circ\text{C}$) (Figure 12). Cet alliage possède plusieurs avantages, notamment une grande ductilité, une bonne résistance à la fatigue, un faible coût ainsi que des propriétés de conduction électrique et thermique adaptées à l'intégration de semi-conducteurs dédiés à la haute température. L'alliage Pb-Sn5 ($T_f = 312^\circ\text{C}$), comportant 5% m. d'étain, est encore considéré comme une composition de référence en électronique HT. Le faible pourcentage d'étain permet d'une part de conserver un mouillage efficace sur les surfaces en Cu et d'autre part de limiter la formation d'intermétalliques pendant le refroidissement de la brasure. La plage de composition biphasée est relativement étroite à haute teneur en plomb et la brasure se comporte davantage comme une solution solide après son refroidissement et présente moins d'inclusions intermétalliques (Figure I.9.a).

Afin d'améliorer leurs critères de solidification et leur fiabilité en cyclage thermique, une large variété d'alliages a été étudiée en incluant des éléments additionnels dans la composition parmi Ag, In, Sb et Ga (Figure I.9.b) [21, 28]. Bien que ces alliages soient encore utilisés de manière dérogatoire dans les secteurs militaire, aéronautique et aérospatiale, les brasures à haute teneur en plomb sont aujourd'hui remplacées par d'autres compositions alliages sans plomb conformément à la directive européenne RoHS.

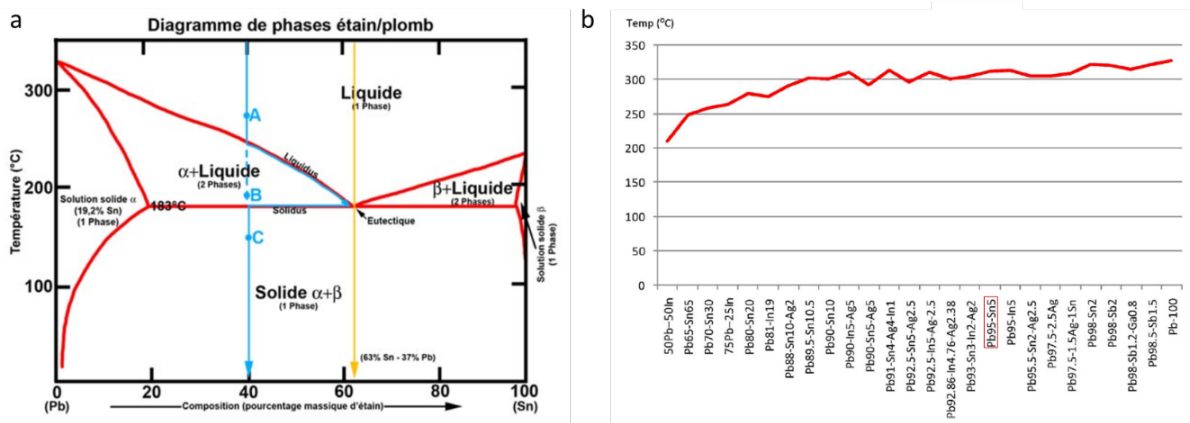


Figure I.9 : (a) Diagramme de phase Pb-Sn et (b) évolution de la température de fusion en fonction de la teneur en plomb et de la composition de l'alliage. Figure issue de [21].

II.1.4.2 – Les brasures sans Pb

Au cours des vingt dernières années, d’autres compositions de brasures ont été étudiées comme solutions alternatives à la large gamme d’alliages au plomb développés pour des applications en HT. Par ailleurs, ces compositions d’alliages *lead free* sont étudiées en parallèle des nouveaux défis technologiques imposés par l’intégration de matériaux actifs de nouvelle génération (AsGa, GaN, SiC), amenés à fonctionner dans des conditions environnementales et des conditions de cyclage thermique plus sévères que les dispositifs classiques au silicium. La recherche porte principalement sur l’étude de compositions d’alliages à base d’or [21, 24, 30, 34] et dans une moindre mesure aux alliages à base de zinc et de bismuth. Le tableau I.4 recense les propriétés électrique, thermique et mécanique de différents alliages de brasure étudiés ou développés pour l’électronique HT.

Tableau I.4 : Propriétés des principaux alliages de brasure pour des applications en électronique haute température [3, 6, 12, 21, 24 – 28, 31 – 38].

Alliage de brasure	Température de fusion (Température homologue) - T_f (°C)	Module d'Young - E (GPa)	CDT à 25°C - (10^{-6} K ⁻¹)	Conductivité thermique - k (W/m.K)	Conductivité électrique - σ (10^6 S/m)	Avantages	Inconvénients
Pb-Sn5	308-312 (192)	20	28,7	33 – 35	3 - 5	Tenue en milieu corrosif Microstructure stable Bonne mouillabilité	Présence de Pb Faible tenue thermomécanique
Pb-Ag2,5-Sn2	299-304 (185)	13,8	25	23	3,5	Fiabilité en cyclage thermique	Présence de Pb
Au-Ge(12-28)	356 (230)	-	13	44	2,27	Faible CDT	Coût
Au-Sn20	280 (169)	62 - 76	16 – 17,5	58	6,10	Conductivité thermique élevée Température de fusion basse	Fragilité de la phase Au-Sn5 Coût
Au-Si3	363 (236)	-	12,3	27	5,0 – 6,5	Faible CDT	Faible mouillabilité Coût
Zn-Sn(20-40)	~360 (233)	20 - 30	29 – 34	1 – 1,1	-	Bonne résistance à la traction	Oxydation de Zn Forte présence d'intermétalliques
Zn-Al4-Mg3-3Ga	309 - 349 (188)	-	-	0,77	-	Coût Abaissement de la température de fusion par ajout de Ga ou d'In	Corrosion et oxydation de Zn Mouillabilité
Bi-Ag(2,6-2,5)	263 (155)	-	-	0,07	0,9	Température de fusion basse Dureté proche de PbSn	Faibles conductivités thermique et électrique Coût
Bi-Ag(11-12)	~360 (233)	-	-	0,11	1,2	Dureté proche de PbSn	Faibles conductivités thermique et électrique Coût

Les alliages à base d'or représentent un axe d'étude majeur en raison d'excellentes propriétés de conduction thermique et électrique, ainsi qu'une forte résistance à la fatigue, à l'oxydation et à la corrosion [21, 24]. Les alliages contiennent une proportion d'or élevée, typiquement supérieure à 70 %m., ainsi qu'un ou plusieurs éléments additionnels, parmi lesquels Sn, Ge, In, Si, Ni, qui modulent la température de fusion de l'alliage entre 280°C (Au-Sn20) et 950°C (Au-Ni18). L'alliage Au-Sn20 représente une composition de référence pour l'intégration de LEDs de puissance (Figure I.10.a). Cependant, le coût de revient élevé et la température de fusion de l'alliage trop faible ($T_f = 280^\circ\text{C}$) limitent fortement son utilisation pour l'assemblage de modules de puissance haute température. De plus, la haute limite d'élasticité des alliages à base d'or ($E > 60 \text{ GPa}$) et la formation de phases intermétalliques indésirables, en particulier Au_5Sn , est une source potentielle de fissures et de délaminations en cyclage thermique [21, 30, 34] (Figure I.10.b). Les autres compositions d'alliages à base d'or présentent des températures de fusion élevées, supérieures à 350°C. Leur utilisation reste donc étudiée dans le cadre de l'assemblage de dispositifs spécifiques, notamment l'alliage Au-In pour l'intégration de puce GaAs ou encore les compositions Au-Si pour l'intégration de puce SiC. Le tableau I.5 présente l'évolution des températures de fusion des alliages à base d'or.

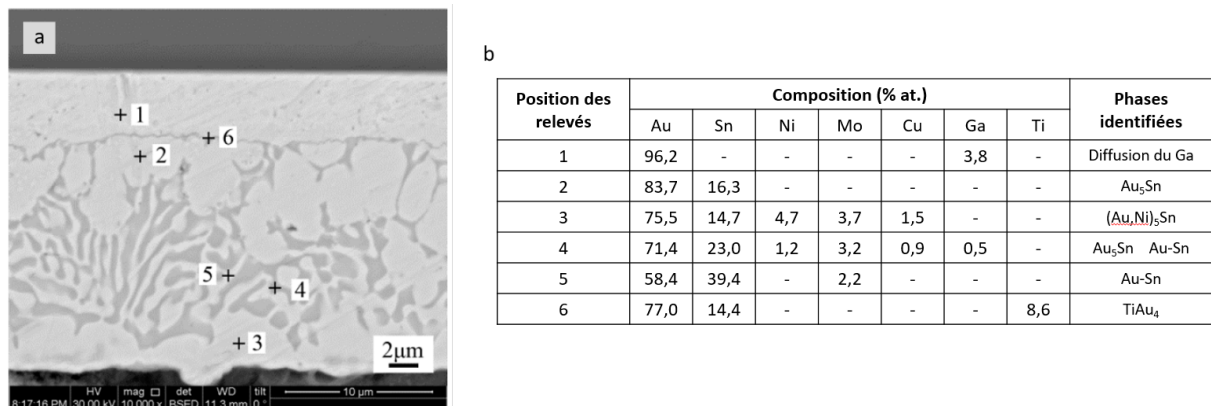


Figure I.10 : (a) Image MEB de la microstructure de l'alliage Au-Sn20 après brasage d'une puce GaAs sur substrat Cu-Mo et (b) relevé EDS de composition aux différents points indiqués. La présence de Ti résulte de la présence d'une barrière de diffusion TiW entre le matériau actif GaAs et sa métallisation Au afin de limiter la diffusion du Ga dans la brasure. La métallisation Ni du substrat Cu-Mo favorise une meilleure accroche de l'alliage Au-Sn sur le cuivre. Figure issue de [34].

Tableau I.5 : Evolution des températures de fusion des principaux alliages à base d'or étudiés en électronique haute température [16, 17, 21].

Composition	Température de fusion (°C)
Au-Sn20	280
Au-Ge12	356
Au-Si3	363
Au-In18	451
Au-Si2	~800
Au-Ni18	~950
Au100	1063

Les alliages à base de zinc ont fait l'objet de plusieurs études afin de développer une alternative à plus faible coût que l'or. On relève notamment le développement d'une série d'alliages de type Zn-Al, pouvant inclure un pourcentage minoritaire de Ga et de Mg, ainsi que des compositions riches en étain (Zn-Sn20-40) et en indium (Zn-In30) [21, 26, 27, 30, 35, 36]. Le zinc est un métal fortement sensible à l'oxydation, le couple Zn^{2+}/Zn présentant un potentiel particulièrement faible ($-0,76$ V/ESH) par rapport à la plupart des métaux situés au voisinage de la zone de jonction. Les alliages de brasage à base de zinc sont donc peu résistants à la corrosion et à l'oxydation, particulièrement en situation de cyclage thermique. L'addition d'Al permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation de l'alliage. Cependant un pourcentage trop élevé d'Al entraîne une importante chute des propriétés de conduction électrique et thermique [21, 26, 30]. Les compositions de type Zn-Sn présentent quant à elles de bonnes propriétés électrique et thermique ainsi qu'une adhésion efficace sur les surface Cu. La formation d'intermétalliques Cu-Zn après diffusion du cuivre dans l'alliage peut, en revanche, causer une fragilisation prématurée de l'attache en cyclage thermique, notamment les phases $CuZn_5$ et Cu_5Zn_8 [27, 30, 35, 36] (Figure I.11). De manière générale, ces alliages sont peu privilégiés dans le cadre de l'intégration de semi-conducteurs pour la haute température, en raison de larges plages de température de transition solide-liquide sur un grand nombre de compositions d'alliages et de propriétés de conduction thermique et d'attache mécanique plus faibles que les alliages à base d'or (Figure I.12). En revanche, l'ajout d'une barrière de diffusion à la surface de la métallisation cuivre peut fortement limiter la formation d'intermétalliques fragilisant l'attache de la puce. Cette finition supplémentaire au niveau de la zone d'attache améliore la fiabilité des alliages de type Zn-Sn en situation de cyclage thermique [21, 27, 30, 35].

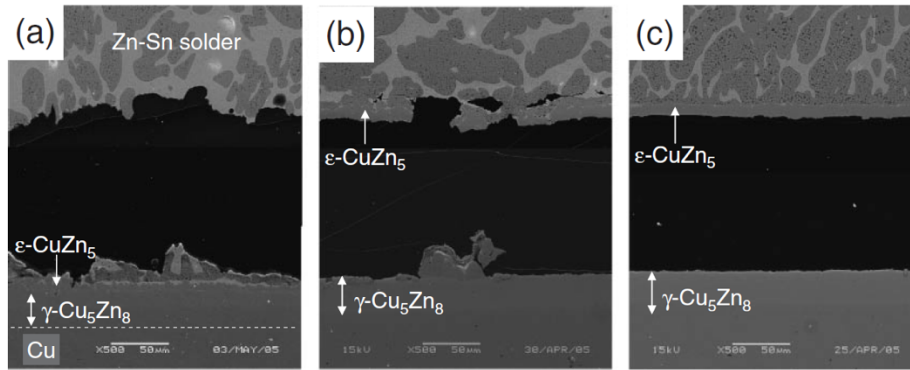


Figure I.11 : Fractographies MEB d'alliages Zn-Sn40 (a), Zn-Sn30 (b) et Zn-Sn20 (c) brasés sur surface en cuivre après test de traction. Les zones de délamination sont principalement localisées aux interfaces des phases intermétalliques CuZn_5 et Cu_5Zn_8 pour les compositions à 30 et 20 %m. de Sn. Figure issue de [35].

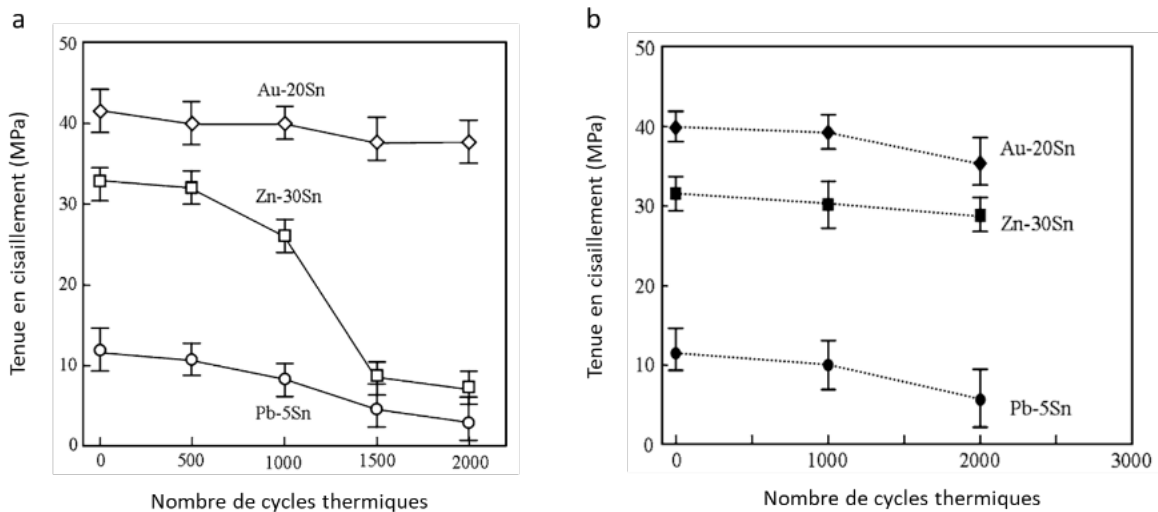


Figure I.12 : Tenu en cisaillement en fonction du nombre de cycles thermiques (-40 à $+125^\circ\text{C}$) (a) de l'alliage Zn-Sn30 seul et (b) après dépôt d'une barrière de diffusion Au/TiN sur le substrat Cu (b). Comparaison avec les tenues en cisaillement des alliages Au-Sn20 et Pb-Sn5 dans les mêmes conditions expérimentales. Figure issue de [27].

Les alliages à base de bismuth sont essentiellement des alliages de type Bi-Ag. Le bismuth est connu pour être un métal à faible température de fusion (271°C), relativement peu mouillant sur les métallisations courantes. L'augmentation du pourcentage d'argent dans la composition totale permet d'augmenter la température de fusion de l'alliage et s'accompagne (i) d'un meilleur mouillage, (ii) d'une meilleure ductilité et (iii) d'une conductivité électrique sensiblement plus élevée [21, 30, 37, 38]. Ils peuvent également introduire un faible pourcentage ($< 1\%$ m.) de dopant (Ge, Ce) afin d'améliorer les propriétés de mouillage sur les surfaces Cu. Par ailleurs, il a été reporté que les compositions d'alliages Bi-Ag(2,5-10) dopées au césium présentent une meilleure tenue en cisaillement que la référence Pb-Sn5

(Figure I.13.a). En revanche, les conductivités électriques mesurées pour la même série d'alliages sont inférieures à celle de Pb-Sn5 (Figure I.13.b). Aujourd'hui, les alliages à base de bismuth ne sont pas utilisés en raison de leur faibles conduction électrique et thermique, inférieures aux standards recherchés en électronique HT.

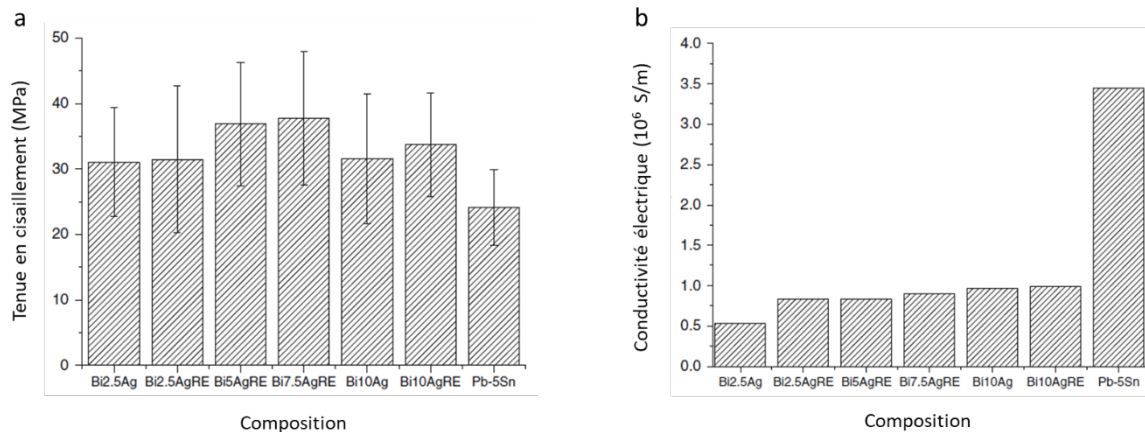


Figure I.13 : (a) Tests de résistance en cisaillement et (b) conductivité électrique de différents alliage Bi-Ag en fonction de la teneur totale en argent. RE (*Rare Earth*) indique une composition d'alliage dopée au Césium. Figure issue de [38].

Les alliages de brasure HT étudiés et développés jusqu'à présent se heurtent à de nombreuses difficultés de réalisation, l'objectif étant de développer des matériaux performants selon un grand nombre de critères : résistance aux environnement agressifs, attache et résistance mécanique élevée, fiabilité en cyclage thermique, conductivités électrique et thermique élevées. Aujourd'hui la recherche s'oriente également vers le développement de technologies alternatives de report de puces, toujours dans l'optique d'une amélioration de la fiabilité et des performances des dispositifs. La partie suivante présente les principales technologies de report de puces à l'étude depuis ces 20 dernières années.

II.2 – Techniques alternatives

II.2.1 – La brasure en phase liquide transitoire

Le TLPB – *Transient Liquid Phase Bonding* – est un procédé basse température ($< 300^\circ\text{C}$) basé sur les principes de brasage et de diffusion permettant la formation de phases intermétalliques hautes températures. Il nécessite l'utilisation (i) d'une puce et d'un substrat métallisés par un matériau à haute température de fusion (Au, Ag, Cu, Al, Ni, composite...), (ii) une préforme : un alliage d'apport à basse température de fusion. La température du procédé, qui dépend de la composition de la préforme, induit une fusion de la préforme et une diffusion vers les couches de métallisation à haute température de

fusion (Figure I.14). Une pression peut être appliquée afin d’améliorer le contact physique entre les matériaux d’assemblage. Le TLPB se présente comme un candidat privilégié en tant que technologie alternative de report de puces. Il fait l’objet de recherches actives notamment afin de maîtriser la formation d’intermétalliques stables, dont les températures de « refusion » sont supérieures à celles mises en jeu durant le procédé d’intégration [6, 21, 39 - 43]. Le tableau I.6 indique les températures de procédé d’assemblage et les températures de refusion des principaux matériaux transitoires obtenus par TLPB.

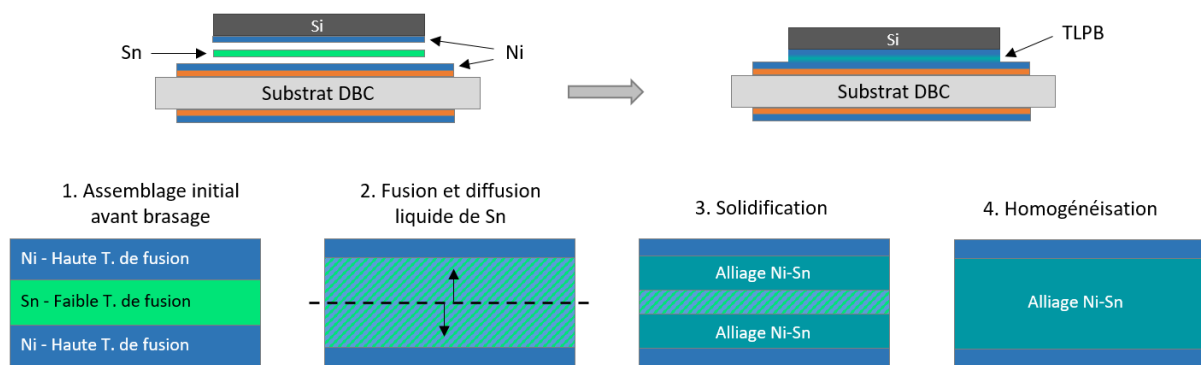


Figure I.14 : Principe de brasage en phase liquide transitoire d’une interconnexion Ni-Sn. Dans l’exemple présenté, les processus de fusion/diffusion, solidification et d’homogénéisation sont réalisés à la température de fusion de la préforme Sn (232°C), et sous pression d’assemblage de 100 à 300 kPa afin de maintenir le contact physique entre la préforme et les métallisations. Schéma adapté de [41].

Tableau I.6 : Températures du procédé d’assemblage et températures de refusion des principaux matériaux transitoires obtenus par TLPB [6, 21, 39 - 43].

Matériau Métal HT / Préforme	Température du procédé (°C)	Température de refusion (°C) [intermétallique]
Au / In	175	880
Au / Sn	250	419 [AuSn]
Ag / In	200	495
Ag / Sn	250	480 [Ag ₃ Sn]
Cu / In	180	277 [Cu ₉ In ₁₁]
Cu / Sn	280	415 [Cu ₆ Sn ₅] 676 [Cu ₃ Sn]
Ni / Sn	300	800 [Ni ₃ Cu ₃]

II.2.2 – La thermocompression d'or

Le procédé de thermocompression d'or (*gold thermocompression bonding*) consiste à assembler deux pièces dont les surfaces sont recouvertes d'une couche d'or de l'ordre de 100 μm d'épaisseur, sous pression (5-40 MPa), à des températures comprises entre 300 et 450°C. Une jonction d'or uniforme peut être constituée sous l'effet de la pression et de la température appliquée, par formation de liaisons métalliques entre les surfaces en contact (Figure I.15.a). Cette méthode d'intégration a fait l'objet de plusieurs études entre le début des années 1970 et 2010, comme procédé d'intégration d'un composant unique ou bien à l'échelle d'un wafer silicium. Parmi les résultats les plus remarquables, le groupe de Jakobsen est parvenu en 2004 à intégrer une puce silicium sur un substrat modèle en verre par thermocompression d'or à 298°C sous 4 MPa de pression appliquée. L'équipe obtient une interconnexion partiellement formée dont le rendement d'attache est estimé à 89%, calculé selon les dimensions de la puce intégrée et la résistance à la traction nominale du matériau d'interconnexion, ici l'or (Figure I.15.b). Bien que très efficace, cette méthode est aujourd'hui très peu utilisée pour l'assemblage de puces silicium car les pressions et les températures élevées du procédé sont incompatibles avec les limites physiques du matériau en termes de résistance à la pression et de tenue en température [6, 21, 44].

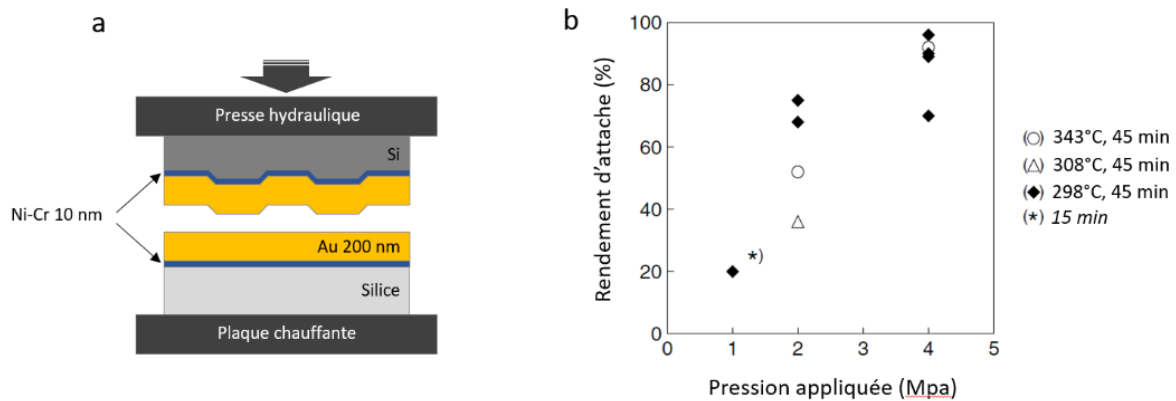


Figure I.15 : (a) Dispositif d'intégration d'une puce silicium par thermocompression d'or et (b) rendement d'attache d'une puce silicium 2 x 2 mm² en fonction de la pression et du traitement thermique appliqué [44].

II.2.3 – Les adhésifs conducteurs

Les ECAs – *Electrically Conductives Adhesives* – sont composés d'un adhésif polymère et d'une charge métallique conductrice, constituée de 20 à 80 %m. de particules d'argent. Le polymère assure la fonction d'attache mécanique tandis que la charge métallique apporte les propriétés de conduction

électrique par percolation. Le groupe 3M commercialise depuis plusieurs années des rubans double face en polyacrylate de différentes compositions en fonction du domaine d'application visé. Bien que les adhésifs conducteurs soient relativement fiables en environnement chimique agressif, leurs propriétés d'adhésion sont inférieures à celles des brasures. De plus, le développement de cette technologie se heurte à la difficulté de concilier une adhésion efficace et une bonne tenue en température. Ce procédé d'intégration n'apparaît comme étant viable que pour des applications à basse température et ne permet pas d'envisager d'utilisation au-delà de 110°C, voire 150°C pour certains adhésifs spécifiques, une défaillance récurrente des dispositifs intégrés provenant de la délamination partielle ou totale de la zone d'attache en cyclage thermique [4, 6].

II.2.4 – Les colles conductrices

Les colles conductrices sont constituées d'un liant polymère chargé en particules d'argent. La matrice polymère est généralement de type thermodurcissable à base époxy. Cette technologie offre de bonnes propriétés d'adhésion, un retrait limité pendant le durcissement de la résine pour un coût relativement faible de fabrication. Cependant, leurs performances électrique et thermique après intégration sont nettement plus faibles que dans le cas d'une intégration par brasage. Par exemple, la colle conductrice époxy chargée argent EPO-TEK E4110 (commercialisée par Epoxy Technology Corp.) présente, après durcissement, une conductivité électrique d'environ $0,07 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ et une conductivité thermique de $1,5 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La brasure de référence Sn63-Pb37 présente quant à elle une conductivité électrique de $6,7 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ et une conductivité thermique de $51 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [4, 6].

II.3 – Le frittage d'argent

II.3.1 – Généralités sur l'intégration par frittage d'argent

Le procédé d'intégration par frittage consiste à densifier une charge métallique à l'état solide, sous l'effet de la température et éventuellement de la pression. Les processus de diffusion solide permettent de consolider la phase métallique, diminuer sa porosité interne et créer de nouvelles liaisons métalliques. Le matériau fritté constitue ainsi l'interconnexion entre la puce et le substrat. Il possède alors des performances électrique et thermique proches de celles du métal massif, selon la technique de frittage réalisée, les niveaux de densification et les profils de porosité obtenus. Dans le domaine de l'intégration de composants à semi-conducteurs, la majeure partie des compositions de poudres/pâtes à fritter, développées à l'échelle commerciale ou en laboratoire, s'orientent vers le frittage d'argent, qui représente un compromis entre des performances électrique, thermique et mécanique élevées, une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, et un coût moyen. Les procédés d'intégration par frittage d'argent développés jusqu'à présent nécessitent l'application d'un traitement thermique typique comprenant une montée en température, un plateau généralement compris entre 200 et 300°C, et un refroidissement. Le principal avantage qu'offre cette technologie est la possibilité d'utilisation du joint d'argent fritté à des températures proches de la température de fusion de l'argent (962°C), soit à plus haute température que son procédé d'intégration [6, 14, 21, 22]. Le frittage d'argent apparaît donc comme une technologie alternative privilégiée en électronique HT. Les procédés d'intégration par frittage d'argent peuvent être distingués selon deux catégories : LTJT (*Low Temperature Joining Technique*), frittage basse température sous pression et LTPST (*Low Temperature and Pressureless Sintering Technology*), frittage basse température sans pression appliquée (Figure I.16).

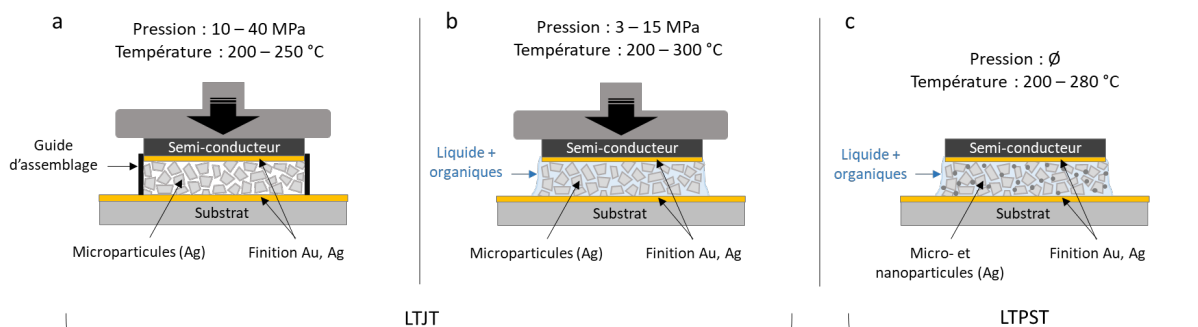


Figure I.16 : (a) Procédé de frittage de poudre sèche d'argent, (b) de pâte d'argent sous pression uniaxiale et (c) frittage sans pression de pâte hybride constitué de microparticules et nanoparticules d'argent. Les formulations de pâtes à fritter contiennent une phase liquide et des additifs organiques.

II.3.2 – Frittage LTJT de micro-pâtes et nano-pâtes d'argent

Le frittage d'argent de type LTJT utilise simultanément la pression et la température afin de densifier le matériau. Les premiers frittages d'argent sous pression (i.e. uniaxiale) ont été réalisés sur poudres sèches de microparticules d'argent (Figure I.16.a). Cependant, la forte pression nécessaire à l'assemblage, typiquement de 10 à 40 MPa, n'est pas adaptée à l'intégration de composants silicium [6, 21, 22, 45]. Ainsi, depuis une vingtaine d'années, les pâtes à base de particules micrométriques d'argent – appelées ici micro-pâtes d'argent - ont fait leur apparition. Elles comprennent une phase liquide faite de solvants organiques, d'agents réducteurs, de conservateurs, de macromolécules et d'additifs de frittage (Figure I.16.b). Leur rôle au sein de la composition de pâte est (i) d'induire des mécanismes physico-chimiques de différentes natures afin d'améliorer la densification des grains d'argent, (ii) d'améliorer les processus de densification de la charge métallique, notamment en favorisant des mécanismes de dissolution/reprécipitation et des réactions aux interfaces solide/liquide (*cf.* chapitre III, § I.2.4.5).

Des formulations de pâtes d'argent de type LTJT ont été développées par des groupes industriels tels que Bosch ou Heraeus [6, 46, 47]. Le premier s'est intéressé à l'influence de la morphologie des particules d'argent en étudiant les propriétés de densification de pâtes constituées de sphères et/ou de flocons micrométriques d'argent ($< 10 \mu\text{m}$), protégés par des acides gras à courtes chaînes hydrocarbonées (acides stéarique, oléique et palmitique). Les frittages sont réalisés sous puces silicium, à 230°C sous 30 MPa. L'étude démontre un frittage plus efficace lorsque les particules sont sphériques en raison d'un empilement plus compact de la charge d'argent ainsi qu'une meilleure répartition du stabilisant organique autour des particules [46]. Le groupe d'Heraeus a étudié, quant à lui, l'influence d'additifs de frittage (dont la composition chimique n'est pas précisée dans la notice technique) sur les propriétés d'attache mécanique du joint d'argent (Figure I.17). Pour différentes compositions de pâtes, la tenue en cisaillement des joints d'argent frittés sous puces silicium varie de 5 à 40 MPa en fonction de la pression d'assemblage [47].

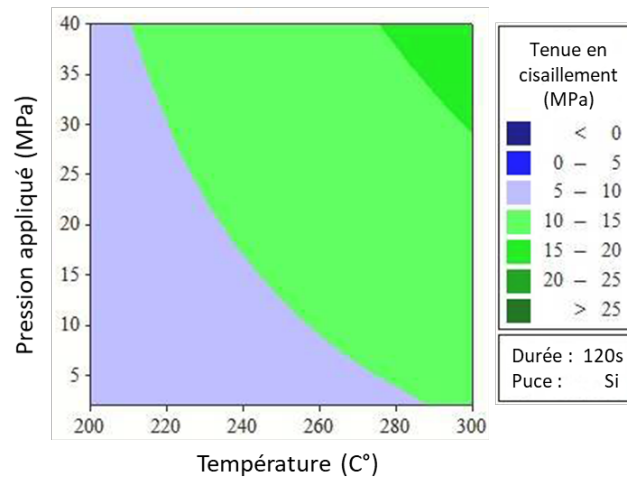


Figure I.17 : Comparaison des tenues en cisaillement de puces silicium intégrées par frittage d'argent via le dépôt d'une micro-pâte LTJT développée par Heraeus. Figure issue de [47].

Les technologies de report de puces par frittage de micro-pâtes d'argent sous pression présentent dans l'ensemble de meilleurs critères de fiabilité en cyclage thermique par rapport aux brasures traditionnelles dédiées à l'intégration (Pb-Sn5, SAC) [22, 46 – 50]. Le développement de formulations entièrement constituées de nanoparticules d'argent – appelées ici nano-pâtes d'argent - sont étudiées à l'échelle académique et dans le cadre de transferts technologiques et de partenariats industriels. Parmi ces travaux, plusieurs groupes ont étudié les propriétés de densification et d'accroche de joints d'argent frittés sous faible pression (< 10 MPa) à partir de formulations de nano-pâtes d'argent fournies par NBETech [46, 51 – 53]. L'équipe de Guo-Quan Lu est notamment parvenue à optimiser l'étape de séchage de la phase organique, en ajoutant un plateau de séchage de quelques minutes à 180°C , avant l'étape de frittage à 275°C sous pression (< 10 MPa) [51 – 53]. Une étude plus récente de l'équipe de Wei Guo s'est intéressée aux porosités résiduelles de joints d'argent frittés à 300°C et sous 3 MPa entre un substrat DBC et une puce SiC [54]. Leur formulation contient des nanoparticules sphériques d'argent (80 – 800 nm) stabilisées par PVA (poly(alcool vinylique)) ainsi qu'un solvant non précisé. Celle-ci est déposée par sérigraphie manuelle sur substrat DBC finition Au. La puce est déposée par-dessus de manière automatisée à l'aide d'une machine de *Pick and Place* afin de garantir l'alignement et le parallélisme de la puce SiC sur l'embase (Figure I.18).

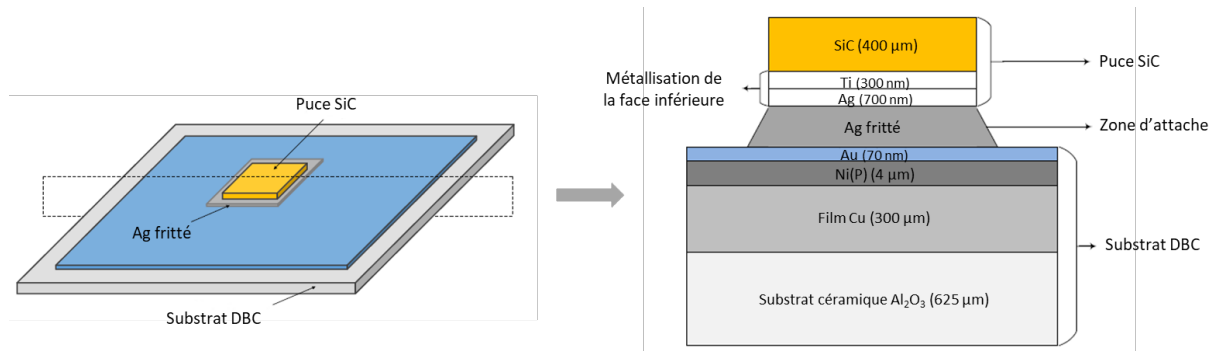


Figure I.18 : Schéma de montage du dispositif SiC intégré par frittage d'argent. La barrière de diffusion Ti sur la face inférieure de la puce silicium favorise l'accroche de l'argent sur la puce SiC et limite les phénomènes de diffusion de l'argent vers le semi-conducteur. La couche de Ni dopé au phosphore favorise l'accroche de la métallisation Au sur le Cu. Schémas adaptés de [54].

L'objectif de leur étude est de caractériser l'évolution de la porosité du joint d'argent pendant le vieillissement du dispositif sous air et sous vide à 350°C, afin de mimer les conditions de fonctionnement d'un module SiC à haute température. On observe une augmentation globale de la taille des pores après des temps de vieillissement longs (Figure I.19). Par ailleurs, la température de vieillissement, supérieure à la température d'intégration, et les durées des tests effectués continuent d'entretenir le frittage de la zone d'attache pendant plusieurs centaines d'heures. Ces conditions expérimentales ont pour conséquence un réarrangement de la zone métallique s'accompagnant d'une élimination lente des composés organiques résiduels. Cet effet s'accompagne d'une diminution de la tenue mécanique de la puce sur le substrat : la tenue en cisaillement de la zone d'attache initialement de 30 MPa, passe à 10 MPa (sous air) et 5 MPa (sous vide) après 1500 heures de vieillissement à 350°C [54].

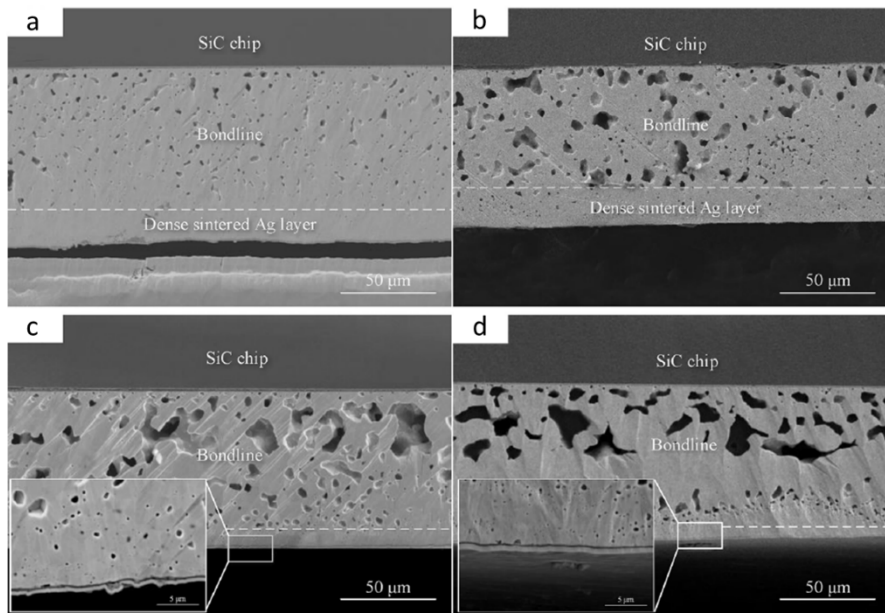


Figure I.19 : Images MEB de sections polies au niveau de la zone d'attache en Ag fritté entre puces SiC et substrat DBC après vieillissement à 350°C sous air pendant : (a) 200 h, (b) 400 h, (c) 800 h et (d) 1200 h. Les sections montrent une délamination de l'attache entre le substrat DBC et le joint d'argent fritté, résultant des étapes de découpe et de polissage des échantillons avant leur observation [54].

De manière générale, l'application d'une pression dans le procédé d'intégration par frittage pose de nombreux problèmes de compatibilité avec la résistance mécanique des composants actifs, les pressions mises en jeu causant un grand nombre de ruptures du semi-conducteur pendant l'intégration [21, 22, 49 – 55]. La recherche s'oriente depuis une dizaine d'années vers les technologies de type LTPST (Figure I.16.c). L'absence de pression dans le procédé d'intégration est compensée par la présence de particules nanométriques, dont les propriétés de frittage spontané s'observent à plus basse température. La partie suivante présente les avancées jugées les plus pertinentes en matière de développement de nano-pâtes et de formulation hybrides, sans pression, dans le cadre de l'intégration de composants semi-conducteurs par frittage d'argent.

II.3.3 – Frittage LTPST et formulations hybrides

Les travaux menés au CPES (*Center for Power Electronics Systems*) – consortium de cinq universités et de plusieurs dizaines d'entreprises orientées vers le développement et l'intégration de dispositifs de puissance HT – ont conduit à de nombreuses études pionnières sur le frittage de nano-pâtes d'argent. Nous citerons en particulier les recherches menées de 2002 à 2010 par le groupe de Guo-Quan Lu du sur les propriétés de densification de nano-pâtes d'argent formulées à partir de nanoparticules d'argent commerciales [56 – 61]. Les premières études publiées par l'équipe présentent

les niveaux de frittage et les porosités résiduelles de pâtes constituées de nanoparticules sphériques d’argent (30 – 100 nm). Les formulations incluent un solvant organique et un faible pourcentage (< 5%*m.*) de stabilisants organiques, sous forme d’acides gras à courtes chaînes hydrocarbonées, qui limitent l’agrégation des particules pendant leur manipulation ou leur stockage [56 – 58]. Les formulations contiennent également un liant sous la forme d’additifs polymères à longues chaînes et un diluant commercial permettant respectivement (i) d’augmenter la viscosité, et donc faciliter l’étalement de la pâte, (ii) d’éviter l’agrégation des particules (Figure I.20).

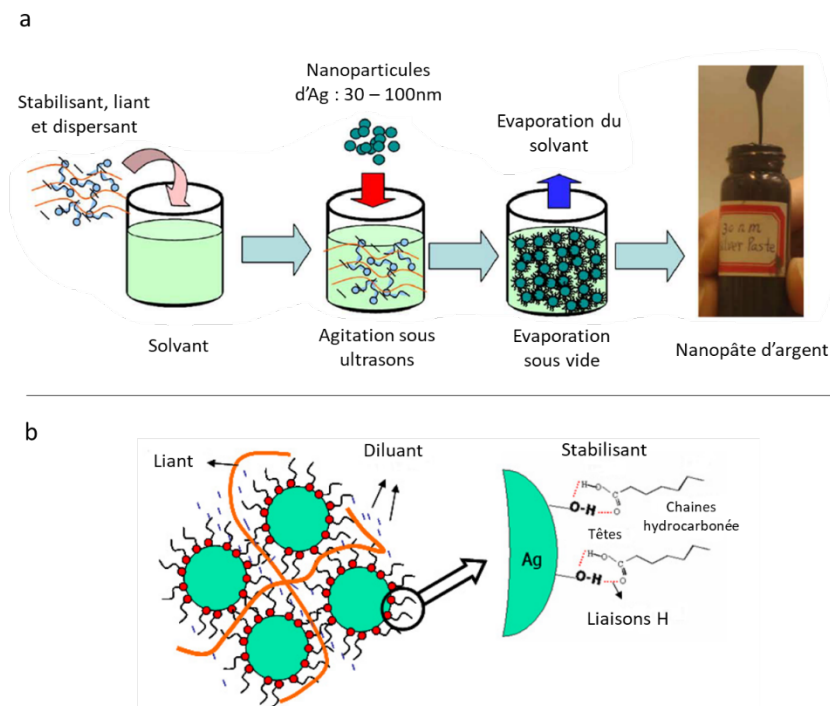


Figure I.20 : (a) Protocole de préparation des premières formulations de nano-pâtes d’argent développées par l’équipe du CPES, (b) fonctions des liants, diluants et stabilisants dans la formulation [56].

Les traitements thermiques réalisés sur de courte durée ont varié entre 200 et 400°C en fonction de la température moyenne de dégradation de l’ensemble des additifs organiques. Deux formulations dont les températures de dégradation de la phase organique se situent aux alentours de 300°C (formulation L) et 400°C (formulation H) ont été évaluées [58]. L’analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de dépôts frittés en environnement ouvert (sans puce) témoigne d’un niveau de frittage avancé et des densités typiquement comprises entre 70 et 95% en volume selon les compositions testées. Les densités estimées par analyse d’images sont supérieures dans le cas des formulations incluant des particules de faible diamètre (30 nm) à traitement thermique équivalent. De plus, la densité des joints d’argent frittés augmente significativement lorsque la température de dégradation du stabilisant organique est proche de la température du procédé. Cet effet se traduit par une élimination du matériel

organique pendant le procédé de frittage et par conséquent, une déprotection des nanoparticules d'argent qui facilite leur coalescence et leur frittage (Figure I.21).

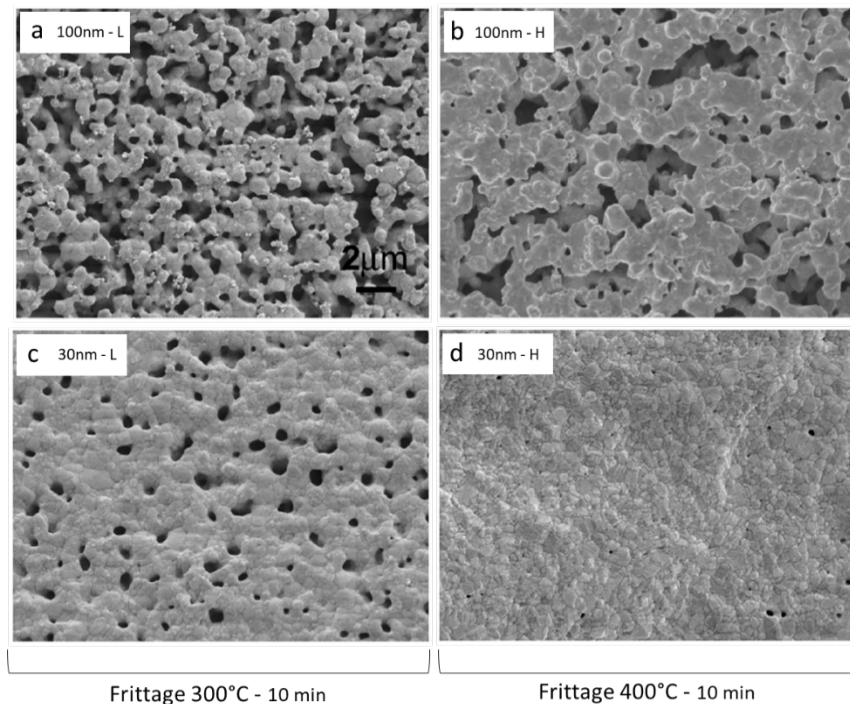


Figure I.21 : Images MEB en vue de dessus de formulations de nanosphères d'argent de 100 nm (a-b) et 30 nm (c-d) frittées en environnement ouvert pendant 10 minutes à 300°C (a-c) et (b-d) 400°C. Les indices L et H déterminent la température de dégradation du matériel organique inclus dans la formulation : Low (dégradation autour de 300°C) & High (dégradation autour de 400°C) [59].

Ces prototypes de formulations sont aujourd'hui commercialisés par a (gamme Nanotach) et présentent des compositions similaires en terme d'additifs organiques et de teneur massique en argent : de 71 à 78,5% m. d'Ag pour les premières générations de formulation [55 – 56], et de 78 à 84% m. pour les suivantes [59].

A l'échelle industrielle, les compositions de pâtes d'argent les plus performantes sont essentiellement de type hybride, incluant une charge majoritaire en particules micrométriques et une charge minoritaire en particules nanométriques. Les microparticules, moins chères à produire, permettent d'abaisser le coût massique des pâtes à fritter. D'après l'ensemble des travaux examinés, la présence de nanoparticules tend à favoriser un frittage de la charge nanométrique entre les microparticules d'argent. Ce type de formulation permet également de favoriser une meilleure compacité lors du dépôt de la formulation, la charge nanométrique occupant les zones interstitielles entre les grains micrométriques. Ce phénomène est notamment mis à profit par le groupe japonais Kyocera,

qui commercialise plusieurs formulations brevetées de pâtes d’argent hybrides dédiées à l’intégration. Elles sont constituées de nanotriangles (50 nm – 1 µm) et de flocons micrométriques [WO 2019/065221]. La charge nanométrique, plus réactif, constitue les ponts de frittage entre les microparticules (Figure I.22). Le tableau I.7 recense les principaux fournisseurs de pâte d’argent dédiées à l’intégration de puces testés au CEA Leti.

Tableau I.7 : Principaux fournisseurs de pâte d’argent et types de technologies avec (LTJT) ou sans pression uniaxiale (LTPST) testé au CEA Leti.

Fournisser	Gamme : Type de procédé
Alpha	<i>Argomax</i> : LTJT <i>Fortibond</i> : LTPST
Kyocera	<i>Série CT2700</i> : LTPST
Heraeus	<i>mAgic</i> : LTJT + LTPST
NBE Tech	<i>Nanotach</i> : LTPST
Nihon	<i>Alconano</i> : LTPST

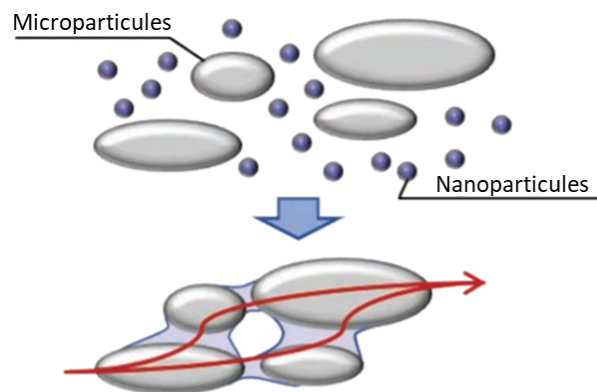


Figure I.22 : Schéma de la stratégie de frittage des formulations du groupe Kyocera (source : Kyocera).

Plusieurs études datant des dix dernières années témoignent d’avancées dans le développement de pâtes d’argent dédiées à l’intégration de puces par frittage sans pression [62 – 66]. Ces travaux semblent également privilégier les formulations de type hybride selon différents ratios micro-/nanoparticules dans la composition totale de la pâte. L’équipe de Katsuaki Suganuma de l’université d’Osaka s’est notamment intéressée au frittage de formulations hybrides constituées de flocons micrométriques de 6 à 8 µm (*flakes*), et de particules submicrométriques sphériques de 300 nm d’argent (Figure I.23.a-b) [62, 63]. Les premiers dispositifs assemblés ont été frittés sous air, entre 220 et 380°C, à très faible pression d’assemblage (0,07 MPa), entre une puce SiC de petite dimension (3x3mm²) et un substrat DBC Cu/AlN/Cu. Le groupe a notamment étudié l’influence du solvant : l’éthanol et l’éthylène glycol (EG),

sur la résistivité électrique de l'attache en argent fritté en fonction de la température du procédé (Figure I.23.c) [63]. Ils ont ainsi observé une chute de la résistivité à plus basse température lorsque l'EG est introduit dans la formulation. L'EG est en effet un solvant de type polyol réducteur lorsqu'il est thermiquement activé ; la réduction de la charge d'argent associée à une évaporation plus lente tend à améliorer la coalescence et le frittage des grains d'argent.

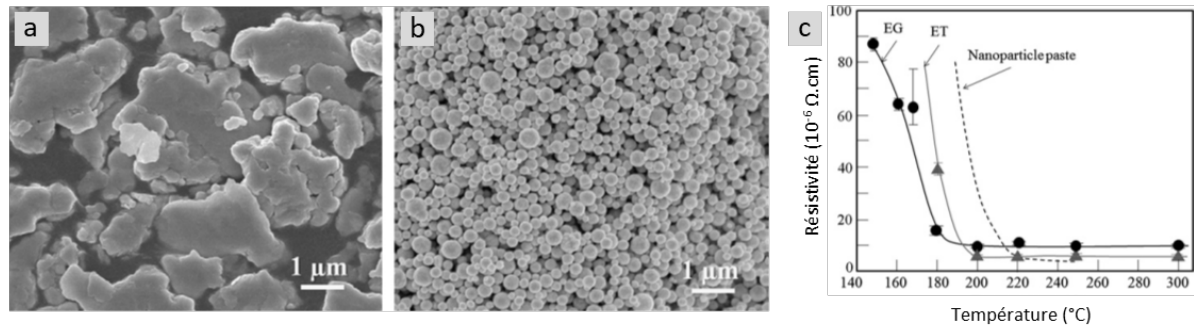


Figure I.23 : Images MEB des microparticules (flakes) et nanoparticules d'argent (a-b) et évolution de la résistivité des formulations hybrides frittées en fonction de la température de frittage et du solvant incorporé : éthanol (ET) ou éthylène glycol (EG) [62].

Le groupe s'est également intéressé à l'influence du ratio particules micrométriques/submicrométriques sur la résistivité de l'attache et a constaté que les ratios optimaux se situent entre 30:70 et 70:30. Les tests mécaniques sur les interconnexions frittées montrent des tenues en cisaillement supérieures à 30 MPa lorsque le frittage est réalisé entre 300 et 380 $^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes. Dans une étude plus récente, le même groupe a développé une formulation de composition voisine, comportant un ratio 1:1 de flocons d'argent de 6 μm et de particules sphériques de 300 nm. Il a montré l'intérêt d'incorporer un solvant de type éther (CELTOL-IA) à la place de polyols classiques comme l'EG [63]. Ce solvant présente la particularité de se décomposer selon un mécanisme de dégradation exothermique, à l'inverse de solvants classiques dont les mécanismes d'évaporation sont endothermiques. Selon l'équipe, ce mécanisme permet de limiter les pertes thermiques pendant la montée en température et l'évaporation de la phase liquide, et par conséquent, de favoriser une densification plus homogène à faibles températures de frittage. Le groupe est parvenu à réaliser des interconnexions d'argent frittées à 180 et 250 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h. La porosité totale de la zone frittée diminue avec l'augmentation de la température du procédé, et les conductivités électriques sont respectivement de $\sim 12 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}$ et $\sim 20 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}$ (Figure I.24).

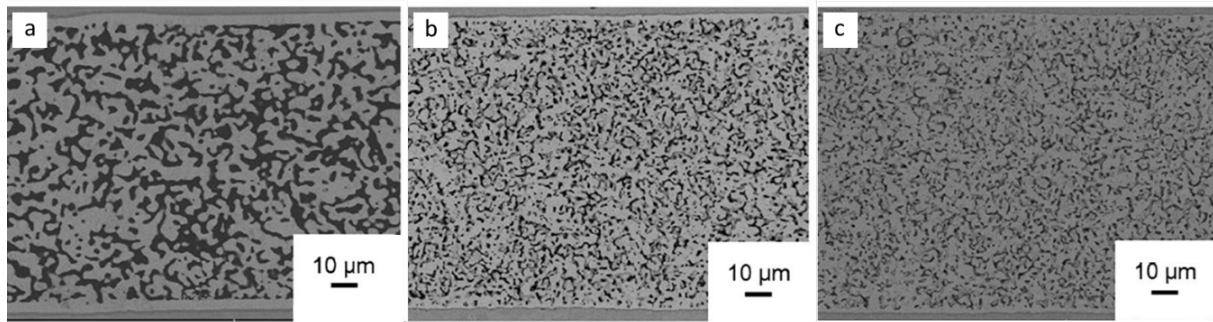


Figure I.24 : Images MEB de la microstructure des joint d'argent frittés pendant 1 h et diminution de la porosité totale lorsque que le plateau de frittage est réalisé à : (a) 180°C, (b) 200°C et (c) 250°C [63].

Le groupe de Guo-Quan Lu a récemment développé plusieurs formulations de pâtes d'argent hybrides contenant des plusieurs distributions de taille de particules sphériques [64 – 66]. La composition la plus performante est constituée de microparticules de 1 à 5 µm et de nanoparticules de 20 à 100 nm. Bien que la nature des additifs organiques ne soit pas connue, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que le matériel organique représente ~12 %m. de la formulation. Celle-ci a été déposée entre la surface cuivre nue de substrats DBC et une puce IGBT (Transistor Bipolaire à Grille Isolée). Les frittages sont réalisés entre 200 et 300°C, sous air et sous N₂, pendant 20 minutes. L'observation MEB des microstructures frittées montre une coalescence des grains d'argent plus avancée lorsque le traitement thermique est réalisé sous air, à température équivalente. Cet effet résulte d'une dégradation plus efficace du matériel organique grâce à des mécanismes d'oxydation (Figure I.25). Les puces frittées montrent des tenues en cisaillement comprises entre 20 et 55 MPa lorsque les frittages sont réalisés respectivement entre 200 et 300°C. Par ailleurs, les dispositifs assemblés montrent plusieurs zones de délamination du joint d'argent, lorsque la formulation est déposée sur une surface en cuivre non protégée (Figure I.26). Cet effet résulte d'une oxydation rapide du cuivre à l'air lorsqu'il n'est pas recouvert d'une couche protectrice. Cette couche d'oxyde limite l'accroche de l'argent sur le substrat et diminue la tenue en cisaillement de l'assemblage. La présence d'oxyde limite en effet la diffusion de l'argent et la formation de nouvelles liaisons métalliques pendant le frittage aux interfaces de l'interconnexion. L'ajout d'une métallisation Au/Ni ou Ag/Ni à la surface du cuivre permet d'améliorer l'attache du joint d'argent fritté sur les substrats de types DBC.

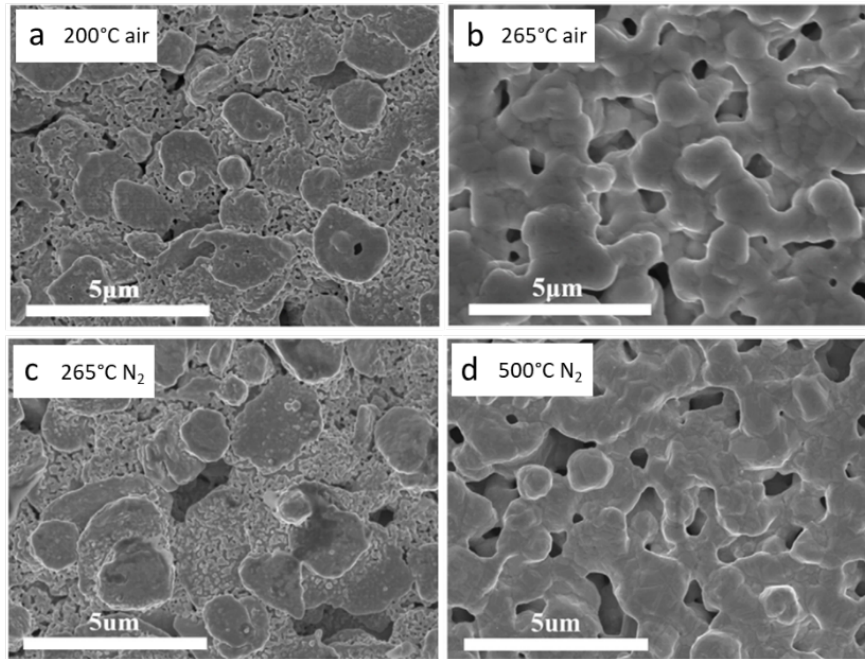


Figure I.25 : Image MEB de la microstructure d'argent fritté pendant 1 h sous air (a, b) et sous N₂ (c, d). La charge nanométrique partiellement frittée est encore visible pour l'échantillon fritté sous air à 200°C (a) et l'échantillon fritté sous N₂. Figure issue de [66].

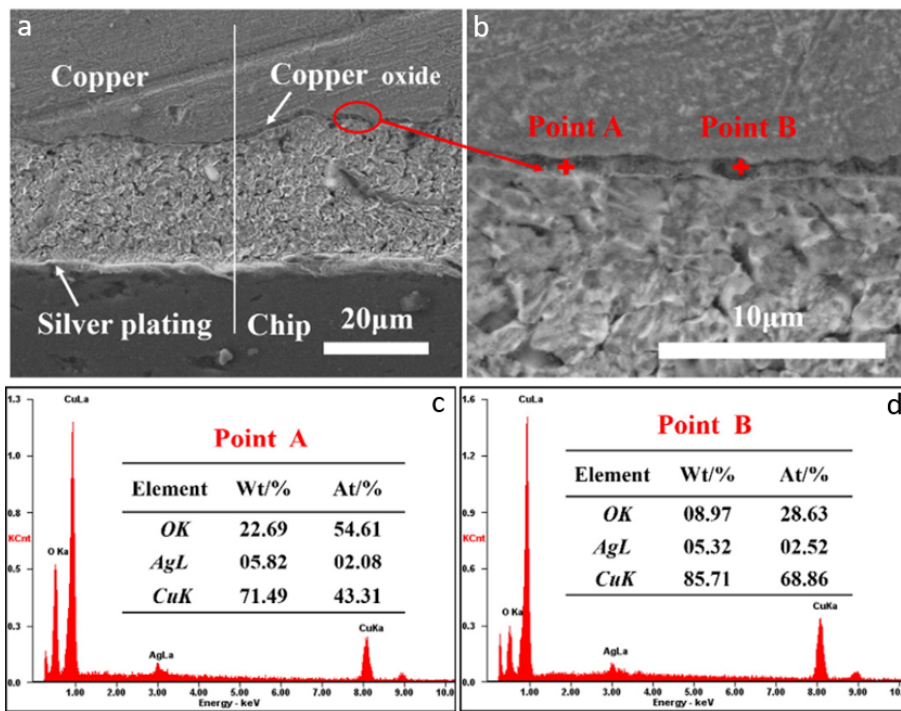


Figure I.26 : Images MEB de sections de puces IGBT fritté sur cuivre nu (a, b), le sens de l'assemblage est inversé : puce en bas de la vue et substrat en haut de la vue. Les relevés EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*) montrent un pourcentage atomique élevé d'oxygène, confirmant la présence d'une couche d'oxydes de cuivre entre le substrat et le joint d'argent fritté (c, d) [66].

D'autres groupes de recherche développent depuis quelques années des formulations plus exotiques contenant des particules d'autres morphologies ou compositions. Une de ces stratégies consiste à introduire une anisotropie dans la forme des grains d'argent inclus dans la formulation, afin de favoriser un frittage de manière localisée à l'aide de particules moins stables thermiquement. Le concept repose sur la présence d'aspérités et de zones topologiques présentant de faibles rayons de courbure, plus sensibles à un réarrangement atomique pendant le frittage. L'objectif a donc été d'étudier l'influence de la morphologie et/ou de la topologie des particules sur leur coalescence et leur frittage. Myong-Hoon Roh *et al.* ont notamment étudié le frittage d'une pâte d'argent fournie par le groupe japonais Kaken Tech Co. Ltd., constituée d'un ratio 1:1 de particules sphériques de 1,5 μm et de particules nanotexturées en forme de bogues de châtaignes (*chestnut-burr-like*) de 1 à 3 μm (Figure I.27.a) [67, 68]. La pâte a été déposée entre deux surfaces de cuivre métallisé Au/Ni, et les frittages réalisés entre 250 et 350°C pendant 1 heure (Figure I.27.b-c). Bien que les joints d'argent observés soient relativement poreux, la tenue en cisaillement des assemblages frittés est supérieure à 10 MPa. Peng Peng *et al.* ont étudié des formulations constituées d'un mélange variable de nanoparticules d'argent de ~ 50 nm et de nanofils d'argent de 50 à 150 nm de diamètre (Figure I.27.d-e) [69]. La pâte est appliquée entre deux fils en cuivre et les frittages réalisés en environnement ouvert entre 60 et 200°C pendant 1 h. Les résultats préliminaires montrent peu ou pas de densification lorsque le traitement thermique est inférieur ou égal à 150°C. Bien que les échantillons témoignent d'un faible avancement de frittage, des ponts de frittage sont visibles entre les nanoparticules et les nanofils d'argent (Figure I.27.f).

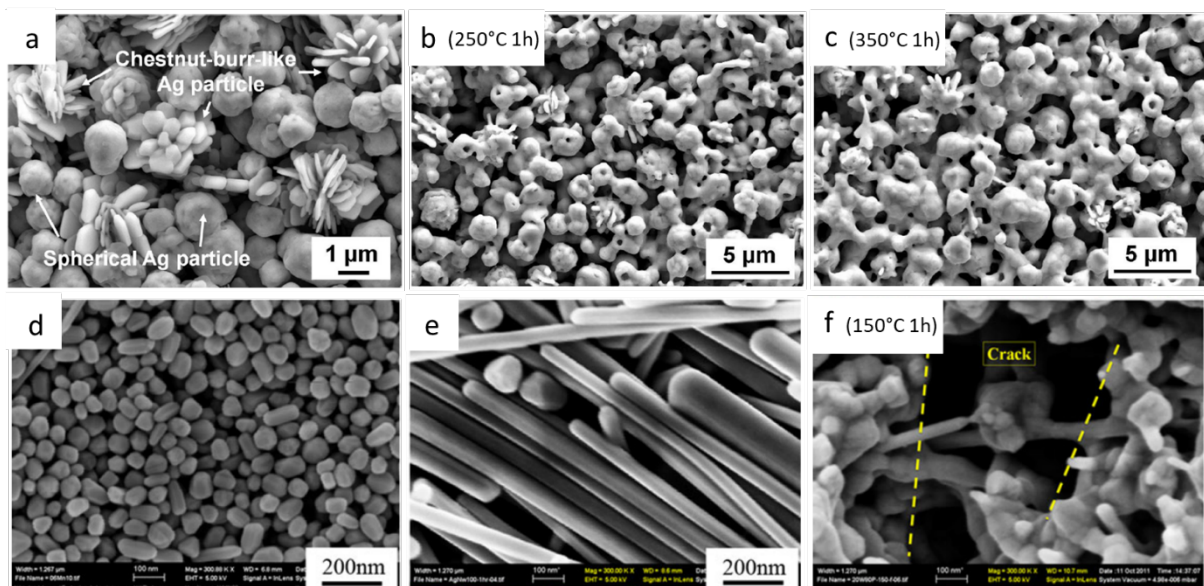


Figure I.27 : Images MEB de la formulation hybride de microsphères/bogues de châtaignes (*chestnut-burr-like*) : avant frittage (a) et après 1 h de frittage à 250°C (b) et 350°C (c) [68], et de la formulation hybride de nanoparticules/nanofils d'argent avant (d, e) et après (f) 1 h de frittage à 150°C [69].

D'autres équipes se sont également intéressées à l'élaboration de formulations bimétalliques constituées notamment de particules de type Cu@Ag (coeur@coquille) [70, 71]. Les conditions opératoires et les performances de ces technologies sont assez comparables à celles des formulations basées uniquement sur l'argent. En revanche, les interconnexions formées témoignent d'un phénomène de ségrégation de phases. La formation de phases intermétalliques et la différence de paramètres de maille de l'argent et du cuivre métallique peuvent donc fragiliser la zone d'attache lors d'une utilisation sur des temps longs.

Bien que les conditions expérimentales des études reportées soient variables, les interconnexions réalisées par frittage de nano-pâtes et de formulation hybrides témoignent d'excellentes performances en termes de tenue mécanique et de conductivités électrique et thermique. Ces performances seraient directement fonction de la densité de la zone d'attache en argent fritté. Les travaux de simulation de l'équipe de Toni Youssef montrent l'évolution de propriétés physiques d'un joint d'argent fritté en fonction de sa porosité [72]. Le groupe a notamment modélisé (i) l'augmentation du module d'Young (Figure I.28.a) et l'augmentation de la conductivité thermique en fonction de la porosité totale de la zone d'attache (Figure I.28.b). Par ailleurs, l'étude montre que les propriétés mécaniques et thermiques restent excellentes et supérieures à celles des brasures traditionnelles à taux de porosité élevé (15%v.). La conservation d'une porosité résiduelle n'est pas nécessairement préjudiciable si les performances électrique et thermique, ainsi que l'intégrité de l'interconnexion sont fiables.

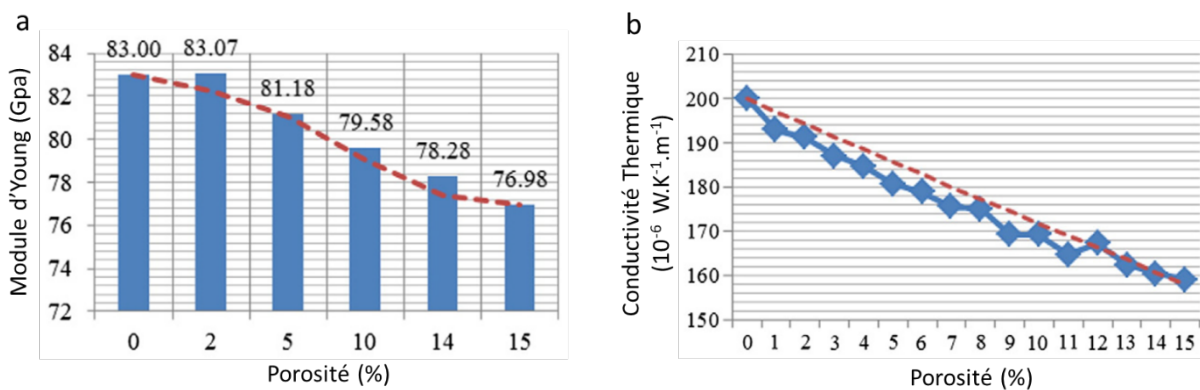


Figure I.28 : Evolution du module d'Young (a) et de la conductivité thermique de l'argent (b) en fonction du pourcentage de porosité [72].

Les développements technologiques LTPST de report de puces par frittage d'argent reposent principalement sur l'incorporation de nanoparticules. La charge nanométrique joue alors plusieurs rôles dans la formulation. Elle permet (i) d'améliorer la densité d'argent des interconnexions frittées, (ii)

d’augmenter la tenue mécanique de l’attache, et (iii) de diminuer la température du procédé d’intégration. Le report de puces par frittage d’argent est aujourd’hui considéré comme une technique d’intégration à basse température compatible avec l’électronique HT. Cependant, les températures des procédés de frittage, généralement comprises entre 200 et 300°C, sont comparables avec celles mises en jeu par brasage traditionnel. La diminution de la température d’intégration par frittage représente donc un défi qui permettrait d’étendre le procédé à l’électronique BT et à l’assemblage de composants plus fragiles thermiquement et mécaniquement.

II.3.4 – Frittage d’encres conductrices

Les propriétés de frittage de nanoparticules d’argent sont également étudiées dans le cadre de formulation et de frittage d’encres conductrices (*conductive inks*) dédiées à l’électronique. Le but n’est pas de réaliser une attache mécanique entre deux composants, mais de mettre en forme des pistes conductrices à très basse température sur diverses surfaces, notamment des matériaux peu résistants aux températures élevées. Ainsi, parallèlement au développement des technologies de frittage LTJT et LTPST dédiées à l’intégration, plusieurs équipes ont développé en laboratoire des formulations d’encres à fritter à base de nanoparticules d’argent [73, 74,77 – 88], d’or [75] ou de cuivre [76], dont le frittage est mis en œuvre à très basse température ($< 100^{\circ}\text{C}$). Ces études entrent dans le cadre du développement d’encres conductrices afin de réaliser des pistes conductrices sur une large variété de matériaux : substrats céramiques, flexibles, organiques, polymères, fibres synthétiques, tissus. L’objectif est de diminuer drastiquement la température du procédé de frittage jusqu’à des températures proches de la température ambiante sans application de pression dans le but de préserver l’intégrité des matériaux supports, dont certains sont thermiquement instables. La stratégie de frittage des encres conductrices tire avantage de la faible taille des nanoparticules constituant les formulations d’encre ($< 20\text{ nm}$). Le mécanisme de frittage a donc lieu à des températures plus faibles que des formulations de frittage de granulométrie plus élevées, dédié à l’intégration de composants électroniques. Les processus de coalescence et de frittage de la charge métallique peuvent également être favorisés par l’application d’un stimulus chimique ou physique qui joue différents rôles en fonction du mécanisme de frittage recherché.

Parmi les études récentes sur le développement des encres conductrices à base de nanoparticules d’argent, des stimuli de différentes natures ont été utilisés comme force motrice du frittage :

- **Les ultrasons** : Les ondes acoustiques hautes fréquences peuvent conduire à une vibration des NPs en suspension et donc une augmentation du taux de collision, ce qui entraîne une augmentation de la température moyenne [77].

- **La circulation d'un courant électrique** : la circulation d'un courant électrique entre les particules en contact entraîne leur échauffement par effet joule. Bien que l'argent soit un excellent conducteur, la résistance du système avant frittage peut être augmentée par la présence de stabilisants à leur surface et d'une couche de solvant entre chaque particule [78 – 80].
- **L'irradiation sous UV / IR / Laser** : au moins un des constituants de la formulation (nanoparticules, solvant, stabilisant) est modifié, dégradé ou chauffé par rayonnement UV et IR afin de favoriser le contact entre particules [81 – 84].
- **Les micro-ondes** : elles contribuent à l'augmentation du taux de collisions entre particules et de la température moyenne du système [85].
- **La désorption des stabilisants à la surface des nanoparticules** : une molécule ou un solvant est ajouté au système afin de solubiliser et/ou désorber les stabilisants et favoriser le contact direct entre les particules [86].
- **La modification du pH de la dispersion colloïdale** : l'addition d'une base ou d'un acide modifie la densité de charges électrostatiques à la surface des nanoparticules (potentiel zêta, ζ) ; l'agrégation et la coalescence des grains sont favorisées lorsque ζ est proche de 0 (point isoélectrique) (*cf.* chapitre II) [87, 88].

Les deux derniers points ont notamment fait l'objet de travaux sur la déstabilisation par stimulus chimique de nanoparticules d'argent pour le frittage à très basse température d'encres conductrices. La stratégie de l'équipe de Daisuke Wakuda a été de synthétiser des nanoparticules sphériques d'argent de 7 à 8 nm de diamètre, protégées et stabilisées par la dodécylamine ($\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$). Après dépôt de la formulation sur un substrat silice (SiO_2), le système est déstabilisé par addition d'une goutte de méthanol à 40°C directement sur l'encre préalablement déposée [86]. La dodécylamine étant soluble dans le méthanol, il en résulte une désorption progressive du stabilisant organique qui favorise le rapprochement et l'agrégation des nanoparticules d'argent (Figure I.29). Les observations MEB témoignent d'un frittage partiel des nanoparticules d'argent. Les auteurs sont ainsi parvenus à mettre en forme des pistes conductrices d'argent d'une conductivité électrique de $\sim 1,2 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$, soit environ 2% de la conductivité électrique de l'argent métallique ($\sigma_{Ag}^{th} = 64,5 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$).

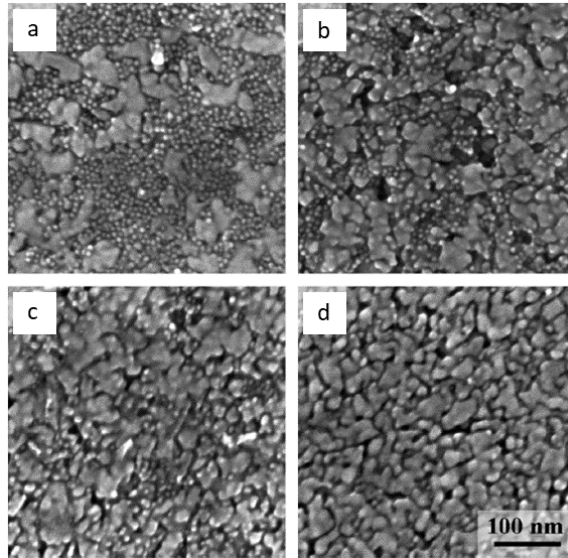


Figure I.29 : Images MEB des modifications microstructurales des nanoparticules d'argent observées au bout de : 10 s (a), 30 s (b), 3 min (c) et 1 h (d) après addition de méthanol à 40°C [86].

La stratégie brevetée du groupe de Shlomo Magdassi [WO 2010/109465] repose, quant à elle, sur la modification de la charge électrostatique des nanoparticules d'argent [87, 88]. Leur protocole consiste à synthétiser des nanosphères d'argent de 10 nm de diamètre protégées par le poly(acide acrylique) (PAA) qui, une fois adsorbé, charge les particules négativement. On considère ainsi la dispersion stable comme un ensemble de systèmes chargés négativement, chacun d'entre eux étant constitué d'une particule d'argent stabilisée par le PAA. Après le dépôt de l'encre sur substrat SiO₂ et papier photo, les particules sont déstabilisées par addition d'une goutte de solution de chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDAC) à différentes concentrations (Figure I.30). Le PDAC, positivement chargé, neutralise la charge électrostatique des systèmes et les nanoparticules précipitent lorsque le potentiel ζ tend vers 0 (Figure I.30.b). Le protocole mené à température ambiante permet de mettre en forme des pistes conductrices d'une conductivité électrique de $\sim 6,8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ lorsqu'elles sont déposées sur du papier photo, soit environ 23% de la conductivité électrique de l'argent métallique.

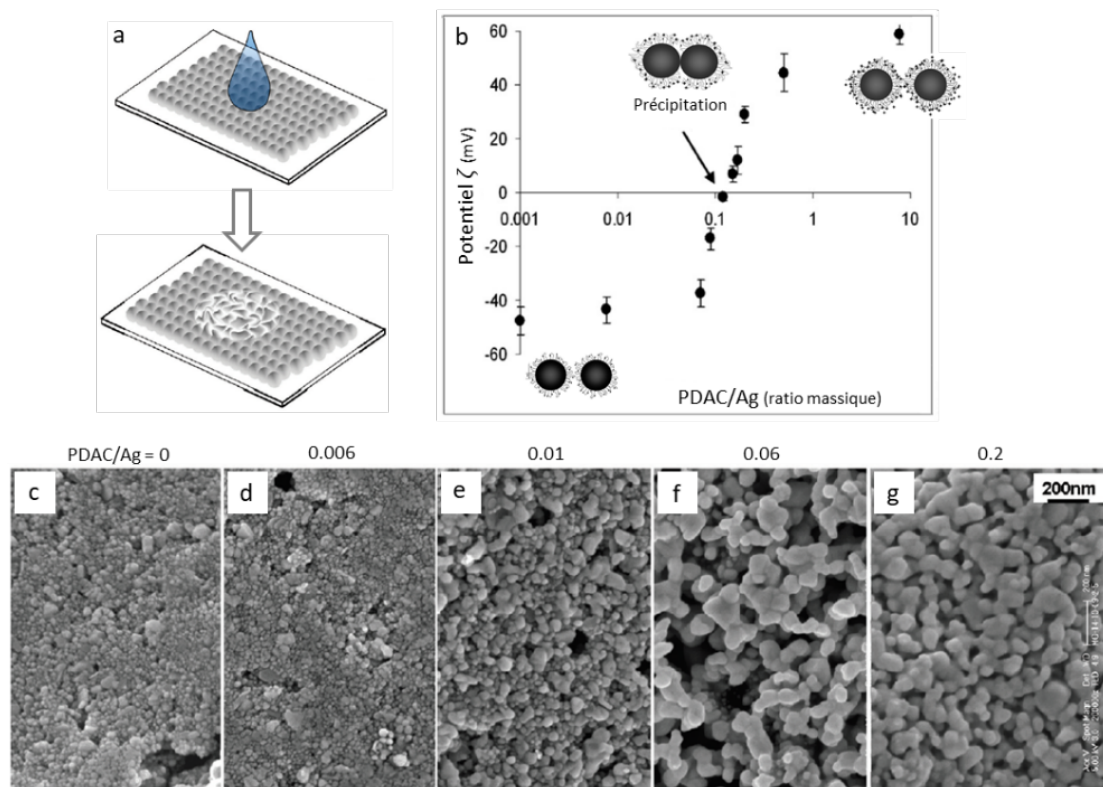


Figure I.30 : Stratégie de modification du potentiel ζ de nanoparticules d'argent par addition de PDAC : schéma du dispositif expérimental (a) et potentiel ζ des nanoparticules d'argent en fonction du ratio massique PDAC/Ag (b) et images MEB de la formulation après ajout de PDAC à différents ratios massiques PDAC/Ag (c – g) [87].

Le développement actuel des procédés de frittage d'encres conductrices ne permet pas encore d'envisager d'applications dans le cadre de l'intégration de puces en raison des limitations rencontrées principalement en termes d'attache mécanique. Ces technologies sont en effet étudiées dans le but conduire efficacement un courant électrique, sur divers substrats flexibles et/ou thermiquement sensibles. La résistance mécanique des pistes frittées et la fonction d'attache ne font donc pas partie des caractéristiques attendues durant le développement de ces formulations. De plus, le frittage d'encres conductrices est systématiquement mené en milieu ouvert, l'élimination de la phase organique pendant les cycles de frittage est donc plus efficace que dans le cadre d'un frittage en milieu fermé. Ces travaux sont, en revanche, d'un intérêt certain dans le cadre du développement de procédés de frittage d'argent basse température dédié à l'intégration de semi-conducteurs.

Conclusion

Nous avons passé en revue les systèmes d'assemblage étudiés dans la littérature pour l'intégration de puces. Le frittage d'argent apparaît aujourd'hui comme une alternative prometteuse, faisant depuis plusieurs d'années l'objet d'un développement actif à l'échelle académique et industrielle. Le procédé de frittage permet de mettre en forme une jonction métallique dense à l'aide d'un traitement thermique bien inférieur à la température de fusion du métal, 962°C dans le cas l'argent. Cependant, les procédés actuels de frittage d'argent présentent plusieurs limitations technologiques : (i) les pressions mises en jeu par les technologies de frittage d'argent sous pression peuvent provoquer une détérioration irréversible de la puce et (ii) les températures des procédés peuvent nuire à l'intégrité du semi-conducteur et excluent toute intégration sur une large variété de substrats sensibles thermiquement.

Plusieurs groupes ont examinés l'effet de la morphologie des particules d'argent (sphères, fils, bogues de châtaignes,) sur la diminution potentielle de la température du procédé d'intégration.

Dans le cadre de cette étude nous, proposons de développer et d'étudier les propriétés de frittage de nanoparticules cubiques. Cette morphologie n'a, à notre connaissance, pas encore été envisagée pour les applications visées, et pourrait permettre de (i) d'améliorer la réactivité de la charge nanométrique et (ii) d'augmenter la compacité du système avant frittage. L'objectif de cette étude est donc de développer et d'étudier les propriétés de frittage de pâtes, constituée de nanocubes d'argent calibrés en taille, dont le frittage peut être effectué à des températures inférieures à 200°C.

Le chapitre suivant présente l'ensemble des travaux relatifs à la synthèse de nanocubes d'argent par chimie douce.

Chapitre II

Synthèse de nanocubes d'argent par chimie colloïdale

Introduction

Ce chapitre fait état des différentes stratégies de synthèse de nanocristaux cubiques d'argent explorées dans le but d'élaborer des pâtes à fritter basse température.

Dans une première partie, nous présentons brièvement les propriétés singulières des nanocristaux métalliques, avant de décrire les principales méthodes de synthèse de nanocristaux colloïdaux, de morphologie cubique, répertoriées dans la littérature, et celles que nous avons retenues dans la suite de cette étude. Notre objectif est d'opter pour les approches permettant d'obtenir, en une étape, des lots concentrés de nanocubes de quelques dizaines de nanomètres, voire de plus petites dimensions, pour examiner les effets de taille sur la température de frittage.

La suite de ce chapitre décrit l'ensemble des résultats des synthèses conduites en milieu polyol, puis en phase aqueuse. Comme les objets formés par cette dernière approche s'auto-assemblent spontanément sur un substrat, nous présentons également les caractéristiques des supercristaux formés par évaporation sur un substrat fonctionnalisé.

I – Etat de l'art : propriétés et synthèse des nanocristaux d'argent

I.1 – Effet de taille et confinement : quelques généralités

L'intérêt porté aux matériaux nanométriques réside dans l'émergence de nouvelles propriétés dont les réponses à un champ électromagnétique, à un champ magnétique, une contrainte mécanique peuvent être très différentes de celles du matériau massif correspondant. Ces réponses sont étroitement liées à leur nature chimique, leur structure cristallographique, leur état de surface, leur énergie de surface, mais aussi à leur environnement.

I.1.1 – Energie de surface

Les matériaux nanométriques comptent une fraction non-négligeable d'atomes de surface par rapport à ceux contenus dans le volume de l'objet (atomes de cœur). De manière générale, le phénomène de cohésion d'une phase solide est le résultat d'une interaction entre un atome de cœur et ses proches voisins, la résultante des interactions subies par cet atome étant nulle. En revanche un atome de surface ne subit qu'une partie de ces interactions, il en résulte un surcoût énergétique E_s , l'énergie libre de surface (Eq. II.1) :

$$E_S = \gamma \cdot S \quad \text{Eq. II.1}$$

L'énergie spécifique de surface γ ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) peut être définie comme l'énergie produite par le clivage d'un cristal par unité de surface. Un atome de surface présente ainsi une réactivité chimique accrue par rapport à un atome de cœur. Ainsi la surface d'un objet nanométrique, présentant un faible rayon de courbure, compte un nombre plus important d'atomes déstabilisés, et les objets de faible dimension – typiquement inférieure à 5 nm – adoptent des morphologies polyédriques proches de la sphère afin de minimiser leur énergie de surface [89, 90].

I.1.2 – Forme d'équilibre de nanocristaux

D'un point de vue thermodynamique, le modèle cristallographique classique pour comprendre la morphologie des cristaux de petites dimensions est donné dans le cadre de la théorie de Wulff. Cette théorie stipule que la forme d'équilibre d'un cristal correspond à une minimisation de l'enthalpie libre totale de surface, pour un volume donné, dans le vide à 0 K. La majorité des métaux de transition adopte, à basse température, des structures cristallines à coordinence élevée [89, 91]. Dans le cas des métaux de structure cfc (cubique faces centrées), dont l'argent fait partie, l'ordre des énergies de surface des différents plans cristallins est le suivant : $\gamma_{111} < \gamma_{110} < \gamma_{100}$. On relève quatre formes communes d'équilibre : le monocristal cuboctaédrique, le décaèdre, le germe « monomaclé » et la plaquette comprenant plusieurs défauts d'empilement (Figure II.1).

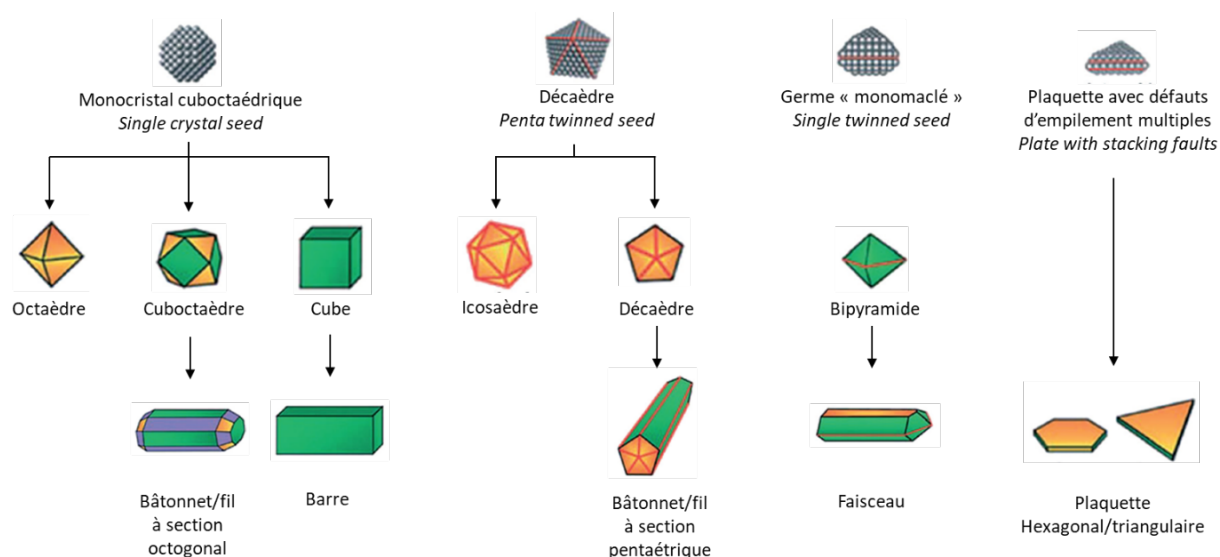


Figure II.1 : Filiation morphologique de germes et des nanocristaux métalliques adoptant une structure cfc. Figure adaptée de [91].

La construction de Wulff ne tient pas compte des effets de tension de surface. Ainsi dans des systèmes liquides, la présence d’espèces susceptibles d’interagir avec les faces cristallines altère les énergies libres spécifiques de surface, conduisant à des morphologies différentes des polyèdres de Wulff [91]. Par exemple, la morphologie cubique est obtenue à partir d’octaèdres pour lesquels l’énergie de surface des faces γ_{100} est minimisée grâce à des espèces adsorbées. Ces facettes stabilisées sont donc conservées alors que les facettes de plus haute énergie sont amenées à disparaître. A l’inverse, la stabilisation des plans (111) de l’octaèdre conduit à la formation de particules octaédriques (Figure II.2).

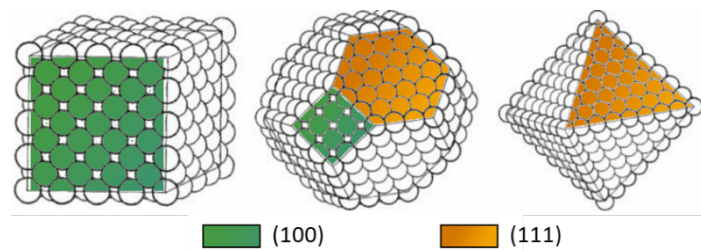


Figure II.2 : Schéma des morphologies pouvant être formées à partir d'un monocristal cuboctaédrique selon la stabilisation privilégiée des plans (100) ou (111).

I.2 – Propriétés optiques des nanocristaux d’argent

L’argent massif brille par sa couleur grise, brillante. Ceux sont les électrons libres du métal qui sont responsables de ces propriétés. Chaque atome d’argent possède 47 électrons dont la majorité constitue les « électrons de cœur », difficiles à perturber par des interactions ordinaires comme des réactions chimiques ou des excitations lumineuses. Les électrons externes sont au nombre de 11 et sont appelés « électrons de valence », dix électrons dans la couche 4d et un électron dans la couche 5s. Ce dernier électron peut se déplacer quasi-librement au sein du métal massif et c’est lui qui assure à l’argent sa propriété de conducteur électrique. La lumière du domaine visible et de l’ultraviolet interagit avec ces onze électrons et perturbe leur mouvement au sein des orbitales 4d et 5s. Le photon, s’il est assez énergétique, peut exciter les électrons d du métal et provoquer une transition du niveau 4d vers le niveau 5s. Le photon est alors absorbé et son énergie est transférée vers l’atome d’argent. Ces transitions sont appelées interbandes. Dans le cas de l’argent, elles s’échelonnent dans l’ultraviolet et ne conduisent pas à des effets colorés.

Si l’argent est gris dans sa forme massive, ce n’est plus le cas à l’échelle nanométrique. Ainsi, une suspension aqueuse de nanoparticules sphériques d’argent d’une dizaine de nanomètre prend une couleur jaune. Cette couleur est liée à un phénomène de résonance. Dans le cas présent, il s’agit de la résonance de plasmon, ou plus précisément plasmon localisé. Cette résonance résulte d’une oscillation des électrons libres de l’argent, c’est à dire des électrons 5s de tous les atomes d’argent de la

nanoparticule, sous les effets combinés de l'onde lumineuse et la contrainte imposée par la forme sphérique beaucoup plus petite que la longueur d'onde. On détecte un plasmon localisé pour des nanoparticules de taille inférieure à 300 nm. En 1908, Gustave Mie a posé les bases mathématiques pour expliquer ce changement de coloration. Quelques éléments de cette théorie sont exposés ci-après.

I.2.1 – Confinement diélectrique

Mie démontre que les propriétés optiques d'une nanoparticule métallique sont essentiellement définies par la constante diélectrique ε , propre à un métal de pulsation plasma : $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / \varepsilon_0 m_e}$, avec n_e la densité d'électron (cm^{-3}), e la charge élémentaire d'un électron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), ε_0 la permittivité du vide ($8,864 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹) et m_e la masse d'un électron ($9,109 \cdot 10^{-31}$ kg) [89, 93, 94]. A l'échelle nanométrique, la constante diélectrique d'une particule métallique, est définie par l'expression suivante (Eq. II.2) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i(\gamma'_0 + g v_F/D)]} \quad \text{Eq. II.2}$$

où $\gamma'_0 + g v_F/D = \gamma$ est défini comme le terme de collision total des électrons, en fonction du taux de collision électronique intrinsèque du métal γ'_0 , de la vitesse de Fermi des électrons v_F , d'un facteur de proportionnalité g et du diamètre D de la particule supposé ici sphérique.

La constante diélectrique peut être perturbée par une onde électromagnétique de pulsation ω , et est dépendante de la pulsation ω_p de métal et du diamètre de l'objet considéré. Elle permet de calculer de manière exacte les coefficients d'extinction de nanosphères en fonction de la nature du métal et de sa taille.

I.2.2 – Résonance plasmon de surface dans l'approximation quasi-statique

La résolution des équations de Maxwell permet de décrire l'excitation par une onde électromagnétique d'un système : sphère métallique + milieu homogène non-absorbant. Elle permet de calculer la réponse optique de nanosphères de taille beaucoup plus petites que la longueur d'onde incidente. Cette réponse dépend essentiellement de 4 paramètres : la longueur d'onde λ de l'onde électromagnétique incidente, la constante diélectrique du métal $\varepsilon(\lambda)$, celle du milieu diélectrique environnant $\varepsilon_m(\lambda)$, et le diamètre D de la particule [89, 93, 94].

Lorsqu’une onde lumineuse d’intensité I_0 rencontre une nanoparticule métallique, une partie de l’énergie incidente est absorbée (P_{abs} en Watt) et une partie est diffusée dans toutes les directions du milieu environnant (P_{diff} en Watt). Pour quantifier ces phénomènes, on introduit les notions de sections efficaces d’absorption et de diffusion ($\sigma_{abs} = P_{abs}/I_0$ et $\sigma_{diff} = P_{diff}/I_0$). Ces grandeurs en m^2 (ou nm^2) représentent la surface effective vue par la lumière. Par analogie avec la mécanique, la section efficace d’une boule billard vaut exactement la surface de sa section la plus grande (πR^2). La somme de ces deux contributions permet de définir la section efficace d’extinction d’une nanoparticule, considérée comme la surface effective vue par la lumière (Eq. II.3) :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad \text{Eq. II.3}$$

La réponse optique du système est alors décrite à la fois par l’absorption et la diffusion de l’onde incidente par les nanoparticules dispersées dans un milieu homogène. En considérant de faibles fractions volumiques p de nanoparticules en suspension ($p = N_{np}V_{np}/V \ll 1$), on peut définir les expressions des sections efficaces de diffusion (Eq. II.4) et d’extinction (Eq. II.5) :

$$\sigma_{diff} = \frac{24\pi V_{np}^2 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \left| \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad \text{Eq. II.4}$$

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi V_{np} \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{|\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m|^2} \quad \text{Eq. II.5}$$

où ε_1 et ε_2 sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique du métal. Considérant une particule sphérique, son volume V_{np} dépend directement de son diamètre D . Dans le cadre de l’approximation quasi-statique, ou approximation dipolaire, on considère des particules de petites dimensions devant les longueurs d’onde du visible ou du proche UV : $D \leq \lambda/10$ (typiquement des particules de 20 nm). Ainsi la contribution du terme de diffusion (variation en D^6/λ^4) est négligeable devant le terme d’extinction global (variation en D^3/λ) (Eq. II.6) :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \left(\frac{D}{\lambda}\right)^3 \quad \text{Eq. II.6}$$

On considère alors que la section efficace d’absorption est la composante majoritaire dans l’expression de la section efficace d’extinction, soit $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$.

En revanche, le terme de diffusion domine pour des particules supérieures à 100 nm.

La fréquence de résonance de plasmon de surface, Ω_R est définie comme la fréquence correspondant au maximum de la section efficace d'extinction (Eq. II.7) :

$$\Omega_R = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\varepsilon_m} \quad \text{Eq. II.7}$$

La condition de résonance approchée est justifiée pour $\varepsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\varepsilon_m = 0$ et correspond ainsi à la pulsation plasma ω_p du métal considéré. Pour les métaux de transition, la fréquence plasma ($\nu_p = \omega_p / 2\pi$) est typiquement comprise entre 1 et $4 \cdot 10^{15}$ Hz. La condition de résonance approchée s'applique donc typiquement dans le domaine du proche UV et du visible, entre 300 et 750 nm.

La résonance plasmon de surface résulte de l'oscillation collective des électrons 5s de l'argent [89, 92]. Ainsi une onde électromagnétique de longueur d'onde λ s'apparente à un champ uniforme dirigé perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. La particule est donc considérée comme un dipôle électrique lorsqu'elle est de petite dimension devant la longueur d'onde incidente.

Dans le cas d'une particule de plus grande dimension, la condition $D \leq \lambda/10$ n'est plus respectée. Il faut prendre en considération les variations spatiales de l'onde incidente sur les grandeurs caractéristiques de la particule. On observe alors l'apparition de modes de résonance multipolaires traduites par un retard dans les zones d'excitation du nuage électronique (Figure II.3).

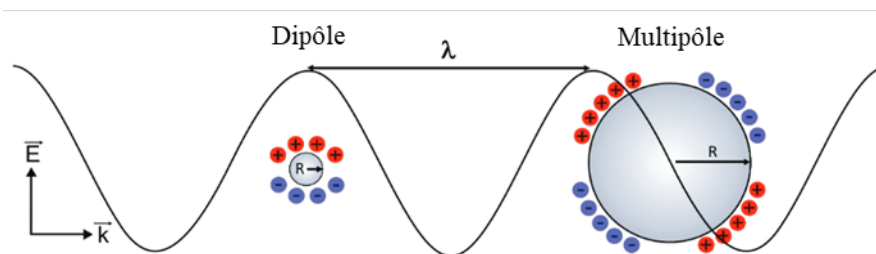


Figure II.3 : Schéma d'excitation d'une nanoparticule métallique sphérique par une onde électromagnétique. L'augmentation en taille de la particule induit un décalage spatial d'oscillation du nuage électronique se traduisant par l'apparition de modes de résonance supplémentaires : les modes multipolaires. Figure adaptée de [92].

I.2.3 – Réponse optique de nanocubes d'argent

Une analyse spectrale d'une suspension aqueuse de nanosphères d'argent de 20 nm de diamètre présente une bande d'absorption intense autour de 400 nm [93 - 95]. C'est une conséquence directe de la Résonance Plasmon de Surface Localisée (Figure II.4, courbe rouge). De manière générale, cette bande est déplacée vers le rouge (*red shift*), lorsque la taille des nanoparticules augmente. Cet effet est

justifié par l’augmentation de la section efficace d’extinction des objets, qui varie proportionnellement au volume V_{np} des particules dans l’approximation quasi-statique (I.2.2 - Eq. 4, 5) [99, 100, 101].

Comme des sphères et des cubes, de dimension proche ($c_{cube} = D_{sphère}$), présentent des volumes différents : $V_{cube} > V_{sphère}$, leur plasmon est localisée à des longueurs d’ondes différentes (Figure II.4).

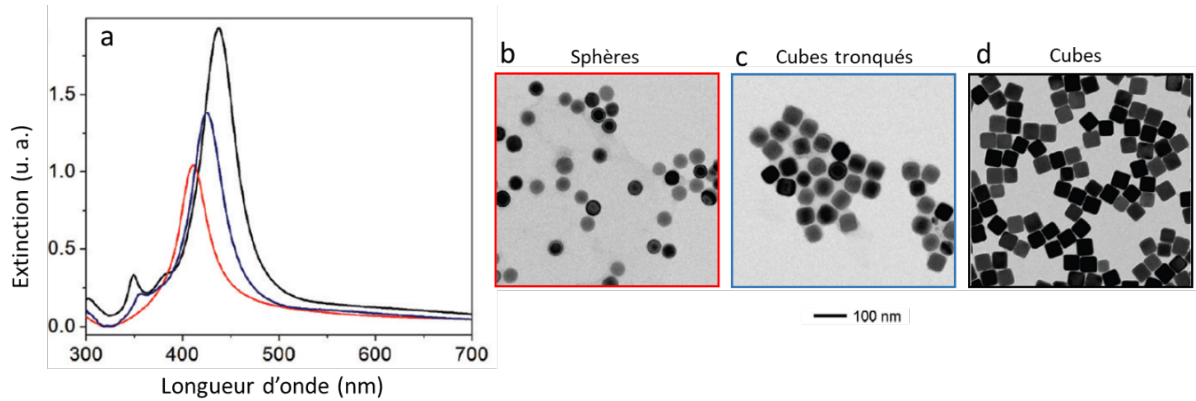


Figure II.4 : (a) Evolution du spectre d’extinction UV-visible de nanoparticules d’argent de différentes morphologies. Pour les cubes, des modes de résonance multipolaires apparaissent aux courtes longueurs d’onde. Images MET des objets correspondants : sphères de $D = 42 \text{ nm}$ (b), cubes tronqués (c) et cubes (d) d’arête $c = 42 \text{ nm}$. Figure adaptée de [98].

La morphologie cubique donne naissance à des bandes d’absorption secondaires liées à la symétrie propre de l’objet [96, 97] (Figures II.4, II.5). La morphologie cubique présente, en plus du mode dipolaire, plusieurs modes de résonance secondaires, observés dans l’UV (vers 350 nm et 380 nm) [97, 98]. Ces résonances secondaires correspondent aux oscillations des électrons libres localisés aux niveaux des sommets et des arêtes de cube : ceux sont les modes quadripolaire et octopolaire. Leur importance peut être évaluée en calculant la probabilité de présence des électrons sur les zones caractéristiques du polyèdre [102 - 104] (Figure II.5).

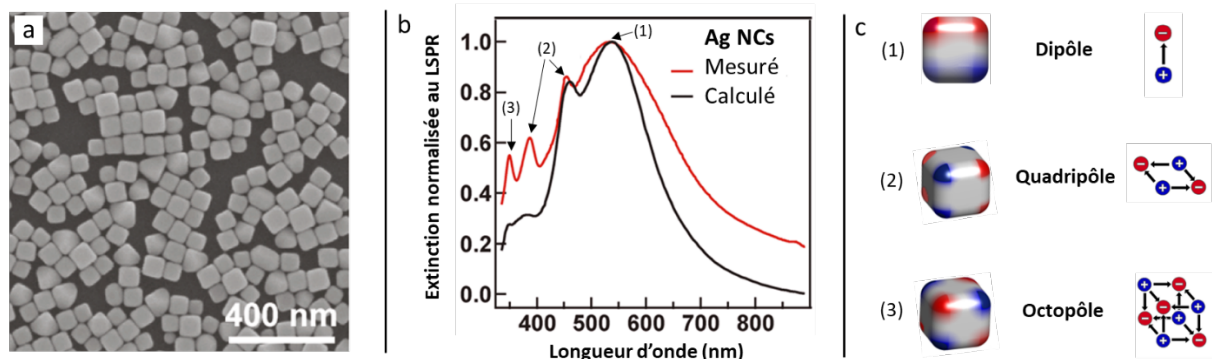


Figure II.5 : (a) Image MEB de nanocubes d’argent de $84 \pm 6 \text{ nm}$ de côté et (b) spectres expérimental et théorique de la suspension de ces mêmes nanocubes. (c) Représentation schématique des modes de résonance dipolaire, quadripolaire et octopolaire. Figure adaptée de [102, 103].

Par ailleurs, il existe des couplages, de faible contribution, entre les différents modes de résonance de l'objet. Ces couplages ont fait l'objet de plusieurs études théoriques pour les nanocubes d'argent [101 - 103]. Ils ont également été examinés en détail pour d'autres morphologies [97, 105]. Ils sont, plus ou moins marquées, pour les octaèdres [106], bâtonnets [107], fils [108], plaquettes [109], voire les « grains de riz » [110].

Dans la suite de ce travail, l'analyse spectrale d'une suspension de nanoparticules d'argent nous permettra d'avoir une idée de la taille et la distribution en taille de nanoparticules élaborées. La Figure II.6 montre, cependant, que l'augmentation de la taille de nanocubes complexifie la réponse optique. Plus les particules sont grosses, plus elles diffusent. Si en dessous de 40 nm, le spectre d'extinction des particules correspond presque uniquement à de l'absorption ; au-dessus de 40 nm, la composante de diffusion devient non négligeable et le spectre correspond à de l'absorption et de la diffusion [101]. Il devient alors plus difficile de déterminer la taille moyenne d'un objet à partir d'une simple analyse du spectre d'absorption.

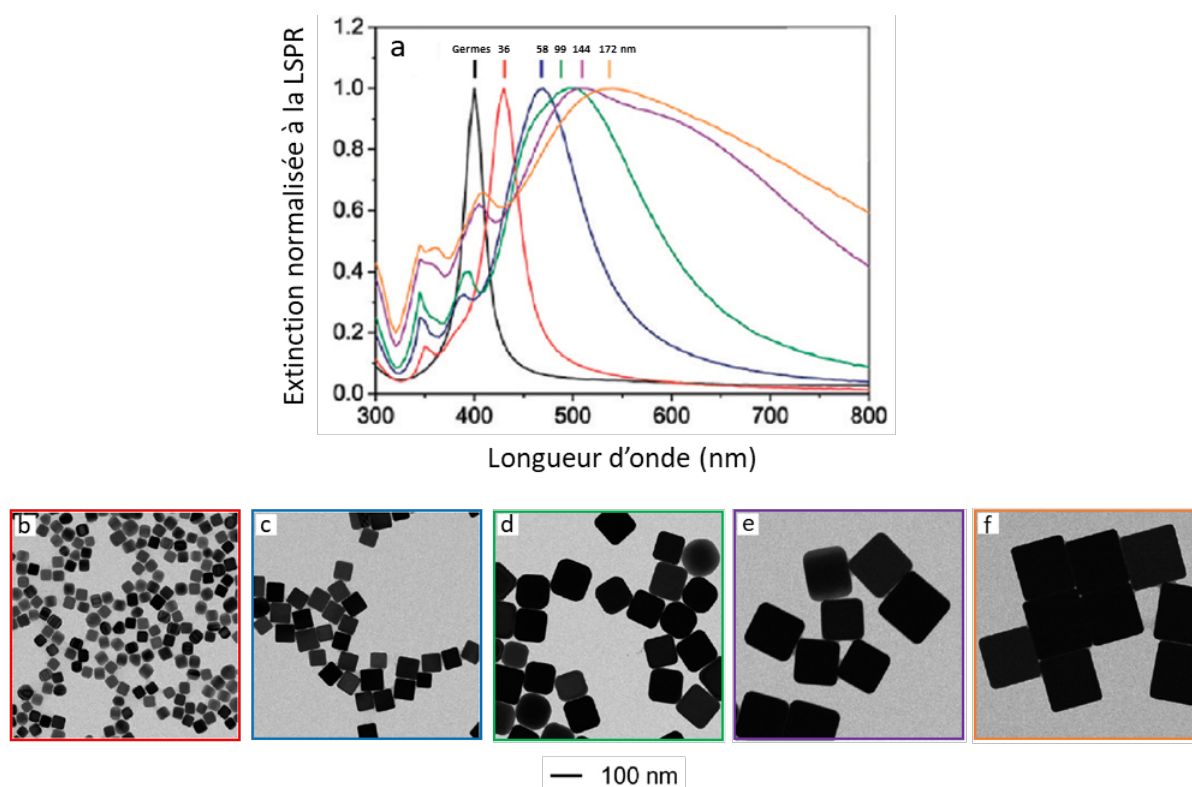


Figure II.6 : (a) Evolution avec la taille du spectre d'extinction de suspensions de nanocubes d'argent. Images MET de nanocubes de (b) 36 nm, (c) 58 nm, (d) 99 nm, (e) 144 nm et (f) 172 nm. Figure adaptée de [101].

La partie suivante présente un état de l’art sur la synthèse de nanocubes d’argent par chimie douce. Après une analyse comparative des méthodes de synthèse citées dans la littérature, les voies retenues dans le cadre de cette étude seront développées.

I.3 – Principales méthodes de synthèse de nanocubes d’argent

I.3.1 – Quelques généralités sur la synthèse colloïdale

Les méthodes de synthèse de nanoparticules sont classiquement divisées selon deux approches : *top-down* et *bottom-up*. Cette dernière regroupe l’ensemble des méthodes de synthèse de nanomatériaux en milieu liquide. La formation des nanoparticules peut être généralement divisée en trois étapes : (i) réduction du précurseur en atomes (ii) formation de germes, de quelques nanomètres, de structure bien définie (iii) croissance de ces germes en nanocristaux. La forme finale des cristaux est déterminée par un ensemble de paramètres thermodynamiques et cinétiques qui sont étroitement liés les uns aux autres. Dans le cas des nanoparticules métalliques, la synthèse peut être réalisée à partir de complexes organométalliques ou de sels métalliques.

- La **décomposition thermique de complexes organométalliques** peut être activée par un simple reflux du solvant, l’utilisation d’ultrasons, de rayonnements, de réactions chimiques... Toute la difficulté de cette approche est de choisir un précurseur qui peut se décomposer dans des conditions douces. Comme les précurseurs organométalliques sont rarement commerciaux, il peut s’avérer difficile de synthétiser des précurseurs purs et stables. Leur décomposition libère des atomes qui vont se rencontrer et produire, par condensation, des nucléi métastables. Ces derniers vont ensuite croître en nanoparticules [111]. Leur croissance est généralement contrôlée par des ligands, des polymères ou l’organisation du milieu.
- La **réduction de sels métalliques** est plus simple à mettre en œuvre car les précurseurs sont commerciaux. Elle a été développée par Faraday dès 1857 et Turkevich en 1951 [114]. Le principe de cette stratégie repose sur la réduction d’un précurseur métallique en présence d’un stabilisant dans une phase aqueuse ou organique. Cette stratégie est très répandue dans la littérature et l’industrie en raison de la grande flexibilité des conditions expérimentales en terme de nature de réactifs, de température et de pression. Les procédés de réduction peuvent être thermiques, chimiques, optiques, par des rayons X ou des rayons gamma [112, 113, 114]. C’est l’approche que nous avons adopté dans la suite de ce travail.

I.3.2 – Comment élaborer des nanocubes par voie chimique ?

Si la synthèse par voie chimique de nanocristaux métalliques est courante dans la littérature, il demeure difficilement de prédire la morphologie obtenue en fin de synthèse en fonction des conditions expérimentales. Pour les cubes, nous avons passé en revue les différentes méthodes d'élaboration de nanoparticules à base de particules d'argent. La croissance est, généralement, réalisée par adsorption spécifique d'un agent structurant, un ligand, plus ou moins complexes, sur les faces cristallines d'un germe cristallisé de petites dimensions (2-3 nm). Les protocoles de synthèse de nanocristaux d'argent sont souvent réalisés dans des conditions modérées de température ($< 170^{\circ}\text{C}$), et à l'aide de matériel de synthèse classique : ballon/flacon, agitation magnétique, plaque chauffante et bain d'huile thermostaté. Deux approches sont principalement utilisées :

- **la synthèse en milieu polyol** constitue la majorité des protocoles publiés. Le milieu réactionnel est constitué d'un polyol (ou polyalcool), bon solvant des sels métalliques, qui présente des propriétés de réduction thermiquement activables. Les polyols ont des points d'ébullition assez élevés (150 à 250°C) et permettent d'obtenir des nanocubes bien calibrés en taille et en forme. La majorité des protocoles de synthèse de nanocubes d'argent sont issus des travaux du groupe de Younan Xia du *Georgia Institute of Technology* (USA). Le tableau II.1 présente une liste de quelques protocoles développés et ceux étudiés dans la suite de ce travail. Il résume les caractéristiques des cubes accessibles selon les conditions de synthèse adoptées.
- **la synthèse en milieu aqueux** compte un nombre plus restreint de protocoles expérimentaux. La réduction du précurseur métallique est opérée en présence d'un agent structurant, par addition d'un agent réducteur indépendant dans le milieu de suspension. Le tableau II.2 présente une liste des protocoles conduisant à des objets monodisperses.

Tableau II.1 : Quelques exemples de protocoles expérimentaux, de préparation de nanocubes d’argent en milieu polyol, répertoriés dans la littérature. Les lignes grisées correspondent aux protocoles de synthèse retenus dans le cadre de cette étude.

Auteur (date) [réf.]	Dimensions (nm)	Durée de croissance	Précurseur métallique	Stabilisant et additifs	Solvant (Température)	Masse d’Ag produite
Y. Xia <i>et coll.</i> (2002) [116]	50 – 120	15 – 45 min	AgNO ₃	polyvinylpyrrolidone (PVP) 55k	éthylène glycol (EG) (160°C)	20 – 80 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2005) [117]	30 – 60	15 – 25 h	AgNO ₃	PVP 55k HCl	EG (140°C)	10 – 30 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2006) [118]	25 – 65	< 15 min	AgNO ₃	PVP 55k Na ₂ S ou NaSH	EG (150°C)	5 – 15 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2006) [119]	Cubes : 80 Cuboctaèdres : 120 – 200 Octaèdres : 200 – 250	6 – 120 min	AgNO ₃	PVP 55k CuCl ₂	1,5-pentanediol (180°C)	20 – 300 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2009) [120]	25 – 45	< 20 min	AgNO ₃	PVP 55k NaSH	EG (150°C)	50 – 150 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2010) [121]	30 – 70	15 – 90 min	CF ₃ COOAg	PVP 55k NaSH HCl	EG (150°C)	5 – 12 mg Scale-up : 100 – 240 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2010) [98]	30 – 200	Germination : ~ 30 min Croissance : 10 min – 5 h	CF ₃ COOAg	PVP 55k NaSH HCl	EG (150°C)	< 10 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2013) [122]	18 - 32	30 min – 3 h	CF ₃ COOAg	PVP 55k NaSH HCl	diéthylène glycol (DEG) (150°C)	5 – 12 mg
S.-J. Jeon <i>et al.</i> (2014) [123]	50 - 120	1 – 45 h	AgNO ₃	PVP 55k HCl ou NaCl	EG (150°C)	< 1 mg
Y. Zhao <i>et al.</i> (2014) [124]	~ 50	~ 20 min	AgNO ₃	PVP 55k Na ₂ S	EG (155°C)	< 2 mg
Y. Xia <i>et coll.</i> (2016) [125]	13 – 25	15 – 30 min	CF ₃ COOAg	PVP 55k NaSH NaCl, NaBr	EG (142°C)	< 3 mg
Z. Chen <i>et al.</i> (2019) [126]	50 – 70 nm	21 – 28 h	AgNO ₃	PVP 55k HCl ou NaCl	EG (140°C)	< 2 mg

Tableau II.2 : Quelques exemples de protocoles expérimentaux de préparation de nanocubes d'argent en milieu aqueux de la littérature.

Auteur (date) [réf.]	Dimensions (nm)	Durée de croissance	Précurseur métallique Réducteur	Stabilisant et additifs	Température de milieu	Masse d'Ag produite
D. Yu <i>et al.</i> (2004) [127]	~ 55	8 h	[Ag(NH ₃) ₂]OH glucose	bromure de cétyl- triméthylammonium (CTAB)	Autoclave 120°C	< 1 mg
H. Chen <i>et al.</i> (2007) [128]	~ 55	16 h	[Ag(NH ₃) ₂]OH	chlorure de poly(diallyl- diméthylammonium) (PDDA)	Autoclave 170°C	< 1 mg
T. Jiang <i>et al.</i> (2015) [129]	45 – 105	8 – 12 h	[Ag(NH ₃) ₂]OH glucose	bromure de cétyl- triméthylammonium (CTAB)	Autoclave 120°C	~ 20 mg
Y. Xia <i>et al.</i> (2016) [130]	35 – 95	1 – 6 h	CF ₃ COOAg acide ascorbique	chlorure de cétyl- triméthylammonium (CTAC) FeCl ₃	60°C	< 0,1 mg
Z.-W. Lin <i>et al.</i> (2016) [131]	23 – 60	Germination : ~ 1h Croissance : 1h30	AgNO ₃ CF ₃ COOAg acide ascorbique	CTAC	60°C	< 2 mg

Dans la suite de ce travail, d'autres protocoles expérimentaux, dédiés à la synthèse de nanocristaux métalliques, de diverses morphologies, ont également été examinés afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors des processus de nucléation et de croissance des nanocubes. Une attention particulière a ainsi été portée à des protocoles de synthèse de nanocubes d'Ag [132], d'octaèdres d'Ag [133], d'icosaèdres d'Ag [134] ou de triangles et de fils d'Ag [135].

Cet état de l'art montre que les approches, en milieu polyol ou aqueux, permettent de produire des nanocubes d'argent d'une dizaine de nanomètres de long. Pour contrôler la taille, il faut contrôler les cinétiques de réduction et de croissance. Les synthèses peuvent être réalisées en une étape (nucléation homogène) ou en plusieurs étapes (nucléation hétérogène). Il semble difficile de former des objets bien facettés de petites dimensions (<20 nm). Par ailleurs, cette analyse démontre que la synthèse en milieu polyol permet globalement d'obtenir des suspensions plus concentrées en nanoparticules que celles développées en milieu aqueux.

I.3.3 – Synthèse en milieu polyol

I.3.3.1 – Propriétés réductrices de l’éthylène glycol

La synthèse de nanocristaux d’Ag par réduction de sels métalliques, en milieu polyol, est directement assurée par le solvant, un polyol à chaîne courte, dont les propriétés réductrices sont typiquement activées entre ~100 et 200°C. Les plus répandus sont l’éthylène glycol (EG) et le diéthylène glycol (DEG). Ces composés comprenant deux fonctions alcool agissent, à haute température, comme des donneurs d’électrons, d’autant plus efficaces que la chaîne carbonée est courte [122, 139]. Le propane-1,2-diol (propylène glycol, PG) peut également jouer le rôle de solvant et de réducteur vis à vis de l’argent [136, 137]. Expérimentalement, le pouvoir réducteur de ces composés a été classé de la façon suivante : PG > EG > DEG (Figure II.7).

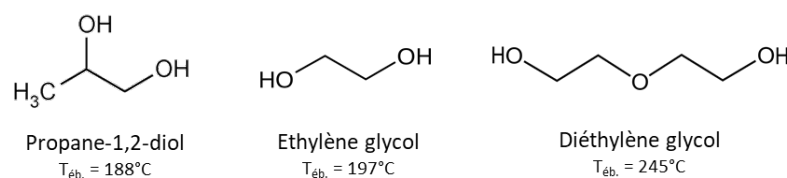
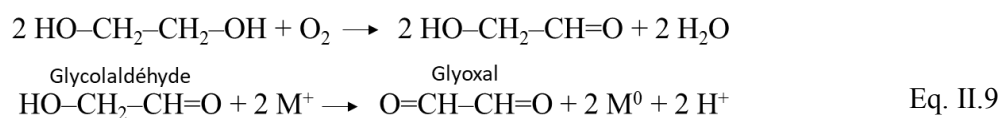
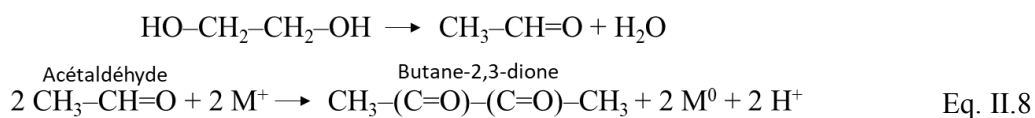


Figure II.7 : Structures chimiques et températures d’ébullition du PG, EG et DEG.

L’EG est le polyol majoritairement utilisé pour la synthèse de nanocubes d’argent. Les espèces réductrices qui interviennent dans le mécanisme réactionnel sont des produits de déshydratation du polyol sous l’effet de la température. Bien que les mécanismes de déshydratation de l’EG aient fait l’objet de plusieurs études, il reste d’importantes zones d’ombre sur l’identification formelle des espèces réductrices intervenant au cours de la synthèse [138, 139, 140]. Plusieurs auteurs ont identifié l’acétaldéhyde et le glycolaldéhyde, en présence ou en l’absence de O_2 (Eq. II.8, II.9).



D’autres intermédiaires réactionnels ont également été identifiés à l’ICMCB. M. Plissonneau *et al.* ont identifié par RMN le 2-méthylidioxolane, formé à partir de l’acétaldéhyde et de l’éthylène glycol

non-déshydraté. Une espèce similaire a également été identifiée en étudiant la déshydratation du PG. Les mécanismes de formation des nanoparticules, en milieu polyol, demeurent complexes.

Par ailleurs, les polyols sont des liquides visqueux qui permettent de réaliser des synthèses contrôlées en ralentissant la diffusion du précurseur métallique. Cet effet est recherché pour la synthèse d'objets non-sphériques afin de mieux contrôler la croissance des différents plans cristallins exposés.

I.3.3.2 – Stabilisation par la polyvinylpyrrolidone

Comme le montre le tableau II.1, la polyvinylpyrrolidone (PVP) est le stabilisant utilisé de manière conventionnelle lors des synthèses de nanocubes d'argent, en milieu polyol, afin de limiter l'aggrégation des particules [141 - 143]. Il s'agit de macromolécules comportant ~500 unités monomères dans le cas de la PVP 55k ou ~90 unités pour la PVP 10k (Figure II.8.a). Dans le cas des nanocubes, le polymère s'adsorberait de manière privilégiée sur les plans (100) via les groupements $-C=O$ de l'unité monomère, dans une moindre mesure via l'azote ternaire [141, 144]. La gêne stérique résultante permettrait de diminuer la cinétique de réduction et de favoriser la disparition des faces (111). La PVP 55k permet de privilégier la croissance de cubes d'argent de façon particulièrement efficace (Figure II.8.b).

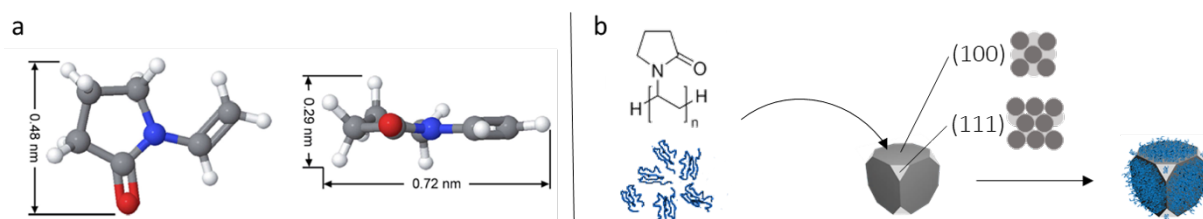


Figure II.8 : (a) Structure chimique de la vinylpyrrolidone (monomère à l'origine de la PVP), et (b) illustration du rôle d'adsorption spécifique de la PVP sur la croissance et la morphologie des nanoparticules. Schéma adapté de [144].

I.3.3.3 – Influence de la présence d'ions chlorure

La présence d'ion Cl^- est également souvent associée à la formation de nanoparticules d'argent cubiques dans la littérature. L'ajout de Cl^- (via HCl ou NaCl) induirait la formation de germes AgCl insolubles en milieu polyol. La formation de ces germes entraînerait une diminution de la concentration en Ag^+ libres dans le milieu réactionnel. AgCl agirait ainsi comme un inhibiteur de croissance et ralentirait considérablement la cinétique de réduction [117, 121, 126, 138]. La germination et la croissance des nanoparticules d'argent s'opèreraient lors de la dissolution progressive des germes d'AgCl (Figure II.9).

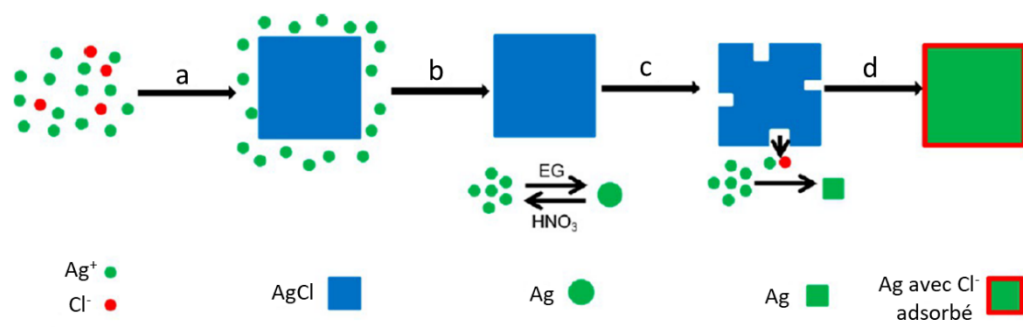


Figure II.9 : Schéma du mécanisme de croissance de nanocubes d’argent en présence de chlorure : (a) formation initiale de nanocubes d’AgCl, (b) réduction des Ag^+ libres et formation de germes d’Ag, (c) dissolution d’AgCl et croissance de nanoparticules cubiques (d) fin de la croissance et adsorption des Cl^- à la surface des nanocubes d’argent. Schéma adapté de [126].

Par ailleurs, selon un mécanisme similaire à l’adsorption de la PVP sur les monocristaux d’argent, les ions Cl^- s’adsorbent préférentiellement sur certaines facettes cristallines pendant le processus de croissance. Cette passivation spécifique favoriserait ainsi la croissance de particules cubiques.

Le couple O_2/Cl^- participerait également au mécanisme d’attaque chimique de germes décaédriques et monomaclés et permettrait de promouvoir la formation de germes cuboctaédriques [117, 126].

Ce dernier aspect reposerait sur les propriétés de réduction photo induite du précurseur métallique. En présence de Cl^- , les ions Ag^+ sont très sensibles à la lumière (Eq. II.10, II.11) :



Il est d’usage de limiter au maximum cet effet en protégeant les solutions de la lumière. La préparation des précurseurs et la synthèse se font donc traditionnellement dans l’obscurité [90, 95].

I.3.3.4 – Influence de la présence de sulfures

L’introduction d’un composé soufré dans le milieu réactionnel est également utilisée dans plusieurs protocoles du groupe de Y. Xia [120, 121, 122, 125, 143]. L’hydrogénosulfure de sodium (NaSH) et le sulfure de sodium (Na_2S) libèrent des anions sulfure, connus pour réagir rapidement avec l’argent. A pH 7, le précurseur soufré se présente sous deux formes majoritaires : le sulfure d’hydrogène H_2S et l’hydrogénosulfure HS^- . Ces espèces dissoutes réagiraient avec les Ag^+ libres pour former du sulfure d’argent Ag_2S insoluble. Les nuclei d’ Ag_2S serviraient de sites de croissance privilégiés et permettraient de moduler le nombre et la taille des objets finaux [120, 121, 125, 146]. Ces germes d’ Ag_2S se retrouveraient au cœur des objets en fin de synthèse, mais leur présence n’a jamais été observée expérimentalement (Figure II.10).

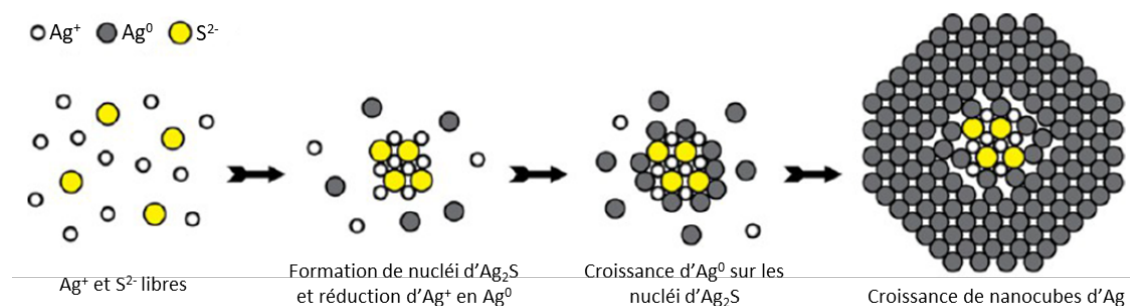


Figure II.10 : Schéma montrant la formation de nanocubes d'Ag à partir de germes d'Ag₂S. Schéma adapté de [125].

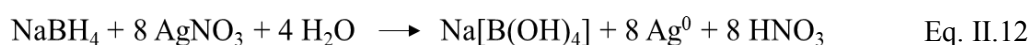
Plusieurs protocoles publiés par Xia proposent des approches faisant intervenir simultanément les précurseurs chloré et soufré. La croissance des cubes reposerait alors sur une compétition entre les deux additifs [125, 145, 146]. L'incorporation de NaSH et d'HCl, en quantité catalytique, entraînerait une précipitation d'Ag₂S et d'AgCl. La croissance des cubes se ferait en considérant que l'impact des sulfures serait dominant les premières minutes de synthèse ; celle des chlorures interviendrait ultérieurement lors de la dissolution progressive des cristaux d'AgCl.

I.3.4 – Synthèse en milieu aqueux

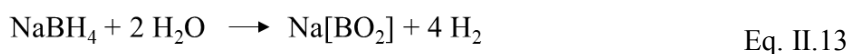
Les synthèses en milieu aqueux se font généralement en plusieurs étapes, afin de dissocier les étapes de germination et de croissance. Elles favorisent une faible dispersion en taille des objets synthétisés. Les mécanismes développés dans cette partie se reportent à la stratégie de croissance de germes d'argent publiée par le groupe de Z.-W. Lin *et al.* [131].

I.3.4.1 – Germination homogène par réduction par NaBH₄

Le tétrahydruroborate de sodium (NaBH₄) est un réducteur utilisé de manière conventionnelle lors de la synthèse de particules de petites dimensions. Il est injecté afin de produire une quantité importante de germes en quelques secondes. NaBH₄ est un réducteur fort connu pour réagir spontanément avec les ions Ag⁺ en milieu aqueux. Cet effet résulte de la large différence de potentiel redox des couples NaBH₄/NaB(OH)₄ (-1,24 V/ESH) et Ag⁺/Ag (+0,80 V/ESH). Un nombre important d'électrons est engagé pendant la réduction des Ag⁺ (Eq. II.12) [95, 131] :



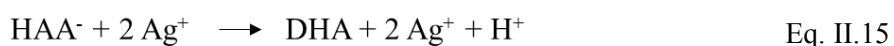
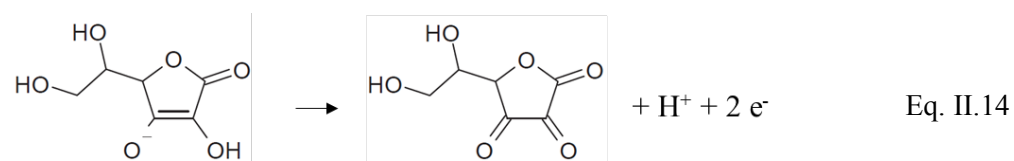
Par ailleurs, NaBH_4 est connu pour s’oxyder spontanément en solution aqueuse et libérer du dihydrogène (Eq. II.13) :



La réduction d’ Ag^+ par le tétrahydroborate est complexe car la nature des produits de réaction dépend des conditions expérimentales. La préparation de NaBH_4 se fait traditionnellement dans un bain de glace afin de limiter sa décomposition avant son injection dans le milieu réactionnel. La suspension de germes d’argent, en fin de synthèse, est généralement laissée au repos pendant plusieurs dizaines de minutes afin de laisser le temps à NaBH_4 (utilisé en excès) de se décomposer complètement. Les germes d’Ag servent ensuite de sites de croissance pour la préparation de nanocubes d’Ag selon un mécanisme de nucléation hétérogène.

I.3.4.2 – Croissance de germes par réduction par l’acide ascorbique

Le milieu de croissance contient traditionnellement des germes d’Ag dans lequel sont injectés le stabilisant organique, le précurseur métallique et un agent réducteur doux. Les germes constituent les sites de croissance pendant la réduction. Leur nombre et leur dimension, ainsi que la concentration en Ag^+ , en espèce réductrice et en stabilisant, dictent les dimensions des objets synthétisés. La croissance de nanocubes d’Ag nécessite une cinétique plus lente de réduction pour garder un contrôle morphologique efficace et une distribution en taille étroite. L’acide ascorbique (AA) est connu pour réduire les ions Ag^+ en plusieurs heures. A pH proche de 7, l’espèce dominante se présente sous forme d’ascorbate (HAA^-) [95]. Son oxydation en acide déshydroascorbique (DHA) libère deux électrons engagés dans la réduction du précurseur métallique (Eq. II.14). La réduction des Ag^+ a ensuite lieu à la surface des germes d’Ag dispersés dans le milieu (Eq. II.15).



L’oxydation d’ HAA^- en DHA libère un proton, ainsi la réduction du précurseur s’accompagne d’une diminution du pH pendant la croissance des particules. Cet effet est connu pour diminuer l’activité de l’AA pendant l’avancement de la réduction et induit une diminution de la vitesse de croissance des objets. Par ailleurs, les germes d’argent introduits dans le milieu de croissance ont également une activité catalytique sur la cinétique d’oxydation de l’AA. On considère traditionnellement deux mécanismes :

(i) un transfert de deux électrons vers un germe Ag_n , suivi d'une réduction d' Ag^+ sur le germe Ag_n^{2-} (Eq. II.16, II.17) ; (ii) une addition d' Ag^+ sur le germe Ag_n , suivie d'un transfert électronique de HAA^- sur deux germes Ag_{n+1}^+ (Eq. II.18, II.19).



I.3.4.3 – Stabilisation par des halogénures de cetyltriméthylammonium

Les tensioactifs, à base de chlorure ou bromure de cetyltriméthylammonium, respectivement CTAC et CTAB, sont souvent utilisés dans la synthèse de nanocubes d'argent [148 - 151]. Ils sont constitués d'une chaîne aliphatique hydrophobe, d'une tête ammonium hydrophile chargée positivement. Le contre-ion est un halogénure (Figure II.11.a). Leurs propriétés amphiphiles leur confèrent de nombreuses possibilités d'auto-organisation via la formation de monocouches, bicouches, micelles et vésicules, aux interfaces liquide/gaz, liquide/liquide et solide/liquide. Cela favorise la croissance des objets à l'intérieur de ces structures « ordonnées ». Dans le cadre de la synthèse de nanocubes d'argent, le CTAC est introduit dans les solutions de germination et de croissance afin d'améliorer la stabilité colloïdale des suspensions. Le groupement ammonium du tensioactif s'adsorbe à la surface des cristaux, formant une première couche de tensioactif autour de la particule. En phase aqueuse, une seconde couche inversée s'ajoute à la première, par interdigitation des chaînes aliphatiques. La bicouche de tensioactifs est donc terminée par des groupements ammonium hydrophiles (Figure II.11.b).

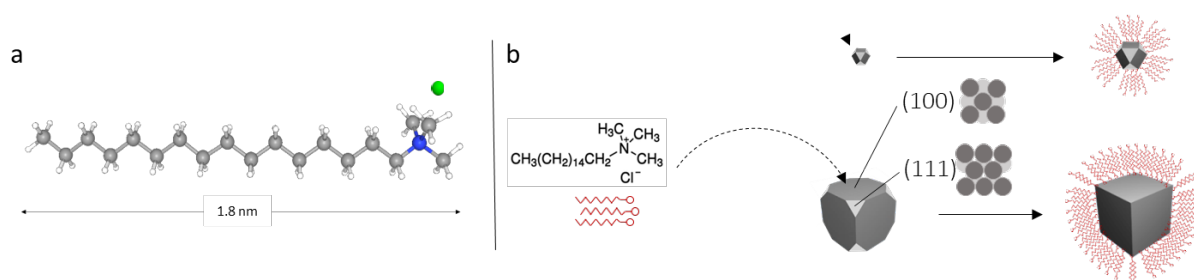


Figure II.11 : (a) Structure chimique du CTAC (b) principe de stabilisation par formation de bicouches de tensioactifs et adsorption privilégié sur les plans (100).

Le CTAC joue également un rôle dans le contrôle morphologique et la cinétique de croissance des nanocubes d'Ag. Suite à la germination de germes cuboctaédriques, le stabilisant s'adsorberait de

manière privilégiée sur les faces cristallines des germes (100). Ce phénomène serait accentué par la présence du contre-anion Cl^- , introduit en quantité équimolaire lors de l'injection du tensioactif. Le contrôle morphologique via l'adsorption d'halogénures a fait l'objet de nombreuses études sur la croissance de nanocristaux métalliques [148, 149, 151].

II – Synthèse, en milieu polyol, de lots de nanocubes d'argent

Cette section présente les principaux résultats obtenus à partir de synthèse de nanocubes en milieu polyol. Nous avons opté pour cette approche car elle permet de produire des lots concentrés en particules en une seule étape. Notre objectif est d'obtenir des suspensions de nanocubes, bien contrôlés en taille et en forme, à l'échelle de plusieurs centaines de mg. Dans un premier temps, nous examinons les potentialités de protocoles développés par le groupe de Xia. Dans un second temps, nous cherchons à réduire la taille des cubes afin de disposer de lots de nanocubes de tailles différentes.

L'ensemble du matériel utilisé dans les protocoles de synthèse suivants (ballon, barreau magnétique, flacons, pipettes en verre) subit un protocole de nettoyage classique afin d'éliminer toute contamination : (i) rinçage à l'eau régale ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1), (ii) rinçage à l'eau courante, (iii) immersion dans un bain de base pendant 1 h (KOH , eau déionisée, éthanol), (iv) rinçage à l'eau déionisée, et (v) séchage à l'étuve à 70°C . Toutes les synthèses en milieu polyol ont été réalisées à l'aide d'EG provenant du même fournisseur (J.T. Baker).

II.1 – Synthèse modérée par injection de NaSH et HCl

Le protocole expérimental suivant a été adapté des travaux du groupe de Y. Xia [98, 121, 144].

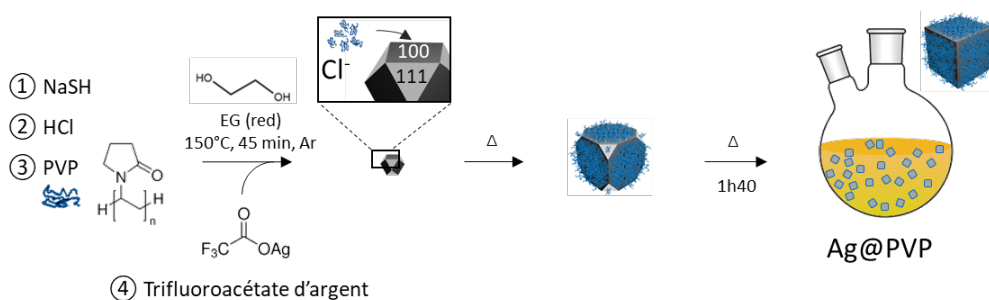


Figure II.12 : Schéma du protocole de synthèse adoptée en milieu polyol [I].

II.1.1 – Protocole standard [I]

Protocole [I] : Croissance ensemencée de nanocubes d'Ag via addition de NaSH et HCl

[Ia] Préparation des solutions. Les solutions de HCl (3 mM) et PVP 55k (20 mg/mL) dans l'EG sont préparées 30 min avant leur injection, la solution de PVP 55k est placée à l'étuve à 70°C pendant 10 min afin de favoriser la dissolution du polymère. Les solutions de NaSH (3 mM) et de trifluoroacétate d'Ag (CF₃COOAg) dans l'EG sont préparées 15 min avant leur injection.

[Ib] Conduite de la réaction. Un ballon bicol de 50 mL est fermé à l'aide de deux bouchons septum percés d'une aiguille afin de permettre l'introduction d'argon et l'évacuation des espèces gazeuses. Les bouchons sont conservés pendant toute la durée de la synthèse, et retirés uniquement pendant l'introduction des réactifs. 10 mL d'EG sont préchauffés à 150°C pendant 45 min sous agitation (300 rpm), et sous flux d'argon à la surface de la solution (1 L/min). Puis, 120 µL de solution de NaSH (3 mM) sont injectés au milieu réactionnel à la micropipette. Après 2 min, 1 mL de solution de HCl (3 mM) est introduit. Après à nouveau 2 min, 2,5 mL de solution de PVP 55k sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite homogénéisé pendant 8 min, puis 800 µL de solution CF₃COOAg (282 mM) sont injectés rapidement à la seringue. Le flux d'Argon est stoppé, et le milieu réactionnel est laissé à 150°C sous agitation pendant 1h40 dans l'obscurité, puis plongé dans un bain de glace.

[Ic] Purification des nanoparticules. Les nanocubes sont précipités dans l'acétone et centrifugés à 10 000 g pendant 15 min. Le surnageant est éliminé et les nanoparticules présentes dans le culot sont lavées à l'éthanol par deux cycles de centrifugation/redispersion (10 000 g, 15 min, 5 mL). Les nanocubes d'Ag sont redispersés dans 5 mL d'éthanol avant leur caractérisation.

[Id] Caractérisation de la suspension nanoparticulaire par spectrométrie d'absorption UV-visible. Les suspensions sont analysées à l'aide d'un spectromètre UV-3600 Shimadzu UV-Vis-NIR. Suivant l'avancement de la réaction, 20 à 100 µL de suspension sont mélangés à 2 mL d'éthanol dans des cuvettes en quartz de 10 mm de trajet optique. L'enregistrement des spectres optiques est réalisé à l'aide du logiciel UVProbe.

[Ie] Caractérisation des nanoparticules par microscopie électronique en transmission. Les images, pour le calcul des rendements morphologiques et les analyses statistiques des objets synthétisés, sont réalisées à l'aide d'un MET Jeol JEM-1400 Plus, sous une tension d'accélération de 120 kV. Une goutte de suspension de nanocubes est déposée sur une grille de cuivre (film carbone). Le liquide porteur est éliminé en posant la grille sur un papier absorbant pendant 5 min (éthanol) ou 1 h (eau).

[If] Détermination du rendement massique par la méthode des extraits secs. Deux mL de la suspension de nanocubes après lavage sont déposés dans une coupelle en aluminium préalablement tarée. Après 24 h dans une étuve à 70°C, la coupelle est à nouveau pesée et le rendement est calculé en considérant que toute la matière obtenue est constituée de nanoparticules d'argent.

II.1.2 – Caractérisations des suspensions colloïdales

La figure II.13 montre le spectre d'absorption caractéristique de nanocubes d'argent obtenus à l'aide du protocole [I] et des micrographies des objets formés au bout de 1h40. En fin de synthèse, le milieu réaction prend systématiquement une teinte ocre verdâtre, caractéristique d'un milieu concentré en particules d'Ag ($\sim 10^{13}$ part./mL). Le rendement de la réaction est estimé à 60 ± 10 %. Le spectre d'extinction UV-vis présente un maximum d'absorption au voisinage de 450 nm, ainsi que deux épaulements à 380 et 350 nm caractéristiques des modes de résonance multipolaires des cubes (Figure 14.a). Le rendement morphologique en cubes est élevé. Il est supérieur à 95%. Les quelques co-produits observés sont des nanoparticules de morphologies diverses : sphères, triangles, bipyramides et bâtonnets. Les cubes ont une longueur proche de 40 nm.

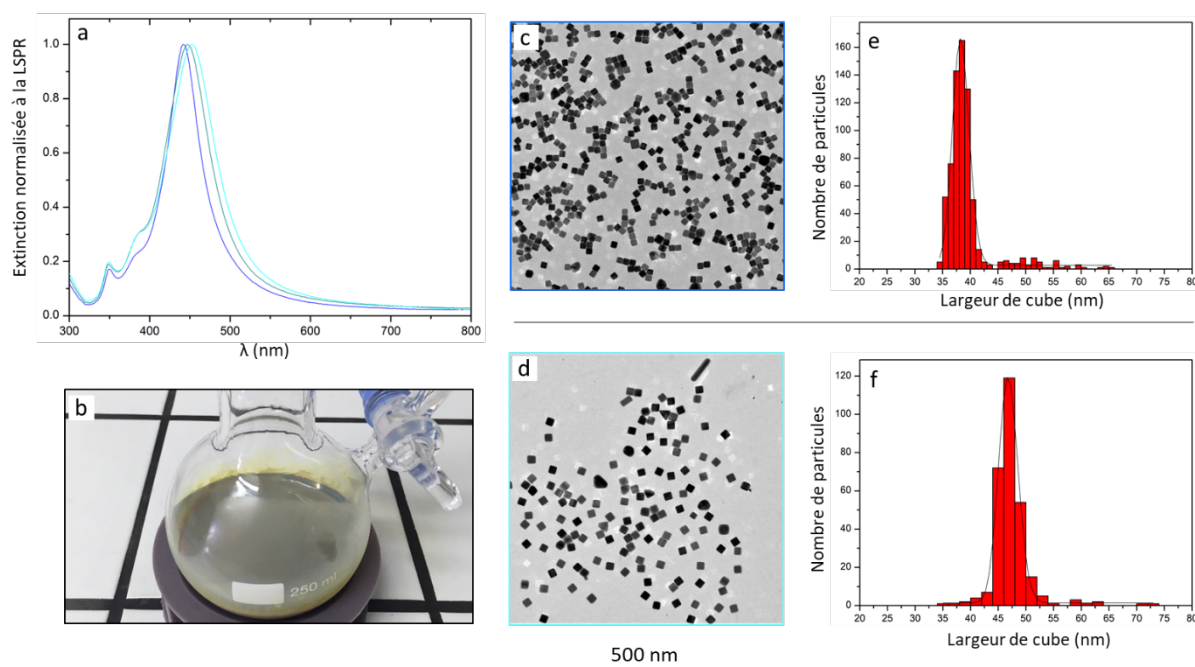


Figure II.13 : Caractéristiques de 3 lots obtenus dans les mêmes conditions expérimentales selon le protocole [I] à partir de 3 lots différents d'EG. (a) Spectres d'extinction des différents lots où les résonances caractéristiques des cubes sont observées à 442 nm (bleu), 447 nm (vert) et 452 nm (cyan). (b) Teinte caractéristique d'une suspension concentrée de nanocubes d'Ag de ~ 45 nm de côté. Images MET et distribution des tailles de cubes de 38 ± 3 nm, bleu marine (c, e), et de 47 ± 4 nm, bleu ciel (d, f).

Le suivi de la croissance des objets par mesure du spectre d'extinction de prélèvements (~ 100 μ L plongés dans un bain de glace pour stopper immédiatement la réaction puis dilués dans 2 mL d'éthanol) a permis d'identifier les différentes étapes de croissance (Figure II.14). Le décalage vers le rouge des bandes de résonance témoigne de l'augmentation graduelle de la taille des objets (Figure II.14.a, b). Les

modes quadripolaire et dipolaires sont confondus durant les premières minutes de synthèse. L'épaule caractéristique du mode d'excitation quadripolaire, vers 380 nm, n'apparaît distinctement qu'à partir de 40 min. L'apparition de ce mode est caractéristique de la formation d'objets très facettés. Les observations MET sont en accord avec les analyses spectrales : les germes grossissent en taille et se facettent au cours du temps (Figure II.14.c).

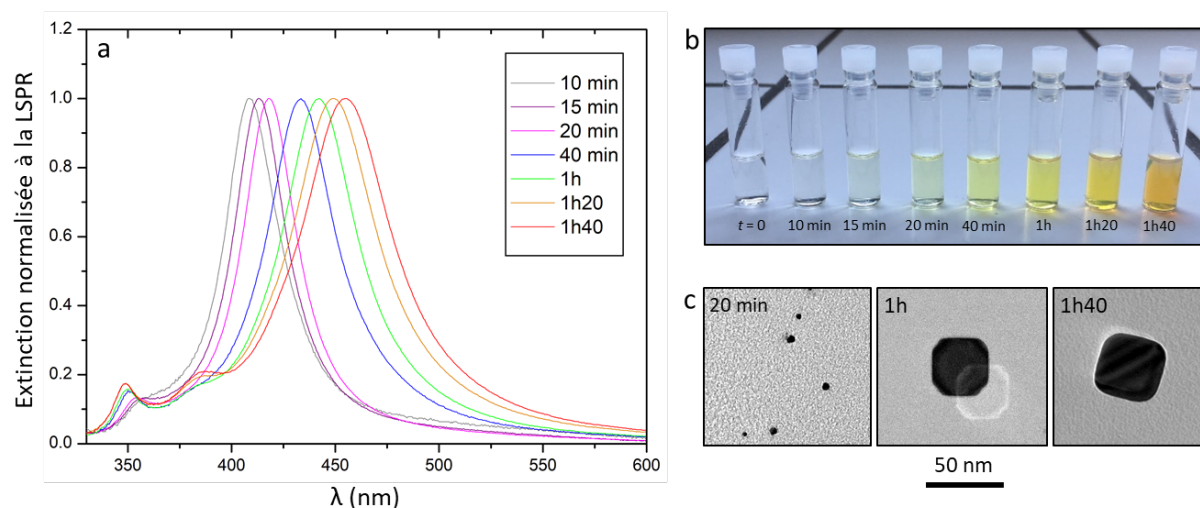


Figure II.14 : Evolution au cours de la synthèse de la morphologie des nanoparticules obtenus selon le protocole [I]. (a) Evolution du spectre d'extinction normalisé en cours de synthèse, (b) teintes caractéristiques des échantillons du milieu réactionnel après dilution dans l'éthanol (c) images typiques par MET de quelques objets contenus dans ces échantillons.

La figure II.14 montre également les résultats obtenus à partir de deux autres bouteilles d'EG issus du même lot de production. L'analyse indique une différence dans les dimensions finales des objets synthétisés. Les clichés c et d montrent une vue globale des suspensions de nanocubes présentant une résonance à 442 nm ou 452 nm ; la taille des cubes correspondante est respectivement de 38 ± 3 nm (bleu) et 47 ± 4 nm (cyan). Ces variations témoignent de quelques problèmes de reproductibilité auxquels nous avons été confrontés avec l'approche polyol.

II.1.3 – Rôle des différents réactifs

Le protocole [I] réalisé, en l'absence de NaSH, conduit à la formation de particules de morphologies variées, dont une importante proportion de nanofils d'Ag. La formation de nuclei d'Ag₂S jouerait donc un rôle essentiel dans la formation des germes cuboctaédriques (Figure II.15.a, d). Lorsque le protocole est réalisé, en l'absence de HCl, mais en présence de NaSH, on observe la formation de particules de diverses morphologies (sphères, octaèdres, agrégats) et l'absence de nanofils. Les objets formés ont des tailles diverses, typiquement entre 20 et 100 nm (Figure II.15.b, e).

L'introduction de Cl^- via l'injection de NaCl (en remplacement de HCl), conduit à la formation de particules de plus petites dimensions et mieux calibrées en taille. Cet effet, déjà discuté par le groupe de Y. Xia [101, 121], confirme le rôle non négligeable de H^+ dans le mécanisme de déshydratation de l'EG. La réaction entre H^+ et SH^- conduit à la formation de H_2S , connu pour réagir fortement avec les Ag^+ libres (Figure II.15.c, f).

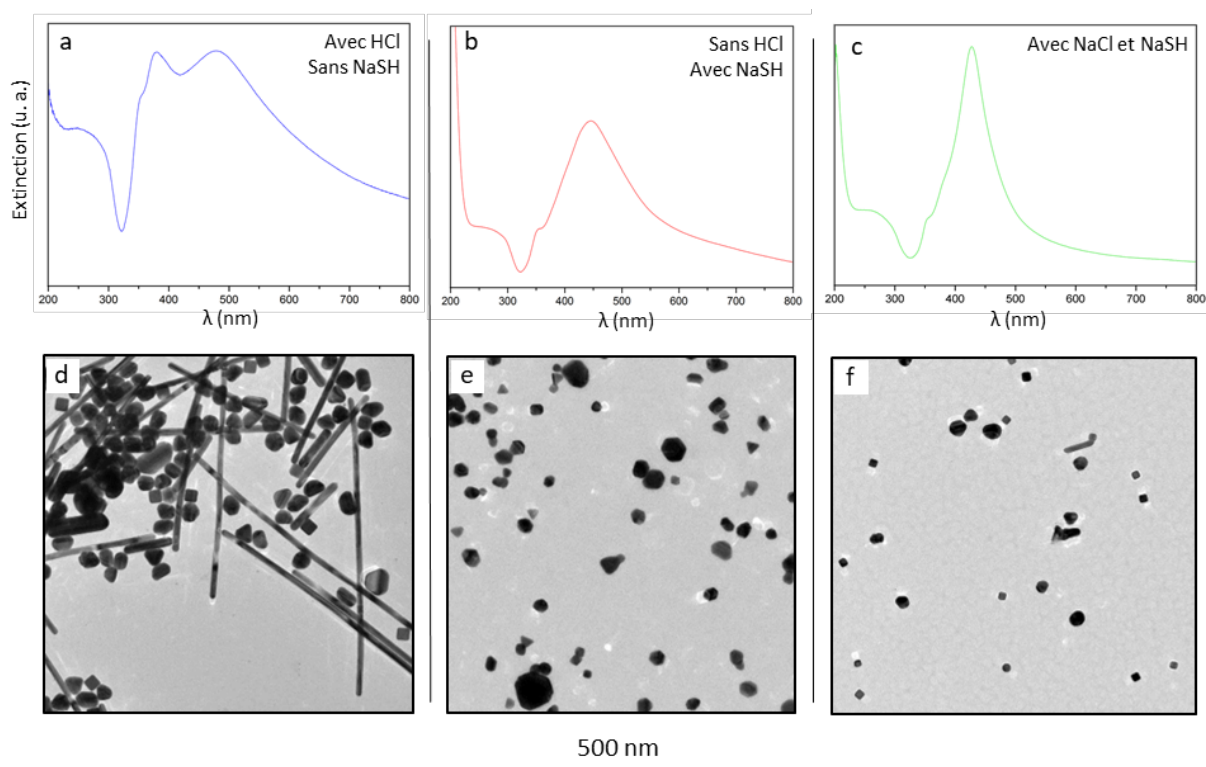


Figure II.15 : Spectres d'extinction et images MET de nanoparticules obtenues par le protocole [I] : (a, d) en l'absence de NaSH , (b, e) en l'absence de HCl (c, f) en présence de NaCl (au lieu de HCl).

II.1.4 – Effet de l'ordre d'addition des réactifs

La présence de H_2S dans le milieu réactionnel impacte vraisemblablement la taille et la forme des objets produits. Le pH du milieu réactionnel étant proche de 7, on considère que H_2S et SH^- coexistent dans le milieu. L'introduction d'une quantité catalytique de H^+ dans le milieu réactionnel déplace sensiblement l'équilibre ($\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}$), et H_2S devient l'espèce majoritaire. Il semble que la température du milieu (150°C) et le faible point d'ébullition de H_2S (-60°C) induisent son évaporation au fur et à mesure de sa formation. La libération d' H_2S a été vérifiée en réalisant un balayage de l'atmosphère du milieu réactionnel sous argon. En récupérant les espèces volatiles dans une solution aqueuse de AgNO_3 , un changement de couleur de la solution est observé. La solution de nitrate d'argent, initialement incolore, devient brune au contact de H_2S . Cette coloration est caractéristique de la formation d' Ag_2S .

Pour illustrer l'effet de la concentration en H_2S , nous avons réalisé l'étude comparative suivante en modifiant l'ordre d'addition des réactifs (Figure II.16) :

- ajout de NaSH, HCl (après 2 min) puis PVP (après 8 min) avant le précurseur métallique (*cf.* détails dans le protocole standard)
- ajout de NaSH, PVP (après 8 min), puis HCl (après 2 min) avant le précurseur métallique

L'introduction successive des deux additifs (NaSH et HCl) (protocole standard [I]) conduit à la formation de H_2S qui s'évapore au fur et à mesure de sa formation. Cela revient à former moins de nucléi Ag_2S dans le milieu réactionnel et donc à augmenter la taille des cubes. Cela est cohérent avec les observations spectroscopiques (Figure II.16.a, b).

En revanche, la synthèse réalisée en adoptant le deuxième ordre d'addition des réactifs, minimise l'évaporation de H_2S gazeux. Il en résulte la formation d'un plus grand nombre de nucléi et l'obtention de cubes *in fine* plus petits (Figure II.16.a, c).

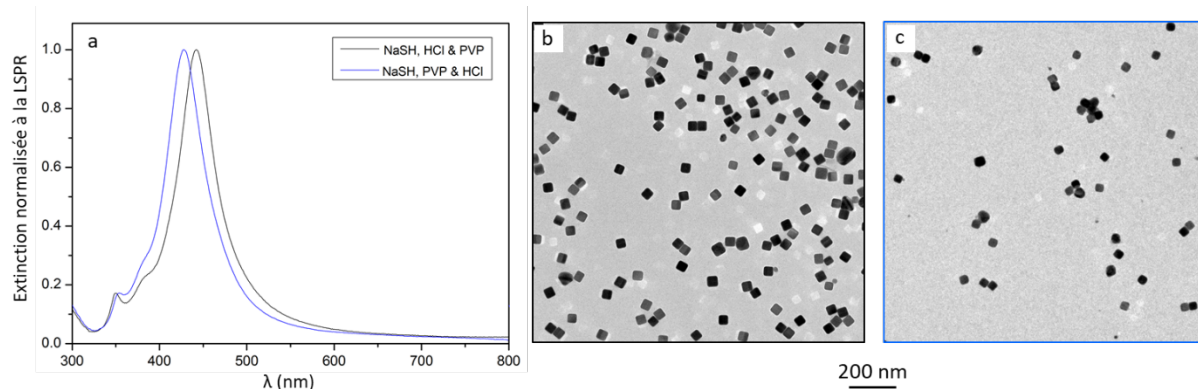


Figure II.16 : (a) Spectres d'extinctions (b, c) images MET correspondantes à des suspensions de cubes d'argent de 40 et 35 nm synthétisés selon le protocole [I] en modifiant l'ordre d'addition des réactifs : (b) injection de NaSH, HCl et PVP dans les conditions standard et (c) injection de NaSH, PVP, puis HCl, avant l'introduction du précurseur métallique.

Ces résultats montrent que la taille et la morphologie des particules d'argent est influencée par les conditions de synthèse, à savoir l'ordre d'addition des réactifs et la concentration en H_2S dans la solution.

II.1.5 – Problèmes de reproductibilité des expériences

Même si la synthèse polyol conduit à la production de suspensions concentrées de nanocubes d'argent de quelques dizaines de nanomètre, en une étape, nous avons été confrontés à la faible reproductibilité du protocole. Si, par exemple, la synthèse est reproduite avec des lots d'EG différents,

les suspensions peuvent présenter des résonances multipolaires plus ou moins marquées en fin de synthèse (Figure II.17).

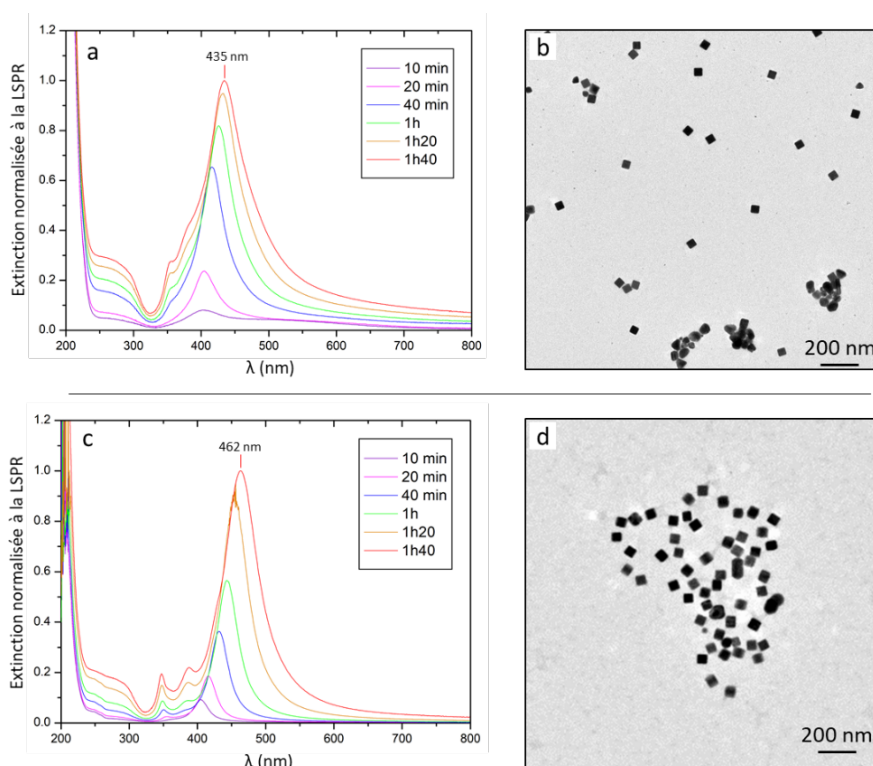


Figure II.17 : Suivi du spectre d'extinction optique de deux synthèses réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que la Figure 15 (a, c). Images MET des objets correspondants prélevés à 1h40.

L'utilisation de différents lots d'EG du même fournisseur peut conduire à des objets de morphologie très arrondie. Nous avons observé que le rendement en morphologie dépendait du lot de production du solvant, et de la date d'ouverture de la bouteille. Dans le but de pallier à cette faible reproductibilité de l'EG du fournisseur de J.T. Baker (*Baker Analyzed*, 1L), d'autres fournisseurs ont été testés : Scharlau (EG, *ExpertQ*, *Reag.* 1L), Sigma-Aldrich (*ReagentPlus*, $\geq 99\%$, 1L et *anhydrous*, 99.8%). L'ensemble des tests réalisés a conduit, de la même façon, à la production d'objets polydisperses.

Par ailleurs, des tests de dégazage du solvant ont été réalisés. Nous avons observé que l'activité réductrice de l'EG était accrue en présence de solvant préalablement oxygéné, (bullage à l'oxygène (30 min)). A l'inverse, elle est réduite si l'EG est dégazé à l'argon. Ces observations semblent en accord avec les mécanismes de réduction proposés dans la littérature : en présence d' O_2 , l'espèce réductrice serait le glycolaldéhyde et réduirait l'équivalent de deux cations métalliques ; en absence d' O_2 , l'acétaldéhyde réagirait avec un équivalent en Ag^+ (cf. § I.3.3.1).

Nous nous sommes donc inspirés d'autres voies de synthèses pour résoudre les problèmes de non-reproductibilité de nos échantillons et permettre de modifier la taille des particules.

II.2 – Synthèse modérée par injection de NaSH, NaCl et NaBr

Quelques tests ont été réalisés en présence de NaSH, NaCl et NaBr. L'introduction successive de deux halogénures (Cl^- et Br^-) permet de diminuer la vitesse de croissance des nanocristaux d'argent et conduirait à la formation de cubes plus petits ($> 30 \text{ nm}$). Le protocole suivant est, à nouveau, issu des travaux du groupe de Y. Xia [125]. Les premières minutes de synthèse sont modérées par la présence de NaSH dans le milieu. Le composé soufré favorise la formation d'un grand nombre de nuclei d' Ag_2S . La croissance des objets est ensuite contrôlée par la présence de Cl^- , via la dissolution progressive d' AgCl . L'introduction de Br^- dans le milieu réactionnel, à $t = 10 \text{ min}$, déclenche une seconde cinétique de croissance, via la formation de bromure d'argent (AgBr). La dissolution des cristallites d' AgBr serait plus lente en deuxième partie de synthèse.

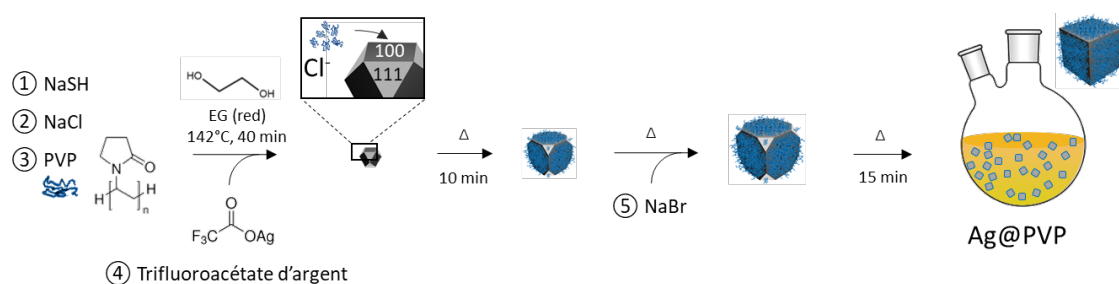


Figure II.18 : Schéma du protocole de synthèse de nanocubes d'Ag [II] réalisé en présence de deux halogénures.

II.2.1 – Protocole standard [II]

Protocole [III] : Croissance ensemencée de nanocubes d'Ag via addition de NaSH, HCl et NaBr

[IIIa] Préparation des solutions. Les solutions de NaCl (3 mM), NaBr (3 mM) et PVP 55k (20 mg/mL) dans l'EG (J.T. Baker) sont préparées 30 min avant leur injection, la solution de PVP 55k est placée à l'étuve à 70°C pendant 10 min. Les solutions de NaSH (3 mM) et de CF_3COOAg (282 mM) dans l'EG sont préparées 15 min avant leur injection.

[IIIb] Conduite de la réaction. Un ballon bicol de 50 mL est fermé à l'aide de deux bouchons septum percés d'une aiguille afin de permettre l'évacuation des espèces gazeuses. Les bouchons sont conservés pendant toute la durée de la synthèse, et retirés uniquement pendant l'introduction des réactifs. 10 mL d'EG sont préchauffés à 142°C pendant 40 min sous agitation (300 rpm). Puis, 120 μL de solution de

NaSH (3 mM) sont injectés au milieu réactionnel à la micropipette. Après 4 min, 1 mL de solution de HCl (3 mM) est introduit. Après 2 min, 2,5 mL de solution de PVP 55k (20 mg/mL) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite homogénéisé pendant 2 min, puis 800 μ L mL de solution CF_3COOAg (282 mM) sont injectés rapidement à la seringue. Le milieu réactionnel est ensuite laissé à 142°C sous agitation dans l'obscurité. Après 10 min de croissance, 1 mL de solution de NaBr sont finalement ajoutés. Le milieu est laissé sous agitation à 142°C pendant 15 min supplémentaires dans l'obscurité (Figure 20). La réduction est stoppée dans un bain de glace et 200 mg de PVP 55k sont ajouté pendant le refroidissement de la suspension afin de limiter l'agrégation des particules pendant les étapes de lavage.

[IIc] Purification des nanoparticules. Le brut réactionnel est centrifugé une première fois à 2000 g pendant 45 min, afin de séparer l'AgBr insoluble des nanocubes d'Ag. Les nanoparticules sont ensuite précipités dans l'acétone, et centrifugées à 12 000 g pendant 15 min. Le surnageant est éliminé et la suspension est lavée à l'éthanol par deux cycles de centrifugation (12 000 g, 15 min, 5 mL). Les nanocubes d'Ag sont redispersés dans 5 mL d'éthanol avant leur caractérisation.

Les caractérisations par spectrométrie d'absorption UV-visible et par microscopie électronique en transmission, ainsi que la détermination du rendement massique sont identiques aux protocoles [Id], [Ie] et [If] (cf. § II.1.1).

II.2.2 – Discussion

Cette synthèse présente un taux de conversion du précurseur, estimé par extrait sec, à 25 ± 5 % massique, plus faible que le protocole I. Elle conduit à des nanocristaux de petites dimensions en raison de la plus faible température du milieu réactionnel et de l'introduction de Br^- (Figure II.19). Le rendement en morphologie est de 70%.

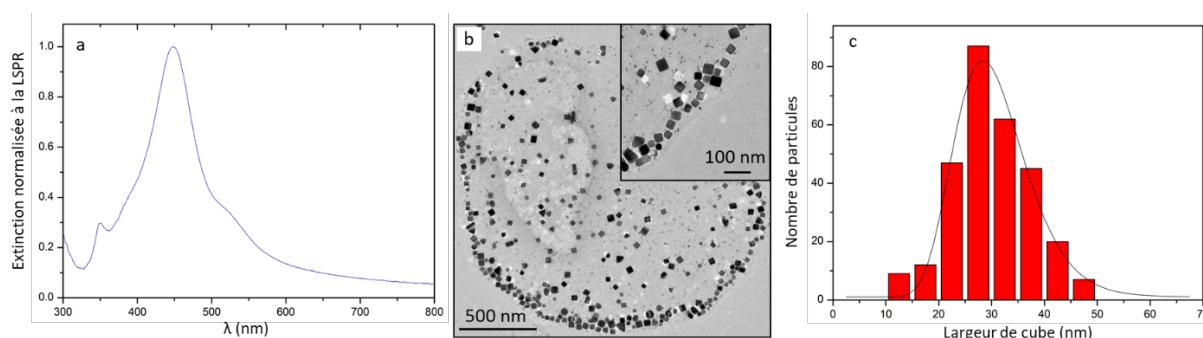


Figure II.19 : (a) Spectre d'extinction d'un lot formé en suivant le protocole II (b) image MET et (c) distribution des tailles de cubes de 28 ± 12 nm.

On relève également une importante polydispersité en taille des nanocubes formés : 28 ± 12 nm, ainsi qu'une proportion importante de cubes inférieurs à 20 nm et d'autres morphologies (bipyramides, bâtonnets, sphères). Ces observations par MET suggèrent donc qu'une germination secondaire a lieu pendant la croissance des particules liées vraisemblablement à la présence des germes AgBr.

Comme nous ne sommes pas parvenus à obtenir des lots avec des bons rendements en taille et en morphologie à partir du protocole II, il n'a pas été retenu dans la suite de ce travail.

II.3 – Synthèse modérée par injection de NaSH

Nous avons testé un autre protocole, à nouveau développé, par le groupe de Y. Xia, qui repose cette fois sur l'addition d'un seul additif : NaSH [118, 120]. L'absence d'halogénure dans le milieu réactionnel conduit à une augmentation significative de la cinétique de réduction : le temps de croissance passe de 1h40 via le protocole [I] à 30 min via le protocole [III].

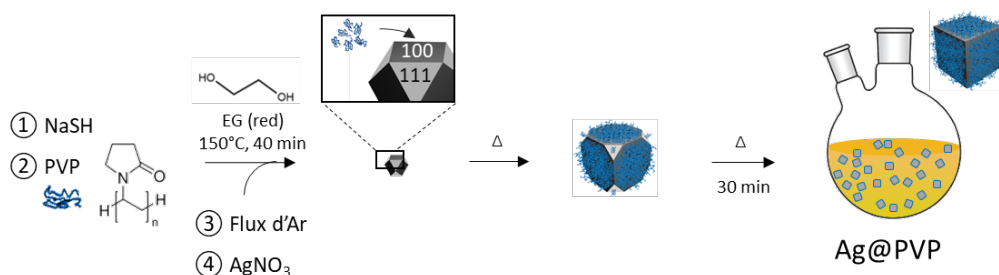


Figure II.20 : Schéma du protocole de synthèse [III] réalisé en l'absence de chlorure.

II.3.1 – Protocole standard [III]

Protocole [III] : Croissance ensemencée de nanocubes d'Ag via addition de NaSH et PVP 55k

[IIIa] Préparation des solutions. La solution de PVP 55k (20 mg/mL) dans l'EG est préparée 30 min avant son injection, la solution de PVP 55k est placée à l'étuve à 70°C pendant 10 min. Les solutions de NaSH (3 mM) et de AgNO₃ (282 mM) dans l'EG sont préparées 15 min avant leur injection.

[IIIb] Conduite de la réaction. Un ballon bicol de 100 mL est fermé à l'aide de deux bouchons septum percés d'une aiguille afin de permettre l'introduction d'argon et l'évacuation des espèces gazeuses. Les bouchons sont conservés pendant toute la durée de la synthèse, et retirés uniquement pendant l'introduction des réactifs. 30 mL d'EG sont préchauffés à 150°C pendant 40 min sous agitation (300 rpm) sous air. Puis, un flux d'argon est introduit à la surface de la solution (1 L/min) pendant 10

min. 350 μL de solution de NaSH (3 mM), suivi de 7,5 mL de solution de PVP 55k (20 mg/mL) sont ensuite injectés au milieu réactionnel à la micropipette. Après 8 min d'homogénéisation, 2,5 mL de solution de AgNO_3 (282 mM) sont injectés rapidement. Le flux d'Argon est conservé après l'introduction de tous les réactifs. Le milieu réactionnel ($V_{\text{total}} = 40,35 \text{ mL}$) est ensuite laissé à 150°C sous agitation pendant 30 min dans l'obscurité. La réduction est stoppée dans un bain de glace.

[IIIc] Purification des nanoparticules. Les nanocubes sont précipités dans l'acétone et centrifugés à 10 000 g pendant 15 min. Le surnageant est éliminé et les nanoparticules présentes dans le culot sont lavées à l'éthanol par deux cycles de centrifugation/redispersion (10 000 g, 15 min, 5 mL). Les nanocubes d'Ag sont redispersés dans 5 mL d'éthanol avant leur caractérisation.

Les caractérisations par spectrométrie d'absorption UV-visible et par microscopie électronique en transmission, ainsi que la détermination du rendement massique sont identiques aux protocoles [Id], [Ie] et [If] (cf § II.1.1).

II.3.2 – Etude de la reproductibilité du protocole [III]

Ce protocole, reproduit à l'identique 14 fois, apparaît comme plus robuste et reproductible que les approches précédentes. La figure II.21 présente trois spectres typiques de lots élaborés dans les mêmes conditions expérimentales, ainsi qu'une analyse statistique d'un lot-type. La réduction accélérée du précurseur conduit à la formation d'objets plus polydisperses en taille, comme le témoigne l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande principale. Le taux de conversion du précurseur métallique est estimé à ~70% massique et le rendement en morphologie est élevé (> 90 %). Mais on note la présence d'une faible proportion de particules cubiques et sphériques de faible dimension (< 40 nm), vraisemblablement issues d'un phénomène de germination secondaire (Figure II.21.c). Ces objets peuvent être éliminés de la suspension par une étape de centrifugation (8000 g, 30 min).

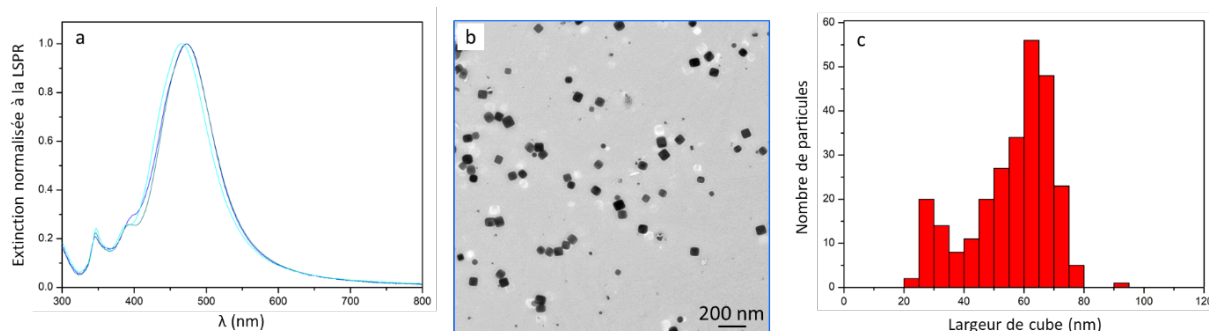


Figure II.21 : (a) Spectres d'extinction de trois lots de nanoparticules d'argent issus du même lot d'EG. (b) Image MET (c) distribution des tailles des cubes d'environ 60 nm.

Ce protocole étant plus reproductible, nous avons cherché à l'optimiser pour produire des lots de nanocubes de plus petite taille pour examiner ultérieurement les effets de taille sur la température de frittage. La modification de plusieurs paramètres de synthèse a donc été envisagée. Les principaux résultats sont exposés ci-dessous.

II.3.3 – Influence de la masse molaire de la polyvinylpyrrolidone

Le polymère joue un rôle prépondérant dans la cinétique de croissance des nanocristaux d'Ag. De manière générale, l'augmentation de la concentration en stabilisant dans le milieu réactionnel s'accompagne d'un ralentissement de la croissance des objets. La masse molaire du polymère influence également la cinétique de réduction: plus la longueur des chaînes augmente, plus l'encombrement stérique autour des particules est important, plus les particules sont petites. Cet effet, connu dans la littérature [144], a été mis à profit afin de produire des lots de synthèse de nanocubes d'Ag de petites dimensions (< 30 nm).

Le protocole [III] est reproduit à l'identique en remplaçant la PVP 55k ($55\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) par une masse équivalente de PVP 10k ($10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Figure 23). L'utilisation de la PVP 10k augmente la cinétique de formation des objets, comme le montre la comparaison des spectres d'extinction après 20 min de croissance (Figure II.22). Dans le cas de la synthèse réalisée en présence de PVP 10k, on relève un décalage vers le bleu de la bande d'absorption – soit 413 nm, contre 425 nm en présence de PVP 55k. L'introduction de PVP, de plus faible masse molaire, conduit donc à la formation d'un plus grand nombre d'objets, de plus petites dimensions, en quelques minutes.

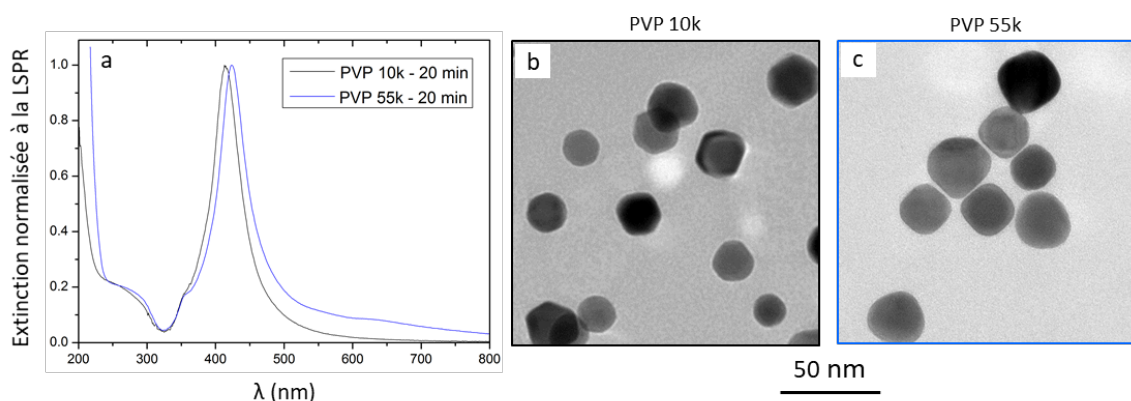


Figure II.22 : (a) Spectres d'extinction de nanoparticules d'Ag synthétisées selon le protocole [III] en présence de PVP 10k (bleu) et de PVP 55k (noir) (b) images MET des suspensions correspondantes.

L'augmentation de la cinétique de réduction impacte fortement la morphologie des objets (Figure II.23.b, c). Après 20 min de croissance, leur facettage est peu marqué : les objets présentent une forme

intermédiaire entre le cube, le cuboctaèdre et la sphère. Bien que le protocole [III] conduit en présence de PVP 10k soit reproductible, il est plus difficile d'observer la signature optique caractéristique des objets cubiques à faible longueur d'onde. Cet effet est confirmé au regard de la faible intensité de l'épaule secondaire à 355 nm, observé sur quatre lots de synthèse produits dans les mêmes conditions expérimentales en présence de PVP 10k (Figure II.23.a). Les nanocubes, de taille supérieure à 30 nm, sont facilement identifiables car ils se posent naturellement sur la grille MET sur une de leurs six faces. En revanche, des objets peu facettés sont susceptibles de se déposer de manière aléatoire, notamment sur un sommet tronqué laissant apparaître une section hexagonale (Figure II.23.b).

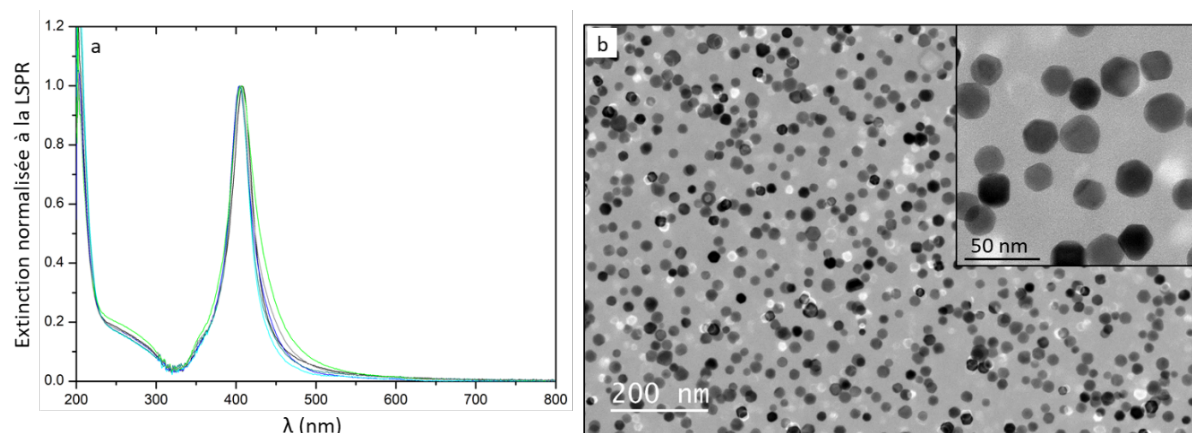


Figure II.23 : (a) Spectres d'extinction et (b) image MET caractéristique de nanoparticules d'Ag synthétisé selon le protocole [III] en présence de PVP 10k.

Dans l'objectif d'améliorer le facettage des objets, plusieurs paramètres de synthèse ont été modifiés : la concentration en précurseur AgNO_3 , en NaSH, ainsi que la température du milieu réactionnel. La PVP 10k a été conservée en tant que stabilisant organique dans le but d'améliorer la mobilité du polymère – à chaînes plus courtes – pendant le frittage des prototypes de formulation de pâtes d'argent. Dans la partie suivante, toutes les réactions ont ainsi été réalisées en présence de PVP 10k, et interrompues après 20 min de croissance.

II.3.4 – Optimisation des paramètres de synthèse

Afin d'améliorer le facettage des nanocubes de petites dimensions, les concentrations de plusieurs réactifs ont été ajustés. Seules les concentrations en NaSH et AgNO_3 ont été modifiées, les volumes introduits sont conservés à l'identique. La température du milieu réactionnel a été abaissée afin de diminuer la vitesse de réduction du précurseur. Le tableau II.3 résume la modification des différents paramètres de synthèse du protocole [III] réalisé en présence de PVP 10k.

Tableau II.3 : Résumé des modifications des paramètres de synthèse du protocole [III] réalisé en présence de PVP 10k : ajustements des concentrations en NaSH et AgNO₃ et diminution de la température du milieu réactionnel.

Paramètres de synthèse	Température	Concentrations des solutions initiales	Concentrations finales	Commentaires
[NaSH]	T = 150°C	3 mM	26 µM	1 éq.
		6 mM	52 µM	2 éq.
		9 mM	78 µM	3 éq.
[AgNO ₃]	T = 150°C	282 mM	17,5 mM	1 éq.
		141 mM	8,74 mM	0,5 éq.
		70 mM	4,37 mM	0,25 éq.
[AgNO ₃]	T = 142°C	282 mM	17,5 mM	1 éq.
		141 mM	8,74 mM	0,5 éq.
		70 mM	4,37 mM	0,25 éq.

Les spectres d'extinction optique présentent peu de variations au niveau de la bande principale. On relève cependant l'apparition plus marquée des modes de résonance multipolaires à 350 et 375 nm, lorsque trois équivalents de NaSH sont injectés dans le milieu de croissance. L'apparition de ces modes suggère un léger facettage des objets (Figure II.24.a).

La diminution de la concentration en AgNO₃ semble avoir peu d'influence sur la réponse optique des particules formées (Figure II.24.b). La diminution de la quantité de précurseur métallique modifie uniquement l'aspect final du milieu réactionnel : de couleur ocre/verdâtre avec une persistance rouge, caractéristique d'un milieu moins concentré en nanoparticules.

En revanche, la diminution de la température (142°C au lieu de 150°C) favorise la formation d'objets de plus petites dimensions (~20 nm) et monodisperses en taille (Figure II.24.c). Ce point est confirmé par le sensible décalage de la bande LSPR vers le bleu à 407 nm, ainsi que la diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande principale. On relève cependant peu d'évolution des modes de résonance multipolaires.

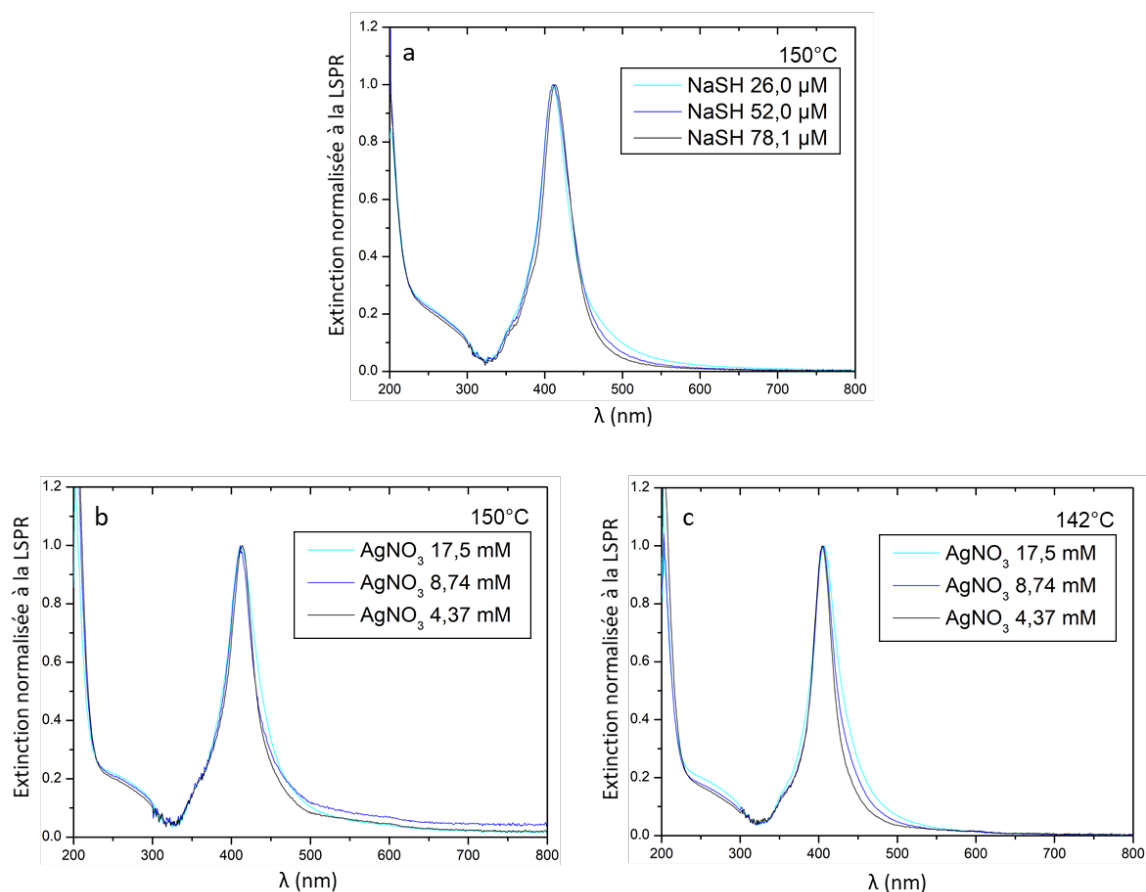


Figure II.24 : Spectres d'extinction de suspensions de nanocubes d'Ag obtenus selon le protocole [III] réalisé en présence de PVP 10k interrompu à 20 min de croissance, après ajustement des paramètres de synthèse suivants : (a) augmentation de la concentration en NaSH dans le milieu réactionnel, correspondant à l'injection de 1, 2 et 3 équivalents de NaSH ; (b, c) diminution de la concentration en AgNO_3 dans le milieu réactionnel, correspondant à l'injection de 1, 0,5 et 0,25 équivalents de AgNO_3 , la concentration en NaSH étant fixée à 26 μM .

Dans le but de privilégier la formation d'un grand nombre de particules de petites dimensions, nous avons à nouveau ajusté le protocole [III] en injectant trois équivalents de NaSH et un équivalent d' AgNO_3 dans le milieu réactionnel. La concentration de PVP 10k a été doublée afin de favoriser une meilleure stabilisation des objets pendant leur croissance et leur manipulation post-synthèse. La température de réaction a été abaissée à 142°C d'induire une croissance plus lente de nanocubes d'argent et un meilleur facetage. L'ensemble des modifications apportées au protocole standard a conduit au protocole [IV].

II.3.5 – Protocole optimisé [IV]

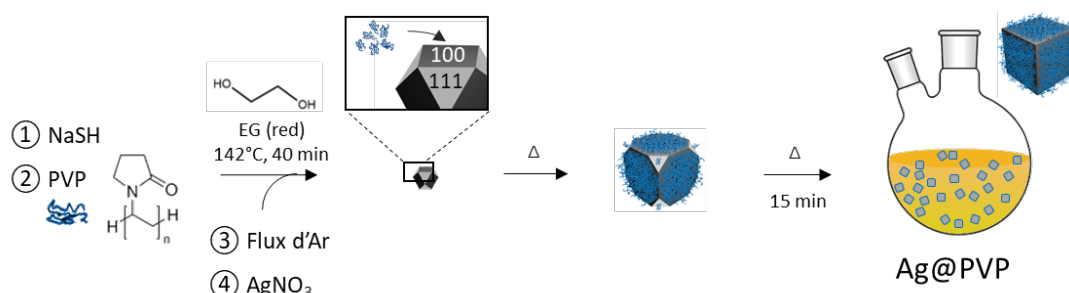


Figure II.25 : Schéma du protocole de synthèse [IV], après ajustement des paramètres de synthèse.

Protocole [IV] : Croissance ensemencée de nanocubes d'Ag via l'addition de NaSH et PVP 10k

[IVa] Préparation des solutions. La solution de PVP 10k (40 mg/mL) dans l'EG est préparée 30 min avant son injection, la solution de PVP 10k est placée à l'étuve à 70°C pendant 10 min. Les solutions de NaSH (9 mM) et de AgNO₃ (282 mM) dans l'EG sont préparées 15 min avant leur injection.

[IVb] Conduite de la réaction. Un ballon bicol de 100 mL est stérilisé à l'aide de deux bouchons septum percés d'une aiguille afin de permettre l'introduction d'argon et l'évacuation des espèces gazeuses. Les bouchons sont retirés uniquement pendant l'introduction des réactifs. 30 mL d'EG sont préchauffés à 142°C pendant 40 min sous agitation (300 rpm) sous air. Puis, un flux d'argon est introduit à la surface de la solution (1 L/min) pendant 10 min. 350 µL de solution de NaSH (9 mM), suivi de 7,5 mL de solution de PVP 10k (40 mg/mL) sont ensuite injectés au milieu réactionnel à la micropipette. Après 8 min d'homogénéisation, 2,5 mL de solution de AgNO₃ (282 mM) sont injectés rapidement. Le flux d'Argon est conservé après l'introduction de tous les réactifs. Le milieu réactionnel ($V_{total} = 40,35$ mL) est ensuite laissé à 142°C sous agitation pendant 15 min dans l'obscurité. La réduction est stoppée dans un bain de glace.

[IVc] Purification des nanoparticules. Les nanocubes sont précipités dans l'acétone et centrifugés à 12 000 g pendant 20 min. Le surnageant est éliminé et les nanoparticules présentes dans le culot sont lavées à l'éthanol par deux cycles de centrifugation/redispersion (12 000 g, 20 min, 20 mL). Les nanocubes d'Ag sont redispersés dans 20 mL d'éthanol avant leur caractérisation.

Les caractérisations par spectrométrie d'absorption UV-visible et par microscopie électronique en transmission, ainsi que la détermination du rendement massique sont identiques aux protocoles [Id], [Ie] et [If] (cf § II.1.1).

Up-scale. Afin d'augmenter la masse d'argent produite par synthèse, le protocole [IV] a été mis à l'échelle 2 et 4. Les concentrations en réactifs restent identiques, les quantités de solvant et réactifs sont multipliées par deux ou quatre et le temps de préchauffage est allongé respectivement de 5 et 10 min.

Les objets produits, dans ces conditions optimisées, sont facettés, malgré leur faible dimension : 27 ± 8 nm. Ce résultat est confirmé par la présence d'un pic secondaire relativement intense, à 350 nm, dès 15 min de croissance (Figure II.25.a). Le rendement morphologique est supérieur à 95 %. Le taux de conversion du précurseur est estimé à 80 ± 10 % massique. Nous considérons que cette variante est très intéressante car elle permet de produire jusqu'à 250 mg de nanocubes d'Ag, en une étape. Elle a fait l'objet d'*up-scale* x4 ($V_{\text{total}} = 160,14$ mL) et a permis de produire des lots dédiés à la formulation de pâtes d'argent de façon reproductible.

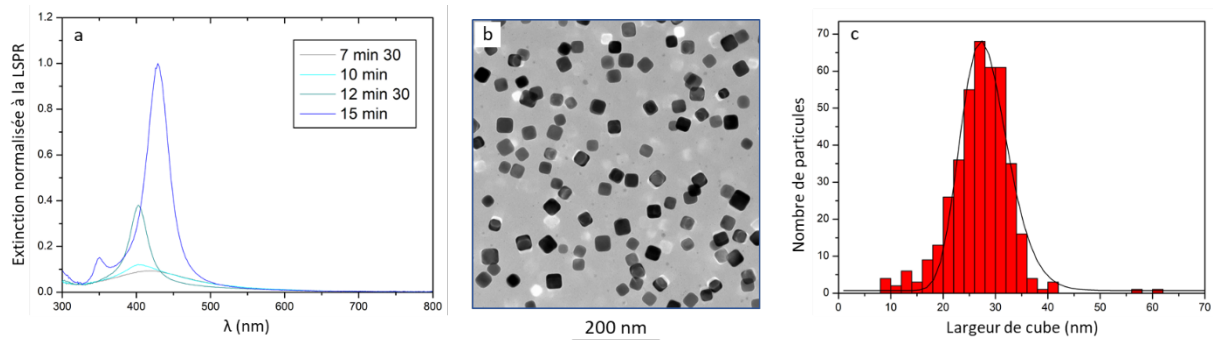


Figure II.25 : (a) Spectres d'extinction optique d'une synthèse réalisée selon le protocole [IV] à différents temps de croissance. (b) Image MET des nanocubes d'Ag à $t = 15$ min et (c) distribution des tailles des objets.

II.3.6 – Caractérisation structurale des nanocubes d'argent

La structure cristalline des nano-objets a été analysée par diffraction des rayons X (DRX) en tube capillaire. Les diffractogrammes montrent, malgré un rapport signal/bruit élevé en raison de la faible quantité de produits, les pics de diffraction caractéristiques de l'argent cristallisé selon une structure cfc (Figure II.26).

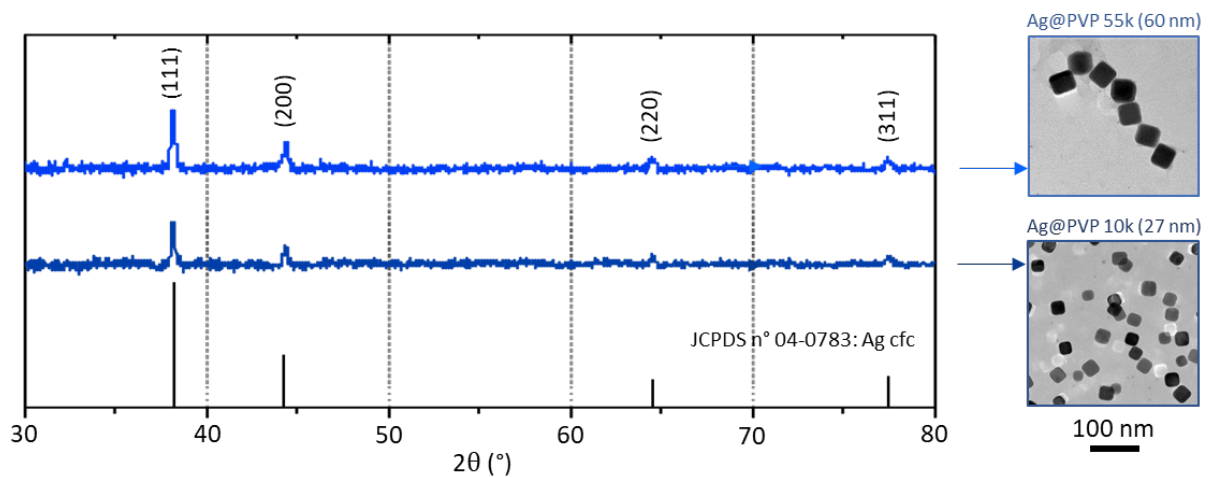


Figure II.26 : Diffractogrammes aux rayons X de lots de nanocubes d'Ag synthétisés selon les protocoles [III] et [IV], et images MET correspondantes.

Par ailleurs, une analyse IR des poudres a été réalisée afin de connaître l'état de surface des cubes.

5 mL de suspension de nanocubes d'Ag de 27 nm préparés selon le protocole [IV] est placé à l'étuve à 70°C, pendant 24h, afin d'évaporer la phase liquide. L'extrait sec est récupéré et analysé par spectroscopie IR à l'aide d'un spectromètre IR Shimadzu MIRacle 10.

La Figure II.27 montre que la faible signature de la PVP 10k, adsorbée autour des nanocubes. Le signal est de faible intensité en raison de la faible quantité de matière analysée. On détecte une bande large, à environ 1650 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation du groupement C=O. Cela est en accord avec la littérature [152, 153]. Le polymère est néanmoins visible, sur des clichés MET à fort grossissement, sous la forme d'une fine surépaisseur de contraste intermédiaire (Figure 29.b).

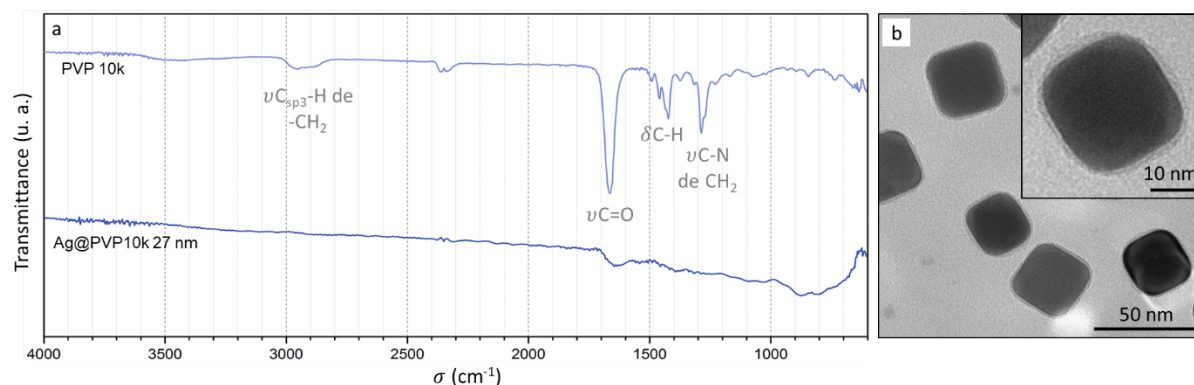


Figure II.27 : (a) Spectre IR de nanocubes d'Ag de 27 nm préparés selon le protocole [IV] et de la PVP 10k. Les modes de vibrations d'élongation et de déformation sont respectivement notés ν et δ . (b) Image MET des objets protégés par une couche de PVP 10k, visible sur le contour des objets.

II.4 – Conclusion

L'opportunité d'utiliser la voie polyol pour élaborer des lots de nanoparticules de la morphologie souhaitée a été étudiée. Malgré la faible reproductibilité des synthèses, des lots concentrés en nanocubes, de 30 nm de côté, ont été produits, en une étape, en limitant le nombre d'additifs et en optimisant quelques paramètres importants de la synthèse : longueur de la chaîne de PVP, température, concentrations en réactifs. Malgré quelques avancées, il reste difficile d'élucider complètement les mécanismes mis en jeu durant la formation des cubes. Nous sommes loin de prédire avec assurance la taille et la pureté morphologique des objets synthétisés par cette approche.

Compte-tenu de ces difficultés, nous nous sommes intéressés au développement d'une voie de synthèse en milieu aqueux.

III – Synthèse en milieu aqueux de nanocubes d'argent et étude de leur capacité à s'auto-assembler

L'ensemble du matériel utilisé dans les protocoles de synthèse suivants subit un protocole de nettoyage classique, identique à celui décrit pour les synthèses en milieu polyol.

III.1 – Synthèse de germes et de cubes d'Ag stabilisés par un tensio-actif

III.1.1 – Protocoles standard de germination [V] et croissance [VI]

Les protocoles expérimentaux suivants ont été adaptés des travaux du groupe de M. H. Huang [131].

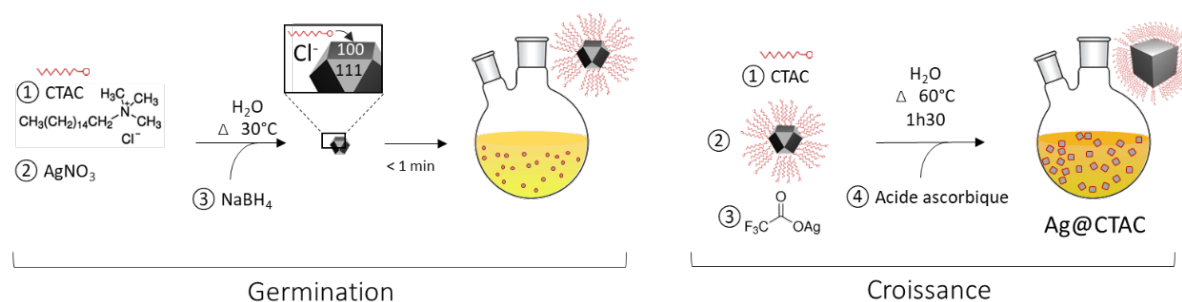


Figure II.28 : Schémas des protocoles de germination [V] et de croissance de nanocubes d'Ag [VI] en milieu aqueux.

Protocole [V] : Croissance de germes d'Ag en milieux aqueux

[Va] Préparation des solutions. La solution de CTAC à 0,5 mM peut être préparée en avance sans précaution particulière autre qu'une conservation à l'abri de la lumière. La solution de AgNO_3 à 0,1 M est préparée 30 min avant injection. La solution de NaBH_4 est préparée dans la glace 5 min avant son injection, le matériel utilisé pour sa préparation (flacon et pointe de micropipette) est refroidi à 4°C.

[Vb] Conduite de la réaction. Dans un ballon monocol de 25 mL, 10 mL de solution aqueuse de CTAC (0,5 mM) sont injectés et chauffés à 30°C pendant 10 min sous agitation (300 rpm). Le ballon est fermé par un bouchon en verre pendant toute la durée de la synthèse, et retiré uniquement pendant l'introduction des réactifs. 25 μL de solution aqueuse de AgNO_3 (0,1 M) sont ensuite injectés. Le mélange est homogénéisé dans l'obscurité pendant 5 min. 450 μL de solution aqueuse de NaBH_4 à 0,04 M sont injectés rapidement à la micropipette. Le milieu de germination est laissé à 30°C sous agitation pendant 1h afin de décomposer l'excès de NaBH_4 dans l'eau.

La solution prend immédiatement une teinte jaune pâle persistante, indiquant la formation des germes d'argent. La suspension de germes d'Ag, est utilisée sans lavage préalable dans le protocole de croissance suivant.

Protocole [VI] : Croissanceensemencée de nanocubes d'Ag en milieu aqueux.

La taille des nanocubes d'Ag préparés est contrôlée par le volume de germe injecté dans le milieu de croissance, pour une même quantité de précurseur métallique (Trifluoroacétate d'argent, CF_3COOAg) et de réducteur (Acide Ascorbique, AA) ajouté. La concentration des solutions initiales de CTAC : $[\text{CTAC}]_i$, est donc ajustée en fonction de la taille souhaitée des objets. Le milieu de croissance présente ainsi un volume fixe de 10 mL, et une concentration en CTAC constante de 12,5 mM. Le tableau II.4 résume les concentrations et volumes des réactifs engagés dans la synthèse.

Tableau II.4 : Concentrations et volumes des réactifs introduits dans le milieu de croissance suivant le protocole [VI].

Taille des nanocubes	20 nm	24 nm	28 nm	35 nm	45 nm	60 nm
VOLUME de suspension de germe ajouté	1,5 mL	1 mL	500 μL	300 μL	100 μL	50 μL
$[\text{CTAC}]_i$	16,89 mM	15,82 mM	14,88 mM	14,53 mM	14,20 mM	14,13 mM
V_{CTAC}	7,40 mL	7,90 mL	8,40 mL	8,60 mL	8,80 mL	8,85 mL
$[\text{CF}_3\text{COOAg}]_i$	0,1 M					
$V_{\text{CF}_3\text{COOAg}}$	100 μL					
$[\text{AA}]_i$	0,1 M					
V_{AA}	1 mL					

Concentrations finales dans $V_{\text{total}} = 10 \text{ mL}$: $[\text{CTAC}]_f = 12,5 \text{ mM}$; $[\text{Ag}^+]_f = 1 \text{ mM}$; $[\text{AA}]_f = 10 \text{ mM}$

Pour la croissance de nanocubes d'Ag de 35 nm :

[VIa] Préparation des solutions. La solution de CTAC à 14,53 mM peut être préparée en avance sans précaution particulière autre qu'une conservation à l'abri de la lumière. La solution de CF_3COOAg à 0,1 M est préparée 30 min avant injection. La solution de AA est préparée 10 min avant son injection. Les germes d'Ag sont directement prélevés du milieu de germination préparé selon le protocole [V].

[VIb] Conduite de la réaction. Dans un ballon monocol de 25 mL, 8,60 mL de solution aqueuse de CTAC à 14,53 mM puis 300 μL de solution de germes fraîchement préparés sont placés à 60°C sous agitation (300 rpm). 100 μL de solution aqueuse de CF_3COOAg à 0,1 M sont ensuite injectés. Le ballon

est fermé par un bouchon en verre pendant toute la durée de la synthèse, et retiré uniquement pendant l'introduction des réactifs. Le milieu de croissance est conservé à 60°C sous agitation et dans l'obscurité pendant 20 min. L'aspect blanchâtre et trouble de la solution indique la formation d'AgCl dans le milieu réactionnel. 1 mL de solution aqueuse de AA fraîchement préparée est rapidement injecté à la micropipette. Le réacteur est laissé à 60°C sous agitation pendant 1h30. Suivant la taille des cubes préparé, le milieu de croissance prend successivement les teintes jaune, orange, rouge foncé (puis rose pour des nanocubes de 60 nm) pendant la première heure de réduction. L'accentuation de reflets verdâtres en surface de la solution témoigne de l'avancement du facettage des cubes d'Ag, et s'observe durant les 30 dernières minutes de réaction. En fin de synthèse, le ballon est laissé refroidir naturellement à l'abri de la lumière.

[VIc] Purification des nanoparticules. La suspension brute est centrifugée une première fois, et lavée deux fois dans 10 mL à l'eau déminéralisée à 12 000 g pendant 10 min (objets < 35 nm) ou 20 min (objets ≥ 35 nm). Le surnageant est éliminé entre chaque lavage. Les nanocubes d'Ag sont redispersés dans 0,5 mL d'eau déminéralisée avant leur caractérisation.

Les caractérisations par spectrométrie d'absorption UV-visible, réalisé dans l'eau, et les observations par microscopie électronique en transmission, sont identiques aux protocoles [Id], [Ie] (cf § II.1.1).

Up-scale. Afin d'augmenter le volume de suspension produit par synthèse, le protocole [VI] a été reproduit en plus grande quantité. Les concentrations en réactifs sont identiques. Les volumes de germes, et de solutions aqueuses de CTAC, CF₃COOAg et AA sont multipliés jusqu'à un facteur 5 ($V_{total} = 50$ mL) selon le volume de suspension ciblé. L'ensemble des paramètres (température, temps d'homogénéisation et durée de croissance) reste inchangé.

III.1.2 – Etude de la reproductibilité des protocoles [V] et [VI]

Le protocole [V] permet de produire des germes d'argent, d'environ 5 nm de diamètre (Figure II.29). L'introduction rapide de NaBH₄, ajouté en large excès dans le milieu de croissance : NaBH₄:Ag⁺ = 72:1, induit une réduction rapide des Ag⁺ et la formation de germes de petites dimensions. La synthèse de germes, reproduite plusieurs fois, conduit à des spectres caractérisés par une bande d'absorption, localisée entre 404 et 409 nm.

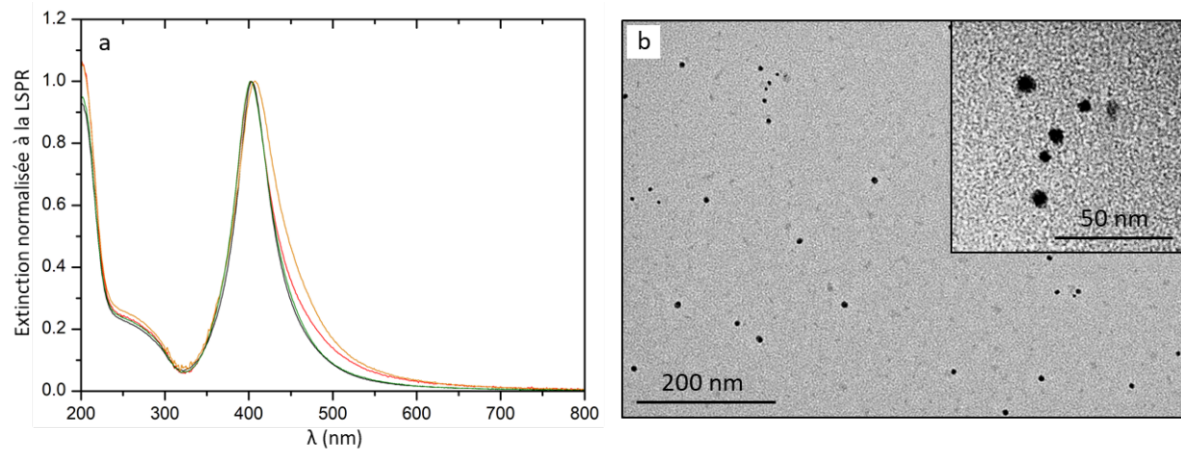


Figure II.29 : (a) Spectres d'extinction de 4 suspensions différentes de germes (b) images MET d'une suspension de germes de ~ 5 nm préparés suivant le protocole [V].

La croissance de ces germes, à l'aide du protocole [VI], conduit à la production de nano-objets de 20 à 60 nm de long. Leur distribution de taille est étroite. Le rendement morphologique est proche de 85% (Figure II.30). Les cubes de petites dimensions (20 nm) sont facettés malgré des arêtes et des sommets un peu émoussés. Cette approche est nettement plus robuste que l'approche en milieu polyol. La synthèse a été reproduite plus d'une trentaine de fois et des résultats identiques ont systématiquement obtenus. Elle offre également la possibilité de produire des particules facettées de faible dimension.

En revanche, elle conduit à des lots moins concentrés que ceux obtenus par voie polyol. Le protocole [VI] permet de produire ~ 1 mg de nanocubes dans 10 mL de suspension. Après lavage et redispersion dans 2 mL, les concentrations en nanocubes de 20, 35 et 60 nm sont respectivement de 6.10^{12} , $1,1.10^{12}$ et $2,2.10^{11}$ part./mL. En comparaison, des suspensions préparées par voie polyol présentent des concentrations typiquement de l'ordre de 10^{13} à 10^{14} part./mL.

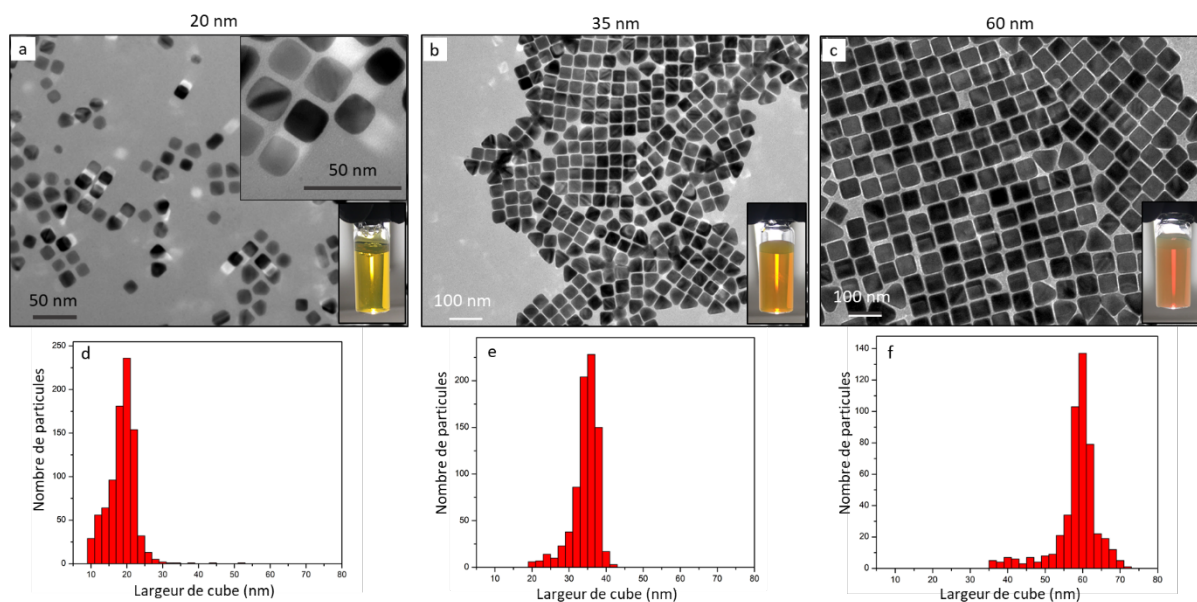


Figure II.30 : (a - c) Images MET de nanocubes d'Ag de 20 ± 3 , 35 ± 5 nm et 60 ± 7 nm préparés suivant le protocole [VI], et (e - f) distribution des tailles des objets correspondants.

La quantité de germes ajoutés au milieu de croissance permet de moduler la taille des nanocubes formés. Plus la quantité de germes introduits dans le milieu de croissance est faible, plus la dimension des cubes est accrue. Dans le cas des objets de petite dimension, l'épaule propre aux modes d'excitation multipolaires au voisinage de 380 nm, est peu intense, ce dernier étant proche de la bande principale située respectivement à 407 et 414 nm pour les cubes de 20 et 24 nm. Il apparaît plus distinctement lorsque la taille des cubes est accrue, typiquement de 28 à 60 nm, car la bande principale est alors déplacée vers les grandes longueurs d'onde. (Figure II.31.a, d - g). Cette évolution spectrale est en accord avec la littérature [131].

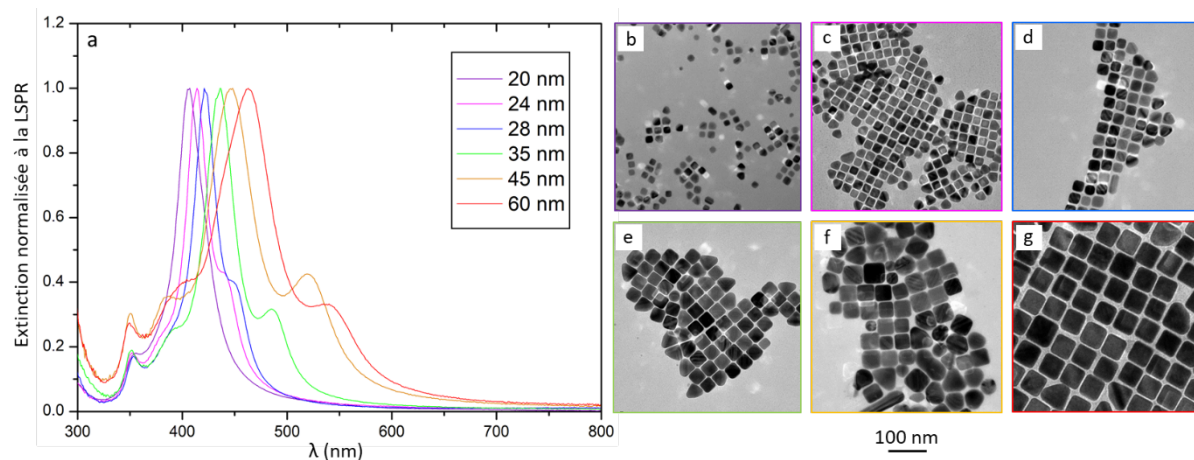


Figure II.31 : (a) Spectre d'extinction avant lavage de suspensions de nanocubes d'Ag de 20, 24, 28, 35, 45 et 60 nm préparés suivant les protocoles [V] et [VI], (b - g) Images MET des objets correspondants.

L'évolution de la position du maximum d'absorption en fonction de la taille des cubes synthétisés est linéaire (Figure II.32). Cette tendance permet de prédire les dimensions des objets formés par une simple analyse spectrale des suspensions. Cette prédiction n'est évidemment valable que lorsque les mesures optiques sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales : analyse du 'brut réactionnel' (suspension en fin de synthèse), ou après un protocole de lavage identique pour chaque suspension. Les étapes de lavage par centrifugation éliminent, en effet, une partie du stabilisant libre en suspension, modifiant ainsi la constante diélectrique des objets dans leur milieu de suspension. Dans notre cas, le lavage de la suspension décale la position de la LSPR de quelques nm vers le bleu.

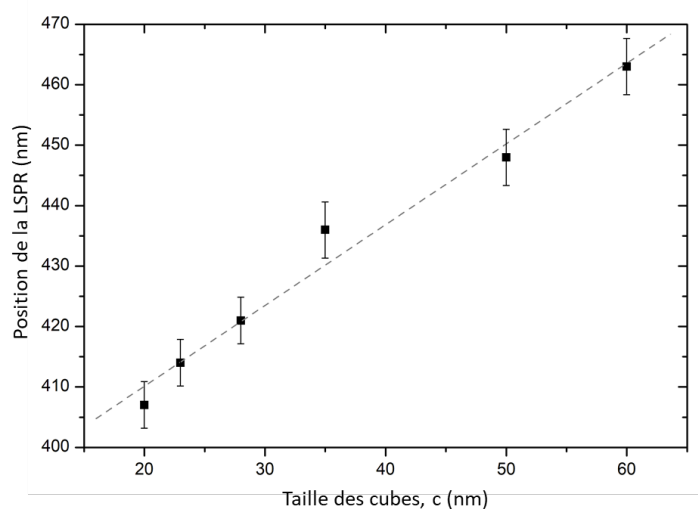


Figure II.32 : Evolution de la position de la LSPR de suspensions de nanocubes d'Ag de 20, 24, 28, 35, 45 et 60 nm (avant lavage).

Par ailleurs, nous relevons la présence d'un épaulement supplémentaire à plus grande longueur d'onde que le mode de résonance principale. Ce mode de vibration est attribué à la présence d'une quantité significative de bipyramides, vraisemblablement formées à partir de germes monomaclés (Figure II.31.a).

III.1.3 – Influence de l'âge de la suspension de germes

Afin d'étudier l'impact de l'étape de germination sur le rendement morphologique en nanocubes, l'influence de l'âge de la solution de germes sur la croissance de nanocubes de 28 et 35 nm a été examinée. Le protocole [VI] a été réalisé dans les conditions du protocole standard : les germes d'Ag sont injectés directement après leur préparation, ou 2 jours après stockage, à 4°C. On observe une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption attribuées aux bipyramides, (à 450 nm - 485 nm), lorsque des germes « vieillis » sont injectés dans le milieu de croissance (Figure II.33.a).

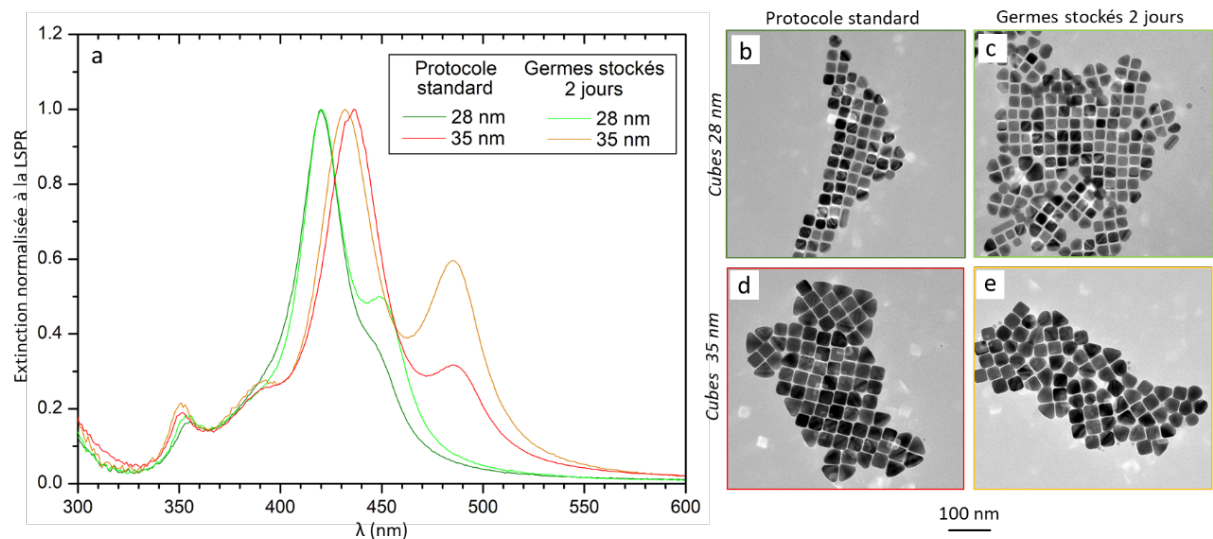


Figure II.33 : (a) Spectre d'extinction optique de suspensions de nanocubes de d'Ag de 28 et 35 nm synthétisés dans les conditions standards et suite à l'injection de suspensions de germes d'Ag stockés 2 jours à 4°C. (b – e) Images MET des objets correspondants.

L'observation MET des différents échantillons confirme cette observation. Elle montre que la proportion de bipyramides triangulaires est plus élevée dans la suspension formée à partir de germes de 2 jours d'âge (Figure II.33.b-e). Les bandes dans la région 450 et 485 nm sont attribuées à leurs modes de résonance dipolaire (Figure 37.a, b). Ce résultat a déjà été observé par plusieurs auteurs qui ont identifié le même type de co-produits dans la cadre de synthèses de cubes d'argent [131, 154 - 156].

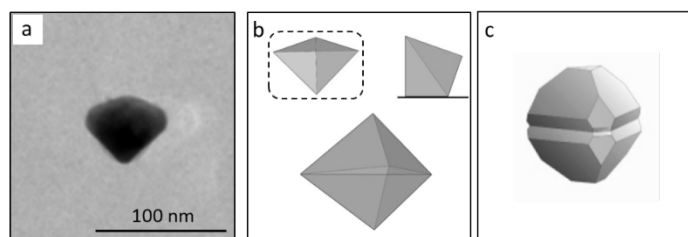


Figure II.34 : (a) Image MET d'une bipyramide triangulaire d'Ag isolée issue du lot de synthèse de cubes de 28 nm. (b) Schéma d'une bipyramide en vue du dessus, vue de côté et vue 3D, selon [155]. (c) Schéma de la structure d'un germe « monomaclé » (*single twinned seed*) en vue 3D, selon [154].

L'injection de germes d'Ag, fraîchement préparés, dans le milieu de croissance tend donc à limiter significativement le nombre de co-produits. Ce phénomène, observé de manière récurrente, tend à soutenir l'hypothèse de l'importance de la cristallinité des germes lors de synthèse multi-étapes (Figure II.34).

III.1.4 – Caractérisation structurale des nanocubes d'argent produits

La présence de l'agent stabilisant, CTAC, autour des cubes est vérifiée par une analyse spectrophotométrique IR (Shimadzu MIRacle 10). Une goutte de 50 μL de suspension de nanocubes d'Ag de 25 nm, après lavage, est déposée sur la cellule de détection. Le signal transmis permet d'identifier la signature caractéristique du cetyltriméthylammonium adsorbé à la surface des objets. Parmi les modes de vibrations identifiables, on relève les vibrations d'élongation C-H des CH_2 aliphatiques 2920 et 2848 cm^{-1} , la déformation caractéristique des liaisons C-N^+ à 1475 et 1491 cm^{-1} , ainsi que la déformation C-H des CH_2 aliphatiques à 714 cm^{-1} (Figure II.35.a). Ces observations sont en accord avec la littérature [153, 157, 158].

La microscopie électronique ne permet pas de visualiser l'agent stabilisant. En revanche, les propriétés d'auto-organisation 2D des cubes, suivant un réseau ordonné, permet d'évaluer les distances inter-particules. Dans le cas d'une suspension de cubes d'Ag de 25 nm, l'analyse statistique de l'espacement entre particules est de $3,8 \pm 0,7$ nm. Ce résultat est en accord avec une organisation de type bicouche du CTAC dont la longueur d'encombrement est estimée à 3,6 nm, correspondant à deux fois la longueur d'une molécule de cetyltriméthylammonium en complète extension (Figure II.35.b).

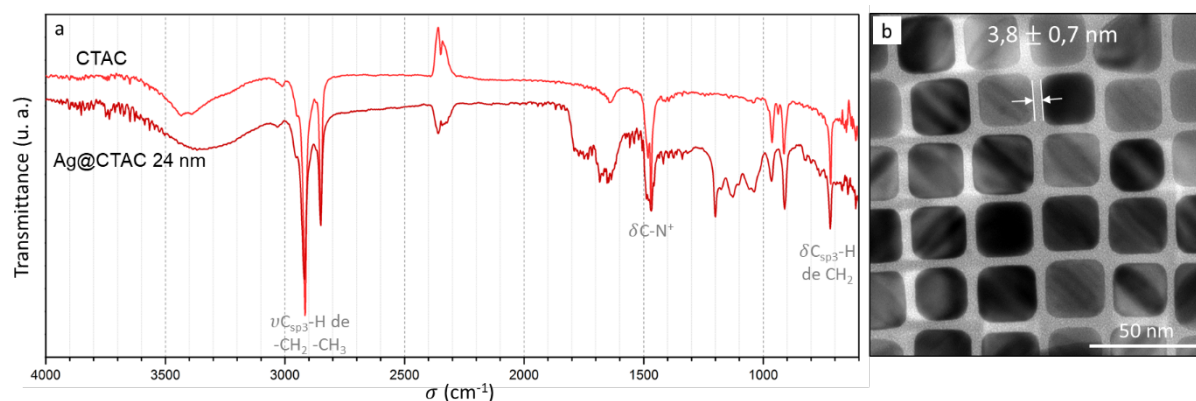


Figure II.35 : (a) Spectre IR de nanocubes de 24 nm préparés selon les protocoles [V] et [VI] et du CTAC. Les modes de vibrations d'élongation et de déformation sont respectivement notés ν et δ . (b) Image MET de cubes de 24 nm stabilisés par CTAC.

Quelques caractérisations structurales plus poussées ont été réalisées par MET haute résolution (*HR-MET, High-Resolution Transmission Microscopy*) au centre de caractérisation Raymond Castaing (Toulouse) à l'aide d'un MET Jeol JEM ARM-200F équipé d'une sonde EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*). L'observation de nanocubes d'Ag de 20 nm (Figure II.36), à fort grandissement, permet de caractériser les plans cristallographiques selon la direction [100]. Le paramètre de maille a mesuré par analyse d'image est de 4,02 Å (Figure II.36.a, b). Le paramètre de maille théorique de l'argent cfc

est de 4,086 Å. Nous considérons que la taille des objets (20 nm) est trop élevée pour induire un effet de contraction de la maille élémentaire par rapport au matériau massif. La différence des paramètres de maille expérimental et théorique est donc attribuée à l'incertitude de mesure issue de la qualité de la photographie, ou de l'inclinaison de l'objet. L'analyse élémentaire du même échantillon permet également d'observer la présence du chlore à la surface des objets, même si le signal est faible (Figure II.36.c, d).

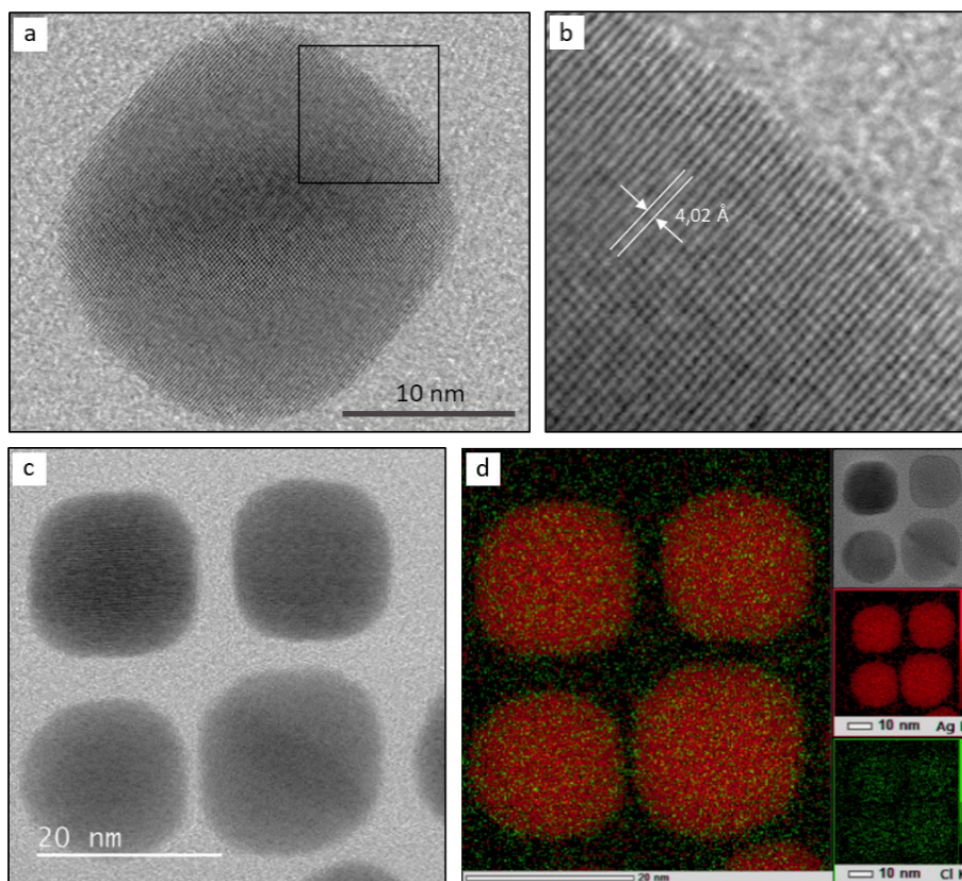


Figure II.36 : (a, b) Images MET haute résolution d'un cube de 20 nm synthétisé selon les protocoles [V] et [VI]. (c, d) Image MET haute résolution et analyse EDS de cubes accolés : le signal de l'argent figure en rouge et celui du chlore en vert.

La régularité des réseaux bidimensionnelles de particules est fortement dépendante de la pureté des lots. Des réseaux ordonnés d'objets, de l'ordre du μm^2 , sont observés de manière récurrente lorsque les rendements en cubes sont supérieurs à 85%. Ces propriétés d'auto-organisation résultent, d'une part, des propriétés amphiphiles du tensioactif, et, d'autre part, de l'évaporation lente de la phase aqueuse.

III.2 – Auto-assemblage de nanocubes par évaporation contrôlée

III.2.1 – Généralités sur l'auto-assemblage de nanocristaux métalliques

L'auto-assemblage fait référence à l'ensemble des procédés permettant de passer d'un système désorganisé à une structure périodique 2D ou 3D. Il est défini comme l'organisation spontanée d'objets individuels – moléculaire, nanométrique ou micrométrique – en une structure ordonnée résultante d'interactions spécifiques et locales entre les briques élémentaires. Dans le cadre de l'assemblage de nanocristaux métalliques, les briques élémentaires sont liées entre elles par différentes interactions : liaisons covalentes, ioniques, hydrogène, interactions de Van der Waals (VdW), interactions hydrophobes, ainsi que des contributions osmotiques, électrostatiques et élastiques [148, 149, 159 - 161]. L'état de surface des nanoparticules et le type d'interaction déterminent alors la robustesse et/ou la réversibilité de l'assemblage [162]. La taille des objets doit être suffisamment grande, avec un diamètre typiquement supérieur à 3 nm, afin de favoriser les interactions attractives entre particules, et lutter contre le mouvement brownien.

Un grand nombre de méthodes d'auto-assemblage de nanocristaux métalliques ont été développées depuis plusieurs années. Parmi ces stratégies, nous pouvons citer :

- L'assemblage direct par liaison supramoléculaire entre particules : la fonctionnalisation par ADN [159, 163, 164], les « tectons » nanocomposites [165], la formation de liaisons hydrogène [166], la complexation d'ions métalliques [167], ou la réticulation par molécules bifonctionnelles (*Cross-linkage*) [168].
- L'assemblage par effet d'évaporation et sédimentation : l'évaporation contrôlée (*drop casting*) [161, 169, 170], la microévaporation en canal microfluidique [171], ou la sédimentation gravitationnelle [172].
- L'assemblage photo-induit : couplage de ligands via des groupements azobenzène, spiropyran ou thioindigo [173 - 175].
- L'assemblage par effet de pression : assemblage sous pression isostatique [176] ou l'assemblage par mécanisme de déplétion [177].

La description détaillée des différentes méthodes d'auto-assemblage de nanocristaux métalliques en superstructures colloïdales est particulièrement exhaustive dans plusieurs articles de revue [112, 148, 177]. La formation de super-réseaux de nanocubes d'Ag a déjà fait l'objet de plusieurs publications [172, 179, 180]. Nous nous contentons ici de décrire les résultats d'auto-assemblage par évaporation contrôlée de suspensions de nanocubes d'Ag stabilisés par le CTAC.

III.2.2 – Formation de supercristaux par *drop-casting*

Parmi les méthodes d'auto-assemblage de nanocristaux métalliques, l'évaporation de gouttes de suspensions colloïdales est la plus simple à mettre en œuvre et est adaptée aux substrats conventionnels utilisés en microélectronique. Le *drop-casting* a ainsi été retenu afin de former des supercristaux sur des substrats AMB (*Active Metal Brazing*), finition Au de 21 x 16 mm² (Figure II.37.a). La finition Au n'étant pas polie, les substrats AMB présentent une forte mouillabilité favorisant l'ancrage et l'étalement de gouttes d'eau. Les substrats ont donc été fonctionnalisés à l'aide d'un agent thiolé et perfluoré (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodécane-thiol) connu pour son affinité pour l'or. La formation d'une monocouche permet de diminuer la mouillabilité du substrat et limiter l'étalement de la goutte d'eau comme le montre les essais de dépôt de gouttes d'eau sur substrat AMB, avant, et après fonctionnalisation (Figure II.37.b-d).

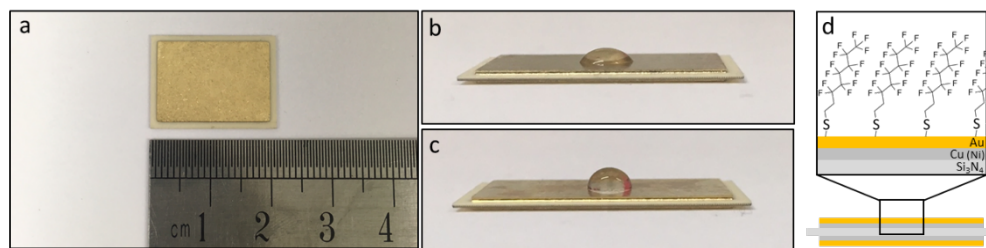


Figure II.37 : (a) Substrat AMB : Si₃N₄/Cu (Ni)/Au, mouillabilité (b) avant et (c) après fonctionnalisation par le 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodécane-thiol. (d) Schéma en coupe du substrat après traitement hydrophobe.

Protocole [VII] : Préparation et fonctionnalisation du substrat.

Les substrats AMB sont préalablement placés au bain à ultrasons dans l'éthanol pendant 30 min. Après séchage, ils subissent un nettoyage plasma d'oxygène pendant 1 h, afin d'éliminer la contamination organique naturellement présente sur le substrat diélectrique.

*Les substrats décontaminés sont suspendus et plongés dans une solution éthanolique de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodécane-thiol à 2 mM, le volume de solution préparé est fixé à 10 mL par substrat. Les substrats AMB sont immergés pendant 24 h sous agitation lente (100 rpm). Ils sont ensuite retirés de la solution, nettoyés abondamment à l'éthanol, et laissés à sécher à température ambiante pendant 1 h.*

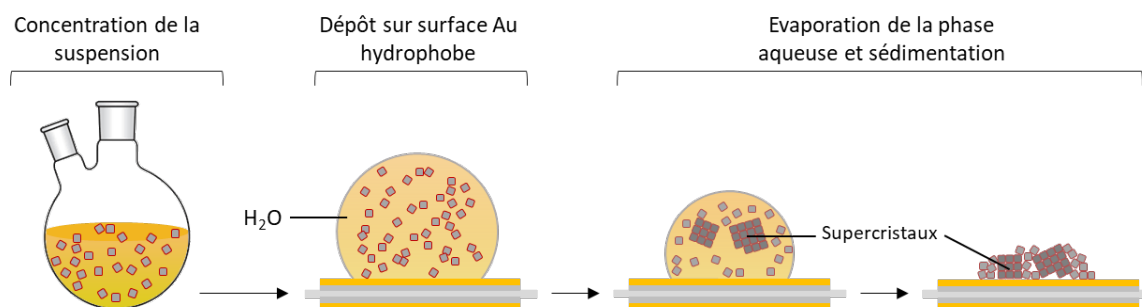


Figure II.38 : Schéma illustrant le protocole [VIII] permettant l'évaporation d'une suspension de nanocubes d'Ag par drop-casting.

Protocole [VIII] : Auto-assemblage de nanocubes Ag@CTAC par drop-casting

A l'issue du protocole de croissance de nanocubes d'Ag en milieu aqueux (protocole [VI]), les objets synthétisés dans un volume total de 10 mL sont dispersés dans 2 mL d'eau déminéralisée, afin de faciliter leur manipulation. La suspension est centrifugée à 12 000 g pendant 10 min. Le surnageant est éliminé afin de redisperser les nanocubes dans 400 μ m. La suspension est concentrée 5 fois avant l'auto-assemblage.

Une goutte de 15 μ L de suspension est déposée sur un substrat AMB fonctionnalisé. Un bécher de 10 mL contenant 3 mL d'eau à 60°C est déposé à côté du substrat, mis sous une cloche en verre et évaporer, pendant environ 2,5h à 28°C, et 3,5h à 22°C (Figure II.39.a). Toute perturbation (vibration, choc, flux d'air...) est à éviter pendant l'évaporation. Après évaporation complète, les substrats sont conservés dans des porte-échantillons, sous Ar, avant leur caractérisation.

Plusieurs couleurs sont observées sur les dépôts secs, du jaune orangé au bleu violet. Les régions bleue/violettes présentent une concentration plus importante en superstructures auto-assemblées (Figure II.39.b).

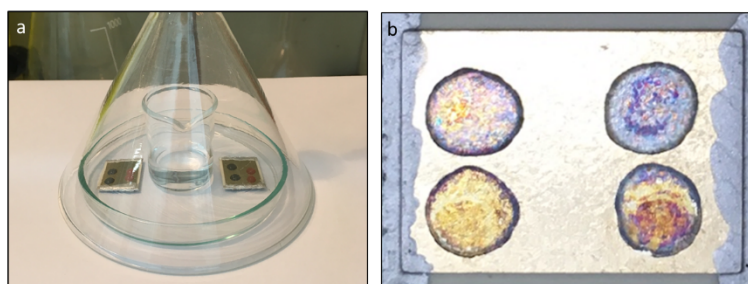


Figure II.39 : (a) Dispositif d'évaporation sur substrat AMB fonctionnalisé et (b) aperçu des dépôts après évaporation.

La partie suivante présente les résultats d'auto-assemblage de nanocubes d'Ag par drop-casting à partir du protocole VII.

III.2.3 – Caractérisation des supercristaux 3D obtenus

Les images des assemblages de nanocubes d'argent, stabilisés par du CTAC, ont été réalisées à l'aide d'un MEB-FEG HR Jeol 6700F sous une tension d'accélération de 10 kV. Les supercristaux sur le substrat AMB sont facilement identifiables, à faible grossissement, et apparaissent sous la forme d'objets micrométriques, majoritairement de structures cubiques, répartis aléatoirement à la surface du substrat. On observe également des structures désorganisées mêlant des nanocubes et des particules d'autres morphologies (Figure II.40.a). A fort grossissement, les supercristaux isolés montrent que le mode d'empilement des nanocubes d'Ag est de type cubique simple (Figure II.40.b)

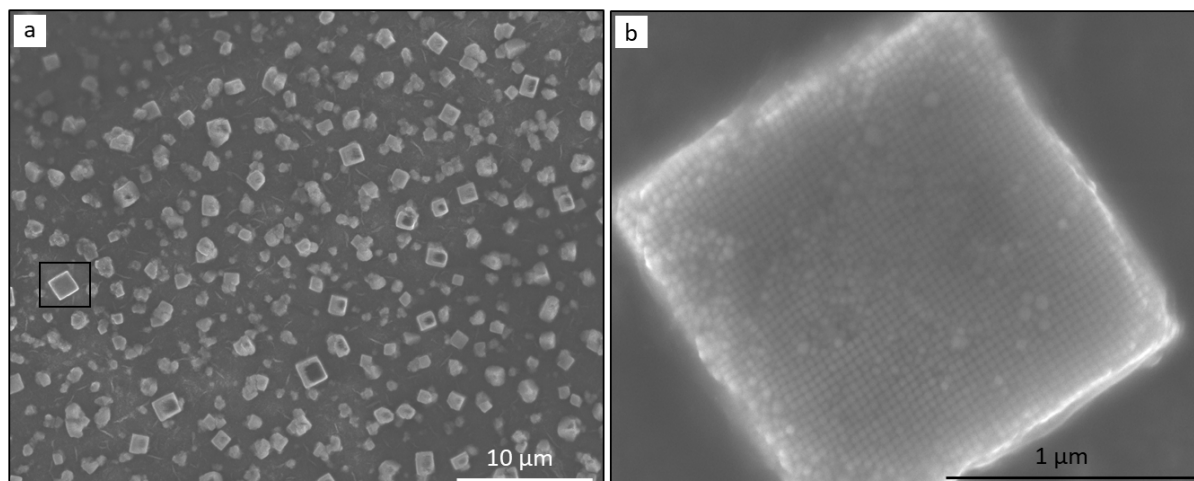


Figure II.40 : Images MEB de superstructures de nanocubes d'Ag de 35 nm, réalisés à 28°C sous cloche, suivant le protocole [VIII] à différents grossissements (a) vue globale de l'échantillon (b) vue d'un supercristal de morphologie et d'empilement cubiques.

La régularité des assemblages 3D de nanocubes dépend fortement des conditions d'évaporation. Une évaporation lente favorise la formation d'un grand nombre de superstructures. En revanche, une évaporation rapide, à l'air libre ($t_{\text{évap.}} < 2\text{h}$), conduit à des dépôts non structurés. Bien que quelques réseaux auto-assemblés de cubes soit localement observés, les nanocubes d'Ag sont déposés aléatoirement à la surface du substrat (Figure II.41.a). La régularité des empilements dépend de la pureté morphologique du lot utilisé. Dans le cas de lots de nanocubes de pureté morphologique $> 85\%$, l'ensemble des supercristaux observés contiennent quelques défauts d'empilement ponctuels (*e.g.* un cube non aligné, une bipyramide incérée), qui n'impactent pas la morphologie de la superstructure. Dans

le cas de lots de rendement contenant une proportion élevée de bipyramides (>15%), l'évaporation du solvant conduit à la formation d'assemblages avec un grand nombre de défauts d'empilement (Figure II.41.b). On observe alors plusieurs domaines de particules auto-assemblées répartis aléatoirement dans la superstructure, à l'image de structures polycristallines dont les cristaux sont séparés par des joints de grains.

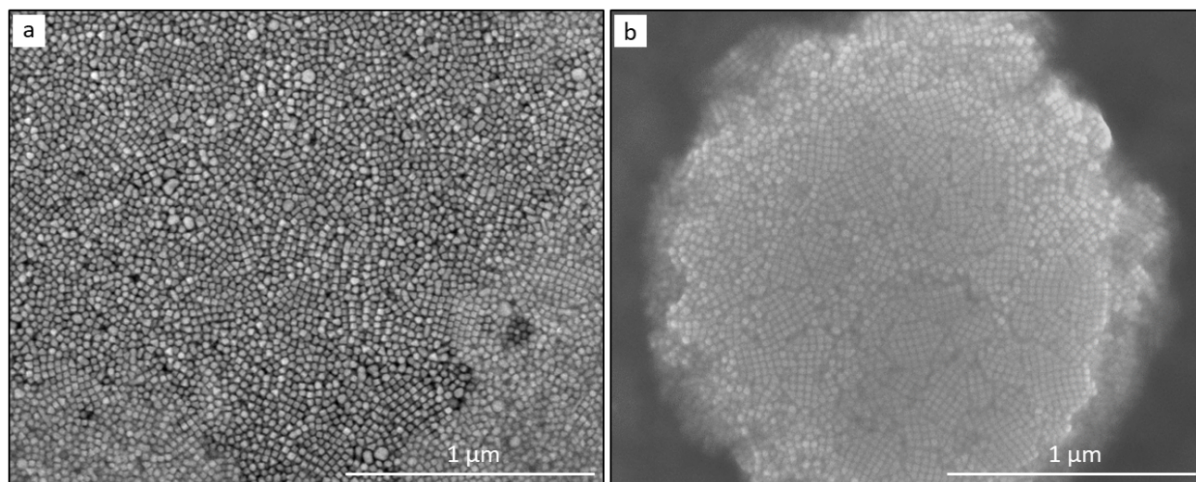


Figure II.41 : Images MEB de dépôts de suspensions de nanocubes d'Ag de 35 nm : (a) évaporation à l'air libre, sans cloche à 28°C pendant 1,5 h, et (b) évaporation à 28°C, sous cloche, d'une suspension riche en bipyramide d'Ag (~30%).

La majorité des tests d'auto-assemblage a été réalisée à partir de suspensions de nanocubes d'Ag de 35 nm de côté. Nous noterons que la dimension des nanoparticules observées est proche de la limite de résolution de l'appareil, dans le cas du MEB Jeol 6700 F. En outre, la présence d'une quantité significative de CTAC sur les zones de dépôt atténue la netteté des images (Figure II.42).

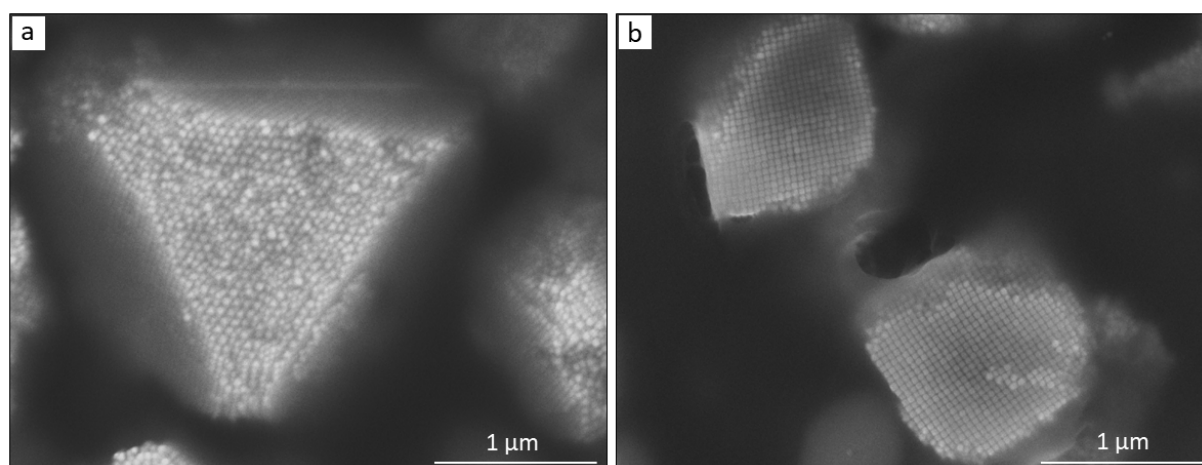


Figure II.42 : Images MEB de supercristaux de nanocubes de 35 nm, réalisés à 28°C sous cloche, suivant le protocole [VIII].

Quelques observations ont été réalisées à la plateforme de caractérisation Raymond Castaing (Toulouse), à l'aide d'un MEB-FIB FEI Helios 600i sous tension d'accélération de 5 à 15 kV. La résolution de l'appareil permet d'observer les assemblages de cubes de 32 nm et 21 nm plus finement (Figure II.43). L'évaporation des suspensions a été réalisée selon le protocole [VIII], à 22°C, pendant une durée de 3,5 h. Les supercristaux observés adoptent le même mode d'empilement cubique simple que celui observé précédemment. Ils forment des assemblages de l'ordre du micromètre. L'observation, à fort grossissement, des réseaux permet d'estimer l'espacement entre particules. Le tableau II.5 présente les dimensions caractéristiques des réseaux. Ces mesures sont réalisées sur une vingtaine de superstructures issues de la même zone de dépôt. Les espacements entre particules sont estimés à partir du motif de répétition de plusieurs rangées de nanocubes. La limite de résolution des images nécessite de prendre ces valeurs à titre indicatif.

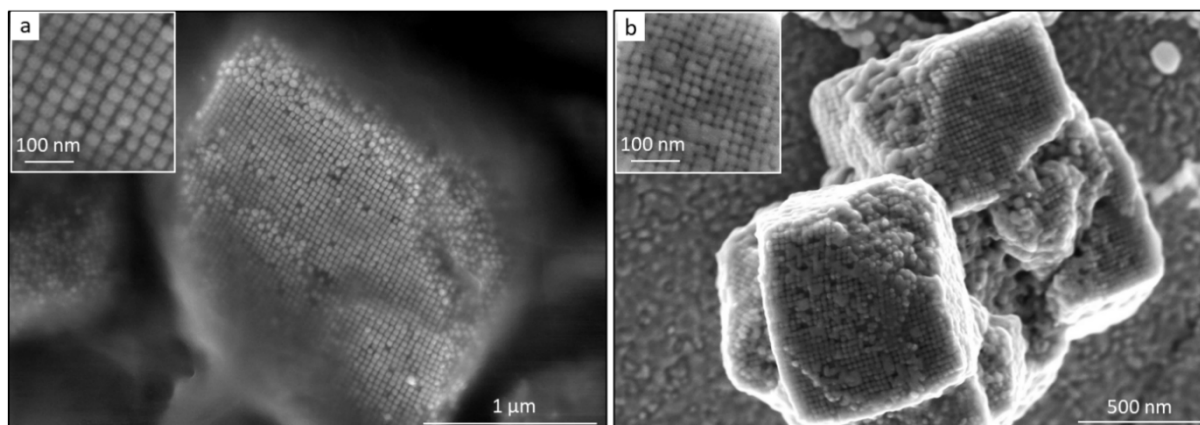


Figure II.43 : Images MEB de supercristaux de nanocubes d'Ag de (a) 32 nm et (b) 21 nm. La présence d'amas opaques, caractéristique du CTAC, est particulièrement visible à la surface des superstructures de cubes de 21 nm.

Tableau II.5 : Mesures de quelques grandeurs caractéristiques des empilements des nanocubes d'Ag de 32 et 21 nm stabilisé par CTAC. Estimation de leur compacité.

Taille de cubes (nm)	32 ± 4	21 ± 3
Espacement (nm)	4	2
Tailles des supercristaux (μm)	0,8 to 3	0,5 to 2
Compacité de l'empilement	$\sim 0,70$	$\sim 0,76$

La stabilisation des particules à l'aide du CTAC est connue pour induire la formation de structures auto-assemblées grâce au comportement amphiphile du tensioactif et son organisation du stabilisant sous forme de bicouche micellaire [148 -150]. L'évaporation de la phase aqueuse et le rapprochement des

particules induit une perturbation et une libération des couches externes. L'auto-assemblage des particules s'opère via une interdigitation des chaînes aliphatiques du tensioactif [148]. Plusieurs degrés d'interdigitation des chaînes hydrocarbonées sont possibles (Figure II.44). La flexibilité des chaînes aliphatiques peut également entraîner un rapprochement des particules.

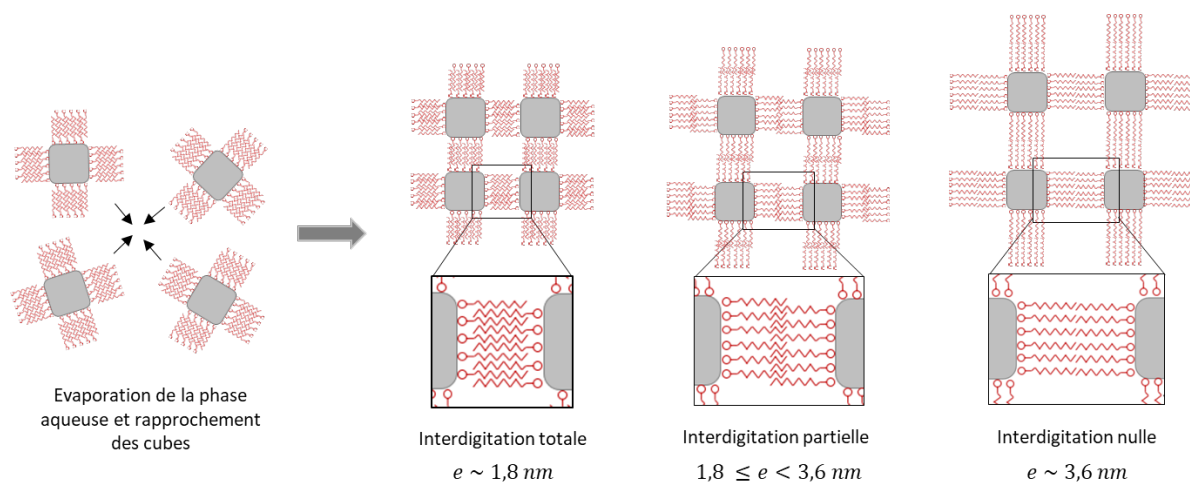


Figure II.44 : Schéma illustrant les différentes configurations des chaînes aliphatiques de CTAC en surface des cubes.

Dans le cas des assemblages de nanocubes stabilisées par du CTAC, l'épaisseur de la bicouche est théoriquement comprise entre 1,8 nm (interdigitation complète) et 3,6 nm (interdigitation nulle). Expérimentalement, dans le cas des cubes de 32 nm, comme l'espacement moyen entre les cubes semble proche de 4 nm, cela suggère une absence d'interdigitation des chaînes aliphatiques. Dans le cas des cubes de 21 nm, l'espacement est plus faible et estimé à 2 nm. Cette réduction suggère (i) une partielle interdigitation des chaînes aliphatiques, (ii) une compression ou une distorsion de la bicouche de tensioactif ou (iii) une augmentation des tensions capillaires en raison de la faible dimension des cubes. Par ailleurs, l'ensemble de ces observations permet d'estimer les compacités des empilements. Ils sont estimés à 0,70 et 0,76, respectivement pour les supercristaux de cubes de 32 et 21 nm. L'élimination du stabilisant organique au sein d'un assemblage cubique de nanocubes devrait permettre d'augmenter la compacité de l'assemblage et abaisser la température de frittage de superstructures.

III.3 – Conclusion

La synthèse par croissanceensemencée en milieu aqueux a permis de former des nanocubes bien calibrés en taille, de dimensions comprises entre 20 et 60 nm. Cette approche est bien plus robuste et reproductible que celle développée en milieu polyol. En revanche, elle conduit à des dispersions 100

fois moins concentrées en nanoparticules et avec des rendements en morphologie inférieurs (85% contre 95% en milieu polyol).

La présence du tensioactif CTAC, adsorbé autour des objets, a permis d'obtenir des assemblées 3D organisées de cubes par simple évaporation. Lorsque le processus d'évaporation est contrôlé, il conduit à la formation de réseaux compacts et ordonnés de nanocubes grâce au comportement amphiphile du CTAC.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue quelques caractéristiques des nanoparticules d'argent et les approches permettant d'élaborer des nanocubes en phase liquide.

Dans un premier temps, nous nous sommes inspirés de protocoles développés, en milieu polyol, par le groupe de Y. Xia pour produire, en une seule étape, des lots concentrés en nanoparticules. Mais, nous avons obtenu des résultats non reproductibles en ce qui concerne les tailles et les rendements en morphologie. Ces problèmes de reproductibilité sont vraisemblablement liés à la présence d'impuretés dans les lots de solvant fournis et la complexité des mécanisme de nucléation / croissance de nano-oen milieu polyol. Les mécanismes mis en jeu sont complexes et le rôle des sous-produits encore peu connus. En limitant le nombre d'additifs, nous avons néanmoins optimisé un protocole permettant d'élaborer des objets de taille inférieure à 30 nm. En présence de PVP 10K et de NaSH, nous avons élaboré des lots concentrés de nanocubes (10^{13} à 10^{14} part./mL) avec un rendement en morphologie de 95%.

Dans un deuxième temps, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des nanocubes en solution de façon plus robuste, par un procédé de croissance ensemencée, en milieu aqueux. La séparation des étapes de germination et de croissance permet de favoriser la formation d'objets, cristallisés, monodisperses en taille, bien facettés. La taille des cubes peut être modulée, entre 20 nm et 60 nm, en modifiant la quantité de germes introduits dans le milieu réactionnel. En fin de synthèse, les cubes sont stabilisés par des têtes de chaînes de CTAC. Le mode de stabilisation et l'organisation structurée de ce tensio-actif en surface des nano-objets permettent d'obtenir des assemblées organisées ou non par évaporation. Ce procédé est donc particulièrement efficace et intéressant pour examiner les effets de taille et d'assemblage sur les températures de frittage de pâtes à base d'argent. Mais, il ne permet pas d'atteindre des dispersions à fort taux de charge métallique : les suspensions, en fin de synthèse, sont 100 moins concentrées en particules par rapport à celles préparées par la voie polyol.

Les lots dont les caractéristiques sont détaillées ci-dessous seront utilisés dans le chapitre suivant.

Lots	Taille	Agent stabilisant	Rdt morphologique
NCs d'Ag par voie polyol (protocole [I])	50 nm	PVP 55k	> 95 %
NCs d'Ag par voie polyol (protocole [IV])	25 – 27 nm	PVP 10k	> 95 %
NCs d'Ag par voie aqueuse (protocole [V], [VI])	25 nm	CTAC	85 %
NCs d'Ag par voie aqueuse (protocole [V], [VI])	20 nm	CTAC	85 %

Chapitre III

Propriétés thermiques et frittage de nanocubes d'argent

Introduction

L'objectif de notre étude était de développer une formulation d'argent concentrée, dont le frittage peut être mené en milieu fermé au sein de dispositifs semi-conducteurs classiques, à plus basse température que les formulations commerciales ($< 200^{\circ}\text{C}$), sans pression pendant le traitement thermique. La qualité et les performances électriques des dépôts et interconnexions frittés ont donc été comparés aux performances de références commercialisées par le groupe Kyocera, dont le cycle de frittage est mené à 250°C .

Ce chapitre expose de manière chronologique les différentes étapes mises en œuvre dans l'élaboration de pâtes d'Ag et leur l'intégration au sein de véhicules tests. Après un court rappel des principaux mécanismes physico-chimiques associés au frittage, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermiques des nanocubes d'argent. L'étude a été réalisée (i) à l'échelle d'une suspension de nanocubes par analyse thermogravimétrique (ii) à l'échelle d'un objet unique, par tomographie électronique en température, en collaboration avec l'équipe EMat (*Electron Microscopy for Materials Science*, Université d'Anvers). Nous présentons ensuite les méthodes de préparation et les résultats des tests de frittage en milieu ouvert (sans puce silicium) de formulations « nano », constituées uniquement d'un solvant polyol et de nanocubes d'argent. L'addition de microparticules a permis de préparer des formulations « hybrides », plus concentrées en charge métallique. Les propriétés de frittage de ces formulations ont été étudiées, en milieu ouvert et fermé, sous puce silicium de grandes dimensions. Leurs performances électriques ont été caractérisés en collaboration avec le LMPG (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble). Les propriétés de frittage et les performances électriques des formulations ont finalement été étudiées à l'aide de démonstrateurs électriques développés par le CEA Leti.

I – Aspects physico-chimiques du frittage

I.1 – Généralités

I.1.1 – Définition du processus de frittage

On définit le frittage comme la consolidation et la densification d'un matériau pulvérulent, sans fusion d'au moins un des constituants du matériau. Le procédé de frittage consiste à appliquer une énergie thermique à un agglomérat (e.g. via l'augmentation de la température, l'application d'une pression, d'un champ électromagnétique, d'un courant électrique...). Il conduit à la formation de joints de grain et à une croissance granulaire dans une gamme de températures bien en dessous de la température de fusion du matériau. Les processus de frittage dépendent d'un grand nombre de paramètres, tels que la nature chimique du matériau fritté (métal, oxyde simple ou mixte) ou la présence d'une phase liquide. Le processus de frittage peut alors être décrit comme l'association de plusieurs phénomènes se déroulant en parallèle et généralement en concurrence :

- la consolidation : formation de ponts de matière entre les particules et création de nouvelles liaisons métalliques,
- la densification : réduction de la porosité et contraction du matériau,
- la croissance granulaire : minimisation de l'énergie de surface par coalescence et grossissement des grains via des phénomènes de diffusion solide ou de mûrissement d'Ostwald.

L'augmentation de l'énergie thermique implique une compétition entre ces différents phénomènes, ce qui nécessite une bonne connaissance des conditions de frittage du matériau afin de minimiser le phénomène de mûrissement d'Ostwald et maximiser les phénomènes de consolidation et de densification (Figure III.1) [181, 183, 184]. La difficulté d'observer avec précision les mécanismes mis en jeu lors des processus de frittage contraint d'étudier ces phénomènes via des modèles simplifiés, ou expérimentalement par analyse métallographique du matériau fritté.

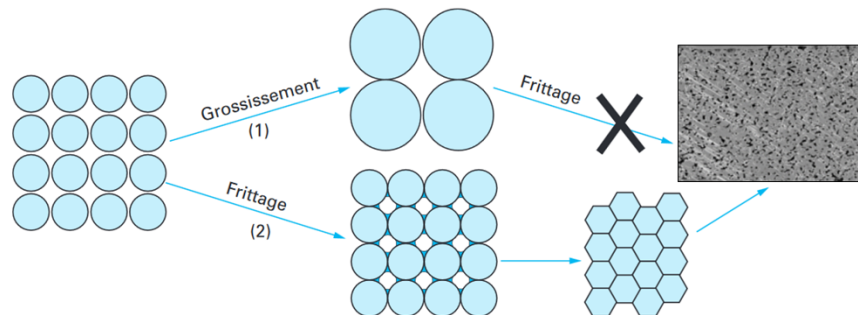


Figure III.1 : Schéma illustrant la compétition entre : (1) le mûrissement d'Ostwald sans diminution de la porosité du matériau, (2) la consolidation et la densification du matériau dans les conditions de frittage idéal. Schéma adapté de [181].

I.1.2 – Mécanismes de diffusion et lois de Fick

Le frittage se déroule à une température inférieure à la température de fusion du matériau. Ainsi, l'essentiel du transport de matière est assuré par diffusion et migration des atomes à l'état solide entre les grains en contact. La compression des grains implique nécessairement un gradient de matière : la concentration d'atomes sous la surface en compression est alors supérieure à la concentration d'atomes en périphérie des joints de grains. Il en résulte la formation de ponts intergranulaires qui constituent l'essentiel des puits de matière nécessaire à la consolidation et la densification du matériau : les atomes diffusent des zones en compression vers le contour des ponts. L'ensemble des grains forme alors une armature et l'élargissement des ponts intergranulaires se poursuit pendant le frittage [183–185]. Par analogie avec la diffusion de la chaleur, on peut définir le transport de matière comme un flux d'atomes proportionnel au gradient de concentration dC/dx . On définit alors la première loi de Fick (Eq. III.1) :

$$J = -D \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. III.1}$$

où D représente le coefficient de diffusion, supposé constant. La loi de conservation de matière permet alors d'établir la seconde loi de Fick qui exprime la variation au cours du temps de la concentration en atomes (Eq. III.2) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. III.2}$$

Ce phénomène de diffusion ne décrit qu'une diffusion en volume, ou diffusion intracrystalline, sous l'effet de l'agitation thermique mettant en jeu des défauts lacunaires ou interstitiels [181, 183]. Il existe d'autres régimes de diffusion, qui constituent des voies de diffusion plus faciles qu'à travers la matrice du matériau (Figure III.2). Cependant, ces régimes ne sont généralement pas densifiants et favorisent un grossissement granulaire plutôt qu'une densification (Tableau III.1).

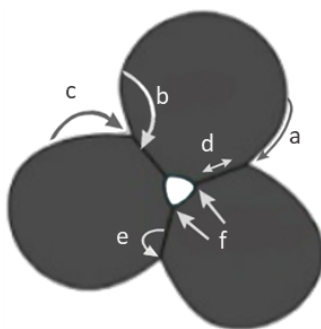


Figure III.2 : Illustration des différents chemins de diffusion pendant le frittage. Les mécanismes associés à chaque processus de diffusion figurent dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Description des différents chemins de diffusion solide conduisant à la formation de ponts intergranulaires et conséquences sur la densification du matériau.

Identification	Chemin de diffusion	Source de matière	Puit de matière	Mécanisme densifiant/ non-densifiant
a	Diffusion en surface	Surface des grains	Ponts	Grossissement des grains Non-densifiant
b	Diffusion en volume	Surface des grains	Ponts	Grossissement des grains Non-densifiant
c	Evaporation condensation	Surface des grains	Ponts	Grossissement des grains Non-densifiant
d	Diffusion le long des joints de grains	Joints de grains	Ponts	Frittage Densifiant
e	Diffusion en volume	Joints de grains	Ponts	Frittage Densifiant
f	Diffusion en volume	Dislocations, lacunes	Ponts	Frittage Densifiant

I.1.3 – Densification et porosité résiduelle

Les notions de densité et de porosité sont les critères standards de l'état d'avancement et de la qualité du frittage d'un matériau. On définit la densité du matériau d comme le volume de phase solide V_s par rapport à son volume total V_t . A l'inverse, la porosité représente le volume V_p occupé par les pores par rapport au volume total du matériau (Eq. III.3) :

$$d = \frac{V_s}{V_t} \quad p = \frac{V_t - V_s}{V_t} = \frac{V_p}{V_t} \quad \text{Eq. III.3}$$

Différents types de porosités sont observés pendant les phases successives du frittage. Durant la première phase, l'ensemble des grains en compression présente une porosité ouverte sous la forme d'un réseau interconnecté de pores, circulant entre les ponts intergranulaires. Cette étape permet en particulier d'éliminer la majeure partie des gaz, liquides, ou matériels organiques présents dans la poudre initiale. Pendant la seconde étape, la formation de ponts et de joints de grains se poursuit et participe à réduire le volume de porosité. Le système présente encore un réseau interconnecté de pores circulant entre les ponts intergranulaires. L'évacuation d'une éventuelle phase liquide ou gazeuse devient plus lente. On distingue alors la dernière étape du frittage, lors de la disparition de la porosité ouverte. La porosité résiduelle du matériau se présente alors sous la forme d'une porosité fermée constituée de pores isolés au voisinage des joints de grains (Figure III.3) [183, 184].

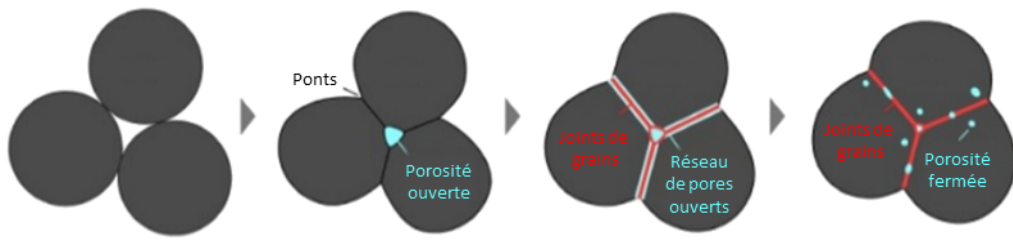


Figure III.3 : Illustration du processus de densification et de la diminution de la porosité résiduelle par frittage.

I.1.4 – Les différents procédés de frittage

Il est courant de regrouper les procédés de frittage selon la composition et l'environnement chimique du matériau à fritter. On distingue alors le frittage en phase solide du frittage en phase liquide.

Le **frittage en phase solide** consiste à agglomérer une poudre sèche à une température inférieure à la température de fusion du matériau. Les procédés de frittage en phase solide les plus répandus sont le frittage naturel (*sintering*), le frittage sous charge (*hot pressure sintering*), la Compression Isostatique à Chaud (CIC) ou encore le frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*) [181, 183]. Ces technologies reposent sur la densification de poudres exemptes de phases liquides, selon les étapes suivantes :

- l'ensemble des grains est assimilé à un réseau de sphères en contact entre lesquelles se forment des ponts ;
- la compression et l'agitation thermique modifient la morphologie des grains, qui forment un réseau de polyèdres dont les faces sont en contact. La porosité ouverte du système forme un réseau interconnecté de pores à travers la matrice de polyèdre (figure III.4) ;
- la porosité est fermée, les pores résiduels isolés restent piégés au voisinage des joints de grains.

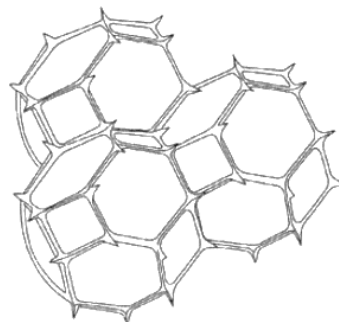


Figure III.4 : Illustration du réseau de pores interconnectés et localisés le long des arêtes de polyèdres en compression. Schéma issu de [184].

Le **frittage en phase liquide** implique nécessairement qu'au moins un des constituants soit liquide et baigne la phase solide pendant le processus de frittage. En plus des propriétés de densification propres

à la phase solide, le processus et la qualité du frittage dépendent fortement des propriétés physico-chimiques de la phase liquide : quantité, viscosité, mouillabilité, solubilité et réactivité de la phase solide dans la phase liquide. En plus des phénomènes de densification communs à tout type de frittage, le frittage en phase liquide met en compétition :

- le réarrangement des particules et l'écoulement visqueux de la phase liquide : le phénomène de densification conduit à une variation de tension superficielle des phases solide et liquide ;
- la dissolution et la reprécipitation : le matériau est partiellement dissout dans la phase liquide, et reprécipite au voisinage des joints de grains ;
- les réactions aux interfaces solide/liquide.

Cette stratégie apparaît comme la plus adaptée au frittage métallique dédié à l'électronique. D'un point de vue technique, ces procédés permettent en effet de réaliser plus facilement le dépôt du matériau sur des surfaces planes, sous forme d'encres ou de pâtes à fritter. Dans le cas d'un frittage métallique, l'environnement liquide dans lequel sont plongées les particules peut favoriser les mécanismes de diffusion grâce, entre autres, aux phénomènes de dissolution-reprécipitation de la charge métallique dans la phase liquide. On note également un rôle essentiel de la viscosité du liquide durant le processus de frittage. Une phase fluide favorise un écoulement rapide du liquide dans l'empilement granulaire, il en résulte généralement une diffusion plus rapide des espèces métalliques durant la formation et le grossissement des ponts. A l'inverse, lorsque le liquide présente une viscosité élevée, le frittage est contrôlé par la répartition plus lente du liquide sous l'effet des gradients de pression interfaciale générés par les courbures : on parle de frittage sous flux visqueux. Par la suite, l'évacuation de la phase liquide par la porosité ouverte joue un rôle de force motrice durant le processus de frittage. La compression des grains et la densification peuvent ainsi être favorisées [182–184].

I.2 – Frittage métallique en phase liquide

I.2.1 – Déliantage

Le déliantage est la première étape de la densification d'un matériau. Elle constitue l'étape préliminaire au frittage et consiste à éliminer une partie ou l'ensemble de la phase liquide et du matériel organique présent dans la formulation métallique : stabilisant, dispersant, solvant et autres additifs. Le déliantage démarre durant la montée en température du traitement thermique afin de libérer progressivement les espèces liquides et volatiles. On observe alors un réarrangement granulaire résultant de la lubrification des grains et de l'écoulement de la phase liquide à travers la porosité ouverte. Dès lors que la température du système s'approche de la température d'évaporation de la phase liquide, le déliantage entraîne une diminution rapide du volume de la phase liquide ainsi qu'une augmentation de

la compacité du système. La vitesse de déliantage est donc essentielle pour éviter la formation de défauts ou de fissures dus à l'emprisonnement de gaz ou de liquides dans le matériau avant frittage [181–183, 185].

I.2.2 – Frittage et retrait

Le frittage du matériau a lieu dès les premiers processus de diffusions solide au sein du matériau. Suite à l'élimination de la majeure partie des composés organiques, les grains ont subi un réarrangement qui augmente la compacité du système. Un empilement granulaire suffisamment compact permet d'amorcer les mécanismes de diffusion solide entre les grains, en formant les premiers ponts intergranulaires jusqu'à l'obtention d'une armature. On observe alors une diminution progressive de la porosité ouverte, traduite par un retrait du matériau. L'étape de frittage est ainsi caractérisée par plusieurs processus physico-chimiques qui participent à la densification du matériau : (i) la formation et le grossissement des ponts, dans notre cas métalliques, (ii) la création de liaisons métalliques entre les grains, (iii) la diminution de la porosité ouverte ainsi que l'élimination des composés volatils résiduels, et (iv) l'élimination totale ou partielle de la porosité fermée (figure III.5).

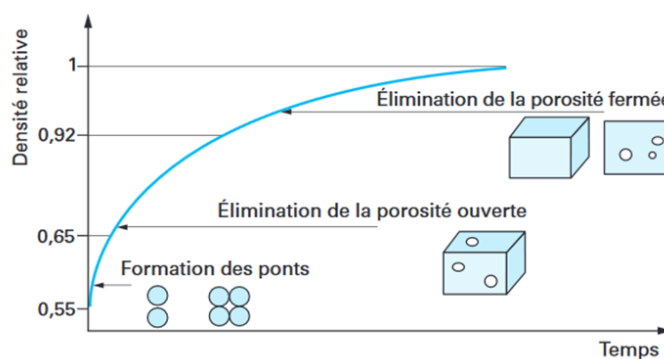


Figure III.5 : Schéma des étapes successives de densification durant le frittage. Figure issue de [181].

Il s'agit cependant d'un modèle théorique « idéal », dans l'optique de fritter un matériau avec une densité théorique proche de 100%. Expérimentalement, certaines étapes du frittage peuvent avoir lieu simultanément, empêchant l'élimination totale de la porosité fermée, voire la conservation d'une partie du matériel organique. On peut ainsi définir le degré d'avancement de frittage d'un matériau en fonction du volume de porosité résiduelle de l'échantillon, et la taille finale des grains métalliques par rapport aux particules initiales [46, 47, 48].

I.2.3 – Refroidissement et dilatation

Suite à l'étape de frittage, le métal ou l'alliage métallique peut subir un réarrangement des atomes durant le refroidissement du matériau. Ce phénomène est le résultat d'une accumulation de contraintes mécaniques internes durant la densification du matériau. Les atomes sont alors relaxés suite à la formation de nouvelles liaisons chimiques pendant le refroidissement du métal. Il en résulte une dilatation plus ou moins accentuée du matériau durant son refroidissement en fonction de la nature et du CET de la phase métallique frittée, et selon la porosité résiduelle du matériau (figure III.6) [181, 183–185].

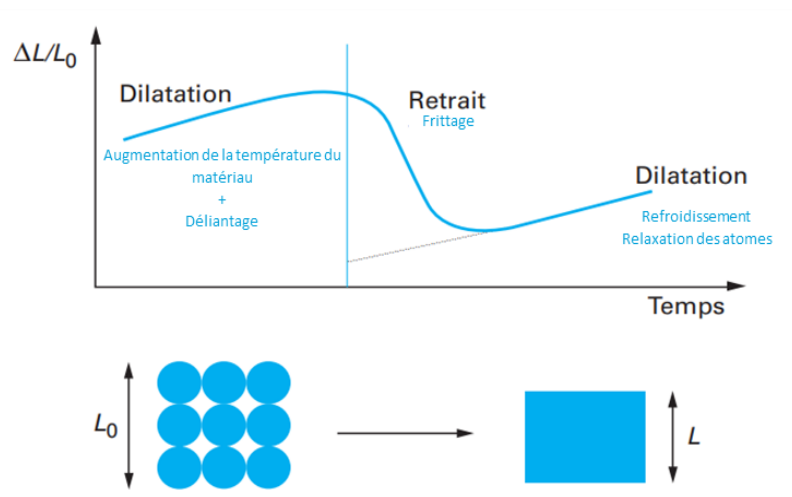


Figure III.6 : Illustration des phénomènes de retrait et de dilatation de la phase solide au cours des différentes étapes du frittage. Figure adaptée de [181].

La croissance des joints de grains, la diminution de la porosité et la densité finale du matériau sont influencés par plusieurs paramètres pendant le processus de frittage. La température, la durée du frittage, l'application d'une pression, la taille des grains et la présence de réactions chimiques aux interfaces permettent alors d'augmenter la vitesse des processus de consolidation et de densification.

I.2.4 – Paramètres influençant le frittage

I.2.4.1 – Pression appliquée

Appliquer une pression sur la poudre/pâte à fritter permet un rapprochement, une réorganisation des grains, et en conséquence, améliore la continuité de la phase solide. Elle apporte également une énergie motrice supplémentaire, qui favorise les processus de consolidation et de densification par frittage. Par ailleurs, les technologies LTJT (frittage basse température sous charge) permettent de favoriser les mécanismes de diffusion en phase solide et donc d'augmenter la cinétique de frittage pour un traitement thermique équivalent. La pression permet également de diminuer la température ou la

durée du traitement thermique nécessaire à la densification du matériau. Dans le cadre de ce travail de thèse, le cahier des charges impose de réaliser une interconnexion d'argent fritté, sans application de pression, pendant le traitement thermique. Une pression sur le matériau à fritter peut, en revanche, être appliquée pendant l'assemblage de la puce sur le substrat, afin de favoriser la percolation des particules métalliques, et ainsi constituer une préforme plus compacte avant le traitement thermique.

I.2.4.2 – Température de frittage

Les mécanismes de diffusion étant thermiquement activés, la température joue un rôle majeur durant le frittage. On considère qu'à chaque mécanisme de diffusion correspond une énergie d'activation E_a par analogie avec la loi d'Arrhenius. On définit alors le coefficient de diffusion D_i en fonction de la diffusion théorique D_0 , de la température T et de l'énergie d'activation E_a du mécanisme considéré (Eq. III.4) :

$$D_i = D_0 e^{-E_a/RT} \quad \text{Eq. III.4}$$

où R est la constante des gaz parfaits. La température a donc une incidence directe sur la cinétique du frittage. Par ailleurs, E_a est plus faible dans le cas de mécanismes de diffusion de surface (non-densifiants) que dans le cas de mécanismes de diffusion de volume (densifiants). La densification peut cependant être favorisée en inhibant les mécanismes de diffusion de surface, par exemple en appliquant simultanément une pression au système ou en augmentant la compacité de l'empilement granulaire avant frittage afin de favoriser une diffusion en volume plutôt qu'en surface.

I.2.4.3 – Granulométrie

La taille des grains influence significativement la cinétique de frittage. Elle favorise ainsi des mécanismes de transport de matière densifiants lors de la croissance des ponts intergranulaires. L'influence de la granulométrie suit la loi de croissance des ponts dans laquelle on définit un degré d'avancement du frittage x/r en fonction du temps et du type de mécanisme de diffusion considéré (Eq. III.5) :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad \text{Eq. III.5}$$

où x/r représente le rapport entre le rayon du joint de grain et le rayon du grain supposé sphérique, k_i une constante liée au volume molaire et à la tension superficielle du solide et D_i le coefficient de diffusion du mécanisme i prédit par la loi d'Arrhenius (Eq. III.4). Les exposants n et m dépendent du type de

transport de matière (non-présenté ici). En considérant deux systèmes de granulométries différentes, on peut ainsi définir la durée nécessaire pour atteindre le même degré d'avancement de frittage suivant le mécanisme de diffusion considéré. L'influence de la granulométrie suit ainsi la loi des similitudes de Herring [183] (Eq. III.6):

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^m \quad \text{Eq. III.6}$$

où t_1 et t_2 représentent les temps nécessaires pour atteindre le même degré d'avancement de frittage – angle α et rapport x/r identiques – pour deux systèmes constitués de grains de rayon initiaux r_1 et r_2 (Figure III.7).

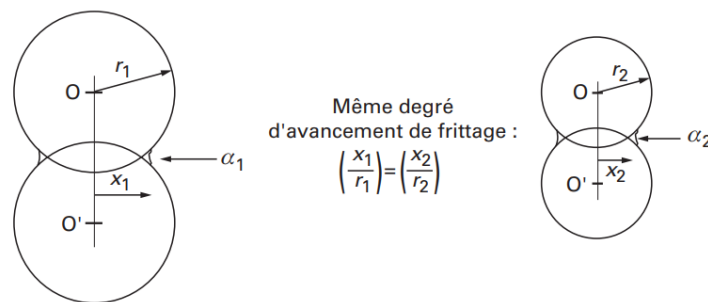


Figure III.7 : Illustration de l'avancement du frittage x/r de deux systèmes de granulométrie différente. Schéma issu de [183].

I.2.4.4 – Granulométrie et transition de phase.

A l'échelle macroscopique, établir la température de fusion d'un matériau repose sur des critères physiques mesurables, ce qui n'est plus le cas pour des objets à l'échelle de quelques nanomètres. L'évolution de la transition solide liquide avec la taille a été étudiée en 1976 par Ph. Buffat et J-P. Borel, qui ont mis au point une méthode expérimentale permettant de mesurer la température de fusion de colloïdes d'or, en fonction de leur diamètre (Figure III.8.a) [186]. L'influence de la taille de nanoparticules métalliques sur la température de fusion est aujourd'hui un phénomène connu, représenté par des modèles thermodynamiques qui assument une diminution linéaire de la température de fusion avec la diminution du diamètre de la particule supposée sphérique (Eq. III.7) :

$$T_f(d) = T_{fm} \left(1 - \frac{\beta}{d}\right) \quad \text{Eq. III.7}$$

où T_{fm} est la température de transition solidus/liquidus du matériau à l'échelle macroscopique, β une constante liée au matériau étudié et d le diamètre de la particule considérée [187]. Ce modèle permet d'appréhender la forte diminution de la température de fusion lorsque le diamètre de la particule diminue [17, 89, 92, 93, 186]. Dans le cadre de ce travail de thèse, le phénomène étudié n'est non pas la fusion, mais le frittage d'objets nanométriques. Nous avons considéré qu'un modèle similaire peut décrire la diminution de la température de frittage avec la taille des objets considérés. On peut ainsi transposer ce modèle au frittage de nanoparticules d'argent – issu de l'équation III.7 – et supposer que les processus de frittage ont lieu à des températures inférieures au modèle prédisant la fusion des mêmes objets sphériques (Figure III.8.b). Cette hypothèse est appuyée expérimentalement par plusieurs études sur le frittage très basse température d'encres conductrices (*cf.* Chapitre I, § II.3.4). Cette analogie s'appuie sur l'étude des propriétés thermiques d'objets sphériques. Le frittage d'objets cubiques, comportant des régions localement instables (sommets, arêtes), suppose d'autres processus de diffusion solide non-explorés dans la littérature, pouvant conduire, par hypothèse, à un abaissement de la température de frittage du matériau.

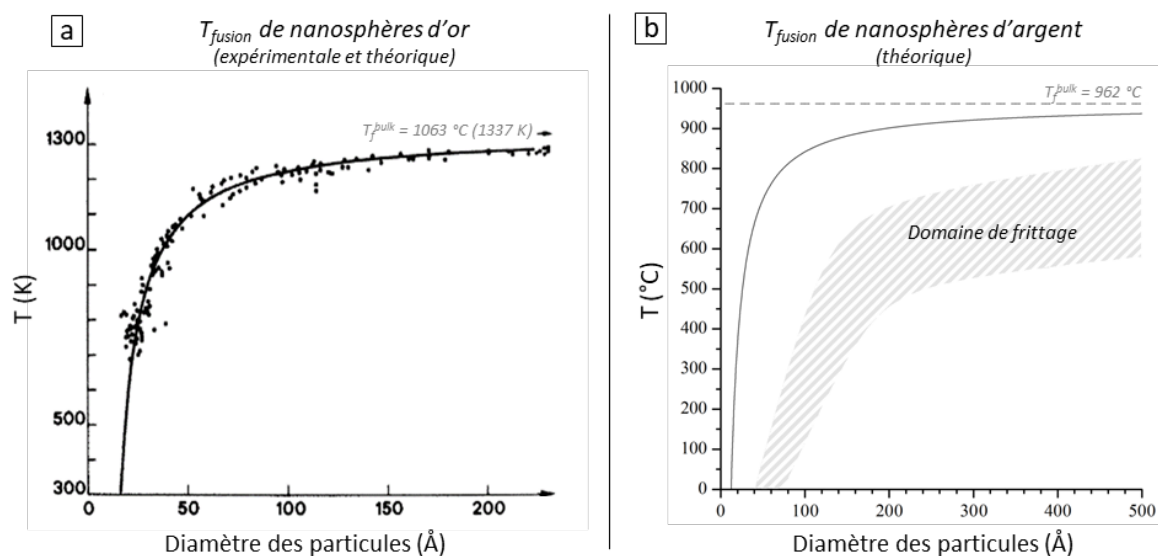


Figure III.8 : (a) Mesures expérimentales et loi théorique des températures de fusion de nanosphères d'or en fonction du diamètre des particules, par Ph. Buffat et J-P. Borel [186], et (b) prédiction théorique des températures de fusion et estimation du domaine de frittage de nanosphères d'argent en fonction de leur diamètre (modèle issu de l'équation III.7).

I.2.4.5 – Réactions chimiques aux interfaces

Le phénomène de dissolution-reprécipitation constitue l'une des forces motrices du frittage en phase liquide. Considérons des grains séparés par une fine couche de liquide et organisés selon un empilement compact (Figure III.9.a). L'origine du phénomène est liée aux variations locales des

potentiels chimiques de l'espèce solide entre les grains en compression (Figure III.9.b, points A, B et C) [182]. La relation de Kelvin définit alors la variation du potentiel chimique $\Delta\mu_i$ en fonction du volume molaire V_i de la phase solide i considérée, de la tension interfaciale solide/liquide γ_{sl} et du rayon de courbure r de l'interface solide/liquide (Eq. III.8). On définit alors le potentiel chimique de l'espèce i solubilisée dans la phase liquide $\mu_{i(liq)}$ en fonction de la fraction molaire $x_{i(liq)}$ et du coefficient d'activité $\gamma_{i(liq)}$ de l'espèce i dans le liquide (Eq. III.9) :

$$\Delta\mu_i = \frac{2\gamma_{sl}V_i}{r} \quad \text{Eq. III.8}$$

$$\mu_{i(liq)} = \mu_{i(liq)}^0 + RT\ln(x_{i(liq)}\gamma_{i(liq)}) \quad \text{Eq. III.9}$$

Un équilibre local tend donc à s'établir en tout point de l'interface solide/liquide : une partie de l'espèce i est dissoute en tout point de la phase liquide (Figure III.9.b, point B). Si l'on considère des particules sphériques non totalement immergées dans la phase liquide, il existe un point triple entre les phases liquide, solide et gazeuse pour lequel le potentiel chimique de l'espèce dissoute est localement augmenté (Figure III.9.b, point A). On peut donc classer les potentiels chimiques de l'espèce i dans l'ordre suivant : $\mu_{i(liq)}^A > \mu_{i(liq)}^B > \mu_{i(liq)}^C$. L'équilibre des potentiels chimiques s'accompagne donc d'une diminution locale de la fraction molaire de l'espèce i au point de contact, traduit par une reprécipitation au voisinage du point A. La région sous la zone de compression subit l'effet inverse : l'augmentation du potentiel chimique induit une dissolution de l'espèce i dans la phase liquide, le point C apparait comme un puits de matière dans le mécanisme de dissolution-reprécipitation (Figure III.9).

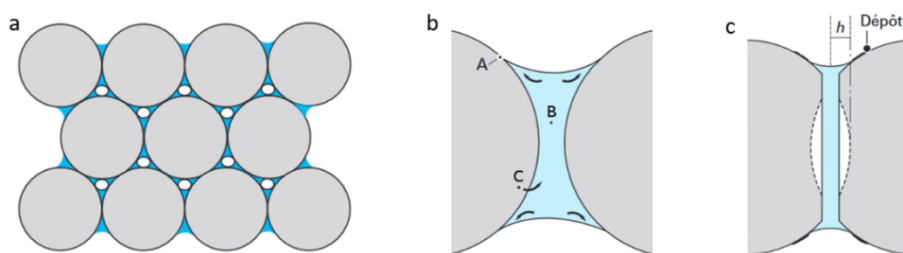


Figure III.9 : (a) Réseau compact de grains avant frittage en phase liquide, (b) mécanisme de dissolution-reprécipitation entre deux grains séparés par une phase liquide, (c) modification du rayon de courbure à l'interface solide/liquide et rapprochement des grains. Schéma issu de [182].

D'autres réactions chimiques peuvent intervenir à l'interface solide/liquide, en fonction de la composition chimique des phases considérées. Dans le cas d'un frittage métallique, une espèce

réductrice peut être ajoutée dans la phase liquide afin de favoriser la reprécipitation de l'espèce dissoute sous forme métallique, en plus de limiter les éventuels phénomènes d'oxydation à la surface des grains.

I.3 – Caractérisation de l'efficacité du processus de frittage

Le degré d'avancement du frittage d'un matériau est communément déterminé par la porosité résiduelle du matériau fritté, par rapport à la densité théorique de la même phase, exempte de porosité. La densité de la pièce frittée peut être caractérisée de manière directe [188]. Une liste non-exhaustive des principales méthodes de caractérisation directe de densité et de porosité est présentée dans le tableau III.2 :

Tableaux III.2 : Résumé des principales techniques de caractérisation de densité/porosité de matériaux frittés.

Techniques	Taille des pores accessible	Avantage	Inconvénients
Poussée d'Archimède	Porosité totale déduite de la densité	Accès à la porosité totale (fermée et ouverte)	Volume d'échantillon $\lesssim 10 \text{ mm}^3$
Porosimétrie par intrusion de mercure	5 nm – 500 μm	Large fenêtre de mesure	Hg toxique, long
Sorption isotherme	1 – 100 nm	Distribution de taille des pores accessible	Coût élevé
Diffusion d'onde aux petits angles	1 nm – 1 μm	Large fenêtre de mesure	Coût élevé
Analyse métallographique 2D	> 1 nm	Forme et connectivité des pores	Limité par la résolution de l'appareil (MEB)
Tomographie 3D	> 50 nm	Forme et connectivité des pores en 3D	Résolution très limitée

Plusieurs méthodes indirectes sont également utilisées afin de définir la qualité de frittage d'un matériau. Dans le domaine de l'intégration et du packaging semi-conducteur, les essais de résistance mécanique (résistance en traction ou en cisaillement) permettent d'estimer le degré d'avancement du frittage et la robustesse du matériau. Par ailleurs, il est également possible de caractériser la densité du frittage du matériau via la mesure de sa conductivité thermique, ou électrique dans le cas d'une pièce métallique conductrice.

Dans ce chapitre, la géométrie des assemblages nous a interdit d'utiliser un grand nombre de méthodes conventionnelles de caractérisation de porosité. L'analyse métallographique par MEB de sections polies des interconnexions frittées est la méthode la plus adaptée à nos échantillons. Celle-ci donne accès à plusieurs informations essentielles : (i) la densité/porosité de l'interconnexion, (ii) la

géométrie des pores et la répartition de la charge métallique, et (iii) l'homogénéité du frittage métallique aux interfaces puce/interconnexion et interconnexion/substrat. En revanche, il s'agit d'une technique destructive de caractérisation à l'échelle locale. Il est donc nécessaire de réaliser plusieurs coupes métallographiques afin déterminer la densité du matériau et le degré d'avancement du frittage dans l'ensemble de l'échantillon. Par ailleurs, les caractérisations électriques ont permis de comparer l'efficacité du frittage de nos formulations avec la référence commerciale.

II – Stabilité thermique des nanocubes d'argent

II.1 – Stabilité thermique d'une collection de particules

II.1.1 – Comportement des nanocubes à température modérée

L'ensemble des lois physico-chimiques exposées précédemment concerne des particules sphériques. Dans le cas de nanoparticules de morphologie cubique, les modes de diffusion sont modifiés et affectent le scénario du frittage. Des premiers essais de traitement thermique ont été réalisés et ont permis d'observer l'évolution de la taille des nanoparticules, à l'air, à 75°C.

Protocole [IX] : traitement thermique des suspensions éthanoliques de nanocube

1 mL de suspension éthanolique de nanocubes d'argent, de ~50 nm et ~25 nm, lavés et préparés selon les protocoles [I] et [IV] (cf. Chapitre II, § II.1.1), est déposé sur plusieurs coupelles en aluminium, placées à l'étuve pendant 2 h, 4 h et 8 h à 75°C sous air. La température de l'étuve est fixée au-dessus du point d'ébullition de l'éthanol (79°C). Le solide sec est ensuite déposé sur un adhésif carbone avant observation par microscopie électronique à balayage.

Les images MEB de la Figure 10.a montrent une vue de dessus d'un échantillon de nanocubes de 50 nm, traités thermiquement à 75°C pendant 2, 4 et 8h. Malgré la faible température appliquée, les objets perdent leur morphologie cubique dès 2 h de chauffage. Leur organisation devient aléatoire (Figure III.10.a). La formation de premiers ponts entre particules voisines s'observe à partir de 4 h de traitement et s'accompagne d'une modification de l'arrangement granulaire (Figure III.10.b). Au bout de 8h, les particules adjacentes fusionnent pour former des particules de plus grandes dimensions. Elles adoptent un arrangement granulaire localement plus compact, séparé par des régions poreuses. La formation des pores est certainement liée à l'évaporation de l'éthanol. Cette évaporation 'déstabiliserait' les nanoparticules qui s'agrègeraient par capillarité (Figure III.10.c). La température de traitement adoptée semble être trop faible pour amorcer les processus de diffusion solide et de frittage.

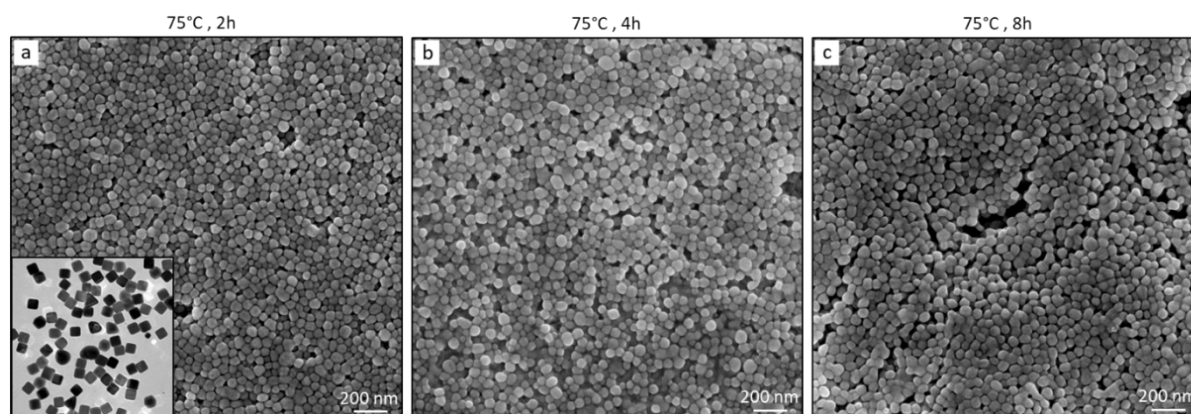


Figure III.10 : Images MEB d'extraits secs de suspensions de nanocubes d'argent (50 nm) après un traitement thermique, sous air, d'une durée variable (a) 2 h, (b) 4 h et (c) 8 h à 75°C. Encart de la Figure 10a : cliché TEM de la suspension de nanocubes de 50 nm.

Des analyses similaires ont été réalisées sur des objets de plus petite dimension, i.e. de 25 nm de côté. Les études ont été menées sur des nanocubes stabilisés par des chaînes de polymère plus courtes, à l'aide du la PVP 10k (*cf.* Chapitre II, § II.3.5) (Figure III.11). Un changement de morphologie est à nouveau observé au bout de 2 h : les nanoparticules cubiques deviennent sphériques. Cette sphéroïdisation des particules s'accompagne, cette fois, d'un phénomène de coalescence (Figure III.11. a). Le processus est accentué lorsque la durée de traitement thermique augmente. Au bout de 8h, le système n'a pas atteint le régime de consolidation ou de densification, car la charge métallique montre un grossissement granulaire local plutôt de type mûrissement d'Oswaldt. L'observation des zones de fracture confirme l'absence de consolidation des grains à 75°C (Figure III.11.c). Ces résultats confirment, néanmoins, la plus faible stabilité thermique des objets de petites dimensions.

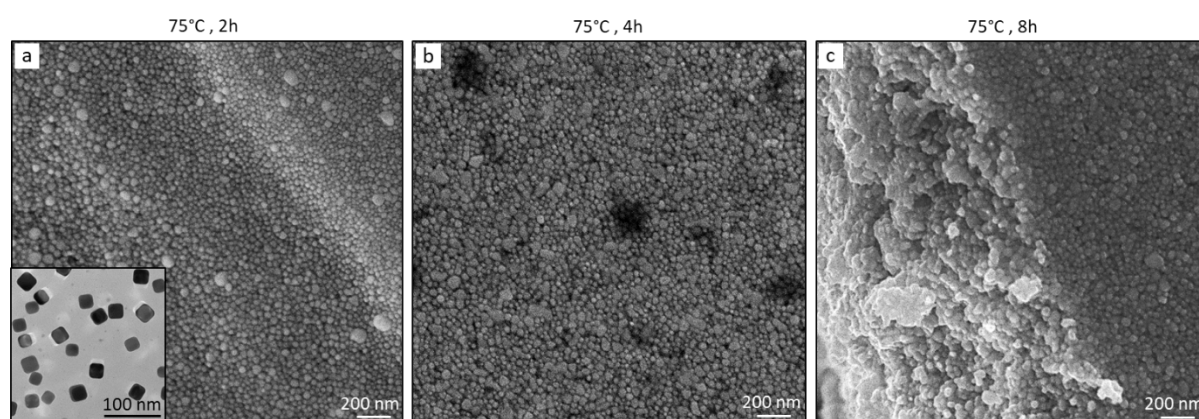


Figure III.11 : Images MEB d'extraits secs de suspensions de nanocubes d'argent de 25 nm après un traitement thermique, sous air, d'une durée variable (a) 2 h, (b) 4 h et (c) 8 h à 75°C. Encart : micrographie TEM des nanocubes de 25 nm.

Ces observations sont essentiellement basées sur une analyse de surface des dépôts et mériteraient d'être confirmées par une analyse du « cœur » des agglomérats. Elles ont été réalisées sur des lots de nanoparticules stabilisées par des chaînes polymériques de longueurs différentes : PVP 55K (Figure III.10) ou 10k (Figure III.11). La température appliquée n'est pas suffisante pour évacuer le polymère [189, 190]. Pour obtenir une densification des nanoparticules avec le moins de porosité possible, il faudrait éliminer le maximum de polymère. L'évacuation de la PVP des zones de contact entre deux nanoparticules s'effectue lorsque la température de transition vitreuse du polymère est atteinte. Elle dépend de la longueur des chaînes, : $T_g^{PVP\ 55k} \approx 170^\circ\text{C}$ et $T_g^{PVP\ 10k} \approx 110^\circ\text{C}$ [191]. Plus elles sont courtes, plus elles sont mobiles, plus la température de transition vitreuse est basse. Un polymère à chaînes plus courtes pourrait donc favoriser le réarrangement granulaire de la charge métallique à plus basse température.

II.1.2 – Stabilité thermique du stabilisant organique

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée afin de caractériser la température de décomposition thermique des stabilisants organiques pris séparément ou adsorbés à la surface des nanocubes d'argent. Les profils de décomposition thermique du polymère, PVP 10k, ou du CTAC ont été réalisés, sous air, à l'aide de rampes thermiques identiques : soit une montée $5^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25°C et 500°C (Figure III.12). La décomposition de la PVP 10k s'observe au-delà de 400°C (courbe verte). Ce résultat est en accord avec la littérature [189–190]. Une perte de masse d'environ 10% est relevée à basse température, entre 25 à 80°C . Elle est attribuée à l'évaporation de l'eau, la PVP étant connue pour ses propriétés hygroscopiques.

En comparaison, la décomposition du CTAC a lieu à plus basse température, soit entre 220 et 250°C (courbe orange), en accord avec la bibliographie [192–193].

La température de dégradation des stabilisants organiques, adsorbés en surface des cubes, est donc supérieure aux températures de traitement visées dans le cadre de cette étude. S'ils n'empêchent pas les phénomènes de diffusion entre particules au moment de l'élévation en température, ils pourront empêcher l'obtention de joint métallique très dense.

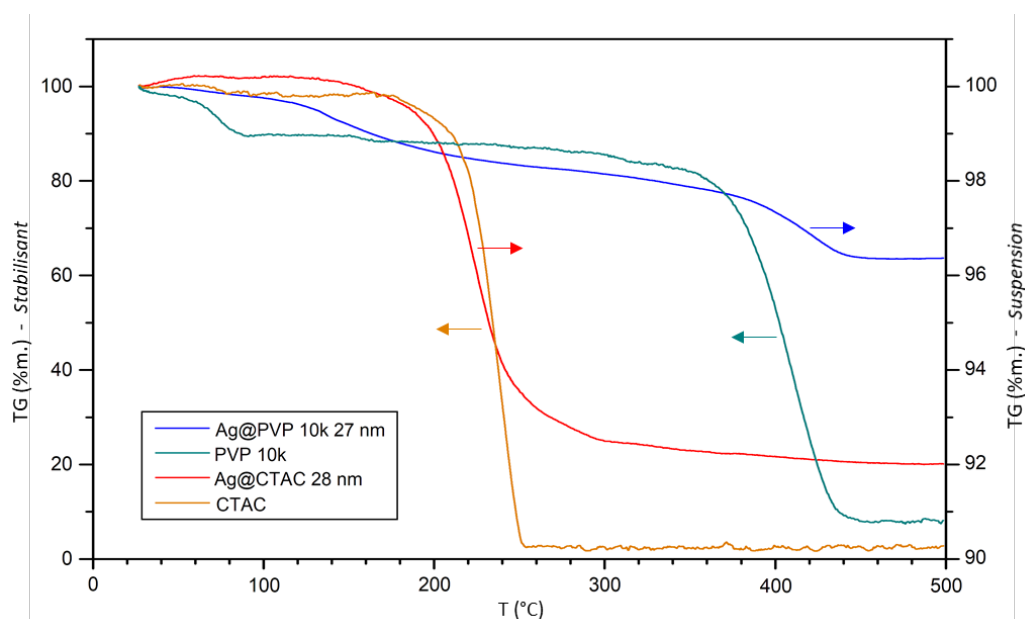


Figure III.12 : Courbes ATG d'extraits sec de suspensions de nanocubes d'argent stabilisés par de la PVP 10k (bleue) ou du CTAC (rouge). Comparaison avec le profil de décomposition thermique de la PVP 10k (vert) et du CTAC (orange) seuls. Les analyses ont été réalisées, sous air, avec une montée en température de 5°C/min.

Les analyses ATG d'extraits secs de nanocubes d'Ag stabilisés par la PVP 10k ou le CTAC ont été réalisées selon les mêmes conditions expérimentales. L'allure de la courbe de l'échantillon Ag@PVP est proche de celle observée pour la PVP seule. Le polymère présent autour des nanoparticules se dégrade lors de la montée en température. Une faible perte de masse est relevée entre 100 et 180°C (courbe bleue). Elle est liée à l'évaporation du solvant. Cet effet est retardé par rapport à l'échantillon de référence (PVP pur). Ce retard peut être attribué à l'accumulation d'éthanol au sein d'agglomérats de particules, ce qui retarde l'élimination des espèces volatiles. La perte de masse totale est atteinte à partir de 450°C ; au-delà il n'y a plus de variation de masse significative. La PVP 10k représente environ 3 %m. de la masse totale de solide présent dans la suspension. Ce résultat est en accord avec le pourcentage de PVP 10k incorporée dans la suspension.

Le profil de décomposition thermique du CTAC est similaire à celui du tensioactif seul. La perte de masse est d'environ 8 %m. et a lieu entre 200 et 250°C (courbe rouge).

Les profils de dégradation des extraits secs des suspensions sont moins abrupts que ceux des stabilisants en absence de nanoparticules. Ce phénomène s'explique à la fois par la présence d'interactions supplémentaires entre les stabilisants et la surface des nanocubes, ainsi qu'au temps de migration des composés organiques au sein des agglomérats de particules.

La perte de masse de l'échantillon Ag@PVP est plus faible que celle des objets stabilisés par le CTAC, soit 3,6% contre 8%. Ce résultat confirme donc que le pourcentage massique de stabilisant organique est significativement plus faible pour les objets stabilisés par le polymère. Cependant, la PVP

est thermiquement plus stable que le CTAC. Il est donc possible que son élimination de la pâte à fritter soit plus délicate dans la suite de ce travail.

II.2 – Evolution morphologique d'une nanoparticule isolée

En parallèle de ces études, nous avons eu l'opportunité de tester la stabilité thermique de nanocubes isolés, sous vide, par une analyse de tomographie électronique. La tomographie électronique est une technique issue des méthodes traditionnelles d'observation par microscopie électronique. Elle permet de reconstruire la morphologie 3D d'un objet à partir d'une série de projections 2D de l'objet prises à des angles d'observation compris entre -60° et $+60^\circ$. Les résultats présentés dans cette étude ont été réalisés à l'aide d'un MET FEI-Titan. Cette étude a été menée en collaboration avec l'Université d'Anvers par Pr. Sara Bals, Wiebke Albrecht et Eva Baldt de l'équipe EMat, experte dans l'analyse du comportement thermique de nano-objets à hauts facteurs de forme [194, 195] grâce à l'utilisation d'un porte échantillon chauffant, qui remplace le support de grille classique (Figure III.13). Ainsi, l'équipement capture et compile une série d'images d'un objet unique à des températures comprises entre -196°C (N_2 liquide) et $\sim 900^\circ\text{C}$. Nous noterons que la robustesse de cette technique dépend de la vitesse d'acquisition de l'appareil, aux différents angles de vue de la cible. Une acquisition trop lente peut en effet conduire à une modification morphologique de l'objet au cours de l'acquisition. L'appareil utilisé dans le cadre de cette collaboration permet de réaliser une acquisition complète de la cible en ~ 6 secondes.

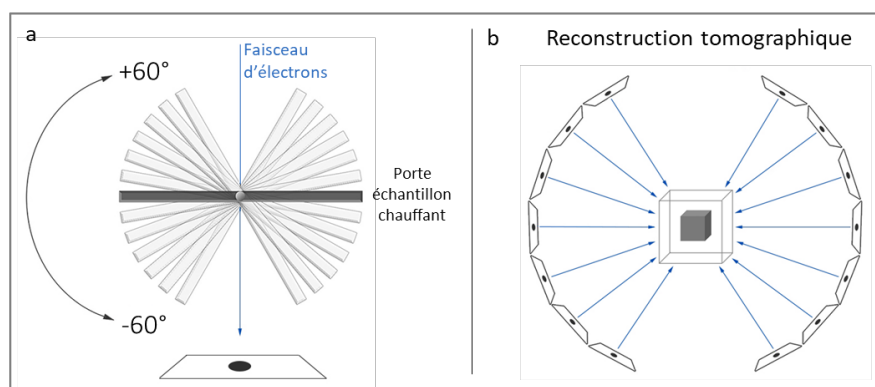


Figure III.13 : (a) Schéma d'acquisition tomographique d'une cible par microscopie électronique en transmission à l'aide d'un porte échantillon chauffant, (b) principe de reconstruction 3D de la cible après acquisition.

Une première série d'analyses a été réalisée avec des nanocubes d'Ag de 42 nm stabilisés par de la PVP 55k, synthétisés selon le protocole [I] (cf. Chapitre II, § II.1.1). Les objets sont observés entre T_{amb} et 700°C . L'acquisition est réalisée sur la même particule malgré les vibrations causées par l'agitation

thermique (Figure III.14.a). Les reconstructions tomographiques à basse température confirment la morphologie cubique de l'objet. Il présente des sommets et arêtes arrondis. Aucune modification morphologique ou topologique n'est observée en dessous de 600°C (Figure III.14.b). A partir de 600°C, on note un changement notable au niveau du sommet supérieur droit, en contact direct avec le faisceau électronique. La troncation du sommet est liée à un processus de sublimation. Le processus de sublimation s'effectue par le démantèlement préférentiel des plans de type (111). Une augmentation de la température au-delà de 700°C accentue le processus. Ce résultat confirme l'hypothèse d'une faible stabilité thermique des cubes au niveau des zones à faible rayon de courbure (i.e. les coins et les arêtes). Une étude similaire a été publiée dans la littérature pour des nanocubes d'Ag de 100 nm [196]. Dans cette étude, un processus de sublimation identique est observé. Mais, il débute au niveau des arêtes (plans (110)) plutôt qu'au niveau des sommets. Cette différence peut être liée à une différence d'orientation des objets avec le faisceau électronique. Ces observations suggèreraient que les plans les plus denses, (111) et (110), seraient moins stables thermiquement que les plans (100) constituant les faces des cubes. Compte-tenu des températures mises en jeu, nous considérerons que le stabilisant organique a une influence négligeable sur le comportement thermique des objets sous vide, la dégradation de la phase organique ayant lieu à des températures inférieures à la plage de sublimation observée.

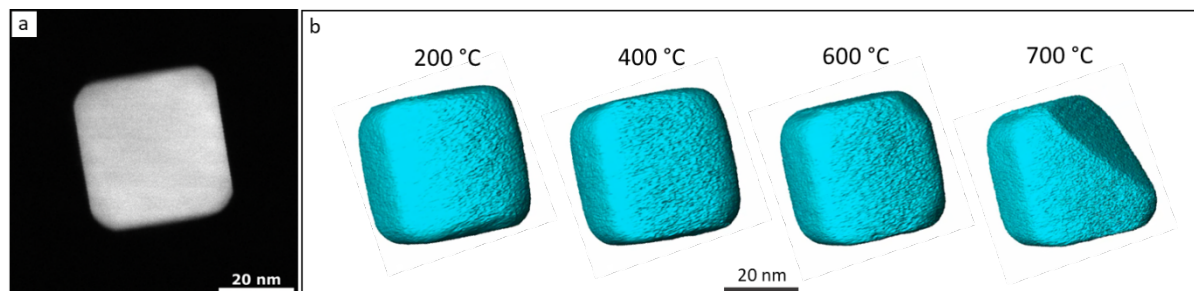


Figure III.14 : (a) Image MET en champ sombre d'un nanocube d'argent de 42 nm stabilisé par du PVP, (b) reconstructions 3D de l'objet à différentes températures.

La seconde série d'acquisitions a été réalisée, dans les mêmes conditions expérimentales, sur des objets plus petits, des nanocubes de 20 nm stabilisés par du CTAC, et préparés à partir des protocoles [V] et [VI] (Figure III.15.a). On relève un comportement similaire à celui observé sur le cube de 42 nm. Le cube de 20 nm est stable jusqu'à 600°C. A partir de 600°C, une légère troncation est observée, au niveau du sommet supérieur de l'objet. Au-delà de 600°C, la sublimation de l'ensemble de la particule est accentuée (Figure III.15.b). L'objet perd plus de la moitié de son volume. Il semble ne pas y avoir de démantèlement de plans particuliers. Cela confirme l'évolution de la stabilité thermique avec la taille de la particule. Plus les cubes sont petits, plus leur énergie de surface augmente, plus ils sont fragiles.

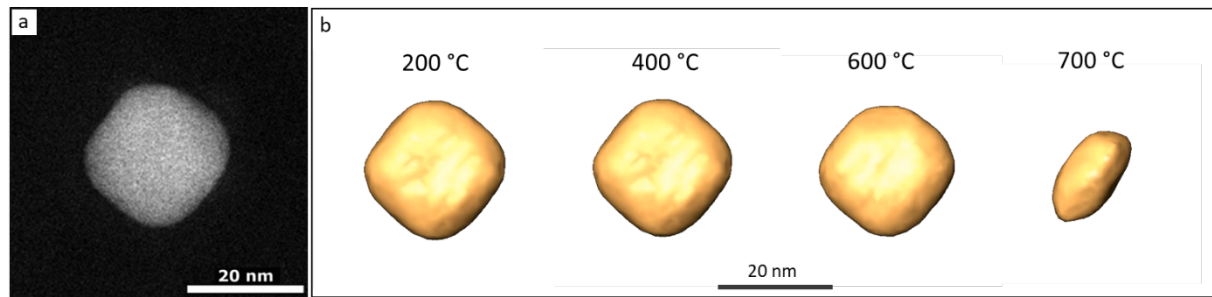


Figure III.15 : (a) Image MET en champ sombre d'un nanocubes d'argent de 20 nm stabilisé par du PVP et (b) reconstructions 3D de l'objet à différentes températures.

Le processus de sublimation au niveau des plans (111) semble débuter aux alentours de 600°C pour les objets de 42 et 20 nm. Comme les deux cubes présentent des rayons de courbure proches (7,0 nm pour le cube de 42 nm, et 7,2 nm pour celui de 20 nm) (Figure III.16), cette observation soutient l'hypothèse que la température de sublimation du nanocube est intimement liée à l'énergie de surface des plans exposés. Il suggère qu'il faudrait diminuer la taille des cubes pour accentuer les phénomènes de diffusion surfaciques.

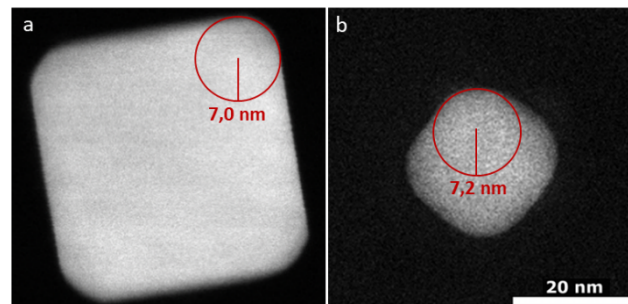


Figure III.16 : Image MET en champ sombre de nanocubes d'argent isolés (a) 42 nm (b) 20 nm. Leur rayon de courbure au niveau des sommets est estimé par le cercle rouge.

Ces résultats ont été obtenus dans des conditions de pression éloignées des conditions ambiantes, l'acquisition MET étant réalisée sous ultra-vide (10^{-6} – 10^{-9} Pa). La sublimation de l'argent sous faible pression est un phénomène connu, qui introduit une transition de phase différente de celle observée à pression ambiante. Ces observations renforcent cependant l'hypothèse de la plus faible stabilité thermique des objets de petites dimensions, notamment au niveau des zones à faibles rayons de courbure. Cette instabilité suggère donc une augmentation de l'énergie de surface et une plus forte réactivité aux sommets. On peut donc considérer que la température de fusion, et la température de frittage, peuvent être localement diminuées, les sommets des cubes pouvant être comparés à des demi-sphères de petit diamètres (~ 7 nm). Cette hypothèse semble être soutenue par le phénomène de diminution de

température de fusion et de frittage en fonction du diamètre d'un objet sphérique (*cf.* § I.2.4.4). Les faibles rayons de courbure pourraient ainsi favoriser les processus de diffusion solide et de frittage à l'échelle locale, aux sommets, et par extrapolation, aux arêtes des cubes.

III – Frittage basse température de formulations à base de nanocubes

III.1 – Composition et comportement en température de la pâte de référence

Le développement et les essais de frittage des formulations de nanocubes d'Ag ont été comparés à une pâte du groupe Kyocera. Le groupe japonais commercialise depuis plusieurs années une série de formulations hybrides sans pression, constituées de particules micrométriques et nanométriques (*cf.* Chapitre 1, § II.3.3). Leur viscosité permet d'appliquer les pâtes par dispense ou sérigraphie. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la pâte CT2700R7M, étudiée au CEA Leti pour son excellente tenue mécanique puce/substrat (>20 MPa en *shear-test*). Cette formulation brevetée [WO 2019/065221] est constituée notamment de nano- et micro-triangles d'Ag et de plusieurs composés organiques contenant les solvants, liants, dispersants et activateurs (Figure III.17). La composition de la formulation est résumée dans le tableau III.3. Les proportions exactes de particules micro- et nanométriques ne sont pas connues. La teneur élevée en charge métallique (60 à 80 % en masse) confère à la formulation une couleur grise métallique caractéristique de l'argent concentré, ainsi qu'une viscosité élevée (34 Pa.s) qui facilite sa tenue lors d'un dépôt par sérigraphie.

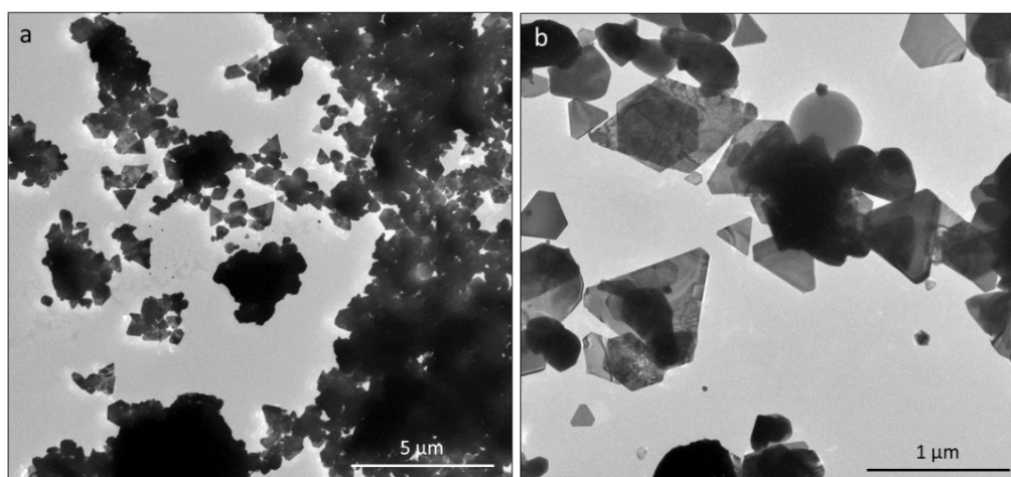


Figure III.17 : Images TEM de la composante solide de la formulation CT2700R7M de Kyocera.

Tableau III.3 : Composition et pourcentage massique de la formulation de pâtes à fritter sans pression CT2700R7M du fournisseur Kyocera.

Composition de la Formulation	Teneur (%m.)	N° CAS
Argent (micro- et nanoparticules)	90	7440-22-4
Diéthylène glycol <chem>OCCOCCO</chem>	7	111-46-6
Acrylate de cyclohexyle <chem>CC(=O)OC1CCCCC1</chem>	3	3066-71-5

Le dépôt de la pâte Kyocera sur substrat AMB se fait, par sérigraphie manuelle, à l'aide d'un masque inox de 100 µm d'épaisseur, dont l'ouverture est adaptée aux dimensions des puces silicium finition argent (ABB®) : 6,5 x 6,5 mm². Une goutte de pâte est déposée sur les masques en amont de la zone découpé, il est ensuite raclé afin d'amener la pâte dans la cavité et de constituer la préforme de l'interconnexion à fritter aux dimensions de la puce. Le dépôt de la puce ABB est automatisé et réalisé à l'aide d'une machine de *Pick-and-Place* avant le cycle thermique de frittage. Les côtes et la structure complète de l'assemblage sont résumés figure III.18. La formulation CT2700R7M est spécifiée pour un plateau thermique à 250°C, pendant 1 h, sous air. Le cycle de frittage inclut également deux rampes successives de montée en température. La première rampe lente permet d'évacuer les résidus organiques de l'interconnexion, et ainsi éviter l'accumulation d'espèce volatiles dans le joint d'Ag fritté. La deuxième rampe rapide permet d'atteindre rapidement le plateau et de favoriser un régime densifiant. La durée totale du cycle de frittage est d'environ 6 h (Figure III.19).

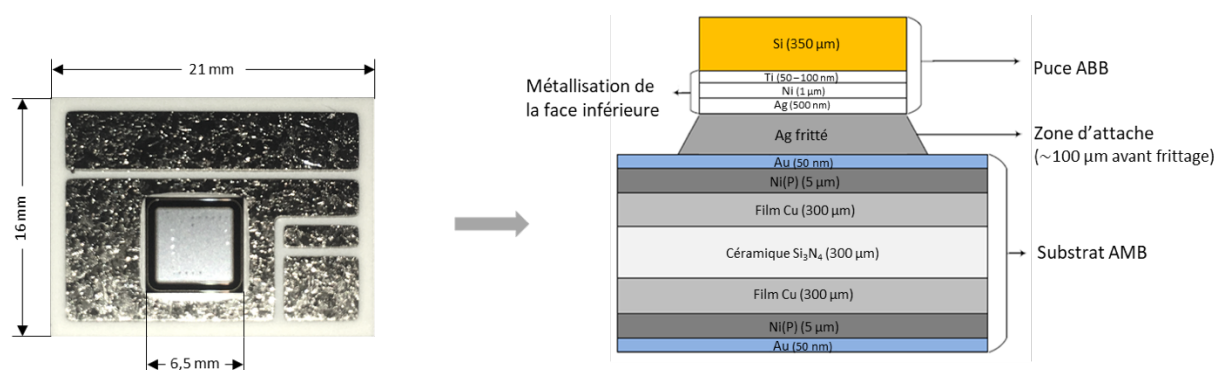


Figure III.18 : Dimensions caractéristiques du substrat AMB et de la puce ABB assemblés à l'aide de la pâte Kyocera. Schéma en coupe de l'assemblage.

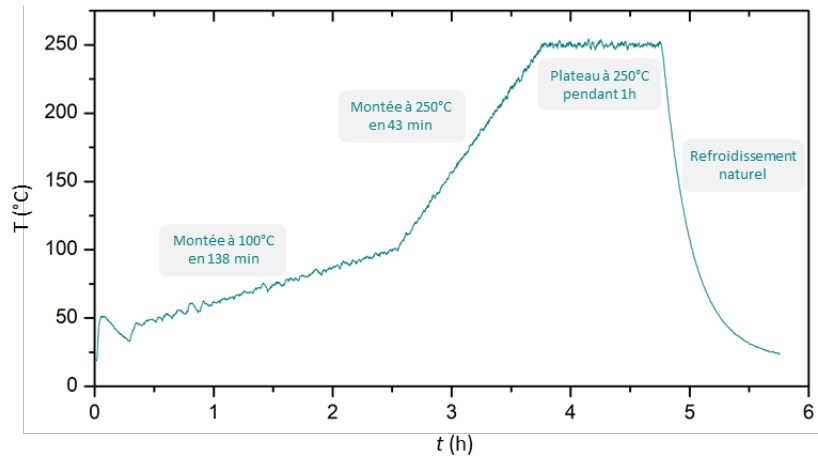


Figure III.19 : Cycle thermique classique de frittage, sous air, adopté au CEA pour l'utilisation de la pâte Kyocera.

Des analyses métallographiques ont été réalisées sur des assemblages frittés à l'aide de cette pâte de référence. Des vues MEB en coupe d'un joint fritté sont présentées sur la figure III.20. Suite au dépôt d'une épaisseur de 100 μm de pâte, on observe une diminution de l'épaisseur de l'interconnexion, liée à la pression d'assemblage appliquée ($\sim 0,2$ MPa), ainsi qu'au retrait du matériau pendant sa densification. L'épaisseur d'argent fritté est de 60 à 70 μm après le cycle thermique standard. Le frittage des interfaces puce/argent et argent/substrat est un bon indicateur d'un frittage réussi. Nous pouvons noter que sur les clichés MEB présentés, les interfaces argent/substrat semblent frittées de manière homogène. Nous précisons qu'une délamination partielle de l'interconnexion peut parfois être observée aux interfaces puce/argent. Ces discontinuités ne remettent pas en cause la qualité du frittage et les performances de la formulation. Elles résultent de l'utilisation de puces non-fonctionnelles dans le cadre de cette étude, ainsi que des fortes différences de CDT des matériaux de la puce (Si, TiO_2 , Ni, Ag) pouvant causer une délamination de la métallisation.

L'homogénéité de l'ensemble de la zone d'interconnexion atteste, néanmoins, d'un niveau de frittage avancé. La morphologie des particules micro- et nanométriques n'est plus discernable sur les sections polies, la coalescence des grains et le grossissement granulaire ayant effacé l'aspect de la formulation initiale. Les porosités résiduelles sont évaluées par traitement d'images. Elles sont de l'ordre de 20-23 % sur les sections polies. Cette porosité résiduelle est caractéristique d'un assemblage effectué à faible pression d'assemblage, et sans pression pendant le frittage, la pression participant systématiquement à une forte diminution de la porosité de l'interconnexion. La présence d'un volume important de porosité n'est pas nécessairement défavorable aux applications visées.

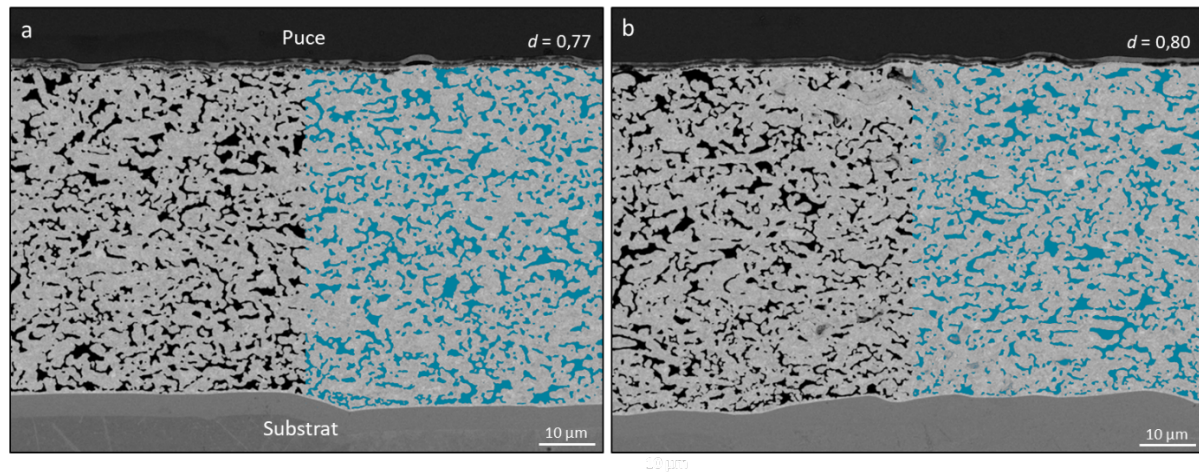


Figure III.20 : Vues MEB, en coupe, d'un joint fritté lors d'un assemblage, puce ABB/argent/substrat AMB, réalisé à l'aide de la pâte Kyocera. Les conditions de frittage sont celles du cycle de la figure III.19. Les porosités résiduelles, estimées par analyse d'image, figurent en bleu.

III.2 – Frittage de pâtes à base de nanocubes

III.2.1 – Formulation de pâtes à base de nanocubes

Les pâtes « nano » sont préparées à partir de nanocubes d'Ag de 25 à 30 nm produits selon le protocole [IV]. La concentration massique en fin de synthèse est inférieure à 1‰. La proportion totale de solide (Ag + PVP 10k) est estimée, par extrait sec, à $0,30 \pm 0,06$ ‰. Afin de concentrer la formulation, plusieurs méthodes ont été testées dans le cadre cette étude :

- L'évaporation sous vide : la suspension de nanocubes d'Ag dans l'éthanol est introduite dans un tube Schlenk. L'ensemble est plongé dans l'azote liquide (-196°C) et l'éthanol est évaporé sous vide (10^{-2} à 10^{-3} mbar). Bien qu'encourageante et utilisée en début d'étude, cette méthode a été abandonnée en raison d'une perte importante de produit sur les parois du tube, suite aux projections causées par l'ébullition de l'éthanol sous faible pression (Figure III.21.a).
- L'évaporation lente sous flux d'argon : La suspension est introduite dans un ballon à fond conique. Un flux d'Ar (~ 500 mL/min) est maintenu à la surface de la suspension, à l'aide d'une aiguille, pendant plusieurs heures. Cette méthode a été rapidement abandonnée en raison d'une forte agrégation des objets et de la perte d'une majeure partie de la charge métallique, agrégée contre les parois en verre du ballon (Figure III.21.b)
- L'ultrafiltration par centrifugation : Cette méthode, empruntée à la biologie et la biochimie, est utilisée comme protocole de concentration de protéines. La technique repose sur l'utilisation de tubes de centrifugation spécifique, comportant un compartiment interne pourvu d'un filtre conique. L'introduction de la suspension de nanoparticules permet d'extraire par centrifugation la majeure partie du solvant, ce dernier

étant récupéré dans le compartiment inférieur du tube. C'est la méthode qui a été définitivement adoptée dans la suite de ce travail (Figure III.21.c).

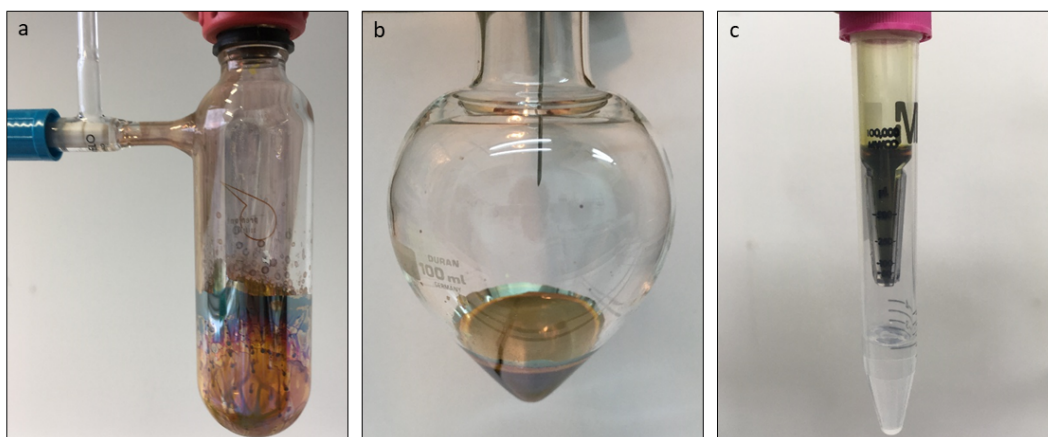


Figure III.21 : Clichés des différents dispositifs de concentration des suspensions de nanocubes : (a) évaporation sous vide, (b) évaporation sous flux d'argon et (c) ultrafiltration par centrifugation.

Les nanoparticules synthétisées sont tout d'abord concentrées et formulées en pâtes à fritter. Dans une première étape, les nanoparticules sont mélangées avec un solvant alcool, visqueux, tel que le propane-1,2-diol (PG) de 4 à 5%*m*. Le PG a été retenu comme solvant de nos formulations pour plusieurs raisons : (i) ses propriétés réductrices activées lors d'une élévation de température, permettant de réduire éventuellement l'argent potentiellement oxydé en surface des particules, (ii) sa faible température d'ébullition (188°C), en accord avec les températures de frittage ciblées, (iii) sa viscosité ($\sim 6 \cdot 10^{-2}$ Pa.s à 20°C).

Protocole [X] : Concentration de la suspension par centrifugation classique.

La suspension de cubes dans 80 mL d'éthanol, soit l'up-scale x4 du protocole [IV] après lavage, est centrifugée à 12000 g pendant 25 min. Après l'élimination du surnageant, les particules sont redispersées dans 4 mL de PG. La suspension est ensuite placée par alternance au bain à ultrasons et sous agitation (vortex) pendant 1 h, afin de redisperser l'ensemble des particules dans le solvant. La forte viscosité du PG peut nécessiter de prolonger cette étape une heure supplémentaire.

La concentration en nanoparticules est évaluée par extrait sec. Les éventuels écarts par rapport à la concentration attendue sont compensés, via l'ajustement des volumes de solvant à extraire pendant l'étape suivante d'ultrafiltration (Figure III.22).

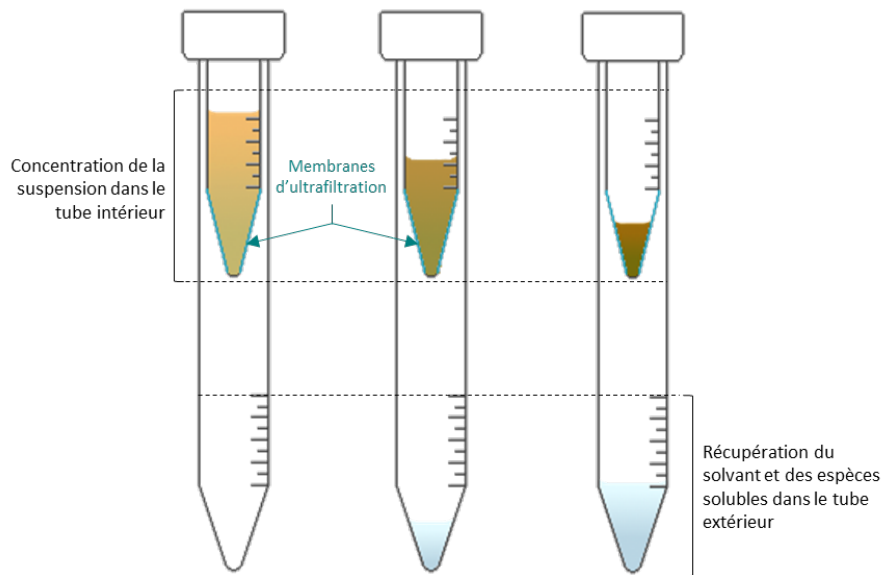


Figure III.22 : Schéma des différentes étapes d'ultrafiltration par centrifugation à l'aide d'un tube muni de membrane d'ultrafiltration.

L'étape d'ultrafiltration par centrifugation est réalisée à l'aide de tubes, *Amicon Ultra* de 4 mL (format 15 mL), équipés de membrane conique en cellulose. Le seuil de coupure est fixé à 100 kDa, équivalent à la masse d'une protéine de rayon hydrodynamique d'environ 3 nm. La membrane est donc traversée par toute espèce solide, soluble et liquide de volume hydrodynamique inférieur au seuil de coupure, c'est le cas du PG et de la PVP libre résiduelle en suspension.

Protocole [XI] : Etape d'ultrafiltration par centrifugation.

La membrane cellulose est préalablement humidifiée à l'aide de quelques gouttes d'éthanol. 4 mL de suspension de nanocubes dispersés dans le PG sont introduits dans le compartiment supérieur du tube d'ultrafiltration. Il est centrifugé 3 à 5 fois à 3000 g pendant 1 h. Entre chaque cycle de centrifugation, la formulation est homogénéisée à la micropipette de 1 mL afin d'éviter l'agglomération des objets au fond de la membrane. La durée précise des derniers cycles de centrifugation est ajustée en fonction du volume résiduel de formulation ciblée. La concentration exacte de la formulation « nano » est déduite, par extrait sec, à l'aide d'un traitement thermique à 200°C pendant 10 min. Elle est par la suite confirmée par ATG.

Ce protocole permet d'obtenir une pâte à fritter fortement chargée en nanoparticules, ce qui devrait permettre d'obtenir des densités de joint finales plus élevées. Il permet d'atteindre des concentrations en particules proches de 50%*m.*, dans un volume total de l'ordre de 150 μ L, soit \sim 300 mg de formulation. La concentration maximale atteinte dans le cadre de ce travail est de 53%*m.* La formulation concentrée

présente une consistance visqueuse et une couleur brune. Des reflets violets et bleus sont visibles à l'œil nu. Cette dernière est conservée sous argon dans une fiole en verre de 3 mL (Figure III.23).

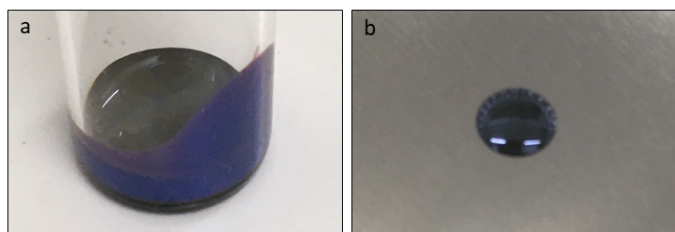


Figure III.23 : Photographies d'une formulation de nanocubes d'Ag (25 à 30 nm) à 53 %m., (a) conservée dans une fiole sous Ar, et (b) déposée dans une coupelle aluminium avant extrait sec.

Nous noterons qu'entre la synthèse des nanocubes d'Ag (protocole [IV], up-scale x4) et la formulation de la pâte à base de nanocubes, le rendement total de conversion est d'environ 50%. Une proportion significative de la charge métallique est perdue pendant les étapes de centrifugation et de concentration.

III.2.2 – Comportement de la pâte à base de nanocubes lors de l'élévation de température en milieu ouvert

Les premiers essais ont été réalisés à partir d'une pâte, chargée à 22%_m. en nanocubes d'Ag, à l'aide d'une plaque chauffante (Geistigkeit Harry, model PZ-28-2 ET + contrôleur 2860 SR).

Protocole [XII] : Frittage en milieu ouvert sur substrats AMB

Les substrats AMB subissent un nettoyage sous plasma d'oxygène pendant 1 h. Une goutte de 15 µL de formulation « nano » est déposée à la surface du substrat, L'échantillon est placé sous cloche, et sous flux d'Ar (~100 mL/min), afin de limiter les phénomènes d'oxydation pendant le cycle thermique (Figure III.24).

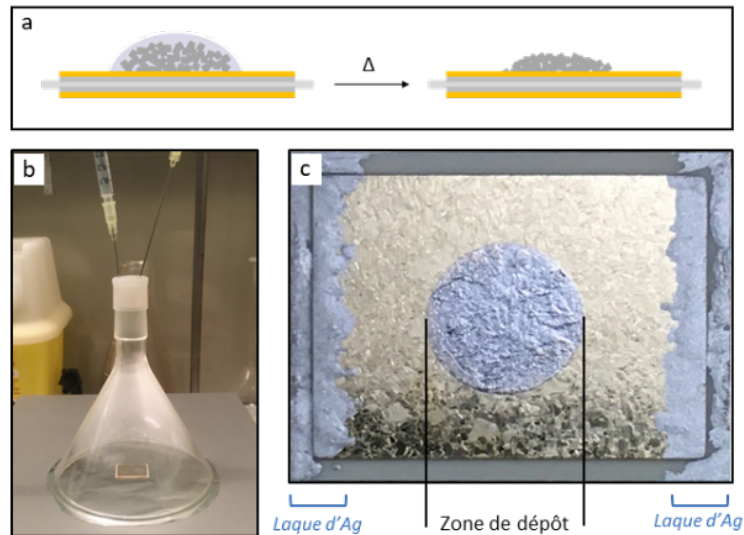


Figure III.24 : (a) Schéma du protocole [XII] de frittage d'une pâte de nanocubes d'Ag. (b) Clichés d'un échantillon pendant un cycle de frittage sur substrat AMB. (c) Vue de dessus de l'échantillon après frittage.

Les essais ont été effectués, à l'air, à 135, 150 et 185°C. Les rampes de chaque cycle thermique sont présentées figure III.25, et comparées au cycle thermique standard de la référence Kyocera. Le dispositif de frittage ne permet pas une montée en température de manière contrôlée, comme effectuée sur la formulation de référence. Il est d'usage de privilégier une montée en température lente afin de favoriser un déliantage progressif de la formulation, et éviter une libération rapide des espèces volatiles à travers la porosité du matériau. Le dispositif adopté ne permet pas un chauffage homogène de l'échantillon, ce dernier étant chauffé par la surface inférieure du substrat. Une différence de 3°C a été mesurée, au thermocouple, entre la consigne du plateau chauffant et la surface supérieure du substrat AMB pour un traitement thermique à 185°C.

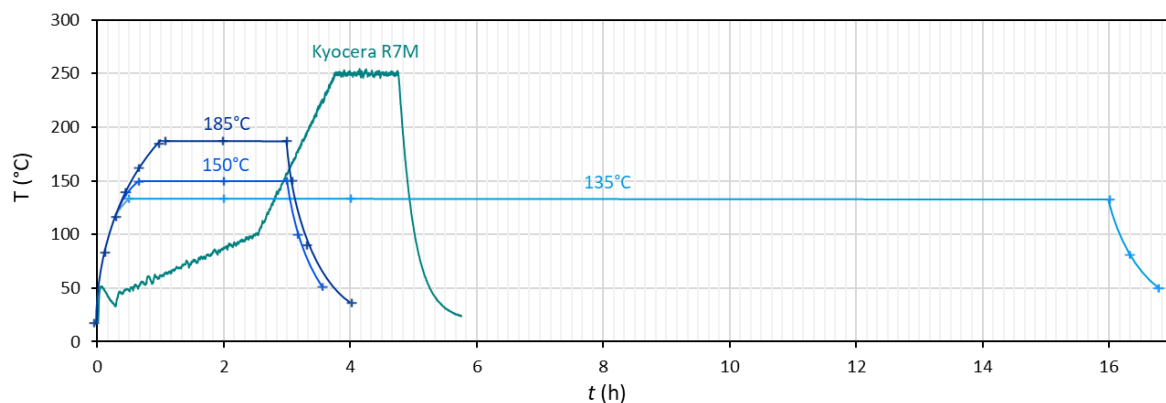


Figure III.25 : Cycles de frittage adoptés lors de cette première série de tests à 135, 150 et 185°C, sans puce Si au-dessus de la zone frittée.

III.2.2.1 – Analyse de surface

L'absence de puce silicium sur la zone de dépôt permet d'avoir un premier aperçu de l'avancement du frittage par microscopie électronique à balayage, en vue de dessus, des échantillons. Il permet d'observer et mesurer l'évolution de la taille des grains. L'échantillon traité à plus basse température (135°C) présente un frittage peu avancé. La coalescence des particules est faible, et semble issue d'un grossissement granulaire, considéré comme peu densifiant. Les espaces interstitiels entre grains préfrittés sont, en effet, encore visibles. Un traitement thermique de 2 h à 135°C n'est pas suffisant pour observer une consolidation significative de matériau, le dépôt s'effritant spontanément pendant la manipulation. Compte-tenu de ces résultats, nous avons opté pour une durée de frittage plus élevée fixée à 16 h (Figure III.26.a). L'échantillon traité à 150°C présente un niveau de frittage plus avancé. On constate une augmentation de la taille des grains. Le diamètre des grains, correspondant aux domaines localement frittés, est de l'ordre de 100 nm. Cette augmentation significative est une conséquence d'un phénomène de grossissement granulaire. En revanche, on relève la présence de grains encore individualisés à la surface de la zone frittée (Figure III.26.b). L'échantillon traité à plus haute température (185°C) montre un niveau de frittage plus avancé. Les domaines frittés atteignent plus de 100 nm. Les grains individuels ne sont presque plus discernables et la zone frittée montre la formation de réseaux de porosités, vraisemblablement interconnectées, entre les domaines frittés (Figure III.26.c).

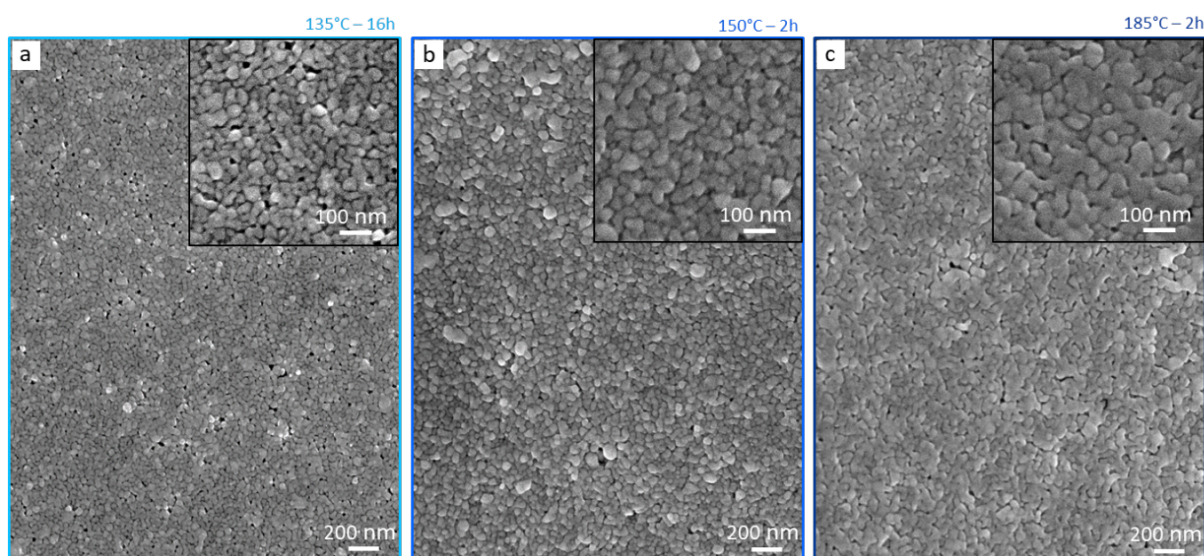


Figure III.26 : Images MEB, en vue de dessus, de formulations « nano » traitées (a) 16 h à 135°C, (b) 2 h à 150°C, et (c) 2 h à 185°C.

Les observations précédentes ont été réalisées à la surface du matériau fritté. Par conséquent, elles apportent plusieurs informations sur l'avancement du frittage en surface, mais non en volume. Ainsi, la

libération d'espèces volatiles par la porosité de surface peut accentuer les phénomènes de grossissement granulaire, de densification et de consolidation à la surface de la zone frittée. La réalisation de coupes métallographiques montrant le niveau de densification réel au cœur des échantillons est donc nécessaire.

III.2.2.2 – Analyse en coupe

Afin de caractériser le niveau de densification en profondeur de la zone frittée, les échantillons subissent un protocole d'enrobage, de découpe et de polissage adaptés aux assemblages de microélectronique. L'ensemble de la préparation des échantillons a été réalisé aux LAIP (Laboratoire d'Assemblage et d'Intégration pour la Photonique) du CEA Leti :

Protocole [XIII] : Enrobage et polissage des échantillons

- *Enrobage : Les échantillons (substrat AMB 21 x 16 mm² + zone frittée) sont enrobés à froid dans la résine époxy (Struers, EpoFix), sous 1,6 bar pendant 8 h. La résine est préalablement chargée à la poudre de tungstène pour devenir conductrice.*
- *Pré-polissage : L'échantillon enrobé subit plusieurs séries de pré-polissage (Struers, MD-Piano 500) à l'aide d'une polisseuse Struers Tegramin-30. Cette étape permet d'atteindre la zone frittée avant le polissage.*
- *Polissage : L'échantillon pré-poli suit un protocole classique de polissage miroir en utilisant la séquence suivante : papier SiC 1200, pâtes diamanté 9 µm, 3 µm et 1 µm, et finition à la silice colloïdale 40-50 nm.*
- *Caractérisation MEB : les observations MEB et les analyses élémentaires des zones frittées sont réalisées en salle blanche à l'aide d'un Jeol JSM-IT500 HR équipé d'une sonde EDS Oxford Instruments.*

L'observation en coupe de l'échantillon fritté à 185°C a montré que l'épaisseur du dépôt est relativement faible (<10 µm), et résulte de l'étalement important de la goutte de formulation sur le substrat AMB. Nous rappelons que la formulation utilisée ici était concentrée à 22 %m. en nanocubes d'Ag, soit 2,1 %v. On considère ainsi que la majorité du volume de la formulation est constituée de PG. La zone frittée montre une porosité relativement hétérogène sur la hauteur de la section polie. On observe ainsi un nombre plus élevé de pores résiduels en surface de l'échantillon. Cette observation soutient l'hypothèse d'une évaporation et d'une élimination des produits de déshydratation du solvant par la surface de la zone frittée. La porosité résiduelle, accentuée en surface, représenterait donc les reliquats du passage des espèces volatiles pendant le cycle de frittage (Figure III.27.a, b). La zone

d'interconnexion argent/substrat semble homogène, sans délamination entre la finition Au du substrat et l'argent fritté (Figure III.27.c).

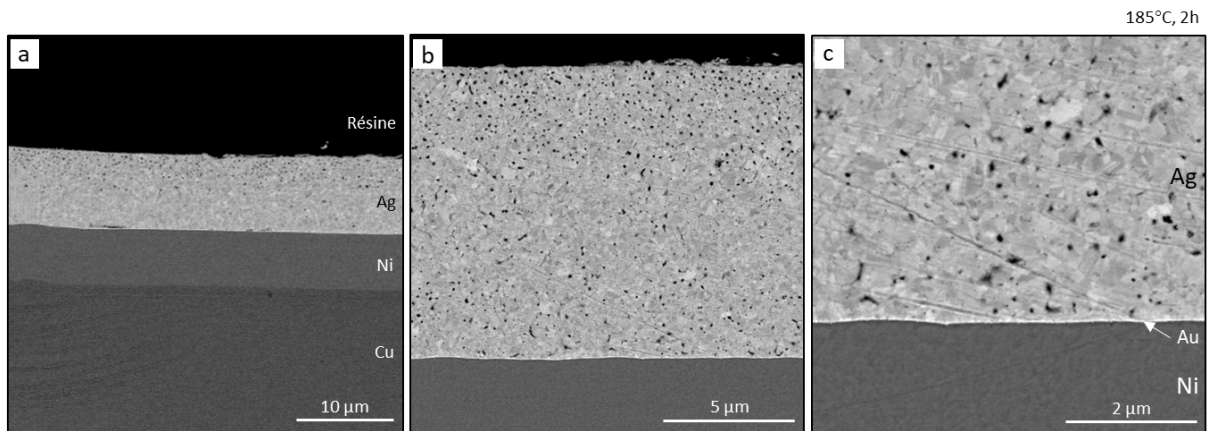


Figure III.27 : Vues MEB en coupe, à différents grossissements, d'un échantillon fritté, à 185°C, pendant 2 h, à base d'une pâte de nanocubes d'argent.

La porosité de l'échantillon a été évaluée par analyse des niveaux de gris de la section polie. L'échantillon présente, sans surprise, une porosité plus élevée en surface de la zone frittée. On peut distinguer deux zones de densités différentes : 0,96 en profondeur et 0,93 en surface de l'échantillon (Figure III.28). Notons que cette méthode permet uniquement d'estimer le volume de macroporosité (> 50 nm), voire de mésoporosité (2-50 nm), en fonction de la résolution de l'image réalisée. De plus, l'observation des niveaux de gris des domaines frittés montre une croissance granulaire particulièrement avancée. Les domaines cristallins s'étendent typiquement de 100 à 400 nm, suggérant qu'un traitement thermique à 185°C favorise les processus de diffusion solide, de consolidation et de densification du matériau.

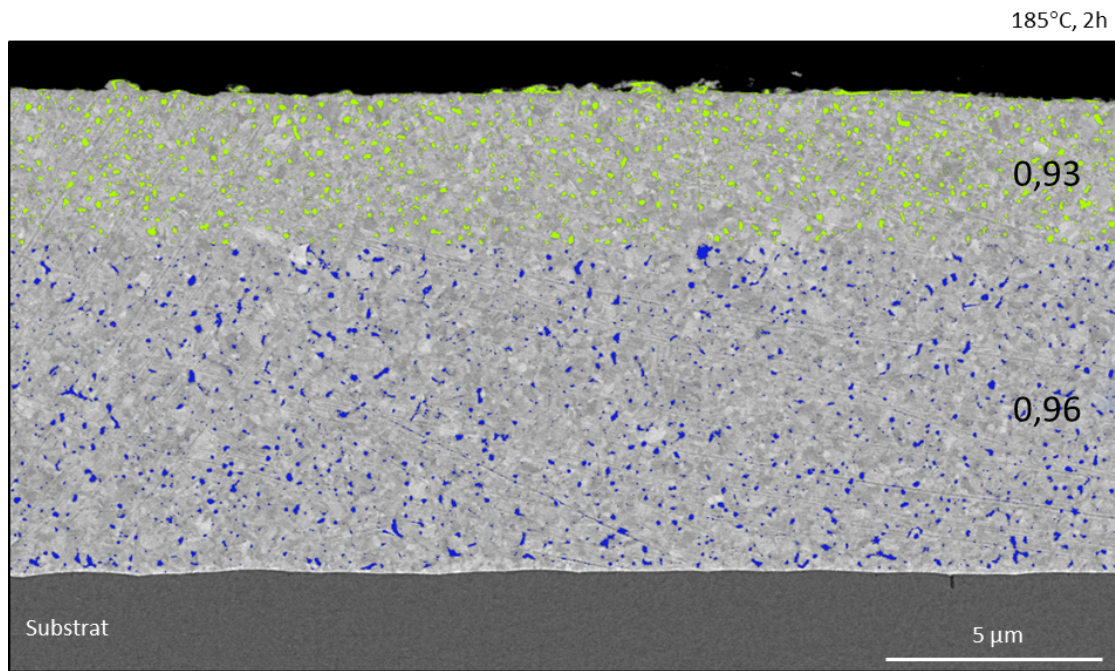


Figure III.28 : Image MEB en haute résolution de la section polie. Estimation des densités en fonction du volume de porosité résiduelle.

La caractérisation des échantillons traités à 150°C est décrite dans la section suivante dans le cadre du frittage de formulations hybrides. Par ailleurs, les cycles thermiques à 135°C ont été mis en suspens, en raison de la faible densification des zones frittées, la friabilité des dépôts rendant leur caractérisation par MEB difficile. En revanche, ces essais de frittage en milieu ouvert ont apporté plusieurs informations sur l'influence de la température des cycles thermiques et ont servi de base au développement des formulations hybrides.

III.3 – Frittage de pâtes « hybrides » à base de nanocubes et de microparticules

III.3.1 – Formulation des pâtes hybrides

Comme expliqué précédemment, l'incorporation de particules micrométriques est une stratégie répandue pour augmenter le pourcentage massique d'argent dans la formulation. La présence de particules nanométriques dans la formulation, favoriserait la formation de ponts de frittage entre les microparticules.

Les formulations « nano », constituées de nanocubes d'Ag dispersés dans le PG, ont servi de références en termes de composition massique.

Protocole [XIV] : Préparation de la formulation hybride

Les flocons d'Ag (Alfa Aesar, Silver Flakes 4-8 μm) sont ajoutés à la formulation, afin d'atteindre un ratio nanoparticules:microparticules compris entre 35:65 et 30:70. Par exemple, pour 300 mg de pâte à 50%*m*. (150 mg de nanocubes + 150 mg de PG), entre 280 et 350 mg de flocons (idéalement 300 mg). La formulation hybride est homogénéisée à la spatule pendant quelques minutes, et conservée dans une fiole en verre de 3 mL, sous argon. Le pourcentage massique exacte est caractérisé par extrait sec (200°C, 10 min) et confirmé par ATG.

La composition totale de la pâte hybride approche ainsi les 75%*m*. en charge métallique, correspondant au maximum atteint dans le cadre de cette étude. La formulation est plus visqueuse que la pâte à base de nanocubes. Elle adopte une couleur brune aux reflets argentés (Figure III.29). Notons que suite aux différentes étapes de centrifugation, homogénéisation et incorporation de la charge nanométrique, les nanocubes d'Ag présentent des arêtes et sommets plus émoussés qu'en sortie de synthèse.

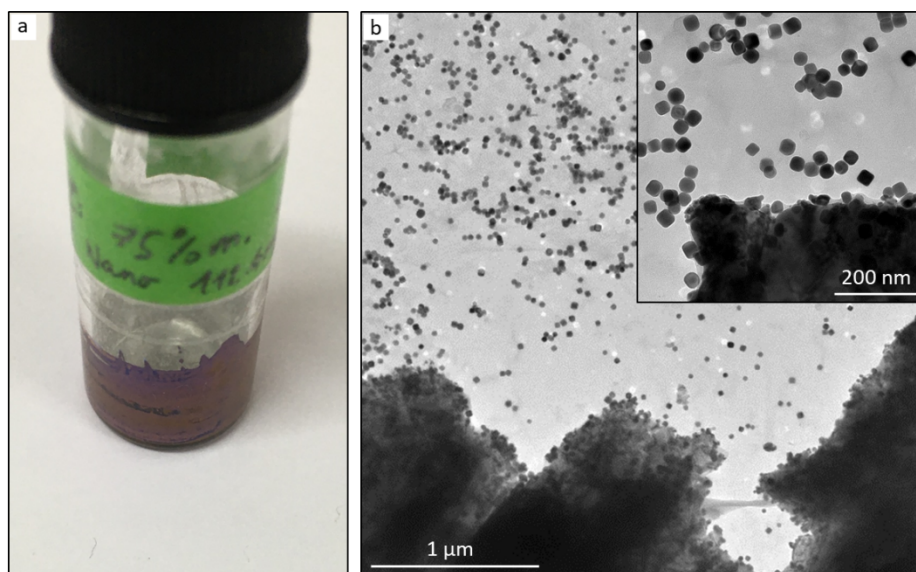


Figure III.29 : (a) Photographie d'une formulation hybride chargée à 75%*m*. en argent, (b) image TEM de la pâte, à base de nanocubes et de microparticules d'argent, diluée dans l'éthanol.

Ce protocole a conduit à la préparation de formulations très concentrées en argent. Plusieurs prototypes de formulations ont été préparés au cours de cette étude, par évaporation sous vide. Le tableau III.4 résume les caractéristiques des différentes « générations » de pâtes, préparés via les méthodes d'évaporation sous vide ou ultrafiltration.

Tableau III.4 : Compositions massiques des différentes pâtes « nano » et « hybrides ».

	Formulations « nano »				Formulations « hybrides »		
	n°1 MB 125	n°2 MB 131	n°3 MB 131	n°4 MB 132	n°5 MB 150	n°6 MB 150	n°7 MB 152
Total Ag (+PVP)	5,5 %m.	22 %m.	50 %m.	53 %m.	66 %m.	75 %m.	76 %m.
NCs Ag@PVP10k (25 – 30 nm)	5.5 %m.	22 %m.	11 %m.	13 %m.	20 %m.	26 %m.	25 %m.
Flocons d'Ag 4 – 8 µm	∅	∅	39 %m.	40 %m.	46 %m.	49 %m.	51 %m.
Solvant → 1,2-propanediol	94.5 %m.	78 %m.	50 %m.	47 %m.	34 %m.	25 %m.	24 %m.

Centrifugation classique + évaporation sous vide

Ultrafiltration par centrifugation (Tubes Amicon)

III.3.2 – Analyses thermogravimétriques des pâtes hybrides

Les caractérisations ATG des formulations n°4 (53%*m.*) et n°7 (75%*m.*) confirment les estimations déduites des extraits sec. Pour ces échantillons, la première perte de masse est attribuée à l'évaporation du solvant. Les dispersants et stabilisants ne sont pas trop affectés, la température étant trop basse pour activer leur dégradation. Le solvant est évaporé en dessous de 160°C, soit à une température inférieure à la température d'évaporation du propane-1,2-diol (188°C) (Figure III.30). Le deuxième régime de perte de masse est attribué à la décomposition à l'air du PVP 10k et, dans une moindre mesure, à l'évaporation des traces résiduelles de solvant. Un zoom sur les thermogrammes ATG, entre 100 et 500°C, permet d'observer la décomposition du polymère à l'air (Figure III.31). La formulation n°4 montre une décomposition de PVP 10k en accord avec les ATG du stabilisant pur (*cf.* § II.1.2). Elle commence à partir de 350°C et se termine vers 420°C. La perte de masse est moins marquée pour la formulation n°7 plus concentrée en argent. L'absence d'épaulement caractéristique de la dégradation du polymère est attribuée à la concentration plus élevée en charge métallique dans la formulation, qui induirait une élimination progressive des produits de décomposition de la PVP à travers la porosité de l'échantillon.

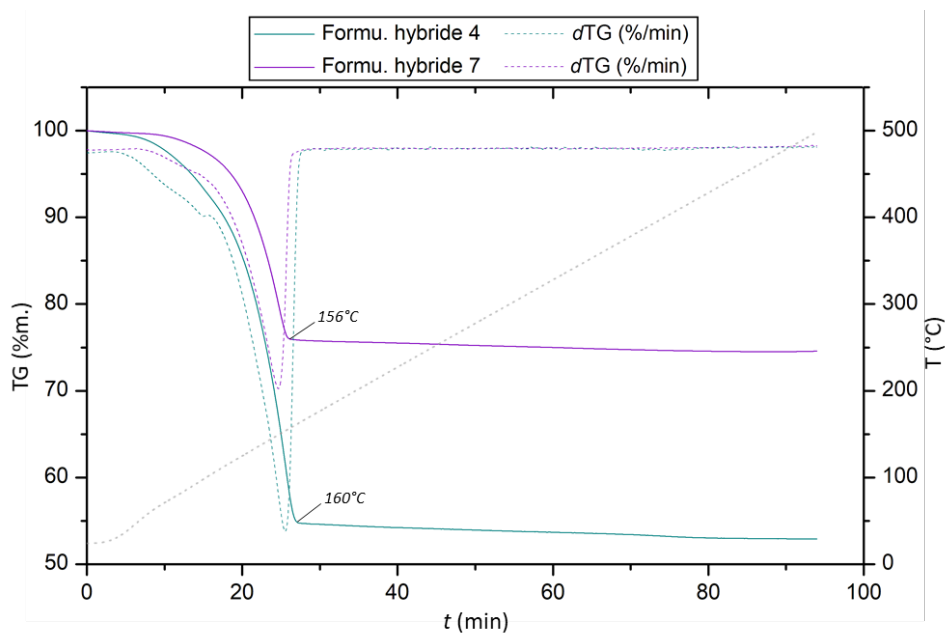


Figure III.30 : Thermogrammes ATG des formulations n°4 à 53% m. (bleu) et n°7 à 75% m. (violet) obtenus sous air (rampe de 5°C/min).

Il est difficile d'estimer avec précision la perte de masse de PVP 10k incorporée dans chacune des formulations. La perte de masse entre 160 et 450°C, correspondant à l'évaporation et la déshydratation du propane-1,2-diol résiduel, soit environ 1% m. (Figure III.31).

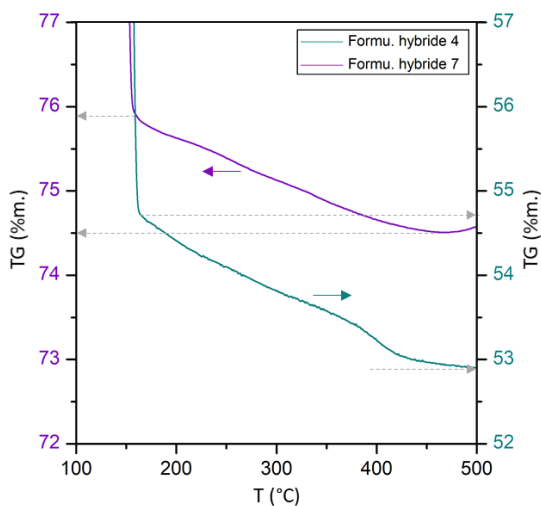


Figure III.31 : Comparaison des pertes de masses des formulation n°4 à 53% m. (bleu) et n°7 à 75% m. (violet), entre 100 et 500°C.

III.3.3 – Comportement de la pâte à base de nanocubes et de microparticules lors de cycles de frittage en milieu fermé

La partie suivante présente les résultats de frittage des pâtes hybrides, en milieu fermé, réalisés entre des puces ABB et des substrats AMB. Les puces sont déposés par-dessus les dépôts sérigraphiés selon le protocole suivant.

Protocole [XV] : Frittage en milieu fermé sous puce ABB

Les dépôts de pâtes hybrides sont réalisés manuellement : une goutte de formulation ($\sim 25 \mu\text{L}$) est étalée à la spatule sur le substrat afin de couvrir une surface correspondante à celle de la puce ABB ($6,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$). La puce est déposée manuellement sur la zone de dépôt, sans pression appliquée. Le cycle thermique est réalisé sous air à l'aide d'un four programmable (Memmert UF55plus, à brassage d'air forcé) : une montée en température de 2 h, un plateau à 150°C ou 185°C de 2 h et un refroidissement naturel sur environ 1 h (Figure III.32). L'échantillon subit ensuite une séquence de polissage classique (cf. § III.2.3).

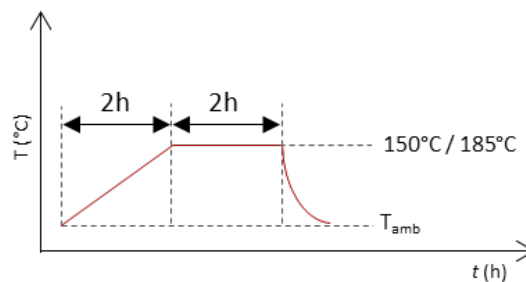


Figure III.32 : Cycle de frittage sous air, utilisés comme traitement thermique standard.

La figure III.33 montre les vues MEB en coupe de deux échantillons traités à 185°C à partir des pâtes hybrides à 53 et 75%*m*. Ces résultats sont comparés à un échantillon fritté à 250°C à partir de la pâte de référence, la formulation Kyocera. Les joints réalisés à l'aide de nos prototypes de formulations ne présentent pas une concentration d'argent suffisamment élevée pour favoriser la percolation et le frittage de la charge métallique sur toute l'épaisseur de l'assemblage. On relève cependant un grossissement significatif des grains entre les formulations à 53%*m*. et à 75%*m*., au niveau de la zone d'interconnexion (Figure III.33.a, b). La présence de larges zones de vide est attribuée (i) à la proportion élevée de phase liquide, respectivement 47 et 25%*m*., (ii) à l'absence de pression appliquée lors du dépôt de la puce ABB sur le dépôt sérigraphié. Pour la formulation la plus concentrée, un début de frittage est observé à l'interface joint/puce. Un rapprochement des particules micrométriques est également visible, et favorise un frittage local lorsque deux particules sont en contact (Figure III.33.b). En comparaison,

l'échantillon de référence, plus concentré (90%*m.* en Ag) et fritté à plus haute température (250°C) montre un frittage homogène sur toute l'épaisseur du joint (Figure III.33.c).

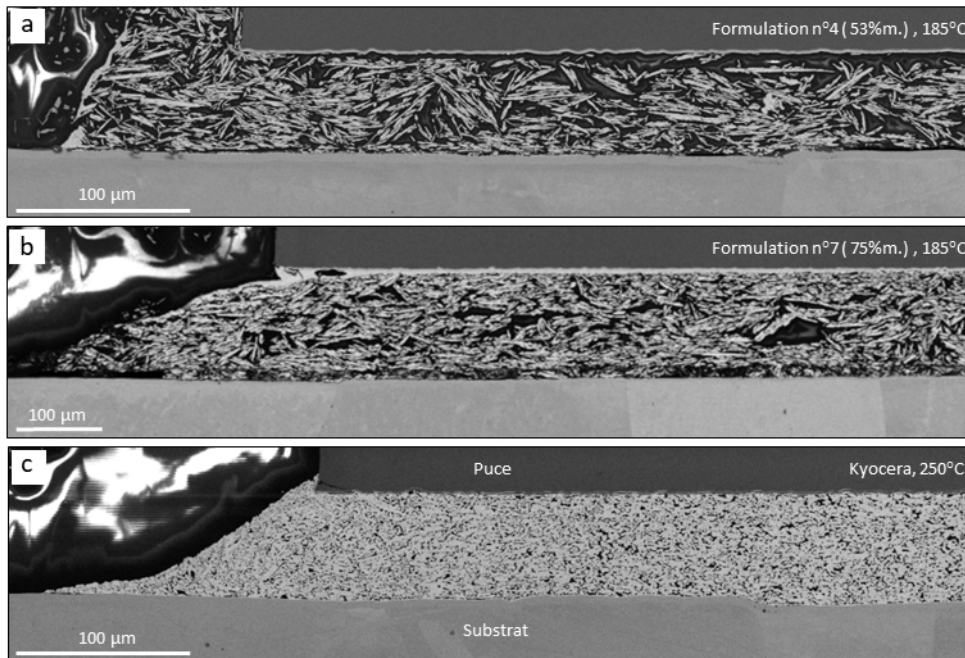


Figure III.33 : Images MEB en coupe de zones d'interconnexion frittées à 185°C, pendant 2 h, à partir des formulations : (a) à 53%*m.*, (b) à 75%*m.* (c) Comparaison avec une interconnexion frittée à 250°C, à partir de la formulation Kyocera à 90%*m.*

De manière générale, les résultats de frittage obtenus via un dépôt manuel de puces sont relativement hétérogènes. Les formulations testées semblent peu adaptées à la réalisation d'interconnexion d'aussi grandes dimensions. L'analyse des joints sur toute leur largeur (6,5 mm) est donc peu pertinente pour nos échantillons. Il convient de caractériser l'avancement du frittage à une échelle plus locale, sur des sections de quelques dizaines de μm^2 .

III.3.3 – Détermination de la qualité des interconnexions frittées

Dans le cas des échantillons frittés à 185°C, plusieurs régions montrent un grand nombre de microparticules en contact, favorisant un frittage local (Figure III.34). Bien que la largeur de la zone d'interconnexion présente des densités de particules relativement hétérogènes (Figure III.34.a), certaines régions montrent une concentration en charge métallique très élevée. Cette concentration favorise le rapprochement et le frittage des particules d'Ag (Figure III.34.b). La croissance granulaire et la présence de domaines frittés de plusieurs μm confirme qu'un traitement thermique à 185°C est suffisant pour

favoriser une diffusion solide et une consolidation de l'argent. Ce point est également confirmé par la présence de zones frittées à l'interface joint/puce.

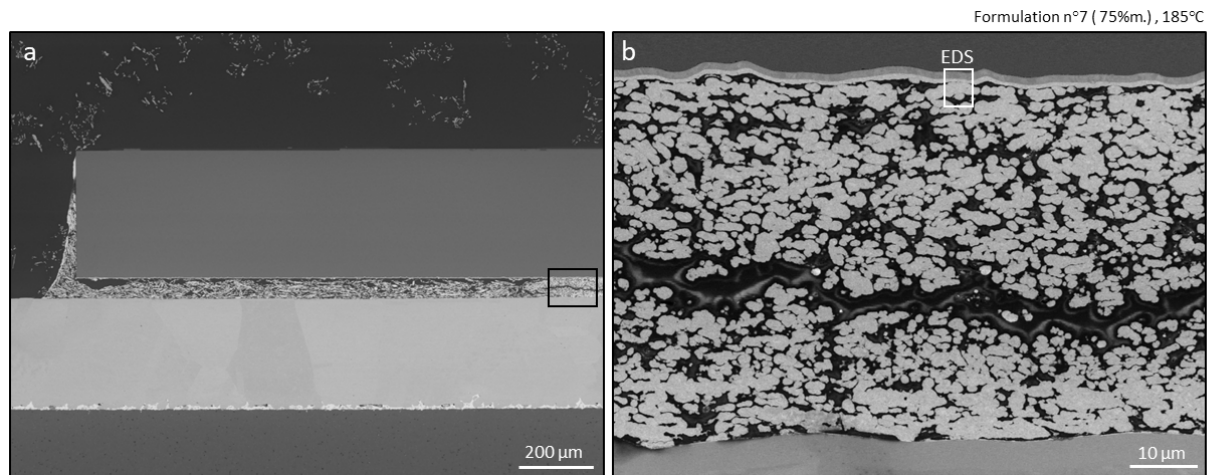


Figure III.34 : Vues MEB en coupe d'une zone d'interconnexion frittée, à 185°C, à partir de la formulation à 75% m. L'encadré blanc correspond au relevé EDS présenté dans la figure 35.

Une analyse élémentaire EDS de l'interface puce/interconnexion permet d'avoir une idée de la qualité du joint. Elle montre une coalescence partielle entre la zone frittée et la finition Ag de la puce Si (Figure III.35). Outre les couches caractéristiques de la puce (Si, TiO₂, Ni, Ag), du carbone est relevé entre deux grains d'Ag au sein de la zone d'interconnexion. Ce signal est attribué à une ségrégation du polymère, le PVP, à travers la porosité de l'échantillon. Rappelons, en effet, que le traitement thermique appliqué est inférieur à la température de décomposition du polymère sous air (350 à 400°C). On considère ainsi que le stabilisant organique des nanocubes d'Ag reste localisé à l'intérieur de la zone d'interconnexion à l'issue du cycle thermique à 185°C.

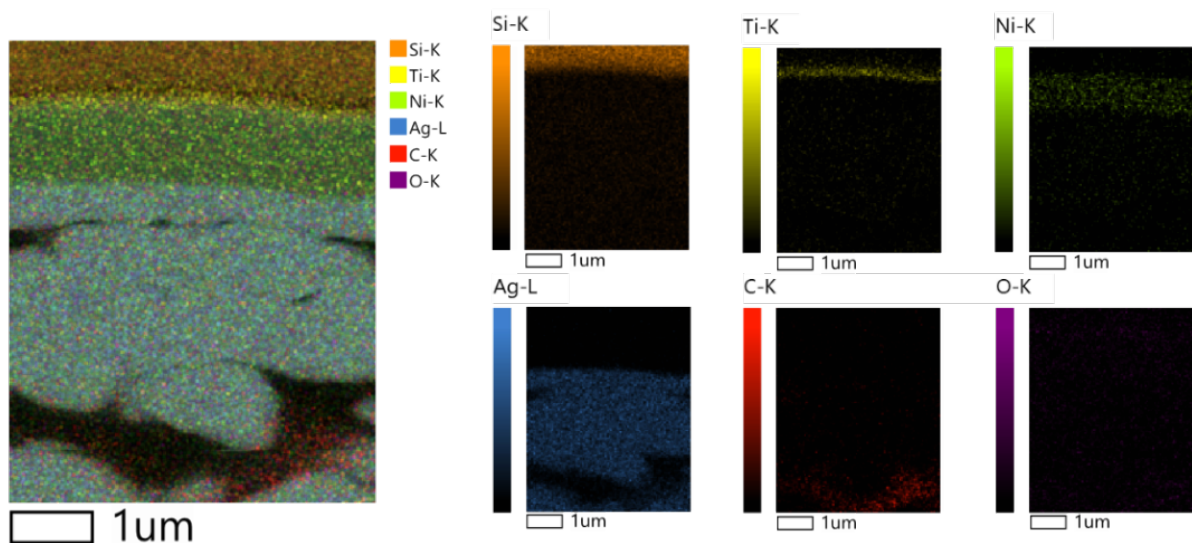


Figure III.35 : Analyse élémentaire par EDS de l'interface puce/interconnexion.

Des observations ont également été réalisées sur des échantillons frittés à 150°C. Des tendances similaires sont observées. On relève ainsi une proportion élevée de zone de vide, et des domaines localement frittés (Figure III.36). A cette température, la structure des particules micrométriques (« flocons ») est préservée. Elles adoptent une orientation planaire au niveau du joint. On observe un début de frittage entre « flocons », orientés parallèlement les uns aux autres. On peut donc supposer que les nanocubes d'Ag situés autour des particules micrométriques favorisent leur contact (Figure III.36.a). Par ailleurs, plusieurs régions semblent contenir des proportions élevées de nanocubes d'Ag. Elles semblent localisées en bord de puce. La charge micrométrique apparaît en gris clair et la charge nanométrique en gris foncé. Cette différence de contraste est attribuée à la présence de PVP. Ces hétérogénéités peuvent être liées à la mauvaise homogénéisation de la formulation, l'étalement de la formulation par les bords de l'interconnexion pendant le dépôt manuel, ou la mauvaise élimination des composés volatiles en milieu fermé (Figure III.36.b).

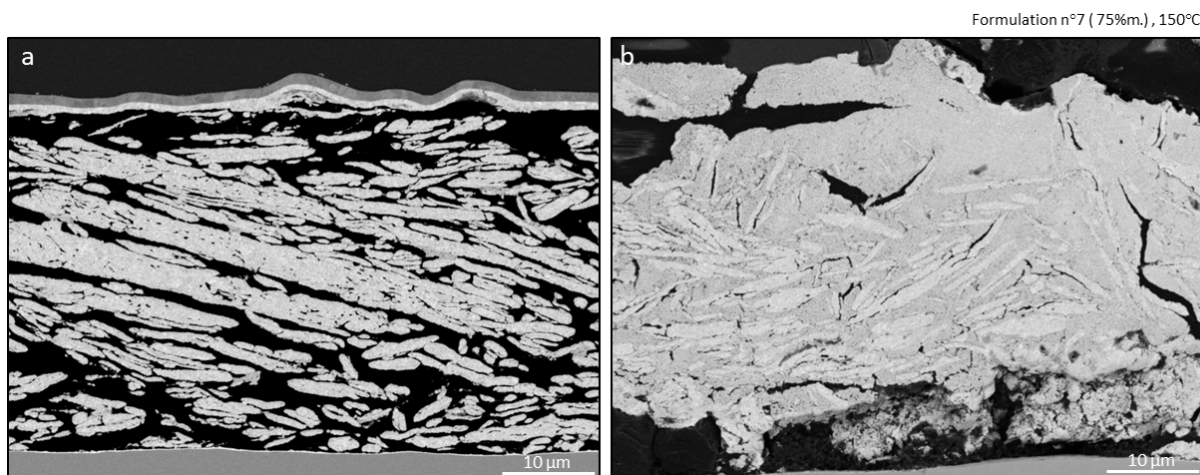


Figure III.36 : Images MEB en coupe d'une zone d'interconnexion frittée à 150°C à partir de la formulation à 75%_m. Les clichés sont réalisés (a) au centre et (b) au bord de la zone d'interconnexion.

La figure III.37 compare des échantillons frittés à 185 et 150°C pendant une durée équivalente. Même si l'interconnexion est fortement dépendante : (i) de la quantité de formulation déposée (ii) du dépôt manuel de la puce ABB sur la zone d'interconnexion, (iii) du mélange plus ou moins homogène des charges micro- et nanométriques au sein de la formulation, (iv) de la température du cycle de frittage, on constate que la consolidation entre les particules micrométriques est accentuée à 185°C. Le cycle thermique à 185°C diminue la porosité de l'interconnexion, et les domaines frittés apparaissent plus homogènes. La charge micrométrique est donc plus difficilement perceptible sur les sections polies des échantillons frittés à 185°C (Figure III.37.b).

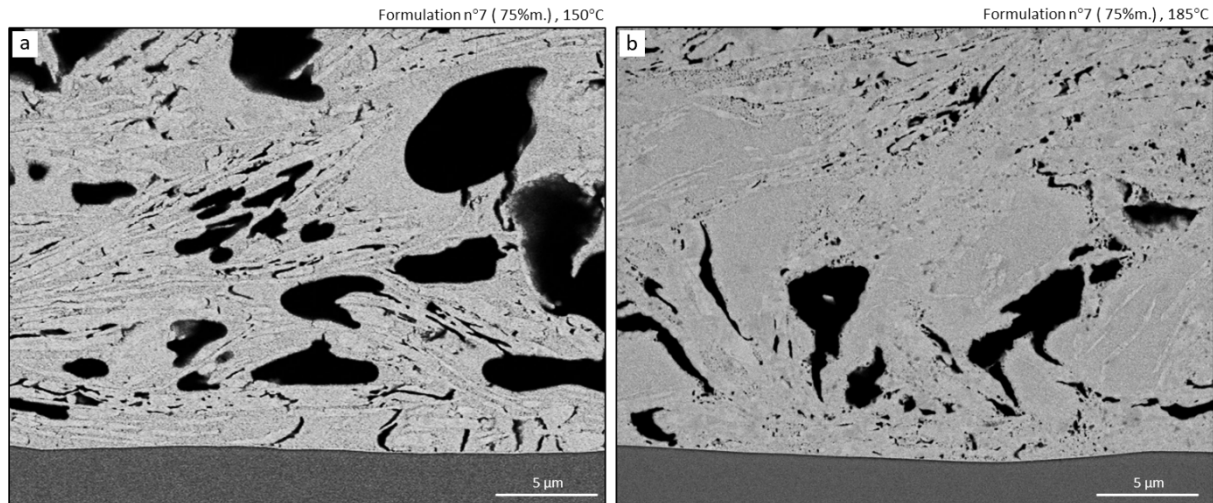


Figure III.37 : Images MEB en coupe d'interfaces interconnexion/substrat frittés à partir de la formulation à 75% m. à (a) 150°C et (b) 185°C

Au regard de l'ensemble des échantillons frittés, en milieu fermé, nous avons considéré que les dimensions de l'interconnexion ($6,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$) étaient trop élevées pour favoriser une élimination efficace des espèces volatiles. L'absence de contrainte lors des essais limite la percolation des particules avant le cycle thermique. Ce point est étayé par la présence de larges zones poreuses au sein du joint. Par ailleurs, la pâte formulée concentrée en argent n°7 est plus fluide que la pâte de référence. Sa viscosité est proche de celle du PG, soit $\sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (à 20°C) et est inférieure à celle de la pâte Kyocera. L'application d'une simple pression manuelle pendant l'étape de dépôt du joint tend étaler la pâte vers les bords de la zone de d'interconnexion. Cet effet limite considérablement la tenue de la puce sur le substrat après le cycle thermique.

Par ailleurs, une analyse DRX de différents échantillons a été réalisée. Un volume de 25 µL de formulation à 75% m. a été déposé sur un substrat Si. Un traitement thermique à 185°C, sous air, a été réalisé en milieu ouvert (sans puce ABB). Un exemple de diffractogramme DRX est présenté figure III.38. La position des pics de diffractions confirme la présence d'Ag cristallisé selon une structure cfc. Notons la présence d'un pic de faible intensité à 33° attribuable à la présence d'une faible quantité d'oxyde, formé lors du traitement thermique à l'air.

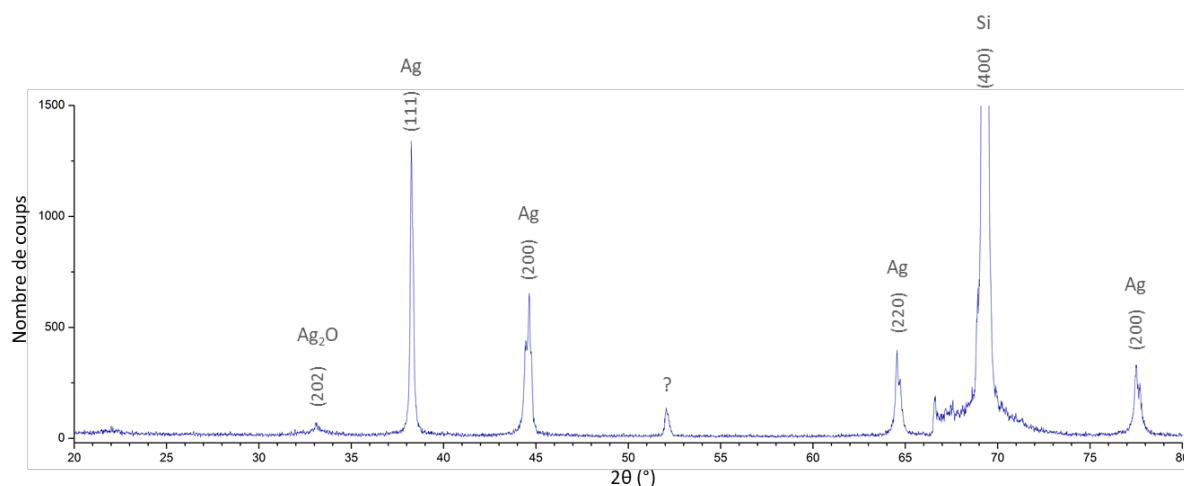


Figure III.38 : Diffractogramme RX d'un dépôt de formulation hybride n°7 fritté à 185°C sur substrat

III.3.4 – Performances électriques *in situ*

Des mesures de résistances électriques ont été réalisées par le Pr. Daniel Bellet et Laetitia Bardet du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (Grenoble) pendant un cycle thermique classique à 185°C. Les dépôts de formulation hybride ont été effectués sur des substrats en verre (10 × 10 mm²) en l'absence de puce.

Protocole [XVI] : Mesure de résistance en température

Deux bandes de 1 mm de laque d'argent sont préalablement réalisées sur les bords latéraux du substrat afin d'effectuer les mesures de résistance en test 2-pointes, à l'aide d'un multimètre Keithley (2400 source meter). 40 µL de pâte hybride sont déposés à la spatule sur le substrat (8 x 10 mm²) en s'assurant du mouillage des bandes de laque d'argent par la formulation. L'échantillon est placé sur une plaque chauffante et les électrodes sont mises en contact avec les bandes de laque d'argent pour la mesure de résistance en température.

L'échantillon subit un cycle de frittage à 185°C similaire au traitement thermique classique réalisé sous puce ABB (§ III.3.3). L'étape de refroidissement est symétrique à la montée en température du cycle, le temps de refroidissement de l'échantillon de 185°C à la température ambiante est donc fixé à 2 h.

Une évolution graduelle de la couleur du dépôt est observée pendant toute la durée du cycle thermique (Figure III.39) : initialement de couleur brune, le dépôt adopte une couleur grise verdâtre pendant la montée en température, grise mâte pendant le plateau thermique et le retour à la température

ambiante. On observe également l'apparition de bulles à la surface de l'échantillon, celui-ci reprenant un aspect lisse pendant le refroidissement de l'échantillon.

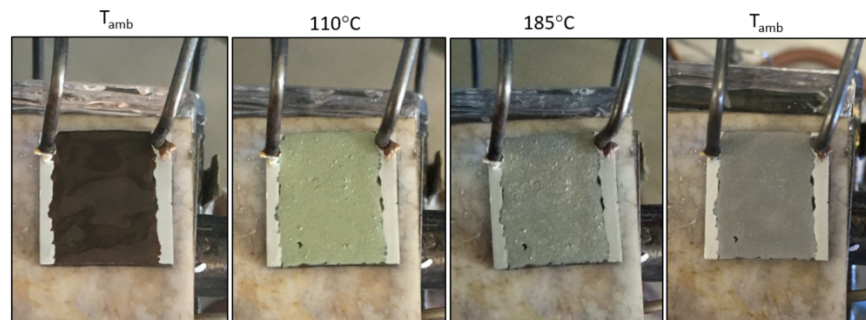


Figure III.39 : Evolution de la zone de dépôt de la formulation à 53% m. pendant la mesure de résistance.

Les essais tiennent compte de la résistance intrinsèque du dispositif de mesure. La résistance réelle des échantillons a été évaluée en test 4-pointes, afin de s'affranchir de la résistance du banc d'essai. L'évolution de la résistance électrique des dépôts de pâtes à 53% m. et 75% m. au cours du traitement thermique est présentée figure III.40. Les mesures montrent deux régimes de décroissance de la résistance pendant le cycle thermique. Une première diminution rapide est observée pendant les 30 premières minutes. Cette chute est attribuée à l'étape de déliantage, et à la percolation progressive de la charge métallique pendant l'évaporation du solvant. Le contact des particules diminue ainsi de plusieurs ordres de grandeur la résistance de l'échantillon. Le second régime apparaît au bout de 30 min, et se poursuit pendant toute la durée du cycle thermique. Cette baisse, plus lente, est attribuée au processus de frittage, dont les phénomènes de consolidation et de densification diminueraient à nouveau la résistance du matériau. Par ailleurs, on observe une faible diminution de la résistance pendant le refroidissement des échantillons au bout de 4 à 6 h. Cette diminution de résistance en fin de cycle thermique peut être expliquée par : (i) la diminution de la résistance avec la température du matériau ($R_{réelle} = R_0 \cdot (\alpha \cdot \Delta T)$ avec $\alpha_{Ag} = 3,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$) (ii) la création de nouveaux ponts métalliques et la relaxation des atomes pendant l'étape de refroidissement.

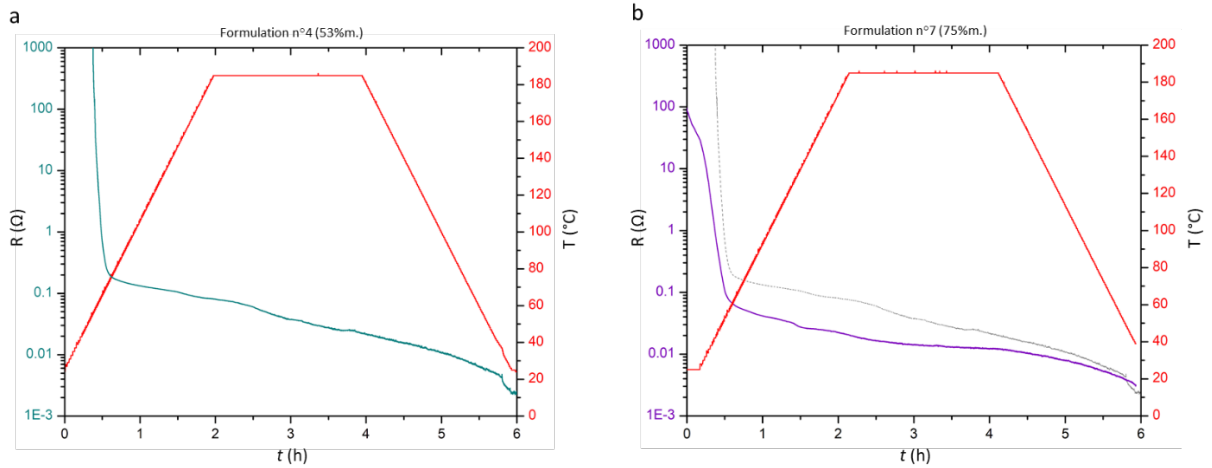


Figure III.40 : Evolution de la résistance des dépôts de formulations concentrées à (a) 53%*m.* et (b) 75%*m.* pendant un cycle thermique à 185°C . Les résistances finales des dépôts frittés sont de : (a) 2,3 m Ω et (b) 3,1 m Ω .

La formulation la plus concentrée (75%*m.*) présente une résistance initiale plus faible que celle à base de 53%*m.* d'argent. Par ailleurs, on observe une diminution de la résistance à température ambiante, avant le début de la montée en température, sur l'échantillon le plus concentré en argent. Cette observation suggère que la sédimentation et la percolation de la charge métallique débuteraient spontanément. Une expérience complémentaire est réalisée afin de décorrélérer les effets des étapes d'évaporation et de séchage sur les propriétés électriques de l'échantillon. La figure III.41 montre l'évolution de la résistance de la pâte à 75%*m.*, à température ambiante, i.e. lors de l'étape de sédimentation, puis lors d'une étape de 'pré-séchage' à 60°C (Figure III.41).

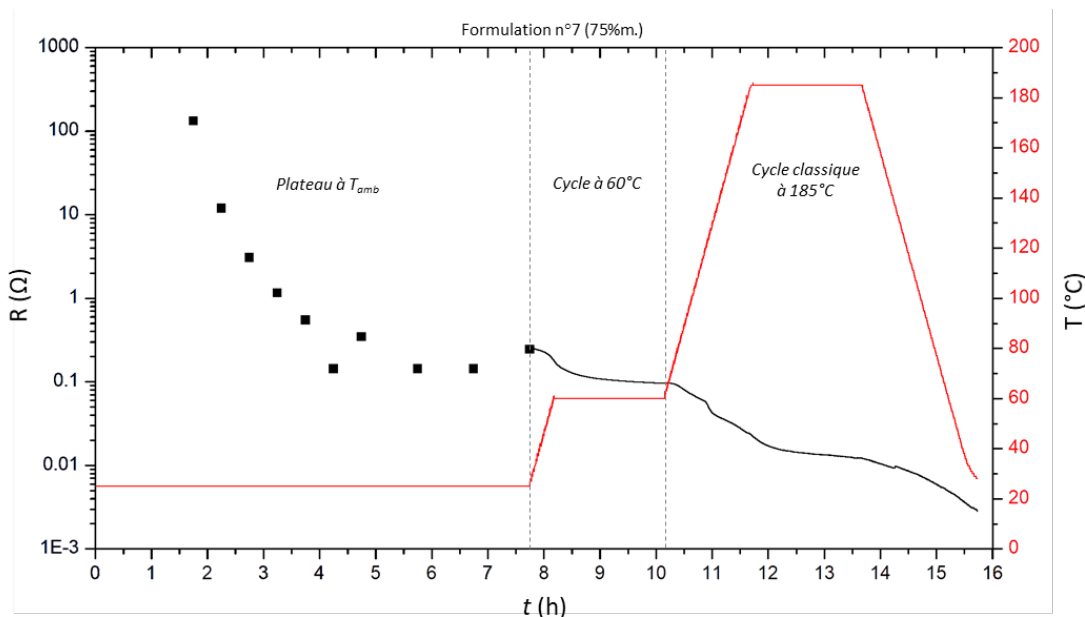


Figure III.41 : Evolution de la résistance d'un dépôt de formulation concentrée à 75%*m.*, laissé sous air à T_{amb} pendant 7,75 h, puis séché à 60°C pendant 2 h avant un cycle de frittage classique à 185°C . $R_f = 2,8 \text{ m}\Omega$.

La première phase du cycle s'accompagne d'une diminution graduelle de la résistance, de plusieurs ordres de grandeur, à température ambiante. Celle-ci se stabilise au bout de 6 h. Cette observation confirme que la sédimentation de la pâte induit une percolation de la charge métallique.

La deuxième phase du cycle, i.e. l'étape de pré-séchage à 60°C, s'accompagne d'une diminution de la résistance. Elle passe de 0,27 Ω à 0,095 Ω . Cette étape conduit à une évaporation du solvant, l'échantillon prend alors graduellement une teinte grise verdâtre.

La troisième phase, i.e. montée en température jusqu'à 185°C, conduit à une nouvelle diminution de la résistance, selon une tendance comparable aux mesures précédentes.

Malgré l'hétérogénéité des dépôts, nous avons estimé la résistivité des échantillons frittés sur substrat en verre, en fonction des dimensions de la zone frittée (Tableau III.5). On considère ainsi que les dépôts frittés sur substrat en verre présentent des résistivités de l'ordre de quelques % de la résistivité du métal massif.

Tableau III.5 : Estimation des résistivités des dépôts frittés sur substrat en verre, selon la relation $\rho = R (S/l)$

	R_f (m Ω)	S (m ²) $e \times h$	l (m)	ρ (Ω .m) (% résistivité de l'Ag)
Formulation n°4 (53% <i>m.</i>) (Figure 40.a)	2,3	$1.10^{-2} \times 80.10^{-6}$	8.10^{-3}	$2,3 \pm 0,6 . 10^{-7}$ (7%)
Formulation n°7 (75% <i>m.</i>) (Figure 40.b)	3,1	$1.10^{-2} \times 110.10^{-6}$	8.10^{-3}	$4,3 \pm 1,1 . 10^{-7}$ (4%)
Formulation n°7 (75% <i>m.</i>) (Figure 41)	2,8	$1.10^{-2} \times 90.10^{-6}$	8.10^{-3}	$3,1 \pm 0,8 . 10^{-7}$ (5%)
Ag (bulk)	-	-	-	$1,6 . 10^{-8}$

Les résistivités relativement faibles peuvent être attribuées à la présence d'une porosité résiduelle non négligeable entre les particules micrométrique après frittage, ainsi qu'une faible proportion de joints de ponts frittés entre la charge micrométrique. Ce point est confirmé par l'observation MEB de la surface des échantillons après les mesures électriques (Figure III.42). On observe, en effet, la présence d'une porosité résiduelle, qui résulterait d'une organisation aléatoire des flocons d'Ag, et de l'absence de pression appliquée sur la zone de dépôt (Figure III.42.a). Par ailleurs, on relève la présence de joints de grains et de domaines frittés supérieurs à 100 nm à fort grossissement (Figure III.42.b, c). Ces analyses confirment que la consolidation et la densification des nanocubes d'argent s'opère tout de même de manière efficace à la surface des particules micrométriques individuelles à 185°C.

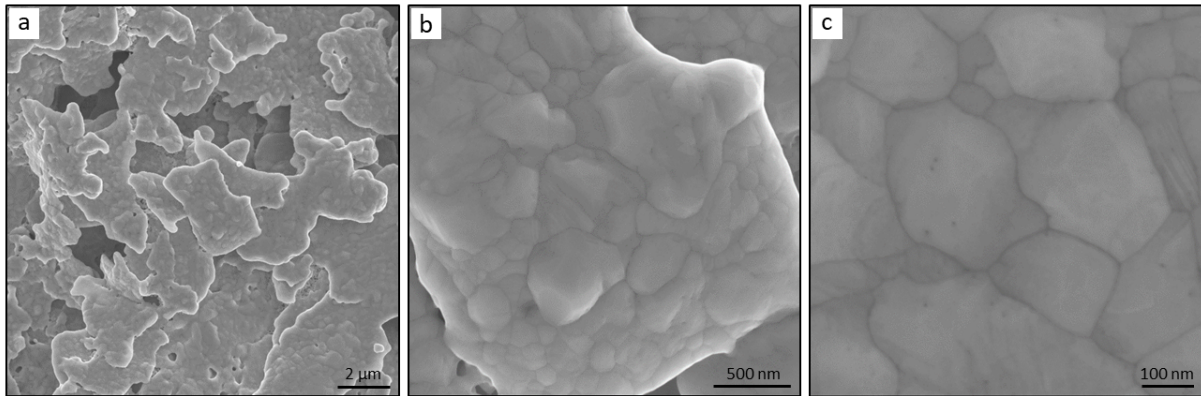


Figure III.42 : Images MEB de la surface d'un dépôt fritté de formulation concentrée à 75%*m*, après un cycle de frittage à 185°C.

L'ensemble de ces résultats confirme que les pâtes formulées à base de nanocubes et de microparticules d'argent présente des performances très intéressantes à 185°C, i.e. à des températures plus basses que celles des pâtes commerciales. La partie suivante présente les résultats de frittage de la formulation hybride la plus concentrée (75%*m*), sur un démonstrateur électrique développé dans le cadre de cette thèse.

III.4 – Performances de la pâte 'hybride' sur démonstrateur électrique

III.4.1 – Géométrie du Véhicule-test

Une campagne d'essais de frittage a été menée sur un démonstrateur électrique développé par le CEA Leti. L'objectif est d'observer le comportement de la formulation hybride concentrée à 75%*m*. en argent, lors de traitements thermiques à 185°C, sur des surfaces plus petites que les dépôts précédents, soit inférieures au mm². Le véhicule-test est conçu dans l'optique d'effectuer des mesures électriques se rapprochant des dispositifs typiques utilisés en micro-électronique. La géométrie du circuit électrique du démonstrateur (substrat + puce) est présentée figure 43. Deux motifs de plots d'interconnexions, carrés (V1) et ronds (V2), ont été produits (Figure III.43.a-c). Nous avons privilégié le motif à plots ronds, en raison d'un dépôt et d'un étalement plus reproductible des pâtes hybrides sur les zones d'interconnexion. Par ailleurs, les lots de démonstrateurs électriques sont produits (i) en version sans oxyde et (ii) avec passivation SiO₂. Cette dernière version est privilégiée pour les tests électriques, afin d'assurer l'isolation des pistes conductrices du Si (Figure III.43.d).

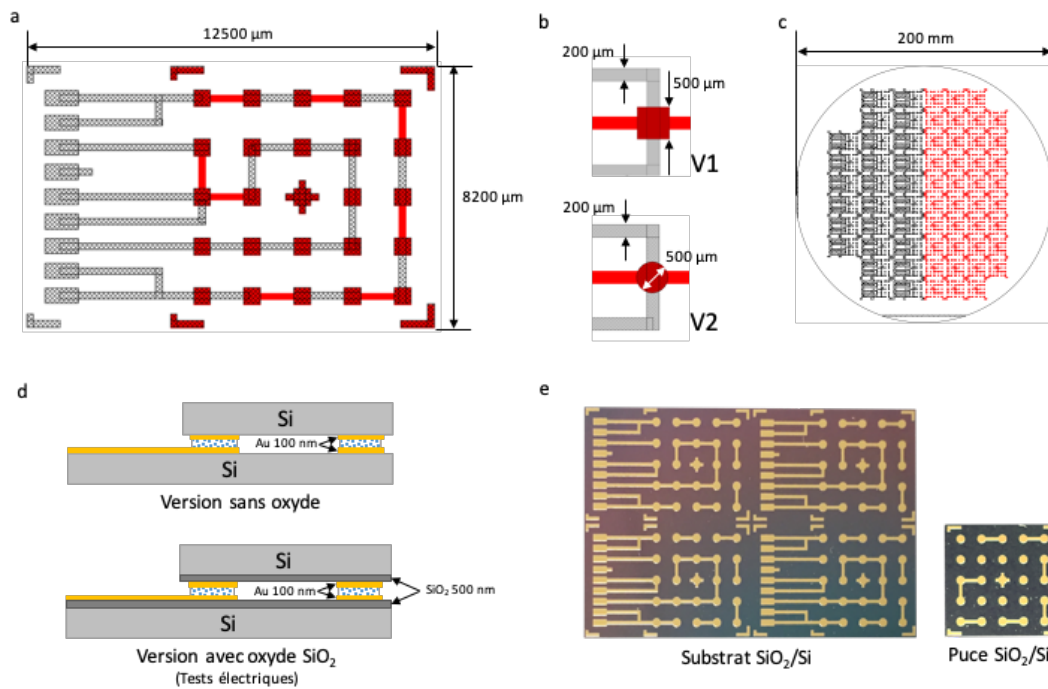


Figure III.43 : Schémas électriques (a) du démonstrateur côté puce (rouge) et substrat (gris), (b) des motifs carré (V1) et ronds (V2) des plots d'interconnexion en Au, et (c) d'un wafer 200 mm typique d'un lot de production. (d) Schéma en coupe des démonstrateurs avec et sans oxyde et (e) photographies de substrats et puces revêtus d'une couche de passivation SiO_2 .

Dans la suite de l'étude, les dépôts des pâtes à 75% m. ont été réalisés sur chaque plot d'interconnexion, côté puce et côté substrat. La partie suivante présente le premier protocole de dépôt et d'hybridation (assemblages puce/substrat) testés sous faible pression d'assemblage.

III.4.2 – Protocole de dépôt sous faible pression d'assemblage

Les dépôts de pâtes ont été réalisés manuellement, en salle blanche, à l'aide d'une aiguille en inox de gauge 30G ($\varnothing_{ext} = 300 \mu\text{m}$). Celle-ci est plongée dans la formulation afin de réaliser des dépôts de gouttes d'environ $500 \mu\text{m}$ de diamètre sur les plots Au. L'objectif est que le dépôt ne s'épanche pas. Plusieurs hybridations ont été réalisées à l'aide d'une machine de *pick-and-place* (Datacon), l'alignement et le pré-séchage de l'assemblage sont automatisés. Les pressions appliquées pendant le pré-séchage ont été fixées à 0,2 MPa (100 g) et 0,4 MPa (200 g). Une autre série d'échantillons a été assemblée manuellement, en alignant la puce sur son substrat à l'aide d'une précelle et en appliquant une pression d'assemblage de $\sim 1 \text{ MPa}$ ($\sim 500 \text{ g}$). La figure III.44 résume les différentes étapes de dépôt de formulations hybrides de nanocubes d'Ag et d'hybridation du démonstrateur électrique.

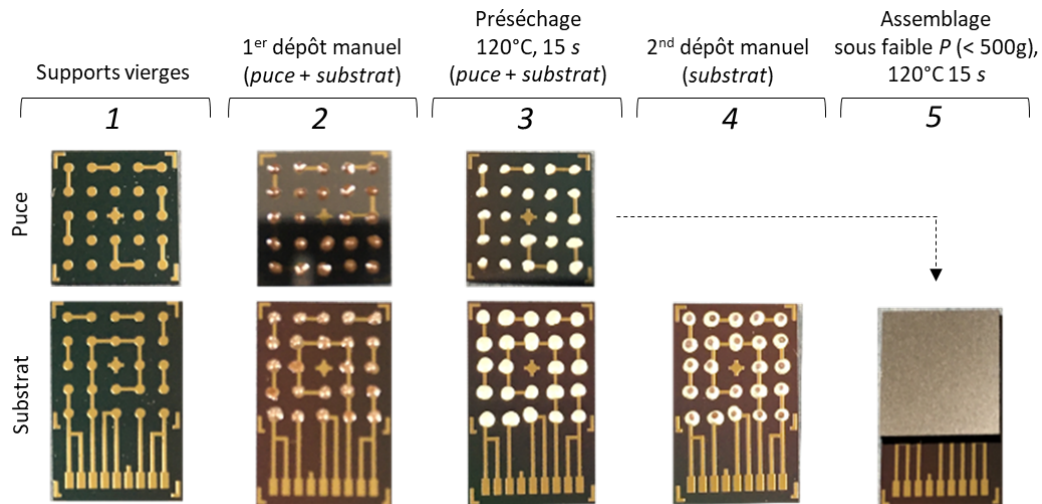


Figure III.44 : Résumé des différentes étapes de dépôt de formulation et d'assemblage du démonstrateur suivant le protocole [XVII].

Protocole [XVII] : Hybridation du démonstrateur électrique sous faible pression d'assemblage.

La formulation hybride est déposée à l'aiguille sur les contacts Au côté puce et substrat. Un premier séchage est réalisé sur plaque chauffante à 120°C pendant 15 s. Un dépôt intermédiaire de formulation est ensuite effectué sur le motif du substrat. La puce est déposée sur son substrat, en appliquant une pression d'assemblage de 0,2, 0,4 ou 1 MPa et une température de 120°C pendant 15 s (Figure 44). Dans le cas d'un dépôt manuel, cette opération est réalisée sur plaque chauffante en appliquant la pression souhaitée directement sur la puce. Lors d'une hybridation automatisée, le pré-séchage est réalisé grâce à un outil de dépôt chauffant intégré à la machine de pick-and place.

Les assemblages suivent un cycle de frittage classique à 185°C, sous air et sans pression (§ III.3.3), ainsi qu'une séquence d'enrobage et de polissage classique (§ II.2.3).

III.4.3 – Analyses préliminaires des joints

Une première vérification latérale de l'interconnexion est effectuée à l'œil nu. L'observation des interstices entre chaque contact permet de s'assurer du bon alignement des motifs d'interconnexion (Figure III.45).

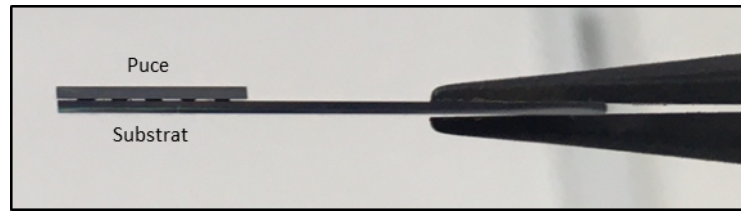


Figure III.45 : Cliché représentant une vue latérale du démonstrateur après hybridation manuelle.

L'observation MEB des zones d'interconnexion permet d'identifier le comportement de la pâte, et la qualité des contacts frittés suivant la pression appliquée pendant l'étape de pré-séchage de l'assemblage (Figure III.46). De manière générale, les joints frittés montrent des porosités relativement élevées et des épaisseurs de joints hétérogènes d'un échantillon à l'autre. Cela résulte de différences de volume de pâtes déposées au niveau des contacts. Par ailleurs, on observe de manière récurrente la présence d'une coquille d'Ag continue à la surface des dépôts côtés puce et substrat. On peut supposer que l'étape de pré-séchage (Figure III.44, étape 3), réalisée à 120°C, induit la formation de cette coquille continue. Ce phénomène est particulièrement visible lorsque le contact n'est pas formé entre la puce et le substrat (Figure 46.a). Par ailleurs, on relève une faible percolation de la charge métallique lorsque la pression d'assemblage est inférieure à 0,4 MPa (Figure III.46.a, b). Lorsqu'elle atteint 1 MPa, le contact entre la puce et le substrat est amélioré. La densité d'argent est alors accrue à mi-distance entre la puce et le substrat (Figure III.46.c).

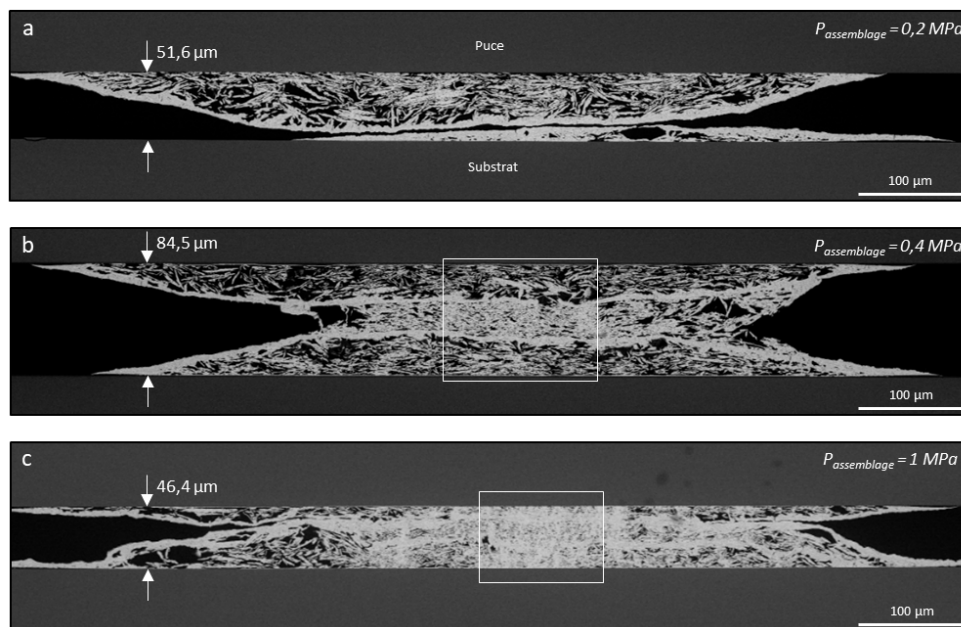


Figure III.46 : Vues en coupe, par MEB, d'interconnexions assemblées sous (a) 0,2 MPa, (b) 0,4 MPa et (c) 1 MPa, et frittées à l'aide d'un cycle thermique de 2 h à 185°C. Les zones centrales encadrées sont présentées figure 47.

L'observation à fort grossissement des zones centrales confirme ces analyses. Un gain significatif de densité est observé lorsque la pression appliquée sur le véhicule test augmente. Les densités sont estimées à 62 et 90 % lorsque que les pressions sont respectivement de 0,4 et 1 MPa (Figure III.47). Lorsque l'assemblage est réalisé pour des contraintes de 1 MPa, le contact métallique est relativement homogène aux interfaces puces/interconnexion et interconnexion/substrat. Quelques particules micrométriques sont toujours visibles sur les images. Elles s'organisent parallèlement au substrat. On suppose donc que l'application d'une pression d'assemblage suffisante favorise l'orientation et le contact des particules micrométriques sous forme stratifiée.

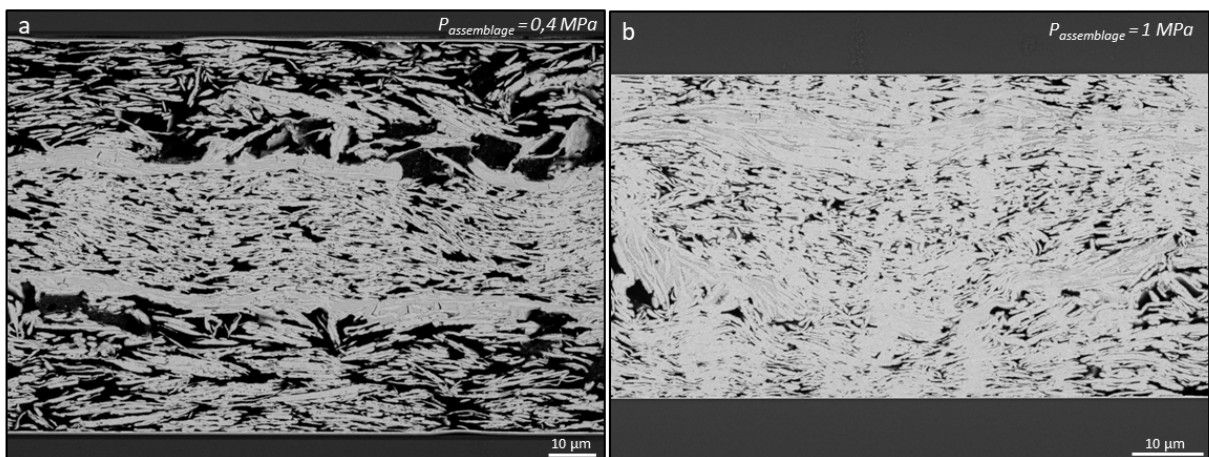


Figure III.47 : Images MEB des zones centrales d'interconnexions assemblées sous (a) 0,4 MPa et (b) 1 MPa. Les densités d'interconnexions sont respectivement estimées à 62 et 90 %.

Ces résultats peuvent être comparés à un échantillon réalisé à l'aide la pâte Kyocera (90%*m.*), assemblé sous 0,2 MPa et fritté à 250°C (Figure III.48). Dans ces conditions, l'épaisseur de l'assemblage est significativement plus faible, d'environ 10 μm, que celle observée à partir des pâtes hybrides. Le frittage est relativement homogène sur l'ensemble du plot. La pâte Kyocera s'étale naturellement et ne subit pas d'étape préalable de pré-séchage. La pression appliquée correspond alors au minimum de pression exercée sur l'assemblage lors d'un dépôt automatisé à la Datacon, 0,2 MPa correspondant à 100 g de pression sur le démonstrateur.

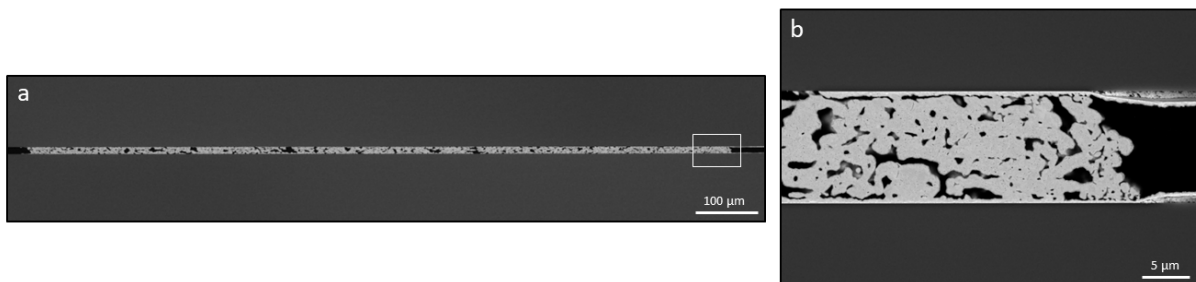


Figure III.48 : Images MEB d'un plot d'interconnexion fritté à l'aide de la formulation Kyocera.

Afin d'améliorer la densité et la qualité des joints frittés formés à partir des pâtes hybrides, plusieurs améliorations ont été effectuées sur le protocole de dépôt de formulation et d'hybridation sous pression d'assemblage plus élevée.

III.4.4 – Protocole de dépôt des pâtes hybrides amélioré

Le protocole de dépôts et d'hybridations suivant a été réalisé dans les mêmes conditions que le protocole [XVII]. En revanche, l'ensemble des assemblages est effectué manuellement afin d'étudier l'influence de l'augmentation de la pression d'assemblage sur la qualité des joints. L'étape de dépôt d'une couche intermédiaire de formulation a été éliminée, jugée peu reproductible (Figure III.49).

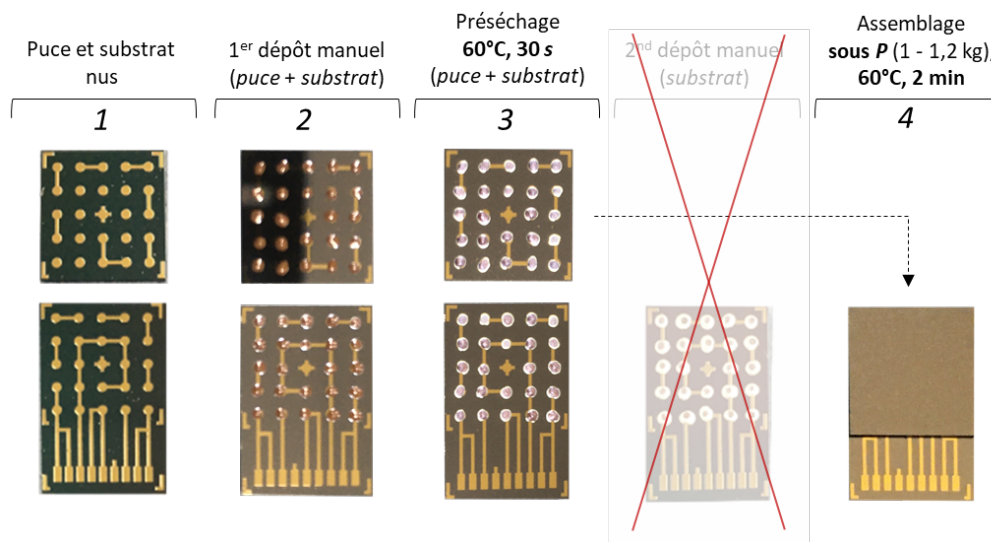


Figure III.49 : Résumé des différentes étapes de dépôt de formulation et d'assemblage du démonstrateur suivant le protocole [XVIII].

Protocole [XVIII] : Protocole amélioré d'hybridation du démonstrateur électrique.

La formulation hybride est déposée à l'aiguille sur les contacts Au côté puce et substrat. Un premier séchage est réalisé sur plaque chauffante à 60°C pendant 30 s. La puce est déposée sur son substrat, en appliquant une pression d'assemblage de 2 à 2,4 MPa (1 – 1,2 kg) et une température de 60°C pendant 2 min (Figure 49). L'alignement et le dépôt des puces est effectué manuellement.

Les assemblages suivent un cycle de frittage classique à 185°C, sous air et sans pression (§ III.3.3), ainsi qu'une séquence d'enrobage et de polissage classique (§ II.2.3).

La diminution de la température lors du pré-séchage de la formulation hybride (Figure III.49, étape 3) modifie sensiblement l'aspect visuel du dépôt. La surface des dépôts prend en effet une couleur bleue/violette après le pré-séchage à 60°C (Figure III.50). Cette coloration a déjà été observée sur les dépôts de nanocubes auto-assemblés par *drop-casting* (cf. Chapitre 2, § III.2.2). On peut donc émettre l'hypothèse que l'étape de pré-séchage induit un rapprochement et couplage des nanocubes d'Ag.

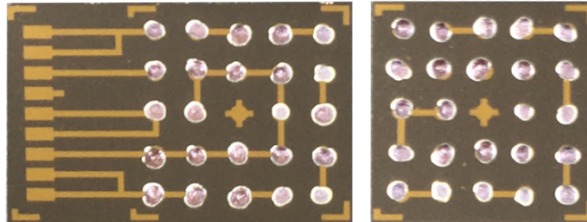


Figure III.50 : Photographies des zones de dépôts après une étape de pré-séchage à 60°C pendant 15 s.

III.4.5 – Analyses métallographiques des interconnexions frittées

Les hybridations réalisées à l'aide du protocole [XVIII] montrent des joints plus denses que ceux réalisés sous faible pression d'assemblage. La percolation de la charge métallique semble, en effet, plus élevée et les contacts puce/argent/substrat plus homogènes d'un plot à l'autre (Figure III.51). Malgré le faible nombre d'échantillons étudiés, chaque plot observé ne présente aucune large zone de vide et semble garantir un contact électrique entre la puce et le substrat. Notons que ce protocole, réalisé manuellement, peut conduire au dépôt d'un manque ou d'un excès de formulation sur les zones de contact. La pression d'assemblage peut également provoquer un étalement de l'interconnexion, qui s'étend donc sur une plus grande surface que les dimensions initiales des contacts Au ($\varnothing_{interco.} > \varnothing_{plot} = 500 \mu\text{m}$).

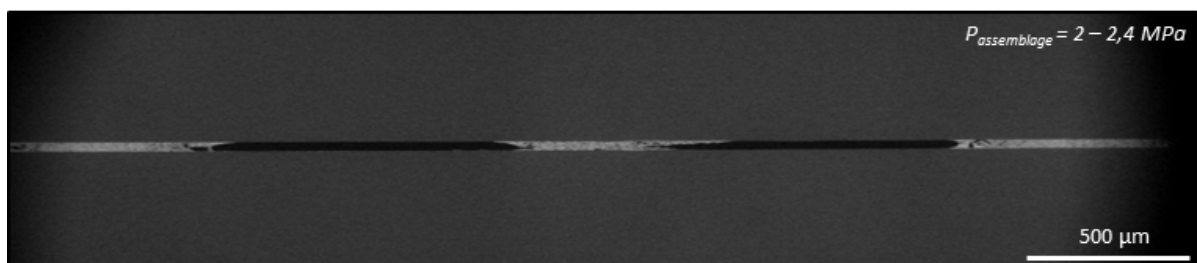


Figure III.51 : Image MEB d'un assemblage réalisé sous 2 – 2,4 MPa, et fritté à l'aide d'un cycle thermique classique à 185°C.

L'observation de plots individuels, à fort grandissement, montre des densités de joints plus élevées sur une plus large zone de contact, de l'ordre de 500 μm (Figure III.52.a, c). On relève également des épaisseurs de joints plus faibles : soit 27,1 et 24,1 μm contre plusieurs dizaines de μm dans le cas des assemblages réalisés sous faibles pressions. Les régions centrales montrent des densités de joints d'argent frittés relativement élevées, soit 77% (Figure III.52.b) et 87% (Figure III.52.d). Par ailleurs, les flocons micrométriques sont encore visibles sur les images. Ce résultat renforce donc l'hypothèse que la morphologie de la charge micrométrique, et l'application d'une pression d'assemblage, favorisent un arrangement et une percolation « à plats » des flocons. On peut comparer ces interconnexions avec un assemblage typique réalisé à partir de la formulation de référence (Figure III.53). L'épaisseur de l'interconnexion est significativement plus faible, soit 11,4 μm , pour une densité estimée à 76%. On relève également une différence importante en terme de dimension et de géométrie des pores. Ceux-ci ne semblent pas adopter d'orientation particulière et présentent des volumes de l'ordre du μm^3 .

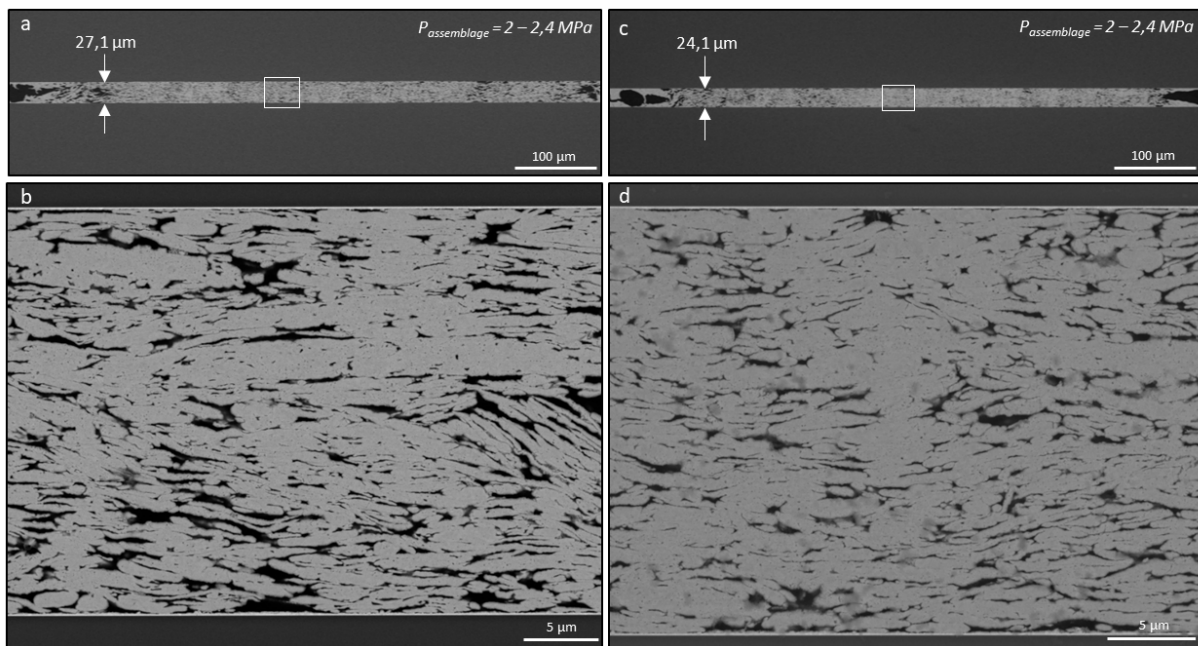


Figure III.52 : Images MEB en coupe de plots d'interconnexions de deux démonstrateurs réalisés dans les mêmes conditions expérimentales : assemblés suivant le protocole [XVIII] et frittés à l'aide d'un cycle thermique classique à 185°C.

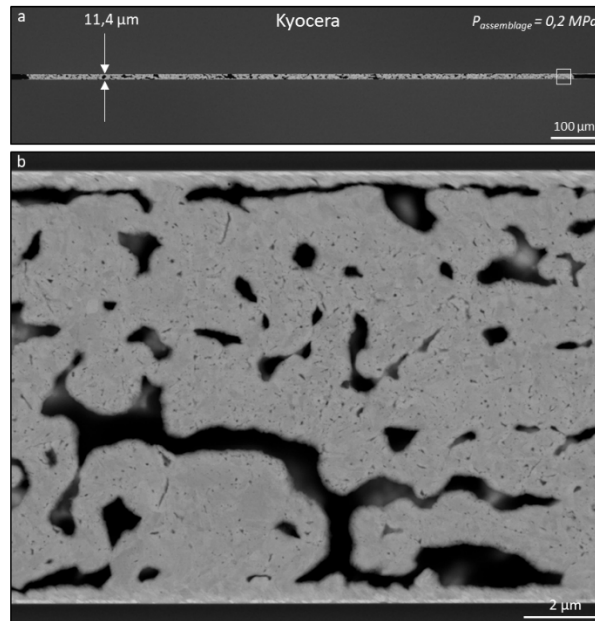


Figure III.53 : Images MEB en coupe d'un plots d'interconnexions fritté à 250°C à l'aide de la formulation Kyocera.

Ces résultats de frittage montrent des densités proches ou supérieures à celles obtenues à l'aide de formulation Kyocera. Par ailleurs, la charge nanométrique n'est plus visible sur les interconnexions frittées à 185°C. Cette observation semble en accord avec les phénomènes de consolidation et de croissance des grains nanométriques entre les particules micrométriques. Ces résultats montrent donc un degré de frittage relativement avancé, et une bonne continuité de la phase métallique au sein de l'interconnexion d'Ag fritté. De plus, notre formulation est bien frittée aux interfaces puce/argent et argent substrat, ce qui est recherché pour l'application visée. L'application d'une pression pendant le dépôt de la puce semble nécessaire afin d'améliorer la densité d'argent fritté à l'aide des formulations hybrides à 75%*m*. Les interconnexions montrent des résultats de consolidation et de densification proches de la référence commerciale, frittée quant-à-elle à 250°C. La partie suivante présente les caractérisations électriques préliminaires réalisées sur démonstrateurs électriques.

III.4.6 – Performances électriques en tests 4-pointes

La mesure de résistance 4-pointes consiste à imposer un courant I et de mesure la tension V d'un circuit électrique. La résistance R du circuit est déduite de la relation $V = RI$, la dissociation du courant imposé et de la tension mesurée permet de s'affranchir de la résistance du dispositif de mesure et des bornes de contact. De manière générale, plus le courant imposé est élevé (par exemple >100 mA) meilleure est la résolution sur la mesure de tension. Dans notre cas, les courants imposés sont de l'ordre

du milliampère afin de ne pas modifier les interconnexions, notamment par effet joule, pouvant causer un « sur-frittage » de l'interconnexion pendant la mesure.

Les mesures électriques suivantes ont été effectuées en salle blanche sur démonstrateurs passivés (version SiO₂), à l'aide d'un testeur 4-pointes Süss MicroTec⁺ équipé d'une loupe binoculaire Leica ainsi qu'un sourcemètre Keithley 2602A. Les bornes de contacts du démonstrateur permettent de réaliser des mesures de résistance selon une ou plusieurs interconnexions en série (Figure III.54). Le motif « *daisy chain* » mesure ainsi la résistance totale de 13 interconnexions Au/Ag/Au et 12 pistes Au. Le motif « *kelvin* » permet de mesurer la résistance d'une unique interconnexion Au/Ag/Au.

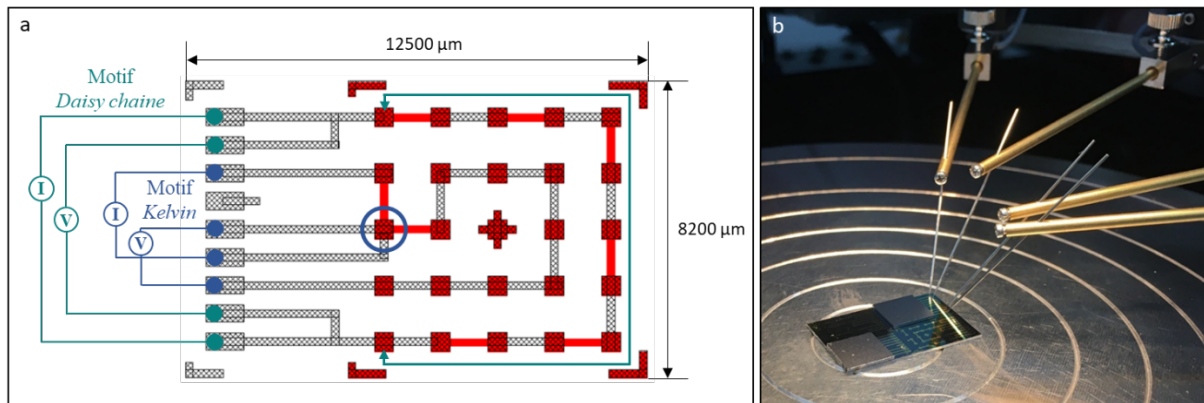


Figure III.54 : (a) Schéma électrique du démonstrateur et positions des 4-pointes et (b) photographie du dispositif de mesure.

Le tableau III.6 présente les mesures de résistance de nos dispositifs après hybridation à 185°C à l'aide de la formulation hydride de nanocubes d'Ag à 75%_{m.}, et compare leurs performances avec les démonstrateurs assemblés à l'aide de la formulation Kyocera.

Tableau III.6 : Mesures des résistances des démonstrateurs électriques suivant les motifs *daisy-chain* et *kelvin*.

	Référence échantillon	Etape de pré-séchage : $P / T^\circ / t$	Courant imposé I	Résistance <i>daisy-chain</i> R_{d-c}	Résistance <i>kelvin</i> R_k	
Réf. Kyocera	K ₁	0,2 MPa (pas de pré-séchage)	1 mA	10,7 Ω	0,64 Ω	
	K ₂			6,61 Ω	0,96 Ω	
Dépôts Datacon	D ₁	0,2 MPa / 120°C / 15 s	1 mA	8,4 Ω	Circuit ouvert	
	D ₂			Circuit ouvert	< 40 mΩ	
	D ₃			8,6 Ω	Circuit ouvert	
	D ₄			Circuit ouvert	47 kΩ	
	D ₅	0,4 MPa / 120°C / 15 s		7,96 Ω	< 40 mΩ	
	D ₆			7,24 Ω	< 40 mΩ	
	D ₇			Circuit ouvert	Circuit ouvert	
Dépôts Manuels	M ₁	1 MPa / 120°C / 15 s	1 mA	7,93 Ω	47 kΩ	
	M ₂			7,97 Ω	< 40 mΩ	
	M ₃			Circuit ouvert	< 40 mΩ	
	M ₄			8,3 Ω	Circuit ouvert	
	M ₅			7,88 Ω	< 40 mΩ	
	M ₆	2-2,4 MPa / 60°C / 15 s		En cours		
	M ₇					
	M ₈					
	M ₉					

Ces caractérisations électriques montrent un nombre significatif de défauts d'hybridation, certainement dû à l'hétérogénéité des dépôts de formulation réalisés manuellement. Un circuit ouvert représente donc l'absence de contact électrique sur une ou plusieurs interconnexions au sein des motifs *daisy-chain* ou *kelvin*. On relève des résistances *daisy-chain* (R_{d-c}) comparables aux mesures effectuées sur les témoins frittés à l'aide de la formulation Kyocera, l'ensemble des mesures étant comprises entre 7,24 et 8,6 Ω. On relève peu de différences de résistance lorsque la pression d'assemblage augmente. Notons que les valeurs de résistance en *daisy-chain* tiennent compte de la résistance intrinsèque des pistes d'au, estimée à 6,71 Ω. Les mesures de R_{d-c} permettent donc de s'assurer du contact électrique de l'ensemble des plots d'interconnexion, mais n'apportent pas d'information sur la résistivité réelle du matériau fritté. Elles permettent en revanche d'analyser les défauts d'hybridation au sein de la série de démonstrateurs. Bien que les R_{d-c} mesurées soient proches de la référence Kyocera, on relève un nombre significatif de circuits ouverts. Les démonstrateurs testés présenteraient donc une ou plusieurs discontinuités électriques au sein du motif. Ce résultat est également observé lors de la caractérisation métallographique des coupes d'interconnexions frittées. Plusieurs d'entre elles montrent en effet l'absence de contact électrique entre la puce et le substrat (cf. III.4.3). On peut donc supposer que la faible pression d'assemblage appliquée (0,2 à 1 MPa) n'est pas suffisante pour assurer le contact électrique sur l'ensemble des démonstrateurs.

Le motif *kelvin* est conçu pour mesurer la résistance d'un seul contact, afin de calculer la résistivité de l'interconnexion d'argent frittée. Les résistances *kelvin* (R_k) mesurées apparaissent comme

particulièrement faibles en comparaison des échantillons de Kyocera. Par ailleurs, les R_k mesurées sont fortement dépendantes de l'intensité du courant imposé au motif *kelvin*. L'augmentation du courant à 5 mA, 10 mA et 1 A, non présentée ici, tend à diminuer la valeur de résistance mesurée, inférieure à 40 m Ω . Ces résultats semblent en désaccord avec les observations métallographiques. On pourrait en effet s'attendre à mesurer une résistance plus faible sur les motifs *kelvin* de la référence, qui présentent des épaisseurs d'interconnexion significativement plus faible, de l'ordre de ~ 10 μm . et un frittage d'aussi bonne qualité. Deux hypothèses pourraient en revanche expliquer cette différence : (i) les interconnexions réalisées à l'aide de la pâte Kyocera présenteraient une porosité plus élevée et/ou des larges zones de vides aux interfaces puces/argent et argent/substrat, (ii) l'étalement de la formulation Kyocera induirait une prise de mesure de R_k à l'extérieur d'un plot, par exemple directement sur une piste Au de plus petite dimension.

Bien que très encourageants, ces résultats ne permettent pas de calculer les résistivités expérimentales des interconnexions d'Ag frittées. En revanche, les résistances *daisy-chain* mesurées sont du même ordre de grandeur que les échantillons frittés à l'aide de la formulation de référence, soutenant l'hypothèse que notre formulation hybride de nanocubes d'Ag à 75% μm . assure un contact électrique de faible résistance entre la puce et le substrat. Il est cependant nécessaire de réaliser des caractérisations électriques supplémentaires ainsi que des analyses métallographiques après tests électriques afin de confirmer ces résultats.

III.5 - Discussion

L'élaboration et le frittage de nos formulations hybrides de nanocubes d'argent ont montré des résultats prometteurs au regard des caractérisations métallographiques et électriques du matériau. Notre stratégie de développement repose sur l'incorporation d'une charge nanométrique de faible granulométrie (< 30 nm) et de morphologie contrôlée. Nous soutenons alors l'hypothèse que la présence de faibles rayons de courbures favorise le frittage des nanocubes à faible température, en privilégiant les processus de diffusion solide à l'échelle locale : aux arêtes et aux sommets des cubes. Plusieurs caractérisations supplémentaires, et comparaison avec d'autres morphologies de particules doivent cependant être réalisées afin de valider cette hypothèse. Nous rappelons qu'une stratégie similaire est employée pour la formulation CT2700R7M de Kyocera, celle-ci incorporant dans sa composition des nanotriangles d'Ag, en plus d'une charge micrométrique. L'incorporation d'une charge micrométrique d'Ag, sous forme de flocons, montre également plusieurs avantages lorsqu'une pression est appliquée pendant l'assemblage. L'anisotropie des microparticules semble favoriser une orientation à plat de la charge métallique, permettant d'améliorer la densité de l'interconnexion avant le cycle thermique. Les nanocubes d'Ag favoriseraient ainsi une consolidation entre les flocons d'Ag, ainsi que le frittage de

l'interconnexion à plus basse température qu'une formulation purement micrométrique. Les pâtes d'Ag sans pression aujourd'hui commercialisées nécessitent des cycles thermiques typiquement supérieurs à 200°C, 250°C pour notre référence commerciale. Dans notre cas, les cycles thermiques ont été menés à des températures inférieures à la référence, et montrent des dépôts et interconnexions frittées à 185°C, soit 65°C inférieurs à la formulation Kyocera. Les cycles thermiques à 150°C montrent également des résultats de frittage partiel particulièrement encourageants. On suppose cependant qu'une diminution de 35°C de la température du cycle thermique minimise les mécanismes de diffusion solide de type densifiant, limitant significativement la consolidation du matériau lors d'un frittage à 150°C. Le principal avantage de notre formulation repose donc sur la diminution de la température du procédé, permettant de préserver l'intégrité des matériaux constitutifs des assemblages à base silicium. Les caractérisations métallographiques et les tests électriques préliminaires montrent en effet des interconnexions d'Ag fritté comparables aux alternatives commerciales, malgré une diminution significative de la température du cycle thermique imposé.

Un grand nombre de caractérisations doivent encore être réalisées afin de renforcer l'ensemble des résultats de frittage obtenus, notamment des essais de résistance mécanique (*shear-tests*) et de vieillissement en enceinte climatique. Les prototypes de formulation de nanocubes préparés et étudiés dans le cadre de ce travail constituent une première étude dans le développement de pâtes à fritté à base de nanocubes d'Ag dédiées pour les applications visées.

Conclusion

Les résultats exposés dans ce chapitre apportent plusieurs informations sur les propriétés thermiques et le frittage de pâtes à base de nanocubes d'Ag : Ag@CTAC et Ag@PVP. L'analyse de leur comportement en température, à l'échelle d'une suspension de nanoparticules ou d'un objet unique, confirme que les zones de faible rayon de courbure, localisées au niveau des arêtes et des sommets, sont moins stables que celles au niveau des faces. Les essais préliminaires de frittage des pâtes à base de nanocubes stabilisées par du PVP, en présence de polyol, montrent des degrés avancés de frittage dès 185°C sans application de contrainte. Le PVP semble avoir peu d'influence sur la consolidation et la densification du matériau.

L'incorporation de flocons micrométriques d'argent dans la pâte de nanocubes a permis d'obtenir des pâtes chargées à 75% en argent et d'augmenter leur viscosité. Cette étape facilite le dépôt localisé des pâtes sur une puce et l'assemblage des dispositifs. Les essais de frittage, sous puce Si de grandes dimensions, ont montré dans l'ensemble une faible percolation de la charge d'argent. La formulation hybride est adaptée à l'intégration de contacts de faibles dimensions, inférieur au mm², qui favorise l'élimination de la phase liquide pendant le frittage. Ce point est conforté par la densité relativement élevée des interconnexions d'argent fritté sur démonstrateurs électriques. Par ailleurs, l'application d'une pression d'assemblage de l'ordre du kg, soit ~2 MPa, semble favoriser la percolation et le frittage de la charge métallique, ce qui permet d'augmenter la densité métallique de l'interconnexion. Les caractérisations électriques préliminaires ont montré des résistances de contact particulièrement faibles. Ces mesures n'ont pas été reproduites sur les démonstrateurs assemblés sous plus forte pression d'assemblage et plus faible température de séchage. En revanche, on peut prévoir une diminution des résistances de contact lorsque la pression d'assemblage, et par conséquent la densité d'argent fritté, augmentent.

Conclusion générale et travaux futurs

Ce mémoire présente les résultats de synthèse et de frittage de formulations concentrées à base de nanocubes d'argent, pour l'intégration de composants semi-conducteurs, par frittage basse température et sans pression. Notre stratégie expérimentale repose sur l'utilisation de nanoparticules cubiques pour diminuer la température du procédé. Ce projet explore l'ensemble des étapes du développement du procédé d'intégration, depuis la synthèse de nanocubes par chimie douce jusqu'aux essais de frittage des formulations sur des véhicules tests.

Synthèse de nanocubes d'argent. La formation de nanocubes d'argent, calibrés en taille, (< 60 nm) a été étudiée pour élaborer des lots concentrés en nanoparticules, à l'échelle du gramme. Plusieurs points importants ont été mis en évidence :

- La synthèse en milieu polyol permet de former des suspensions de nanocubes enrobés par un polymère, le PVP, en une étape, avec des rendements en morphologie très élevée (>95%). Cependant, elle est très sensible à la présence d'impuretés, ce qui limite sa reproductibilité. Par ailleurs, les processus de nucléation/croissance des nanocubes, en milieu polyol, ne sont pas encore bien compris. Il n'est donc pas aisé de contrôler la taille des nanocubes formées dans ce milieu très sensible à la pureté du solvant.
- En milieu aqueux, la croissance ensemencée des nanocubes, à l'aide d'un tensioactif tel que le CTAC, est reproductible. La réduction des ions Ag^+ à la surface de germes pré-formés permet de contrôler aisément la taille finale des cubes. Cette approche conduit, néanmoins, à des lots peu concentrés en nanocubes (100 fois moins par rapport à la voie polyol). Comme la croissance est réalisée à partir d'un tensioactif amphiphile, les nanocubes s'auto-organisent par simple évaporation sur un substrat et forme des supercristaux de quelques micromètre de long. La distance interparticulaire au sein des supercristaux est contrôlée par l'équilibre entre les forces attractives de Van der Waals entre les nanoparticules métalliques et les forces répulsives des ligands entourant les nanocubes. Les interactions entre particules induites par le ligand dépendent de facteurs tels que le solvant, la température, la nature du substrat... Il est difficile d'obtenir des organisations sur de grandes surfaces (cm^2). Pour aller plus loin dans l'intégration de ces superstructures au sein des futures formulations, il faudra considérer d'autres approches d'assemblage.
- Quelle que soit l'approche de synthèse adoptée, il est difficile de préparer des nanocristaux de morphologie cubique de petite dimension (< 30 nm). La diminution de la taille conduit la formation d'objets cubique aux coins très émoussés.

Stabilité thermique des nanocubes. Les propriétés thermiques obtenues à l'échelle d'une particule unique ont confirmé la grande réactivité des cubes au niveau des sommets. Celles menées sur une collection d'objets, par analyse thermogravimétrique, ont permis d'observer quelques spécificités des systèmes Ag@CTAC et Ag@PVP : (i) la température de dégradation du CTAC (200-250°C) est bien plus faible que celle de la PVP (~400°C), ce qui présente un intérêt pour les applications visées (ii) la charge en matière organique dans les systèmes à base de CTAC (8%*m.*) est, en revanche, très importante. Elle est bien plus élevée que celle des systèmes à base de PVP (3,6 %*m.*), ce qui constitue un frein pour une densification des formulations à base de supercristaux.

Formulation à base de nanocubes. Les pâtes de frittage pour l'électronique de puissance étant fortement chargées en métal, il a été nécessaire de concentrer les suspensions de nanoparticules. Nous avons élaboré des pâtes contenant des concentrations variables de nanocubes (concentration maximale 53 %*m.*). L'ajout d'un polyol à la formulation s'est avéré efficace pour augmenter leur viscosité. Par ailleurs, l'addition de particules micrométriques aux pâtes à base de nanoparticules a permis d'obtenir des pâtes chargées à 75%*m.* en argent. Ces systèmes sont intéressants car ils peuvent densifier sans application de fortes contraintes à basse température. La plupart des pâtes formulées ont montré de bonnes propriétés mécaniques. Lors de leur application sur puce ou substrat, les dépôts conservent leur forme initiale.

Frittage basse température des formulations. L'étude des phénomènes de frittage des formulations à base de nanocubes Ag@PVP a été réalisée en milieu ouvert et fermé. Les analyses métallographiques d'échantillons frittés ont montré un début de frittage dès 150°C, et un frittage très avancé à 185°C. Ce résultat est très intéressant puisque la plupart des pâtes commerciales actuellement sur le marché frittent à 250°C. Les formulations hybrides, contenant des micro- et des nanoparticules, semblent, en revanche, peu adaptées à l'intégration de composants sur de grandes surfaces d'interconnexion, en raison d'un pourcentage élevé de phase organique.

Par ailleurs, nous avons étudié les performances des formulations hybrides sur un véhicule-test. Le démonstrateur électrique a permis de démontrer la capacité de nos pâtes à être déposées avec précision, en petite volume, sur des surfaces inférieures au mm². Les mesures de conductivité électrique réalisées sur le véhicule test sont très encourageantes. Les interconnexions frittées sur le démonstrateur montrent des densités d'argent élevées, ainsi qu'un excellent frittage aux interfaces puce/joint et joint/substrat. L'ensemble de ces résultats confirme l'intérêt des pâtes à base de nanoparticules d'argent de morphologie cubique décrites dans ces travaux. Leur caractère novateur a donné lieu aux dépôts de deux brevets.

Cette étude a permis de démontrer l'impact de la morphologie de la charge métallique sur les performances des pâtes à fritter. Voici quelques pistes à explorer pour prolonger ces travaux :

- **La compréhension des phénomènes de frittage de nanoparticules d'argent de morphologie cubique à basse température** doit être approfondie. Les interprétations et discussions portant sur les résultats de frittage sont essentiellement fondés sur une analyse métallographique localisée, i.e. au niveau des interconnexions. Il serait important d'approfondir les analyses pour caractériser pleinement le degré d'avancement du joint d'argent fritté, ainsi que sa conductivité électrique et thermique.
- **Les tests de résistance en cisaillement et les essais de vieillissement en enceinte climatique** sont à réaliser pour mieux connaître les qualités du matériau d'interconnexion développé.
- **L'optimisation du procédé**, notamment l'étape de pré-séchage, la pression d'assemblage appliqué et cycle de frittage imposé représentent des axes majeurs d'amélioration qui permettraient d'augmenter les performances électriques et mécaniques des interconnexions frittées.
- **La stabilisation des nanoparticules à l'aide d'un agent qui se dégraderait à basse température** représente également un axe de recherche important à développer pour les applications visées.
- **Les 'bonnes' prédispositions des nano-objets cubiques à former des superstructures compactes et ordonnées** doivent être plus finement étudiées. Cela permettrait, d'une part, de diminuer davantage la température du traitement thermique appliqué et, d'autre part, d'adapter ce procédé d'intégration à l'assemblage d'interconnexion micrométriques.
- Le **contrôle de la morphologie des particules** est également une piste importante à approfondir. Il serait intéressant d'examiner l'influence de la nano-morphologie (plaquette, disque, etc...) sur les processus de diffusion solide.

Ces travaux complémentaires font actuellement l'objet d'une thèse, qui succède à cette étude, en vue d'une montée en TRL. Ces futurs travaux d'optimisation pourraient ainsi servir à améliorer les processus de frittage, et/ou à diminuer à nouveau la température du procédé d'intégration. Le frittage d'argent basse température sans pression pourrait également être adapté à d'autres dispositifs de microélectronique, au sein de systèmes à LED ou d'assemblages de structures complexes (e.g. « flip chip ») nécessitant de faibles températures d'intégration.

Références bibliographiques

- (1) Allard, B. *Électronique de puissance – Bases, perspectives, guide de lecture*. Techniques de l'ingénieur 2016, D3060, 1–14.
- (2) McCluskey, F. P. *Power Electronics Packaging, Reliability, and Thermal Management*, **2014**.
- (3) Dupont, L. *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*, Ecole normale supérieure de Cachan, Cachan, **2006**.
- (4) Ménager, L.; Allard, B.; Bley, V. *Conditionnement des modules de puissance*. Techniques de l'ingénieur **2010**, E3385, 1–21.
- (5) Fleming, J. A. *Some Oscillograms of Condenser Discharges, and a Simple Theory of Coupled Oscillatory Circuits*. Proceedings of the Physical Society of London **1912**, 25 (1), 217–226.
- (6) Masson, A. *Mise en oeuvre de techniques d'attaches de puces alternatives aux brasures classiques pour des applications haute température*, Université Claude Bernad Lyon I, Lyon, **2012**.
- (7) McCluskey, P.; Grybowski, R. R.; Condra, L.; Das, D.; Fink, J.; Jordan, J.; Torri, T. *Reliability Concerns in High Temperature Electronic Systems*. In 1998 High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors; IEEE: San Diego, CA, USA, **1998**; pp 199–206.
- (8) Wondrak, W. *Physical Limits And Lifetime Limitations Of Semiconductor Devices At High Temperatures*. Microelectronics Reliability **1999**, 39, 1113-1120.
- (9) Moumen, S. *Etude de la robustesse de transistors JFET à base de SiC vis-à-vis de stress électriques*, Ecole normale supérieure de Cachan, Cachan, **2012**.
- (10) Tournier, D. *Composants de puissance en SiC - Technologie*. Techniques de l'ingénieur **2007**, D3120, 1–17.
- (11) Cibie, A. *Substrats innovants pour des composants de puissance à base de GaN*, Université Grenoble Alpes, Grenoble, **2016**.
- (12) Buttay, C. *Modules et boîtiers de puissance (packaging)*. Techniques de l'ingénieur **2010**, D3116, 1–23.
- (13) Cussac, P.; Duchesne, C.; Fonder, J.-B.; Tournier, D.; Brosselard, P.; Grosset, G.; Dupuy, L. *FilSiC – De l'épitaxie au module de puissance*; Grenoble, **2016**; pp 1–7.
- (14) Henaff, F. L. *Contribution à l'étude, la mise en œuvre et à l'évaluation d'une solution de report de puce de puissance par procédé de frittage de pâte d'argent à haute pression et basse température*, Université de Bordeaux, Bordeaux, **2014**.
- (15) Zissis, G.; Logiviere, X. D. *Diodes électroluminescentes LED pour l'éclairage - Panorama et tendances technologiques*. Techniques de l'ingénieur **2011**, IN18, 1–27.
- (16) Chambion, B. *Etude de la fiabilité de modules à base de LEDs blanches pour applications automobile*, Université de Bordeaux, **2014**.

-
- (17) Buttay, C. Électronique haute température – Contraintes sur la puce et le packaging, **2018**.
- (18) Bouarroudj-Berkani, M.; Dupont, L. Fatigue des composants électroniques de puissance - Physique de défaillance. *Techniques de l'ingénieur* **2010**, D3126, 1–27.
- (19) Lacourarie, F. Caractérisation thermique et lumineuse de diodes électroluminescentes en charge par méthodes locales non intrusives: influence du luminophore, Université de Toulouse, Toulouse, **2015**.
- (20) Pietranico, S. Analyse de matériaux pour la modélisation des mécanismes de défaillance dans les modules électroniques de puissance, Ecole normale supérieure de Cachan, Cachan, **2011**.
- (21) Manikam, V.; Cheong, K. Y. Die Attach Materials For High Temperature Applications: A Review. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **2011**, 1, 457-478.
- (22) Knoerr, M.; Kraft, S.; Schletz, A. Reliability Assessment of Sintered Nano-Silver Die Attachment for Power Semiconductors. In *2010 12th Electronics Packaging Technology Conference*; IEEE: Singapore, Singapore, **2010**; pp 56–61. <https://doi.org/10.1109/EPTC.2010.5702605>.
- (23) Deng, X.; Koopman, M.; Chawla, N.; Chawla, K. K. Young's Modulus of (Cu, Ag)–Sn Intermetallics Measured by Nanoindentation. *Materials Science and Engineering: A* **2004**, 364 (1–2), 240–243. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.032>.
- (24) An, R.; Wang, C.; Tian, Y. Determination of the Elastic Properties of Au5Sn and AuSn from Ab Initio Calculations. *Journal of Elec Materi* **2008**, 37 (7), 968–974. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0453-0>.
- (25) Tanaka, H.; Qun, L. F.; Munekata, O.; Taguchi, T.; Narita, T. Elastic Properties of Sn-Based Pb-Free Solder Alloys Determined by Ultrasonic Pulse Echo Method. *Mater. Trans.* **2005**, 46 (6), 1271–1273. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1271>.
- (26) Rettenmayr, M.; Lambracht, P.; Kempf, B.; Tschudin, C. Zn-Al Based Alloys as Pb-Free Solders for Die Attach. *Journal of Elec Materi* **2002**, 31 (4), 278–285. <https://doi.org/10.1007/s11664-002-0144-1>.
- (27) Kim, S.; Kim, K.-S.; Kim, S.-S.; Sukanuma, K.; Izuta, G. Improving the Reliability of Si Die Attachment with Zn-Sn-Based High-Temperature Pb-Free Solder Using a TiN Diffusion Barrier. *Journal of Elec Materi* **2009**, 38 (12), 2668–2675. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0928-7>.
- (28) Bertheau, J. Etude et caractérisation d'interconnexions intermétalliques à partir de plot de cuivre et d'alliage SnAgCu pour l'empilement tridimensionnel de composants actifs, Université de Grenoble, Grenoble, **2014**.
- (29) Epreuve de Chimie Physique, Ecole Normale Supérieure de Cachant, Alliages SAC, **2016**
- (30) Zeng, G.; McDonald, S.; Nogita, K. Development of High-Temperature Solders: Review. *Microelectronics Reliability* **2012**, 52 (7), 1306–1322. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.02.018>.
- (31) Siewert, T.; Liu, S.; Smith, D. R.; Madeni, J. Database For Solder Properties With Emphasis On New Lead-Free Solders; National institute of Standard Technology & Colorado School of Mines: Colorado, **2002**.
- (32) Technical Data Sheets, <https://www.ametek-ecp.com/resources/data-sheet-library/technical-data-sheets> (accessed Jul 11, **2018**).
- (33) Matweb Datasheets, <http://www.matweb.com/> (accessed Jul 11, 2018).
-

-
- (34) Wu, N.; Hu, Y.; Sun, S. Microstructure Characterization and Interfacial Reactions between Au-Sn Solder and Different Back Metallization Systems of GaAs MMICs. *Materials* **2020**, *13* (6), 1266. <https://doi.org/10.3390/ma13061266>.
- (35) Lee, J.-E.; Kim, K.-S.; Suganuma, K.; Takenaka, J.; Hagio, K. Interfacial Properties of Zn-Sn Alloys as High Temperature Lead-Free Solder on Cu Substrate. *Mater. Trans.* **2005**, *46* (11), 2413–2418. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2413>.
- (36) Lee, J.-E.; Kim, K.-S.; Suganuma, K.; Inoue, M.; Izuta, G. Thermal Properties and Phase Stability of Zn-Sn and Zn-In Alloys as High Temperature Lead-Free Solder. *Mater. Trans.* **2007**, *48* (3), 584–593. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.584>.
- (37) Song, J.-M.; Chuang, H.-Y.; Wen, T.-X. Thermal and Tensile Properties of Bi-Ag Alloys. *Metall and Mat Trans A* **2007**, *38* (6), 1371–1375. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9138-1>.
- (38) Shi, Y.; Fang, W.; Xia, Z.; Lei, Y.; Guo, F.; Li, X. Investigation of Rare Earth-Doped BiAg High-Temperature Solders. *J Mater Sci: Mater Electron* **2010**, *21* (9), 875–881. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-0010-5>.
- (39) Tuah-Poku, I.; Dollar, M.; Massalski, T. B. A Study of the Transient Liquid Phase Bonding Process Applied to a Ag/Cu/Ag Sandwich Joint. *MTA* **1988**, *19* (3), 675–686. <https://doi.org/10.1007/BF02649282>.
- (40) Jung, D. H.; Sharma, A.; Mayer, M.; Jung, J. P. A Review on Recent Advances in Transient Liquid Phase (TLP) Bonding for Thermoelectric Power Module. *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE* **2018**, *53* (2), 147–160. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0011>.
- (41) Yoon, S. W.; Shiozaki, K.; Kato, T. Double-Sided Nickel-Tin Transient Liquid Phase Bonding for Double-Sided Cooling. In *2014 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition - APEC 2014*; IEEE: Fort Worth, TX, USA, **2014**; pp 527–530. <https://doi.org/10.1109/APEC.2014.6803359>.
- (42) Cook, G. O.; Sorensen, C. D. Overview of Transient Liquid Phase and Partial Transient Liquid Phase Bonding. *J Mater Sci* **2011**, *46* (16), 5305–5323. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5561-1>.
- (43) Lee, J.-B.; Hwang, H.-Y.; Rhee, M.-W. Reliability Investigation of Cu/In TLP Bonding. *Journal of Elec Materi* **2015**, *44* (1), 435–441. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3373-1>.
- (44) Taklo, M. M. V.; Storås, P.; Schjølberg-Henriksen, K.; Hasting, H. K.; Jakobsen, H. Strong, High-Yield and Low-Temperature Thermo-compression Silicon Wafer-Level Bonding with Gold. *J. Micromech. Microeng.* **2004**, *14* (7), 884–890. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/14/7/007>.
- (45) Schwarzbauer, H.; Kuhnert, R. Novel Large Area Joining Technique for Improved Power Device Performance. In *Conference Record of the IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*; IEEE: San Diego, CA, USA, **1989**; pp 1348–1351. <https://doi.org/10.1109/IAS.1989.96818>.
- (46) Fruh, C.; Gunther, M.; Rittner, M.; Fix, A.; Nowotnick, M. Characterisation of Silver Particles Used for the Low Temperature Joining Technology. In *3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC*; IEEE: Berlin, Germany, **2010**; pp 1–5. <https://doi.org/10.1109/ESTC.2010.5642806>.
- (47) Schmitt, W.; Heraeus, W. C. New Silver Contact Pastes from High Pressure Sintering to Low Pressure Sintering. In *3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC*; IEEE: Berlin, Germany, **2010**; pp 1–6. <https://doi.org/10.1109/ESTC.2010.5642933>.
-

-
- (48) Nikitin, I.; Pressel, K. Mechanical Properties of Porous Silver Materials Depending on Sintering Parameters. In 20th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems; IEEE: Greenwich, London, United Kingdom, **2014**; pp 1–4. <https://doi.org/10.1109/THERMINIC.2014.6972536>.
- (48) Jiu, J.; Zhang, H.; Nagao, S.; Sugahara, T.; Kagami, N.; Suganuma, K. A New Micro-Silver Paste for High Power Semiconductor Devices. In 2016 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC); IEEE: Shanghai, China, **2016**; pp 1–3. <https://doi.org/10.1109/CSTIC.2016.7463965>.
- (49) Moon, K.-S.; Dong, H.; Maric, R.; Pothukuchi, S.; Hunt, A.; Li, Y.; Wong, C. P. Thermal Behavior of Silver Nanoparticles for Low-Temperature Interconnect Applications. *Journal of Elec Materi* **2005**, 34 (2), 168–175. <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0229-8>.
- (50) Kraft, S.; Schletz, A.; März, M. Reliability of Silver Sintering on DBC and DBA Substrates for Power Electronic Applications. **2012**, 6.
- (51) Xiao, K.; Calata, J.; Ngo, K.; Ibitayo, D.; Lu, G.-Q. Large-Area Chip Attachment by Sintering Nanosilver Paste: Process Improvement by Nondestructive Characterization. *Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging* **2011**, 4 (1), 101–109. <https://doi.org/10.5104/jiepeng.4.101>.
- (52) Xiao, K.; Calata, J. N.; Hanguang Zheng; Ngo, K. D. T.; Guo-Quan Lu. Simplification of the Nanosilver Sintering Process for Large-Area Semiconductor Chip Bonding: Reduction of Hot-Pressing Temperature Below 200/Spl Deg/C. *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.* **2013**, 3 (8), 1271–1278. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2013.2261439>.
- (53) Xiao, K.; Ngo, K. D. T.; Lu, G.-Q. A Diffusion-Viscous Analysis of Pressure-Aided Drying of Nanosilver Bond-Line for Low-Temperature Chip Joining. In 2014 International Conference on Electronics Packaging (ICEP); IEEE: Toyama, Japan, **2014**; pp 532–537. <https://doi.org/10.1109/ICEP.2014.6826736>.
- (54) Zhang, H.; Wang, W.; Bai, H.; Zou, G.; Liu, L.; Peng, P.; Guo, W. Microstructural and Mechanical Evolution of Silver Sintering Die Attach for SiC Power Devices during High Temperature Applications. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 774, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.067>.
- (55) Buttay, C.; Masson, A.; Li, J.; Johnson, M.; Lazar, M.; Raynaud, C.; Morel, H. Die Attach of Power Devices Using Silver Sintering – Bonding Process Optimisation and Characterization. Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, and CICMT) **2011**, 2011 (HiTEN), 000084–000090. <https://doi.org/10.4071/HITEN-Paper7-CButtay>.
- (56) Bai, G. Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Semiconductor Device Interconnection, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, **2005**.
- (57) Bai, J. G.; Zhang, Z. Z.; Calata, J. N.; Lu, G.-Q. Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver as a Novel Semiconductor Device-Metallized Substrate Interconnect Material. *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.* **2006**, 29 (3), 589–593. <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2005.853167>.
- (58) Bai, J. G.; Lei, T. G.; Calata, J. N.; Lu, G.-Q. Control of Nanosilver Sintering Attained through Organic Binder Burnout. *J. Mater. Res.* **2007**, 22 (12), 3494–3500. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0440>.
- (59) Bai, J. G.; Calata, J. N.; Lu, G.-Q. Processing and Characterization of Nanosilver Pastes for Die-Attaching SiC Devices. *IEEE Trans. Electron. Packag. Manufact.* **2007**, 30 (4), 241–245. <https://doi.org/10.1109/TEPM.2007.906508>.
- (60) Wang, T.; Chen, X.; Lu, G.-Q.; Lei, G.-Y. Low-Temperature Sintering with Nano-Silver Paste in Die-Attached Interconnection. *Journal of Elec Materi* **2007**, 36 (10), 1333–1340.
-

- <https://doi.org/10.1007/s11664-007-0230-5>.
- (61) Lei, T. G.; Calata, J. N.; Lu, G.-Q.; Chen, X.; Luo, S. Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Attaching Large-Area ($>100 \text{ mm}^2$) Chips. *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.* **2010**, 33 (1), 98–104. <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2009.2021256>.
- (62) Suganuma, K.; Sakamoto, S.; Kagami, N.; Wakuda, D.; Kim, K.-S.; Nogi, M. Low-Temperature Low-Pressure Die Attach with Hybrid Silver Particle Paste. *Microelectronics Reliability* **2012**, 52 (2), 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.07.088>.
- (63) Zhang, H.; Li, W.; Gao, Y.; Zhang, H.; Jiu, J.; Suganuma, K. Enhancing Low-Temperature and Pressureless Sintering of Micron Silver Paste Based on an Ether-Type Solvent. *Journal of Elec Materi* **2017**, 46 (8), 5201–5208. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5525-6>.
- (64) Fu, S.; Mei, Y.; Lu, G.-Q.; Li, X.; Chen, G.; Chen, X. Pressureless Sintering of Nanosilver Paste at Low Temperature to Join Large Area ($\geq 100 \text{ mm}^2$) Power Chips for Electronic Packaging. *Materials Letters* **2014**, 128, 42–45. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.127>.
- (65) Zhao, S.-Y.; Li, X.; Mei, Y.-H.; Lu, G.-Q. Effect of Silver Flakes in Silver Paste on the Joining Process and Properties of Sandwich Power Modules (IGBTs Chip/Silver Paste/Bare Cu). *Journal of Elec Materi* **2016**, 45 (11), 5789–5799. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4739-3>.
- (66) Li, J.; Li, X.; Wang, L.; Mei, Y.-H.; Lu, G.-Q. A Novel Multiscale Silver Paste for Die Bonding on Bare Copper by Low-Temperature Pressure-Free Sintering in Air. *Materials & Design* **2018**, 140, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.054>.
- (67) Roh, M.-H.; Nishikawa, H.; Tsutsumi, S.; Nishiwaki, N.; Ito, K.; Ishikawa, K.; Katsuya, A.; Kamada, N.; Saito, M. Bonding Process without Pressure Using a Chestnut-Burr-like Particle Paste for Power Electronics. In **2016** International Conference on Electronics Packaging (ICEP); IEEE: Hokkaido, Japan, 2016; pp 391–394. <https://doi.org/10.1109/ICEP.2016.7486854>.
- (68) Roh, M.-H.; Nishikawa, H.; Tsutsumi, S.; Nishiwaki, N.; Ito, K.; Ishikawa, K.; Katsuya, A.; Kamada, N.; Saito, M. Effect of Temperature and Substrate on Shear Strength of the Joints Formed by Sintering of Micro-Sized Ag Particle Paste without Pressure. *J Mater Sci: Mater Electron* **2017**, 28 (10), 7292–7301. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6414-8>.
- (69) Peng, P.; Hu, A.; Zhao, B.; Gerlich, A. P.; Zhou, Y. N. Reinforcement of Ag Nanoparticle Paste with Nanowires for Low Temperature Pressureless Bonding. *J Mater Sci* **2012**, 47 (19), 6801–6811. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6624-7>.
- (70) Ji, H.; Zhou, J.; Liang, M.; Lu, H.; Li, M. Ultra-Low Temperature Sintering of Cu@Ag Core-Shell Nanoparticle Paste by Ultrasonic in Air for High-Temperature Power Device Packaging. *Ultrasonics Sonochemistry* **2018**, 41, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.10.003>.
- (71) Michaud, T. Développement de nouvelles pâtes à base de nanoparticules métalliques pour du frittage basse température, Université Grenoble Alpes, Grenoble, **2019**.
- (72) Youssef, T.; Rmili, W.; Woïrgard, E.; Azzopardi, S.; Vivet, N.; Martineau, D.; Meuret, R.; Le Quilliec, G.; Richard, C. Power Modules Die Attach: A Comprehensive Evolution of the Nanosilver Sintering Physical Properties versus Its Porosity. *Microelectronics Reliability* **2015**, 55 (9–10), 1997–2002. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2015.06.085>.
- (73) Lee, M. Y.; Lee, W. J.; Roy, A. K.; Lee, K. S.; Park, S. Y.; Lee, J.-H.; In, I. Room-Temperature Sinterable

-
- Silver Nanoparticle Ink with Low-Molecular-Weight Poly(N -Vinylpyrrolidone) Ligand. *Chem. Lett.* **2013**, 42 (3), 232–234. <https://doi.org/10.1246/cl.2013.232>.
- (74) Shao, W.; Li, G.; Zhu, P.; Zhang, Y.; Ouyang, Q.; Sun, R.; Chen, C.; Wong, C.-P. Facile Synthesis of Low Temperature Sintering Ag Nanoparticles for Printed Flexible Electronics. *J Mater Sci: Mater Electron* **2018**, 29 (6), 4432–4440. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8390-4>.
- (75) Cai, Z. Fabrication and Adhesion Performance of Gold Conductive Patterns on Silicon Substrate by Laser Sintering. *Applied Surface Science* **2011**, 4.
- (76) Joo, M.; Lee, B.; Jeong, S.; Lee, M. Comparative Studies on Thermal and Laser Sintering for Highly Conductive Cu Films Printable on Plastic Substrate. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (7), 2878–2883. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.11.078>.
- (77) Wang, F.; Nie, N.; He, H.; Tang, Z.; Chen, Z.; Zhu, W. Ultrasonic-Assisted Sintering of Silver Nanoparticles for Flexible Electronics. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (51), 28515–28519. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09581>
- (78) Allen, M. L.; Aronniemi, M.; Mattila, T.; Alastalo, A.; Ojanpera, K.; Suhonen, M.; Seppa, H. Electrical Sintering of Nanoparticle Structures. *Nanotechnology* **2008**, 1–5. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/17/175201>
- (79) Ma, S.; Bromberg, V.; Liu, L.; Egitto, F. D.; Chiarot, P. R.; Singler, T. J. Low Temperature Plasma Sintering of Silver Nanoparticles. *Applied Surface Science* **2014**, 293, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.135>.
- (80) Jang, S.; Lee, D. J.; Lee, D.; Oh, J. H. Electrical Sintering Characteristics of Inkjet-Printed Conductive Ag Lines on a Paper Substrate. *Thin Solid Films* **2013**, 546, 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.015>.
- (81) Polzinger, B.; Schoen, F.; Matic, V.; Keck, J.; Willeck, H.; Eberhardt, W.; Kueck, H. UV-Sintering of Inkjet-Printed Conductive Silver Tracks. In **2011** 11th IEEE International Conference on Nanotechnology; IEEE: Portland, OR, USA, 2011; pp 201–204. <https://doi.org/10.1109/NANO.2011.6144541>.
- (82) Tobjörk, D.; Aarnio, H.; Pulkkinen, P.; Bollström, R.; Määttänen, A.; Ihalainen, P.; Mäkelä, T.; Peltonen, J.; Toivakka, M.; Tenhu, H.; Österbacka, R. IR-Sintering of Ink-Jet Printed Metal-Nanoparticles on Paper. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (7), 2949–2955. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.017>.
- (83) Vaithilingam, J.; Simonelli, M.; Saleh, E.; Senin, N.; Wildman, R. D.; Hague, R. J. M.; Leach, R. K.; Tuck, C. J. Combined Inkjet Printing and Infrared Sintering of Silver Nanoparticles Using a Swathe-by-Swathe and Layer-by-Layer Approach for 3-Dimensional Structures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (7), 6560–6570. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14787>.
- (84) Vaithilingam, J.; Saleh, E.; Körner, L.; Wildman, R. D.; Hague, R. J. M.; Leach, R. K.; Tuck, C. J. 3-Dimensional Inkjet Printing of Macro Structures from Silver Nanoparticles. *Materials & Design* **2018**, 139, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.070>.
- (85) Kim, K-S.; Park, B-G.; Jung, K-H.; Kim, J-W.; Yung Jeong, M.; Jung, S-B. Microwave Sintering of Silver Nanoink for Radio Frequency Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2015**, 15, 2333–2337.
- (86) Wakuda, D.; Keun-Soo Kim; Suganuma, K. Room-Temperature Sintering Process of Ag Nanoparticle Paste. *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.* **2009**, 32 (3), 627–632. <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2009.2015874>.
-

-
- (87) Magdassi, S.; Grouchko, M.; Berezin, O.; Kamyshny, A. Triggering the Sintering of Silver Nanoparticles at Room Temperature. *ACS Nano* **2010**, 4 (4), 1943–1948. <https://doi.org/10.1021/nn901868t>.
- (88) Grouchko, M.; Kamyshny, A.; Mihailescu, C. F.; Anghel, D. F.; Magdassi, S. Conductive Inks with a “Built-In” Mechanism That Enables Sintering at Room Temperature. *ACS Nano* **2011**, 5 (4), 3354–3359. <https://doi.org/10.1021/nn2005848>.
- (89) Lahmani, M.; Bréchnignac, C.; Houdy, P. *Nanomatériaux Et Nanochimie*; Belin: Paris, **2006**.
- (90) Andrieux, A. Elaboration de nanoparticules d’argent par réduction de sels métallo-organiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, Paris, **2012**.
- (91) Polavarapu, L.; Mourdikoudis, S.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J. Nanocrystal engineering of noble metals and metal chalcogenides: controlling the morphology, composition and crystallinity. *Cryst Eng* **2015**, 17, 3727–3762.
- (92) Troc, N. Étude des propriétés optiques de nanoparticules d’argent sondées par spectroscopies optique et électronique, Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, **2016**.
- (93) Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties Of Metal Clusters*; Springer: Berlin, **1995**.
- (94) Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, 330 (3), 377–445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
- (95) Le Beulze, A. Synthèse et caractérisation de nano-résonateurs pour une application métamériaux dans le domaine du visible, Université de Bordeaux, Bordeaux, **2013**.
- (96) Liang, H.; Wang, W.; Huang, Y.; Zhang, S.; Wei, H.; Xu, H. Controlled Synthesis of Uniform Silver Nanospheres. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (16), 7427–7431. <https://doi.org/10.1021/jp9105713>.
- (97) Cobley, C. M.; Skrabalak, S. E.; Campbell, D. J.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications. **2009**, 9.
- (98) Cobley, C. M.; Rycenga, M.; Zhou, F.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Controlled Etching as a Route to High Quality Silver Nanospheres for Optical Studies. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (39), 16975–16982. <https://doi.org/10.1021/jp906457f>.
- (99) Bastús, N. G.; Merkoçi, F.; Piella, J.; Puentes, V. Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 Nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (9), 2836–2846. <https://doi.org/10.1021/cm500316k>.
- (100) Zhou, F.; Li, Z.-Y.; Liu, Y.; Xia, Y. Quantitative Analysis of Dipole and Quadrupole Excitation in the Surface Plasmon Resonance of Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (51), 20233–20240.
- (101) Zhang, Q.; Li, W.; Moran, C.; Zeng, J.; Chen, J.; Wen, L.-P.; Xia, Y. Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30–200 Nm and Comparison of Their Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (32), 11372–11378.
- (102) Lee, Y. H.; Chen, H.; Xu, Q.-H.; Wang, J. Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals: The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 8.
-

-
- (103) Cherqui, C.; Li, G.; Busche, J. A.; Quillin, S. C.; Camden, J. P.; Masiello, D. J. Multipolar Nanocube Plasmon Mode-Mixing in Finite Substrates. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (3), 504–512. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b03271>.
- (104) McMahon, J. M.; Wang, Y.; Sherry, L. J.; Duynes, R. P. V.; Marks, L. D.; Gray, S. K.; Schatz, G. C. Correlating the Structure, Optical Spectra, and Electrodynamics of Single Silver Nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 2731–2735.
- (105) Giesecking, R. L.; Ratner, M. A.; Schatz, G. C. Quantum Mechanical Identification of Quadrupolar Plasmonic Excited States in Silver Nanorods. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *6*.
- (106) Wang, Y.; Wan, D.; Xie, S.; Xia, X.; Huang, C. Z.; Xia, Y. Synthesis of Silver Octahedra with Controlled Sizes and Optical Properties via Seed-Mediated Growth. **2013**, *7* (5), 9.
- (107) Tian, X.-D.; Lin, Y.; Dong, J.-C.; Zhang, Y.-J.; Wu, S.-R.; Liu, S.-Y.; Zhang, Y.; Li, J.-F.; Tian, Z.-Q. Synthesis of Ag Nanorods with Highly Tunable Plasmonics toward Optimal Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates Self-Assembled at Interfaces. *Advanced Optical Materials* **2017**, 1700581–1700592, 11.
- (108) Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chem. Mater.* **2002**, *14* (11), 4736–4745. <https://doi.org/10.1021/cm020587b>.
- (109) Xiong, Y.; Siekkinen, A. R.; Wang, J.; Yin, Y.; Kim, M. J.; Xia, Y. Synthesis of Silver Nanoplates at High Yields by Slowing down the Polyol Reduction of Silver Nitrate with Polyacrylamide. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (25), 2600. <https://doi.org/10.1039/b705253g>.
- (110) Wiley, B. J.; Chen, Y.; McLellan, J. M.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Ginger, D.; Xia, Y. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice. *Nano Lett.* **2007**, *7* (4), 1032–1036. <https://doi.org/10.1021/nl070214f>.
- (111) García-Barrasa, J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Soulantica, K.; Viau, G. Synthesis of Thiolate-Protected Silver Nanocrystal Superlattices from an Organometallic Precursor and Formation of Molecular Di-n-Alkyldisulfide Lamellar Phases. *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13* (2), 791–801. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0079-z>.
- (112) Zhao, X.; Xia, Y.; Li, Q.; Ma, X.; Quan, F.; Geng, C.; Han, Z. Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticles Using Sodium Alginate and Their Antibacterial Activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *444*, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.008>.
- (113) Xie, Y.; Ye, R.; Liu, H. Synthesis of Silver Nanoparticles in Reverse Micelles Stabilized by Natural Biosurfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *279* (1–3), 175–178. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.12.056>.
- (114) Korgel, B. A.; Fullam, S.; Connolly, S.; Fitzmaurice, D. Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered “Soft Spheres.” *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (43), 8379–8388. <https://doi.org/10.1021/jp981598o>.
- (115) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.
- (116) Sun, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **2002**, *298* (5601),
-

- 2176–2179. <https://doi.org/10.1126/science.1077229>.
- (117) Im, S. H.; Lee, Y. T.; Wiley, B.; Xia, Y. Large-Scale Synthesis of Silver Nanocubes: The Role of HCl in Promoting Cube Perfection and Monodispersity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (14), 2154–2157. <https://doi.org/10.1002/anie.200462208>.
- (118) Siekkinen, A. R.; McLellan, J. M.; Chen, J.; Xia, Y. Rapid Synthesis of Small Silver Nanocubes by Mediating Polyol Reduction with a Trace Amount of Sodium Sulfide or Sodium Hydrosulfide. *Chemical Physics Letters* **2006**, 432 (4–6), 491–496. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.095>.
- (119) Tao, A.; Sinsermsuksakul, P.; Yang, P. Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (28), 4597–4601. <https://doi.org/10.1002/anie.200601277>.
- (120) Zhang, Q.; Cogley, C.; Au, L.; McKiernan, M.; Schwartz, A.; Wen, L.-P.; Chen, J.; Xia, Y. Production of Ag Nanocubes on a Scale of 0.1 g per Batch by Protecting the NaHS-Mediated Polyol Synthesis with Argon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (9), 2044–2048. <https://doi.org/10.1021/am900400a>.
- (121) Zhang, Q.; Li, W.; Wen, L.-P.; Chen, J.; Xia, Y. Facile Synthesis of Ag Nanocubes of 30 to 70 nm in Edge Length with CF₃COOAg as a Precursor. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (33), 10234–10239. <https://doi.org/10.1002/chem.201000341>.
- (122) Wang, Y.; Zheng, Y.; Huang, C. Z.; Xia, Y. Synthesis of Ag Nanocubes 18–32 nm in Edge Length: The Effects of Polyol on Reduction Kinetics, Size Control, and Reproducibility. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (5), 1941–1951. <https://doi.org/10.1021/ja311503q>.
- (123) Jeon, S.-J.; Lee, J.-H.; Thomas, E. L. Polyol Synthesis of Silver Nanocubes via Moderate Control of the Reaction Atmosphere. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 435, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.039>.
- (124) Zhao, Y. X.; Liu, C. M.; Han, L.; Wei, Y. Shape-Controlled Synthesis of Ag Nanocubes with Uniform Size. *AMR* **2014**, 1004–1005, 37–41. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1004-1005.37>.
- (125) Ruditskiy, A.; Xia, Y. Toward the Synthesis of Sub-15 nm Ag Nanocubes with Sharp Corners and Edges: The Roles of Heterogeneous Nucleation and Surface Capping. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (9), 3161–3167. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13163>.
- (126) Chen, Z.; Balankura, T.; Fichthorn, K. A.; Rioux, R. M. Revisiting the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Role of Chloride in Nanocube Formation. *ACS Nano* **2019**, acsnano.8b08019. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08019>.
- (127) Yu, D.; Yam, V. W.-W. Controlled Synthesis of Monodisperse Silver Nanocubes in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (41), 13200–13201. <https://doi.org/10.1021/ja046037r>.
- (128) Chen, H.; Wang, Y.; Dong, S. An Effective Hydrothermal Route for the Synthesis of Multiple PDDA-Protected Noble-Metal Nanostructures. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (25), 10587–10593. <https://doi.org/10.1021/ic7009572>.
- (129) Jiang, T.; Wang, B.; Zhang, L.; Zhou, J. Hydrothermal Synthesis of Silver Nanocubes with Tunable Edge Lengths and Their Size Dependent SERS Behaviors. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 632, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.164>.
- (130) Zhou, S.; Li, J.; Gilroy, K. D.; Tao, J.; Zhu, C.; Yang, X.; Sun, X.; Xia, Y. Facile Synthesis of Silver Nanocubes with Sharp Corners and Edges in an Aqueous Solution. *ACS Nano* **2016**, 10 (11), 9861–9870.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05776>.

- (131) Lin, Z.-W.; Tsao, Y.-C.; Yang, M.-Y.; Huang, M. H. Seed-Mediated Growth of Silver Nanocubes in Aqueous Solution with Tunable Size and Their Conversion to Au Nanocages with Efficient Photothermal Property. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (7), 2326–2332. <https://doi.org/10.1002/chem.201504303>.
- (132) Park, J.-E.; Lee, Y.; Nam, J.-M. Precisely Shaped, Uniformly Formed Gold Nanocubes with Ultrahigh Reproducibility in Single-Particle Scattering and Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nano Lett.* **2018**, *8*.
- (133) Fan, F.-R.; Liu, D.-Y.; Wu, Y.-F.; Duan, S.; Xie, Z.-X.; Jiang, Z.-Y.; Tian, Z.-Q. Epitaxial Growth of Heterogeneous Metal Nanocrystals: From Gold Nano-Octahedra to Palladium and Silver Nanocubes. *Journal of American Chemical Society* **2008**, *130*, 6949–6951.
- (134) Wang, W.; Zhou, S.; Shen, M.; Hood, Z. D.; Xiao, K.; Xia, Y. Facile Synthesis of Silver Icosahedral Nanocrystals with Uniform and Controllable Sizes. *ChemNanoMat* **2018**, *4* (10), 1071–1077. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800255>.
- (135) Qian, Z.; Park, S.-J. Silver Seeds and Aromatic Surfactants Facilitate the Growth of Anisotropic Metal Nanoparticles: Gold Triangular Nanoprisms and Ultrathin Nanowires. *Chem. Mater.* **2014**, *6*.
- (136) Madeira, A. Enhancing the Performance of Transparent Electrodes through the Design of New Silver Nanostructures, Université de Bordeaux, Bordeaux, **2018**.
- (137) Madeira, A. Rapid Synthesis of Ultra-Long Silver Nanowires for High Performance Transparent Electrodes. *Nanoscale Advances* **2020**, *2*, 3804_3808.
- (138) Wiley, B.; Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (2), 454–463. <https://doi.org/10.1002/chem.200400927>.
- (139) Yue, H.; Zhao, Y.; Ma, X.; Gong, J. Ethylene Glycol: Properties, Synthesis, and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (11), 4218. <https://doi.org/10.1039/c2cs15359a>.
- (140) Skrabalak, S. E.; Wiley, B. J.; Kim, M.; Formo, E. V.; Xia, Y. On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent. *Nano Lett.* **2008**, *8* (7), 2077–2081. <https://doi.org/10.1021/nl800910d>.
- (141) Wang, H.; Qiao, X.; Chen, J.; Wang, X.; Ding, S. Mechanisms of PVP in the Preparation of Silver Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *94* (2–3), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.005>.
- (142) Zeng, J.; Zheng, Y.; Rycenga, M.; Tao, J.; Li, Z.-Y.; Zhang, Q.; Zhu, Y.; Xia, Y. Controlling the Shapes of Silver Nanocrystals with Different Capping Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (25), 8552–8553. <https://doi.org/10.1021/ja103655f>.
- (143) Xia, X.; Zeng, J.; Zhang, Q.; Moran, C. H.; Xia, Y. Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *10*.
- (144) Xia, X.; Zeng, J.; Oetjen, L. K.; Li, Q.; Xia, Y. Quantitative Analysis of the Role Played by Poly(Vinylpyrrolidone) in Seed-Mediated Growth of Ag Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (3), 1793–1801. <https://doi.org/10.1021/ja210047e>.
- (145) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics* **1989**, *32*, 198–205.

-
- (146) Kryukov, A. I.; Stroyuk, A. L.; Zin'chuk, N. N.; Korzhak, A. V.; Kuchmii, S. Y. Optical and Catalytic Properties of Ag₂S Nanoparticles. **2004**, 13.
- (147) Panfilova, E. V.; Khlebtsov, B. N.; Burov, A. M.; Khlebtsov, N. G. Study of Polyol Synthesis Reaction Parameters Controlling High Yield of Silver Nanocubes. *Colloid J* **2012**, 74 (1), 99–109. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11060147>.
- (148) Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (18), 11220–11289. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00196>.
- (149) García-Lojo, D.; Núñez-Sánchez, S.; Gómez-Graña, S.; Grzelczak, M.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. Plasmonic Supercrystals. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52 (7), 1855–1864. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00213>.
- (150) Yu, D.; Yam, V. W.-W. Hydrothermal-Induced Assembly of Colloidal Silver Spheres into Various Nanoparticles on the Basis of HTAB-Modified Silver Mirror Reaction. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (12), 5497–5503. <https://doi.org/10.1021/jp0448346>.
- (151) Kang, H.; Buchman, J. T.; Rodriguez, R. S.; Ring, H. L.; He, J.; Bantz, K. C.; Haynes, C. L. Stabilization of Silver and Gold Nanoparticles: Preservation and Improvement of Plasmonic Functionalities. *Chem. Rev.* **2019**, 36.
- (152) Rahma, A.; Munir, M. M.; Prasetyo, A.; Suendo, V.; Rachmawati, H. Intermolecular Interactions and the Release Pattern of Electrospun Curcumin-Polyvinyl(Pyrrolidone) Fiber. *Biol. Pharm. Bull.* **2016**, 39 (2), 11.
- (153) AIST : Spectral Database for Organic Compounds , SDBS https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed Feb 5, 2021).
- (154) Wiley, B. J.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Yin, Y.; Xia, Y. Right Bipyramids of Silver: A New Shape Derived from Single Twinned Seeds. *Nano Lett.* **2006**, 6 (4), 765–768. <https://doi.org/10.1021/nl060069q>.
- (155) Zhang, J.; Li, S.; Wu, J.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Plasmon-Mediated Synthesis of Silver Triangular Bipyramids. *Angew. Chem.* **2009**, 121 (42), 7927–7931. <https://doi.org/10.1002/ange.200903380>.
- (156) Tavakkoli Yarak, M.; Daqiqeh Rezaei, S.; Middha, E.; Tan, Y. N. Synthesis and Simulation Study of Right Silver Bipyramids via Seed-Mediated Growth Cum Selective Oxidative Etching Approach. *Part. Part. Syst. Charact.* **2020**, 37 (5), 2000027. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202000027>.
- (157) Derkaoui, S. Synthèse Des Ammoniums Quaternaires Par Voie Classique et Sous Irradiation Micro-Onde, Université Dr. Moulay Tahar, Algerie.
- (158) Nithiyantham, U.; Ede, S. R.; Ozaydin, M. F.; Liang, H.; Rathishkumar, A.; Kundu, S. Low Temperature, Shape-Selective Formation of Sb₂Te₃ Nanomaterials and Their Thermoelectric Applications. *RSC Adv.* **2015**, 5 (109), 89621–89634. <https://doi.org/10.1039/C5RA17284E>.
- (159) Kim, M.; Ko, S. M.; Lee, C.; Son, J.; Kim, J.; Kim, J.; Nam, J.-M. Hierarchic Interfacial Nanocube Assembly for Sensitive, Selective, and Quantitative DNA Detection with Surface-Enhanced Raman Scattering. *Anal. Chem.* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01272>.
- (160) Chiu, C. Y.; Chen, C. K.; Chang, C. W.; Jeng, U. S.; Tan, C. S.; Yang, C. W.; Chen, L. J.; Yen, T. J.;
-

-
- Huang, M. H. Surfactant-Directed Fabrication of Supercrystals from the Assembly of Polyhedral Au-Pd Core-Shell Nanocrystals and Their Electrical and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (6), 2265–2275. <https://doi.org/10.1021/ja509044q>.
- (161) Chan, H.; Demortière, A.; Vukovic, L.; Král, P.; Petit, C. Colloidal Nanocube Supercrystals Stabilized by Multipolar Coulombic Coupling. *ACS Nano* **2012**, 6 (5), 4203–4213. <https://doi.org/10.1021/nn3007338>.
- (162) Lee, Y. H.; Lay, C. L.; Shi, W.; Lee, H. K.; Yang, Y.; Li, S.; Ling, X. Y. Creating Two Self-Assembly Micro-Environments to Achieve Supercrystals with Dual Structures Using Polyhedral Nanoparticles. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05102-x>.
- (163) Ross, M. B.; Ku, J. C.; Vaccarezza, V. M.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Nanoscale Form Dictates Mesoscale Function in Plasmonic DNA-Nanoparticle Superlattices. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10 (5), 453–458. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.68>.
- (164) Chen, G.; Gibson, K. J.; Liu, D.; Rees, H. C.; Lee, J. H.; Xia, W.; Lin, R.; Xin, H. L.; Gang, O.; Weizmann, Y. Regioselective Surface Encoding of Nanoparticles for Programmable Self-Assembly. *Nat. Mater.* **2019**, 18 (2), 169–174. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0231-1>.
- (165) Zhang, J.; Santos, P. J.; Gabrys, P. A.; Lee, S.; Liu, C.; Macfarlane, R. J. Self-Assembling Nanocomposite Tectons. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (50), 16228–16231. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11052>.
- (166) Sun, Z.; Ni, W.; Yang, Z.; Kou, X.; Li, L.; Wang, J. PH-Controlled Reversible Assembly and Disassembly of Gold Nanorods. *Small* **2008**, 4 (9), 1287–1292. <https://doi.org/10.1002/smll.200800099>.
- (167) Si, S.; Raula, M.; Paira, T. K.; Mandal, T. K. Reversible Self-Assembly of Carboxylated Peptide-Functionalized Gold Nanoparticles Driven by Metal-Ion Coordination. *ChemPhysChem* **2008**, 9 (11), 1578–1584. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800121>.
- (168) Boterashvili, M.; Shirman, T.; Popovitz-Biro, R.; Wen, Q.; Lahav, M.; Van Der Boom, M. E. Nanocrystallinity and Direct Cross-Linkage as Key-Factors for the Assembly of Gold Nanoparticle-Superlattices. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (52), 8079–8082. <https://doi.org/10.1039/c6cc03352k>.
- (169) Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Carbó-Argibay, E.; Tardajos, G.; Liz-Marzán, L. M. Gemini-Surfactant-Directed Self-Assembly of Monodisperse Gold Nanorods into Standing Superlattices. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48 (50), 9484–9488. <https://doi.org/10.1002/anie.200904118>.
- (170) Alea-Reyes, M. E.; González, A.; Calpena, A. C.; Ramos-López, D.; de Lapuente, J.; Pérez-García, L. Gemini Pyridinium Amphiphiles for the Synthesis and Stabilization of Gold Nanoparticles for Drug Delivery. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 502, 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.064>.
- (171) Angly, J.; Iazzolino, A.; Salmon, J. B.; Leng, J.; Chandran, S. P.; Ponsinet, V.; Désert, A.; Le Beulze, A.; Mornet, S.; Tréguer-Delapierre, M.; et al. Microfluidic-Induced Growth and Shape-up of Three-Dimensional Extended Arrays of Densely Packed Nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, 7 (8), 6465–6477. <https://doi.org/10.1021/nn401764r>.
- (172) Henzie, J.; Grünwald, M.; Widmer-Cooper, A.; Geissler, P. L.; Yang, P. Self-Assembly of Uniform Polyhedral Silver Nanocrystals into Densest Packings and Exotic Superlattices. *Nat. Mater.* **2012**, 11 (2), 131–137. <https://doi.org/10.1038/nmat3178>.
- (173) Seki, T.; Sakuragi, M.; Kawanishi, Y.; Suzuki, Y.; Tamaki, T.; Fukuda, R. ichi; Ichimura, K. “Command Surfaces” of Langmuir-Blodgett Films. Photoregulations of Liquid Crystal Alignment by Molecularly Tailored Surface Azobenzene Layers. *Langmuir* **1993**, 9 (1), 211–218.
-

- <https://doi.org/10.1021/la00025a041>.
- (174) Klajn, R.; Bishop, K. J. M.; Grzybowski, B. A. Light-Controlled Self-Assembly of Reversible and Irreversible Nanoparticle Suprastructures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, 104 (25), 10305–10309. <https://doi.org/10.1073/pnas.0611371104>.
- (175) Irie, M.; Kato, M. Photoresponsive Molecular Tweezers. Photoregulated Ion Capture and Release Using Thioindigo Derivatives Having Ethylenedioxy Side Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (4), 1024–1028. <https://doi.org/10.1021/ja00290a045>.
- (176) Schroer, M. A.; Lehmkuhler, F.; Möller, J.; Lange, H.; Grübel, G.; Schulz, F. Pressure-Stimulated Supercrystal Formation in Nanoparticle Suspensions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9 (16), 4720–4724. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02145>.
- (177) Sacanna, S.; Irvine, W.; Chaikin, P.; Pine, D. Lock And Key Colloids. *Nature* **2010**, 464, 575–578.
- (178) Rycenga, M.; Cogley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3669–3712.
- (179) Liao, C. W.; Lin, Y. S.; Chanda, K.; Song, Y. F.; Huang, M. H. Formation of Diverse Supercrystals from Self-Assembly of a Variety of Polyhedral Gold Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (7), 2684–2693. <https://doi.org/10.1021/ja311008r>.
- (180) Gantapara, A. P.; De Graaf, J.; Van Roij, R.; Dijkstra, M. Phase Diagram and Structural Diversity of a Family of Truncated Cubes: Degenerate Close-Packed Structures and Vacancy-Rich States. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 111 (1), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.015501>.
- (181) Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J. *Frittage : Aspects Physico-Chimiques - Partie 1 : Frittage En Phase Solide*; 1st ed.; Techniques de l'Ingénieur, **2005**.
- (182) Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J. *Frittage : Aspects Physico-Chimiques - Partie 2 : Frittage En Phase Liquide*; 1st ed.; Techniques de l'Ingénieur, **2005**.
- (183) Upadhyaya, G. *Sintered Metallic And Ceramic Materials*; J. Wiley & Sons: Chichester, **2000**.
- (184) Fang, Z. *Sintering Of Advanced Materials*; Woodhead Publishing: Cambridge, **2010**.
- (185) Ndayishimiye, A. Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température: le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique, Université de Bordeaux, Bordeaux, **2017**.
- (186) Buffat, P.; Borel, J. Size Effect On The Melting Temperature Of Gold Particles. *Physical Review A* **1976**, 13, 2287–2298.
- (187) Luo, W.; Hu, W.; Xiao, S. Size Effect On The Thermodynamic Properties Of Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 2359–2369.
- (188) Malvault, G. Détermination expérimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par injection d'un fluide à seuil ou analyse harmonique, Ecole Nationale Supérieurs d'Arts et Métiers, Paris, **2013**.
- (189) Du, Y. K.; Yang, P.; Mou, Z. G.; Hua, N. P.; Jiang, L. Thermal Decomposition Behaviors of PVP Coated

-
- on Platinum Nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99 (1), 23–26.
- (190) Peniche, C.; ZALDiVAR, D.; Pazos, M.; Paz, S.; Bulay, A. Study of the Thermal Degradation of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by Thermogravimetry–FTIR. 9.
https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/ashland_polymers/pvp_polymers_brochure.pdf (accessed Mar 31, 2021).
- (192) Wang, G.; Xiao, H.; Zhang, S.; Qiu, J.; Li, H.; Yang, M.; Ma, S.; Komarneni, S. Synthesis and Characterization of a Dual-Cation Organomontmorillonite Nanocomposite. **2018**, 13.
- (193) Liu, Y.; Zhong, Q.; Zhang, T. Preparation of Cationic Surfactant Intercalated Graphene Oxide and Quantitative Determination of the Interlamellar Spacing. 9.
- (194) Vanrompay, H.; Bladt, E.; Albrecht, W.; Béché, A.; Zakhozheva, M.; Sánchez-Iglesias, A.; Liz-Marzán, L. M.; Bals, S. 3D Characterization of Heat-Induced Morphological Changes of Au Nanostars by Fast in Situ Electron Tomography. *Nanoscale* **2018**, 10 (48), 22792–22801. <https://doi.org/10.1039/C8NR08376B>.
- (195) Albrecht, W.; Bladt, E.; Vanrompay, H.; Smith, J. D.; Skrabalak, S. E.; Bals, S. Thermal Stability of Gold/Palladium Octopods Studied in Situ in 3D: Understanding Design Rules for Thermally Stable Metal Nanoparticles. *ACS Nano* **2019**, 13 (6), 6522–6530. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00108>.
- (196) Ding, Y.; Fan, F.; Tian, Z.; Wang, Z. L. Sublimation-Induced Shape Evolution of Silver Cubes. *Small* **2009**, 5 (24), 2812–2815. <https://doi.org/10.1002/sml.200901189>.

Title: Development of a silver nanocubes-based formulation for semi-conductor integration by low temperature sintering

Abstract:

Metallic interconnection materials are of high interest in numerous power electronic packaging applications. The manufactured components are more and more efficient in terms of calculation execution and the packaging must adapt in order to avoid the limitation of the data transfer. All of the studies aim to improve electrical and thermomechanical performances while taking into account the current environmental context which aims to limit substances harmful to humans and the environment. For this, new methods of integrating semiconductor dies on a dielectric substrate are being developed. Among them, sintering stands out as a promising alternative. It makes it possible to produce a dense and robust metallic junction at low temperature, compatible with a higher operating temperature. Sintering based on micro- and/or nano-silver particles is the best known in view of its excellent mechanical, thermal and electric properties. The particles can be densified using a heat treatment, at a temperature which is much lower than the melting temperature of bulk silver, in a few hours, with or without pressure. This approach is marketed in the form of sinter paste, the deposition of which can be carried out by screen printing and the sintering cycle carried out in air. In this study, we explore how the design parameters of nanoparticles can be modified to increase the efficiency of sintered Ag technology.

We investigated the potential of a paste based on silver nanocubes well-calibrated in size and shape to achieve thick silver joints, sintered at low temperature and pressureless. Silver nanocubes of different sizes were produced by wet colloidal approaches in polyol and aqueous mediums. Their thermal stability was investigated at the single particle level and for assemblies of multiple particles. Their integration into a printable paste allowed a reduction in the sintering temperature at ambient pressure during sintering cycles. Tests were performed for various electronics package designs: opened/closed configurations, as well as using an electrical demonstrator. Reducing the surface curvature and the related surface energies provides the diffusion of atoms to neighboring particles during sintering. The cubic morphology promotes density and increases the contact surface area of neighboring Ag particles promoting diffusion and sintering. Thus, the manufactured pastes allowed to achieve metallic interconnection at lower temperature commercial technologies.

Keywords: Silver, nanoparticles, sintering, low-temperature, pressureless, electronic packaging

Titre : Développement d'une formulation à base de nanocubes d'argent pour l'interconnexion de composants électroniques par frittage basse température.

Résumé :

Le packaging des composants à semi-conducteurs représente aujourd'hui une part importante de la recherche et du développement de microsystèmes électroniques. Les composants fabriqués sont de plus en plus performants en terme d'exécution de calcul et le packaging doit s'adapter afin de ne pas être un frein au transfert de données. L'ensemble des études vise à améliorer les performances électriques et thermomécaniques tout en tenant compte du contexte environnemental actuel qui vise à limiter de substances nocives pour l'homme et l'environnement. Pour cela, de nouveaux procédés d'intégration de puces semi-conductrices sur substrat diélectrique sont développés. Parmi les technologies d'intégration récemment envisagées, le frittage est un procédé très prometteur. Il permet, en effet, de réaliser une jonction métallique dense à des températures suffisamment basses pour l'électronique. Le frittage de micro- et/ou nanoparticules d'argent est le plus connu au regard de ses excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Des particules de dimension nanométrique peuvent être, en effet, densifiées, à l'aide d'un traitement thermique dont la température est bien inférieure à la température de fusion de l'argent massif, en quelques heures, avec ou sans application d'une contrainte. Cette approche est commercialisée sous forme de pâte à fritter, dont le dépôt peut être effectué par sérigraphie ou dispense. Dans cette étude, nous explorons comment la morphologie des particules d'argent permet d'abaisser la température de frittage.

Ce travail repose sur le développement d'une pâte à fritter, constituée de nanocubes d'argent calibrés en taille, pour l'intégration de semi-conducteurs à basse température. Des nanocubes d'argent de tailles diverses ont été préparés, par synthèse colloïdale, en milieu polyol ou aqueux. Leur stabilité thermique a été examinée, à l'échelle d'un objet unique et d'une collection de particules. L'élaboration de pâtes concentrées en nanocubes d'argent a permis de diminuer significativement la température du procédé. Des essais de frittage ont été menés dans différentes configurations: système ouvert ou fermé, ainsi qu'au sein d'un démonstrateur électrique. La morphologie cubique accroît la réactivité des particules au niveau des coins et des arêtes et favorise une organisation compacte des objets avant l'étape de frittage. Cela augmente leur surface de contact et le processus de frittage entre particules voisines. Ainsi, les pâtes fabriquées à base de nanocubes permettent de réaliser des interconnexions métalliques à plus basse température que les technologies actuellement sur le marché.

Mots-clés : Argent, nanoparticules, frittage, basse température, sans pression, packaging électronique



Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux
UMR – 5026
87, Avenue du Docteur Schweitzer
33608 PESSAC (France)



CEA – Leti
Minatec
17, Avenue des Martyrs
38054 GRENOBLE (France)
