



HAL
open science

Les composés intermétalliques du système Ag-Sn et l'électronique de puissance

Roland Mahayri

► **To cite this version:**

Roland Mahayri. Les composés intermétalliques du système Ag-Sn et l'électronique de puissance. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2021. Français. NNT : 2021PA131091 . tel-04197963

HAL Id: tel-04197963

<https://theses.hal.science/tel-04197963v1>

Submitted on 6 Sep 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.

Les composés intermétalliques du système Ag-Sn et l'électronique de puissance

Thèse de doctorat de l'Université Sorbonne Paris Nord

Unité de recherche: Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux
UPR3407 - CNRS

École doctorale N°146 (Galilée)
Sciences, technologies et santé
Spécialité de doctorat: Sciences des matériaux

Thèse présentée et soutenue à Villetaneuse, le 13 décembre 2021

Par

Roland MAHAYRI

Composition du Jury

Mme Mireille RICHARD-PLOUET

Directeur de Recherche au CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel
(IMN), Université de Nantes

Rapporteur

M. Jean-Yves PIQUEMAL

Professeur des Universités, ITODYS, Université de Paris

Rapporteur

Mme Silvana MERCONE

Professeur des Universités, GREMAN, Université de Tours

Examineur/
(présidente du jury)

M. Fabien GIOVANNELLI

Maître de Conférence HDR, GREMAN, Université de Tours

Examineur

M. Jean Michel MORELLE

Ingénieur de Recherche à Valéo

Invité

M. Ky-Lim TAN

Ingénieur de Recherche à Valéo

Invité

M. Noureddine JOUINI

Professeur des Universités Émérite, LSPM, Université Sorbonne Paris Nord

Directeur de thèse

M. Frédéric SCHOENSTEIN

Professeur des Universités, LSPM, Université Sorbonne Paris Nord

Directeur de thèse

Résumé

Au cours des deux dernières décennies, la croissance des applications électroniques de puissance a été remarquable en raison de développement des dispositifs de commutation très rapides, fonctionnant à haute température et à haute puissance, couplée à l'utilisation d'algorithmes de contrôle numérique avancés. Aujourd'hui, l'électronique de puissance est une technologie mature mais nécessite une forte exploration de nouveaux matériaux (sans plomb) et de nouvelles techniques d'assemblage pour répondre aux besoins industriels et pour assurer l'intégrité du signal électrique, la bonne tenue mécanique et l'évacuation de la puissance dissipée de la puce au sein du module de puissance.

Les alliages métalliques sont largement utilisés dans un grand nombre d'applications. On y distingue les composés intermétalliques qui présentent des propriétés physiques et structurales dont certaines sont déjà à la base de plusieurs applications (stockage d'hydrogène, aubes de turbines...). Le présent travail concerne les composés intermétalliques existant dans le système Ag-Sn et leur potentielle utilisation en l'électronique en tant que matériaux d'attache permettant l'adhésion de la puce au substrat formant le module de puissance.

Le premier axe de ce travail concerne la synthèse en milieu polyol du composé intermétallique Ag_3Sn et d'un composé de formule chimique $\text{Ag}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}$ appartenant à la solution solide de composition étroite située entre 9 et 16 at.% Sn appelée solution solide ζ . Ces deux phases correspondent à deux points invariants péritectiques (480 et 724°C).

Le deuxième axe de ce travail a été consacré à la consolidation par SPS des poudres de la phase Ag_3Sn sous forme de matériaux massifs dans l'objectif d'éprouver l'effet de la nature de la microstructure obtenue sur l'évolution des propriétés de transport électrique et thermique ainsi que sur les caractéristiques mécaniques de ces composés consolidés.

Le troisième axe est dévolu à l'utilisation des particules submicroniques de la phase Ag_3Sn en tant que matériau d'attache pour l'assemblage des éléments du module de puissance. Le procédé alternatif utilisé est le frittage par thermo-compression de ces particules intercalées sous forme de pâtes entre la puce et le substrat. Tous les échantillons (Puce/Joint/Substrat) consolidés ont fait l'objet d'essais de cisaillement ainsi que d'autres tests de fiabilité en vue de juger de la qualité d'adhésion de la puce au substrat via le matériau d'attache.

Mots clés: Composés intermétalliques Ag-Sn, procédé polyol, frittage SPS, frittage Die-bonding.

Abstract

Over the past two decades, the growth of power electronics applications has been remarkable due to the development of very fast high temperature and high power switching devices coupled with the use of advanced digital control algorithms. Today, power electronics is a mature technology but still require a strong exploration of new materials and new assembly techniques to meet industrial needs and to ensure the integrity of the electrical signal, the good mechanical resistance and the evacuation of the dissipated power of the chip within the power module.

Metal alloys are widely used in a large number of applications. We can distinguish intermetallic compounds which have particular physical and structural properties, some of which are already the basis of several applications (hydrogen storage, turbine blades, etc.). The present work concerns the intermetallic compounds existing in the Ag-Sn system and their potential use in electronics as attachment materials allowing the adhesion of the chip to the substrate forming the power module.

The first axis of this work concerns the synthesis in polyol medium of the intermetallic compound Ag_3Sn and of a compound of chemical formula $\text{Ag}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ belonging to the solid solution of narrow composition located between 9 and 16 at.% Sn called solid solution ζ . These two phases correspond to two peritectic invariant points (480 and 724 °C).

The second axis of this work is devoted to the consolidation by SPS of Ag_3Sn powders in the form of bulk materials with the objective of testing the effect of the nature of the microstructure obtained on the evolution of transport properties, electrical and thermal, as well as on the mechanical characteristics of these consolidated compounds.

The third axis is devoted to the use of submicronic particles of the Ag_3Sn phase as a binding material for the assembly of the elements of the power module. The alternative process used is the sintering by thermo-compression of these particles interposed in the form of pastes between the chip and the substrate. All consolidated samples (Chip / Joint / Substrate) have been subjected to shear tests as well as other reliability tests in order to judge the quality of adhesion of the chip to the substrate via the attachment material.

Keywords: Ag-Sn intermetallic compounds, polyol process, SPS sintering, Die-bonding sintering.

Remerciements

La présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de certaines personnes, le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude. Leur générosité, leur bonne humeur ainsi que leur intérêt manifesté à l'égard de mon travail de recherche m'ont permis de progresser dans cette phase aussi bien instructive que délicate.

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM, USPN) et le centre R&D CDA-Geeds de la société VALEO (Créteil). Je tiens à remercier Khaled Hassouni, ancien directeur du LSPM, et Dominique Vrel, directeur actuel, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir donné les moyens d'accomplir ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mireille Richard-Plouet, de l'Université de Nantes, et à Jean-Yves Piquemal, de l'Université de Paris, d'avoir accepté la tâche de rapporter sur ce travail. Je tiens à remercier aussi particulièrement Silvana Mercone et Fabien Giovannelli d'avoir accepté de faire partie du Jury de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Frédéric Schoenstein pour son encouragement, sa patience et la réelle qualité de tous nos échanges qui m'ont été très précieux depuis le premier jour de la thèse. Je tiens à le remercier pour ses conseils avisés, sa pédagogie, son bon exemple et pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Nouredine Jouini d'avoir également accepté la direction scientifique de ce travail. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Je tiens à le remercier pour son soutien et la qualité de nos partages pendant toutes ces années.

La rédaction d'un manuscrit de thèse n'est jamais aisée, non plus au milieu de la crise d'épidémie de COVID ! Je leur exprime ma reconnaissance pour leur grande disponibilité et leur respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je leur ai adressés.

Un grand Merci va encore à Silvana Mercone pour son soutien et son encouragement jusqu'aux derniers moments de ce travail. Je tiens à la remercier chaleureusement pour ses

multiples conseils et pour toutes ses aides qui font parties de ce travail. Je tiens aussi à remercier Fabien Giovannelli pour ses conseils scientifiques et ses aides dans les mesures de transport thermique.

Cette thèse est en partenariat avec Valéo. Je remercie très chaleureusement Jean-Michel Morelle pour sa confiance, ses conseils et d'avoir dirigé les grandes lignes tout au long de la thèse. Un grand Merci à Ky-Lim Tan pour sa grande disponibilité et son soutien, pour les heures innombrables passées entre réunions et conseils qui m'ont beaucoup aidées et aiguillées.

Mes remerciements vont aussi à Benjamin Villeroy, de l'ICMPE, pour ses aides en frittage SPS et pour les échanges amicales et scientifiques. Je tiens à remercier Ovidiu Brinza pour les formations en microscopie électronique et tout le temps qu'il m'a accordé. Toute ma reconnaissance va également à Valérie Bockélée pour ses aides en diffraction des rayons X et en polissage mécanique des échantillons. Un grand Merci à Mohamed Bousnina pour toutes ses aides et son apport à ce travail. Je tiens également à remercier Brigitte Leridon, de l'ESPCI de Paris, pour sa contribution scientifique.

Mes sincères remerciements vont à tous mes collègues, mes amis et à tous ceux qui, à leur manière, ont contribué à l'accomplissement de ce travail, pour les sympathies et leurs amabilités. Avec eux les années se sont écoulées dans un environnement agréable et chaleureux. Je remercie Mary, Katy, Samir, Guy, Sandrine, Nathalie, Crystal, Virgile, Alex, Patrick, Maria, Cherif, Mamadou... Je tiens à remercier tout l'équipe des doctorants, avec qui j'ai partagé de nombreux rires, des pauses café et également pour leur soutien. Je remercie en particulier Hugo, Fatma, Miguel, Lino, Khoulood, Huyen, Pauline, Salima, Yan, Ahmed, Katia, Annika, Damia, Paula, Enrico, Moustapha, Marie-Charlotte, Benoît, Chaima.... Je tiens à remercier mes ami(e)s : Marianne, Peter, Jacques, Sheila, Thérèse, Sébastien... Vos encouragements étaient très fructueux. Je vous exprime ma profonde gratitude.

Je ne remercierai jamais assez ma famille pour leur écoute et leur soutien, en particulier mes parents, Najoua et Antoine, sans eux la mission aurait été 'impossible'. Merci à mes deux frères Alain et Amine et à ma sœur Nathalie pour leur présence à mes côtés. Je leur remercie aussi pour la fameuse expression 'c'est la dernière ligne droite' qui n'a cessé de se répéter au cours des derniers mois. Merci à vous tous qui considèrent mon succès comme le vôtre.

Je remercie Dieu, dans qui j'ai mis ma confiance et mon espérance pour pouvoir traverser les moments difficiles, de m'avoir appris que je suis son collaborateur et que lui me précède en toute bonne chose, de m'avoir fait grandir au cours de ces années de thèse au niveau moral et scientifique, et tout cela gratuitement.

Table des Matières

Résumé	i
Abstract	ii
Remerciements	iii
Table des Matières	v
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Introduction	1
Chapitre 1 L'électronique de puissance: Enjeux et innovations	5
I- Introduction	7
II- Constituants principaux d'un module de puissance et procédé d'assemblage le plus courant	8
II.1- Principaux constituants	8
II.2- Le brasage: généralités.....	10
II.3- Alliage le plus utilisé: L'eutectique Sn63Pb37.....	12
III- Enjeux et limites du module de puissance type (Puce en Si et matériau d'attache en alliage Pb-Sn).....	13
III.1- Nouveaux besoins: dispositifs fonctionnant à haute température (semi-conducteur- matériau d'attache)	13
III.2- Matériaux utilisés devant respecter l'environnement et ne présentant pas de risque pour la santé	15
IV- Alternatives.....	16
IV.1 - Brasures sans plomb présentant un point de fusion élevé :	16
IV.2- TLPB: description et limites.....	25
IV.3- Le frittage de l'argent: avantages et limites	28
IV- Alternative de ce travail: Assemblage à l'état solide: Frittage de composés intermétalliques finement divisés	30
IV.1- Exposé des motifs.....	30

IV.2- Système choisi	31
V- Conclusion	32
Chapitre 2 Matériels et Méthodes	33
I - Matériels pour la synthèse des matériaux métalliques en milieu polyol	36
II- Techniques de caractérisation de la structure et de la microstructure.....	36
II.1- Diffraction des rayons X et affinement Rietveld	36
II.2- Imagerie par Microscope optique	37
II.3- Imagerie par MEB.....	38
II.4- Imagerie par MET	39
II.5- Analyse thermo-Différentielle/Analyse Thermo-Gravimétrique.....	40
II.6- Mesure de densité	41
III- Mise en forme par Die bonder et par SPS	42
III-1 Frittage par SPS	42
III-2 Consolidation par Die-Bonder	43
IV- Techniques de caractérisation des propriétés mécaniques et de transport	45
IV-1 Résistances au cisaillement	45
IV.2- Micro-dureté Vickers	46
IV.3- Nano-indentation	46
IV.4- Microscopie acoustique à balayage (CSAM).....	47
IV.5- Mesures de la conductivité thermique.....	48
IV.6- Mesures de la résistivité électrique	50
Chapitre 3 Le procédé polyol et la synthèse des composés intermétalliques du système Ag-Sn.....	53
I- Introduction	55
II- Mécanismes de formation des matériaux finement divisés par voies de chimie douce.....	56
II.1- Chimie douce et élaboration des matériaux inorganiques	56
II.2- Nucléation et croissance en solution.....	56
II.3- Séparation des étapes	56
II.4- Stabilisation des particules.....	58
III- Le procédé polyol	59
IV- Synthèse des composés existant dans le système Ag-Sn par le procédé polyol : Aperçu bibliographique	60
IV.1- Synthèse des particules d'argent par le procédé polyol.....	60
IV.2- Synthèse des particules d'étain par le procédé polyol.....	62

IV.3- Synthèse des alliages dans le système Ag-Sn.....	63
V- Points d'amélioration du protocole de synthèse de Ag ₃ Sn pur.....	67
V.1- Introduction.....	67
V.2- Synthèse selon le protocole de P. Canaud	67
V.3- Points d'améliorations du protocole de synthèse proposé par P. Canaud ..	71
VI- Synthèse d'une phase ζ appartenant à la solution solide hexagonale riche en argent	90
VI.1- Influence du ratio Ag/Sn (Précurseur SnCl ₂)	90
VI.2- Influence du ratio Ag/Sn (Précurseur SnAc).....	95
VI.3- Influence du ratio NaBH ₄ /Sn.....	100
VII- Retour sur la structure de la phase Ag ₃ Sn et hypothèse structurale pour la phase ζ	105
VII.1- Structure de la phase Ag ₃ Sn.....	105
VII.2- Hypothèse structurale pour la phase ζ	108
VIII- Discussion.....	111
IX- Conclusion.....	114
Chapitre 4 Nanostructuration des poudres submicroniques de composition Ag ₃ Sn sous forme de matériaux massifs.....	117
I- Introduction	119
I.1- Contexte et objectifs	119
I.2- Compaction par SPS.....	120
II- Partie 1: Microstructure des échantillons massifs (microstructure vs paramètres d'élaboration)	122
II.1- Étude dilatométrique et méthode de travail	122
II.2- Influence de la température.....	124
II.3- Influence de la pression	131
II.4- Influence du temps de palier de frittage sur les propriétés microstructurales des massifs de composition Ag ₃ Sn.....	144
II.5- Conclusion: synthèse des différents résultats.....	147
III- PARTIE 2: Propriétés de structure et de conduction des massifs (propriétés vs microstructure)	148
III.1- Micro-dureté	148
III.2- Mesures thermiques	152
III.3- Mesures de résistivité électrique.....	157
IV- Conclusion du chapitre	164

Chapitre 5 Le composé intermétallique Ag ₃ Sn comme matériau d'attache en module de puissance: Mise en forme par Die-bonder et caractérisation	169
I- Introduction	171
II- Les pâtes utilisées: Caractérisations.....	171
II.1- Pâte Ag commerciale (Alpha).....	172
II.2- Pâte Ag ₃ Sn (LSPM)	173
II.3- Pâtes Ag ₃ Sn (Heraeus).....	176
III- Matériels et protocoles.....	179
III.1- Machine et Protocoles de frittage	179
III.2- Matériels	180
IV- Frittage par Die bonder et caractérisation	181
IV.1- Frittage et mesure de la résistance au cisaillement (Rc).....	181
IV.2- Mécanisme de consolidation: résultats et discussion	188
V- Autres caractéristiques	197
V.1- Porosité	197
V.2- Nano-indentation : Module de Young et dureté (P6)	200
V.3- Microdureté et Résistivité électrique	205
VI- Discussion générale	207
VII- Conclusion.....	213
Conclusion générale	215
Annexes.....	221
Annexe_Chapitre 3	223
Niveau 2	223
Niveau 3	224
Niveau 6	225
Niveau 7	226
Annexe_Chapitre 5	227
Déliantage de la pâte LSPM.....	227
Déliantage de la pâte H2	228
Echantillon P6.....	230
Echantillon M6.....	231
Bibliographie.....	233

Table des figures

1.1 - Marché des modules de puissance entre 2011 et 2020 [Yol13].....	7
1.2 - Les applications de l'électronique de puissance [Rob13].....	8
1.3 - Structure schématique d'un module de puissance classique [Riv14].....	8
1.4 - Étapes schématisées d'un brasage en utilisant une couche compactée [Lis15].....	10
1.5 - Brasage par utilisation d'un 'solder balls' [Lis15]	10
1.6 - Les mouillages forts ou faibles [Fle]	11
1.7 - Diagramme de phase Pb-Sn [Sio19].....	12
1.8 - Diagramme de phase Ag-Pb [Met21]	12
1.9 - Comparaison des propriétés des semi-conducteurs [Rou11].....	14
1.10 - Diagramme de phase de l'alliage Ag-Bi [Nist1].....	16
1.11 - Diagramme de phase de l'alliage Zn-Sn [ZMN12, CWL+06; MDG+85]	17
1.12 - Diagramme de phase de l'alliage Cu-Sn [Nist2; CWL+06]	18
1.13 - Diagramme de phase Sb-Sn [Oka12].....	19
1.14 - Diagramme de phase Ag-In [WLL13].....	20
1.15 - Diagramme de phase Au-Sn [Oka07]	21
1.16 - Diagramme de phase Ag-Sn [LAJ14].....	22
1.17 - Principe du TLPS. Croissance de composé IMC par TLPS (haut: par couches métalliques; bas: par utilisation des billes ou pate. [GMM+16].....	26
1.18 - Schématisation des différents stades du frittage [AB05].....	28
1.19 - Illustration des étapes du frittage [Ber93].....	28
2.1 - Dispositifs expérimentaux pour des différents volumes de production de poudre Ag ₃ Sn par le procédé polyol (500 mL, 2000mL, 5000 mL respectivement de gauche à droite)	35
2.2 - Image du diffractomètre INEL Co Equinox 1000 [Ine18].....	37
2.3 - Image du microscope optique ZEISS AXIO Scope A1	37
2.4 - A: Microscope électronique à balayage (modèle ZEISS TM SUPRA 40 VP); B: Détections des électrons dans la chambre du microscope	38
2.5 - Microscope électronique en transmission présent au LSPM – Modèle : MET 200 KV JEM 2011 (JEOL, 2004).....	39
2.6 - a: Image de l'appareil ATD/ATG; b: Image des creusets en alumine utilisés.....	41
2.7 - Balance KERN ALS/PLS-A01; Mesure de densité (méthode d'Archimède)	41
2.8 - Pycnomètre de modèle AccuPyc II 1340 [Mic18].....	42
2.9 - Machine pour le frittage par SPS (modèle Dr. Sinter LAB Series SPS-515S) [Pil20]..	43
2.10 - Machine pour la consolidation par Die-bonder (modèle T3000-FC3 de Tresky)	44

2.11 - Composition d'une pâte à base de poudre métallique (gauche); Profile de frittage (droite) [Zha05].....	45
2.12 - Machine pour les tests de cisaillement (modèle XYZtec Condor Sigma) [Can17].....	45
2.13 - Machine pour les tests de micro-dureté Vickers (modèle DuraScan-Struers).....	46
2.14 - Machine pour la nano-indentation (modèle Hysitron TI950).....	47
2.15 - Tests CSAM sur des échantillons obtenus par Die-bonder	48
2.16 - Mécanisme de mesure de la diffusivité thermique par Flash Laser [Net21]	49
2.17 - Appareil de mesure de la diffusivité thermique par Flash Laser [Net21].....	49
2.18 - Différentes configurations pour la technique des 4 pointes	50
2.19 - Appareil de mesure de la résistivité électrique par la technique des 4 pointes.....	51
2.20 - Appareil de mesure de la résistivité électrique par la technique PPMS	51
2.21 - Modèle du Puck utilisé pour la mesure de la résistivité électrique.....	52
3.1 - Mécanisme de formation de particules uniformes en solution: courbe I: nucléation unique et croissance uniforme par diffusion (modèle classique de LaMer et Dinegar); courbe II: nucléation, croissance et agrégation de plus petites sous-unités; courbe III: nucléation multiple et croissance par mûrissement d'Ostwald. [TVA+00]	57
3.2 - Images MEB des nanoparticules d'Ag pour différentes concentrations en PVP : (a) 0,045 M, (b) 0,45 M, (c) 1,35M.....	61
3.3 - NPs argent de forme pyramidale.....	61
3.4 - Image MET des Nanobars d'Ag	61
3.5 - Image MET des nanoparticules Sn + distribution de taille.....	62
3.6 - NPs Sn synthétisés à 100°C - 15 min (taille moyenne = 11,3 nm avec $\sigma \leq 8,5\%$).....	63
3.7 - MET et DSC des particules Sn@Ag [CCL15]	64
3.8 - MET: (a) 80Ag-20Sn, (b) 60Ag-40Sn, (c) 40Ag-60Sn et (d) 20Ag-80Sn [JJK+12]	65
3.9 - Analyse quantitative par EDX de la poudre Ag ₃ Sn.....	66
3.10 - Thermogramme DSC de la poudre Ag ₃ Sn.....	66
3.11 - Diagramme de rayons X de la poudre Ag ₃ Sn	66
3.12 - Image MEB des particules Ag ₃ Sn.....	66
3.13 - Distribution de la taille des particules.....	66
3.14 - Diffractogrammes des essais C01, C02, C03, C04 et C05	69
3.15 - Images MEB-FEG des essais C01, C02, C03, C04 et C05.....	70
3.16 - Diffractogrammes des étapes du niveau 1	72
3.17 - Thermogrammes des étapes du niveau 1	72
3.18 - Images MEB-FEG des poudres du niveau 1	73
3.19 - Diffractogrammes des étapes C21, C14 et C22	75
3.20 - Thermogrammes des étapes C21, C14 et C22	75
3.21 - Diffractogrammes des étapes C23, C24, et C25	75
3.22 - Thermogrammes des étapes C23, C24, C25	75
3.23 - Image MEB-FEG et dispersion de la taille des particules de C24.....	76
3.24 - Diffractogrammes des étapes C31, C24, C32 et C33	77
3.25 - Thermogrammes des étapes C31, C24, C32 et C33	77
3.26 - Image MEB-FEG et dispersion de la taille des particules de C32.....	77
3.27 - Images MEB-FEG des poudres des étapes C32 et A41.....	79

3.28 - Diffractogrammes de C32 et C51	80
3.29 - Diffractogrammes de A41, A52, A53 et A54	80
3.30 - Thermogrammes de C32 et C51	81
3.31 - Thermogrammes de C32 et C51	81
3.32 - Images MEB-FEG des poudres des étapes du niveau 5	82
3.33 - Images MEB-FEG des poudres C32, C61 et C62.....	84
3.34 - Images MEB-FEG des poudres A41, A63 et A64.....	85
3.35 - Images MEB-FEG et dispersion des tailles des particules A64 et A72.....	87
3.36 - Thermogrammes des étapes C24, C25 et C26.....	91
3.37 - Thermogrammes des essais C27, C28, C29, C29+ et C29++.....	91
3.38 - Diffractogrammes des étapes C24, C25 et C26.....	92
3.39 - Diffractogrammes des étapes C27, C28, C29, C29+ et C29++.....	92
3.40 - Diagramme de phase et projection qui correspond au % at. Sn de C27 [LAJ14].....	93
3.41 - Images MEB-FEG des poudres des étapes C24, C25 et C26.....	94
3.42 - Images MEB-FEG des poudres des étapes C27, C28, C29, C29+ et C29++.....	95
3.43 - Thermogrammes des étapes du niveau 10.....	96
3.44 - Diffractogrammes des étapes du niveau 10.....	97
3.45 - Images MEB-FEG des poudres des étapes du niveau 10.....	99
3.46 - Thermogrammes des étapes du niveau 11.....	101
3.47 - Images MEB-FEG des particules obtenues en C112.....	101
3.48 - Images MET des particules de C112: Analyses élémentaire et quantitative (1).....	102
3.49 - Images MET des particules de C112: Analyse élémentaire et quantitative (2).....	103
3.50 - Diffractogrammes des essais du niveau 11.....	104
3.51 - Diffractogrammes des essais du niveau 11.....	106
3.52 - (haut) Ag ₃ Sn: Affinement en symétrie orthorhombique seule, groupe d'espace Pmmn; (bas) Ag ₃ Sn: Hypothèse de la présence des deux variétés allotropiques orthorhombique et hexagonale (groupes d'espace Pmmn et P63/mmc).....	107
3.53 - C112 affinement : P63/mmc (haut); C112 affinement : Pmmn (milieu); C112 affinement : présence variété hexagonale et variété orthorhombique (bas).....	110
3.54 - La concentration électronique e/a en fonction de la fraction molaire de l'étain.....	112
3.55 - Paramètre a _n en fonction de (e/a).....	114
3.56 - Paramètre b _o en fonction de (e/a).....	114
4.1 - Principe du SPS.....	121
4.2 - Mécanismes mis en jeu entre deux grains (LBH06).....	121
4.3 - Profil pression/température en fonction du temps.....	122
4.4 - Profil de température, pression et déplacement en z en fonction du temps.....	122
4.5 - Courbe de déplacement en fonction de la température.....	123
4.6 - Choix des paramètres de frittage.....	124
4.7 - Cycles de frittage par SPS pour S200B5 (gauche), S300B5 (milieu) et S390B5 (droite).....	125
4.8 - a: déplacement en fonction de la température (gauche); b: vitesse de retrait (dérivée du déplacement z en fonction du temps) en fonction de la température (droite).....	125
4.9 - Diffractogrammes des massifs S200B5, S300B5, S350B5 et S390B5.....	126
4.10 - Thermogrammes des massifs S200B5, S300B5, S350B5 et S390B5.....	126

4.11 - Image MEB et tailles des grains de la poudre Ag_3Sn (avant frittage)	128
4.12 - Images MEB et tailles des grains de S200B5	128
4.13 - Images MEB et tailles des grains de S300B5	129
4.14 - Images MEB et tailles des grains de S390B5	129
4.15 - Cycles de frittage pour (de gauche à droite): S390A5, S390B5, S390C5 et S390D5 .	131
4.16 - Courbes dilatométriques	132
4.17 - Diffractogrammes des massifs frittés à 390°C sous des pressions de 5, 20, 50 et 100 Mpa	133
4.18 - Thermogrammes des massifs frittés à 390°C sous des pressions de 5, 20, 50 et 100 Mpa	134
4.19 - Images MEB des échantillons S390A5, S390B5, S390C5 et S390D5.....	135
4.20 - Cycles de frittage des poudres mis en forme à 300°C	137
4.21 – a : courbes dilatométriques (gauche) ; b : vitesse de retrait (dérivée du déplacement z en fonction du temps) en fonction de la température. (droite).....	138
4.22 - Diffractogrammes des massifs S300A5, S300B5, S300C5 et S300D5	139
4.23 - Thermogrammes des massifs S300A5, S300B5, S300C5 et S300D5	140
4.24 - Images MEB et taille des grains des échantillons S300A5, S300B5, S300C5 et S300D5	142
4.25 - Diffractogrammes des massifs S390B5, S390C5 et S390D5	144
4.26 - Thermogrammes des massifs S390B5, S390C5 et S390D5	145
4.27 - Images MEB et taille des grains des échantillons S300B5, S300B10, S390B5 et S390B15.....	146
4.28 - Taille moyenne des grains en fonction de la densité relative	148
4.29 - Microdureté en fonction de la densité relative et de la taille des grains	149
4.30 - Les empreintes des indents pour différents états de surface	150
4.31 - Mesures de diffusivité thermique en température. Effet de la microstructure.....	153
4.32 - Diffusivité thermique en fonction de la densité relative de l'échantillon pour différentes températures.....	154
4.33 - Conductivité thermique (valeurs approximatives et réelles) en fonction de la densité relative pour différentes températures de chauffage.....	155
4.34 - Mesures de résistivité en fonction de la température.....	158
4.35 - Résistivité en fonction de la température et ajustement des courbes avec les modèles reportées issus de la littérature pour les échantillons S300B5 et S390B5 dans deux intervalles de température différents.....	161
4.36 - Résistivité résiduelle en fonction de la taille des grains	162
4.37 - Dépendance du coefficient α en fonction de la taille des grains	162
4.38 - Dépendance du coefficient α en fonction de ρ_0	162
5.1 - Images MEB et taille moyenne des particules Ag (pâte alpha); Analyse thermogravimétrique (ATG) de la pâte Alpha.....	173
5.2 - Analyses ATG de la pâte Ag_3Sn (LSPM).....	175
5.3 - Application de la pâte Ag_3Sn sur substrat Cu et Cu/Ag	175
5.4 - Images MEB de la poudre Ag_3Sn et de la pâte LSPM après déliantage à 150°C pendant 10 min.....	175

5.5 - Analyses EDX de la poudre Ag ₃ Sn et de la pâte Ag ₃ Sn après déliantage à 150°C pendant 10 min.....	176
5.6 - ATD-ATG de la pâte H2.....	177
5.7 - Images de la pâte H2 après déliantage (gauche: sous O ₂ , droite: sous N ₂).....	177
5.8 - Enceinte de déliantage (étuve) avec contrôle de gaz ambiant	178
5.9 - DRX de la pâte H2 après déliantage à 130°C pendant 10min sous air et sous Ar.....	178
5.10 - Image MEB après déliantage de la pâte H2 à 130°C pendant 10 min.....	179
5.11 - Enceinte de frittage sous gaz (O ₂ ou N ₂) (gauche); Profil de température de frittage en fonction du temps (droite).....	179
5.12 - Figure comparative des tests de cisaillement après frittage de la pâte Alpha.....	182
5.13 - Exemples de courbes d'essais de cisaillement en fonction du temps	183
5.14 - Microscopie optique de (a) A16, (b) A18 et (c)A21 après tests de cisaillement.....	183
5.15 - Représentation des moyennes de valeurs pour H1 et H2.....	188
5.16 - Microscopie électronique en transversal d'un échantillon obtenu par frittage de la pâte Ag Alpha à 300°C-10 MPa-5min.....	192
5.17 - Image MEB et Analyse EDX en microsection de S14	193
5.18 - Cartographie élémentaire de S14	194
5.19 - Observation en EBSD de S14 (300°C - 10 MPa - 5 min).....	195
5.20 - Microscopie optique de S14, P6 et M6.....	199
5.21 - Image optique des essais des deux séries horizontales (P1 à P6) à 25°C	200
5.22 - Image optique des essais des 2 séries verticales (P7 à P18) à 25°C	200
5.23 - Déplacement de l'indenteur en profondeur pour une force appliquée de 2500µN à 25°C. Gauche (Série 1 et 2), Droite (Série 3 et 4)	201
5.24 - Image optique des essais des deux séries P15 et P16 à 200°C	202
5.25 - Déplacement de l'indenteur en profondeur à 200°C. Force appliquée: 2500µN. Série P15 (gauche), Série P16 (droite).....	202
5.26 - Image optique des essais de la série P17 à 300°C	203
5.27 - Déplacement de l'indenteur en profondeur à 300°C pour une force appliquée de 2500µN (série P17)	203
5.28 - Valeurs moyennes de E et H par série (à 25, 200 et 300°C).....	204
5.29 - Mesures de dureté de P6 _{verre} et de S300B5	205
5.30 - Comparaison DRX entre C62, S300A5, S300B5 et P6 _{verre}	205
5.31 - Résistivité électrique par 4 pointes de P6 _{verre} et S300B5.....	206
5.32.- Températures de fonctionnement et de consolidation estimées pour le brasage, le frittage, la phase liquide transitoire et les matériaux époxy Ag. Les températures de fonctionnement sont calculées en supposant des températures homologues de 0,8. Les températures de fonctionnement en cas du brasage sont les points de fusion de la brasure majorée de 20 °C [Sio18].....	208
5.33 - Figure comparatif des résistances aux cisaillements des différents matériaux d'attache (Pour T≤300°C, t≤10min, P≤10MPa)	210
a3.1 - Images MEB des poudres des étapes C14, C21, C22, C23 et C24 (niveau 2).....	223
a3.2 - Images MEB des poudres des étapes C24, C31, C32 et C33 (niveau 3).....	224
a3.3 - Diffractogrammes et thermogrammes des étapes C32 et A41 (niveau 4).....	224
a3.4 - Diffractogrammes et thermogrammes des étapes du niveau 6.....	225

a3.5 - Diffractogrammes et thermogrammes des étapes du niveau 7.....	226
a3.6 - Images MEB des poudres des étapes C62 et C71 du niveau 7.....	204
a5.1 - Image MEB de la pâte LSPM après déliantage 7.....	204
a5.2 - Image MEB de la pâte H2 après déliantage.....	228
a5.3 - Image MEB et Analyse EDX en microsection de P6.....	229
a5.4 - Cartographie élémentaire de P6.....	230
a5.5 - Cartographie élémentaire de M6.....	231

Liste des tableaux

1.1	- Matériaux d'attache à base de plomb fonctionnant à haute température.....	15
1.2	- Diverses compositions de brasure pour fonctionnement haute température [SLS+02].	24
1.3	- Propriétés thermomécaniques d'une brasure SAC, des métallisations et des phases IMCs rencontrées en électronique	25
1.4	- Températures de fusion et de fonctionnement de quelques composés intermétalliques	27
1.5	- Propriétés électriques et thermiques des matériaux à base de Ag et/ou de Sn	31
3.1	- Protocole Canaud et al : Conditions optimales permettant l'obtention de la phase Ag ₃ Sn sous forme de particules finement divisées	67
3.2	- Résultats DRX des essais C01, C02, C03, C04 et C05.....	69
3.3	- Conditions expérimentales du niveau 1	71
3.4	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 1	72
3.5	- Conditions expérimentales du niveau 2	74
3.6	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 2	74
3.7	- Conditions expérimentales du niveau 3	76
3.8	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 3	76
3.9	- Conditions expérimentales du niveau 4	78
3.10	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 4	78
3.11	- Conditions expérimentales du niveau 5	79
3.12	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 5	80
3.13	- Conditions expérimentales du niveau 6	83
3.14	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 6	83
3.15	- Conditions expérimentales du niveau 7	86
3.16	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 7	86
3.17	- Résultats comparatifs des deux procédés d'obtention d'Ag ₃ Sn en milieu polyol.....	89
3.18	- Conditions expérimentales du niveau 2.....	90
3.19	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 2.....	91
3.20	- Conditions expérimentales du niveau 10.....	96
3.21	- Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 10.....	96
3.22	- Conditions expérimentales du niveau 11.....	100
3.23	- Résultats des affinements pour Ag ₃ Sn.....	108
3.24	- Résultats des affinements de C112.....	111
3.25	- Données structurales de phases existant dans le système Ag-Sn.....	113
4.1	- Effet de la température de frittage sur la taille moyenne des cristallites	127

4.2 - Effet de la température de frittage sur la taille moyenne des grains	130
4.3 - Effet de la température de frittage sur densité du matériau fritté	130
4.4 - Effet de la pression à 390°C pour une durée de frittage de 5 min sur la densité du matériau fritté.....	133
4.5 - Effet de la pression de frittage à 390°C - 5min.....	134
4.6 - Effet de la pression de frittage à 390°C - 5min sur la taille moyenne des grains	136
4.7 - Effet de la pression à 300°C et à 390°C pendant 5 min sur la densité du matériau fritté.....	139
4.8 - Effet de la pression de frittage à 300°C - 5min sur la taille moyenne des cristallites .	140
4.9 - Effet de la pression de frittage à 300°C - 5min sur la taille moyenne des grains	143
4.10 - Effet du temps de palier sur la taille des cristallites.....	145
4.11 - Effet du temps de palier sur la densité relative du matériau fritté	147
4.12 - Calcul des ténacités des massifs Ag ₃ Sn	149
4.13 - Calcul du module d'Young avec les modèles de Ramakrishnan et de Ondracek.....	150
4.14 - Mesures de diffusivité thermiques à 25, 100, 200°C et 300°C.....	154
4.15 - Mesures de conductivité thermique par approximation de Cp	155
4.16 - Mesures de conductivité thermique après mesures de Cp	155
4.17 - Propriétés thermiques et masse volumique (obtenue par immersion) de S300B5 à 23, 100 et 200°C	157
4.18 - Mesures de résistivités à 0 et 400 K et les valeurs de RRR correspondants.....	158
4.19 - Valeurs des paramètres d'ajustement de résistivité électrique pour S300B5 et S390B5.....	160
4.20 - Valeurs de la pente (Ω/K) en fonction de la microstructure des échantillons	163
5.1 - Caractéristiques de la pâte commerciale Ag (Alpha - Argomax 2020).....	172
5.2 - Composants de la pâte Ag ₃ Sn élaborée au LSPM	174
5.3 - Composition des pâtes H1 et H2.....	177
5.4 - Tests de cisaillement après frittage de la pâte Alpha.....	182
5.5 - Tests de cisaillement de la série S (Pâte LSPM - Ag ₃ Sn)	185
5.6 - Résultats de test de cisaillement de la série P (Pâte LSPM – Ag ₃ Sn) avec une puce Au et un substrat LF-Ag	185
5.7 - Résultats de test de cisaillement de la série M (Pâte LSPM – Ag ₃ Sn) avec une puce Ag et un substrat LF-Ag	186
5.8 - Valeurs des résistances au cisaillement après frittage de la pâte H1	187
5.9 - Surfaces de rupture observées par microscopie optique après cisaillement	190
5.10 - Tableau comparatif des résistances aux cisaillements entre séries S et P.....	197
5.11 - Epaisseurs et taux de porosité des joints S14, P6 et M6.....	199
5.12 - Nanoindentation en température de l'échantillon P6. Valeurs de la dureté et de la module de young pour différents séries de points (horizontale, verticale, poreuse, dense).....	204
5.13 - Comparaison des résistances obtenues avec les pâtes Alpha, LSPM, H1 et H2 avec celles disponibles dans la littérature pour des dispositifs où le joint est constitué d'argent	209
5.14 - Critères de fiabilité pour un joint (entre puce et substrat) d'un module de puissance [Val].....	211

5.15 - Comparaison de quelques propriétés des matériaux d'attache	212
5.16 - Comparaison des résistances de cisaillement maximales des pâtes Alpha, SPM et H2.....	213

Introduction

Les alliages métalliques sont largement utilisés dans un grand nombre d'applications. On y distingue une première classe constituée de solutions solides de substitution ou d'insertion. Ces composés conservent en général la structure cristalline du métal hôte et gardent leur caractère métallique caractérisé par une résistivité électrique faible et des propriétés mécaniques typiques d'un métal : domaine de plasticité étendu et limite élastique faible. La deuxième classe est formée des composés intermétalliques (IMC). On y trouve les composés possédant une formule chimique stœchiométrique de type A_mB_n et des solutions solides situées en général loin des bornes du diagramme et possédant des domaines de composition étroits. Les liaisons interatomiques deviennent dirigées et peuvent revêtir un caractère mixte métallique-covalent voire ionique [JHL18]. Ces liaisons fortes confèrent à ces matériaux une grande stabilité thermique et donc des températures de fusion élevées. Contrairement aux métaux, ils manifestent une grande résistance à l'oxydation et à la corrosion [Mart07]. En revanche, leur résistivité électrique augmente en comparaison avec les métaux. Leurs propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles des métaux et des céramiques : plateau de plasticité peu étendu et limite élastique élevée. De ce fait, ces composés manifestent une dureté relativement importante accompagnée d'une fragilité aux chocs. Cette fragilité peut être jugulée par l'addition de faible proportion d'éléments comme le bore conférant ainsi une ductilité au matériau [GYN+02].

En s'affranchissant de leur caractère fragile, les composés intermétalliques présentent des propriétés physiques et structurales dont certaines sont déjà à la base de plusieurs applications. Le stockage d'hydrogène est l'une des applications les plus importantes des composés intermétalliques. On y trouve les composés à base de magnésium comme Mg_2Ni [LCE21] et les composés à base de terre rare de type structural $CaCu_5$ comme la phase $LaNi_5$ [Sta08]. Des aimants permanents sont fabriqués à partir des composés intermétalliques comme $FeCo$ et les composés à base de terre rare et d'élément de transition 3d comme $SmCo_5$, Sm_2O_{17} [Zlo02] et le composé $Nd_2Fe_{14}B$, qui présente la meilleure valeur de l'énergie maximale stockable dans le matériau [SLD00]. Certains composés intermétalliques à base de platine comme $PtZn$ possèdent d'excellentes propriétés catalytiques [SKB+21]. Enfin une autre application importante est l'utilisation des composés intermétalliques comme matériaux de structure destinés à l'usage en haute température. Il s'agit essentiellement des nombreux composés intermétalliques existant dans les systèmes : Ni-Al (Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , $NiAl$ et Ni_3Al) [Mor01]; Ni-Si (Ni_3Si); Mo-Si (Mo_2Si) et Nb-Si (Nb_3Si) [SLD00].

Le présent travail concerne les composés intermétalliques existant dans le système Ag-Sn et leur potentielle utilisation en l'électronique en tant que matériaux d'attache permettant l'adhésion de la puce au substrat formant le module de puissance.

Le premier chapitre du mémoire est consacré aux enjeux posés à l'industrie de l'électronique et particulièrement le secteur des modules de puissance. Il faut d'une part répondre au besoin croissant de la société en énergie et d'autre part veiller au respect de la santé des citoyens et à la protection de l'environnement. Le chapitre donne un aperçu des innovations entreprises dans ce secteur en ce qui concerne les matériaux d'attache et permet de préciser le contexte dans lequel est réalisé ce travail.

Le chapitre 2 décrit l'équipement et le montage utilisé pour la synthèse des composés intermétalliques sous forme de particules finement divisées. Sont ensuite décrits les deux procédés de consolidation de ces composés : le frittage flash (Spark Plasma Sintering) et la thermo-compression au moyen de la machine Tresky dédiée dans le secteur industriel à l'assemblage des éléments du module de puissance (puce, matériau d'attache et substrat. On y trouve aussi un aperçu sur les principales techniques de caractérisation utilisées : Diffraction des rayons X, microscopies électroniques (MET, MEB), analyses thermiques (ATD, DSC, ATG), essai de cisaillement, mesures de conductivité....

Le chapitre 3 est dédié à la synthèse par le procédé polyol des composés intermétalliques du système Ag-Sn. Il s'agit du composé intermétallique de composition bien définie Ag_3Sn et d'une phase appartenant à la solution solide ζ située dans un domaine de composition étroit situé entre 9 et 16 at.% en étain. Le chapitre décrit les conditions optimales d'obtention de chacune de ces phases à l'état pur et sous forme de particules submicroniques condition requise pour leur utilisation comme matériau d'attache. Dans l'attente d'une détermination structurale précise, un modèle structural a été proposé et discuté pour expliquer la similitude des diagrammes de diffraction X des deux phases élaborées.

Dans le chapitre 4, on trouve développée la consolidation des poudres du composé intermétallique Ag_3Sn par le procédé de frittage flash SPS dans l'objectif d'accéder aux propriétés intrinsèques du matériau nanostructuré à base de Ag_3Sn en vue de son utilisation comme matériau d'attache. L'influence des différents paramètres de frittage (température, pression et temps) sur la microstructure des massifs denses et nanostructurés a été étudiée. Les propriétés de transport électrique et thermique ainsi que la micro-dureté des échantillons sont discutées en fonction de la nature de la microstructure, et plus particulièrement en fonction de la densité et de la taille des grains.

Le chapitre 5 s'appuie sur les résultats du chapitre 4 pour le frittage du matériau d'attache Ag_3Sn (joint) intercalé entre la puce et le substrat afin de réaliser l'assemblage « Puce/Joint/substrat », l'objectif étant l'obtention d'une bonne adhésion et une solidité de l'ensemble vis-vis des sollicitations extérieures. Les conditions des différentes étapes du procédé d'assemblage sont décrites et précisées (formulation de la pâte contenant les particules, déliantage et frittage). Trois types de pâtes ont été utilisés. Une pâte commerciale

prise comme référence est constituée de particules submicroniques d'argent. Une pâte formulée par HEREAUS à partir de lots de particules Ag_3Sn synthétisées au cours de ce travail et enfin une pâte Ag_3Sn -LSPM qui correspond à une formulation réalisée au cours de ce travail. Le dispositif « Puce/Joint/Substrat » issu de cette dernière pâte a fait l'objet d'une étude approfondie. Ces caractéristiques microstructurales (porosité), mécaniques (résistance au cisaillement) et physiques (conductivité) sont discutées à la lumière des conditions exigées pour assurer la fiabilité des modules de puissance.

Enfin la conclusion résume les résultats les plus importants de ce travail et sa contribution en vue de répondre aux enjeux posés dans ce secteur. Quelques pistes de développement seront également suggérées.

Chapitre 1

L'électronique de puissance:

Enjeux et innovations

Ce chapitre a pour objectif de préciser le contexte dans lequel s'est effectué ce travail de thèse. Après un bref rappel sur l'électronique de puissance et ses diverses applications dans l'industrie, les principaux enjeux (performance, respect de l'environnement, protection de la santé) auxquels est confrontée cette activité industrielle seront abordés. Les réponses à ces questions et leurs limites seront également discutées.

Comme on le verra, le travail de cette thèse effectué avec le soutien de Valéo participe à l'effort de la communauté scientifique pour lever les verrous qui restent encore posés.

I- Introduction

Les modules de puissance sont des circuits électroniques destinés à la conversion de l'énergie électrique en une forme adaptée à l'alimentation et au fonctionnement d'un équipement bien déterminé. La gamme de puissance peut varier de quelques watts à des puissances très élevées de plusieurs gigawatts. On y trouve généralement deux types de composants: les composants actifs et les composants passifs. Les premiers sont constitués de semi-conducteurs et ont pour fonction d'augmenter la puissance d'un signal (courant ou tension). Les seconds sont des résistances, inductances, condensateurs, bobines qui réduisent la puissance de sortie par absorption d'une partie de la puissance reçue.

Le marché des modules de puissance a doublé de volume durant la dernière décennie (figure 1.1) et une croissance de 4,3% malgré la pandémie du COVID est attendue d'ici 2025.

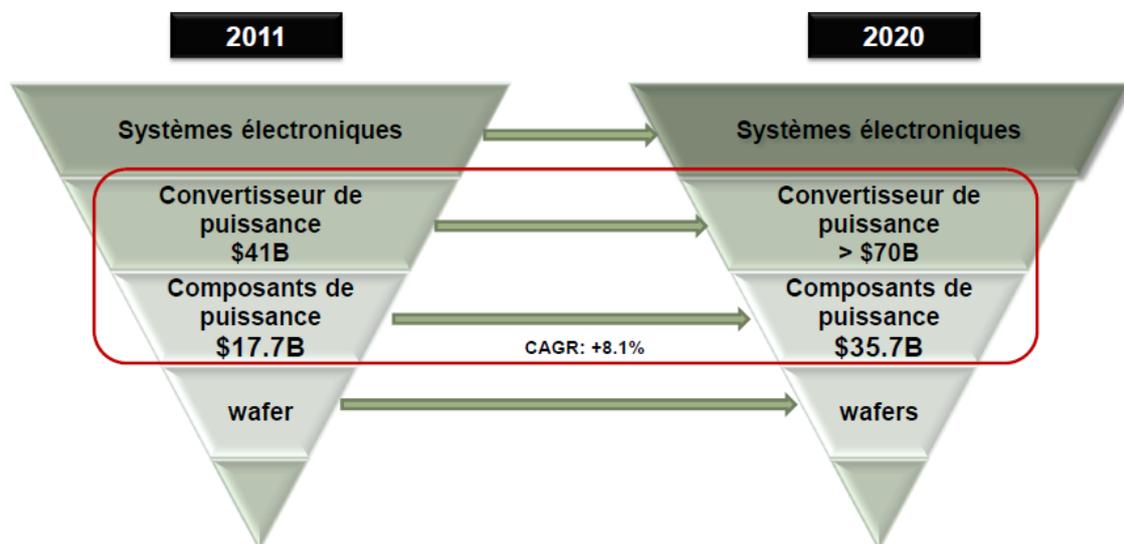


Figure 1.1 - Marché des modules de puissance entre 2011 et 2020 [Yol13]

Un tel dynamisme atteste que l'électronique de puissance constitue un socle technologique incontournable pour assurer les besoins sans cesse croissant de la société en énergie et puissance (augmentation de 50% entre 2015 et 2030) tout en accompagnant la transition énergétique en cours (figure 1.2). En effet les marchés de l'électronique de puissance sont très nombreux et concernent les équipements grand public (portable, téléphone...), l'automobile électrique (EV), hybride (HEV), l'aéronautique, le ferroviaire, la production et le transport des énergies renouvelables, le stockage des données, etc. Les applications dites vertes, comme

la voiture électrique, l'éolien, le photovoltaïque, nécessitent des puissances relativement élevées (figure 1.2) et constituent donc à l'avenir les moteurs de croissance visant l'innovation dans la conception de nouveaux modules plus performants.



Figure 1.2 - Les applications de l'électronique de puissance [Rob13]

II- Constituants principaux d'un module de puissance et procédé d'assemblage le plus courant:

II.1- Principaux constituants

La figure 1.3 donne une vue d'ensemble des principaux constituants d'un module de puissance.

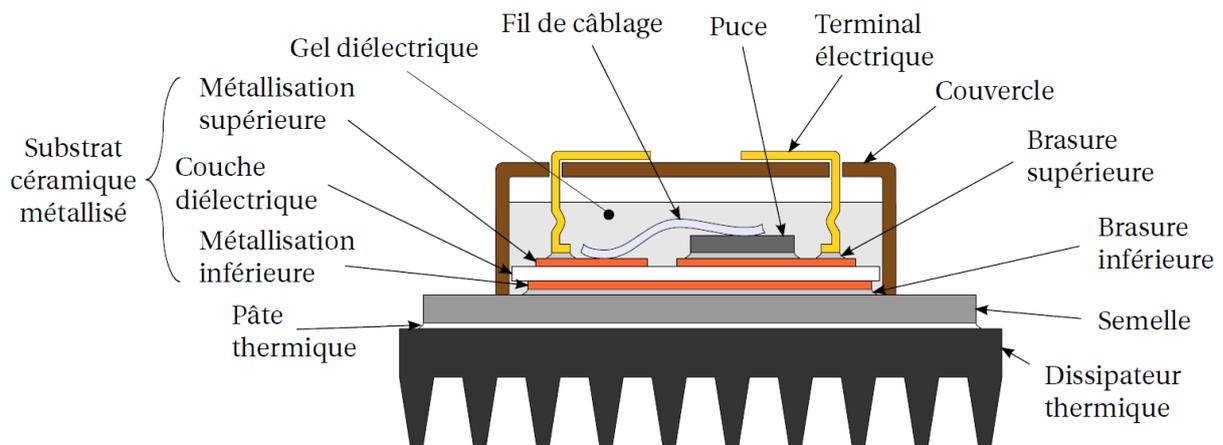


Figure 1.3 - Structure schématique d'un module de puissance classique [Riv14]

- **La puce** est constituée d'un semi-conducteur qui joue le rôle du composant actif du module. Elle est métallisée sur ces deux faces (généralement une couche d'argent de quelques microns

d'épaisseur). La métallisation sur la face supérieure permet les connexions électriques avec les autres éléments du dispositif. Celle sur la face inférieure facilite le brasage de la puce et sa fixation sur le substrat lui-même métallisé en vue d'assurer la connexion électrique et l'évacuation de la chaleur dissipée par la puce. Les dimensions typiques d'une puce varient de quelques mm^2 à $13 \times 13 \text{ cm}^2$ (voire un disque de 10 cm de diamètre dans le cas des press-pack), pour une épaisseur allant de 70 à 500 μm [But15].

Le silicium est le semi-conducteur le plus largement utilisé actuellement dans les applications et les dispositifs les plus courants. Cependant comme on le verra plus loin, ce matériau tend à être remplacé par d'autres semi-conducteurs plus performants.

- **Le substrat** où sont reportés les composants. Généralement c'est une céramique (Al_2O_3 , AlN , Si_3N_4 , BeO) métallisée qui assure l'isolation électrique mais également le transfert de flux de chaleur émis par les puces. Un circuit est gravé sur sa face supérieure pour assurer l'interconnexion des différents éléments du module. Le substrat doit avoir une bonne tenue mécanique et doit posséder des résistances élevées à la flexion et à la traction ($> 200 \text{ MPa}$). Il doit posséder aussi une masse volumique faible (faible poids) et un coût proche de celui de l'alumine Al_2O_3 .

- **La semelle** qui en forte puissance assure la dissipation thermique et le maintien mécanique du module. Elle sert également d'interface thermique entre l'intérieur du module et le système de refroidissement. Elle peut être constituée de Cu , Al , AlSiC , Cu-W , Cu-Mo , Ni-Fe , etc.

- **L'encapsulant**: Avant la fermeture du boîtier du module de puissance, un encapsulant est déposé sur les composants. Il permet d'une part de renforcer l'isolation électrique, et d'autre part de protéger les puces semi-conductrices de l'air (humidité et oxydation) [SC04]. Souvent, un gel diélectrique formé de silicone est utilisé pour remplir le volume libre. Il faut veiller lors de son application à dégazer le gel (en le soumettant à un léger vide) pour éviter la formation de bulles d'air qui dégraderont sa tenue diélectrique (normalement entre 15 et 20 kV/cm). Il a un coefficient d'expansion thermique (CTE) très élevé de l'ordre de 200 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ [MAB10] (Exemple: boîtiers hermétiques à Ar ou N_2 , gel silicone, acrylique, polyuréthane, Résine Epoxy). L'encapsulant assure donc une isolation électrique entre les deux électrodes en permettant au composant de tenir la tension et ainsi de limiter les phénomènes de compatibilité électromagnétiques (CEM). Il réduit les phénomènes d'inductance et limite le couplage entre la puissance et la commande assurant par conséquent une bonne fiabilité dans le temps.

- **Le boîtier**: Une fois l'assemblage est réalisé, le tout est fermé à l'aide d'un boîtier qui assure d'une part un soutien mécanique et d'autre part une protection contre les agents environnementaux. Le boîtier est généralement constitué en polymère chargé de billes de silice (Diallyl phthalate, Epoxy, Polybutylene terephthalates, etc) [SC04].

- **Les connexions internes** comme les fils de contact et les câblages sur la face supérieure de la puce (Al avec 1% Mg ou Si pour le durcissement, Al avec 1% Ni pour la corrosion, Al-Cu). Ce type de connexion est réalisé par une soudure ultrasonique (technique Wedge) ou par «ball bonding» [MAB10].

- **Les connexions externes:** Le module est relié à l'extérieur grâce à des connecteurs brasés ou à des fils de contact. Cette connexion doit avoir une résistance à l'oxydation, une bonne tenue mécanique et une bonne mouillabilité aux alliages de brasure (CuBe, CuSn, à base de Ni, etc). Il existe aussi des contacts externes intégrés à la métallisation du substrat [Sch03, GF10].

- **Brasures ou matériaux d'interfaces** (objet de cette thèse): Elles assurent l'adhésion entre les différents composants comme le report de la puce sur le substrat et celui du substrat sur la semelle. Ces matériaux d'interfaces ont en général une épaisseur allant jusqu'à quelques dizaines de micromètres. Ils assurent le maintien mécanique et le transfert de flux thermique. Ils doivent avoir une bonne conductivité électrique.

II.2- Le brasage: généralités

On fait généralement appel au brasage pour le report des puces sur le substrat céramique métallisé et aussi pour le report de ce dernier sur la semelle. Il faut réaliser ainsi un brasage sélectif en choisissant deux alliages ayant des températures de fusion différentes (d'au moins de 40°C) afin d'éviter la reliqufaction de l'un durant la liquéfaction de l'autre.

Les matériaux utilisés en tant que brasure sont des métaux purs ou des alliages métalliques généralement intégrés dans une pâte ou sous forme d'une préforme (exemple un feuillet) (figures 1.4 et 1.5). Cependant dans le cas d'utilisation d'un métal d'apport de même type que les pièces à assembler, nous serons dans le cas d'un soudage (et non un brasage). Le soudage consiste en une fusion (locale) de tout le système d'apport 'Pièce-Métal', qui sont de même nature. Dans le cas du brasage, le métal d'apport ou l'alliage métallique choisi doit posséder une température de fusion inférieure à celle des pièces à assembler. Les étapes principales du brasage sont:

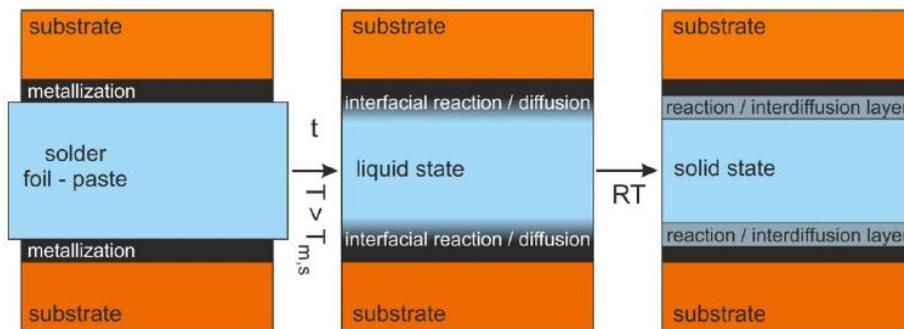


Figure 1.4 - Étapes schématisées d'un brasage en utilisant une couche compactée [Lis15]

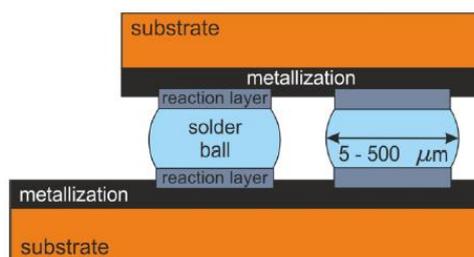


Figure 1.5 - Brasage par utilisation d'un 'solder balls' [Lis15]

- Dépôt de l'alliage de brasure, par sérigraphie d'une pâte contenant l'alliage et un liquide visqueux appelé flux, ou par dépôt d'un feuillet métallique. Nous pouvons avoir recours au procédé de couchage rotatif pour réaliser des brasures partant des billes micrométriques entre 5 et 500 μm
- Chauffage et fusion de l'alliage à une température légèrement supérieure à sa température de liquidus afin d'éviter la formation de composés intermétalliques. Une bonne température de brasage est dans une plage de température de 5 à 20°C au-dessus de la température de fusion [Sug01].
- Refroidissement rapide jusqu'à température ambiante pour limiter la formation de composés intermétalliques.

Au cours du brasage, la diffusion est souvent observée sous l'effet de l'agitation thermique. Elle s'effectue par un déplacement des atomes lié aux gradients de concentration, de température et de pression afin d'homogénéiser la composition du milieu [SW06, ASM78]. Au cours du chauffage jusqu'à l'état liquide, la brasure mouillera la couche de protection des pièces déposée par métallisation. L'inter-diffusion commence si les éléments de la brasure et de la métallisation ont une bonne miscibilité sinon nous obtiendrons des IMC (composés intermétalliques) aux interfaces. Une bonne température de brasage est dans une plage de température de 5 à 20°C au-dessus de la température de fusion [Sug01].

Les brasures doivent former des composés intermétalliques les moins fragiles possible. Elles doivent posséder un coût raisonnable, une bonne ductilité, une forte résistance à la fatigue et des hautes valeurs de conductivités électrique et thermique. De plus, une bonne mouillabilité de la brasure est nécessaire aux surfaces des pièces à assembler [Ber08, WF02].

Un bon mouillage permet un étalement homogène du liquide de la brasure sur la surface métallisée. Le mouillage est mesuré par l'angle θ que fait la tangente au point de contact (solide, liquide et vapeur) de la micro-goutte du liquide avec la surface du solide considérée comme plane. θ varie entre 0 et 180° (figure 1.6).

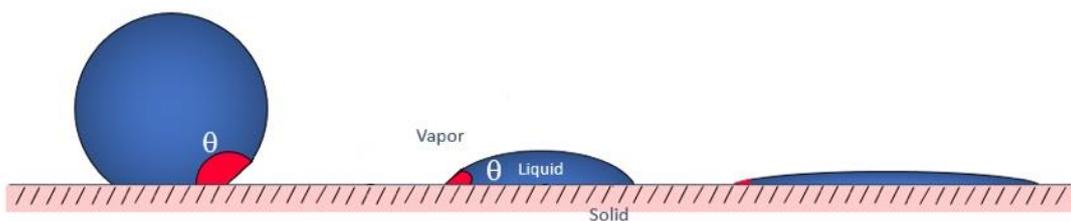


Figure 1.6 - Les mouillages forts ou faibles [Fle21]

- Pour $\theta \approx 0$ (ou entre 0° et 10°): Surface hyper-hydrophile (grande énergie de surface). 'Mouillage total'. Le liquide forme un film mince à la surface du solide
- Pour $10^\circ < \theta < 90^\circ$: Surface hydrophile (grande énergie de surface). 'Mouillage partiel bon' et le liquide forme une goutte qui s'étale partiellement au contact du solide
- Pour $90^\circ < \theta < 140^\circ$: Surface hydrophobe (faible énergie de surface). 'Mouillage partiel mauvais'.
- Pour $\theta > 140^\circ$: Surface hyper-hydrophobe (faible énergie de surface). 'Mouillage nul' et le liquide forme une goutte totalement indépendante du solide.

Enfin il faut mentionner que le brasage est généralement effectué à des températures ne dépassant pas les 250°C et qu'en effet, comme on le verra plus tard, les alliages souvent utilisés correspondent à des compositions eutectiques dont les points de fusion n'excèdent pas cette température. On distingue les brasures dures (AuSn, AuGe, etc) et les brasures tendres (PbSn, PbAg, SAC (Sn-Ag-Cu), etc) [Iso16]. Une brasure tendre est constituée d'un métal ou alliage possédant une température de fusion inférieure à 450°C; dans le cas contraire il s'agit d'une brasure dure. Les brasures dures peuvent engendrer une détérioration de certains éléments du dispositif et peuvent transmettre à la puce de fortes contraintes (200 à 300 MPa) durant le refroidissement (possibilité de détérioration de la puce et du joint).

II.3- Alliage le plus utilisé: L'eutectique Sn₆₃Pb₃₇

L'alliage eutectique Pb-Sn est le matériau le plus souvent utilisé pour la brasure en vue d'assembler les puces semi-conductrices. Il correspond à un % molaire de 63% en Pb et de 37% en Sn. La température de fusion de l'alliage est de 183°C. Cette faible température de fusion permet de minimiser la dégradation des autres composants du module lors du brasage. L'eutectique PbSn possède d'excellentes propriétés mécaniques reproductibles et présentant une tolérance aux dommages. Il est résistant à la fatigue thermomécanique ainsi qu'aux chocs et aux vibrations. Il possède une bonne conductivité électrique, d'excellentes propriétés de mouillage (excellent mouillage sur le cuivre) et une morphologie eutectique classique après solidification, formée à partir de deux phases type solution solide (une riche en Sn et une autre en Pb) [Sio19].

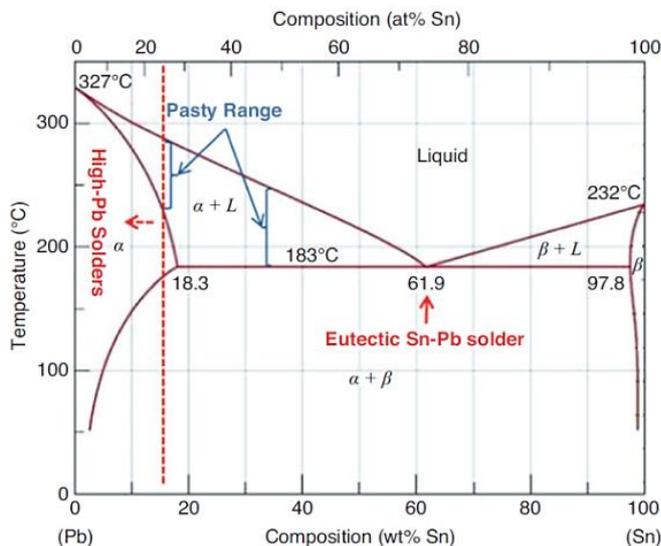


Figure 1.7 - Diagramme de phase Pb-Sn [Sio19]

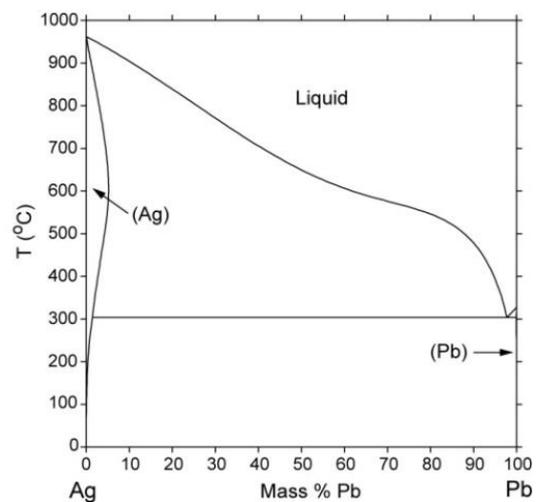


Figure 1.8 - Diagramme de phase Ag-Pb [Met21]

L'alliage eutectique est formé de 45% en phase α et de 55% en phase β (figure 1.7). En % massique, la phase α contient 19% d'étain et 81% du plomb. La phase β contient 97,5% Sn et 2,5% Pb. Ces deux phases peuvent affecter négativement les performances et la fiabilité des joints à cause des effets dendritiques possibles et de grossissement [Zha15, Sti02]. La température de fonctionnement du module en utilisant cet alliage ($T_{\text{fusion}}=183^{\circ}\text{C}$) varie de 90

°C à 125°C selon les auteurs [YZL+19, Gru21], ce qui est trop bas pour pouvoir l'utiliser pour des applications à plus haute température.

Comme le montre le diagramme de phase Pb-Sn de la figure 1.7, la grande solubilité solide de Sn dans le Pb (18,9% massique à 183°C) conduit à une gamme de températures de solidus réglable et utile allant de 183°C pour l'eutectique jusqu'au près du point de fusion de Pb (327°C). Le brasage est d'abord effectué au niveau du report puce-substrat avec les alliages Sn-Pb avec des teneurs élevées en Pb. Ces alliages ont une température de solidus élevée et une zone Liquide + solide étroite (figure 1.7). Une composition couramment utilisée pour fonctionnement haute température est le 95Pb-5Sn (% massique). Cette composition possède une température de solidus égale à 300°C [Sio19]. Après sa solidification, les composants assemblés sont brasés sur des cartes de circuits imprimés sans faire fondre la brasure de haute teneur en Pb. Cette deuxième brasure est possible par utilisation de la composition eutectique 63Pb-37Sn. Le plomb apporte certains avantages surtout lorsqu'il est allié avec de l'étain. Il permet une diminution de la tension de surface de l'étain pur et améliore les propriétés de mouillage. Le Pb, même en très faibles teneurs, évite la transformation de l'étain blanc (β -Sn) en étain gris (α -Sn) en dessous de 13°C. Ce changement de structure (passage d'une structure tétragonale à une structure de type diamant) induit un changement de densité, ce qui affecte négativement la tenue mécanique du matériau. Enfin, le plomb sert de métal « solvant » en liant rapidement différents constituants métalliques (souvent Sn et Cu) par diffusion liquide. Il est une ressource disponible et très économique (environ 2 €/kg pour le Pb en 2020).

L'Argent a été également allié au Pb en composition eutectique Pb-2.5Ag (% massique) (figure 1.8). La température de fusion de l'eutectique égale à 304°C lui permet de remplacer l'alliage eutectique PbSn. La plage de température est suffisamment large pour permettre un brasage en deux ou même trois étapes. C'est une brasure à haute température avec de bonnes propriétés de résistance à la fatigue thermique. L'inconvénient principal reste sa forte teneur en Pb.

III- Enjeux et limites du module de puissance type (Puce en Si et matériau d'attache en alliage Pb-Sn)

III.1- Nouveaux besoins: dispositifs fonctionnant à haute température (semi-conducteur- matériau d'attache)

Dans un monde, marqué par une concurrence sans cesse accrue et des défis environnementaux majeurs, certains secteurs de l'industrie notamment l'aéronautique, l'automobile se trouvent dans l'obligation d'anticiper les mutations technologiques rendues nécessaires pour relever ces défis. Les innovations recherchées visent plusieurs objectifs: réduction de la masse des appareils, diminution de la consommation d'énergie et réduction de l'émission des gaz polluants et des gaz à effet de serre.

Les solutions envisagées à cet effet sont nombreuses : utilisation des carburants alternatifs (biocarburants); utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie, l'hybridation électrique

(association de moteurs électriques aux moteurs thermiques) voire le tout-électrique enfin la miniaturisation des dispositifs.

Si l'on considère l'hybridation électrique (ou le tout-électrique) et la miniaturisation des dispositifs, les modules de puissance utilisés (convertisseurs...) doivent présenter des performances de stabilité et fiabilité à haute température. En effet, ils sont en général placés au plus proche des actionneurs qu'ils pilotent. En cours du fonctionnement, la température des composants y compris le module de puissance peut atteindre les 250°C. De plus le module de puissance doit également être stable vis-à-vis des cycles thermiques et les chocs thermiques lors des phases arrêt-démarrage [Pak17, Feu16, YCZ+16, Ate16, BPA+09].

Enfin les forages profonds de pétrole et de gaz peuvent également être réalisés dans des environnements difficiles, et les outils, y compris l'électronique de commande et de détection doivent résister à des pressions allant jusqu'à 30000 psi et à des températures allant jusqu'à 300°C [LHR15]. Ces exigences sont également requises pour les modules de puissance utilisés dans le forage horizontal du pétrole [BS98].

L'innovation technologique opérée touche l'ensemble des constituants d'un module de puissance dont le type de semi-conducteur et le matériau de report de la puce (matériau d'attache). Pour les semi-conducteurs, plusieurs matériaux à large bande interdite émergent en tant qu'alternative au silicium qui occupe aujourd'hui 98% du marché. Parmi eux, le carbure de silicium SiC semble le plus prometteur (figure 1.9). Théoriquement, les composants SiC peuvent fonctionner jusqu'à plus de 600 °C alors que ceux en silicium ne fonctionnent qu'à une température de jonction inférieure à 200 °C pour des applications haute tension (VBR = 1000V). En plus, le champ de claquage du carbure de silicium est 10 fois supérieur à celui du silicium.

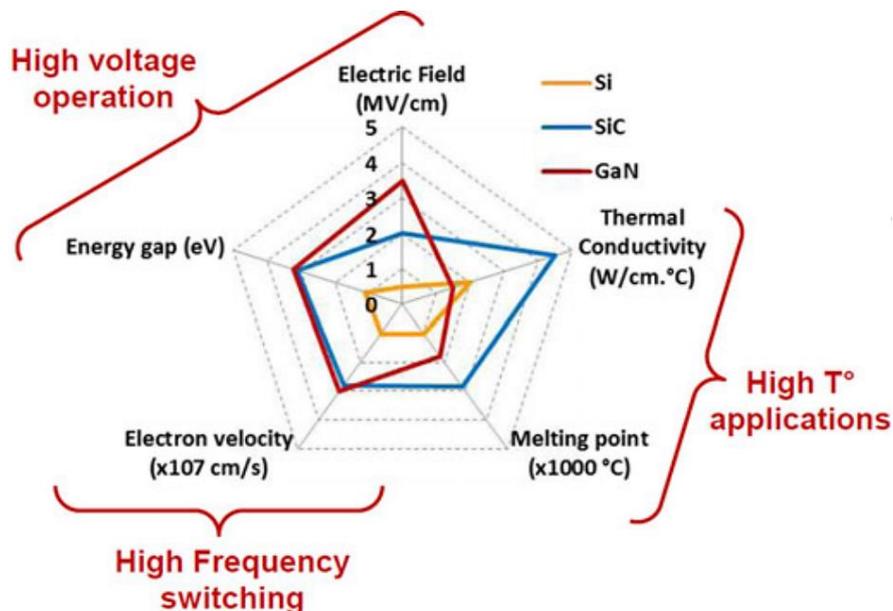


Figure 1.9 - Comparaison des propriétés des semi-conducteurs [Rou11]

En substituant, le silicium par le carbure de silicium ou d'autres semi-conducteurs à base de gallium (GaN, GaAs), il a été possible d'élaborer des modules de puissance pouvant fonctionner à haute température tout en gardant comme matériaux d'attache les alliages à base

de plomb mais avec une très forte teneur (tableau 1.1) vu leur coût relativement bas, leurs performances en tant qu'éléments de brasure (mouillabilité, bonne conductivité...).

Alliage	Température de fusion (°C)	CDT (ppm/°C)	Conductivité thermique (W/m.K)	Module d'Young (GPa)	Résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$)
Sn ₆₃ Pb ₃₇	183	25	51	16	14,5
Pb _{95,5} Ag _{2,5} Sn ₂	300	30	23	13,8	28,6
Sn ₅ Pb ₉₅	308	28,9	133,84	16	21

Tableau 1.1 - Matériaux d'attache à base de plomb fonctionnant à haute température

III.2- Matériaux utilisés devant respecter l'environnement et ne présentant pas de risque pour la santé

Les innovations technologiques doivent par ailleurs s'inscrire dans une logique de développement durable où la protection de la santé des personnes ainsi que celle de l'environnement deviennent de nos jours des impératifs exigés par la société et de plus en plus traduits dans les politiques des états.

Dans ce cadre, et malgré les performances de l'alliage Pb-Sn à haute teneur en plomb, l'industrie électronique mondiale doit migrer vers des composants sans plomb en raison des risques connus de cet élément pour la santé humaine. En effet la toxicité du plomb est un réel souci de santé publique. La réglementation européenne RoHS (Restriction of Hazardous Substances) prévoit de réduire la consommation des substances dangereuses notamment le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome hexavalent, le PBB (polyBromoBiphényles) et les PBDE (PolyBromoDiphénylEthers) [Dir11]. Elle a également instauré des mesures pour limiter les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) [Dir12]. La conformité aux réglementations de l'UE exige une transition vers un ensemble plus restreint de matériaux, quel que soit l'endroit où ils sont vendus, en particulier pour les alliages de brasure utilisés dans l'assemblage et l'emballage des circuits imprimés [BHB+07, Dir11, Dir12, PS04]. Cependant, la transition vers une électronique sans Pb reste graduelle. Des exemptions RoHS concernaient des alliages à haute teneur en Pb utilisées pour des applications à haute température, aussi pour les cognements de plaquettes et des substrats (wafer bumping, substrate bumping) et pour l'attachement des puces jusqu'à ce qu'un matériau de substitution efficace soit disponible [Fre07, TGL03].

En même temps, de nouveaux dispositifs exigent des performances plus élevées, conduisant à des recherches continues de nouveaux alliages sans Pb et des solutions d'interconnexion qui répondent à ces défis en performance [Sio19].

IV- Alternatives

IV.1- Brasures sans plomb présentant un point de fusion élevé :

Cette alternative conserve le brasage comme procédé de report de la puce sur le substrat. Mais elle se fixe comme objectif la substitution de l'eutectique PbSn et l'alliage de la solution solide riche en Pb de composition Pb95Sn5 par des alliages eutectiques ayant des températures de fusion élevées.

Ce paragraphe donne un aperçu bibliographique non exhaustif des principaux alliages étudiés dans ce contexte. Il sera en particulier question de la composition chimique des eutectiques, leurs caractéristiques chimiques et physiques en relation avec leurs performances en tant que matériaux de brasage.

IV.1.1- Brasures dans les systèmes binaires sans composés intermétalliques

IV.1.1.1- L'alliage Ag-Bi

Les alliages Ag-Bi sont des brasures très souvent utilisés. Leur conduction électrique et leurs températures de fusion augmentent avec la concentration en Ag. Les températures du liquidus des brasures les plus fréquentes sont comprises entre celle de l'eutectique Bi-2,5%Ag (% massique) et celle qui correspond à l'alliage Bi-11%Ag (263°C et 360°C respectivement, voir figure 1.10) [Sio19, ZMN12]. Néanmoins, leur résistance au cyclage est médiocre. Des lacunes dans l'attache et des délaminations au sein de la zone périphérique de la puce apparaissent en post-cyclage. La température maximale d'utilisation de ces alliages est d'environ 230°C [Mas12].

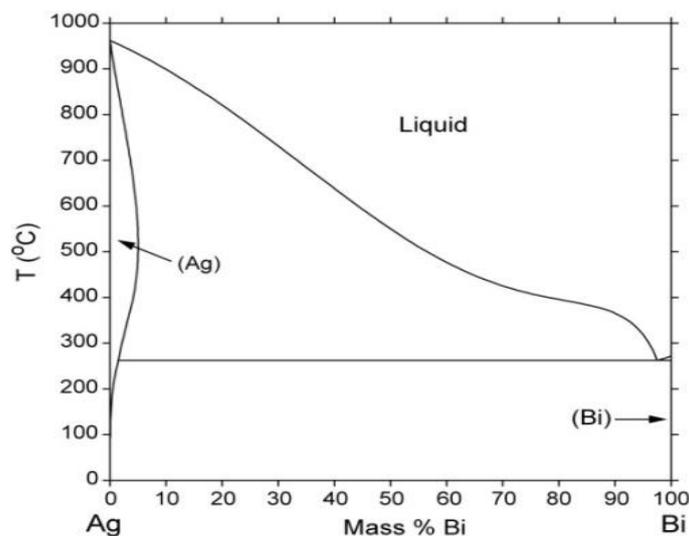


Figure 1.10 - Diagramme de phase de l'alliage Ag-Bi [Nis21a]

IV.1.1.2 L'alliage Sn-Zn

L'alliage Zn-Sn est un système binaire simple sans IMC. Il possède un point eutectique pour une composition massique égale à 91%Sn-9%Zn (figure 1.11) avec une température de fusion vers 200°C légèrement supérieure à celle de l'eutectique Pb-Sn. C'est un alliage extrêmement ductile et peu coûteux (2 € / Kg pour le Zn). Les alliages Zn-(10-30%) Sn (% massique) sont les plus utilisés [Sio19] et présentent d'excellentes caractéristiques de mouillage [SKK09]. La conductivité thermique du Zn-Sn est parmi les meilleures pour les brasures à haute température (100 à 110 W/mK pour 10 à 30% massique de Sn dépassant ainsi celle du Pb-5Sn (35 W/mK) [SKK09]. Il a une excellente ductilité et une très bonne résistance à la traction [ZMN12, ACR+18]. Des tests de fiabilité n'ont montré aucune réduction significative de la résistance au cisaillement après trois cycles de refusion jusqu'à 260°C.

Cependant l'utilisation de l'alliage ZnSn dans des environnements à haute température pose des problèmes majeurs comme l'instabilité de la brasure pendant des multiples cycles thermiques. En effet, l'alliage Zn-(10-30%) Sn possède une température de solidus à 199°C et une température de liquidus vers 360°C. Par conséquent et contrairement aux brasures SAC (Etain, Argent, Cuivre), il ne va pas tenir fortement sous une température de 260°C à titre d'exemple. Une autre préoccupation est la corrosion de l'alliage Zn-Sn sous forte humidité. Exposé pendant 1000 h à 85°C à des conditions d'Humidité Relative de 85% (85C/85RH), une couche de ZnO de quelques micromètres d'épaisseur a été détectée en raison de la forte affinité de Zn pour l'oxygène [Sio19]. L'affinité pour l'oxygène de Zn et Sn, combinée à une faible mouillabilité des alliages, soulève des problèmes de fiabilité de ces brasures dans des applications à haute température.

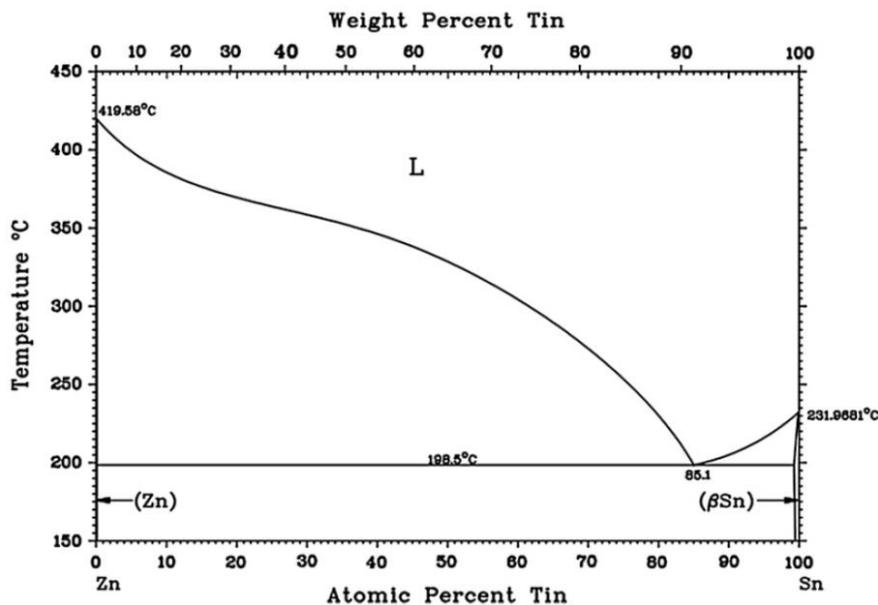


Figure 1.11 - Diagramme de phase de l'alliage Zn-Sn [ZMN12, CWL+07; MDG+85]

IV.1.2- Brasures dans les systèmes binaires possédant des composés intermétalliques

IV.1.2.1- L'alliage Sn-Cu

Le diagramme de phase Sn-Cu possède un point eutectique dont la température de fusion est égale à 227°C. Avec l'ajout d'un faible pourcentage de Cu (2–4 % massique en Cu) à l'étain [Sio19], la température de liquidus augmente et atteint des valeurs d'environ 400°C (figure 1.12). L'alliage Sn-Cu a été souvent utilisé dans des applications sans variations thermiques importantes (faibles vibrations). De plus, la mouillabilité de Cu par Sn est excellente [CHK02]. Ces deux métaux diffusent l'un dans l'autre, même à l'état solide. La solubilité de Cu (en % at.) dans l'étain est de 1,75% à 232°C et de 2,5% à 260°C [Sio19]. La formation de composés intermétalliques (Cu_3Sn et Cu_6Sn_5) est fréquente, qui eux-mêmes peuvent être généralement plus fragiles que les matériaux environnants matériaux du substrat ou de la puce ou autres matériaux composants la pâte à braser). Ils sont en forme d'aiguilles et rendent les joints de brasure cassants et fragiles. La fragilisation est d'autant plus intense après plusieurs cycles thermiques [Plu06]. Enfin, l'alliage binaire Cu-Sn de composition eutectique ne peut être utilisé à haute température en raison de la très faible résistance du cuivre à l'oxydation [TLT+13].

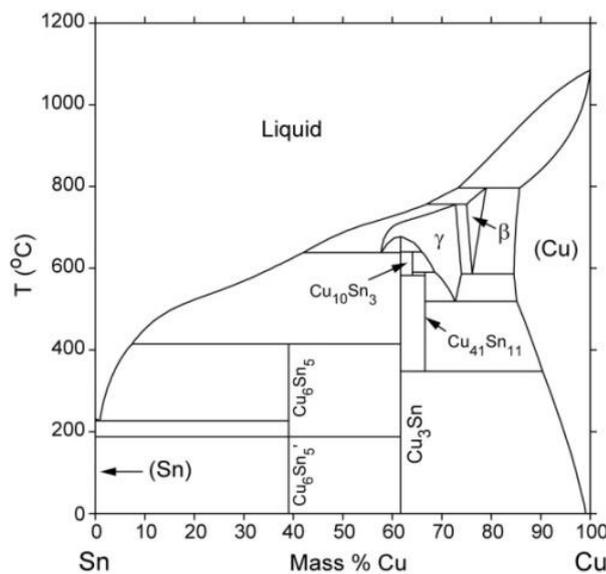


Figure 1.12 - Diagramme de phase de l'alliage Cu-Sn [Nis21b; CWL+07]

IV.1.2.2- L'alliage Sn-Sb

Les brasures Sn-Sb sont considérées comme ayant un grand potentiel pour remplacer les brasures à forte teneur en Pb. Ils ont une microstructure et des propriétés mécaniques plus stables. De nombreuses études sur les alliages de brasures Sn-Sb ont rapporté leur comportement sous solidification [CCG08+] et sous réactions interfaciales dans la zone proche du substrat [LLY07, LLL+08, CCW06]. Plusieurs travaux présentent aussi leurs propriétés mécaniques [FV94, GMK11, MGB+07, MGR07]. La composition quasi

péritectique Sn–5%Sb (%massique) (figure 1.13) est en particulier largement étudiée [MHN+15].

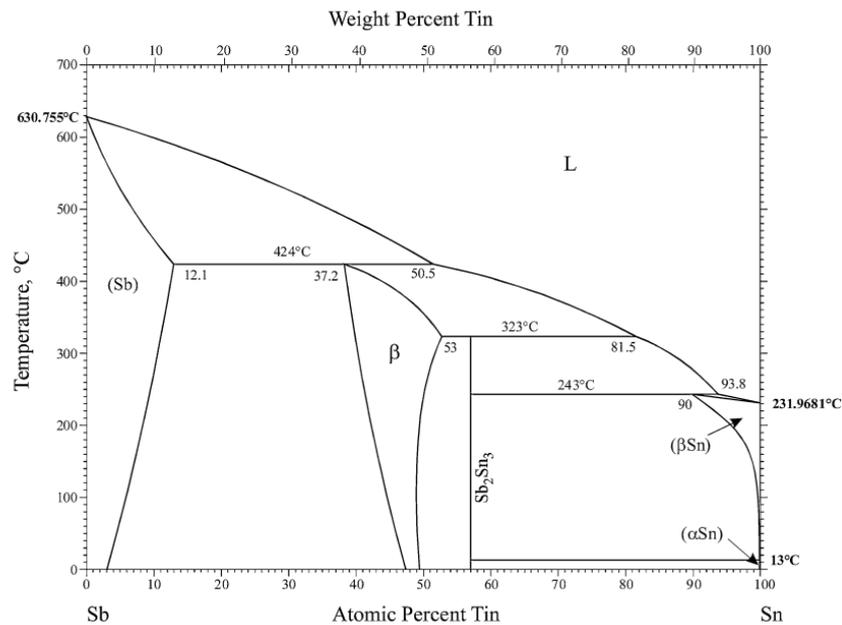


Figure 1.13 - Diagramme de phase Sb-Sn [Oka12]

L'alliage correspondant possède un point de fusion de 243°C et fait un angle de mouillage qui peut atteindre des valeurs d'environ 43°, bien supérieur à celle de l'eutectique PbSn (environ 17°) mais reste cependant convenable à de nombreuses applications [DSH09, BMM+03]. La croissance limitée d'IMC améliore les caractéristiques de fluage et les propriétés mécaniques. La température de liquidus de l'alliage augmente progressivement avec le % en Sb. Le point de fusion de Sn-10Sb est de 270°C. Ce dernier est aussi fréquemment utilisé pour remplacer les brasures au Plomb. Morozumi et al [MHN+15] ont réalisé des études jusqu'au pourcentage 13% massique en Sb dans l'étain. Ils montrent que la résistance à la traction augmente avec l'ajout de Sb. Ce dernier améliore la conductivité thermique de l'alliage. Ils montrent que la formation d'IMC crée une proportion égale en Sb et Sn dans la solution solide et que la dureté de l'IMC est 3 fois supérieure à celle de la solution solide.. D'autre part, les alliages Sn-Sb nécessitent des processus sous haute température pour réaliser les interconnexions électriques, ce qui augmente les risques de dommage et de dégradation des autres composants [ZMN12]. Cependant, l'antimoine est classé toxique mais avec un degré de toxicité largement inférieur à celui du Plomb [KOS+03].

IV.1.2.3- L'alliage Ag-In

Le diagramme de phase binaire argent-indium est illustré dans la figure 1.14. Il contient deux phases de solution solide (SS). La phase SS riche en Ag peut dissoudre jusqu'à 20% In (% at.). Sa température de solidus varie de 962°C pour Ag pur jusqu'à 695°C pour Ag-20 at. %. La phase riche en In peut dissoudre un maximum de 1% at. d'Ag. La composition eutectique se situe à 96,8 % at. en In et possède une température de fusion égale à 144°C. En dessous de la ligne de solidus à 144°C et pour un pourcentage en In supérieur à 66.7%, l'alliage est un mélange d' $AgIn_2$ (IMC) et de solution solide riche en In. Les joints Ag-In ont des

températures de fusion relativement élevées et peuvent être utilisés pour des modules de fonctionnement à haute température. Des études ont été réalisées sur des joints obtenus, avec et sans flux, par fusion ou diffusion à l'état solide des couches fabriquées par électrodéposition [Wu15]. L'Ag₂In étant un point faible à l'intérieur du joint, un recuit a été nécessaire pour convertir les joints en solution solide d'Ag et pour augmenter ainsi sa résistance et sa ductilité. Dans une autre étude, un film de composition Ag-20In (% massique) a été préparé par évaporation thermique [CL02]. On a mis au point une procédure sans flux à deux étapes pour réaliser les joints d'alliage Ag-In. En premier, on a suivi un processus à haute température et en deuxième l'application d'une température relativement basse d'environ 206°C.

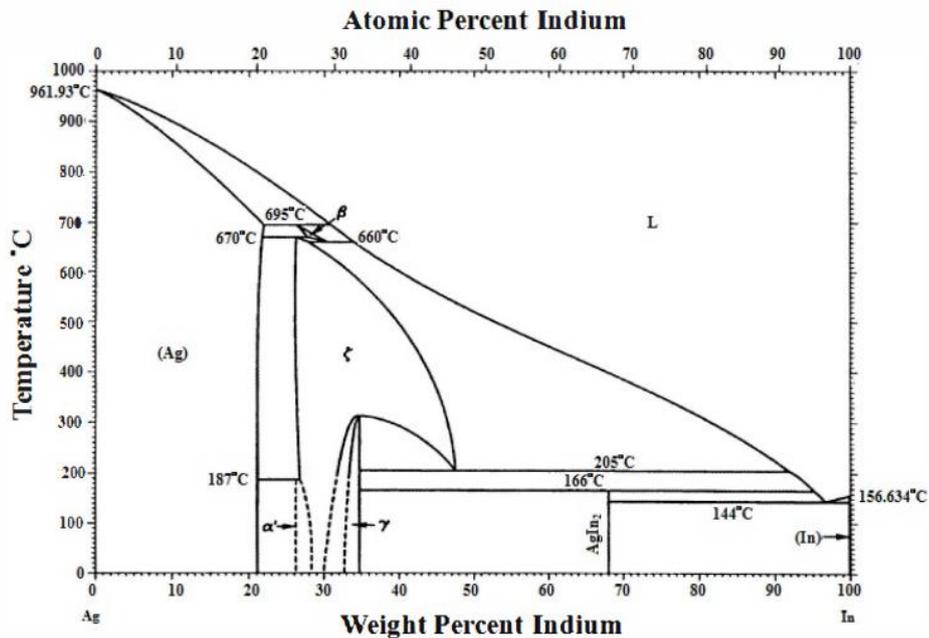


Figure 1.14 - Diagramme de phase Ag-In [WLL13]

Ces auteurs ont mentionné qu'après recuit du joint pendant 26 h à 145°C, la température de fusion du joint augmente de 765 à 780°C. Les couches intermétalliques étaient constituées de grains AgIn₂ et Ag₂In intégrés dans une matrice d'alliage Ag-In riche en Ag. Selon ces auteurs l'intermétallique AgIn₂ protège la couche d'indium contre l'oxydation. Par conséquent aucun flux n'est nécessaire pendant le processus. Cependant les ressources limitées en indium rendent l'utilisation de ces alliages très rare.

IV.1.2.4- L'alliage Sn-Au

L'alliage à base d'or le plus courant est l'eutectique Au-20Sn (% massique). Il a une température de fusion égale à 278°C (figure 1.15) et possède une bonne résistance à la fatigue et à la corrosion. Les principales caractéristiques du diagramme de phase binaire AuSn sont la forte pente du liquidus vers la composition eutectique (en partant du côté riche en Au) et la formation de nombreux composés intermétalliques. Un critère de sélection pour le fonctionnement à haute température est l'absence d'IMC ou sa présence en faible quantité, afin d'améliorer la ductilité du joint. Au cours du brasage, le contact de l'alliage AuSn avec

les matériaux environnants induit une concentration en Au plus élevée. La température de fusion de l'alliage augmente fortement le long de la pente du liquidus. En effet, un changement relativement faible de la concentration en Au résulte en un alliage avec un point de fusion bien supérieur à 280°C. Cela est dû aussi à la diffusion de la métallisation Au du terminal vers la brasure. Aussi des substrats métallisés avec deux couches épaisses sont souvent utilisés. Une première couche en Au ou Pt et une seconde en Au. Le joint sera alors moins perturbé par des reflux secondaires ou par suite aux étapes d'assemblage.

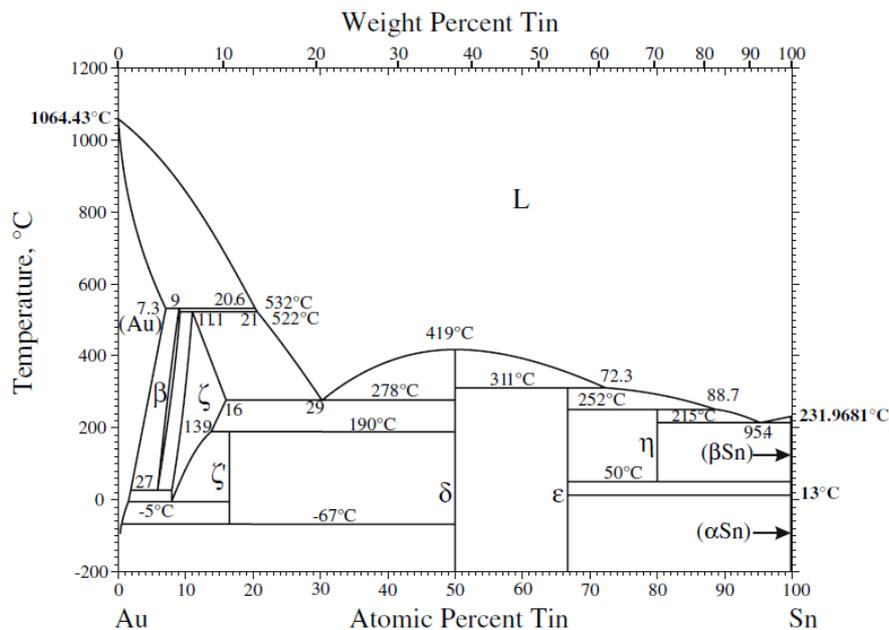


Figure 1.15 - Diagramme de phase Au-Sn [Oka07]

L'alliage eutectique Au-Sn est une brasure fiable à haute température malgré la formation d'intermétallique comme montré dans le diagramme de phase [Sio19]. Cependant, il a été aussi démontré que l'alliage Au-Sn peut être moins fiable à cause des composés intermétalliques qui peuvent conduire à des délaminations et à des fractures à l'intérieur du joint lors du fonctionnement à haute température [Ive97]. Des barrières de diffusion comme le Ni, Pd ou Pt peuvent être nécessaires pour empêcher la formation d'intermétalliques. Les alliages de brasure Au-Sn sont actuellement utilisés dans des applications à haute température comme les appareils à micro-ondes, les diodes laser, les amplificateurs de puissance RF, etc [DI00, Ive97]. La conductivité thermique d'Au-20Sn (57 W/mK) dépasse celle de Pb-5Sn (35 W/mK) [CYS12, CHH11]. Cependant, l'alliage Au-Sn est beaucoup plus rigide que les brasures tendres Pb-Sn, ce qui limite son utilisation.

IV.1.2.5- Le système Ag-Sn

Le système Ag-Sn (figure 1.16) possède une composition eutectique riche en étain Sn-3,5Ag (3,5% massique en Ag) dont le point de fusion est supérieur à celui de l'eutectique Pb37Sn67-Sn (221°C à comparer à 183°C).

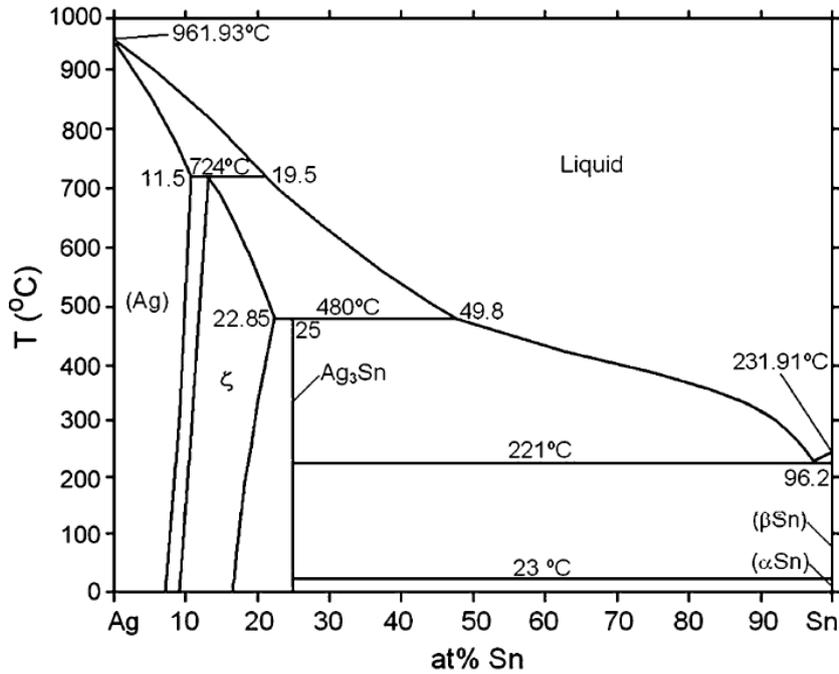


Figure 1.16 - Diagramme de phase Ag-Sn [LAJ14]

Il constitue de ce fait une alternative intéressante comme matériau de brasage. Son coût de revient est certes relativement élevé par rapport à celui de l'alliage eutectique Pb-Sn (prix de revient de l'alliage d'environ 40 euros/kg) mais il a l'avantage de ne pas présenter de toxicité en comparaison avec certains alliages décrits précédemment. Cet alliage est élaboré par voie métallurgique [OPG+12]. Il peut être également obtenu directement en cours du brasage en partant d'une pâte contenant l'argent et l'étain. Les joints de brasure Ag-Sn constitués de deux phases (Sn et Ag₃Sn) présentent un bon compromis entre résistance et ductilité pour supporter les charges thermiques, mécaniques et thermomécaniques. Ils possèdent aussi des propriétés de surface et de mouillage satisfaisantes [OPG+12]. En comparaison avec d'autres alliages sans plomb (Sn-In, Sn-Zn); cet alliage possède un meilleur comportement au fluage et de bonnes caractéristiques de fatigue thermique [SCL08].

IV.1.3- Brasures dans les systèmes ternaires sans plomb:

Il existe également un grand nombre d'alliages ternaires sans plomb et permettant un brasage à haute température. On retrouve généralement dans leur composition chimique l'argent et/ou l'étain. Les alliages les plus significatifs sont décrits ci-dessous.

IV.1.3.1- L'alliage Cd-16.6Zn-5Ag

Bien que l'utilisation de cadmium soit limitée en tant que métal pur, il forme de nombreux alliages (binaires et plus complexes) qui ont des propriétés utiles pour de nombreuses applications commerciales. La plupart des alliages commerciaux contenant du cadmium (même en faible proportion) montrent une amélioration de la dureté et de la résistance à l'usure, de la résistance mécanique (aussi à la fatigue). Ces alliages possèdent aussi une meilleure mouillabilité ainsi que des propriétés électrochimiques plus performantes. Le cadmium est ajouté principalement aux alliages à base de cuivre, d'étain, de plomb et de zinc,

etc. Le cadmium allié à l'argent, au zinc (et/ou à l'étain), comme dans le cas de Cd-16.6Zn-5Ag, permet l'obtention d'excellentes brasures avec une résistance à la traction deux à trois fois supérieure à la plupart des brasures courantes. Elles sont aussi souvent utilisées dans des applications sensibles à la température et qui interdisent l'utilisation de brasures à l'argent. Les alliages zinc-cadmium sont utiles pour braser l'aluminium tandis que les alliages Cd-Zn-Sn sont utilisés pour braser le magnésium [Wat10]. L'alliage Cd-16.6Zn-5Ag possède des températures de solidus et de liquidus égales à 249°C et 316°C respectivement. Le cadmium, vu sa toxicité, est interdit aujourd'hui par la RoHS (également au Pb). La recherche d'autres alternatives semble nécessaire pour remplacer les nombreuses applications basées sur les propriétés du cadmium.

IV.1.3.2- L'alliage Bi-11Ag-0,5Ge

Un alliage d'argent et de bismuth (Bi-11Ag) a été identifié comme une brasure prometteuse. L'alliage a un solidus à 262,5°C et un liquidus à 360°C. Il a un module de cisaillement de 13,28 GPa et une résistance à la traction pouvant atteindre 59 MPa [LDW02]. Les alliages de bismuth et d'argent s'oxydent à l'air mais se soudent au nickel, à l'argent et à l'or sous des atmosphères réductrices. Le germanium peut être ajouté en petites quantités (≤ 500 ppm) pour améliorer le mouillage. Des formes de fil, de ruban et de préforme de l'alliage ont été fabriquées par des techniques conventionnelles de travail des métaux.

Le ternaire Bi-11Ag-0,05Ge est un bon candidat pour remplacer les brasures à haute teneur en plomb, même s'il présente une conductivité thermique inférieure et un caractère mouillant moins important. Il possède un module de cisaillement inférieur à celui des brasures d'attache sans plomb actuelles mais une résistance à la traction plus élevée que l'alliage Pb-5Sn. Ces propriétés lui confèrent une résistance thermomécanique à la fatigue élevée. Les travaux futurs devraient vérifier la fiabilité des joints de brasure Bi-Ag-Ge en fonction du vieillissement thermique et du cyclage, en particulier sur les cadres de connexion nickelés.

IV.1.3.3- Alliages ternaires à base de Ag-Sn

L'alliage Ag-Sn présente plusieurs avantages, que ce soit en système binaire comme évoqué plus haut ou lorsqu'il est inclus dans des systèmes ternaires.

En partant de l'eutectique (Sn-3,5Ag), plusieurs alliages ternaires ont été élaborés où on observe des compositions dont les températures de fusion sont même inférieures à 221°C. On trouve à titre d'exemple les alliages Sn-3,5Ag-2Zn et Sn-3,5Ag-2Bi avec des T_f égales à 216°C et 214,5°C respectivement. De même, les alliages ternaires Sn-Ag-Cu (SAC) obtenus en partant de Sn-0.7Cu [SLS+02, Sug01, MPD02], possèdent généralement des températures de fusion situées entre 216 et 250°C [MPD02, CCC06, KSD+03] ($T_f(95,5\text{Sn}-3,8\text{Ag}-0,7\text{Cu}) = 218^\circ\text{C}$). L'alliage Sn-20In-2,8Ag (% massique) possède de meilleures propriétés mécaniques que celles l'alliage de l'eutectique Sn-Ag [Yeh03] avec un point de fusion égal à 178°C. Cependant, l'inconvénient de cet alliage est le coût élevé de l'Indium.

IV.1.4- Limites du brasage à haute température

Si le brasage constitue le procédé le plus aisé à mettre en œuvre et donc le plus utilisé jusqu'à nos jours, il présente cependant deux limites dans le contexte technologique actuel.

La première limite a trait aux températures de fonctionnement permises par les alliages eutectiques sans plomb. Le tableau 1.2 montre que les températures de fusion de ces alliages et donc la température maximale de brasage ne peuvent excéder les 300°C. De ce fait, ils ne peuvent répondre au cahier de charge en tant que matériaux d'attache pour des modules de puissance devant fonctionner à plus haute température.

Alloy Composition	Liquidus Temp. (°C)	Reflow Temp. (°C)	Melting Range (°C)	Alloy	Melting Temperature Range (°C)	Comments [#]	
Sn-2Ag			221-226	Sn-25Ag-10Sb	233 (m.p.)	High strength; patented by Motorola ("Alloy J")	
Sn-3.5Ag	221	240 – 250	221	Sn-0.7Cu	227 [@]	Excellent strength and wetting	
Sn-0.7Cu	227	245 – 255	227	Sn-3.5Ag	221 [@]		
Sn-3.0Ag-0.5Cu*	220**	238 – 248		Sn-2Ag	221 – 226		
Sn-3.2Ag-0.5Cu	218	238 – 248	217-218	Sn-2.8Ag-20In	175 – 186		
Sn-3.5Ag-0.75Cu*	218	238 – 248		Sn-5Sb*	232 – 240		
Sn-3.8Ag-0.7Cu	210**	238 – 248	217-210	Sn-58Bi	138 [@]	Good high-temperature shear strength Well established history; Inexpensive	
Sn-4.0Ag-0.5Cu			217-219	Sn-9Zn	199*	Corrosion; high dross	
Sn-4.0Ag-1.0Cu*	220**	238 – 248	217-220	Sn-0.5Ag-4Cu	217 – 350	Very wide and high melting range; Engelhard's lead-free plumbing solder	
Sn-4.7Ag-1.7Cu*	244**	237 – 247	217-220	Sn-2Ag-0.75Cu	217 – 219		
Sn-5Sb			232-240	Sn-3.2Ag-0.5Cu	217 – 218		
Sn-0.2Ag-2Cu-0.8Sb*	285**	246 - 256	226-228 [%]	Sn-3.8Ag-0.7Cu	217 – 220		
Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb*	225	233 – 243		Sn-4Ag-0.5Cu	217 – 225		
Sn-2Ag-7.5Bi*	216**	220 – 230		Sn-4Ag-1Cu	217 – 220		
Sn-3Ag-3Bi*	218**	233 – 243		Sn-4.7Ag-1.7Cu	217 – 244		
Sn-3Ag-5Bi*	216**	230 – 240		Sn-8Zn-3Bi	192 – 197		
Sn-3.4Ag-4.8Bi*	215**	225 – 235	200-216	Sn-0.2Ag-2Cu-0.8Sb	287 – 218		High melting range; Kester Solder Co.'s Aquabond (205 – 210) [%] (m.p.: 220 °C) [%] Lowest melt. pt.: expensive
Sn-3.5Ag-3Bi*	217**	230 – 240		Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb (Castin)	217 – 225		
Sn-58Bi			138	Sn-2Ag-7.5Bi	190 – 216		
Sn-3.2Ag-1.1Cu-3Bi*	240**	230 – 240		Sn-3.4Ag-4.8Bi	201 – 205		
Sn-3.5Ag-3In-0.5Bi*	215**	230 – 240		Sn-3.5Ag-3Bi	208 – 217		
Sn-3Bi-8Zn			189-199	Sn-2Ag-3Bi-0.75Cu [%]	205 – 217		
				Sn-3.5Ag-5Bi-0.7Cu [%]	198 – 213		
				Sn-2Ag-4Bi-0.5Cu-0.1Ge [%]	202 – 217		
				Sn-57Bi-0.1Ag [%]	138 – 140		
				Sn-52In	118*		

Tableau 1.2 - Diverses compositions de brasage pour fonctionnement haute température [SLS+02]

La deuxième limite concerne essentiellement les systèmes contenant en plus des compositions eutectiques ou péritectiques, des composés intermétalliques. C'est en l'occurrence les systèmes Au-Sn ; Ag-In ; Sn-Sb; Cu-Sn et Ag-Sn évoqués plus haut. Pour ces systèmes, le refroidissement de la brasure constituée de la composition eutectique aboutit en général à un mélange de phases: une solution solide accompagnée d'un composé intermétallique (IMC) comme le prévoit la règle des leviers. De plus, des couches de IMCs peuvent également se former lors du brasage par réaction entre le matériau d'attache et les métallisations (Ag, Au, Ni) de la puce et du substrat [SM19]. Enfin lors du fonctionnement du module, les processus de diffusion en phase solide activés en température facilitent la croissance de ces couches IMCs. La microstructure du joint est alors en général hétérogène en raison des morphologies dans la plupart des cas différentes des solutions solides et des composés IMCs. De plus, les

propriétés notamment mécaniques de ces deux classes de matériaux sont différentes : Les composés intermétalliques sont durs, cassants et possèdent un coefficient de frottement faible, tandis que les métaux purs et les solutions solides sont ductiles, mous et possèdent des coefficients de frottement élevé [MNF+14, Lis15, SSB11, SSB12, ZDS09, RBB17, CZL16, Ber12, HLX+18].

Ainsi cette hétérogénéité de composition et de microstructure est à l'origine de l'instabilité et la fragilité du joint qui subit alors une détérioration via des phénomènes de fluage, de délamination et de fracture. C'est le cas observé dans plusieurs systèmes discutés plus haut (Cu-Sn, Au-Sn et Ag-Sn) et également dans le système ternaire Sn-Ag-Cu qui apparait le plus prometteur [CWL+16]

IV.2- TLPB: description et limites

IV.2.1- Objectifs du procédé TLPB

Le brasage à haute température développé aboutit à un joint constitué généralement de deux phases de composition et microstructure différentes qui constituent comme nous l'avons vu des facteurs fragilisant le joint et donc l'ensemble de module de puissance. En plus les alliages utilisés ne permettent pas un fonctionnement au-delà de la température de 300°C. Le procédé TLPB permet de lever ces deux verrous. Comme on le verra, il mène en général à la formation d'une seule phase de morphologie contrôlée ce qui contribue à la solidité du joint. De plus, la phase visée est un composé intermétallique dont le point de fusion élevé (supérieur à 300°C) est compatible avec un fonctionnement à haute température.

Alors que leur présence dans les brasures contribue à la fragilisation du joint, présents seuls dans les joints obtenus par TLPB, les composés intermétalliques confèrent à l'édifice une robustesse et une stabilité à haute température en raison de leurs excellentes caractéristiques mécaniques en dépit de leur dureté élevée (tableau 1.3). En effet, ces matériaux présentent une rigidité proche de celle des métaux à haut point de fusion. Leur ténacité est inférieure à celle des métaux Au, Ag mais reste cependant appréciable. Ils possèdent une certaine plasticité manifestée par leur limite élastique relativement élevée [Gho04, LWK07, DCC+04, JLD04, CVA+03, CWL+07, YKD+90, FLL91, FFF92].

	SAC	Cu	Au	Ag	Ni	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn	Au ₅ Sn	Ag ₃ Sn	Ni ₃ Sn ₄
Température de fusion (°C)	217	1085	1064	962	1455	415	676	520	480	795
Module d'élasticité (GPa)	52	120	75	82	160	120	132	75	80	140
Dureté (GPa)	0,3	1,7	1,03	0,5	3,69	6,4	6,1	2,5	3	8,1
Ténacité (MPa.m ^{1/2})	-	[10-100]	[10-100]	[10-100]	[10-100]	2,8	5,7	Pas de fissure > 10	Pas de fissure > 10	4,2
Limite élastique (MPa)	50	120	200	50	[80-500]	2009	1790	830	800	-

Tableau 1.3 - Propriétés thermomécaniques d'une brasure SAC, des métallisations et des phases IMCs rencontrées en électronique

IV.2.2- Généralités sur le procédé TLPB

L'assemblage par phase liquide transitoire 'TLPB' (Transient liquid phase bonding) est décrit comme une combinaison de brasage et de diffusion. Il a été documenté pour la première fois il y a environ 50 ans [LFH59, Owc62, BBA66]. En électronique de puissance, cette technique est utilisée en principe pour réduire la température du report des puces ($\leq 300^{\circ}\text{C}$) sur substrat afin de diminuer les contraintes mécaniques résiduelles et de protéger les autres composants. Elle permet aussi l'obtention d'un joint qui possède une température de fusion élevée constituée généralement d'une seule phase de morphologie contrôlée en l'occurrence un composé intermétallique. Le procédé TLPB dérive des brasures sous pression et sous haute température [Owc62, Ber66] qui consiste à faire diffuser un métal d'apport (B) dans un métal parent (A). Il est souvent réalisé avec une couche métallique (du métal B) intercalée entre deux pièces à joindre (du métal A) comme le montre la figure 1.17.

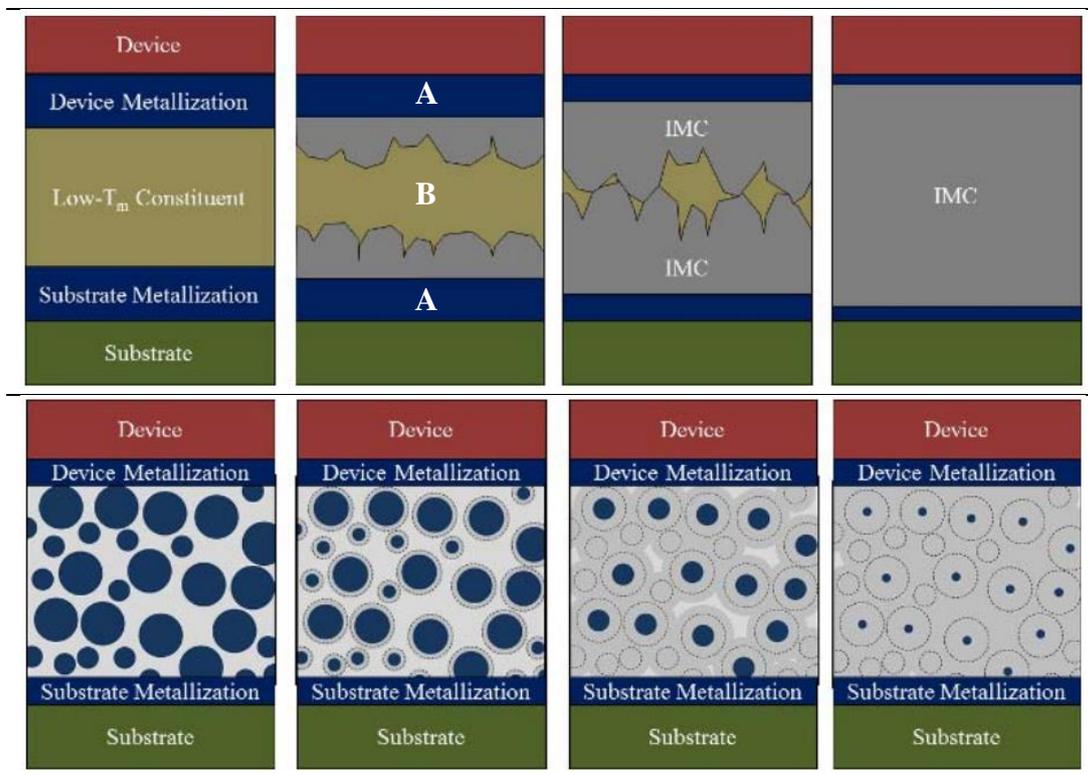


Figure 1.17 - Principe du TLPS. Croissance de composé IMC par TLPS (haut: par couches métalliques; bas: par utilisation des billes ou pate. [GMM+16]

Le métal B est généralement une préforme ou film mince (de très faible épaisseur) pris en sandwich entre deux couches de métallisation. Les couches externes sont déposées sur le substrat (et la puce) généralement par électrolyse ou par pulvérisation tandis que la couche centrale (fusible) peut être intégrée sous forme de feuille, de poudre ou de pâte [GM14, GMM+16]. Cette couche doit être suffisamment épaisse pour combler les effets de la rugosité mais aussi (pas trop épaisse) permettant au métal B de se dissoudre en totalité dans le métal parent. Les métaux parents peuvent être tout simplement les finitions des pièces adjointes (puce et substrat). Ces finitions doivent être relativement épaisses pour permettre la dissolution du métal B. L'ensemble est ensuite porté à une température supérieure au point de

fusion de la couche (B). Pour un bon assemblage, les surfaces des couches aux interfaces doivent être désoxydées et dégraissées au préalable [She85], parfois sous vide avec des modes de chauffage variés (comme induction, infrarouge, chauffage radiant) [Mas12].

Parmi les métaux fusibles (métal B) à basse température, on trouve l'indium (157 °C), l'étain (232°C) et le bismuth (272°C), etc. Les métaux parents (métal A) largement utilisés sont le cuivre, l'argent, l'or et le nickel. Le procédé TLPB permet l'obtention de joints extrêmement résistants avec des valeurs de cisaillement supérieures à 60 MPa [GSM+13]. La caractéristique déterminante de la liaison en phase liquide transitoire est la formation d'une liaison forte par des réactions de solidification isotherme. Si considère l'étain comme métal B, chauffé au-dessus de sa température de fusion (232°C), il mouille alors les surfaces à assembler, pour former un composé intermétallique par diffusion aux interfaces. Pendant le refroidissement, un joint solide est formé par solidification. Il peut y avoir un refroidissement important de l'étain liquide, conduisant dans la plupart des cas à la formation de dendrites Sn (même pour un alliage eutectique). Rappelons que les technologies TLPB produisent des liaisons fortes entre une phase à basse température de fusion (LTP) et les deux phases de substrat à haute température de fusion (HTP) par plusieurs voies possibles: (1) par la formation de composés intermétalliques (IMC) qui consomme au moins un composant autre que celui de la LTP, modifiant la composition du liquide et continuant de réagir jusqu'à ce qu'il ne reste plus de liquide; (2) par interdiffusion dans le HTP pour former une solution solide; et (3) par précipitation d'une autre phase dans des ternaires et des diagrammes de phases d'ordre supérieur lorsque les réactions d'équilibre de phase à l'interface liquide-solide passent d'un état diphasique (liquide + IMC) à un état triphasé (liquide + IMC + précipité) [ME92].

IV.2.3- Les principaux composés intermétalliques obtenus par TLPB

Si on considère les modules de puissance, les métallisations des puces et substrats sont effectuées par dépôt de couches de Cu, d'Ag, Au et Ni. Le métal de faible point de fusion choisi pour former des IMCs avec ces métallisations est généralement l'étain (point de fusion 232°C). Dans certains travaux, l'étain est remplacé par l'alliage Sn-3Ag-0.5Cu noté SAC305 qui possède un point de fusion plus faible (217-221°C) [SM19, GM14, Sio19, PCB+09]. Le procédé TLPB permet alors la formation à basse température (température de fusion de l'étain) de composés intermétalliques en accord avec les diagrammes d'équilibre des systèmes considérés (Cu-Sn; Ag-Sn; Au-Sn et Ni-Sn) et dont les points de fusion sont largement supérieurs (tableau 1.4) permettant un fonctionnement du module à des températures relativement élevées.

Métallisation	IMC	T _f (°C)	T _{Max} fonctionnement (°C)	Ref
Cu	Cu ₃ Sn	676	486	[GM13, FMT+15]
Au	Au ₅ Sn	520	361	[ZMN12]
Ni	Ni ₃ Sn ₄	795	581	[Lis15]
Ag	Ag ₃ Sn	480	329	[GM13, LJ10, LAJ14]
Ag	Ag ₄ Sn	724	525	[BWS+18]

Tableau 1.4 - Températures de fusion et de fonctionnement de quelques composés intermétalliques

La température de fonctionnement sans aucune détérioration est généralement définie comme égale à $0,4T_f$ (°K) Au-delà de cette température et jusqu'à une température égale à $0,6T_f$, les phénomènes de fluage commencent à opérer et la température maximale de fonctionnement est estimée égale à $0,8T_f$ [But15, Ami21].

IV.3- Le frittage de l'argent: avantages et limites

IV.3.1- Généralités sur le frittage

Le frittage est un processus de transport de matière à l'état solide basé sur le principe de diffusion atomique entraînée par une réduction de l'énergie de surface et/ou de l'énergie interfaciale de la particule [ISO12]. Il vise à produire des pièces consolidées avec reproductibilité et, si possible, une microstructure maîtrisée à travers le contrôle des paramètres de frittage (température, temps, pression) et également celui des caractéristiques de la poudre (taille des particules, composition...). Il est généralement réalisé à une température égale à $0,8T_f$ et ne doit pas dans le cas de l'électronique de puissance entraîner une détérioration du module [Dup06].

Les trois étapes du processus de frittage en électronique de puissance, sont: la sérigraphie de la pâte à fritter, le déliantage et le frittage.

- La sérigraphie

Une pâte contenant le matériau d'attache est déposée sur le substrat par sérigraphie (un clinquant ou un écran) sous forme de couche homogène et d'épaisseur contrôlée. On vient ensuite déposer sur cette couche la puce. Comme on le verra au chapitre 5, la pâte contient des composés organiques qui jouent plusieurs rôles (stabilisants, liants...).

- Le déliantage

Cette étape a pour objectif d'éliminer les parties organiques de la pâte. Elle est réalisée par un chauffage classique dans un four, par irradiation UV ou laser [AB05, Abd97] à une température inférieure généralement à 150°C . La température et la vitesse de déliantage doivent être contrôlées afin d'éviter un départ rapide de la matrice organique qui peut alors induire des défauts dans la pièce finale (fissure, présence de pores...).

- Le frittage

Le frittage se produit en trois étapes, comme l'illustrent les figures 1.18 et 1.19 [Ber93]:

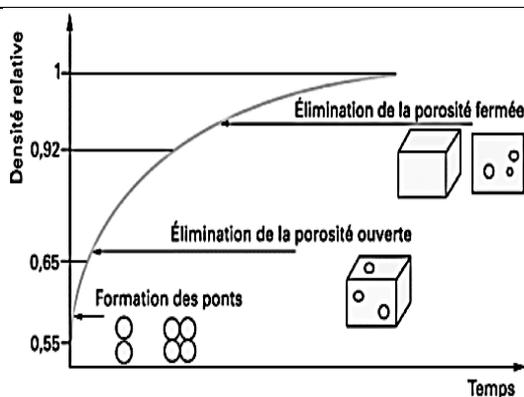


Figure 1.18 - Schématisation des différents stades du frittage [AB05]

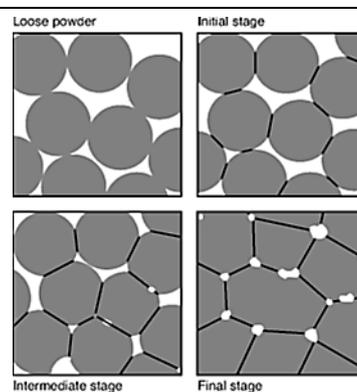


Figure 1.19 - Illustration des étapes du frittage [Ber93]

On observe dans une première étape, l'établissement de ponts soudant les différentes particules entre elles grâce à la diffusion atomique de surface activée par la température. La densification qui en résulte est faible (2 à 3%). Dans une deuxième étape, les ponts vont croître au détriment des particules (taille plus grande que le tiers de celle des particules). On observe alors une croissance des grains avec l'existence de pores reliés entre eux et reliés également à l'extérieur. Cette porosité ouverte laisse place ensuite à une porosité fermée caractérisée par des pores sphériques et isolés. La densité relative du matériau atteint alors les 92%. En dernière étape du frittage, on observe une élimination plus ou moins complète des pores isolés, accompagnée le plus souvent d'une augmentation notable de la taille des grains, le tout menant à un matériau dense et consolidé (densité relative proche de 100%) [AB05].

IV.3.2- Principaux avantages et les limites du frittage de l'argent

Un grand nombre de travaux ont été consacrés ces dernières décennies à l'utilisation de l'argent en tant que matériau d'attache dans les modules de puissance, l'assemblage étant réalisé au moyen du procédé du frittage [WCL+07, BZC+05]. En comparaison avec le procédé TLPB, le frittage de l'argent offre deux avantages. D'une part, il s'agit d'un procédé aisé à mettre en œuvre pour réaliser l'assemblage du module de puissance (Ensemble Puce/joint/Substrat) sans recours à une étape de passage à l'état liquide. L'assemblage est alors réalisé par des processus de diffusion atomique à l'état solide activés par le traitement thermique. Contrairement au procédé TLPB et au brasage, la composition du matériau d'attache est beaucoup plus simplifiée. Il s'agit ici d'un seul élément (Ag) alors que dans les autres procédés le matériau d'attache est dans la plupart des cas un mélange de phases ou un composé formé de plusieurs éléments (IMCs par exemple).

Le vif intérêt manifesté pour cette alternative dans le domaine de l'électronique de puissance (packaging) est justifié par les excellentes propriétés de l'argent en tant que matériau d'attache : Haut point de fusion (961°C), excellentes conductivités électrique et thermique ($63 \times 10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $429 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) et excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion conjuguées à sa bonne tenue mécanique. [Tib21, Tho21].

Il faut cependant remarquer qu'en raison de son point de fusion élevé (961°C), la température requise pour le frittage du matériau massif ($0.8T_f \sim 714^{\circ}\text{C}$) ne peut être appliquée pour l'assemblage des modules de puissance sans entraîner la détérioration de l'un des composants. Le frittage est généralement réalisé à une température inférieure à 300°C . Il dépend essentiellement de quatre paramètres: la température, la pression appliquée à l'ensemble, le temps et la taille des particules d'argent, ce dernier paramètre jouant un rôle important. Ainsi les particules de taille micrométrique (1-20 microns) ne peuvent être frittées que si la pression appliquée est relativement élevée (40MPa) et ceci à la température de 240°C [MSR+12]. De telles pressions élevées sont des sources de détérioration du module et notamment la puce [Hen14]. À l'inverse, le frittage de particules d'argent de taille nanométrique (1-60 nm) peut être réalisé en appliquant des pressions beaucoup plus faibles voire sans pression si la taille est suffisamment réduite. C'est ce dernier procédé qui semble le plus prometteur dans l'assemblage des composants du module de puissance. Il présente l'avantage du moindre coût, de la facilité de mise en œuvre et préserve l'intégrité des composants du module [But15, Bai05, LCL+07].

Malgré ses très bonnes performances, le report par frittage de l'argent sous forme de nanoparticules présente cependant des inconvénients puisque la manipulation de la pâte est difficile. En effet les nanoparticules ont tendance à former facilement des agglomérations de sorte qu'une répartition homogène sur les surfaces ne peut toujours être garantie [Zha05]. Vient s'ajouter le risque posé par l'usage de nanoparticules, pour la santé des employés de l'industrie électronique et également pour l'environnement [Rey13, EH12]. Ceci implique au moins dans l'immédiat des mesures de prévention dans ce secteur industriel: port d'EPI et mesures de protection collective notamment la conduction du processus industriel en atmosphère protégée (salle blanche). De telles mesures nécessaires rendent cette alternative difficile à mettre en œuvre à une échelle industrielle.

IV- Alternative de ce travail: Assemblage à l'état solide: Frittage de composés intermétalliques finement divisés

IV.1- Exposé des motifs

Au vu des avantages offerts par les procédés alternatifs discutés et les verrous qui restent à lever, le présent travail constitue la suite d'un projet financé par la Chaire Matinnov. Il vise à explorer une nouvelle approche pour le report des composants actifs (puce) sur les substrats. Dans cette approche, le frittage est retenu comme procédé thermique de report en raison des commodités qu'il offre en comparaison avec le brasage et le TLPB où le passage nécessaire à un état liquide présente des risques pour le module. Cette approche s'inspire donc du procédé de frittage par l'argent mais propose de substituer l'argent nanométrique par des composés intermétalliques finement divisés de taille micronique ou submicronique.

Les composés intermétalliques offrent des avantages par rapport à l'argent. En effet, ce dernier a une température de fusion élevée (961°C) induisant une température de consolidation optimale d'environ 714°C interdite pour l'assemblage des composants des modules de puissance au risque de leur détérioration. Comme nous l'avons vu, ce verrou est levé par l'usage d'argent sous forme de nanoparticules qui rend la consolidation possible à des températures inférieures à 300°C. Mais cette avancée technologique se trouve interrogée en raison de la toxicité que peut présenter les nanoparticules.

Les composés intermétalliques, existant dans les systèmes Sn-M (M= Cu, Au, Ni, Ag) les plus utilisés en électronique de puissance, présentent des points de fusion plus bas que l'argent et surtout les composés intermétalliques Au₅Sn (520°C) et Ag₃Sn (480°C). Il devient alors possible de réaliser la consolidation de l'ensemble (Substrat/Joint/Puce) à des températures optimales proches de 0.8T_f sans endommager l'un des composants du module et ceci sans recours à un état nanométrique des poudres utilisées comme c'est le cas pour l'argent.

L'approche proposée ici comporte deux étapes. Dans la première étape, les composés IMCs sont élaborés sous forme de particules de morphologie contrôlée et de taille micronique ou submicronique par une voie de chimie douce, le procédé polyol [FLB89, BFC13]. Dans une deuxième étape, ces composés sont utilisés comme matériaux d'attache pour le report des puces sur les substrats au moyen du procédé de thermo-compression à des températures et pressions comme on le verra relativement modérées.

IV.2- Système choisi

Le système Ag-Sn a été choisi dans ce travail. Son diagramme d'équilibre (figure 1.16) montre l'existence d'un composé intermétallique (IMC) de formule chimique Ag_3Sn avec une composition variant dans un domaine étroit (24-25%) [RZM16] et dont la fusion à 480°C est non-congruente (point invariant avec la transformation $\text{Ag}_3\text{Sn} \rightleftharpoons \zeta (\text{hcp}) + \text{L}$). On constate aussi l'existence d'une solution solide de composition étroite (9-16% at. Sn) à température ambiante mais atteignant 22,8% à 480°C . Elle est généralement représentée par la formule chimique Ag_4Sn ou Ag_5Sn . Cette solution solide appelée phase zéta (ζ -phase) s'apparente à un composé intermétallique avec une fusion non-congruente à 724°C (point invariant avec la transformation : $\zeta (\text{hcp}) \rightleftharpoons \text{Solution solide Ag (cfc)} + \text{L}$).

Le composé intermétallique Ag_3Sn et la phase- ζ possèdent une filiation structurale. En effet la variété haute température de l'IMC Ag_3Sn est iso-structurale de la phase ζ . Les deux composés sont de symétrie hexagonale et cristallisent dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (Paramètres de maille: $a=2.9863(8) \text{ \AA}$ et $c = 4.784(2) \text{ \AA}$ pour Ag_3Sn et $a = 2,966 \text{ \AA}$, $c = 4,782 \text{ \AA}$ pour la phase ζ) [KM61]. Pour la phase Ag_3Sn , à une température inférieure à 395°C , on observe une transition de nature displacive avec une distorsion orthorhombique de la maille hexagonale donnant lieu à l'apparition d'une variété allotropique basse température notée ϵ cristallisant dans le groupe d'espace Pmmn (Paramètres de maille $a = 5,968 \text{ \AA}$, $b = 4,780 \text{ \AA}$, $c = 5,184 \text{ \AA}$) [EM03, RZM16].

Les deux composés ont été élaborés ici par la voie polyol sous forme de particules submicroniques. De compositions proches et possédant une filiation structurale, les composés Ag_3Sn et la phase ζ peuvent servir de matériau d'attache pour le report des puces. Cependant dans ce travail, seul le composé intermétallique Ag_3Sn a fait l'objet d'investigations visant cet objectif. Comme il a été souligné plus haut le composé Ag_3Sn possède des propriétés mécaniques requises (résistance à la traction, ductilité...) pour son utilisation à haute température. Par ailleurs, l'examen de la littérature montre que ce composé possède des propriétés physiques (CTE, conductivité thermique, résistivité électrique) souvent proches de celles de plusieurs composés du système Ag-Sn et utilisés comme matériau d'attache (tableau 1.5). Au vu de ses caractéristiques mécaniques et physiques, le composé intermétallique Ag_3Sn constitue donc un candidat potentiel dans ce domaine.

	Eutectique Sn-Ag	SAC	Ag	Ag_3Sn
T_f ($^\circ\text{C}$)	221	217	961	480
CTE (ppm/K)	22	22	19,5	19,3
Conductivité thermique (W/m.K)	30-40	55	429	76
Résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{cm}$)	10-15	10-15	1,59	8-10
Référence	[Bar19, Feu16]	[Hen14, You16]	[Tib21, Tho21]	[TZL11, Lis15]

Tableau 1.5 - Propriétés électriques et thermiques des matériaux à base de Ag et/ou de Sn

La consolidation de l'ensemble Substrat/Joint/Puce a été réalisée par thermo-compression au moyen de la machine Tresky dédiée au report des puces dans le milieu industriel. En parallèle et à des fins de comparaison, des massifs nanostructurés du composé Ag_3Sn ont été élaborés par le procédé flash Spark Plasma Sintering.

V- Conclusion

La science des matériaux fait aujourd'hui face à des injonctions tant sur le plan de la demande de matériaux encore plus performants que sur le plan du respect de la santé des personnes et de la protection de l'environnement.

Dans le domaine de l'électronique de puissance, les besoins croissants en énergie, les applications à hautes températures amènent à des innovations rendues indispensables. Ainsi, le semi-conducteur le silicium (Si) le plus utilisé de nos jours est remplacé progressivement par le carbure de silicium (SiC) pour la fabrication des puces.

Les alliages Pb-Sn sont utilisés actuellement dans le procédé de brasage pour assembler la puce au reste du module de puissance. Ils sont appelés eu aussi à disparaître au profit d'autres alliages pouvant supporter des températures supérieures à 125°C et ne présentant pas de risque pour la santé et l'environnement.

D'autres procédés alternatifs au brasage sont également développés pour relever ces défis: le procédé d'assemblage en phase liquide transitoire (TLPB), le frittage de l'argent nanométrique.

Le présent travail, s'inspire de ces deux procédés et propose une nouvelle approche constituée de deux étapes. Dans une première étape, des composés intermétalliques existant dans le système Ag-Sn sont élaborés par voie de chimie douce (procédé polyol) sous forme de particules submicroniques. Dans une deuxième étape, ces composés vont servir comme matériaux d'attache pour l'assemblage de la puce au substrat au moyen du procédé du frittage.

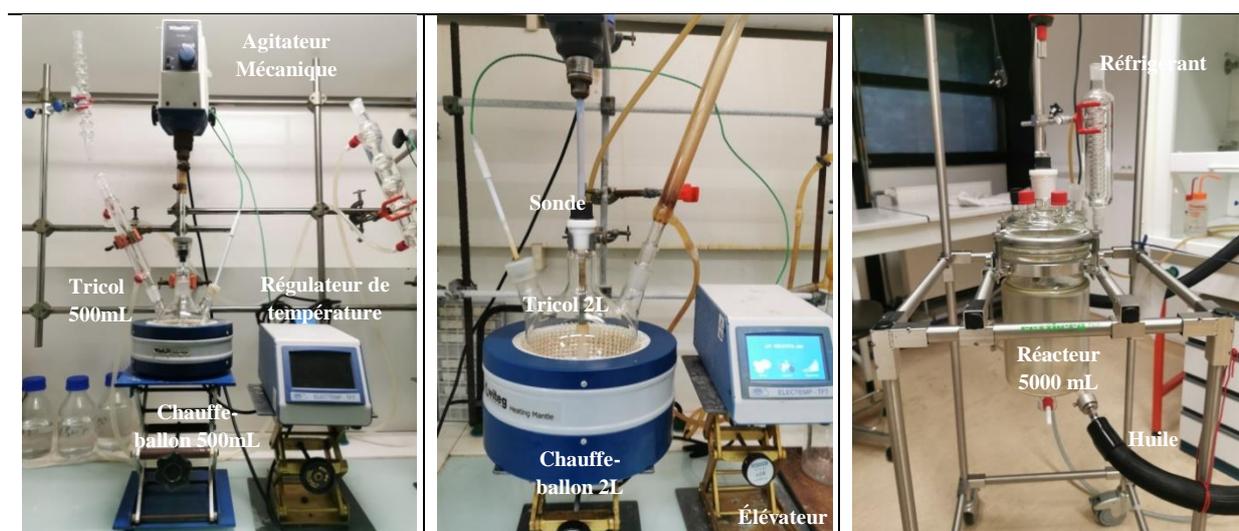
Chapitre 2

Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et les techniques d'expérimentation employés dans le cadre de cette thèse. On présente d'abord les matériels utilisés en procédé polyol pour la synthèse de la poudre métallique Ag₃Sn suivis des techniques de caractérisation de la microstructure. Ces techniques peuvent être non-destructrices comme la diffraction des rayons X (DRX), les imageries par microscopie électronique/optique ou la quantification par spectroscopie des rayons X en énergie dispersive (EDX), etc. D'autres techniques utilisées sont destructrices comme l'Analyse Thermo-Différentielle (ATD) et l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) où l'échantillon est porté jusqu'en dessus de la température de fusion de l'Ag₃Sn (480°C) et souvent jusqu'à 1000°C (en dessus de la température de fusion de l'Ag). La consolidation des particules Ag₃Sn est ensuite réalisée sous la forme de matériaux massifs par le procédé de « Spark Plasma Sintering - SPS » ou sous la forme d'un joint entre une puce et un substrat par le procédé Die-bonder. Ces deux procédés seront également présentés et seront suivis des techniques de caractérisation des propriétés mécaniques et de transport (Microdureté vickers, nano-indentation, PPMS, Flash Laser...) des échantillons obtenus.

I- Matériels pour la synthèse des matériaux métalliques en milieu polyol

Nous présentons ci-dessous les matériels utilisés pour les différents protocoles de synthèse en milieu polyol des particules Ag/Sn. Le procédé polyol est connu pour sa versatilité, sa facilité de mise en place et sa possibilité d'être transposé à l'échelle semi-pilote [FLB89]. Pour réaliser une synthèse en milieu polyol, nous aurons besoin d'un agitateur magnétique, un chauffe-ballon, un tricol (de capacité entre 50 ml jusqu'au 2000ml selon le besoin de production), un régulateur de température équipé d'une sonde de type K, un système de distillation et un élévateur. La figure 2.1 montre respectivement les dispositifs expérimentaux pour trois masses de productions, dans notre cas 1,25; 5 et 15 g.



La différence majeure entre les trois dispositifs est la capacité du réacteur et son mode de chauffage. Pour un réacteur de capacité inférieure à 2L, la transmission de chaleur est faite via un chauffe-ballon. Pour une capacité plus grande (exemple de 5L), un chauffage par de l'huile (présent entre la double paroi du réacteur) est convenable. La mise à l'échelle du procédé polyol doit respecter des conditions précises de mélange des réactifs concernant le transfert de chaleur et le transfert de masse, de manière à obtenir les mêmes conditions de nucléation et de croissance mais pour des plus grands volumes de production.

II- Techniques de caractérisation de la structure et de la microstructure

II.1- Diffraction des rayons X et affinement Rietveld

La diffraction des rayons X permet d'accéder aux informations de structure cristallographique du matériau suivant la loi de Bragg $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ où d est la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallins), ' θ ' le demi-angle de déviation, ' n ' l'ordre de réflexion et ' λ ' la longueur d'onde des rayons X. Pour identifier les phases des matériaux une recherche de profil est réalisable par accès à la base de données ouverte de cristallographie (COD) [GCD+09]. Plusieurs logiciels facilitent l'identification des phases, parmi lesquels nous avons choisi le logiciel Match. Il s'agit d'une méthode d'analyse qualitative où le diffractogramme expérimental de l'échantillon est comparé à la base de données (International Centre for Diffraction Data - ICDD) contenant les fichiers de référence (.cif). Cette base de donnée est mise à jour chaque année.

Développé par Hugo Rietveld en fin des années 60, nous utilisons la méthode d'affinement Rietveld pour calculer les différents paramètres de la phase par affinement des diffractogrammes expérimentaux. La méthode Rietveld utilise l'approche des moindres carrés pour affiner les paramètres d'une ligne théorique (détails de configuration, fond, pourcentages de phase cristalline, paramètres de réseau, tailles de cristallite, contraintes résiduelles, etc.) jusqu'à ce qu'elle corresponde au profil expérimental. Aujourd'hui, cet affinement est réalisé par des programmes informatiques. Nous avons choisi le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) développé par Luca Lutterotti et al [LCF+04]. L'algorithme d'ajustement de paramètres du modèle utilisé est un algorithme visant à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale, il s'agit d'un algorithme de minimisation de l'erreur par la méthode des moindres carrés (entre 10 et 15 itérations par séquence d'affinement). Chaque séquence est réalisée au moins deux fois. Les affinements sont jugés selon trois facteurs de confiance, Rwp, Rexp et Sigma dont les valeurs doivent converger au minimum possible.

Du côté expérimental, la collection des diagrammes de diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre RX INEL EQUINOX 1000 (figure 2.2). Le montage est asymétrique avec utilisation du Cobalt ($\text{CoK}\alpha = 1,788976 \text{ \AA}$) comme source de radiation des rayons X. L'échelle de détection est un détecteur linéaire courbe qui permet la mesure de l'intensité et la localisation d'un rayonnement X. Il est constitué d'une fenêtre de 7 mm de large avec une ouverture de 116° . Le détecteur ne se déplace pas durant l'acquisition. Le

faisceau source est rendu monochromatique et parallèle par l'utilisation d'un monocristal de germanium {111}.



Figure 2.2 - Image du diffractomètre INEL Co Equinox 1000 [Ine18]

Un jeu de fentes croisées est disposé sur le trajet du faisceau incident à proximité du porte-échantillon. Ce porte-échantillon dispose de 3 degrés de liberté. Il s'agit du réglage de la position en hauteur de l'échantillon et de 2 rotations: ω (angle d'incidence du faisceau imposé à 6° et fixe lors de l'acquisition) et φ (rotation autour de la normale à l'échantillon permettant de minimiser les effets de texture). Les enregistrements ont été effectués dans le domaine angulaire 2θ entre 0° et 116° avec $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ et un temps d'acquisition moyen de 6h par échantillon.

II.2- Imagerie par Microscope optique

Le grossissement total du microscope est égal au produit du grandissement de l'objectif (un rapport de longueurs) par le grossissement de l'oculaire (un rapport angulaire). Dans la pratique, on ne dépasse pas un grossissement de 1000 [Afl21]. La qualité essentielle d'un système optique n'est pas son grossissement mais son pouvoir séparateur, c'est-à-dire sa capacité à distinguer deux points situés l'un à côté de l'autre. La limite de ce pouvoir séparateur est de $0,2 \mu\text{m}$ pour les meilleurs objectifs apochromatiques, ayant une ouverture numérique de 1,4 et fonctionnant à l'aide d'un condenseur particulier (un condenseur achromatique-aplanétique) (figure 2.3).



Figure 2.3 - Image du microscope optique ZEISS AXIO Scope A1

Dans nos études nous nous sommes servi du modèle ZEISS AXIO Scope A1 pour observer l'évolution de l'état de surface des échantillons (comme la présence des rayures ou non...), obtenus après consolidation par SPS ou par Die-bonder, après chaque étape de polissage.

II.3- Imagerie par MEB

En MEB, un faisceau très fin d'électrons balaye l'échantillon à observer et permet de développer une image point par point à partir des électrons secondaires émis. Un vide secondaire ou plus est nécessaire pour pouvoir réaliser les observations. Des images en contraste chimique (BSE) ainsi qu'un système de microanalyse (EDX) permettent de caractériser chimiquement et quantifier les éléments de ces matériaux. Ces caractérisations peuvent être complétées par l'étude locale de la cristallographie avec le système d'analyse EBSD (Electron Backscatter Diffraction). Le MEB nous permet d'accéder aux informations topographiques et morphologiques grâce au fort grossissement, ce qui était impossible avec un microscope optique traditionnel en raison de la limitation de la résolution spatiale latérale. Nous nous servons dans nos études d'un MEB-FEG de modèle ZEISSTM SUPRA 40 VP (figure 2.4 - A). Un contact est établi avec le support par de la laque d'argent colloïdal ou du noir de carbone. Les échantillons sont dégazés avant leur introduction dans le microscope.

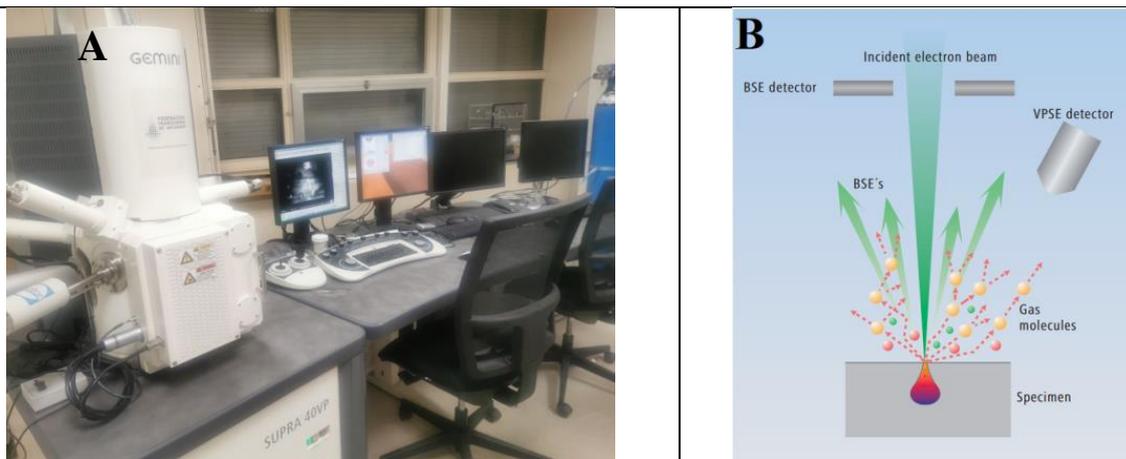


Figure 2.4 - A: Microscope électronique à balayage (modèle ZEISSTM SUPRA 40 VP); B: Détections des électrons dans la chambre du microscope

L'imagerie a été réalisée avec des tensions d'accélération relativement faibles ajustées entre 3 et 5 kV avec une distance de travail comprise entre 4 et 7 mm. Cela s'applique tant pour les poudres Ag/Sn que pour les échantillons obtenus par consolidation. L'imagerie BSE (Backscattered Electrons) a été choisie pour différencier les grains cristallins sur les surfaces des matériaux massifs et obtenir un contraste suffisamment élevé. La BSE a été effectuée entre 15 et 20 kV avec une distance de travail entre 4 et 6 mm. Les électrons rétrodiffusés (figure 2.4 - B) possèdent des plus hautes énergies et leur diffusion est de type élastique. Un second détecteur annulaire permet leur détection à faible tension d'accélération. Comme les atomes les plus légers rétrodiffusent les électrons moins fortement que les atomes plus lourds (numéro atomique supérieur et donc luminosité plus élevée), ce type de détection peut donc fournir un contraste chimique et donc des informations sur le poids atomique ainsi que sur la

morphologie [RUS13, CJH08]. Pour un matériau homogène polycristallin, les contrastes sont dus aux phénomènes de diffraction ou de canalisation [RUS13] et correspondent à des différentes directions cristallines (locales). En EBSD, l'échantillon est incliné pour que les électrons diffractés créent un motif.

II.4- Imagerie par MET

La microscopie électronique en transmission (MET) permet une analyse morphologique, structurale et chimique des échantillons. L'observation est basée sur l'interaction des électrons avec la matière et sur la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Ces électrons sont produits par le canon à électrons, situé au sommet de la colonne du MET. Leur vitesse est considérablement augmentée par une tension accélératrice, typiquement comprise entre 100 KV et 300 KV [KJ08]. L'échantillon est souvent très mince d'épaisseur inférieure à 100 nm. L'image est ensuite agrandie et focalisée sur un dispositif d'imagerie, tel un écran fluorescent, une couche de film photographique ou un capteur tel un scintillateur attaché à un dispositif à couplage de charge. Les microscopes électroniques à transmission sont capables de réaliser une imagerie à une résolution nettement plus élevée que les microscopes optiques grâce à la très petite longueur d'onde de Broglie des électrons. Les instruments en MET offrent une vaste gamme de modes de fonctionnement, y compris l'imagerie conventionnelle, l'imagerie par balayage (STEM), la diffraction, la spectroscopie et leurs combinaisons.

Le MET, couplé à une analyse chimique, permet d'accéder à la nature des couches et des interfaces et à la distribution d'un élément à l'intérieur du matériau.

L'imagerie haute résolution ou HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) permet d'accéder aux informations sur la structure cristalline des particules de l'échantillon et sur la présence des dislocations, des défauts d'empilement ou de formation de précipités...).



Figure 2.5 - Microscope électronique en transmission présent au LSPM (modèle MET 200 KV JEM 2011 (JEOL, 2004))

La diffraction électronique permet d'analyser les périodicités présentes sur l'ensemble de la zone sélectionnée de l'échantillon. Une tache centrale et des spots diffractés sont collectés constituant une figure d'interférence entre tous les faisceaux recueillis. L'image formée

contient des tâches de diffraction permettant d'accéder aux distances réticulaires dans le cristal réel. Le cliché de diffraction présente les propriétés de symétrie cristalline de l'échantillon. Dans ce travail de thèse, les analyses de microscopie en transmission ont été réalisées à l'institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) et au LSPM (avec le modèle MET 200 KV JEM 2011 (JEOL, 2004)) (figure 2.5).

II.5- Analyse thermo-Différentielle/Analyse Thermo-Gravimétrique

L'analyse Thermo-Différentielle (ATD) est une technique d'analyse thermique dans laquelle la différence de température entre un échantillon (substance à analyser) et un matériau référence (inerte) est mesurée dans une atmosphère contrôlée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée. Cette technique s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la substance à analyser au cours des transformations physico-chimiques. On obtient ainsi un thermogramme (ou une courbe thermique différentielle) qui met en évidence des phénomènes de changement de phase, de composition chimique ou de la structure cristalline de l'échantillon.

A partir du thermogramme, on peut interpréter des différents phénomènes thermodynamiques. A titre d'exemple, on peut identifier des phénomènes de transitions exothermiques (cristallisation, oxydation, polymérisation, décomposition...) quand la température de l'échantillon augmente plus vite que celle de la référence. En cas d'absorption de la chaleur par l'échantillon (présence de pics endothermiques), on peut identifier des phénomènes de fusion, de déshydratation, de transition vitreuse ou de pyrolyse.

L'analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui mesure la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps et pour un profil de température donné. En d'autres termes, c'est une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée et sous une atmosphère contrôlée. Une perte de masse permet d'identifier des phénomènes de déshydratation, de décomposition, de désorption ou de réduction. Dans le cas inverse, on identifie une adsorption, une carbonatation, une oxydation, etc.

L'appareil ATD/ATG comprend une enceinte étanche pour contrôler l'atmosphère ambiante (air, O₂, N₂, Ar, H₂, CO, etc). On trouve également un four, une microbalance et un thermocouple. L'enregistrement est automatisé par un ordinateur pour piloter les différents composants et enregistrer les données. L'appareil est aussi équipé d'un système de refroidissement à l'eau.

L'analyse se déroule en plusieurs étapes: tout d'abord la calibration de la balance avec deux creusets sous atmosphère inerte. Deux creusets en alumine (figure 2.6), d'un volume maximal de 80 μ L, sont placés sur une microbalance et sous une atmosphère inerte d'argon. Un creuset servira de référence et l'échantillon sera placé dans le second. La masse de l'échantillon est mesurée par différence de la masse entre ces deux creusets.

La rampe de température appliquée est égale à 10°C/min. La température maximale de chauffage est 1000°C. Le système subit ensuite une rampe de refroidissement rapide, en moyenne de l'ordre de 25°C/min. Pour ce travail, ces analyses détermineront la présence des

phases Ag_3Sn et « Ag_4Sn » recherchées. Ces phases possèdent des températures de fusion égales à environ 480°C et 724°C et devant donc montrer un pic endothermique (fusion) visible sur le thermogramme correspondant. Egalement, les analyses ATD/ATG serviront à déterminer la présence de Sn, Ag ou des phases Ag-Sn très riches en Argent. Il faut signaler que l'échantillon est détruit par cette méthode d'analyse.



Figure 2.6 - a: Image de l'appareil ATD/ATG; b: Image des creusets en alumine utilisés

II.6- Mesure de densité

Méthode hydrostatique: Le principe de mesure de la densité se base sur le principe d'Archimède. Un matériau immergé dans un liquide subit une poussée verticale. Cette dernière est juste égale à la force pondérale du liquide déplacé. La densité de l'échantillon est calculée suivant la formule:

$$\rho = \frac{A}{A-B} \rho_0 \quad \text{Équation 2.1}$$

Avec 'A', 'B', ' ρ_0 ' sont respectivement le poids de l'échantillon dans l'air, le poids de l'échantillon dans le liquide de mesure et la densité du liquide de mesure. La détermination des deux premières grandeurs se fait à l'aide d'un système de balance KERN ALS/PLS-A01 (figure 2.7).

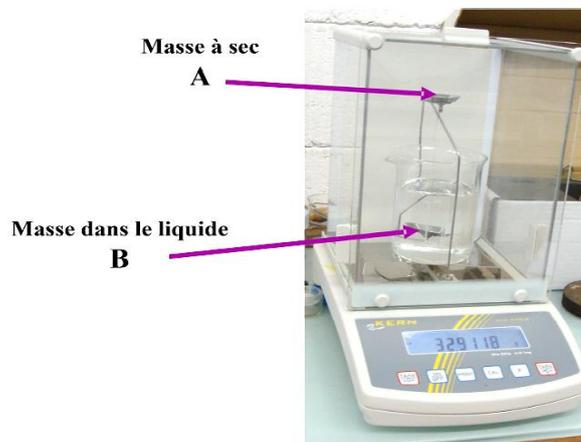


Figure 2.7 - Balance KERN ALS/PLS-A01; Mesure de densité (méthode d'Archimède)

La troisième valeur (ρ_0) dépendante de la température est répertoriée dans le fascicule fourni avec l'appareil. Dans notre étude nous utilisons le Ortho-Xylène (Acros, 99 %) comme liquide de mesure. Ce liquide a une masse volumique ρ_0 égale à $0,878 \text{ g.cm}^{-3}$ à 25°C . Il mouille plus facilement que l'eau et possède une plus forte sensibilité aux pores existants. Sa densité est bien stable sous température ambiante.

Pycnomètre à gaz: Le pycnomètre contient plusieurs cellules de volumes différents qui permettent d'obtenir une meilleure précision sur les densités calculées. Nous utilisons une cellule de 10 cm^3 de volume. Cette dernière est adaptée aux dimensions de nos échantillons massifs obtenus par SPS. L'appareil est relié à une bouteille de gaz inerte (He). Ce gaz permet de minimiser l'erreur sur les calculs de volume. Le modèle de pycnomètre utilisé dans cette étude est 'AccuPyc II 1340' (figure 2.8).

Après mesure de la masse de l'échantillon, ce dernier est introduit dans la cellule. L'ensemble est déposé à l'intérieur de la chambre du pycnomètre. Les étapes de mesures se font automatiquement. La première étape consiste à l'ouverture de la valve 'a' (figure 2.8) qui permet de guider le gaz vers la chambre contenant l'échantillon. À l'équilibre, la valve b est ouverte et ce même gaz est guidé à une seconde chambre de précision pour une meilleure mesure de volume (étapes 2 et 3). Quand l'équilibre est atteint dans la seconde chambre, le volume de l'échantillon est calculé. Ce calcul est obtenu par la mesure de la pression suite au remplissage et vidage du gaz vers la seconde chambre (étape 4). La densité est ainsi calculée automatiquement en divisant la masse par la valeur obtenue du volume (étape 5). La dernière étape correspond à la ventilation du gaz vers l'extérieur du pycnomètre (ouverture de la valve c - étape 6).



Figure 2.8 - Pycnomètre de modèle AccuPyc II 1340 [Mic18]

III- Mise en forme par Die bonder et par SPS

III-1 Frittage par SPS

Le processus d'emploi du SPS est simple et rapide. Son principe réside sur l'application d'une pression uni-axiale et d'un courant électrique de forte intensité (jusqu'à 20 kA en quelques ms à travers deux pistons sur une poudre placée dans une moule. Nous utilisons des moules en graphite de diamètre de 8, 10, 15 ou 30 mm. Une feuille en graphite est placée sur la paroi interne de la matrice afin de permettre une meilleure conduction du courant et de la chaleur

entre la matrice et l'échantillon. Elle sert aussi à éviter toute réaction entre le moule et la poudre à mettre en forme; enfin, cela permet également de faciliter le démoulage de l'échantillon après consolidation. Une fois la poudre placée dans la matrice, cette dernière est positionnée entre les deux électrodes qui permettent l'application du courant électrique et de la pression. Le chauffage est donc ensuite réalisé par effet joule sous un courant pulsé à forte intensité. et sous un vide primaire poussé.

Le modèle utilisé lors de ce travail est 'Dr. Sinter LAB Series SPS-515S' (de Fuji Electronic Industrial, Japon) (figure 2.9). L'équipement est situé au laboratoire ICMPE (Thiais, France).



Figure 2.9 - Machine pour le frittage par SPS (modèle Dr. Sinter LAB Series SPS-515S) [Pil20]

Avec le modèle dont nous disposons, nous pouvons réaliser des processus de frittage avec des températures allant jusqu'à 2000°C et des forces de pression jusqu'à 50 kN (équivalent à environ 292 MPa pour un échantillon de 15 mm de diamètre). L'appareil est couplé à un logiciel permettant d'obtenir les courbes de variation de déplacement et des vitesses de retrait. Parmi les paramètres de frittage, nous varions la température, la pression et le temps du palier. Le moule est rempli suffisamment de poudre pour avoir une pastille entre 2,5 et 3 mm d'épaisseur (environ 3,5 g), tout en considérant la densité de la poudre et ses paramètres de maille. Le mode d'impulsion du système SPS a été maintenu à la norme recommandée 12:2 (marche-arrêt, durée d'impulsion 3,4 ms). Le frittage est sous vide primaire entre 20 et 60 Pa.

III-2 Consolidation par Die-Bonder

L'assemblage par un frittage non-conventionnel peut également avoir lieu grâce à la consolidation par thermocompression (chauffage rapide) qui peut être assisté par application des ultrasons. C'est ce procédé que nous avons choisi d'explorer au cours de ce travail grâce à l'acquisition de la machine T3000-FC3 de Tresky (figure 2.10) [Tre21]. Mis au point par Tresky AG depuis 1980, cela met à la disposition de plusieurs secteurs de l'industrie des machines d'assemblage faciles à implanter et adaptées aux unités de production. Il permet plusieurs types d'assemblage dont la fusion par point eutectique, le procédé TLPB (vu au chapitre 1) et aussi le frittage.



Figure 2.10 - Machine pour la consolidation par Die-bonder (modèle T3000-FC3 de Tresky)

Les principales caractéristiques de collage (sans ultrasons au cours de ce travail) sont les suivantes: un générateur ultrasonore convertit le signal électrique en son haute fréquence (ultrasons). L'amplitude des vibrations ultrasonores est amplifiée par un booster. La sonotrode (ou die collet) focalise les vibrations ultrasonores et les transfère sur le matériau à coller. Outre ces pièces, il existe également une plaque chauffante sur laquelle le substrat du module de puissance est déposé. Tous ces équipements fonctionnent à température ambiante, à la fois dans l'air et sous atmosphère contrôlée. Mais il est également possible de réaliser le frittage à l'aide d'une tête chauffante (heat-tool) placée au-dessus du module de puissance. Ceci permet de réaliser un effet «sandwich» de chaleur (heat-tool et plateau chauffant) entre lequel est disposé le matériau à braser ou à fritter (figure 2.10). Le plateau-chauffant et le heat-tool peuvent être portés à des températures d'environ 500°C. L'avantage en plus de cet appareil est qu'il est déplaçable et possède un encombrement réduit (en comparaison avec un dispositif pour le SPS). Il permet également «d'attraper» la puce électronique par création d'un vide primaire (opération pick) et de la placer sur le substrat à l'emplacement exact où est déposé le matériau à fritter (opération place). Il est possible de maîtriser le cycle de température (création de rampes de température, de palier, descente en température), tout en appliquant une force jusqu'à 50 kg correspondant à une pression d'environ 20 MPa pour une puce électronique de 27 mm².

- Sérigraphie :

La sérigraphie permet le report d'un motif sur un substrat. Elle est largement utilisée dans l'industrie. Elle permet le dépôt d'une pâte sur des petites surfaces. Le principe de la sérigraphie est le suivant: le modèle à imprimer est reporté sur un écran poreux qui sert de négatif de l'image à «imprimer». L'encre passe entre les ouvertures de l'écran et imprime l'image voulue sur le substrat. La procédure générale d'assemblage se déroule en trois étapes. Dans un premier temps, nous réalisons la sérigraphie d'une pâte contenant des solvants organiques (figure 2.11-gauche) et de la poudre métallique Ag₃Sn, sur un substrat à l'aide de l'écran de sérigraphie. Cela est suivi d'une étape de déliantage qui, à moyenne température (exemple $\leq 150^{\circ}\text{C}$) assure l'évacuation des différents composés organiques (additifs, liants, dispersants) selon un profil temps/température dépendant de ses composés (figure 2.11-droite) [Abd97]. Une vitesse de déliantage trop élevée peut engendrer des fissures dans l'échantillon

fritté dues à des bulles de gaz emprisonnées et ainsi le fragiliser [Agn92]. La dernière étape est la consolidation par Die-bonder sous pression et température (figure 2.11).

Dans ce travail, nous utilisons un écran de 80 μm d'épaisseur (une épaisseur entre 80 et 100 μm est recommandée par les fabricants des pâtes d'argent micrométrique) sur lequel existent des différentes ouvertures qui correspondent aux dimensions des puces à utiliser. Le dépôt de la pâte d'argent ou de la pâte Ag_3Sn se fait manuellement à l'aide d'une raclette.

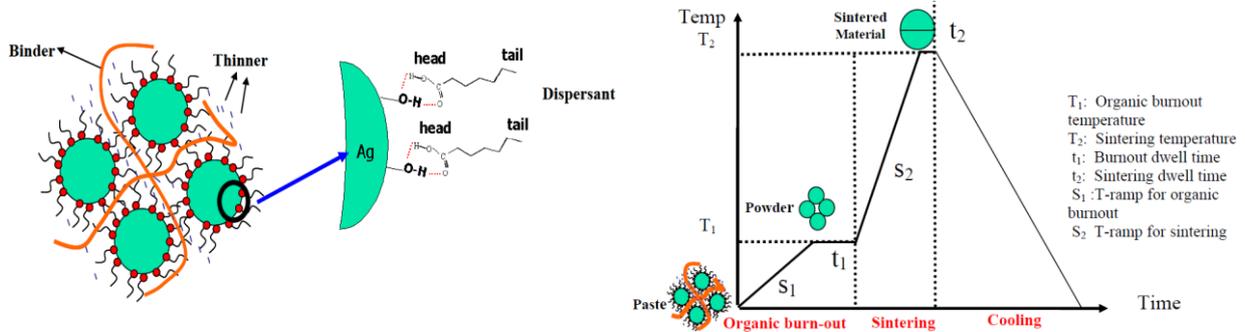


Figure 2.11 - Composition d'une pâte à base de poudre métallique (gauche); Profile de frittage (droite) [Zha05]

IV- Techniques de caractérisation des propriétés mécaniques et de transport

IV-1 Résistances au cisaillement

Les tests de cisaillement ont été effectués après assemblage par Die-bonding de la puce et du substrat à travers un joint. Une force latérale est appliquée à la puce jusqu'à son décollage par décohérence du système Puce/matériau d'attache. Les échantillons sont testés en cisaillement latéral, avec une section maintenue constante sans variation du volume global. Pour cela, l'échantillon est maintenu sur une table comportant une sorte d'étau. Le déplacement vertical de l'éprouvette est empêché par le système de chargement de la machine tandis que le chargement horizontal de cisaillement se produit. Les essais de cisaillement ont été réalisés à l'aide du modèle XYZtec Condor Sigma; avec une tête monocapteur (figure 2.12).

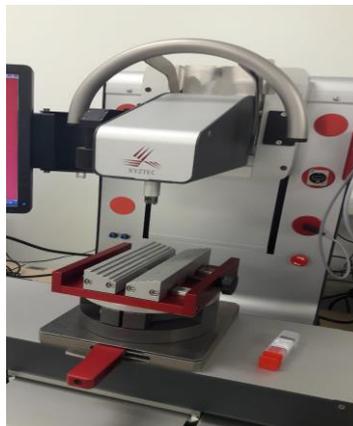


Figure 2.12 – Machine pour les tests de cisaillement (modèle XYZtec Condor Sigma) [Can17]

La tête peut appliquer une force maximale de 200 kg lors de l'essai. Le logiciel dédié permet de configurer les étapes, de visualiser des résultats des tests à l'écran en temps réel et de récupérer les données. La tête est placée au niveau de la puce électronique et celle-ci se déplace verticalement afin de visualiser la force nécessaire pour briser et/ou éjecter la puce du substrat.

IV.2- Micro-dureté Vickers

La dureté peut être définie comme une mesure de la résistance à la déformation plastique localisée. Les méthodes de mesure de la dureté sont basées sur la pénétration forcée d'un indenteur à la surface d'un matériau [Umv10]. Une valeur de dureté est déterminée automatiquement après mesure de la dimension ou de la profondeur de l'empreinte induite par l'indenteur soumis à des charges et à des vitesses contrôlées. Dans notre travail, nous réalisons des essais sous une charge de 50 g (≈ 491 mN) avec une tête (Vickers) pyramidale en diamant et possédant une base de forme carrée et un angle au sommet égal à 136° .

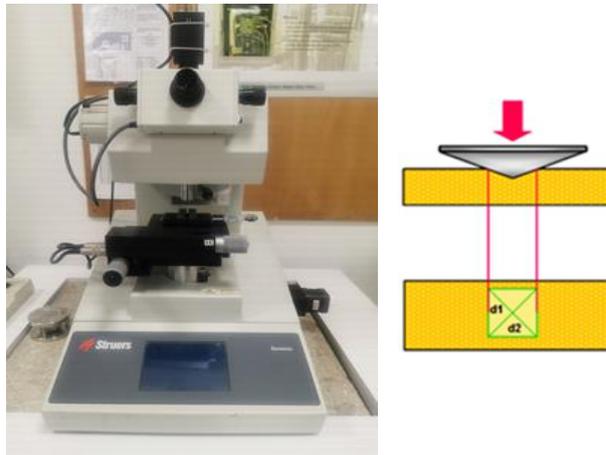


Figure 2.13 - Machine pour les tests de micro-dureté Vickers (modèle DuraScan-Struers)

Le modèle utilisé est 'DuraScan tester' de chez Struers (figure 2.13). Il permet de calculer la dureté Vickers des matériaux massifs obtenus par SPS (en forme de pastille de diamètre entre 8 et 30 mm). Les empreintes font quelques microns. La moyenne des deux diagonales de l'empreinte est mesurée par microscopie optique. La durée de l'indentation est 7s. Un logiciel calcule automatiquement la valeur de la dureté à travers l'équation $H_V = 1,854 \frac{F}{d^2}$ où 'F' est la charge d'essai (en daN) et 'd' la diagonale moyenne (de d_1 et d_2 , en mm) de l'empreinte.

IV.3- Nano-indentation

La nano-indentation est réalisée sur le joint Ag_3Sn présent entre la puce et le substrat. Le but est de mesurer en température (jusqu'à $300^\circ C$) les valeurs de module d'Young (E) et de la dureté (H) à l'échelle nanométrique (ou submicronique). L'indentation consiste à enfoncer un point de haute dureté dans le matériau et à enregistrer en continu la force appliquée et le décalage spatial de ce point simultanément. On en déduit la dureté et le module d'Young du

matériau «local» étudié. La nano-indentation a l'avantage d'être une technique simple et rapide à utiliser. Elle est aussi adaptée aux petits échantillons (de quelques à quelques centaines de nanomètres). Cependant, des précautions sont nécessaires pour la préparation de la surface de l'échantillon. Pour réaliser l'étude nous avons utilisé le modèle Hysitron TI950 (ICMPE-Thiais) (figure 2.14). Le nano-indenteur est équipé d'une pointe diamantée de type Berkovich (3-sided pyramid). Le modèle permet d'observer des images topographiques par microscopie à sonde à balayage (images SPM) obtenues par déplacement de la pointe de l'indenteur. Nous vérifions ensuite la qualité de la surface ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) dans laquelle aura lieu l'indentation. La charge a été fixée à $2500 \mu\text{N}$. L'ensemble est équipé d'un transducteur quasi-statique et d'un système de mesure de rigidité continue (CSM ou Continuous Stiffness Measurement). Les forces appliquées peuvent monter jusqu'à 12 mN, aussi à 2000 mN en fonction de la configuration. La température peut atteindre la température de 600°C sous flux gazeux (mélange d'argon et d'hydrogène). La surface du joint Ag_3Sn doit être rigoureusement polie. Une faible rugosité est nécessaire avec une pente $\leq 1^\circ$. Le polissage a été réalisé manuellement avec des papiers abrasifs de 1200, 2400 et 4000 μm pendant 3 min pour chaque étape. Ensuite, on applique de la pâte diamantée pour améliorer la qualité de surface (taille des grains $3\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$ pendant 3 min). La dernière étape est un polissage à l'aide d'un 'Vibromet' et une pâte diamantée de $0,25 \mu\text{m}$ pendant 1h, suivi de l'utilisation de l'OPS (silice colloïdale, 200 nm) pour la même durée.

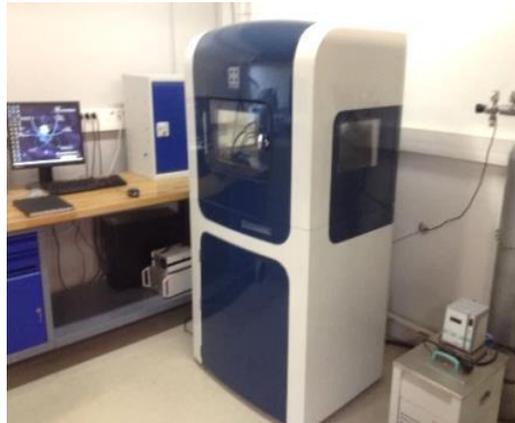


Figure 2.14 - Machine pour la nano-indentation (modèle Hysitron TI950)

IV.4- Microscopie acoustique à balayage (CSAM)

La microscopie acoustique à balayage confocal, généralement connue sous le nom de CSAM (Confocal Sound Acoustic Microscopy), est un équipement d'analyse non destructif pour détecter et imager les structures microscopiques ou les défauts (délaminages, pores...) à l'intérieur d'un échantillon. Elle est largement utilisée dans les semi-conducteurs et les composants électroniques. Elle est basée sur les propriétés de réflexion et de transmission des ondes ultrasonores. Cette technologie présente un avantage remarquable pour les tests de fiabilité: sa capacité à détecter des défauts cachés dans un assemblage qui peuvent survenir lors de la fabrication. Les défauts tels que les fissures fines, les vides, la porosité et les délaminations peuvent être identifiés et analysés efficacement par une résolution en contraste en utilisant le CSAM. Les fréquences des impulsions ultrasonores sont réglables. Une

réflexion acoustique (un écho) se produit aux interfaces des matériaux ayant des impédances acoustiques différentes (figure 2.15). L'intensité et la polarité de cet écho sont enregistrées et présentées sous forme de carte en couleur de l'échantillon.

Dans notre cas, nous utilisons cette technique pour évaluer la qualité de l'adhérence du joint aux interfaces (puce-joint-substrat) ainsi que pour mesurer son épaisseur. Le CSAM permet également de mesurer les propriétés élastiques des matériaux lorsque les ondes acoustiques les traversent.

Les techniques de CSAM et de rayons X se complètent. La diffraction des rayons X dépendent de l'atténuation différentielle de l'énergie des rayons X. La CSAM repose sur le changement de matériaux et est plus sensible à la détection des défauts comme les 'poches d'air', les fissures, les vides et les délaminations...

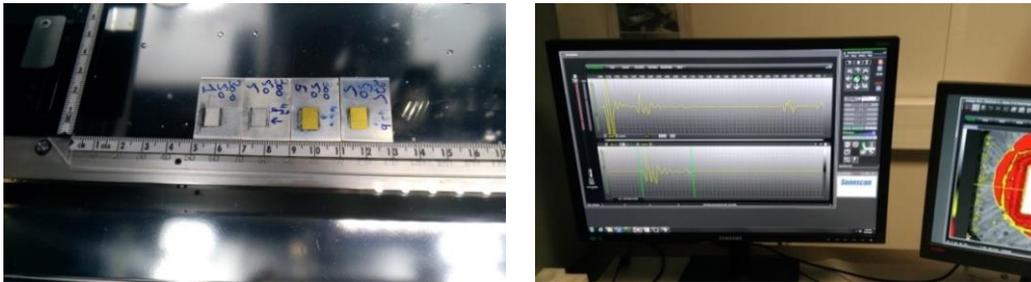


Figure 2.15 - Tests CSAM sur des échantillons obtenus par Die-bonder

L'évaluation de la fiabilité des modules nécessite la capacité d'étudier l'intérieur de l'assemblage sans le détruire. Le tout doit être réalisé par des moyens non destructifs. La microscopie acoustique à balayage permet donc à l'utilisateur d'examiner les différentes interfaces et de déterminer l'intégrité mécanique de l'ensemble sans le détériorer.

IV.5- Mesures de la conductivité thermique

La conductivité thermique (λ) décrit le transport de l'énergie sous forme de chaleur à travers un échantillon engendrant un gradient de température (figure 2.16). Elle est exprimée en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. La seconde loi de la thermodynamique décrit la chaleur en se dirigeant toujours dans la direction de la température la plus faible. L'équation incluant la conductivité thermique ci-dessous exprime la relation entre la chaleur transportée par unité de temps (dQ/dt) (ou flux de chaleur) et le gradient de température ($\Delta T/\Delta x$) à travers une section d'aire A (l'aire à travers laquelle la chaleur circule perpendiculairement à une vitesse constante).

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = -\lambda A \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} \quad \text{Équation 2.2}$$

Pour effectuer une mesure, la surface inférieure d'un échantillon (figure 2.16 gauche) est chauffée par un bref pulse d'énergie. Le changement de température résultant sur la surface supérieure (parallèle à l'inférieure) est alors mesuré avec un détecteur infrarouge. L'évolution typique des signaux est présentée suivant la courbe de la figure 2.16 (droite). Plus la diffusivité thermique de l'échantillon est grande, plus le signal augmente rapidement.

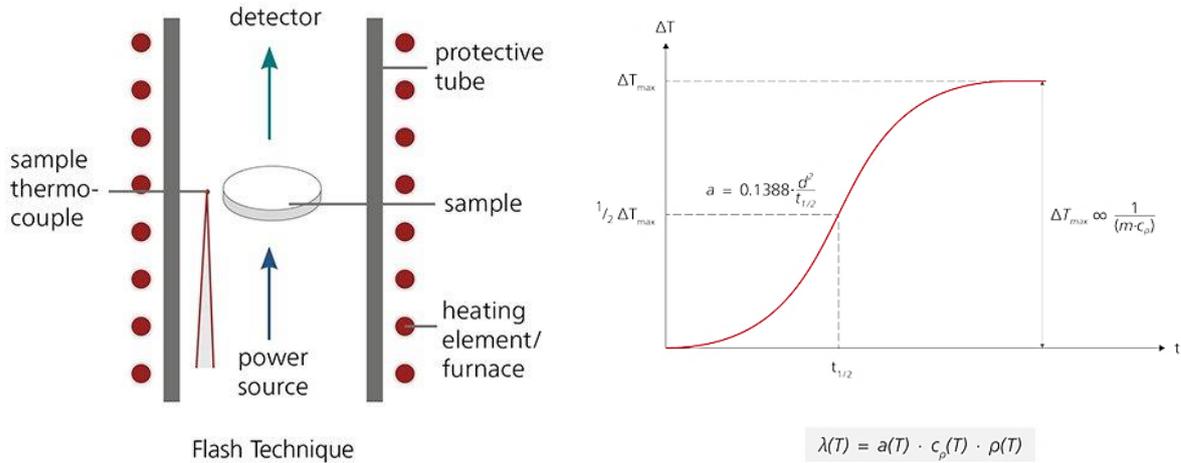


Figure 2.16 - Mécanisme de mesure de la diffusivité thermique par Flash Laser [Net21]

En utilisant la valeur de la période $t_{1/2}$ (valeur de temps à la mi-hauteur du signal) et l'épaisseur de l'échantillon (d), la diffusivité thermique (a) peut être calculée (voir figure 2.16). Cela permet pour une température donnée d'extraire la valeur de la conductivité thermique (équation 2.3) qui est le produit de la densité $\rho(T)$, de la diffusivité thermique et de la chaleur spécifique (C_p) de l'échantillon.

$$\lambda(T) = a(T) \times C_p(T) \times \rho(T) \quad \text{Équation 2.3}$$

Au cours de ce travail, les échantillons massifs obtenus par SPS ont été étudiés. Une préparation des échantillons est nécessaire. Leurs dimensions ont été amenées à $8 \times 8 \text{ mm}^2$ de surface et à environ 2 mm d'épaisseur. Les densités ont été mesurées à l'aide d'un pycnomètre ou une balance hydrostatique. La chaleur spécifique et le coefficient d'expansion thermique ont été mesurés jusqu'à 300°C par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Finalement, les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées jusqu'à 300°C sous vide par la technique Flash Laser en utilisant l'appareil de modèle 'Netzsch LFA457' (laboratoires GREMAN et LNE) (figure 2.17).



Figure 2.17 - Appareil de mesure de la diffusivité thermique par Flash Laser [Net21]

IV.6- Mesures de la résistivité électrique

Mesures par ‘4 pointes’:

Les techniques habituelles pour étudier les propriétés de transport électriques sont principalement celles utilisées avec les méthodes de Van Der Pauw. Pour mesurer la résistivité des échantillons plats, de formes quelconques, pour lesquels la méthode classique de mesure est inadéquate, Van der Pauw a développé en 1957 une méthode basée sur des mesures à partir de quatre points de contact. On place arbitrairement (figure 2.18a) quatre contacts ohmiques (A, B, C et D) à la périphérie de l'échantillon à étudier et qui est caractérisé par sa forme quelconque et son épaisseur e . La résistance $R_{AB,CD}$ est définie comme la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B. Réciproquement la résistance $R_{BC,DA}$ est définie comme la différence de potentiel $V_A - V_D$ mesurée entre les contacts A et D par unité de courant à travers les contacts B et C. Van der Pauw a donné pour la résistivité ρ l'expression suivante en fonction de $R_{AB,CD}$ et $R_{BC,DA}$:

$$\exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad \text{Équation 2.4}$$

Cette formule n'est valable que lorsque les contacts sont de tailles très petites et sur le bord de l'échantillon. Ce dernier doit être d'une épaisseur homogène et simplement connexe (pour ne pas trop modifier les lignes de courant traversant l'échantillon). Si on dispose les 4 contacts de manière symétrique et orthogonale (figure 2.19b), on a par symétrie $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$. La résistivité est ainsi obtenue par :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot R \quad \text{Équation 2.5}$$

Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions ($e/d < 0,25$) [rcarré], on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne :

$$\frac{V}{I} = K \times \frac{\rho}{e} \quad \text{Équation 2.6}$$

K étant un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts). Dans le cas des 4 pointes alignées équidistantes sur une couche de surface ‘infinie’, ‘ K ’ est égal à $\frac{\log(2)}{\pi}$ (ou $\frac{1}{K} = 4,532$).

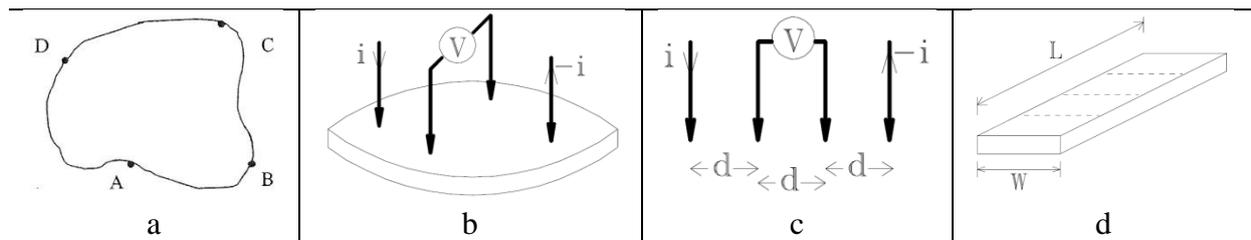


Figure 2.18 - Différentes configurations pour la technique de ‘4 pointes’

Dans le cadre de cette thèse, on sert des équations 2.5 et 2.6 pour obtenir des valeurs approximatives de la résistivité électrique d'un joint Ag_3Sn ($4\text{mm}\times 6\text{mm}$, épaisseur $\approx 50\ \mu\text{m}$) et d'un massif consolidé par SPS ($10\text{mm}\times 2\text{mm}$, $e \approx 150\ \mu\text{m}$) (figure 2.20) par la technique des 4 points (figure 2.19).



Figure 2.19 - Appareil de mesure de la résistivité électrique par la technique des 4 points

Mesures par PPMS:

La technique PPMS (Physical Properties Measurement System) (figure 2.20) est un dispositif à basse température et à fort champ magnétique. Elle permet de réaliser des mesures de transport électrique et thermique, de chaleur spécifique, de susceptibilité magnétique et de constante diélectrique. Le PPMS offre un contrôle de la température très précis pouvant aller de $10\ \text{mK}\cdot\text{min}^{-1}$ à $20\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans ce travail, la technique PPMS est utilisée pour réaliser les mesures de résistivité électrique en température (2K - 400K) des échantillons massifs obtenus par SPS.



Figure 2.20 – Appareil de mesure de la résistivité électrique par la technique PPMS [Orn21]



Figure 2.21 - Modèle du Puck utilisé pour la mesure de la résistivité électrique

Les échantillons ont été coupés par une scie à fil et ont été ensuite polis en surface. L'échantillon, collé sur le porte-échantillon 'puck' (figure 2.21), est relié par des fils d'argent de diamètre micrométrique aux entrées et aux sorties 'Tension-Courant' du 'puck'. Le choix de ce dernier est important quand l'électronique du PPMS est utilisée pour les mesures. Le programme contrôlant le PPMS, appelé "multivu", applique et mesure les différents paramètres (exemple différence de potentiel) sur des entrées et sorties établies par défaut et qui ne peuvent être changées. Il faut veiller à ce que la géométrie de contact de l'échantillon soit bien adaptée avec les entrées et sorties utilisées par "multivu". Ceci étant un pont de contact permettant d'appliquer ou de mesurer des courants et des tensions sur n'importe quelle entrée et sortie du puck.

Chapitre 3

Le procédé polyol et la synthèse des composés intermétalliques du système Ag-Sn

I- Introduction

Le diagramme d'équilibre du système Ag-Sn discuté au chapitre I montre l'existence de deux composés intermétalliques Ag_3Sn et « Ag_4Sn », ce dernier étant représentatif de la solution solide de composition étroite (9-16 at. % Sn) notée phase ζ . Le composé Ag_3Sn présente deux variétés allotropiques. Celle de basse température constitue une distorsion orthorhombique de la variété haute température de symétrie hexagonale. De plus, la phase ζ est isostructurale de la variété allotropique haute température de la phase Ag_3Sn . Ainsi comme il sera montré au cours de ce chapitre, la diffraction des rayons X sur poudre ne permet pas une caractérisation sans ambiguïté des phases présentes. Au cours de cette étude, les analyses thermiques (ATD, DSC) ainsi que les analyses chimiques (EDX) s'avèrent essentielles pour une caractérisation précise de ces phases. Les résultats de ces analyses sont comparés avec les phases attendues selon le diagramme d'équilibre. Il convient cependant de remarquer que certaines phases métastables (hors-équilibre) puissent être absentes du diagramme. Malgré cette réserve, la lecture du diagramme d'équilibre reste indispensable pour valider l'ensemble des résultats des analyses effectuées et qualifier la nature des phases présentes.

L'examen de la littérature révèle que les travaux consacrés à la synthèse de ces phases pures sont rares. Ag_3Sn est obtenu essentiellement par hydrométallurgie sous forme massive (lingot). Un mélange de métaux purs dans les proportions stœchiométriques est porté à fusion dans un tube de silice scellé sous argon pendant plusieurs jours ensuite refroidi par trempe [RZM16]. Ag_3Sn a été également obtenu sous forme de couche mince (film) par le procédé PVD/ECD (Physical Vapor Deposition/Electrodeposition). Sur une couche d'Ag obtenue par PVD on dépose par ECD une couche d'étain. L'ensemble porté pendant 2h à 180°C sous vide permet la formation d'un film de la phase Ag_3Sn avec des traces de la phase « Ag_4Sn » [WRK+21]. A notre connaissance, la phase « Ag_4Sn » n'a jamais été élaborée à l'état pur. Elle apparaît généralement par traitement thermique prolongé de la phase Ag_3Sn [GAS+08].

Comme on le voit, les procédés décrits plus haut ne permettent pas l'élaboration des intermétalliques du système Ag-Sn en quantité suffisante et surtout avec une morphologie appropriée (particules monodisperses et de taille micronique ou submicronique) en vue de leur utilisation en tant que matériau d'attache dans le procédé de frittage pour l'assemblage des composants de module de puissance. Le présent chapitre propose un protocole de synthèse qui pallie ce manque. Il fait appel au procédé polyol pour élaborer les deux composés intermétalliques à l'état pur et sous forme de particules finement divisées. De plus il est possible de conduire ces synthèses à l'échelle semi-pilote et disposer ainsi de suffisamment de matière destinée à cette étude comme on le verra au chapitre 5. Nos résultats seront comparés à ceux de deux autres travaux rapportant également la synthèse des deux composés intermétalliques en milieu polyol [CS05, JJK+12].

II- Mécanismes de formation des matériaux finement divisés par voies de chimie douce

II.1- Chimie douce et élaboration des matériaux inorganiques

Les matériaux inorganiques (métaux, alliages, oxydes, sulfures) peuvent être élaborés par un grand nombre de voies dont les plus courantes et faciles à mettre en œuvre sont la voie céramique (méthode solide conventionnelle) et la voie dite chimique ou humide. La première méthode opère via le transport de matière à l'état solide et nécessite des hautes températures ainsi que des séquences répétées de broyage et chauffage,

La voie chimique regroupe un grand nombre de méthodes dites de chimie douce comme la coprécipitation, le procédé sol-gel et le procédé polyol. Contrairement à la voie céramique, les méthodes de chimie douce présentent plusieurs avantages : contrôle de la composition chimique et de la porosité des matériaux obtenus, obtention de phases métastables donc très réactives. Elles permettent par ailleurs d'élaborer des solides sous des formes diverses spécialement adaptées aux applications recherchées/ fibres, films ou particules de taille micronique ou submicronique comme c'est le cas dans ce travail.

II.2- Nucléation et croissance en solution

La précipitation /cristallisation des particules solides en solution sursaturée s'effectue en deux étapes: nucléation et croissance [PJK+07]. Les monomères formés par dissolution des réactifs vont subir le phénomène de polymérisation inorganique pour aboutir à des germes qui précipitent quand leur taille excède une taille critique [PWA98].

Cette germination est favorisée par la durée de réaction, l'agitation et la concentration en espèces chimiques dissoutes. Généralement, il existe deux types de processus de nucléation: la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La nucléation homogène se produit en l'absence d'une interface solide par agrégation simple des embryons (de même ou de natures chimiques différentes).

Quant à la nucléation hétérogène, elle se produit par exemple grâce à l'introduction préalable en très faible concentration d'un premier métal dans le milieu et qui se réduit à une basse température, c'est-à-dire avant le métal visé. Ceci offre des sites de nucléation qui seront par la suite utilisés pour la croissance de grains. La nucléation est également hétérogène si elle s'effectue à l'interface air-solution. Dans la majorité des cas, le but d'une nucléation hétérogène est de contrôler la taille et la forme des particules.

II.3- Séparation des étapes

La formation des particules finement divisées et mono-disperses est possible quand les étapes de nucléation et de croissance sont séparées dans le temps [Sug87]. Soon-Gu-Kwon et al ont montré que les systèmes pour lesquels la nucléation est très rapide (nucléation flash) peuvent conduire à des particules avec une très faible dispersion en taille [LD50, KH11].

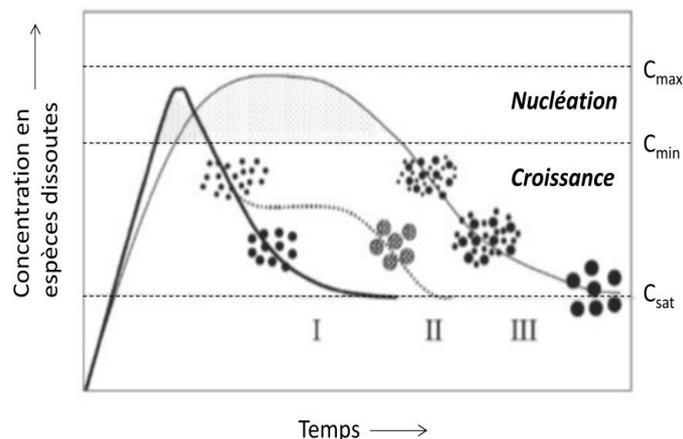
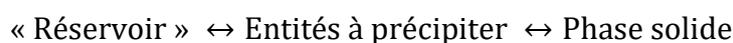


Figure 3.1 - Mécanisme de formation de particules uniformes en solution: courbe I: nucléation unique et croissance uniforme par diffusion (modèle classique de LaMer et Dinegar); courbe II: nucléation, croissance et agrégation de plus petites sous-unités; courbe III: nucléation multiple et croissance par mûrissement d'Ostwald. [TVA+00]

Idéalement, l'uniformité de la distribution des tailles est obtenue quand deux conditions sont remplies:

- Une germination explosive (ou nucléation rafale) (comme la courbe I de la figure 3.1)
- Une formation lente des espèces qui vont précipiter (comme les courbes II et III avec prolongation suffisante de temps de réaction).

Pour obtenir une nucléation homogène rafale et courte, un grand nombre de germes doit se former rapidement (ajout de précurseur, réduction, changement de température, etc). Suite à la nucléation, la concentration en monomère diminue et se retrouve en dessous de la concentration critique de germination (C_{min} voir figure 3.1 ou $C_{sursaturation}$ par référence au paragraphe précédent). La formation des germes supplémentaires est bloquée, la croissance des germes par diffusion vers la surface des petites particules se poursuit tant que la concentration en monomère est supérieure à la concentration de saturation (C_{sat}). Dans le but aussi d'avoir des particules monodisperses, nous pourrions viser une formation lente des espèces qui vont précipiter par la présence d'un composé qui va libérer progressivement ces entités (les cations qui vont être réduits pour former des agrégats d'embryons). Ce composé peut être appelé 'composé réservoir'. C'est un constituant principal du mélange. Il peut s'agir d'un solide précurseur en suspension dans la solution, une espèce dissoute ou un complexe qui se dissocie. La libération des espèces participant à la croissance des particules est induite par un équilibre qui contrôle la précipitation ultérieure de la phase solide finale selon le schéma:



Pour la nucléation hétérogène, les agents nucléants les plus souvent utilisés sont l'argent et le platine, ajoutés sous forme de sels en petite quantité dans la solution. Ces éléments sont réduits à basse température et forment des germes qui serviront de sites de croissance. La

nature et la quantité de l'agent nucléant permettent de contrôler la taille des particules [Can17]. Tous les métaux n'ont pas le même comportement. Dans le cas du nitrate d'argent, les germes d'argent formés s'agglomèrent et ne permettent pas d'atteindre le domaine nanométrique malgré les fortes quantités introduites afin d'augmenter le taux de nucléation. Le platine a la particularité par rapport à l'argent de stabiliser des particules métalliques très fines, de quelques nanomètres de diamètre, et cela en milieu polyol. Le ruthénium présente un comportement semblable.

II.4- Stabilisation des particules

Les particules finement divisées, caractérisées par leurs grandes surfaces spécifiques, s'agglomèrent souvent pour former des grappes ou des particules plus grosses (agglomérats) afin de minimiser la surface totale ou l'énergie interfaciale du système. Lorsque les particules sont fortement collées ensemble, ces agglomérats durs sont appelés agrégats. L'agglomération des particules peut se produire soit au stade de la synthèse, soit pendant le séchage ou au cours d'un traitement ultérieur des particules. L'agglomération est causée par la force attractive de Vander Waals et / ou la force motrice qui tend à minimiser donc l'énergie de surface totale du système. Cette dernière peut être appelée énergie de dispersion qui est due aux mouvements browniens. Les forces de Van der Waals sont des interactions faibles entre dipôles qui apparaissent lorsque les atomes ou les molécules sont proches les uns des autres. Ces forces s'expliquent par la répartition non symétrique des électrons dans la molécule ou dans la particule. Les électrons peuvent se rassembler dans un endroit plus qu'un autre. Des ponts chargés négativement et d'autres chargés positivement se forment, et cela change constamment, ce qui permet à tous les atomes et à toutes les molécules de s'attirer mutuellement.

Des forces répulsives interparticulaires sont nécessaires pour empêcher l'agglomération de ces particules. Il est très important de stabiliser les particules contre l'agglomération à chaque étape de la production de particules et du traitement des poudres. Les particules doivent subir soit une stabilisation électrostatique ou une stabilisation stérique. Dans le premier cas, le potentiel zêta est une mesure de la stabilité de la particule. En règle générale, les nanoparticules dont le potentiel zêta est supérieur à 20 mV ou inférieur à -20 mV ont une répulsion électrostatique suffisante pour rester stables en solution (± 30 mV dans l'eau). Il est possible d'ajouter des espèces ioniques dans la solution qui peuvent s'adsorber à la surface des particules et créer une double couche ionique autour d'elles. Lorsque deux particules se rapprochent, les doubles couches ioniques entrent en contact, ce qui entraîne une stabilisation électrostatique des particules en raison des forces coulombiennes de répulsion. Dans le cas d'une stabilisation stérique, les particules peuvent être fonctionnalisées avec une large gamme de fonctions organiques. Des ligands ou des polymères tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP) et l'acide tannique, les poly alcool-vinyle, le poly (éthylène glycol), le poly (acide méthacrylique) et le polyméthylméthacrylate se sont révélés être de puissants agents pour stabiliser les particules produites. Ce sont des gènes stériques couramment utilisés pour les applications de particules métalliques empêchant leur coalescence. Nous pourrions également avoir des agents tensioactifs comprenant des fonctionnalités (par exemple, des thiols, des amines, des acides et des alcools) qui interagissent avec les surfaces des particules pour

stabiliser leur croissance et empêcher leur sédimentation, leur agglomération ou la perte de leurs propriétés de surface.

III- Le procédé polyol

Le procédé polyol est une méthode de synthèse de chimie douce développée par F. Fiévet et al en 1989 pour préparer des particules sphériques polymétalliques ayant des tailles microniques (voire submicroniques), généralement de métaux facilement réductibles comme le cuivre, l'or, le palladium, l'argent et leurs alliages [FAB+18, BFC13, AF20, FLB89]. Il a été ensuite étendu à l'élaboration d'autres classes de matériaux inorganiques : oxydes, hydroxydes [JGJ+95, PJF00] et chalcogénures [Ben12]. Il tire profit du pouvoir réducteur des polyols. D'autres métaux moins facilement réductibles comme le cobalt, le nickel et le fer ont par la suite été élaborés par ce même procédé [BFC13]. Dans le procédé polyol il est possible de contrôler les étapes de nucléation et de croissance. Les polyols type α -diol sont les plus utilisés, comme les 1,2-éthanediol (éthylène glycol, EG), le 1,2-propanediol, le 1,2-butanediol, le 1,5-pentanediol, etc. Des composés issus de la déshydratation intermoléculaire par condensation d' α -diol, comme le diéthylèneglycol (DEG ou 2-hydroxyéthyl éther) ont été également utilisés. Le polyol maintient en suspension un précurseur métallique (comme des sels à base de chlorure, d'acétate, de nitrates, d'hydroxydes et des oxydes...). En chauffant à des températures modérées nous pouvons provoquer la réduction ou l'hydrolyse forcée donnant lieu à la formation de métaux, d'oxydes ou des hydroxydes via les étapes de nucléation et de croissance. La compétition entre les réactions de réduction et d'hydrolyse est contrôlée par le taux d'hydrolyse h qui est défini comme le rapport du nombre de moles d'eau sur celui de cation métallique (équation 3.1). Soit:

$$h = \frac{n_{H_2O}}{n_{Métal}} \quad \text{Équation 3.1}$$

La réaction de réduction est favorisée quand le taux d'hydrolyse est faible voire nul [PAJ+03].

L'intérêt des α -diol/polyols est multiple. Ils sont des solvants à polarité élevée, des réducteurs des cations métalliques et dans certains cas des agents complexant pour ces cations afin de contrôler leur précipitation. Le solvant polyol peut être aussi un surfactant qui s'adsorbe à la surface des particules pour éviter leur agglomération par gêne stérique. De plus, leur point d'ébullition élevé (des solvants) leur permet de solubiliser un grand nombre de sels métalliques et d'activer des réactions comme l'oxydation du polyol et par conséquent la formation des métaux par réduction. Après une certaine durée de réaction, le métal précipite sous forme de poudre dans le mélange réactionnel. La poudre est séparée du mélange réactionnel par sédimentation puis centrifugation. Plusieurs lavages à l'éthanol, eau distillée et acétone sont réalisés, puis la poudre est séchée à l'étuve. La morphologie du précurseur n'est pas conservée dans la poudre métallique finale. Pour finir, le mécanisme général de la réaction est résumé ainsi:

- Dissolution du précurseur métallique
- Réduction des espèces métalliques dissoutes
- Germination spontanée et croissance des particules métalliques.

Le procédé polyol possède de nombreux avantages. Il offre une simplicité expérimentale. Le milieu polyol lui-même agit non seulement comme solvant et réducteur, mais également comme stabilisant, limitant la croissance des particules et interdisant l'agglomération [FAB+18, FLB+85, Wan09, FFL83]. Il a également été observé que la longueur du polyol affecte la morphologie de la particule. Des cristaux peuvent être obtenus directement en suspension sans calcination supplémentaire. Contrairement à d'autres méthodes, cette voie simplifie la procédure de production et diminue le coût nécessaire en agissant comme agent stabilisant in situ [CRS+11].

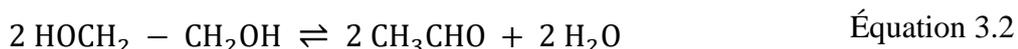
Enfin il faut signaler que le pouvoir réducteur du polyol peut être amplifié par l'ajout d'entités chimiques à fort pouvoir réducteur comme l'hypophosphite de sodium [ZWL+13], le borohydrure de potassium [ZWZ+10], le borohydrure de sodium (NaBH_4), l' amino-borane [PHC+08] ou l'hydrazine [LP93, SDS+11]. NaBH_4 est un agent réducteur très puissant capable de réduire différents sels de métaux, en présence de divers solvants. Des nanocristaux d'une grande variété de métaux tels que Au, Ag, Sn et Pt ont été obtenus par réduction par le borohydrure [DA04, TSH51].

La vitesse d'hydrolyse rapide du borohydrure rend difficile la reproductibilité de synthèse de la phase recherchée. En effet, elle nécessite l'utilisation de réactif fraîchement préparé pour chaque cycle. De plus, et dans certains cas, du bore peut être incorporé dans le produit final [GKS+93a, GKS+93b].

IV- Synthèse des composés existant dans le système Ag-Sn par le procédé polyol : Aperçu bibliographique

IV.1- Synthèse des particules d'argent par le procédé polyol

L'argent est un élément facilement réductible et le pouvoir réducteur des polyols est suffisant pour obtenir l'argent métallique à partir des sels d'argent (AgX) dissous dans le polyol. Le nitrate d'argent AgNO_3 est le sel le plus utilisé vu sa dissolution facile dans les polyols. Comme pour tous les autres métaux, l'obtention du métal à partir du cation correspondant s'effectue selon un mécanisme en deux étapes. Dans une première étape, le polyol subit une réaction de déshydratation donnant lieu à la formation d'un acétaldéhyde (équation 3.2). Dans une deuxième étape, l'acétaldéhyde subit une réaction d'oxydation duplicative comme le montre l'équation 3.3. L'échange électronique responsable de l'obtention du métal a lieu dans cette dernière étape [FLB89, MMB16]:



Nombreux sont les travaux concernant la synthèse des particules d'argent par le procédé polyol, et présentant des morphologies et des tailles très variées [DHF92]. Ces caractéristiques sont gouvernées via les paramètres de synthèse comme le type de polyol, la

température, le temps de chauffage, la rampe en température, la concentration des précurseurs et des surfactants, la basicité du milieu réactionnel et la vitesse d'agitation,

Il a été montré dans des études conduites par Yan et al [YZW+11] qu'en utilisant l'EG et AgNO_3 et en augmentant la température de la solution de 120 à 160°C, gardant fixes les autres paramètres, la taille des particules augmente et la dispersion en taille devient plus large. Cette dépendance peut s'expliquer par le mouvement brownien et l'augmentation de la mobilité des atomes de surface des particules, ce qui augmente la probabilité de collision et d'adhésion et aboutit à des phénomènes plus fréquents de coalescence [YZW+11]. Le même comportement a été observé pour des synthèses d'Ag en milieu polyol (par la méthode d'injection) conduites à 100°C, 120°C et 150°C [KJM06].

La concentration de la polyvinylpyrrolidone (PVP) a aussi une influence significative sur la distribution granulométrique des NP d'Ag synthétisés. Le PVP ajouté empêche l'agrégation des nanoparticules d'Ag générées chimiquement. La figure 3.2 montre des images MEB de particules d'Ag obtenues pour différentes concentrations en PVP. Pour une concentration faible égale à 0,045 M, le PVP n'est pas en quantité suffisante pour couvrir complètement la surface des NP d'Ag. Par conséquent, les nanoparticules d'Ag sont de grande taille (en comparant aux autres cas) d'environ 90 nm. Avec l'augmentation de la concentration de PVP jusqu'à 0,45 M, les nanoparticules d'Ag générées ont été recouvertes davantage en PVP. Le diamètre moyen des nanoparticules d'Ag est d'environ 40 nm. Pour une concentration de 1,35 M, la taille moyenne est encore plus petite et égale à 20 nm.

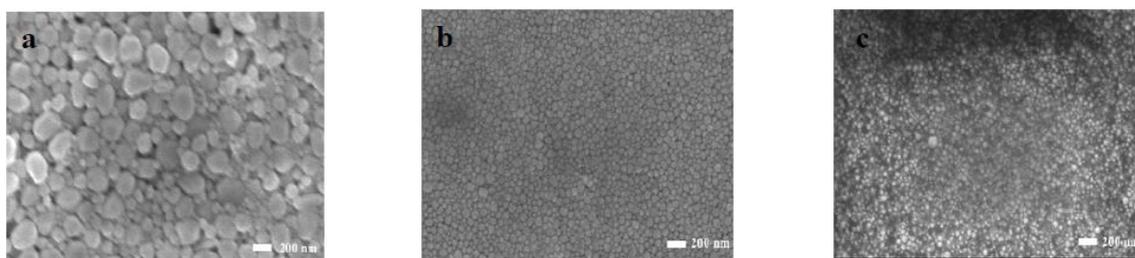


Figure 3.2 - Images MEB des nanoparticules d'Ag pour différentes concentrations en PVP : (a) 0,045 M, (b) 0,45 M, (c) 1,35M

Wiley et al [WIL+06, WCM+07] ont mené des études sur l'effet de PVP sur la morphologie des particules en utilisant du NaBr comme facteur de basicité. Les auteurs ont pu obtenir des particules pyramidales (figure 3.3) et des nanobars (figure 3.4) par variation du rapport Ag:NaBr.

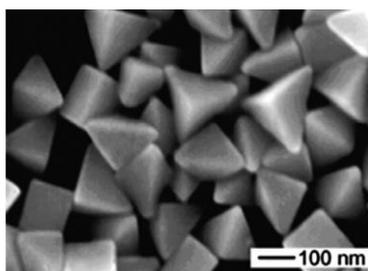


Figure 3.3 - NPs argent de forme pyramidale

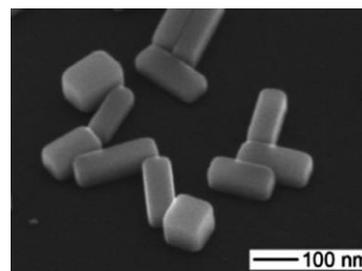


Figure 3.4 - Image MET des Nanobars d'Ag

Yan et al précisent que le débit d'injection est aussi essentiel pour contrôler les formes des nanoparticules d'Ag [YZW+11]. Ces NPs ont été obtenues suite à un fort débit d'injection (5 ml/s). Une diminution du débit jusqu'à 0,3 ml/s résulte en des NPs de taille légèrement plus grande. Lorsque le débit est encore diminué jusqu'à 0,03 ml/s, de NPs et de nano-bâtonnets se forment dans la solution. En effet, un débit d'injection plus lent induit une longue période de nucléation. Au cours des étapes de nucléation et de croissance des particules d'Ag, le PVP pourrait être utilisé non seulement comme surfactant (ou agent stabilisant) mais également comme agent contrôlant la direction de croissance cristalline. Ainsi, des nano-bâtonnets ou des nanofils d'Ag peuvent être formés. Pour des débits d'injection d'ordre supérieur, la solution atteint une concentration critique de nucléation et, par conséquent, la nucléation se produit simultanément en une courte période de temps. Des NPs d'Ag avec des tailles plus petites sont ainsi formées.

IV.2- Synthèse des particules d'étain par le procédé polyol

L'étain possède plusieurs variétés allotropiques. Sous pression atmosphérique et à des hautes températures (supérieures à 162°C), nous observons la phase γ -Sn. Entre 13°C et 162°C, nous observons la phase β -Sn (étain blanc). Pour des températures plus faibles le β -Sn se transforme en étain blanc de phase α -Sn.

La synthèse de l'étain en milieu polyol a été bien rapportée dans la littérature. Il faut souligner que les ions Sn^{2+} et Sn^{4+} sont fortement électropositifs et de ce fait le pouvoir réducteur des polyols n'est pas suffisant pour obtenir de l'étain métallique à partir de ces ions. L'ajout d'un réducteur fort comme NaBH_4 est alors nécessaire. Chee et al [CL14] ont utilisé le complexe Sn(II) 2-ethylhexanoate comme précurseur d'étain, dissous dans de diéthylène glycol (DEG), et ajouté à une solution (DEG) contenant du PVP et de NaBH_4 avec un taux d'injection fixe à température ambiante. Les particules d'étain obtenues sont sphériques avec un diamètre moyen de 6 nm (figure 3.5). Ces particules possèdent une température de fusion faible égalant 128°C.

Les particules métalliques d'étain sont formées selon le mécanisme réactionnel suivant [CL12]:

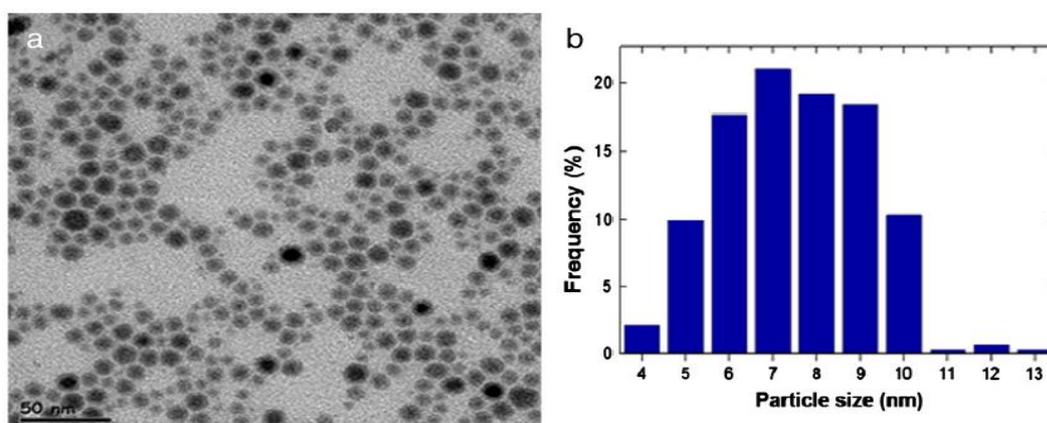
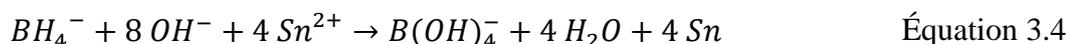


Figure 3.5 - Image MET des nanoparticules Sn + distribution de taille

Jo et al [JJC+11] ont synthétisé de particules d'étain de taille nanométrique dans le but de formuler une encre à haut rendement et bien conductrice. Ils ont choisi l'acétate d'étain (II) comme précurseur, le 1,5-pentanediol comme solvant, le PVP comme surfactant et le NaBH_4 comme réducteur. Les particules obtenues après 15 min de réactions à 100°C sont monodisperses (σ inférieure à 8,5%) (figure 3.6). L'encre a été formulée par dispersion de 20% en masse des particules Sn dans un mélange d'éthylène glycol et d'isopropanol. Après frittage, la résistance obtenue est 6 fois supérieure à celle de l'étain massif.

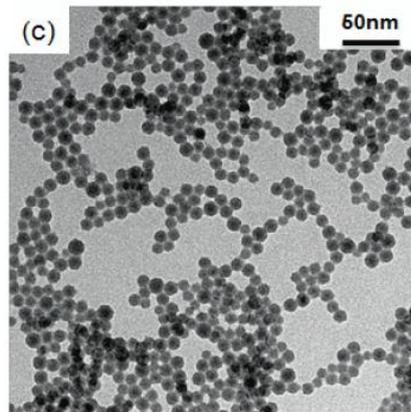


Figure 3.6 - NPs Sn synthétisés à 100°C - 15 min (taille moyenne = 11,3 nm avec $\sigma \leq 8,5\%$)

IV.3- Synthèse des alliages dans le système Ag-Sn

A notre connaissance, il existe très peu de travaux consacrés à la synthèse des alliages Ag-Sn en milieu polyol. Les protocoles de synthèse décrits dans ces travaux s'inspirent des méthodes de synthèse des métaux purs (Ag et Sn) discutés plus haut. Ainsi on trouve dans tous les cas, la présence d'un réducteur fort comme NaBH_4 nécessaire à la réduction des cations Sn^{2+} en vue de former l'alliage.

IV.3.1- Synthèse de l'eutectique Sn-3,5% at. Ag

Cet alliage de point de fusion égal 221°C constitue une alternative à l'alliage $\text{Pb}_{63}\text{Sn}_{37}$ comme matériau d'attache. Il est élaboré en milieu polyol en deux étapes. Dans une première étape, des particules d'étain sont obtenues à partir d'un sel d'étain (II) (2-éthylhexanoate d'étain(II)) dissous dans le polyol (DEG). Le réducteur utilisé est le NaBH_4 . Dans une deuxième étape, un sel d'argent (AgNO_3) est dissous dans le milieu. Les ions Ag^+ sont adsorbés à la surface des particules d'étain. Il s'en suit selon les auteurs, une réaction d'oxydo-réduction (réaction galvanique: une partie de l'étain joue le rôle de donneur d'électrons pour réduire les ions Ag^+ . On obtient ainsi des particules cœur-coquille ($\text{Sn}@Ag$) monodisperses de taille voisine de 3 nm (figure 3.7). Les analyses DSC et DRX confirment la formation d'un solide de composition eutectique (Point de fusion: 231°C , présence des deux phases $\beta\text{-Sn}$ et Ag_3Sn) [CCL15].

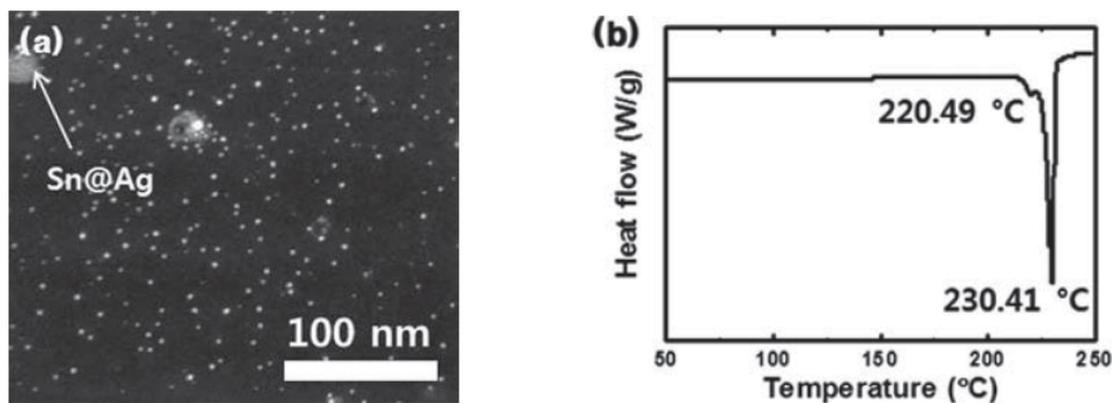


Figure 3.7 - MET et DSC des particules Sn@Ag [CCL15]

IV.3.2- Synthèse des composés intermétalliques Ag_3Sn et « Ag_4Sn »

Cable et Schaak [CS05] ont décrit un protocole général permettant la synthèse en milieu polyol d'un grand nombre de composés intermétalliques existant dans les systèmes M-Sn (M = Ag, Au, Co, Cu, Fe, Ni), Pt-M (M= Bi, Pb, Sb, Sn) et Co-Sb. Dans le système Ag-Sn, un mélange des deux sels, AgNO_3 et 2-ethylhexanoate d'étain (II), en proportion équimolaire porté à 175°C en milieu polyol (Tetraethyleneglycol TEG) et en présence du réducteur NaBH_4 aboutit à la formation de la phase « Ag_4Sn ». Basée uniquement sur l'analyse DRX, cette caractérisation reste sujette à caution car comme il a été souligné plus haut, il est difficile par simple analyse DRX de distinguer entre Ag_3Sn et « Ag_4Sn » en raison de leur similitude structurale.

Cette question se trouve également posée pour le travail de Jo et al [JJK+12]. Ces auteurs ont élaboré par voie polyol une série d'alliages Sn-xAg (x= 20, 40, 60, 80 et 100%Ag) selon un protocole en deux étapes similaire à celui adopté pour la synthèse de l'alliage eutectique décrit plus haut. Les synthèses sont conduites sous atmosphère inerte (Argon). Dans une première étape, des particules d'étain sont obtenues dans le 1,5-pentandiol à partir de l'acétate d'étain réduit par NaBH_4 à 120°C. Dans une deuxième étape, un sel d'argent (AgNO_3) est dissous dans le milieu. Dans la troisième étape conduite à 180°C, les ions Ag^+ adsorbés à la surface des particules Sn sont réduits en Ag pour former les alliages Sn-Ag. Les particules obtenues (figure 3.8) sont de taille nanométrique n'excédant pas les 20 nm et possèdent une conductivité thermique élevée laissant présager leur utilisation dans les supports d'impression à jet d'encre.

L'analyse par DRX révèle que les particules obtenues correspondent à un mélange de plusieurs phases existant dans le système Ag-Sn (composés intermétalliques $\text{Ag}_3\text{Sn}/\text{Ag}_4\text{Sn}$, β -Sn).

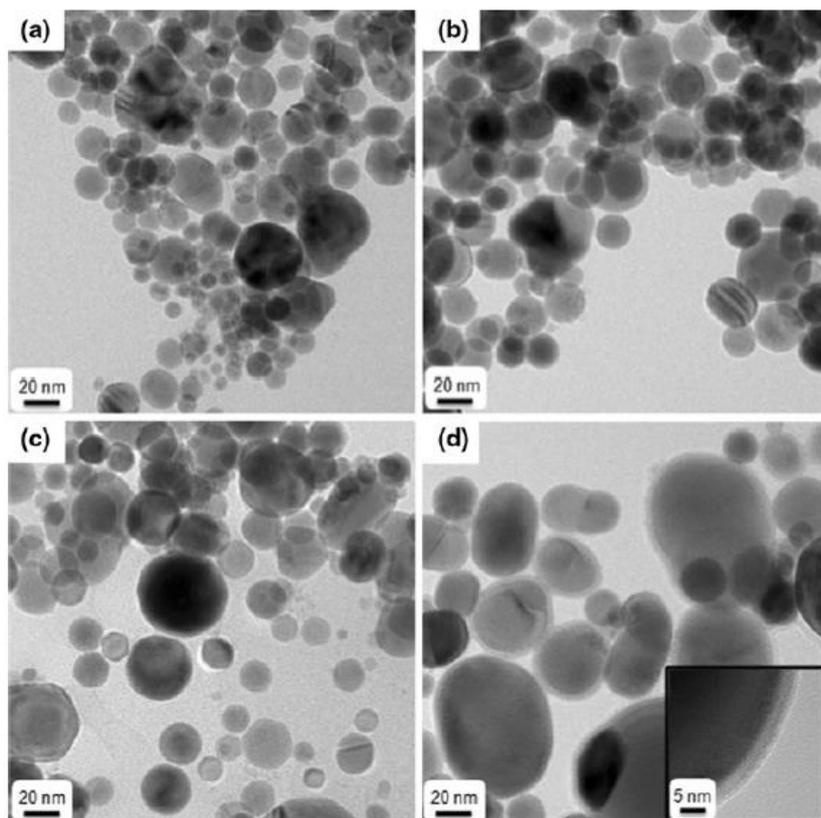


Figure 3.8 - MET: (a) 80Ag-20Sn, (b) 60Ag-40Sn, (c) 40Ag-60Sn et (d) 20Ag-80Sn [JJK+12]

IV.3.3- Synthèse du composé intermétallique Ag_3Sn pur : Travail de Pauline Canaud

L'approche du travail de Pauline Canaud dont la présente contribution constitue un prolongement, tire profit du caractère réducteur du polyol et son pouvoir de réduire facilement les ions Ag^+ en Ag. Des particules d'argent nanométriques sont élaborées dans une première étape. Dans une deuxième étape les ions Sn^{2+} provenant du sel dissous sont adsorbés sur la surface des particules d'argent puis réduits par $NaBH_4$ ajouté au milieu. La diffusion des atomes Sn à l'intérieur de la nanoparticule d'argent permet la formation de l'intermétallique. En variant un grand nombre de paramètres (rapport Ag/Sn, rapport $NaBH_4/Sn$, nature des précurseurs, température, nature du polyol..), il a été possible de préciser les conditions optimales pour l'option de la phase pure Ag_3Sn attestée par les résultats complémentaires concordants [CMS+19]. L'analyse EDX donne les proportions attendues (figure 3.9). La DSC montre un point de fusion à $489^\circ C$ caractéristique de ce composé intermétallique (figure 3.10). Enfin sur la base de ces deux analyses, le diffractogramme des rayons X (figure 3.11) a pu être affiné de façon satisfaisante dans l'hypothèse de la présence des deux variétés allotropiques, celle orthorhombique stable à basse température est prépondérante (86,5%).

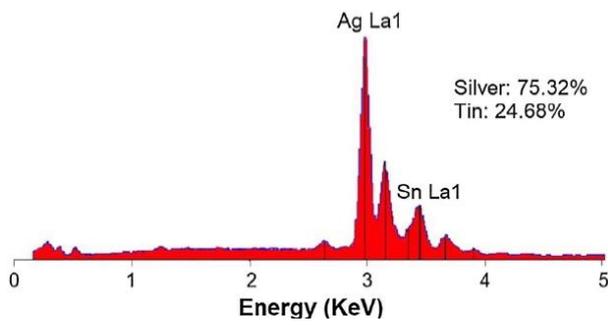


Figure 3.9 - Analyse quantitative par EDX de la poudre Ag₃Sn

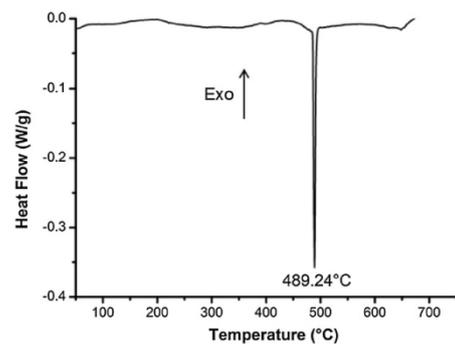


Figure 3.10 - Thermogramme DSC de la poudre Ag₃Sn

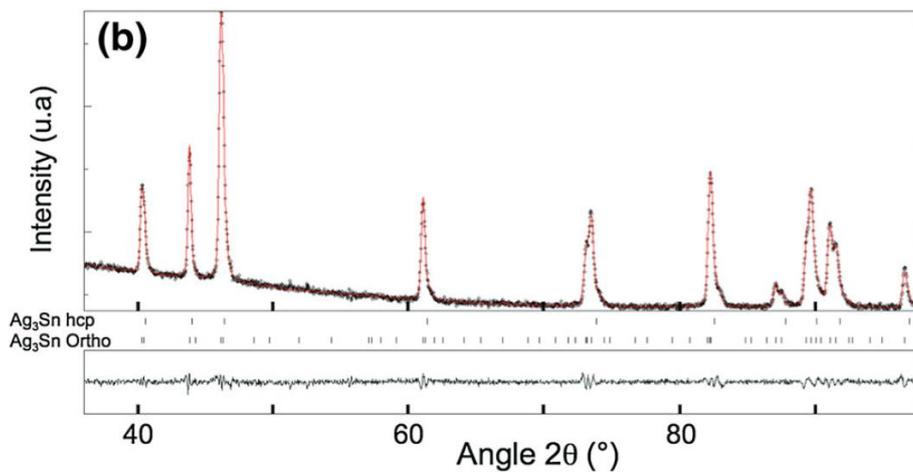


Figure 3.11 - Diagramme de rayons X de la poudre Ag₃Sn

Les analyses SEM et MET montrent que les particules obtenues sont polydisperses avec une taille moyenne de 155 nm (figures 3.12 et 3.13).

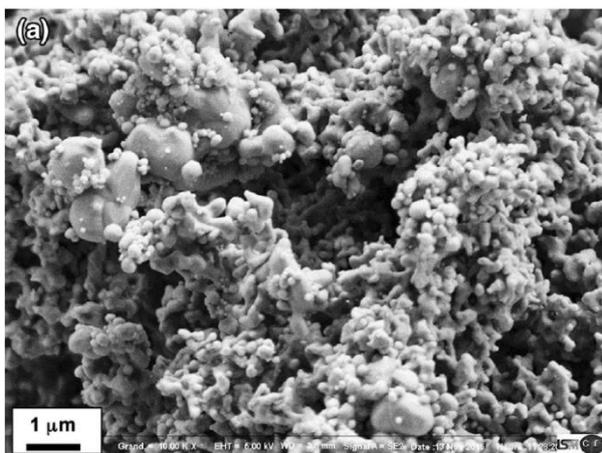


Figure 3.12 - Image MEB des particules Ag₃Sn

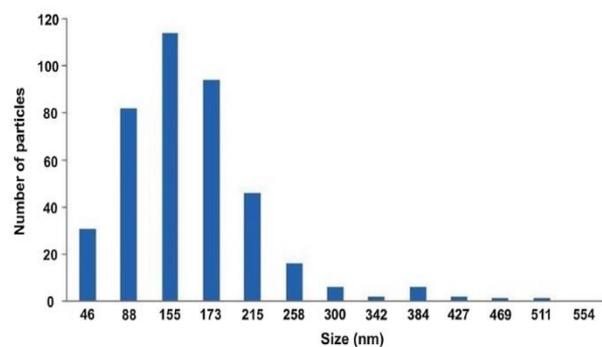


Figure 3.13 - Distribution de la taille des particules

V- Points d'amélioration du protocole de synthèse de Ag₃Sn pur

V.1- Introduction

Durant toutes les études effectuées au cours de ce travail, les échantillons obtenus après chaque synthèse ont fait l'objet d'au moins trois caractérisations complémentaires. Tout d'abord, une analyse par EDX permet d'accéder à la composition chimique globale de l'alliage obtenu. Cette composition portée alors sur le diagramme de phase, permet de prédire les phases présentes dans l'échantillon. Cette prédiction est ensuite attestée par les analyses par DSC/ATD et diffraction des rayons X. Le pourcentage des phases présentes est approché par affinements Rietveld conduits à l'aide du logiciel MAUD. Au cours de ces affinements, il a été pris en considération l'existence de deux variétés cristallines de Ag₃Sn (Pmmn et P6₃/mmc) et la seule variété structurale connue de « Ag₄Sn » (P6₃/mmc). Comme il a été souligné plus haut, les diffractogrammes de Ag₃Sn et « Ag₄Sn » sont très similaires, il s'en suit que la qualification de la phase présente ne peut se faire que sur la base du couple (composition chimique, point de fusion) à savoir (75Ag-25Sn, 480°C) pour Ag₃Sn et (9 ≤ %at. Sn ≤ 16 ; 724°C) pour « Ag₄Sn ». Enfin on peut observer par DRX ou DSC la présence de phases non prédites par simple lecture du diagramme de phase en raison de la méthode de synthèse qui favorise la formation de phases hors-équilibre.

V.2- Synthèse selon le protocole de P. Canaud

Le tableau 3.1 rappelle les conditions optimales permettant l'obtention de la phase Ag₃Sn sous forme de particules finement divisées.

Solvant	Ethylène Glycol
Surfactant (ajout à 50°C)	PVP58000
Précurseur et ratio Ag (ajout à 70°C)	AgNO ₃ ; m _(PVP/AgNO₃) = 1
t _{160°C}	30 min
Précurseur et ratio Sn	SnCl ₂ ; n _(Ag/Sn) = 1
Précurseur et ratio OH ⁻	NaOH ; n _(NaOH/Sn) = 3
t _{160°C}	15 min
Réducteur	NaBH ₄ ; n _(NaBH₄/Sn) = 32
t _{180°C}	6 h
Refroidissement	Trempe à l'air (≈ 40 min)
Centrifugation	8000 tr/min
Séchage	80°C – 12 h

Tableau 3.1 - Protocole Canaud et al : Conditions optimales permettant l'obtention de la phase Ag₃Sn sous forme de particules finement divisées

Les synthèses conduites ci-dessous respectent ces conditions optimales : nature et quantité de réactifs utilisés, conditions de traitement thermique...).

V.1.1- Description du protocole

Réactifs utilisés lors des synthèses

Les précurseurs de sels métalliques utilisés sont le chlorure d'étain (II) (SnCl_2 , >99%, Sigma aldrich) et le nitrate d'argent (AgNO_3 , > 99%, Alfa Aesar). L'éthylène glycol (EG) (VWR, 98%) a été utilisé comme solvant et réducteur des particules d'Ag. L'hydroxyde de sodium (NaOH) (extra pur, Acros Organics) et le borohydrure de sodium (Merck) ont été sélectionnés comme agent alcalin et agent réducteur respectivement. Le stabilisateur de surface PVP (58000, Alfa Aesar) a été utilisé pour empêcher la coalescence des particules. Un dispositif de distillation a été choisi pour éliminer l'eau et favoriser la réduction et obtenir ainsi des particules métalliques. Tous les produits chimiques ont été utilisés tels quels, sans purification ou traitement supplémentaire.

Déroulement de la synthèse de Ag_3Sn

La synthèse est menée grâce à un montage en distillation comportant un chauffe-ballon, une sonde de température, un régulateur de température, un tricol, un arbre d'agitation et une colonne de distillation (figure 2.1, chapitre 2). Un volume de 400 ml d'EG est versé dans un tricol de 500 ml. Le polyol est sous atmosphère ambiante et subit une agitation mécanique de 750 rpm (tours par minute). À 50°C, on ajoute 2,48g de PVP58000 qui se dissout dans le milieu polyol. Par suite, 2,48 g de AgNO_3 sont ajoutés à 70°C pour former un ratio massique de $\text{PVP}/\text{AgNO}_3 = 1$. La solution devient jaunâtre après dissolution des précurseurs. La vitesse de montée en température est fixée à 5°C/min. L'ensemble est porté à 160°C afin de précipiter les particules d'Ag (réduction d' Ag^+ par oxydation du polyol). Après un palier de 30 min à 160°C (temps noté t_1), 3,2g de SnCl_2 et 2,06g de NaOH sont ajoutés successivement au polyol pour constituer un rapport molaire $n(\text{NaOH}/\text{Sn}) = 3$ (SnCl_2 ajouté en premier). Après 15 minutes supplémentaires à 160°C (temps noté t_2), l'agitation est arrêtée et une masse de 10,23 g de NaBH_4 est ajoutée lentement au milieu et correspondant à un rapport molaire de $\text{NaBH}_4/\text{Sn} = 32$. Ensuite, la solution est portée à 180°C avec un palier de 6 h à cette température (temps noté t_3) avec une reprise de l'agitation mécanique. En fin de réaction, la solution est refroidie par trempe à l'air (le chauffe-ballon est retiré du dispositif expérimental). La poudre est ensuite isolée par centrifugation à 8000 tr/min pendant 10 min et lavée avec de l'éthanol et de l'acétone, alternativement. Ces étapes sont nécessaires afin d'éliminer les restants du polyol. Le lavage est arrêté quand le surnageant devient incolore. Enfin, la poudre est séchée à l'étuve à 60°C durant 12h.

Reproductibilité :

Comme le montre la figure ci-dessous, nous n'avons pas réussi à reproduire de façon systématique la synthèse de Ag_3Sn pur en suivant le protocole décrit par P. Canaud. En effet la phase Ag_3Sn est accompagnée d'une quantité non négligeable d'étain et ceci pour 3 des 5 essais conduits (tableau 3.2).

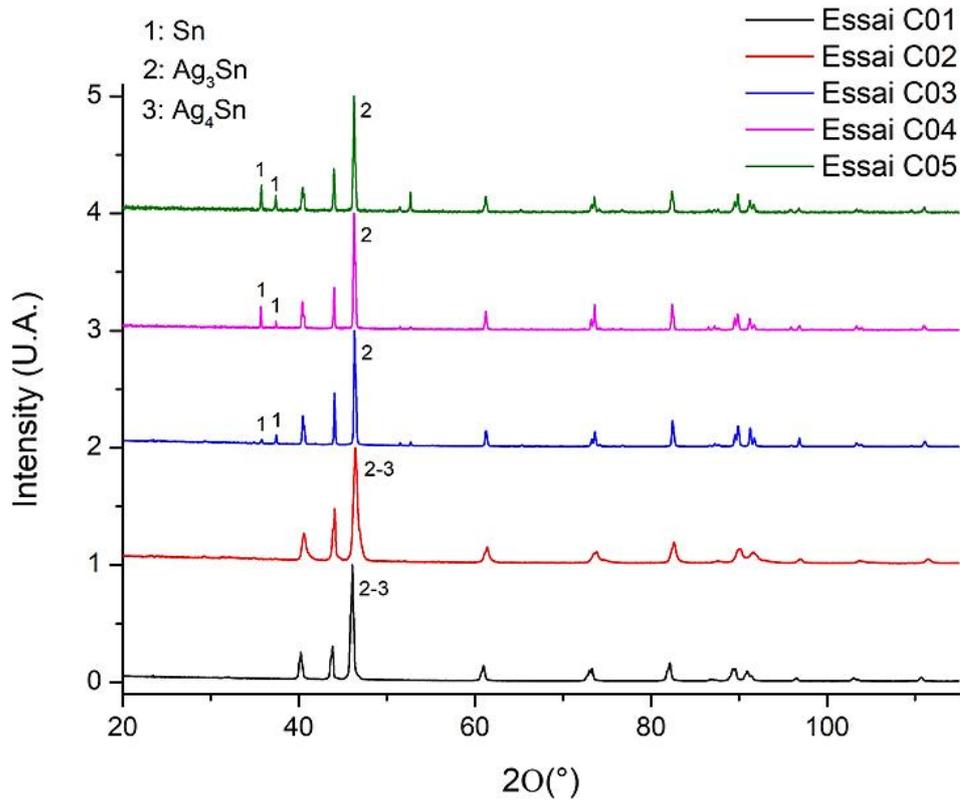


Figure 3.14 - Diffractogrammes des essais C01, C02, C03, C04 et C05

Echantillon	DRX: Pourcentages des phases
C01	92% Ag_3Sn ; 8% Ag_4Sn
C02	46% Ag_3Sn ; 54% Ag_4Sn
C03	9% Sn ; 91% Ag_3Sn
C04	10% Sn ; 90% Ag_3Sn
C05	12% Sn ; 88% Ag_3Sn

Tableau 3.2 - Résultats DRX des essais C01, C02, C03, C04 et C05

Par ailleurs, les caractéristiques morphologiques obtenues diffèrent également d'un essai à un autre (figure 3.15).

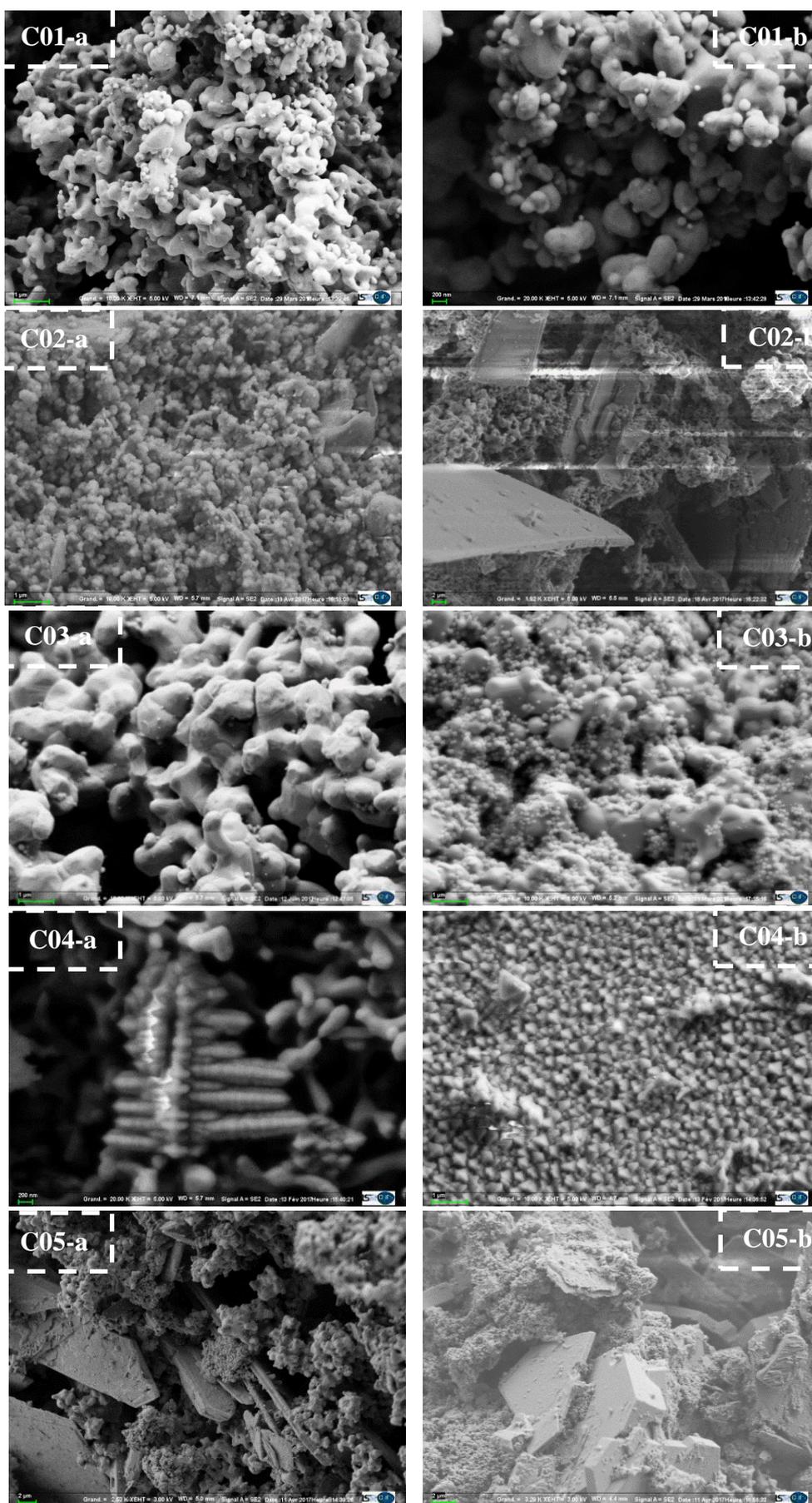


Figure 3.15 - Images MEB-FEG des essais C01, C02, C03, C04 et C05

On observe des particules avec des formes géométriques variées (sphères + agrégats, dendrites, prismes, 'flakes', hexagones, etc).

Rappelons que dans le protocole mis au point par P. Canaud, l'agitation mécanique est arrêtée durant toute l'étape d'ajout de $NaBH_4$ d'une durée de 30 min. L'arrêt de l'agitation permet d'éviter tout débordement possible de la solution en raison de la réaction fortement exothermique induite par le contact de l'agent réducteur ($NaBH_4$) avec le polyol (EG).

L'arrêt d'agitation et sa reprise après 30 min peuvent expliquer la formation de particules de géométrie variée.

L'arrêt de l'agitation semble donc entraîner la formation de particules agrégées, de nano- et de microstructures facettées ainsi que des formes anisotropes. Plus tard, les images MEB-FEG montreront que ces géométries auront disparu dans les niveaux suivants où l'agitation est maintenue constante durant tout le protocole de synthèse.

V.3- Points d'améliorations du protocole de synthèse proposé par P. Canaud

V.3.1- Introduction

Comme signalé ci-dessus, l'arrêt de l'agitation durant toute l'étape de l'ajout de $NaBH_4$ semble être à l'origine de la poly-dispersité en morphologie et en en taille des particules. Pour pallier cet inconvénient, le protocole d'ajout de $NaBH_4$ a été modifié. Tout au long de cette étude, l'agitation mécanique a été maintenue même durant l'ajout de $NaBH_4$. De plus, l'ajout a été effectué de façon continue et contrôlé à une vitesse de 0,25g/15s.

V.3.2- Changement du temps de réaction

Le niveau 1 est dédié à l'étude de l'influence de temps de réaction (tableau 3.3) réparti en 3 paliers. Un premier palier t_1 (ou $t_{1(160^\circ C)}$) après précipitation des particules d'argent, un deuxième palier t_2 (ou $t_{2(160^\circ C)}$) après l'ajout du précurseur d'étain et de l'agent de basicité et un dernier palier t_3 (ou $t_{3(180^\circ C)}$) à $180^\circ C$ après ajout de $NaBH_4$.

Niveau	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre variable	Paramètres fixés pour l'étape
1	$EG, SnCl_2; AgNO_3; PVP58000;$ $m(PVP/AgNO_3)=1; n(NaOH/Sn)=3$	Temps de réaction t_1, t_2 et t_3	$n(Ag/Sn) = 1; n(NaBH_4/Sn) = 32$

Tableau 3.3 - Conditions expérimentales du niveau 1

L'analyse DSC/ATD (figure 3.17) montre la présence dans les produits obtenus des deux composés Ag_3Sn et Sn attestés par leurs points de fusion ($480^\circ C$ et $222^\circ C$) en bon accord avec l'analyse EDX (tableau 3.4) et les prévisions à l'aide du diagramme de phase.

Nom	$t_1(160^\circ\text{C})$ (min)	$t_2(160^\circ\text{C})$ (min)	$t_3(180^\circ\text{C})$ (h)	Résultats DRX (% de phases)	EDX	
					Sn	Ag
C11	30	15	6	12% Sn; 65% Ag ₃ Sn(Ort); 23% Ag ₃ Sn (Hex)	34,0	66,0
C12	15	7,5	3	5% Sn - 95% Ag ₃ Sn	29,1	70,9
C13	10	5	2	6% Sn - 94% Ag ₃ Sn	28,0	72,0
C14	5	5	1	5% Sn - 95% Ag ₃ Sn	28,3	71,7

Tableau 3.4 - Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 1

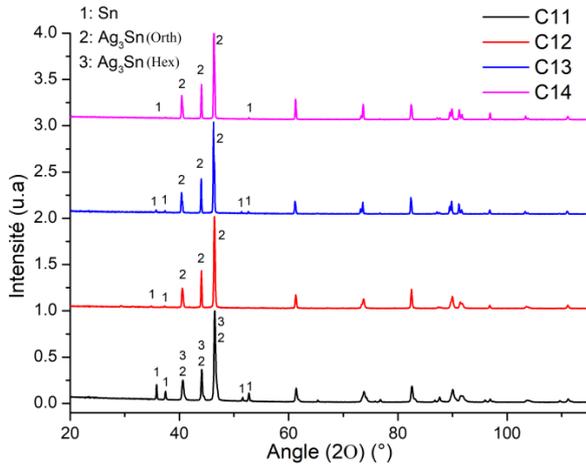


Figure 3.16 - Diffractogrammes des étapes du niveau 1

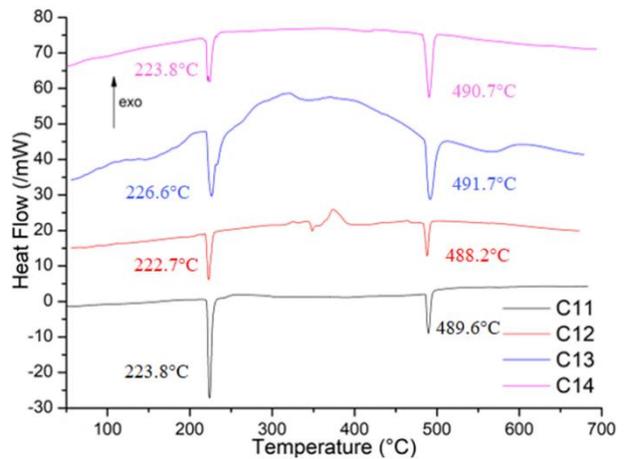


Figure 3.17 - Thermogrammes des étapes du niveau 1

La répartition des pourcentages de phase pour chaque essai est déduite des diffractogrammes (figure 3.16) (tableau 3.4). Pour l'essai C11 correspondant en fait à celui retenu par P. Canaud (voir tableau 3.1), on constate la présence de Sn en tant qu'impureté à côté de la phase recherchée Ag₃Sn avec un pourcentage de 12%. En diminuant les paliers t_1 , t_2 et t_3 (essais C12, C13, C14), ce pourcentage diminue à 5%. Cette évolution est confirmée par l'analyse DSC. En effet, le rapport des pics endothermiques de fusion de l'étain Sn (~220°C) et de la phase Ag₃Sn (~489°C) diminue en passant de C11 à C14.

Les images MEB de la figure 3.18 montrent l'évolution microstructurale des particules avec la diminution des paliers. Des gros agrégats supérieurs à 2 μm sont observés en C11 à côté de particules de plus petite taille d'environ 100 nm. Pour C12, C13 et C14, on observe des particules de forme et de taille plus homogènes. Les tailles moyennes sont d'environ 1,01; 0,59 et 0,50 μm . C14 représente la taille moyenne la plus faible du niveau 1.

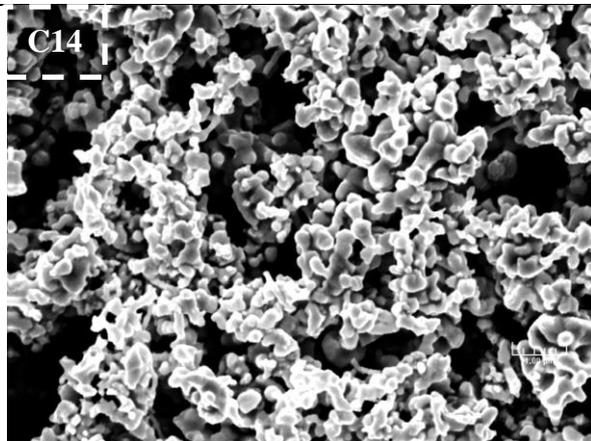
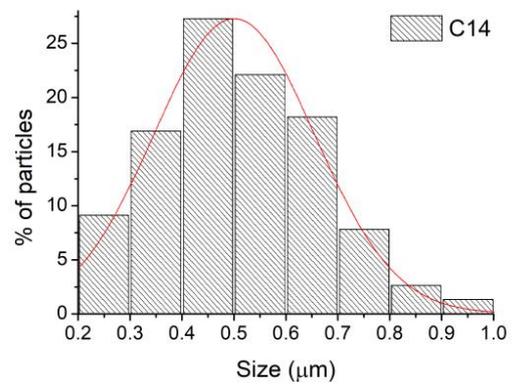
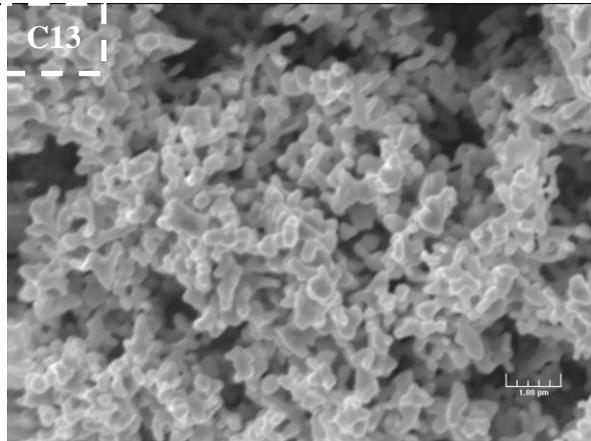
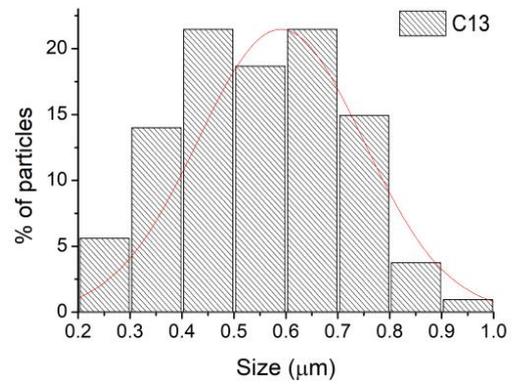
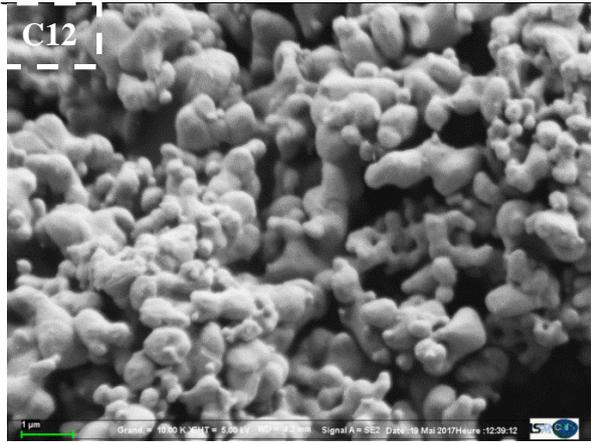
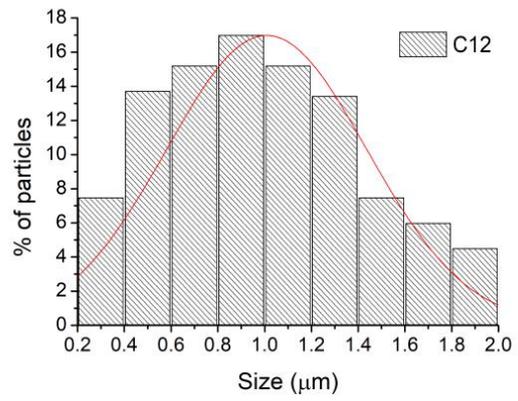
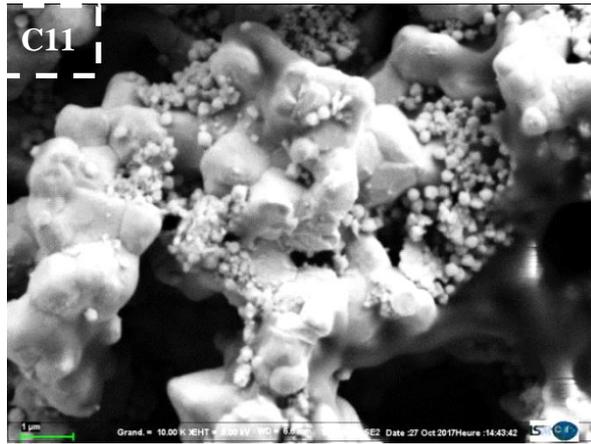


Figure 3.18 - Images MEB-FEG des poudres du niveau 1

En conclusion, les temps de palier de l'essai C14 ($t_1=5$ min, $t_2=5$ min et $t_3=1$ h) ont été retenus comme conditions optimales pour conduire les essais du niveau 2 consacré à l'influence du rapport Ag/Sn (noté n).

V.3.3 Influence du rapport molaire n (Ag/Sn)

Pour le niveau 2, la quantité du précurseur d'étain représentée par le rapport molaire n (Ag/Sn) (tableau 3.5) est variée entre 0,94 et 1,27. D'après le tableau 3.6, les trois étapes C21, C14 et C21 correspondent à des rapports n (Ag/Sn) égaux à 0,94; 1 et 1,06. Les poudres obtenues de ces trois synthèses contiennent toutes de Sn (10, 5 et 3% respectivement) comme confirmé dans les diffractogrammes (figure 3.19) et les thermogrammes correspondants (figure 3.20). En diminuant encore plus la quantité de SnCl_2 jusqu'à des rapports n (Ag/Sn) valant à 1,1 et 1,14; les diffractogrammes des synthèses C23 et C24 (figure 3.21) n'indiquent que la présence d'une phase unique Ag_3Sn . Il convient cependant de remarquer que la DSC de l'essai C23 indique la présence d'une très faible quantité d'étain (figure 3.22). L'essai C25, avec $n = 1,27$, contient environ 11% d' Ag_4Sn à part l' Ag_3Sn en bon accord avec le rapport Sn/Ag déterminé par EDX et les prédictions du diagramme d'équilibre.

Niveau	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre variable	Paramètres fixés pour l'étape
2	<i>EG, SnCl₂; AgNO₃; PVP58000; m (PVP/AgNO₃)=1; n (NaOH/Sn)=3</i>	n(Ag/Sn)	<i>n(NaBH₄/Sn) =32 ; t₁ = t₂ = 5 min, t₃ = 1h</i>

Tableau 3.5 - Conditions expérimentales du niveau 2

Nom	n (Ag/Sn)	Résultats DRX (% de phases)	EDX	
			Sn	Ag
C21	0,94	10% Sn - 90% Ag_3Sn	32,1	67,9
C14	1,00	5% Sn - 95% Ag_3Sn	28,3	71,7
C22	1,06	3% Sn - 2% SnO_2 - 95% Ag_3Sn	27,4	72,6
C23	1,1	100% Ag_3Sn	26,8	73,2
C24	1,14	100% Ag_3Sn	24,6	75,4
C25	1,27	89% Ag_3Sn - 11% Ag_4Sn	22,9	77,1

Tableau 3.6 - Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 2

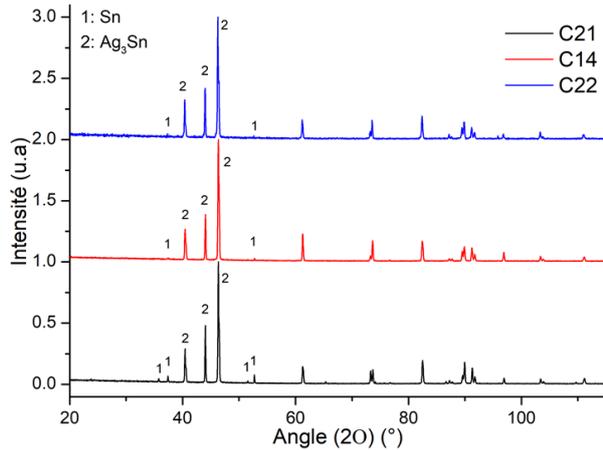


Figure 3.19 - Diffractogrammes des étapes C21, C14 et C22

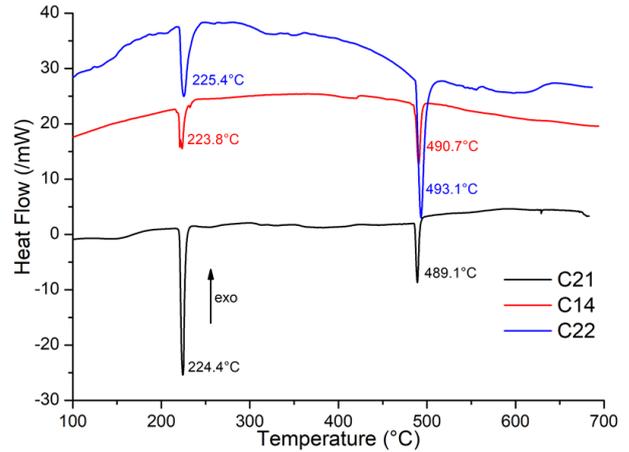


Figure 3.20 - Thermogrammes des étapes C21, C14 et C22

On observe sur le thermogramme de C24, une large gamme d'absorption endothermique à droite du pic d' Ag_3Sn avec un minimum à 658°C. Selon le diagramme de phase, cette gamme d'absorption correspond à la transition de phase (en rouge) ζ (Ag_4Sn) + liquide \rightarrow liquide (voir diagramme de phase Ag-Sn). Cette transition est en continuité de la fusion non-congruente du composé Ag_3Sn à 480°C : (ϵ (Ag_3Sn) \rightarrow ζ (Ag_4Sn) + Liquide) et qui correspond à un % at. de Sn entre 23,7 et 25%. L'EDX de la poudre C24 (tableau 3.6) indique une proportion élémentaire de 24,6% en Sn. De plus, les images MEB des poudres obtenues au niveau 2 (en annexe) ne montrent pas des variations majeures de forme ou de taille des particules comparant à l'étape de départ C14. La taille moyenne des particules de la poudre obtenue en C24 est égale à 0,55 μm (figure 3.23).

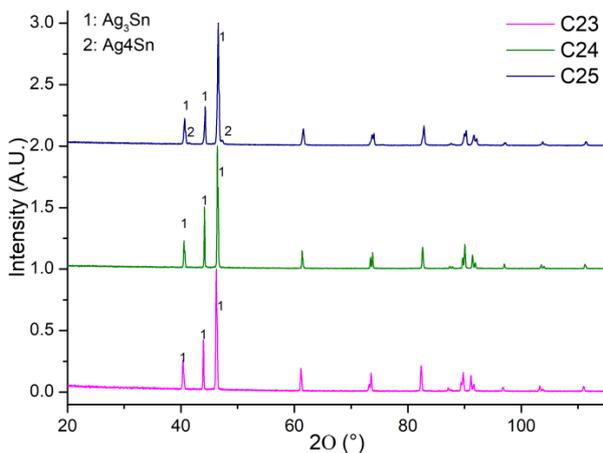


Figure 3.21 - Diffractogrammes des étapes C23, C24, et C25

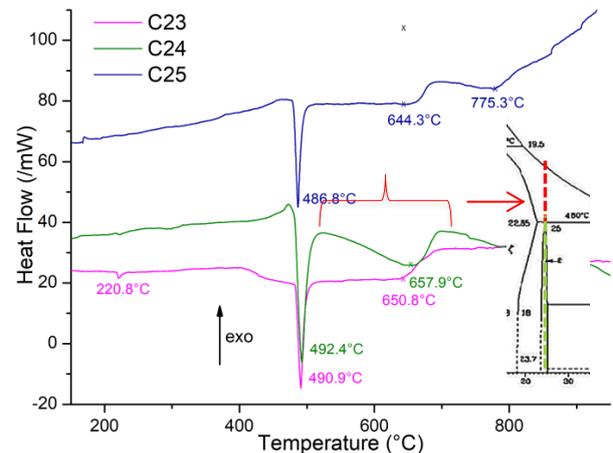


Figure 3.22 - Thermogrammes des étapes C23, C24, C25

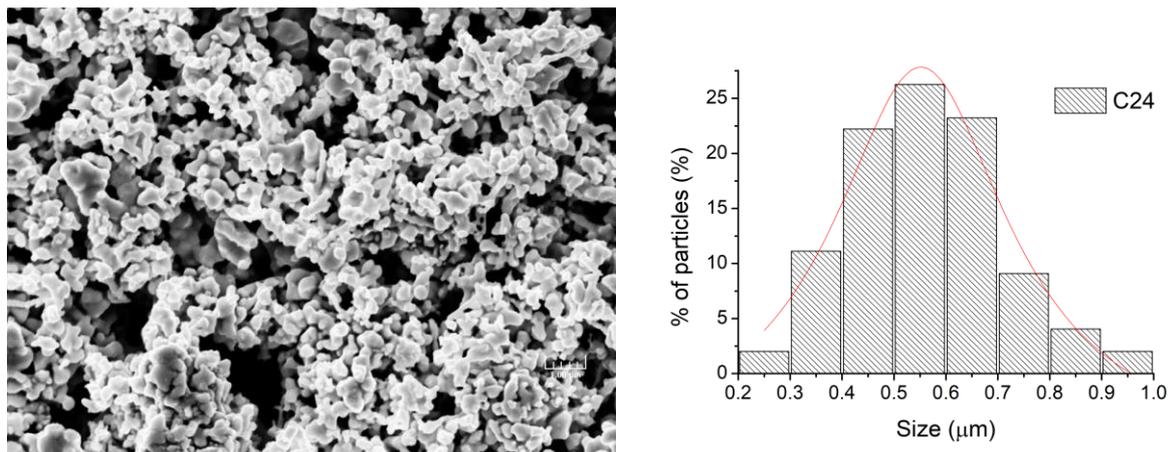


Figure 3.23 - Image MEB-FEG et dispersion de la taille des particules de C24

Au final, les essais du niveau 2 permettent de retenir les conditions de l'essai C24 comme conditions optimales pour l'obtention de la phase Ag_3Sn pure sous forme de particules monodisperses de taille voisine de 0,55 micron. Ces conditions et notamment un rapport n (Ag/sn) égale à 1,14 sont retenues pour les essais du niveau 3 qui a pour objectif d'optimiser la quantité de réducteur $NaBH_4$.

V.3.4- Influence du rapport $NaBH_4$

Au cours de ces essais, le rapport $n(NaBH_4/Sn)$ a été varié dans le domaine 25,05 à 44,2 (tableau 3.7). Les diffractogrammes de la figure 3.24 montrent une conservation de la pureté des particules en Ag_3Sn pour C31 et C32 contrairement au cas de C33 qui contient en plus 11% d' Ag_4Sn . Pour les trois protocoles, la présence d' Ag_3Sn est confirmée par les thermogrammes de la figure 3.25 avec le pic de fusion endothermique d' Ag_3Sn à environ $485^\circ C$.

Niveau	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre variable	Paramètres fixés pour l'étape
3	$EG, SnCl_2, AgNO_3;$ $n(NaOH/Sn)=3$	$n(NaBH_4/Sn)$	$n(Ag/Sn)=1,14;$ PVP58000; $m PVP/Ag=1; t_1= t_2 = 5 \text{ min et } t_3=1h$

Tableau 3.7 - Conditions expérimentales du niveau 3

Nom	$n(NaBH_4/Sn)$	Résultats DRX (% de phases)	EDX	
			Sn	Ag
C31	44,2	100% Ag_3Sn	23,2	76,8
C24	36,3	100% Ag_3Sn	24,6	75,4
C32	28,0	100% Ag_3Sn	25,0	75,0
C33	25,05	89% Ag_3Sn - 11% Ag_4Sn	21,7	78,3

Tableau 3.8 - Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 3

Augmenter donc la quantité de $NaBH_4$ ajouté n'a pas réduit plus d'ions Sn^{2+} . De plus, partant de C24, baisser n ($NaBH_4/Sn$) de 36,3 jusqu'à 28 amène aussi à la formation des particules à

100% d' Ag_3Sn . En outre, la pureté des phases est perdue en C33 avec l'apparition de 21% en phase d' Ag_4Sn . En C33, des ions Sn^{2+} restent donc en solution et ne sont pas réduits.

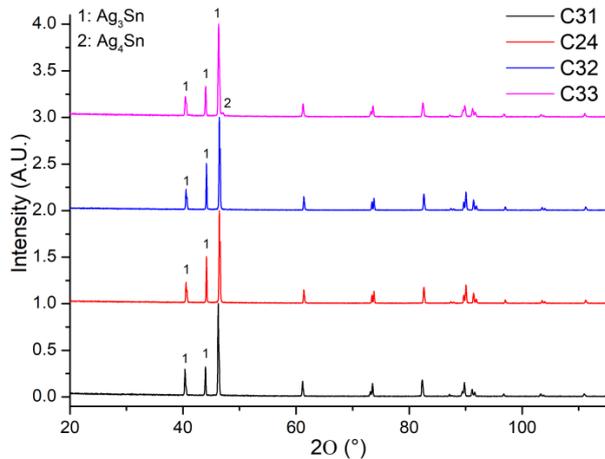


Figure 3.24 - Diffractogrammes des étapes C31, C24, C32 et C33

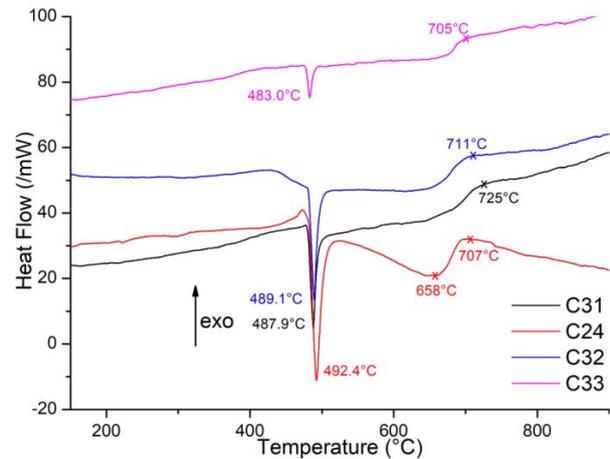


Figure 3.25 - Thermogrammes des étapes C31, C24, C32 et C33

Les particules obtenues au niveau 3 (en annexe) ne présentent pas des variations importantes en morphologie et en taille par rapport à C24. En effet, en C32 la taille moyenne des particules est égale à 0,708 μm (submicronique) (figure 3.26) et la quantité de réducteur utilisée est minimale. Les résultats du protocole C32 sont considérés comme hautement reproductibles puisque la reproductibilité des résultats est environ 90% (11/12 manipes).

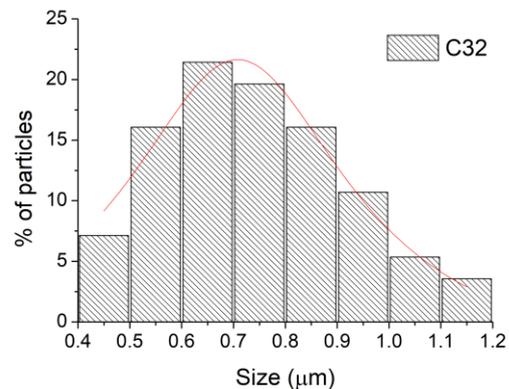
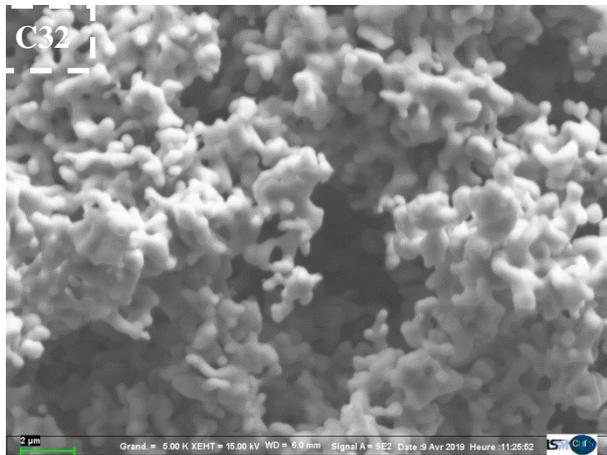


Figure 3.26 - Image MEB-FEG et dispersion de la taille des particules de C32

En conclusion, la quantité optimale retenue correspond au rapport n ($NaBH_4/Sn$) égal à 28. Ce rapport (28) sera utilisé dans les essais qui suivent.

Dans tous les essais conduits ci-dessus (niveau 1 jusqu'au niveau 3), les réactifs et précurseurs utilisés sont identiques à ceux décrits par P. Canaud. Seuls ont été variés ici les paramètres suivants : conditions d'ajout du réducteur, les temps de palier (t_1 , t_2 , t_3), le rapport $n(Ag/Sn)$ et le rapport $n(NaBH_4/Sn)$. Les points d'amélioration observés seront discutés plus bas.

Dans l'étape qui suit, nous avons exploré l'influence de quelques nouveaux paramètres non abordés par les travaux de P. Canaud: il s'agit de la nature du précurseur d'étain, la nature du polyol, le rapport de basicité, la nature de la base et enfin le rapport n(PVP/Ag). Les essais ont été conduits en intégrant les points d'amélioration décrits plus haut.

V.3.5- Nature du précurseur

Le niveau 4 concerne l'étude de l'effet de substitution du précurseur d'étain, le chlorure d'étain (II) (SnCl_2), par de l'acétate d'étain (II) ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sn}$) (tableaux 3.9 et 3.10). La pureté des particules en Ag_3Sn est préservée comme indiqué par les diffractogrammes et les thermogrammes correspondants (voir annexe). Ce résultat est aussi confirmé par l'analyse quantitative EDX.

Niveau	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre Variable	Paramètres fixés pour l'étape
4	AgNO_3 ; $t_1 = t_2 = 5 \text{ min}$ et $t_3 = 1 \text{ h}$	SnCl_2 ; $\text{Sn}(\text{Ac})$	EG ; $n(\text{Ag}/\text{Sn}) = 1,14$; $\text{PVP } 58000$; $n(\text{NaBH}_4/\text{Sn}) = 28$; $n(\text{NaOH}/\text{Sn}) = 3$

Tableau 3.9 - Conditions expérimentales du niveau 4

Nom	SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{Ac})$	Résultats DRX (% de phases)	EDX	
			Sn	Ag
C32	SnCl_2	100% Ag_3Sn (L = 517 nm)	25,0	75,0
A41	$\text{Sn}(\text{Ac})$	100% Ag_3Sn (L=457 nm)	24,6	75,4

Tableau 3.10 - Résultats DRX et EDX des synthèses du niveau 4

Par contre, au niveau microstructural, nous remarquons des différences de morphologie entre C32 et A41 (figure 3.27). La poudre C32 comme déjà montré est constituée de particules (peu) agrégées avec une taille moyenne de 0,71 μm . Pour A41, les particules sont en majorité de forme sphérique mais fortement dispersées en taille. Leur diamètre varie entre 100 nm et 1,8 μm tout en gardant une valeur moyenne proche de celle de C32 (0,71 μm) et égale à 0,61 μm . En C32, l'homogénéité en morphologie est mieux prononcée avec 90% des particules qui se situent entre 0,4 et 0,8 μm . Nous indiquons aussi dans le tableau 3.14 les valeurs des tailles moyennes des cristallites L, calculées après affinement des diffractogrammes. Elles sont égales à 517 nm et à 457 nm pour C32 et A41 respectivement.

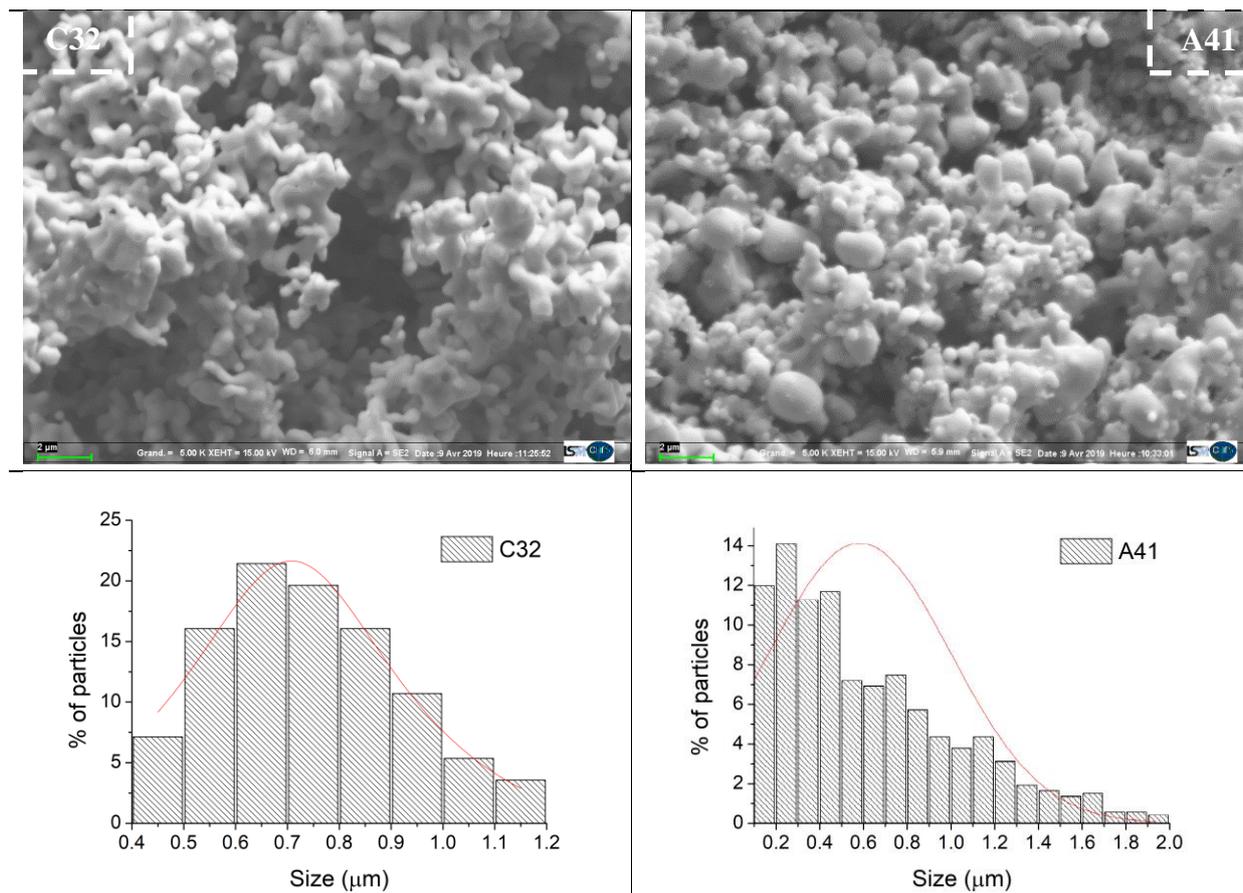


Figure 3.27 - Images MEB-FEG des poudres des étapes C32 et A41

En conclusion, la nature du précurseur ne semble pas altérer la pureté de la phase obtenue mais agit légèrement sur la dispersion de la taille des particules.

V.3.6- Nature du polyol

L'effet de la nature de polyol est étudié dans le niveau 5 (tableaux 3.11 et 3.12). L'étude est portée pour les deux types de précurseurs d'étain, le chlorure d'étain ($SnCl_2$) et l'acétate d'étain II ($C_4H_6O_4Sn$), en partant des deux étapes C32 et A41.

Niveaux	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre Variable	Paramètres fixés pour l'étape
5	$AgNO_3$; $t_1 = t_2 = 5 \text{ min}$ et $t_3 = 1h$	Solvant polyol	$SnCl_2$; $n(Ag/Sn) = 1,14$; PVP 58000; $m(PVP/AgNO_3) = 1$; $n(Na/Sn) = 3$ $n(NaBH_4/Sn) = 28$

Tableau 3.11 - Conditions expérimentales du niveau 5

Nom	Solvant	Résultats DRX (% de phases)	EDS	
			Sn	Ag
C32	Ethylène Glycol	100% Ag ₃ Sn	25,0	75,0
C51	1,5-Pentanediol	89 % Ag ₃ Sn (Orth) (L=103nm); 11% Ag ₃ Sn (Hex) (L=186 nm)	24,9	75,1
A41	Ethylène Glycol	100% Ag ₃ Sn (L = 457 nm)	24,6	75,4
A52	1,5-Pentanediol	70% Ag ₃ Sn; 21% Sn; 4% SnO; 4% SnO ₂	31,5	68,5
A53	1,4-Butanediol	92% Ag ₃ Sn; 8% Sn	27,1	72,9
A54	1,3-Propanediol	61% Ag ₃ Sn; 32% Sn; 4% SnO; 3% SnO ₂	37,2	62,8

Tableau 3.12 - Résultats DRX et EDX des synthèses du niveau 5

Le protocole C51 est comparé à C32. Le précurseur d'étain en C51 est le chlorure (SnCl₂) et l'EG est remplacé par le 1,5-pentanediol. Ce dernier a été fréquemment utilisé dans le but d'obtenir des particules de forme sphérique (voir étude bibliographique plus haut). L'analyse DSC montre un pic endothermique à 480°C caractéristique de la formation de la phase Ag₃Sn (figure 3.30). Ce résultat est confirmé par l'analyse EDX indiquant des proportions 24,9% at. Sn et 75,1% at. Ag. Le diffractogramme correspondant (figure 3.28) affiné par MAUD montre que la phase est présente sous les deux variétés allotropiques avec 11% pour la variété hexagonale et 89 % pour la variété orthorhombique.

Par contre la nature du polyol semble influencer la morphologie des particules obtenues. On observe pour C51 (figure 3.32) des particules sphériques de taille voisine de 0,7 µm. Ces particules majoritaires sont accompagnées de bâtonnets de longueur 2,3 µm et de diamètre 0,2 µm. Ces bâtonnets allongés pourraient correspondre à la variété hexagonale.

Nous avons également étudié l'influence de la nature du polyol quand le précurseur est l'acétate d'étain. Mais les résultats ne sont pas concluants.

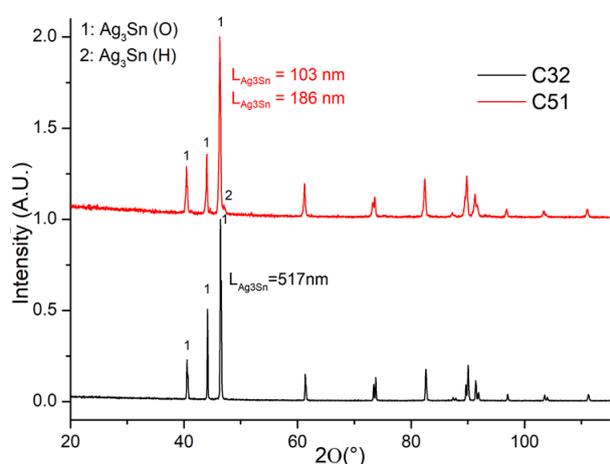


Figure 3.28 - Diffractogrammes de C32 et C51

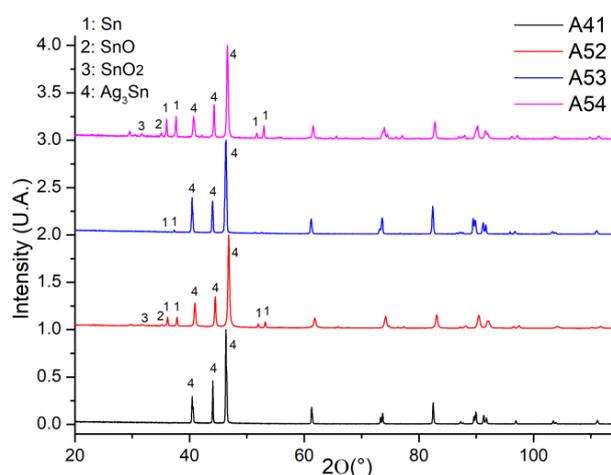


Figure 3.29 - Diffractogrammes de A41, A52, A53 et A54

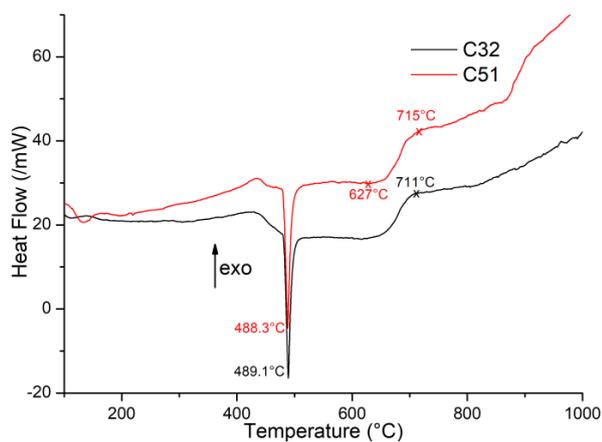


Figure 3.30 - Thermogrammes de C32 et C51

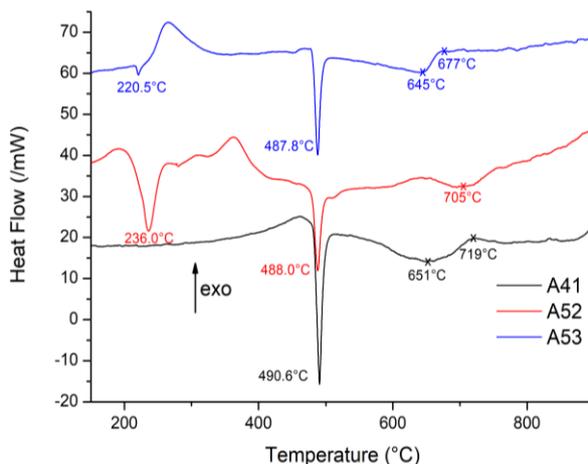


Figure 3.31 - Thermogrammes de C32 et C51

En A52 et A54, les proportions de Sn sont relativement élevées et sont égales à 21% et 32% respectivement. De plus, on observe la présence des oxydes d'étain (II) et (IV). En utilisant le 1,4-butanediol (A53), le produit est biphasé mais avec un pourcentage plus faible en Sn (8 % Sn et 92% Ag_3Sn).

De plus, nous retrouvons en A53 la forme des particules agrégées souvent observée dans le cas des protocoles à base de $SnCl_2$.

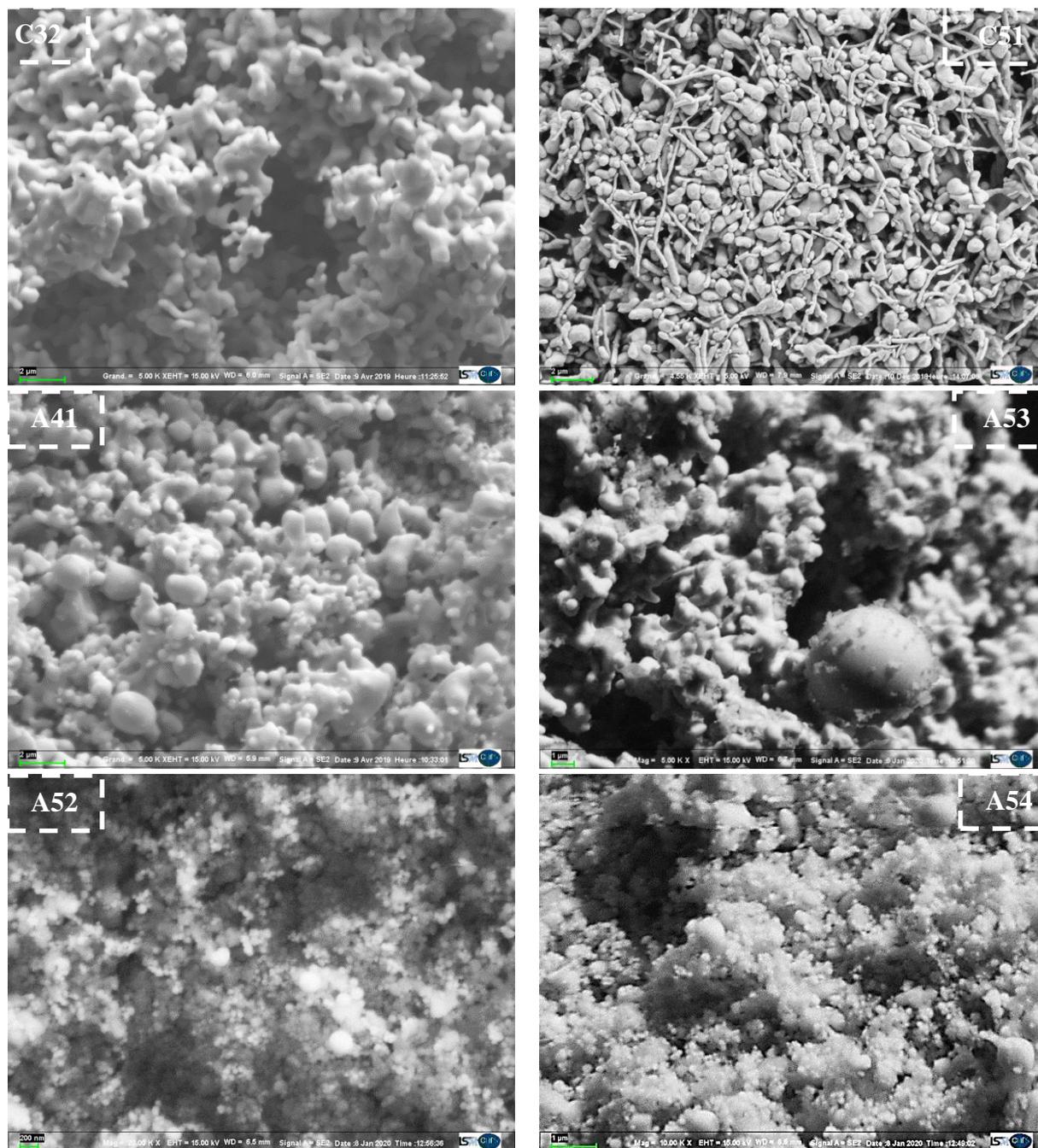


Figure 3.32 - Images MEB-FEG des poudres des étapes du niveau 5

En conclusion, les résultats des protocoles C51, A52, A53 et A54 ne répondent pas aux critères fixés. Un 6^{ème} niveau est présenté dans la partie suivante et porte sur l'effet du type de l'agent de basicité ainsi de sa quantité ajoutée.

V.3.7- Le ratio OH/Sn et l'agent de basicité

La soude (NaOH) et l'acétate de sodium (trihydraté) ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sont les deux agents de basicité utilisés dans notre étude pour le niveau 6 (tableau 3.13). L'étude porte sur l'effet du type de l'agent de basicité mais aussi sur l'effet de son absence du milieu réactionnel. Nous partons des deux protocoles C32 et A41. En effet, pour les six protocoles du

tableau 3.14, les poudres obtenues sont homogènes en phase avec 100% en Ag_3Sn (diffractogrammes, thermogrammes en annexe).

Niveaux	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre Variable	Paramètres fixés pour l'étape
6	$AgNO_3$ $t_1 = t_2 = 5 \text{ min}$ et $t_3 = 1h$	Agent de basicité; $n(OH/Sn)$	$SnCl_2$; EG, $n(Ag/Sn) = 1,14$; PVP 58000; $m(PVP/AgNO_3) = 1$; $n(NaBH_4/Sn) = 28$

Tableau 3.13 - Conditions expérimentales du niveau 6

Nom	$n(OH/Sn)$	Résultats DRX (% de phases)	EDS	
			Sn	Ag
C32	3 (hydroxyde de sodium)	100% Ag_3Sn ; L = 513 nm	25,0	75,0
C61	3 (acétate de sodium)	100% Ag_3Sn ; L = 499 nm	24,6	75,4
C62	0	100% Ag_3Sn ; L = 623 nm	24,5	75,5
A41	3 (hydroxyde de sodium)	100% Ag_3Sn ; L = 457 nm	24,6	75,4
A63	3 (acétate de sodium)	100% Ag_3Sn ; L=406 nm	26,6	73,7
A64	0	100% Ag_3Sn ; L= 561nm	26,9	73,1

Tableau 3.14 - Résultats DRX et EDX des synthèses du niveau 6

La morphologie des particules en C61 et en C62 ne diffère pas de celle des particules en C32 (figure 3.33). Une comparaison similaire est possible pour A63 et A64 par rapport à A41 (tableau 3.14). La taille des cristallites L semble augmenter pour des particules issues des protocoles sans utilisation d'une base (tableau 3.14). Les valeurs de 'L' sont 623 nm et 561 nm pour C62 et pour A64 respectivement. Par contre la taille moyenne des particules n'a pas remarquablement varié pour les deux séries : 0,7 μm pour la série C (figure 3.33) et 0,6 μm pour la série A (figure 3.34). Comme on le constate, la taille des cristallites est de même ordre de grandeur que la taille des particules. Ceci montre que ces particules sont monocristallines formées probablement par mûrissement d'Ostwald.

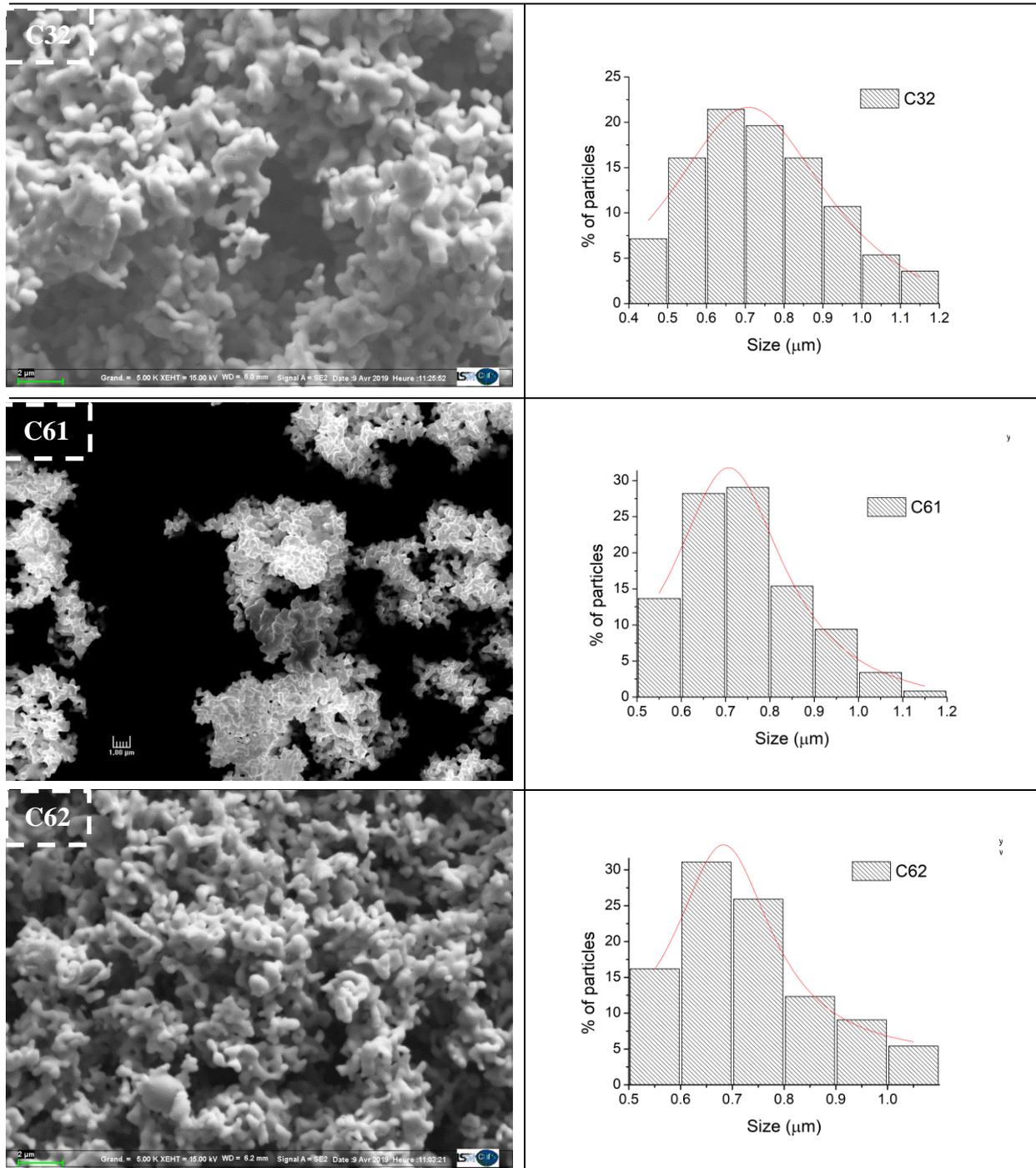


Figure 3.33 - Images MEB-FEG des poudres C32, C61 et C62

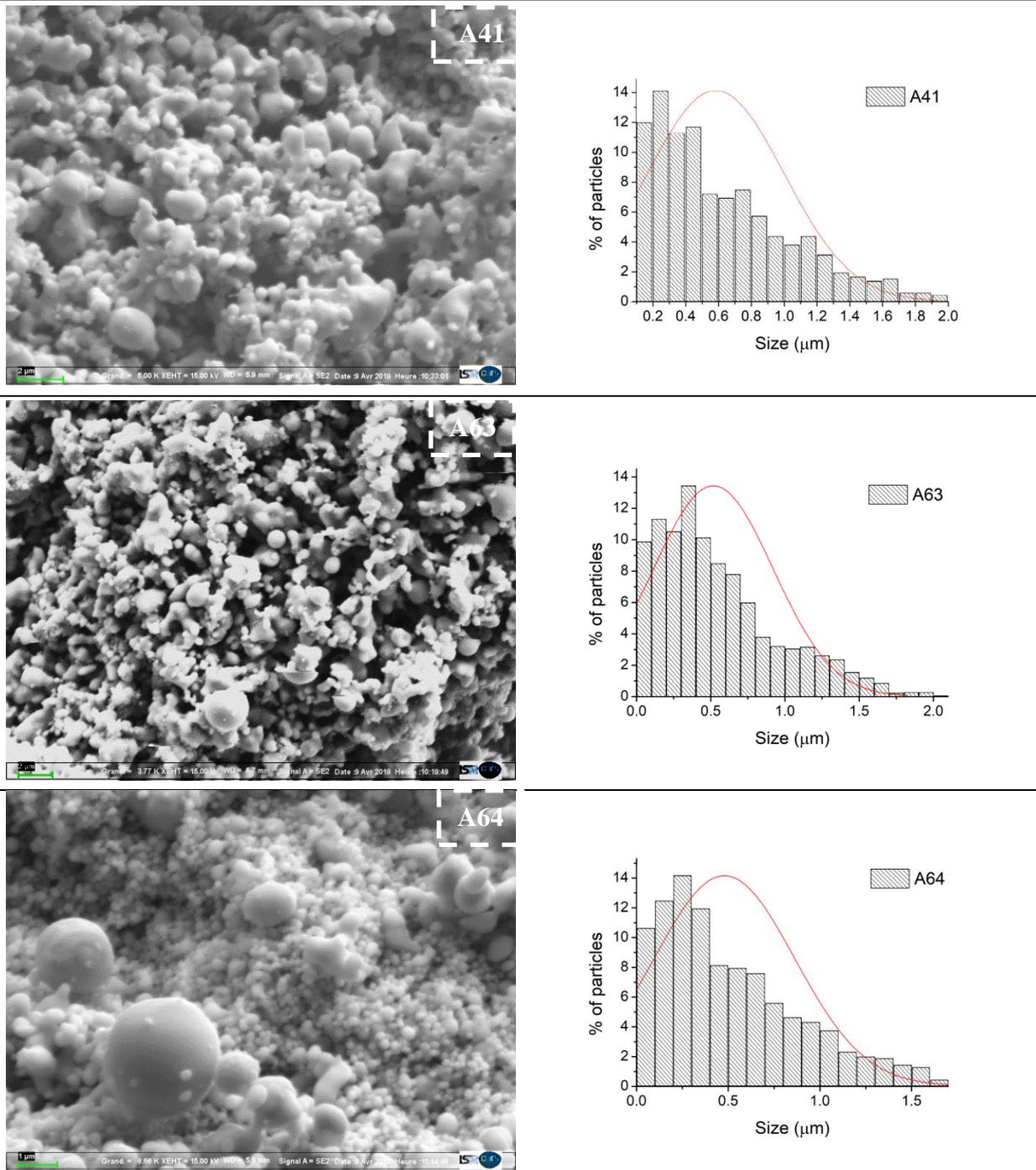


Figure 3.34 - Images MEB-FEG des poudres A41, A63 et A64

En conclusion, la phase Ag_3Sn peut être obtenue pure sous forme de particules submicroniques soit à partir du chlorure d'étain (C62) ou l'acétate d'étain (A64) sans présence d'une base (telle la soude ou l'acétate de sodium). Un tel résultat permet de simplifier le protocole de synthèse et réduit son coût puisque l'utilisation d'une base en tant que réactif ne s'avère pas indispensable.

V.3.8- Ratio massique PVP/AgNO₃

L'influence de ce paramètre a été étudiée pour les deux types de précurseurs (chlorure et acétate) (tableau 3.15). Pour les essais à base de chlorure d'étain (C62 et C71), aucun changement important n'a été observé quant à la nature de la phase obtenue (diffractogrammes et thermogrammes en annexe), la morphologie, la taille des particules (images MEB en annexe) et la taille des cristallites (tableau 3.16). Par contre, quand l'acétate est utilisé comme précurseur, on remarque une diminution d'environ 220 nm de la taille moyenne des particules en A72 ($\approx 0,38 \mu\text{m}$) (protocole à base du précurseur acétate d'étain) en comparant à A64 (figure 3.35). De plus, une forte diminution de la taille moyenne des cristallites L est observée en A72 (L = 327 nm) par rapport à A64 (L = 561 nm).

Niveaux	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre Variable	Paramètres fixés pour l'étape
7	$AgNO_3$ $t_1 = t_2 = 5 \text{ min et } t_3 = 1h$	m (PVP/AgNO ₃)	$SnCl_2$; EG, $n(Ag/Sn)=1,14$; PVP 58000; $n(NaBH_4/Sn)=28$

Tableau 3.15 - Conditions expérimentales du niveau 7

Nom	m (PVP/AgNO ₃)	Résultats DRX (% de phases)
C62	1	100% Ag ₃ Sn L = 623 nm
C71	8	100% Ag ₃ Sn L = 599 nm
A64	1	100% Ag ₃ Sn L=561 nm
A72	8	100% Ag ₃ Sn L= 327 nm

Tableau 3.16 - Résultats DRX et EDX des synthèses du niveau 7

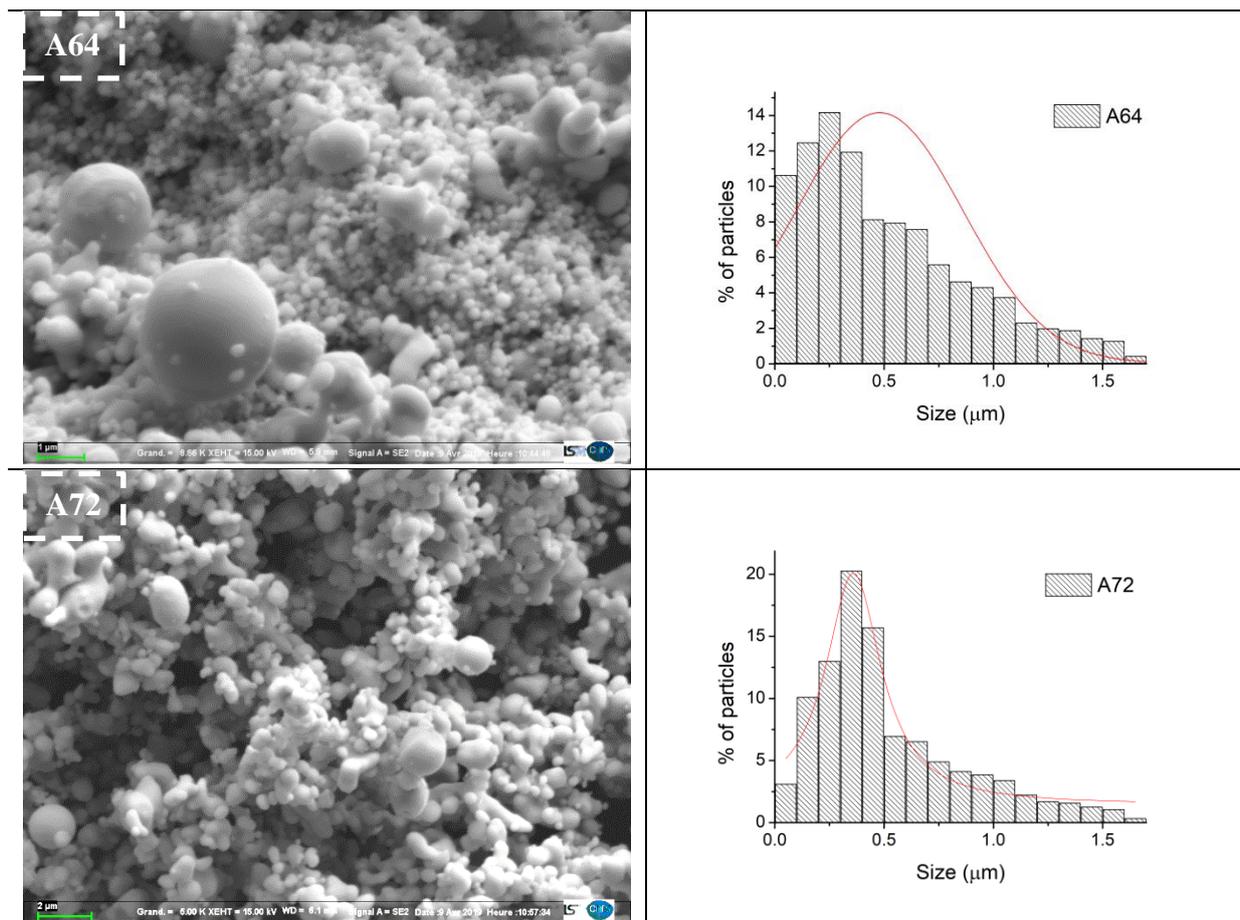


Figure 3.35 - Images MEB-FEG et dispersion des tailles des particules A64 et A72

En conclusion, le rapport PVP/Ag ne semble pas jouer un rôle majeur sur la nature de la phase obtenue ni sur la forme des particules. Tout au plus dans le cas de l'acétate d'étain comme précurseur, l'augmentation de ce rapport induit une diminution de la taille des particules et de celle des cristallites.

V.3.9- Optimisation des conditions d'obtention de la phase Ag_3Sn : discussion

Les différents essais détaillés plus haut ont permis d'apporter des améliorations au protocole mis au point par P. Canaud pour la synthèse du composé intermétallique Ag_3Sn sous forme de particules submicroniques.

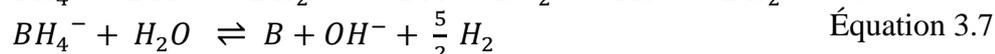
Un premier point d'amélioration concerne le mode d'ajout du réducteur $NaBH_4$. En raison du caractère fortement exothermique lors de l'addition de ce réducteur au milieu polyol, le protocole initial impliquait l'arrêt de l'agitation lors de cet ajout afin de minimiser les phénomènes d'explosion. Cependant un tel arrêt pendant une période relativement longue peut être à l'origine de l'hétérogénéité de la morphologie obtenue. Il a été montré ici que le maintien de l'agitation tout au long des étapes de synthèse combiné à une vitesse d'addition constante et contrôlée (0,25g/15s) du réducteur constituait des conditions favorables à une croissance uniforme et régulière menant à la formation de particules monodisperses.

La deuxième amélioration importante concerne les temps fixés pour les paliers des différentes étapes de la synthèse : Palier 1 à 160°C : formation de l'argent métallique ; Palier 2 à 160°C:

addition et dissolution du sel d'étain dans le milieu, Palier 3 à 180°C: réduction de l'étain et formation des particules Ag₃Sn. Le temps du palier 3 semble jouer un rôle important. En effet, on observe des particules submicroniques de taille comprise dans le domaine 100-200 nm quand le temps du palier est fixé à 6h dans le protocole décrit par P. Canaud. Dans ce travail quand le temps du palier est ramené à 1h, on obtient des particules submicroniques de taille nettement plus élevée voisine de 0,7µm. Cette différence peut s'expliquer sur la base des temps de palier 1. En effet, ce palier correspond à la formation des particules d'argent. En fixant ce palier à 30 min, P. Canaud a montré que les particules d'argent formées possèdent une taille d'environ 100 nm. Ce sont ces particules qui servent ensuite comme noyau de croissance de Ag₃Sn par un mécanisme dans le lequel tout d'abord les ions Sn²⁺ sont adsorbés sur la surface des particules d'Ag puis réduits par NaBH₄. Les atomes Sn formés diffusent alors à l'intérieur des particules d'argent pour donner naissance aux particules de Ag₃Sn. On peut penser qu'un temps de palier long (30 min) favorise la formation d'un grand nombre de germes (particules Ag) en comparaison avec le temps beaucoup plus court adopté dans ce travail (5min). Ainsi le faible nombre de germes obtenus dans ce cas (5 min) va entraîner la formation au final de particules de taille plus élevée, les quantités de matière étant sensiblement identiques dans les deux protocoles. Enfin il est possible qu'un temps trop long du palier 3 (6h) à 180°C ne soit responsable d'une redissolution des particules de taille élevée pour aboutir à des tailles plus faibles (100-200 nm).

La troisième amélioration concerne la quantité optimale du réducteur NaBH₄ nécessaire pour la formation des particules Ag₃Sn. Cette quantité semble dépendre du protocole suivi pour l'ajout de ce réducteur.

Plusieurs études ont été consacrées au mécanisme de réduction des métaux par NaBH₄. Ce mécanisme met en jeu trois réactions principales d'hydrolyse du réducteur [DML+95].

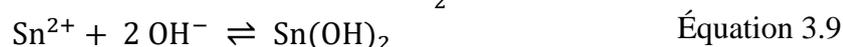
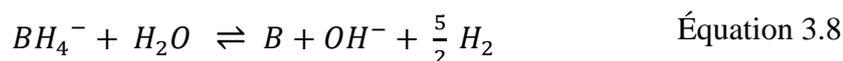


Comme on le voit le réducteur subit le phénomène d'hydrolyse selon trois réactions différentes parmi lesquelles seule la deuxième implique la réaction de réduction du métal. On peut supposer que l'hydrogène formé puisse participer à la réduction du métal. Mais vu le caractère exothermique de la réaction, l'hydrogène est spontanément évacué. Ainsi comme il a été souligné par Glavee et al. [GKS+92], l'efficacité de la réaction de réduction pour l'obtention du métal va dépendre d'un grand nombre de paramètres dont le mode d'ajout du réducteur. Le mode d'ajout adopté au cours de ce travail (maintien de l'agitation et ajout continu et contrôlé à une vitesse de 0,25g/s) semble plus propice pour favoriser la réaction (2) menant au métal. De ce fait la quantité nécessaire est sensiblement plus faible que celle utilisée dans le protocole décrit par P. Canaud ($n(\text{NaBH}_4/\text{Sn}) = 28$ à comparer à 32).

Il faut noter que souvent la réduction des métaux avec NaBH₄ aboutit à la formation de borures MB_x [SIM91]. Ceci ne semble pas être le cas dans le présent travail et dans celui de P. Canaud, puisqu'on n'observe que la formation du composé intermétallique Ag₃Sn.

Enfin la quatrième amélioration concerne la base ajoutée (NaOH). Il a été souvent rapporté dans les travaux décrivant l'obtention des métaux en milieu polyol que l'ajout d'une base était

nécessaire. En effet, les ions OH⁻ réagissent avec le cation Mⁿ⁺ pour former une phase intermédiaire M(OH)_n qui sert alors comme réservoir délivrant de façon contrôlée tout au long de la réaction les entités Mⁿ⁺ qui sont réduites par le polyol. Ce mécanisme permet de contrôler la croissance des particules [VFF96]. Ceci explique l'utilisation de la soude dans le protocole décrit par P. Canaud. Le présent travail montre que l'ajout de la soude n'est pas en réalité nécessaire pour l'obtention du composé recherché Ag₃Sn. La phase intermédiaire peut être un alkoxyde Sn(EG) formé in-situ comme il a été mis en évidence dans le cas du cobalt [CVA+05] ou alors l'hydroxyde Sn(OH)₂ résultant de la réaction des ions Sn²⁺ avec les ions OH⁻ (équation 3.9) générés par la réaction de l'hydrolyse du réducteur NaBH₄ (équation 3.8) :



Le tableau 3.17 résume les points les plus importants du protocole proposé dans ce travail en comparaison avec celui de P. Canaud.

	Canaud	C62
Solvant	Ethylène Glycol	Ethylène Glycol
Surfactant (ajout à 50°C)	PVP58000	PVP58000
Précurseur et ratio Ag (ajout à 70°C)	AgNO ₃ ; m _(PVP/AgNO3) =1	AgNO ₃ ; m _(PVP/AgNO3) =1
t _{160°C}	30 min	5 min
Précurseur et ratio Sn	SnCl ₂ ; n _(Ag/Sn) =1	SnCl ₂ ; n _(Ag/Sn) =1,14
Précurseur et ratio OH	NaOH ; n _(NaOH/Sn) =3	- ; n _(NaOH/Sn) =0
t _{160°C}	15 min	5 min
Réducteur	NaBH ₄ ; n _(NaBH4/Sn) = 32	NaBH ₄ ; n _(NaBH4/Sn) = 28 Ajout contrôlé à 0,25 g/15 s
Condition d'ajout du réducteur	Arrêt de l'agitation	Maintien de l'agitation
t _{180°C}	6 h	1 h
Refroidissement	Trempe à l'air (≈ 40 min)	Trempe à l'eau (≤ 5 min)
Centrifugation	8000 tr/min	12000 tr/min
Séchage	80°C – 12 h	70°C – 6h
Taille des particules	155	683
Taille des cristallites	160	623
Variétés cristallines de Ag ₃ Sn	Orthorhombique (86,5%) Hexagonale (13,5%)	Orthorhombique (100%)

Tableau 3.17 - Résultats comparatifs des deux procédés d'obtention d'Ag₃Sn en milieu polyol

Pour terminer, il faut signaler qu'en utilisant le 1,2-pentanediol, on obtient la phase Ag₃Sn sous la forme des deux variétés allotropiques (89% variété orthorhombique et 11% variété hexagonale) (échantillon C51). On observe également une morphologie hétérogène où des particules ovales (légèrement allongées) coexistent avec des bâtonnets qui semblent résulter de l'agrégation de particules plus fines.

VI- Synthèse d'une phase ζ appartenant à la solution solide hexagonale riche en argent

La solution solide hexagonale riche en argent s'étend de 9 à 16 % at. en Sn comme l'indique le diagramme de phase Ag-Sn. Elle est en général représentée dans la littérature par la phase Ag_4Sn . Au cours de cette étude, la qualification des phases obtenues a été basée essentiellement sur deux analyses (EDX et DSC). L'analyse par DRX viendra confirmer les résultats des analyses DSC et EDX et surtout révéler l'existence éventuelle de phases non-prévues par la lecture du diagramme d'équilibre. Au cours de ces analyses par DRX, la phase « Ag_4Sn » sera supposée, comme souligné plus haut, exister seulement sous forme hexagonale la seule variété signalée dans la littérature. Mais comme on le verra, cette hypothèse ne sera pas totalement satisfaisante, ceci nous amènera à proposer un nouveau modèle structural pour « Ag_4Sn » qui sera discuté à la fin du paragraphe.

VI.1- Influence du ratio Ag/Sn (Précurseur $SnCl_2$)

Nous partons des résultats du niveau 2, particulièrement du protocole d'obtention des particules de la phase Ag_3Sn pure (C24). Nous souhaitons observer la répartition des phases en fonction du paramètre n (Ag/Sn) pour mieux comprendre l'évolution du système quant à l'obtention des phases plus riches en argent que la phase Ag_3Sn . Il faut donc augmenter le rapport molaire n (Ag/Sn) par diminution de la quantité $SnCl_2$ ajoutée. Le paramètre n (Ag/Sn) est ainsi varié entre 1,14 et 2,28 (tableau 3.18).

Niveau	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre variable	Paramètres fixés pour l'étape
2	$EG, SnCl_2; AgNO_3; PVP58000;$ $m (PVP/AgNO_3)=1; n (NaOH/Sn)=3$	n(Ag/Sn)	$n(NaBH_4/Sn) = 32 ;$ $t_1 = t_2 = 5 \text{ min}, t_3 = 1h$

Tableau 3.18 - Conditions expérimentales du niveau 2

Les analyses DSC et EDX de ces différents essais sont présentées dans les figures 3.36 et 3.37 et au tableau 3.19. Les diffractogrammes sont reportés aux figures 3.38 et 3.39

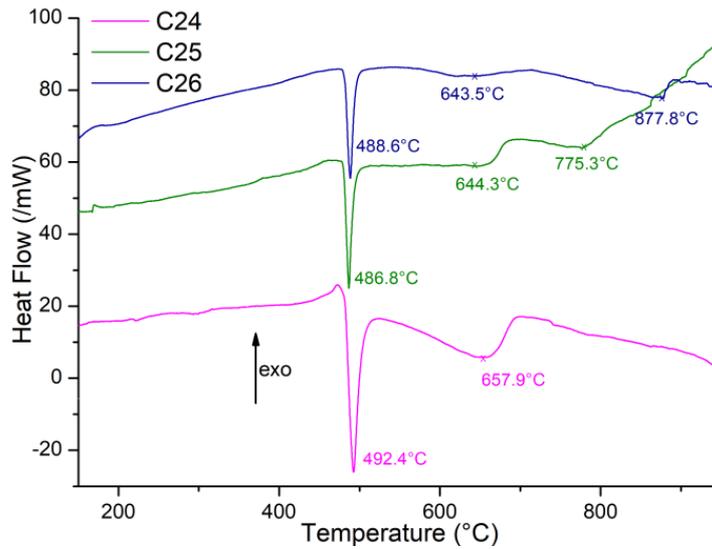


Figure 3.36 - Thermogrammes des étapes C24, C25 et C26

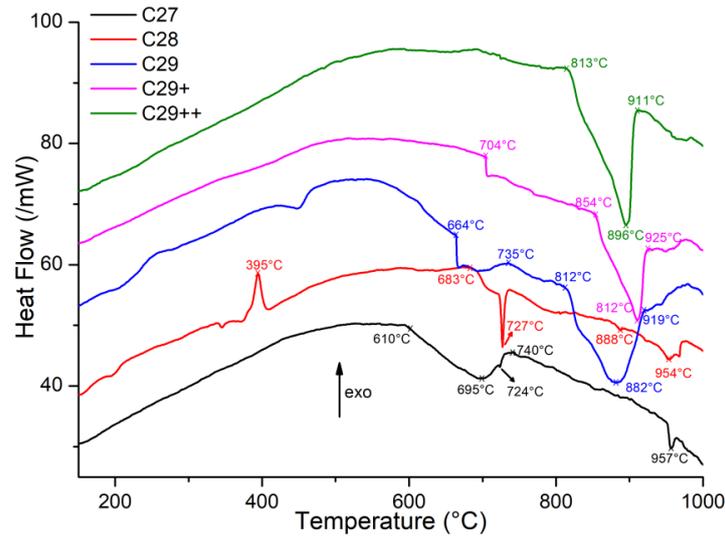


Figure 3.37 - Thermogrammes des essais C27, C28, C29, C29+ et C29++

Nom	n (Ag/Sn)	Résultats DRX (% de phases)	EDX	
			Sn	Ag
C24	1,14	100% Ag ₃ Sn	24,6	75,4
C25	1,27	89% Ag ₃ Sn - 11% Ag ₄ Sn	22,9	77,1
C26	1,33	76% Ag ₃ Sn - 13% Ag ₄ Sn - 11% Ag _{3,6} Sn _{0,4} (CFC)	20,6	79,4
C27	1,45	26% Ag ₃ Sn - 62% Ag ₄ Sn - 12% Ag _{3,6} Sn _{0,4} (CFC)	16,8	83,2
C28	1,60	95% Ag ₄ Sn - 5% Ag _{3,6} Sn _{0,4} (CFC)	14,5	85,5
C29	1,77	66% Ag ₄ Sn - 34% Ag _{3,6} Sn _{0,4} (CFC)	10,8	89,2
C29+	2,00	22% Ag ₄ Sn - 78% Ag _{3,6} Sn _{0,4} (CFC)	7,2	92,8
C29++	2,28	100% Ag _{3,6} Sn _{0,4} (CFC)	4,5	95,5

Tableau 3.19 - Résultats DRX et EDX des synthèses de niveau 2

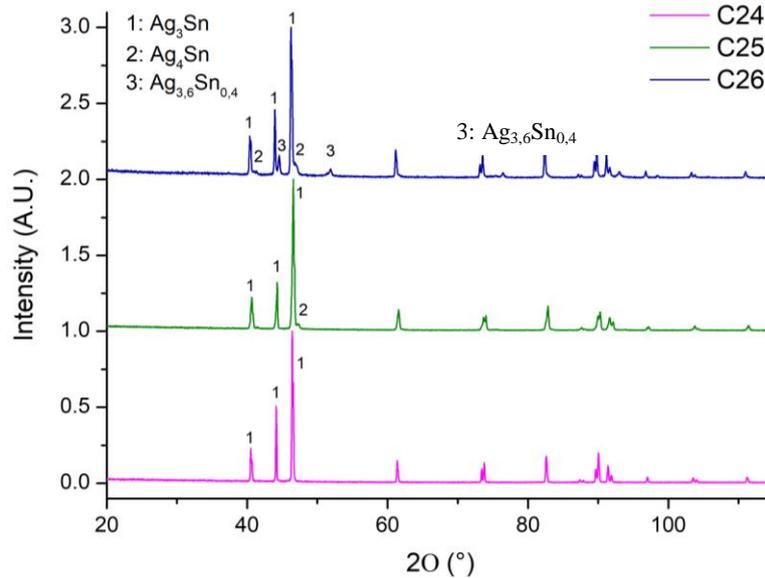


Figure 3.38 - Diffractogrammes des étapes C24, C25 et C26

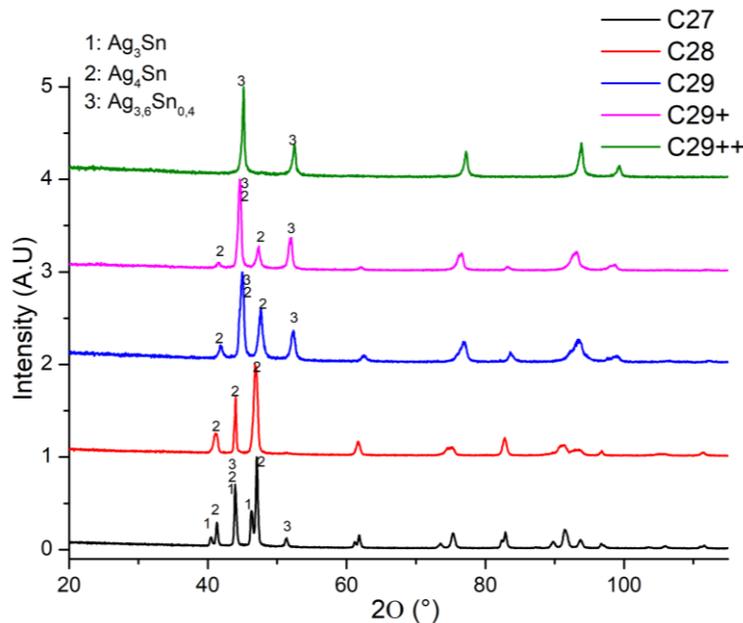


Figure 3.39 - Diffractogrammes des étapes C27, C28, C29, C29+ et C29++

On constate l'existence de deux types d'échantillons. Dans le premier type (échantillons C24, C25 et C26), seul existe un pic fin endothermique à 485°C montrant la formation de la phase Ag_3Sn . Ce pic est accompagné par un pic endothermique s'étendant sur une large gamme de température autour de 645°C caractéristique de la transformation liquidus qui opère au-dessus du point de fusion de la phase Ag_3Sn comme discuté plus haut. Par ailleurs, on observe pour C25 un pic endothermique large et de faible intensité autour de 775°C. Les analyses EDX montrent que seul l'essai C24 mène à une phase pure Ag_3Sn . La lecture du digramme d'équilibre suggère pour les échantillons C25 et C26 la présence des deux phases Ag_3Sn et Ag_4Sn avec Ag_3Sn comme phase majoritaire. Ces prévisions sont en partie confirmées par DRX. En effet on observe à côté de ces phases la présence de l'argent dans l'essai C26.

Dans le deuxième type d'échantillons (échantillons C27, C28, C29, C29+ et C29++), on observe la disparition du pic caractéristique de Ag_3Sn montrant l'absence de cette phase dans le matériau obtenu. On constate que pour les échantillons C29, C29+ et C29++, des pics endothermiques intenses avec des températures élevées (812-900°C). L'examen des analyses EDX montre qu'il s'agit des températures de fusion de solutions solides riches en argent (de 89,2% à 95,5%). L'analyse par DRX confirme cette hypothèse. Les diffractogrammes des échantillons correspondants peuvent s'expliquer sur la base de la présence de la solution solide $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_x$ de symétrie cubique (dont la phase représentative est $\text{Ag}_{3,6}\text{Sn}_{0,4}$) à côté de la phase Ag_4Sn en accord avec la lecture du diagramme d'équilibre.

La composition obtenue pour l'essai C27 correspond à 16,8% at. Sn et 83,2% at. Ag. Le diagramme d'équilibre prédit pour cette composition l'existence des deux phases Ag_3Sn et Ag_4Sn . Cette composition est située dans un domaine pour lequel tout traitement thermique entrainera la transformation de la phase Ag_3Sn en une phase plus riche en Ag et ceci avant la température de 480°C comme le montre la figure 3.40.

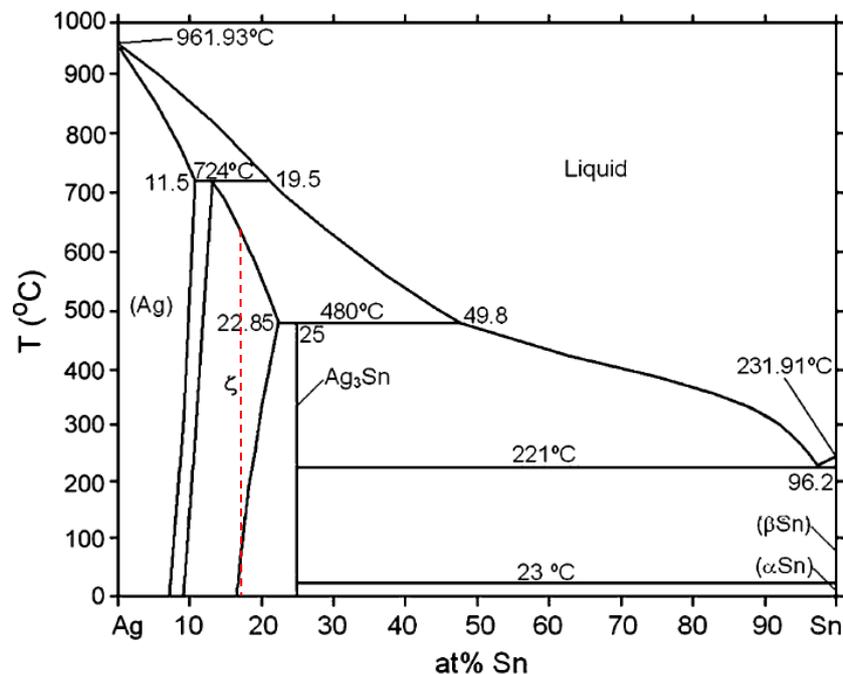


Figure 3.40 - Diagramme de phase et projection qui correspond au % at. Sn de C27 [LAJ14]

L'analyse DSC pour l'essai C27 est en bon accord avec cette prédiction. En effet seul le pic de fusion de la phase Ag_4Sn peu intense est observé. Ce pic est précédé par un pic étendu autour de 695°C correspondant à la transformation liquidus ayant lieu entre 660°C et 724°C (724°C est la température du point péritectique). On constate cependant la présence d'un pic à 957°C suggérant la présence de l'argent ou une solution solide $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_x$ de symétrie cubique. Malgré l'absence d'un pic à 480°C comme expliqué ci-dessous, la phase Ag_3Sn est bien présente dans l'essai C27 à côté de la phase « Ag_4Sn » comme le montre l'analyse par DRX qui confirme également la présence de l'argent.

L'essai C28 correspond à une composition chimique (14,5% at. Sn et 85,5% at. Ag) qui appartient selon le diagramme d'équilibre au domaine d'existence de la phase ζ caractérisé

par la transformation péritectique à 724°C (phase $\zeta \rightleftharpoons \text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_x + \text{liquide}$). Les analyses DSC et DRX confirment la présence de la phase ζ (Ag_4Sn) avec un pic endothermique intense à 724°C. On constate cependant la présence d'une phase minoritaire (5%) de symétrie cubique avec un point de fusion autour de 877°C s'apparentant à une solution solide $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_x$. Il faut noter la présence d'un pic exothermique à 395°C qui peut correspondre aux enjeux énergétiques lors de la recristallisation des particules.

Cette différence entre les deux types d'échantillons (C24, C25 et C26) d'une part et (C27, C28, C29, C29+ et C29++) se trouve également sur le plan de la morphologie des particules obtenues. Pour le premier type (C24-C26), les particules présentent la même morphologie : particules sphériques avec une taille moyenne autour de à 0,55 μm (figure 3.41)

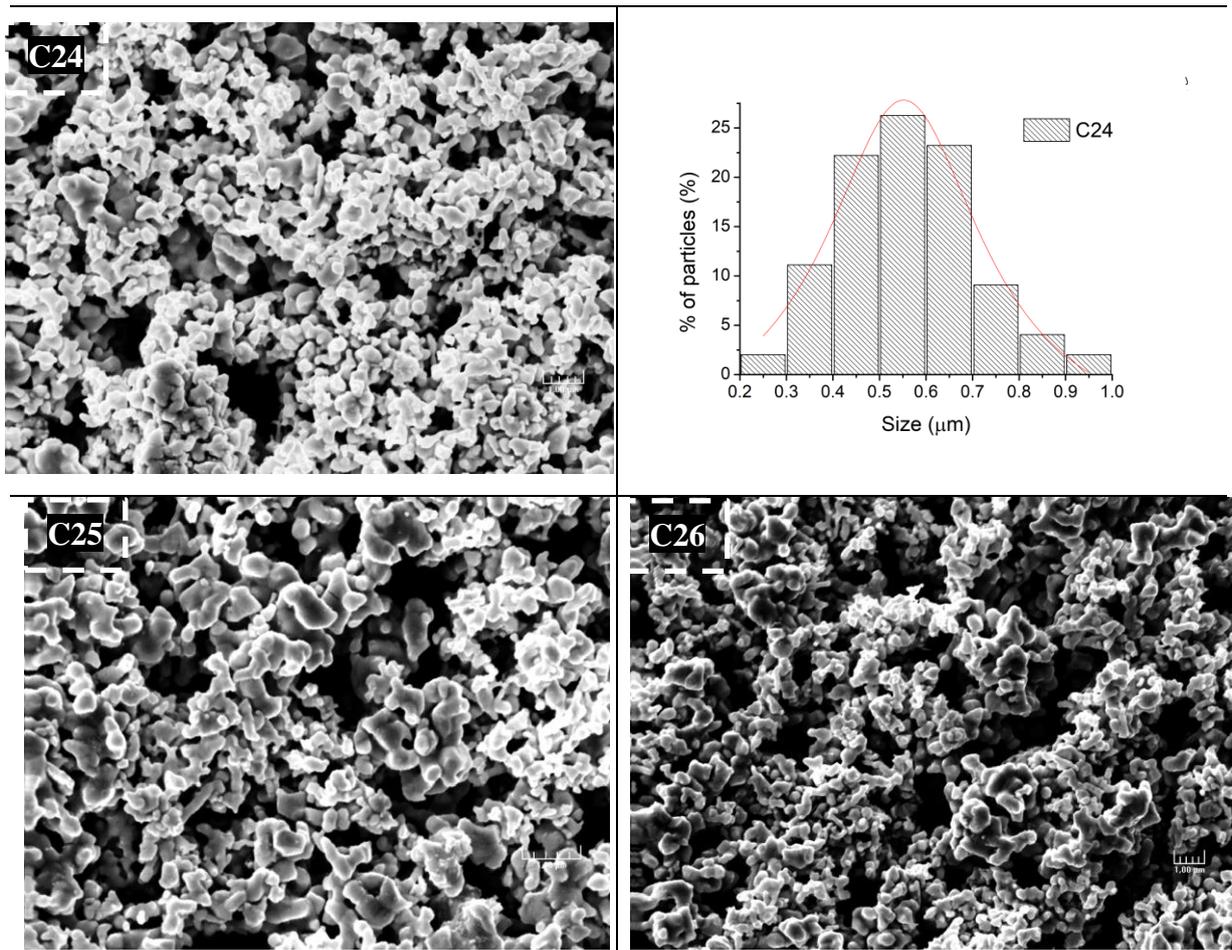


Figure 3.41 - Images MEB-FEG des poudres des étapes C24, C25 et C26

Pour le deuxième type d'essais où seule la phase « Ag_4Sn » existe, les images MEB de la figure 3.42 montrent une morphologie nouvelle par rapport à celles de la figure 3.41. Les particules sont réparties entre particules sphériques et, en moindre proportion des particules en forme de bâtonnet. La taille moyenne des particules sphériques semble diminuer avec l'augmentation des phases riches en Ag. Pour C28, la taille moyenne des particules sphériques est égale à environ 243 nm.

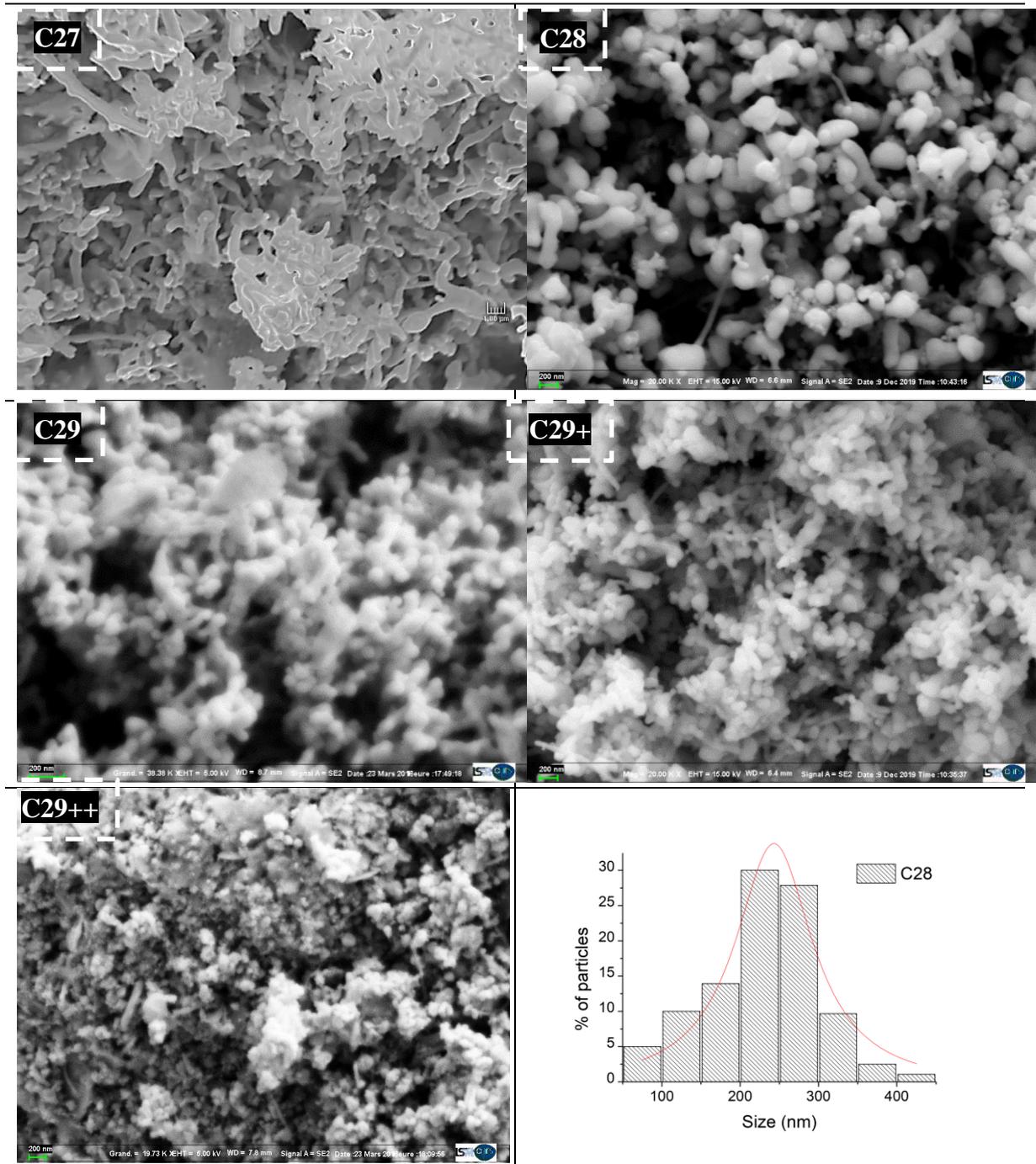


Figure 3.42 - Images MEB-FEG des poudres des étapes C27, C28, C29, C29+ et C29++

VI.2- Influence du ratio Ag/Sn (Précurseur SnAc)

Nous avons vu au niveau 2 (tableau 3.6) qu'appauvrir le milieu réactionnel en étain par réduction de la quantité de SnCl_2 ajoutée entraîne l'apparition des phases plus riches en argent qu' Ag_3Sn . Les particules des phases Ag_4Sn et Ag tendent à avoir une morphologie sphérique et sont de plus petite taille en comparaison avec les particules Ag_3Sn . Nous avons réussi dans ce même niveau à avoir un pourcentage maximal en Ag_4Sn égal à 95% (pour le protocole C28). Nous cherchons au niveau 10 (tableau 3.20) de reproduire la même démarche du niveau 2 mais en utilisant le précurseur d'étain à base d'acétate (tableau 3.21). Idéalement, nous

visons des particules Ag_4Sn de haute pureté, de morphologie sphériques et homogène, et possédant la plus faible température de fusion possible (qui se situe entre environ 650 et 724°C).

Niveau	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre Variable	Paramètres fixés pour l'étape
10	$AgNO_3$; $t_1 = t_2 = 5 \text{ min}$ et $t_3 = 1h$	$n(Ag/Sn)$	$EG, SnAc$; $n(Na^+/Sn) = 0$; $m(PVP/AgNO_3) = 1$; $n(NaBH_4/Sn) = 28$

Tableau 3.20 - Conditions expérimentales du niveau 10

Pour ces essais le rapport initial n (Ag/Sn) a été varié de 1,14 à 1,60 et les résultats obtenus sont comparés à ceux où le chlorure d'étain était le précurseur.

La figure 3.43 donne les thermogrammes pour ces essais. Le tableau 3.20 indique les résultats d'analyse EDX ainsi que les pourcentages de phases déduits des affinements des diffractogrammes correspondants (figure 3.44).

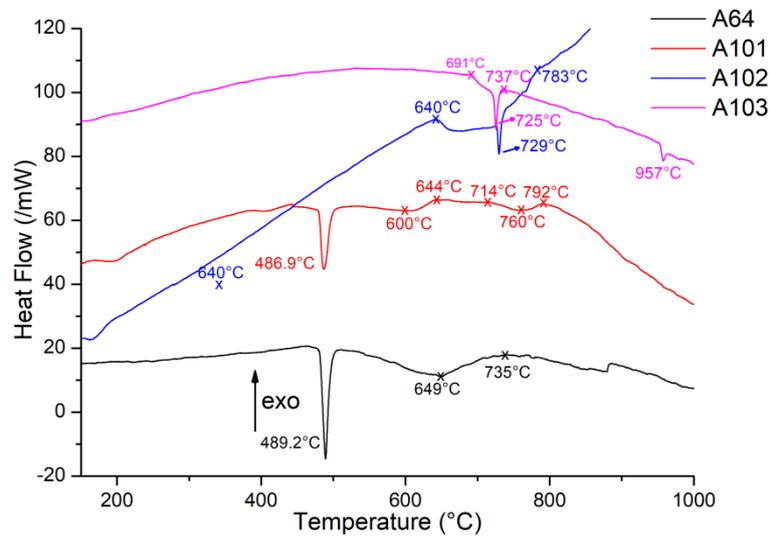


Figure 3.43 - Thermogrammes des étapes du niveau 10

Nom	$n(Ag/Sn)$	Résultats DRX (% de phases)	EDX	
			Sn	Ag
A64	1,14	100% Ag_3Sn	26,3	73,7
A101	1,27	88% Ag_3Sn - 12% Ag_4Sn	22,6	77,4
A102	1,45	52% Ag_3Sn - 46% Ag_4Sn - 2% $Ag_{3,6}Sn_{0,4}$ (CFC)	18,5	81,5
A103	1,6	100% Ag_4Sn	14,6	85,4
C24	1,14	100% Ag_3Sn	24,6	75,4
C25	1,27	89% Ag_3Sn - 11% Ag_4Sn	22,8	77,2
C27	1,45	26% Ag_3Sn - 62% Ag_4Sn - 12% $Ag_{3,6}Sn_{0,4}$ (CFC)	16,8	83,2
C28	1,60	95% Ag_4Sn - 5% $Ag_{3,6}Sn_{0,4}$ (CFC)	14,5	85,5

Tableau 3.21 - Résultats DRX et EDX des synthèses du niveau 10

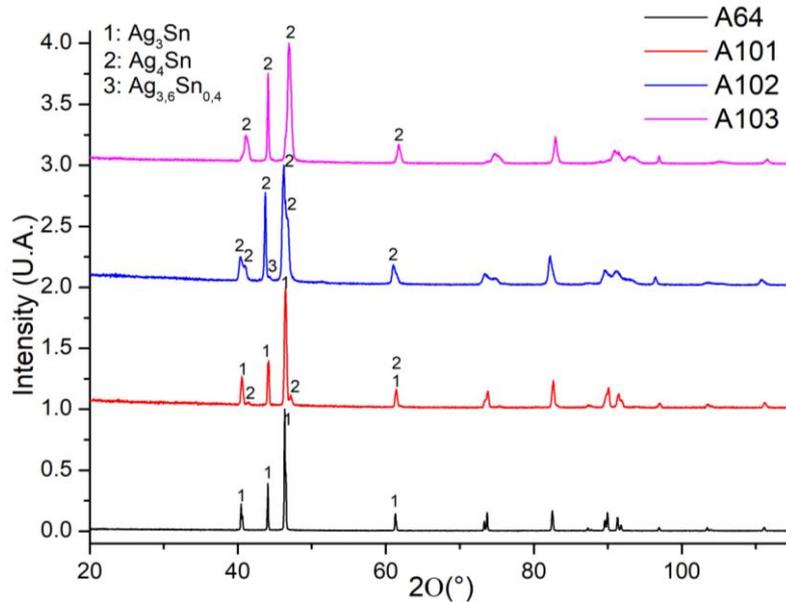


Figure 3.44 - Diffractogrammes des étapes du niveau 10

L'échantillon A64 (rapport initial $n(\text{Ag}/\text{Sn})$ égal à 1,14) possède une composition chimique (26,3% at. Sn et 73,7% at. Ag) laissant envisager la présence d'un mélange de phases Ag_3Sn en tant que phase majoritaire et Sn en faible proportion. Les analyses DSC et DRX montrent seulement la présence de la phase Ag_3Sn . En effet en DSC, seul le pic de fusion de cette phase est présent et aucun phénomène thermique vers 220°C n'est observé. Pour les analyses DRX, il a été possible d'affiner de façon satisfaisante tout le diffractogramme sur la base de la présence de la seule phase Ag_3Sn .

Les analyses EDX de l'échantillon A101 (rapport initial $n(\text{Ag}/\text{Sn})$ égal à 1,27) (composition chimique : 22,6% at. Sn et 77,4% at. Ag) prédisent selon le diagramme d'équilibre la présence des deux phases Ag_3Sn et Ag_4Sn , présence confirmée par les analyses DRX qui indiquent un mélange à 88% de Ag_3Sn et 12% de Ag_4Sn . Par contre l'analyse DSC ne confirme clairement que la formation de Ag_3Sn . On n'observe pas un pic bien défini autour de 720°C prouvant la formation de Ag_4Sn . Tout au plus on décèle un pic large autour de 760°C .

En augmentant le rapport initial $n(\text{Ag}/\text{Sn})$ c-à-d en appauvrissant le milieu en étain (A102 et A103) on favorise la formation de la phase Ag_4Sn comme le montrent les différentes analyses (DSC, EDX et DRX). La phase Ag_4Sn pure est obtenue en A103 comme en témoigne le pic endothermique fin observé à 727°C . Sa composition chimique déduite des analyses EDX est: 14,6% at. Sn et 85,4% at. Ag. En fait cette composition ne correspond pas exactement à la formule chimique Ag_4Sn mais appartient au domaine d'existence de la phase ζ dont Ag_4Sn est considérée comme phase représentative.

Enfin il faut signaler qu'alors les analyses EDX et DRX indiquent la présence des deux phases Ag_3Sn et Ag_4Sn pour A102, seul le pic de fusion de Ag_4Sn est observé en DSC. Comme pour l'essai C27, A102 possède une composition (18,5% at. Sn ; 85,4% at. Ag) située dans un domaine où tout traitement thermique aboutira à la transformation de Ag_3Sn en phase

ζ plus riche en argent et donc à sa disparition avant la température de 480°C, d'où l'absence d'un pic à cette température.

En comparant d'une part les protocoles C24, C25, C27, C28 et d'autre part les protocoles à base d'acétate d'étain A64, A101, A102 et A103, on constate que les deux types de protocoles mènent aux mêmes phases et ceci pour un rapport initial $n(\text{Ag}/\text{Sn})$ donné. Dans les deux séries, l'augmentation du rapport $n(\text{Ag}/\text{Sn})$ favorise la formation la phase riche en argent ζ au détriment de la phase Ag_3Sn . Quand le rapport n atteint la valeur 1,60; la phase pure ζ est obtenue pour l'acétate d'étain alors que pour le chlorure d'étain, la phase ζ est accompagnée d'une faible proportion d'argent (5%). Il est intéressant de noter que la taille des particules Ag_3Sn est nettement plus élevée que celle des particules de la phase ζ (Ag_4Sn). L'obtention de la phase pure Ag_3Sn est observée pour un rapport nominal égale à 1,14 et ceci quel que soit la nature du précurseur. Dans les deux cas les particules possèdent une taille submicronique voisine de 0,6 μm (figure 3.41, C24) (figure 3.45, A64).

En augmentant le rapport nominal, on favorise la formation de la phase ζ qui s'accompagne par une diminution de la taille des particules. Le rapport nominal 1,60 permet l'obtention de la phase ζ pure. La taille des particules est alors de 243 nm pour l'essai C28 (dans ce cas, la phase est accompagnée de faible proportion d'argent) (figure 3.42) et 112 nm pour l'essai A103 (figure 3.45). Il convient cependant de remarquer que les particules de l'essai A103 apparaissent mieux définies avec une morphologie plus régulière : des particules sphériques légèrement allongées.

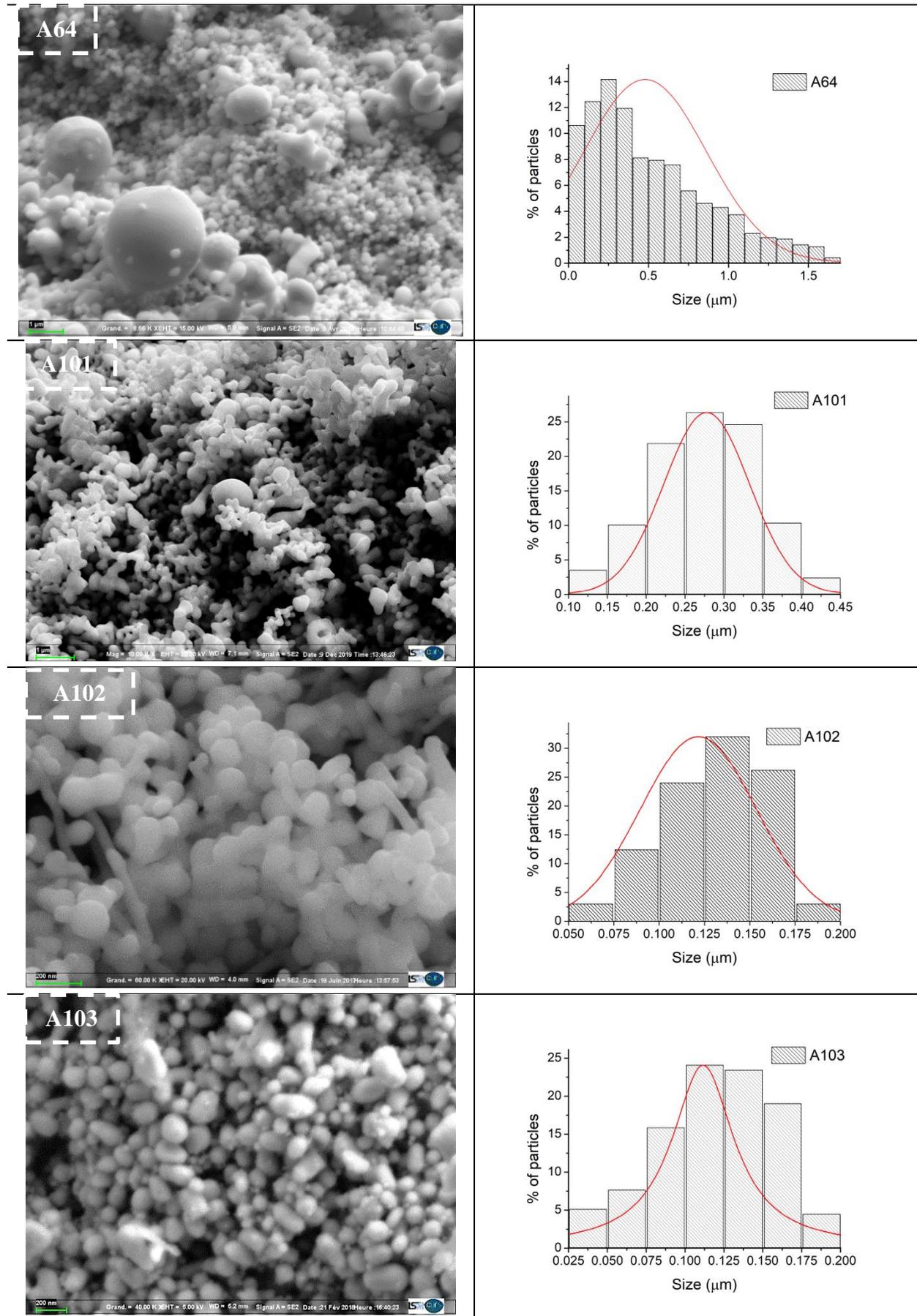


Figure 3.45 - Images MEB-FEG des poudres des étapes du niveau 10

Comme on le voit le protocole à base d'acétate d'étain apparait plus satisfaisant puisqu'il permet l'obtention d'une phase pure avec des particules plus régulières en forme et en taille alors que le protocole à base de chlorure d'étain mène à une phase accompagnée de faible proportion d'argent et présentant des particules moins bien définies en forme et en taille.

VI.3- Influence du ratio NaBH_4/Sn

Du point de vue économique, l'utilisation de l'acétate d'étain reste limitée vu son prix relativement élevé en comparaison au précurseur d'étain à base de chlorure. Nous avons donc cherché à optimiser au mieux nos protocoles de synthèse à base de SnCl_2 . Pour cela, nous faisons varier dans ce dernier niveau (niveau 11, tableau 3.22) la masse du réducteur NaBH_4 en partant de l'essai C24 appelé ici C62. Le rapport $n(\text{Ag}/\text{Sn})$ est gardé constant et égal à 1,14.

Pour rappel, l'essai C24 correspond à un rapport $n(\text{NaBH}_4/\text{Sn})$ égal à 28. Nous avons ici conduit deux essais encadrant ce rapport. L'essai C111 correspond à un rapport nettement plus élevé égal à 56 et l'essai C112 correspond un rapport nettement plus faible égal à 19,6.

Niveau	Paramètres fixés pour toutes les étapes	Paramètre Variable	Paramètres fixés pour l'étape
11	AgNO_3 $t_1 = t_2 = 5 \text{ min}$ et $t_3 = 1 \text{ h}$	$n(\text{NaBH}_4/\text{Sn})$	$\text{EG}, \text{SnCl}_2; n(\text{Ag}/\text{Sn}) = 1,14;$ $n(\text{Na}^+/\text{Sn}) = 0; m(\text{PVP}/\text{AgNO}_3) = 1$

Tableau 3.22 - Conditions expérimentales du niveau 11

Les thermogrammes des échantillons C62 et C111 sont similaires (figure 3.46). Ils indiquent la formation de la phase Ag_3Sn caractérisée par le pic endothermique à 480°C . Ceci montre que l'ajout d'une proportion importante de réducteur ne réduit pas plus de cations Sn^{2+} .

Par contre en réduisant de 30% la masse du réducteur (C112), le pic à 485°C disparaît au profit d'un pic à 728°C caractéristique de la transformation péritectique due à la fusion de la phase ζ . Ainsi il est donc possible d'obtenir une phase plus riche en argent de type ζ en diminuant de façon significative la quantité du réducteur dans le milieu.

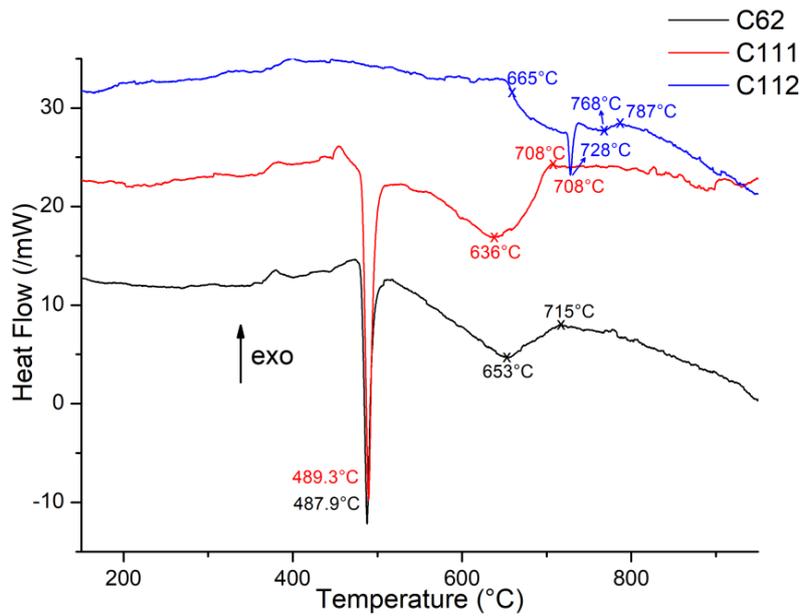


Figure 3.46 - Thermogrammes des étapes du niveau 11

Les particules obtenues en C112 sont sphériques, submicroniques et non agrégées, de taille moyenne égale à 175 nm (figure 3.47). Cette taille est intermédiaire entre celles obtenues pour la phase ζ dans l'essai C28 (243 nm) et dans l'essai A103 (112 nm).

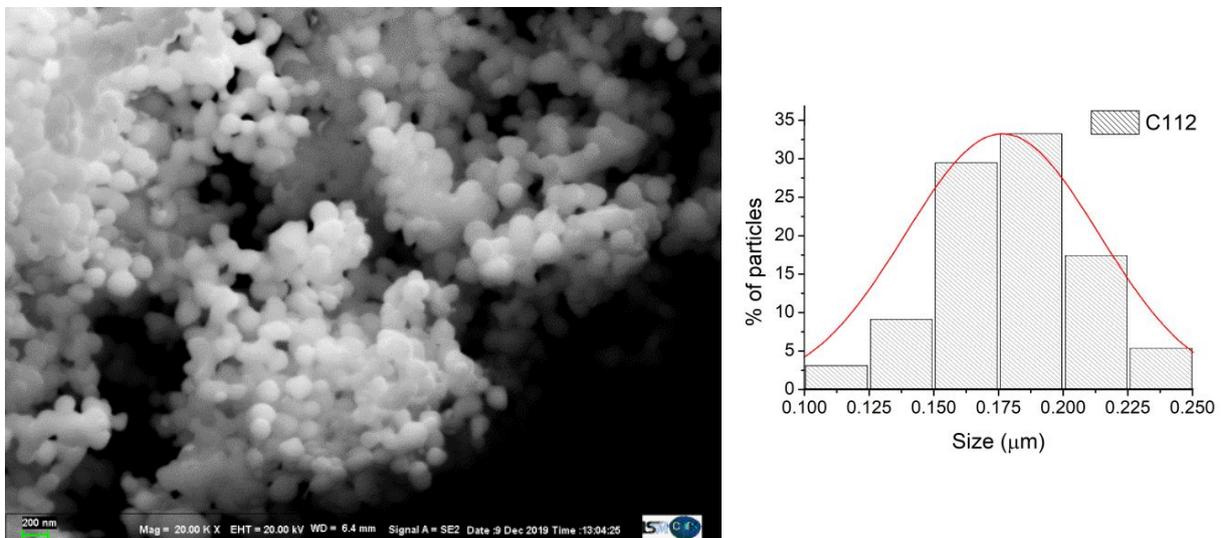
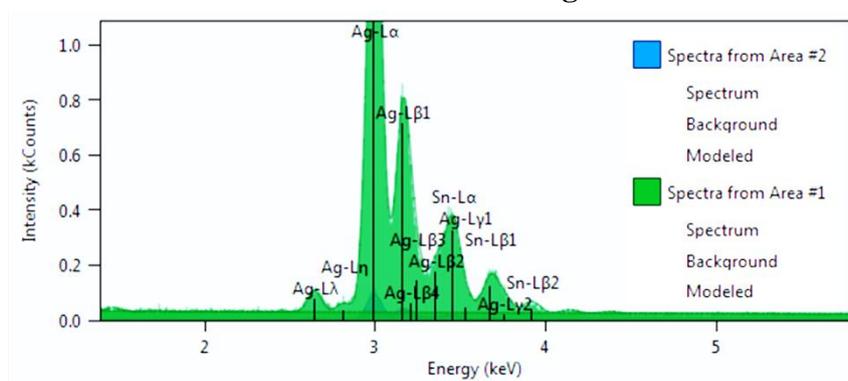
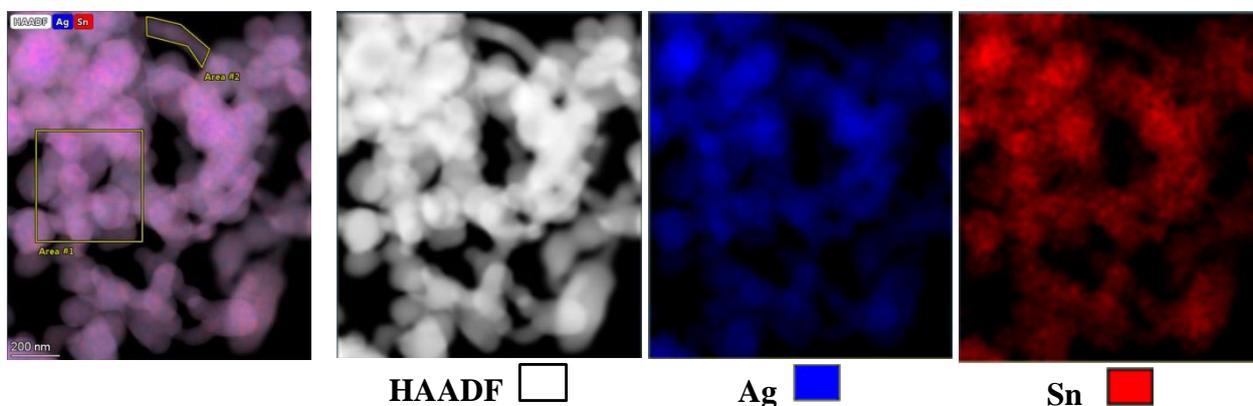
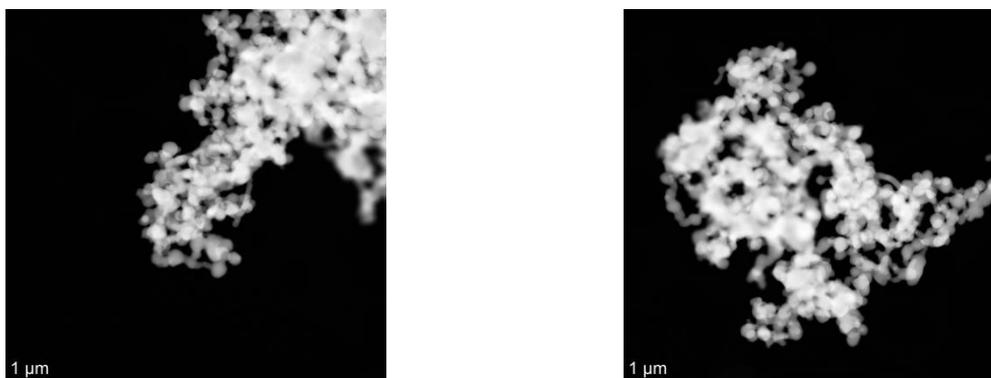


Figure 3.47 - Images MEB-FEG des particules obtenues en C112

La composition chimique de la phase ζ obtenue en C112 a fait l'objet d'une détermination précise à l'IMN à Nantes grâce à la technique STEM- HAADF. Les observations et analyses ont été effectuées sur deux zones différentes comme le montrent les figures 3.48 et 3.49.

Analyse EDX (N°1) de C112

STEM - HAADF



Analysis of spectrum : Spectra from area 1

Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit Error (%)
47	Ag	L	84.90	8.20	83.63	5.85	0.07
50	Sn	L	15.10	2.09	16.37	1.99	0.10

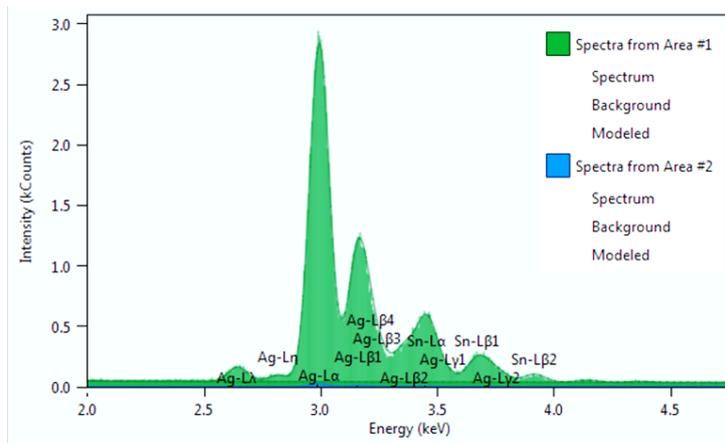
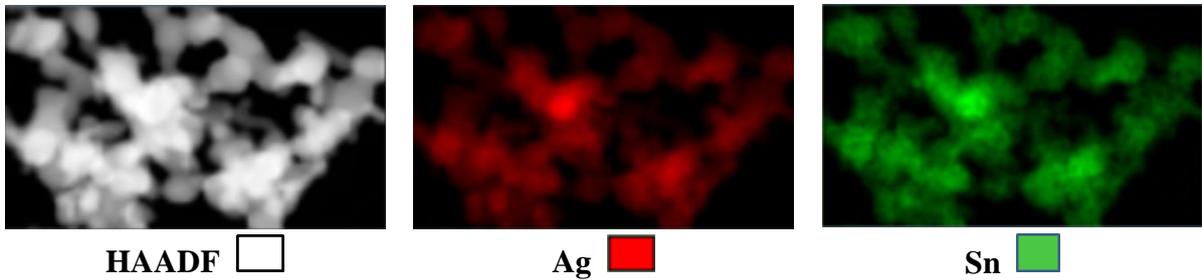
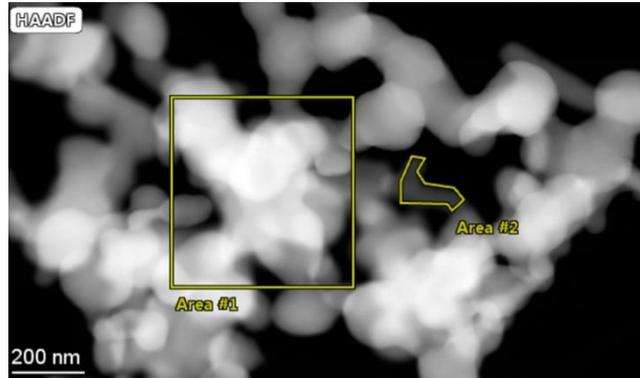
Analysis of spectrum : Spectra from area 2

Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit Error (%)
47	Ag	L	86.22	8.36	85.04	5.97	0.33
50	Sn	L	13.78	1.92	14.96	1.83	1.45

Figure 3.48 - Images MET des particules de C112: Analyses élémentaire et quantitative (1)

Analyse EDX (N°2) de C112

STEM - HAADF



Analysis of spectrum : Spectra from area 1

Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit Error (%)
47	Ag	L	84.45	8.15	83.15	5.82	0.06
50	Sn	L	15.55	2.15	16.85	2.04	0.07

Analysis of spectrum : Spectra from area 2

Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit Error (%)
47	Ag	L	82.51	8.15	81.09	5.80	1.09
50	Sn	L	17.49	2.51	18.91	2.38	3.330

Figure 3.49 - Images MET des particules de C112: Analyse élémentaire et quantitative (2)

Les analyses par imagerie chimique révèlent une répartition homogène de l'argent et de l'étain dans toutes les particules. La composition est cependant variable d'une zone à une autre mais demeure dans un intervalle relativement étroit proche de 4%. Pour l'argent, le pourcentage varie entre 82,51% et 86,22% et pour l'étain entre 17,49% et 13,78%. Sur cette base, la composition chimique moyenne pour la phase ζ peut être estimée à 84,52% at. Ag et 15,46% at. Sn. Elle reste en bon accord avec les compositions déterminées par EDX pour la phase ζ dans les essais C28 (85,4% at. Ag ; 14,6% at. Sn) et A103 (85,5% at. Ag ; 14,5% at. Sn). Cette composition chimique indique la formation d'une phase ζ de formule chimique proche de Ag_5Sn ($\text{Ag}_5\text{Sn}_{0,9}$) et non de Ag_4Sn [LC99].

Enfin nous avons conduit les analyses par DRX sur les échantillons C62, C111 et C112. Pour rappel, les analyses DSX et EDX montrent que les deux premiers correspondent à la phase Ag_3Sn et que le dernier (C112) correspond à la phase ζ . Comme on le voit sur la figure 3.50, les trois diffractogrammes sont sensiblement identiques et ne peuvent pas discriminer entre les deux phases Ag_3Sn et la phase ζ . Ce point sera abordé dans la discussion qui suit. Tout au plus, on observe des pics plus larges dans le cas de la phase ζ (C112) indiquant des tailles de cristallites plus faibles. Le calcul des tailles des cristallites par le logiciel MAUD confirme cette observation. En effet on obtient pour C112 une taille 174 nm alors que pour C62 et C111 (phase Ag_3Sn) la taille est 659 nm et 623 nm pour C62 et C111 respectivement. Il faut remarquer que ces tailles sont très proches de la taille des particules déduites des observations en MEB indiquant que les particules obtenues dans les trois cas sont monocristallines et formées probablement par un mécanisme impliquant un mûrissement d'Ostwald.

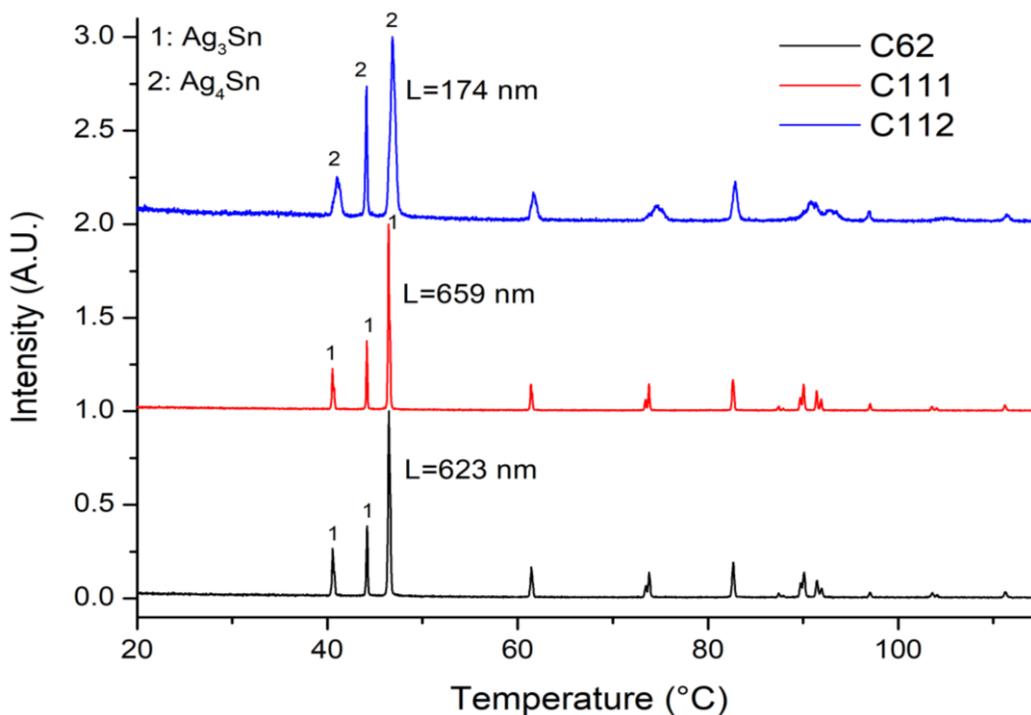


Figure 3.50 - Diffractogrammes des essais du niveau 11

En résumé, la phase ζ de formule chimique $Ag_{0,85}Sn_{0,15}$ ($Ag_5Sn_{0,9}$) a été élaborée pure selon deux protocoles. Dans le premier, le rapport $n(NaBH_4/Sn)$ a été gardé constant et égal à 32 et la phase est obtenue en appauvrissant le milieu en étain par augmentation du rapport $n(Ag/Sn)$ jusqu'à 1,60. Pour le deuxième protocole, la phase pure est obtenue quand le rapport $n(Ag/Sn)$ était maintenu constant et égal à 1,14 et le rapport $n(NaBH_4/Sn)$ est diminué à la valeur 19,6 de sorte à baisser la quantité de Sn^{2+} réduits favorisant ainsi la formation d'une phase plus riche en argent.

VII- Retour sur la structure de la phase Ag_3Sn et hypothèse structurale pour la phase ζ

Comme nous l'avons souligné plus haut les caractérisations des phases élaborées ont été effectuées essentiellement sur la base des analyses DSC et EDX appuyées sur la lecture du diagramme d'équilibre du système Ag-Sn. En effet les analyses DRX ne sont pas appropriées à cet effet en raison de la similitude des diffractogrammes de ces deux phases. Une tentative d'explication de cette similitude est proposée dans ce paragraphe.

VII.1- Structure de la phase Ag_3Sn

La phase Ag_3Sn existe sous deux variétés allotropiques avec une transition de phase à $395^\circ C$ [EM03, RZM16]. La variété haute température est de symétrie hexagonale (Groupe d'espace $P6_3/mmc$). La variété basse température possède une symétrie orthorhombique (Groupe d'espace $Pmmn$) et résulte d'une distorsion de la variété hexagonale. Nous avons au cours de la recherche des conditions optimales de synthèse supposé à titre de simplification la présence de la seule variété basse température.

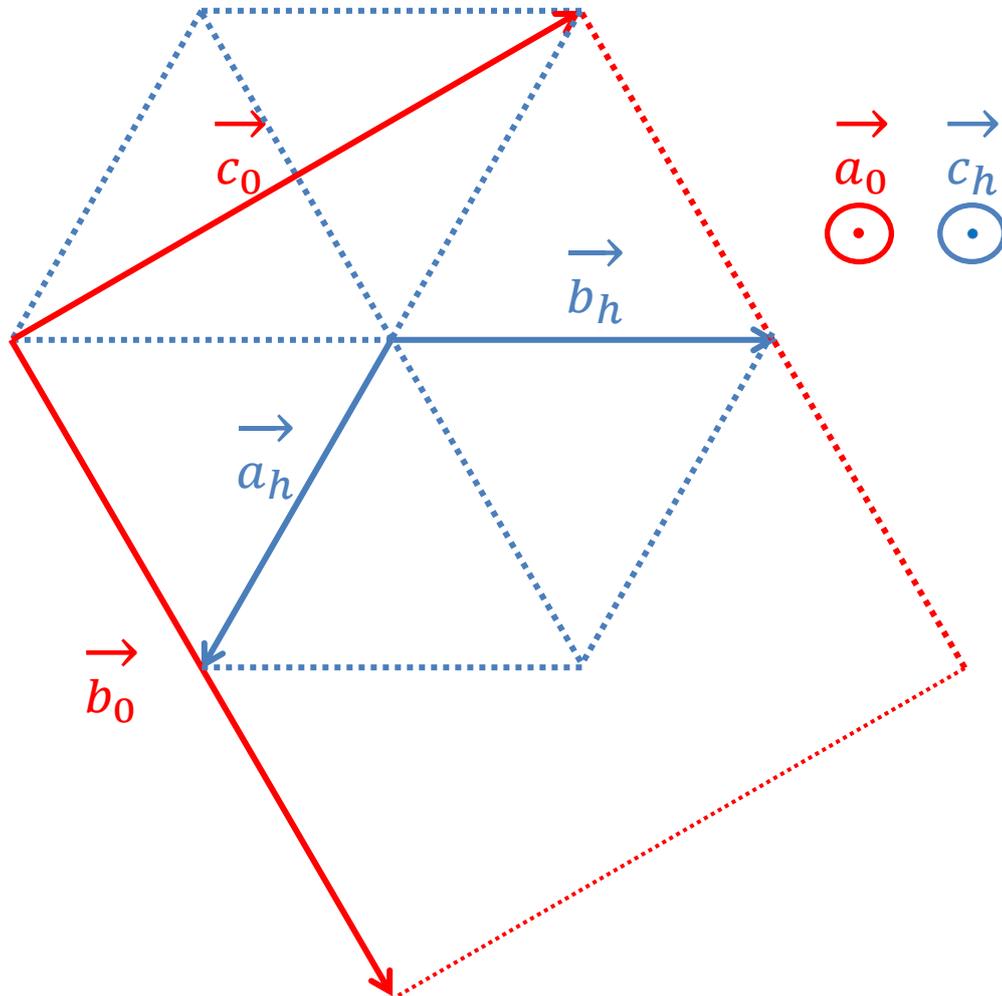
La figure 3.51 montre le schéma de correspondance entre les deux mailles en tenant compte de la permutation des axes effectuée par Rossi et al [RZM16]. Dans ce cas, les paramètres de maille orthorhombique dérivent de ceux de la maille hexagonale par les relations suivantes :

$$a_0 = c_h ; b_0 = 2 a_h ; c_0 = a_h \sqrt{3}$$

Dans la mesure où la méthode de synthèse est une voie de chimie douce, la présence de la variété haute température à l'état métastable ne pouvait être exclue.

Nous avons donc repris les affinements dans les deux hypothèses: (i) présence de la phase orthorhombique seule et (ii) présence des deux variétés. La présence de la phase hexagonale seule est exclue car la plupart des pics sont dédoublés et ne peuvent être expliqués sur la base de la symétrie hexagonale seule.

Les diffractogrammes affinés sont donnés à la figure 3.52 et les résultats des affinements sont reportés au tableau 3.23.



La distorsion s'effectue dans le plan (ab) de la maille hexagonale :

$$a_0 = a_h ; b_0 = a_h \sqrt{3} ; c_0 = c_h$$

Tenant compte du travail de Rossi et al [RZM16]:

1) Double distance d'un des paramètres de maille

$$a_0 = 2 a_h ; b_0 = b_h \sqrt{3} ; c_0 = c_h$$

2) Permutation ($a_0 \rightarrow b_0 ; b_0 \rightarrow c_0 ; c_0 \rightarrow a_0$)

$$b_0 = 2 a_h ; c_0 = b_h \sqrt{3} ; a_0 = c_h \text{ avec } b_0 = 2 c_0 / \sqrt{3}$$

Figure 3.51 - Schéma de correspondance entre les deux mailles hexagonale et orthorhombique

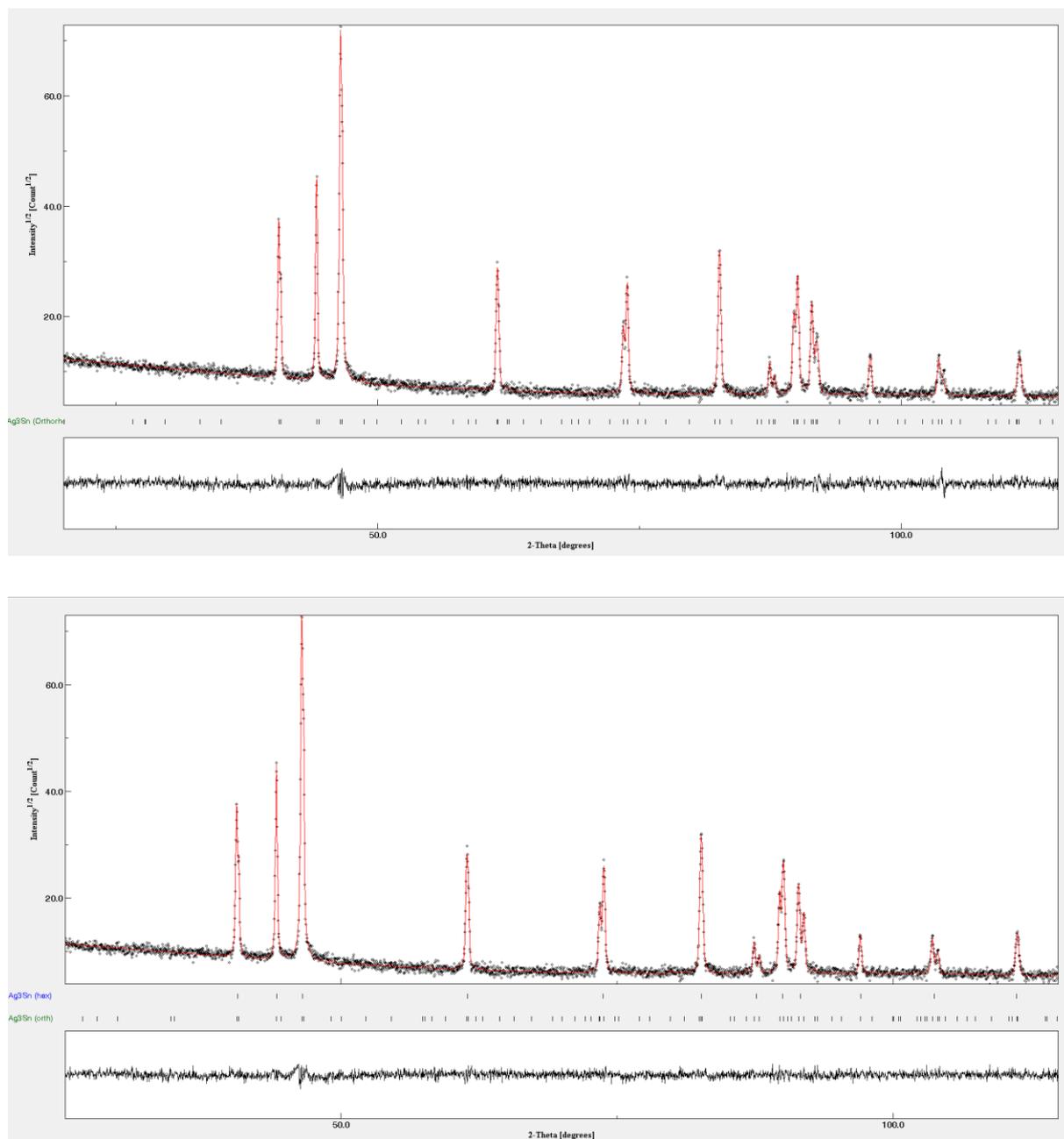


Figure 3.52 - (haut) Ag_3Sn : Affinement en symétrie orthorhombique seule, groupe d'espace Pmmn; (bas) Ag_3Sn : Hypothèse de la présence des deux variétés allotropiques orthorhombique et hexagonale (groupes d'espace Pmmn et P63/mmc)

Essai	Composé	Symétrie	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	% phase	Sigma	Rwp	Rexp
C62	Ag ₃ Sn	Orth	Pmmn	a= 5,96708 (7) b= 4,78143(6) c= 5,18411 (2)	100	1,165	11,768	10,104
	Ag ₃ Sn	Orth	Pmmn	a= 5,99555 (1) b= 4,7811 (1) c= 5,1619 (1)	85	1,131	11,557	10,192
		Hex	P6 ₃ /mmc	a = 2,9884 (2) c= 4,7791 (6)	15			

Tableau 3.23 - Résultats des affinements pour Ag₃Sn

Comme le montrent ces résultats, les affinements sont plus satisfaisants quand la phase hexagonale est prise en considération. La variété basse température de symétrie orthorhombique est certes majoritaire (85%) mais la variété haute température (hexagonale) est présente en quantité non négligeable (15%). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Canaud et al. [CMS+19] qui rapportent les proportions (89% et 11%).

VII.2- Hypothèse structurale pour la phase ζ

La solution solide s'étendant de 9 à 16 at. % Sn possède également une symétrie hexagonale et appartient au même groupe d'espace P6₃/mmc que la variété haute température de la phase Ag₃Sn. De plus les paramètres de maille de la phase Ag₄Sn représentative de cette famille sont proches de ceux la phase Ag₃Sn haute température (Ag₄Sn : a = 2,9658 Å, c=4,7842 Å; Ag₃Sn : a= 2,9863 Å, c = 4,7840 Å) [KM61, Le Bail].

Il faut signaler, qu'à notre connaissance seule cette variété hexagonale a été signalée pour cette solution solide. Or comme pour C62 (phase Ag₃Sn), le diffractogramme ne peut s'expliquer par l'existence de cette variété allotropique seule en raison du dédoublement de la majeure partie des pics (sauf deux).

Nous avons donc émis l'hypothèse de l'existence d'une variété orthorhombique pour cette phase, isostructurale de celle de la phase Ag₃Sn. Car tout d'abord, Ag₃Sn et Ag₄Sn présentent les mêmes structures à haute température et donc la distorsion orthorhombique de la maille observée pour Ag₃Sn peut raisonnablement se produire pour la phase ζ . De plus, il a été observé qu'un chauffage prolongé du composé Ag₃Sn à 320°C mène à la formation de la solution solide ζ (Ag₄Sn) [GAS+08]. On peut donc supposer que cette transformation s'effectue par un mécanisme d'appauvrissement en étain concomitant avec un enrichissement en Ag de la maille de la phase Ag₃Sn.

Dans cette hypothèse, le site de l'étain (1/4 1/4 z=0,159) totalement occupé par l'étain dans le cas de Ag₃Sn (groupe Pmmn) [FC72] sera occupé dans le cas de la phase ζ par les deux

éléments avec des taux d'occupation calculés sur la base des analyses EDX de sorte que Ag₄Sn peut s'écrire Ag_{3,2}Sn_{0,8}.

Pour le composé obtenu au cours de ce travail, Ag_{8,5}Sn_{1,5}, la formule s'écrit Ag_{3,4}Sn_{0,6}.

Nous avons donc conduit les affinements dans les trois hypothèses: (i) variété hexagonale seule, (ii) variété orthorhombique seule et (iii) présence des deux variétés.

Pour la variété orthorhombique, nous avons utilisé le fichier CIF de Ag₃Sn orthorhombique en imposant pour le site de l'étain un taux d'occupation égal à 0,6 pour l'étain et un taux égal à 0,4 pour l'argent.

Les diffractogrammes affinés sont donnés à la figure 3.53 et le tableau 3.24 indique les résultats des affinements dans les trois hypothèses.

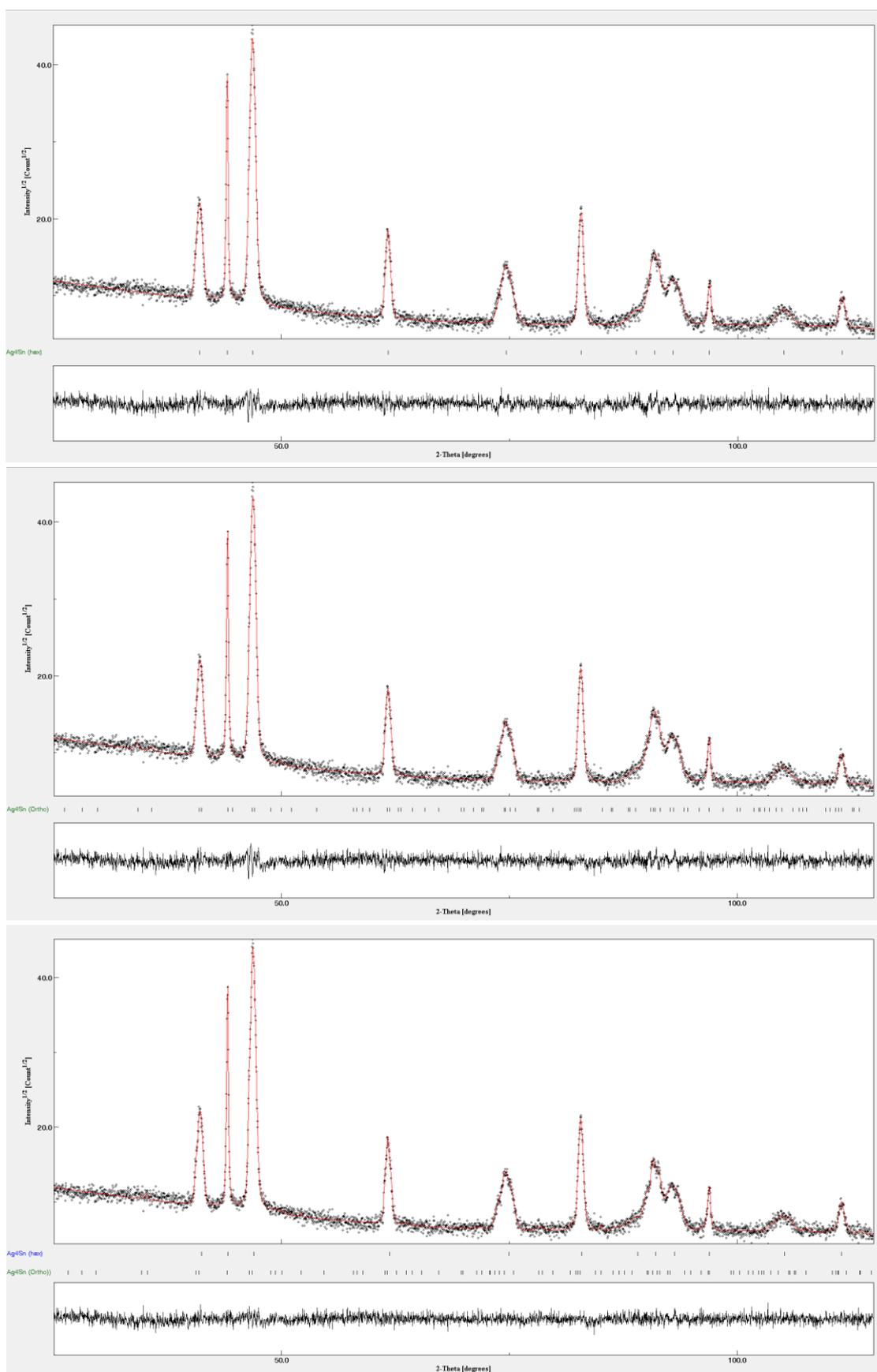


Figure 3.53 - C112 affinement : P6₃/mmc (haut); C112 affinement : Pmmn (milieu); C112 affinement : présence variété hexagonale et variété orthorhombique (bas)

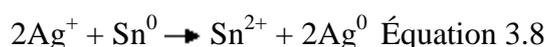
Essai	Composé	Symétrie	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	% phase	Sigma	Rwp	Rexp
C112	Ag ₄ Sn 0,85 Ag 0,15 Sn	Hex	P6 ₃ /mmc	a=2,9550(1) c=4,7906(1)	100	1,152	11,678	10,139
	Ag ₃ Sn _{1-x} Ag _x (x=0,4)	Orth	Pmmn	a=5,9182(7) b=4,7889(1) c=5,1612(5)	100	1,133	11,481	10,127
	Ag ₄ Sn 0,85 Ag 0,15 Sn	Hex	P6 ₃ /mmc	a=2,9530(3) c=4,7906(2)	59,9	1,07	10,855	10,112
	Ag ₃ Sn _{1-x} Ag _x (x=0,4)	Orth	Pmmn	a=5,9271(7) b=4,7971(4) c=5,1823(6)	40,1			

Tableau 3.24 - Résultats des affinements de C112

Comme on le voit l'affinement dans l'hypothèse de la présence des deux variétés allotropiques mène à des meilleurs résultats (facteurs de reliabilité plus bas et différence entre DRX calculé et DRX observé coïncidant avec le fond continu). On constate que contrairement à Ag₃Sn, la phase haute température demeure majoritaire (59,9 %).

VIII- Discussion

Jo et al. [JJK+12] ont utilisé comme signalé plus haut le procédé polyol pour élaborer des particules existant dans le système Ag-Sn. Dans leur protocole, le polyol (1,5-pentandediol) ne joue que le rôle de solvant permettant de réaliser la synthèse à 180°C. Les alliages Ag-Sn sont obtenus via deux étapes: (i) Obtention de particules Sn par action du réducteur NaBH₄ sur les ions Sn²⁺, (ii) réduction des ions Ag⁺ adsorbés sur les particules Sn par la réaction galvanique :



Par ailleurs, ces auteurs n'ayant pas utilisé certaines techniques complémentaires (EDX et DSC) n'ont pas pu sur la base des analyses des rayons X, discriminer entre l'existence des deux phases Ag₃Sn et la phase ζ représentée par Ag₄Sn. Ils concluent à la présence de ces deux phases dans le matériau obtenu à côté de l'étain comme impureté [JJK+12].

Dans le présent travail, nous avons mis à profit le caractère réducteur du polyol pour réaliser la synthèse en permutant les deux étapes décrites par Jo et al. D'abord, des particules d'argent métallique sont obtenues par réduction des ions Ag⁺ par simple action du polyol. Dans une deuxième étape, les ions Sn²⁺ ajoutés au milieu sont adsorbés sur la surface des particules d'argent. Ils subissent ensuite une réduction grâce à l'ajout contrôlé d'un réducteur fort NaBH₄. Les atomes d'étain formés diffusent alors à l'intérieur des particules d'argent pour former des particules submicroniques des composés intermétalliques Ag₃Sn et la phase ζ.

En contrôlant les paramètres de synthèse et surtout le rapport $n(\text{NaBH}_4/\text{Sn})$, il a été possible d'obtenir les deux phases à l'état pur (voir tableau 3.8) sous forme de particules submicroniques.

Au cours de l'investigation du système Ag-Sn, des techniques d'analyse appropriées telle la DSC et l'EDX ont été nécessaires pour qualifier les phases formées (Ag_3Sn ou la phase ζ , (dans notre cas la formule chimique est proche de Ag_5Sn). En effet les deux phases possèdent des filiations structurales menant à des diffractogrammes très proches. Comme nous, plusieurs auteurs rapportent des diffractogrammes similaires pour des échantillons qualifiés comme Ag_3Sn ou la phase ζ , (Ag_4Sn) sur la base des analyses EDX [HHN+04, BFG+19].

Nous avons proposé dans ce travail une hypothèse structurale permettant d'expliquer la similitude des diffractogrammes observés pour les deux phases. Elle suppose que la phase Ag_3Sn peut évoluer vers une phase plus riche en argent (phase ζ .) grâce à une substitution partielle de l'étain par l'argent sur le site 2a du groupe d'espace Pmmn. Cette réaction topotactique est facilitée car la phase ζ et la variété haute température de la phase Ag_3Sn possèdent la même symétrie et appartiennent au même groupe d'espace ($P6_3/mmc$) avec des paramètres très proches.

Les deux composés intermétalliques Ag_3Sn et les phases ζ (Ag_4Sn) sont classés en tant que composés de Hume-Rothery [Miz11]. Leur structure et leurs paramètres de maille dépendent de la concentration électronique par atome (e/a) [MK63]. Dans le calcul de cette concentration l'argent met en jeu un électron et l'étain quatre électrons [TMB+18]. La figure 3.54 donne l'évolution de (e/a) pour la série des composés existant dans le système Ag-Sn. Comme on le voit, la concentration (e/a) augmente avec la fraction molaire d'étain présent dans le composé.

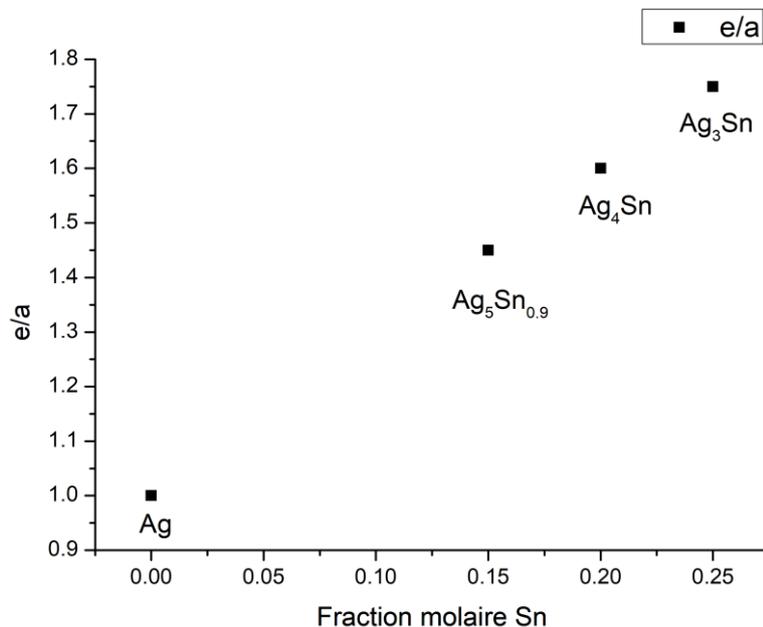


Figure 3.54 - La concentration électronique e/a en fonction de la fraction molaire de l'étain

Le tableau 3.25 compare les paramètres de maille trouvés au cours de ce travail avec ceux disponibles dans la littérature pour ces composés.

Référence	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\frac{2a}{\frac{c}{\sqrt{3}} + \frac{b}{2}}$	e/a	Phase (Structure)
[RZM16]	Pmmn	4,78291(2)	5,98854(2)	5,15686(2)	1,6019	1,75	Ag ₃ Sn (Orthorhombique)
[EM03]	Pmmn	4,785(1)	5,988(1)	5,159(1)	1,6023		
[FC72]	Pmmn	4,7802(4)	5,968(9)	5,1843(9)	1,5995		
Ce travail	Pmmn	4,7811(1)	5,9955(1)	5,1619(1)	1,5996		
					$\frac{c}{a}$		
[Le bail]	P6 ₃ /mmc	2,9863		4,7840	1,6019	1,75	Ag ₃ Sn (Hexagonale)
Ce travail	P6 ₃ /mmc	2,9884(2)		4,7791(6)	1,5993		
					$\frac{c}{a}$		
[KM61]	P6 ₃ /mmc	2,9658		4,7824	1,6131	1,60	Ag ₄ Sn (Hexagonale)
					$\frac{c}{a}$		
Ce travail	P6 ₃ /mmc	2,9530 (3)		4,7906(5)	1,6222	1,45	Ag ₅ Sn _{0,9} (Hexagonale)
					$\frac{2a}{\frac{c}{\sqrt{3}} + \frac{b}{2}}$		
Ce travail	Pmmn	4,7971 (4)	5,9271 (7)	5,1823 (6)	1,6109	1,45	Ag ₅ Sn _{0,9} (Orthorhombique)
					$\frac{c}{a}$		
[NGM81]	P6 ₃ /mmc	2,93 (1)		4,79 (1)	1,634	1,00	Ag (Hexagonale)

Tableau 3.25 - Données structurales de phases existant dans le système Ag-Sn

Pour les phases de symétrie hexagonale, contrairement au paramètre c_h , le paramètre a_h augmente avec la concentration (e/a) (figure 3.55) [MK63]. Les paramètres de maille déterminés au cours de ce travail pour la phase Ag₃Sn et la phase ζ (Ag_{0,85}Sn_{0,15}) sont en bon accord avec cette corrélation.

La figure 3.56 représente l'évolution du paramètre de la maille orthorhombique b_0 en fonction de (e/a). Ce paramètre dérive en fait du paramètre a_h par suite de la distorsion orthorhombique ($b_0 = 2a_h$). Le paramètre b_0 augmente également avec la concentration (e/a). Par ailleurs, la valeur déduite des affinements effectués au cours de ce travail pour Ag₃Sn est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour cette phase.

Pour la phase ζ (Ag_{0,85}Sn_{0,15}), nous avons émis l'hypothèse de l'existence d'une variété orthorhombique comme pour Ag₃Sn. Le paramètre de maille de b_0 obtenu dans cette hypothèse est en bon accord avec les prédictions de Hume-Rothery [MK63]. En effet sa valeur est en bonne corrélation avec la concentration (e/a) pour cette formule chimique.

Par ailleurs, on remarque que le rapport e/a a une influence sur la compacité de la maille. En effet, le système devient moins compact quand la densité électronique par atome (e/a) augmente.

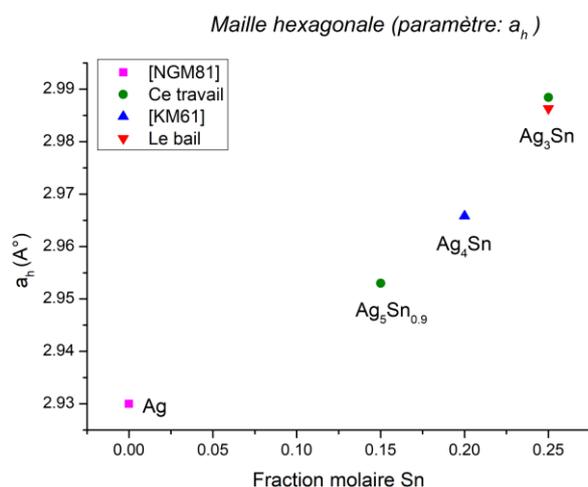


Figure 3.55 - Paramètre a_h en fonction de (e/a)

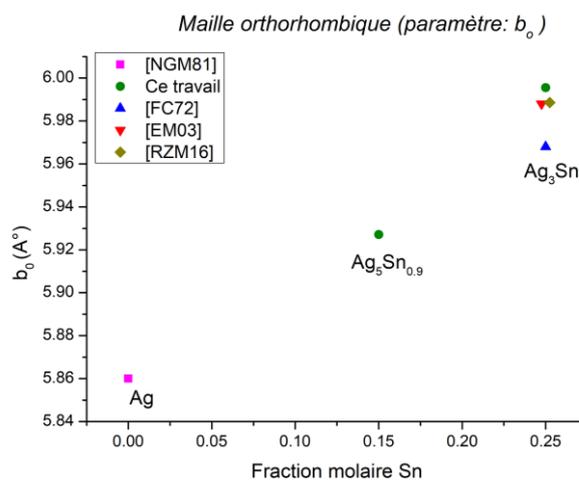


Figure 3.56 - Paramètre b_0 en fonction de (e/a)

IX- Conclusion

Le système Ag-Sn présente un composé intermétallique de composition définie Ag_3Sn avec une fusion non-congruente à $480^\circ C$ et une solution solide appelée phase ζ et s'étendant sur un domaine restreint de composition (9-16 at.% Sn) avec également une fusion non-congruente à une température plus élevée ($724^\circ C$). Cette solution solide est également considérée comme un composé intermétallique.

Ce chapitre a été consacré à la synthèse de ces deux composés intermétalliques par le procédé polyol.

Pour Ag_3Sn , des améliorations au procédé décrit par Canaud et al. ont été apportées. Elles concernent quatre points. Alors que l'ajout du réducteur était effectué sous arrêt de l'agitation du milieu réactionnel, ici l'agitation a été maintenue et l'ajout a été effectué à une vitesse constante. Les temps des trois paliers de température ont été sensiblement diminués. La quantité du réducteur utilisé a été également optimisée (diminution du rapport $n(NaBH_4/Sn)$). Enfin, il a été établi que la soude n'était pas un réactif indispensable pour la synthèse du composé recherché.

Partant des conditions optimales de synthèse de la phase Ag_3Sn , il a été possible de préciser les conditions d'obtention du second composé visé : la phase ζ plus riche en argent. Deux voies sont possibles (ii) appauvrissement du milieu en réducteur tout en gardant le rapport $n(Ag/Sn)$ constant et (ii) appauvrissement du milieu en étain. Cette phase ζ correspond à la formule chimique $Ag_5Sn_{0.9}$.

Sur le plan morphologique, on constate une différence nette entre les deux composés. Les particules dans le cas du composé Ag_3Sn possèdent une taille submicronique proche de $0,7\mu m$. Les particules de la phase ζ présentent une taille nettement plus faible voisine de 180 nm. Pour les deux ensembles, la taille des cristallites est très proche de celles des particules montrant que ces dernières possèdent un caractère monocristallin.

Malgré des compositions chimiques et des températures de fusion différentes, les deux composés présentent des diffractogrammes sensiblement identiques. Ag_3Sn existe sous deux variétés allotropiques : l'une hexagonale existant à haute température et l'autre orthorhombique. Les deux variétés ont fait l'objet, dans la littérature d'études structurales montrant une filiation entre ces deux structures résultant de la distorsion orthorhombique de la symétrie hexagonale avec la relation $c_0 = b_h \sqrt{3}$ (c_0 étant le paramètre c de la maille orthorhombique). Pour la phase ζ , seule est rapportée dans la littérature une variété de symétrie hexagonale et isostructurale avec celle du composé Ag_3Sn (même groupe d'espace et paramètres de maille proches). Cette variété ne permet pas une explication satisfaisante du diffractogramme observé pour cette phase. Dans l'attente d'une détermination structurale précise, il a été nécessaire d'admettre l'existence pour cette phase, d'une variété allotropique de symétrie orthorhombique et isostructurale de celle du composé Ag_3Sn . La prise en compte de cette variété à côté de la variété hexagonale rend mieux compte des résultats de l'analyse de la diffraction des rayons X. Les paramètres de maille obtenus sont en bonne adéquation avec les règles de Hume-Rothery.

Chapitre 4

Nanostructuration des poudres submicroniques de composition Ag_3Sn sous forme de matériaux massifs

I- Introduction

I.1- Contexte et objectifs

Ce chapitre est consacré à la consolidation des poudres submicroniques de composition Ag_3Sn , présentées précédemment, sous la forme de matériaux massifs. Les particules ont été frittées par le procédé de « Spark Plasma Sintering - SPS ». L'influence des différents paramètres de frittage (la température, la pression et le temps) sur les propriétés physico-chimiques des échantillons a été étudiée. Parmi les différents lots de poudres à base d' Ag_3Sn synthétisées par le procédé polyol présentés dans le chapitre 3, ce sont les particules issues du protocole C62 qui ont été retenues pour cette étude. Ces particules cristallisent selon une structure monphasée Ag_3Sn orthorhombique. Elles sont de taille (submicroniques ≈ 600 nm) et de morphologie homogènes. Enfin elles présentent également l'avantage d'être monodisperses. Ces caractéristiques en font de bons candidats pour les essais de frittage.

En préambule il est important de souligner ici que l'objectif principal des travaux présentés dans ce chapitre vise à être en capacité de comprendre et prévoir la nature ainsi que le niveau des propriétés de transport (électriques et thermiques) et des propriétés mécaniques des matériaux Ag_3Sn frittés en fonction de leur microstructure.

Pour l'assemblage des modules de puissance il est envisagé d'utiliser le procédé « Die-bonder » introduit dans chapitre II. L'épaisseur du joint fritté entre la puce et le substrat ne devrait pas excéder alors $80 \mu\text{m}$. Dans ces conditions il sera très difficile d'identifier les propriétés physico chimiques intrinsèques de ce joint. Le parti a donc été pris d'utiliser une autre technique de frittage rapide alliant pression et température pour obtenir des composés massifs présentant des dimensions d'une dizaine de millimètres et des microstructures différentes. La taille de ces échantillons permettra d'étudier l'influence de ces mêmes microstructures sur les propriétés physiques des frittés. L'objectif n'est donc pas ici d'élaborer un échantillon par SPS présentant le plus haut niveau de performance mais bien de comprendre et de quantifier le lien entre microstructure et propriétés physiques. Par identification, cette étude devrait nous permettre de situer le niveau de performance des échantillons obtenus par « Die bonder » en fonction de la nature de leur microstructure. D'autres caractérisations (mesure de la résistance au cisaillement) destinées à apporter plus d'informations sur les propriétés mécaniques de la connexion Ag_3Sn obtenues dans le cadre d'un frittage par « Die-bonder » seront présentées dans le chapitre 5.

Dans la première partie de ce chapitre, après être revenu brièvement sur le procédé de frittage par SPS, nous présenterons les résultats concernant l'élaboration des composés massifs (bulks) à partir des poudres Ag_3Sn . Dans un premier temps, une étude dilatométrique a été réalisée pour déterminer les valeurs approchées des paramètres de frittage à faire varier et mettre en place un plan d'expérience. Cette étude dilatométrique a été réalisée sous une pression de 20MPa et une température allant jusqu'à 440°C ($\approx 0,9 T_f \text{Ag}_3\text{Sn}$). Elle a montré qu'il semblait judicieux d'étudier l'influence sur la microstructure des échantillons en

fonction de la température de frittage pour des valeurs comprises entre 200 et 390°C, de la pression appliquée lorsque celle-ci varie entre 5 et 100 MPa et enfin du temps de palier pour des durées comprises entre 5 et 15 min. Les matériaux ainsi frittés par SPS sont monophasés. Ils présentent la même phase que la phase des poudres initiales, mais possèdent des microstructures différentes les uns des autres (taille des cristallites, taille des grains, densité) en fonction des paramètres de frittage. Nous présenterons donc les résultats concernant l'influence de la température, de la pression et du temps de palier lors de l'étape de frittage sur les propriétés microstructurales des matériaux massifs. Les analyses par DRX et ATD ont permis d'identifier la nature des phases présentes et de calculer la taille moyenne des cristallites. La mesure de la répartition de la taille des grains et l'identification de la présence d'éventuelles porosités (ouvertes ou fermées) des échantillons massifs ont été réalisées à partir des micrographies obtenues par MEB. Enfin la mesure de la densité relative de chaque échantillon pour connaître leur taux de densification et l'avancement du processus de frittage a été effectuée à l'aide d'un pycnomètre Hélium.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'évolution des propriétés de transport électrique et thermique ainsi que de la micro-dureté des échantillons en fonction de la nature de leur microstructure, et plus particulièrement en fonction de leur densité et de leur taille des grains.

I.2- Compaction par SPS

Principe du frittage non-conventionnel 'SPS'

Le « Spark Plasma Sintering ou SPS » connu aussi sous les appellations « Frittage Flash » ou « Pulsed Electric Current Sintering - PECS » est un procédé de consolidation des poudres alliant pression et température qui fait partie de la famille des procédés de frittage assistés par un champ électromagnétique connue sous la dénomination « Field Assisted Sintering Technique - (FAST) ». Breveté en 1966, le procédé SPS repose sur le principe de l'activation du frittage sous l'action d'un courant électrique (idée proposée en 1933 [Tay33]).

À la différence d'un frittage dit « conventionnel » où l'énergie nécessaire au frittage est généralement produite par un mécanisme de convection ou de rayonnement de la chaleur, tel que la compaction à chaud (Hot Pressing : HP) ou la compaction isostatique à chaud (CIC ou Hot Isostatic Pressing : HIP), le procédé SPS repose sur l'application d'une forte densité de courant pulsé (de l'ordre de 10^9 A.m⁻²) sous une faible tension (quelques volts) aux bornes de l'échantillon à consolider. L'énergie thermique nécessaire au frittage est donc produite par effet Joule [Seb19].

Le processus d'emploi du SPS est simple et rapide. Son principe réside sur l'application d'une pression uni-axiale et d'un courant électrique de forte intensité (jusqu'à 20 kA en quelques ms [LBH06] à travers deux pistons sur une poudre placée dans une moule souvent en graphite ($T_{\max} = 2000^\circ\text{C}$ et $P_{\max} = 200\text{MPa}$) ou en carbure de tungstène ($T_{\max} = 700^\circ\text{C}$) (figure 4.1). Généralement, une feuille en graphite est placée sur la paroi interne de la matrice afin de permettre une meilleure conduction du courant et de la chaleur entre la matrice et l'échantillon et éviter toute réaction entre le moule et la poudre à mettre en forme, enfin, cela permet également de faciliter le démoulage de l'échantillon après consolidation [Can17]. Une

fois la poudre placée dans la matrice, cette dernière est positionnée entre les deux électrodes qui permettent l'application du courant électrique et de la pression.

Le chauffage est donc ensuite réalisé par effet joule sous un courant pulsé à forte intensité. Les rampes de température peuvent atteindre des valeurs supérieures à 600 °C/min [GSM09] (contre 5 à 10°C/min maximum en frittage conventionnel). La consolidation s'effectue en général sous un vide primaire poussé, mais elle peut également l'être sous atmosphère inerte (sous argon ou azote).

De part l'action conjuguée de la température et de la pression, le procédé SPS est une technique qui permet d'accélérer la cinétique de frittage des particules diminuant ainsi la température (de 200 à 250°C) et le temps de réaction (2 à 15 min contre des heures, voire parfois des jours pour le frittage conventionnel). Cela a pour conséquence de limiter la formation de phases secondaires et la diffusion des éléments chimiques aux interfaces des grains et par voie de conséquence la croissance granulaire. La valeur de la densité relative des échantillons ainsi obtenus n'en reste pas moins proche de 100%. Le procédé de frittage par SPS permet de fritter tout type de matériaux (métaux, céramiques, composites, polymères), même les plus difficile à densifier, tout en évitant l'utilisation de liants.

Trois théories sont avancées pour interpréter de manière phénoménologique le processus de frittage par SPS. La première repose sur la production d'arcs électriques ou des décharges de plasma qui apparaîtraient entre les particules de la poudre [YHM94, Omo00, Tok10] lorsque celles-ci sont traversées par le courant électrique pulsé. Le passage du courant dans la matière a pour conséquence de chauffer localement et très fortement les particules. Il s'ensuit alors la formation d'un plasma et/ou d'une décharge électrique entre les grains [LBH06, Tok99, CLS+08]. Cependant, l'existence du plasma ne peut être envisageable qu'au début du frittage car, sa probabilité d'existence devient beaucoup plus faible lorsque les contacts entre les particules augmentent sous l'effet de la pression ou du frittage [MAO06] (figure 4.2).

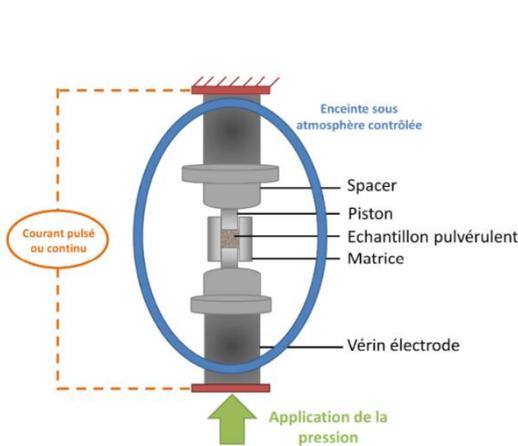


Figure 4.1 - Principe du SPS

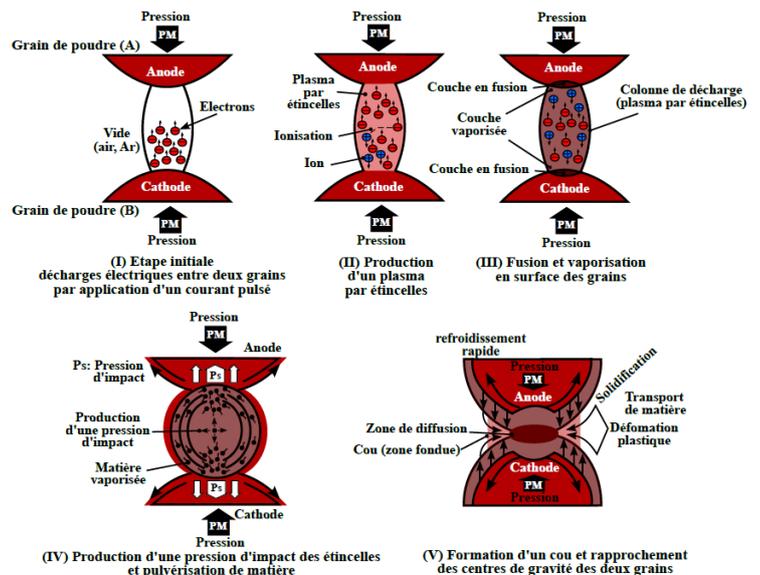


Figure 4.2 - Mécanismes mis en jeu entre deux grains [LBH06]

D'autres auteurs [SHT+10, KSR+12] ont proposé que seule l'application d'un champ électrique puisse être à l'origine de ce phénomène de densification. Enfin, la troisième hypothèse [DWL05] consiste à défendre l'idée que, comme pour les autres procédés de frittage conventionnel, le chauffage de l'échantillon lors du frittage par SPS est assuré par un flux de chaleur surfacique traversant la poudre et transmis par la matrice en graphite. Dans ce dernier cas, la rapidité du processus de frittage trouverait son origine dans la présence de la pression appliquée sur l'échantillon [Can17] et dans une sous-estimation de la température de ce dernier.

II- Partie 1: Microstructure des échantillons massifs (microstructure vs paramètres d'élaboration)

II.1- Étude dilatométrique et méthode de travail

La courbe dilatométrique permet de suivre les différentes étapes du frittage en fonction de la température. Son analyse a été nécessaire au début de notre étude pour déterminer les valeurs des paramètres de frittage. Afin de tracer cette courbe dilatométrique nous avons pris le parti dans un premier temps d'appliquer une pression de 20 MPa avant le chauffage et une température maximale de 440°C correspondant à $0,9 T_f$ (T_f étant la température de fusion de l'intermétallique $Ag_3Sn = 480^\circ\text{C}$). Au cours de cette étude dilatométrique (figures 4.3 et 4.4) il n'a pas été programmé de palier de température à 440°C . En se référant aux deux courbes de déplacement tracées en fonction du temps et de la température respectivement présentées sur les figures 4.4 et 4.5, nous remarquons une première densification ① de la poudre vers 150°C . L'étape de frittage semble commencer ② à 200°C et se termine ③ vers 390°C .

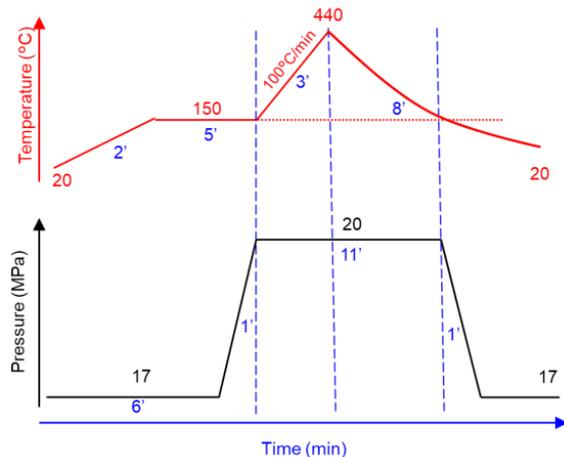


Figure 4.3 - Profil pression/température en fonction du temps

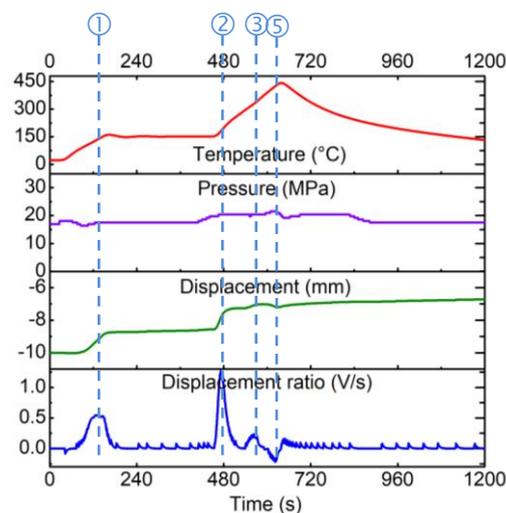


Figure 4.4 - Profil de température, pression et déplacement en z en fonction du temps

Comme montré sur la figure 4.3, un premier palier de déliantage à 150°C pendant 5 min est appliqué. Il permet d'éliminer d'éventuels résidus organiques (possible dégazage) qui, malgré le lavage de poudre à l'éthanol et l'acétone plusieurs fois, pourraient rester présents à la surface des particules submicroniques. Suite à cette étape, une seconde montée en température

jusqu'à 440°C est réalisée avec une vitesse de chauffage de 100°C/min. Une fois la température de 440°C atteinte, le chauffage a été coupé pour amorcer la descente en température, toujours avec une rampe de 100°C/min. A partir de 150°C, la descente en température n'est plus en mesure de suivre la consigne, et c'est l'inertie de l'ensemble matrice-échantillon, sous l'influence du circuit de refroidissement des pistons, qui impose la vitesse de refroidissement. Pour une pastille faisant un diamètre de 15 mm ($\Phi 15$), une force de 3,3 kN est appliquée sur les pistons du moule. Cela correspond à une pression de 20 MPa. Cette pression de 20 MPa, appliquée lors du chauffage après le plateau à 150°C, est maintenue constante (20 MPa) jusqu'au retour à la même température (150°C) lors du refroidissement.

La figure 4.5 représente la courbe dilatométrique (*N.B : nous traçons -Z en fonction de la température*) de l'échantillon mis en forme. On observe au début de frittage un premier déplacement ① pour des températures inférieures à 100°C qui peut être dû à une dilatation thermique des grains. La première montée en température (100°C - 150°C) s'accompagne d'un premier phénomène de densification de la poudre ① probablement dû à l'évaporation de résidu organique, des phénomènes de recristallisation ou de réarrangement des grains ou encore à la formation de ponts aux points de contact des particules, indiquant ainsi le début du phénomène de frittage. Le saut de déplacement ② après 150°C correspond à la seconde montée en température après le palier 150°C (figure 4.3). Au cours de cette étape de frittage, les ponts adjacents fusionnent mutuellement, provoquant une densification et/ou une croissance des grains tout en minimisant d'abord la porosité ouverte puis celle fermée. Le saut observé en ③, représentant une nouvelle étape de densification du matériau qui pourrait être évocatrice d'un phénomène de fusion métallique au niveau des joints de grains en raison de la présence de points chauds. Le point ④ sur la figure 4.5 définit la température optimale de frittage ($\approx 390^\circ\text{C}$). Une augmentation de la température au-delà de ce point entraîne une croissance rapide des grains et la formation de porosités intragranulaires, d'où la remontée de la courbe observée en ⑤. Enfin, on observe un phénomène de retrait des dimensions de l'échantillon en raison de son refroidissement. L'ensemble de ces observations est cohérent avec l'analyse de courbes de déplacement et du ratio déplacement/temps présentées (figure 4.4).

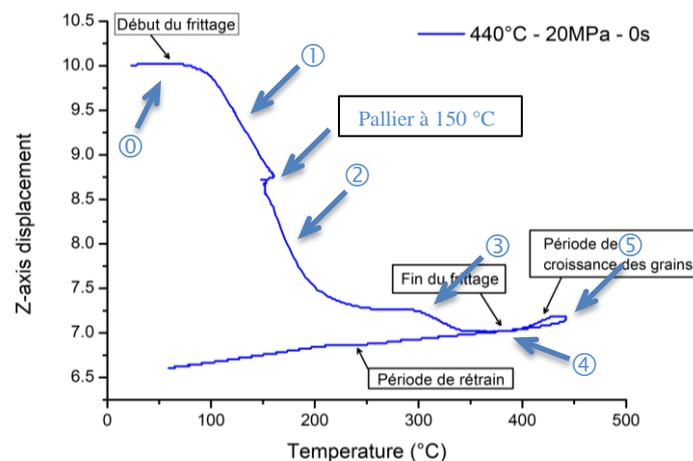


Figure 4.5 - Courbe de déplacement en fonction de la température

Fort de cette analyse, un plan d'expérience est mis en place pour étudier l'influence de chacun des trois paramètres (température, pression et temps) sur la microstructure du matériau fritté.

Ce plan est présenté schématiquement sur la figure 4.6. Trois niveaux d'étude sont envisagés en fonction des paramètres de frittage. Pour chaque niveau, deux paramètres parmi les trois sont fixés et le dernier est libéré. Dans la première série d'expériences (ligne horizontale), la pression et le temps de palier sont fixés à 20 MPa et 5 min respectivement. La température de frittage est alors comprise entre 200 et 390°C. Dans le cadre de la seconde série d'expérimentations, l'influence de la valeur de la pression de frittage (entre 5 et 100 MPa) sur la microstructure des échantillons est étudiée. Pour cela deux séries (lignes verticales) d'expériences pour des valeurs de température de frittage fixées, la première à 300°C et la seconde à 390°C, et pour un temps de frittage constant de 5 min ont été menées. Enfin, la dernière série de travaux a porté sur l'influence du temps du pallier de frittage sur la densification des poudres. Pour cela, des lots de poudre ont été frittés pour des temps de palier différents (cercles rouges : 5, 10 et 15 min) à une pression (20 MPa) et une température (une série à 300°C et une autre série à 390°C) constantes.

Les échantillons sont nommés en fonction de leurs paramètres de frittage. Par exemple, l'échantillon fritté à 200°C et à 5 MPa pendant 5 min sera nommé S200A5 (S = Sintering, A = 5 MPa, B = 20 MPa, C = 50 MPa, D = 100 MPa).

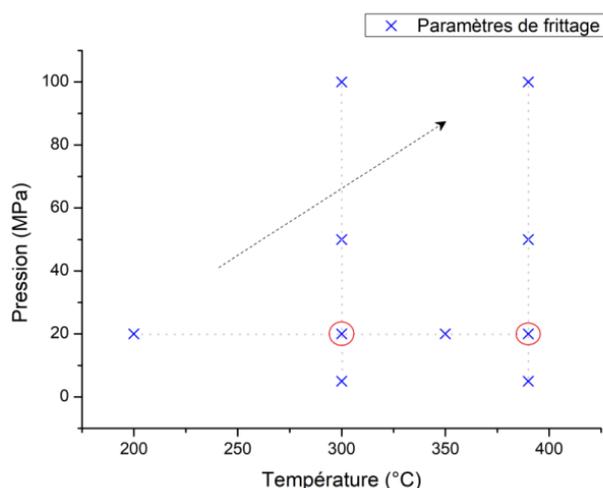


Figure 4.6 - Choix des paramètres de frittage

II.2- Influence de la température

II.2.1- Présentation des courbes de densification

Pour la réalisation de chaque essai, 3,5 g de poudres ont été placés dans des matrices présentant un diamètre interne de 20 mm. Sur la figure 4.7 sont présentés les cycles de densification des échantillons frittés pendant 5 minutes sous une pression de 20 MPa et des températures de 200°C (S200B5), 300°C (S300B5) et 390°C (S390B5). Ces cycles représentent les variations de la température, de la pression, du déplacement des pistons (z) et de la dérivée du déplacement en fonction du temps. Afin de mieux visualiser l'effet de la

température de frittage sur la densification des poudres, nous superposons figure 4.8a les courbes de densification et 4.8b celles de la vitesse de retrait (dérivée du déplacement en fonction du temps) en fonction de la température de frittage.

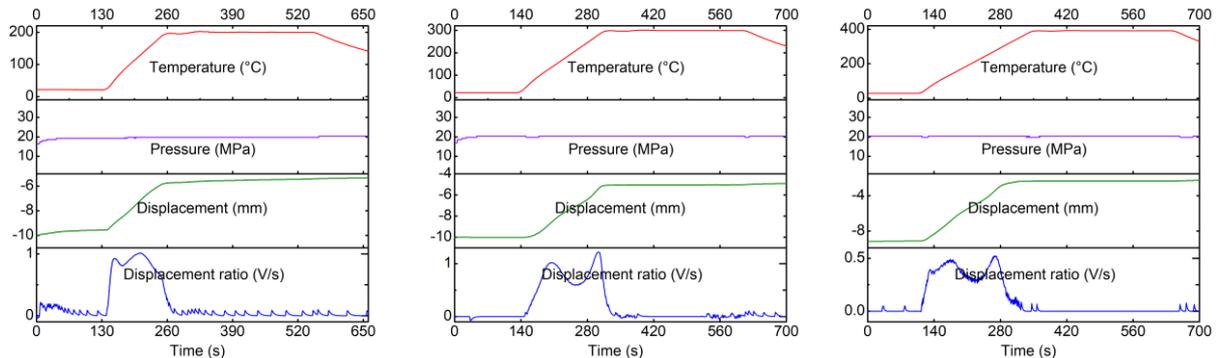


Figure 4.7 - Cycles de frittage par SPS pour S200B5 (gauche), S300B5 (milieu) et S390B5 (droite)

A la lecture de la figure 4.8a on constate qu'une augmentation de la température de frittage a pour conséquence d'améliorer la densification des échantillons. La densité maximum des échantillons semble atteinte pour un frittage à 390°C. Ce résultat est cohérent avec l'analyse dilatométrique réalisée précédemment.

L'analyse des courbes représentant la vitesse de retrait en fonction de la température de frittage (figure 4.8b) semble montrer que la densification des poudres se fait en trois temps (t_1 , t_2 et t_3 sur la courbe). Les chutes brutales des courbes représentant les frittages à 200 et 300°C montrent que la densification de la poudre n'a pas été à son terme dans ces cas-là. A contrario, la redescente en pente douce de la courbe du frittage à 390°C montre que la densification maximale a ici été atteinte vers 375°C. Enfin le fait que les vitesses de retrait aient des valeurs les plus élevées pour des températures comprises entre 250°C et 300°C indique que c'est pour cette gamme de température que le phénomène de densification est le plus prégnant.

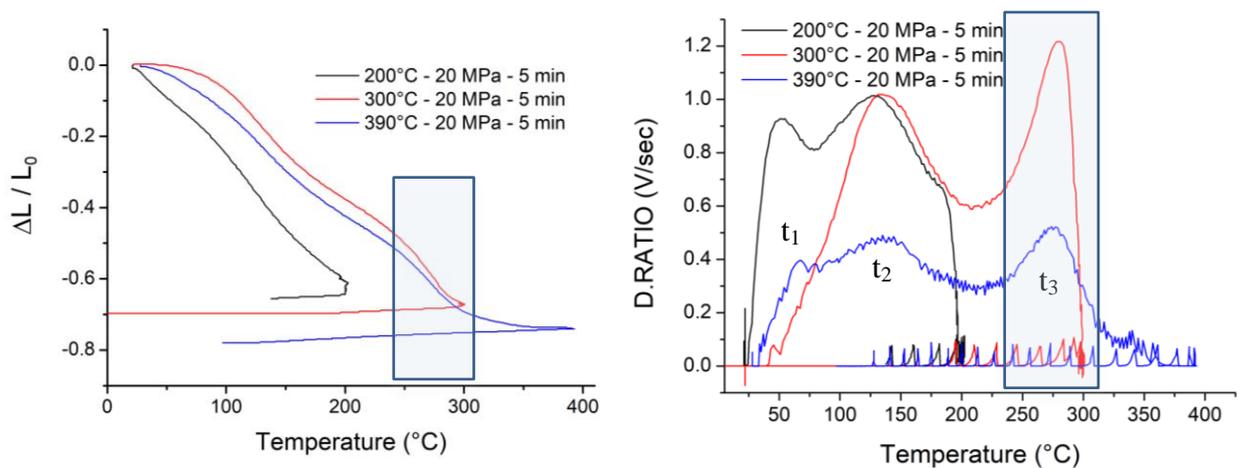


Figure 4.8 - a: déplacement en fonction de la température (gauche); b: vitesse de retrait (dérivée du déplacement z en fonction du temps) en fonction de la température (droite)

II.2.2- Évolution de la microstructure

Les effets de la température de frittage sur la microstructure des échantillons S200B5, S300B5, S350B5 et S390B5 sont discutés ici. Les diffractogrammes de la figure 4.9 montrent que les échantillons après frittage sont tous restés monophasés selon la structure cristalline Ag_3Sn orthorhombique. Sur le diffractogramme du massif fritté à 350°C on constate une inversion de l'intensité du pic 020 certainement consécutive à un effet de texturation de l'échantillon lors de la mise en forme. Les thermogrammes correspondants confirment la nature monophasée des composés par la présence d'un pic endothermique à 480°C (température de fusion de la phase Ag_3Sn) (figure 4.10). D'autre part, nous remarquons que la taille moyenne des cristallites (L) chute après le premier frittage puis augmente avec la valeur de la température de frittage (tableau 4.1). La taille moyenne des cristallites passe de 524 nm dans le cas de poudre Ag_3Sn (non frittée) à 47 nm après un frittage à 200°C puis à 160, 207 et 301 nm pour les échantillons, S300B5, S350B5 et S390B5 respectivement.

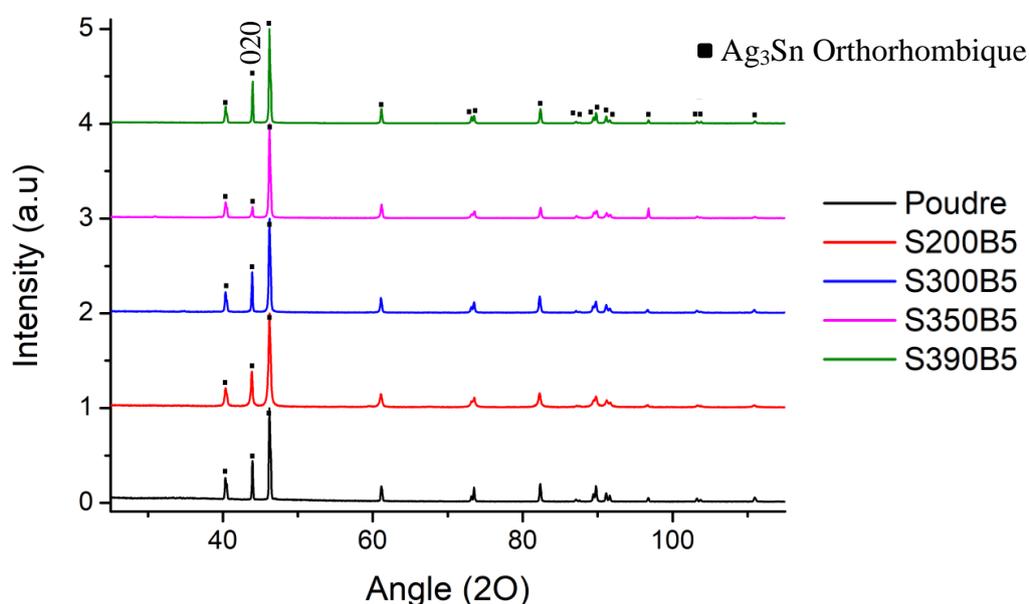


Figure 4.9 - Diffractogrammes des massifs S200B5, S300B5, S350B5 et S390B5

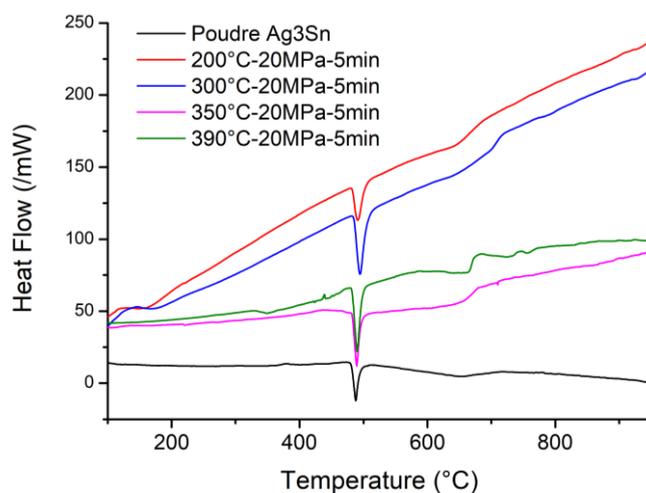


Figure 4.10 - Thermogrammes des massifs S200B5, S300B5, S350B5 et S390B5

II- Partie 1: Microstructure des échantillons massifs (microstructure vs paramètres d'élaboration)

	Orthorhombique						
	L (nm)	Paramètres de maille (Å)			Facteurs de reliabilité		
		a	b	c	Sigma	Rwp	Rexp
Poudre Ag ₃ Sn	524	5,9664 (2)	4,7808 (4)	5,1829 (3)	1,15	11,66	10,12
S200B5 (200°C-20MPa-5min)	47	5,9681 (1)	4,7827 (3)	5,1835 (2)	1,19	11,00	9,10
S300B5 (300°C-20MPa-5min)	160	5,9658 (4)	4,7802 (1)	5,1806 (6)	1,15	11,18	9,68
S350B5 (350°C-20MPa-5min)	207	5,9678 (6)	4,7808 (2)	5,1812 (4)	1,60	11,51	7,17
S390B5 (390°C-20MPa-5min)	301	5,9692 (3)	4,779 (2)	5,1852 (3)	1,49	7,95	5,31

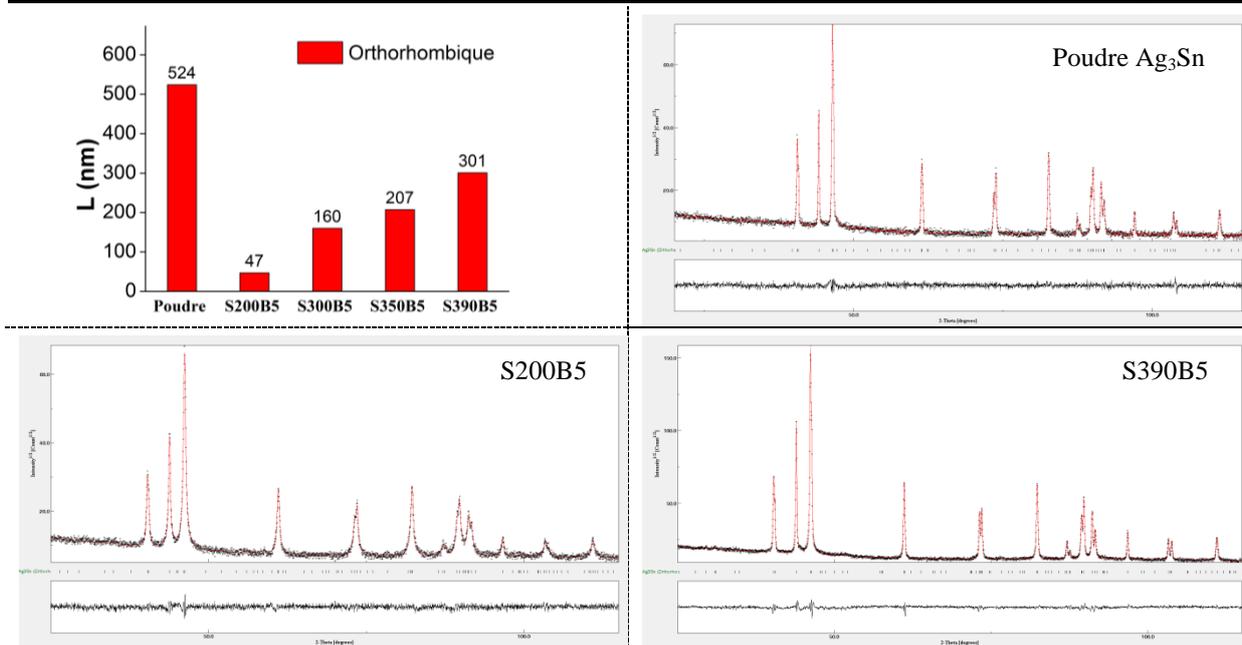


Tableau 4.1 - Effet de la température de frittage sur la taille moyenne des cristallites

On remarque que la taille des cristallites (domaines cohérents de diffraction) passe de 524 nm pour la poudre initiale à 47 nm pour le massif obtenu après le frittage à la plus basse température (200°C). On constate ensuite que la taille des cristallites augmente avec une élévation de la valeur de la température de frittage. Il semblerait que les cristallites se fractionnent dans un premier temps, peut-être sous l'effet de la pression qui pourrait être à l'origine de la formation de défauts tels que des dislocations intra-granulaires. Ce phénomène pourrait être compensé lorsque la température de frittage augmente permettant ainsi une recristallisation des domaines cohérents de diffraction et l'augmentation de leur taille.

Afin de suivre l'évolution de la nature de la microstructure à la surface des échantillons en fonction de la température de frittage, des analyses par MEB ont été réalisées sur les échantillons S200B5, S300B5 et S390B5. Pour chaque échantillon, un procédé de polissage adéquat a été optimisé afin de pouvoir observer l'état de surface intrinsèque des massifs Ag₃Sn. Ces matériaux sont des composés relativement mous. Ils peuvent présenter facilement des traces d'usures en lien avec les conditions de préparation. Les étapes du procédé de polissage sont détaillées dans le chapitre 2.

La taille moyenne des particules passe de 0,66 μm (figure 4.11) dans le cas de poudres non frittée à une taille de grain de 0,71 μm (figure 4.12) pour un composé fritté à 200°C. Pour cette température de frittage (S200B5), la première étape de frittage, définie par la formation des ponts (et de joints de grain) entre les particules et suivie de la croissance de ces ponts, est partiellement achevée dans certaines zones. Cela crée un réseau de pores interconnectés à la fin du frittage laissant à penser que le massif ainsi obtenu possède une faible densité relative.

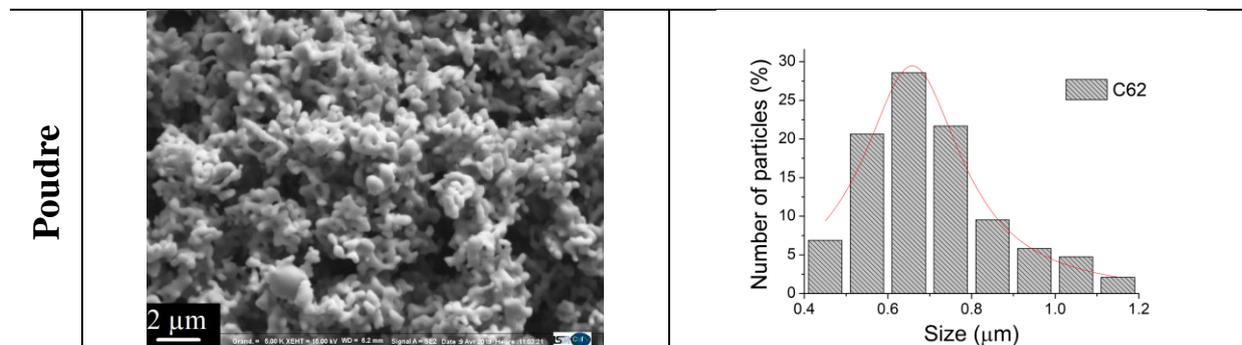


Figure 4.11 - Image MEB et tailles des grains de la poudre Ag_3Sn (avant frittage)

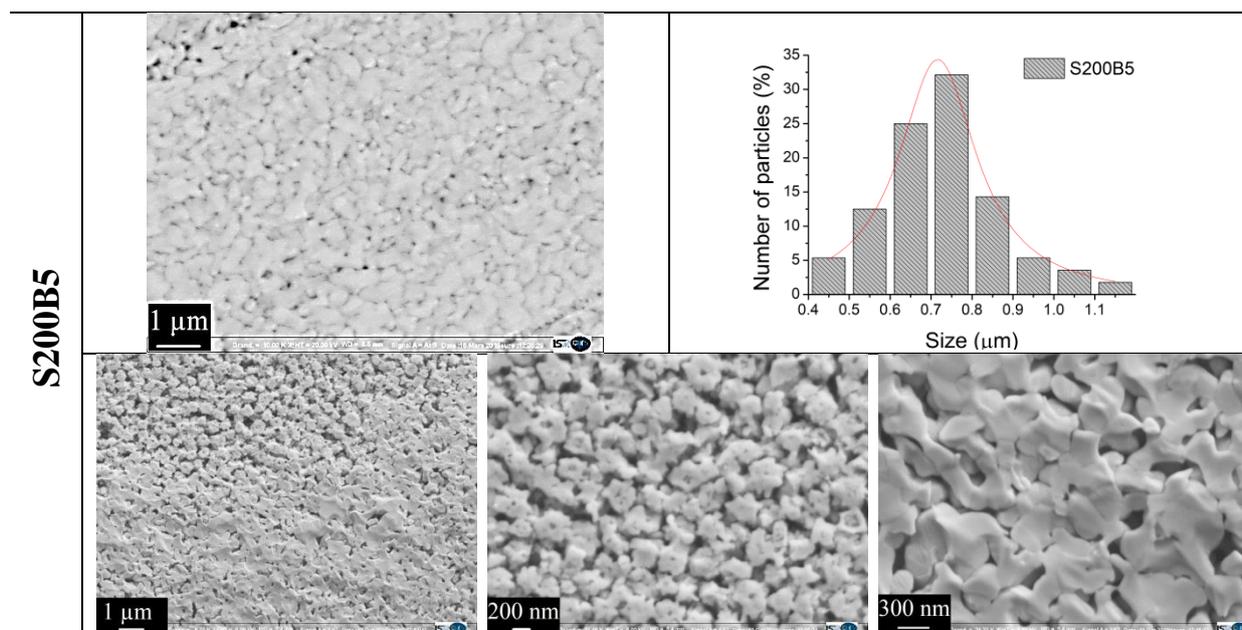


Figure 4.12 - Images MEB et tailles des grains de S200B5

La figure 4.13 représente la microstructure d'un échantillon fritté à 300°C. Dans ce cas, le processus de frittage semble avoir atteint une seconde étape qui porte sur la diminution du taux de porosité. On remarque la disparition de ces pores sur une grande zone de la surface de l'échantillon. Les réseaux de porosités interconnectées semblent se refermer pour créer des pores individuels (porosité fermée). La taille moyenne des grains est légèrement supérieure que celle de S200B5. Elle passe de 0,8 μm pour un frittage à 300°C contre une taille de 0,71 μm pour un frittage à 200°C.

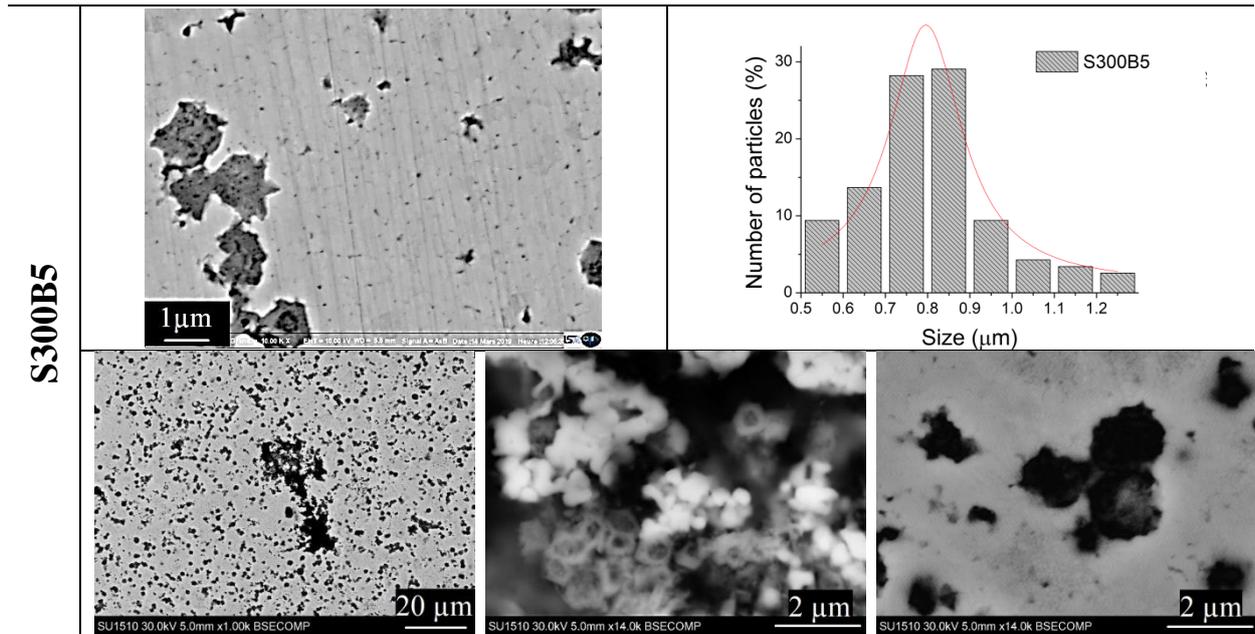


Figure 4.13 - Images MEB et tailles des grains de S300B5

L'analyse des micrographies des échantillons frittés à 390°C (figure 4.13) montre une très forte diminution du taux de porosité fermée. L'accroissement de la taille moyenne des grains après l'élimination (presque totale) des porosités est important. La taille moyenne de ces grains, qui était restée quasi-stable pour des températures de frittage inférieures ou égales à 300°C, augmente et passe de 0,80 μm (pour S300B5) à 1,73 μm (pour S390B5). Toutes les valeurs sont représentées dans le tableau 4.2.

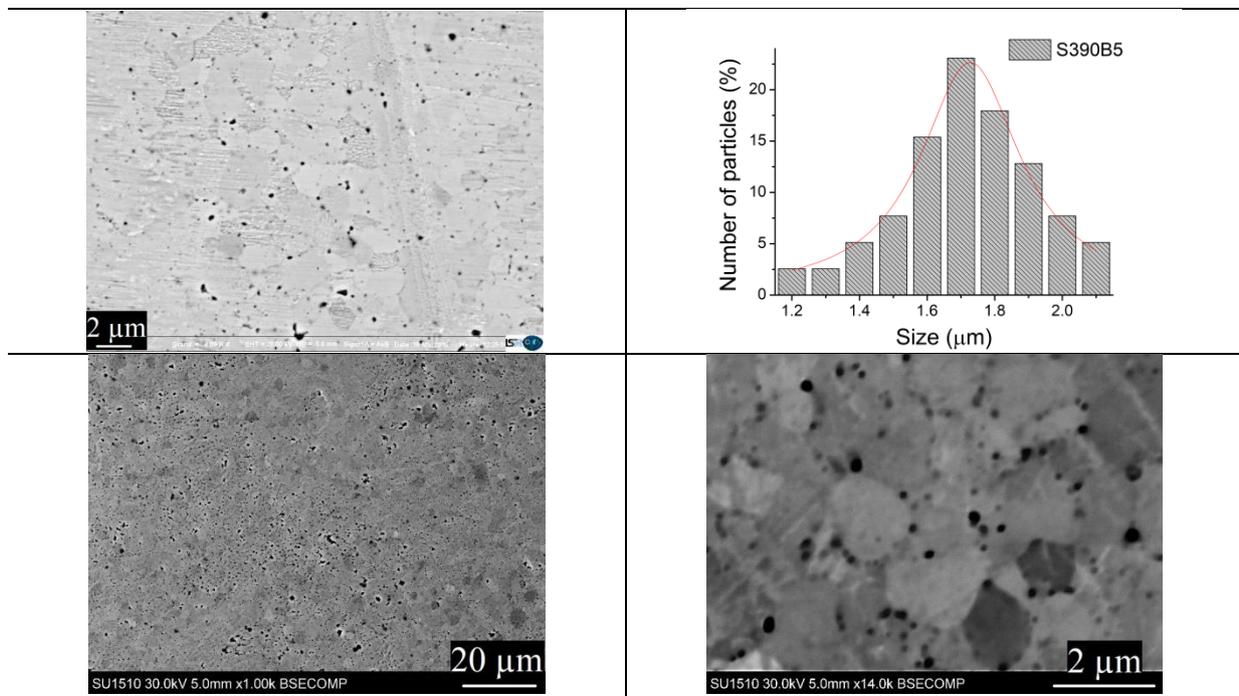


Figure 4.14 - Images MEB et tailles des grains de S390B5

Echantillon et paramètres	Taille des grains (μm)
Poudre Ag_3Sn	0,658
S200B5 (200°C-20MPa-5min)	0,709
S300B5 (300°C-20MPa-5min)	0,796
S390B5 (390°C-20MPa-5min)	1,727

Tableau 4.2 - Effet de la température de frittage sur la taille moyenne des grains

Les densités des échantillons ont été mesurées par pycnométrie Hélium. La densité théorique de la phase Ag_3Sn étant égale à $9,93 \text{ g/cm}^3$ [Mat21, RYK+05], les valeurs des densités relatives des échantillons frittés sont de 88,6 ; 89,2 ; 91,2 et 97,7 % pour respectivement S200B5, S300B5, S350B5 et S390B5. Comme montré dans les tableaux 4.2 et 4.3, les évolutions de la taille de grain et de la densité relative en fonction de la température de frittage présentent des allures similaires. Pour des températures de frittage inférieures à 300°C , ces paramètres restent constants. La taille des grains des massifs avoisine les 800 nm et leur densité relative est limitée à 90 %. A contrario, on observe une brusque augmentation de la taille des grains et de la densité pour des températures de frittage au-dessus de 350°C . Il semblerait donc que pour atteindre une densité relative de l'ordre de 100 % lors d'un frittage sous 20 MPa il soit nécessaire de passer une « barrière énergétique » dont la température se situe entre 350 et 400°C .

Echantillon	Densité relative (%)
Poudre Ag_3Sn	---
S200B5 (200°C-20MPa-5min)	88,6
S300B5 (300°C-20MPa-5min)	89,2
S350B5 (350°C-20MPa-5min)	91,2
S390B5 (390°C-20MPa-5min)	97,7

Tableau 4.3 - Effet de la température de frittage sur densité du matériau fritté

II.2.3-Conclusion

L'influence de la température de frittage sur la microstructure des échantillons de composition Ag_3Sn consolidés par SPS a été étudiée pour des températures de palier de 200, 300, 350 et 390°C maintenues pendant 5 minutes sous une pression appliquée de 20 MPa (S200B5, S300B5, S350B5 et S390B5). Les résultats montrent que la densification de ces poudres submicroniques semble opérer en deux temps. Pour des températures de frittage comprises entre 200 et 300°C , on obtient des massifs présentant des densités relatives de l'ordre de 90% pour lesquels la taille des grains n'a quasiment pas évolué par rapport à la taille des grains de la poudre initiale. Une seconde étape semble avoir lieu pour des températures de frittage

supérieures à 350°C. Il apparaît en effet nécessaire de passer cette barrière énergétique pour atteindre des densités relatives de l'ordre de 100%. Cette densification s'accompagne d'une croissance de la taille des grains d'un facteur multiplicatif de 3. Ces analyses sont en bon accord avec l'allure de la courbe dilatométrique présentée dans la figure 4.5. La première étape de densification correspond aux points ① et ②. On observe ensuite un pallier, puis à nouveau une densification de la poudre en ③.

Sachant que dans le cadre de l'application visée il ne sera pas envisageable de fritter la poudre à des températures supérieures à 300°C et des pressions trop élevées au risque d'endommager la puces, cette étude prospective laisse à penser que la connexion (joint, matériau d'attache) obtenue par cette méthode ne présentera pas une densité de l'ordre de 100%.

II.3- Influence de la pression

Les travaux présentés ici portent sur l'étude de l'influence de la pression appliquée lors du frittage de l'échantillon sur la microstructure de ces derniers. Deux séries d'expérimentations ont été menées à 300°C et 390°C.

II.3.1- Effet de la pression sur les propriétés microstructurales des échantillons frittés à 390°C.

II.3.1.1- Courbes de densification

En ce qui concerne la série d'échantillons mis en forme à 390°C, pour chaque cas, la rampe de montée en température (100°C/min), la température de frittage et le temps (5 min) de palier sont restés constants quand la pression appliquée sur la matrice pendant le frittage variait de 5 à 100 MPa. Cette même pression est appliquée dès le début du cycle de frittage. Quel que soit la valeur de cette pression, les matériaux obtenus après le cycle de densification sont frittés et présentent une bonne tenue mécanique.

Les courbes de densification en fonction du temps de cette série d'expériences sont présentées sur la figure 4.15. On constate que les courbes représentant la vitesse de déplacement des pistons présentent des allures similaires à celles observées précédemment.

À une température de frittage T = 390°C et un temps de palier t = 5 min

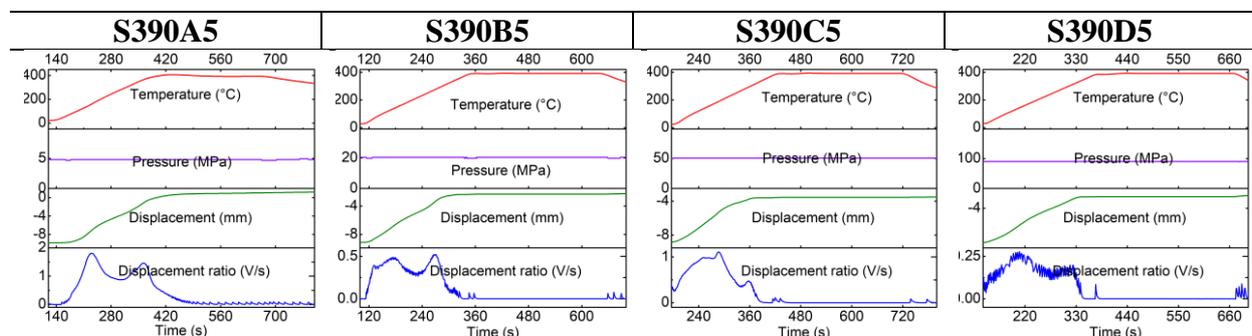


Figure 4.15 - Cycles de frittage pour (de gauche à droite): S390A5, S390B5, S390C5 et S390D5

La figure 4.16 représente les courbes dilatométriques pour les frittages réalisés à 390°C et pour différentes pressions appliquées.

On constate que sous une pression de 5MPa, le phénomène de densification a lieu pour des valeurs de température plus élevées ①. L'analyse de cette courbe montre également que pour ces conditions de frittage le palier de densification n'est pas atteint ②, ce qui a pour conséquence de conduire à un matériau dont le densité relative est plus faible ③.

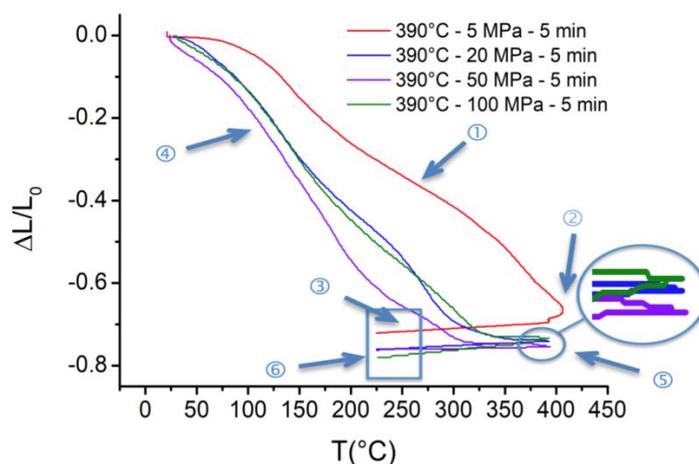


Figure 4.16 - Courbes dilatométriques

A contrario, pour des valeurs de la pression appliquée plus élevées (20, 50 et 100MPa), on constate que le phénomène de densification a lieu pour des températures plus faibles ④. Le pallier de densification est atteint ⑤ ce qui devrait conduire à des composés dont la densité relative devrait être proche de 100% ⑥. Toutefois, la lecture de ces courbes ne laisse pas présager des différences de densité importantes entre ces trois matériaux.

Ce résultat a été confirmé par la mesure de densité des échantillons après frittage. Les valeurs des densités relatives des massifs sont reportées au sein du tableau 4.4. On constate que pour une pression appliquée lors du frittage de 5 MPa, la densité relative du matériau n'est que de 94% alors que pour des pressions appliquées supérieures, 20 MPa et plus, les massifs présentent des densités relatives voisines les unes des autres et proches de 100 %. Il est intéressant de constater que s'il semble impératif d'appliquer une pression d'au moins 20 MPa sur la poudre lors de son frittage par SPS à 390°C pour obtenir un matériau dense, il n'est pas nécessaire d'appliquer une force plus importante sur la matrice lors de cette étape. On en conclut que pour un frittage sous une pression appliquée de 20 MPa, la pression appliquée sur la poudre est suffisamment importante pour déformer les grains de manière à optimiser leur surface de contact et minimiser la formation de porosité fermée. La surface de réaction étant ainsi optimale, le frittage conduit à un matériau dont la densité relative est proche de 100 %.

	Densité relative (%)
S390A5 (390°C-5MPa-5min)	94,0
S390B5 (390°C-20MPa-5min)	97,9
S390C5 (390°C-50MPa-5min)	98,2
S390D5 (390°C-100MPa-5min)	97,8

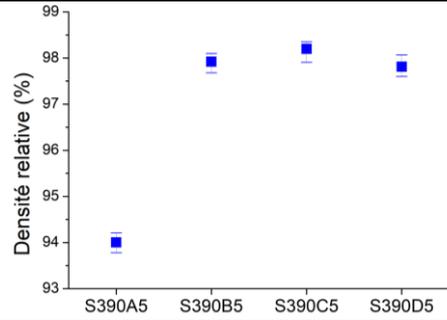


Tableau 4.4 - Effet de la pression à 390°C pour une durée de frittage de 5 min sur la densité du matériau fritté

II.3.1.2- Caractérisation microstructurales et thermogravimétriques.

Tous les échantillons frittés à 390°C pendant un temps de palier de 5 min sont monophasés selon la phase Ag_3Sn . Ce résultat est confirmé par les caractérisations thermogravimétriques et de diffraction aux rayons X menées sur les échantillons (figures 4.17 et 4.18). Les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques de la phase orthorhombique Ag_3Sn et les thermogrammes montrent la présence d'une seule température de fusion à 480°C, température de fusion de la phase Ag_3Sn .

Pour chaque échantillon, la taille des cristallites a été calculée par un affinement de Rietveld des diffractogrammes obtenus. Après un premier frittage sous 5 MPa, l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la valeur de la pression appliquée présente un comportement semblable à celui observée lors des travaux présentés plus haut portant sur l'étude de l'influence de la température.

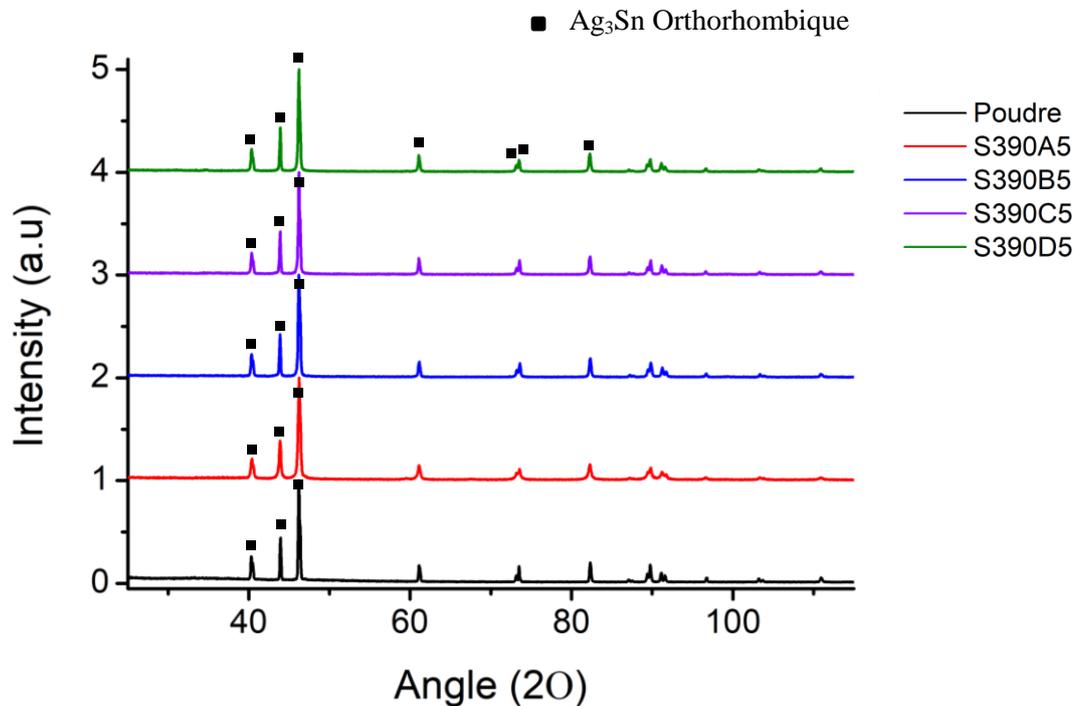


Figure 4.17 - Diffractogrammes des massifs frittés à 390°C sous des pressions de 5, 20, 50 et 100 Mpa

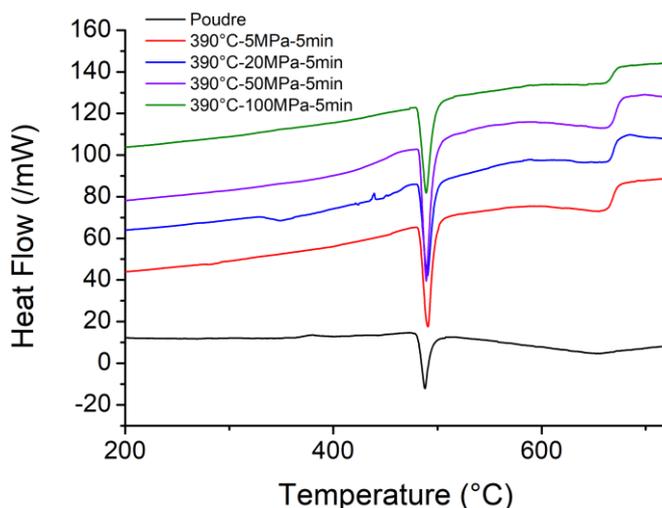


Figure 4.18 - Thermogrammes des massifs frittés à 390°C sous des pressions de 5, 20, 50 et 100 Mpa

En effet, comme le montre le tableau 4.5, la taille des cristallites des grains constituant la poudre diminue fortement, passant de 524 nm à 102 nm, lorsque la poudre est frittée sous 5 MPa. Pour un frittage sous 20 MPa, on constate une augmentation de la taille des cristallites qui passe à 301 nm. Une augmentation de la pression appliquée lors du frittage supérieure à 20 MPa ne semble pas affecter significativement la taille des cristallites. On constate une légère diminution de la valeur calculée. Ce phénomène peut-être imputable à une trop forte valeur de la pression appliquée sur la poudre lors du frittage qui peut avoir pour conséquence de réintroduire des défauts cristallins tels que de nouvelles dislocations.

	Orthorhombique						
	L (nm)	Paramètres de mailles (Å)			Facteurs de reliabilité		
		a	b	c	Sigma	Rwp	Rexp
Poudre Ag_3Sn	524	5,9664 (2)	4,7808 (4)	5,1829 (3)	1,15	11,66	10,12
S390A5 (390°C-5MPa-5min)	102	5,9669 (1)	4,7791 (4)	5,1858 (4)	1,60	8,82	5,52
S390B5 (390°C-20MPa 5min)	301	5,9692 (3)	4,7790 (2)	5,1852 (3)	1,49	7,95	5,31
S390C5 (390°C-50MPa-5min)	253	5,9674 (7)	4,7785 (3)	5,1833 (1)	1,26	7,94	6,29
S390D5 (390°C-100MPa-5min)	236	5,9685 (5)	4,7784 (3)	5,1845 (4)	1,50	9,55	5,76

Tableau 4.5 - Effet de la pression de frittage à 390°C - 5min

II- Partie 1: Microstructure des échantillons massifs (microstructure vs paramètres d'élaboration)

Comme le montre les images obtenues par MEB présentées sur la figure 4.19, le taux de porosités ouvertes pour les échantillons frittés à 390°C est très réduit et cela même pour une valeur de la pression appliquée la plus faible de 5 MPa. Cette limitation de la présence des porosités est en bon accord avec les valeurs élevées de densité relative déterminées.

Toutefois, on constate que ce taux de porosité semble plus important pour l'échantillon issu du frittage réalisé sous une pression appliquée de 5 MPa que pour les autres. Cette observation est également en accord avec le fait que la densité relative de cette échantillon (94 %) est légèrement plus faible que celle des autres ($\approx 98\%$).

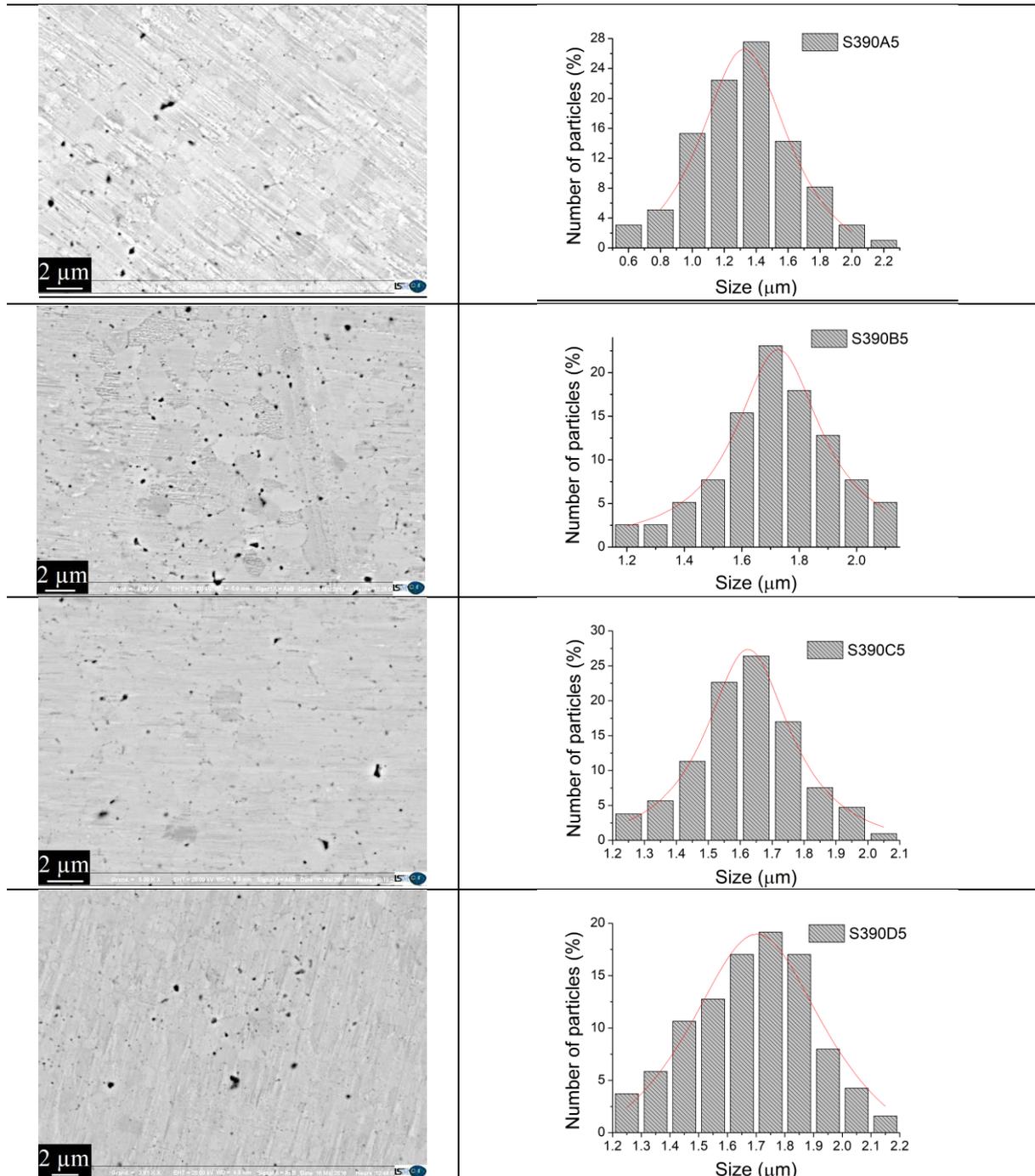


Figure 4.19 - Images MEB des échantillons S390A5, S390B5, S390C5 et S390D5

L'analyse des micrographies MEB de ces échantillons a permis de déterminer une taille moyenne des grains pour chaque massif. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.6. On retrouve une évolution similaire à celle de la densité. Un frittage à $390^{\circ}C$ sous une pression de 5MPa conduit à une augmentation de la taille de grain de « fois deux » ($0,66 \mu m$ pour la poudre à $1,32 \mu m$ pour le massif). Pour des pressions appliquées de 20MPa et plus on constate un grossissement de la taille de grain de « fois trois » ($0,66 \mu m$ pour la poudre à $1,7 \mu m$ pour les massifs). Tout comme pour la densité et la taille des cristallites, on constate qu'une augmentation de la pression appliquée au-delà de 20 MPa ne semble pas avoir d'influence significative sur la taille de grain. Enfin, si l'on compare taille de cristallite et taille de grain (pour des mêmes conditions de frittage) on constate que les grains présentent des tailles six à sept fois supérieures à celles des cristallites. Les matériaux massifs élaborés présentent donc des grains avec une structure poly-cristalline. Cette dernière remarque aura certainement une influence sur les propriétés de transport des matériaux massifs et sera à prendre en compte lors de l'interprétation de ces dernières.

Echantillon et paramètres	Taille des grains (μm)
Poudre Ag_3Sn	0,658
S390A5 ($390^{\circ}C$ -5MPa-5min)	1,323
S390B5 ($390^{\circ}C$ -20MPa-5min)	1,728
S390C5 ($390^{\circ}C$ -50MPa-5min)	1,623
S390D5 ($390^{\circ}C$ -100MPa-5min)	1,702

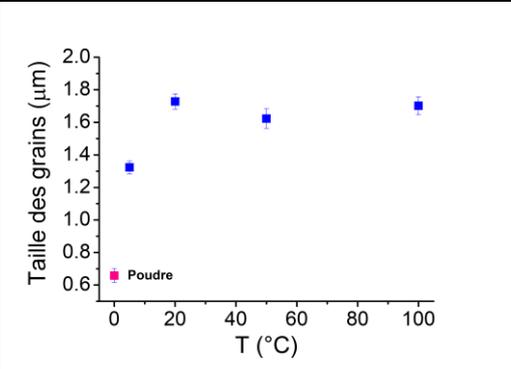


Tableau 4.6 - Effet de la pression de frittage à $390^{\circ}C$ - 5min sur la taille moyenne des grains

II.3.2- Effet de la pression sur les propriétés microstructurales des échantillons frittés à $300^{\circ}C$.

II.3.2.1- Courbes de densification

Dans le cadre de cette étude, deux paramètres ont été éprouvés simultanément. Il s'agit d'une part de l'influence de la pression appliquée sur la poudre lors de son frittage à une température de $300^{\circ}C$ et d'autre part de l'influence de la valeur de la rampe de montée en température.

Pour une température de frittage de $300^{\circ}C$, des cycles de consolidations ont été réalisés à 5 (S300A5), 20 (S300B5), 50 (S300C5) et 100 (S300D5) MPa. Dans le cadre des cycles S300A5 et S300D5 la vitesse de la rampe de montée en température a été de $300^{\circ}C$ par minute. Pour les autres échantillons, elle a été de $100^{\circ}C/min$.

Pour chaque cycle, la montée en température commence après que la pression appliquée sur la matrice ait atteint sa valeur nominale (figure 4.20).

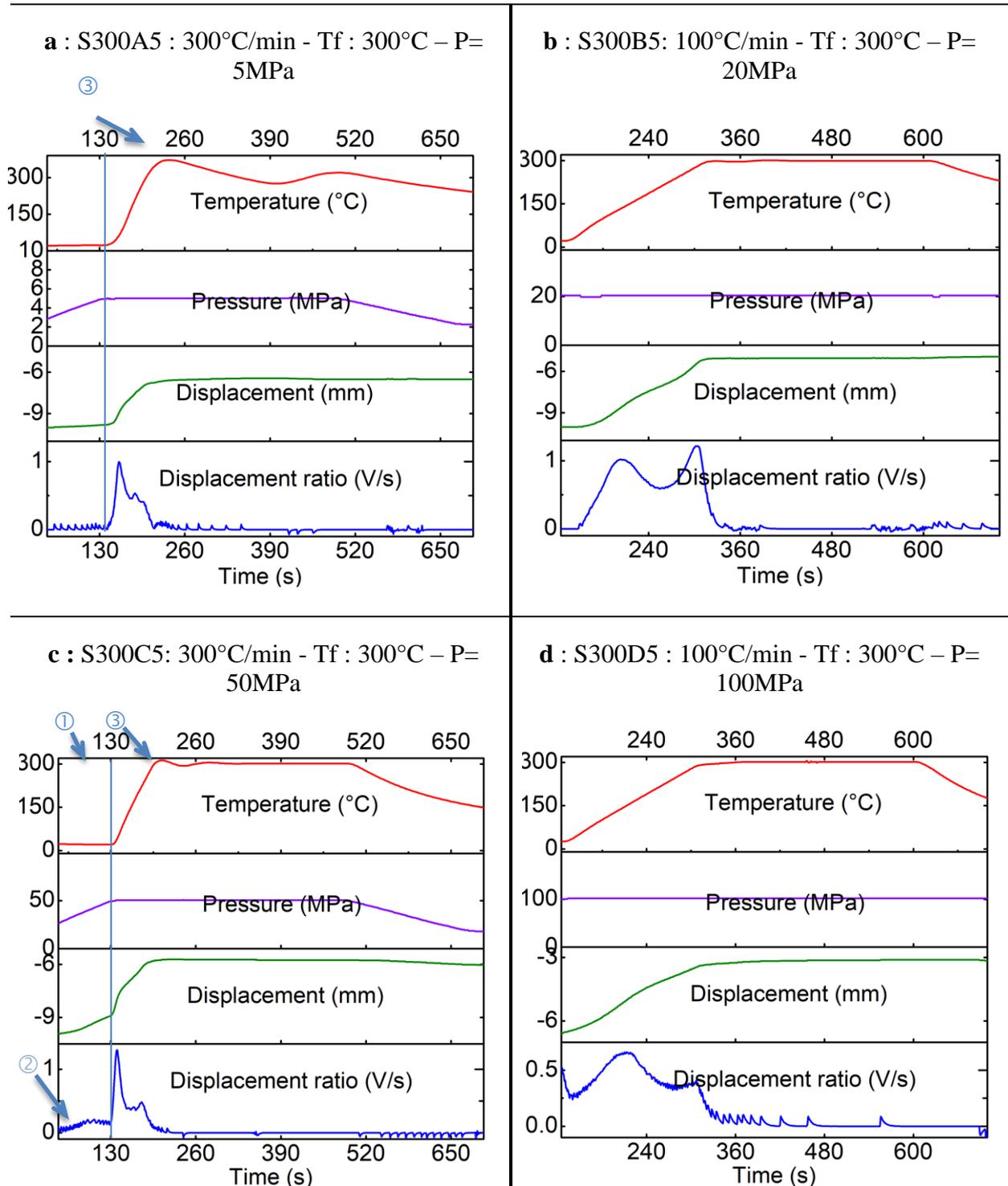


Figure 4.20 - Cycles de frittage des poudres mis en forme à 300°C

On constate que pour une valeur appliquée de la pression de 5MPa (S300A5), cette étape de montée en pression à froid n'a pas d'influence sur la poudre ①. A contrario, quand la valeur nominale de la pression augmente (S300C5), on constate une première étape de densification à froid de la poudre ②. Ce phénomène a pour conséquence de déformer les grains ce qui permet d'une part, de diminuer la taille des porosités entre ces mêmes grains et d'autre part,

d'augmenter leur surface de contact et donc leur réactivité. Ces deux facteurs permettent de favoriser la diffusion de la matière lors de l'étape de frittage.

Par ailleurs, l'analyse des courbes de température des cycles réalisés avec une montée en température plus rapide montre la présence d'un « overshoot » au moment d'atteindre le palier de température qui a pour conséquence d'appliquer à la poudre une température plus importante que la température de consigne. Une rampe de montée en température de $300^\circ\text{C}/\text{min}$ ne permet donc pas une maîtrise parfaite du cycle de température.

Les figures 4.21-a et 4.21-b représentent les courbes dilatométriques d'une part et les vitesses de retrait d'autre part des échantillons frittés à 300°C et pour différentes valeurs de la pression appliquée.

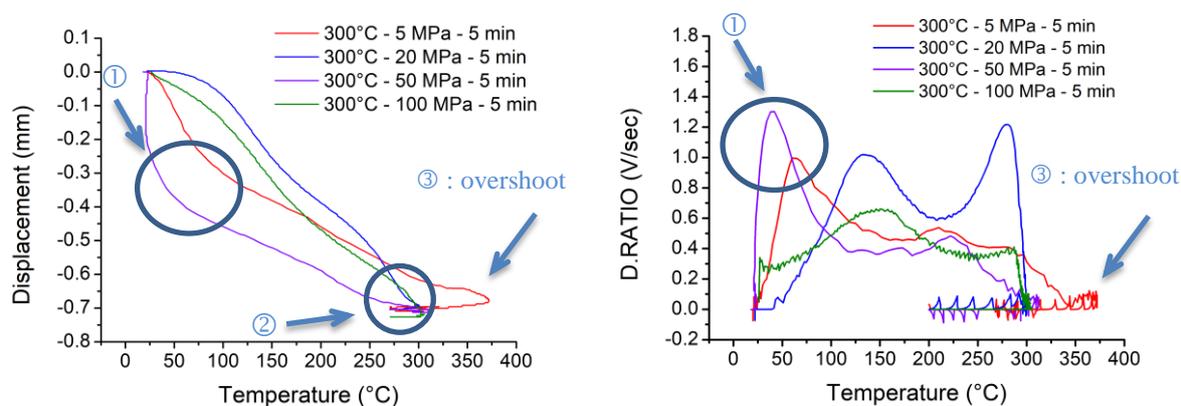


Figure 4.21 - a : courbes dilatométriques (gauche) ; b : vitesse de retrait (dérivée du déplacement z en fonction du temps) en fonction de la température. (droite)

L'analyse de ces courbes indique clairement que la cinétique de densification des poudres est beaucoup plus rapide lorsque la rampe de montée en température est plus grande ①. Par contre, une rampe de montée en température plus rapide ne semble pas permettre une meilleure densification du matériau final puisque la lecture des courbes dilatométriques semble indiquer que la poudre frittée sous une pression de 100 MPa présente une densité plus élevée ②. En ce qui concerne ce paramètre, l'effet de la pression, pour une température de frittage de 300°C , semble prépondérant.

Ce résultat a été confirmé par la mesure de densité des échantillons après frittage. Les valeurs des densités relatives des massifs sont reportées au tableau 4.7. On constate que pour un frittage à 300°C avec un palier de 5 min, la densité relative des échantillons est maximale pour une valeur de la pression appliquée de 100 MPa. Elle est alors égale à 90,4%. Cette remarque est toutefois à nuancer car la densité relative ne varie que de 1,3% entre l'échantillon fritté sous une pression de 5 MPa et celui fritté sous une pression et 100 MPa.

L'étude comparative des densités relatives (tableau 4.7) des échantillons obtenus après des frittages à 390°C et 300°C pour différentes valeurs de la pression appliquée confirme que la température de frittage reste le facteur prépondérant pour obtenir un matériau dense. Si pour un frittage à 390°C , il semble opportun de fritter la poudre sous une pression minimale de 20

MPa pour améliorer la valeur de la densité des matériaux, pour un frittage à 300°C, une augmentation de la pression appliquée, même si elle l'améliore, n'affecte que très modérément la valeur de la densité relative. On peut en conclure que pour une valeur de frittage de 300°C, l'effet de la température sur les grains de la poudre n'est pas assez important pour permettre leur déformation complète sous l'effet de la pression et ainsi améliorer leur réactivité et conduire à une densification totale du matériau final.

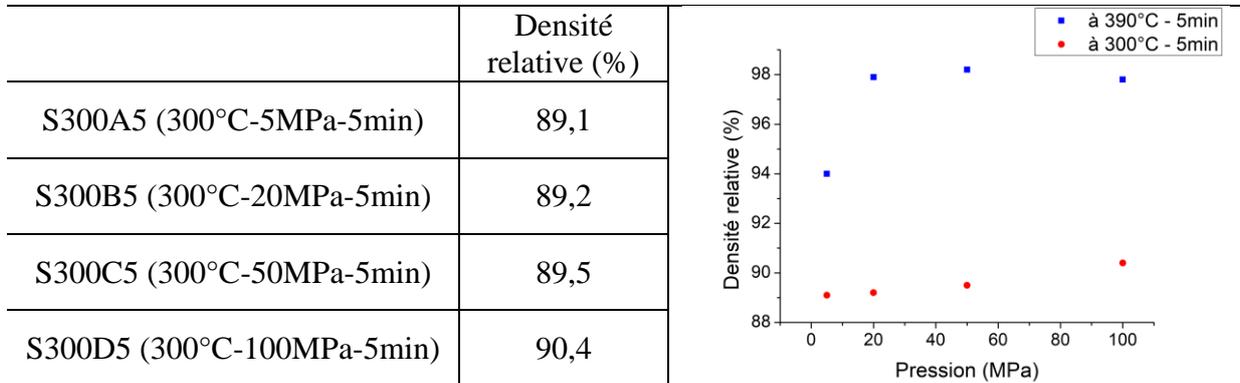


Tableau 4.7 - Effet de la pression à 300°C et à 390°C pendant 5 min sur la densité du matériau fritté

II.3.2.2- Caractérisation microstructurales et thermogravimétriques

L'analyse des diffractogrammes (figure 4.22) et des thermogrammes (figure 4.23) montre que l'ensemble des échantillons frittés à 300°C sont monophasés et constitués de la phase Ag_3Sn . Tout comme dans les cas précédents, les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques de la variété allotropique orthorhombique et les thermogrammes indiquent la présence d'une seule température de fusion à 480°C, température de fusion de la phase Ag_3Sn .

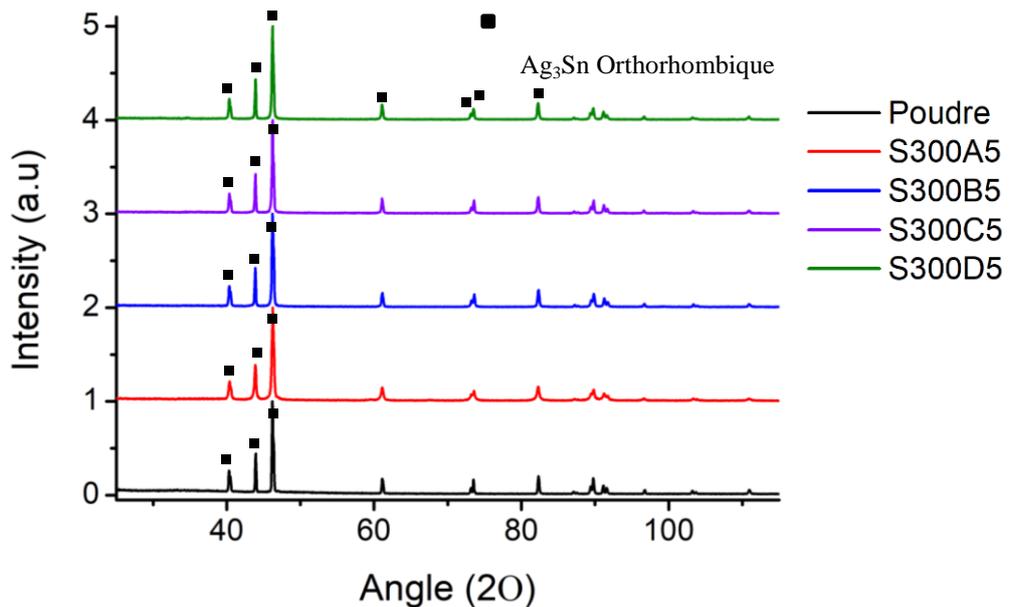


Figure 4.22 - Diffractogrammes des massifs S300A5, S300B5, S300C5 et S300D5

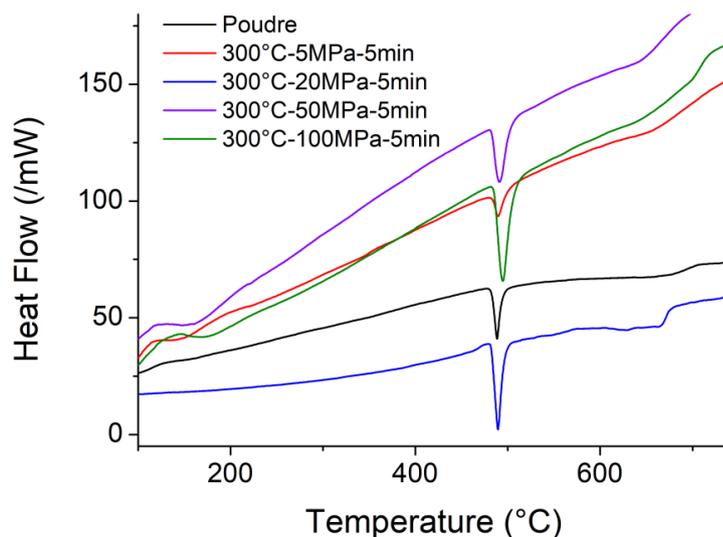


Figure 4.23 - Thermogrammes des massifs S300A5, S300B5, S300C5 et S300D5

Pour chaque échantillon, la taille des cristallites a été calculée par un affinement de Rietveld des diffractogrammes obtenus. Comme dans le cadre des études précédentes, on constate que le frittage a pour conséquence de diminuer drastiquement la taille des cristallites. On passe d'une taille de 524 nm pour la poudre à des tailles comprises entre 98 et 165 nanomètres pour les matériaux frittés. Tout comme pour l'étude réalisée à 390°C, on constate que le fait d'appliquer une pression supérieure à 20 MPa lors du frittage ne semble pas affecter la valeur de la taille des cristallites (160 nm est une valeur limite de cette taille).

	Orthorhombique						
	L(nm)	Paramètres de mailles (Å)			Facteurs de reliabilité		
		a	b	c	Sigma	Rwp	Rexp
Poudre Ag_3Sn	524	5,9664 (2)	4,7808 (4)	5,1829 (3)	1,15	11,66	10,12
S300A5 (300°C-5MPa-5min)	98	5,9697 (1)	4,7817 (5)	5,1889 (4)	1,15	10,45	8,9
S300B5 (300°C-20MPa-5min)	160	5,9658 (4)	4,7802 (1)	5,1806 (6)	1,15	11,18	9,68
S300C5 (300°C-50MPa-5min)	165	5,9643 (2)	4,7819 (2)	5,1805 (3)	1,3	12,9	9,9
S300D5 (300°C-100MPa-5min)	161	5,966 (5)	4,7808 (6)	5,1815 (4)	1,16	11,3	9,69

Tableau 4.8 - Effet de la pression de frittage à 300°C-5min sur la taille moyenne des cristallites

Par ailleurs, on constate que tout comme les valeurs des densités, les valeurs des tailles de cristallites des matériaux frittés à 300°C sont inférieures à celles des matériaux frittés à 390°C (à pression appliquée équivalente). Cette remarque montre également que les matériaux obtenus n'ont pas atteint leur état « d'équilibre structurel » et qu'une augmentation d'un des paramètres de frittage (température et/ou pression) leur permet d'augmenter la valeur de leur densité à la qualité de leur état cristallin.

Les micrographies obtenues par imagerie MEB des échantillons frittés à 300°C sont présentées dans la figure 4.24. Une première observation des états de surface des échantillons confirme que le taux de porosités diminue avec l'augmentation de la pression de frittage. Pour une pression appliquée de 5 MPa, l'analyse de l'état de surface des échantillons révèle la présence d'un grand nombre de porosités ouvertes. La taille de ces porosités est assez importante comparée à celle de la taille des grains. On constate également que ce taux de porosité diminue avec une augmentation de la valeur de la pression appliquée.

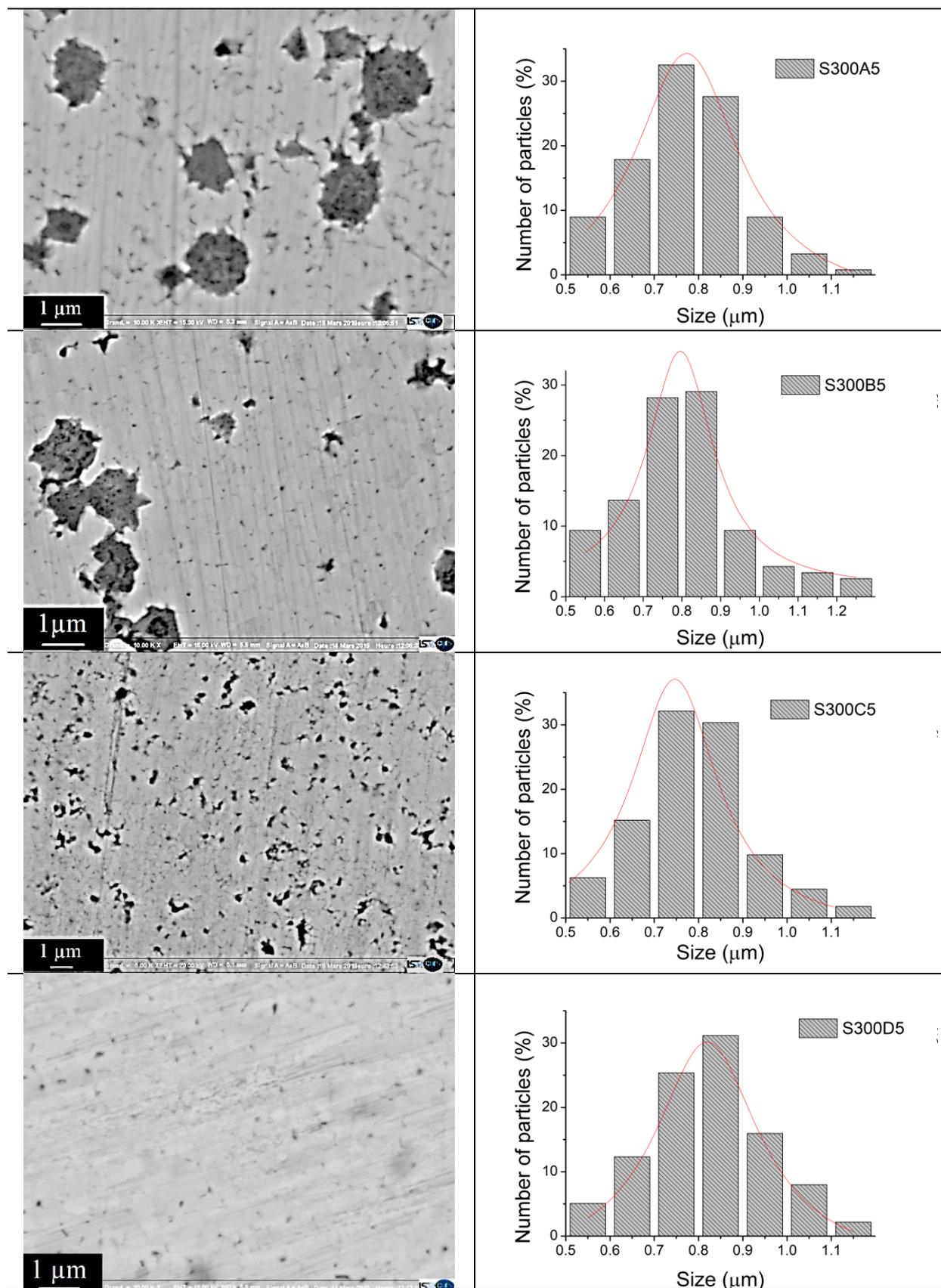


Figure 4.24 - Images MEB et taille des grains des échantillons S300A5, S300B5, S300C5 et S300D5

La taille des grains des échantillons frittés à 300°C a été mesurée à partir des micrographies MEB. Les résultats obtenus sont présentés Tableau 4.9. On constate que la taille des grains est très peu affectée par l'étape de frittage et par l'augmentation de la pression appliquée lors de cette même étape. On remarque juste une légère augmentation de 773 nm (5 MPa) à 820 nm (100 MPa). Ce résultat est cohérent avec les remarques faites précédemment et se justifie par le fait que l'état de densité maximum du matériau n'a pas été atteint. Généralement, l'étape de croissance des grains est une étape qui fait suite à celle de densification lorsque les conditions de frittage le permettent. Enfin, si l'on compare taille de cristallite et taille des grains pour un même échantillon, on peut conclure que les grains de ces échantillons sont poly-cristallins.

Echantillon et paramètres	Taille des grains (μm)
Poudre Ag_3Sn	0,658
S300A5 (300°C-5MPa-5min)	0,773
S300B5 (300°C-20MPa-5min)	0,796
S300C5 (300°C-50MPa-5min)	0,790
S300D5 (300°C-100MPa-5min)	0,820

Détails du graphique : L'axe des ordonnées est 'Taille des grains (μm)' allant de 0,4 à 1,0. L'axe des abscisses est 'P (MPa)' allant de 0 à 100. Les données sont : Poudre (0 MPa, 0,658 μm), 5 MPa (0,773 μm), 20 MPa (0,796 μm), 50 MPa (0,790 μm), 100 MPa (0,820 μm). Des barres d'erreur sont indiquées pour les points de données.

Tableau 4.9 - Effet de la pression de frittage à 300°C - 5min sur la taille moyenne des grains

II.3.3- Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la pression appliquée sur la matrice lors du frittage pour une température de frittage et un temps de palier fixes. Pour réaliser cette étude deux séries d'expérimentations ont été menées. Une première série a été réalisée à 390°C, température déterminée par atteindre une densification totale, et une autre à 300°C.

Les analyses de l'ensemble des échantillons menées par diffraction aux rayons X et par thermogravimétrie ont confirmé que l'ensemble des échantillons restait monophasé après frittage et correspond à la phase Ag_3Sn orthorhombique. Dans chaque cas, les cristallites de la poudre initiale semblent s'être « fragmentées » suite au frittage puisque leur taille diminue drastiquement lors de cette étape.

En fonction de la température à laquelle les expérimentations ont été menées, deux types d'évolution microstructurales ont été observés. En ce qui concerne la série de frittage à 390°C, on constate une forte évolution de la microstructure des échantillons lorsque la pression appliquée passe de 5MPa (*densité : 94%, taille cryst. : 102nm, taille grains : 1,32 μm*) à 20 MPa (*densité : 97,9%, taille cryst. : 301 nm, taille grains : 1,73 μm*). Pour des valeurs de la pression appliquée supérieures à 20 MPa (50 et 100 MPa) plus aucune modification significative des caractéristiques microstructurales des échantillons n'est observée. A contrario, en ce qui concerne les expérimentations menées à 300°C, on constate qu'une augmentation de la pression a pour conséquence d'augmenter très légèrement et de manière régulière la taille des cristallites (98 nm sous 5 MPa à 161 nm sous 100 MPa), la taille des grains (773 nm sous 5 MPa à 820 nm sous 100 MPa) et la densité relative (89,1% sous 5 MPa à 90,4% sous 100 MPa) des échantillons. Dans ce cas de figure également, on remarque que pour des pressions appliquées d'une valeur supérieure à 20 MPa (densité :

89,2%, taille cryst. : 162nm, taille grains : 796 nm) il n'y a pas de forte évolution microstructurale des échantillons. Ces résultats montrent donc que, quel que soit la température de frittage, s'il semble avantageux de fritter la poudre d' Ag_3Sn sous une pression de 20 MPa afin d'améliorer la densité, la taille des cristallites ainsi que celle des grains, il n'est pas nécessaire d'exercer sur la poudre des pressions à des valeurs plus élevée que celle-ci lors du frittage pour améliorer les caractéristiques microstructurales des matériaux massifs élaborés.

De cette étude nous pouvons déduire que le facteur prépondérant pour densifier la poudre d' Ag_3Sn est bien la température et qu'une augmentation de la pression appliquée lors du frittage au-delà de 20 MPa ne permet pas d'améliorer fondamentalement les caractéristiques microstructurales des échantillons élaborés. Il a également été établi que la valeur de la rampe de montée en température lors du cycle de frittage pouvait influencer la cinétique de frittage de la poudre d' Ag_3Sn mais qu'elle avait une incidence négligeable sur la microstructure du matériau massif élaboré.

II.4- Influence du temps de palier de frittage sur les propriétés microstructurales des massifs de composition Ag_3Sn .

Afin d'éprouver l'influence du temps de palier de frittage sur la microstructure des matériaux massifs deux expérimentations ont été menées en parallèle. D'une part, des poudres de composition Ag_3Sn ont été frittés à 300°C sous une pression appliquée de 20 MPa pendant des temps de palier de 5 min. (S300B5) et 10 min. (S300B10), d'autre part un autre lot de poudre de la même composition a été fritté à 390°C, toujours sous une pression appliquée de 20 MPa pendant des temps de palier de 5 min. (S390B5) et 15 min (S390B15).

Les diffractogrammes et les thermogrammes des échantillons obtenus sont présentés (figures 4.25 et 4.26). Ils confirment que tous les échantillons sont monophasés après frittage et correspondent à la phase Ag_3Sn orthorhombique.

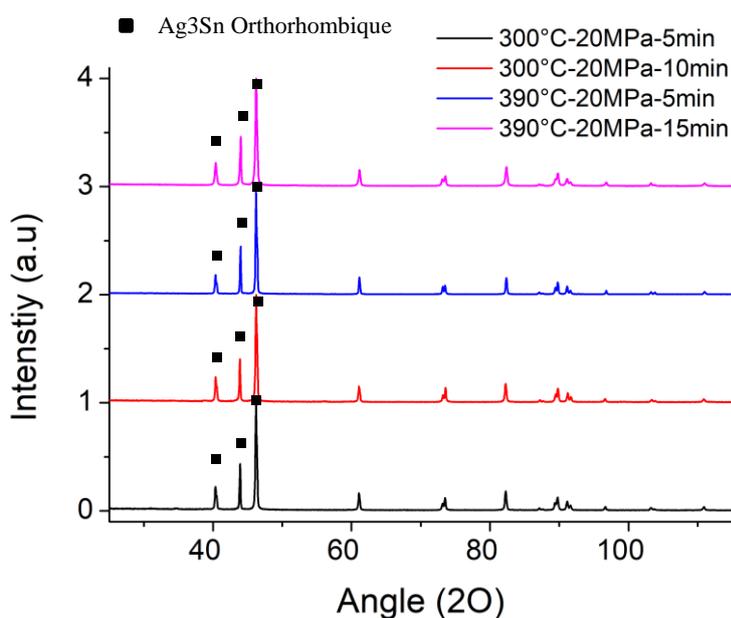


Figure 4.25 - Diffractogrammes des massifs S390B5, S390C5 et S390D5

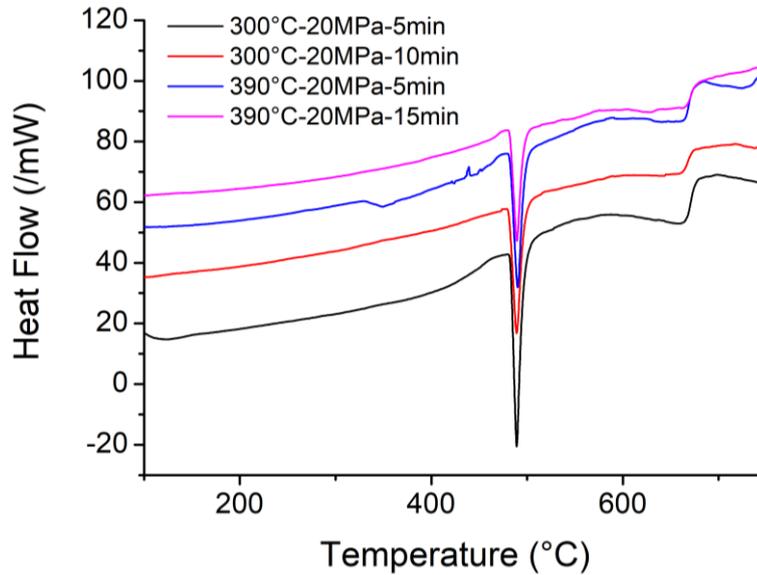


Figure 4.26 - Thermogrammes des massifs S390B5, S390C5 et S390D5

Comme le montre le tableau 4.10, une augmentation du temps de palier se traduit par une faible augmentation de la taille des cristallites. En effet, pour un frittage à 300°C sous une pression de 20 MPa, une augmentation du temps de palier de 5 à 10 minutes occasionne une augmentation de la taille des cristallites de 11%. De même, pour un frittage à 390°C pour une pression appliquée de 20 MPa, une augmentation du temps de palier de 5 à 15 minutes se traduit par une augmentation de la taille des cristallites de 7%.

	Orthorhombique						
	L(nm)	Paramètres de mailles (Å)			Facteurs de reliabilité		
		a	b	c	Sigma	Rwp	Rexp
Poudre Ag ₃ Sn	524	5,9664 (2)	4,7808 (4)	5,1829 (3)	1,15	11,66	10,12
S300B5 (300°C-20MPa-5min)	160	5,9658 (4)	4,7802 (1)	5,1806 (6)	1,15	11,18	9,68
S300B10 (300°C-20MPa-10min)	167	5,9660 (3)	4,7808 (2)	5,1811 (5)	1,32	11,39	9,74
S390B5 (390°C-20MPa-5min)	301	5,9692 (3)	4,779 (2)	5,1852 (3)	1,49	7,95	5,31
S390B15 (390°C-20MPa-15min)	323	5,9685 (1)	4,7784 (3)	5,1845 (4)	1,16	11,3	9,69

Tableau 4.10 - Effet du temps de palier sur la taille des cristallites

Les micrographies obtenues par MEB des échantillons sont présentées (figure 4.27). Elles montrent, en ce qui concerne les matériaux frittés à $390^{\circ}C$, que la taille moyenne des grains n'est pas affectée par l'augmentation du temps de palier. Elle reste toujours voisine de $1,70 \mu m$. Si elle améliore l'état de cristallinité des grains, une augmentation du temps de palier ne semble donc pas impacter dans un sens ou l'autre la nature de la microstructure des échantillons.

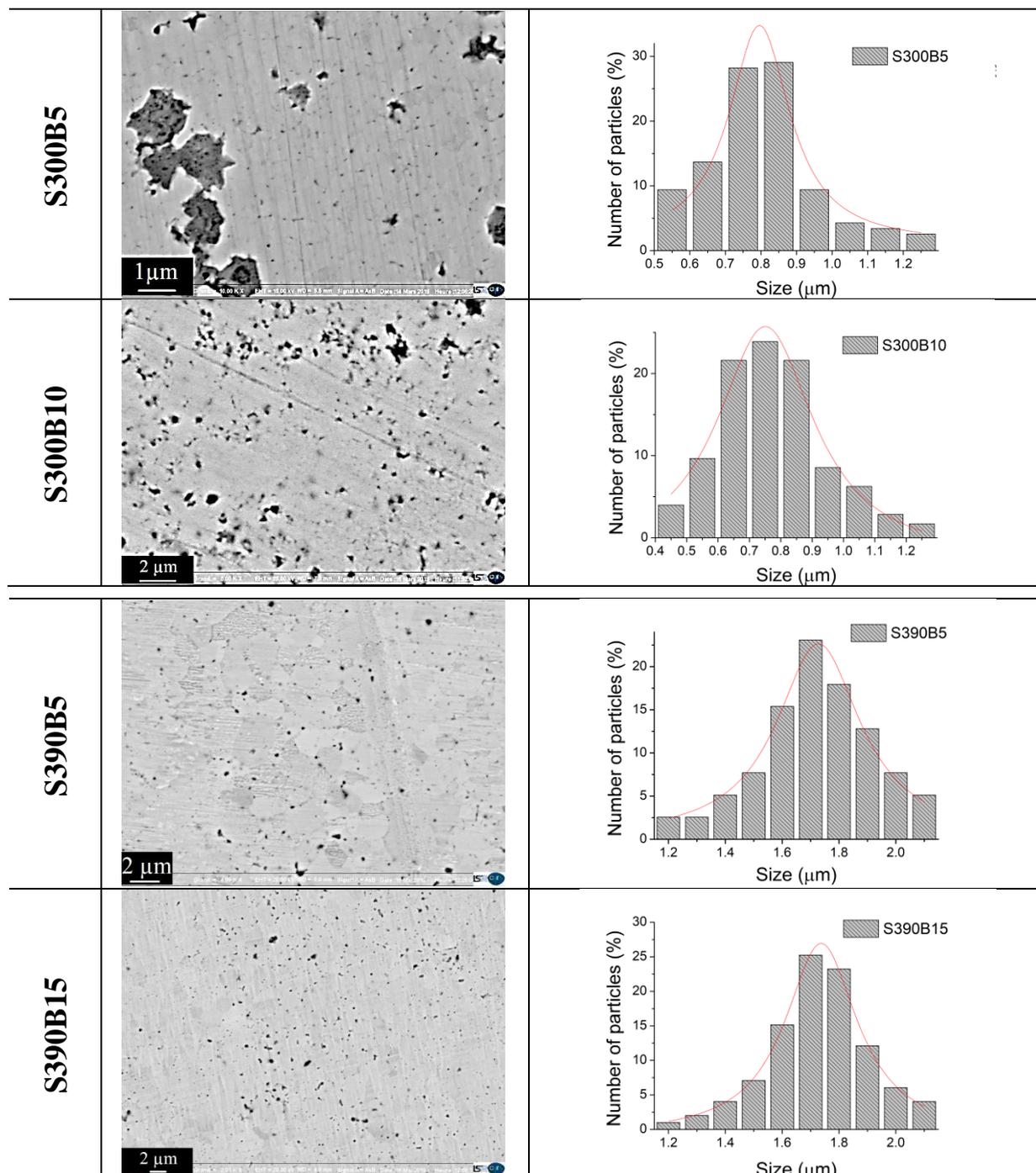


Figure 4.27 - Images MEB et taille des grains des échantillons S300B5, S300B10, S390B5 et S390B15

Considérant les matériaux frittés à 300°C, une augmentation du temps de palier du frittage semble occasionner une diminution du taux de porosités à la surface de l'échantillon ce qui ne se traduit pas de manière flagrante par une augmentation de la valeur de la densité relative (tableau 4.11).

Les densités relatives des échantillons sont présentées au tableau 4.11. Les résultats obtenus montrent que le temps du palier a peu d'influence sur la valeur de la densité du matériau lorsque le palier est supérieur à 5 min. D'une manière générale, un temps de frittage supérieur à 5 min ne semble pas contribuer au renforcement du phénomène de densification des massifs, d'où une variation très faible des valeurs de densité relative mesurées : on observe une augmentation de 0,3 % de la densité pour un passage du temps de palier de 5 à 15 min dans le cadre du frittage à 390°C.

Échantillon	Densité relative (%)
S390B5 (390°C-20MPa-5min)	97,9
S390B15 (390°C-20MPa-15min)	98,2
S300B5 (300°C-20MPa-5min)	89,2
S300B10 (300°C-20MPa-15 min)	89,9

Tableau 4.11 - Effet du temps de palier sur la densité relative du matériau fritté

II.4.3- Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie des cycles de frittage permettant de comparer l'influence du temps de palier sur la microstructure des échantillons. Les microstructures des échantillons frittés à 300°C pendant 10 min (S300B10) et à 390°C pendant 15 min (S390B15) ont été comparées à celles des échantillons frittés pour des mêmes températures mais pour des temps de palier de 5 min (respectivement S300B5 et S390B5).

Les analyses par diffraction aux rayons X et par thermogravimétrie confirment que la phase Ag_3Sn orthorhombique est la seule phase présente pour tous les échantillons après frittage. Il a été montré qu'un temps de palier plus long engendrait une légère augmentation de la taille des cristallites (de l'ordre de 7 à 11 %) mais n'avait pas d'effet notable sur la taille des grains, ni sur la valeur de la densité du matériau massif élaboré.

Au final, une augmentation du temps de palier lors du cycle de frittage ne semble pas apporter de modification au niveau de la microstructure des échantillons. On observe une légère amélioration du taux de cristallinité des grains (qui reste toutefois poly-cristallin). Il ne faut cependant pas minimiser ce résultat car cette amélioration du taux de cristallinité peut permettre une amélioration des propriétés de transport du matériau massif élaboré.

II.5- Conclusion: synthèse des différents résultats

Il ressort clairement de cette étude que le paramètre majeur à l'origine des phénomènes de densification de la poudre d' Ag_3Sn est la température de frittage. Une valeur de la température frittage de 390°C semble être la valeur optimum pour assurer au matériau

final une densité proche de 100%. Une température de 300°C conduit vers un matériau dont la densité relative avoisine les 90%. Il a également été constaté qu'une pression appliquée de 20 MPa pendant le cycle de frittage et un temps de palier de 5 minutes permettaient d'optimiser la microstructure des échantillons. Enfin, la programmation d'une rampe de montée en température plus rapide, de l'ordre de 300°C/min, permet d'améliorer la cinétique de frittage des poudres mais ne semble pas influencer sur la microstructure des matériaux massifs élaborés.

La figure 4.28 représente l'évolution de la valeur de la taille moyenne des grains en fonction de la valeur de la densité relative. La valeur de la taille des grains atteint une valeur limite d'environ 1,7 μm pour des valeurs de densité relative proches de 100% ($\approx 98\%$). La valeur de la taille des grains semble varier de manière linéaire avec la valeur de la densité relative.

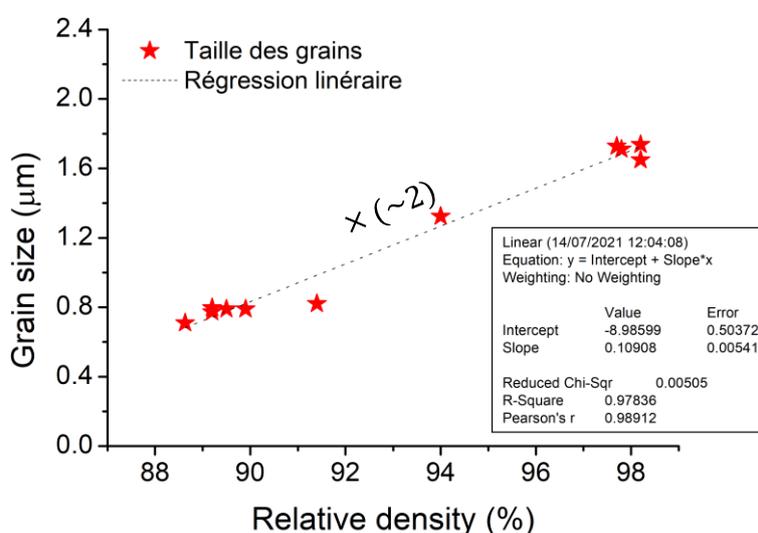


Figure 4.28 - Taille moyenne des grains en fonction de la densité relative

III- PARTIE 2: Propriétés de structure et de conduction des massifs (propriétés vs microstructure)

III.1- Micro-dureté

III.1.1- Résultats expérimentaux

Les mesures réalisées dans le cadre de cette étude ont pour objectif d'évaluer les variations de la dureté Vickers des échantillons en fonction de leur microstructure, et plus précisément en fonction de leur densité, de la taille de leurs grains mais aussi de leur taux de porosité (ouverte et fermée). Sur la figure 4.29, sont tracées les évolutions de la dureté Vickers des échantillons en fonction de la valeur de leur densité relative et de leur taille de grains. Nous remarquons que la dureté augmente avec la valeur de la densité relative et de la taille des grains des échantillons. Deux types de comportement sont constatés. Dans un premier temps, une dureté

de 47 HV est mesurée pour l'échantillon de densité relative égale à 88,6%. Pour la plage de densité relative comprise entre 88 et 90 %, la dureté augmente brusquement (1^{er} saut par rapport à 88,6%) pour atteindre des valeurs proches les unes des autres et se situant entre 140 et 150 HV. Pour des valeurs de densité relative comprises entre 90% et 100%, les valeurs de la dureté semblent varier de manière linéaire avec la densité relative des matériaux ou bien encore la valeur de la taille de leurs grains. : 171 HV à 94,0 % et des valeurs d'environ 190 HV pour 97,7 , 98,2 et 97,8 % (avec un maximum de 192 HV).

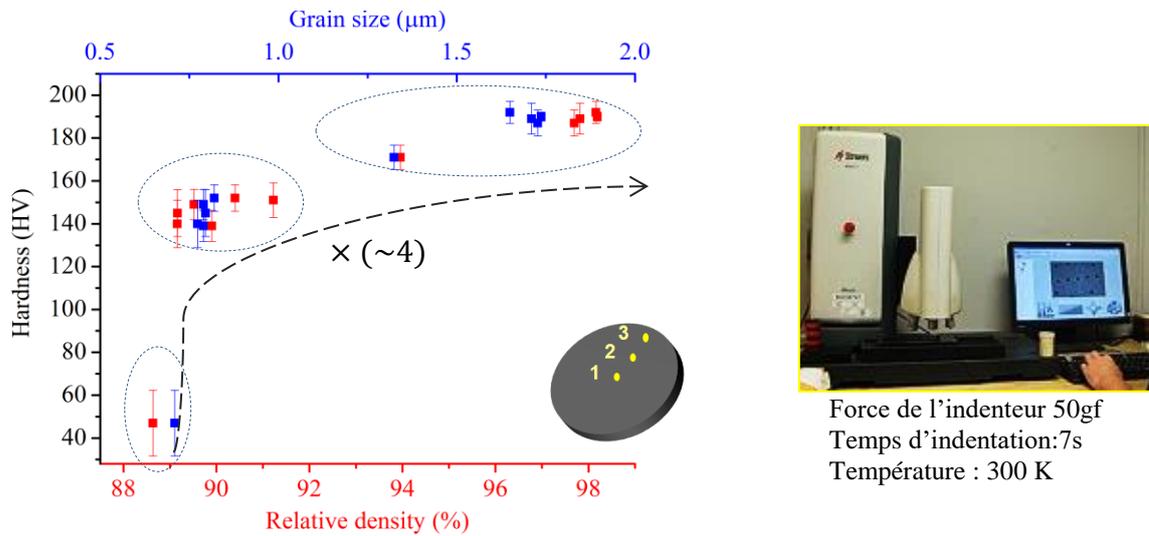


Figure 4.29 - Microdureté en fonction de la densité relative et de la taille des grains

Les valeurs de la micro-dureté des échantillons (en HV et en GPa) sont présentées dans le tableau 4.12. Celles des échantillons les plus denses (S390B5, S390C5, S390D5 et S390B15) sont proches de 1,9 GPa et des valeurs citées dans la littérature pour l'IMC Ag_3Sn (1,42 GPa [Gho04]; 2,9 GPa [CVA+03]; 3 GPa [Feu16]). L'écart entre ces différentes valeurs peut être dû à la variation de la charge appliquée pour réaliser la mesure. La valeur est plus grande quand la valeur de la charge appliquée est plus faible [Gho04]. Dans cette étude la charge appliquée est égale à 50 g (490,6 mN).

	Dr (%)	H (HV)	H(GPa)	E(GPa)	C (m) $\times 10^{-6}$	K_{IC}
S440B0	84,1	40,9 \pm 10.1	0,3923	57,091	48,6	0,791
S200B5	88,6	47,2 \pm 15.3	0,4609	63,506	44,4	0,881
S300A5	89,1	140,1 \pm 11.1	1,373	64,305	25,7	1,166
S300B5	89,2	150,6 \pm 10.9	1,471	64,366	24,9	1,182
S300B10	89,9	139,6 \pm 7.2	1,363	65,371	25,9	1,167
S300C5	89,5	149,3 \pm 7.1	1,461	64,826	24,8	1,197
S300D5	90,4	152,0 \pm 6.2	1,491	66,089	24,6	1,211
S350B5	91,2	151,2 \pm 8.1	1,481	67,240	24,6	1,226
S390A5	94,0	171,8 \pm 5.7	1,677	71,280	23,0	1,312
S390B5	97,7	187,5 \pm 6.0	1,834	76,648	22,2	1,372
S390B15	98,2	190,8 \pm 2.1	1,863	77,316	22,0	1,386
S390C5	98,2	192,0 \pm 5.1	1,883	76,793	21,9	1,383
S390D5	97,8	189,7 \pm 7.2	1,854	77,363	22,1	1,380

Tableau 4.12 - Calcul des ténacités des massifs Ag_3Sn

Sur la figure 4.30 sont présentées à titre d'exemple les empreintes après indentation des trois échantillons de densité relative 88,6 ; 94,0 et 98,2 %.

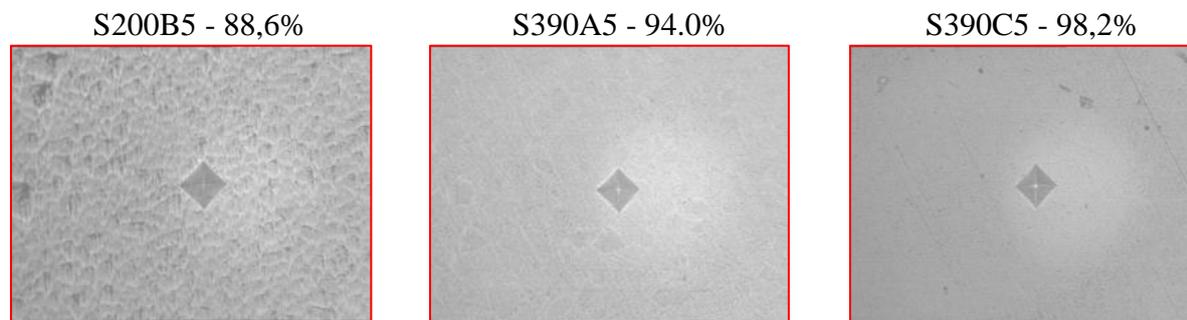


Figure 4.30 - Les empreintes des indents pour différents états de surface

Pour l'ensemble des échantillons réalisés dans le cadre de cette étude, les empreintes obtenues ne présentent pas de fissurations à l'extérieur de la zone d'indentation. Il est alors possible de calculer la ténacité via l'équation 4.1 [ACL+81, Gho04, YM17, BX03, Los13]. Pour chaque échantillon, la distance des diagonales de l'empreinte a été mesurée. Le module d'Young E a été calculé suivant les modèles de Ramakrishnan et d'Ondracek (tableau 4.13) [MGC+15, KHP10, RA90, Sio19]. Ce calcul théorique permet d'estimer la valeur de la ténacité des échantillons.

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{F}{C^{3/2}} \right) \quad \text{Équation 4.1}$$

Avec 'E' le module d'Young (GPa), 'H' la dureté (GPa), 'F' la charge appliquée (N) et 'C' la longueur mesurée (m) du centre à l'extrémité de l'empreinte.

	Porosité $p \in [0 - 1]$	Coefficient de Poisson $\nu = \frac{\nu_m + \frac{3}{4}p - \frac{7}{4}p\nu_m}{1 + 2p - 3p\nu_m}$	Modèle de Ramakrishnan $E = \frac{(1-p)^2}{1+p(2-3\nu)} E_m$	Modèle de Ondracek $E = \frac{3(3-5p)(1-p)}{9-p(9.5-5.5\nu_m)} E_m$
S440B0	0,159	0,332	48,615	57,091
S200B5	0,114	0,330	56,315	63,506
S300A5	0,108	0,331	57,329	64,305
S300B5	0,108	0,331	57,408	64,366
S300B10	0,101	0,332	58,704	65,371
S300C5	0,104	0,331	57,999	64,826
S300D5	0,096	0,333	59,643	66,089
S350B5	0,088	0,334	61,170	67,240
S390A5	0,060	0,339	66,750	71,280
S390B5	0,023	0,346	74,707	76,648
S390C5	0,0184	0,346	75,742	77,316
S390D5	0,022	0,346	74,932	76,793
S390B15	0,018	0,347	75,815	77,363

* ν_m : Coefficient de poisson de l' Ag_3Sn_{bulk} ; E_m : Module d'Young de l' Ag_3Sn_{bulk}

Tableau 4.13 - Calcul du module d'Young avec les modèles de Ramakrishnan et de Ondracek

Comme le montre le tableau 4.12, le module d'Young évolue de la même façon que la microdureté des échantillons, à savoir qu'il augmente avec la densité du matériau fritté [Sio14, MGC+15, Sio18]. « E » est égal à 63,5 et 76,8 GPa pour S200B5 (dr = 88%) et S390D5 (dr = 97,8%). Ce résultat est cohérent avec la valeur de « E » donné dans la littérature pour $\text{Ag}_3\text{Sn}_{\text{bulk}}$ qui est proche de 80 GPa (81,4 GPa [Gho04], 88 GPa [CVA+03], 71,2 [Sub72], 78,9 [DKC+03]).

A la lecture du tableau 4.12, On constate que les valeurs de la ténacité calculées sont comprises entre 0,79 et 1,38 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$. Ces valeurs sont très inférieures à la valeur de la ténacité de Ag_3Sn massif indiquée dans la littérature (10 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$) [Feu16]. A titre de comparaison, sont données ici des valeurs de la ténacité pour d'autres composés intermétalliques sous forme de matériaux denses: Cu_3Sn (1,7 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$), Cu_6Sn_5 (1,4 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$) et Ni_3Sn_4 (1,2 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$) [Gho04, BCL+03, LWK07].

III.1.2- Interprétation

L'analyse des propriétés mécaniques des échantillons est à relier à la nature de leurs propriétés microstructurales qui ont été présentées dans le cadre de la première section de ce chapitre.

La plus faible valeur mesurée de la dureté Vickers (47 HV) est obtenue pour l'échantillon présentant la plus faible valeur de la densité relative et une taille moyenne des grains de 0,71 μm , soit légèrement supérieure à celle de la poudre avant frittage (0,66 μm). Par ailleurs, la microscopie MEB a permis d'identifier à la surface de ce composé de nombreux canaux de porosités ouvertes. Une faible valeur de la densité relative associée à une croissance modérée de la taille des grains sont caractéristiques de la présence d'un grand taux de porosité fermée. Les conditions de frittage n'ayant pas permis une diffusion importante de la matière au sein du composé, les grains du matériau massif ne sont reliés entre eux que par des ponts de frittage naissants dont la solidité est toute relative ce qui explique un niveau de valeur très modéré de la dureté.

Les échantillons présentant des valeurs de la densité relative et de taille de grains légèrement supérieures (respectivement autour de 90 % et 0,81 μm) montrent des valeurs de la dureté beaucoup plus fortes. On constate que celle-ci a quasi triplé pour faire un bon de plus de 100 HV et atteindre des valeurs comprises entre 140 et 150 HV. S'il est possible que cette augmentation brutale de la dureté traduise la consolidation des ponts de frittage et l'apparition des premiers joints de grains, tenant compte de la faible évolution des valeurs de la densité, il est également envisageable que l'augmentation de la dureté trouve son explication dans le fait que les échantillons en question présentent des taux de porosité ouverte bien plus faibles que ceux possédant des densités relatives de 88%. Cette diminution du taux de porosité pourrait donc expliquer la forte augmentation de la dureté. Une autre piste serait qu'il existe une taille de grains « seuil » à partir de laquelle la dureté augmente considérablement.

A la lecture de la figure 4.28, on constate que pour des densités relatives comprises entre 90 et 98 %, respectivement des tailles de grains comprises entre 0,81 et 1,7 μm , la valeur de la dureté semble augmenter de manière linéaire. Lors de cette seconde phase la dureté passe de 150 à 171 puis à 190 HV pour des densités relatives respectivement de 90,4 à 94,0 et puis à

97,7 % (correspondant une évolution de la taille des grains respectivement de 0,8 à 1,3 puis à 1,7 μm). Le taux de porosité fermée étant proche pour des composés présentant des densités relatives comprises entre 97,7 et 98,2 % (les trois échantillons les plus denses), les valeurs de dureté obtenues varient ainsi légèrement autour de 190 HV (187, 192 et 189 HV pour respectivement des densités de 97,7 ; 98,2 et 97,8 %). Il a été montré précédemment (figure 4.28) que la densité et la taille des grains des échantillons semblaient liées et variaient de manière linéaire. De plus, pour des composés présentant des densités relatives supérieures à 90 %, les micrographies obtenues par imagerie MEB ont confirmé que le taux de porosité ouverte était alors fortement réduit. Il y a alors fort à penser que la diminution du taux de porosité ou/et le phénomène de croissance de grain sont à l'origine de cette évolution et sont les facteurs prépondérants gouvernant les valeurs de la dureté des échantillons.

En conclusion, la valeur de la dureté des massifs de composition Ag_3Sn présente une évolution en deux temps lorsque la densité et/ou la taille des grains augmentent. Dans un premier temps elle croît très fortement avec la formation et la croissance des ponts entre les particules pour atteindre une valeur « palier » voisine de 150 HV pour des valeurs de la densité relative de 90% et de la taille de grains d'environ égale à 0,8 μm . Lors d'une seconde phase, les échantillons réalisent un dernier « endurcissement » qui se traduit par une diminution du taux de porosité fermée (densité relative de l'ordre de 98%) et par une forte croissance des grains (1,7 μm). La dureté varie alors de manière linéaire avec l'augmentation de la densité et/ou de la taille des grains pour atteindre une valeur limite d'environ 190 HV, soit environ un rapport d'ordre 4 pour la dureté entre l'échantillon présentant une densité relative de 88,6 % et celui présentant une densité relative de 97,8%. Cette étude confirme que le taux de porosité fermée et la taille des grains sont les facteurs gouvernant la valeur de la dureté des échantillons.

III.2- Mesures thermiques

III.2.1- Résultats expérimentaux

Les techniques de préparation et les méthodes suivies pour mener les mesures de conduction thermique des échantillons sont décrites au chapitre II. Dans cette partie, sont présentées les mesures réalisées sur sept échantillons (tableau 4.14) afin de montrer l'effet de la température et de la pression de frittage, donc de la microstructure, sur l'évolution des propriétés de transport thermique des composés. Rappelons ici simplement que, comme vu au chapitre II, la conductivité thermique λ d'un matériau est déterminée par le calcul à partir de la mesure des trois grandeurs auxquelles elle est liée par la relation $\lambda_{(W.m^{-1}.K^{-1})} = \alpha \times \rho \times C_p$ avec α : diffusivité thermique (m^2/s) ; ρ : masse volumique (kg/m^3) et C_p : capacité thermique massique ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$).

La diffusivité thermique ' α ' est mesurée par la technique 'Flash Laser'. Sont présentées sur la figure 4.31, les courbes représentant l'évolution de la diffusivité thermique (en mm^2/s) en fonction de la température (in-situ entre 25 et 300°C) pour les différents échantillons. Les valeurs obtenues à 25, 100, 200 et 300°C sont également reportées dans le tableau 4.14. De manière générale, on remarque que la valeur de la diffusivité thermique augmente avec la

valeur de la densité des échantillons (et donc lorsqu'ils sont frittés à plus haute température, ou à plus haute pression pour une température égale). En effet, à température ambiante, la valeur de 'α' est égale à 34, 33 et 35 mm²/s (à titre comparatif $\alpha_{Ag3Sn} = 35,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ dans [Lis15]) pour des valeurs de la densité relative des composés respectivement de 97,9 ; 98,2 et 97,8 % (série High Relative Density ou HRD), soit une valeur de la diffusivité thermique environ 4,5 fois plus grande que celle de l'échantillon présentant une valeur de la densité relative de 88,6% ($\alpha = 7,8 \text{ mm}^2/\text{s}$). Cet écart entre les valeurs de la diffusivité thermique des composés diminue lorsque la température augmente. Cette diminution des écarts est principalement due à la diminution de la valeur de la diffusivité thermique (à partir de 100°C) des trois échantillons les plus denses (97,8 ; 97,9 et 98,2 %) quand la température augmente. Pour les trois échantillons les moins denses (série Low Relative Density ou LRD), les variations de la valeur de la diffusivité thermique en fonction de la température sont relativement faibles. De plus, elles restent constantes en fonction de la température autour de 7,5; 10 et 12 mm²/s pour les échantillons présentant respectivement des valeurs de la densité relative de 88,6 ; 89,2 et 90,4%. Un comportement singulier a été observé pour l'échantillon dont la valeur de la densité relative est égale à 94,0 % (S390A5). La diffusivité thermique de ce dernier diminue au début de chauffage puis présente une légère augmentation entre 150 et 300°C ce qui rapproche les valeurs de la diffusivité du comportement des échantillons HRD.

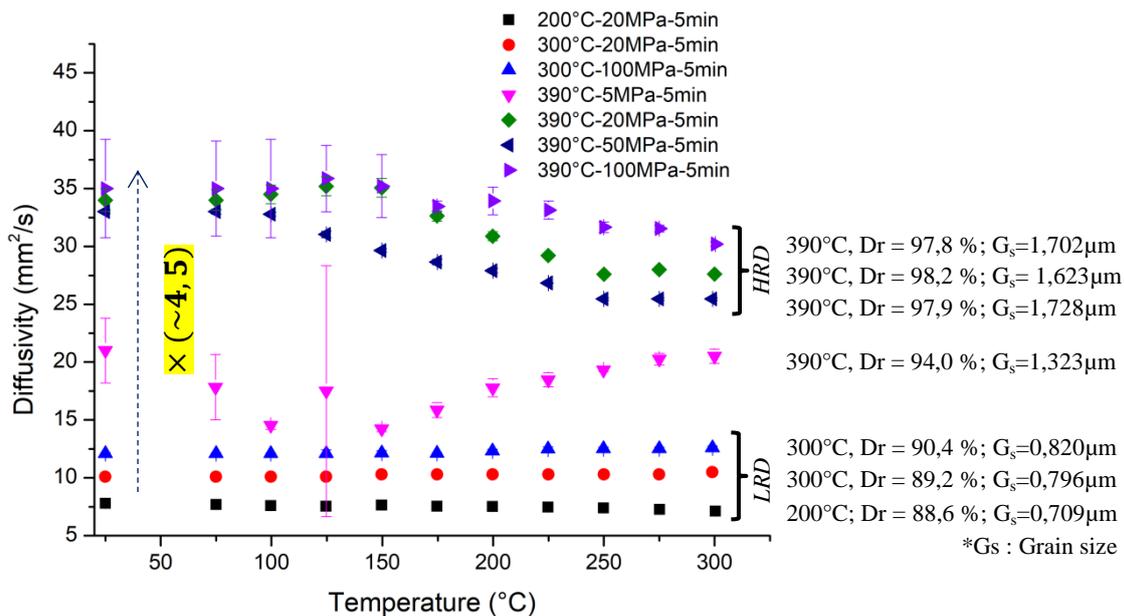


Figure 4.31 - Mesures de diffusivité thermique en température. Effet de la microstructure

La figure 4.32 confirme que la diffusivité thermique a tendance à augmenter linéairement avec la densité, et donc avec la taille des grains des échantillons. On peut facilement apprécier ici la différence de dispersion en température entre les valeurs de la diffusivité des échantillons à faible densité par rapport à ceux à haute densité cela étant strictement lié au comportement en température reporté dans le paragraphe précédent (figure. 4.31).

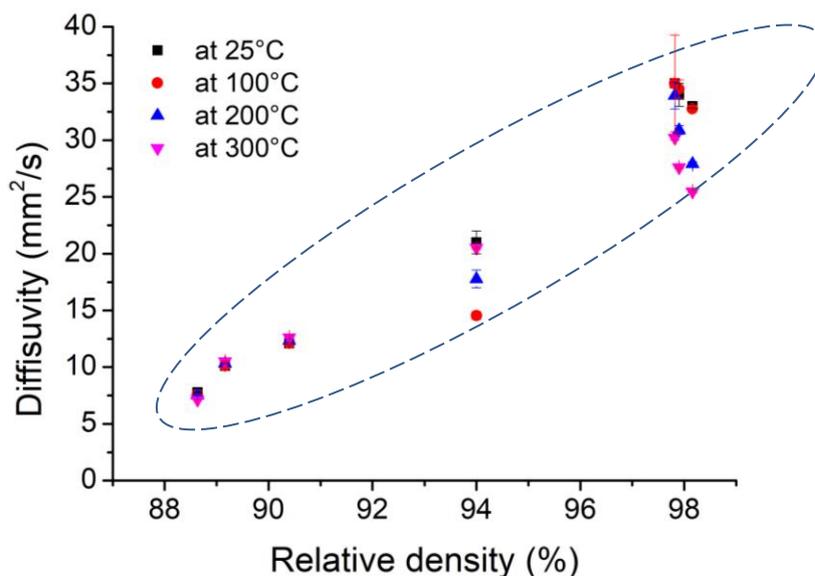


Figure 4.32 - Diffusivité thermique en fonction de la densité relative de l'échantillon pour différentes températures

Echantillon	Dr (%)	Taille des grains (μm)	Diffusivité (mm^2/s) à 25°C	Diffusivité (mm^2/s) à 100°C	Diffusivité (mm^2/s) à 200°C	Diffusivité (mm^2/s) à 300°C
S200B5	88,6	0,709	7,8	7,6	7,5	7,1
S300B5	89,2	0,796	10,1	10,1	10,3	10,5
S300D5	90,4	0,820	12,1	12,1	12,3	12,6
S390A5	94,0	1,323	21,0	14,5	17,8	20,5
S390B5	97,9	1,728	34,0	34,5	30,9	27,6
S390C5	98,2	1,623	33,1	32,8	27,9	25,5
S390D5	97,8	1,702	35,0	35,0	33,9	30,2

Tableau 4.14 - Mesures de la diffusivité thermiques à 25, 100, 200°C et 300°C

Dans ce qui suit, il a été choisi de considérer en première approximation que la valeur de la chaleur spécifique (C_p) de tous les composés était égale à une valeur unique de $233 \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$. Cette valeur correspond à la moyenne des « C_p » pour la composition « Ag_3Sn » à 25°C. Elle a été calculée en considérant que les capacités thermiques massiques de l'étain et de l'argent à 25°C sont respectivement 227 et 235 ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [Npn21a, Npn21b]. En utilisant les mesures de densité obtenues par pycnométrie, nous pouvons donc obtenir des valeurs calculées de la conductivité à 25, 100, 200 et 300°C. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 4.15. L'hypothèse est faite ici que les capacités thermiques massiques de ces deux métaux ne varient pas de façon appréciable dans l'intervalle de température étudié et qu'elles se combinent de manière linéaire pour la phase Ag_3Sn . La variation de λ observée est donc due à la variation de la diffusivité mesurée. Dans ce qui suit, une étude de la conductivité thermique λ en fonction de la température est proposée pour chaque échantillon.

III- Partie 2: Propriétés de structure et de conduction des massifs (propriétés vs microstructure)

Echantillon	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Capacité thermique massique Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .k ⁻¹) à 25°C	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .k ⁻¹) à 100°C	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .k ⁻¹) à 200°C	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .k ⁻¹) à 300°C
S200B5	8798	233	16,0	15,6	15,4	14,6
S300B5	8858	233	20,8	20,8	21,3	21,7
S300D5	8977	233	25,3	25,3	25,7	26,4
S390A5	9334	233	45,7	31,5	38,7	44,6
S390B5	9721	233	77,0	78,1	70,0	62,5
S390C5	9751	233	75,2	74,5	63,4	57,9
S390D5	9712	233	79,2	79,2	76,7	68,3

Tableau 4.15 - Mesures de conductivité thermique par approximation de Cp

Afin de vérifier notre hypothèse sur la capacité thermique massique et de réaliser des calculs plus précis de la conductivité thermique de nos matériaux, la capacité thermique massique des échantillons S300B5, S390A5 et S390B5 a également été mesurée. Après correction, les nouvelles valeurs de la conductivité thermique pour ces trois échantillons sont montrées dans le tableau 4.16.

Echantillon	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Capacité thermique massique Cp (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)				Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .k ⁻¹)			
		25°C	100°C	200°C	300°C	25°C	100°C	200°C	300°C
S300B5	8858	0,228	0,238	0,239	----	20,40	21,29	21,81	----
S390A5	9334	0,275	0,269	0,277	0,272	53,90	36,51	45,97	52,05
S390B5	9721	0,270	0,280	0,295	0,301	89,24	93,90	88,57	80,76

Tableau 4.16 - Mesures de conductivité thermique après mesures de Cp

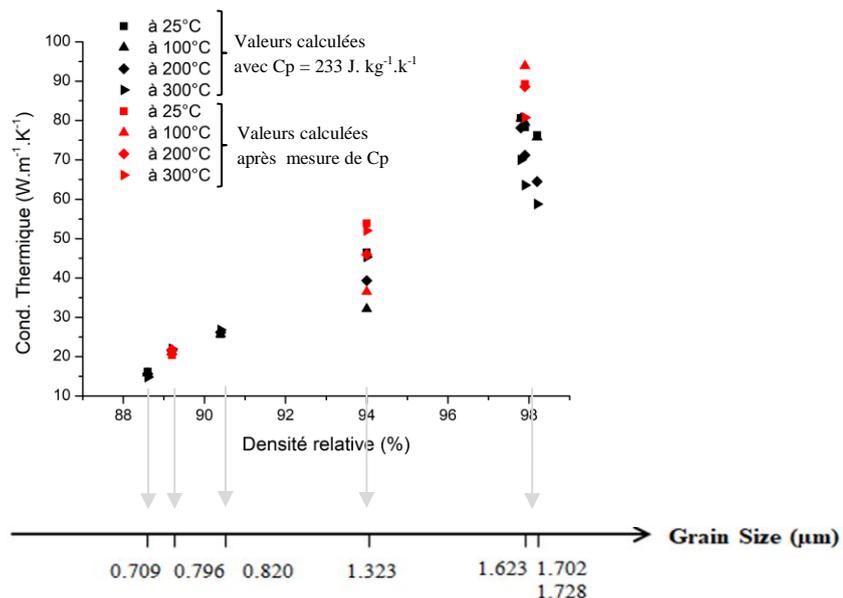


Figure 4.33 - Conductivité thermique (valeurs approximatives et réelles) en fonction de la densité relative pour différentes températures de chauffage

D'après la figure 4.33, nous remarquons que la valeur de ' λ ' a la même tendance en fonction de la densité relative et/ou de la taille des grains pour les cas où la capacité thermique massique a été calculée ou mesurée. En effet, ces valeurs sont identiques pour l'échantillon présentant une densité relative faible ($\leq 91\%$) et elles sont sous-estimées dans le cas du calcul pour les échantillons à plus haute densité relative ($> 94\%$).

III.2.2- Interprétation des résultats

À la lecture du tableau 4.16, on remarque que les valeurs de densité relative et des capacités thermiques massiques déterminées dans le cadre de cette étude sont en bonne adéquation avec les données des éléments et de la littérature [$0,222 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 9630 Kg.m^{-3} dans LKB+17].

Dans tous les cas de figure, les masses volumiques des échantillons sont bien comprises entre celle de l'argent (10500 kg.m^{-3}) et celle de l'étain (7287 kg.m^{-3}) [Rsc21a, Rsc21b, The]. À 25°C , la valeur mesurée de la capacité thermique massique de l'échantillon fritté à 300°C sous une pression de 20 MPa (S300B5 ; $d_r = 89,2\%$; taille de grain = $0,71 \mu\text{m}$) est de $228 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est bien comprise entre celle de l'argent ($235 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et celle de l'étain ($227 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). En ce qui concerne les échantillons frittés à 390°C sous une pression de 5 MPa (S390A5) et 20 MPa (S390B5) on constate que les valeurs de C_p mesurées sont légèrement supérieures (275 et $270 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ respectivement) à celles attendues.

La faible valeur mesurée de la conductivité thermique pour l'échantillon fritté à 300°C sous une pression de 20 MPa (S300B5) ($20,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$ à 25°C), comparée à celle de l'étain ($41 \times 10^{-6} \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$) et celle de l'argent ($172 \times 10^{-6} \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$) [The21], est certainement majoritairement due à sa faible diffusivité ($10,1 \text{ mm}^2/\text{s}$ à 25°C) qui elle-même est à relier aux propriétés microstructurales de l'échantillon : faible valeur de la densité relative ($89,2\%$) et de la taille des grains ($0,71 \mu\text{m}$). Pour les mêmes raisons, les valeurs calculées de la conductivité thermique des échantillons frittés à 200°C sous 20MPa (S200B5 ; $d_r = 88,6\%$), et à 300°C sous 100MPa (S300D5 ; $d_r = 90,4\%$) sont relativement faibles (égales respectivement à $16,0$ et $25,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$ à 25°C).

À contrario, la valeur de la diffusivité mesurée pour l'échantillon fritté à 390°C sous 20 MPa (S390B5 ; $d_r = 97,9\%$; taille des grains = $1,73 \mu\text{m}$) est égale à $34 \text{ mm}^2/\text{s}$. Cette valeur est plus proche de la valeur de la diffusivité de l'étain (tout en restant inférieure) ($40 \text{ mm}^2/\text{s}$ [Eng21]). Cet échantillon est plus dense et présente des valeurs de C_p supérieures aux autres. La conséquence est que sa conductivité thermique (exemple $89,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$ à 25°C) est bien située entre celle de Sn ($67 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$ à 25°C) et celle de l'Ag ($420 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$ à 25°C [Tib21]). Le même comportement est observé pour les échantillons frittés à 390°C sous 50 MPa (S390C5 ; $d_r = 98,2\%$; taille de grain = $1,62 \mu\text{m}$) et 100 MPa (S390D5 ; $d_r = 97,8\%$; taille de grain = $1,70 \mu\text{m}$). Ces deux échantillons sont relativement denses et possèdent des valeurs de diffusivité thermique comparables à celle de celui fritté à 390°C sous 20 MPa (S390B5). Les valeurs de leurs conductivités thermiques mesurées se situent dans le même intervalle et sont égales respectivement à $76,5$ et $80,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$ à 25°C (à titre de comparaison $\lambda_{Ag_3Sn} = 76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans [Lis15]).

En guise de comparaison, sont présentés dans le tableau 4.17 les calculs de conductivité thermique pour différentes températures réalisés sur l'échantillon fritté à 300°C et sous une pression de 20 Mpa (S300B5 ; $d_r = 89,2\%$; taille de grain = $0,71 \mu\text{m}$).

Dans le cadre de cette étude, la masse volumique de l'échantillon a été mesurée par la méthode hydrostatique à 25 ; 100 et 200°C. Les valeurs obtenues (respectivement 9183, 9140 et 9079 Kg.m⁻³) sont supérieures à celles obtenues lorsque la densité de l'échantillon est mesurée par pycnométrie (8858 Kg.m⁻³ à 25°C). Cependant, cette variation a peu d'impact sur la valeur de conductivité thermique résultante (λ est égale à 21,1 contre 20,4 W.m⁻¹.k⁻¹ (25°C) ; à 23,1 contre 21,29 W.m⁻¹.k⁻¹ (100°C) et à 23,0 contre 21,81 W.m⁻¹.k⁻¹ à 200°C).

Echantillon	T(°C)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Capacité thermique massique Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	CTE (K ⁻¹)	Diffusivité thermique (10 ⁻⁶ .m ² .s ⁻¹)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .k ⁻¹)
Ag ₃ Sn (massif)	25	9183	228	/	10,1	21,1
	100	9140	238	20,6	10,6	23,1
	200	9079	239	21,5	10,6	23,0

Tableau 4.17 - Propriétés thermiques et masse volumique (obtenue par immersion) de S300B5 à 23, 100 et 200°C

Ces résultats montrent que, outre la composition chimique, la diffusivité thermique de ces échantillons dépend de leurs propriétés microstructurales et plus particulièrement de leur densité et de la taille de leurs grains. À titre d'exemple, à 25°C, la valeur de λ pour l'échantillon S390B5 ($d_r = 97,9\%$; taille de grain = 1,73 μm) est de 89,24 W.m⁻¹.k⁻¹. Elle est environ 3,5 fois plus grande que celle de S300B5 ($d_r = 89,2\%$; taille de grain = 0,71 μm) qui est de 20,40 W.m⁻¹.k⁻¹.

III.3- Mesures de résistivité électrique

III.3.1- Résultats

Pour étudier l'influence de la microstructure (densité relative, taille des grains) des échantillons sur leurs propriétés de transport électroniques, des mesures de résistivité électrique en fonction de la température des massifs d'Ag₃Sn ont été réalisées à l'aide d'un PPMS. Le mode de fonctionnement du PPMS est détaillé dans le chapitre II. Le tableau 4.18 présente les différentes valeurs de résistivité à 2 K (ρ_2) et à 400 K (ρ_{400}). Est également donnée la valeur du rapport de résistivité résiduelle (RRR), généralement défini comme le rapport entre la résistivité d'un matériau à température ambiante et celle à 0 K (où à 2 ou encore 4 K). Le RRR est un nombre sans unité obtenu grâce au rapport de deux valeurs de résistance. Un rapport de la résistance du matériau ou un rapport de la résistivité (1/conductivité) (voir équation) ont donc même signification. On s'affranchit ainsi de la forme et de la taille des échantillons et on peut comparer les valeurs obtenues de RRR des matériaux en discutant de leur variation en fonction de la microstructure. Dans cette étude, RRR est calculé comme étant le rapport entre ρ_{400} et ρ_2 .

$$\text{RRR} = \frac{\rho(400\text{K})}{\rho(2\text{K})} = \frac{\sigma(2\text{K})}{\sigma(400\text{K})} = \frac{R(400\text{K})}{R(2\text{K})} \quad \text{Équation 4.2}$$

On rappelle ici que dans le cas d'un métal massif monocristallin, libre de tout mécanisme de dispersion de la conduction électrique (impuretés, défauts, joints grains...), la résistivité attendue dans l'état fondamentale est nulle et donc la valeur de RRR infiniment grande.

III.3.2- Interprétation des résultats

L'évolution de la résistivité en fonction de la température pour chaque échantillon est représentée sur la figure 4.34. On constate que la résistivité électrique augmente quasi linéairement avec la température, confirmant ainsi le caractère métallique des échantillons [SO19, ASG+14]. D'après le tableau 4.18, la résistivité résiduelle $\rho(2K)$ (ou ρ_2) diminue d'une manière générale quand la densité augmente. À titre d'exemple, elle est égale à $1,508 \times 10^{-7}$ et à $0,350 \times 10^{-7} \Omega.m$ pour des densités relatives respectivement égales à 88,6 (série LRD) et à 97,8 % (série HRD).

À l'inverse de ρ_2 , le rapport de la résistivité résiduelle RRR augmente avec la densité des matériaux (1,61 et 41,72 pour 88,6 et 97,8 % respectivement). RRR et ρ_2 sont donc fortement dépendant de la microstructure du système (défauts cristallographiques, joints de grains,...). Cet effet sera discuté par la suite.

Échantillon	Densité Relative (%)	Group density	L (nm)	Taille des grains (μm)	Résistivité électrique ρ ($\Omega.m$) ($\times 10^{-7}$)				
					$\rho(2K)$	$\rho(298K)$	$\rho(373K)$	$\rho(400)$	RRR
S200B5	88,6	LRD	47	0,709	1,508	2,347	2,415	2,431	1,61
S300B5	89,2	LRD	160	0,796	0,716	1,096	1,217	1,257	1,76
S300D5	90,4	LRD	161	0,820	0,869	1,377	1,675	1,857	2,14
S390B5	97,9	HRD	301	1,728	0,373	8,605	10,979	12,007	32,19
S390D5	97,8	HRD	221	1,702	0,350	10,487	13,499	14,609	41,72

Tableau 4.18 - Mesures de résistivités à 0 et 400 K et les valeurs de RRR correspondants

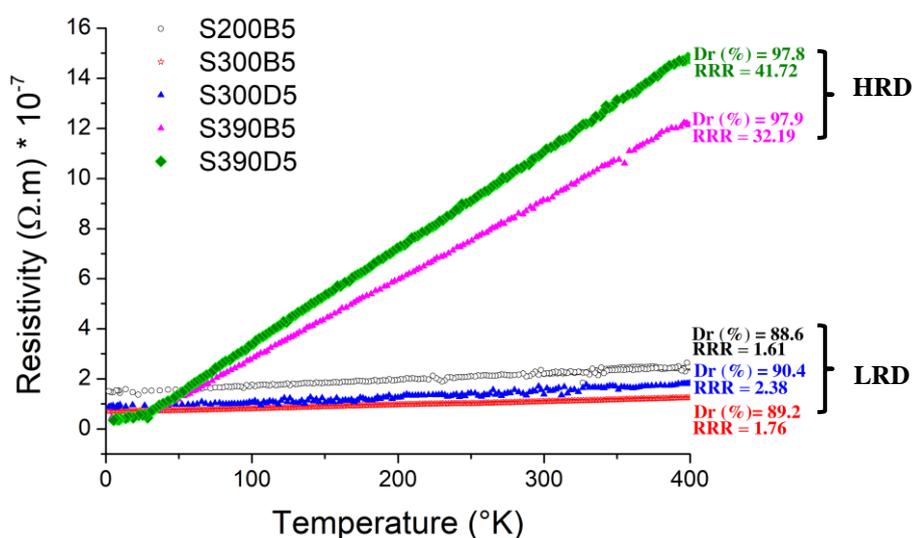


Figure 4.34 - Mesures de résistivité en fonction de la température

Pour une température de mesure supérieure à 50K, la relation entre ρ et D_r est inversée. La résistivité ρ des échantillons HRD est bien supérieure à celle des échantillons LRD (par exemple à 298K $\rho=2,347 \times 10^{-7}$ et $10,487 \times 10^{-7} \Omega.m$ pour 88,6 % et 97,8 % respectivement) (à titre comparatif $\rho_{Ag3Sn} = 10^{-7} \Omega.m$ dans [Lis15]). Afin de mieux comprendre les phénomènes physiques existants, ces variations à basses températures ont été étudiées en s'appuyant sur des modèles de la littérature. Par conséquent, les courbes de résistivité à basses températures (intervalles de température considérés : 2K - 60K et 2K - 120K) ont été ajustées à l'aide de ces modèles, que les mesures aient été réalisées lors de la montée en température (T_{up}) ou lors de la descente en température (T_{down}). Les résultats de ces ajustements réalisés à partir des mesures « brut » ont été comparés à ceux réalisés à partir des mesures corrigées auxquelles avait été soustrait le bruit issu des contacts électriques B_c (à basses températures). Deux fonctions d'ajustement ont été utilisées: ($\rho_{T\bullet}$) : $\rho_0 + AT^\alpha$ et (ρ_{T*}) : $\rho_0 + AT^\alpha + B$. ρ_0 représente un terme prédominant à basse température et indépendant de T. A est une constante. α est l'exposant définissant la dépendance de la résistivité à la température. Ce paramètre caractérise la contribution du réseau cristallographique à la diffusion des électrons libres (exposant environ égal à 2 pour des phénomènes de diffusion classiques électron-phonon dans un bon conducteur). B représente un terme de diffusion électronique d'ordre polynomial en T supérieur à α et décrivant des phénomènes de diffusion liés à la présence des impuretés, défauts, joints de grains...[SO19, KMH(b)+15, XV14, BBR06, ZWZ+12, ZXZ+17, KR09]. Comme le montre le tableau 4.19, la qualité du fit, ou l'adéquation des modèles utilisés, qui est donné par le test du khi-carré (χ^2), n'est pas significativement différente entre les deux fonctions, indépendamment de la plage de mesure, du T_{up} , du T_{down} ou encore du bruit de contact. Sont données à titre d'exemple les valeurs ρ_0 , A et α de la fonction ($\rho_{T\bullet}$) pour les échantillons S300B5 (LRD) et S390B5 (HRD) (tableau 4.19 et figure 4.35).

Sample		Range T (K)	$\rho_0 (\Omega.m).10^{-7}$	A	α	$\chi^2_{\rho T \bullet}$	$\chi^2_{\rho T^*}$
S300B5	T_{up}	2K-60K	0,71665	6,56279E-5	1,57225	0,92828	0,92682
		2K-120K	0,7159	6,5294E-5	1,58763	0,99353	0,99362
		2K-200K	0,70958	2,17913E-4	1,33939	0,99757	0,9981
		2K-60K (sans B_c)	0,71722	5,84904E-5	1,59667	0,93003	0,92851
		2K-120K (sans B_c)	0,71628	6,22332E-5	1,59716	0,99362	0,99371
		2K-200K (sans B_c)	0,70973	2,16046E-4	1,34093	0,99755	0,9981
	T_{down}	2K-60K	0,71701	1,38074E-5	1,97429	0,93615	0,93527
		2K-120K	0,71404	7,85403E-5	1,56562	0,99113	0,992
		2K-200K	0,70764	2,95255E-4	1,28965	0,99621	0,9975
		2K-60K (sans B_c)	0,7175	1,18028E-5	2,01013	0,94918	0,94884
		2K-120K (sans B_c)	0,71425	7,67918E-5	1,57004	0,99167	0,9927
		2K-200K (sans B_c)	0,70742	2,99195E-4	1,28726	0,99626	0,99761
S390B5	T_{up}	2K-60K	0,38076	1,06687E-4	2,21649	0,9894	0,99469
		2K-120K	0,3071	0,00158	1,56898	0,99696	0,9993
		2K-200K	0,17468	0,00678	1,26363	0,9977	0,99963
		2K-60K (sans B_c)	0,36618	1,79432E-4	2,09148	0,99517	0,9974
		2K-120K (sans B_c)	0,2919	0,0018	1,54307	0,99776	0,99937
		2K-200K (sans B_c)	0,15177	0,0073	1,25016	0,99802	0,99962
	T_{down}	2K-60K	0,366	2,17692E-4	2,09668	0,99247	0,9968
		2K-120K	0,25789	0,00384	1,40884	0,99596	0,99926
		2K-200K	0,12547	0,01161	1,17761	0,99768	0,99976
		2K-60K (sans B_c)	0,35109	2,82804E-4	2,03536	0,99482	0,99723
		2K-120K (sans B_c)	0,23286	0,00433	1,38529	0,99651	0,99924
		2K-200K (sans B_c)	0,0926	0,01257	1,16341	0,99797	0,99976

Tableau 4.19 - Valeurs des paramètres d'ajustement de résistivité électrique pour S300B5 et S390B5

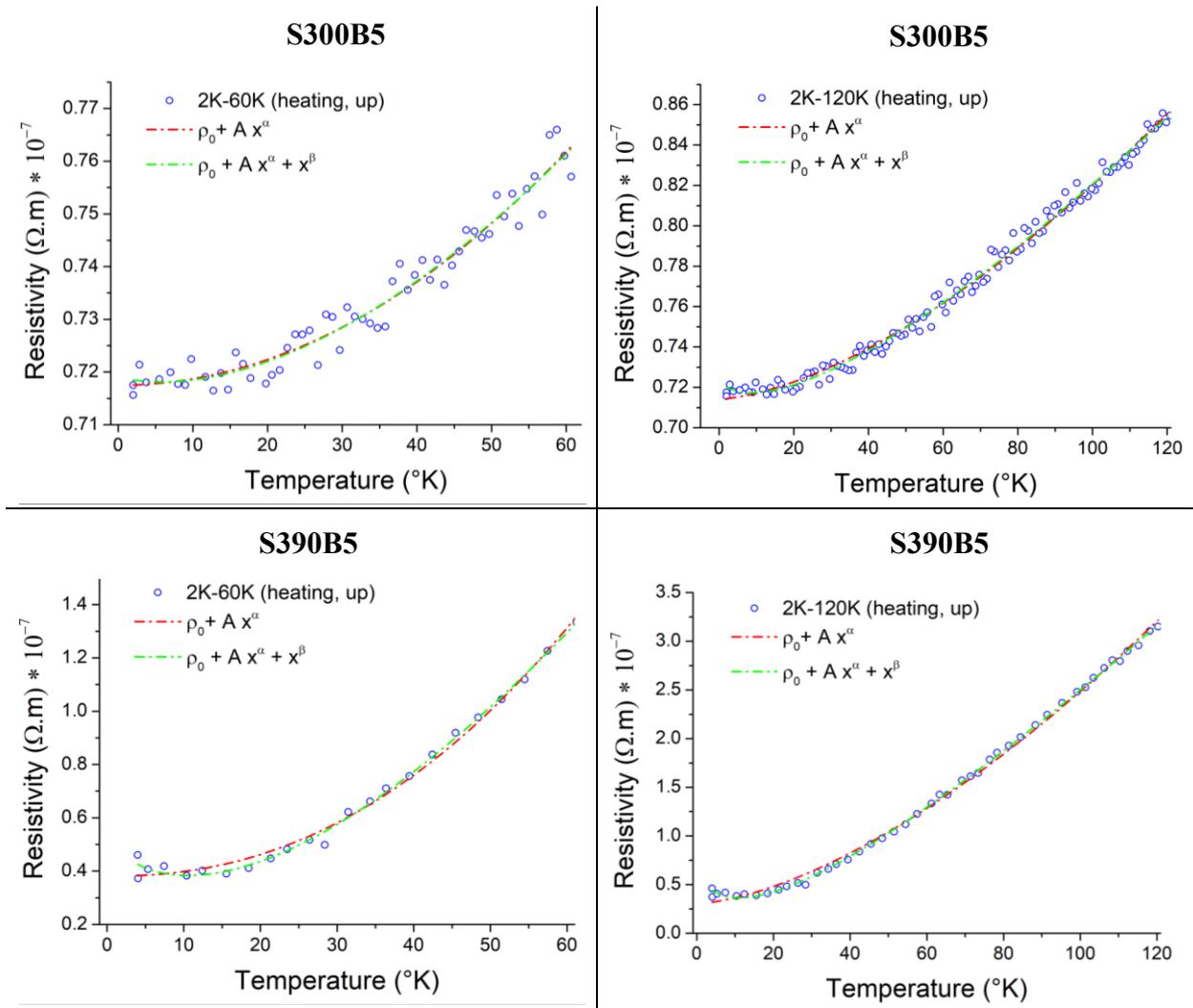


Figure 4.35 - Résistivité en fonction de la température et ajustement des courbes avec les modèles reportés issus de la littérature pour les échantillons S300B5 et S390B5 dans deux intervalles de température différents

La figure 4.36 représente les variations de la résistivité résiduelle ρ_0 (obtenue par le fit ($\rho_{T\bullet}$), tableau 4.19) en fonction de la taille des grains. On constate que cette courbe suit une décroissance exponentielle en fonction de la taille des grains. À basse température, la résistivité ne dépend pas des phénomènes d'agitation thermique et est donc bien représentative des propriétés de conductivité électrique intrinsèque du matériau (composition et microstructure). La figure 4.36 montre de plus que cette dépendance ne varie pas en fonction de la plage de température d'ajustement considérée pour nos analyses renforçant ainsi l'idée que, la composition des matériaux restant la même, la conductivité électrique est principalement contrôlée par la microstructure de l'échantillon (i.e. taille des grains et/ou taux de cristallinité de ces derniers). Les matériaux les plus denses et donc par voie de conséquence présentant une microstructure avec des grains de plus grande taille possèdent donc une meilleure conductivité électrique. Cet effet est aussi observable sur la figure 4.37 si l'on s'intéresse à l'évolution de la valeur de l'exposant α en fonction de la valeur de la taille des grains. D'après la littérature [TZL11, SO19], une valeur de α égale à 2 correspond aux phénomènes de diffusions électron-phonon issus de l'interaction des électrons de conduction

avec une structure cristalline bien ordonnée (absence de contraintes et de défauts). Comme on le remarque sur la figure 4.37, la valeur de α est fortement dispersée pour les matériaux à faible taille des grains. Elle varie entre 1,25 et 3,25. A contrario, elle est proche de 2 pour les composés présentant des tailles de grains micrométriques. Afin de vérifier la cohérence de cette analyse, est représentée sur la figure 4.38 l'évolution de la valeur du coefficient α en fonction de la valeur de la résistivité résiduelle ρ_0 des échantillons. Cette figure montre clairement que les échantillons présentant une résistivité ρ_0 faible (i.e. à plus haute conductivité) présentent également un coefficient α d'environ 2. Plus la résistivité augmente et plus les valeurs du coefficient α se dispersent (s'éloignent de 2). Ce résultat est cohérent avec les analyses microstructurales. En effet les analyses des diffractogrammes (tableaux 4.1, 4.5, 4.8 et 4.18) ont montré des tailles des cristallites plus élevées (structure mieux cristallisée et mieux ordonnée) pour les échantillons les plus denses et possédant les plus grandes tailles de grains. À titre d'exemple, α_{up} est égal à 1,59667 et à 2,09148 pour les échantillons S300B5 et S390B5, dont les microstructures présentent respectivement des tailles des cristallites égalent à 160 et 301 nm, et des tailles des grains égalent à 0,796 et 1,728 μm .

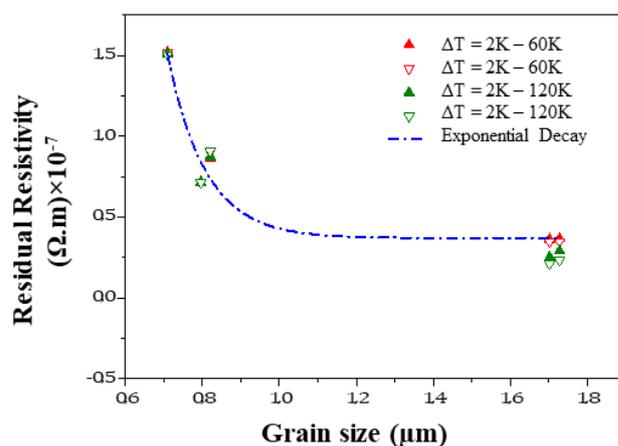


Figure 4.36 - Résistivité résiduelle en fonction de la taille des grains

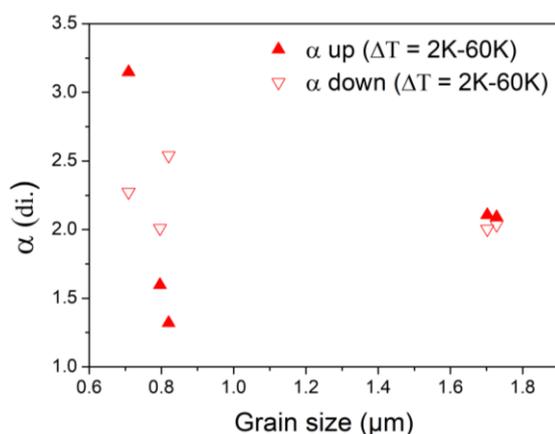


Figure 4.37 - Dépendance du coefficient α en fonction de la taille des grains

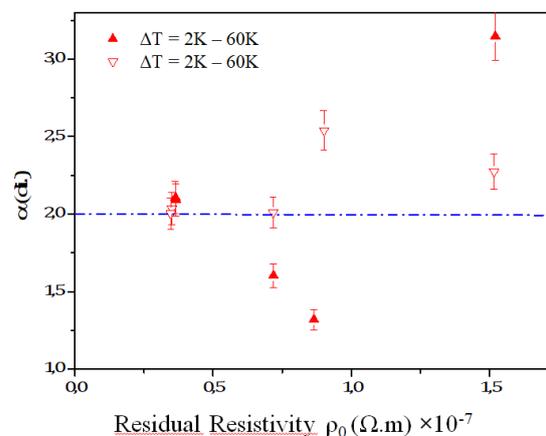


Figure 4.38 - Dépendance du coefficient α en fonction de ρ_0

Les défauts cristallographiques tels que, les dislocations, une faible taille des domaines cristallins ou encore les joints de grains peuvent agir comme des sources de diffusion des

électrons et donc avoir un impact important sur les propriétés de transport électronique. Les travaux présentés ici montrent que les matériaux frittés à 390°C présentent des microstructures mieux cristallisées, des tailles de grains plus grandes (et donc par voie de conséquence une densité de joints de grains plus faible) ainsi qu'une valeur de la densité relative plus élevée. Ces caractéristiques microstructurales sont associées à une diminution remarquable de la valeur de la résistivité résiduelle (et donc de l'augmentation de la conductivité électrique) des composés [RVC+16, SO19].

Par ailleurs, à la lecture du tableau 4.18, on constate que les échantillons les plus denses présentent aussi des valeurs du RRR plus élevées (1,61 à 88,6% contre 41,72 à 98,2%). Ce résultat confirme une fois de plus la cohérence de nos conclusions [SO19]. En effet, il traduit également le fait que les microstructures de ces matériaux sont de plus de « haute pureté microstructurale ». Il n'est pas question ici d'homogénéité chimique. On entend par « haute pureté microstructurale » le fait que ces composés présentent moins de défauts cristallins (porosités fermées, meilleur taux de cristallinité, densité de joints de grains plus faible). Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus suite à l'analyse des microstructures des échantillons présentées dans la première section du chapitre.

Une fois étudiées les propriétés électroniques à basse température, le comportement électronique des matériaux à haute température (intervalle 100K-400K) a été analysé. Comme attendu pour un matériau présentant un caractère métallique, l'évolution de la résistivité en fonction de la température est linéaire. Pour chaque échantillon, une régression des mesures réalisées a permis de déterminer la pente des courbes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.20.

	Densité relative (%)	Taille des grains (nm)	Taille des cristallites (nm)	RRR	Pente (Ω/K)
S200B5	88,6	709	47	1,61	0,0025
S300B5	89,2	796	160	1,76	0,0014
S300D5	90,4	820	161	2,38	0,00266
S390B5	97,9	1728	301	32,19	0,03167
S390D5	97,8	1702	221	41,72	0,03837

Tableau 4.20 - Valeurs de la pente (Ω/K) en fonction de la microstructure des échantillons

Contrairement à ce qui se passe à basse température, ici la pente des courbes expérimentales (voir Figure 4.34) montre une plus grande variation de la résistance dans le cas des systèmes HRD. Ces derniers semblent être plus rapidement résistifs que les systèmes LRD lorsque la température de mesure est supérieure à de 50K. La pente des courbes $\rho(T)$ est de ce fait d'un ordre de grandeur plus élevé que celle des composés LRD. Nos mesures expérimentales présentent de plus un comportement totalement différent de celui déjà relevé pour Ag_3Sn massif dans la littérature [TZL11]. Dans le cas de cette dernière étude, la courbe de résistivité a été ajustée dans l'intervalle de température 100K-300K avec une dépendance en T^2 concave allant vers une résistivité de saturation ρ_{max} d'environ 8 $\mu\Omega.cm$. Ce type de comportement a également été observé pour des massifs d'argent pur. A contrario, il a été montré que des

nanostructures d'Ag [SO19] présentaient une évolution linéaire de la résistivité en fonction de la température pour lesquelles la pente augmente lorsque la taille des cristallites augmente. Nos résultats à haute température confirment donc la forte compétition des effets de taille des cristallites, des grains et de la densité de joint de grain sur les propriétés de conductivité électronique. Ils montrent que si d'un côté les composés HRD présentent une meilleure conductivité à basse température, la valeur du rapport RRR plus élevée est plutôt la conséquence d'une évolution linéaire en T à haute température contrôlée par un coefficient directeur plus élevé. Dans le cas des nanostructures en effet la taille des cristallites n'est plus suffisante pour expliquer le comportement des électrons de conduction, ce dernier étant également fort sensible à la distribution des tailles (cristallites et grains), l'organisation des grains et des interfaces (joints de grains).

IV- Conclusion du chapitre

L'objectif de la première section de ce chapitre était d'évaluer l'influence des paramètres de frittage sur la microstructure des matériaux élaborés. Une première étude dilatométrique à 440°C sous une pression appliquée de 20 MPa a permis de montrer que les phénomènes de densification de la poudre submicronique d' Ag_3Sn avaient principalement lieu pour des températures de frittage comprises entre 200°C et 390°C. Le choix a alors été fait d'étudier dans un premier temps l'influence de la température de frittage sur la microstructure des échantillons par l'élaboration et la caractérisation de matériaux consolidés à 200°C (S200B5), 300°C (S300B5), 350°C (S350B5) et 390°C (S390B5) sous une pression de 20 MPa et un temps de palier de 5 minutes. Les échantillons obtenus sont tous monophasés et correspondent à la phase Ag_3Sn orthorhombique. La taille moyenne des cristallites, la taille moyenne des grains et la densité relative de chaque échantillon ont été calculées et/ou mesurées. Il a été constaté que les valeurs de chacun de ces paramètres augmentent en fonction de la température de frittage. Lorsque l'on passe d'une température de frittage de 200 à 390°C, la taille des cristallites est multipliée par cinq (de 47 à 301 nm), la taille des grains a doublé (de 0,709 à 1,727 μm) et la densité relative a augmenté de 10% (de 88,6 à 97,7%).

La taille des cristallites de la poudre initiale d' Ag_3Sn étant égale à 524 nm, on observe un phénomène de « fragmentation » des cristallites après frittage, certainement sous les effets conjugués du courant traversant poudre et de la pression lors de l'étape de consolidation des poudres.

Enfin, il a été constaté qu'il était nécessaire de fritter la poudre submicronique à une température supérieure à 350 °C pour obtenir un matériau dont la densité avoisine les 100%. En effet, pour une température de frittage supérieure à 350°C on observe un brutal saut de la valeur de la densité relative (90% à 100%) mais aussi de celle de la taille des grains des matériaux. Il semblerait qu'il y ait une sorte « de barrière énergétique » à franchir pour finaliser le processus de densification.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de la pression appliquée sur la poudre lors de l'étape de frittage sur la microstructure des échantillons. Pour mener à bien cette étude deux séries d'expérimentations ont été réalisées à température constante (à 300°C

et 390°C) et pour un temps de palier égal à 5 min. Les analyses de l'ensemble des échantillons menées par diffraction aux rayons X et par thermogravimétrie ont confirmé que l'ensemble des échantillons était monphasé après frittage et correspond à la phase Ag_3Sn orthorhombique.

En ce qui concerne les expérimentations réalisées à 300°C, on constate que la taille moyenne des cristallites croît légèrement avec la valeur de la pression appliquée pour passer de 98 nm à 161 nm lorsque la valeur de la pression passe de 5 MPa à 100 MPa. Cependant la valeur de la taille des grains ne varie pas significativement (légère augmentation) sous l'effet de la pression appliquée et reste voisine de 0,8 μm . Il en va de même pour l'évolution de la valeur de la densité relative des échantillons qui augmente très faiblement pour tendre vers 90%. On remarque, pour cette série d'expériences réalisées à 300°C, que pour des pressions appliquées d'une valeur supérieure à 20 MPa (*densité : 89,2%, taille cryst. : 160nm, taille grains : 796 nm*), il n'y a pas d'évolution notable de la microstructure des échantillons si ce n'est une forte réduction du taux de porosité à la surface de l'échantillon (surtout vrai pour des valeurs de la pression appliquée de l'ordre de 50 et 100MPa, voir figure 4.24). Cette diminution du taux de porosité ne s'accompagnant pas d'une augmentation de la valeur de la densité relative des échantillons, il y a fort à penser qu'une augmentation de la pression lors du frittage à 300°C ne permet pas de minimiser le taux de porosité fermée.

La série d'expérimentations menées à 390°C montre qu'il existe une valeur minimale de la pression à appliquer lors du frittage à partir de laquelle les matériaux présentent une densité relative voisine de 100% et au-delà de laquelle la microstructure des échantillons ne varie plus. En effet, on constate que la taille moyenne des cristallites des frittés d' Ag_3Sn atteint une «valeur plateau», valeurs maximales, voisines de 250 nm (contre 102 nm à 5 MPa) et cela dès une valeur de la pression appliquée de 20 MPa. Il en va de même pour l'évolution de la taille des grains de l'alliage qui, pour cette même valeur de la pression appliquée, présentent une taille de 1,7 μm (contre 1,3 μm à 5 MPa). Pour des frittages à 390°C, les micrographies MEB montrent des taux de porosité très faibles et cela même pour des faibles valeurs de la pression appliquée (5MPa). L'augmentation de la valeur de la densité relative des échantillons avec la valeur de la pression appliquée (de 94% pour 5 MPa à 98,2 pour 50 MPa et 97,8% pour 100 MPa) est probablement la conséquence de la diminution du taux de porosité fermée. Contrairement à ce qui se passe à 300°C, à 390°C l'énergie apportée par la température doit être suffisante pour permettre la déformation des grains de la poudre sous l'effet de la pression appliquée, ce qui engendre une augmentation de leur surface de contact et une diminution du taux de porosités internes. La diffusion de la matière s'en trouve alors grandement favorisée ce qui permet une meilleure densification des poudres lors de l'étape de frittage. Cette conclusion confirme clairement que c'est bien la valeur de la température de frittage qui est le paramètre prépondérant gouvernant la consolidation des poudres. Un autre point à retenir de cette étude paramétrée est qu'une pression minimale de 20 MPa semble suffisante pour améliorer l'état de la microstructure et réduire au maximum la porosité des échantillons. Cette remarque reste vraie pour des températures de frittage de 390°C mais aussi de 300°C.

Dans le cadre de cette étude, il a également été montré que la valeur de la rampe de montée en température lors du cycle de frittage pouvait influencer la cinétique de frittage de la

poudre d'Ag₃Sn mais qu'elle avait une incidence négligeable sur la microstructure du matériau massif élaboré.

La dernière série d'expérimentations avait pour objectif d'éprouver l'influence du temps de palier de frittage sur la microstructure des échantillons élaborés. Pour ce faire, les microstructures d'échantillons frittés à 390°C sous 20 MPa pendant 5 et 15 minutes ont d'une part été comparées, et d'autre part celle d'échantillons frittés à 300°C sous 20 MPa pendant 5 et 10 minutes ont également été analysées et confrontées l'une à l'autre. Pour ces quatre derniers essais, les analyses menées par thermogravimétrie et par diffraction aux rayons X ont confirmé que les échantillons étaient monophasés et correspondent à la phase Ag₃Sn orthorhombique après frittage.

L'analyse des diffractogrammes a permis de montrer qu'un temps de palier plus long occasionnait une légère augmentation de la taille des cristallites (de l'ordre de 7 à 11 %) mais n'avait pas d'effet significatif sur la taille des grains, ni sur la valeur de la densité du matériau massif élaboré. Si un temps de palier plus long permet de minimiser le taux de porosité, il ne permet pas d'éliminer totalement cette dernière. Au final, une augmentation du temps de palier lors du cycle de frittage ne semble donc pas apporter de modifications importantes au niveau de la microstructure des échantillons.

Après avoir identifié l'influence des paramètres de frittage sur la microstructure de nos échantillons, nous avons cherché à déterminer l'influence de la nature de ces microstructures sur les propriétés de conduction (électriques et thermiques) ainsi que sur les propriétés mécaniques des matériaux élaborés. Pour cela, nous avons distingué deux séries d'échantillons en fonction de la valeur de leur densité : une série 'basse densité relative' (LRD) dont la valeur de la densité est d'environ 90% et série 'haute densité relative' (HRD) dont la valeur de la densité est d'environ 98%. Tenant compte du fait que la taille des grains augmente quasi linéairement avec la densité relative, la valeur de la taille des grains des LRD est d'environ 0,8 µm et celle des HRD est d'environ 1,7 µm

En terme de propriétés mécaniques, on constate que l'écart entre les deux séries est clairement marqué par un saut de la valeur de la micro-dureté (1,5 GPa pour les échantillons LRD et environ 1,8 GPa pour les échantillons HRD). On remarque le même phénomène en ce qui concerne l'évolution du module d'Young (d'environ 65 pour LRD contre 77 GPa pour les HRD). Les résultats obtenus montrent ainsi que les caractéristiques mécaniques de nos matériaux (micro-dureté, module d'Young et ténacité) augmentent avec la valeur de la taille des grains et de la densité des matériaux.

Les mesures des propriétés thermiques montrent que les échantillons HRD possèdent des conductivités thermiques (λ) dont la valeur peut aller jusqu'à 5 fois celles des LRD (exemple 80,8 et 14,6 W/m.K pour 88,6 et 97,9% respectivement). Nous observons une évolution linéaire de la valeur de λ avec la valeur de la taille des grains et de la densité relative des matériaux massifs. Les mesures de conductivité thermique montrent donc que les composés HDR sont de bons candidats comme joint d'interconnexion au sein des modules hautes puissances car ils devraient être en mesure de dissiper plus facilement la chaleur générée par la puce.

Les mesures de conduction électrique confirment le caractère métallique de tous les échantillons marqué par la dépendance linéaire de la résistivité en fonction de la température. Cependant, en fonction de la valeur de la température, les mesures de résistivité électrique (ρ) mettent en évidence deux types de comportements. A basses températures (proche de 2K), ρ_{HRD} est inférieure à ρ_{LRD} . Ce phénomène est à relier à une densité plus élevée associée à une plus grande taille des cristallites pour les échantillons HRD, qui par voie de conséquence présentent moins de défaut cristallin et donc une résistivité plus faible à basse température ($\alpha = 2$). Pour des plus hautes températures on constate le phénomène inverse, à savoir ρ_{HRD} est supérieure à ρ_{LRD} . Ce phénomène est également à mettre en relation avec la nature de la microstructure des échantillons HRD qui permet dans ces conditions de température plus élevée une plus grande diffusion des électrons et donc une plus forte résistivité du matériau avec des pentes de la diffusivité en fonction de la température plus élevée lorsque la taille des grains et la densité augmentent.

Enfin, à titre de comparaison, notons que les rapports de résistivité résiduelle (RRR) des échantillons frittés à 390°C (les matériaux les plus denses de la série) sont de respectivement de 32 et 42. Ces valeurs sont comparables à celles des RRR des fils de cuivre, comprises entre 40 et 50, qui sont utilisés pour les lignes téléphoniques. Ce résultat confirme la qualité de la microstructure de ces deux échantillons et leur potentielle application dans le domaine de l'électronique.

Chapitre 5

**Le composé intermétallique Ag_3Sn
comme matériau d'attache en module de
puissance: Mise en forme par Die-
bonder et caractérisation**

I- Introduction

Nous avons étudié au chapitre 4 les propriétés de microstructure, électroniques et thermiques des différents massifs à base du composé intermétallique Ag_3Sn , obtenus par frittage SPS sous différentes conditions de frittage. Le présent chapitre est consacré également au frittage du même composé mais intercalé entre une puce et un substrat. Ce matériau d'interconnexion doit assurer une bonne tenue mécanique de l'ensemble et un bon transport de charge électrique et thermique. Cet axe s'inscrit dans le cadre d'un projet industriel entre la société VALEO et le CNRS pour la recherche de procédés alternatifs au brasage par les alliages eutectiques à base de plomb utilisé pour l'assemblage des modules de puissance.

La première étape du processus de frittage consiste à préparer une pâte à base de poudre Ag_3Sn . À cette poudre sont ajoutés des solvants et des acides etc. Chacun de ces composés organiques possède une fonction bien déterminée pour assurer une bonne dispersion des particules dans la pâte facilitant le dépôt de cette dernière sous forme d'une couche homogène d'épaisseur micrométrique sur le substrat (Cu ou Ag). Un déliantage (sous air ou sous azote) assure l'évaporation de la majorité du (ou des) solvant(s). Le frittage sous pression et sous température est réalisé par Die-bonder qui est une technique non-conventionnelle largement utilisée dans le milieu industriel pour la fabrication des modules de puissance. Le frittage commence après placement de la puce au-dessus de la pâte (préalablement déliantée). La machine Die-bonder a été équipée d'une enceinte supplémentaire afin de contrôler le gaz ambiant (sous air ou sous azote).

Quant aux types des pâtes utilisés, dans un premier temps, une pâte d' Ag_3Sn a été élaborée au LSPM pour une première optimisation des meilleurs paramètres de frittage. Les modules (ensemble Puce/Joint/Substrat) obtenus ont été ensuite caractérisés. Nous précisons que les paramètres de frittage optimisés par SPS en chapitre 4 ont servi à mieux viser les paramètres à appliquer par Die-bonder. Ainsi, d'une manière générale, la température variera entre 200°C et 350°C, la pression entre 5 et 17 MPa et le temps entre 1 et 5 min (sans ultrasons).

Dans une deuxième étude, nous avons confié à un partenaire industriel (HERAEUS) la formulation d'une nouvelle pâte qui pourrait être plus homogène et qui, par le biais d'une matrice organique convenable, pourrait assurer des nouvelles caractéristiques ainsi qu'une bonne fiabilité.

Finalement, les études de frittage des pâtes Ag_3Sn ont été comparées à celles obtenues par frittage d'une pâte à base d'Ag fournie par la société ALPHA.

Ce chapitre aura donc comme objectif d'optimiser la meilleure composition de pâte d' Ag_3Sn et de choisir les meilleurs paramètres de frittage tout en tenant compte des limites de tolérance en température et en pression de l'ensemble puce, joint et substrat.

II- Les pâtes utilisées: Caractérisations

Différentes pâtes ont été élaborées et les propriétés des joints frittés ont été comparées. Les prochaines pages montreront les caractéristiques d'une pâte Ag_3Sn élaborée au laboratoire LSPM ainsi que deux formulations de pâtes dénommées H1 et H2 proches en composition fournies par la société HERAEUS. Nous exposerons en premier les propriétés d'une pâte

commerciale à base d'argent, largement utilisée dans le milieu industriel, et qui a été fournie par la société ALPHA. Les résultats sur les différentes pâtes ont été comparés entre eux en vue de sélectionner les modules de meilleure fiabilité.

II.1- Pâte Ag commerciale (Alpha)

La pâte commerciale Alpha est à base des particules d'argent de taille submicronique. Sa référence est 'Argomax 2020' et ses caractéristiques générales figurent dans le tableau 5.1. Pour des raisons de confidentialité nous ne connaissons que le pourcentage massique en Ag (78%), le reste est composé d'un mélange organique de nature et de composition inconnues (solvants, acide, ajusteur de viscosité, etc). La viscosité de la pâte est égale à 119 Pa à 25°C, ce qui facilite son étalement (sérigraphie) sur le substrat avant déliantage.

Caractéristiques	Spécifications		Résultats	Unités
	Minimum	Maximum		
Granulométrie	Inférieur à 9		Ok	Micron
Contenu en métal	75.00	79.00	78.03	%
Viscosité: 25°C @ 1RPM	110.00	160.00	119.13	Pascal

Tableau 5.1 - Caractéristiques de la pâte commerciale Ag (Alpha - Argomax 2020)

Une quantité d'environ 50 mg a été prélevée et étudiée par ATG afin d'optimiser la température de déliantage. Cette dernière dépend fortement de la nature des différents solvants existant dans la pâte (du nombre de carbone de la chaîne moléculaire et donc de leur température d'ébullition) [Sio12, Bai05]. D'après les courbes de masse (en rouge) et de sa dérivée (en bleu) comme montré dans la figure 5.1 (bas à droite), la pâte Alpha contient un (ou des) solvant(s) organique(s) qui sont volatile(s) à des températures relativement basses ($\approx 100^\circ\text{C}$). Un déliantage à des températures plus faibles que celle recommandée par les fabricants (150°C) est donc possible si nécessaire. D'une manière générale, diminuer la température de déliantage éviterait des éventuelles dégradations (exemple oxydation ou agrégation des particules, apparition des fissurations, etc). D'autre part, appliquer une température de 150°C permet de diminuer la durée de déliantage. (10 min à 150°C recommandée par les fabricants).

Après application d'une couche de 80 μm par sérigraphie (voir chapitre 2) et déliantage sous air pendant 10 min à 150°C , nous observons la morphologie des particules par MEB. Une épaisseur entre 40 et 100 μm est souvent considérée comme suffisante pour compenser l'effet de la rugosité au niveau d'un substrat non métallisé et non poli [Lis15]. Les images obtenues par MEB (figure 5.1) montrent que la taille moyenne des particules d'argent est environ 327 nm. Majoritairement, elles sont de morphologie sphérique. La légère agrégation observée peut être due au traitement thermique du déliantage.

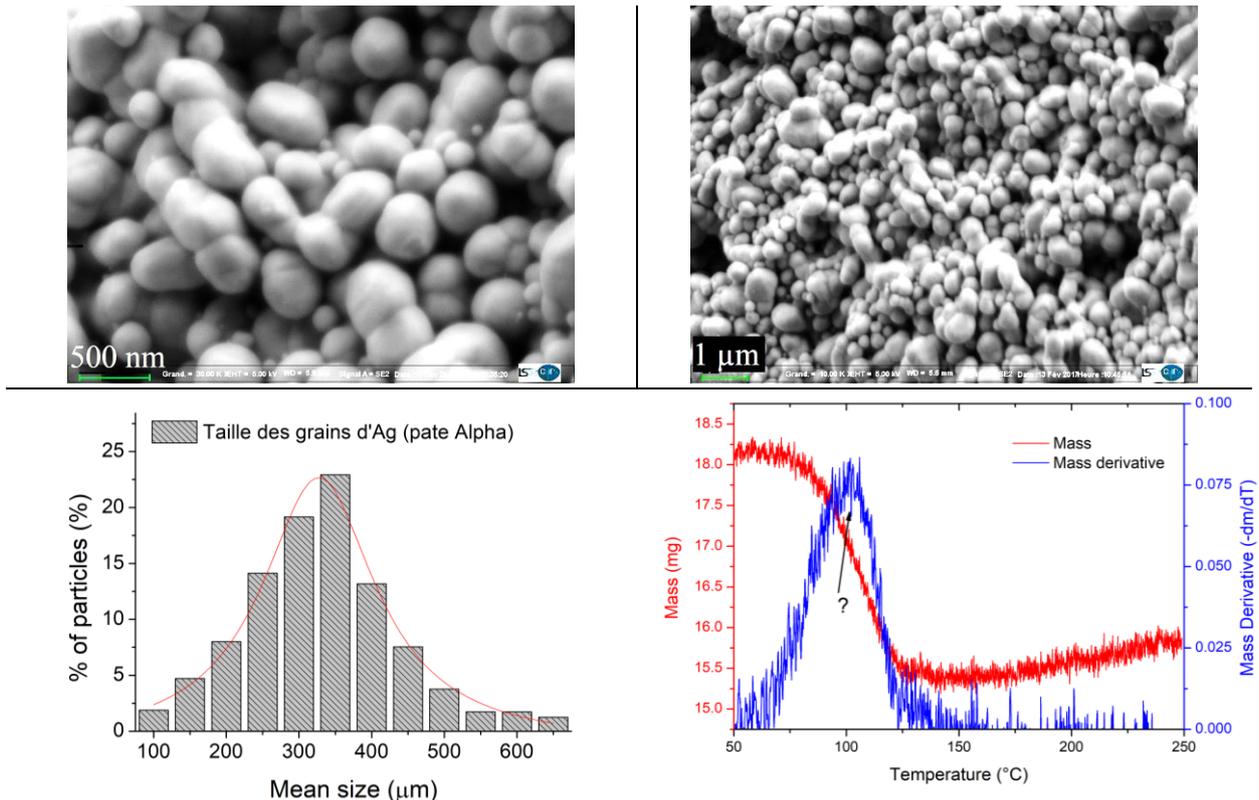


Figure 5.1 - Images MEB et taille moyenne des particules Ag (pâte alpha) – Analyse thermogravimétrique (ATG) de la pâte Alpha

II.2- Pâte Ag_3Sn (LSPM)

Nous nous sommes attachés à développer une pâte à base des poudres d' Ag_3Sn dans l'objectif de permettre le dépôt de manière homogène de la phase intermétallique sur le substrat du module de puissance et ainsi son frittage par 'Die-Bonder'. Cette pâte est élaborée au LSPM au cours de ce travail et sa composition est reportée au tableau 5.2. Comme vu aux cours des chapitres 1 et 2, une pâte à critères acceptables doit avoir une bonne viscosité (d'environ 150 Pa ou entre 100 et 200 Pa à 25°C), avec des particules maintenues en dispersion, sans effet d'agglomération ni d'agrégation. En plus des particules Ag_3Sn , la pâte doit contenir des composés organiques [MSR+12] (souvent de basses températures d'évaporation facilitant leur élimination au cours du déliantage). La partie organique est constituée d'un surfactant (ou dispersant), d'un liant et d'un diluant. Le surfactant contient une fonction acide polaire et une chaîne hydrocarbonée de l'autre extrémité, il assure que les particules d' Ag_3Sn restent séparées les unes des autres par adhésion aux particules par le biais des liaisons d'hydrogène. Le matériau liant, formé de polymères à longue chaîne hydrocarbonée [Mel15, Mas12], permet de réaliser une sérigraphie en donnant une cohésion (ou une consistance) à la pâte et évite les fissures pendant le frittage [But15, MSR12, Zha05, Bai05]. Le diluant (souvent un polymère à courte chaîne hydrocarbonée) est utilisé pour ajuster la viscosité. Comme expliqué, le frittage de la pâte 'LSPM' est considéré comme une étude préliminaire au frittage des pâtes H1 et H2. Par conséquent, elle ne contient qu'un minimum d'additifs permettant d'obtenir une viscosité et une homogénéité suffisante pour son application sur le substrat. La

pâte LSPM contient 75% en masse de poudre Ag₃Sn (un pourcentage généralement suffisant pour obtenir une densité finale acceptable au niveau du joint). Elle contient du glycérol (6,7% massique), de viscosité $\mu = 1,49$ Pa.s et miscible avec le solvant 1,2-butanediol (14,8% massique); ce qui favorise son homogénéisation et l'ajustement de sa viscosité. 3 % d'eau ont été ajoutés pour réduire les effets de charge électrique et améliorer l'homogénéité du milieu [Zha05, SZY+07, MHS16+16]. Un faible pourcentage d'acide sulfurique (0,5%) a été ajouté en vue de supprimer toute éventuelle oxydation au niveau de la surface des particules (selon la littérature une couche d'épaisseur nanométrique d'oxyde peut se former sur des métaux comme l'étain) [OKP+15]. Pour éviter les phénomènes d'évaporation lente des solvants et surtout l'eau à température ambiante, les pâtes sont préparées avant chaque essai. En cas de nécessité, la pâte est gardée au réfrigérateur à une température suffisamment basse (d'environ 4°C).

Composition (% massique)	
Ag ₃ Sn (Poudre)	75
1,2-butanediol (C ₄ H ₁₀ O ₂) (Solvant)	14,8
Glycérol (C ₃ H ₈ O ₃) (ajusteur de viscosité)	6,7
Eau (H ₂ O)	3
Acide Sulfurique	0,5

Tableau 5.2 - Composants de la pâte Ag₃Sn élaborée au LSPM

L'ATG de la pâte LSPM en fonction de la température (rampe 10°C/min)(figure 5.2 - haut) montre que l'évaporation des solvants débute à environ 150°C. Lorsqu'on fixe un palier de température à 120°C (figure 5.2 à gauche), on remarque une faible vitesse en perte de masse (et donc en évaporation des solvants) à raison de $\approx - 0,01$ mg/s. Avec un palier à 150°C (figure 5.2 à droite), on atteint une pente de -0,2 mg/s soit environ 20 fois plus grande. Un chauffage pendant 10 min à 150°C est suffisant pour évaporer une quantité proche de 20 % de la masse totale de la pâte. Les 5% massiques des solvants restants peuvent renforcer l'adhésion de la pâte à la puce en évitant les fissurations à l'intérieur et à la surface de la couche déposée. Cela favorise aussi l'adhésion de la puce au début du frittage [Sio19, KB16, KL+14, Her16]. Les paramètres de déliantage optimisés pour la pâte LSPM sont donc très proches de ceux de la pâte ALPHA (150°C pendant 10 min).

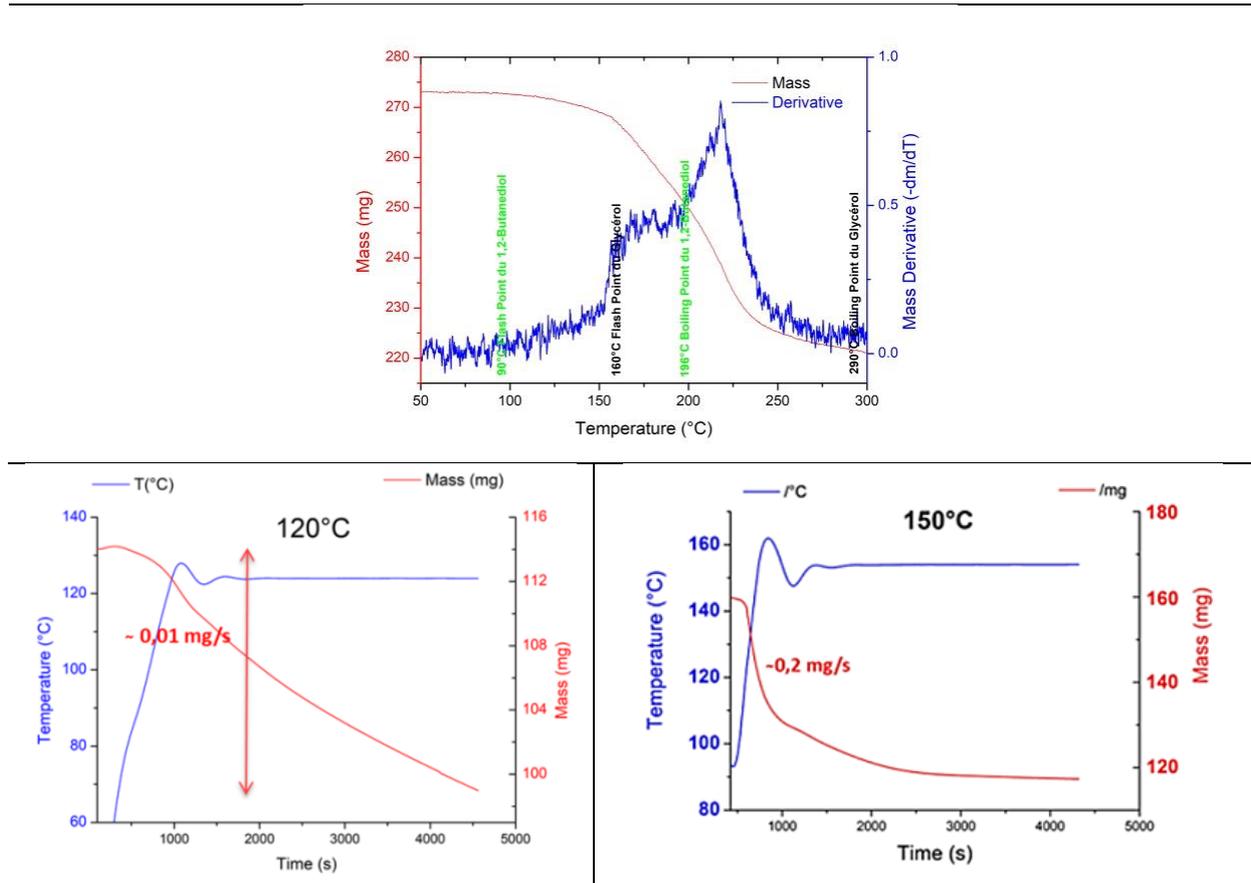


Figure 5.2 - Analyses ATG de la pâte Ag_3Sn (LSPM)

La figure 5.3 montre à titre d'exemple deux couches Ag_3Sn ($80 \mu m$ après déliantage à $150^\circ C$ - 5min sous air) appliquées sur un substrat Cu (gauche) et sur un substrat métallisé par une couche micrométrique d'Ag (droite). L'imagerie MEB est ensuite réalisée sur les échantillons (pâtes) déliantés à 120 et $150^\circ C$ pendant 5, 10, 15 et 20 min. Présentées en annexe, les images ne révèlent aucune variation remarquable en morphologie. Nous nous limitons à montrer dans la figure 5.4 que l'image de poudre Ag_3Sn (C62, voir chapitre 3) et celle de la pâte obtenue à partir de cette poudre après déliantage à $150^\circ C$ pendant 10 min (paramètres optimisés). Après déliantage, les particules gardent une morphologie très proche de celle de C62 (taille moyenne ≈ 683 nm) avec cependant une légère agrégation.

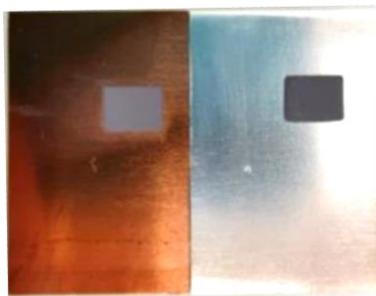


Figure 5.3 - Application de la pâte Ag_3Sn sur substrat Cu et Cu/Ag

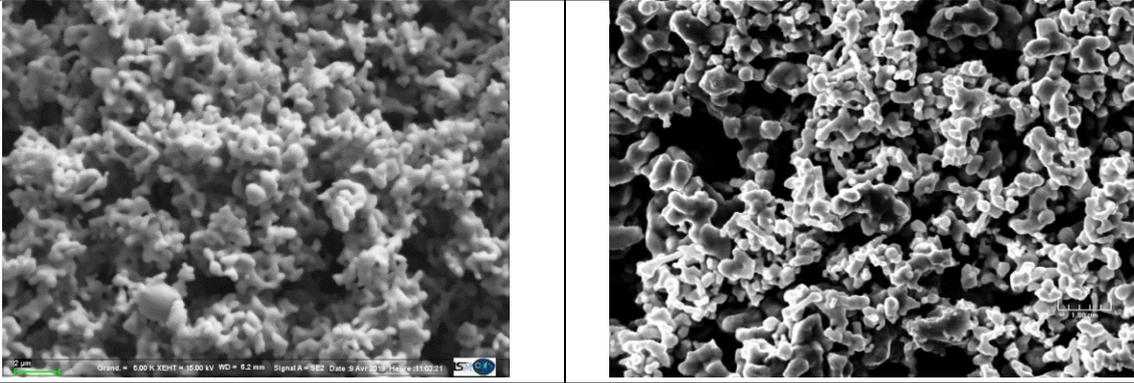


Figure 5.4 - Images MEB de la poudre Ag_3Sn et de la pâte LSPM après déliantage à $150^\circ C$ pendant 10 min

L'analyse EDX de la poudre C62 et de la pâte (après déliantage sous air) confirme que les particules Ag_3Sn ne subissent aucun processus significatif d'oxydation au cours de déliantage à $150^\circ C$ - 10min (figure 5.5). Ainsi, nous confirmons notre choix d'un déliantage à $150^\circ C$ pendant 10 min avant de procéder au frittage par Die-bonder de la pâte LSPM.

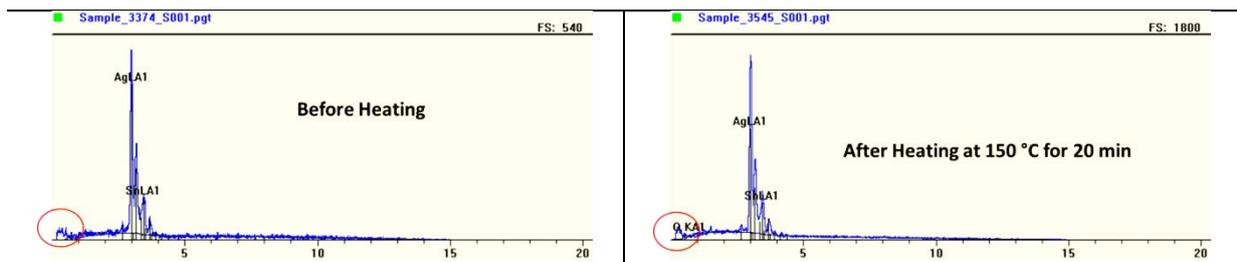


Figure 5.5 - Analyses EDX de la poudre Ag_3Sn et de la pâte Ag_3Sn après déliantage à $150^\circ C$ pendant 10 min

II.3- Pâtes Ag_3Sn (Heraeus)

Le tableau 5.3 représente les caractéristiques de deux pâtes élaborées par HERAEUS (H1 et H2) à partir de particules d' Ag_3Sn de taille submicronique synthétisées au cours de ce travail au laboratoire LSPM. Leur optimisation a été réalisée dans une optique d'amélioration des résultats de frittage de la pâte LSPM. Les compositions de H1 et H2 favorisent l'homogénéisation et la bonne dispersion des particules de la phase Ag_3Sn dans le mélange des composés organiques (liant, dispersant, diluant). Les solvants utilisés de faibles températures d'évaporation sont optimisés et permettent un déliantage à des températures inférieures à $150^\circ C$. L'optimisation de la formulation des pâtes H1 et H2 a nécessité l'utilisation d'une quantité importante de poudre Ag_3Sn (300 g) élaborée grâce au protocole de synthèse de grands volumes mis au point au laboratoire [FOH+14].

Les compositions des pâtes H1 et H2 ne sont pas indiquées en intégralité. Le terpeneol et l'Ethyl cellulose, utilisés souvent comme diluant et liant respectivement [Sio12], sont présents dans le mélange organique de base (tableau 5.3). Ce mélange constitue un pourcentage massique de 27,4 % et de 27,1 % en H1 et H2 respectivement. La pâte H2 contient 1%

massique en acide gras (dispersant) connu comme agent favorisant le frittage des particules d'Ag [MHS+16; Sio18; FOH+14, ENH+14, KSC+12] Ainsi, H1 et H2 contiennent 72,6 % et 71,9 % en masse de poudre Ag_3Sn . Nous justifions plus tard l'importance de la composition de H2 sur le frittage de l'intermétallique. Nous n'abordons pas dans ce qui suit l'étude de déliantage de H1 (ni l'ATG ni le MEB qui y correspondent).

Constituants	Pâte H1	Pâte H2
Solvant (LTV005)	27,4 %	27,1 %
Poudre (Ag_3Sn)	72,6 %	71,9 %
Acide gras	---	1 %

Tableau 5.3 - Composition des pâtes H1 et H2

L'étude d'ATD/ATG de la pâte H2 est montrée dans la figure 5.6. Les courbes de perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température indiquent une évaporation des solvants qui débute à environ 130°C. Ainsi, comme recommandé par HERAEUS, le déliantage est réalisé à 130°C pendant 10 min (figure 5.6), sous air ou sous azote dans une étuve équipée d'un système de circulation de gaz (figure 5.8). Comme on le voit, après déliantage, l'aspect de la pâte est homogène (figure 5.7). Il convient de préciser que le frittage n'était pas possible lorsqu'on dépose la puce en dessus de la pâte avant le déliantage. Cela rejoint une étude en littérature [NKS+15] soulignant la dégradation des propriétés mécaniques due au déliantage en présence de la puce.

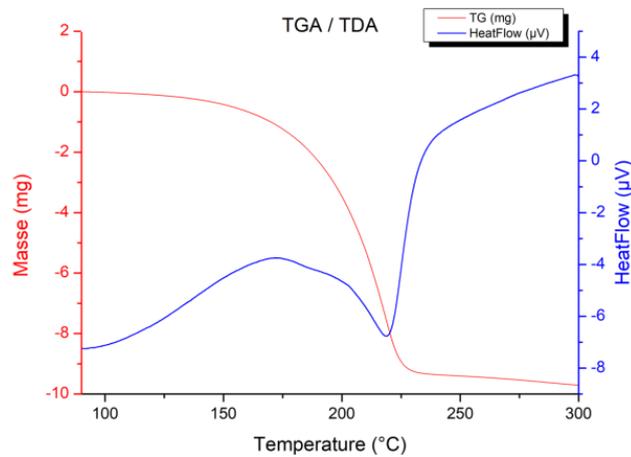


Figure 5.6 - ATD-ATG de la pâte H2

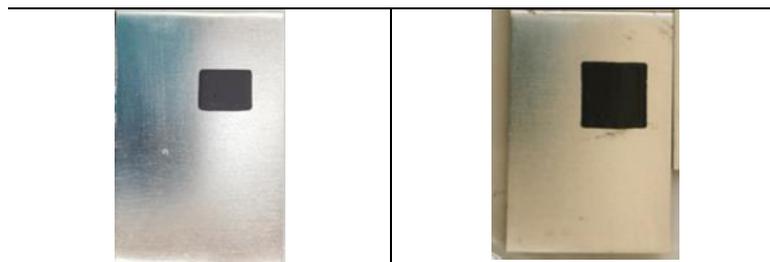


Figure 5.7 - Images de la pâte H2 après déliantage (gauche: sous O_2 , droite: sous N_2)

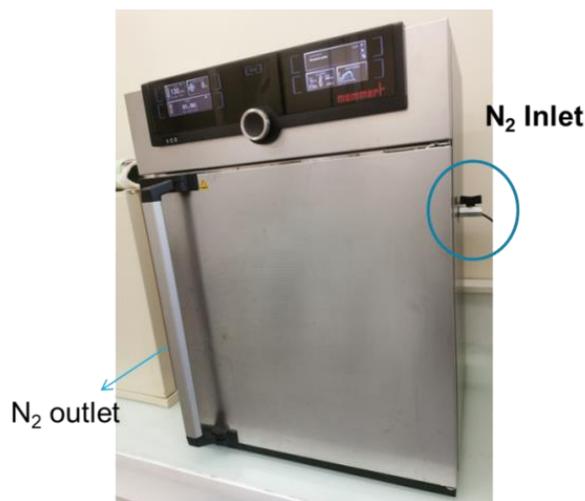


Figure 5.8 - Enceinte de déliantage (étuve) avec contrôle de gaz ambiant

Les diffractogrammes (figure 5.9) montrent qu'il n'y a pas eu d'oxydation notable des particules après déliantage sous air ou sous azote (essais sans puce), les particules sont monophasées en Ag_3Sn .

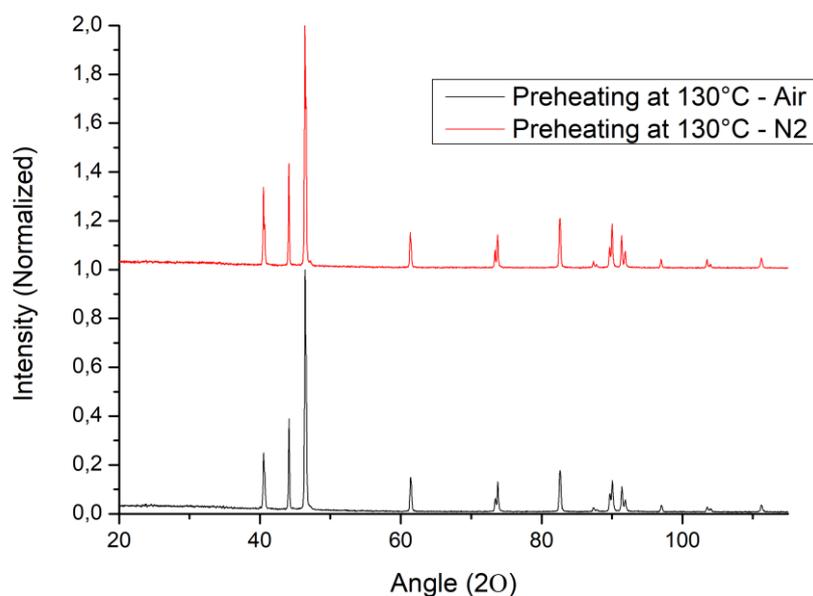


Figure 5.9 - DRX de la pâte H2 après déliantage à 130°C pendant 10min sous air et sous Ar

L'image MEB de la figure 5.10 correspond aux particules de la pâte H2 après déliantage sous azote à 130°C pendant 10 min. D'autres images sont données en annexe et ont été obtenues à 120, 130, 140, 150 et 160°C et pour des durées de 5, 10 et 15 min (pour chaque température). Ces images ne signalent aucune différence importante en morphologie.



Figure 5.10 - Image MEB après déliantage de la pâte H2 à 130°C pendant 10 min

III- Matériels et protocoles

III.1- Machine et Protocoles de frittage

La machine de frittage ‘Die-bonder’ est utilisée pour réaliser un frittage non-conventionnel avec des paramètres de frittage contrôlés. Le principe de son fonctionnement a été décrit dans le chapitre 2. L’assemblage est réalisé par l’intermédiaire d’une tête de frittage. Un joint Ag_3Sn (sous forme de pâte) d’épaisseur micrométrique est intercalé entre une puce et un substrat. La référence de la machine utilisée pour ce frittage non-conventionnel est ‘Tresky T3000’. Elle fonctionne manuellement avec des capacités de processus semi-automatique. Nous montrons dans la figure 5.11 l’enceinte de réalisation du frittage équipée d’une alimentation de gaz (air ou azote). Ce gaz sert au refroidissement rapide de l’échantillon à la fin du frittage et, dans le cas de l’azote, il sert aussi à la protection d’une éventuelle oxydation des composants (lors du frittage).

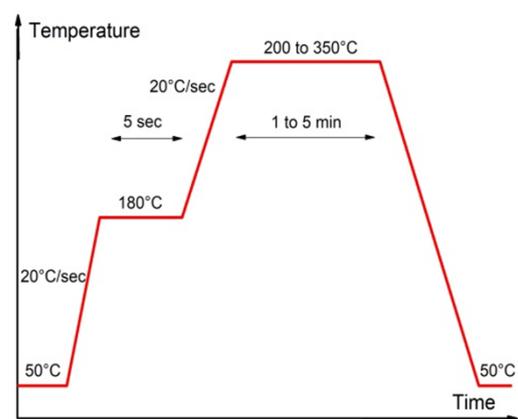
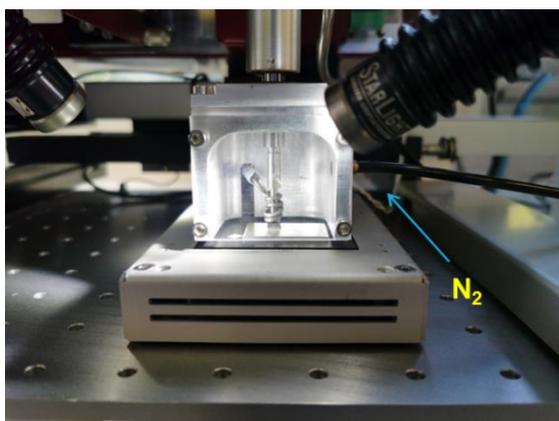


Figure 5.11 - Enceinte de frittage sous gaz (O_2 ou N_2) (gauche); Profil de température de frittage en fonction du temps (droite)

Le profil de température de frittage est représenté sur la même figure (à droite) et montre deux paliers en température. Le premier est à 180°C pendant 5 secondes permettant l’évaporation

totale des solvants restants après déliantage à 150°C (environ 5% restant dans le cas de la pâte LSPM), le second est entre 200 et 350°C pour une durée qui varie entre 1 et 5 min. Ce second palier constitue l'étape principale du frittage par initiation des processus de densification. Nous précisons que la rampe de température utilisée (20°C/s) est bien supérieure à celle utilisée en frittage conventionnel d'une pâte Ag, souvent de l'ordre de 10°C/min [But15; WCG+07].

III.2- Matériels

Après avoir montré le profil général de la température de frittage en fonction du temps, nous présentons ci-dessous les différents matériels utilisés. Les dimensions des puces peuvent changer afin de pouvoir varier la valeur de la pression à appliquer. La force exercée à cet effet est limitée à une valeur maximale de 50 kgf (500 N).

Les différents matériels sont :

- a) Substrats utilisés: Les substrats utilisés sont principalement constitués de cuivre pouvant être vêtus d'une couche de métallisation micrométrique à la surface. En l'absence de cette couche il s'agit d'un frittage DBC (Direct Bonded Copper). Nous utilisons dans nos études des substrats de Cu non métallisés d'une part (Lead Frame Cu noté LF-Cu), et des substrats de Cu métallisés par des couches micrométriques Ni et Ag (Ag en surface et qu'on nomme LF-Ag) ou par Ni et Au (Au en surface et qu'on nomme LF-Au). La métallisation réduit la rugosité du substrat. Dans le cas de Ni-Au, il est connu que l'or augmente la mouillabilité et protège le nickel Ni contre l'oxydation [But15].

- b) Puces utilisées: Les puces constituées du semi-conducteur MOSFET Si sont métallisées par de Ni-Ag ou de Ni-Au. La surface dépend de la pression à appliquer (des dimensions de la tête de frittage et du fournisseur) et est égale à 4, 20, 29 ou 57 mm². L'épaisseur de la puce est égale à 245 µm.

Comme on le voit, la puce et le substrat possèdent en fait deux couches de métallisation. La plus externe est constituée d'argent ou or. Cette couche de métallisation en Ag ou Au est en fait déposée sur une couche de métallisation en nickel. L'influence de chacune de ces couches sur la résistance au cisaillement de l'édifice Puce/Joint/Substrat sera discutée à la lumière des résultats obtenus.

Les paramètres de frittage ont été fixés en se basant sur ceux optimisés par SPS (chapitre 4). Ils tiennent compte aussi des limites imposées par la machine Tresky (maximum 50 Kgf) et de l'exigence industrielle de ne pas dépasser une température de frittage de 350°C ni d'appliquer une pression élevée (exemple 40 MPa, [Zha05, GF10]) afin d'éviter la détérioration des différents composants du module notamment la puce qui est un matériau fragile [Hen14]. Il faut cependant remarquer, que l'application d'une pression certes faible demeure nécessaire dans le cas de particules d'argent de taille submicronique [Sio12]. Dans ces conditions, les paramètres retenus sont : une température variant entre 200 et 350°C, une pression variant entre 5 et 17 MPa et un temps de frittage entre 1 et 5 min. La rampe en

température est maintenue constante tout au long du frittage (20°C/s). La nature du substrat et de celle de la puce peuvent varier, ce qui est de même pour la nature du gaz ambiant (O₂ ou N₂). Finalement, nous avons fixé l'épaisseur de la pâte lors du raclage à 80 µm par usage de l'écran (clinquant) correspondant (voir chapitre 2). L'application d'une couche de plus faible épaisseur, mène à un joint final très mince (exemple 10 µm) qui s'avère insuffisant pour combler la rugosité des substrats [But15, MSR+12]

IV- Frittage par Die bonder et caractérisation

IV.1- Frittage et mesure de la résistance au cisaillement (Rc)

IV.1.1- Pâte Alpha

Nous commençons d'abord par l'étude de frittage de la pâte Ag commerciale et nous comparons plus tard les résultats obtenus avec ceux des sections suivantes (partie discussion). La puce est métallisée par de l'Ag et ses dimensions sont 6,2×4,6 mm². Le substrat Cu est métallisé d'une couche d'Ag. La tête de frittage a pour dimensions 6,3×4,6 mm² (la surface de contact est donc égale à celle de la puce). Les paramètres de frittage (température, pression et temps) sont présentés dans le tableau 5.4. La température est fixée à 250°C ou 300°C, la pression à 10 ou 17 MPa et le temps à 1 ou 5 min. Le frittage a été effectué sous air afin de favoriser la pyrolyse des liants et des dispersants de la pâte Ag au cours du déliantage et du frittage [WZC+12]. Après frittage, nous sélectionnons quelques échantillons et nous mesurons l'épaisseur du joint par microscopie acoustique à balayage confocale (CSAM). Des tests de cisaillement ont été réalisés en soumettant la puce à une contrainte de cisaillement parallèle au substrat et à son interface avec le joint. Ces tests permettent l'évaluation de la qualité d'adhésion du joint à la fois à la puce et au substrat.

Comme le montre le tableau 5.4 (aussi la figure 5.12), l'effet de la température est clairement mis en évidence par l'augmentation de la moyenne des résistances au cisaillement (Rc) de 28,6 à 32,5 MPa respectivement pour les deux séries frittées à 250 et à 300°C (avec P = 10 MPa et t = 1 min). Le maximum de contrainte est égal à 39,3 et à 41,8 MPa respectivement.

L'effet du temps et de la pression de frittage n'ont été étudiés qu'à la température de 300°C. En augmentant le temps de frittage de 1min à 5min (séries 300°C-10MPa-1min et 300°C-10MPa-5min), la moyenne des résistances au cisaillement augmente de 32,5 jusqu'à 39,5 MPa. De même, l'augmentation de la pression de 10 à 17 MPa (séries 300°C-10MPa-5min et 300°C-17MPa-5min) fait hausser la moyenne des résistances de 39,5 à 43,5 MPa. Les maximums de contrainte sont 44,2 et 54,6 MPa respectivement. La valeur 17 MPa est la valeur maximale de la pression de frittage et correspond à une force appliquée de 500 N.

	N° Echantillon	T(°C)	Pression (MPa)	Temps (min)	Epaisseur du joint (µm)	Résistance au cisaillement (MPa)
Pâte Ag (alpha)	A1	250	10	1		29,3
	A2		10	1		25,0
	A3		10	1		25,6
	A4		10	1		23,5
	A5		10	1		39,5
	A6	300	10	1		41,8
	A7		10	1		18,1
	A8		10	1		33,3
	A9		10	1		36,7
	A10		10	1		32,2
	A11	300	10	5		44,2
	A12		10	5		37,1
	A13		10	5		38,3
	A14		10	5		36,7
	A15		10	5		42,2
	A16	300	17	5	29	50,2
	A17		17	5	49	53,3
	A18		17	5	61	54,6
	A19		17	5	-	42,3
	A20		17	5	-	44,7
	A21		17	5	38	15,8

Tableau 5.4 - Tests de cisaillement après frittage de la pâte Alpha

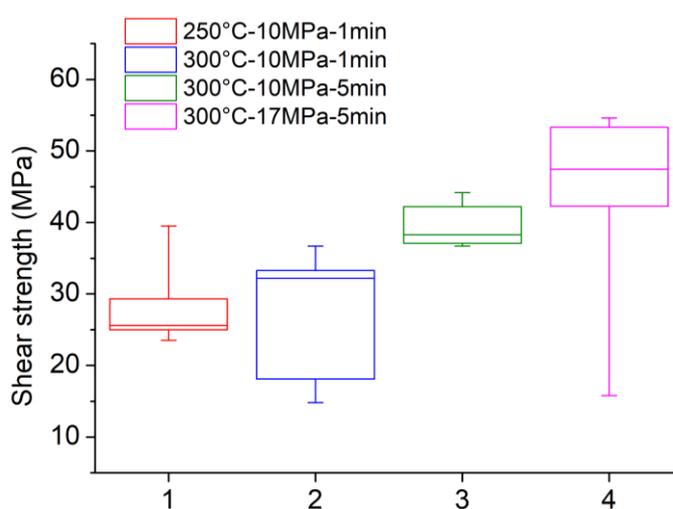


Figure 5.12 - Figure comparative des tests de cisaillement après frittage de la pâte Alpha

Dans la série 300°C-17 MPa-5min, l'épaisseur du joint varie entre 29 et 55 µm. Ces variations n'influencent pas fortement les résultats obtenus. Les résistances de cisaillement de A16 et de A18 sont proches (50,2 et 54,6 MPa) avec des épaisseurs de joint égales à 29 et 61 µm respectivement.

Nous montrons ci-dessous les courbes de la force appliquée (en Kgf) en fonction du temps et de l'élongation obtenues lors des tests de cisaillement sur les échantillons A16, A18 et A21 (figure 5.13). Ces trois échantillons appartiennent à la même série des échantillons frittés à 300°C-17MPa-5min. D'autres courbes sont présentes en annexe, ces trois cas représentent les différents comportements observés. La figure 5.14 indique les images par microscopie optique de trois échantillons avant et post-test cisaillement.

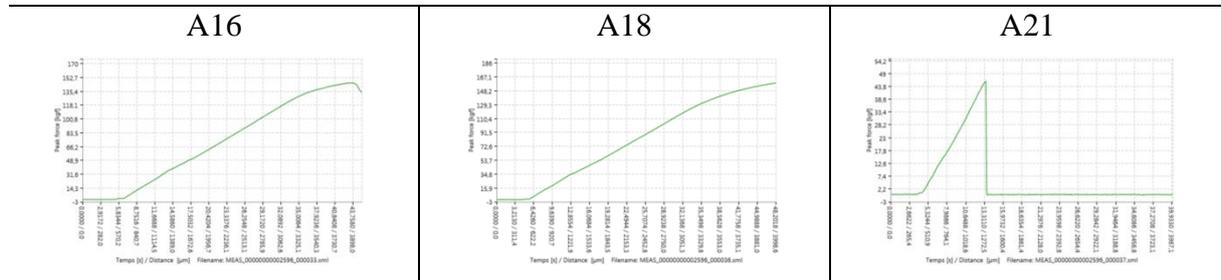


Figure 5.13 - Exemples de courbes d'essais de cisaillement en fonction du temps

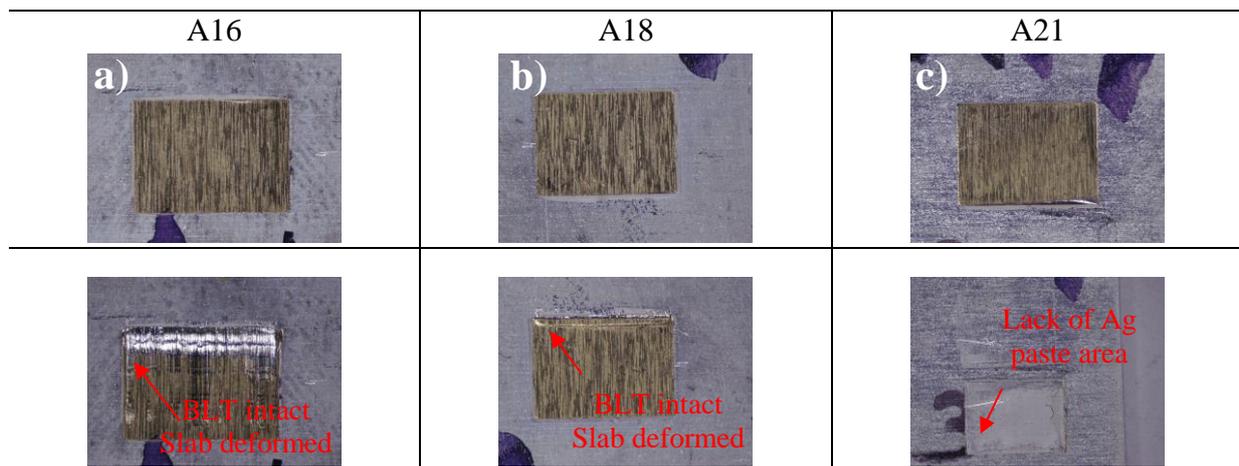


Figure 5.14 - Microscopie optique de (a) A16, (b) A18 et (c)A21 après tests de cisaillement

Comme remarqué dans les figures 5.13 et 5.14 (a) et (b), les puces A16 et A18 ont été déformées mais pas détachées. Leur résistance est supérieure à la contrainte maximale permise par la machine (50 MPa). Par contre pour A21, on constate une diminution de la résistance au cisaillement (15,8 MPa), qui peut être due à une répartition non homogène de la pâte d'Argent (figure 5.14 c), suite à un mauvais dépôt par sérigraphie de la pâte ou à une mauvaise déposition de la puce [Mas12].

IV.1.2- Pâte (Ag₃Sn) LSPM

IV.1.2.1- Séries étudiées

Différents paramètres entrent en jeu lors d'un frittage par Die-bonder. Parmi lesquels nous trouvons la nature de la puce, celle du substrat ainsi que la température, la pression et le

temps. Afin d'optimiser les paramètres du frittage, les essais ont été répartis en trois séries S, P et M.

Pour la série 'S', le frittage est réalisé avec un substrat LF-Ag et une puce métallisée par l'Ag; le temps est varié entre 1 et 5 min, la pression entre 5 et 10 MPa et la température entre 200 et 350°C. Le déliantage et le frittage ont été réalisés sous air.

La série 'P' correspond à une puce métallisée par Au par contre le substrat demeure métallisé par l'argent. Ceci permet une étude de l'influence de la métallisation de la puce. Pour cette série, le frittage a été mené à des températures supérieures à 250°C et des pressions supérieures à 5 MPa.

En parallèle, pour la série 'M', c'est un substrat Cu nu qui est utilisé (LF-Cu) alors que la puce demeure métallisée par l'argent dans l'objectif d'étudier dans ce cas l'effet de la nature du substrat.

IV.1.2.2- Résultats

Les résultats de la Série S sont reportés au tableau 5.5. On remarque que le frittage est possible à des faibles valeurs de température, pression et temps. À 200 (250) °C-1min, nous obtenons 11,4 (12,4) et 18,9 (28,0) MPa pour des pressions appliquées de 5 et 7 MPa respectivement.

On constate que l'augmentation du temps de frittage de 1 à 5 min améliore légèrement la consolidation de l'ensemble. L'augmentation des résistances correspondantes n'est pas importante (voir S10 et S13, S11 et S14).

Nous observons dans cette série des tenues en cisaillement allant jusqu'à 30MPa. La résistance maximale est égale à 25,2 MPa et a été calculée pour l'échantillon S14 fritté à 300°C-10MPa-5min. Même si la valeur de Rc est supérieure pour la température de 350°C, ce point a été exclu car une telle température risque de détériorer le module.

Il faut cependant remarquer, que la résistance ne semble pas suivre une évolution régulière attendue (exemple S1, S5 et S8). Elle devrait augmenter avec la température (et la pression), tous les autres paramètres étant gardés constants [KMH14, YZ20]. Cet écart peut s'expliquer par le degré d'homogénéité de la pâte, l'oxydation des particules, la composition en additifs et le protocole de dépôt par sérigraphie. Nous précisons que la pâte est préparée avant chaque étude de série.

	Puce	Substrat	Série	N° échantillon	Temps (min)	Pression (MPa)	Température (°C)	Résistance au cisaillement (MPa)
Pâte LSPM	Ag	LF-Ag	S	S1	1	5	200	11,4
				S2			250	12,4
				S3			300	15,6
				S4			350	29,4
				S5		7	200	18,9
				S6			300	15,1
				S7			350	22,3
				S8		10	200	7,5
				S9			250	21,3
				S10			275	14,4
				S11			300	24,2
				S12		5	10	350
				S13	275			15,4
				S14			300	25,2

Tableau 5.5 - Tests de cisaillement de la série S (Pâte LSPM - Ag₃Sn)

Pour la série P (tableau 5.6), les puces sont métallisées par l'or. La température est variée entre 275 et 300°C. Cette série nous permet d'étudier l'influence de type de la couche de métallisation de la puce par comparaison à la série S pour des paramètres de frittage identiques (P2 et S10, P3 et S11, P5 et S13, P6 et S14).

À 10MPa-5min, l'effet de la température est remarqué en passant de 275°C (P5) à 300°C (P6). La résistance au cisaillement augmente de 18,0 à 27,5 MPa.

Quand la pression augmente de 7 à 10MPa, à 275°C-1min, nous remarquons une augmentation de la résistance au cisaillement de 8,1 (P1) à 15,6 MPa (P2).

L'influence du temps de frittage est mieux marquée qu'en série S. À 275°C-10MPa, pour P2 (1min) et P5 (5min), la résistance augmente de 15,6 à 18,0 MPa. À 300°C-10MPa, pour P3 et P6, la résistance augmente de 15,8 à 27,5 MPa.

	Puce	Substrat	Série	N° échantillon	Temps (min)	Pression (MPa)	Température (°C)	Résistance au cisaillement (MPa)
Pate LSPM	Au	LF-Ag	P	P1	1	7	275	8,1
				P2			275	15,6
				P3			300	15,8
				P4	3	10	275	16,1
				P5	5		275	18,0
				P6			300	27,5

Tableau 5.6 - Résultats de test de cisaillement de la série P (Pate LSPM – Ag₃Sn) avec une puce Au et un substrat LF-Ag

Dans la dernière série 'M', nous utilisons des substrats LF-Cu et des puces métallisées en Ag. Le tableau 5.7 montre que cette série ne présente que deux résistances au cisaillement supérieures à 10 MPa obtenues à 275°C-10MPa-5min (M2) et à 300°C-10 MPa- 5min (M6). Comme on le voit, quand le substrat est nu, la consolidation nécessite un long temps de frittage combiné à une pression élevée. Le maximum des résistances reste cependant faible (10,9 MPa pour M6) en comparaison avec les séries S et P.

	Puce	Substrat	Série	N° échantillon	Température (°C)	Pression (MPa)	Temps (min)	Résistance au cisaillement (MPa)
Pâte LSPM	Ag	LF-Cu	M	M1	275	5	1	3,0
				M2		10	5	10,1
				M3	300	5	1	4,5
				M4		7		5,7
				M5		10		8,8
				M6		10	5	10,9

Tableau 5.7 - Résultats de test de cisaillement de la série M (Pâte LSPM – Ag₃Sn) avec une puce Ag et un substrat LF-Ag

IV.1.3- Pâtes Heraeus

IV.1.3.1- Conditions de frittage

La formulation de ces pâtes a été effectuée au cours de ce travail en collaboration avec Heraeus spécialiste dans le domaine.

Deux formulations (H1 et H2) ont été mises au point. La première H1 est constituée de 27,4% de solvants inconnus (LTV005) et de 72,6% de poudre Ag₃Sn. Pour H2, on introduit 1% d'acide gras tout en conservant les proportions initiales (ce qui fait 27,1 % de LTV005 et 71,9 % de poudre Ag₃Sn). Le dépôt de la pâte est manuel et le déliantage est réalisé pendant 10 min à 130°C (sous air ou azote). La puce métallisée Ag est ensuite déposée sur l'ensemble substrat métallisé Ag + pâte par la machine Die-bonder (fonction 'Pick and place' avec des puces de 2 x 2 mm² de type Semikron).

IV.1.3.2- Résultats

Dans une première étape, la pression de frittage est fixée à 10 MPa, le temps à 3 min et la température à 150°C ou à 250°C. Le gaz ambiant est O₂ ou N₂.

Pour la pâte H1, le frittage n'est réussi qu'à 250°C et sous N₂ (tableau 5.8). La moyenne des résistances au cisaillement est égale à 8,9 MPa et le maximum est égal à 14,9 MPa (figure 5.15).

Pour la pâte H2, contrairement à H1, le frittage est réussi à 250°C sous O₂ et N₂. De plus, les résistances au cisaillement sont supérieures à celles obtenues avec la pâte H1. Les moyennes calculées sont 33,5 et 36,9 MPa sous O₂ et N₂ respectivement. Les maximums sont 43 MPa et

62 MPa respectivement. L'ajout d'un acide gras a donc amélioré la résistance au cisaillement et a permis le frittage sous air à 250°C.

Ayant réussi le frittage de la pâte H2 à 250°C, nous souhaitons fritter à des plus basses températures, voire entre 150 et 250°C tout en gardant les autres paramètres fixes (temps, pression et gaz N₂). Nous optons pour le choix de 200 et 225°C (tableau 5.8). D'après la figure 5.15, les moyennes des résistances au cisaillement sont 18,3 MPa et 10,0 MPa à 225 et 200°C respectivement. Les maximums calculés sont 26,6 MPa et 14,4 MPa respectivement.

	T(°C)	P (MPa)	Temps (min)	Gaz ambiant	Rc (MPa)
Pâte H1	250°C	10	3	N ₂	6,75
					6,84
					14,93
					4,23
					9,28
					14,06
					9,21
					5,54
Pâte H2	250°C	10	3	O ₂	43,23
					24,68
					33,65
					23,68
					42,32
				N ₂	62,00
					49,95
					36,18
					24,53
	225°C	10	3	N ₂	36,96
					29,44
					19,32
					13,49
					17,37
					8,34
					17,81
					26,64
					18,26
26,18					
200°C	10	3	N ₂	5,79	
				7,02	
				14,46	
				11,32	
				10,85	
				11,99	
8,59					

Tableau 5.8 - Valeurs des résistances au cisaillement après frittage de la pâte H2

Nous récapitulons dans la figure 5.15 les cinq essais réussis pour le frittage des pâtes fournies par HERAEUS. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la pâte H2 par frittage à 250°C-3MPa-3min sous azote. Le frittage à 225°C et 200°C a été également possible. L'addition d'un acide gras dans la pâte H2 a amélioré les résultats du frittage (à 250°C par comparaison à H1). Cette amélioration serait due à l'adsorption de l'acide organique sur la surface des particules Ag_3Sn empêchant ainsi leur agrégation ou agglomération [Lui15, Zha05, IAH+05, BLC+07].

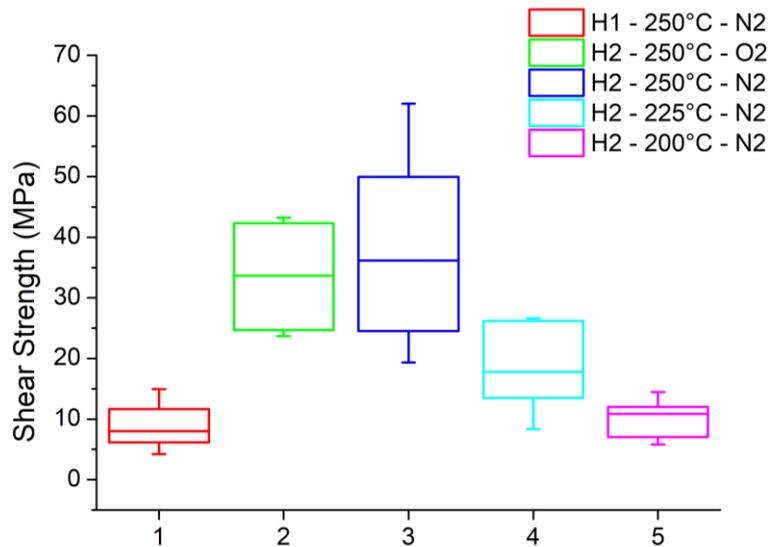


Figure 5.15 - Représentation des moyennes de valeurs pour H1 et H2

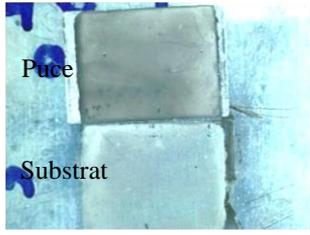
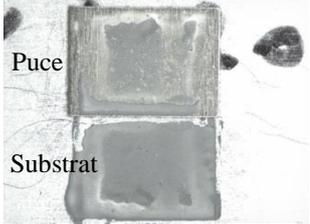
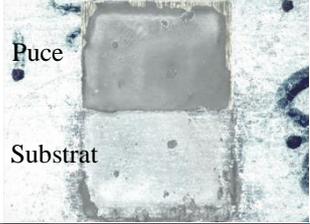
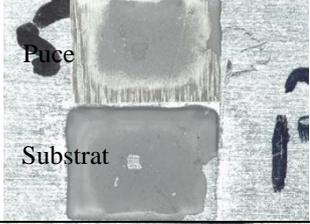
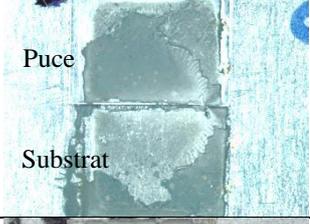
IV.2- Mécanisme de consolidation: résultats et discussion

Comme pour le procédé de brasage, la consolidation de l'édifice Puce/Joint/Substrat s'effectue ici via la diffusion atomique/migration de part et d'autre du joint (matériau d'attache : Ag_3Sn). Il s'établit alors des liaisons interatomiques fortes de nature métallique entre d'une part la puce et le matériau d'attache (le joint) et d'autre part entre ce dernier et le substrat. Cependant, il s'agit ici d'une diffusion atomique induite par le frittage : le joint restant à l'état solide. Le phénomène de diffusion le plus significatif correspond à la diffusion des atomes du joint vers la puce d'une part et vers le substrat d'autre part. On peut également observer mais dans une moindre mesure la diffusion en sens inverse (diffusion des atomes de la puce et du substrat vers le joint). La métallisation de la puce et du substrat permet de limiter cette diffusion en sens inverse.

La fiabilité de l'édifice et sa résistance aux sollicitations mécaniques lors de l'utilisation des modules de puissance est contrôlée par l'essai de cisaillement en corrélant les mesures de Rc aux observations des surfaces de rupture observées.

Dans notre travail, cette investigation a été menée sur les assemblages (Puce/Joint/Substrat) réalisés à partir de la pâte Ag_3Sn -LSPM.

Afin de faciliter la discussion de ce point, le tableau 5.9 rassemble les Rc mesurées, les surfaces de rupture observées par microscopie optique ainsi que les conditions de frittage pour quelques échantillons significatifs.

Type de rupture	Type échantillon	Conditions de frittage (+ référence)	Rc (MPa)	Photo
Rupture adhésive	Série S (Puce Ag- Joint Ag ₃ Sn-Substrat Ag)	200°C-5MPa-1min (46A)	9,2	
	Série P (Puce Au- Joint Ag ₃ Sn-Substrat Ag)	200°C-5MPa-1min (4B)	1,7	
		300°C-5MPa-1min (8)	1,5	
		250°C-5MPa-1min (13)	2,0	
	Série M (Puce Au- Joint Ag ₃ Sn-Substrat Cu)	275°C-5MPa-1min (LFCu05)	5,1	
Rupture cohésive	Série S (Puce Ag- Joint Ag ₃ Sn-Substrat Ag)	275°C-10MPa-1min (62A)	20,5	
	Série P (Puce Au- Joint Ag ₃ Sn-Substrat Ag)	275°C-10MPa-1min (12)	15,5	

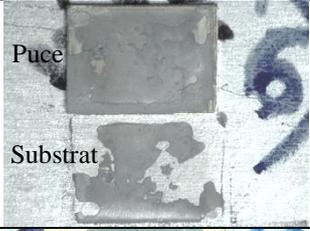
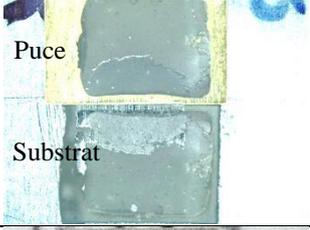
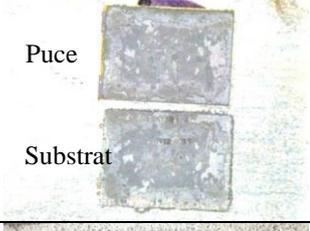
		300°C-10MPa-5min (22)	23,4		
		300°C-10MPa-1min (51A)	24,1		
		300°C-10MPa-5min (4C)	24,8		
		300°C-10MPa-5min (LFAg08)	26,8		
	Série M (Puce Au- Joint Ag_3Sn -Substrat Cu)	300°C-10MPa-5min (25)	17,6		
		300°C-10MPa-5min (LFCu07)	25,0		
	Déformation	Série P (Puce Au- Joint Ag_3Sn -Substrat Ag)	300°C-10MPa-5min (42A)	27,1	

Tableau 5.9 - Surfaces de rupture observées par microscopie optique après cisaillement

Ce tableau montre l'existence de deux types d'échantillons. Le premier type correspond à des résistances au cisaillement faibles inférieures à 10 MPa. Les observations au microscope optique révèlent pour les échantillons de ce type, une surface de rupture dans laquelle le joint est resté entièrement solidaire de la puce (parfois solidaire du substrat) (46A, 4B, 8, 13,

LFCu05) montrant que la diffusion atomique n'a pas été suffisante pour créer une liaison forte avec le substrat afin de conférer à l'édifice (Puce/Joint/Substrat) la solidité requise attendue. Ce type de rupture observé par d'autres auteurs dans des systèmes similaires Puce/Joint (Ag)/Substrat est qualifié de rupture adhésive [CSS+18].

A l'inverse, les échantillons présentant une résistance au cisaillement supérieure à 10MPa montrent une surface de rupture où le joint se trouve à la fois sur la face de la puce et sur celle du substrat (62A, 12, 22, 51A, 4C, 25, LFCu07, LFAg08). Cette rupture dite cohésive [CSS+18] témoigne d'une bonne diffusion atomique entre d'une part le joint et la puce et d'autre part entre le joint et le substrat assurant ainsi une très bonne adhésion aux interfaces et donc la solidité requise pour l'édifice.

Il faut cependant remarquer que la diffusion atomique reste limitée aux interfaces et ne progresse pas en profondeur ni dans la puce ni dans le substrat comme le montrent les cartographies des éléments chimiques tout au long d'une ligne horizontale traversant les interfaces substrat-joint et joint-surface. Pour appuyer ces propos les figures 5.16, 5.17 et 5.18 donnent l'exemple d'un édifice où le joint est constitué de la pâte Ag Alpha (conditions du frittage: 300°C-10 MPa-5min) et l'exemple d'un édifice où le joint est constitué de la pâte Ag₃Sn-LSPM (échantillon S14). Deux autres exemples (P6 et M6) sont donnés en annexe. Les échantillons S14, P6 et M6 ont été choisis pour cette étude car ils possèdent la résistance au cisaillement la plus élevée chacun dans sa série.

Pour S14, l'EDX, suivant les lignes (jaunes) qui traversent les interfaces, ne révèle aucune diffusion d'Ag ou de Sn à l'extérieur du joint. Il est connu que les couches Ni du substrat et de la puce constituent une barrière métallique qui limite la diffusion des éléments dans un espace restreint: Couche de métallisation Ag (Au) de la puce-Matériau d'attache- Couche de métallisation Ag (Au) du substrat [But15, Sio18, LZW+18]. L'argent et l'étain peuvent donc diffuser à l'intérieur du joint et aussi entre le joint et les deux couches de métallisation Ag limitrophes comme on le verra plus bas grâce à l'étude par EBSD. Également, on n'observe pas de diffusion de Cu vers l'extérieur du substrat grâce au blocage possible par la couche Ni du substrat.

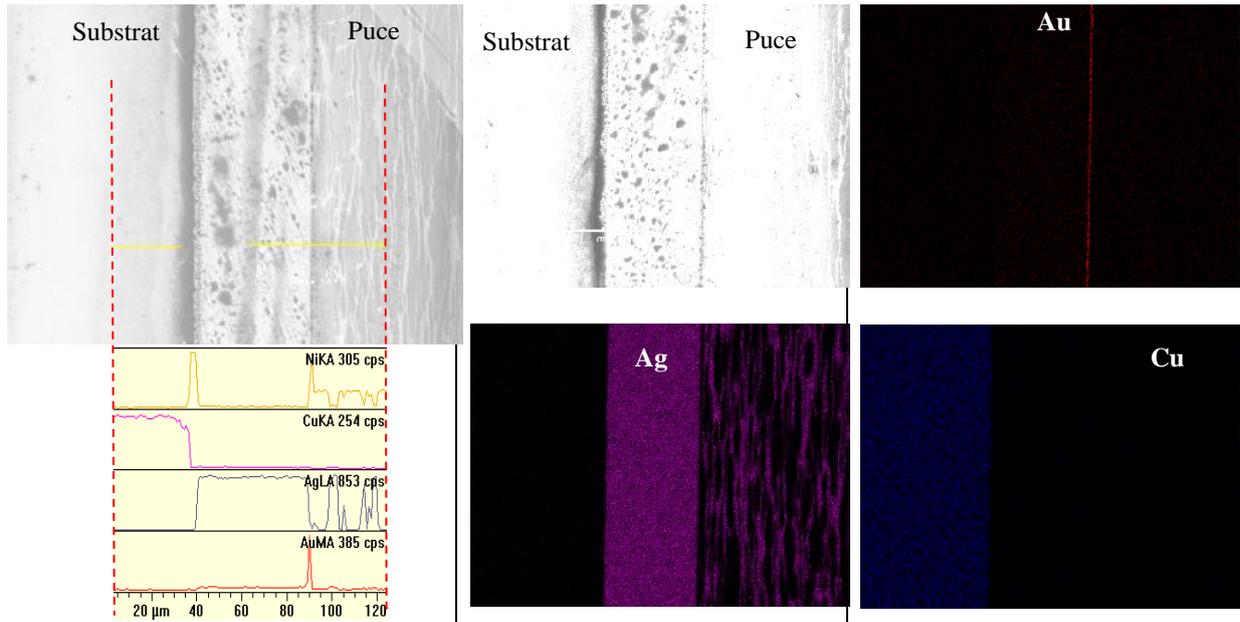


Figure 5.16 - Microscopie électronique en transversal d'un échantillon obtenu par frittage de la pâte Ag Alpha à 300°C-10 MPa-5min

Echantillon S14, 300°C - 10 MPa -5 Min

Puce Ag - Joint Ag₃Sn - Substrat LF Ag

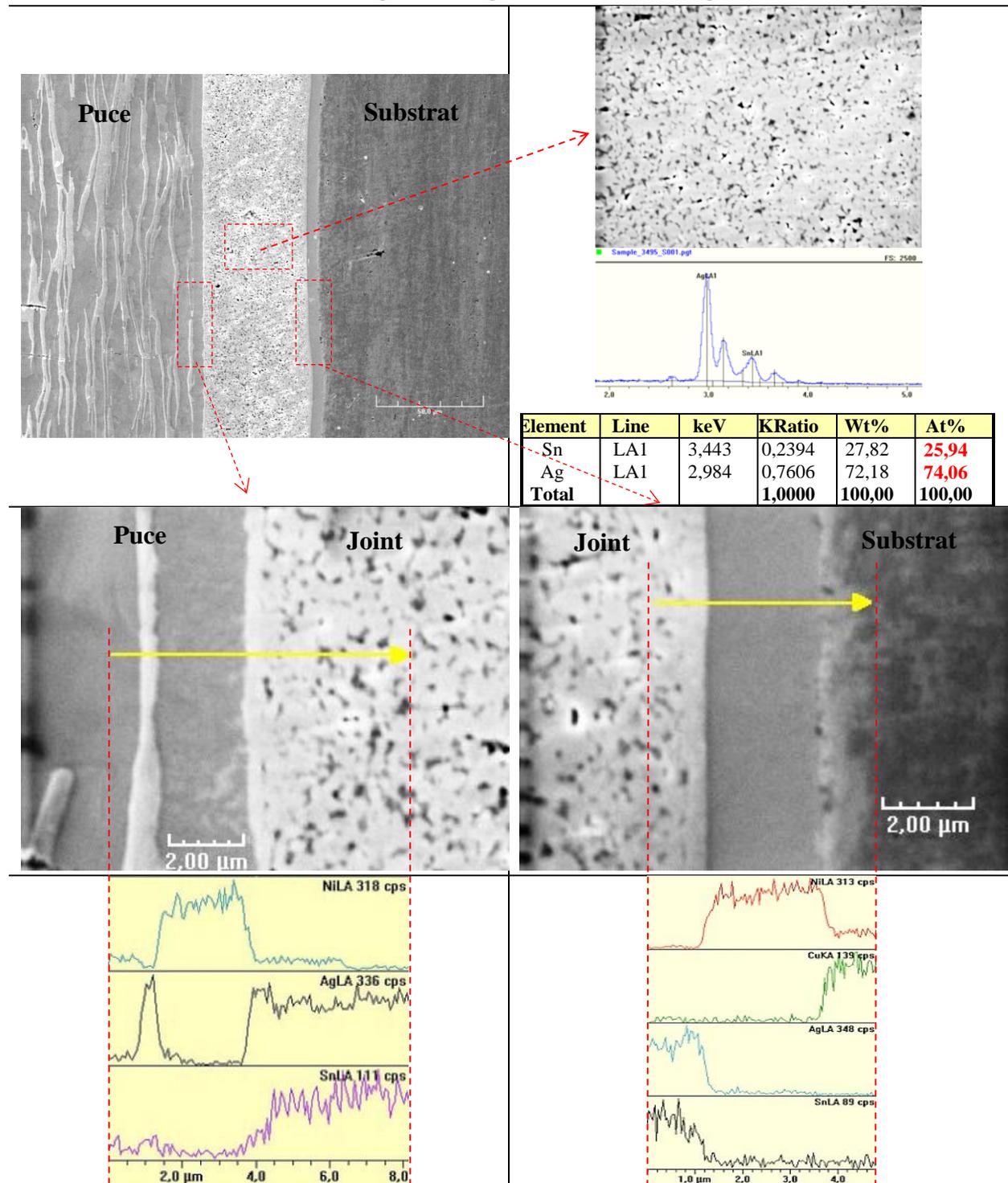


Figure 5.17 - Image MEB et Analyse EDX en microsection de S14

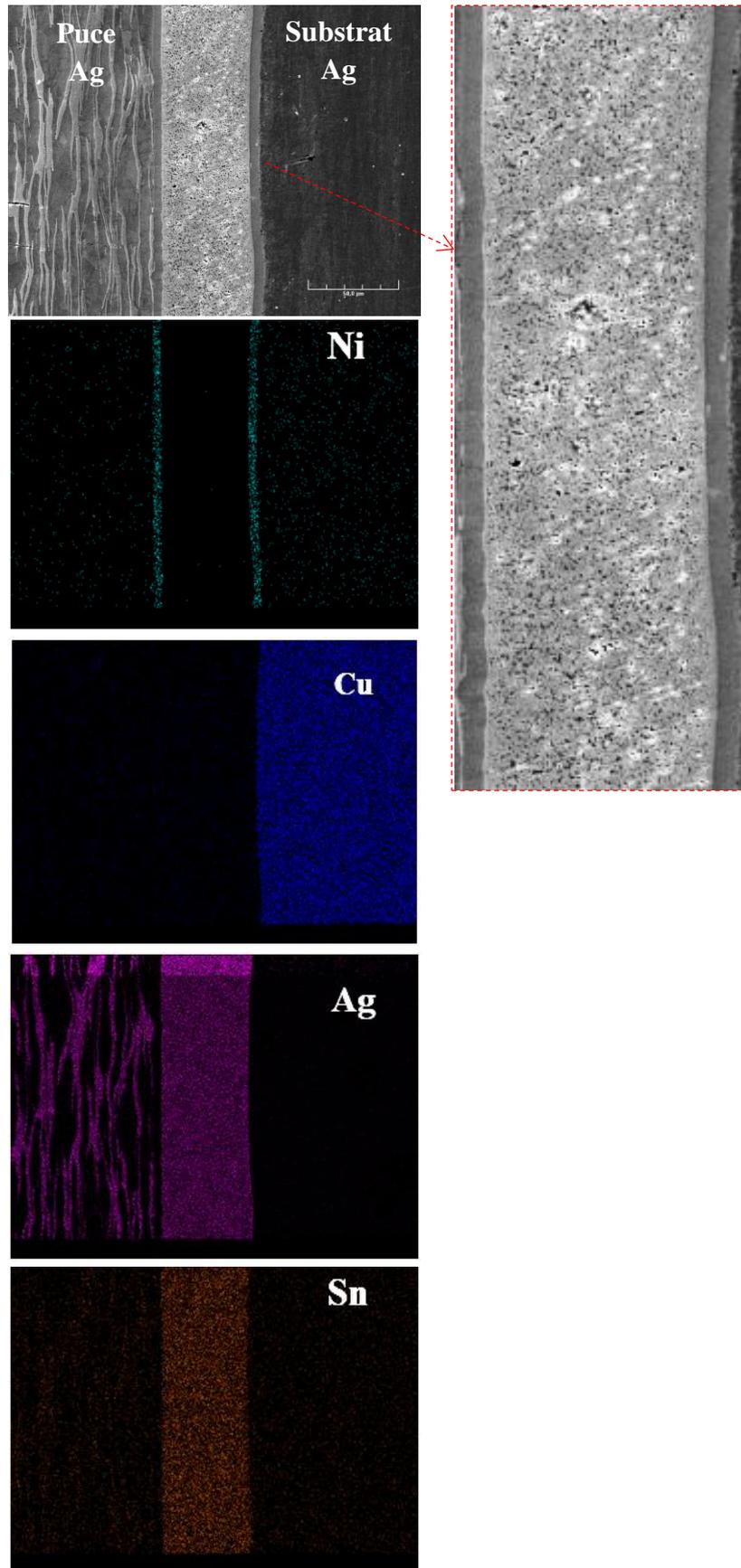


Figure 5.18 - Cartographie élémentaire de S14

Le joint de l'échantillon S14 a été sélectionné à titre d'exemple pour une observation en EBSD afin de mieux comprendre la répartition des différentes phases existantes à l'interface avec la puce (figure 5.19). À l'intérieur du joint, nous retrouvons comme montré la phase prédominante Ag_3Sn marquée par les surfaces rouges. Nous remarquons de plus l'apparition de la phase Ag_4Sn (en vert) qui prédomine quand on s'approche de la puce, et enfin la phase $\text{Ag}_{3,6}\text{Sn}_{0,4}$ de symétrie cfc qui prédomine tout près de la puce (en jaune). Cette évolution des phases vers une composition plus riche en argent trouve son origine dans la diffusion atomique de l'argent entre le joint et la couche de métallisation de la puce. L'argent de cette couche diffuse alors à l'intérieur du joint pour favoriser la formation de phases riches en Ag (Ag_4Sn et $\text{Ag}_{3,6}\text{Sn}_{0,4}$).

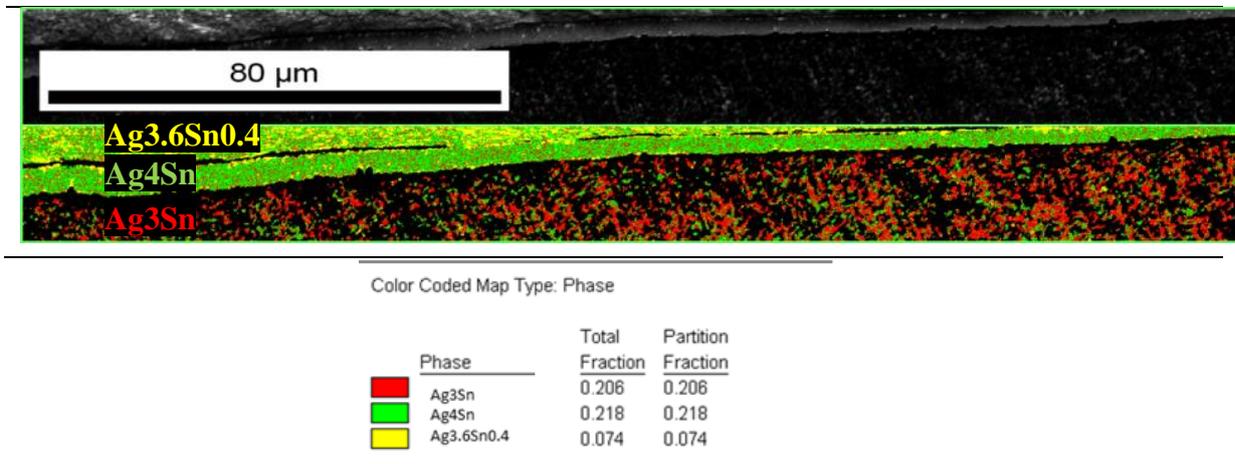


Figure 5.19 - Observation en EBSD de S14 (300°C - 10 MPa - 5 min)

L'étude comparative menée au cours de ce travail des édifices Puce/Joint/Substrat élaborés par frittage à partir de trois pâtes différentes permet de mettre en évidence trois paramètres principaux conditionnant l'obtention d'assemblage répondant aux critères industriels ($R_c \geq 10\text{MPa}$).

1- Le traitement thermique

Le paramètre le plus important est le traitement thermique auquel on soumet le dispositif (Puce/Joint/Substrat). Le traitement thermique choisi doit d'une part favoriser la diffusion atomique entre le joint et la puce et aussi entre le joint et le substrat et d'autre part ne pas entraîner la détérioration d'un composant du module et notamment la puce qui est un composant fragile. Aussi la température de frittage ne doit pas dépasser celle de fusion du matériau d'attache. L'examen des résultats obtenus (tableaux 5.5, 5.6, 5.7 et 5.10) montre qu'il est possible d'atteindre des résistances au cisaillement satisfaisantes ($R_c \geq 10\text{MPa}$), sans aucune détérioration observée, pour des traitements thermiques avec une pression

relativement faible n'excédant pas 10MPa, une température basse ne dépassant pas 300°C et enfin un temps de frittage situé entre 1 et 5 min.

2- La formulation de la pâte

Le deuxième paramètre correspond à la formulation de la pâte utilisée pour élaborer le joint. Cette pâte doit contenir en plus des particules Ag ou Ag₃Sn d'autres composés chimiques généralement organiques nécessaires pour réussir le traitement thermique de frittage. Au cours de ce travail nous avons mis au point des formulations de pâtes à base de Ag₃Sn (appelées pâtes LSPM) en nous inspirant de la littérature. Les assemblages Puce/Joint/Substrat obtenus à partir de ces pâtes présentent des résistances au cisaillement acceptables mais n'excédant pas 30MPa. Par contre, la pâte H2 formulée par Heraeus à partir des mêmes poudres Ag₃Sn mène, dans des conditions de frittage proches, à des résistances au cisaillement nettement supérieures allant jusqu'à 62 MPa.

3- Métallisation de la puce et du substrat

Enfin le troisième paramètre concerne la métallisation de la puce et/ou le substrat. La métallisation de la puce et le substrat a plusieurs fonctions. Elle facilite la conduction thermique et électrique entre l'ensemble des pièces du dispositif (Puce/Joint/substrat) [Rae96, Ave10]. Elle protège notamment le substrat constitué en général de cuivre contre la corrosion. La métallisation comme l'ont montré plusieurs auteurs permet aussi de combler la rugosité des substrats et augmente ainsi la surface de contact entre le matériau d'attache et le substrat favorisant ainsi la diffusion atomique et donc le frittage [But15, MSR+12, Sio18]). Et enfin, la métallisation facilite la diffusion atomique dans les interfaces de part et d'autre du joint. Les métaux utilisés à cet effet sont en général l'or et l'argent en raison de leur résistance à la corrosion et de leur conductivité électrique élevée.

- *Métallisation du substrat

L'importance de la métallisation est clairement établie si on compare d'une part les deux séries S et P et d'autre part la série M, préparées toutes à partir de la pâte Ag₃Sn-LSPM. Alors que pour les séries S et P, le substrat en cuivre a été métallisé à l'argent, dans la série M, le substrat en cuivre a été utilisé sans métallisation. Cette série ne présente que deux résistances au cisaillement supérieures à 10 MPa obtenues à 275°C-10MPa-5min (M2) et à 300°C-10MPa-5min (M6). Plusieurs auteurs ont rapporté une dégradation mécanique (+délamination) lors de frittage de l'argent sur un substrat Cu, due à l'oxydation et à la rugosité de substrat [CSS+18, CS16].... À 230°C-10MPa-3min (sous air), Chew et al [CSS+18] calculent environ 13 MPa sur un substrat LF- Cu nu, 32 MPa sur LF-Ag et 27 MPa sur LF-Au. Dans le cas de LF-Cu, la présence d'une couche d'oxyde (CuO) et la diffusion de l'argent dans le cuivre sont à l'origine de cette diminution de Rc (la rupture est de nature adhésive: tout le matériau d'attache Ag₃Sn s'est détaché du substrat restant solidaire de la puce métallisée en Ag).

- **Métallisation de la puce

Si l'on considère les systèmes où le matériau d'attache est l'argent sous forme de particules nanométriques ou micrométriques, systèmes proches du notre, il a été démontré par plusieurs

auteurs qu'une métallisation à l'argent de la puce est préférable à une métallisation par l'or en raison de la diffusion atomique rapide entre éléments de même nature (argent de la couche de métallisation et argent du matériau d'attache) en comparaison de l'inter-diffusion plus lente entre deux éléments de nature différente (Ag et Au) [CSS+18, Bai05, BZC+05]. Par ailleurs, il a été démontré que l'inter-diffusion Ag-Au contribue à la formation de pores aux interfaces entraînant une fragilisation du dispositif [PDW+14].

En conséquence, selon les travaux cités ci-dessus, les dispositifs où tous les éléments (puce et substrat) sont métallisés avec l'argent possèdent en général des Rc supérieures à celles des dispositifs où la métallisation est en or pour un élément et en argent pour l'autre.

Tel ne semble pas le cas, si on compare dans ce travail, les résultats obtenus pour les deux séries S et P (tableau 5.10). Comme on le voit les valeurs des deux séries sont très proches et ne permettent pas de tirer une conclusion nette. On peut cependant, si on excepte l'échantillon P3, constater que les valeurs de Rc pour la série P (Puce métallisé-Au) sont légèrement supérieures. Ces résultats qui restent à confirmer, peuvent être dus à la nature du matériau d'attache étudié ici Ag₃Sn. La présence d'étain permet l'inter-diffusion Au-Sn pour former des alliages Au-Sn (solution solide, intermétalliques) [Oka07] (affinité de l'or pour l'étain).

	Puce Ag (Série S)	Puce Au (Série P)
275°C-10MPa-1min	14,4 MPa (S10)	15,6 MPa (P2)
275°C-10MPa-5min	15,4 MPa (S13)	18,0 MPa (P5)
300°C-10MPa-1min	24,2 MPa (S11)	15,8 MPa (P3)
300°C-10MPa-5min	25,2 MPa (S14)	27,5 MPa (P6)

Tableau 5.10 - Tableau comparatif des résistances aux cisaillements entre séries S et P

Il faut aussi signaler la valeur Rc relativement élevée (45 MPa) pour le dispositif A11 (Puce-Au/Ag (Alpha)/Substrat-Ag malgré la présence de l'or. Cette résistance est supérieure à celle rapportée pour un dispositif où la puce est métallisée en argent (Puce-Ag/Ag/Substrat-Ag [CSS+18] (32 MPa). Dans ce cas, cette différence peut également provenir de la taille des particules de l'argent utilisé comme matériau d'attache. Les particules de la poudre Alpha utilisé au cours de ce travail possèdent une taille submicronique (0,3 micron) alors que la poudre utilisée en CSS+18 correspond à des particules de taille micronique. La faible taille des particules Ag de la poudre Alpha favorisent un frittage plus efficient [Fan10, Kan05, Sio19, AB05].

V- Autres caractéristiques

V.1- Porosité

Les échantillons S14, P6 et M6 élaborés dans les mêmes conditions (300°C-10MPa-5min) ont été retenus pour cette étude car comme souligné plus haut, ils présentent les résistances au cisaillement les plus élevées de leurs séries (25,2 ; 27,5 et 10,9 MPa).

Les échantillons S14, P6 et M6 ont été observés en coupe transversale par microscopie optique (figure 5.20). Les mesures des épaisseurs aux centres des joints donnent 32, 49 et 88 µm pour S14, P6 et M6 respectivement. Comme indiqué dans le tableau 5.11, les

pourcentages des pores (obtenus par quantification de la porosité par analyse d'images) sont proches et varient entre 32 et 40%. Les joints ne sont pas donc suffisamment densifiés. D'autre part, les images optiques ci-dessous montrent que la qualité d'adhésion des joints aux interfaces est acceptable.

La densité relative varie donc entre 60 et 68% (bien loin de la densité théorique 9,93 g/cm³ de Ag₃Sn [Mat21, Int21, RYK+05]). Au chapitre 4, nous avons calculé les densités relatives des échantillons S300A5 (300°C-5MPa-5min) et S300B5 (300°C-20MPa-5min) obtenus par frittage SPS. Elles sont égales à 89,2 et 89,1% respectivement. Les échantillons S14, P6 et M6, frittés à 10 MPa (donc entre 5 et 20 MPa) et à une température et un temps égaux, présentent des densités bien inférieures à celles des deux échantillons frittés par SPS. Cela met en évidence l'avantage du frittage par effet joule (SPS) permettant de mieux densifier les matériaux par comparaison à la technique de frittage non-conventionnel via la thermo-compression (Die-bonder).

Frittage à 300°C – 10 MPa – 5 min

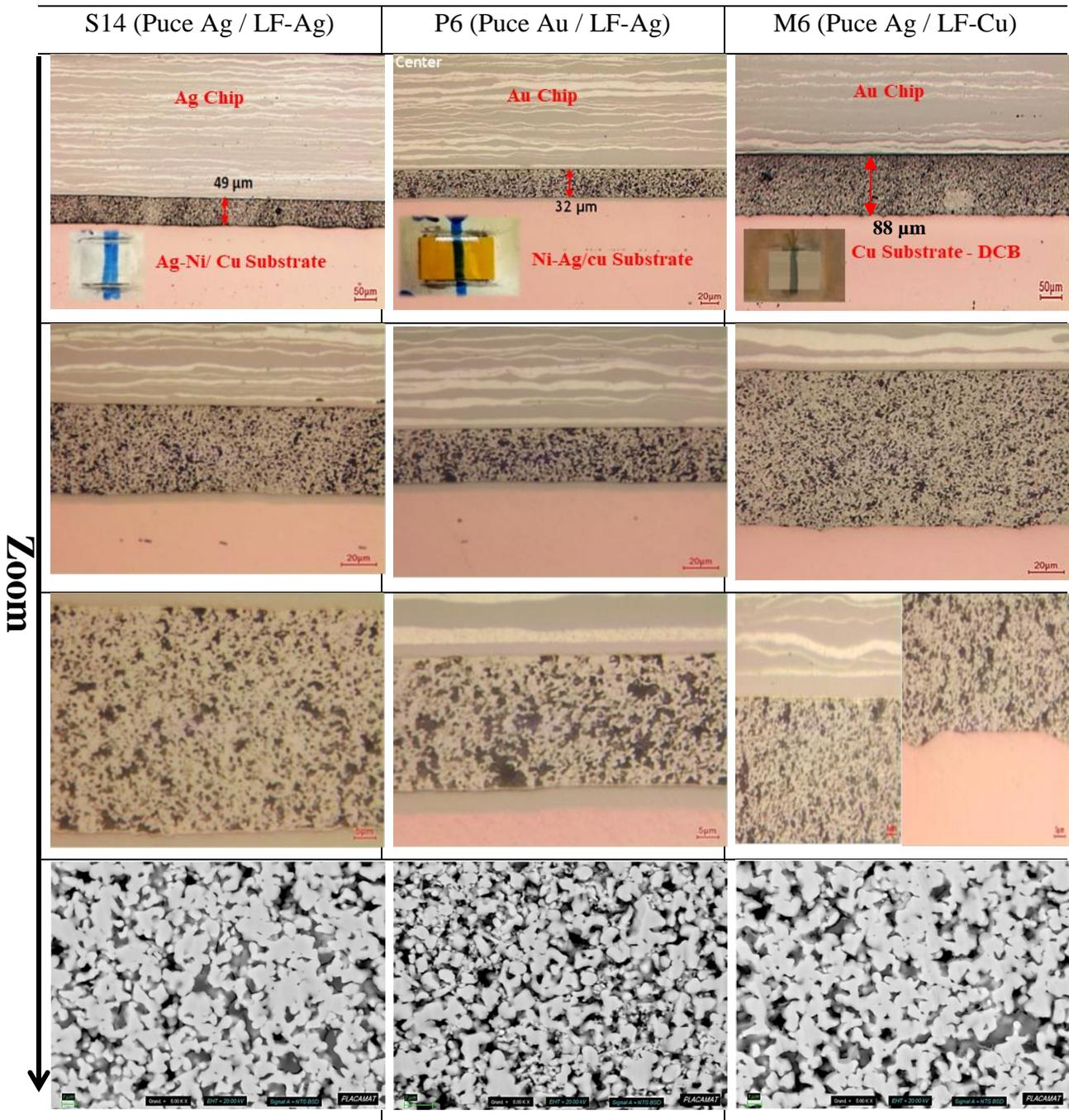


Figure 5.20 - Microscopie optique de S14, P6 et M6

Numéro de série	Epaisseur du joint (μm)			Observation	Taux de porosité
	Gauche	Centre	Droite		
S14	46	49	41	Aucune dégradation	35%
P6	28	32	32	Début de fissure/délaminage	40%
M6	78	88	88	Légère fissure à l'extrémité. Quelques zones plus lumineuses au cœur du joint: zone fondue? zone plus dense?	32%

Tableau 5.11 - Epaisseurs et taux de porosité des joints S14, P6 et M6

V.2- Nano-indentation : Module de Young et dureté (P6)

Les essais de nano-indentation nécessitant un temps trop long de préparation, nous nous sommes limités à l'étude de l'échantillon P6, car il possède la plus haute résistance au cisaillement de toutes les séries.

Notre étude de nano-indentation en température porte sur le calcul du module de Young E et de la dureté H . Les essais (empreintes) ont été réalisés à 25, 200 et 300°C sur des surfaces au centre du joint (tableau 5.12 et figure 5.28).

À 25°C, nous regroupons les essais (empreintes) en 4 séries (figures 5.21 et 5.22):

- 1- ligne horizontale (parallèle aux interfaces), surface dense (figure 5.21 gauche).
- 2- ligne horizontale, surface poreuse (figure 5.21 droite).
- 3- ligne verticale (perpendiculaire aux interfaces), surface dense (figure 5.22 droite).
- 4- ligne verticale (surface poreuse) (figure 5.22 gauche).

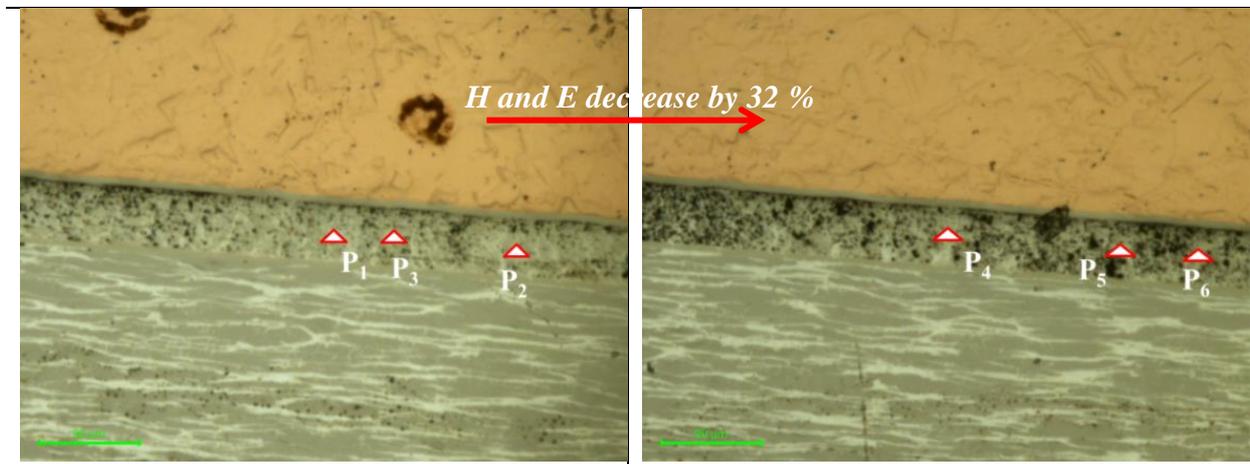


Figure 5.21 - Image optique des essais des deux séries horizontales (P1 à P6) à 25°C

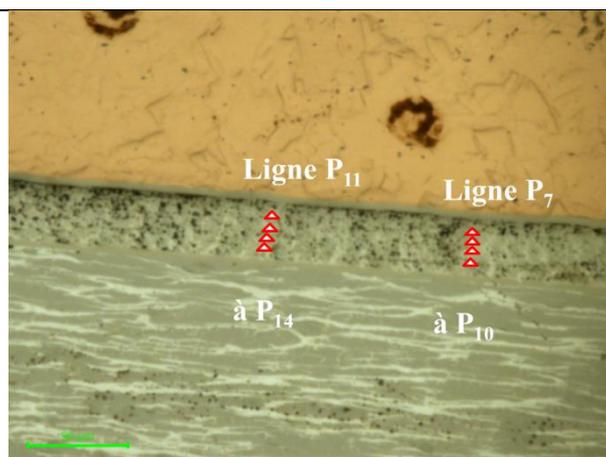


Figure 5.22 - Image optique des essais des 2 séries verticales (P7 à P18) à 25°C

Les courbes de la figure 5.23 correspondent à la force appliquée par l'indenteur en fonction de la profondeur. La force est fixée à 2500 μN . Ces profils peuvent aider à distinguer un éventuel mauvais fonctionnement lors de l'indentation.

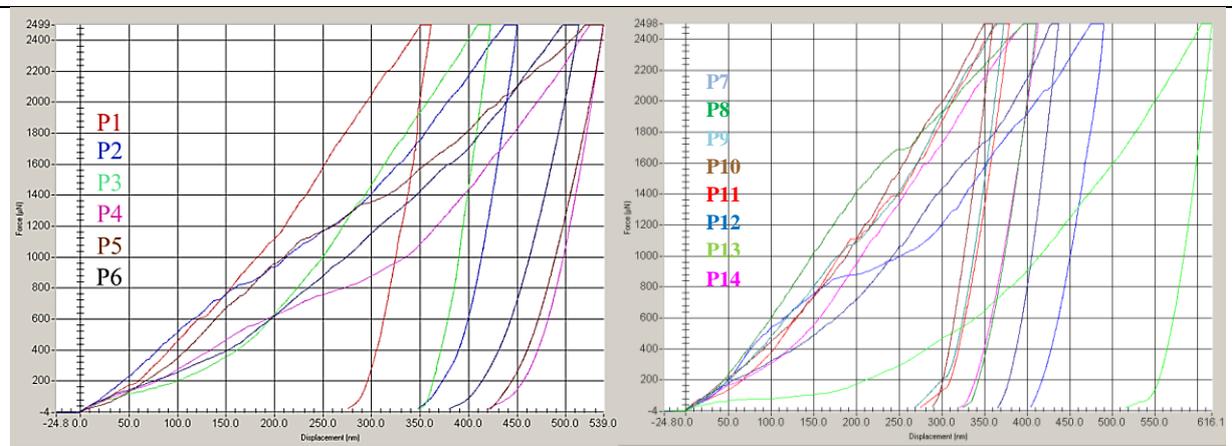


Figure 5.23 - Déplacement de l'indenteur en profondeur pour une force appliquée de 2500 μN à 25°C. Gauche (Série 1 et 2), Droite (Série 3 et 4)

Le tableau 5.12 donne les valeurs de E et H pour chaque essai et la moyenne sur chaque série. En région dense (séries 1 et 3), la valeur moyenne de E est égale à 22,7 GPa (figure 5.28) contre 15,2 GPa pour la région poreuse (séries 2 et 4), soit une diminution d'environ 32%. La moyenne totale de E à 25°C (pour les 4 séries) est égale à 16,78 GPa. Ces valeurs sont inférieures à celles rapportées par plusieurs auteurs pour $E_{\text{Ag}_3\text{Sn}}$ (exemples 74,5 et 78,9 GPa) [TRZ+18; DKC+04 ; LKB+17].

Le même comportement est observé pour la dureté H . La valeur moyenne de H à 25°C est égale à 0,66 GPa dans la région dense et vaut 0,45 GPa dans la région poreuse (- 32 %). La moyenne de H est égale à 0,55 GPa contre 1,236 GPa ou 126,5 HV pour $H_{\text{Ag}_3\text{Sn}}$ rapportée par Kang et al [KCS+03], 3 GPa dans [Feu16].

À 200°C, deux séries (P15 et P16 chacune de 3 essais) de mesures ont été effectuées. Les localisations des trois essais d'une même série sont proches les unes des autres (exemple P₁₅₋₀, P₁₅₋₁, P₁₅₋₂), ce qui réduirait l'effet de porosité (figure 5.24).

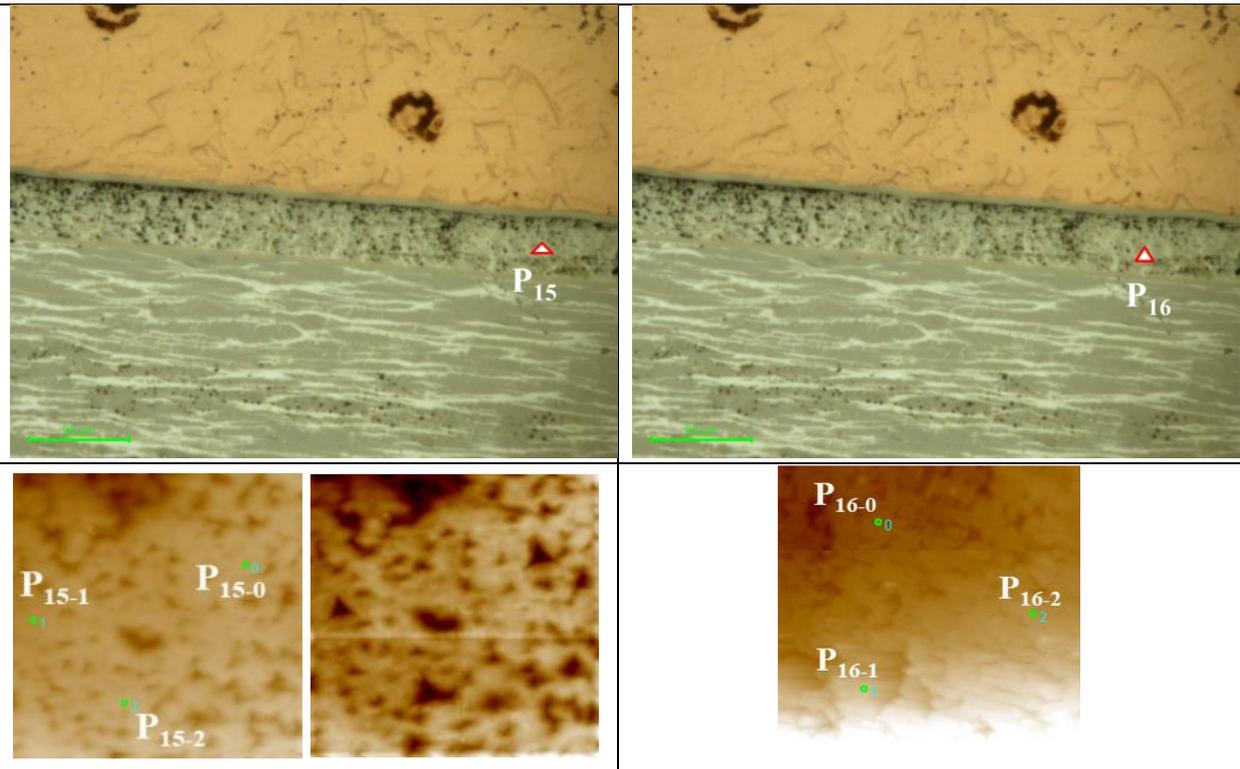


Figure 5.24 - Image optique des essais des deux séries P15 et P16 à 200°C

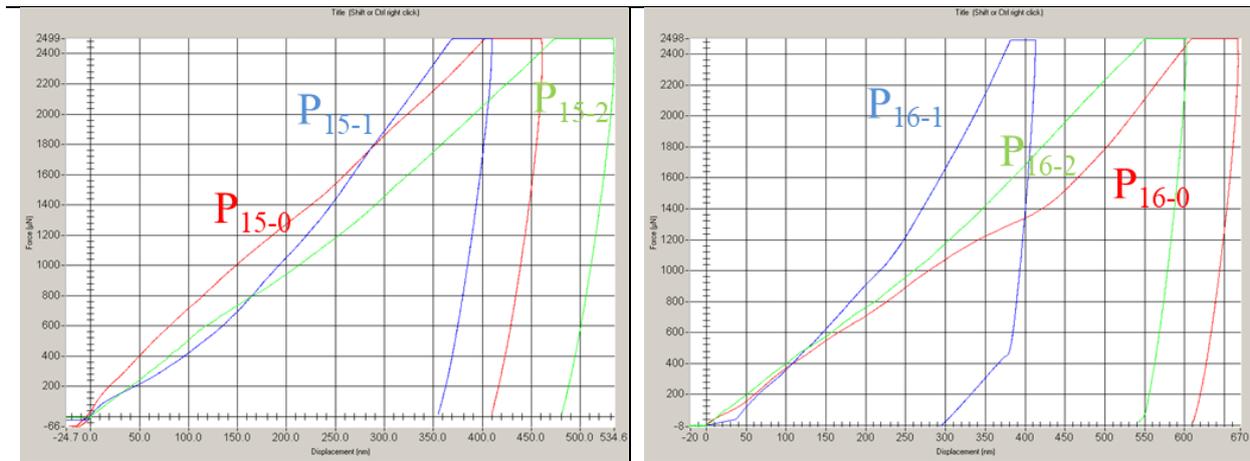


Figure 5.25 - Déplacement de l'indenteur en profondeur à 200°C. Force appliquée: 2500µN. Série P15 (gauche), Série P16 (droite)

Pour les six essais (P_{15-0} , P_{15-1} , P_{15-2} , P_{16-0} , P_{16-1} et P_{16-2}), nous calculons une moyenne de 25,87 et de 0,395 GPa pour E et H respectivement. On remarque que la moyenne de E est proche de celle calculée à 25°C en milieu dense (22,68 GPa) (figure 5.28). D'autre part, H subit une diminution de 28% par comparaison à celle calculée à 25°C (0,55 GPa).

Trois essais (P_{17-0} , P_{17-1} , P_{17-2}) ont été réalisés à 300°C (figure 5.26). Les moyennes de E et H sont égales à 16,78 et 0,12 GPa. Des diminutions d'environ 39 % et 82% ont été calculées pour E et H respectivement par comparaison à celles obtenues en milieu dense à 25°C.

D'après les courbes de Force-déplacement (figures 5.25 et 5.27), aucun effet de disfonctionnement de l'indenteur n'est observé.

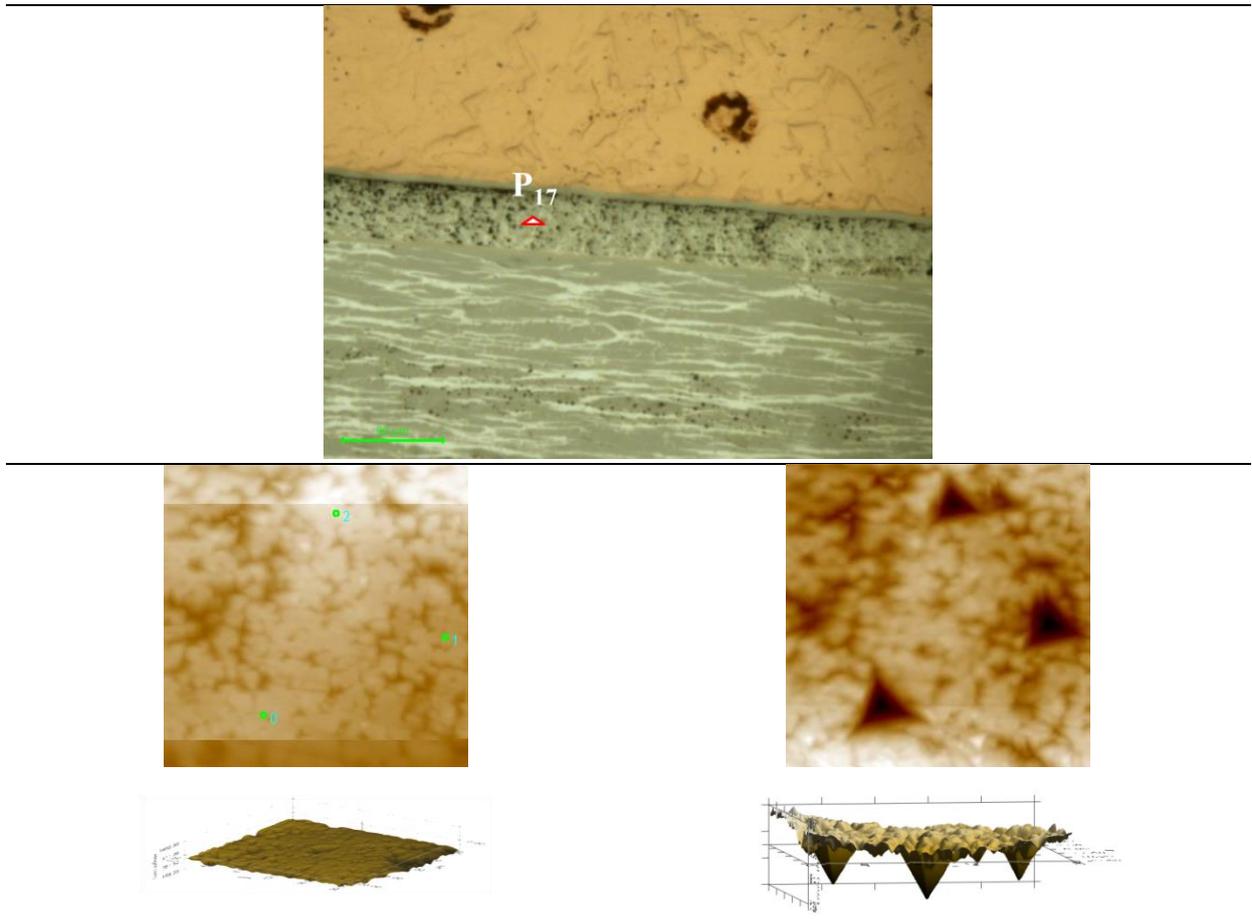


Figure 5.26 - Image optique des essais de la série P17 à 300°C

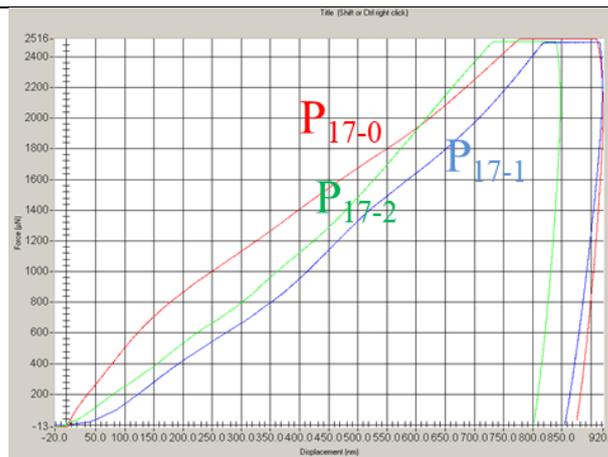


Figure 5.27 - Déplacement de l'indenteur en profondeur à 300°C pour une force appliquée de 2500µN (série P17)

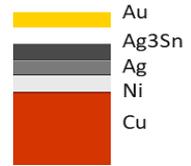


P6 - Chip Ag / Ag_3Sn / LF Ag

Fritté à 300°C, 5 min, 10 MPa

Indentation sous température de 25 à 200 et à 300°C

Charge appliquée = 2500 μ N



T(°C)	Essais		Profondeur du contact (nm)	Module d'Young E (GPa)	Moyenne E (GPa)		Dureté H (GPa)		Moyenne H (GPa)	
25	Horizontale	Milieu dense	P1	324,82	26,73	22,33	0,81	0,63	0,55	
			P2	449,93	19,27		0,51			
			P3	422,65	20,99		0,58			
		Milieu poreux	P4	538,34	14,72	12,95	0,35	0,38		
			P5	539,67	11,68		0,37			
			P6	513,78	12,44		0,41			
	Verticale	Milieu dense	P7	360,07	24,91	23,03	0,83	0,69		
			P8	436,56	22,94		0,53			
			P9	411,17	20,35		0,62			
			P10	372,62	23,91		0,77			
		Milieu poreux	P11	379,09	21,64	17,50	0,75	0,52		
			P12	492,16	14,86		0,43			
			P13	616,36	15,25		0,26			
			P14	413,23	18,26		0,63			
200	P15	P15-0	464,77	28,00	26,47	0,44	0,45			
		P15-1	412,44	28,44		0,58				
		P15-2	538,10	22,98		0,33				
	P16	P16-0	670,78	18,30	25,26	0,21	0,34			
		P16-1	414,60	36,99		0,55				
		P16-2	604,92	20,49		0,26				
300	P17	P17-0	924,85	19,04	16,78	0,11	0,12			
		P17-1	925,56	11,30		0,11				
		P17-2	851,53	20,00		0,13				

Tableau 5.12 - Nanoindentation en température de l'échantillon P6. Valeurs de la dureté et de la module de young pour différents séries de points (horizontale, verticale, poreuse, dense)

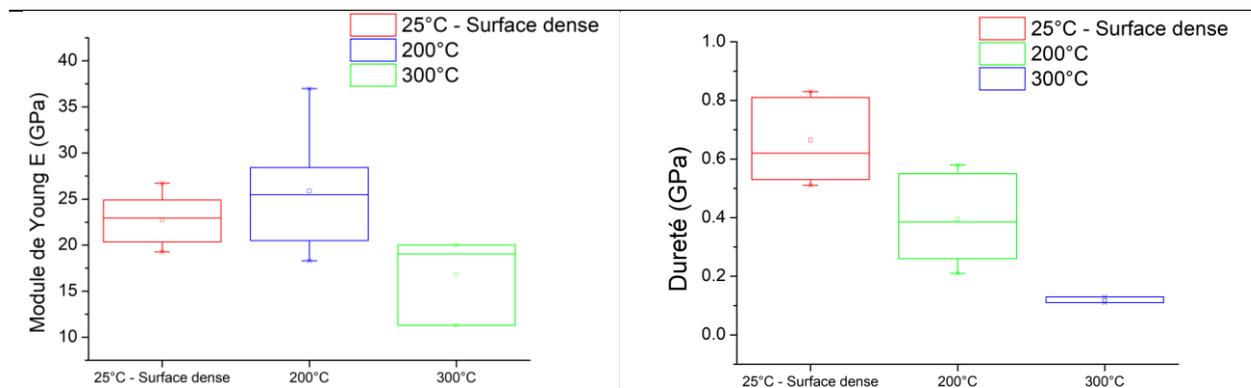


Figure 5.28 - Valeurs moyennes de E et H par série (à 25, 200 et 300°C)

V.3- Microdureté et Résistivité électrique

Pour mesurer la résistivité électrique et la dureté (micro dureté) d'un joint obtenu dans les mêmes conditions de frittage que celles de P6 (300°C-20MPa-5min), un frittage de la pâte Ag₃Sn entre 2 lames de verre a été réalisé. Cela permettra ultérieurement de décoller le joint de l'ensemble. L'échantillon préparé est intitulé P6_{verre}. Il sera comparé à S300B5 (échantillon élaboré par SPS et étudié au chapitre 4). En micro-indentation, trois essais ont été effectués pour chaque échantillon (positions '1', '2' et '3', figure 5.29). La moyenne des valeurs de la dureté H est égale à 0,51 GPa (52 HV) et à 1,42 GPa (145HV) pour P6_{verre} et S300B5 respectivement. La dureté de S300B5 vaut environ le triple de celle de P6_{verre} (de plus faible densité). La valeur de la dureté pour P6_{verre} (0,51 GPa) est proche de la moyenne (région denses et poreuses) calculée par nano-indentation pour l'échantillon P₆ (0,55 GPa).

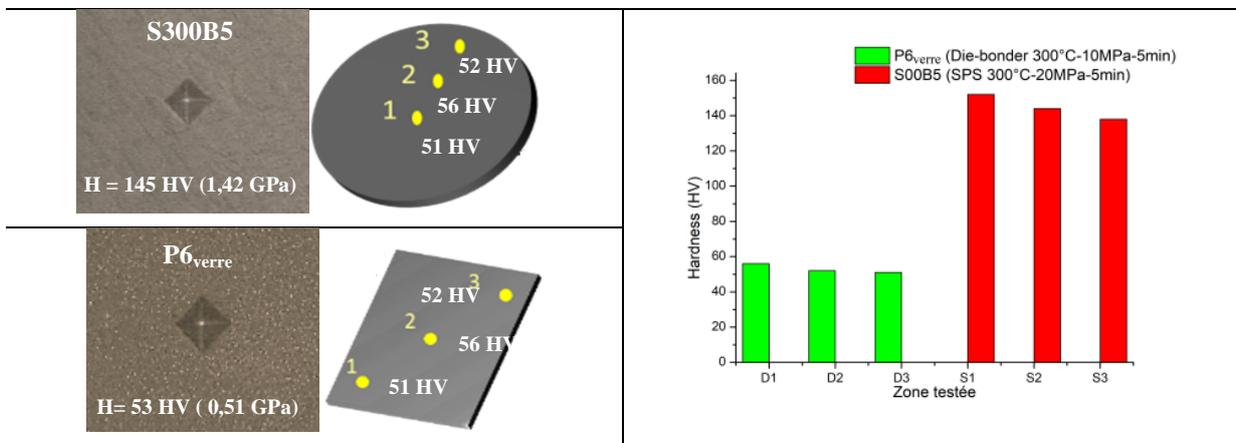


Figure 5.29 - Mesures de dureté de P6_{verre} et de S300B5

Les diagrammes de diffraction des échantillons C62 (poudre Ag₃Sn – chapitre 3), S300A5, S300B5 et P6_{verre} (figure 5.30) confirment la conservation de la phase Ag₃Sn du joint (monophasé) comme c'est le cas après frittage SPS (Chapitre 4).

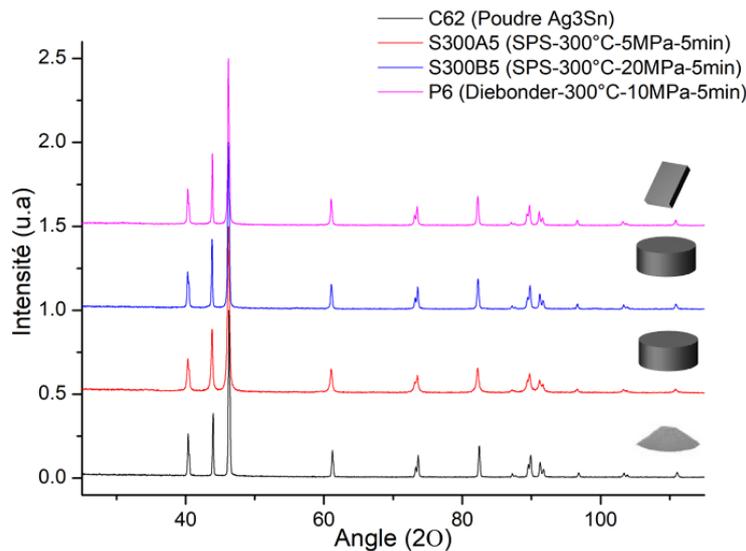
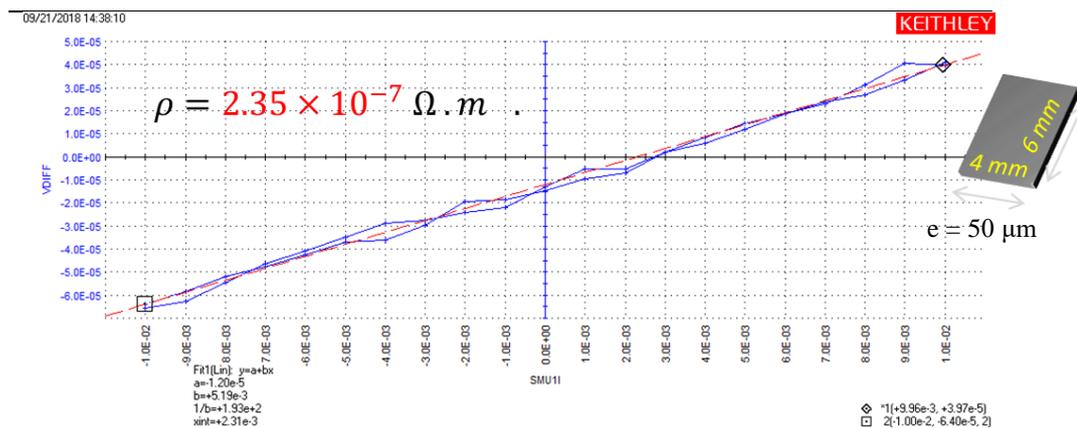
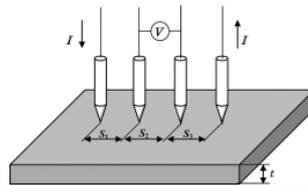


Figure 5.30 - Comparaison DRX entre C62, S300A5, S300B5 et P6_{verre}

Nous complétons l'étude du joint $P6_{verre}$ par la mesure de sa résistivité électrique (ρ) effectuée par la technique 4 pointes (figure 5.31). Comme vu dans le chapitre 2, la résistivité électrique peut être calculée à la base de l'équation simplifiée suivante:

$$\rho = \frac{1}{K} \frac{U}{I} \text{ avec } K = \frac{\log 2}{\Pi} = \frac{1}{4,532} \quad \text{Équation 5.1}$$

À $25^\circ C$, $\rho_{P6_{verre}}$ et ρ_{S300B5} sont égales à 235 et 635 $n\Omega.m$ respectivement. Ces deux valeurs sont supérieures à la résistivité des massifs étain (109 $n\Omega.m$) ou argent (15,9 $n\Omega.m$) [Ser98; Gri99] élaborés par voie métallurgique. La littérature rapporte des valeurs de ρ_{Ag_3Sn} entre 60 [HHZ+18] et 80 $n\Omega.m$ [TZL11] à $20^\circ C$ soit environ 4 fois inférieures à celle de $P6_{verre}$. Les densités relatives de $P6_{verre}$ et de $S300B5$ sont 60 (si on considère la densité de P_6) et 89,1 % respectivement. Cela peut expliquer l'augmentation de la résistivité électrique.



Thickness 40 microns

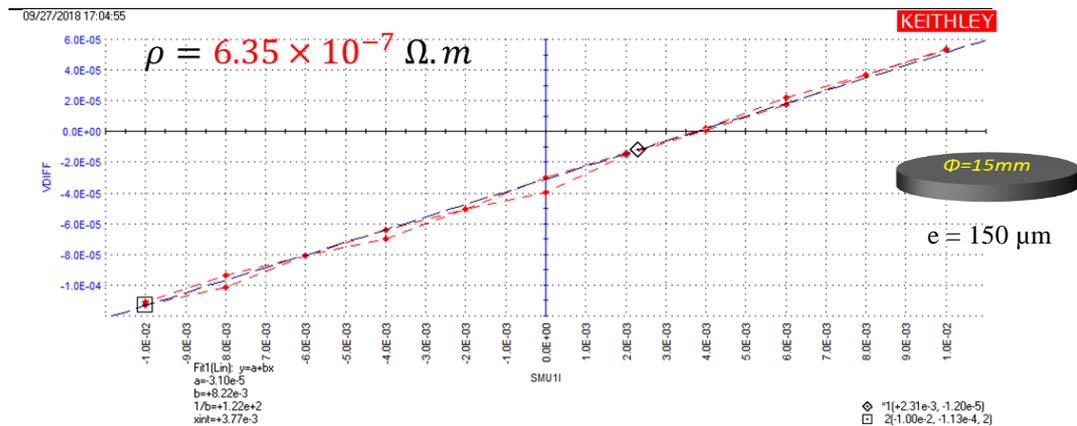


Figure 5.31 - Résistivité électrique par 4 pointes de $P6_{verre}$ et $S300B5$

VI- Discussion générale

Comme précisé dans le chapitre I, le présent travail a pour objectif de contribuer au développement du procédé de frittage comme une alternative aux procédés de brasage et de TLPB utilisés actuellement dans l'industrie des modules de puissance pour assembler les puces aux substrats via des joints constitués d'alliages métalliques à faible point de fusion.

Dans une étude très récente, il a été établi que le procédé de frittage constitue un axe majeur d'investigation dans le domaine des modules de puissance [PPZ+17]. Le matériau utilisé comme joint dans ce procédé est l'argent en raison des avantages multiples qu'il offre: une excellente conductivité électrique et thermique ($63 \times 10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ et 429 W/mK) et une résistance à l'oxydation et à la corrosion. Cependant afin de ne pas détériorer les modules de puissance et notamment les puces, le frittage doit s'effectuer sous des faibles pressions (voire en absence de pression). Mais vu la température de fusion très élevée de ce matériau, cela nécessite comme le montrent plusieurs travaux [WML+15, XML+16, ZLM+16, CS16] l'usage de l'argent sous forme de nanoparticules. Cependant, en dépit des avantages offerts par l'argent, le recours à l'usage de nanoparticules représente de nos jours un danger pour la santé [Osh21] [Inr21, Ans15].

Le présent travail offre une alternative pour lever ce verrou. En effet le composé Ag_3Sn présente une température de fusion relativement basse (480°C) en comparaison avec l'argent. En général les conditions optimales de consolidation correspondent à une température égale à environ $0,8 T_{\text{fusion}}$. De ce fait, il n'est pas nécessaire ici d'avoir recours à des poudres nanométriques pour réaliser la consolidation à des températures relativement basses pouvant aller à 330°C . Par ailleurs, il est généralement admis que la température de fonctionnement absolue doit être inférieure à $0,8 T_{\text{fusion}}$ [Dup06, MWS19, GF10, Sio19]. En effet, sous fortes contraintes thermiques proches de ce seuil, la tenue au cisaillement décroît fortement et conduit à une déformation excessive du joint [CS19]. Pour une $T_{\text{fonctionnement}} = 573^\circ \text{K}$ (300°C) le joint doit posséder une température de fusion minimale 716°K (443°C). Le composé intermétallique Ag_3Sn de température de fusion égale à 480°C répond parfaitement à cette exigence comme le montre la figure 5.32 comparant les caractéristiques $T_{\text{fonctionnement}}$ et $T_{\text{fabrication}}$ de ce matériau avec celles de plusieurs types d'attache alternatifs (TLP à base d'Ag, Cu et consolidation à partir de nanoparticules d'Ag).

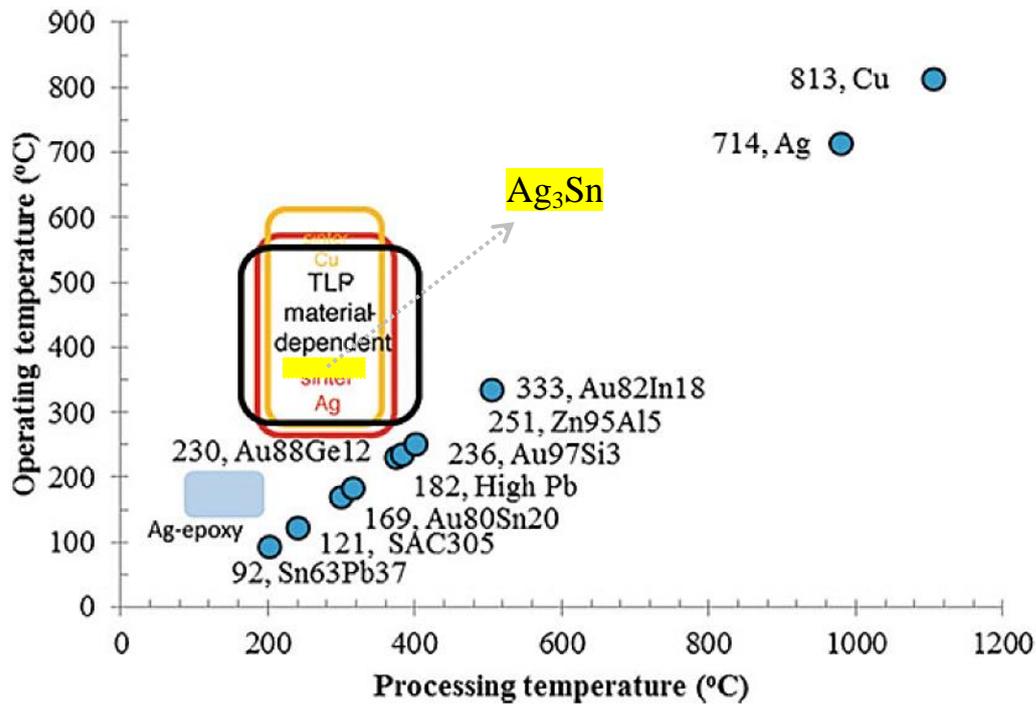


Figure 5.32 - Températures de fonctionnement et de consolidation estimées pour le brasage, le frittage, la phase liquide transitoire et les matériaux époxy Ag. Les températures de fonctionnement sont calculées en supposant des températures homologues de 0,8. Les températures de fonctionnement en cas du brasage sont les points de fusion de la brasure majorée de 20 °C [Sio19].

Dans ce travail, trois types de pâte ont été utilisés :

- 1- Une pâte commerciale (Alpha) à base d'argent sous forme de particules submicroniques de taille égale à 0,33 μm .
- 2- Une pâte formulée au cours de ce travail à partir de particules submicroniques Ag_3Sn (taille: 0,64 μm) élaborées par réduction en milieu polyol au cours de ce travail.
- 3- Deux pâtes H1 et H2 formulées par Hereaus spécialiste dans le domaine à partir des mêmes poudres submicroniques élaborées en milieu polyol.

L'usage de la pâte commerciale nous a permis dans un premier temps de préciser les conditions de toutes les étapes du procédé de consolidation de l'ensemble Puce/Joint/Substrat (dépôt par sérigraphie de la pâte, déliantage et consolidation par thermo-compression grâce à la machine Tresky dédiée à l'assemblage des éléments des modules de puissance).

Les dispositifs Puce/Joint/Substrat obtenus à partir de ces trois types de pâte ont fait l'objet d'essais mécaniques de cisaillement afin de juger de la qualité des adhésions Puce/joint et joint/substrat. Cette qualité est appréciée grâce au test de cisaillement et donc à la résistance au cisaillement (R_c) déduite de cet essai. Le tableau 5.13 compare les résistances obtenues ici (pâte Alpha, pâte LSPM et pâte Heraeus (H1 et H2) avec celles disponibles dans la littérature pour des dispositifs où le joint est constitué d'argent.

T(°C)/P(MPa)	0	0-1	1-2	3	5	6	7-8	9	10	11	12	13	15	17	20	25	30-33	40
150	27 ₁₀ W/LJ+13	10 ₆₀ SS11													10 ₃₀ ZVM+11			
180															17 ₃₀ ZVM+11			
200	24 _{0,5} W/LJ+13 60 ₂₀ W/LJ+13 17 ₃₀ HZ+12 10 ₃₀ ZVM+12 11 ₁₀ WML+15	12 ₆₀ SS11 12 ₆₀ SSS13		12; 20 _{1,5} ASG+14	11 ₁ SPM 25 ₅ ZVM+12 19 ₁ KS10				10 ₃ H2						32 ₃₀ ZVM+11			38 ₂ KHP10 25 ₂ KHP10 15 ₂ KHP10
220-225	17 ₁₀ WML+15		50 ₁₀ FML+14		30 ₁ KS10				18 ₃ H2						55 ₃₀ ZVM+11			
230	3 ₃₀ CD+19								32 ₃ CSS+18		8 ₂ KHP+11 8 ₂ KHP+11							
240	23 ₁₀ WML+15	16 ₁ LJB+15					34 ₈ LJB+15 15 ₆₀ ZVM+12		31 ₅₅ DLA+17		55 ₄₅ LJB+15		43 ₇ LJB+15					50 ₁₀ Zha05
250	15 ₃₀ ZZZ+16 18 ₆₀ KS16 34; 44 _{10;60} FML+14 15 ₃₀ ZVM+12 25 ₁₀ WML+15		34 ₃₀ ZZZ+16	28 ₅ ZZZ+15	50; 50 _{5;30} ZVM+12 38 ₃ KS10 44 ₃ ZVM+18			30 ₅₅ DLA+17	60 ₃₀ ZZZ+16		22 ₁ SPM 29 ₁ Alpha 37 ₃ H2 45; 70 _{10;30} SPM+20 57 ₃₀ HCC+21 26; 33; 42 _{1;5;5;9;8} DLA+17 60 ₃ ZVM+18		35 ₅₅ DLA+17		24 ₂ KHS12 71 ₃ ZVM+18 40 ₅₅ DLA+17 84 ₃₀ ZVM+11	47 ₅₅ DLA+17	73 ₃ LZVM+18	42 ₂ KHP10 32 ₂ KHP10 24 ₂ KHP10
260	20 ₂₀ LJB(D)+16 27 ₁₀ WML+15				37 ₆ LJB+15								53 ₅ LJB+15					
265	8 ₃₀ LJB+16 19 ₅₀ LJB+16																	
270-275	29 ₃₀ ZLM+16 8 ₁₀ ZLO5 25 ₁₀ LCO07 24 ₃₀ FML+16 11 ₃₀ ZCZ+13 8 ₂₀ LCO10 27 ₁₀ WML+15	7 ₁ KS10 21 ₁ KS10 25 ₃ ZBC+11	15 ₂₀ ZCZ+11	23 ₁₀ ZLO5 35 ₁ KS10 40 ₃ ZBC+13 21 ₂₀ ZCZ+11	35 ₁₀ ZLO5 60 ₁₀ HCC+11 40 ₁ KS10 59 ₃ ZBC+13 32 ₂₀ ZCZ+11				54 ₁₀ HCC+13 22; 24; 26 _{1;3;5} SPM 43 ₁ KS10		77 ₃ ZCN+12 72 ₃ ZBC+13						47 ₁ KS10	
280-285	35 ₁₀ BML+11 17 ₃₀ ZCO5 30 ₁₀ ZCO5 20 ₆₀ MSR+13	18 ₆₀ LJB+15	28 ₁₀ ZLM+15	26 ₄ LJB+15		40 ₆₀ BML+11 70 ₆₀ MSR+13 40 ₆₀ MBM+11			39 ₅₅ DLA+17	35 ₃ LJB+15								
295-300	13 ₅ MNF+11 17 ₄₅ SPM15 23 ₁₈ ZVM+14 22 ₃₀ ZVM+12 15; 20 _{10;20} BLO6 30; 43 _{30;40} BLO6	16 ₂ LJB+15	25 ₅ MAH05	40; 55 _{1;5} ASG+14 16 ₆₀ ZVM+12	16 ₁ SPM 36 ₅ MAH05 50; 50 _{5;30} ZVM+12 41 ₁ KS10		29 ₆₀ ZVM+12	43 ₁ LJB+15	33; 40 _{1;5} Alpha 16; 28 _{1;5} SPM 46; 76 _{10;30} SPM+20 44 ₅₅ DLA+17 65 ₃ NKS15			40 ₈ LJB+15 32; 46; 64 _{30;60;90} ZVM+12	55 ₅ Alpha					

Rc_{max}	* Valeur Rc1; valeur Rc2 <i>Référence+indication de la taille des particules</i> <i>temps de frittage 1; temps de frittage 2 (en min sauf indication contraire)</i>	
72	Nanoparticules Ag pâte	Rouge: Temps de frittage long ≥ 10min Violet: SPS (rampe rapide) Jaune: Alpha, SPM et H2: Die bonder (Rampe rapide) *Pour lire le tableau: exemple à 200°C-5MPa on trouve 12; 20 _{1,5} ASG+14. [ASG+14] est la référence, 12 et 20 MPa sont les Rc pour 1 et 5 min de frittage
73	Nanoparticules Ag film	
50	Microparticules Ag	
39	Submicroniques Ag ₃ Sn ou Ag (Ce travail)	
65	Micro-nano Ag	

Tableau 5.13 - Comparaison des résistances obtenues avec les pâtes Alpha, LSPM et H2 avec celles disponibles dans la littérature pour des dispositifs où le joint est constitué d'argent

Comme on le voit, il est possible de réaliser la consolidation pour des joints à base de particules nanométriques d'argent dans un large domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 300°C et ceci sans usage de la pression. Pour des particules de taille micrométrique une pression relativement élevée (allant jusqu'à 40 MPa) est nécessaire pour achever une consolidation satisfaisante (R_c variant entre 24 et 50 MPa). Nos résultats présentent une alternative à ces deux approches. En effet, d'une part, ils permettent de s'affranchir de l'utilisation des particules nanométriques d'Ag présentant un danger pour la santé et d'autre part ils dispensent de l'utilisation de l'argent micrométrique qui nécessite pour la consolidation des pressions élevées susceptibles de détériorer le module de puissance. Avec les pâtes formulées au laboratoire et par Heraeus à partir de particules submicroniques (taille 0,64 μm) de l'intermétallique Ag_3Sn , une consolidation satisfaisante (R_c comprise entre 10 et 40 MPa) est obtenue pour des températures comprises dans le domaine 200-300°C, des pressions relativement basses variant entre 5 et 10 MPa et un temps de frittage n'excédant pas 5min.

Ces résistances (R_c) sont par ailleurs très proches de celles des joints classiques obtenus par brasage à partir des alliages les plus couramment utilisés dans ce domaine comme le montre la figure 5.33.

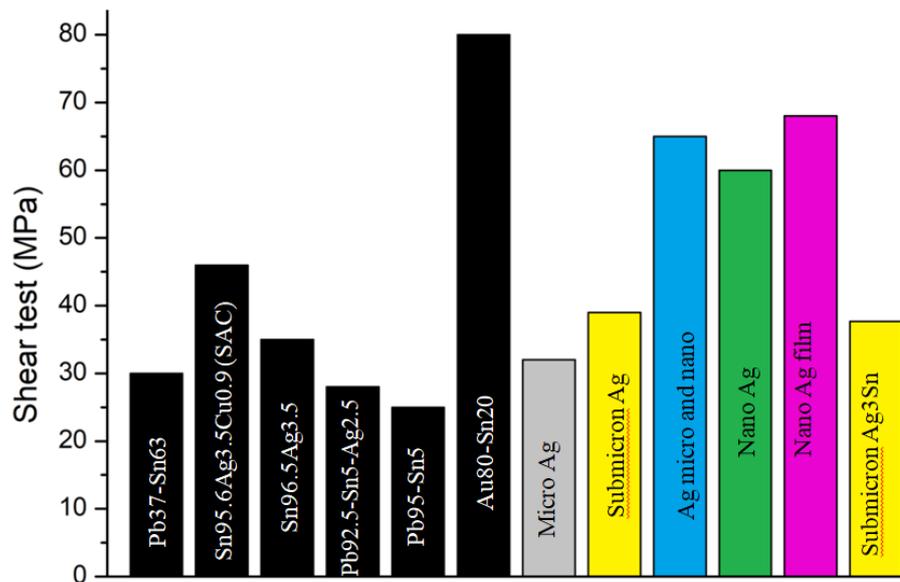


Figure 5.33 - Figure comparative des résistances au cisaillement des différents matériaux d'attache (Pour $T \leq 300^\circ C$, $t \leq 10 min$, $P \leq 10 MPa$)

La fiabilité d'un module de puissance est mesurée aussi en fonction de ses propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Nous voulons une faible résistivité électrique pour l'assemblage de la puce semi-conductrice (circulation du courant vers la puce) (ou conductivité $\sigma \geq 10 MS/m$), une bonne conductivité thermique pour assurer l'évacuation des calories dissipée au sein des puces ($\lambda \geq 100 W/mK$), et une bonne tenue mécanique de la «brasure» ($R_c \geq 10 MPa$). Le tableau ci-dessous résume les valeurs minimales requises pour valider la fiabilité d'un joint (résistance au cisaillement R_c , module de Young E , conductivités électrique σ et thermique λ ...).

Shear strength [RT & 250°C]	> 10 N/mm ²
Electrical conductivity	> 10 MS/m
Thermal conductivity	> 100 W/m•K
Porosity	25 - 35 %
E-Modulus [25°C]	20 - 46 GPa
CTE	20 ppm K ⁻¹
Moisture absorption	not detected
Water Extracted (Na+ ; Cl-)	not detected

Tableau 5.14 - Critères de fiabilité pour un joint (entre puce et substrat) d'un module de puissance [Val21]

Si tous les joints d'attache élaborés au cours de ce travail, ont fait l'objet d'une caractérisation de leur résistance au cisaillement comme discuté plus haut, seuls certains d'entre eux (S14, P6 et M6) ont fait l'objet d'investigations concernant la porosité. Ces joints ont été préparés sous les mêmes conditions de consolidation ($T=300^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{MPa}$ et $t=5\text{min}$). Leur porosité varie entre 32 et 40%. La porosité constitue une caractéristique microstructurale importante gouvernée essentiellement par la formulation de la pâte et les paramètres du frittage (température, pression et temps) [FML+15]. Ces premiers résultats sont proches de ceux requis mais doivent cependant être étayés par des investigations plus approfondies. Il s'agira d'effectuer des mesures sur un plus grand nombre de joints élaborés selon des conditions de consolidation variées. Il faudra en particulier étudier l'influence de la pression appliquée. En effet, il a été démontré dans le cas des joints à base d'argent que la porosité peut être modulée par simple variation de la pression appliquée [MPM+19].

Enfin nous avons également débuté l'étude d'autres propriétés du matériau d'attache: le module de Young et la conductivité électrique. Le tableau 5.15 permet de comparer les résultats obtenus à ceux d'autres matériaux d'attache utilisés dans le domaine des modules de puissance.

	Température de fusion (°C)	Conductivité Electrique σ à 25°C (MS/m)	Module d'Young E (GPa)	Référence
Brasures basses température de fusion				
$Sn_{63}Pb_{37}$	183	6,9	16	Feu16
$Sn_{95,6}Ag_{3,5}Cu_{0,9}$	217	6,7-10	52	Feu16
$Sn_{96,5}Ag_{3,5}$	221	6,7-10	50	Feu16
Brasures haute température de fusion				
$Pb_{92,5}Sn_5Ag_{2,5}$	296	4-5,3	18	Feu16
$Pb_{95}Sn_5$	308	4,7	16	Feu16
$Au_{80}Sn_{20}$	280	6,3	65	Feu16
Frittage				
Ag_3Sn (Die bonder)	480	4,3	17	Ce travail
Ag_3Sn (SPS)		9,1	64	Ce travail
Ag_3Sn (bulk)		10	80	Feu16
Ag paste (Micro)		15-48	20	KHP10 BZC05 Zha05
Ag paste (Sub)		-	-	Ce travail
Ag paste (Micro-Nano)		-	56	KHP10
Ag paste (Nano)		26	9-55	BZC05 MGC15
Ag paste (Nano) (SPS)		7-25	≈ 10	ASG14
Ag (bulk)		67	83	Feu16

Tableau 5.15 - Comparaison de quelques propriétés des matériaux d'attache

Comme on le voit, la valeur du module de Young mesurée ici pour le joint P6 (17 GPa) est nettement plus faible que celle de la phase Ag_3Sn à l'état massif (80 GPa) et à celles d'autres joints à base d'argent. Cette différence trouve son origine dans le taux de porosité relativement élevé du joint P6 (40%). Elle est cependant proche de celles des joints à base de plomb les plus utilisés dans le domaine ($Sn_{63}Pb_{37}$, $Pb_{92,5}Sn_5Ag_{2,5}$; $Pb_{95}Sn_5$). Il convient de remarquer qu'une faible valeur du module de Young constitue un facteur limitant le transfert des contraintes (absorption des contraintes thermo-mécaniques) à la matrice lors des cycles thermiques subis par le module de puissance [KMH14, MRC12].

Comme le module de Young, la conductivité électrique est fonction de la porosité du matériau [Sio19]. On mesure ici pour le joint fritté dans les mêmes conditions que le joint P6, une conductivité faible (4,2 MS/m) en comparaison avec celle de Ag_3Sn massif (10MS/m) et avec celles de l'étain et argent massifs (9 MS/m et 68 MS/m) [Lis15, TZL11, HHZ+18]. Cependant la valeur obtenue est très proche de celles des joints classiques élaborés par brasage ($Sn_{63}Pb_{37}$; $Sn_{95,6}Ag_{3,5}Cu_{0,9}$, $Sn_{96,5}Ag_{3,5}$, $Pb_{92,5}Sn_5Ag_{2,5}$, $Pb_{95}Sn_5$) [HHN+04].

VII- Conclusion

L'utilisation du composé intermétallique Ag_3Sn comme matériau d'attache pour l'assemblage des modules de puissance a fait l'objet d'investigations au cours de ce chapitre. Il a fallu tout d'abord, formuler la pâte contenant le composé et destinée à être déposée par sérigraphie entre le substrat et la puce. Nous avons tenté cette formulation au cours de ce travail. Des composés organiques (25% en poids) (glycérol, 1,2 butenediol) sont ajoutés à la poudre submicronique de Ag_3Sn . Ces composés jouent plusieurs rôles : assurer une bonne dispersion des particules, conférer à la pâte une bonne viscosité facilitant son dépôt sur le substrat.

Par ailleurs, des pâtes formulées par HEREAUS à partir des poudres élaborées au laboratoire ont été également utilisées. Enfin une pâte commerciale d'argent submicronique (ALPHA) a été également utilisée comme matériau d'attache à des fins de comparaison.

Les paramètres de frittage étudiés sont la température, la pression et le temps. Des essais de cisaillement ont été conduits pour préciser les meilleurs paramètres permettant une bonne tenue mécanique de l'ensemble Puce/Joint/Substrat.

Le tableau ci-dessous représente les meilleures R_c obtenues lors de nos études pour $P \leq 10\text{MPa}$ et $t \leq 5\text{min}$, indépendamment de la nature de la puce, du substrat et du gaz ambiant.

	Pâte Alpha	Pâte SPM	Pâte H2
200°C ($P \leq 10\text{MPa}$ et $t \leq 5\text{min}$)		11,4	10
250°C ($P \leq 10\text{MPa}$ et $t \leq 5\text{min}$)	28,6	21,3	36,9
300°C ($P \leq 10\text{MPa}$ et $t \leq 5\text{min}$)	39,5	27,5	/

Tableau 5.16 - Comparaison des résistances de cisaillement maximales des pâtes Alpha, SPM et H2

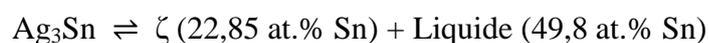
Comme on le voit, les pâtes formulées au cours de ce travail, possèdent des résistances au cisaillement répondant aux critères de fiabilité exigée dans ce domaine.

Les autres caractéristiques semblent encourageantes et proches de celles exigées. La porosité varie entre 30 et 45%. La conductivité électrique et le module de Young sont très proches de ceux des brasures à base des alliages eutectiques du système Pb-Sn.

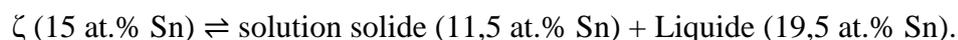
Enfin ce travail constitue une première investigation qui appelle à être développée sur plusieurs axes : un meilleur contrôle de la formulation, une maîtrise des protocoles de dépôt de la pâte et du frittage afin d'assurer une reproductibilité des essais, une étude plus exhaustive des propriétés de ces joints en relation avec les critères de fiabilité exigés.

Conclusion générale

Le premier axe de ce travail concernait la synthèse en milieu polyol du composé intermétallique Ag_3Sn et d'un composé de formule chimique $\text{Ag}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}$ appartenant à la solution solide de composition étroite située entre 9 et 16 at.% Sn appelée solution solide ζ . Ces deux phases correspondent à deux points invariants péritectiques. Le premier à 480°C , indique la fusion non-congruente de la phase Ag_3Sn selon l'équilibre :



Le deuxième point à 724°C correspond à la fusion également non-congruente de la phase ζ (15 at.% Sn) selon l'équilibre :



Le protocole de synthèse consiste en deux étapes. Dans la première étape, le pouvoir réducteur du polyol (ici l'éthylène glycol) permet l'obtention de particules d'argent à partir des ions Ag^+ provenant d'un sel dissous dans le polyol. Dans une deuxième étape, les ions Sn^{2+} ajoutés au milieu sont adsorbés sur la surface des particules d'argent. L'ajout du borohydrure de sodium permet leur réduction en étain métallique (Sn). Les atomes d'étain ainsi formés font diffuser à l'intérieur des particules d'argent donnant naissance aux composés recherchés.

Il faut signaler que l'obtention de ces composés par le procédé polyol s'écarte des conditions thermodynamiques indiquées par le diagramme d'équilibre du système Ag-Sn. En effet, la synthèse de ces deux phases nécessite un large excès d'étain avec un rapport nominal $n(\text{Ag}/\text{Sn})$ voisin de 1.

Pour la phase Ag_3Sn , le présent travail a consisté à apporter plusieurs améliorations au protocole mis au point par Pauline Canaud afin d'assurer une reproductibilité tant en ce qui concerne la nature de la phase obtenue que la morphologie et la taille des particules obtenues. Quatre points d'amélioration ont été apportés. Le premier concerne le mode d'ajout du réducteur NaBH_4 . Dans le protocole décrit par Pauline Canaud, l'ajout était effectué après arrêt de l'agitation mécanique du milieu réactionnel afin d'éviter les risques de débordement du liquide en raison du caractère fortement exothermique de la réaction qui se produit lors de l'ajout du réducteur. Au cours de ce travail, l'agitation mécanique a été maintenue et l'ajout a été effectué de manière continue et contrôlée. Un tel protocole est supposé favoriser une

croissance régulière durant tout le processus et permettre ainsi l'obtention de particules de morphologie et de taille contrôlées.

Le deuxième point d'amélioration touche le temps des différents paliers et notamment le dernier palier à 180°C après ajout du réducteur NaBH₄. D'une durée de 6 heures dans le protocole mis au point par Pauline Canaud, il a été ramené à 1 heure dans le présent travail. Cette diminution a entraîné l'obtention de particules submicroniques de taille nettement plus élevée (0,7 μm à comparer à 0,16 μm). On pourrait penser qu'un palier de réaction trop long a pour effet la désagrégation des particules de taille élevée au profit de particules de taille nettement plus faible et de surcroît de morphologie hétérogène.

Le troisième point d'amélioration concerne l'ajout d'une base supposée réagir avec les ions Sn²⁺ pour former l'hydroxyde Sn(OH)₂ qui constitue alors la phase réservoir délivrant de façon contrôlée les ions Sn²⁺. Dans le mécanisme proposé, ces ions adsorbés sur la surface des particules d'argent sont réduits par le borohydrure de sodium. Les atomes d'étain ainsi formés diffusent à l'intérieur des particules d'argent pour mener à la phase Ag₃Sn. Dans le présent travail l'ajout de la soude ne s'avère pas indispensable. En effet la formation de la phase réservoir Sn(OH)₂ peut résulter de l'action des ions Sn²⁺ avec les ions OH⁻ provenant de l'une des réactions d'hydrolyse du borohydrure.

Enfin le quatrième point d'amélioration concerne la quantité de borohydrure nécessaire pour l'obtention de la phase Ag₃Sn. Le rapport n(NaBH₄/Sn) égal à 32 a été diminué à 28. Ce gain en réactif peut être provenir du mode d'ajout continu et contrôlé adopté ici pour le réducteur.

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que la phase existe majoritairement sous la forme de sa variété stable à basse température de symétrie orthorhombique (85%) accompagnée de la variété métastable haute température de symétrie hexagonale (15%). Ces proportions sont en bon accord avec ceux rapportés par Pauline Canaud.

La phase plus riche en argent (Ag_{0,85}Sn_{0,15}) appartenant à la famille de la solution solide ζ a été élaborée en changeant les conditions optimales de formation de la phase Ag₃Sn et ceci de deux manières. La première voie consiste à garder le rapport n(Ag/Sn) constant et égal à 1,14 et diminuer le rapport n(NaBH₄/Sn). Ceci permet la diminution du pourcentage d'ions Sn²⁺ réduits et donc favorise la formation d'une phase plus riche en argent. Un rapport égal à 19,6 permet l'obtention de la phase ζ pure. La deuxième voie consiste à garder le rapport n(NaBH₄/Sn) constant et à appauvrir le milieu en étain en augmentant le rapport n(Ag/Sn) pour atteindre une valeur optimale égale à 1,60 menant à la phase pure. Les particules obtenues sont monocristallines et de taille nettement plus faible que celle du composé Ag₃Sn (0,18 μm à comparer à 0,68 μm).

Le composé Ag₃Sn existe sous deux variétés allotropiques avec une transition à 395°C. La variété basse température de symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pmmn) dérive d'une distorsion de la maille hexagonale (groupe d'espace P6₃/mmc). Pour la phase ζ, la littérature

ne signale l'existence que d'une seule variété de symétrie hexagonale isostructurale de la phase Ag_3Sn .

L'examen du diffractogramme de la phase ζ révèle que la majorité des pics sont dédoublés comme pour le cas de la phase Ag_3Sn et ne peuvent donc être expliqués sur la base de la seule symétrie hexagonale. Nous avons donc émis l'hypothèse de l'existence, comme pour Ag_3Sn , d'une variété orthorhombique dans laquelle le site 2a totalement occupé par l'étain dans Ag_3Sn serait occupé en partie par de l'argent (taux d'occupation 0,4) et en partie par l'étain (taux d'occupation 0,6). Cette hypothèse rend bien compte de la similitude des diffractogrammes des deux composés. L'affinement MAUD dans cette hypothèse montre que la phase existe sous les deux variétés allotropiques avec cependant un léger excès de la variété hexagonale (60% pour la variété hexagonale et 40% pour la variété orthorhombique). Les paramètres de maille découlant de cette hypothèse pour les deux variétés allotropiques sont en bon accord avec les règles de Hume-Rothery. Il faut cependant remarquer que l'argent et l'étain possèdent des numéros atomiques et des facteurs de diffusion très proches, ceci rend difficile la distinction entre ces deux éléments quant à l'occupation des sites de la maille cristalline. Une détermination structurale précise sur monocristal de la phase ζ semble indispensable pour mieux comprendre la filiation structurale entre le composé intermétallique Ag_3Sn et les composés de la solution solide ζ .

Le deuxième axe de ce travail a été consacré à la consolidation par SPS des poudres de la phase Ag_3Sn sous forme de matériaux massifs dans l'objectif d'éprouver l'effet de la nature de la microstructure obtenue sur l'évolution des propriétés de transport électrique et thermique ainsi que sur les caractéristiques mécaniques de ces composés consolidés. Pour ce faire, des poudres d' Ag_3Sn dont la taille moyenne des grains est de 550 nm ont été frittées par Spark Plasma Sintering. Afin d'obtenir des matériaux massifs présentant des microstructures différentes, nous avons fait varier les paramètres de frittage lors des cycles de densification. Des lots de poudres ont ainsi été mis en forme pour des températures de consolidation comprises entre 200°C et 390°C, des pressions appliquées lors du frittage variant entre 5 MPa et 100 MPa et pour des temps de pallier de 5 min, 10 min et 15 min. Les échantillons obtenus sont tous monophasés. On constate après frittage que la variété orthorhombique de la phase Ag_3Sn des poudres initiales a été conservée. Les matériaux massifs élaborés présentent bien des microstructures avec des spécificités différentes en fonction de leurs paramètres de frittage : des densités relatives comprises entre 88% et 98%, des tailles des grains variant de 700 nm à 1,7 μm et des tailles de cristallite dont la valeur passe de 50 nm à 300 nm. Ces travaux ont montré que le facteur prépondérant sur la densification des matériaux était la température de frittage. En effet, si les composés massifs possèdent déjà une bonne tenue mécanique pour des températures de frittage de 200°C, il apparaît nécessaire d'appliquer des températures comprises entre 350 à 390°C pour atteindre des densités relatives de l'ordre de 100% et cela quel que soit la valeur de la pression appliquée. Ce dernier paramètre favorise de manière assez significative les phénomènes de densification lorsque l'on passe d'une valeur de la pression appliquée de 5 à 20 MPa mais, au-delà de cette valeur, une augmentation de la pression ne semble pas influencer ni la densité finale des composés, ni la valeur de la taille

des grains de ces derniers. Enfin il n'a pas été observé d'effet significatif sur la microstructure des matériaux lorsque l'on augmente le temps de palier de frittage de 5 à 15 min.

De cette étude, nous relèverons deux résultats notoires. Tout d'abord, il a été constaté que la taille des grains des matériaux massifs élaborés variait de manière linéaire avec la valeur de la densité relative de ces derniers pour atteindre une valeur de $1,7 \mu\text{m}$ lorsque la valeur de la densité relative est de 98%. L'autre point remarquable concerne l'évolution de la cristallinité des composés. On constate après frittage une diminution de la taille des cristallites constituant les grains des massifs par rapport à la taille de ceux de la poudre initiale. Ce phénomène de « fragmentation » des cristallites est certainement dû aux effets conjugués du courant et de la pression appliqués sur la poudre lors de l'étape de consolidation qui ont pour conséquence d'introduire des défauts cristallins comme des dislocations au sein de la structure cristalline des échantillons. On remarque qu'une augmentation de la température de frittage tend à diminuer cette « fragmentation », certainement parce que cela favorise une recristallisation des cristallites.

Les mesures de micro-dureté réalisées sur les différents matériaux montrent que les caractéristiques mécaniques (micro-dureté, module d'Young et ténacité) de ces derniers sont améliorées avec l'augmentation de la taille des grains et de la densité. La valeur de la micro-dureté passe 1,5 GPa pour les échantillons présentant une densité relative de 90% à 1,8 GPa pour les échantillons possédant une densité relative proche de 100%. On constate le même type de comportement, mais de manière beaucoup plus marquée, en ce qui concerne l'évolution de la valeur de la conductivité thermique (λ) des matériaux puisque la valeur de celle-ci pour un échantillon présentant une densité relative de 97,7 % est de 80,8 W/m.K quand elle n'est que de 14,6 W/m.K pour un composé dont la densité relative est de 88,8% (valeur 5 fois plus petite). Il semblerait donc que si un fort taux de porosité n'affecte que modérément la micro-dureté des matériaux, il a un effet plus néfaste sur la conductivité thermique. Enfin, les mesures de conduction électrique confirment le caractère métallique de tous les échantillons marqués par la dépendance linéaire de la résistivité en fonction de la température. Les matériaux possédant une densité plus élevée et une plus grande taille des cristallites présentent par voie de conséquence moins de défauts cristallins et donc une résistivité plus faible à basse température. A contrario, à plus haute température ils présentent des résistivités plus élevées, leur microstructure entraînant une plus grande diffusion des électrons dans des directions aléatoires. On notera que les rapports de résistivité résiduelle des échantillons les plus denses (32 et 42) sont proches de celle du cuivre. Cette dernière remarque montre la qualité de la microstructure de ces échantillons massifs d'Ag₃Sn élaborés et leur potentielle application dans le domaine de l'électronique.

Le troisième axe est dévolu à l'utilisation des particules submicroniques de la phase Ag₃Sn en tant que matériau d'attache pour l'assemblage des éléments du module de puissance. Le procédé alternatif utilisé est le frittage par thermo-compression de ces particules intercalées sous forme de pâtes entre la puce et le substrat.

La composition de la pâte revêt une grande importance. Elle contient à côté des particules du matériau, des composés organiques qui ont pour rôle d'assurer une bonne viscosité de la pâte, une bonne dispersion des particules rendant le dépôt de cette pâte sur la surface du substrat régulier et homogène. Nous avons dans ce travail mis au point la formule d'une pâte intitulée pâte Ag₃Sn-LSPM. Cette pâte contient le 1,2 butanediol (14,8%) et le glycérol (6,7%) destinés à assurer l'homogénéité de la dispersion des particules et conférer à la pâte une viscosité appropriée. Un faible pourcentage d'acide sulfurique est ajouté (0,5%) afin d'éliminer les traces éventuelles d'oxydes formées à la surface des particules. Deux autres pâtes ont été également utilisées au cours de ce travail. La première pâte a été formulée par HERAEUS à partir de lots de poudres d'Ag₃Sn élaborés au cours de ce travail. La deuxième pâte est constituée de particules d'argent de taille environ égale à 300 nm. Cette pâte commerciale (pâte ALPHA) nous a permis de mettre sur pied tout le protocole d'assemblage (dépôt de la pâte par sérigraphie, déliantage et enfin frittage). Les analyses ATD-ATG effectuées sur les différentes pâtes ont permis de préciser les conditions optimales du déliantage (150°C pendant 10 min).

Le protocole d'assemblage consiste dans une première étape de déposer la pâte sur le substrat par sérigraphie. Dans une deuxième étape, les composés organiques de la pâte sont éliminés par chauffage du substrat-pâte à 150°C pendant 10 min (deliantage). La puce est ensuite déposée sur la pâte deliantée et l'ensemble est soumis au traitement thermique de frittage par thermo-compression au moyen de la machine Tresky. En tenant compte des résultats de consolidation par SPS, les trois paramètres de frittage ont été variés comme suit: la température dans un domaine ne dépassant pas 350°C, la pression allant jusqu'à 17MPa et le temps entre 1 et 5 min.

Les trois types de pâtes ont été utilisés comme matériaux d'attache (joints) et tous les échantillons (Puce/Joint/Substrat) consolidés ont fait l'objet d'essais de cisaillement en vue de juger de la qualité d'adhésion de la puce au substrat via le matériau d'attache. Il est généralement admis qu'une adhésion fiable est atteinte quand la résistance au cisaillement est supérieure à 10MPa. Les résultats obtenus pour les trois séries montrent qu'une bonne adhésion peut être réalisée quand les échantillons sont frittés dans des conditions qui n'entraînent aucune détérioration notable de l'un des éléments du module de puissance et notamment la puce. Ainsi pour l'argent ALPHA, une résistance au cisaillement voisine de 30MPa peut être obtenue pour une température de frittage égale à 250°C, une pression égale à 10MPa et un temps relativement court égal à 1min. Pour la série à base de la pâte Ag₃Sn-LSPM, les conditions de frittage relativement douces: température ne dépassant pas 300°C, pression appliquée égale à 10MPa et un temps variant entre 1 et 5 min, ont permis d'atteindre des résistances au cisaillement satisfaisantes allant de 14 à 28MPa. Pour la pâte H2 formulée par Hereaus spécialiste dans le domaine, les résultats sont encore plus satisfaisants: les résistances au cisaillement atteignent une valeur moyenne de 40MPa pour des conditions de frittage très proches (température égale à 250°C, temps 3 min et pression égale à 10MPa).

Trois séries d'échantillons (S, P et M) ont été élaborées à partir de la pâte Ag₃Sn-LSPM afin d'étudier l'influence de la métallisation de la puce et du substrat sur les performances du

module. La série M où le substrat en Cu n'a pas été métallisé montre des résistances au cisaillement très faibles en comparaison aux deux autres séries (S et P) pour lesquelles le substrat est métallisé à l'argent. Par contre la différence n'est pas notable entre les deux séries S (Puce métallisée Ag) et P (Puce métallisée Au). L'adhésion de l'ensemble est due à la diffusion à l'état solide des atomes d'argent et d'étain du joint vers les couches de métallisation de la puce et du substrat pour former des alliages. Dans le cas de la puce métallisée en argent, cette diffusion entraîne la formation de solution solide cfc riche en argent comme le montre l'analyse EBSD réalisée sur l'échantillon S14. Dans le cas de la puce métallisée à l'or (série P), la bonne adhésion peut s'expliquer avec l'affinité de l'étain pour l'or pour former des alliages Au-Sn.

Les échantillons S14, P6 et M6 élaborés dans les mêmes conditions (300°C-10MPa-5min) ont été retenus pour une étude de la porosité car ils présentent les résistances au cisaillement les plus élevées de leurs séries (25,2, 27,5 et 10,9 MPa). Leur porosité varie entre 30 et 45% et apparaît proche de celles des brasures utilisées. Enfin le module de Young mesuré pour l'échantillon P6 ainsi que la conductivité électrique d'une poudre Ag_3Sn frittée dans les mêmes conditions possèdent des valeurs proches de celles des brasures classiques à base de l'eutectique du système Pb-Sn.

Comme on le voit, le procédé de frittage de particules submicroniques du composé intermétallique Ag_3Sn peut constituer une alternative à celui du frittage des particules nanométriques d'argent. Le deuxième composé intermétallique (phase ζ) peut également répondre à ce besoin. Ce travail constitue une première investigation qui appelle à être développée sur plusieurs axes : un meilleur contrôle de la formulation, une maîtrise des protocoles de dépôt de la pâte et du frittage afin d'assurer une reproductibilité des essais, une étude plus exhaustive des propriétés de ces joints en relation avec les critères de fiabilité exigés. Dans ce cadre, il s'agira dans l'immédiat, d'entreprendre une étude des modules obtenus à partir de la pâte H2 et présentant des résistances au cisaillement élevées.

Enfin l'approche proposée ici combinant chimie douce pour élaborer des composés intermétalliques et frittage par thermo-compression pour l'assemblage des éléments des modules de puissance où les composés intermétalliques jouent le rôle de matériaux d'attache, peut être étendue à d'autres composés intermétalliques existant dans des systèmes comme Cu-Sn et Au-Sn dont les compositions eutectiques sont utilisées comme brasures.

Annexes

Annexe_Chapitre 3

Niveau 2

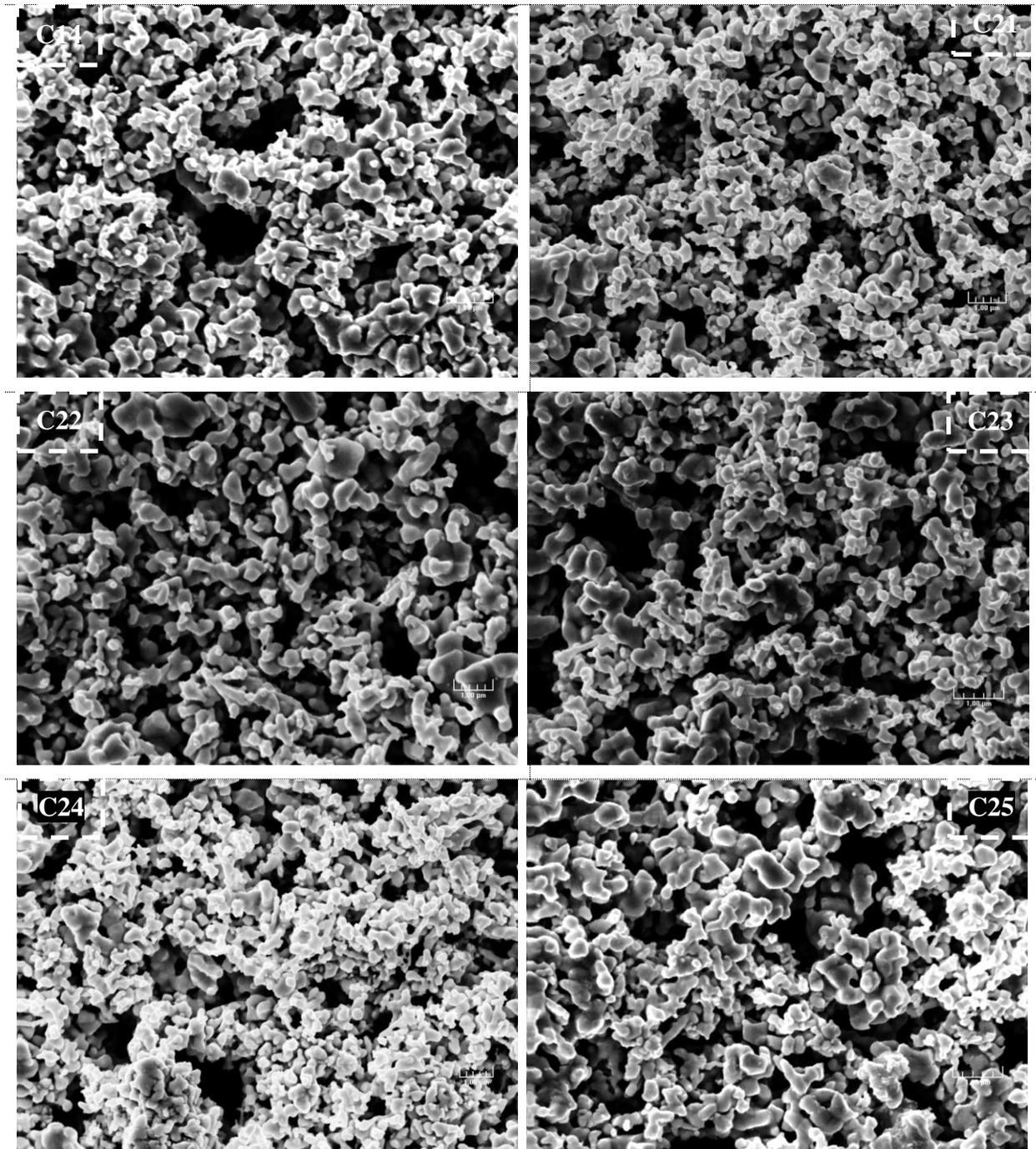


Figure a3.1 - Images MEB des poudres des étapes C14, C21, C22, C23 et C24 (niveau 2)

Niveau 3

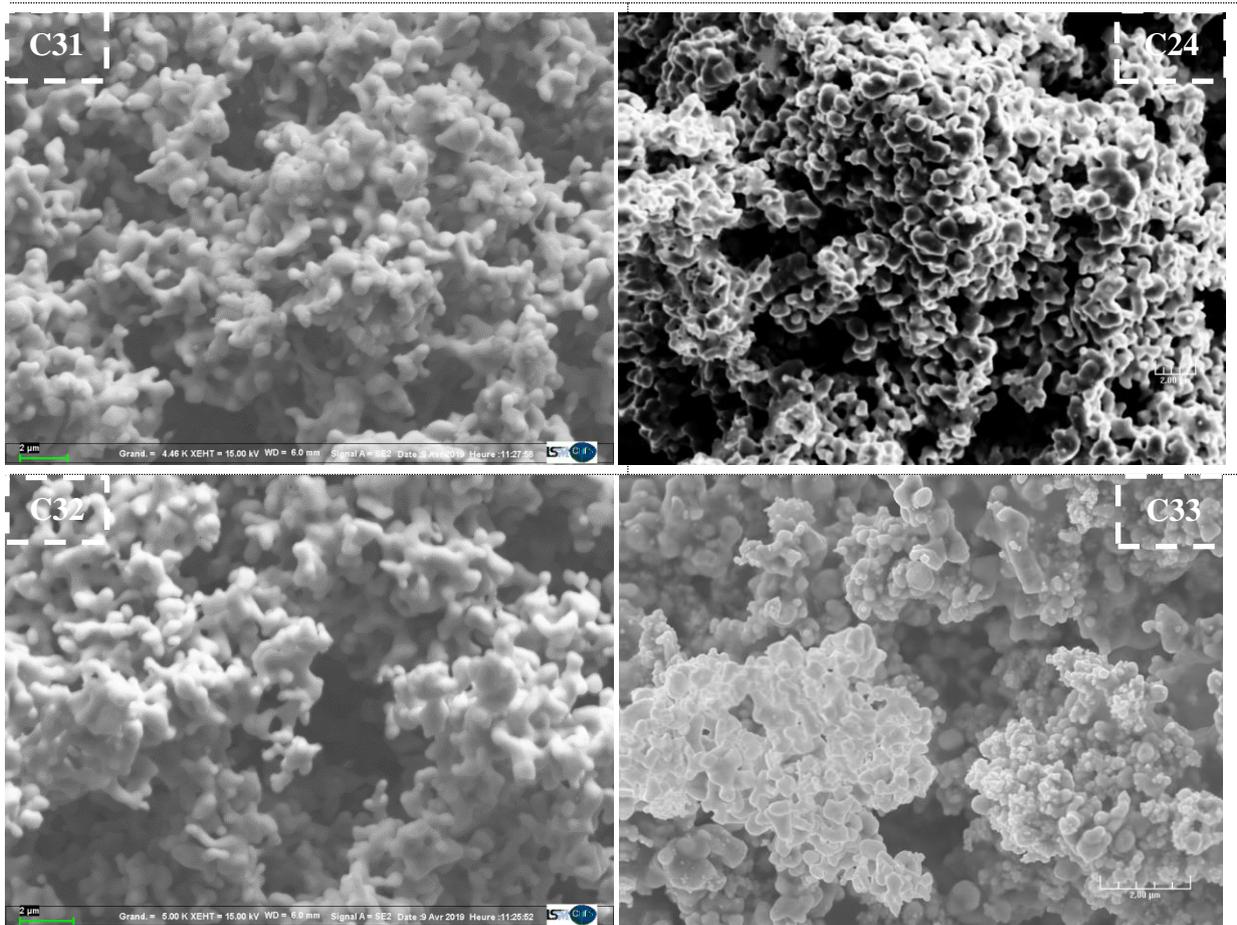


Figure a3.2 - Images MEB des poudres des étapes C24, C31, C32 et C33 (niveau 3)

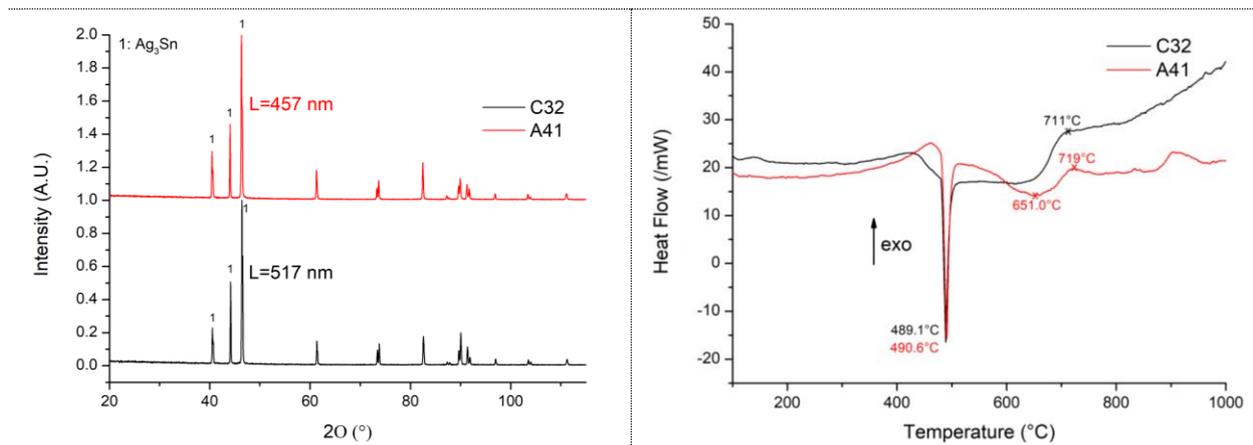


Figure a3.3 - Diffractogrammes et thermogrammes des étapes C32 et A41 (niveau 4)

Niveau 6

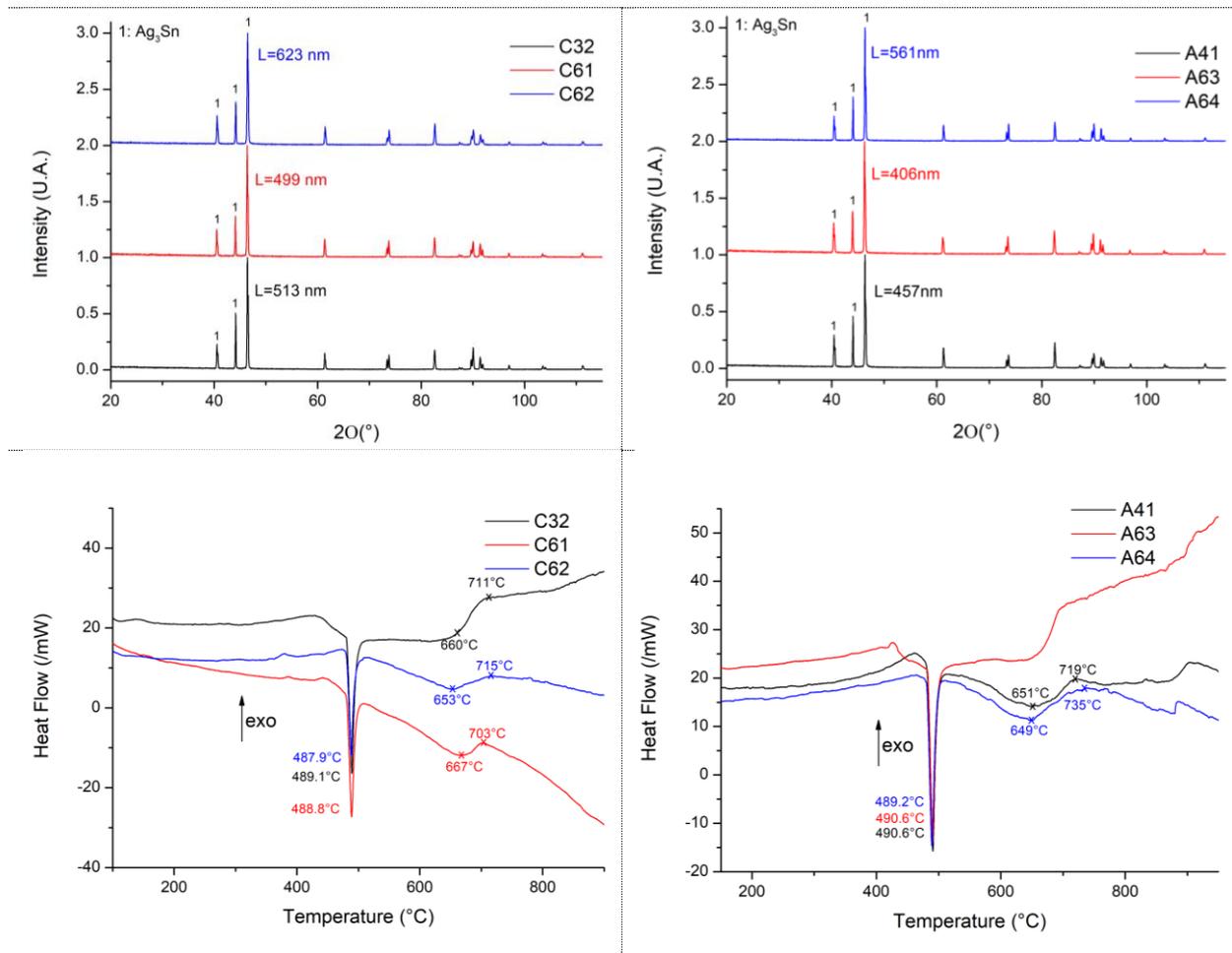


Figure a3.4 - Diffractogrammes et thermogrammes des étapes du niveau 6

Niveau 7

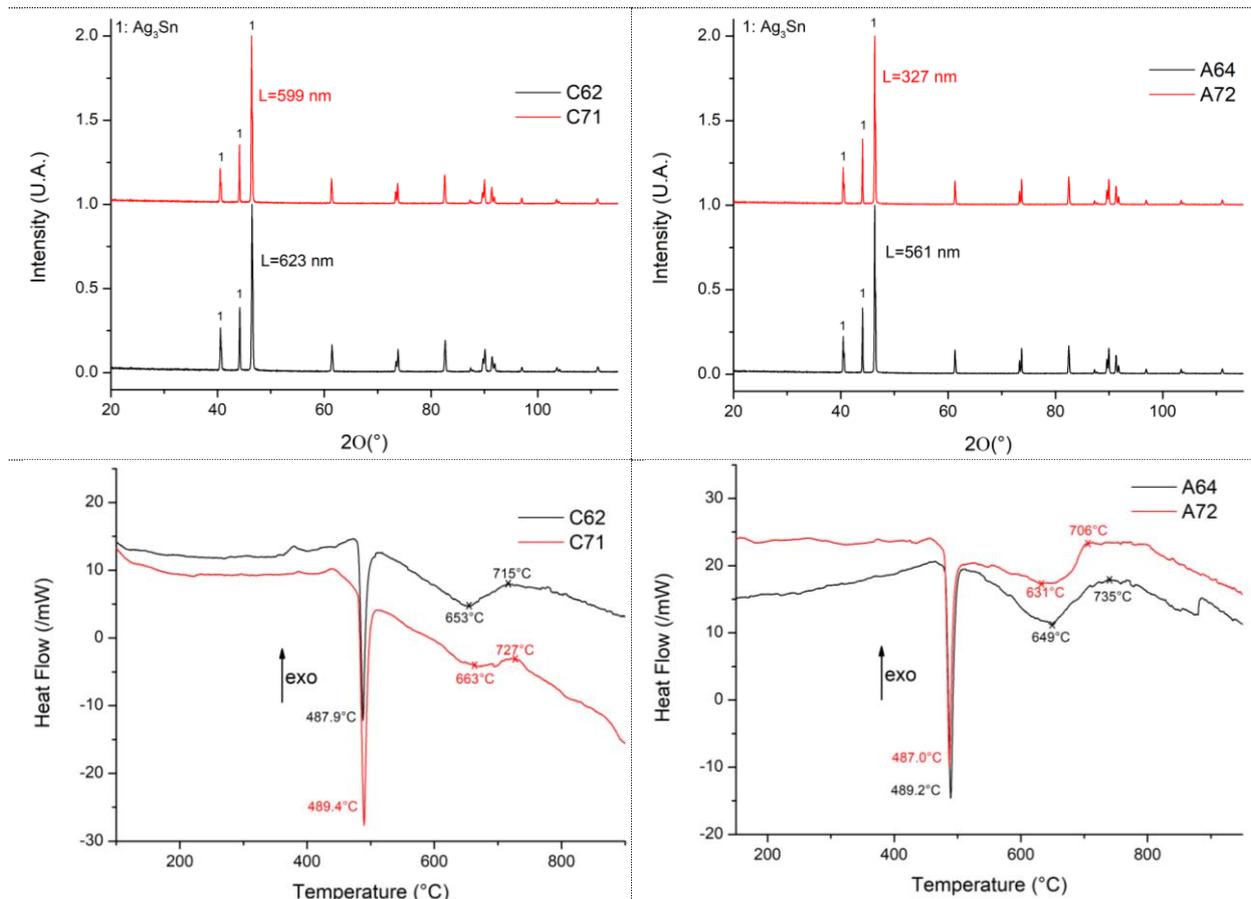


Figure a3.5 - Diffractogrammes et thermogrammes des étapes du niveau 7

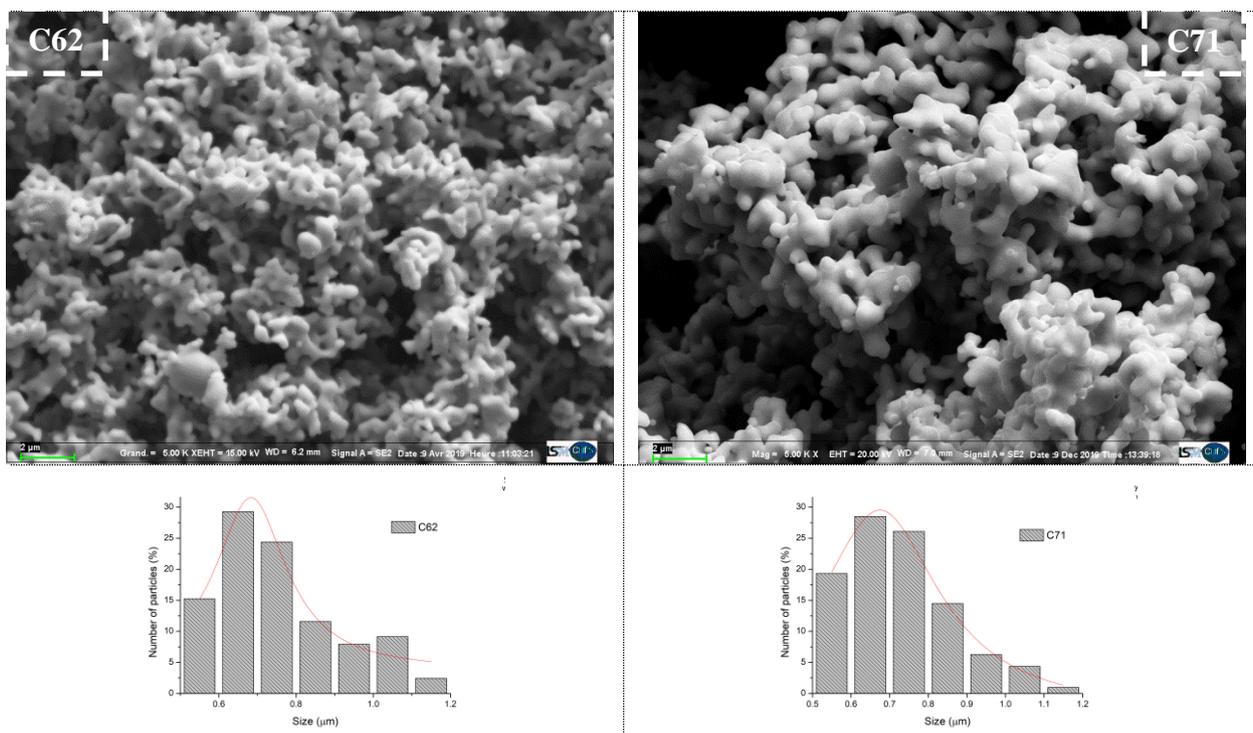


Figure a3.6 - Images MEB des poudres des étapes C62 et C71 du niveau 7

Annexe_Chapitre 5

Déliantage de la pâte LSPM

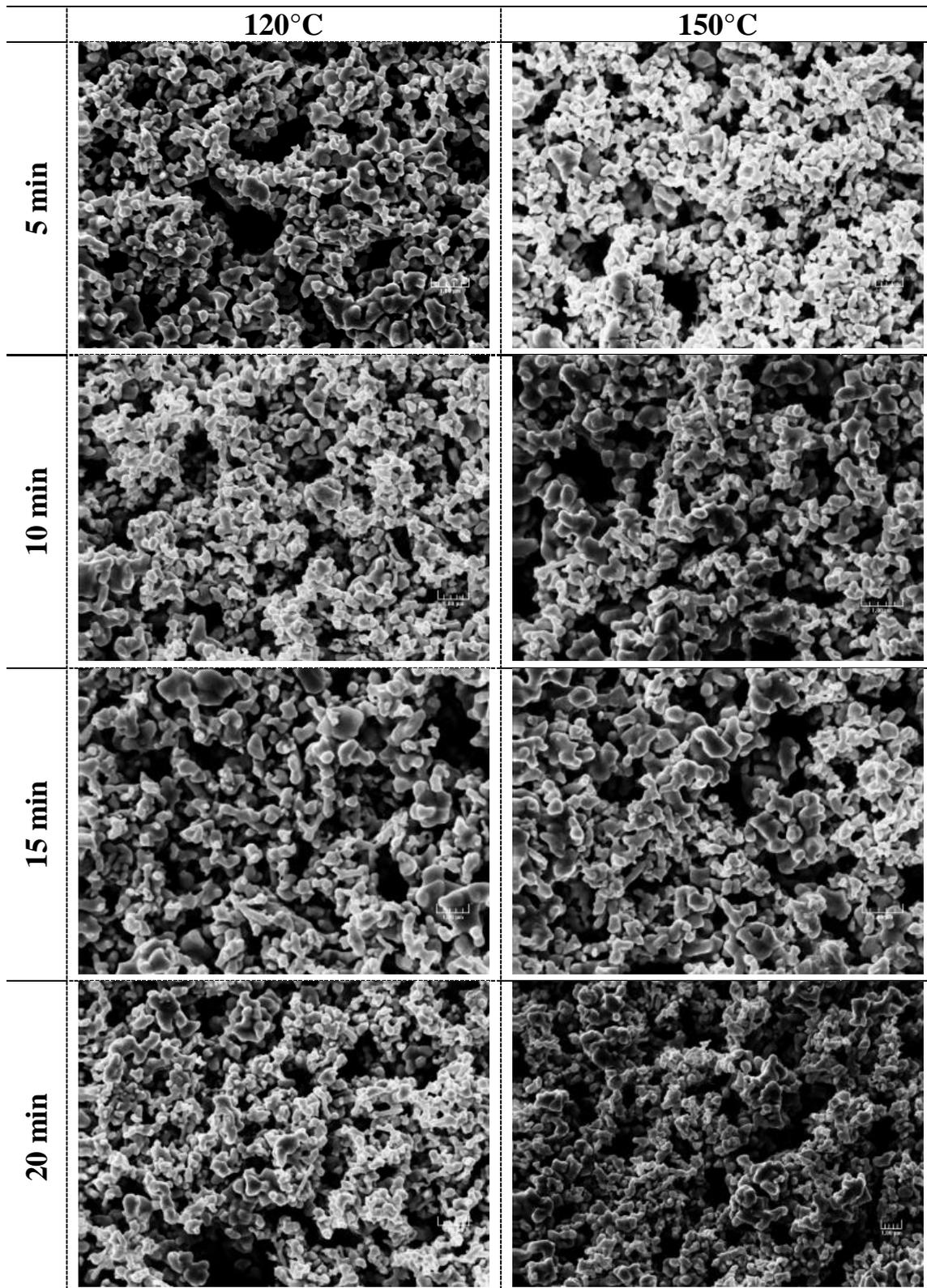


Figure a5.1 - Image MEB de la pâte LSPM après déliantage

Déliantage de la pâte H2

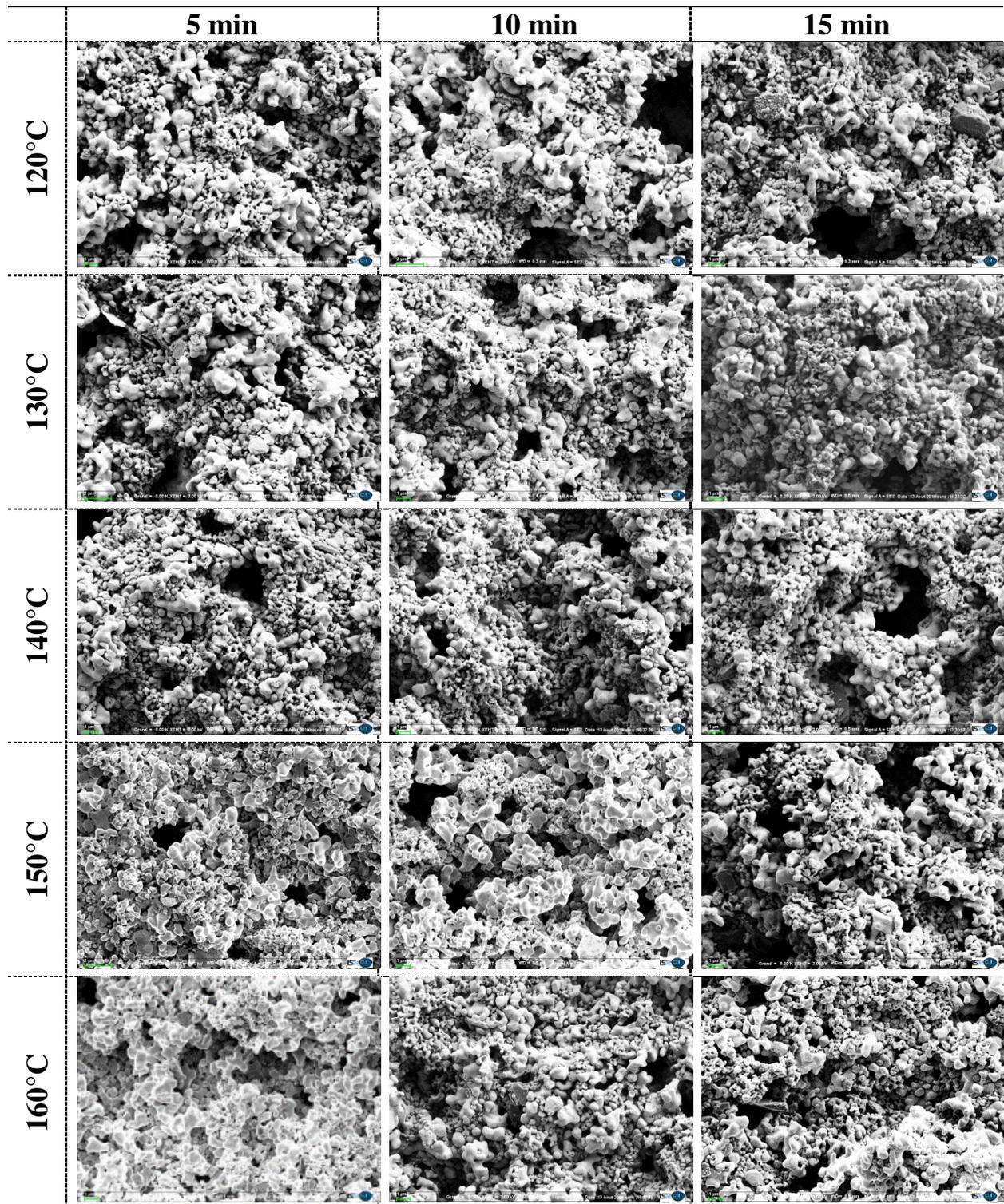


Figure a5.2 - Image MEB de la pâte H2 après déliantage

Echantillon P6

300°C - 10 MPa - 5 Min (Puce Au - Joint Ag₃Sn - Substrat LF Ag)

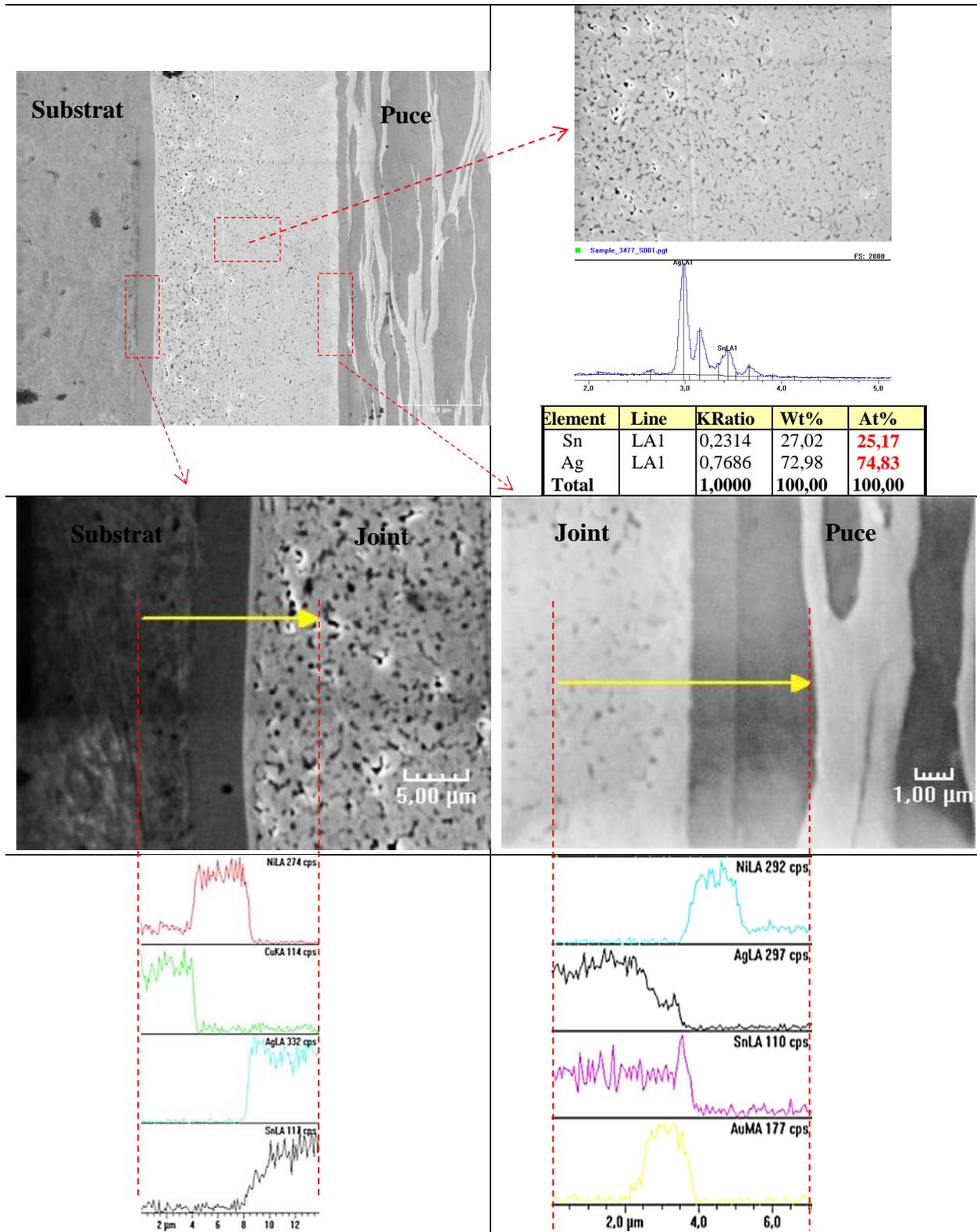


Figure a5.3 - Image MEB et Analyse EDX en microsection de P6

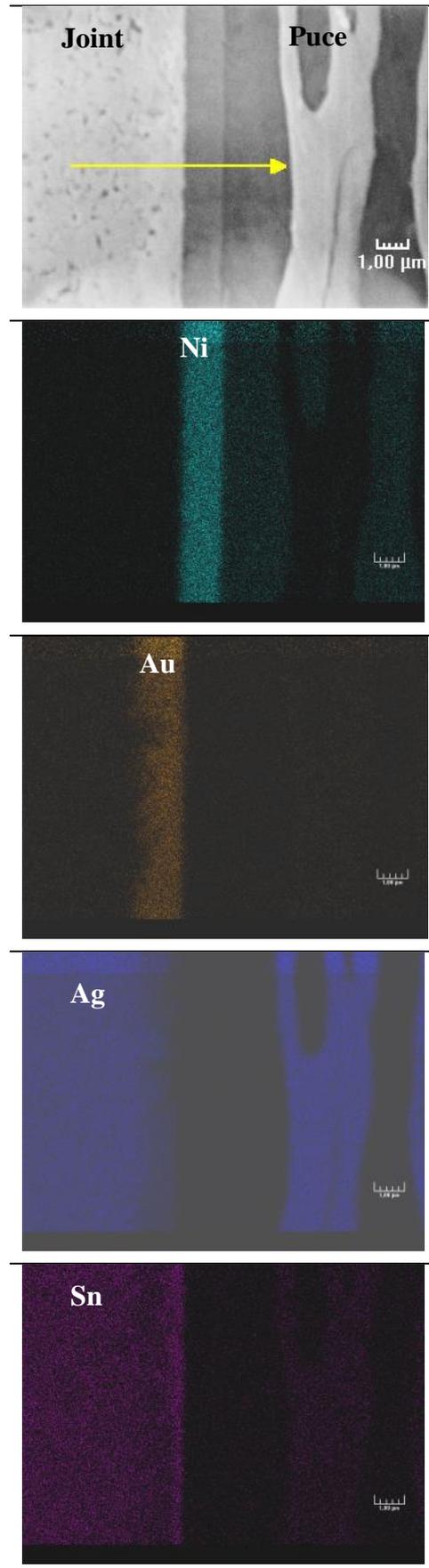


Figure a5.4 - Cartographie élémentaire de P6

Echantillon M6

300°C – 10 MPa -5 Min (Puce Ag – Joint Ag₃Sn – Substrat Cu)

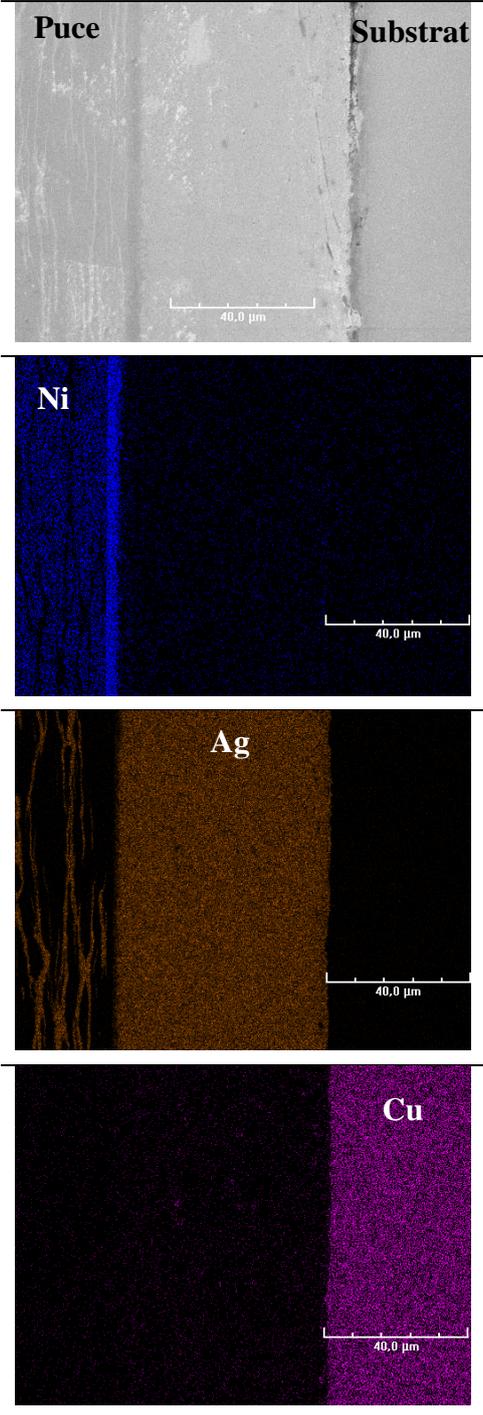


Figure a5.5 - Cartographie élémentaire de M6

Bibliographie

- [Abd97] H. ABDIZADEH : Elaboration et caractérisation de composites duplex "composites laminaires tri-couches à base d'alumine. *Thèse de doctorat*, INSA, Lyon, 1997.
- [AB05] D. BERNACHE-ASSOLLANT et J.-P. BONNET : Frittage: aspects physico-chimiques. Procédés de fabrication additive (Travail des matériaux - Assemblage) (42633 | 4e édition). *Techniques de l'ingénieur*, 2005, pp. 85-88.
- [ACL81] G. R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B. R. LAWN, et D. B. MARSHALL : A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, n° 9, 1981.
- [AF20] S. AMMAR et F. FIEVET : Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles. *Nanomaterials*, vol. 10, n° 1217, 2020.
- [Afl18] https://www.afl-lichenologie.fr/Afl/Microscopie/Microscope_descript_01.htm (2021).
- [Agn92] Y. AGNIEL : Rôle des propriétés des granules pour la fabrication de pièces de poudres céramiques sans défaut de compaction. *Thèse de doctorat*, INSA de Lyon, 1992.
- [Ami21] http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0164_homt/index.html (2021)
- [Ans15] <https://www.anses.fr/en/content/exposure-silver-nanoparticles> (2021).
- [ASG+14] N. ALAYLI, F. SCHOENSTEIN, A. GIRARD, K. TAN et P. DAHOO : Spark Plasma Sintering constrained process parameters of sintered silver paste for connection in power electronic modules: Microstructure, mechanical and thermal properties. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, n° 11, pp. 125-133, 2014.

- [Asm78] ASM INTERNATIONAL : Nondestructive evaluation and quality control. *ASM handbook*, vol. 17, 1978.
- [Ave10] Y. AVENAS : Gestion thermique des composants actifs de puissance; vers une intégration du système de refroidissement au sein du module. *Habilitation à Diriger des Recherches en Sciences*, INPG, Grenoble, 2010.
- [Ate16] M. R. ATELGE : Power Module Packaging in Automotive Applications. *Thèse de doctorat*, Université de Waterloo, 2016.
- [Bai05] G. BAI : Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Semiconductor Device Interconnection. *Thèse de doctorat*, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.
- [Bar19] M. BARRIERE : Assemblages de puissance innovants haute température - haute tension pour composants Si dédiés aux applications embarquées aéronautiques, automobiles et ferroviaires. *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, 2019.
- [BB66] L. BERNSTEIN et H. BARTHOLOMEW : Applications of Solid-Liquid Interdiffusion (Slid) Bonding in Integrated-Circuit Fabrication. *Trans Metall Min Soc (Aime)*, n° 236, pp. 405-412, 1966.
- [BBR06] A. BID, A. BORA et A. K. RAYCHAUDHURI : Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *PHYSICAL REVIEW*, vol. B74, n° 035426, 2006.
- [BCL+03] B. BALAKRISNAN, C.C. CHUM, M. LI, Z. CHEN et T. CAHYADI : Fracture Toughness of Cu-Sn Intermetallic Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, vol. 32, n° 3, 2003.
- [BCN+05] C. BURDA, X. CHEN, R. NARAYANAN et M. A. EL-SAYED : Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews*, vol. 105, n° 14, 2005.
- [Ben12] M. BENCHIKHI : Elaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type CuInS_2) et d'oxydes (de type CuMoO_4). *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, 2012.
- [Ber12] P. K. BERNASKO : Study of intermetallic compound layer formation, growth and evaluation of shear strength of lead-free solder joints. *Thèse de doctorat*, Université de Greenwich, UK, 2012.
- [Ber66] L. BERNSTEIN : Semi-conductor joining by the Solid Liquid Interdiffusion (SLID) process. *Applied Physics Electrochemical Society*, vol. 113, pp. 1282-1288, 1966.

- [Ber93] D. BERNARCHE-ASSOLLANT : Chimie-physique du frittage. *Hermès sciences publication*, 1993.
- [BFC13] R. BRAYNER, F. FIEVET et T. CORADIN : Nanomaterials: A Danger or a Promise ? *Springer*, 2013.
- [BFG+19] G. BAO, Q. FAN, D. GE, M. SUN, H. GUO, D. XIA, Y. LIU, J. LIU, S. WUB, B. HE et Y. ZHENG : In vitro and in vivo studies on magnesium alloys to evaluate the feasibility of their use in obstetrics and gynecology. *Acta Biomaterialia*, vol. 97, pp. 623–636, 2019.
- [BHB+07] E. BRADLEY, C. A. HANDWERKER, J. BATH, R. D. PARKER et R. W. GEDNEY : Lead-free Electronics. *Proceedings IEEE press*, 2007.
- [BL03] B. BHUSHAN et X. Li : Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films. *International Materials Reviews*, vol. 48, n° 3, pp. 125-164, 2003.
- [BL06] J. G. BAI et G-Q. LU : Thermomechanical Reliability of Low-Temperature Sintered Silver Die Attached SiC Power Device Assembly. In *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 6, no. 3, pp. 436-441, 2006.
- [BLC+07] J. Bai, T. G. LEI, J. N. CALATA et G-Q. LU : Control of nanosilver sintering attained through organic binder burnout. *J. Mater. Res.*, vol. 22, n° 12, 2007.
- [BML+11] C. BUTTAY, A MASSON, J. LI, M. JOHNSON, M LAZAR, C RAYNAUD et H MOREL : Die Attach of Power Devices Using Silver Sintering –Bonding Process Optimisation and Characterization. *MAPS High Temperature Electronics Network (HiTEN)*, pp.1-7, <hal-00672619>, 2011.
- [BMM+03] M. M. EL BAHAY, M. E. EL MOSSALAMY et A. A. B. M. MAHDY : Study of the mechanical and thermal properties of Sn–5 wt% Sb solder alloy at two annealing temperatures. *Phys. stat. sol*, vol. 198, n° 11, pp. 76-90, 2003.
- [BPA+09] C. BUTTAY, D. PLANSON, B. ALLARD, D. BERGOGNE, P. BEVILACQUA, C. JOUBERT, M. LAZAR, C. MARTIN, H. MOREL et D. TOURNIER : State of the art of High Temperature Power Electronics. *Microtherm*, 2009.
- [BS98] S. BOSWORTH, H. S. EL-SAYED, G. ISMAIL, H. OHMER, M. STRACKE, C. WEST et A. RETNANTO : Key issues in multilateral technology. *Oilfield Review*. 1998.
- [But10] C. BUTTAY : Modules et boîtiers de puissance (D3116): Électronique de puissance: Conversion et gestion (Ti350). *Techniques de l'ingénieur*, 2010.

- [But13] C. BUTTAY : Modules et boîtiers de puissance : Electronique de puissance: conversion et gestion. *Techniques de l'ingénieur*, 2013, pp. 55-58.
- [But15] C. BUTTAY : Le Packaging en électronique de puissance. *Habilitation à diriger des recherches*, INSA, Lyon, 2015.
- [BWS+18] Y. BAO, A. WU, H. SHAO, Y. ZHAO, L. LIU et G. ZOU : Microstructural evolution and mechanical reliability of transient liquid phase sintered joint during thermal aging. *Materials Science*, vol. 54, pp. 765-776, 2018.
- [BZC+05] J. G. BAI, Z. Z. ZHANG, J. N. CALATA et G. Q. LU : Characterization of Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver Paste. *Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis*, Shanghai, China, 2005.
- [Can17] P. CANAUD : Le frittage des poudres submicroniques du composé Ag_3Sn , une alternative au brasage par fusion: synthèse de la phase en milieu polyol et premiers essais. *Thèse de doctorat*, Université Paris-Saclay, Paris, 2017.
- [CCC06] H. W. CHIANG, K. CHANG et J. Y. CHEN : The Effect of Ag Content on the Formation of Ag_3Sn Plates in Sn-Ag-Cu Lead-Free Solder. *Electronic Materials*, vol. 35, n° 112, 2006.
- [CCG+08] S. CHEN, C. CHEN, W. GIERLOTKA, A. ZI, P. CHEN et H. WU : Phase Equilibria of the Sn-Sb Binary System. *Electronic Materials*, vol. 37, n° 17, 2008.
- [CCL15] S-S. CHEE, E. B. CHOI et J-H LEE : Fabrication of Sn-3.5Ag Eutectic Alloy Powder by Annealing Sub-Micrometer Sn@Ag Powder Prepared by Citric Acid-Assisted Ag Immersion Plating. *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 15, pp. 8407-8413, 2015.
- [CCW06] S. CHEN, P. CHEN et C. WANG : Lowering of Sn-Sb Alloy Melting Points Caused by Substrate Dissolution. *Electronic Materials*, vol. 35, n° 111, 2006.
- [CHH11] V. CHIDAMBARAM, J. HATTEL et J. HALD. High-temperature lead-free solder alternatives. *Microelectronic Engineering*, n° 188, pp. 981-989, 2011.
- [CHK02] W. CHEN, C. HO et C. KAOA : Effect of Cu concentration on the interfacial reactions between Ni and Sn-Cu solders. *Materials Research Society*, vol. 17, n° 12, 2002.
- [CJH08] S. CANOVIC, T. JONSSON et M. HALVARSSON : Grain contrast imaging in FIB and SEM. *Journal of Physics. Conference Series*, n° 1126, pp. 1-4, 2008.

- [CL02] R. W. CHUANG et C. C. LEE : Silver-Indium Joints Produced at Low Temperature for High Temperature Devices. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 25, n° 13, 2002.
- [CL12] S. CHEE et J. LEE : Synthesis of tin nanoparticles through modified polyol process and effects of centrifuging and drying on nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, n° 122, pp. 707-711, 2012.
- [CL14] S. CHEE et J. LEE : Synthesis of sub-10-nm Sn nanoparticles from Sn(II) 2-ethylhexanoate by a modified polyol process and preparation of Ag\Sn film by melting of the Sn nanoparticles. *Thin Solid Films*, 2014.
- [CLS+08] R. CHAIM, M. LEVIN, A. SHLAYER et C. Estournes: Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. *Advances in applied ceramics*, vol. 107, n° 3, pp. 159-169, 2008.
- [CMS+19] P. CANAUD, R. MAHAYRI, F. SCHOENSTEIN, E. GAUTRON, K. L. TAN, T. CHAUVEAU, J. M. MORELLE, F. MAROTEAUX et N. JOUINI : Synthesis of Ag₃Sn Submicrometer Particles via an Adapted Polyol Process in View of Their Use As Die-Attach Material in Power Modules. *Electronic Materials*, vol. 48, n° 17, 2019.
- [CRS+11] K. J. CARROLL, J. U. REVELES, M. D. SHULTZ, S. N. KHANNA et E. E. CARPENTER : Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach. *Physical Chemistry*, n° 1115, pp. 2656-2664, 2011.
- [CS05] R. E. CABLE et R. E. SCHAACK : Low-Temperature Solution Synthesis of Nanocrystalline Binary Intermetallic Compounds Using the Polyol Process. *Chem. Mater*, n° 17, pp. 6841-6835, 2005.
- [CS16] S.T. CHUA et K.S. SIOW : Microstructural studies and bonding strength of pressureless sintered nano-silver joints on silver, direct bond copper (DBC) and copper substrates aged at 300°C. *Alloys and Compounds*, n° 687, pp. 486-498, 2016.
- [CS19] S. CHEN et H. ZHANG : Silver Sintering and Soldering: Bonding Process and Comparison. In: Siow K. (eds) *Die-Attach Materials for High Temperature Applications in Microelectronics Packaging*. Springer, Cham, pp. 1-33, 2019.
- [CSS+18] L. M. Chew, W. Schmitt, C. Schwarzer et J. Nachreiner : Micro-silver sinter paste developed for pressure sintering on bare Cu surfaces under air or inert atmosphere. *2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 323-330, 2018.

- [CVA+03] R.R. CHROMIK, R.P. VINCI, S.L. ALLEN et M.R. NOTIS : Nanoindentation measurements on Cu–Sn and Ag–Sn intermetallics formed in Pb-free solder joints. *J. Mater. Res.*, vol. 18, n° 9, 2003.
- [CVA+05] N. CHAKROUNE, G. VIAU, S. AMMAR, N. JOUINI, P. GREDIN, M. J. VAULAY et F. FIEVET : Synthesis, characterization and magnetic properties of disk-shaped particles of a cobalt alkoxide: $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$. *New. J. Chem.* , vol. 29 , pp. 355-361, 2005.
- [CWL+07] S. CHEN, C. WANG, S. LIN et C. CHIU : Phase Diagrams of Pb-Free Solders and their Related Materials Systems. *Materials Science: Materials in Electronics*, n°18, pp. 19-37, 2007.
- [CWL+16] G. CHEN, F. WU, C. LIU, V. V. SILBERSCHMIDT et Y.C. CHAN : Microstructures and properties of new Sn-Ag-Cu lead-free solder reinforced with Ni-coated graphene nanosheets. *Alloys and Compounds*, n° 656, pp. 500-509, 2016.
- [CYS12] V. CHIDAMBARAM, H. B. YEUNG et G. SHAN : Reliability of Au-Ge and Au-Si Eutectic Solder Alloys for High-Temperature Electronics. *Electronic Materials*, vol. 41, n° 18, 2012.
- [CZL16] K. CHIONG, H. ZHANG et S. P. LIM : High lead solder failure and microstructure analysis in die attach power discrete packages. *IEEE 18th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, 2016.
- [DA04] M. DANIEL et D. ASTRUC : Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, vol. 104, n° 11, pp. 293-346, 2004.
- [Dcc04] X. DENG, N. CHAWLA, K.K. CHAWLA et M. KOOPMAN : Deformation behavior of (Cu, Ag)–Sn intermetallics by nanoindentation. *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 4291–4303, 2004.
- [DHF92] C. DUCAMP-SANGUESA, R. HERRERA-URBINA et M. FIGLARZ : Synthesis and Characterization of Fine and Monodisperse Silver Particles of Uniform Shape. *Solid State Chemistry*, vol.100, pp. 272-280, 1992.
- [DI00] J. DOESBURG et D. IVEY : Microstructure and preferred orientation of Au–Sn alloy plated deposits. *Materials Science and Engineering*, vol. B, n° 178, pp. 44-52, 2000.
- [Dir11] Directive 2011/65/EU of the european parliament and of the council on restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic

- equipment (recast). *European Union* , n°165, 2011.
- [Dir12] Directive 2012/19/EU of the european parliament and of the council on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (recast). *European Union* , n°1L 197/38, 2012.
- [DKC+04] X. DENG, M. KOOPMAN, N. CHAWLA et K.K. CHAWLA : Young's modulus of (Cu, Ag)–Sn intermetallics measured by nanoindentation. *Materials Science and Engineering*, vol. A, n° 364, pp. 240-243, 2004.
- [DLA05] J. DAI, J. LI, P. AGYAKWA et C. M. JOHNSON : Time-efficient sintering processes to attach power devices using nanosilver dry film. *Microelectronics and Electronic Packaging*, vol. 14, n°4, 2005.
- [DML+95] I. DRAGIEVA, D. MEHANDJIEV, E. LEFTEROVA, M. STOYCHEVA et Z. STOYNOV : Mechanism of borohydride reduction process and properties of obtained nanosized ferromagnetic particles. *Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 140-144, n°1, pp. 455-456, 1995.
- [DSH09] A. EL DALY, Y. SWILEM et A. HAMMAD : Creep properties of Sn–Sb based lead-free solder alloys. *Alloys and Compounds*, n° 1471, pp. 98-104, 2009.
- [Dup06] L. DUPONT : Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans des environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude. *Thèse de doctorat*, ENS, Cachan, 2006.
- [DWL05] R. DOBEDOE, G. WEST et M. LEWIS : Spark Plasma Sintering of Ceramics : understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing. *Advances in applied ceramics*, vol 104 , n° 3 , pp. 110-116, 2005.
- [EH12] A. ELSAESSER et C. V. HOWARD : Toxicology of nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 64, pp. 129–137, 2012.
- [EM03] M. ELLNER et E. J. MITTEMEIJER : In situ and ex situ investigation of the displacive phase transformations $Ag_3Sn(h)$ to $Ag_3Sn(l)$ and $Ag_3Sb(h)$ to $Ag_3Sb(l)$. *Z. Kristallogr*, n° 1218, pp. 675-682, 2003.
- [Eng21] https://www.engineersedge.com/heat_transfer/thermal_diffusivity_table_13953.htm (2021).
- [ENH+14] K. ENDOH, A. NAGAHARA, Y. HISAEDA et T. UEYAMA : Bonding material using metal nanoparticles coated with C6-C8 fatty acids, and bonding method. *Patent*, n° US8858700B2, 2014.

- [FAB+18] F. Fievet, S. AMMAR, R. BRAYNER, F. CHAU, M. GIRAUD et F. MAMMERI : The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*, vol. 47, pp. 5187-5233, 2018.
- [Fan10] Z. Z. FANG : Sintering of advanced materials, Fundamentals and processes. *Woodhead Publishing*, 2010.
- [FC72] C. FAIRHURST et J. B. COHEN : The Crystal Structures of Two Compounds Found in Dental Amalgam: Ag_2Hg_3 and Ag_3Sn . *Acta Cryst*, vol. B, n° 128, pp. 371-378, 1972.
- [Fer08] Book series : Basics of thermodynamics and phase transformations in complex intermetallics, *complex metallic alloys*, vol. 1, 2008.
- [Feu16] E. FEUILLET : Le procédé de report intermétallique en Phase Liquide Transitoire (TLPB) : du développement du procédé à la caractérisation des assemblages intermétalliques. *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, 2016.
- [FFL83] M. FIGLARZ, F. FIEVET et J. LAGIER : Procédé de réduction de composés métalliques par les polyols, et poudres métalliques obtenues par ce procédé. *Europe Brevet 0113281 B1*, 1983.
- [FFF92] H. P. R. FREDERIKSE, R. J. FIELDS et A. FELDMAN : Thermal and electrical properties of coppertin and nickeltin intermetallics. *J. Appl. Phys.*, vol. 72, pp. 2879, 1992.
- [Gri99] D. GRIFFITHS : 7 Electrodynamics. In Alison Reeves (ed.). Introduction to Electrodynamics (3rd ed.). *Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall*, p. 286, 1999.
- [FLB+85] F. FIEVET, J. P. LAGIER, B. BEAUDOIN et M. FIGLARZ : Reactivity of solids. *Materials Science Monographs*, vol. 28A, n°1, pp. 555-556, 1985.
- [FLB89] F. FIEVET, J.P. LAGIER et B. BLIN : Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. *Solid State Ionics*, n°32/33, pp. 198-205, 1989.
- [Fle21] www.flexography.org/industry-news/fluorochemical-alternatives-enhance-press-stability-printability (2021).
- [FLF13] F. FIEVET, J. LAGIER et M. FIGLARZ : Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bulletin*, vol. 14, n° 112, pp. 29-34, 2013.

- [FLL91] R. J. FIELDS, S. R. LOW III et G. K. LUCEY : Physical and mechanical properties of intermetallic compounds commonly found in solder joints. *Metal Science of Joining, Proceedings of TMS Symposium*, 1991. https://www.metallurgy.nist.gov/mechanical_properties/solder_paper.html.
- [FML+14] S. FU, Y. MEI, G-Q. LU, X. LI, G.CHEN et X. CHEN : Pressureless sintering of nanosilver paste at low temperature to join large area ($\geq 100\text{mm}^2$) powerchips for electronic packaging. *Materials Letters*, vol. 128, pp. 42-45, 2014.
- [FML+15] S. FU, Y. MEI, X. LI, P. NING et G-Q. LU : Parametric Study on Pressureless Sintering of Nanosilver Paste to Bond Large-Area ($\geq 100\text{mm}^2$) Power Chips at Low Temperatures for Electronic Packaging. *Electronic Materials*, vol. 44, n° 10, 2015.
- [FMT+15] S. FUKUMOTO, K. MIYAKE, S. TATARA, M. MATSUSHIMA et K. FUJIMOT : Solid-Liquid Interdiffusion Bonding of Copper Using Ag-Sn Layered Films. *Materials Transactions*, vol. 56, n° 7 , pp. 1019-1024, 2015.
- [FOH+14] S. FARHAT, N. OUAR, M. HOSNI, I. HINKOV, S. MERCONE, F. SCHOENSTEIN et N. JOUINI : Scale-Up of the Polyol Process for Nanomaterial Synthesis. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 1-11, 2014.
- [Fre07] D. R. FREAR : Issues related to the implementation of Pb-free electronic solders in consumer electronics. *Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, pp. 319-330, 2007.
- [FV94] D. R. FREAR et P. T. VIANCO : Intermetallic growth and mechanical behavior of low and high melting temperature solder alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. A, n° 125, pp. 1509-1523, 1994.
- [GAS+08] B. GOLLAS, J. ALBERING, K. SCHMUT, V. POINTNER, R. HERBER et J. ETZKORN : Thin layer in situ XRD of electrodeposited Ag/Sn and Ag/In for low-temperature isothermal diffusion soldering. *Intermetallics*, vol. 16, pp. 962–968, 2008.
- [GCD+09] S. GRAZULIS, D. CHATEIGNER, R. T. DOWNS, A. F. T. YOKOCHI, M. QUIROS, L. LUTTEROTTI, E. MANAKOVA, J. BUTKUS, P. MOECK et A. L. BAIL : Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. *Applied Crystallography*, vol. 42, pp. 726-729, 2009.
- [GF10] C. GOBL et J. FALTENBACHER : Low temperature sinter technology. Die attachment for power electronic applications. *Proceedings, CIPS*, Nuremberg, Germany, 2010.

- [Gho04] G. GHOSH : Elastic properties, hardness, and indentation fracture toughness of intermetallics relevant to electronic packaging. *Materials Research*, vol. 19, n° 5, 2004.
- [GKS+92] G. GLAVEE, K. KLABUNDE, C. SORENSEN et G. HADJIPANAYIS : Borohydride Reductions of Metal Ions. A New Understanding of the Chemistry Leading to Nanoscale Particles of Metals, Borides, and Metal Borates. *Langmuir*, vol. 8, pp. 771-773, 1992.
- [GKS+93a] G. GLAVEE, K. KLABUNDE, C. SORENSEN et G. HADJIPANAYIS : Borohydride reduction of cobalt ions in water. Chemistry leading to nanoscale metal, boride, or borate particles. *Langmuir*, vol. 9, n° 11, pp. 162-169, 1993.
- [GKS+93b] G. GLAVEE, K. KLABUNDE, C. SORENSEN et G. HADJIPANAYIS : Sodium borohydride reduction of cobalt ions in nonaqueous media. formation of ultrafine particles (nanoscale) of cobalt. *Inorganic chemistry*, vol. 32, n° 14, pp. 474-477, 1993.
- [GM14] H. GREVE et F. P. MCCLUSKEY : LT-TLPS Die Attach for High Temperature Electronic Packaging. *Microelectronics and Electronic Packaging*, vol. 11, pp. 7-15, 2014.
- [GMK11] A. GERANMAYEHA, R. MAHMUDIB et M. KANGOOIEB : High-temperature shear strength of lead-free Sn–Sb–Ag/Al₂O₃ composite solder. *Materials Science and Engineering*, vol. A, n° 1528, pp. 3967-3972, 2011.
- [GMM+16] H. Greve, S. A. MOEINI, F. P. MCCLUSKEY et S. JOSHI : Microstructural Evolution of Transient Liquid Phase Sinter Joints in High Temperature Environmental Conditions. IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference. 2016.
- [Gru21] A. GRUSD :
www.service-chimie.pagesperso-orange.fr/_prv/2Of/2.3.001_Electronique_Alliage_sans_plomb_RoHS.htm.
Heraeus Inc. West Conshohocken. (2021).
- [GSM09] S. GRASSO, Y. SAKKA et G. MAIZZA : Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, p. 24, 2009.
- [GSM+13] B. J. GRUMMEL, Z. SHEN, H. A. MUSTAIN et A. R. HEFNER : Thermo-Mechanical Characterization of Au-In Transient Liquid Phase Bonding Die-Attach. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 3, n° 15, 2013.

- [GYN+02] Y.F. GU, Y. YAMABE-MITARAI, S. NAKAZAWA et H. HARADA : Microstructures and fracture behaviors of B-free and B-doped Ir₃Nb (L1₂) intermetallic compounds, *Materials Science and Engineering*, A329–331, pp. 262–267, 2002.
- [GZZ+15] W. GUO, Z. ZENG, X. ZHANG, P. PENG et S. TANG : Low-Temperature Sintering Bonding Using Silver Nanoparticle Paste for Electronics Packaging. *Nanomaterials*, vol. 2015, article ID 897142, 2015.
- [HCC+21] S. L-C. HSU , Y-T CHEN, M-L CHEN et I-G. CHEN : Low Sintering Temperature Nano-Silver Pastes with High Bonding Strength by Adding Silver 2-Ethylhexanoate. *Materials*, vol. 14, n° 5941, 2021.
- [Hen14] F. L. HENAFF : Contribution à l'étude, la mise en oeuvre 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. *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, Bordeaux, France, 2014.
- [Her16] Heraeus, Heraeus Sinter Materials (2016).
http://www.heraeus.com/en/het/products_and_solutions_het/sinter_materials/sinter_materials___page.aspx. (Accessed in 2017).
- [HHN+04] J. HORO, P.G. HARNE, B. B. NAYAK et S. VITTA : Low temperature coefficient of resistivity Ag–Cd and Ag–Sn alloys—structure and transport. *Materials Science and Engineering*, vol. B, n°107, pp. 53-57, 2004.
- [HHZ+18] C. HANG, J. HE, Z. ZHANG, H. CHEN et M. LI : Low Temperature Bonding by Infiltrating Sn_{3.5}Ag Solder into Porous Ag Sheet for High Temperature Die Attachment in Power Device Packaging. *Scientific Reports*, vol.8, n° 17422, 2018.
- [HLX+18] Y. HUANG, Y. LUO, F. XIAO et B. LIU : Failure mechanism of die-attach solder joints in IGBT modules under pulse high current power cycling. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, pp. 2168-6777, 2018.
- [IAH+05] E. IDE, S. ANGATA, A. HIROSE et K. KOBAYASHI : Metal-metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles. *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 2385-2393, 2005.
- [Ine18] INEL EQUINOX 1000 :
<https://www.inel.us/index.php/xrd-products/equinoxfamily/equinox-1000> (2021).
- [Inr21] Risques chimiques. <http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/effets-sante.html> (2021).

- [Int21] www.internationaltin.org/wp-content/uploads/2018/09/4.2-Structures-and-Properties-of-the-Intermetallic-Compounds-IMCs-in-Sn-Ag-Cu-Lead-Free-Solder-Alloys-Yunnan-Tin.pdf (2021).
- [ISO12] ISO-5755:2012 : *Matériaux métalliques frittés — Spécifications*, Métallurgie des poudres, 2001.
- [ISO16] ISO 17672:2016 : Brasage fort — Métaux d'apport.
- [Ive97] D. IVEY : Microstructural Characterization of Au/Sn Solder for Packaging in Optoelectronic Applications. *Micron*, vol. 29, n° 14, pp. 281-287, 1998.
- [JGJ+95] D. JEZEQUEL, J. GUENOT, N. JOUINI et F. FIEVET : Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics. *Mater. Res.*, vol. 10, n° 1, 1995.
- [JHL18] Y. JIANGA, Y. HEA et C.T. LIU : Review of porous intermetallic compounds by reactive synthesis of elemental powders. *Intermetallics*, vol 93, pp. 217-226, 2018.
- [JJC+11] Y. JO, I. JUNG, C. CHOI, I. KIM et H. M. LEE : Synthesis and characterization of low temperature Sn nanoparticles for the fabrication of highly conductive ink. *Nanotechnology*, vol. 22, p. 8, 2011.
- [JJK+12] Y. H. JO, I. JUNG, N. R. KIM et H. M. LEE : Synthesis and characterization of highly conductive Sn–Ag bimetallic nanoparticles for printed electronics. *J. Nanopart. Res.*, vol. 14, n° 782, 2012.
- [JLD04] G-Y. JANG, J-W. LEE et J-G. DUH : The Nanoindentation Characteristics of Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn et Ni_3Sn_4 Intermetallic Compounds in the Solder Bump. *Electronic Materials*, vol. 33, n°. 10, 2004.
- [Kan05] S. L. KANG, Sintering : Densification, Grain Growth and Microstructure. *Elsevier*, 2005.
- [KB16] O. KHASELEV et E. BOSCHMAN : Method for die and chip attachment. *Patent*, n° WO2016100470, Alpha Assembly & Adv Packaging Ctr B.V, 2016.
- [KCS+03] S. K. KANG, W. K. CHOI, D-Y. SHIH, D. W. HENDERSON, T. GOSSELIN, A. SARKHEL, C. GOLDSMITH et K. J. PUTTLITZ : Ag_3Sn Plate Formation in the Solidification of Near-Ternary Eutectic Sn-Ag-Cu. *JOM*, vol. 55, pp. 61–65, 2003.
- [KH11] S. G. KWON et T. HYEON : Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, vol. 19, pp. 2685-2702, 2011.

- [KHP10] J. KAHLER, N. HEUCK, G. PALM, A. STRANZ, A. WAAG et E. PEINER : Die-Attach for High-Temperature Applications using Fineplacer-Pressure-Sintering (FPS). *ESTC 2010, Electronics System Integration Technology Conference*, 2010.
- [KHP+11] J. KAHLER, N. HEUCK, G. PALM, A. STRANZ, A. WAAG et E. PEINER : Low-pressure sintering of silver micro-and nanoparticles for a high temperature stable pick & place die attach. *18th European Microelectronics and Packaging Conference (EMPC)*, pp. 1-7, 2011.
- [KHS+12] J. KÄHLER, N. HEUCK, A. STRANZ, A. WAAG et E. PEINER : Pick-and-Place Silver Sintering Die Attach of Small-Area Chips. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 2, n° 2, 2012.
- [KJ08] M. KARLIK et B. JOUFFREY : Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET): Microscope, échantillons et diffraction. Matériaux métalliques (M4134). *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [KJM06] D. KIM, S. JEONG et J. MOON : Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 4019-4024, 2006.
- [KL+14] E.N. KABLOV, V.I. LUKIN, N V S. RYL, A.F. CHERKASOV et E.K.A.N. AFANAS : Method of drying coating of silver-coating paste. *Federal Noe Gup Vrnii Aviat Materialov Fgup Viam*, RU2564518, 2014.
- [KM61] H. W. KING et T. B. MASSALSKI : Lattice spacing relationships and the electronic structure of H.C.P. ζ phases based on silver. *Philosophical Magazine*, vol. 6, n°65, pp. 669-682, 1961.
- [KMH14] R. KHAZAKA, L. MENDIZABAL et D. HENRY : Review on Joint Shear Strength of Nano-Silver Paste and Its Long-Term High Temperature Reliability. *Electronic Materials*, vol. 43, n° 7, 2014.
- [KMH+15] R. KHAZAKA, L. MENDIZABAL, D. HENRY et R. HANNA : Survey of High-Temperature Reliability of Power Electronics Packaging Components. *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 30, n°15, 2015.
- [KMH+15b] D. KOJDA, R. MITDANK, M. HANDWERG, A. MOGILATENKO, M. ALBRECHT, Z. WANG, J. RUHHAMMER, M. KROENER, P. WOIAS et S. F. FISCHER : Temperature-dependent thermoelectric properties of individual silver nanowires. *Physical Review*, vol. B91, n° 024302, 2015.
- [KOS+03] A. KU, O. OETINSCITAN, J. SAPHORES, A. A. SHAPIRO et J. SCHOENUNP : Lead-free solders: Issues of toxicity, availability and impacts of

- extraction. *53rd Electronic Components and Technology Conference*, 2003.
- [KR09] M. V. KAMALAKAR et A. K. RAYCHAUDHURI : Low temperature electrical transport in ferromagnetic Ni nanowires. *Physical Review*, vol. B79, n° 205417, 2009.
- [KS10] M. KNOERR et A. SCHLETZ : Power Semiconductor Joining through Sintering of Silver Nanoparticles: Evaluation of Influence of Parameters Time, Temperature and Pressure on Density, Strength and Reliability. *6th International Conference on Integrated Power Electronics Systems (CIPS'2010)*, 2010.
- [KSC+12] H. R. KUDER, J. G. SANCHEZ, X. CAO et M. GROSSMANN : Sinterable silver flake adhesive for use in electronics. *Patent*, n° WO 2012/115704 A1, 2012.
- [KSD+03] S. K. KANG, D. SHIH, N. DONALD, W. HENDERSON, T. GOSSELIN, S. Amit, N. GOLDSMITH, K. J. PUTTLIT et W. CHOI : Ag₃Sn plate formation in the solidification of near-ternary eutectic Sn-Ag-Cu. *Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 55, pp. 61-65, 2003.
- [KSR+12] W. KIM, C-Y SUH, K-M. ROH, J-W LIM, S-L DU et I-J SHON : Rapid Consolidation of TiNCr₂N(Ti,Cr)N Nanoparticles Using Pulsed Current Activated Sintering and the Mechanical Properties of Sintered Product. *Materials Transactions*, vol. 53, n° 8, pp. 1543 - 1546, 2012.
- [LAJ14] J. LI, P. AGYAKWA et C. JOHNSON : Suitable Thicknesses of Base Metal and Interlayer, and Evolution of Phases for Ag/Sn/Ag Transient liquid-phase Joints Used for Power Die Attachment. *Electronic Materials*, vol. 43, n° 14, 2014.
- [LBH06] M. LAHMANI, C. BRÉCHIGNAC et P. HOUDY : Les nanosciences T.2: Nanomatériaux et nanochimie, *BELIN*, 2006.
- [LC99] G.Y. LI et Y.C. CHAN : Diffusion and intermetallics formation between Pd:Ag metallization and Sn:Pb:Ag solder in surface mount solder joints. *Materials Science and Engineering*, vol. B57, pp. 116–126, 1999.
- [LCE21] Y. LIU, D. CHABANE et O. ELKEDIM : Intermetallic Compounds Synthesized by Mechanical Alloying for Solid-State Hydrogen Storage: A Review. *Energies*, vol 14, 5758, 2021.
- [LCL+07] G. LU, J. N. CALATA, G. LEI et X. CHEN : Low-temperature and Pressureless Sintering Technology for High-performance and High-temperature Interconnection of Semiconductor Devices. *2007 International Conference on*

Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation Experiments in Microelectronics and Micro-Systems. EuroSime, 2007.

- [LCL+10] T. G. LEI, J. N. CALATA, G-Q. LU, X. CHEN et S. LUO : Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Attaching Large-Area (>100mm²) Chips. *IEEE Transactions On Components And Packaging Technology*, vol. 33, n° 1, 2010.
- [LCF+04] L. LUTTEROTTI, D. CHATEIGNER, S. FERRARI et J. RICOTE : Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films*, vol. 450, pp. 34-41, 2004.
- [LD50] V. K. LAMER et R. H. DINEGAR : Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *American Chemical Society*, vol. 72, n° 11, pp. 4847-4854, 1950.
- [LDW02] J. N. LALENA, N. F. DEAN et M. W. WEISER : Experimental Investigation of Ge-Doped Bi-11Ag as a New Pb-Free Solder Alloy for Power Die Attachment. *Electronic Materials*, vol. 31, n° 111, 2002.
- [Leb] Le bail : Fichier .cif des données structurales de l'Ag₃Sn hexagonal.
- [LFH59] J. LYNCH, L. FEINSTEIN et R. HUGGINS : Brazing by the Diffusion controlled formation of a Liquid Intermediate Phase. *Weld*, vol. 38, pp. 85-89, 1959.
- [LHR15] J. LEE, H. HWANG et M. RHEE : Reliability Investigation of Cu/In TLP Bonding. *Electronic Materials*, vol. 44, n° 11, 2015.
- [Lis15] A. LIS : high power electronics packaging by transient liquid phase bonding. *Thèse de doctorat*, ETH zurich, 2015.
- [LJB+15] J. LI, C. M. JOHNSONA, C. BUTTAY, W. SABBAH et S. AZZOPARDI. Bonding strength of multiple SiC die attachment prepared by sintering of Ag nanoparticles. *Materials Processing Technology*, vol. 215, pp. 299-308, 2015.
- [LJH+16] Y. LI, H. JING, Y. HAN, L. XU et G. LU : Microstructure and Joint Properties of Nano-Silver Paste by Ultrasonic-Assisted Pressureless Sintering. *Electronic Materials*, vol. 45, pp. 3003–3012, 2016.
- [LJH+16b] H. LI, H. JING, Y. HAN, G-Q LU, L. XU et T. LIUC : Interfacial evolution behavior of AgSbTe_{2.01}/nanosilver/Cu thermoelectric joints. *Materials and Design*, vol. 89, pp. 604–610, 2016.
- [LKB+17] A. LIS, S. KICIN, F. BREM et C. LEINENBACH : Thermal Stress Assessment for Transient Liquid-Phase Bonded Si Chips in High-Power Modules Using

- Experimental and Numerical Methods. *Electronic Materials*, vol. 46, n° 2, 2017.
- [LLL+08] C. LIN, C. LEE, X. LIU et Y. YEN : Phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Ag joints at 400°C and 150°C. *Intermetallics*, vol. 16, pp. 230-238, 2008.
- [LLY07] C. LEE, C. LIN et Y. YEN : The 260°C phase equilibria of the Sn-Sb-Cu ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Cu joints. *Intermetallics*, vol. 15, pp. 1027-1037, 2007.
- [Los13] A. Iost : Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l'essai d'indentation. *Revue de Métallurgie*, vol. 110, pp. 215–233, 2013.
- [LP93] I. LISIECKI et M. P. PILENI : Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors. *American Chemical Society*, vol. 115, n° 110, pp. 3887-3896, 1993.
- [LWK07] C. C. LEE, P. J. WANG et J. S. KIM : Are Intermetallics in Solder Joints Really Brittle ? *IEEE Electronic Components and Technology Conference*, 2007.
- [LZL09] G.-Q. LU, M. ZHAO, G. LEI, J.N. CALATA, X. CHEN et S. LUO : Emerging lead-free, high temperature die-attach technology enabled by low-temperature sintering of nanoscale silver pastes. *Electronic Packaging Technology & High Density Packaging. 2009 ICEPT-HDP'09 International Conference*, pp. 461–466 2009.
- [LZW+18] Y. LIU, H. ZHANG, L. WANG, X. FAN, G. ZHANG et F. SUN : Effect of sintering pressure on the porosity and the shear strength of the pressure assisted silver sintering bonding. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 18, n° 2, pp. 240-246, 2018.
- [MAB10] L. MÉNAGER, B. ALLARD et V. BLEY : Conditionnement des modules de puissance. Alimentations et électronique de puissance (TiB283). *Techniques de l'ingénieur*, 2010.
- [MAO06] Z. A. MUNIR, U. ANSELMINI-TAMBURINI et M. OHYANAGI : The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Materials Sciences*, vol. 41, pp. 763-777, 2006.
- [Mar07] M. MARTINEZ : Transformation de phase et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-Al. *Thèse de doctorat*, INP de Toulouse, 2007.
- [Mas12] A. MASSON : Mise en oeuvre de techniques d'attaches de puces alternatives aux brasures classiques pour des applications haute température. *Thèse de*

- doctorat*, INSA, Lyon, 2011.
- [Mat21] https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0542389 (2021).
- [MBM+11] A. MASSON¹, C. BUTTAY, H. MOREL, C. RAYNAUD, S. HASCOET et L. GREMILLARD : High-Temperature Die-Attaches for SiC Power Devices. *Proceedings of the 2011 14th European Conference on Power Electronics and Applications*, pp. 1-10 , 2011.
- [MCC+13] Y. MEI, G. CHEN, Y. CAO, X. LI, D. HAN et X. CHEN : Simplification of Low-Temperature Sintering Nanosilver for Power Electronics Packaging. *Electronic Materials*, vol. 42, n° 6, 2013.
- [MDG+85] Z. MOSER, J. DUTKIEWICZ, W. GCSIOR et J. SALAWA : The Sn-Zn (Tin-Zinc) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 6, n° 4, 1985.
- [Mel15] L. A. N. MELCHOR : Evaluation of die attach materials for high temperature power electronics applications and analysis of the Ag particles sintering solution. *Thèse de doctorat*. Departament d'Enginyeria Electrònica. 2015
- [Met21] www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agpb.html (2021).
- [MGB+07] R. MAHMUDIA, A. GERANMAYEH, M. BAKHERAD et M. ALLAMI : Indentation creep study of lead-free Sn-5%Sb solder alloy. *Materials Science and Engineering*, vol. A457, pp. 173-179, 2007.
- [MGC+15] X. MILHET, P. GADAUD, V. CACCURI, D. BERTHEAU, D. MELLIER, et M. GERLAND : Influence of the Porous Microstructure on the Elastic Properties of Sintered Ag Paste as Replacement Material for Die Attachment. *Electronic Materials*, vol. 44, n° 10, 2015.
- [MGR07] R. MAHMUDIA, A. GERANMAYEH et A. REZAEI-BAZZAZ : Impression creep behavior of lead-free Sn-5Sb solder alloy. *Materials Science and Engineering*, vol. A448, pp. 287-293, 2007.
- [MHN+15] A. MOROZUMI, H. HOKAZONO, Y. NISHIMURA, E. MOCHIZUKI et Y. TAKAHASHI : Influence of antimony on reliability of solder joints using Sn-Sb Binary alloy for power semiconductor modules. *Transactions of the Japan institute of Electronics Packaging*, vol. 8, n° 11, 2015.
- [MHS+16] J. G. MOYER, J-A. HE, B. SUN, M. MOSTOWY-GALLAGHER et M. J. JUREK : A silver paste and its use in semiconductor devices. *Patent*, n° WO2016205602A1, US2016, 038010, 2016.
- [Mic18] Pycnometer:

<http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AccuPyc-II-1340.aspx> (2018).

- [Miz11] U. MIZUTANI : The Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases : *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics*, 2011
- [MK63] T. B. MASSALSKI et H. W. KING : Alloy phases of the noble metals. *Progress in Materials Science*, vol. 10, pp. 1-452, 1963.
- [MMB16] N. MOUDIR, N. MOULAÏ-MOSTEFA et Y. BOUKENNOUS : Silver micro- and nano-particles obtained using different glycols as reducing agents and measurement of their conductivity. *Chem. Ind. Chem. Eng.*, vol. Q 22, n° 2, pp. 227-234, 2016.
- [MNF11] Y. MORISADA, T. NAGAOKA, M. FUKUSUMI, Y. KASHIWAGI, M. YAMAMOTO, M. NAKAMOTO, H. KAKIUCHI et Y. YOSHIDA : A Low-Temperature Pressureless Bonding Process Using a Trimodal Mixture System of Ag Nanoparticles. *Electronic Materials*, vol. 40, n° 12, 2011.
- [MNF+14] M. MATSUSHIMA, N. NAKASHIMA, T. FUJIMOTO, S. FUKUMOTO et K. FUJIMOTO : Effects of material property and structural design on the stress reduction of the joints in electronics devices. *Materials Science Forum*, vols 783-786, pp. 2765-2770, 2014.
- [Mor01] K. MORSI : Reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials. *Materials Science and Engineering*, vol A, n° 299, pp 1-15, 2001.
- [MPD02] M. MEILUNAS, A. PRIMAVERA et S. O. DUNFORD : Reliability and Failure Analysis of Lead-Free Solder Joints. *Proceedings, IPC Conference*, 2002.
- [MPM+19] S. MANNAN, A. PAKNEJAD, A. MANSOURIAN et K. KHTATBA : Morphological Changes in Sintered Silver Due to Atomic Migration. In: *Siow K. (eds) Die-Attach Materials for High Temperature Applications in Microelectronics Packaging. Springer, Cham*, pp. 151-163, 2019.
- [MRC12] V. R. MANIKAM, K. A. RAZAK et K. Y. CHEONG : Sintering of silver–aluminum nanopaste with varying aluminum weight percent for use as a high-temperature die-attach material. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 2, n°12, 2012.
- [MSR+12] A. MASSON, W. SABBAH, R. RIVA, C. BUTTAY, S. AZZOPARDI, H. MOREL, D. PLANSON et R. MEURET : Report de puce par frittage d'argent - mise en oeuvre et analyse. *EPF'2012*, <hal-00729156>, 2012.
- [MSR+13] A. MASSON, W. SABBAH, R. RIVA, C. BUTTAY, S. AZZOPARDI, H. MOREL, D. PLANSON et R. MEURET : Die attach using silver sintering

- practical implementation and analysis. *European Journal of Electrical Engineering*, n° 3-4, pp. 293-305, 2013.
- [MWS19] Y. H. MEI, Z. WANG et K. S. SIOW : Reliability and Failure Mechanisms of Sintered Silver as Die Attach Joint. In: *Siow K. (eds) Die-Attach Materials for High Temperature Applications in Microelectronics Packaging*. Springer, Cham, pp. 125-150, 2019.
- [Net21] <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/industries-secteurs-dactivites/methods/laser-flash-technique-lfa/> (2021).
- [NGM81] M. I. NOVGORODOVA, A. I. GORSHKOV et A. V. MOKHOV : Native silver and its new structural modifications. *International Geology Review*, vol. 23, n° 4, pp. 485-494, 1981.
- [Nis21a] www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agbi.html (2021).
- [Nis21b] www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/cusn.html (2021).
- [NKS+15] W. NG, K. KUMAGAI, K. SWEATMAN et T. NISHIMURA : The impact of process sequence on the quality of pressurized sintered silver joints. *2015 IEEE 17th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, Singapore, 2015.
- [Npn21a] <https://www.nuclear-power.net/tin-specific-heat-latent-heat-vaporization-fusion/> (2021).
- [Npn21b] <https://www.nuclear-power.net/silver-specific-heat-latent-heat-vaporization-fusion/> (2021).
- [Oka07] H. OKAMOTO : Au-Sn (Gold-Tin). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 28, n° 54, 2007.
- [Oka12] H. OKAMOTO : Sb-Sn (Antimony-Tin). *Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 33, n° 4, 2012.
- [OKP+15] N. OEHL, M. KNIPPER, J. PARISI, T. PLAGGENBORG et J. KOLNY-OLESIK : Size-Dependent Lattice Distortion in #-Ag₃Sn Alloy Nanoparticles. *J. Phys. Chem.*, vol. C119, n° 25, pp. 14450-14454, 2015.
- [Omo00] M. OMORI : Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering*, vol. A, n° 287, pp. 183-188, 2000.
- [OPG+12] W. R. OSORIO, L. C. PEIXOTO, L. R. GARCIA, A. GARCIA et J. E. SPINELLI : The Effects of Microstructure and Ag₃Sn and Cu₆Sn₅ Intermetallics on the Electrochemical Behavior of Sn-Ag and Sn-Cu Solder Alloys.

- International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, pp. 6436-6452, 2012.
- [Orn21] <https://www.ornl.gov/content/physical-property-measurement-system>.
- [Osh21] https://osha.europa.eu/en/publications/literature_reviews/workplace_exposure_to_nanoparticles (2021).
- [Owc62] W. OWCZARSKI : Eutectic Brazing of Zircalloy 2 to Type 304 Stainless Steel. *Weld*, vol. 42 , pp. 78-83, 1962.
- [PAJ+03] L. POUL, S. AMMAR, N. JOUINI, F. FIEVET et F. VILLAIN : Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process. *Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, pp. 261–265, 2003.
- [Pak17] S. A. PAKNEJAD : Microstructural Evolution and Arrest in a Silver Nanoparticle Based Die Attach Material for Extreme Environments. *Thèse de doctorat*, King's College London, 2017.
- [PCB+09] J. PAN, T-C. CHOU, J. BATH, D. WILLIE et B. J. TOLENO : Effects of reflow profile and thermal conditioning on intermetallic compound thickness for SnAgCu soldered joints. *Soldering and Surface Mount Technology*, vol. 21, n° 4, pp. 32-37, 2009.
- [PDW+14] S.A. PAKNEJAD, G. DUMAS, G. WEST, G. LEWIS et S.H. MANNAN : Microstructure evolution during 300°C storage of sintered Ag nanoparticles on Ag and Au substrates. *Alloys and Compounds*, n° 617, pp. 994–1001, 2014.
- [PHC+08] L. PASUMANSKY, D. HADDENHAM, J. W. CLARY, G. B. F. ISCHER, C. T. GORALSKY et B. S. INGARAM : Synthesis and Reactions of Aminoboranes. *Organic Chemistry*, vol. 73, pp. 1898-1905, 2008.
- [PHZ+12] P. Peng, A. Hu, B. Zhao, A. P. Gerlich et Y. N. Zhou : Reinforcement of Ag nanoparticle paste with nanowires for low temperature pressureless bonding. *Materials Science*, vol. 47, pp.6801–6811, 2012.
- [Pil20] A. PILLE : Development of optically transparent alumina and spinel ceramics with fine microstructure. *Thèse de doctorat*, Université Sorbonne Paris Nord, 2020.
- [PJF00] L. POUL, N. JOUINI et F. FIEVET : Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt and Nickel) : Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 3123-3132, 2000.
- [PJK+07] J. PARK, J. JOO, S. KWON, Y. JANG et T. HYEON : Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie International*

- Edition*, vol. 46, n° 125, pp. 4630-4660, 2007.
- [Plu06] W. PLUMBRIDGE : Implementing lead-free solders - The performance aspects. *Soldering & Surface Mount Technology*, vol. 18, 2006.
- [PPZ+17] L. S. PEI, B. PAN, H. ZHANG, W. NG, B. WU, K. S. SIOW, S. SABNE et M. TSURIYA : High Temperature Pb-Free Die Attach Material Project Phase 1: Survey Result. *2017 International Conference on Electronics Packaging (ICEP)*, pp. 51-56, 2017.
- [PS04] K. PUTTLITZ et K. A. STALTER: Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies, *CRC Press*, 2004.
- [PWA98] X. PENG, J. WICKHAM et A. P. ALIVISATOS : Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. *American chemical society*, vol. 120, pp. 5343-5344, 1998.
- [RA90] N. RAMAKRISHNAN et V. S. ARUNACHALAM : Effective elastic moduli of porous solids. *Materials Science*, vol. 25, pp. 3930-3937, 1990.
- [Rae96] S. RAEL : Methodologie de conception des modules de puissance: Etude électrothermique de l'association parallèle. *Thèse de doctorat*, INPG, Grenoble, France, 1996.
- [RBB17] A. ROSHANGHIAS, G. BRUCKNER et A. BINDER : High temperature MEMS packages: die-attach solutions for LiNbO₃ under low bonding pressures. *J. Mater. Sci: Mater Electron*, vol. 28, pp. 8784-8792, 2017.
- [Rey13] M. REYNER : Nanomaterials: Current situation and prospects in occupational health and safety. *INRS, Hyg. Sec. Trav*, n°232, 2013.
- [Riv14] R. RIVA : Solution d'Interconnexions pour la Haute Température. *Thèse de doctorat*, Insa, Lyon, 2014.
- [Rob13] L. ROBIN: Status of MEMS Industry. *Yole Developpement*, pp. 7-8, 2013, Phoenix, USA.
- [Rsc21a] [https://www.rsc.org/periodic-table/element/47/silver-\(2021\)](https://www.rsc.org/periodic-table/element/47/silver-(2021)).
- [Rsc21b] [https://www.rsc.org/periodic-table/element/50/tin-\(2021\)](https://www.rsc.org/periodic-table/element/50/tin-(2021)).
- [Rus13] J. RUSTE: Microscopie électronique à balayage: Images, applications et développements. *Techniques de l'ingénieur*, vol 33, n° 24, 2013.
- [RVC+16] W. RMILI, N. VIVET, S. CHUPIN, T. LE BIHAN, G. LE QUILLIEC et C. RICHARD : Quantitative Analysis of Porosity and Transport Properties by FIB-

- SEM 3D Imaging of a Solder Based Sintered Silver for a New Microelectronic Component. *Electronic Materials*, vol. 45, n° 4, pp.2242-2251, 2016.
- [RYK+05] E. RONNEBRO, J. YIN, A. KITANO, M. WADA et T. SAKAI : Comparative studies of mechanical and electrochemical lithiation of intermetallic nanocomposite alloys for anode materials in Li-ion batteries. *Solid state ionics*, vol. 176, pp. 2749-2757, 2005.
- [RZM16] P. J. ROSSI, N. ZOTOV et E. J. MITTEMEIJER : Redetermination of the crystal structure of the Ag₃Sn intermetallic compound. *Z. Kristallogr*, vol. 1, n° 1231, pp. 1-9, 2016.
- [SC04] W. W. SHENG et R. P. COLINO : Power electronic modules: Design and manufacture. *CRC*, 2004.
- [Sch03] J. SCHULZ-HARDER : Advantages and new development of direct bonded copper substrates. *Microelectronics Reliability*, vol. 43, pp. 359-365, 2003.
- [SCL08] J. SHEN, Y. CHAN et S. LIU : Growth mechanism of bulk Ag₃Sn intermetallic compounds in Sn-Ag solder during solidification. *Intermetallics*, vol. 16, pp. 1142-1148, 2008.
- [SDS+11] Y. SOUMAREA, A. DAKHLAOUI-OMRANI, F. SCHOENSTEIN, S. MERCONE, G. VIAU et N. JOUINI : Nickel nanofibers and nanowires: Elaboration by reduction in polyol medium assisted by external magnetic field. *Solid State Communications*, vol. 151, pp. 284-288, 2011.
- [Seb19] J-C SEBILEAU : Élaboration d'assemblages multicouches polymère/métal par frittage "SparkPlasmaSintering" pour des applications d'allègement de structure. *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, 2019
- [Ser98] R. A. SERWAY : Principles of Physics (2nd ed.). *Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub*, p. 602, 1998.
- [SGM15] S. SEAL, M. D. GLOVER et H. A. MANTOOTH : Nanosilver Preform Assisted Die Attach for High Temperature Applications. *2015 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, pp. 2925-2930, 2015.
- [SHT+13] Z. SUN, H. HASHIMOTO et W. TIAN : Synthesis of the MAX Phases by Pulse Discharge Sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol*, vol 7, n° 6, pp. 704-718, 2010.
- [Sio12] K. S. SIOW : Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials. *Alloys and Compounds*, vol. 514, pp. 6– 19, 2012.

- [Sio14] K. S. SIOW : Are Sintered Silver Joints Ready for Use as Interconnect Material in Microelectronic Packaging? *Electronic Materials*, vol. 43, n° 4, 2014.
- [Sio19] K. S. SIOW : Die-Attach Materials for high temperature applications in microelectronics packaging: Materials, Processes, Equipment, and Reliability. *Springer*, 2019.
- [SKB+21] N. S. SMIRNOVA, E. V. KHRAMOV, G. N. BAEVA, P. V. MARKOV, A. V. BUKHTITAROV, Y. V. ZUBAVICHUS et A. Y. STAKHEEV : An Investigation into the Bulk and Surface Phase Transformations of Bimetallic Pd-In/Al₂O₃ Catalyst during Reductive and Oxidative Treatments In Situ. *Catalysts*, vol. 11, p. 859, 2021.
- [SLD00] N.S. STOLOFF, C.T. LIU et S.C. DEEVI : Emerging applications of intermetallics. *Intermetallics*, vol. 8, pp 1313-1320, 2000.
- [SLL20] Q. SHEN, X. LIANG, GANG LI, P. ZHU, T. ZHAO, R. SUN et Y. FAN : Preparation and Low Temperature Sintering of Silver Nanoparticles Based Pastes for Power Semiconductor Device Interaction. *21st International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, pp. 1-4, 2020.
- [SLS+02] T. SIEWERT, S. LIU, D. R. SMITH et J. C. MADENI : Properties of Lead-Free Solders. *Database for Solder Properties with Emphasis on New Lead-free Solders*, National Institute of Standards and Technology and Colorado School of Mines, 2002.
- [SIM91] J. SAIDA, A. INOUE et T. MASUMOTO : The Effect of Reaction Condition on Composition and Properties of Ultrafine Amorphous Powders in (Fe, Co, Ni)-B Systems Prepared by Chemical Reduction. *Metallurgical Transactions A*, vol. 22A, pp. 2125 - 2132, 1991.
- [SM19] R. SAYYADI et H. N. MOOSAVY : The Role of Intermetallic Compounds in Controlling the Microstructural, Physical and Mechanical Properties of Cu-[Sn-Ag-Cu-Bi]-Cu Solder Joints. *Scientific Reports*, vol. 9, n°8389, 2019.
- [SO19] V. Sharma et G. S. Okram : Electrical transport and thermoelectric properties of silver nanoparticles. *ArXiv*. 2019 (<https://arxiv.org/abs/1908.07339>).
- [SS11] S. SAKAMOTO et K. SUGANUMA: Low temperature die-bonding with Ag flakes . In *Proceedings of 18th IEEE EMPC Conference*, pp. 1–5, 2011.
- [SSB11] D. A. SHNAWAH, M. F. M. SABRI et I. A. BADRUDDIN : A review on thermal cycling and drop impact reliability of solder joints in electronic packages. *Informacije MIDE M*, vol. 41, n°3, pp. 186-192, 2011.

- [SSB12] D. A. SHNAWAH, M. F. M. SABRI et I. A. BADRUDDIN : A review on effect of minor alloying elements on thermal cycling and drop impact reliability of low-Ag Sn-Ag-Cu solder joints. *Microelectronics International*, vol. 29, n°1, pp. 45-57, 2012.
- [SSS13] S. SAKAMOTO, T. SUGAHARA et K. SUGANUMA : Microstructural stability of Ag sinter joining in thermal cycling. *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 24, pp. 1332-1340, 2013.
- [Sub72] B. SUBRAHMANYAM : Elastic Moduli of Some Complicated Binary Alloy Systems. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 13, n° 2, 1972.
- [Sug01] K. SUGANUMA : Advances in lead-free electronics soldering. *Solid State and Materials Science*, vol. 5, pp. 55-64, 2001.
- [Sug87] T. SUGIMOTO : Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 28, pp. 65-108, 1987.
- [SW06] J. J. STEPHENS et K. S. WEIL : Brazing and Soldering. *3rd International Brazing and Soldering Conference*, San Antonio, Texas, USA, 2006.
- [SZY+07] Z. SHILIN, X. ZHONGZI, Z. YONGJIN et M. GUOYUAN : Nano semiconductor metal oxide paste composition and preparing process thereof. *Patent*, n° CN100519647C, China, 2007.
- [Tay33] G. F. TAYLOR : Apparatus for making hard metal compositions. *United states patente office*, n°1896854, 1933.
- [TGL03] K. N. TU, A. M. GUSAK et M. LI : Physics and materials challenges for lead-free solders. *Applied physics*, vol. 93, p. 1335, 2003.
- [The18] <https://thermtest.com/thermal-resources/top-10-resources/top-10-thermally-conductive-materials> (2021).
- [The21] <https://thermtest.com/thermal-resources/materials-database#silver> (2021).
- [Tib21] <https://www.tibtech.com/conductivite> (2021).
- [Tok10] M. TOKITA : The potential of Spark Plasma Sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of Functionally Graded Materials. *Advances in Science and Technology*, vol. 63, pp 322-331, 2010.
- [Tok99] M. TOKITA : Mechanism of spark plasma sintering. *In proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials*, vol. 22, pp 1-13, Japan, 1999.

- [TMB+18] M. TAHERA, F. MAOA, P. BERASTEGUIA, A. M. ANDERSSONB et U. JANSSONA : Tuning tribological, mechanical and electrical properties of Ag-X (X=Al, In, Sn) alloys. *Tribology International*, vol.125, pp. 121-127, 2018.
- [TLT+13] T. A. TOLLEFSEN, A. LARSSON, M. M. V. TAKLO, A. NEELS, X. MAEDER, K. HØYDALSVIK, D. W. BREIBY et K. AASMUNDTVEIT : Au-Sn SLID Bonding: A Reliable HT Interconnect and Die Attach Technology. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 44B, 2013.
- [Tre21] Plus de détails sur ce modèle sont disponibles sur le site web de Tresky: <http://www.tresky.com/en/index-en.php>. (2021).
- [TRZ+18] Y. TIAN, N. REN, Z. ZHAO, F. WU et S. K. SITARAMAN : Ag₃Sn Compounds Coarsening Behaviors in Micro-Joints. *Materials*, vol. 12, n° 111, p. 2509, 2018.
- [TSH51] J. TURKEVICPHE, P. C. STEVENSON et J. HILLIER : A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the faraday society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.
- [TVA+00] P. TONEGUZZO, G. VIAU, O. ACHER, F. GUILLET, E. BRUNETON, F. FIEVET-VINCENT et F. FIEVET : CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties. *Materials Science*, vol. 35, pp. 3767-3784, 2000.
- [TZL11] Y. TIAN, Q. M. ZHANG et Z. Q. LI : Electrical transport properties of Ag₃Sn compound. *Solid State Communications*, n° 151, pp. 1496-1499, 2011.
- [Umv10] B. JACQUOT : Propriétés mécaniques des Biomatériaux utilisés en Odontologie Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. Support de cours. Université Médicale Virtuelle Francophone. 2010.
(<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap4/site/html/cours.pdf>)
- [Val21] VALEO : Test plan for thermo - ultrasonic die bonding (2021).
- [VFF96] G. VIAU, F. FIÉVET-VINCENT et F. FIÉVET : Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. *Solid State Ionics*, vol. 84, pp. 259-270, 1996.
- [Wan09] Z. L. WANG : ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R*, vol. R64, pp. 33-71, 2009.
- [Wat10] T. WATANABE : 8 - Brazing and soldering of magnesium alloys. *Welding and Joining of Magnesium Alloys*. *Welding and Other Joining Technologies*, pp. 97-

- 121, 2010.
- [WCG+07] T. WANG, X. CHEN, G-Q LU et G-Y LEI : Low-Temperature Sintering with Nano-Silver Paste in Die-Attached Interconnection. *Electronic Materials*, vol. 36, n° 10, 2007.
- [WCL+07] T. WANG, X. CHEN, G. Q. LU et G. Y. LEI : Low-Temperature Sintering with Nano-Silver Paste in Die-Attached Interconnection. *Electronic Materials*, vol. 36, n°110, pp. 1333-1340, 2007.
- [WCM+07] B. J. WILEY, Y. CHEN, J. M. MCLELLAN, Y. XIONG, Z. Y. LI, D. GINGER et Y. XIA : Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice. *Nano Letters*, vol. 7, n° 14, pp. 1032-1036, 2007.
- [WF02] J. H. WESTBROOK et R. L. FLEISCHER : Intermetallic compounds: Principles and Practice (Volume 3). *John whley and Sons, LTD*, 2002.
- [WIL+06] B. J. WILEY, S. H. IM, Z. Y. LI, J. MCLELLAN, A. SIEKKINEN et Y. XIA : Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *Physical Chemistry B*, vol. B 110, pp. 15666-15675, 2006.
- [WLJ+13] S. WANG, M. LI, H. JI et C. WANG : Rapid pressureless low-temperature sintering of Ag nanoparticles for high-power density electronic packaging. *Scripta Materialia*, vol: 69, pp. 789-792, 2013.
- [WLL13] Y. WU, W. P. LIN et C. C. LEE : Silver-indium phase diagram and its applications to electronic packaging. *IEEE International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 2013.
- [WML+15] M. Y. WANG, Y. H. MEI, X. LI et G-Q. LU : Relationship between Transient Thermal Impedance and Shear Strength of Pressureless Sintered Silver as Die Attachment for Power Devices. *2015 International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC)*, pp. 559-564, 2015.
- [WPW+16] M. WENDT, A. PLÖBL, A. WEIMAR, M. ZENGER et K. DILGER : Investigation of the Influence of Annealing Temperature on the Morphology and Growth Kinetic of Ni₃Sn₄ in the Ni-Sn-Solder System. *Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 4, pp. 116-130, 2016.
- [WRK+21] H. WILLING, A. RICHTER, H. KAPPL, R. FREUDENBERGER, M. OBERST, S. SCHLEGEL et S. PFEIFER : Synthesis and structural analysis of intermetallic compounds in electrical connections. *Intermetallics*, vol. 134, n° 107186, 2021.

- [Wu15] Y. Y. WU : Fluxless Bonding Processes Using Silver-Indium System for High Temperature Electronics and Silver Flip-Chip Interconnect Technology. *Thèse de doctorat*, University of California (Irvine), USA, 2015.
- [WZC+12] T. WANG, M. ZHAO, X. CHEN, G. Q. LU, K. NGO et S. LUO : Shrinkage and Sintering Behavior of a Low-Temperature Sinterable Nanosilver Die-Attach Paste. *Electronic Materials*, vol. 41, n° 19, pp. 2543-2552, 2012.
- [XCZ13] K. XIAO, J. N. CALATA, H. ZHENG, K. D. T. NGO et G-Q. LU : Simplification of the Nanosilver Sintering Process for Large-Area Semiconductor Chip Bonding: Reduction of Hot-Pressing Temperature Below 200 °C. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 3, n° 8, 2013.
- [XML+16] Q. XU, Y. MEI, X. LI et G-Q. LU : Correlation between interfacial microstructure and bonding strength of sintered nanosilver on ENIG and electroplated Ni/Au direct-bondcopper (DBC) substrates. *Alloys and Compounds*, vol. 675, pp. 317-324, 2016.
- [XV14] B. XU et M. J. VERSTRAETE : First Principles Explanation of the Positive Seebeck Coefficient of Lithium. *Physical Review Letters*, vol. 112, n° 196603, 2014.
- [YCL+11] Y YAN, X. CHEN, X. LIU et G-Q. LU : Die Bonding of Single Emitter Semiconductor Laser with Nano-Scale Silver Paste. *2011 12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*, pp. 1-5, 2011.
- [YCZ+16] F. YU, J. CUI, Z. ZHOU, K. FANG, R. W. JOHNSON et M. C. HAMILTON : Reliability of Ag Sintering for Power Semiconductor Die Attach in High Temperature Applications. *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 32, n°19, pp. 7083-7095, 2016.
- [Yeh03] M. YEH : Effects of Indium on the Mechanical Properties of Ternary Sn-In-Ag Solders. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34A, pp. 361-365, 2003.
- [YHM94] O. YANAGISAWA, T. HATAYAMA et K. MATSUGI : Recent research on spark sintering process. *Materia Japan*, vol. 33, pp. 1489-1496, 1994.
- [YKD+90] F.G. YOST, M.M. KARNOWSKY, W.D. DROTNING et J.H. GIESKE : Thermal Expansion and Elastic Properties of High Gold-Tin Alloys. *Metallurgical Transactions A*, vol. 21A, 1990.
- [YM17] M. Z. YAHAYA et A. A. MOHAMAD : Hardness testing of lead-free solders: a

- review . *Soldering & Surface Mount Technology*, vol (29), n°4, pp. 203–224, 2017.
- [Yol13] YOLE DEVELOPPMENT : Electronique de Puissance: marchés, acteurs et technologies clés. Janvier 2013. Available on: www.docplayer.fr/3203517-Electronique-de-puissance-marches-acteurs-et-technologies-cles-janvier-2013.html (2021).
- [You16] T. YOUSSEF : Modélisation multiphysique d'un assemblage de puissance haute température destiné à l'environnement aéronautique. *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, 2016.
- [YZ20] H. YANG et W. ZHU : Study on the main influencing factors of shearstrength of nano-silver joints. *Materials Research and Technology*, vol. 9, n°3, pp. 4133-4138, 2020.
- [YZL+19] J. YAN, D. ZHU, Y. LIU et J. XU : Effect of Aging Treatment on Microstructural Evolution of Rapidly Solidified Eutectic Sn-Pb Alloy Powders. *Applied sciences*, vol.9, n°392, 2019.
- [YZW+11] J. YAN, G. ZOU, X. WANG, H. BAI, F. MU et A. WU : Large-Scale Synthesis of Ag Nanoparticles by Polyol Process for Low Temperature Bonding Application. *12th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, Shanghai, China, 2011.
- [YZW+12] J. YAN, G. ZOU, A. p. WU, J. REN, J. YAN, A. HUC et Y. ZHOU : Pressureless bonding process using Ag nanoparticle paste for flexible electronics packaging. *Scripta Materialia*, vol. 66, pp. 582-585, 2012.
- [YZZ+16] J. YAN, D. ZHANG, G. ZOU, L. LIU, H. BAI, A. WU et Y. N. ZHOU : Sintering Bonding Process with Ag Nanoparticle Paste and Joint Properties in High Temperature Environment. *Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 5284048, 2016.
- [ZBC+13] H. ZHENG, D. BERRY, J. N. CALATA, K. D. T. NGO, S. LUO et G-Q LU : Low-Pressure Joining of Large-Area Devices on Copper Using Nanosilver Paste. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 3, n° 6, 2013.
- [ZCD+19] W. ZHANGAB, J. CHENA, Z. DENG, Z. LIU, Q. HUANG, W. GUO et J. HUANG : The pressureless sintering of micron silver paste for electrical connections. *Alloys and Compounds*, vol. 795, pp. 163-167, 2019.
- [ZCN+12] H. ZHENG, J. CALATA, K. NGO, S. LUO et G. LU : Low-pressure (< 5 MPa) Low-temperature Joining of Large-area Chips on Copper Using Nanosilver

- Paste. *7th International Conference on Integrated Power Electronics Systems (CIPS)*, pp. 1-6, 2012.
- [ZDS09] B. ZHANG, H. DING et X. SHENG : Reliability study of board-level lead-free interconnections under sequential thermal cycling and drop impact. *Microelectronics Reliability*, vol. 49 pp. 530–536, 2009.
- [Zha05] Z. ZHANG : *Processing and Characterization of Micro-scale and Nanscale Silver Paste for Power Semiconductor Device Attachment*. Thèse de doctorat; Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, USA, 2005.
- [ZLM+15] S-Y. ZHAO, X. LI, Y-H. MEI et G-Q. LU : Study on high temperature bonding reliability of sintered nano-silver joint on bare copper plate. *Microelectronics Reliability*, vol. 55, pp. 2524–2531, 2015.
- [ZLM+16] S-Y. ZHAO, X. LI, Y-H. MEI et G-Q. LU : Novel interface material used in high power electronic die-attaching on bare Cu substrates. *Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, pp. 10941–10950, 2016.
- [Zlo02] C. L. ZLOTEA : Etude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques à base d'éléments de terre rare, de cobalt et d'éléments p, dérivant de la structure CaCu_5 . *Thèse de doctorat*, Université Babes-Bolyai Cluj-Napoca, 1992.
- [ZMN12] G. ZENG, S. MCDONALD et K. NOGITA : Development of high-temperature solders: Review. *Microelectronics Reliability*, vol. 52, pp. 1306-1322, 2012.
- [ZNL15] H. ZHENG, K. D. T. NGO et G-Q. LU : Temperature Cycling Reliability Assessment of Die-Attachment on Bare Copper by Pressureless Nanosilver Sintering. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 15, n° 2, pp. 214-219, 2015.
- [ZWL+13] J. ZHANG, X. WANG, L. LI, C. LI et S. PENG : Effect of reductant and PVP on morphology and magnetic property of ultrafine Ni powders prepared via hydrothermal route. *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 4230-4234, 2013.
- [ZWZ+10] J. ZHANG, J. WANG, S. ZHOU, K. DUAN, B. FENG, J. WENG, H. TANG et P. WU : Ionic liquid-controlled synthesis of ZnO microspheres. *Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 9798-9804, 2010.
- [ZWZ+12] X. ZHOU, G. WANG, L. ZHANG, H0 CHI, X. SU, J. SAKAMOTOB et C. UHER : Enhanced thermoelectric properties of Ba-filled skutterudites by grain size reduction and Ag nanoparticle inclusion. *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 2958, 2012.

- [ZXZ+17] Q.ZHANG, L. XU, Z. ZHOU, L. WANG, W. JIANG et L. CHEN : Constructing nanoporous carbon nanotubes/Bi₂Te₃ composite for synchronous regulation of the electrical and thermal performances. *J. Appl. Phys*, Vol. 121, n° 055104, 2017.
- [ZYM+11] G. ZOU, J. YAN, F. MU, A. WU, J. REN, A. HU et Y. N. ZHOU : Low Temperature Bonding of Cu Metal through Sintering of AgNanoparticles for High Temperature Electronic Application. *The Open Surface Science Journal*, vol. 3, n° 70-75, 2011.

Titre : Les composés intermétalliques du système Ag-Sn et l'électronique de puissance

Mots clés : Composés intermétalliques Ag-Sn, procédé polyol, frittage SPS, frittage Die-bonding

Résumé : Au cours des deux dernières décennies, la croissance des applications électroniques de puissance a été remarquable en raison de développement des dispositifs de commutation très rapides, fonctionnant à haute température et à haute puissance, couplée à l'utilisation d'algorithmes de contrôle numérique avancés. Aujourd'hui, l'électronique de puissance est une technologie mature mais nécessite une forte exploration de nouveaux matériaux (sans plomb) et de nouvelles techniques d'assemblage pour répondre aux besoins industriels et pour assurer l'intégrité du signal électrique, la bonne tenue mécanique et l'évacuation de la puissance dissipée de la puce au sein du module de puissance. Les alliages métalliques sont largement utilisés dans un grand nombre d'applications. On y distingue les composés intermétalliques qui présentent des propriétés physiques et structurales dont certaines sont déjà à la base de plusieurs applications (stockage d'hydrogène, aubes de turbines...). Le présent travail concerne les composés intermétalliques existant dans le système Ag-Sn et leur potentielle utilisation en l'électronique en tant que matériaux d'attache permettant l'adhésion de la puce au substrat formant le module de puissance.

Le premier axe de ce travail concerne la synthèse en milieu

polyol du composé intermétallique Ag_3Sn et d'un composé de formule chimique $Ag_{0,85}Sn_{0,15}$ appartenant à la solution solide de composition étroite située entre 9 et 16 at.% Sn appelée solution solide ζ . Ces deux phases correspondent à deux points invariants péritectiques (480 et 724°C).

Le deuxième axe de ce travail a été consacré à la consolidation par SPS des poudres de la phase Ag_3Sn sous forme de matériaux massifs dans l'objectif d'éprouver l'effet de la nature de la microstructure obtenue sur l'évolution des propriétés de transport électrique et thermique ainsi que sur les caractéristiques mécaniques de ces composés consolidés.

Le troisième axe est dévolu à l'utilisation des particules submicroniques de la phase Ag_3Sn en tant que matériau d'attache pour l'assemblage des éléments du module de puissance. Le procédé alternatif utilisé est le frittage par thermo-compression de ces particules intercalées sous forme de pâtes entre la puce et le substrat. Tous les échantillons (Puce/Joint/Substrat) consolidés ont fait l'objet d'essais de cisaillement ainsi que d'autres tests de fiabilité en vue de juger de la qualité d'adhésion de la puce au substrat via le matériau d'attache.

Title : The intermetallic compounds of Ag-Sn system and power electronics

Keywords : Ag-Sn intermetallic compounds, polyol process, SPS sintering, Die-bonding sintering

Abstract : Over the past two decades, the growth of power electronics applications has been remarkable due to the development of very fast high temperature and high power switching devices coupled with the use of advanced digital control algorithms. Today, power electronics is a mature technology but still require a strong exploration of new materials and new assembly techniques to meet industrial needs and to ensure the integrity of the electrical signal, the good mechanical resistance and the evacuation of the dissipated power of the chip within the power module.

Metal alloys are widely used in a large number of applications. We can distinguish intermetallic compounds which have particular physical and structural properties, some of which are already the basis of several applications (hydrogen storage, turbine blades, etc.). The present work concerns the intermetallic compounds existing in the Ag-Sn system and their potential use in electronics as attachment materials allowing the adhesion of the chip to the substrate forming the power module.

The first axis of this work concerns the synthesis in polyol medium of the intermetallic compound Ag_3Sn and of a

compound of chemical formula $Ag_{0.85}Sn_{0.15}$ belonging to the solid solution of narrow composition located between 9 and 16 at.% Sn called solid solution ζ . These two phases correspond to two peritectic invariant points (480 and 724 °C).

The second axis of this work is devoted to the consolidation by SPS of Ag_3Sn powders in the form of bulk materials with the objective of testing the effect of the nature of the microstructure obtained on the evolution of transport properties, electrical and thermal, as well as on the mechanical characteristics of these consolidated compounds.

The third axis is devoted to the use of submicronic particles of the Ag_3Sn phase as a binding material for the assembly of the elements of the power module. The alternative process used is the sintering by thermo-compression of these particles interposed in the form of pastes between the chip and the substrate. All consolidated samples (Chip / Joint / Substrate) have been subjected to shear tests as well as other reliability tests in order to judge the quality of adhesion of the chip to the substrate via the attachment material.