



Titre: Utilisation des technologies d'impression pour le remplissage
Title: industriel des trous d'interconnexion

Auteur: Paul Blondé
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Blondé, P. (2013). Utilisation des technologies d'impression pour le remplissage
Citation: industriel des trous d'interconnexion [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1101/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1101/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Patrick Desjardins
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

UTILISATION DES TECHNOLOGIES D'IMPRESSION POUR LE REMPLISSAGE
INDUSTRIEL DES TROUS D'INTERCONNEXION

PAUL BLONDÉ

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

AVRIL 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

UTILISATION DES TECHNOLOGIES D'IMPRESSION POUR LE REMPLISSAGE
INDUSTRIEL DES TROUS D'INTERCONNEXION

présenté par : BLONDÉ Paul

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PETER Yves-Alain, Dr.Sc., président

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D, membre et directeur de recherche

M. IZQUIERDO Ricardo, Ph.D, membre

DÉDICACE



Ludovico Einaudi, Oltremare

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Patrick Desjardins, pour le privilège qui m'a été donné d'intégrer son équipe de recherche, mais également pour son suivi et son expertise dans la réalisation de ce projet multidisciplinaire.

Ce travail n'aurait pas été possible sans les fonds de recherche NanoQuébec ainsi que la précieuse collaboration de Teledyne Dalsa. Je tiens notamment à remercier Luc Ouellet pour sa vision critique du projet ainsi que Jacques Renaud et Richard Beaudry pour les dépôts de couches minces et la conception des échantillons avec trous d'interconnexion. Je remercie également Jean-Michel Chouinard pour l'expertise développée dans la première approche de ce travail réalisé au cours de ses travaux de recherche. Je tiens à remercier Ricardo Izquierdo du NanoQAM pour son expertise et ses conseils dans les premiers balbutiements de ce projet. Je tiens également à le remercier ainsi que Yves-Alain Peter d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance.

J'aimerais remercier Khalid Laaziri pour la formation à l'utilisation de l'imprimante Microdrop ainsi que sa présence dans les salles de chimie du pavillon JAB de l'École Polytechnique de Montréal. Je remercie également Joël Bouchard, Lucas Majeau et Jiri Cerny pour leur support technique entourant l'entretien et les nombreux bricolages effectués sur l'imprimante Microdrop. Je remercie aussi Christophe Clément, Laurent Mouden et Marie-Hélène Bernier du Laboratoire de Microfabrication (LMF) pour leur disponibilité et les formations données sur leur microscope électronique à balayage ainsi que la scie de découpe.

J'aimerais remercier les professeurs Clara Santato et Françoise Winnik pour la disponibilité de leurs laboratoires ainsi que Adeline Lafon pour son aide dans pour les mesures DLS ainsi que la formation pour la lyophilisation des mes échantillons. Je voudrais aussi remercier Suzie Poulin du GCM, Doris Antoinette Mbeh du LIAB ainsi que Mélina Hamdine du CREPEC pour les formations sur les instruments de mesure rhéologiques présent dans leurs laboratoires respectifs.

Il m'apparaît indispensable remercier également mes collègues et voisins de bureau Patrick "Patou" Lavoie, Rémi Lachaine, David Rioux, Alexandre Robitaille, Étienne Boulais et Mathieu Maisonneuve pour leur amitié ainsi que les nombreuses discussions scientifiques et autres.

Je remercie finalement ma famille et Justine Destrubé pour leur patience, leur support et leurs encouragements tout au long de ce travail de recherche.

RÉSUMÉ

Ce mémoire porte sur l'étude de faisabilité technique du remplissage des trous d'interconnexion par impression jet d'encre appliquée aux procédés de microfabrication MEMS "via last". Le but du projet est de développer un procédé complet viable basé sur l'utilisation de dispersions d'alliages de nanoparticules d'or/étain ($\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$) en suspension. Nos travaux ont porté principalement sur la mise en suspension stable des nanoparticules ainsi que le remplissage à haute précision des trous d'interconnexion.

Nous avons d'abord développé un procédé de mise en suspension stable des nanoparticules dans un fluide porteur basé sur l'utilisation d'un surfactant, le polyvinylpyrrolidone (PVP). De nombreux essais de mise en suspension effectués sur différents solvants ont permis de déterminer que l'isopropanol constituait le meilleur fluide porteur en permettant d'atteindre des fractions volumiques en nanoparticules de l'ordre de 11%.

Les conditions de génération stable des monogouttes par impression jet d'encre ont ensuite été analysées. En effet, la génération de microgouttes monodispersées par jet d'encre est un procédé complexe, partiellement décrit par la théorie de Fromm et la théorie des guides d'ondes, nécessitant le respect de conditions d'opérations précises que nous avons dû définir afin d'être en mesure de maîtriser précisément leur volume et leur vitesse d'éjection. Nous avons défini un modèle de zone d'éjectabilité utilisable universellement pour la génération des microgouttes en caractérisant les paramètres de sorties des microgouttes en fonction de l'amplitude, la largeur et la fréquence de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique dans la tête d'impression de 50 μm de diamètre d'ouverture utilisée au cours de notre étude.

Nous avons également développé un modèle théorique de la cinématique de chute des microgouttes lors de l'impression afin de comprendre et d'analyser l'influence du volume et de la vitesse des gouttes ainsi éjectées sur la précision, la reproductibilité et l'homogénéité des dépôts en présence de fluctuations dans l'air. Ce modèle a été transposé numériquement sous MATLAB afin permettre une validation expérimentale dans des conditions d'opérations réelles. Nos résultats ont permis d'évaluer qu'en utilisant une tête d'impression de 50 μm d'ouverture pour générer des microgouttes d'un diamètre situé entre 30 et 60 μm on s'attendra à obtenir une erreur de placement maximale sur le substrat de l'ordre de $\pm 20 \mu\text{m}$. Il sera alors envisageable remplir des TSVs d'une ouverture minimale de 70 μm avec notre procédé.

Nous avons finalement abordé le comportement des nanoparticules dans les trous d'interconnexion pendant l'évaporation du fluide porteur afin de valider expérimentalement une procédure de remplissage des vias avant de nous intéresser au recuit de l'alliage d'or/étain à la composition eutectique. Cette dernière étape a permis de souligner l'incompatibilité des nanoparticules de AuSn de composition non homogène avec les exigences imposées sur la fenêtre de températures utilisables pendant le frittage. Pour palier à ce défaut nous avons remplacé l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ par des nanoparticules d'étain afin de compléter notre analyse de l'impact de l'utilisation du PVP pour la mise en suspension des particules en solution sur la résistivité des conducteurs après recuits dans les trous d'interconnexion.

La plupart des aspects de ce projet étant interreliés, une grande attention a été portée sur l'étude de l'influence des nombreux paramètres de contrôle sur la qualité des impressions réalisées. La principale conclusion qui résulte de l'analyse des résultats est que, sous réserve de la possibilité de transposer les méthodes de mise en suspension et de recuit à d'autres alliages de nanopoudres que le $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$, nous sommes en mesure de valider l'utilisation des technologies jet d'encre comme solution alternative pour effectuer le remplissage de trous d'interconnexion par des nanoparticules d'alliages métalliques.

ABSTRACT

This master project concerns a feasibility study about the use of inkjet drop-on-demand to fill through silicon vias in MEMS "via last" microfabrication process. The aim of our research was to develop a comprehensive process based on the use of a dispersion of a gold/tin alloy ($\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$) of nanoparticles in suspension in a carrier fluid. Our work mainly focused on the preparation of stable suspensions of nanoparticles and on the high precision filling of the vias.

We first developed a method to form a stable suspension of nanoparticles in a carrier fluid using a surfactant, polyvinylpyrrolidone (PVP). Tests performed on various solvents allowed us to determine that isopropanol was the best carrier fluid to achieve high volume fractions of suspended nanoparticles. The volume fraction of the stable dispersion with the highest content reached 11%.

The conditions to generate stable individual microdroplets from a piezoelectric printing actuator were then analyzed. The generation of monodisperse microdroplets being a complex process, partly described by Fromm's theory and the theory of waveguides, we investigated the operating conditions permitting to precisely set the drop volume and ejection velocity. We therefore characterized an "ejectability zone" model universally usable to generate microdrops with desired output parameters based on the amplitude, width, and frequency of the electric pulse applied to the piezoelectric actuator of a print head having a 50 μm diameter aperture.

We also developed a theoretical kinematical model describing the trajectories of microdrops during printing in order to understand the influence of their volume and initial velocity on the accuracy, reproducibility and homogeneity of the deposits in the presence of air fluctuations. This model was implemented in MATLAB and validated in real operating conditions. The results showed that a print head with a 50 μm diameter aperture will generate microdroplets with diameters between 30 and 60 microns with a maximum placement error on the substrate of the order of ± 20 microns. We estimated that filling TSVs with an opening of 70 microns and higher is possible with our inkjet DOD (non defined) process.

Finally, we experimentally addressed the vias filling by studying the behavior of nanoparticles in the vias during the evaporation of the carrier fluid and the annealing of the gold/tin alloy nanoparticles of eutectic composition. This last step revealed the incompatibility of non-

homogenous AuSn alloy particles with the temperature window requirement used during sintering. To overcome this defect we replaced the $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ by tin nanoparticles to complete our analysis of the impact of the use of PVP in the suspension of nanoparticles on the resistivity after annealing in the vias.

Most aspects of this project being interrelated, much attention has been paid to the study of the influence of the various parameters on the quality of prints realized. The main conclusion is that we are able to validate the use of inkjet technologies as an alternative to perform the filling of TSVs by metal alloy nanoparticles. This conclusion is subject to the feasibility of the adaptation of our suspension and annealing methods to nanopowders alloys other than gold/tin and tin.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES ANNEXES.....	XX
LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES	XXI
1.1 Acronymes	xxi
1.2 Symboles	xxi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Motivations du projet	1
1.2 Alternatives technologiques en ingénierie des microsystèmes	2
1.3 Des alliages de nanoparticules pour la conception de joints hermétiques de faible résistivité	4
1.4 Objectifs du projet	5
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	7
2.1 Génération de microgouttes monodispersées	7
2.1.1 Imprimantes à actionneur piézoélectrique.....	8
2.1.2 Mécanisme de génération des microgouttes.....	10
2.1.3 Choix du fluide porteur	13
2.1.4 Utilisation de nanoparticules en procédé à jet d'encre	16

2.2	Cinématique des microgouttes éjectées.....	17
2.2.1	Loi de Stokes.....	18
2.2.2	Vitesse finale en régime stationnaire	19
2.2.3	Déviations stochastiques : le mouvement Brownien.....	22
2.2.4	Déplacement du substrat et couche limite.....	25
2.3	Comportements des microgouttes sur la surface du substrat	28
2.3.1	Impact et séparation	28
2.3.2	Étalement, coalescence et débordement.....	29
2.3.3	Cinétique d'évaporation dans des trous d'interconnexion	32
2.4	Recuit	35
CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES		37
3.1	Préparation de la solution de nanoparticules.....	37
3.1.1	Mesure de la dispersion de taille.....	37
3.1.2	Mesure de la concentration par spectroscopie.....	39
3.1.3	Concentration : conventions.....	40
3.2	Propriétés rhéologiques	41
3.2.1	Mesure et modélisation de la viscosité.....	41
3.2.2	Mesure de la tension de surface	42
3.3	Mesure des propriétés des gouttes éjectées	46
3.4	Design et découpage des trous d'interconnexion.....	48
3.5	Recuit sous atmosphère contrôlée : AuSn et Sn.....	49
CHAPITRE 4 MISE EN SUSPENSION DES NANOPARTICULES		52
4.1	Critères de sélection des fluides porteurs.....	52
4.2	Analyse de la composition des encres : méthode spectroscopique	54

4.2.1	Étalonnage pour les nanoparticules	54
4.2.2	Le cas particulier des surfactants	56
4.3	Comportement des nanoparticules en solution.....	60
4.3.1	Problèmes liés aux poudres et pistes de résolution	60
4.3.2	Influence du surfactant sur les propriétés rhéologiques du fluide.....	62
4.3.3	Processus de mise en suspension	64
4.3.4	Résultats sur la suspension	66
4.4	Suspensions colloïdales hautement concentrées	70
4.4.1	Influence des nanoparticules sur les propriétés rhéologiques du fluide.....	70
4.4.2	Comportement viscoélastique des encres.....	72
4.4.3	Propriétés des encres préparées	74
CHAPITRE 5	GÉNÉRATION DES MICROGOUTTES	76
5.1	Mise en contexte : problèmes rencontrés	76
5.2	Impression de monogouttes.....	78
5.2.1	Diagramme d'éjectabilité.....	78
5.2.2	Éjectabilité pour différents fluides porteurs	82
5.2.3	Éjectabilité pour des mélanges de solvants	84
5.2.4	Éjectabilité pour différentes concentrations en nanoparticules	85
5.2.5	Un exemple d'éjectabilité pour une encre complexe	87
5.3	Influence des paramètres d'impression des microgouttes	88
5.3.1	Amplitude de l'impulsion électrique	89
5.3.2	Durée de l'impulsion électrique.....	90
5.3.3	Fréquence de l'impulsion électrique.....	92
5.4	Optimisation des impressions.....	94

CHAPITRE 6	REPLISSAGE DES TROUS D'INTERCONNEXION.....	99
6.1	Chute libre des microgouttes dans un milieu stationnaire.....	99
6.2	Influence des conditions expérimentales sur la trajectoire des microgouttes	102
6.2.1	Déplacement du substrat : couche limite et déviation des microgouttes.....	102
6.2.2	Erreurs de positionnement.....	107
6.2.3	Comparaisons expérimentales et interprétations	110
6.3	Interaction gouttes/microstructures	116
6.3.1	Comportement des nanoparticules pendant l'évaporation	117
6.3.2	Inhomogénéités de remplissage et débordement.....	118
6.3.3	Méthode proposée pour le remplissage	119
6.3.4	Remplissage partiel des trous d'interconnexion : résultat	121
CHAPITRE 7	RECOMMANDATIONS ET CONCLUSION	126
7.1	Recommandations	126
7.2	Conclusion.....	129
RÉFÉRENCES.....		131
ANNEXES		143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Comparaison des technologies d'électronique imprimée [1–5]	3
Tableau 2-1 : Revue d'une sélection d'imprimantes DOD commerciales permettant de déposer des matériaux fonctionnels. Adapté de [12][17].	8
Tableau 2-2 : Tableau récapitulatif des propriétés physiques de l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Ti [93]	36
Tableau 4-1 : Propriétés des fluides porteurs	53
Tableau 4-2 : Propriétés de l'isopropanol en fonction de la concentration en PVP	63
Tableau 4-3 : Propriétés de l'isopropanol en fonction de la concentration en $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$	75

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Remplissage de vias par procédé d'impression jet d'encre DOD	4
Figure 2-1 : Tête d'impression à actionneur piézoélectrique. Adapté de [18].....	9
Figure 2-2 : Principe de fonctionnement d'une tête d'impression à actionneur piézoélectrique. Adapté de [12].....	10
Figure 2-3 : Représentation schématique (a) d'une tête d'impression à actionneur piézoélectrique et (b) la propagation de d'onde de pression générée par l'actionneur piézoélectrique tubulaire. Adapté de [19].....	11
Figure 2-4 : Photographies à haute vitesse d'une série de microgouttes en chute libre à différents stades de leur formation après leur éjection de la tête d'impression	12
Figure 2-5 : Diagramme paramétrique en fonction de R_e et de W_e permettant de déterminer les liquides imprimables par jet d'encre DOD. Adapté de [7]	15
Figure 2-6 : Variation de la vitesse et de la distance parcourue en fonction du temps, courbes tracées à partir des équations Eq. 2-10 et Eq. 2-11.	21
Figure 2-7 : Représentation schématique de la couche limite créée pendant le déplacement du substrat, adapté de [47].....	26
Figure 2-8 : Vue en coupe des différentes morphologies de mouillage dans un puits rectangulaire en augmentant le volume de liquide. La ligne supérieure correspond à des surfaces non- mouillante et celle du bas à des surfaces mouillantes. Adapté de [71]	31
Figure 2-9 : Représentation schématique des flux dans une microgoutte en évaporation : les deux segments à proximité des lignes de contact représentent l'anneau où les particules en suspension viennent se déposer. Adapté de [80].....	33
Figure 2-10 : Représentation schématique des flux dans une microgoutte en évaporation en présence de convection de Marangoni. Adapté de [87]	34
Figure 3-1 : Image TEM de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Source: SDC Materials	38
Figure 3-2 : Mesure DLS de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans un solvant d'isopropanol après dispersion dans un bain à ultrasons. Moyenne sur 3 mesures.	39

Figure 3-3 : Représentation schématique d'une microgoutte au repos sur une surface. Adapté de [111]	43
Figure 3-4 : Estimation de la tension de surface par fitting (ajustement) du profil des gouttes. Données expérimentales pour une encre contenant 11,18 % volumique de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension dans de l'isopropanol.	45
Figure 3-5 : Image d'une goutte de $11,4 \pm 2,6 \mu\text{m}$ de diamètre.	47
Figure 3-6 : Modèle du masque de gravure utilisé (gauche) et vue en coupe d'un TSV vide après découpage réalisé à l'aide de la Scie du LMF (droite).....	48
Figure 3-7 : Profil du recuit sous atmosphère contrôlée	49
Figure 3-8 : Diagramme de phase de l'alliage Au-Sn.....	50
Figure 3-9 : TSVs en vue à angle de 45° avec dépôt de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ après recuit à 340°C	50
Figure 4-1 : Coefficients d'extinction molaire de nos particules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ pour 3 mesures indépendantes successives et leur moyenne arithmétique.....	55
Figure 4-2 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour 1g/100ml de PVP dilué dans de l'IPA avec deux concentrations initiales différentes de nanoparticules (a) $C_{\text{AuSn}} = 0,0041 \text{ g/100ml}$ et (b) $C_{\text{AuSn}} = 0,0082 \text{ g/100ml}$	57
Figure 4-3 : (a) Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de PVP dans une solution d'isopropanol et (b) déplacement et amplitude du pic d'absorption en fonction de la concentration en PVP	57
Figure 4-4 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des solutions d'isopropanol contenant un surfactant (PVP) et une certaine quantité de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ (respectivement 4,56 g/100ml, 12,49 g/100ml et 120,08 g/100ml).....	58
Figure 4-5 : Amplitude du pic d'absorption en fonction de la concentration en PVP	59
Figure 4-6 : Évolution de la viscosité et de la tension de surface en fonction de la concentration en surfactant (PVP) dans un solvant d'isopropanol	62
Figure 4-7 : Procédé de mise en suspension des nanoparticules	65

Figure 4-8 : Variation de la quantité de nanoparticules en suspension après 24h (g/100ml) en fonction de la quantité initiale de PVP dans (a) de l'isopropanol, (b) de l'éthanol et (c) du méthanol avec 3 concentrations initiales différentes.....	68
Figure 4-9 : Variation de la quantité de nanoparticules en suspension après 24h (g/100ml) en fonction de la quantité initiale de PVP pour 3 solvants avec une concentration de solution initiale en nanoparticules de 3,10 g/100ml.....	68
Figure 4-10 : Variation de la proportion de nanoparticules en suspension après 24h en fonction de la quantité initiale de PVP pour nos 3 solvants avec une quantité initiale de PVP de 5 g/100ml.....	69
Figure 4-11 : Évolution de la viscosité en fonction de la concentration en nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en solution dans l'isopropanol et en présence de PVP	71
Figure 4-12 : Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en solution dans l'isopropanol et en présence de PVP.....	72
Figure 4-13 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différents fluides	73
Figure 5-1: Images stroboscopiques à différents intervalles d'un train de microgouttes d'isopropanol en chute libre contenant 5g/100ml de PVP à partir d'une tête d'impression de 50 μm de diamètre.....	77
Figure 5-2 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour l'isopropanol avec une tête d'impression de 50 μm de diamètre	79
Figure 5-3 : Formation de microgouttes d'isopropanol à partir d'une tête d'impression de 50 μm pour une largeur d'impulsion de 100 μs envoyé à l'actionneur piézoélectrique avec une amplitude de (a) 45 V, (b) 55 V et (c) 65 V.	79
Figure 5-4 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour 3 fluides porteurs (isopropanol, méthanol, eau).....	83

Figure 5-5 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour 3 solutions d'isopropanol contenant différentes concentrations en d'éthylène glycol.....	85
Figure 5-6 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour 3 solutions d'isopropanol contenant différentes concentrations de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$	86
Figure 5-7 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour une encre à base d'isopropanol et PVP contenant 0,015 %V de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ et 5%V d'éthylène glycol avec une tête d'impression de 50 μm de diamètre.....	88
Figure 5-8 : Variation de la vitesse d'éjection en fonction de la tension appliquée au piézoélectrique pour une tête d'impression de 50 μm de diamètre	90
Figure 5-9 : Variation de la vitesse d'éjection en fonction de la largeur de l'impulsion appliqué au piézoélectrique pour une tête d'impression de 50 μm de diamètre	91
Figure 5-10 : Variation de la vitesse d'éjection (normalisée par rapport à la valeur à 1000 Hz) en fonction du taux de répétition de l'impulsion appliqué à l'actionneur piézoélectrique	93
Figure 5-11 : (a) Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes d'isopropanol et (b) paramètres de sorties des monogouttes	95
Figure 5-12 : (a) Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur du de l'impulsion permettant la génération de monogouttes de méthanol et (b) paramètres de sorties des monogouttes.....	96
Figure 5-13 : (a) Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes d'eau et (b) paramètres de sorties des monogouttes	97
Figure 6-1 : Distance parcourue en fonction du temps de vol pour des microgouttes d'isopropanol dans différentes conditions expérimentales.....	100

Figure 6-2 : (a) Paramètres de sortie des microgouttes dans les conditions nécessaires pour générer des monogouttes et (b) distance parcourue en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales	101
Figure 6-3: Montage expérimental pour l'étude de l'influence de la présence d'une couche limite d'air à proximité d'un substrat mobile sur la trajectoire des microgouttes	103
Figure 6-4: Étude de l'influence de la présence d'une couche limite d'air (gradient de vitesse) à proximité d'un substrat mobile avec (a) le schéma en coupe du montage expérimentale ainsi que l'observation latérale des dépôts (b) à l'aide d'un stroboscope et (c) en lumière directe	105
Figure 6-5: Étude de l'influence de la présence d'une couche limite d'air (gradient de vitesse) à proximité d'un substrat mobile avec (a) le comportement expérimental de trains de microgouttes de (1) 18 μm de diamètre et (2) 9,5 μm de diamètre. (b) et (c) représentent les simulations de la déviation des gouttes en fonction de la distance par rapport à la tête d'impression.....	107
Figure 6-6 : Observation au microscope optique d'un essai de remplissage d'un TSV circulaire d'un diamètre de 60 μm dans un substrat de silicium avec des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension dans l'isopropanol	108
Figure 6-7 : Simulation de l'erreur de positionnement de microgouttes de différents diamètres en fonction de la distance verticale parcourue par rapport à l'orifice d'éjection pour des vitesses initiales identiques (1 m/s)	109
Figure 6-8: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 3 opérations d'éjection à une distance d'environ 3 mm	111
Figure 6-9: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 3 opérations d'éjection à une distance d'environ 3 mm	112
Figure 6-10: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 5 opérations d'éjection à une distance d'environ 300 μm	115
Figure 6-11: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 5 opérations d'éjection à une distance d'environ 3 mm	115

Figure 6-12: Observation au microscope optique de dépôts de microgouttes contenant des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ sur une surface de silicium après évaporation du fluide porteur à base d'isopropanol contenant différentes concentrations d'éthylène glycol ((a) 0 %V, (b) 2 %V et (c) 5 %V).....	117
Figure 6-13: (a) et (b) Illustration du comportement du fluide et des nanoparticules pendant le dépôt des microgouttes, (c) observation MEB d'un dépôt de microgouttes dans un vias après débordement	118
Figure 6-14: Modélisation du remplissage partiel d'un TSV	120
Figure 6-15: Observation au MEB d'une coupe de deux TSVs avec (a) un remplissage par 400 répétitions d'un dépôt de 8 gouttes de 50 μm de diamètre et (b) sans remplissage	122
Figure 6-16: Observation au MEB à un angle de 45° d'une coupe de deux TSVs avec (a) un remplissage par la méthode décrite à la section 6.3.3 et (b) sans remplissage.....	123
Figure 6-17: Observation au MEB d'une coupe d'un TSV sans remplissage - Agrandissement de la Figure 6-16	123
Figure 6-18: Observation au MEB d'une coupe d'un avec remplissage par 400 répétitions d'un dépôt de 8 gouttes de 50 μm de diamètre - Agrandissement de la Figure 6-16.....	124
Figure A-1 : Variation de la suspension d'une quantité donnée de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dispersées dans le 1-Butanol et le 2-Butanol avec une quantité initiale de PVP de 5 g/100ml	143
Figure B-1 : Variation de la valeur de Z (inverse du nombre d'Ohnesorge) en fonction de la concentration en $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans nos encres	145
Figure D-1 : Modélisation d'une méthode alternative de remplissage complet d'un TSV	149

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A -	FLUIDES PORTEURS À LONGUE CHAÎNE D'ALCOOL.....	143
ANNEXE B -	SEUIL D'IMPRIMABILITÉ.....	145
ANNEXE C -	ÉVALUATION DE LA CONDUCTANCE APRÈS RECUIT	147
ANNEXE D -	UNE PROCÉDURE ALTERNATIVE DE REMPLISSAGE DES TROUS D'INTERCONNEXION.....	149

LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES

1.1 Acronymes

AFM	Microscope à force atomique (<i>atomic force microscopy</i>)
CCD	Charge-coupled device
IPA	Isopropanol
LED	Diode électroluminescente (<i>light-emitting diode</i>)
MEB	Microscope électronique à balayage
PVP	Polyvinylpyrrolidone
TSV	Through Silicon Via
UHV	Vide ultra poussé (<i>Ultra-High Vacuum</i>)
XRD	Diffraction de rayons X (<i>X-ray diffraction</i>)

1.2 Symboles

$[\eta]$	Coefficient d'Einstein / viscosité intrinsèque du fluide
A	Absorbance
B	Amplitude de la force Brownienne (m)
c	Vitesse acoustique (m/s)
C_1, C_2 et C_3	Paramètres du modèle de Cunningham
C_c	Facteur de Cunningham
c_{eff}	Vitesse acoustique effective (m/s)

C_w	Concentration massique (g/100ml)
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
d	Longueur caractéristique (μm)
d_b	Diamètre du bec d'impression (μm)
D_{eq}	Étalement maximum des microgouttes à l'équilibre (m)
E	Module d'Young (GPa)
E_k	Énergie cinétique (J)
F_{Stokes}	Force de Stokes (N)
g	Constante gravitationnelle ($9,81 m/s^2$)
G	Module de cisaillement (GPa)
I_o	Intensité incidente (cd)
I_o	Intensité du rayon lumineux incident (cd)
J	Flux d'évaporation (kg/s)
K	Facteur d'encombrement
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} J/K$)
l	Longueur de la chambre d'impression (m)
l_o	Longueur du trajet parcouru par la lumière dans l'échantillon (m)
m	Masse (kg)
m_{air}	Masse de l'air (kg)

n	Nombre naturel {1,2,3, ...}
O_h	Nombre d'Ohnesorge
P	Pression (Pa)
P_1	Constante géométrique liée au ratio de Poisson
P_v	Pression de vapeur du fluide (Pa)
r	Rayon des microgouttes (μm ou m)
R	Rayon de courbure des microgouttes (m)
r_d	Rayon des microgoutte sur la surface du substrat (m)
R_e	Nombre de Reynolds
R_o	Rayon de courbure des microgouttes au sommet (m)
t	Temps (s)
T	Température ($^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$)
T	Transmittance
t_m	Largeur optimale du pulse permettant la résonance (s)
t_p	Largeur du pulse appliqué au piézoélectrique (s)
v	Vitesse d'éjection des microgouttes (m/s)
v_{\min}	Vitesse minimum pour l'éjection (m/s)
V_p	Amplitude du pulse appliqué au piézoélectrique (V)
v_{sub}	Vitesse de déplacement du substrat (m/s)

v_{sub}	Vitesse de déplacement de l'air dans la couche limite (m/s)
W_e	Nombre de Weber
Z	Inverse du nombre d'Ohnesorge
z_{ts}	Distance entre la tête d'impression et le substrat (m)
α	Coefficient d'absorption (m^{-1})
α_t	Coefficient d'expansion thermique ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
β	Paramètre de forme du système d'impression (m)
Γ	Erreur de positionnement (m)
γ	Tension de surface (J/m^2)
Γ_1	Erreur de positionnement mécanique (m)
Γ_2	Déviations brownienne (m)
Γ_3	Déviations au moment de l'éjection (m)
γ_{LG}	Tension de surface liquide-gaz (J/m^2)
γ_{SG}	Tension de surface solide-gaz (J/m^2)
γ_{SL}	Tension de surface solide-liquide (J/m^2)
ε	Coefficient d'extinction molaire ($\text{en ml.g}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
ζ	Module d'élasticité isostatique du fluide (GPa)
η	Viscosité dynamique (Pa.s)
η_{air}	Viscosité dynamique de l'air (Pa.s)

η_r	Viscosité dynamique relative (Pa.s)
θ	Angle de contact ($^\circ$)
θ_{eq}	Angle de contact à l'équilibre ($^\circ$)
θ_{rec}	Angle de contact reculé ($^\circ$)
λ	Longueur d'onde des rayons lumineux (nm)
λ_{air}	Libre parcours moyen dans l'air (0,065 μm)
ν	Fréquence d'opération du module piézoélectrique (Hz)
ν_p	Coefficient de Poisson
ξ	Facteur d'étalement maximum des microgouttes à l'équilibre
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
σ	Conductivité électrique en $(\Omega.\text{m})^{-1}$
σ_t	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
τ	Temps de relaxation (s)
ϕ	Fraction volumique des particules
ϕ_m	Fraction volumique d'empilement maximal
χ	Dissipation d'énergie des gouttes par friction (N)
κ	Facteur de séparation à l'impact sur le substrat

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Au cours de ce mémoire nous présenterons le développement d'un procédé hautement innovateur basé sur l'utilisation de nanomatériaux métalliques et des procédés de dépôt par impression jet d'encre qui ouvre une voie radicalement nouvelle sur l'intégration tridimensionnelle des microsystèmes. Développé conjointement avec nos partenaires industriels, Teledyne Dalsa et Alchimer, ce procédé vise à permettre le remplissage rapide et à moindre coût des trous d'interconnexion dans des substrats de silicium par des joints hermétiques de faible résistivité. Basé sur des équipements utilisés dans l'industrie, ce procédé a été conçu pour s'intégrer avec les étapes de fabrication des microcircuits couramment utilisés dans l'industrie pour permettre un transfert rapide sur les lignes de production de nos partenaires.

1.1 Motivations du projet

L'empilement constitue la solution actuelle favorisée par l'industrie pour permettre la réduction de la taille des microsystèmes ainsi que l'intégration de nouvelles fonctionnalités. Cette intégration, rendue possible jusqu'à aujourd'hui par une optimisation de la mise en boîtier, se tourne progressivement vers une utilisation croissante de technologies d'interconnexion verticales par via dans les substrats (Through Silicon Via ou TSV). Cette optimisation architecturale tire notamment sa force de la possibilité de rassembler un grand nombre de technologies (CMOS, MEMS, CCD, etc) dans un même système à multಿನiveaux. Parmi les nombreux avantages présentés par l'utilisation de TSVs on citera également la possibilité de travailler au niveau "plaquette-à-plaquette", l'augmentation des performances (fréquence et résistance) des connexions entre les différentes composantes ainsi que l'augmentation du nombre de contacts utilisables par unité de surface.

Les procédés utilisés pour la génération de TSVs dépendent essentiellement du moment de la conception des dispositifs auxquels ils sont nécessaires, soit avant (*via first*) ou après (*via last*) la fabrication des microsystèmes. Dans le cas de ce projet de maîtrise, nous allons nous intéresser exclusivement aux procédés "via last". Ces derniers sont problématiques à réaliser à l'heure actuelle car ils nécessitent le dépôt conforme successif de couches minces d'isolation électrique, d'une barrière de diffusion ainsi que d'une couche d'adhésion dans des vias de hauts facteurs de forme (10:1 à 20:1) avant même d'y ajouter l'alliage métallique conducteur. Ces étapes seront

d'autant plus difficiles à réaliser en raison de la forme ondulée des parois qui sera réalisée par gravure profonde à ions réactifs. Pour ces raisons, les procédés disponibles sur le marché ont un coût prohibitif pour une application de masse aux composants MEMS. Dans cette perspective, le but du travail qui sera présenté dans ce mémoire est de développer un procédé "via last" manufacturable et commercialement viable pour une application aux composés MEMS.

1.2 Alternatives technologiques en ingénierie des microsystemes

La photolithographie a été largement adoptée depuis quelques dizaines d'années comme standard dans l'industrie de fabrication de circuits électroniques. Cette méthode de conception requiert cependant un grand nombre d'étapes qui sont à la fois onéreuses, mais également coûteuses en temps et en main d'œuvre en plus d'être dommageable pour l'environnement. Mais également, le choix du substrat utilisé sera limité par le fait que les solvants utilisés pendant la gravure sont corrosifs.

Les méthodes alternatives à la photolithographie contemplées actuellement par l'industrie pour ces applications sont le dépôt sous vide ainsi que les procédés d'impression. Les dépôts sous vide nécessitent un investissement initial massif dans les équipements de production contrairement aux technologies d'impression qui ne requièrent en plus qu'un faible délai de calibration. Les technologies d'impression sont également processus additif qui permettent d'adapter facilement le processus de dépôt aux différents designs de substrats ainsi que d'utiliser la matière première uniquement quand elle est nécessaire, limitant ainsi la production de déchet. Dans l'ensemble, on constate cependant qu'il est difficile d'atteindre des résolutions équivalentes à celles obtenues par photolithographie.

Le domaine de l'électronique imprimé inclut notamment les impressions jet d'encre, mais également un grand nombre de technologies de conception de composants conducteurs. Une comparaison réalisée au Tableau 1-1 nous permet de mettre en évidence le fait que les méthodes de dépôts à impressions jet d'encre seront recommandés dans les domaines où le degré d'adaptabilité requis est grand et où les substrats seront sensibles aux contacts directs. Les technologies d'impression jet d'encre permettent ainsi d'obtenir des procédés à bas coûts, additifs et flexibles en température. Leur adaptabilité à différents types de substrats, designs et matières

premières ainsi que leur relative précision en font les candidats idéaux pour le remplissage de trous d'interconnexion à l'échelle microscopique.

Tableau 1-1 : Comparaison des technologies d'électronique imprimée [1–5]

Technologies d'impression	Avantages	Inconvénients
Sérigraphie	Couramment utilisé dans l'industrie, faible coût d'investissement, encres peu coûteuses	Quantité de matière première utilisée élevée, Résolution de 75 μm
Jet d'encre	Impression de couches minces et détails sans contact, possibilité d'effectuer des prototypages, équipements spécifiques pour l'électronique disponible, méthode sans contact	Système d'impression complexe, faible rendement
Gravure	Haute vitesse, grande variété de substrat utilisable, haute définition d'impression	Coût de calibration et de mise en route élevé
Offset	Rendement élevé, haute résolution	Épaisseur de dépôt limité (1 μm), problèmes de cisaillement envisageables, additifs nécessaires non compatibles avec les applications électroniques
Enduction centrifuge (<i>spin coating</i>)	Facilité de sélection des paramètres expérimentaux, dépôts de couches uniformes, méthode sans contact	Faible résolution, difficilement industrialisable

Les encres conductrices peuvent donc être utilisées pour concevoir des dispositifs électroniques sur un large éventail de substrat, permettant ainsi un grand nombre d'applications dans des dimensions microscopiques voir même nanoscopiques. Les méthodes alternatives de conception couramment utilisées sont généralement reconnues pour leur utilisation excessive de matière première et la génération de polluants chimiques en grande quantité. Également, la demande globale pour des composantes électroniques de haute qualité à faible coût entraîne la nécessité d'une amélioration des techniques de conception à la fois en vitesse, mais également en prix unitaire que les méthodes traditionnelles ne sont pas en mesure de fournir. Le marché de l'électronique imprimé était estimé à 1,2 million en 2007, 9,2 millions en 2012 avec des projections à 48,4 millions pour 2017 [6]. À l'heure actuelle, l'impression à jet d'encres conductrices est ainsi considérée comme le domaine émergent permettant le design de dispositifs

électroniques avec une flexibilité d'intégration sur des substrats sensibles aux variations de température.

1.3 Des alliages de nanoparticules pour la conception de joints hermétiques de faible résistivité

Les nanoparticules sont couramment utilisées depuis plusieurs années en électronique imprimée avec impression jet d'encre pour permettre le design et la conception de microsystèmes complexes [3–5], [7–9]. Cependant, parmi les nombreuses applications mentionnées dans la littérature, le remplissage TSVs ne semble pas avoir été considéré jusqu'à maintenant. En effet, la génération stable de monogouttes de fluide porteur ainsi que leur dépôt avec une grande précision sur la surface des substrats considérés représente un défi technologique suffisant pour avoir retardé le développement et l'adaptation industriels de cette application. Le procédé que nous proposons d'utiliser, présenté à la Figure 1-1, permettra le remplissage de TSVs à partir de nanoparticules d'alliages métalliques dispersées dans un solvant avant d'effectuer un traitement thermique pour souder les particules entre-elles et former un via métallique de bonne qualité.

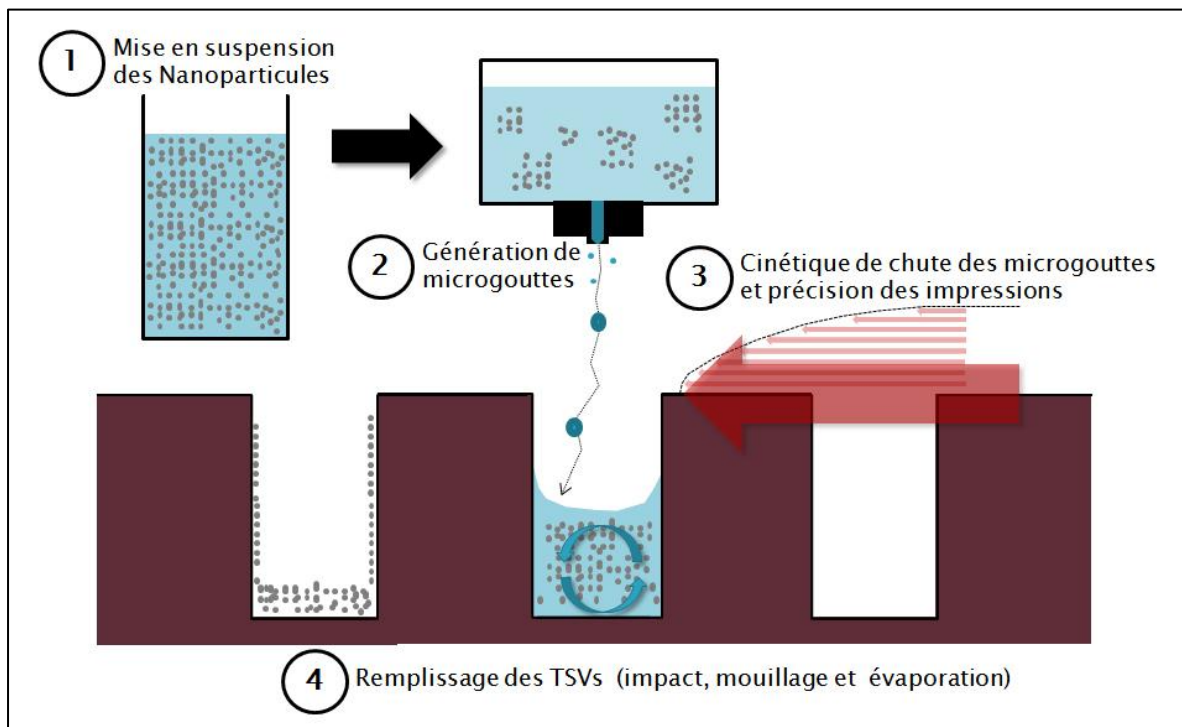


Figure 1-1 : Remplissage de vias par procédé d'impression jet d'encre DOD

Les alliages d'or/étain sont de plus en plus couramment utilisés en électronique pour effectuer des soudures de composants à l'échelle micro ou nanoscopique et ainsi permettre un meilleur conditionnement des systèmes. Les raisons de l'adoption progressive de cet alliage sont notamment sa faible résistivité ainsi que la possibilité de travailler à des hautes températures d'opération. L'alliage eutectique $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ avec sa température de fusion de 282°C est reconnu depuis plusieurs années pour ses excellentes propriétés mécaniques ainsi que sa faible propension à l'oxydation [10]. De plus, sa température de formation est inférieure au budget thermique pour les circuits complétés (375°C), mais supérieure aux températures de formation des soudures subséquentes (270°C). Couramment déposé par galvanoplastie (*electroplating*), l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ sous forme de nanoparticules représente le candidat idéal pour la formation de contacts hermétiques dans notre procédé de remplissage de trous d'interconnexion.

1.4 Objectifs du projet

L'objectif principal de ce projet consiste à vérifier la faisabilité de l'utilisation d'une dispersion de nanoparticules en suspension pour le remplissage de trous d'interconnexion basée sur les technologies jet d'encre. Dans cette perspective, il sera tout d'abord important de développer une méthode permettant d'obtenir une suspension colloïdale de nanoparticules qui aura un impact minimal ou contrôlé sur la conductance après recuit de nos jonctions 3D. Ensuite, à l'aide d'une plateforme de dépôt jet d'encre (Microdrop), nous chercherons à déterminer les paramètres physiques permettant un remplissage homogène, à haute vitesse et sans pertes, des TSVs en utilisant les solutions développées. Finalement, nous tenterons d'évaluer la possibilité de remplir des vias de hauts rapports de forme.

Dans un premier temps, nous allons nous attarder à présenter au CHAPITRE 2 une revue critique de la littérature la plus exhaustive possible. Cette dernière sera nécessaire afin de nous permettre d'acquérir une expertise suffisante de l'état de l'art pour comprendre et maîtriser les phénomènes étudiés. Les méthodologies et techniques expérimentales qui seront utilisées au cours de nos travaux de recherche seront ensuite abordées au CHAPITRE 3. Le CHAPITRE 4 nous permettra d'effectuer un survol des méthodes utilisées pour obtenir une sélection d'encres contenant des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à différentes concentrations. La génération de microgouttes monodispersées par jet d'encre DOD est un procédé complexe nécessitant le respect de conditions d'opérations précises que nous allons chercher à définir au CHAPITRE 5. Nous vérifierons expérimentalement au

CHAPITRE 6 la validité de notre modèle de cinématique de chute des microgouttes avant de définir une procédure de remplissage des vias. Le CHAPITRE 7 nous permettra finalement de conclure ce travail en abordant les recommandations qui nous semblent importantes à prendre en compte pour la poursuite éventuelle de ce projet.

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

La viscosité et la tension de surface des encres sont les deux principaux facteurs influençant la génération de microgouttes monodispersées contenant des nanoparticules en suspension. Dans cette perspective, la littérature récente suggère notamment l'existence d'un espace de paramètres physiques et rhéologiques favorables permettant la génération fiable de monogouttes. La littérature apporte également certaines pistes au sujet des paramètres physiques permettant de contrôler le remplissage homogène, à haute vitesse et sans pertes, de nos trous d'interconnexion. Dans cette perspective, il sera important de comprendre la cinématique du mouvement des microgouttes après leur génération. Un survol critique des différentes perturbations envisagées sera alors nécessaire pour établir le modèle le plus complet possible en accord avec l'état de l'art actuel. Nous nous attarderons ensuite à décrire les dernières avancées permettant de caractériser les dynamiques d'impact, d'étalement et d'évaporation sur la surface de nos substrats. Nous achèverons enfin notre survol de la littérature en abordant les défis reliés au procédé de recuit des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en présence de surfactant et en expliquant la nécessité d'utiliser un alliage différent pour nos travaux de recherche.

2.1 Génération de microgouttes monodispersées

Le concept d'impression par jet d'encre est attribuable à Lord William Kelvin pour ses travaux réalisés sur le déplacement de monogouttes en chute libre par des forces électrostatiques [11]. Il faudra cependant attendre les travaux de Siemens en 1950 pour voir apparaître les premières applications commerciales d'imprimantes. La capacité de cette méthode à déposer, sans contact et donc sans contamination, des picolitres de suspension de nanoparticules suivant des motifs complexes permet aujourd'hui d'envisager le remplacement progressif, dans certains domaines, des couteux masques lithographiques [12]. Ces propriétés ont récemment conduit à des avancées majeures en électronique organique, en nanotechnologies ainsi qu'en ingénierie des tissus. En lien direct avec la littérature exhaustive sur le sujet, nous verrons au cours de cette section quel est l'état de la compréhension sur les mécanismes mis en jeu ainsi que les paramètres contrôlables pour la génération de microgouttes monodispersées. Nous détaillerons également les conditions requises pour une encre afin qu'elle soit imprimable en nous attardant sur les défis particuliers posés par l'utilisation de nanoparticules.

2.1.1 Imprimantes à actionneur piézoélectrique

Parmi les différents mécanismes permettant aux imprimantes de générer des microgouttes, notre choix s'est porté sur les systèmes de gouttes à la demande ou DOD (Drop-On-Demand) actuellement prédominant dans l'industrie pour leur fiabilité, leur grande variété de fluides imprimables et la possibilité d'obtenir des gouttes indépendantes de petite taille, de diamètre ajustable entre 20 et 50 μm [13]. Le positionnement de la goutte à l'endroit désiré sur la surface du substrat sera réalisé en déplaçant la tête d'impression. Une certaine portion des recherches récemment publiées sur le dépôt de matériaux fonctionnels ont également été effectuées à l'aide de modèles d'imprimantes de bureau fonctionnant sur le même principe [14–16]. Bien que moins coûteuse, cette méthode souffre cependant de plusieurs défauts majeurs. Nous citerons parmi ceux-ci la composition plastique des cartouches qui impose une restriction sur les solvants organiques utilisés, la nécessité d'adaptations pour l'utilisation de substrats de géométrie complexe, l'impossibilité d'utiliser des caméras latérales pour observer la génération des gouttes ainsi que la faible précision de position de placement. Un grand nombre d'imprimantes restent cependant disponibles pour satisfaire aux exigences de notre travail. Un résumé des candidats les plus prometteurs a été consigné au Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Revue d'une sélection d'imprimantes DOD commerciales permettant de déposer des matériaux fonctionnels. Adapté de [12][17].

Imprimante	Précision (μm)	Volume gouttes (pL)	Diamètre gouttes (μm)	Nombre de têtes	Fréquence (kHz)	Chauffage ($^{\circ}\text{C}$)
<i>Microdrop Autodrop</i>	10 ± 2	30 - 500	38 - 98	1 - 8	2	150
<i>Microfab Jetlab-II</i>	10 ± 5	20 - 1000	34 - 124	1 - 16	20	220
<i>Litrex 80L</i>	± 20	30	38	128 / 256	40 / 20	70 / 90
<i>Litrex 140P</i>	± 15	10	27	128	10	70
<i>GeSiM Nanoplotter</i>	25 ± 5	100 - 2000	58 - 156	1 - 8	1	-
<i>Perkin Elmer BioChip</i>	20 ± 2	325	85	4	0,5	-
<i>Dimatix DMP-2800/DMC11610</i>	± 25	10	27	16	20	60
<i>Dimatix DMP-3000/D-128-1 DPN</i>	± 1	1	12	-	15	-
<i>Enjet HIG-NP 300</i>	± 1	10	27	-	-	-
<i>Xaar Proton</i>	-	15	31	382	15	-
Konica KM512MNX	-	14	30	512	12,8	-

La plateforme Autodrop, présentée au Tableau 2-1 et développée par Microdrop Technologies, a été sélectionnée pour réaliser nos travaux et est la principale source des résultats qui seront présentés dans la suite de ce mémoire. Initialement conçue pour le dépôt contrôlé de petites quantités de liquide avec des têtes d'impression de différents diamètres (30 à 100 μm), la plateforme Autodrop utilise un actionneur piézoélectrique à signal carré dont la variation des paramètres permet de contrôler la vitesse et la taille de sortie des gouttes. Cependant, s'il est possible de varier la longueur d'onde et l'amplitude du signal envoyé à l'élément piézoélectrique, il sera impossible d'en changer la forme (trapèze, double pulse, etc) [18]. Une représentation en coupe d'une tête d'impression à actionneur piézoélectrique Autodrop est présentée à la Figure 2-1.

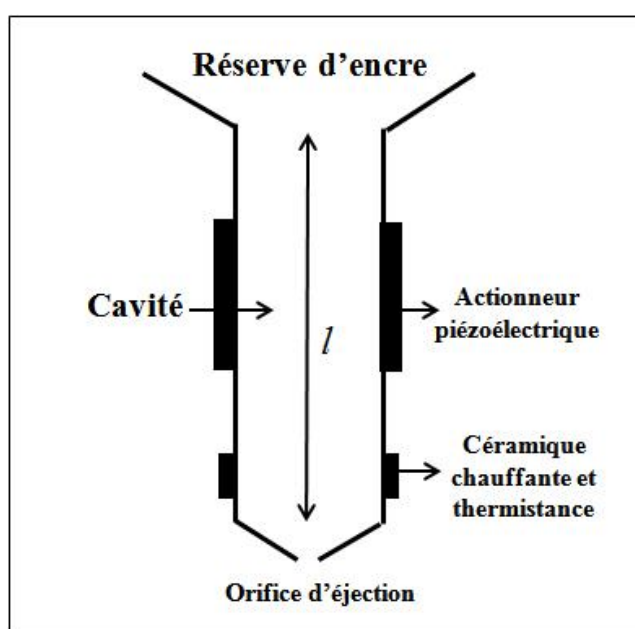


Figure 2-1 : Tête d'impression à actionneur piézoélectrique. Adapté de [18]

Le centre de la micropipette est constitué d'un tube de verre entouré d'un anneau tubulaire piézoélectrique, dont une extrémité forme un bec et l'autre est relié au réservoir d'encre dont on peut contrôler la pression. Le fluide est ainsi aspirable en appliquant une pression négative et peut être poussé à l'intérieur du tube en appliquant une pression positive. De manière générale, une légère pression négative (entre 8 et 16 mbar dépendamment des propriétés rhéologiques [18]) est conservée pour empêcher le fluide de se déverser par capillarité au travers du tube entre les opérations d'impression. En cas de contamination ou de bouchage, l'actionneur piézoélectrique pourra également être utilisé comme outil de nettoyage ultrasonique en augmentant la fréquence du système jusqu'à la résonance (12 KHz).

2.1.2 Mécanisme de génération des microgouttes

Les microgouttes sont formées par la propagation d'une impulsion de pression d'amplitude et de largeur contrôlée dans le fluide à l'aide de l'actionneur piézoélectrique. La contraction de ce dernier sous l'action d'un signal électrique rectangulaire entrainera la propagation d'une onde de pression dans le fluide contenu dans le tube qui sera à son tour converti en mouvement au niveau de son extrémité avec une accélération pouvant atteindre jusqu'à 10^5 g. Si cette énergie est suffisante pour briser la barrière formée par la tension de surface au niveau du bec, il y aura alors déformation du liquide et création de microgouttes. Les microgouttes ainsi formées possèdent un diamètre équivalent à celui du bec d'impression. Après la génération des microgouttes, les forces de capillarité au niveau du ménisque du liquide viennent de nouveau remplir le tube depuis le réservoir. Le principe de fonctionnement d'une tête d'impression à actionneur piézoélectrique est illustré à la Figure 2-2 avec (a) l'application d'un voltage à l'actionneur piézoélectrique qui entraine la contraction du tube de verre et la création d'une onde de pression dans le fluide; (b) l'onde de pression se propage dans le fluide et (c) atteint le bec pour déformer la surface et créer une microgoutte si son énergie est suffisante.

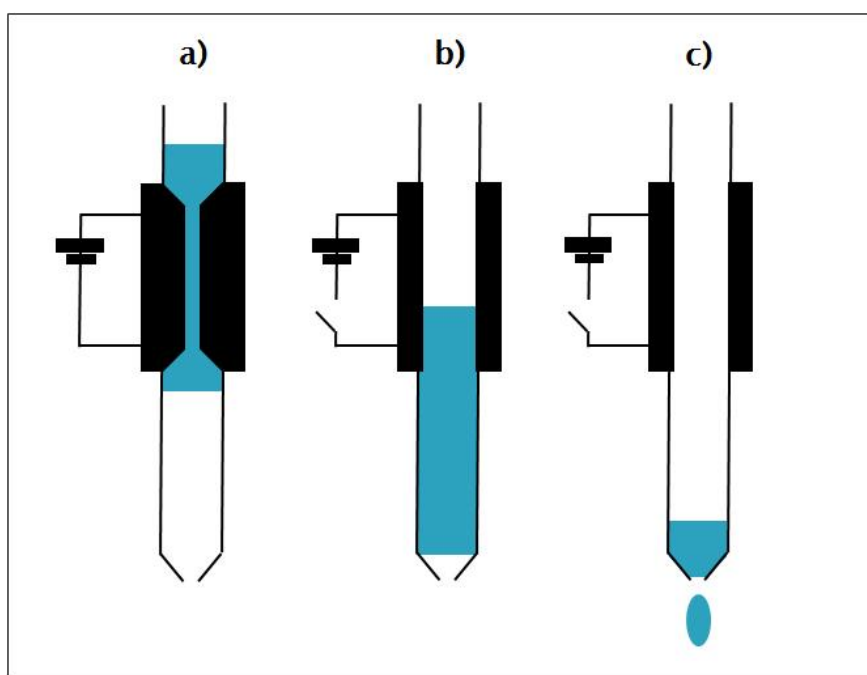


Figure 2-2 : Principe de fonctionnement d'une tête d'impression à actionneur piézoélectrique. Adapté de [12]

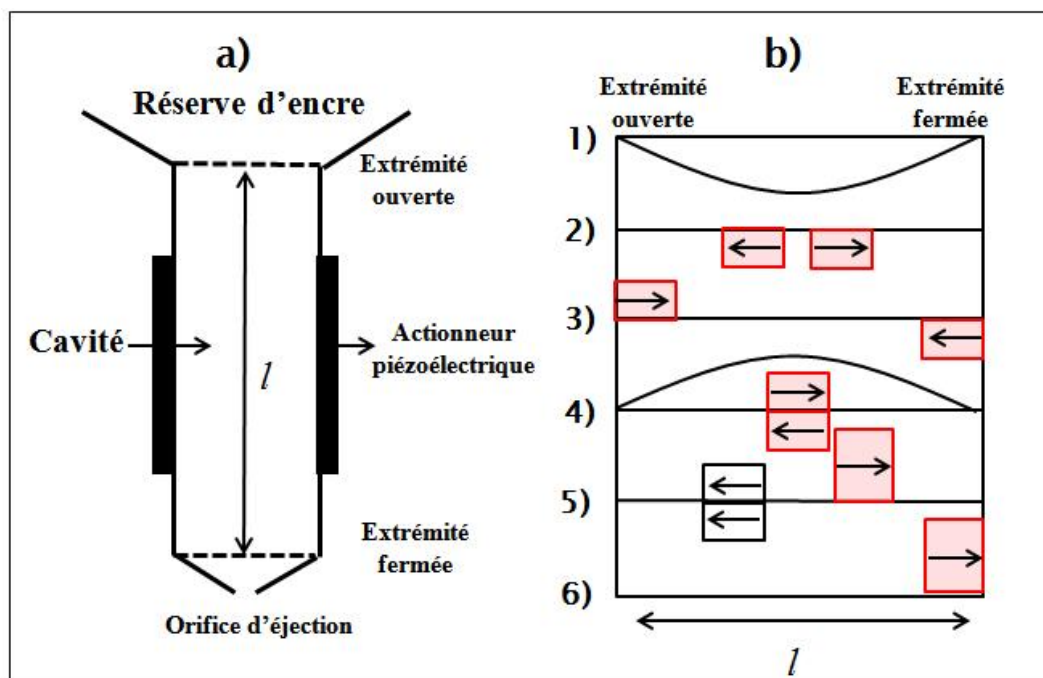


Figure 2-3 : Représentation schématique (a) d'une tête d'impression à actionneur piézoélectrique et (b) la propagation de d'onde de pression générée par l'actionneur piézoélectrique tubulaire.

Adapté de [19]

Il est également possible de faire varier, dans une certaine mesure, la vitesse d'éjection et le diamètre de gouttes en modifiant la forme de l'impulsion électrique fournie à l'actionneur piézoélectrique et les propriétés rhéologiques du fluide [13][8]. Dans le cas des imprimantes DOD, les gouttes sont générées à des fréquences situées dans le domaine acoustique (1-20KHz) et la création d'un état de résonance dans le tube pourra significativement influencer les paramètres de sortie [20][21]. Ce mécanisme, illustré à la Figure 2-3, a d'abord été caractérisé au travers des travaux de Reis & Derby [21] et plus récemment par Wijshoff [22] en utilisant la théorie des guides d'ondes. Pour la plupart des systèmes décrits dans la littérature, la décontraction initiale du tube est provoquée par le signal négatif envoyé au piézoélectrique et entraîne la création de deux ondes de pression négatives voyageant en sens inverse. La réflexion de ces ondes de pression aux extrémités du tube, avec un déphasage pour le côté ouvert sur le réservoir, et la coïncidence de leur retour avec une impulsion positive envoyée au piézoélectrique (contraction) entraîne l'apparition d'une interférence constructive avec création d'une onde de pression positive qui se dirigera vers le bec avant l'éjection. Dans le cas de ce projet nous serons limités à l'utilisation d'un signal électrique carré et nous devons déterminer les différents facteurs

permettant de maximiser cette résonance si nous cherchons à obtenir des hautes vitesses d'éjection. En l'absence d'une impulsion de pression appliquée par l'actionneur piézoélectrique, le liquide dans la tête d'impression sera maintenu en place par l'action de la tension de surface au niveau du bec.

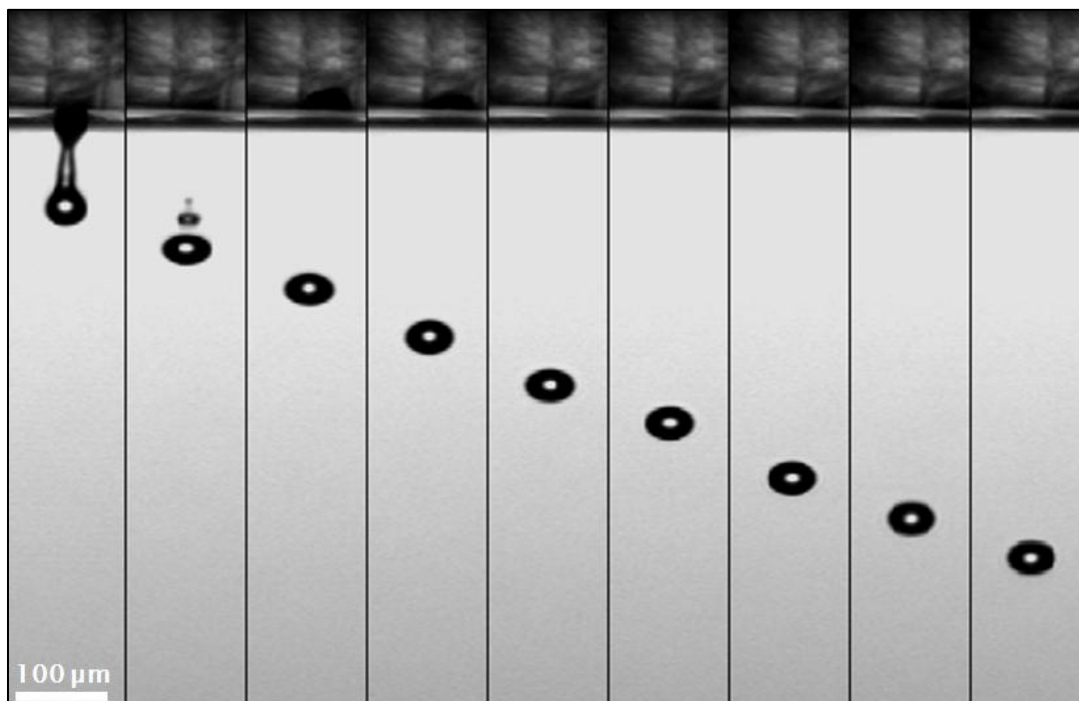


Figure 2-4 : Photographies à haute vitesse d'une série de microgouttes en chute libre à différents stades de leur formation après leur éjection de la tête d'impression

La Figure 2-4 montre une séquence de formation d'une microgoutte réalisée à l'aide de la plateforme Autodrop. Ces images ont été obtenues en utilisant une caméra stroboscopique et en faisant varier le retard des flashes. La longue queue de fluide est caractéristique du procédé d'impression DOD. La goutte commence par former une colonne de liquide qui s'amincit pour définir une goutte mère et un filament qui s'allonge. C'est le mode de rupture de cette queue qui va conditionner l'apparition de microgouttes satellites. De manière générale, comme illustré à la Figure 2-4, les gouttes satellites fusionnent en vol avant l'impact sur le substrat. Cependant, dans certaines situations, il advient que les gouttes satellites demeurent indépendantes et viennent détériorer la précision et la résolution de nos impressions. Afin de favoriser la recombinaison des microgouttes en vol, la littérature suggère de placer la tête d'impression à une distance suffisamment éloignée du substrat généralement estimée à 2-3 mm [5][23]. Cependant, comme

nous le verrons au CHAPITRE 2.2, cette distance d'impression viendra également influencer la précision de nos dépôts. Le design d'impulsions permettant d'obtenir des conditions d'éjection stables est ainsi perçu comme un savoir-faire stratégique et critique par les manufacturiers d'équipements d'impression par jet d'encre [8][5] .

2.1.3 Choix du fluide porteur

Au cours de cette partie, nous allons parler des conditions nécessaires à la génération des gouttes pour un solvant homogène. Cette notion sera abordée en introduisant, au travers des travaux théoriques réalisés par Fromm ainsi que tous les résultats récents, la notion de mécanisme d'éjection en fonction des propriétés rhéologiques du fluide porteur.

La génération de microgouttes monodispersées par procédé d'impression par jet d'encre DOD est un procédé complexe dont les mécanismes physiques sont encore sujets à de nombreuses recherches [13]. La tendance actuelle consiste à caractériser le comportement des gouttes de liquide à l'aide d'une série de nombres sans dimension incluant le nombre de Reynolds (Re), le nombre de Weber (We) et le nombre d'Ohnesorge (Oh). Avec ρ , η et γ respectivement la densité, la viscosité et la tension de surface du fluide ainsi que v la vitesse et d une longueur caractéristique (le diamètre des gouttes) :

$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Eq. 2-1}$$

$$We = \frac{v^2 \cdot d \cdot \rho}{\gamma} \quad \text{Eq. 2-2}$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma \rho d)^{1/2}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

La première approche utilisant les nombres sans dimension pour comprendre les mécanismes de génération de microgouttes a été réalisée par Fromm [24] en 1984 et est aujourd'hui considérée comme une référence sur le sujet. Au travers de ses travaux, Fromm a identifié le nombre d'Ohnesorge (Eq. 2-3) comme le groupement de constantes physiques appropriés pour décrire la formation des gouttes. Il a ensuite bâti un système de référence basé sur l'inverse du nombre d'Ohnesorge, Z , en proposant que $Z > 2$ était une condition suffisante pour la génération de

gouttes. Cette première analyse a été extensivement raffinée au travers les travaux de simulation numérique de Reis & al [21], [25–27] pour définir une fenêtre d'éjectabilité tel que $1 < Z < 10$ pour la formation stable de microgouttes. Pour des valeurs de Z inférieures à 1, la dissipation visqueuse empêchera l'éjection de la goutte tandis que pour des valeurs de Z supérieures à 10 la formation de gouttes satellites sera favorisée. De plus, Reis & al [21] ont également observé que le volume des gouttes éjecté augmentait avec le nombre d'Ohnesorge. De nombreux auteurs ont ensuite proposé des fenêtres d'éjectabilité différentes, incluant Jang & al [23] dont les travaux in situ nous amènent à considérer que le Z du fluide devrait être compris entre 4 et 14.

Un autre facteur à prendre en compte pour la génération de monogouttes est la barrière d'énergie à franchir formée par la tension de surface à la frontière fluide/air au niveau du bec. Mythili & al [28] ainsi que Duineveld & al [29] ont suggéré qu'il existe une vitesse minimum pour l'éjection des gouttes (Eq. 2-4) avec d_b le diamètre du bec d'impression.

$$v_{min} = \left(\frac{4\gamma}{\rho \cdot d_b} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 2-4}$$

Cette équation peut être reformulée en fonction du nombre de Weber (Eq. 2-3) et ainsi nous donner une valeur minimum nécessaire pour l'impression tel que $W_e > 4$. À partir des ces données et au travers de nombreuses vérifications expérimentales, Derby [7] a montré qu'il est possible de définir un diagramme paramétrique en fonction de R_e et de W_e pour déterminer les liquides imprimables par jet d'encre DOD (voir la Figure 2-5). Dans cette figure, la ligne située dans le coin supérieur droit sera définie à la section 2.3.1 et correspond à la limite au dessus de laquelle la séparation à l'impact aura lieu. Les deux lignes diagonales parallèles correspondent à la condition $1 < Z < 10$ que nous avons introduit plus haut. La ligne située en bas du graphique correspond à la conditions sur la vitesse minimum pour l'éjection décrite à l'équation Eq. 2-4. Les prédictions apportées par ce modèle sont toutefois relatives et ne nous permettront pas de déterminer la taille et la vitesse des gouttes au moment de leur éjection. Comme nous l'avons vu plus haut, la forme de l'impulsion ainsi que la vitesse du son dans les fluides considérés joueront également un rôle important sur la formation et le comportement des microgouttes.

Ce survol de l'état de l'art récent permet d'anticiper les propriétés rhéologiques du fluide requis ainsi que la forme de l'impulsion électrique à envoyer à l'actionneur piézoélectrique pour obtenir la génération de microgouttes monodispersées. Lee & al [5] notent que, malgré ces restrictions, il

existe encore un grand nombre de conditions qui empêcheront la bonne marche du procédé d'impression.

En effet, outre le problème de la possible présence de gouttes satellites lors de l'éjection, il sera également nécessaire de nous assurer que l'impression est stable dans le temps et à travers les différentes conditions environnementales. Le fluide ne devra ainsi pas entraîner de dépôts au niveau du bec d'éjection et devra être compatible chimiquement avec les matériaux constituant la tête d'éjection de l'imprimante. On recherchera enfin à obtenir une fiabilité dès la première goutte, une stabilité directionnelle ainsi qu'un haut taux de répétition. La formulation d'une encre est ainsi considérée comme un processus d'essai-erreur permettant d'optimiser le rendu final et nous verrons dans la partie suivante comment l'ajout de nanoparticules viendra complexifier cette démarche. À titre d'exemple, il est possible de consulter les recherches effectuées par Kang & al [30] pour Xerox qui expliquent qu'environ 2000 formulations ont dû être testées pour obtenir leur sélection d'encres 4 couleurs actuellement commercialisée.

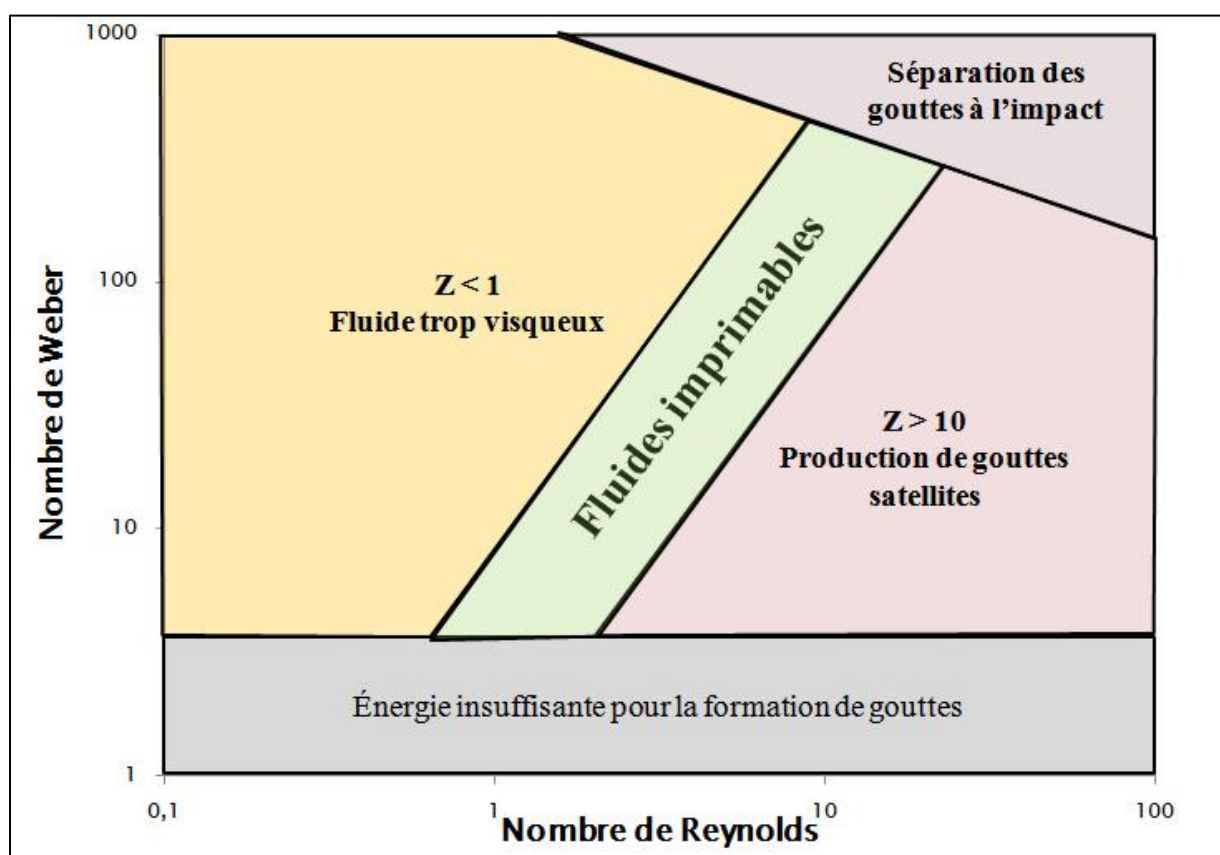


Figure 2-5 : Diagramme paramétrique en fonction de R_e et de W_e permettant de déterminer les liquides imprimables par jet d'encre DOD. Adapté de [7]

2.1.4 Utilisation de nanoparticules en procédé à jet d'encre

Nous venons de voir que les prérequis pour obtenir un fluide éjectable sont connus et relativement restreints. Pour une dimension de tête d'impression piézoélectrique donnée, les propriétés rhéologiques du fluide à imprimer doivent rester dans une certaine fenêtre de viscosités et de tensions de surface. L'ajout de particules et leur mise en suspension viendront modifier cet équilibre de façon décisive.

Certains auteurs suggèrent que la charge utile peut être uniquement constituée de nanoparticules déposées dans le fluide porteur avant d'être éjectées au travers d'une tête d'impression [5]. Un tel mélange sera par la suite appelé "*slurry*". Malgré quelques succès, cette méthode de conception d'encre demeure largement marginale en comparaison des suspensions colloïdales. En effet, il existe une différence fondamentale entre le comportement d'une suspension colloïdale et un *slurry* de particules dans un solvant. Dans une suspension colloïdale, on empêche les particules de s'agglomérer entre elles. Dans un *slurry*, simple dispersion de particules dans un solvant, les particules s'approchent les unes des autres sous l'action du mouvement Brownien dans le liquide avant de s'agglomérer en subissant des interactions de Van Der Waals jusqu'à atteindre un minimum de potentiel. Cette agrégation progressive entraînera la création d'amas de forte densité qui sédimenteront au fond de la solution et auront tendance à laisser des débris lors de son passage sur différentes surfaces [31], [32]. Cette agrégation pourra également entraîner la création d'amas poreux qui viendront boucher les trous d'éjection en entraînant l'encre à se comporter comme un fluide non-Newtonien [4].

La littérature traitant de la mise en suspension de nanoparticules est considérable, incluant des centaines de brevets ciblant différentes recettes pour des applications spécifiques [5]. Les travaux de Bernhard & al [33] sont généralement considérés comme une référence essentielle sur le sujet sans être cependant exhaustifs. Parmi toutes les méthodes proposées par les auteurs, il est important de noter que la meilleure approche pour éviter les problèmes cités plus haut est de prévenir l'agrégation des nanoparticules le plus tôt possible après leur formation, c'est-à-dire au moment de leur synthèse à partir des précurseurs métalliques. Dans cette perspective, Kamysny & al [9] décrivent que la suspension colloïdale des nanoparticules est principalement atteinte au travers de deux mécanismes : la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique. La première utilise la répulsion électrostatique entre des particules de possédant une différence de

potentiel électrique le plus grand possible (35-40 mV [34]). Cette méthode a été testée extensivement avec nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ au travers de travaux effectués préalablement au sein du groupe de recherche en physique et technologie des couches minces de l'École Polytechnique de Montréal sans donner de résultats concluants. Lourenco & al [35] ont notamment montré que la stabilisation stérique présente une alternative intéressante en utilisant des polymères à longue chaîne, appelés surfactants, pour entourer les nanoparticules et les séparer. Des polymères amphiphiles non ioniques sont généralement utilisés pour permettre la mise en suspension de grandes concentrations de charge utile, jusqu'à 40% en volume, dans les fluides porteurs sélectionnés [36–38]. Sous ses différentes formes, le polyvinylpyrrolidone (PVP) est le surfactant le plus couramment utilisé dans l'industrie comme précurseurs à la création d'encre de nanoparticules métalliques stables en suspension tout en ayant un impact limité sur la conductance après recuit [39–41]. Pour conclure, des travaux plus récents consultés dans la littérature s'attachant à combiner les méthodes de stabilisation stérique et électrostatique ont ouvert une nouvelle avenue pour obtenir des dispersions colloïdales de très forte concentration [42–45]

2.2 Cinématique des microgouttes éjectées

Comme nous l'avons souligné précédemment, les exigences de précision permettant le processus de remplissage des TSVs requiert un certain contrôle des mouvements des microgouttes après leur génération. Il devient alors important de décrire et de comprendre les facteurs qui gouvernent leur déplacement dans l'air. Nous effectuerons ici un survol le plus exhaustif possible des différentes perturbations envisagées pendant le mouvement en vol de nos microgouttes, depuis leur génération jusqu'à l'impact sur nos substrats.

L'étude réalisée au cours de cette partie est basée sur les travaux réalisés par Reist [46] et Poirier [47]. Elle est nécessaire car aucune littérature consultée sur le sujet ne semble pas s'attacher à étudier le problème avec la précision que nécessite ce projet. Dans un premier temps nous avons déterminé les forces de traînée correspondant à la résistance de l'air à la chute libre des microgouttes. Nous avons ensuite survolé le cas simple des milieux stationnaires avant de nous attarder sur le cas essentiel des substrats mobiles et de la déviation par mouvement Brownien.

2.2.1 Loi de Stokes

On se rappelle que le nombre de Reynolds des microgouttes en déplacement dans un fluide correspond au rapport entre les forces inertielles et les forces de trainée visqueuses (Eq. 2-1). Pour un nombre de Reynolds suffisamment petit (inférieur à 0,5), le flux autour de la sphère formée par nos microgouttes est symétrique et ne se sépare pas. La résistance au mouvement est alors considérée comme étant exclusivement due aux forces de friction à la surface de la sphère et est régie par la loi de Stokes (Eq. 2-5). Cette dernière permet de décrire l'énergie requise à une sphère pour déformer un médium statique, visqueux, uniforme et infini. La résistance au frottement dans le sens du mouvement sera alors différente de celle des objets macroscopiques avec une dépendance du premier ordre avec la vitesse et indépendante de la densité de l'air.

$$\vec{F}_{Stokes} = -6 \cdot \pi \cdot \eta_{air} \cdot r \cdot \vec{v} \quad \text{Eq. 2-5}$$

La loi de Stokes, présentée ici sous sa forme simple, nous permet, en bonne approximation, d'obtenir une description du déplacement d'objets de petite taille dans un milieu homogène. Nous verrons par la suite que la précision offerte par cette modélisation n'est toutefois pas suffisante dans le cadre de notre étude. Un certain nombre de facteurs correcteurs identifiés dans la littérature pourront être pris en compte pour permettre d'extraire des résultats quantitatifs d'une plus grande fiabilité. Parmi ceux-ci on citera notamment le facteur de Cunningham, la flottabilité, le flux interne dans les gouttes et la prise en compte de leur non-sphéricité. Nikolayev & al [48] ont montré que l'influence de cette dernière est généralement considérée négligeable pour des particules d'un diamètre inférieur à 100 μm et nous n'en tiendrons donc pas compte dans la suite de notre étude.

La circulation interne dans les microgouttes, notamment en présence de nanoparticules et de surfactant, pourra également entraîner une réduction de la résistance à l'air pendant la chute. Cependant, comme montrée par Nitsche & Batchelor [49] dans le cas d'une goutte de solvant homogène en chute libre dans l'air à température et pression standards, cette correction sera mineure (inférieure à 0,5%) à cause de la grande différence de viscosité entre les deux fluides. Le flux interne dans les gouttes sera donc également mis de côté dans le cadre de notre étude théorique.

La flottabilité correspond à la réduction de la masse effective des microgouttes pendant la chute due à la poussée d'Archimède exercée par le volume d'air déplacé. Ici encore, dans les conditions standards de température et de pression, la faible densité de l'air en comparaison des liquides utilisés rend cette correction mineure. Elle sera toutefois ajoutée à notre modèle théorique dans la perspective de changement du milieu ambiant qui permettra d'influencer en même temps le comportement la déviation des microgouttes en chute libre dû au mouvement Brownien et la cinétique de leur évaporation sur le substrat.

Le facteur de Cunningham C_c (Eq. 2-6) est utilisé pour prendre en compte la non-continuité de l'atmosphère traversée par les microgouttes. Il a pour effet de diminuer la résistance de l'air d'un facteur $1/C_c$ et devient significatif pour des objets d'un diamètre inférieur à 15 micromètres. Cette erreur peut aller jusqu'à 16% pour des gouttes d'un diamètre de 1 micromètre [50].

$$C_c = 1 + \frac{2 \cdot \lambda_{air}}{r} \left(C_1 + C_2 \cdot e^{\left(-\frac{C_3 \cdot r}{2 \cdot \lambda_{air}} \right)} \right) \quad \text{Eq. 2-6}$$

Avec $C_1 = 1,252$ (pour l'air, Davies 1945)

$C_2 = 0,399$ (pour l'air, Davies 1945)

$C_3 = 1,100$ (pour l'air, Davies 1945)

λ_{air} = libre parcours moyen dans l'air (0,065 μm)

r = rayon des gouttes (μm)

2.2.2 Vitesse finale en régime stationnaire

Dans les conditions normales d'opération, pour des liquides d'une densité spécifique de 1000 kg/m^3 et d'une viscosité dynamique de 1 mPa.s, notre imprimante produit des gouttes d'un diamètre de 50 μm éjectées à une vitesse de 1 m/s [18]. Le nombre de Reynolds associé est 5 et nous sommes donc, en bonne approximation, en présence d'un écoulement laminaire. En mettant pour l'instant de côté la présence de perturbations dans l'air, il est maintenant possible d'effectuer le bilan des forces en régime stationnaire qui s'appliquent sur la goutte après son éjection (Eq. 2-7) en y incluant la flottabilité et le facteur correcteur de Cunningham. Nous allons développer ici la procédure de résolution analytique de cette équation en détail dans le but d'en réutiliser plusieurs fois les résultats dans le courant des prochains paragraphes.

$$m \cdot \vec{\gamma} = \frac{\vec{F}_{Stokes}}{C_c} + m \cdot \vec{g} - m_{air} \cdot \vec{g} \quad \text{Eq. 2-7}$$

Les termes de l'équation Eq. 2-7 correspondent respectivement à la force de trainée de Stokes, la force de gravité et la poussée d'Archimède. Avec une différence d'ordre 3 entre la densité de l'air et celles des liquides composants la goutte, cette dernière sera négligée dans la suite de notre développement. En connaissant la formule de Stokes pour des objets sphériques de petit diamètre d et se déplaçant à faible vitesse dans des conditions d'écoulement laminaire (Eq. 2-5), il est possible de réécrire Eq. 2-7 dans la direction du mouvement tel que :

$$\frac{dv_z}{dt} + \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \cdot v_z}{m \cdot C_c} = -g \quad \text{Eq. 2-8}$$

En développant l'expression de la masse dans le cas d'une sphère et en posant

$$\tau = \frac{1}{18} \frac{d^2 \cdot \rho}{\eta} C_c \quad \text{Eq. 2-9}$$

il est maintenant possible de résoudre l'équation différentielle Eq. 2-8 avec $v_z(t = 0) = v_i$. On obtient (Eq. 2-10) :

$$v_z(t) = -\tau g + (v_i - \tau g)e^{-t/\tau} \quad \text{Eq. 2-10}$$

Nous pouvons finir la résolution de l'équation différentielle Eq. 2-8 par intégration de l'expression de Eq. 2-10 avec $z(t = 0) = l$. On obtient Eq. 2-11 qui correspond à la position verticale de la goutte en fonction du temps.

$$z(t) = -\tau g t - \tau (v_i - \tau g) \left(1 - e^{-t/\tau}\right) + l \quad \text{Eq. 2-11}$$

Comme nous pouvons le voir à la Figure 2-6, la décélération d'une goutte dans l'air est donc exponentiellement liée à sa taille. C'est-à-dire que, pour une vitesse initiale donnée, plus une goutte est petite et plus sa vitesse de chute diminuera rapidement en s'éloignant de la tête d'impression. De façon similaire, on constate que plus la vitesse initiale des gouttes est petite et plus leur décélération sera rapide. Le temps de vol nécessaire pour atteindre le substrat sera alors

plus important. Ce phénomène deviendra critique en présence de fluctuations d'air dans le cas de la production de gouttes satellites de faible dimension qui sont bien souvent éjectées à des vitesses inférieures et subiront alors une déflexion importante pendant leur chute.

Dans le cas de la génération de microgouttes dans un environnement où la convection est présente, la littérature suggère qu'il est possible de réduire la perte de précision en contrôlant la distance d'impression tout en maximisant la vitesse d'éjection [5]. Cette manipulation aura pour effet de réduire le temps de vol des microgouttes et ainsi minimiser leur décélération. Cependant, pour une composition d'encre et des paramètres d'impression donnés, il existe une distance d'impression minimale qui permette la formation de monogouttes [23]. Nous verrons également au cours de notre étude (voir CHAPITRE 5) qu'il n'est pas possible d'augmenter arbitrairement la vitesse d'éjection des monogouttes sans se heurter à des problèmes d'instabilités au niveau de la tête d'impression. Pour pallier à ces problèmes, dans le cas d'applications nécessitant une haute précision d'impression en atmosphère ambiante, la littérature suggère notamment d'utiliser des gouttes de diamètre le plus gros possible afin de minimiser les effets de la décélération.

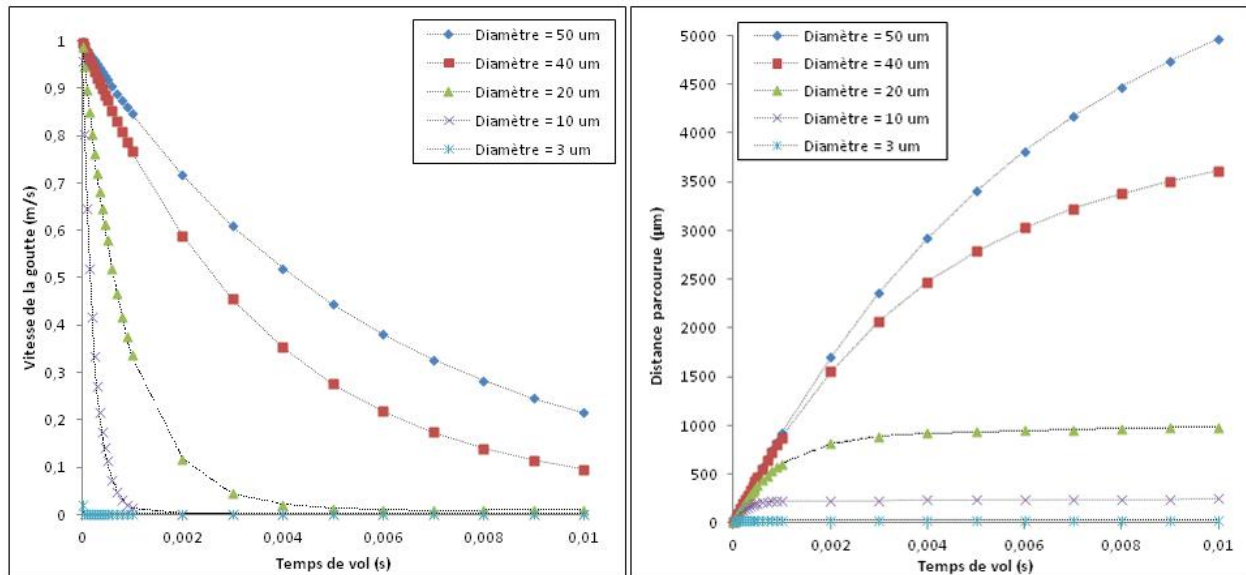


Figure 2-6 : Variation de la vitesse et de la distance parcourue en fonction du temps, courbes tracées à partir des équations Eq. 2-10 et Eq. 2-11.

Cette méthode n'est cependant pas envisageable dans le cadre de notre étude en regard de la dimension des vias que nous souhaitons remplir. Nous allons donc devoir évoluer avec la présence de fluctuations d'air et leur influence sur la précision de nos dépôts. Afin d'en contrôler

l'impact sur la qualité des impressions réalisées, une revue des mécanismes de déviations lors de la chute s'avère donc nécessaire. La dimension des gouttes utilisées impliquera également la présence d'un processus stochastique de déviation en raison des chocs entre la goutte et les molécules du milieu ambiant (l'air). Dans cette perspective nous nous attarderons donc dans un premier temps à développer l'expression du mouvement Brownien et son influence sur la déviation des gouttes pendant leur chute. Nous développerons ensuite la notion de déviation de la trajectoire dans une couche limite d'air pendant le déplacement du substrat lors des opérations d'impression.

2.2.3 Déviation stochastique : le mouvement Brownien

Le mouvement Brownien correspond au déplacement erratique des grosses particules immergées dans un fluide sous l'effet de la collision avec les molécules qui le composent. La taille des microgouttes produites dans le cadre de notre projet est suffisamment réduite pour que le mouvement Brownien commence à avoir un impact quantifiable sur leur trajectoire de chute. Ce processus stochastique deviendra prépondérant dans le cas des gouttes satellites où il sera très difficile de prédire leur trajectoire dans l'air. La première explication et résolution théorique de ce problème a été effectuée indépendamment par Einstein en 1905 et Smoluchowski en 1906 [51]. Ce premier modèle permet de caractériser la déviation moyenne apportée par le mouvement Brownien, c'est-à-dire le déplacement carré moyen, d'une goutte pendant sa chute libre soumise à ses forces de friction gouvernées par la loi de Stokes. L'expression de ce déplacement pendant la période t est alors donné par Eq. 2-12, avec D le coefficient de diffusion dont on retrouvera l'expression à l'équation Eq. 2-13 avec l'expression de la force de Stokes donnée par Eq. 2-5.

$$\Delta x = \sqrt{2Dt} \quad \text{Eq. 2-12}$$

$$D = \frac{k_B T}{\|\vec{F}_{Stokes}\|} \quad \text{Eq. 2-13}$$

Pour des microgouttes d'encre de composition donnée, la déviation due au mouvement Brownien est donc uniquement liée au milieu traversé, à la taille des gouttes considérées ainsi qu'à leur temps de trajet avant d'atteindre le substrat. De plus, Eq. 2-10 nous enseigne que, pour une vitesse initiale donnée, plus une goutte est petite et plus sa décélération dans l'air est rapide. La vitesse

d'éjection sera alors un paramètre à maximiser si on veut diminuer la déviation par mouvement Brownien lors de la chute des microgouttes.

L'expression Eq. 2-12, utilisée à de multiples reprises dans la littérature [5][46] pour quantifier l'influence du mouvement Brownien sur la déviation des gouttes pendant leur chute lors d'opération d'impressions, nous apparaît toutefois simpliste. En effet, cette dernière ne prend pas en compte l'inertie et la gravité dans la résolution de l'équation du mouvement. Il est possible d'affiner notre calcul en utilisant le modèle phénoménologique de Langevin [52][53]. Pour cela il nous suffit de résoudre l'équation du mouvement précédente (Eq. 2-7) en y ajoutant un terme de fluctuation $F(t) = (F_x(t), F_y(t), F_z(t))$, généralement appelé "force de Langevin", qui représente l'impact incessant des molécules du fluide sur nos gouttes. Cette force de fluctuation, supposée indépendante de la vitesse de déplacement des gouttes, est considérée comme une force externe de valeur moyenne nulle suivant un processus Gaussien. Cette dernière hypothèse est justifiée par l'application du théorème central limite qui permet de considérer les multiples collisions subies par nos gouttes comme la superposition d'un grand nombre d'évènements aléatoires identiques [54]. L'équation stochastique de Langevin s'écrit alors (Eq. 2-14) :

$$m \cdot \vec{\gamma} = \frac{\vec{F}_{Stokes}}{C_c} + \vec{F}(t) + m \cdot \vec{g} - m_{air} \cdot \vec{g} \quad \text{Eq. 2-14}$$

Dans la résolution de cette équation, le temps de corrélation de la force Langevin correspond à la valeur moyenne du temps séparant deux évènements de collision des gouttes avec l'air et est considéré beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques et particulièrement le temps de relaxation pour la vitesse de chute définie à l'équation Eq. 2-9. De nombreux auteurs se sont attachés à résoudre numériquement et analytiquement l'équation Eq. 2-14 pour différentes configurations de forces externes [55]. En utilisant méthodes de résolution similaires, nous allons maintenant chercher à estimer $\langle x^2 \rangle$ qui correspond au déplacement quadratique moyen latéral de la goutte en chute libre dans l'air dans la direction latérale avant d'atteindre le substrat. Pour cela nous allons devoir introduire la fonction d'autocorrélation de la force Langevin (Eq. 2-15), avec B l'amplitude de la force Brownienne.

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle = B \cdot \delta_{ij} \cdot \delta(t - t') \quad \text{Eq. 2-15}$$

Nous pouvons maintenant intégrer l'équation Eq. 2-14 suivant l'axe x avec $x(0) = v(0) = 0$. Nous obtenons ainsi (Eq. 2-16) :

$$x(t) = \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{\left(\frac{t''-t'}{\tau}\right)} (F''(t) + mg) \quad \text{Eq. 2-16}$$

Il devient alors possible de déterminer la valeur de B à l'aide du théorème d'équipartition en déterminant la valeur de $\langle \dot{x}^2 \rangle$. En utilisant le résultat trouvé à l'équation Eq. 2-16, on trouve (Eq. 2-17) que l'on peut simplifier en (Eq. 2-18).

$$\langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{\left(\frac{t''+t'-2t}{\tau}\right)} \langle F_x(t) F_x(t') \rangle \quad \text{Eq. 2-17}$$

$$\langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{B\tau}{2m^2} \left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau}} \right) \quad \text{Eq. 2-18}$$

Après un délai suffisamment long, $\langle \dot{x}^2 \rangle$ tend vers $B\tau/2m^2$ et le mouvement de chute de la goutte sera en équilibre thermique avec l'air. Il est alors possible d'appliquer le théorème d'équipartition tel quel $m\langle \dot{x}^2 \rangle = k_B T$. On en déduit ainsi la relation entre l'amplitude de la force de fluctuation B et χ correspondant à la dissipation d'énergie de la goutte par friction dans l'air tel que $B = 2mk_B T/\tau = 2\chi k_B T$. Sachant que $\langle F_z(t) \rangle = 0$, il est possible d'intégrer l'équation Eq. 2-14 suivant l'axe z pour démontrer que le processus stochastique n'a pas d'influence sur la distance moyenne parcourue par la goutte en chute libre au temps t . Finalement, nous pouvons déterminer le déplacement quadratique moyen latéral de la goutte en chute libre $\langle x^2(t) \rangle$ tel que (Eq. 2-19) :

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{B\tau^2}{m^2} \left(t - \tau \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) - \frac{\tau}{2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)^2 \right) \quad \text{Eq. 2-19}$$

Cette équation générale est simplifiable si on considère le temps de relaxation τ faible en comparaison du délai t nécessaire pour atteindre le substrat. Aux distances de travail utilisées lorsqu'on éjectera des gouttes de taille suffisamment petite pour subir le mouvement Brownien, nous verrons dans le CHAPITRE 6 que cette condition est réalisée. Dans ce cas $\langle x^2(t) \rangle$ devient directement proportionnel au temps et nous sommes donc en présence d'un mouvement diffusif. En accord avec Eq. 2-12, le coefficient de diffusion correspondant peut être défini tel que $D = B\tau^2/2m^2$ ou bien autrement $D = k_B T/\chi$ et on retrouve ici la valeur donnée par la théorie

d'Einstein (Eq. 2-13). Dans ce contexte il est alors possible d'utiliser la formulation de l'équation Eq. 2-12 pour déterminer la déviation moyenne apportée par le mouvement Brownien sur nos gouttes en chute libre tel que (Eq. 2-20) :

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2(t) \rangle} = \sqrt{\frac{2k_B T t}{3\pi\eta d}} \quad \text{Eq. 2-20}$$

En accord avec la littérature et notre modèle de comportement nous avons maintenant en main une description des outils mathématiques qui nous permettront de prédire, en bonne approximation, les imprécisions de dépôts dus aux processus stochastiques dans le milieu ambiant en l'absence de fluctuations pour une goutte en chute libre de diamètre et de vitesse initiale donnée.

2.2.4 Déplacement du substrat et couche limite

Notre étude de la cinétique de chute des microgouttes ne serait toutefois pas complète sans y ajouter une analyse de l'influence de la présence de fluctuations macroscopiques dans l'air sur la trajectoire de nos microgouttes en chute libre. En effet, afin d'augmenter le rendement de notre processus de remplissage des TSVs par jet d'encre nous allons chercher à étudier et caractériser l'influence du déplacement du substrat à une vitesse v_{sub} pendant les opérations de dépôt comme décrit à la Figure 2-7.

Schlichting & Gersten [56] ont mis en évidence que le déplacement du substrat à proximité de la tête d'impression entraine la création d'une couche limite de gradient de vitesse dont le profil, en bonne approximation et pour une distance suffisamment éloignée du bord d'attaque, peut être supposée parabolique tel que décrit à Eq. 2-21. avec une épaisseur h dépendant de la distance x au bord d'attaque du substrat. Par exemple, dans le cas d'un écoulement laminaire sur une plaque plane, les tables nous donnent $h \approx 5L/\sqrt{R_e}$ avec R_e le nombre de Reynolds de l'écoulement et L la longueur du substrat dans le sens du déplacement.

$$\vec{v}_{air}(z) = \vec{v}_{sub} \cdot \left(1 - \frac{z^2}{h^2}\right), \text{ si } z \in [0, h] \quad \text{Eq. 2-21}$$

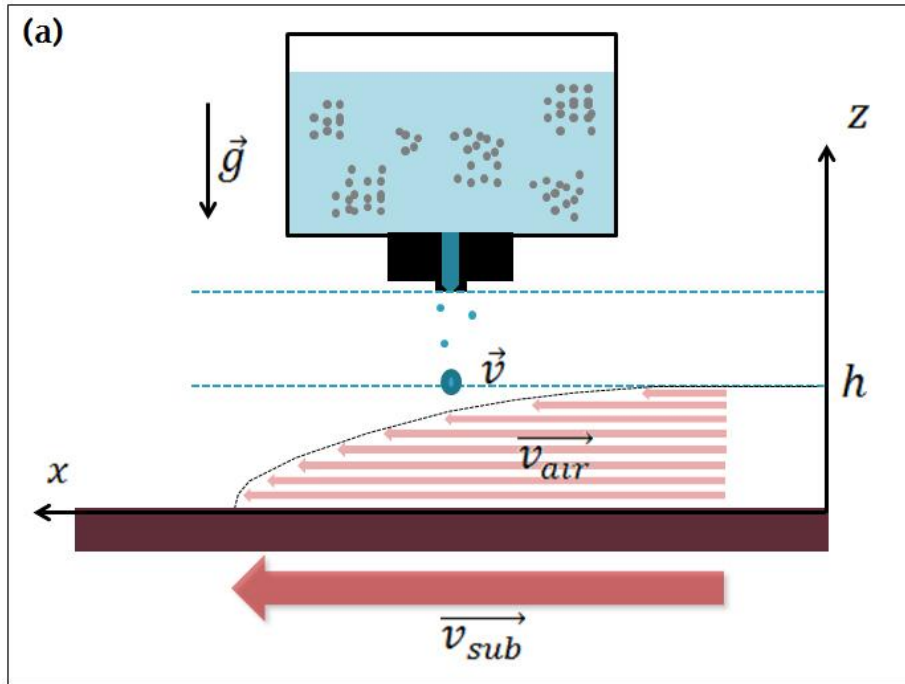


Figure 2-7 : Représentation schématique de la couche limite créée pendant le déplacement du substrat, adapté de [47]

Comme nous l'avons vu précédemment, la résistance au mouvement est considérée comme étant exclusivement due aux forces de friction à la surface de la sphère et est donc également régie par la loi de Stokes (Eq. 2-5) pour caractériser la force appliquée par la couche limite sur la goutte. Il est maintenant possible d'utiliser la même procédure de résolution analytique que celle utilisée pour l'équation Eq. 2-7. En négligeant dès maintenant la flottabilité et en incluant le facteur correcteur de Cunningham, le bilan des forces qui s'appliquent sur la goutte après son éjection peut être décrit par l'expression Eq. 2-22 que l'on développe en Eq. 2-23 avec la même définition de τ qu'à l'équation Eq. 2-9.

$$m \cdot \vec{\gamma} = \frac{\vec{F}_{Stokes/chute}}{C_c} + m \cdot \vec{g} + \frac{\vec{F}_{Stokes/CL}}{C_c} \quad \text{Eq. 2-22}$$

$$\vec{\gamma} = \vec{g} - \frac{1}{\tau} (\vec{v} - \vec{v}_{air}) \quad \text{Eq. 2-23}$$

Il est alors possible de séparer les contributions suivant les axes x et z de l'équation Eq. 2-22 pour obtenir l'équation Eq. 2-24. Nous constatons au passage que la résolution de Eq. 2-24 (b) est

identique à celle de l'équation Eq. 2-8 en régime stationnaire et nous donnera exactement le même résultat que l'équation Eq. 2-11.

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} = \frac{v_{air}(z)}{\tau} & (a) \\ \frac{dv_z}{dt} + \frac{v_z}{\tau} = -g & (b) \end{cases} \quad \text{Eq. 2-24}$$

Deux régimes sont maintenant à considérer lors de la chute de la goutte : avant et après que celle-ci pénètre dans la couche limite. Dans le cas où la goutte est au dessus de la couche limite, v_{air} est nulle et donc le déplacement moyen suivant x est également nul. Sur cette portion de la chute le mouvement est donc complètement décrit par la résolution de l'équation Eq. 2-24 (b) qui nous donne l'équation Eq. 2-11. Dans le cas où la goutte est dans la couche limite, v_{air} suit le profil parabolique décrit à l'équation Eq. 2-21. En remplaçant v_{air} par son expression complète, l'équation Eq. 2-24 (a) devient :

$$\frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} = \frac{v_{sub}}{\tau} \cdot \left(1 - \frac{z^2}{h^2}\right) \quad \text{Eq. 2-25}$$

Un résultat identique à Eq. 2-11 est obtenu par la résolution de Eq. 2-24 (b) et nous permet donc d'injecter directement l'expression de $z(t)$ dans Eq. 2-25 pour finalement obtenir :

$$\frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} = \frac{v_{sub}}{\tau} \cdot \left(1 - \frac{(-\tau g t - \tau(v_i - \tau g)(1 - e^{-t/\tau}) + l)^2}{h^2}\right) \quad \text{Eq. 2-26}$$

Cette équation différentielle nous permet de prédire la déviation subie par les gouttes en chute libre au dessus d'un substrat en mouvement. Cette déviation sera importante pour des microgouttes éjectées à faible vitesse ou bien avec une rapide décélération dans l'air, ce qui est notamment le cas des gouttes satellites. L'équation différentielle Eq. 2-26 cependant n'est pas solvable analytiquement et sa résolution numérique n'a pas été effectuée dans la littérature. Nous nous proposerons au cours de nos travaux (voir CHAPITRE 6) de vérifier ce modèle en y apportant une solution numérique à l'aide de la méthode de Runge Kutta. Les simulations de la cinétique de chute des gouttes dans une couche limite ainsi obtenues seront comparées à nos résultats expérimentaux.

Ce survol de la littérature de la cinétique de chute nous permet d'anticiper qu'un contrôle de la vitesse et de la taille des microgouttes sera nécessaire afin d'obtenir des dépôts de haute précision dans les TSVs. Dans cette optique, il deviendra indispensable de trouver le bon équilibre pour fournir une énergie cinétique suffisamment grande aux microgouttes pour minimiser leur décélération dans l'air sans toutefois dépasser leur seuil permettant la formation de gouttes satellites.

2.3 Comportements des microgouttes sur la surface du substrat

Nous venons de montrer qu'il est possible de contrôler, dans une certaine mesure, le positionnement des microgouttes sur la surface de nos substrats et ainsi permettre le remplissage des TSVs. Pour la plupart des applications étudiées dans la littérature, les gouttes de liquide entrent ensuite en contact avec le substrat avant de subir un changement de phase vers l'état solide. Le changement de phase liquide/solide peut alors arriver par différents procédés, ici l'évaporation. Dans le cadre de notre étude, une opération de fusion subséquente par frittage sera également nécessaire afin d'obtenir des joints conducteurs au sein des trous d'interconnexion. Une étude complète des interactions entre le substrat et le fluide avant sa solidification devient alors nécessaire pour nous permettre de comprendre comment obtenir les structures désirées.

Dans cette perspective, nous allons voir comment la littérature suggère de limiter l'éclatement des microgouttes lorsque celles-ci atteignent la surface de nos substrats. Nous verrons également comment la littérature nous permet d'anticiper leur étalement après impact ainsi que contrôler la cinétique de leur évaporation.

2.3.1 Impact et séparation

Le comportement des microgouttes d'un diamètre inférieur à 100 μm lors de l'impact sur un substrat solide dépend principalement des forces inertielles et des forces capillaires. Il est notamment possible de démontrer qu'à ces dimensions de travail les forces gravitationnelles sont négligeables. Pour permettre à une microgoutte de se séparer lors de l'impact, celle-ci doit posséder une énergie cinétique suffisante pour fournir l'énergie de surface nécessaire à la formation de nouvelles gouttes. Cibis & Krueger [57] ont montré qu'il est possible de résoudre ce problème directement en cherchant le seuil d'énergie nécessaire à ajouter pour permettre la création de 2 gouttes de petite taille à partir d'une seule goutte mère au moment de l'impact [58].

Cependant la plupart de ces descriptions ne prennent pas en compte que l'énergie cinétique lors de l'impact est partiellement dissipée thermiquement et que, par conséquent, le seuil d'énergie toléré avant impact est généralement sous-estimé.

Parmi les tentatives récentes de comprendre les mécanismes intervenants dans la séparation des gouttes à l'impact, les travaux réalisés par Stow & Hadfield [59] nous permettent d'utiliser les nombres de Reynolds et de Weber définis précédemment tel que la séparation à l'impact aura lieu lorsque $W_e^{1/2} R_e^{1/4} > \kappa$, où κ dépend uniquement de la rugosité de la surface et des conditions de température. Typiquement, pour une surface plane à température ambiante, la littérature indique que $\kappa \approx 50$ [60]. Ce chiffre peut atteindre 100 si on considère des surfaces non parfaites.

2.3.2 Étalement, coalescence et débordement

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les paramètres dominants de notre procédé sont les forces inertielles et capillaires. Après impact, il est donc possible d'étudier également l'étalement et la coalescence des gouttes sur la surface du substrat. Dans ce sens, les travaux récents réalisés par Schiaffino & Sionin [61] ainsi que Yarin [62] ont permis de déterminer les différents mécanismes d'impact et les régimes d'étalement en fonction des nombres de Weber et d'Ohnesorge de nos encres. Les comportements des microgouttes après impact peuvent ainsi être divisés en différentes échelles de temps caractérisées par le facteur sans dimension $t^* = t(v/d_o)$, avec v la vitesse avant l'impact et d_o le diamètre de la goutte. L'étape initiale est ainsi gouvernée par les comportements cinématiques sur un délai de $t^* = 0.1$, soit environ 1 μ s aux échelles dimensionnelles couramment utilisées. S'en suit alors un comportement oscillatoire de la goutte jusqu'à $t^* = 1000$, au fur et à mesure que la force capillaire prend le dessus et que la goutte s'étale sur la surface jusqu'à atteindre son étalement maximum D_{eq} à l'équilibre qui, selon tous les modèles consultés, dépendra linéairement du diamètre des gouttes avant l'impact. Il est possible de relier cet étalement des gouttes à l'équilibre avec l'angle à l'équilibre défini par l'équation d'Young (Eq. 2-27) ainsi les nombres Reynolds et de Weber de nos encres en utilisant la modélisation de Pasandideh-Fard & al [63] (Eq. 2-28). Ici les auteurs ont pris en compte l'équilibre entre l'énergie cinétique de la goutte déposée, l'augmentation de l'énergie de surface et la dissipation visqueuse lors de l'étalement.

$$\gamma \cos(\theta) = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \text{Eq. 2-27}$$

$$\xi = \frac{D_{eq}}{d_o} = \sqrt{\frac{12 + W_e}{3(1 - \cos(\theta_{eq})) + 4\left(\frac{W_e}{R_e^{1/2}}\right)}} \quad \text{Eq. 2-28}$$

Avec ϑ_{eq} l'angle de contact à l'équilibre qui dépend intrinsèquement de la tension de surface, et donc de la nature du liquide ainsi que du substrat. Il est ici facile de se rendre compte que la valeur de D_{eq} , et donc la résolution de dépôts, augmente avec la diminution de l'angle de contact. Notre processus vise cependant à remplir des trous d'interconnexion. Un survol de la littérature semble suggérer que, pour un train de gouttes incidentes de diamètre inférieur à l'ouverture dans un via non-hydrophobe, il ne sera pas nécessaire de connaître leur étalement, mais de nous assurer davantage de leur coalescence afin de permettre la croissance de la structure 3D désirée. Cependant, en raison de la limitation de résolution de nos caméras CCD, nous verrons au CHAPITRE 3 que la détermination de l'étalement maximum à l'équilibre se révélera très utile lorsque nous chercherons à déterminer le diamètre de microgouttes de très faible dimension.

Davis [64], Schiaffino [65] et Duineveld [66] ont étudié les phénomènes de chevauchement des microgouttes et leur transformation en bille de liquide sur des surfaces planes et à l'intérieur de TSVs. La plupart des études se sont attardées à la caractérisation des différents régimes de coalescence des microgouttes dans le cas simple des substrats plan de surface homogène en utilisant l'écart entre les gouttes, leur vitesse à l'impact et leur angle de contact à l'équilibre sur le substrat comme paramètres phénoménologiques. Stinger & Derby [67][68] ainsi que Duineveld [66] ont notamment défini des modèles analytiques complémentaires permettant de déterminer les conditions de stabilité des billes de liquide sur un substrat donné ainsi que l'étalement maximum. Connaissant le diamètre minimal des monogouttes actuellement atteignable, soit environ 10 μm , la plus haute résolution pour des angles de contacts inférieurs à 10° sera atteinte avec un étalement sur la surface estimée (Eq. 2-28) à 30 μm . Cette résolution est toutefois bien inférieure à celle requise dans plusieurs applications d'électronique imprimée et de nombreuses recherches récentes, incluant les travaux des groupes de Sirinhaus [69] et Wang [70], suggèrent l'utilisation de variations topologiques et énergétiques sur le profil de la surface afin de pallier à ce problème.

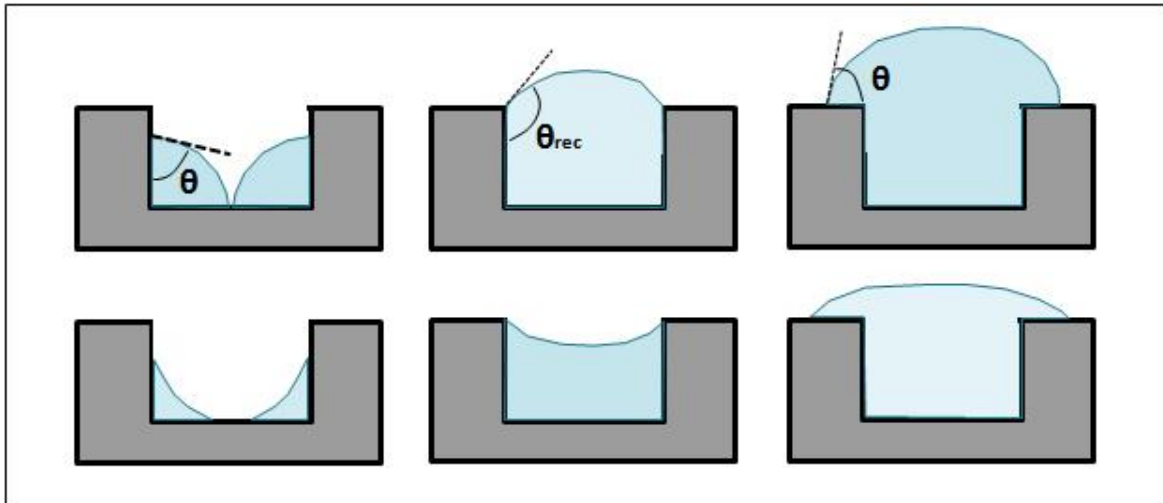


Figure 2-8 : Vue en coupe des différentes morphologies de mouillage dans un puits rectangulaire en augmentant le volume de liquide. La ligne supérieure correspond à des surfaces non-mouillantes et celle du bas à des surfaces mouillantes. Adapté de [71]

Dans le cas particulier des TSVs, le fluide porteur éjecté se retrouve confiné et la conception d'une structure 3D de nanoparticules se produira par une série de dépôts/évaporation à l'intérieur du puits. Nous verrons plus loin comment ce processus influence la répartition des particules au sein du TSV et qu'il sera notamment d'une importance primordiale de s'assurer que ce dernier ne déborde pas. La forme de la bille de liquide dans les vias est alors de grande importance. Les forces capillaires sur les parois du puits font en sorte que la surface libre de la bille n'est jamais horizontale et dépendra de la composition chimique des parois. Une paroi hydrophobe et donc non-mouillante, produira une surface liquide convexe, à l'inverse une paroi hydrophile produira une surface liquide concave. Dans ces deux situations, Concus & Finn [72] ont été les premiers à dériver un critère de mouvement capillaire nous permettant de déterminer les conditions favorisant un débordement du puits lors de l'ajout de liquide. Plus récemment, Seeman & al [71] ont effectué une étude exhaustive du comportement des fluides sur différentes morphologies de surface pour s'attarder au cas particulier des puits rectangulaires qui nous intéresse tel qu'illustré à la Figure 2-8. Les expériences réalisées par les auteurs ont permis d'obtenir une description sous la forme d'un diagramme morphologique des différents régimes rencontrés lors de l'ajout de liquide dépendamment du rapport largeur/haut du puits ainsi de l'angle d'Young θ au point triple. Même si cette étude a été réalisée avec des liquides spécifiques sur des substrats donnés, les auteurs soulignent les implications universelles de leurs travaux théoriques. Il est donc possible

de prédire le comportement des encres dans les TSVs et d'estimer quantitativement le maximum de liquide déposable en fonction des paramètres rhéologiques du liquide et de la géométrie des puits. Dans le cas de trous d'interconnexion de forme rectangulaire avec des couples encres/surfaces à comportement mouillant, il sera alors possible de définir le volume de remplissage avant débordement égal à celui des vias. Nous verrons cependant qu'en raison de l'instabilité du système d'éjection pour des concentrations volumique de nanoparticules excédants les 0,5% il sera important de conserver une marge de sécurité expérimentale sur la quantité d'encre déposée afin d'éviter des mauvaises surprises.

Les travaux de Blakke & al [73] sur l'étude du comportement d'une goutte de liquide à la frontière entre deux surfaces possédant des coefficients de mouillage différent nous permettent d'envisager une méthode permettant de limiter le débordement des TSVs. L'utilisation d'une surface plus hydrophobe à l'extérieur du puits devrait ainsi permettre de retenir le liquide. En complément, nous verrons au CHAPITRE 3 que l'ajout de surfactants dans nos encres aura pour conséquence de réduire la tension de surface liquide/air γ ainsi la tension de surface liquide/solide γ_{SL} . En accord avec l'équation d'Young (Eq. 2-27), la tension de surface γ et l'angle de contact ϑ vont varier en même temps. Des simulations dynamiques réalisées par Shen & al [74] sur le comportement moléculaire des chaînes de polymères constituant les surfactants nous permettent notamment de comprendre les lieux d'attachement préférentiel. Nous pouvons ainsi déduire que la tension de surface se trouve réduite par la migration des surfactants à l'interface ce qui entraîne une diminution de l'énergie de surface. L'angle de contact est également réduit indirectement à cause du dépôt des surfactants sur la surface solide qui viennent changer la valeur de γ_{SL} .

2.3.3 Cinétique d'évaporation dans des trous d'interconnexion

La transition entre l'état liquide et le dépôt final au sein des trous d'interconnexion est la dernière étape de notre procédé d'impression avant le recuit par frittage des nanoparticules. Lorsque la solidification s'opère par évaporation d'un solvant, cette transformation sera accompagnée d'une réduction en volume qui peut s'avérer particulièrement importante si on considère la faible fraction de particules généralement utilisée. La distribution de cette fraction solide pendant l'évaporation viendra fortement influencer la forme des dépôts dans nos trous d'interconnexion au travers notamment du *coffee ring effect*. Ce phénomène, expliqué par les groupes de Deegan [19][20][77] et Popov [78][79] qui se traduit par la ségrégation des nanoparticules au niveau des

lignes de contact et est dû au gradient d'évaporation observé au niveau de la ligne de contact triple qui entraîne un lieu de précipitation préférentiel comme montré à la Figure 2-9. Il se produit alors un phénomène de pinning qui viendra limiter la récession de la goutte sur la surface pendant que le flux continuera de circuler depuis le centre vers l'extérieur pour remplacer le liquide qui s'évapore préférentiellement à l'interface proche du point triple. Ce flux entrainera au passage les particules contenues dans le fluide porteur, venant contribuer à l'amasement de matière à la périphérie de la goutte pour entraîner la création d'un anneau caractéristique à la fin du processus d'évaporation.

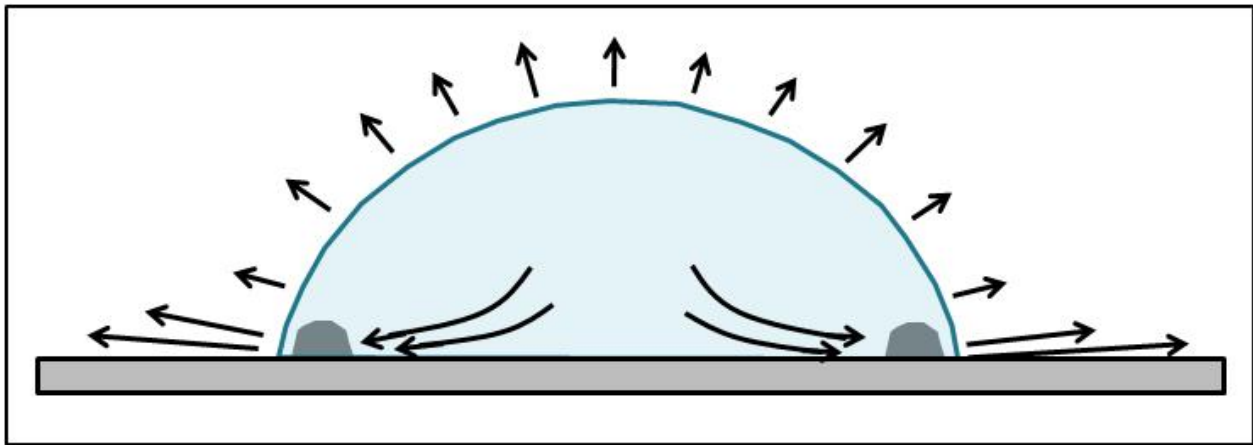


Figure 2-9 : Représentation schématisée des flux dans une microgoutte en évaporation : les deux segments à proximité des lignes de contact représentent l'anneau où les particules en suspension viennent se déposer. Adapté de [80]

Les travaux de Birdi & al [81] ont permis d'obtenir une description théorique du comportement du fluide en évaporation sur des surfaces hydrophiles et hydrophobes sans toutefois prendre en compte la présence de l'épinglement (*pinning*) au point triple. Cette lacune est comblée dans les approches développées par Deegan & al [77] ainsi que Petsi & Burganos [82] qui ont permis d'apporter une solution à la forme du flux d'évaporation J du solvant en fonction de l'angle de reculée θ_{rec} , de la distance radiale r depuis le centre de la goutte de rayon de contact R au repos sur la surface (Eq. 2-29). On remarque ici que, en présence de pinning, le flux d'évaporation augmente avec la décroissance de θ_{rec} .

$$J(r) \propto (R - r)^{-\varphi} \quad \text{Eq. 2-29}$$

avec

$$\varphi = \frac{(\pi - 2\theta_{rec})}{(2\pi - 2\theta_{rec})} \quad \text{Eq. 2-30}$$

Il existe plusieurs mécanismes mis en évidence dans la littérature permettant de contrôler l'impact du *coffee ring effect* sur la forme des dépôts après évaporation. La plupart d'entre eux se limitent à essayer de réduire le gradient d'évaporation au niveau du point de contact triple. Ceci a notamment été obtenu par Soltman & Subramanian [83] en utilisant un environnement extérieur possédant une plus haute tension de vapeur, ce qui a cependant pour effet de réduire le taux d'évaporation globale de nos dépôts et donc allonger la durée du procédé. Une méthode alternative sera d'utiliser un solvant de composition complexe, constitué de plusieurs fluides possédant des tensions de surfaces différentes, pour tirer avantage de l'effet Marangoni [84][85]. La convection de Marangoni, telle que décrite par J. Berthier [86] et illustrée à la Figure 2-10, est associée à la présence d'un gradient de tension de surface dans le liquide qui vient compenser le flux induit par l'évaporation [87]. Cette importance du contrôle de la composition du fluide porteur pour obtenir des dépôts homogènes a notamment été soulignée dans les travaux réalisés par Kim & al [88] sur l'ajout d'une faible quantité d'éthylène glycol dans leurs encres conductrices.

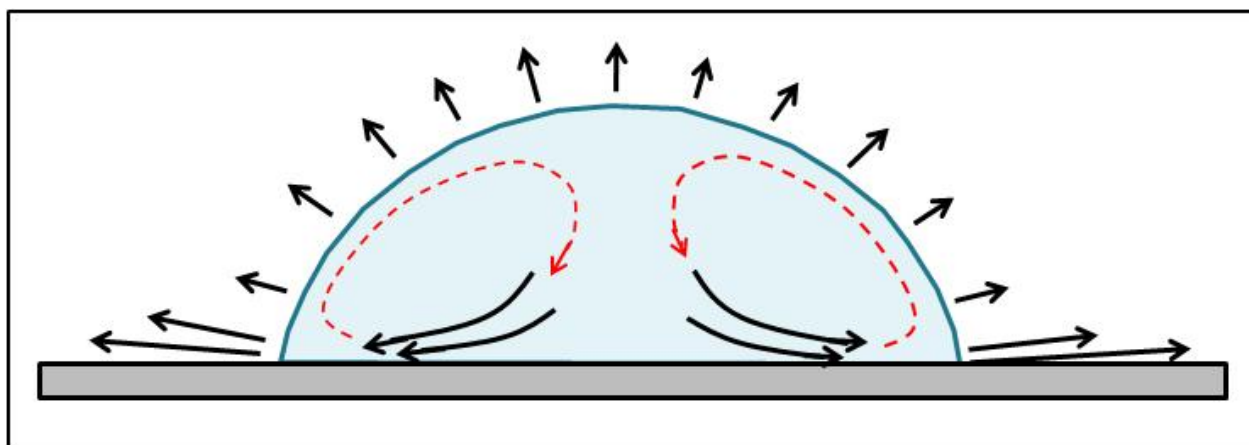


Figure 2-10 : Représentation schématisée des flux dans une microgoutte en évaporation en présence de convection de Marangoni. Adapté de [87]

Alternativement à l'utilisation d'un fluide complexe, ce gradient pourra également être obtenu en présence de variation de température ou de concentration de surfactants tel qu'étudié par Raccurt

& al [89]. Selon Derby & al [7], il n'existe cependant pas à l'heure actuelle de modèle satisfaisant incluant le flux de Marangoni permettant de prédire le comportement de solvants complexes pendant leur évaporation. Un tel modèle se révélerait notamment très utile dans le cadre de notre étude pour nous aider à contrôler le profil de nos dépôts dans les trous d'interconnexion. Les travaux récents réalisés par Chen & al [90], Vengallatore & al [91] ainsi que Bormashenko & al [92] nous permettent cependant d'anticiper le comportement des nanoparticules dans les TSVs pendant l'évaporation du fluide porteur.

2.4 Recuit

L'alliage or/étain $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à l'eutectique 29% atomique d'étain, soit 20% massique, est un matériau couramment utilisé en microfabrication et dans l'industrie des semi-conducteurs pour ses propriétés physiques avantageuses qui sont consignées au Tableau 2-2. On le retrouve notamment de façon prépondérante en optoélectronique et en mise en boîtier. Avec une bonne conductivité thermique ainsi qu'un point de fusion à 278°C , l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ constitue un excellent candidat pour les procédés via-last où les étapes subséquentes à son utilisation pourront être réalisées par des matériaux de soudure sans plomb dont la température d'assemblage est typiquement inférieure à 260°C [93]. L'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ est également utilisé pour ses excellentes propriétés de mouillage tel qu'étudié par Yin & al [94]. Les travaux réalisés par Khumann & al [95] ont également permis de déterminer la cinétique d'oxydation de cet alliage et les pistes envisageables pour sa réduction. Dans cette perspective, le groupe de C. Lee [96] suggère l'utilisation d'un gaz formique composé d'une mixture de diazène H_2N_2 pendant le processus de recuit. Finalement, l'impact de l'utilisation d'un surfactant sur la conductance après recuit et en deçà de sa température d'auto-ignition en a été mis en évidence dans les travaux réalisés par Munstedt & Koniger [97].

Bien que très utilisé dans l'industrie, l'alliage $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ possède cependant un comportement de phases parmi les plus compliqués de tous les systèmes binaires existants [98][99]. Dans le cadre de ce projet, des travaux préalable réalisés au sein du groupe de recherche en physique et technologie des couches minces de l'École Polytechnique de Montréal nous ont permis de mettre en évidence les problèmes liés cette particularité. Il s'est notamment révélé impossible d'obtenir, dans le cas des nanoparticules, un recuit suffisant de l'alliage utilisé pour obtenir un mouillage sur les différentes couches d'adhérence à la surface de nos TSVs. Son remplacement par des

nanoparticules d'étain a été motivé à la lecture des travaux de Jo & al [100] ainsi que de Varela & al [101]. L'étain, qui possède une température de fusion de 234°C, sera utilisé au CHAPITRE 6 sous forme de nanoparticules d'environ 100 nm de diamètre.

Tableau 2-2 : Tableau récapitulatif des propriétés physiques de l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Ti [93]

Densité	14.7 g.cm ⁻³
Coefficient d'expansion thermique (pour T entre 20 et 250°C)	16 x 10 ⁻⁶ /°C
Conductivité thermique	57 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Module d'Young	68 GPa
Module de cisaillement	25 GPa
Coefficient de Poisson	0.405
Résistivité Électrique	16.4 x 10 ⁻⁸ Ω.m
Élongation	2%

CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Afin de comprendre et de maîtriser le processus de dépôt de microgouttes dans son ensemble il faudra prendre en compte un grand nombre de variables physiques. Celles-ci ont été précédemment décrites au CHAPITRE 2 et incluent notamment la forme de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique, les propriétés rhéologiques du milieu ambiant ainsi que celles des encres à imprimer. Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques expérimentales développées et utilisées au cours de ce mémoire.

Dans un premier temps nous détaillerons la méthode utilisée pour déterminer la concentration de nanoparticules en suspension dans les fluides porteurs. Cette information nous permettra ensuite d'étudier l'évolution des propriétés rhéologiques des encres réalisées en fonction de la quantité de nanoparticules en suspension. Nous aborderons également les défis liés à la mesure du diamètre des microgouttes générées ainsi que la détermination de leur vitesse au moment de l'éjection avant de nous intéresser aux techniques de recuit utilisées.

3.1 Préparation de la solution de nanoparticules

La connaissance de la concentration de nanoparticules dispersées dans les fluides porteurs est une nécessité fondamentale dans le cadre de notre étude. Elle permettra notamment d'optimiser les recettes de mise en suspension ainsi que d'évaluer leur impact sur les propriétés rhéologiques des encres préparées. Dans cette perspective, de nombreuses méthodes ont été envisagées afin de déterminer la fraction de particules en solution. Nous verrons que des mesures de spectrométrie d'absorption permettront d'adresser ce problème indépendamment de la composition des fluides porteurs utilisés. Cependant ces méthodes sont sensibles à la variation de compositions et de taille des espèces utilisées. Dans un premier temps il sera donc important nous assurer de la fiabilité de nos mesures en vérifiant que la dispersion de taille de nanoparticules est bien constante dans les différents solvants utilisés.

3.1.1 Mesure de la dispersion de taille

Parmi les techniques disponibles permettant la mesure de la taille des nanoparticules nous avons évalué la possibilité d'utiliser le comptage par microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy ou TEM). Un exemple de résultat fourni par cette méthode

est donné à la Figure 3-1 pour nos nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Cette méthode est cependant laborieuse à mettre en place et nous lui avons préféré l'analyse spectroscopique par diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering ou DLS).

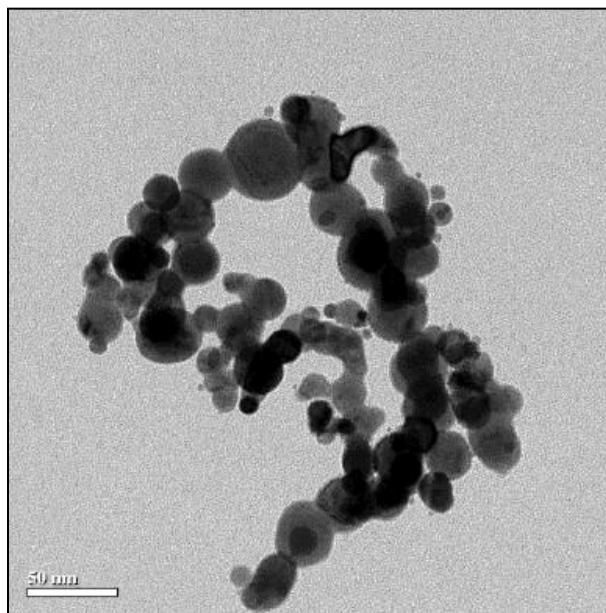


Figure 3-1 : Image TEM de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Source: SDC Materials

La spectroscopie DLS est une technique automatisée qui permet, à partir d'une solution diluée, d'utiliser un signal laser en transmission pour déterminer le rayon hydrodynamique des particules en suspension. L'instrument utilisé pour nos mesures est un goniomètre ALV/CGS-3 avec une source lumineuse AVL/LSE-5003. Afin d'éviter la présence d'agréats de nanoparticules au moment de la mesure, la littérature suggère notamment l'utilisation préalable d'un bain à ultrasons pour assurer une dispersion homogène des espèces en solution. Tel que décrit par Obeid & al [102], en considérant en bonne approximation que nous sommes en présence de particules sphériques, le traitement mathématique du signal permet d'évaluer la concentration relative des différents éléments en suspension en fonction de leur diamètre. Les mesures DLS ne permettent cependant pas une mesure absolue de la concentration des espèces en solution. Nous verrons plus loin comment des mesures de spectrométrie d'absorption permettent de résoudre ce problème.

Les mesures DLS effectuées permettent également de vérifier que la dispersion de taille de nanoparticules est bien constante dans les différents solvants utilisés (acétone, méthanol, éthanol, isopropanol, octanol, éthylène glycol et toluène). Un exemple de résultat obtenu est donné à la Figure 3-2 pour des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans un solvant d'isopropanol après un repos de

48h en solution et une sonication de 30 minutes. En première approximation, il est possible d'effectuer une corrélation avec les résultats obtenus à la Figure 3-1 avec un diamètre moyen de particules évalué à 30 ± 5 nm . Les mêmes mesures ont été effectuées pour les différents fluides porteurs mentionnés plus haut dans les mêmes conditions expérimentales et à chaque fois nous avons obtenu des résultats sensiblement équivalents avec une déviation de ± 3 nm.

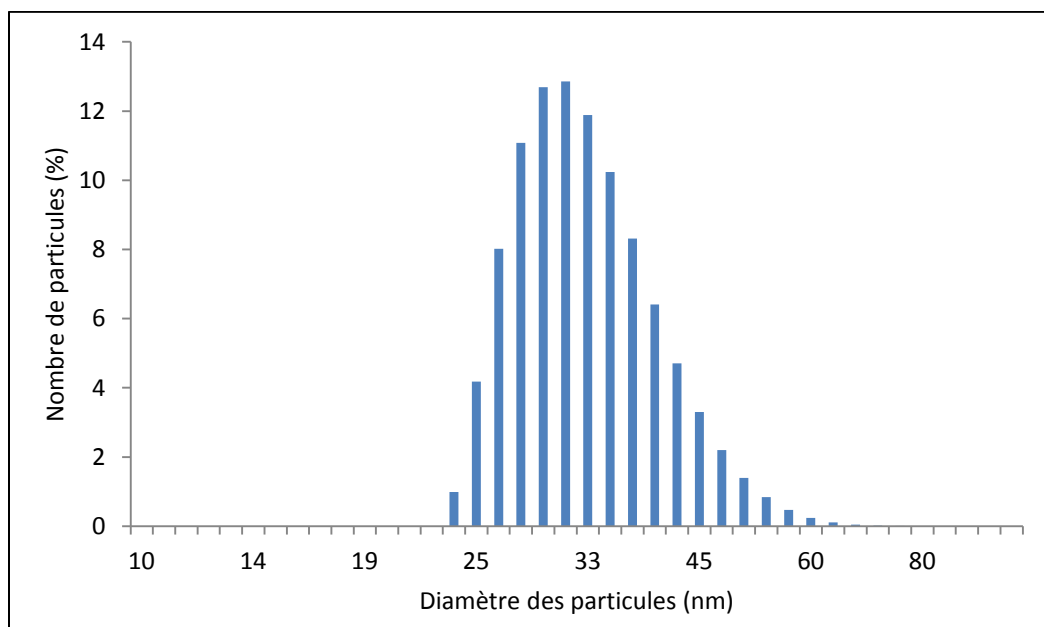


Figure 3-2 : Mesure DLS de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans un solvant d'isopropanol après dispersion dans un bain à ultrasons. Moyenne sur 3 mesures.

En l'absence de sonication avant mesure, les résultats de DLS nous ont également permis de mettre en évidence le problème d'agglomération des particules en amas cité au CHAPITRE 2. Dans ces conditions nous notons la présence en solution d'agrégats d'un diamètre supérieur à 200 nm et donc au-delà des capacités de mesure de l'appareil utilisé.

3.1.2 Mesure de la concentration par spectroscopie

La spectrométrie d'absorption permet de déterminer la concentration d'une entité chimique en solution à partir de son absorbance à une longueur d'onde donnée et de la longueur l_o du trajet parcouru par la lumière. Cette loi de proportionnalité permet de décrire la transmittance tel que (Eq. 3-1) :

$$T = \frac{I}{I_o} = 10^{-A} = 10^{-\alpha \cdot l_o} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Avec I_o l'intensité du rayon lumineux incident, I l'intensité à la sortie de l'échantillon, A l'absorbance et α le coefficient d'absorption (en m^{-1}). La loi de Beer-Lambert permet alors de détailler l'expression de l'absorbance telle que décrite à l'équation Eq. 3-2 avec c la concentration de l'espèce considérée et ϵ le coefficient d'extinction molaire (en $\text{ml.g}^{-1}.\text{m}^{-1}$). Afin que cette identité soit valide, nous devons nous assurer au cours de nos mesures que le rayon lumineux sera monochromatique et que le milieu utilisé sera homogène, non diffusif et inerte.

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot l_o \quad \text{Eq. 3-2}$$

Un des intérêts de la loi de Beer-Lambert est que la contribution des différentes composantes du mélange étudié sont additives. En connaissant le coefficient d'extinction molaire des différents fluides porteurs utilisés, il sera donc possible de soustraire leur contribution du spectre d'absorption et de nous concentrer uniquement sur la concentration des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Le coefficient d'extinction molaire ϵ dépend de la longueur d'onde utilisée et est caractéristique de l'entité chimique étudiée. C'est sa valeur que nous allons maintenant chercher à déterminer expérimentalement en effectuant un balayage spectroscopique sur un échantillon de concentration donnée connu afin de l'utiliser comme étalon pour le reste de nos mesures. Dans le cadre de nos mesures, la longueur l_o du trajet parcouru par la lumière est de 1 cm.

3.1.3 Concentration : conventions

Différentes conventions seront utilisées lors de la caractérisation de la quantité de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ présentes en solution. Nous définirons ainsi la densité en terme de concentration massique et volumique respectivement notées %W et %V. La concentration massique sera exprimée en gramme de nanoparticules par 100 millilitres de solution (g/100ml). Il sera possible d'effectuer une conversion en concentration volumique en considérant que la masse volumique de l' $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ massif donnée dans la littérature est estimée à 1450g/100ml. La fraction effective de particules en solution sera cependant plus élevée car celle-ci inclura la contribution de la couche de polymères enrobant les nanoparticules et prévenant leur agglomération [103].

3.2 Propriétés rhéologiques

Dans le cadre de notre étude (CHAPITRE 4), nous verrons notamment comment l'utilisation de surfactants dans les fluides porteurs sélectionnés permettra la mise en suspension stable de grandes concentrations de dispersions de nanoparticules. Cette présence de surfactant ainsi que de nanoparticules en solution aura cependant une influence sur les propriétés rhéologiques que nous allons devoir quantifier. En effet, afin de permettre l'éjection de microgouttes monodispersées nous avons vu au CHAPITRE 2 que le contrôle de la tension de surface ainsi que de la viscosité des fluides éjectés était d'une importance primordiale.

3.2.1 Mesure et modélisation de la viscosité

La viscosité de nos encres a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre rotatif Anton Paar MCR301 [104] en appliquant une contrainte de cisaillement dans le fluide. Le rapport entre le couple de rotation et la vitesse de rotation permet, à une constante près que nous pourrions retrouver expérimentalement, de remonter à la valeur de la viscosité dynamique. Le taux de cisaillement correspondra au nombre de rotations par secondes effectuées par la géométrie plongée dans le fluide à analyser. Dans le cas d'un fluide Newtonien, la valeur de la viscosité mesurée sera indépendante du taux de cisaillement appliqué.

Les méthodes d'analyse du comportement rhéologique des encres constituées de nanoparticules en suspension pour des applications d'interconnexion électronique ont déjà été couvertes extensivement dans la littérature [105–107]. Dans un premier temps nous allons chercher à déterminer le comportement de la viscosité dynamique relative η_r de nos encres en fonction de leur concentration en nanoparticules ainsi qu'en surfactant. La viscosité dynamique relative est ici définie, pour le cas des suspensions, comme la normalisation de la viscosité dynamique de l'encre η_s sur celle du liquide Newtonien η_o . Nous allons voir que la modélisation du comportement de la viscosité en fonction de la concentration en nanoparticules permettra notamment d'anticiper la concentration solide maximale admissible en suspension.

La première description théorique de ce problème a été dérivée par Einstein en 1906 par l'analyse de l'hydrodynamique autour d'une sphère isolée qui nous donne l'expression suivante (Eq. 3-3) :

$$\eta_r = (1 + [\eta] \cdot \phi) \quad \text{Eq. 3-3}$$

avec ϕ la concentration volumique des particules et $[\eta]$ le coefficient d'Einstein correspondant à la viscosité intrinsèque du fluide étudié. Ce facteur de forme dépend essentiellement de la nature du fluide et est généralement pris égal à 2,5. Cette relation linéaire n'est cependant valide que pour de faibles concentrations de nanoparticules en suspension. Afin d'affiner ce modèle, il est possible d'utiliser les recherches empiriques publiées au cours des dernières années. Les travaux réalisés par Senapati & al [108] permettent d'isoler les deux meilleurs candidats pour la suite de notre étude, à savoir le modèle de Mooney (Eq. 3-4) et celui de Krieger-Dougherty (Eq. 3-5) :

$$\eta_r = \exp\left(\frac{[\eta] \cdot \phi}{1 - K \cdot \phi}\right) \quad \text{Eq. 3-4}$$

$$\eta_r = \left(1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)\right)^{-[\eta] \cdot \phi_m} \quad \text{Eq. 3-5}$$

avec ϕ_m la concentration volumique d'empilement maximal et K le facteur d'encombrement tel que $K = 1/\phi_m$. ϕ_m correspond à la quantité maximale de nanoparticules admissibles en solution. Au-delà de cette concentration la viscosité de notre encre tend vers l'infini. La valeur de $[\eta]$ pour une suspension colloïdale de particules sphériques identiques est de 2,5 et une déviation de la valeur observée permettra notamment d'identifier la présence d'agglomération de particules ainsi qu'une dispersion dans leur taille. La présence de surfactant pourra notamment expliquer un tel écart comme nous allons le voir au CHAPITRE 4.

Les équations de Mooney et Krieger ci-dessus nous donnent une approximation rhéologique raisonnable pour une suspension colloïdale de particules sphériques identiques. Une linéarisation de ces équations et des interpolations permet de retrouver les valeurs de ϕ_m , $[\eta]$ et K respectivement.

3.2.2 Mesure de la tension de surface

Nous allons maintenant étudier comment la concentration de nanoparticules en suspension dans le fluide porteur ainsi que la présence de surfactant affectent la tension de surface effective gaz/liquide de ce dernier. La littérature recense un grand nombre de méthodes permettant de

réaliser des mesures de la tension de surface de liquides contenant des dispersions de nanoparticules. Parmi celles-ci nous pouvons notamment citer les travaux bibliographiques de Kwok & Neumann [109] sur la mesure des angles de contacts et leur interprétation ainsi que les travaux de Yeow & al [110] sur l'étude du profil de gouttes pendantes. Aucune de ces techniques expérimentales couramment utilisées n'étant disponible pour notre projet, nous avons choisi de développer notre propre méthode en nous inspirant des travaux réalisés par Vafei & al [111] en 2009 sur l'analyse du profil des microgouttes au repos sur la surface d'un substrat donné.

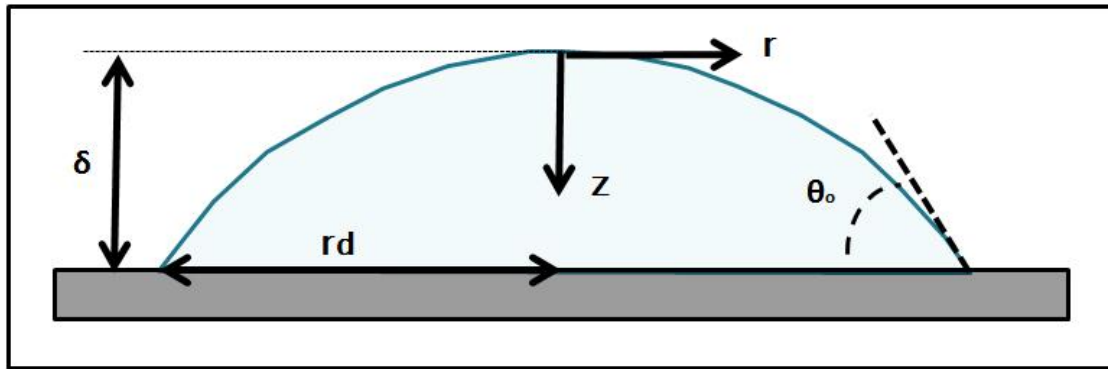


Figure 3-3 : Représentation schématique d'une microgoutte au repos sur une surface. Adapté de [111]

Dans cette étude, afin de déterminer la tension de surface liquide/gaz, les auteurs résolvent l'équation de Laplace-Young (Eq. 3-6) pour des conditions frontières et un profil de goutte donné. Cette dernière est utilisée pour décrire le mécanisme d'équilibre entre deux fluides, ici l'air et le liquide porteur, séparés par une interface. Mathématiquement, l'équation de Laplace-Young nous dit que la différence de pression ΔP le long de l'interface est égale au produit sa courbure (R_1 et R_2) multipliée par la valeur de la tension de surface liquide/gaz γ_{gl} .

$$\Delta P = \gamma_{gl} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. 3-6}$$

En sélectionnant l'origine des axes alignés sur le sommet de la goutte au repos (voir Figure 3-3), la valeur de ΔP pourra s'écrire sous la forme d'une somme entre la pression hydrostatique et la pression au sommet en n'importe quelle valeur de z . Avec R_o , le rayon de courbure au sommet, on a ainsi (Eq. 3-7) :

$$\Delta P = \rho g z + \frac{2\gamma_{gl}}{R_o} \quad \text{Eq. 3-7}$$

Contrairement au travail réalisé par Vafei & al, la fraction de particules en volume utilisée dépassera largement les 0,3%. Nous ne pourrions donc pas supposer que la densité du fluide est constante. En utilisant la définition du rayon de courbure et en combinant les équations Eq. 3-6 et Eq. 3-7, on obtient l'équation de Laplace-Young suivante (Eq. 3-8) :

$$\frac{\frac{d^2 z}{dr^2}}{\left(1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{\frac{dz}{dr}}{r \left(1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right)^{1/2}} = \frac{2}{R_o} + \frac{\rho g z}{\gamma_{gl}} \quad \text{Eq. 3-8}$$

Cette équation différentielle sera résolue numériquement à l'aide de MATLAB en utilisant une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 au travers de la fonction ODE45 du logiciel avec, comme conditions initiales, $dz(0)/dr = 0$ et $z(0) = 0$. La valeur de R_o pour chaque goutte sera déterminée en effectuant une moyenne du rayon de courbure en $r = 0$ pour une série de points adjacents. Le profil de la goutte en fonction de r ainsi obtenu sera comparé à sa valeur expérimentale et nous pourrions réaliser un ajustement de courbe (best fit) afin d'extraire la valeur de la tension de surface liquide/gaz γ_{gl} . Une illustration du procédé est donnée à la Figure 3-4. À partir du profil (a) de la goutte au repos on extrait les coordonnées du profil (b) sur lequel on cherche à ajuster le modèle de Laplace-Young (c) pour minimiser l'écart et obtenir la valeur de la tension de surface effective (d).

Une difficulté technique résidera ici dans la nécessité de déposer des microgouttes de diamètre suffisamment réduit pour que ces dernières gardent leur forme sphérique. Dans ses travaux J. Berthier [86] détermine cette grandeur qu'il dénomme "longueur capillaire". Au-delà de cette valeur, la pression hydrostatique deviendra supérieure à la pression de Laplace et on assistera à l'écrasement progressif du profil de la goutte lors de son étalement. Afin de respecter les conditions de validité de l'équation de Laplace-Young (Eq. 3-8), la littérature suggère de ne pas dépasser un diamètre de 2 millimètres sur la surface du substrat [112]. Pour respecter cette condition, nous avons choisi d'utiliser un appareil de mesure d'angle à caméra latérale de marque VCA Optima XE afin de minimiser les erreurs de mesure.

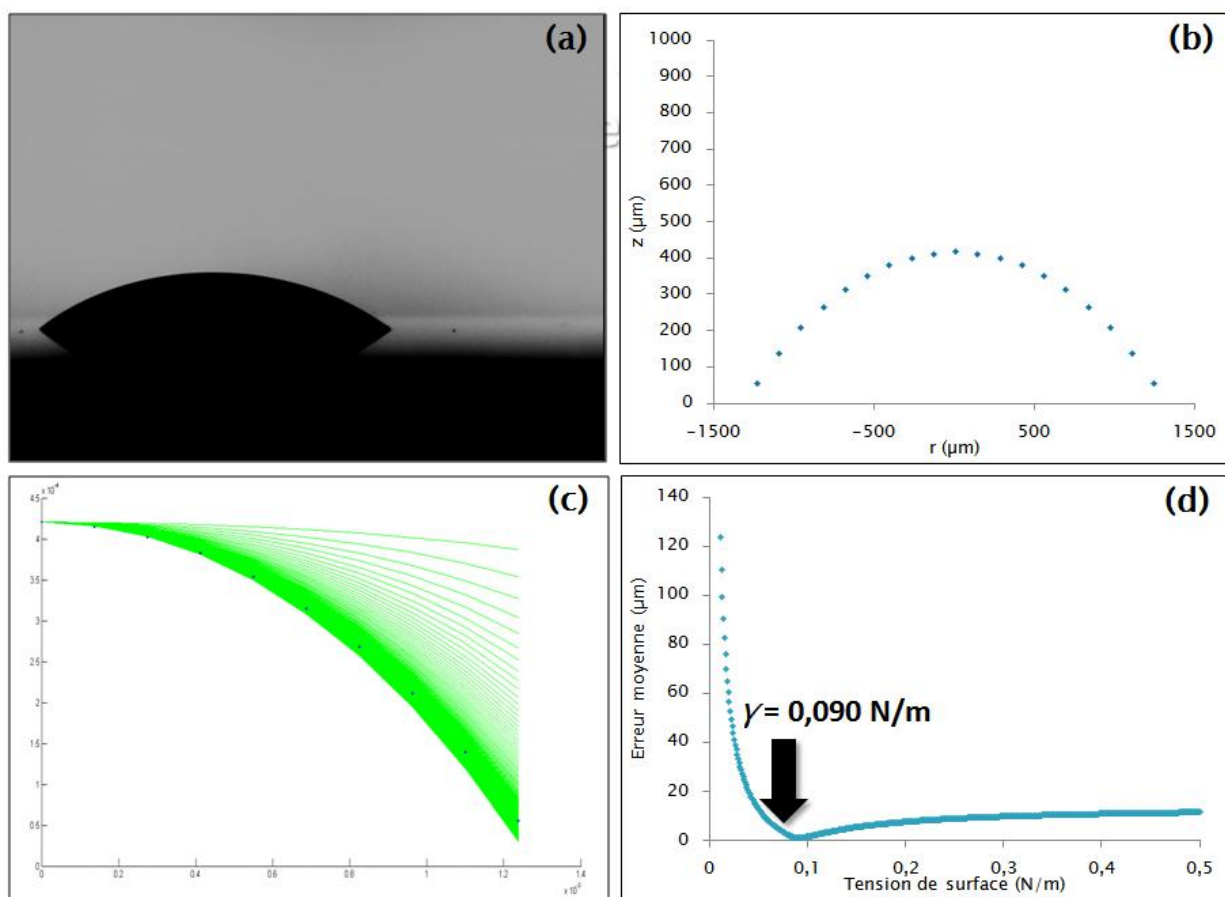


Figure 3-4 : Estimation de la tension de surface par fitting (ajustement) du profil des gouttes.

Données expérimentales pour une encre contenant 11,18 % volumique de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension dans de l'isopropanol.

L'utilisation d'un substrat de haute énergie de surface comme le silicium [113] permettra également d'obtenir des angles d'Young au point triple plus grand et des profils de gouttes mieux découpés permettant de faciliter nos mesures. Une attention particulière devra finalement être portée sur l'état de propreté et de rugosité des surfaces utilisées lors de nos mesures. Berthier & Silberzan [114] ont notamment montré que des défauts de petite taille peuvent rapidement avoir une influence quantifiable sur le résultat de mesure des angles de contact au point triple. La mesure des données pour les différentes encres, leur interprétation ainsi que l'évaluation des incertitudes sur les mesures seront données au CHAPITRE 4.

3.3 Mesure des propriétés des gouttes éjectées

La taille et la vitesse des microgouttes en chute libre après leur éjection sera évaluée à l'aide d'une caméra Microdrop MD-O-539-20 contenant un capteur CCD monochrome de 742 par 756 pixels avec un objectif de 20mm possédant un grandissement de 10x pour un champ de vision de 1,11 par 1,5 mm. Les images extraites par le logiciel Autodrop ont une résolution de 8 bit en niveau de gris avec des valeurs variant de 0 à 255. L'utilisation d'une LED comme stroboscope à une fréquence de 10 Hz avec des longueurs d'impulsion variables nous permettra de figer le mouvement du train gouttes pendant leur parcours devant le champ de vision de la caméra en apparaissant comme des points noirs sur un fond lumineux. Pendant leur passage dans le champ de vision, la taille des microgouttes pourra donc être analysée par étalonnage préalable effectué en comparant des distances données avec des mesures obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage sur une distance de $150 \pm 1 \mu\text{m}$. La configuration utilisée au cours de notre étude donnera une taille de $3,06 \pm 0,08 \mu\text{m}$ par $2,11 \pm 0,04 \mu\text{m}$ pour les pixels observés lors du traitement d'image. Les gouttes passant à la distance focale de la lentille seront directement imagées sur le capteur CCD et, dans cet arrangement, une image d'environ $4 \pm 0,5$ par $5 \pm 0,5$ pixel nous donnera une goutte de $11,4 \pm 2,6 \mu\text{m}$ de diamètre tel qu'illustré à la Figure 3-5. L'incertitude associée à cette mesure est élevée (22,5%) et il sera possible de la réduire en effectuant plusieurs relevés dans les mêmes conditions expérimentales.

Dans le cas des mesures stroboscopiques, chaque image prise est constitué de la superposition de plusieurs centaines de microgouttes. Les mesures réalisées sur la vitesse et le diamètre représenteront donc une moyenne qui tiendra compte de plusieurs centaines de gouttes. Le résultat obtenu à la Figure 3-5 correspond à un cas limite de nos observations. En effet, la plupart des gouttes produites et analysées au cours de notre étude possèdent un diamètre variant entre 40 et 50 μm . En dessous de cette valeur il sera possible de se rendre compte par calcul de propagation des incertitudes sur nos mesures que l'obtention de résultats fiables deviendra difficile. Nous verrons au CHAPITRE 5 que les seules occurrences de productions de microgouttes d'un diamètre inférieur à 30 μm concernent les gouttes satellites et certains cas particuliers de solvants. Dans cette perspective, il existe plusieurs techniques permettant de déterminer avec une plus grande précision la taille des microgouttes de fluide de faible diamètre après leur éjection au niveau de la tête d'impression. Parmi celles-ci, dans le cas d'un large

échantillon de mesure, Lee & al [115] suggèrent notamment l'utilisation de la vélocité terminale en chute libre ou de l'amplitude du mouvement Brownien. Les auteurs ont montré qu'il est également possible de déterminer optiquement le diamètre individuel des gouttes à l'aide d'un capteur CCD en effectuant un ajustement de courbe (*best fit*) en prenant en compte la fonction d'étalement du système optique utilisé pour obtenir une précision de l'ordre de 1% sans avoir besoin de calibration. Nous avons cependant choisi de laisser cette méthode de côté.

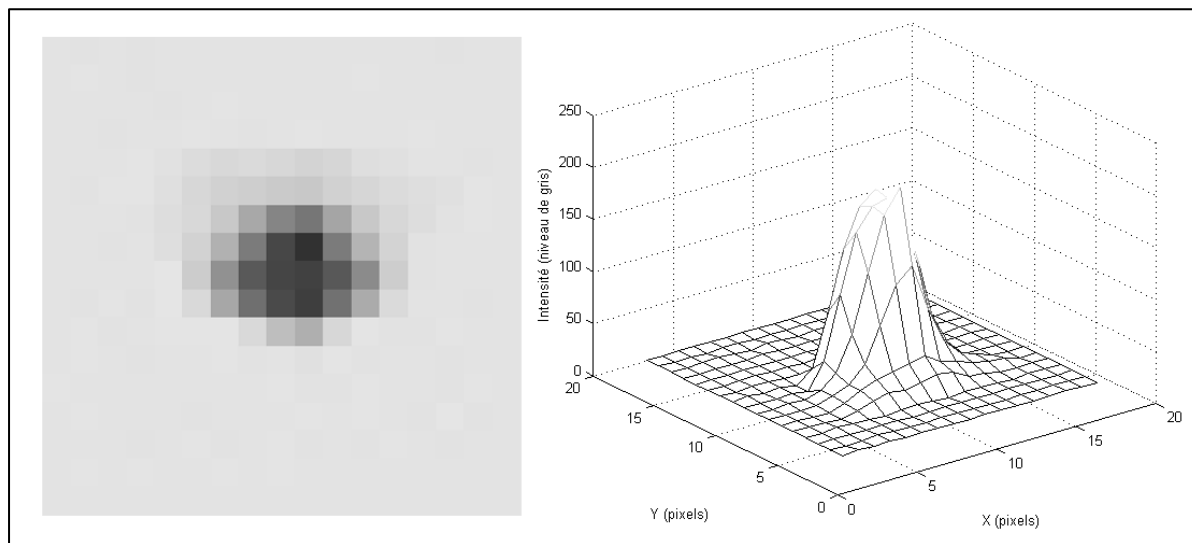


Figure 3-5 : Image d'une goutte de $11,4 \pm 2,6 \mu\text{m}$ de diamètre.

Alternativement, pour les gouttes de petite taille, nous avons vu au CHAPITRE 2.3.2 qu'il est possible d'obtenir une estimation quantitative de leur diamètre en utilisant le profil de leur étalement sur une surface donnée. Afin d'obtenir des mesures fiables avec cette technique, nous devons connaître les propriétés rhéologiques du fluide analysé ainsi de l'état de rugosité de la surface utilisée. Nous verrons au CHAPITRE 6 comment cette technique se révélera utile lorsque nous chercherons à vérifier nos prédictions sur le mouvement Brownien et l'amplitude de déviation de gouttes satellites pendant leur chute.

Finalement, en faisant varier la longueur de l'impulsion envoyées aux LED, il sera également possible de prendre des images des gouttes à différentes positions pendant leur chute. En connaissant la valeur du délai ajouté entre deux positions, il sera alors possible de calculer la vitesse de la goutte à un instant donné ainsi de déterminer la vitesse d'éjection en prenant des points situés proche de la tête d'impression. Ces dernières seront réalisées sur une zone de 400

μm après la sortie de la tête d'impression pour éviter de comptabiliser la décélération des microgouttes après leur éjection.

3.4 Design et découpage des trous d'interconnexion

Le design des trous d'interconnexion a été sélectionné afin de correspondre aux exigences du projet qui impliquait l'utilisation de vias étroits et profonds de rapports d'aspect 1:5 ($50\ \mu\text{m}$ de diamètre par $250\ \mu\text{m}$ de profondeur). Les vias ont été réalisés par Teledyne-Dalsa sur leurs lignes de production dans des substrats de Silicium après revêtement d'une photorésine, exposition à l'aide du masque présenté à la Figure 3-6, développement et gravure DRIE. Les vias ont ensuite été découpés puis recouverts d'un oxyde thermique (isolant) ainsi que d'une mince couche métallique de Ni-Pd/Al-Cu ajoutée pour faciliter l'adhérence de l'alliage de remplissage. La rugosité crête à crête et la tolérance des murs réentrants ont été choisies afin de permettre d'obtenir une adhérence suffisante des composés déposés sur les parois.

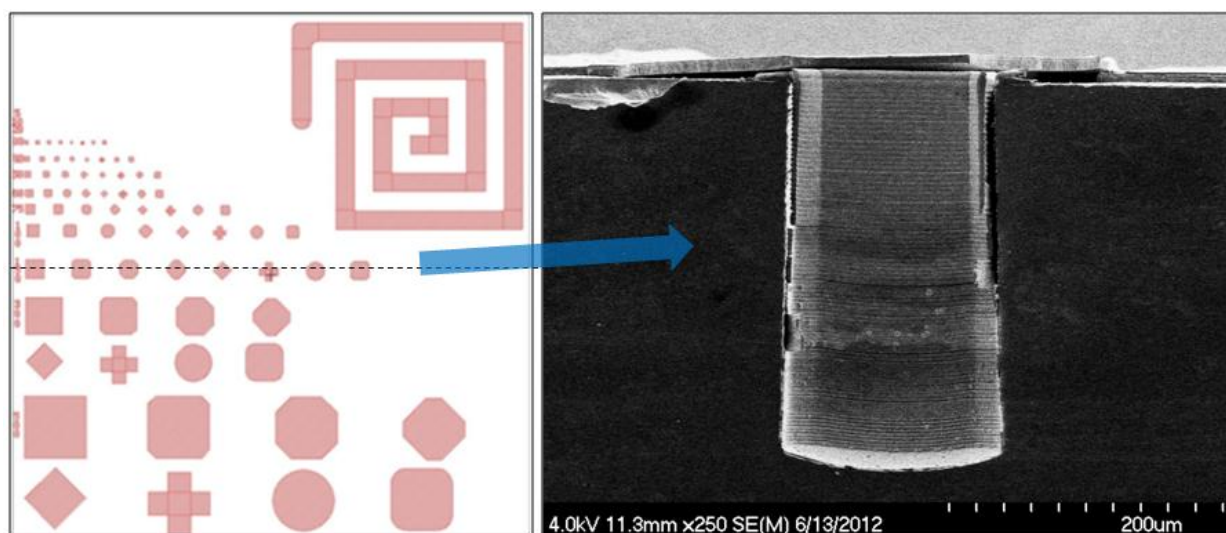


Figure 3-6 : Modèle du masque de gravure utilisé (gauche) et vue en coupe d'un TSV vide après découpage réalisé à l'aide de la Scie du LMF (droite)

L'observation des dépôts sera réalisée après sciage du substrat par une lame de $200\ \mu\text{m}$. Cette opération délicate nécessitera une bonne adhérence entre les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ et les parois des TSVs. Pour cette raison nous devons nous assurer d'effectuer un recuit préalable de l'alliage de remplissage. Des techniques de clivage ont également été envisagées pour permettre

la séparation des trous d'interconnexion. Finalement, l'analyse de la forme des dépôts sera réalisée par microscopie électronique à balayage comme illustré à la Figure 3-6.

3.5 Recuit sous atmosphère contrôlée : AuSn et Sn

Le recuit est notamment nécessaire pour les analyses de dépôts, mais également dans le but de former des connecteurs au sein des TSVs à partir des nanoparticules pour former un chemin par frittage pour permettre la conduction d'un courant électrique. Le frittage est ici défini comme le processus d'interdiffusion relié à l'utilisation de poudre de nanoparticules distinctes qui auront tendance à former des joints de soudure à des températures inférieures à leur point de fusion.

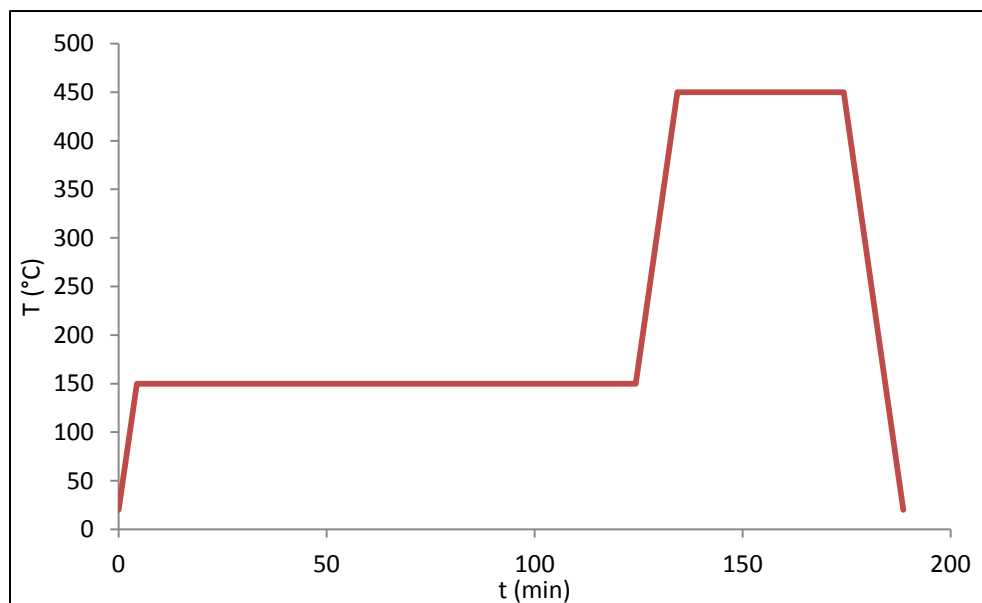


Figure 3-7 : Profil du recuit sous atmosphère contrôlée

Pour le recuit des alliages de remplissage au sein des TSVs on utilise généralement un four permettant la régulation précise, sous atmosphère contrôlée, de l'évolution de la température en fonction du temps comme illustré à la Figure 3-7. On utilisera une rampe prédéterminée afin d'atteindre un premier palier d'activation où la température sera stabilisée pour permettre la réduction des différents oxydes métalliques présents au sein de nos alliages. Il sera ensuite possible d'augmenter la température de nouveau afin de dépasser le point de fusion des alliages utilisés pendant un temps donné avant de la diminuer progressivement. L'adhésion avec les parois sera le résultat de la réaction entre les composés intermétalliques formés lors de la fusion et la couche mince métallique de Ni-Pd/Al-Cu. Une fois l'alliage à l'état liquide, on s'attend également

à ce que la forme du dépôt dans les trous d'interconnexion soit modifiée lorsque cette dernière cherchera à retourner vers une forme thermodynamiquement stable.

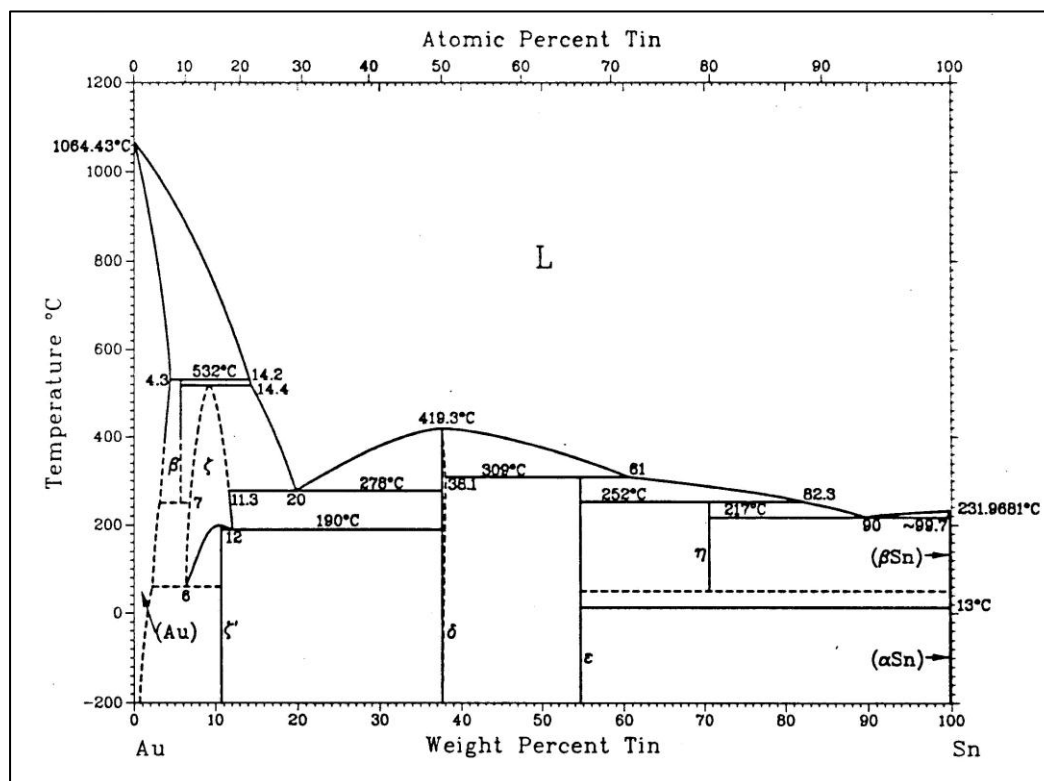


Figure 3-8 : Diagramme de phase de l'alliage Au-Sn

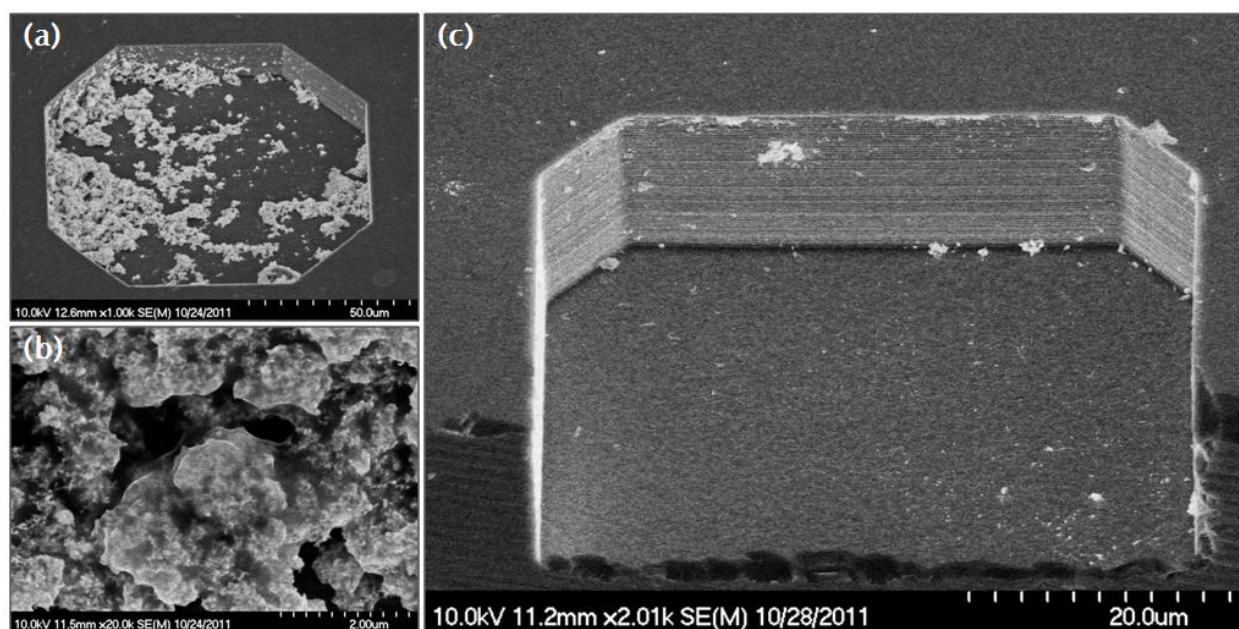


Figure 3-9 : TSVs en vue à angle de 45° avec dépôt de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ après recuit à 340°C

Le premier lot de nanoparticules était constitué d'un alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à l'eutectique 20% massique d'étain commandé chez SDC dont la température de fusion à l'eutectique est de 280°C et dont le diagramme de phase est présenté à la Figure 3-8. Un mélange initial non homogène ainsi que les nombreux changements de phases lors de l'augmentation de la température nous ont empêchés d'observer suffisamment de frittage dans cet alliage pour permettre l'adhérence dans les TSVs. Comme souligné dans la littérature [116], une variation de l'ordre de 1% de la composition l'alliage de AuSn vers la région riche en or entrainera une augmentation de la température de fusion de l'ordre de 30°C , rendant l'alliage inutilisable. En effet l'alliage $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à température ambiante sera composé de deux phases, respectivement de Au_5Sn (66% massique) et de AuSn (34% massique) qui subiront des transitions à 190°C et 280°C . L'absence de frittage de l'alliage pendant le recuit entraine alors l'impossibilité d'effectuer une découpe ou un clivage des trous d'interconnexion sans perte afin d'observer le profil de nos dépôts. La conséquence de ce problème expérimental est illustrée à la Figure 3-9 par des images obtenues par microscopie électronique à balayage avec (a) des particules déposées au fond d'un TSV, (b) un agrandissement de la zone de recuit et (c) de profil d'un TSVs rempli après découpage à la scie.

Ces problèmes rencontrés avec les nanoparticules de AuSn de composition non homogène pendant les étapes de recuit nous ont poussés à sélectionner un autre alliage de nanoparticules afin pouvoir compléter notre étude et tout spécialement permettre une adhérence après recuit pour éviter les pertes pendant les opérations de découpage. Après la lecture des travaux de Jo & al [117], notre choix s'est porté sur des nanoparticules d'étain (Sn) d'un diamètre inhomogène inférieur à 100 nm possédant une température de fusion de 232°C . Afin de mettre ces nouvelles particules en suspension nous utiliserons la même méthode que pour l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ développée au CHAPITRE 4 en utilisant un surfactant (PVP) dont l'impact sur la conductivité a été extensivement étudié par Koniger & al [118]. Le recuit a été effectué sous une atmosphère réductrice de H_2N_2 avec un premier palier à 150°C pendant 120 minutes puis un second palier à 450°C pendant 40 minutes tel que suggéré par Varela & al [119]. Le premier palier a pour objectif d'éliminer la présence d'oxyde d'étain tandis que le second permet de bruler le surfactant (dégradation à 130°C et auto-ignition à 420°C) ainsi que d'entraîner une fusion des nanoparticules d'étain (point de fusion à 231°C). Les rampes de température sont de $30^{\circ}\text{C}/\text{minute}$.

CHAPITRE 4 MISE EN SUSPENSION DES NANOPARTICULES

Le premier défi technique de ce mémoire consistait à mettre en suspension les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans le fluide porteur. De nombreux indices relevés dans la littérature [120–123] tendent à indiquer que le Polyvinylpyrrolidone (PVP) permettrait d'obtenir des suspensions colloïdales stables de nanoparticules pouvant aller jusqu'à une concentration de 40% en volume. Nous nous attendons cependant à ce que la présence d'un polymère en solution affecte les propriétés rhéologiques du fluide à imprimer et rende difficile son éjection au niveau de la tête d'impression. La présence résiduelle de PVP au moment du recuit dans les TSVs aura également un impact sur la conductance des joints d'interconnexion.

Le but de ce chapitre est de produire une sélection d'encre contenant des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à différentes concentrations. Dans un premier temps nous effectuerons une revue du processus de sélection des fluides porteurs. Nous chercherons ensuite à déterminer comment maximiser la quantité de nanoparticules en suspension tout en minimisant la concentration résiduelle en surfactant (PVP). Nous détaillerons enfin l'impact de la présence de nanoparticules et de PVP en solution sur les propriétés rhéologiques du fluide avant de caractériser la sélection d'encre produites.

4.1 Critères de sélection des fluides porteurs

Les fluides utilisables dans le cadre de ce travail devront répondre à un certain nombre de critères imposés par les contraintes technologiques pour permettre leur éjection au niveau de la tête d'impression. Ils seront sélectionnés pour leur capacité à permettre le placement de nanoparticules à des endroits précis sur la surface des substrats. En regard des exigences détaillées au CHAPITRE 2 sur les propriétés rhéologiques, il est possible d'établir en accord avec la littérature [5] un cahier des charges des fluides porteurs utilisables à température ambiante pour une tête d'impression de 50 μm de diamètre d'ouverture :

- Une viscosité comprise entre 1 et 30 cP. Elle devra être assez élevée pour permettre la création de monogouttes et assez faible pour permettre leur éjection au niveau de la tête d'impression.

- Une tension de surface comprise entre 20 et 60 mJ.m⁻². Elle devra être assez élevée pour empêcher le débordement de la tête par capillarité et assez faible pour permettre un mouillage suffisant afin de limiter l'ingestion de bulles d'air.
- Une solubilité de l'oxygène en solution suffisamment faible pour limiter l'oxydation des nanoparticules que nous souhaitons disperser.
- Une pression de vapeur suffisamment élevée pour permettre une évaporation rapide au sein des TSVs et suffisamment faible pour limiter l'évaporation au niveau de la tête d'impression entre les opérations de dépôts. En présence de nanoparticules en solution, ce critère deviendra particulièrement critique pour empêcher des obstructions.
- Une compatibilité chimique avec les composantes du système d'impression.

Nous avons sélectionné 6 solvants répondant à ces critères : l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol, le toluène, l'éthylène glycol et l'eau. Leurs propriétés sont consignées au Tableau 4-1 avec η la viscosité du fluide, ρ la densité du fluide, σ la tension de surface du fluide, P_v la pression de vapeur du fluide, v_s la vitesse du son dans le fluide, We le nombre de Weber, Re le nombre de Reynolds et Z l'inverse du nombre d'Ohnesorge du fluide. Toutes ces valeurs sont issues de la littérature pour une température de 20°C et à pression ambiante [124]. We , Re et Z ont été calculés à partir des propriétés rhéologiques des fluides respectifs en supposant une vitesse d'éjection de 1 m.s⁻¹ et une longueur caractéristique correspondant au diamètre de l'orifice d'éjection, soit 50 μ m.

Tableau 4-1 : Propriétés des fluides porteurs

	η (Pa.s)	ρ (kg/m ³)	γ (J/m ²)	P_v (Pa)	v_s (m/s)	We	Re	Z
Isopropanol	0,00204	783	0,0233	4400	1170	15,1	57,6	14,8
Éthanol	0,00107	787	0,022	5830	1207	16,1	110,3	27,5
Méthanol	0,00054	787	0,0221	13020	1076	16,0	218,6	54,6
Toluène	0,00056	865	0,0279	5400	1328	14,0	231,7	62,0
Éthylène Glycol	0,0161	1111	0,0484	500	1658	10,3	10,4	3,2
Eau	0,00089	999	0,0727	2300	1498	6,2	168,4	67,7

L'eau et l'éthylène glycol, qui avaient été retenus dans un premier temps, se sont révélés être trop difficile à éjecter avec la tête d'impression de 50 μm de diamètre et ne seront donc pas considérés comme fluides porteurs potentiels dans la suite de notre mémoire. La candidature du toluène sera également écartée en raison de sa non-compatibilité avec les procédés de microfabrication utilisés par Teledyne Dalsa. Finalement, l'utilisation d'un surfactant (PVP) pour la mise en suspension des nanoparticules permettra la prévention de l'oxydation de ces dernières et la solubilité de l'oxygène n'a donc pas été retenue comme critère de sélection.

L'état de l'art concernant la sélection de fluides porteurs pour la conception d'encre de nanoparticules imprimables consiste à tirer avantage d'une grande sélection de solvants miscibles pour nous permettre de disposer d'une grande plage de propriétés rhéologiques au moment de la mise en suspension [5]. L'éthylène glycol ajouté en faible quantité dans nos fluides porteurs viendra jouer un rôle important à ce stade de nos travaux. Comme nous le verrons au cours du CHAPITRE 6, l'utilisation de solvants mixtes permettra notamment de contrôler la vitesse d'évaporation des encres et limiter la présence du *coffee-ring-effect* dans les TSVs. En contrepartie, nous verrons au CHAPITRE 5 comment la présence de différentes phases en solution viendra affecter les propriétés de génération et d'éjection des microgouttes au niveau de la tête d'impression. Dans cette perspective nous disposons donc maintenant de trois solvants (isopropanol, éthanol, méthanol) dans lesquels nous évaluerons la possibilité de mettre les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension stable.

4.2 Analyse de la composition des encres : méthode spectroscopique

4.2.1 Étalonnage pour les nanoparticules

Les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à analyser étant dispersées dans de l'isopropanol nous avons préalablement dû effectuer une opération de lyophilisation en gelant le solvant et l'extrayant par sublimation sous vide. La quantité de poudre de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ extraite a été mesurée à l'aide d'une microbalance Mettler AE163 pour nous donner une masse de $0,4874 \pm 0,0001$ g avant d'être redispersée par sonication dans 15 ml d'isopropanol. Ce mélange est opaque et un grand nombre de dilutions seront ensuite nécessaires (160 dans le cas présent) pour pouvoir effectuer les mesures d'absorption spectroscopique. À partir du spectre d'absorption obtenu et connaissant, à une constante près, la concentration de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en solution il sera possible de

remonter à la valeur coefficient d'extinction molaire à l'aide de la loi de Beer-Lambert (Eq. 3-2). En répétant ces opérations 2 fois à partir de la lyophilisation, il sera possible de diminuer l'incertitude sur la valeur du coefficient d'extinction molaire ε en fonction de la longueur d'onde. Les résultats obtenus en soustrayant la contribution du fluide porteur ainsi que la moyenne arithmétique de ε , notée $\bar{\varepsilon}$, sont donnés à la Figure 4-1.

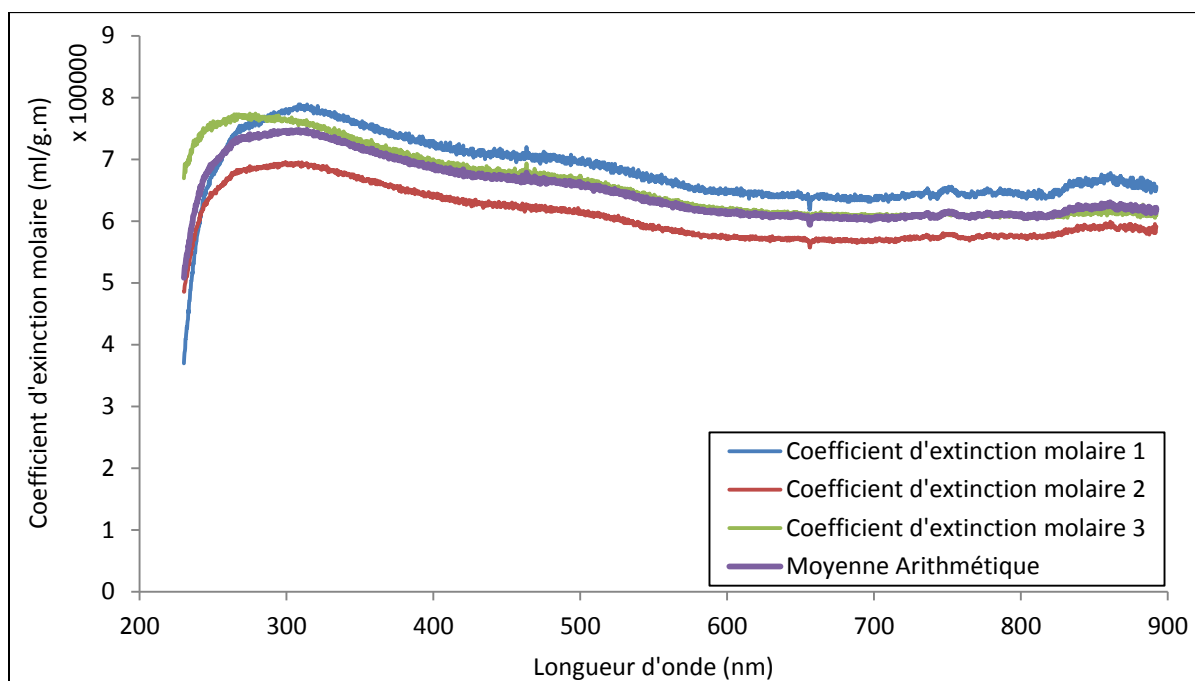


Figure 4-1 : Coefficients d'extinction molaire de nos particules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ pour 3 mesures indépendantes successives et leur moyenne arithmétique.

On note ici l'absence du pic de résonance plasmon aux alentours de 500 nm qu'on se serait attendu à obtenir avec la présence de nanoparticules d'or en solution. Ceci peut s'expliquer par une désactivation de l'excitation due aux interactions intermoléculaires en présence d'étain tel que décrit par Ghosh & Pal dans leurs travaux [125]. Nous verrons également à la section 3.1.4 que le surfactant utilisé (PVP) pour la mise en suspension des particules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ présentera un pic d'absorption aux alentours de 230 nm qui s'estompera rapidement au-delà de 400 nm pour des concentrations inférieures à 1g/100ml. Afin d'éviter de comptabiliser la présence de ce dernier dans nos futures mesures de concentrations de nanoparticules nous effectuerons notre calcul de $\bar{\varepsilon}$ sur la plage spectrale allant de 500 à 800 nm. On pourra déterminer l'incertitude à chaque valeur de λ , c'est-à-dire l'erreur de mesure moyenne, en calculant l'écart type de nos mesures tel que décrit à l'équation Eq. 4-1 avec N le nombre de mesures.

$$\Delta\epsilon(\lambda) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\epsilon_i(\lambda) - \bar{\epsilon}(\lambda))^2} \quad \text{Eq. 4-1}$$

4.2.2 Le cas particulier des surfactants

Dans le cadre de notre étude, un des principaux défis était d'obtenir une suspension colloïdale stable des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans différents types de fluides porteurs. Nous avons déterminé précédemment que ce problème sera résolu par l'utilisation d'un surfactant, le Polyvinylpyrrolidone (PVP). Cependant, nous verrons au CHAPITRE 5 que les surfactants possèdent à priori une forte influence sur les paramètres rhéologiques (tension de surface et viscosité) de nos encres et influenceront donc l'éjectabilité des solutions préparées. Nous avons montré à l'ANNEXE C que la présence de surfactant aura un impact non négligeable sur la conductivité de nos alliages après recuit. Il sera donc important de pouvoir quantifier cette concentration résiduelle en solution afin d'optimiser la diminution de sa présence et pouvoir mesurer l'impact de son utilisation sur la résistivité mesurée dans les trous d'interconnexion en fin de procédé. Même si l'utilisation d'une méthode spectroscopique offrait une voie prometteuse, nous allons maintenant voir comment cette dernière échouera à adresser ce problème pour des encres de forte concentration.

Dans un premier temps il est possible d'utiliser l'absorbance du PVP en fonction de la longueur d'onde pour caractériser une quantité donnée de surfactant dilué en solution en présence d'une faible quantité de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ comme montré à la Figure 4-2. En utilisant deux concentrations initiales de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ nous constatons la présence d'un pic d'absorption dans les UV dont la position est constante à 221,32 nm et dont la hauteur augmente de 0,3 (unités d'absorption). Le principe d'additivité des mesures de la loi de Beer-Lambert nous permet de mettre en corrélation cet accroissement avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en solution.

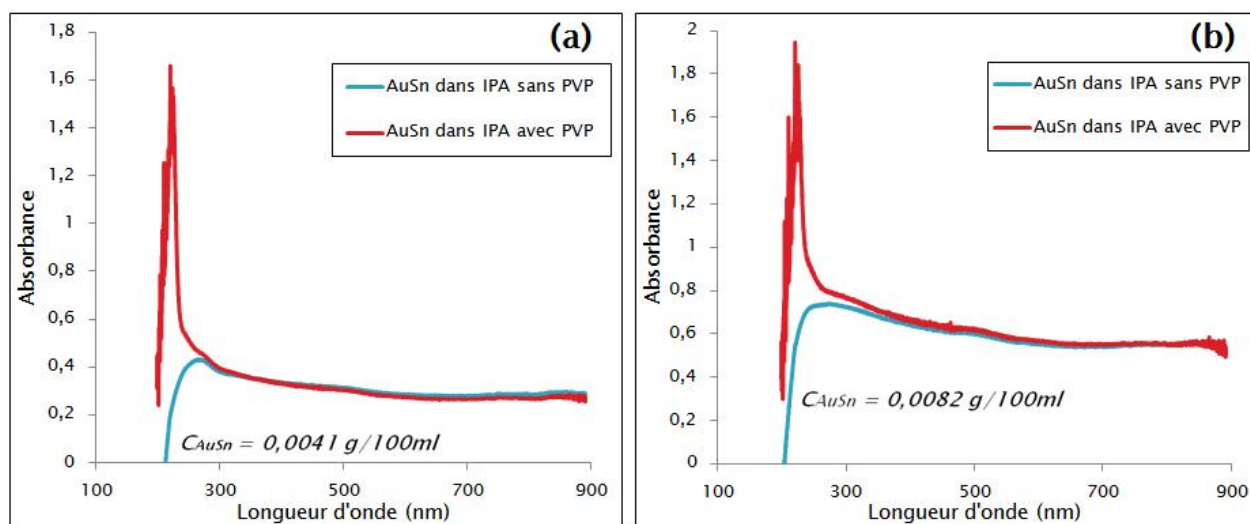


Figure 4-2 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour 1g/100ml de PVP dilué dans de l'IPA avec deux concentrations initiales différentes de nanoparticules (a) $C_{AuSn} = 0,0041 \text{ g/100ml}$ et (b) $C_{AuSn} = 0,0082 \text{ g/100ml}$.

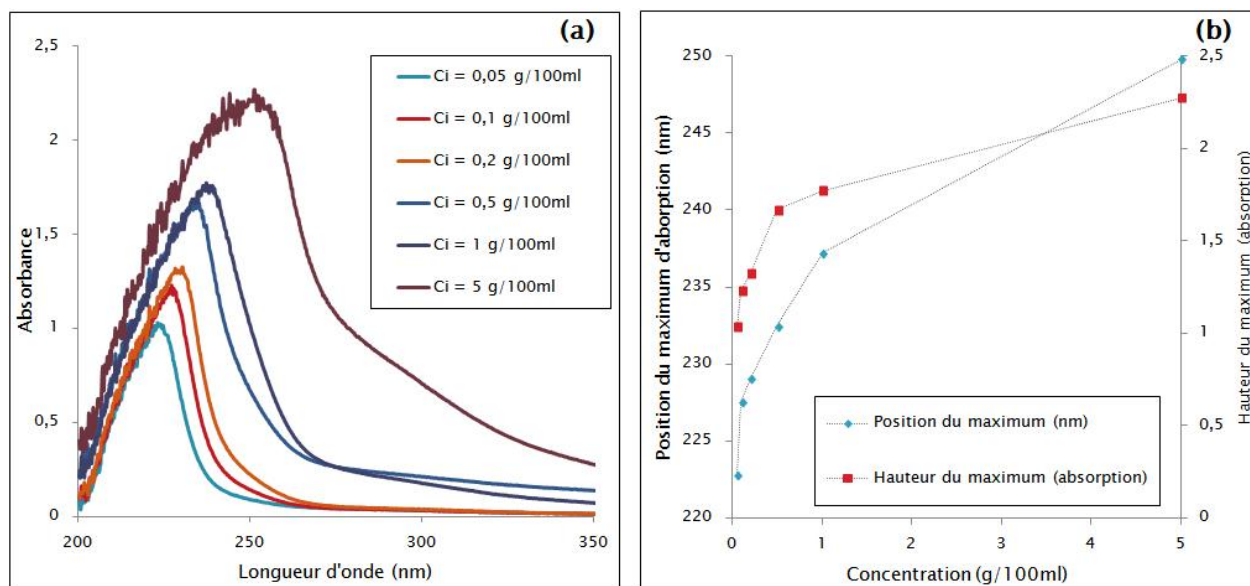


Figure 4-3 : (a) Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations de PVP dans une solution d'isopropanol et (b) déplacement et amplitude du pic d'absorption en fonction de la concentration en PVP

Dans un second temps, nous avons cherché à déterminer le comportement du pic d'absorption en fonction de la concentration en PVP dispersé dans une solution d'isopropanol. Notre résultat, donné à la Figure 4-3 (a), nous permet de constater que le pic d'absorption se décale avec

l'augmentation de la concentration de surfactant en solution. Ce déplacement, également noté dans les travaux de Mishra & Ram [126], est attribuable à la formation d'une structure de pelote compacte pouvant entraîner la formation des liaisons hydrogène avec le PVP. Il sera donc possible d'utiliser ce décalage pour estimer la concentration de PVP en solution en présence d'autres espèces à l'aide de l'étalonnage réalisé à la Figure 4-3 (b). L'avantage de cette méthode est qu'elle ne requière pas l'utilisation d'un étalon de mesure différent pour chaque encre contrairement à une mesure en amplitude. On note également que la hauteur du maximum d'absorption n'est pas directement proportionnelle à la concentration de PVP en solution et que donc ce surfactant n'obéit pas à la loi de Beer-Lambert.

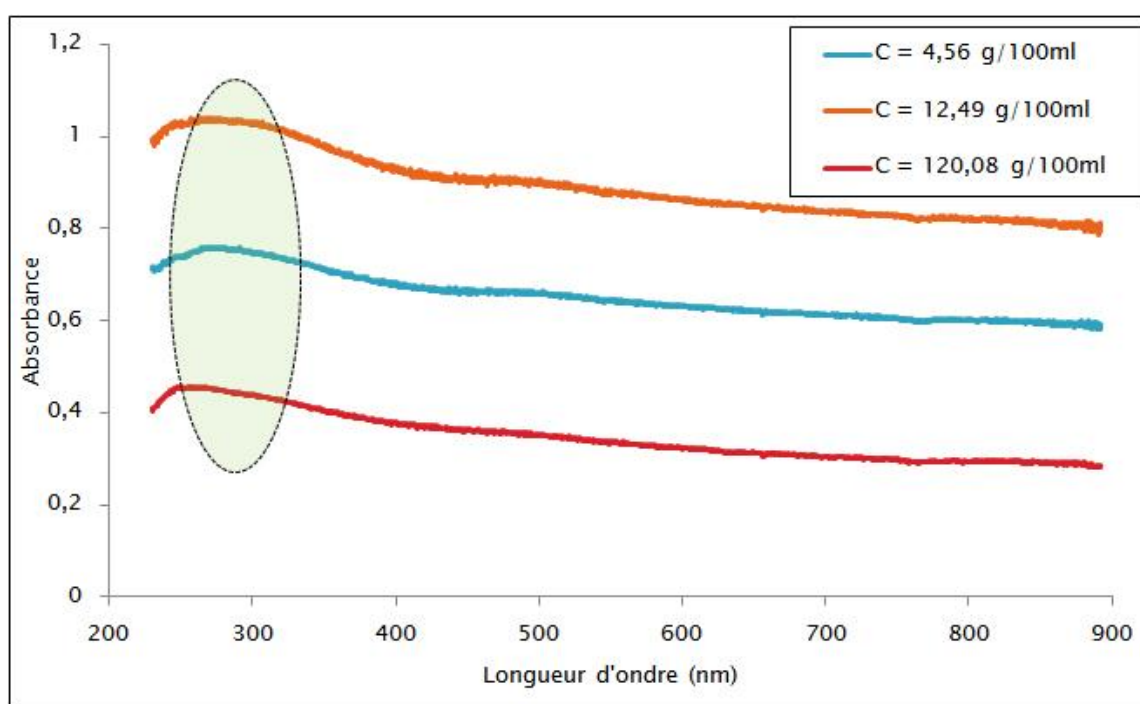


Figure 4-4 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des solutions d'isopropanol contenant un surfactant (PVP) et une certaine quantité de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ (respectivement 4,56 g/100ml, 12,49 g/100ml et 120,08 g/100ml)

La mise en application de cette méthode d'estimation de la concentration de surfactant en solution pour des encres de forte concentration en $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans un fluide porteur d'isopropanol s'est cependant révélée problématique comme nous pouvons le constater à la Figure 4-4. En effet, comme nous le verrons au CHAPITRE 4, on s'attend à avoir de faibles quantités résiduelles de surfactant en solution que l'étalonnage de la Figure 4-3 (b) nous permettrait de déterminer.

Cependant les encres ainsi préparées sont complètement opaques et un très grand nombre de dilutions seront nécessaires avant de pouvoir effectuer des mesures d'absorption. Dans la Figure 4-4, C_1 était dilué 200 fois, C_2 était dilué 400 fois et C_3 était dilué 10000 fois. Ces dilutions sont requises afin de rendre nos encres suffisamment “transparentes” pour permettre de déterminer le profil de leur absorbance. On constate qu'il est a priori difficile de déceler sur chacune de ces trois courbes la présence du pic d'absorption du PVP. Au cours de nos mesures, nous avons noté le même phénomène pour d'autres solvants que l'isopropanol (méthanol, éthanol, butanol, eau). Nous avons réalisé les mêmes mesures qu'à la Figure 4-4 pour un grand nombre d'encres de concentrations supérieures à 4,56 g/100ml sans jamais observer la présence du pic d'absorption du PVP. Dans l'état actuel de nos connaissances, une mesure quantitative dans ces conditions paraît alors impossible.

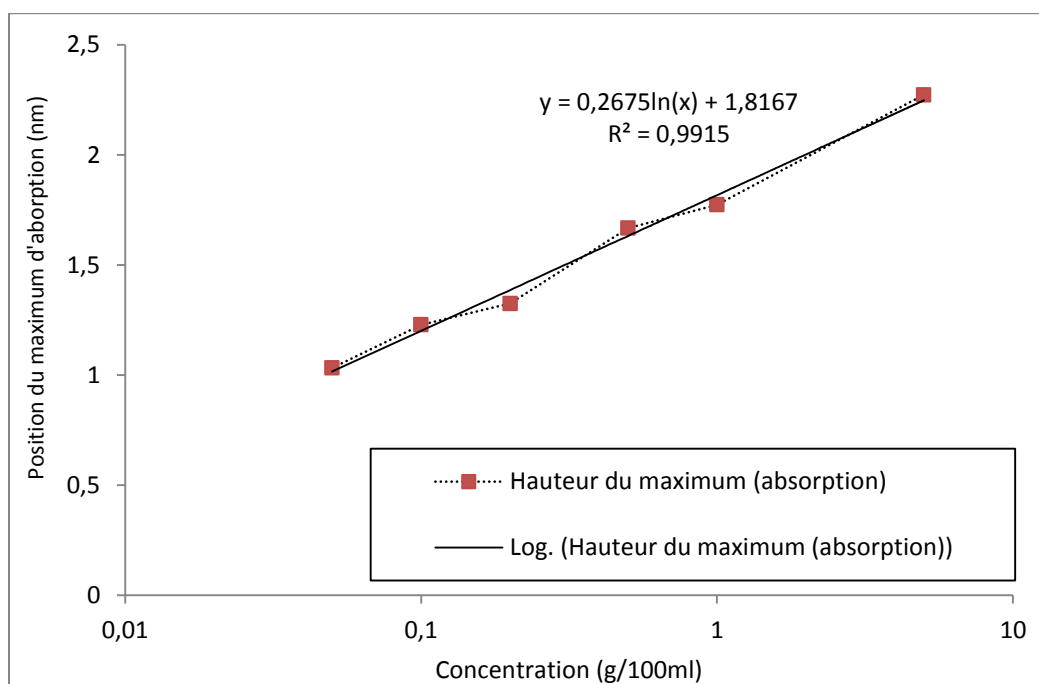


Figure 4-5 : Amplitude du pic d'absorption en fonction de la concentration en PVP

En pratique, il sera cependant envisageable d'estimer une limite supérieure de la quantité de PVP présente en solution en extrapolant le résultat de la Figure 4-3 (b) sur la valeur du maximum du pic d'absorption pour de très faibles concentrations de surfactant. En effet, en considérant les résultats de la Figure 4-4, on constate que l'apparition d'un pic de 0,01 (unités d'absorption) de haut suffirait à caractériser la présence de surfactant et donc sa concentration grâce à sa position en λ . Une transformation de la Figure 4-3 (b) à l'échelle logarithmique est donnée à la Figure 4-5

avec la loi de proportionnalité linéaire associée. En bonne approximation, pour une absorption de 0,01, la concentration projetée serait de 0,0012g/100ml. Dans le cas d'une dilution de 200 fois comme celle de la concentration C_1 à la Figure 4-4, cela veut dire que l'absence d'un pic nous indique de la concentration de PVP en solution devrait être inférieure à 0,24 g/100ml. Il sera possible d'appliquer cette même méthode d'estimation à toutes nos mesures d'absorption par la suite lorsque nous chercherons à caractériser la présence d'une faible quantité de surfactant en solution.

Nous venons de voir que la méthode spectroscopique développée à la section 3.1.2 ne permettra pas de caractériser la présence du PVP en solution pour des encres de forte concentration en nanoparticules, mais qu'il est cependant possible d'estimer une limite supérieure. Alternativement, nous verrons à l'ANNEXE C qu'il sera envisageable d'obtenir une estimation quantitative de la concentration de PVP résiduelle dans nos encres en mesurant leur conductance après recuit.

4.3 Comportement des nanoparticules en solution

Au cours de cette partie, nous chercherons expérimentalement à optimiser la mise en suspension des nanoparticules de $Au_{80}Sn_{20}$ dans les trois solvants sélectionnés précédemment. Comme mentionné au CHAPITRE 2 et 3, la mise en suspension des nanoparticules de $Au_{80}Sn_{20}$ dans le cadre de ce mémoire a été rendue possible en utilisant un surfactant, le polyvinylpyrrolidone (PVP) dispersé en solution. Cependant cette méthode n'a pas été la première envisagée et nous allons détailler dans un premier temps les défis reliés à l'utilisation initiale d'un slurry ainsi que nos premières pistes de résolution. Nous aborderons ensuite la recette développée pour permettre de maximiser l'efficacité du PVP en solution avant de détailler et de comparer ses résultats dans le cas de l'isopropanol, l'éthanol et du méthanol.

4.3.1 Problèmes liés aux poudres et pistes de résolution

La génération de microgouttes monodispersées est un processus complexe à réaliser en pratique. Les causes de malfonction sont extensivement recensées dans la littérature et notamment dans les travaux de E. Lee [5]. Comme nous l'avons mentionné au CHAPITRE 2, l'utilisation d'un slurry signifie travailler avec des amas de nanoparticules de forte densité qui auront tendance à sédimenter en laissant des débris lors de leur passage sur différentes surfaces et en venant

s'agglomérer au niveau de la tête d'impression en flocculant de façon spongieuse. Cette agglomération préférentielle s'explique notamment par l'accélération du fluide au niveau de la tête d'impression tel que simulé par Mousel & Marshall dans leurs travaux [127]. Un tel phénomène a été observé lors de nos essais de dépôt initiaux où un fluide transparent sortait de la tête d'impression contenant uniquement des traces de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Il existe donc un diamètre maximal d'amas de nanoparticules au-delà duquel il ne sera plus possible d'imprimer nos encres. Ce diamètre maximal, à la fois défini par l'ouverture des têtes d'impression, mais également par la nature du fluide utilisé et le délai de sédimentation par gravité des particules, est estimé dans un intervalle compris entre 0,1 et 1 μm .

Dans un premier temps il a été envisagé d'utiliser une agitation ultrasonique pour séparer les amas avant chaque série de dépôts. Le long délai requis pour la calibration et la stabilisation du système d'éjection a rendu cette méthode inefficace pour des concentrations $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ supérieures à $10^{-3}\text{g}/100\text{ml}$ dans des solutions d'isopropanol, d'éthanol et de méthanol. Au-delà de cette valeur, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer dans un délai inférieur à 1h en entraînant l'obstruction complète de la tête d'impression. Afin de prolonger cette fenêtre de temps il a notamment été envisagé de mettre en place une sonication continue au sein du réservoir Autodrop ou de séparer les nanoparticules par focalisation d'un faisceau laser. La première a été abandonnée pour des raisons techniques et la seconde en raison de sa propension à favoriser l'oxydation des nanoparticules d'étain présentes en solution.

D'autres pistes de stabilisation par des méthodes électrostatiques et stériques ont également été abordées au cours des travaux préalables réalisées au sein du groupe de recherche en physique et technologie des couches minces de l'École Polytechnique de Montréal. Parmi celles-ci, l'utilisation d'un surfactant s'est révélée être la seule méthode permettant de mettre en suspension des concentrations relativement élevées de nanoparticules $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans les trois solvants sélectionnés à la section 4.2.1. Cependant, comme nous le verrons à la section suivante, la très forte concentration de surfactants dispersés en solution afin de rendre possible cette suspension entraîne la modification des propriétés rhéologiques du fluide à éjecter, rendant ainsi prohibitif son utilisation dans le cadre de notre projet. Une revue exhaustive de la littérature nous a toutefois encouragés à poursuivre nos efforts dans cette direction.

4.3.2 Influence du surfactant sur les propriétés rhéologiques du fluide

Un surfactant, ou tensioactif, est une longue molécule amphiphile à tête hydrophile et queue hydrophobe généralement utilisée pour modifier la tension superficielle entre deux surfaces. De par leur nature, les surfactants diffusent dans les liquides et leur caractère amphiphile favorise leur capture aux interfaces où elles s'accumulent en faisant notamment diminuer la tension de surface. Ils sont généralement utilisés en microfabrication pour empêcher l'aggrégation des nanoparticules et leur adhérence sur les parois des microsystèmes.

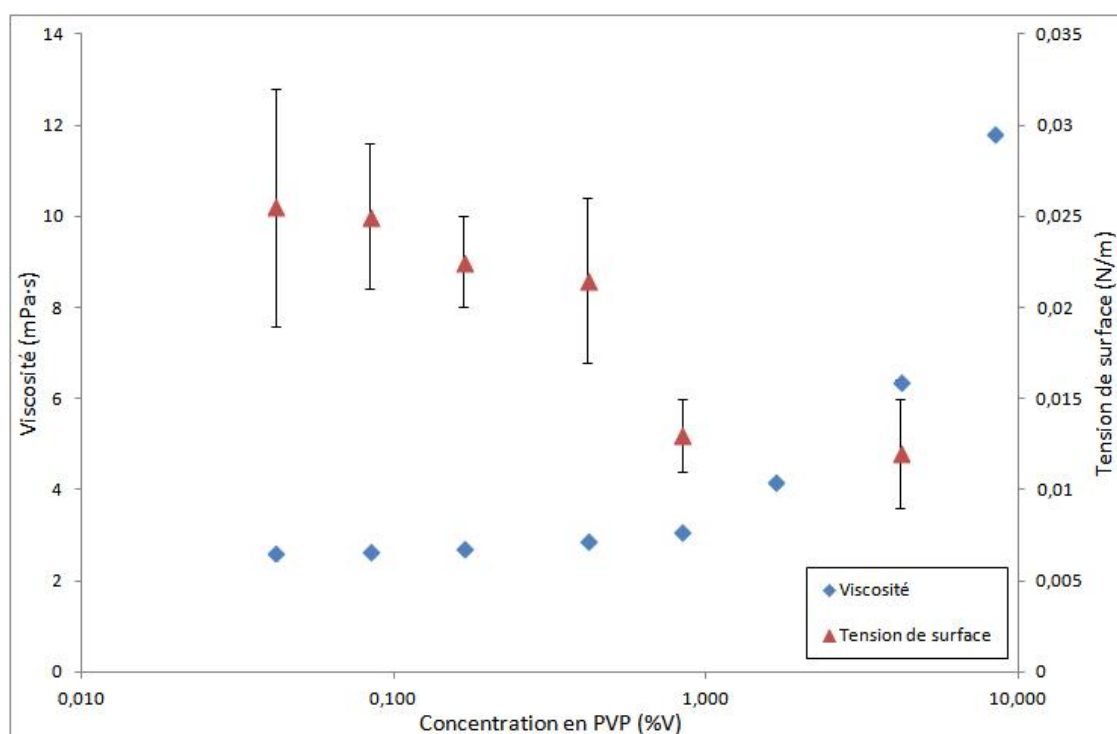


Figure 4-6 : Évolution de la viscosité et de la tension de surface en fonction de la concentration en surfactant (PVP) dans un solvant d'isopropanol

On cherche ici à quantifier l'impact de la présence de PVP sur l'éjectabilité des fluides porteurs sélectionnés et à montrer pourquoi la minimisation de leur concentration en solution sera particulièrement importante pour la suite de notre procédé. En effet, la présence de surfactant en solution, même en quantité infime, aura un impact sur la rhéologie des encres et donc la valeur de Z (inverse du nombre d'Ohnesorge) tel que défini au CHAPITRE 2. Il existe plusieurs modèles permettant de prédire la variation de la viscosité du PVP en fonction de la longueur de sa chaîne et de sa concentration en solution. D'après la littérature concernant les surfactants, on s'attend a

observer une rapide augmentation de la viscosité en fonction de la concentration en polymère ainsi qu'une décroissance de la tension de surface.

Tel que détaillé au CHAPITRE 3, nous avons les instruments et les méthodes permettant de mesurer les propriétés rhéologiques des fluides considérés. On utilise ici un PVP de formule $(C_6H_9NO)_n$ avec chaîne de polymère de 40000 unités dispersé par agitation ultra sonique dans de l'isopropanol. L'information que l'on veut acquérir sont les courbes d'évolution de la viscosité et de la tension de surface en fonction de la fraction volumique de PVP en solution. Les résultats obtenus sont donnés à la Figure 4-6. Les mesures sur la viscosité ont été obtenues à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} et les mesures de tension de surface ont été réalisées sur une surface de silicium préalablement nettoyé à l'aide d'acétone et d'isopropanol. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes avec une agitation ultrasonique de 30 minutes préalable avant chaque mesure. La concentration volumique de surfactant en solution est déterminée en considérant que la masse volumique du PVP massif donnée dans la littérature est estimée à $120\text{g}/100\text{ml}$, soit $1200 \text{ kg}/\text{m}^3$. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant trois mesures différentes pour chacune des solutions.

Tableau 4-2 : Propriétés de l'isopropanol en fonction de la concentration en PVP

ϕ_{PVP}	$\eta \text{ (mPa.s)}$	$\gamma \text{ (J/m}^2\text{)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	We	Re	Z
0	2,305	0,0250	783,00	1,57	16,98	13,57
0,0005	2,618	0,0255	783,21	1,54	14,96	12,07
0,001	2,653	0,0250	783,42	1,57	14,77	11,80
0,002	2,704	0,0225	783,83	1,74	14,49	10,98
0,005	2,864	0,0215	785,09	1,83	13,71	10,14
0,01	3,092	0,0130	787,17	3,03	12,73	7,32
0,05	6,375	0,0120	803,85	3,35	6,30	3,44

La diminution de la tension de surface du liquide en fonction de la concentration de surfactant est expliquée par la nature amphiphile de ce dernier. Au-delà d'une certaine fraction critique de PVP en volume, l'interface sature et les molécules de surfactant présentes dans le volume se regroupent pour former des micelles ce qui explique le fléchissement de la courbe aux alentours de 0,5%. Les mesures de viscosité pour des fractions volumiques de 2% et 10% ont été effectuées antérieurement et n'ont été réalisées avec la tension de surface pour des raisons d'indisponibilité

des instruments de mesure. Le Tableau 4-2 fait la synthèse des résultats obtenus avec les mesures de la tension de surface et de viscosité illustrés à la Figure 4-6. We , Re et Z ont été calculés à partir des propriétés rhéologiques des fluides respectifs en supposant une vitesse d'éjection de 1 m.s^{-1} et une longueur caractéristique correspondant à un diamètre d'orifice d'éjection de $50 \text{ }\mu\text{m}$.

La valeur décroissante de Z en fonction de l'augmentation de la fraction volumique du PVP en solution est à mettre en corrélation avec des essais d'impression que nous avons réalisés sur les 6 solutions présentées au Tableau 4-2. Comme anticipé au CHAPITRE 2, l'éjection requiert des impulsions d'actuation du piézoélectrique d'une amplitude de plus en plus grande au fur et à mesure que Z diminue. L'impression devient ainsi de plus en plus difficile à réaliser avec des concentrations croissantes de surfactant en solution, correspondant à une valeur décroissante de Z comme nous le verrons au CHAPITRE 5.

4.3.3 Processus de mise en suspension

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le fluide porteur utilisé devra permettre d'obtenir une stabilité dans le temps des particules afin d'éviter le bouchage du système d'impression. Dans cette perspective, l'utilisation de surfactants en faible quantité a été retenue comme la meilleure approche parmi celles envisagées. Le procédé développé pour permettre la mise en suspension des particules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ est illustré à la Figure 4-7.

L'inspiration initiale de ce procédé est issue des travaux de Lee & al [121] où le PVP est utilisé comme agent protecteur pendant la réduction des nanoparticules en présence de formaldéhydes. Dans cet exemple, les auteurs suggèrent l'utilisation d'un rapport de fraction volumique de 8/1 entre la quantité de surfactant et de nanoparticules dispersés en solution afin de permettre un bon enrobage avant d'effectuer une série de lavages avec de l'acétone qui favorisent la précipitation. D'autres travaux utilisant notamment des procédés de filtrage avec des tolérances de 0,1 et 0,5 μm ont également été considérés sans toutefois permettre les mêmes rendements que la méthode que nous allons maintenant présenter.

Les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ sont initialement dispersées dans un volume donné d'isopropanol auquel on ajoute une certaine quantité de PVP pouvant atteindre jusqu'à 5g/100ml. Nous verrons à la section suivante que la stabilité de la suspension dans le mélange final dépendra directement de cette concentration initiale de PVP. On agite cette solution dans un bain à ultra-sons pendant

30 minutes avant d'effectuer une centrifugation à 2000 tours/min pendant 24h. Une fois cette première étape réalisée, le contenu de la solution est quasi-transparent avec les nanoparticules précipitées au fond. On extrait le liquide, contenant principalement le surfactant et une fraction des nanoparticules, à l'aide d'une micropipette et on s'en débarrasse dans un récipient de recyclage. On ajoute ensuite 20ml d'acétone aux résidus et on agite cette solution dans un bain à ultra-son pendant 30 minutes avant d'effectuer une centrifugation à 2000 tours/min pendant 3h. On extrait à nouveau le liquide et on le remplace par 20ml d'acétone. On agite ensuite cette solution dans un bain à ultra-son pendant 30 minutes avant d'effectuer une centrifugation à 2000 tours/min pendant 30 minutes. On extrait une dernière fois le liquide on le remplace par un volume donnée d'un des 3 fluides porteurs sélectionnés (isopropanol, éthanol, méthanol) avant d'agiter cette solution dans un bain à ultra-sons pendant 30 minutes.

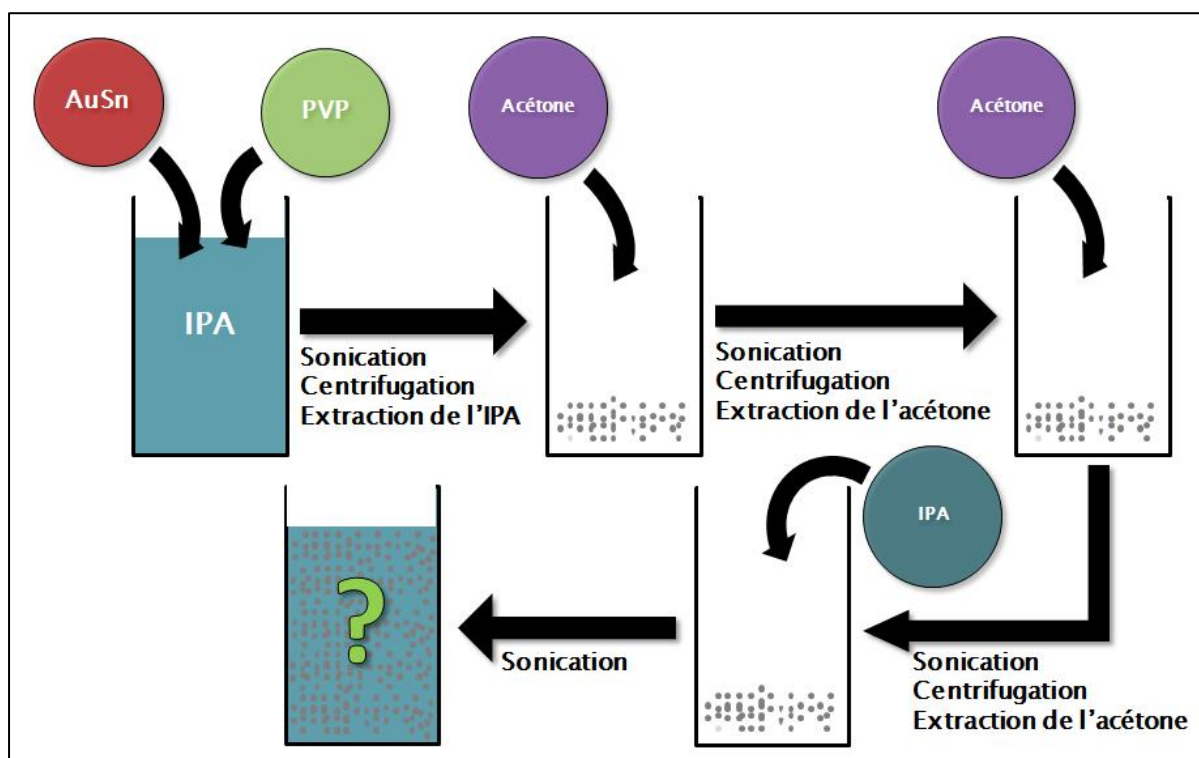


Figure 4-7 : Procédé de mise en suspension des nanoparticules

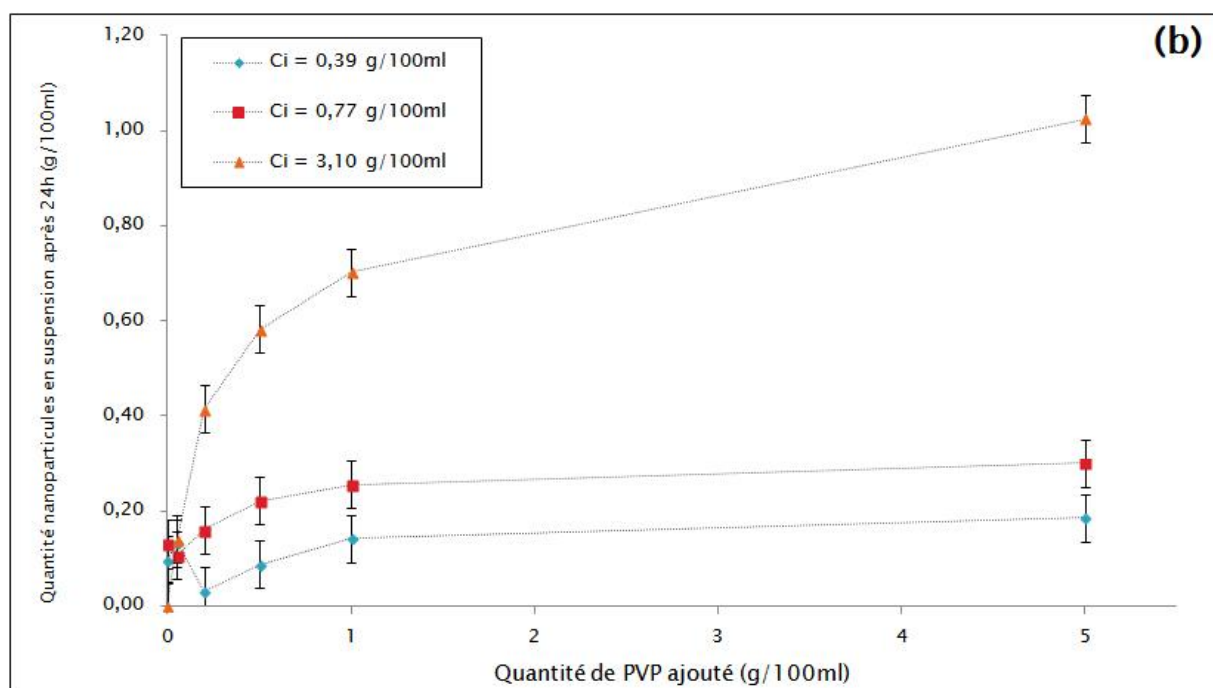
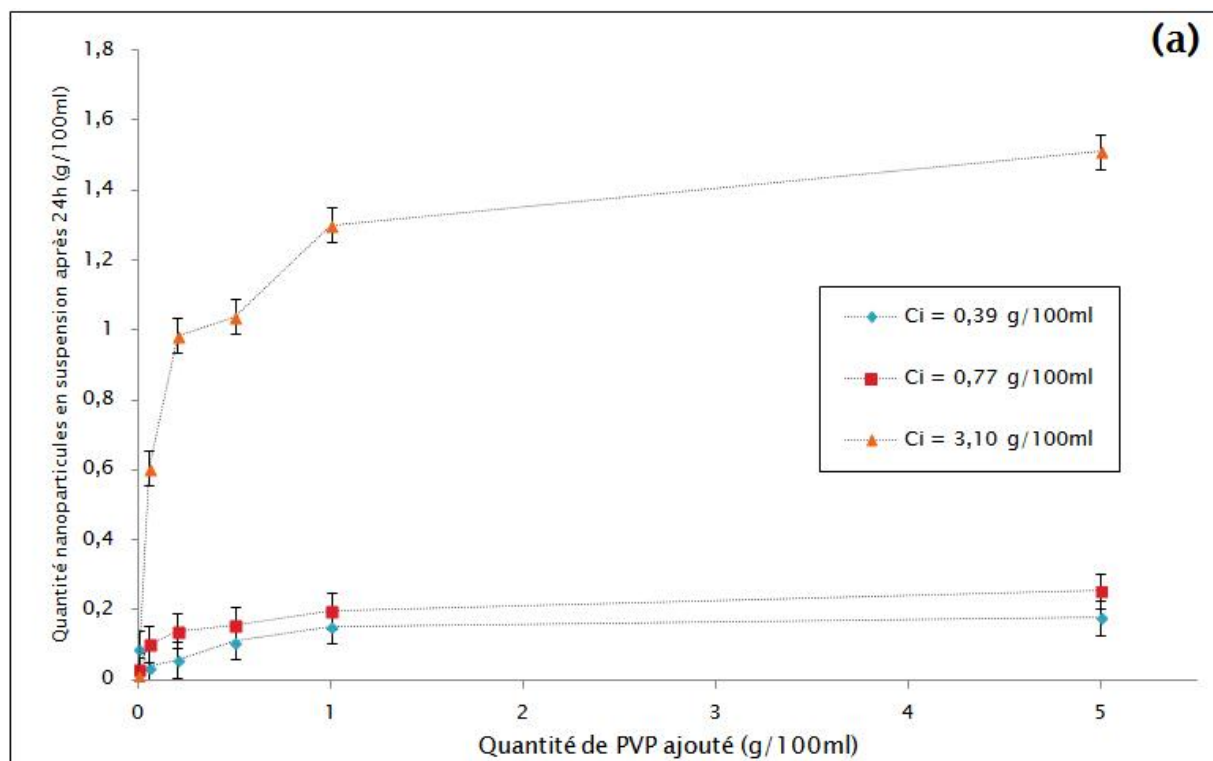
Les mélanges ainsi obtenus constituent les encres que nous utiliserons dans la suite de ce chapitre. Il est important de noter ici que cette méthode de mise en suspension des nanoparticules ne dépend à priori pas de leur nature et que nous pourrions donc l'utiliser avec d'autres espèces que l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Nous allons maintenant chercher à caractériser l'efficacité de la mise en

suspension en fonction des quantités initiales de PVP utilisées ainsi que du fluide porteur utilisé dans la dernière étape.

4.3.4 Résultats sur la suspension

Au cours de cette section, nous présentons les résultats obtenus sur la mise en suspension des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à l'aide de la méthode décrite à la section 4.3.3. Notre objectif est de déterminer la quantité initiale de PVP requise et le fluide porteur à utiliser permettant de maximiser la suspension des nanoparticules. Les nanoparticules ont été dispersées dans un volume identique de 5ml de solvant à la fin de chaque procédé de mise en suspension et les mesures ont été réalisées après une agitation ultrasonique préalable de 30 minutes et un repos de 24h. Une certaine quantité de liquide surnageant a ensuite été extraite et diluée de façon à déterminer sa concentration en nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ par absorption spectroscopique tel que décrit au CHAPITRE 3. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes.

À la Figure 4-8 on détermine la variation de la quantité de nanoparticules en suspension après 24h en fonction de la quantité initiale de PVP dans les fluides porteurs sélectionnés (isopropanol, éthanol et méthanol) à 3 concentrations initiales différentes de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. On détermine ici que, pour une concentration donnée de nanoparticules, plus la quantité initiale de PVP utilisée sera grande et plus la suspension obtenue sera stable dans le temps en tendant progressivement vers un plateau. Cet effet sera d'autant plus important sur des grandes concentrations de nanoparticules qui auront davantage tendance à s'agglomérer lorsqu'utilisés sous forme de slurry comme expliqué au CHAPITRE 2. La décroissance initiale pour des faibles concentrations de PVP s'explique par les pertes lors du procédé de mise en suspension, pendant la première extraction de liquide, qui entraîne la disparition d'une fraction des nanoparticules.



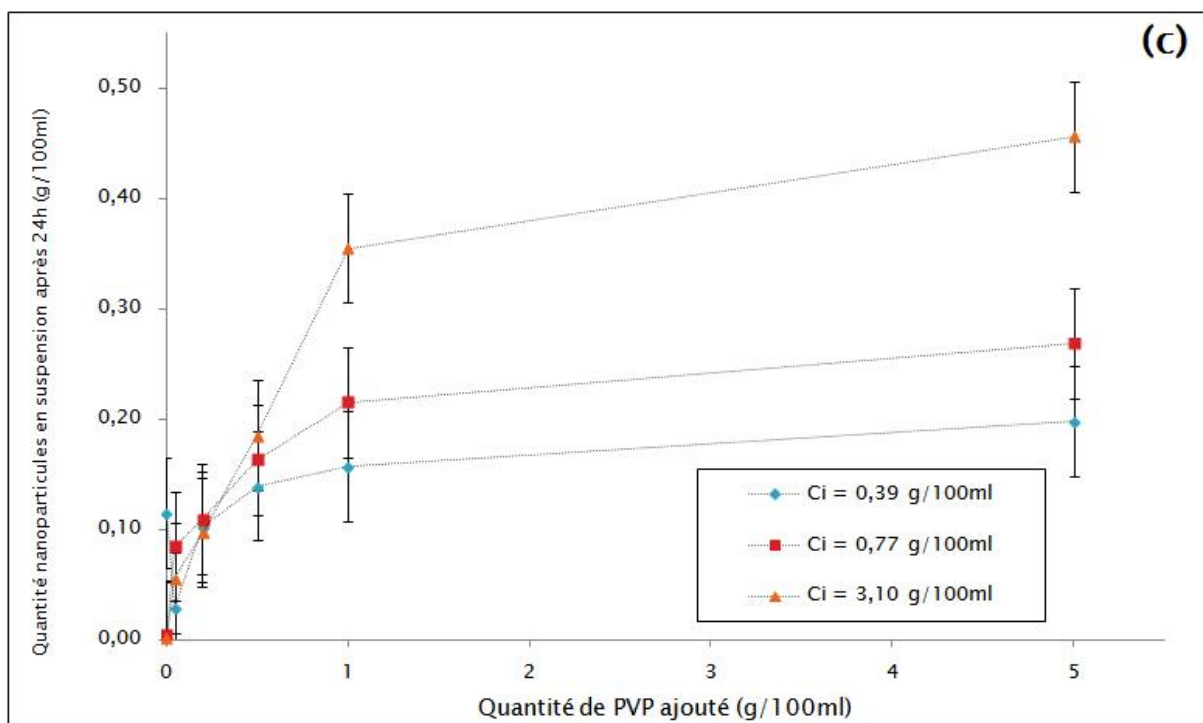


Figure 4-8 : Variation de la quantité de nanoparticules en suspension après 24h (g/100ml) en fonction de la quantité initiale de PVP dans (a) de l'isopropanol, (b) de l'éthanol et (c) du méthanol avec 3 concentrations initiales différentes.

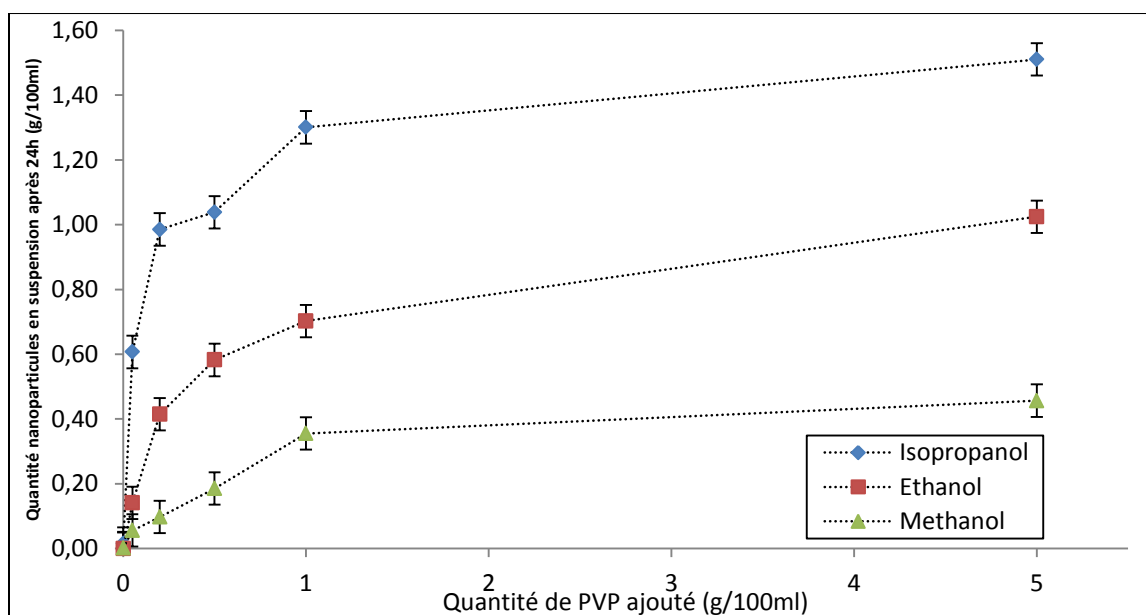


Figure 4-9 : Variation de la quantité de nanoparticules en suspension après 24h (g/100ml) en fonction de la quantité initiale de PVP pour 3 solvants avec une concentration de solution initiale en nanoparticules de 3,10 g/100ml

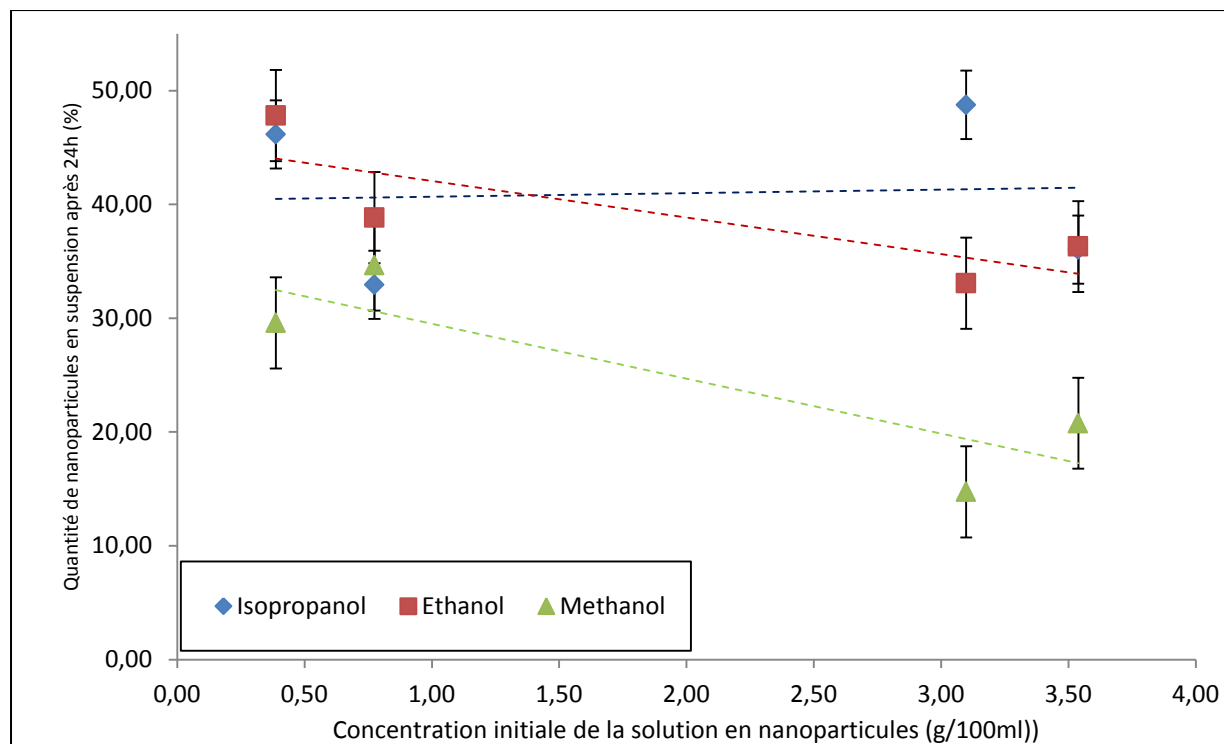


Figure 4-10 : Variation de la proportion de nanoparticules en suspension après 24h en fonction de la quantité initiale de PVP pour nos 3 solvants avec une quantité initiale de PVP de 5 g/100ml

On compare à la Figure 4-9 ces résultats sur les 3 solvants pour une concentration initiale en nanoparticules de 3,10 g/100ml. Dans un premier temps il est possible de réaliser ici à quel point l'utilisation de notre procédé de mise en suspension permet de stabiliser des grandes quantités de nanoparticules en solution en comparaison de leur équivalent slurry. Sur la base de cette observation nous pouvons également anticiper que l'isopropanol est le meilleur candidat pour mettre les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension stable. Afin de confirmer cette conjecture nous avons étudié la variation de la proportion de nanoparticules en suspension après 24h pour nos 3 solvants avec une quantité initiale de PVP de 5 g/100ml et différentes concentrations initiales de nanoparticules. Les résultats sont présentés à la Figure 4-10. La tendance observée nous permet de conclure ici que l'isopropanol est le fluide porteur qui permettra de maximiser la suspension des nanoparticules. Nous avons également évalué à l'ANNEXE A la possibilité d'utiliser des solvants à plus longue chaîne d'alcool comme fluides porteurs pour favoriser la suspension des nanoparticules.

Nous sommes maintenant en mesure de mettre en suspension les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans 3 solvants de propriétés rhéologiques différentes. Chacun de ces fluides porteurs possède des

avantages distincts que nous avons dû considérer afin de sélectionner le candidat que nous allons conserver dans la suite de ce mémoire. L'isopropanol a été retenu pour sa capacité à maximiser la stabilisation des nanoparticules en suspension pour une concentration initiale donnée. L'impact de ce choix sur l'éjectabilité des microgouttes au niveau de la tête d'impression sera notamment analysé et justifié au CHAPITRE 5. Pour cela nous allons maintenant devoir préparer une série de suspensions colloïdales hautement concentrées en nanoparticules.

4.4 Suspensions colloïdales hautement concentrées

On utilise les résultats précédents pour préparer une série de dispersions colloïdales de différentes concentrations de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans l'isopropanol en utilisant 5 g/100ml de PVP du début du procédé de mise en suspension. Ces différentes dispersions seront utilisées pour caractériser l'évolution des propriétés rhéologiques du fluide en fonction de sa concentration en nanoparticules. Nous profiterons également de cette occasion pour définir la notion de viscoélasticité et nous assurer de l'absence de ce comportement dans les fluides que nous chercherons à imprimer. Nous résumerons finalement les propriétés des encres préparées.

4.4.1 Influence des nanoparticules sur les propriétés rhéologiques du fluide

La présence de nanoparticules et de PVP en solution, même en quantité infime, aura un impact sur la rhéologie de nos encres et donc la valeur de Z tel que défini au CHAPITRE 2. Tel que détaillé au CHAPITRE 3, nous avons les instruments et les méthodes permettant de mesurer les propriétés rhéologiques des fluides considérés. L'information que l'on veut acquérir sont les courbes d'évolution de la viscosité et de la tension de surface en fonction de la fraction volumique de nanoparticules en solution. Les résultats obtenus sont donnés aux Figure 4-11 et Figure 4-12. Les mesures sur la viscosité ont été obtenues à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} et les mesures de tension de surface ont été réalisées sur une surface de silicium préalablement nettoyé à l'aide d'acétone et d'isopropanol. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes avec une agitation ultrasonique de 30 minutes préalable avant chaque mesure. La concentration volumique de nanoparticules en solution est déterminée en considérant que la masse volumique du $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ massif donnée dans la littérature est estimée à 1450g/100ml, soit 14500 kg/m^3 . Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions.

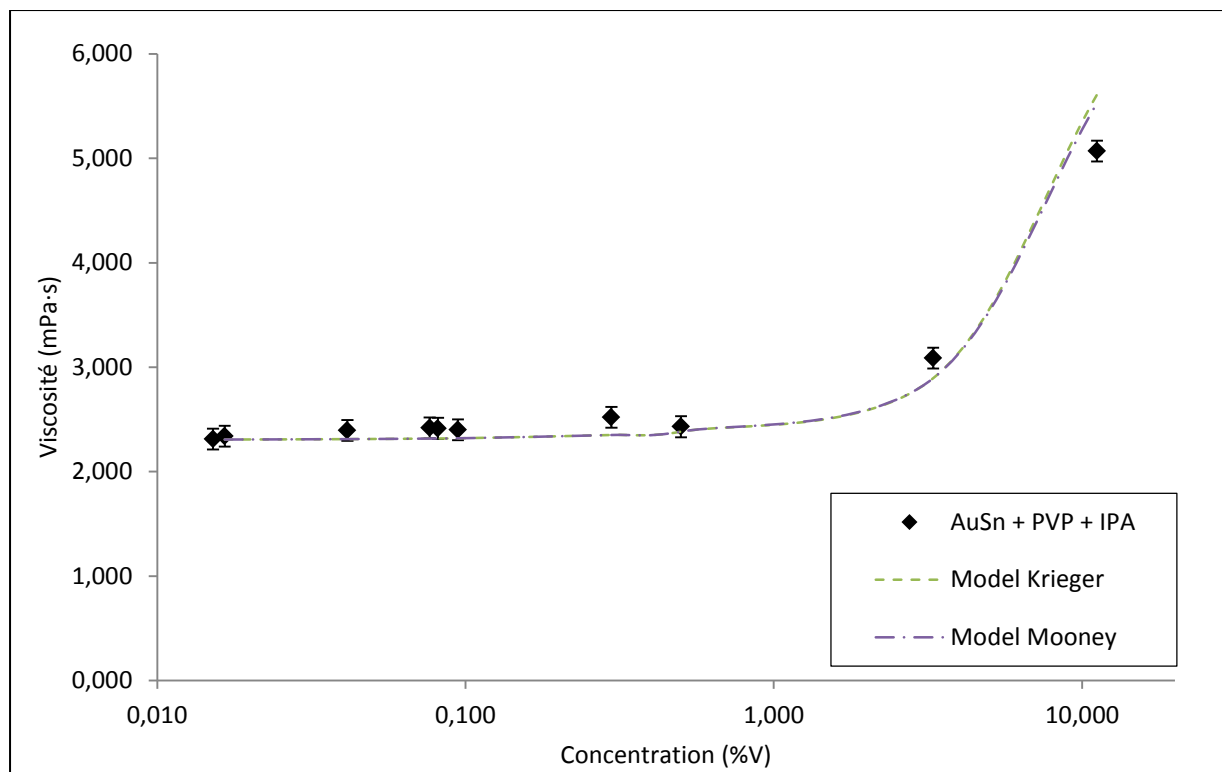


Figure 4-11 : Évolution de la viscosité en fonction de la concentration en nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en solution dans l'isopropanol et en présence de PVP

Comme décrit à la section 4.2.2, le PVP résiduel en solution aura également un impact sur les propriétés rhéologiques des fluides analysés. Cependant, comme nous l'avons expliqué au CHAPITRE 3, le défi que représente la mesure de faibles concentrations de surfactant en solution rend impossible une estimation quantitative. Pour cette raison avons considéré dans nos premières interprétations, en bonne approximation, que la quantité de PVP résiduel en solution est négligeable.

Nous avons vu que CHAPITRE 3 qu'il existe plusieurs modèles permettant de prédire la variation de la viscosité de solutions contenant différentes concentrations de nanoparticules. Une interpolation de la courbe présentée à la Figure 4-11 permet de retrouver les différentes valeurs de ϕ_m , $[\eta]$ et K des modèles de Mooney (Eq. 3-4) et de Krieger-Dougherty (Eq. 3-5). On détermine ainsi que la concentration volumique d'empilement maximal ϕ_m est égale à 0,347 ce qui permet de prédire que la quantité maximale de nanoparticules admissibles en solution sera de 34%. On détermine également que la viscosité intrinsèque du fluide $[\eta]$ est de 5,14 et donc très loin de la valeur de 2,5 pour une suspension colloïdale de particules sphériques identiques. Cette

déviations sera ici expliquée par la possible agglomération de nanoparticules dispersées en solution ainsi que la présence résiduelle de surfactant en solution issue du procédé de mise en suspension présenté à la section 4.3.3.

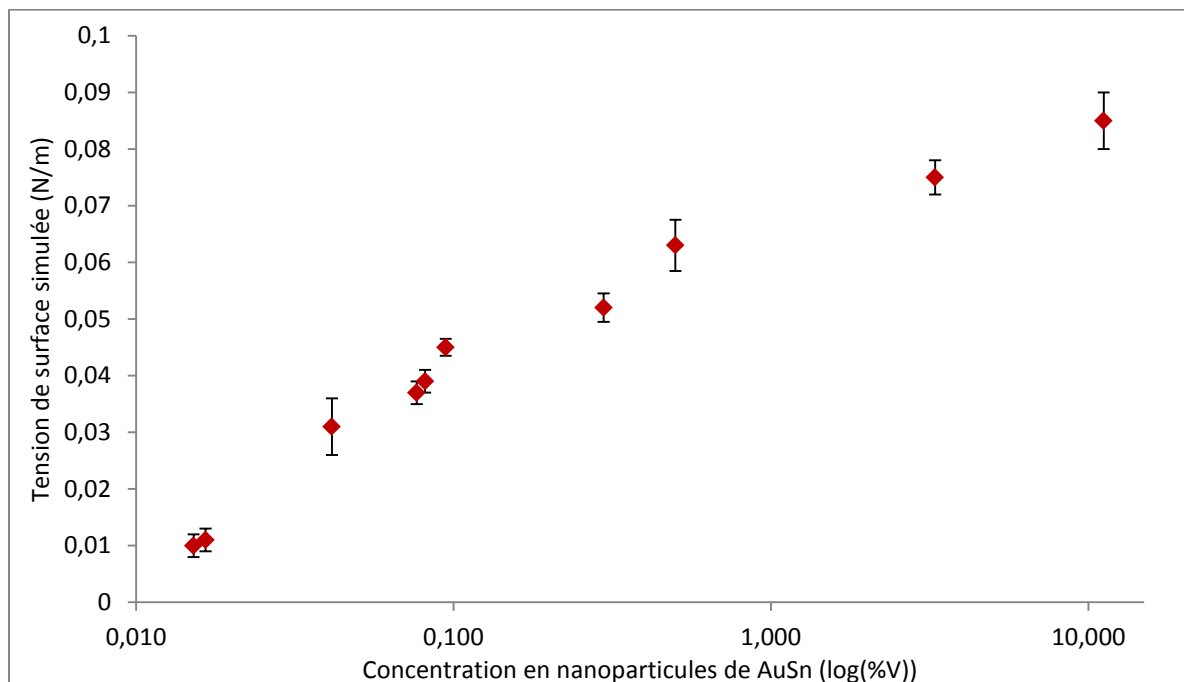


Figure 4-12 : Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en solution dans l'isopropanol et en présence de PVP

La forme de la courbe obtenue pour la tension de surface sur la Figure 4-12 s'explique par la possible accumulation préférentielle des nanoparticules à l'interface liquide/gaz qui entraîne la diminution de l'énergie de surface effective et donc leur piégeage. En accord avec les observations récemment effectuées par Valafei & al [111][128], au-delà d'une certaine concentration de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en solution on observe un phénomène de saturation. La tension de surface arrête de diminuer en raison de la grande proximité entre les nanoparticules et donc l'augmentation de leurs interactions attractives due aux forces de Van Der Waals qui entraînera une augmentation de l'énergie de surface à l'interface.

4.4.2 Comportement viscoélastique des encres

On cherche ici à démontrer l'absence de viscoélasticité dans les solutions préparées liée à la présence de PVP et de nanoparticules aux concentrations auxquelles on travaille. On cherche en

fait à vérifier que la valeur mesurée de la viscosité est indépendante du taux de cisaillement utilisé pour effectuer la mesure.

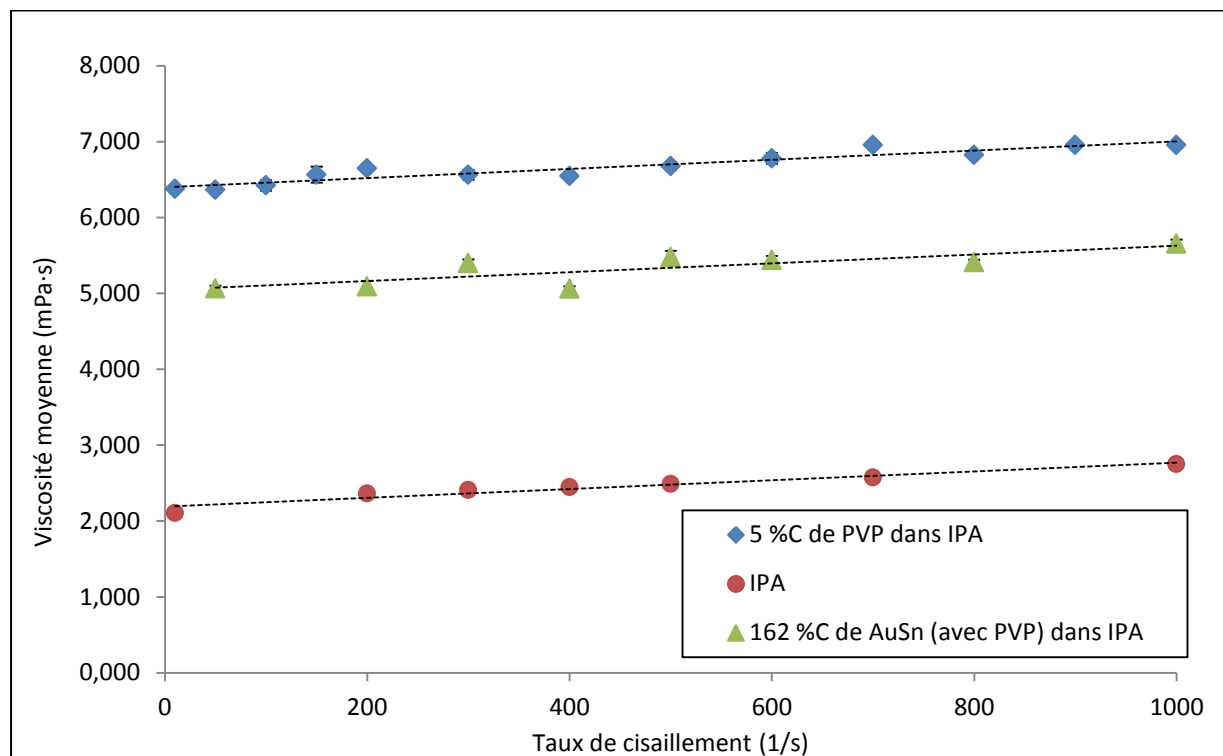


Figure 4-13 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différents fluides

La viscoélasticité correspond à la réaction à la contrainte d'un fluide se comportant comme si elle était composée d'un solide élastique et d'un liquide visqueux newtonien. La stabilité de l'écoulement est alors directement dépendante de certains paramètres comme la charge et le gradient d'application de cette charge. Comme nous le verrons au CHAPITRE 5, les travaux réalisés par Clasen [129][130], McKinley [131] et Morrison [132] sur le sujet sont autant d'exemples pour nous dissuader d'utiliser des fluides possédant des propriétés rhéologiques complexes dans des procédés d'impression jet d'encre. La Figure 4-13 résume le comportement de la viscosité des fluides utilisés pour différentes charges appliquées dans 3 cas distincts de fluides caractéristiques : le fluide porteur seul (isopropanol), une grande quantité de PVP dilué dans de ce solvant ainsi que la plus dispersion de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ obtenus à la section 4.3.1. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 10 mesures différentes pour chacune des solutions. L'absence de variation sur la plage de cisaillement étudié nous indique que nous avons

ici affaire à des fluides newtoniens et que donc des comportements viscoélastiques ne devaient pas à être anticipés.

Les procédés d'impressions seront cependant réalisés dans des conditions turbulentes à des fréquences situées entre 200 et 6000Hz, donc à des taux de cisaillement avoisinant les 1000s^{-1} [27]. Cette valeur est bien supérieure à la limite maximale atteignable par notre rhéomètre et nous devons donc baser notre raisonnement sur des extrapolations. Selon Meixner & al [58], dans le cas de fluide newtonien ou non, les mesures obtenues à 1000s^{-1} constituent toutefois une approximation adéquate des valeurs que nous obtiendrions à des taux de cisaillement plus élevés. Pour cette raison toutes les mesures de viscosité effectuées au cours de ce mémoire ont été réalisées à un taux de cisaillement de 1000s^{-1} .

4.4.3 Propriétés des encres préparées

Nous avons montré qu'il est possible de préparer une série de dispersions colloïdales de différentes concentrations $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension dans l'isopropanol. Le Tableau 4-3 fait la synthèse des résultats obtenus au cours de ce Chapitre avec les valeurs expérimentales de la tension de surface et de viscosité tirées des Figure 4-11 et Figure 4-12. ϑ_{eq} correspond ici à la moyenne sur 5 mesures de l'angle à l'équilibre au point de contact triple des microgouttes au repos sur la surface silicium lors de nos mesures de tension de surface présentées à la Figure 4-12. We , Re et Z ont été calculés à partir des propriétés rhéologiques des fluides respectifs en supposant une vitesse d'éjection de 1 m.s^{-1} et une longueur caractéristique correspondant à un diamètre d'orifice d'éjection de $50\text{ }\mu\text{m}$. K correspond à la variable définie à la section 2.3.1 tel que $K = We^{1/2} Re^{1/4}$ nous permet de déterminer si les microgouttes se sépareront au moment de l'impact sur la surface. Finalement, ξ correspond au ratio du diamètre maximum d'étalement sur la surface par rapport au diamètre des microgouttes en chute libre tel que décrit à l'équation Eq. 2-28. L'étude de la variation de l'inverse du nombre d'Ohnesorge Z de nos fluides en fonction de la concentration en nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ nous permettra de discuter la notion de l'existence d'un seuil d'imprimabilité à l'ANNEXE B. Ce seuil d'imprimabilité correspondra à la concentration maximale de nanoparticules en solution acceptable avant d'entraîner l'obstruction de la tête d'impression et a été évalué à 0,5% pour les dispersions de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$.

Tableau 4-3 : Propriétés de l'isopropanol en fonction de la concentration en $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$

$\phi_{\text{AuSn}} (\%)$	$\eta \text{ (mPa.s)}$	$\gamma \text{ (J/m}^2\text{)}$	$\theta_{\text{eq}} (^\circ)$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	We	Re	Z	κ	ξ
0	2,305	0,025	8,3	783,00	1,57	16,98	13,57	2,54	2,96
0,015	2,312	0,010	8,817	785,08	3,93	16,98	8,57	4,02	2,03
0,017	2,340	0,011	8,84	785,27	3,57	16,78	8,88	3,82	2,10
0,041	2,395	0,031	9,3	788,68	1,27	16,47	14,60	2,27	3,20
0,077	2,419	0,037	7,467	793,50	1,07	16,40	15,84	2,08	3,47
0,081	2,415	0,039	5,633	794,16	1,02	16,45	16,30	2,03	3,57
0,094	2,402	0,045	7,88	795,96	0,88	16,57	17,62	1,90	3,79
0,297	2,520	0,052	7,883	823,77	0,79	16,35	18,37	1,79	3,97
0,500	2,430	0,063	6,929	851,59	0,68	17,52	21,31	1,68	4,36
3,290	3,087	0,075	8,543	1234,34	0,82	19,99	22,04	1,92	4,08
11,181	5,070	0,085	23,683	2316,75	1,36	22,85	19,57	2,55	3,10

CHAPITRE 5 GÉNÉRATION DES MICROGOUTTES

Le remplissage des trous d'interconnexion par procédé jet d'encre nécessite une certaine maîtrise du volume et de la vitesse d'éjection des microgouttes. La génération de microgouttes monodispersées par jet d'encre DOD est un procédé complexe nécessitant le respect de conditions d'opérations précises que nous allons chercher à définir au cours de ce chapitre. Dans premier temps nous effectuerons un retour sur les comportements expérimentaux indésirables que nous avons rencontrés. Nous utiliserons cette connaissance pour définir la notion d'éjectabilité en fonction des propriétés rhéologiques des fluides utilisés. Nous chercherons également à caractériser les paramètres de sorties des microgouttes (vitesse et diamètre) en fonction de l'amplitude, la largeur et la fréquence de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique. Finalement, nous tenterons de définir un modèle de zone de confort utilisable universellement pour la génération des microgouttes.

5.1 Mise en contexte : problèmes rencontrés

La génération de microgouttes monodispersées stables de fluide porteur contenant des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ est une condition nécessaire pour permettre le remplissage des trous d'interconnexion. Ce problème constitue le défi central du travail réalisé au cours de ce mémoire et nous verrons notamment dans ce chapitre comment les propriétés rhéologiques du fluide à déposer auront un impact direct la qualité des impressions réalisées. Cependant, seule la littérature récente semble aborder le problème dans son ensemble et l'état de l'art actuel concernant la détermination des conditions d'opérations et d'éjection des microgouttes se résume bien souvent à une caractérisation expérimentale minutieuse et empirique des conditions optimales d'éjection du fluide par essai-erreur.

Parmi les nombreux problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés, le cas des gouttes satellites est sans doute le plus représentatif de la sensibilité du processus de génération stable des microgouttes. Un tel phénomène a été extensivement étudié dans la littérature [133–135] pour chercher un lien entre les propriétés physico-chimiques des fluides utilisés et leur propension à favoriser la génération de gouttes surnuméraires. Comme mentionnées au CHAPITRE 2, les microgouttes éjectées sont formées par la propagation d'une implusion de pression d'amplitude et de largeur contrôlée dans le fluide en utilisant la contraction d'un actionneur piézoélectrique. Au

niveau de la tête d'impression, dans le cas où l'énergie cinétique transmise est grande, le fluide est alors poussé à une vitesse suffisante pour former une colonne cylindrique qui aura tendance à se séparer en billes de liquide sous l'influence de l'instabilité de Rayleigh-Taylor. Cette séparation correspond en fait au retour à un équilibre stable par minimisation de la tension de surface qui favorise la forme sphérique avec un rapport volume/surface maximisé. Au moment de la rupture, les gouttes formées continuent leur mouvement en direction du substrat tandis que la base de la colonne de liquide se rétracte dans l'orifice de tête d'éjection sous l'influence de la pression négative appliquée sur le réservoir. Le nombre de microgouttes produites dépendra alors directement de l'énergie cinétique transmise au niveau de l'orifice de tête d'éjection pour un fluide donné. Une illustration de ce processus est donnée à la Figure 5-1 dans le cas de l'isopropanol contenant 5g/100ml de PVP auquel on applique une série d'impulsions d'une largeur de 80 μs et d'une amplitude de 70 V à une fréquence de 200 Hz.

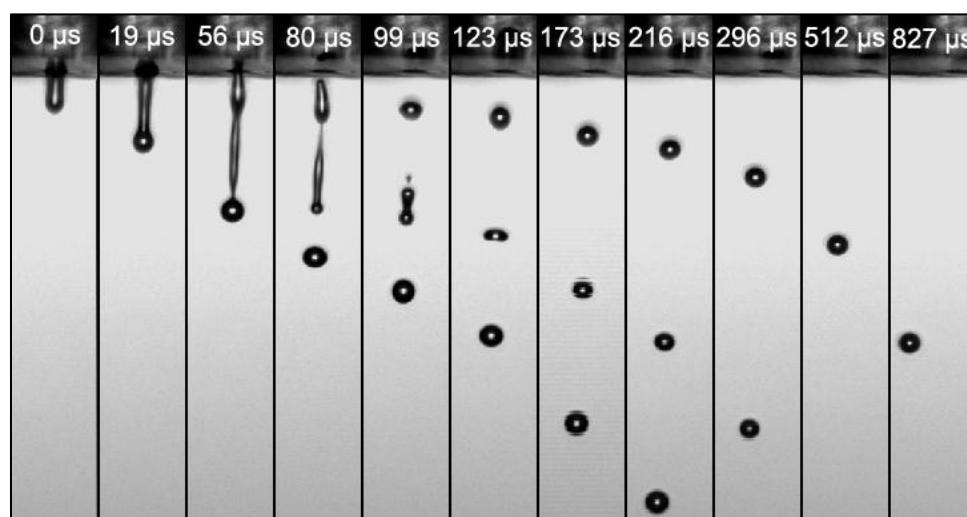


Figure 5-1: Images stroboscopiques à différents intervalles d'un train de microgouttes d'isopropanol en chute libre contenant 5g/100ml de PVP à partir d'une tête d'impression de 50 μm de diamètre

L'intervalle de temps entre les différentes images n'a pas été pris constant ici afin de nous permettre de nous concentrer sur le comportement relatif des microgouttes éjectées. Dans le cas de la 1^{ère} goutte on a mesuré un diamètre de $47,7 \pm 1,5 \mu\text{m}$ et une vitesse initiale de $4,11 \pm 0,05 \text{ m/s}$ tandis que pour la 3^{ème} goutte on a mesuré un diamètre de $44,7 \pm 1,5 \mu\text{m}$ et une vitesse initiale de $0,80 \pm 0,02 \text{ m/s}$. La vitesse initiale de la dernière goutte est beaucoup plus faible et on s'attend donc à observer une décélération beaucoup plus rapide. De plus, les gouttes satellites

semblent se propager avec une déviation plus grande par rapport à la verticale comparé à la première goutte. Tous ces phénomènes viendront contribuer à la détérioration de la qualité des impressions.

Mais la génération de gouttes satellites parasites ne sera pas la seule conséquence de paramètres d'opération défavorables. L'utilisation d'une pression interne inadéquate ainsi des formes d'impulsions non optimales sont notamment recensées dans la littérature [5] comme les premières causes de cas de génération de gouttes instables. On citera également ici comme cas problématiques l'obstruction possible de la tête d'impression par une agglomération de nanoparticules, l'ingestion de bulles d'air au niveau de l'orifice de tête d'éjection ou encore le mouillage de la tête par capillarité. La génération de microgouttes est donc un processus complexe et nous aborderons au CHAPITRE 6 les implications de ces comportements sur la précision et la résolution de nos impressions. Mais d'abord nous allons chercher à déterminer comment optimiser les opérations d'impression en contrôlant la forme de l'impulsion ainsi que la composition du fluide utilisé.

5.2 Impression de monogouttes

On cherche ici à démontrer que les paramètres d'impression utilisés devront nécessairement être choisis afin de correspondre aux propriétés rhéologiques du fluide à éjecter. Dans la suite nous définirons comme "monogouttes" les microgouttes éjectées sous forme individuelle sans présence de satellites.

5.2.1 Diagramme d'éjectabilité

La compréhension actuelle du mécanisme de génération des microgouttes a été passée en revue au CHAPITRE 2. Nous venons également d'illustrer à la section 5.1 que le processus d'obtention des monogouttes est la conséquence du choix de paramètres d'opération favorables sélectionnés par une caractérisation des conditions expérimentales optimales d'éjection pour chacun des fluides utilisés. La génération de microgouttes monodispersées stables à partir des encres à déposer est cependant une condition nécessaire pour permettre le remplissage des trous d'interconnexion. Il sera donc indispensable de nous assurer d'acquérir une maîtrise suffisante des paramètres d'impression afin de nous assurer de pouvoir produire des monogouttes pour les encres sélectionnées.

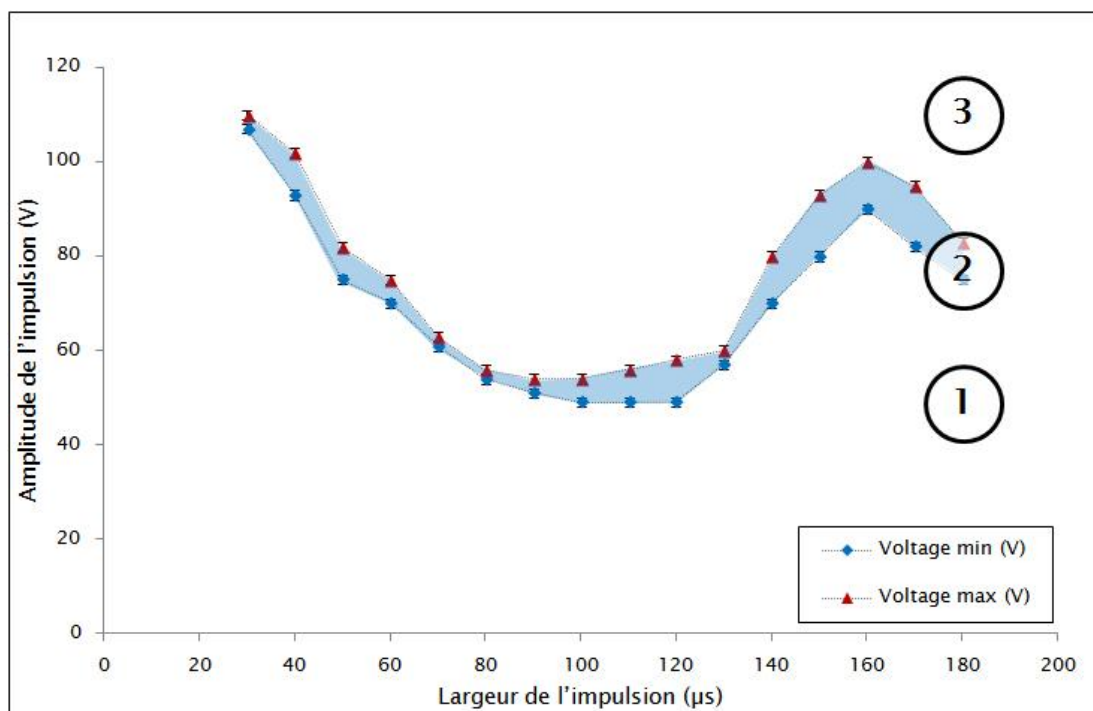


Figure 5-2 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour l'isopropanol avec une tête d'impression de 50 μm de diamètre

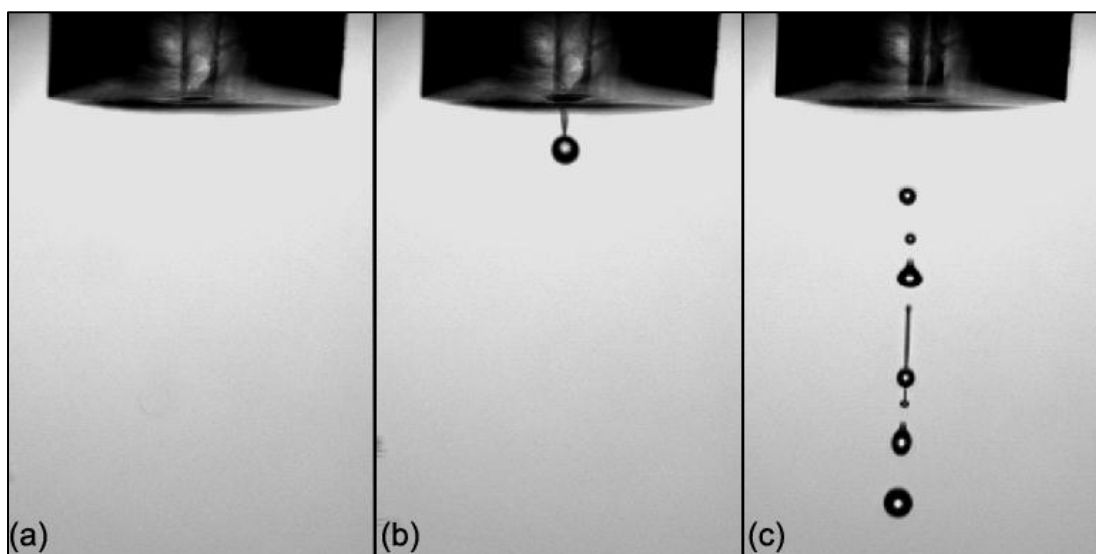


Figure 5-3 : Formation de microgouttes d'isopropanol à partir d'une tête d'impression de 50 μm pour une largeur d'impulsion de 100 μs envoyé à l'actionneur piézoélectrique avec une amplitude de (a) 45 V, (b) 55 V et (c) 65 V.

Le mouvement du fluide dans un processus d'impression jet d'encre DOD est conditionné par la réponse acoustique du système à une séquence d'onde de pression induite par les mouvements d'un actionneur piézoélectrique. L'éjection des microgouttes est donc typiquement le résultat de la superposition de plusieurs ondes successives qui génèrent une impulsion d'amplitude suffisante pour surmonter la dissipation visqueuse dans le fluide et possédant une énergie suffisante pour permettre la création d'une nouvelle surface au niveau de l'orifice de la tête d'impression. Cette superposition sera atteinte par l'ajustement du signal électrique (amplitude et largeur de l'impulsion) envoyé à l'actionneur piézoélectrique. Ce processus est illustré à la Figure 5-2 où la zone bleue correspond à l'espace de paramètres permettant l'éjectabilité des monogouttes pour l'isopropanol avec un tête de 50 μm à une fréquence de 200 Hz. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. L'espace situé en dessous de la courbe "Voltage min" correspond ici à des situations où la génération des microgouttes est impossible tandis que l'espace situé au-dessus de la courbe "Voltage max" correspond à des situations où la génération des microgouttes est accompagnée de satellites. Une illustration de ce phénomène est donnée à la Figure 5-3 avec (a) et (c) respectivement les observations effectuées en dessous et au-dessus de la courbe d'éjectabilité.

Dans la suite de ce mémoire nous définirons comme "diagramme d'éjectabilité" l'espace des paramètres (amplitude et largeur de l'impulsion) permettant l'éjectabilité des monogouttes. La présence d'un minimum situé entre 80 μs et 120 μs sur la Figure 5-2 s'explique ici à l'aide de la théorie des guides d'ondes. La propriété du fluide qui a un effet sur la propagation et la réflexion des ondes de pression dans la tête d'impression est la vitesse acoustique c , défini par Derby & Reis [21] tel que $c = (\zeta/\rho)^{1/2}$, avec ζ et ρ respectivement le module d'élasticité isostatique (inverse du coefficient de compressibilité) et la densité du fluide. Selon les auteurs, dans le cas d'une géométrie tubulaire de tête d'impression comme celle que nous utilisons, la vitesse du son est modifiée par les propriétés mécaniques des murs de la chambre. L'expression de la vitesse acoustique effective c_{eff} de l'onde confinée latéralement pour une pression se propageant dans une tubulure circulaire déformable s'écrit alors (Eq. 5-2) :

$$c_{eff} = c \cdot \sqrt{1 + P_1 \frac{2r\zeta}{Eh}} = c \cdot \sqrt{1 + \beta \cdot c^2 \cdot \rho} \quad \text{Eq. 5-1}$$

avec r et h respectivement le rayon interne du tube et l'épaisseur des parois, E le module d'Young des parois du tube, P_1 une constante géométrique dépendant du ratio de Poisson des parois. Une définition équivalente de la vitesse acoustique effective est donnée par Wijngaarden & al [136] dans leurs travaux avec β une constante du système d'impression utilisé. Nous avons introduit au CHAPITRE 2 l'existence d'une largeur de l'impulsion optimale envoyée à l'actionneur piézoélectrique donnée par le temps requis à la perturbation pour voyager depuis le milieu de la tubulure jusqu'aux extrémités et revenir à son point d'origine. En assumant que l'impulsion initiale est générée de façon symétrique au centre de la tubulure, la largeur optimale pour permettre la résonnance sera alors (Eq. 5-2) :

$$t_m = l/c_{eff} \quad \text{Eq. 5-2}$$

Avec $l = 50 \times 10^{-3} \text{ m}$ la longueur de la chambre d'impression dans nos têtes d'impression [18]. Pour l'exemple présenté à la Figure 5-2, en considérant que la vitesse du son dans le fluide est de 1170 m/s et que sa densité spécifique est de 783 kg/m^3 , avec une largeur optimale d'impulsion estimée à $100 \text{ } \mu\text{s}$, on conclut que la vitesse acoustique effective dans l'isopropanol est d'environ 500 m/s et que valeur de β dans l'équation Eq. 5-2 est égale à $7,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$.

La largeur de la bande sur laquelle on observe la résonnance à la Figure 5-2 peut s'expliquer ici par le fait que l'actionneur piézoélectrique n'est en fait pas situé au centre de la chambre d'impression ou que la perturbation générée n'est pas exactement symétrique ce qui rend la détermination des conditions de résonnance difficiles. Nous verrons notamment par la suite que des fluides de propriétés rhéologiques différentes auront des conditions optimales de superposition des ondes de pression acoustique différentes et donc des conditions de génération de monogouttes différentes. On pourra donc affiner le calcul sur la valeur de β en la déterminant pour différents solvants. Nous chercherons également à déterminer, parmi toutes les possibilités de paramètres d'impressions utilisables permettant l'éjection de monogouttes, ceux qui favoriseront une minimisation du diamètre ainsi que la maximisation de la vitesse de sortie du fluide.

5.2.2 Éjectabilité pour différents fluides porteurs

La propagation et la réflexion des ondes acoustiques de pression sont fonction des propriétés du fluide, du design de la tête d'impression ainsi que des matériaux constitutifs. Les paramètres d'éjection nécessaires permettant la génération des microgouttes seront donc intrinsèquement fonction des propriétés rhéologiques du fluide. Nous avons cherché à caractériser ce phénomène pour différents fluides porteurs sélectionnés pour leurs propriétés rhéologiques distinctes (isopropanol, méthanol et éthanol).

Nos résultats sont présentés à la Figure 5-4 en utilisant une tête d'impression de 50 μm de diamètre à une fréquence de 200 Hz. Les valeurs de Z ont été calculées à partir des propriétés rhéologiques des fluides respectifs présentés au Tableau 4-1 en supposant une longueur caractéristique correspondant au diamètre de l'orifice d'éjection, soit 50 μm . L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. Les zones de couleurs correspondent aux espaces de paramètres d'éjectabilité des monogouttes pour les différents fluides considérés.

On observe ici encore les minimums dans les courbes d'éjectabilité attribuables aux conditions requises pour atteindre la résonnance dans la tête d'impression. Dans le cas du méthanol et de l'isopropanol, on observe également la présence d'un second minimum pour une valeur de largeur de l'impulsion correspondant au double du premier minimum. Comme expliqué à la section 5.2.1, l'emplacement de ces minimums en fonction de la largeur de l'impulsion est directement lié à la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans la tête d'impression. On peut maintenant chercher la valeur de β à partir des équations Eq. 5-2 et Eq. 5-2 en connaissant la vitesse du son dans l'eau et dans le méthanol à température et pression ambiantes, respectivement 1498m/s et 1076m/s, ainsi que leurs densités spécifiques, respectivement 999kg/m³ et 787kg/m³. Avec une largeur optimale de l'impulsion pour permettre la résonnance estimée à 70 μs pour l'eau 105 μs pour le méthanol, on obtient respectivement $\beta = 3,45.10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$ et $\beta = 8,82.10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$.

La dépendance en Z du comportement du fluide pendant l'éjection est le résultat de l'influence des propriétés rhéologiques du fluide sur le processus de génération des microgouttes ainsi que la cinétique de rupture du filament de fluide. La vitesse du filament après séparation dépendra de la viscosité du fluide ainsi que du diamètre de la tête d'éjection pour un stimulus de pression

donnée. L'onde de pression incidente sur l'orifice d'éjection, partiellement dissipée par la viscosité, est consommée pour permettre la formation d'une nouvelle surface tandis que l'énergie résiduelle est transférée sous forme d'énergie cinétique à la goutte résultante. Des fluides de viscosité plus élevée entraîneront une plus grande dissipation et donc une énergie cinétique disponible plus faible. Par conséquent, pour des valeurs de Z décroissantes, on s'attendra à observer des vitesses d'éjection plus faibles en raison de l'augmentation de la viscosité.

On note également que plus la valeur de Z est élevée et plus l'amplitude de l'impulsion nécessaire pour permettre la génération des monogouttes à la résonance sera faible. Ce phénomène s'explique par la théorie de Fromm que nous avons présentée au CHAPITRE 2 qui permet d'anticiper l'existence d'un seuil minimum en Z permettant l'éjection de fluide et au-delà duquel on s'attend à obtenir des conditions d'impression de plus en plus faciles. Conformément aux prédictions de Reis & Derby [21] ainsi que Jang [23] on se serait cependant attendu à observer également un seuil maximal sur la valeur de Z située entre 10 et 14 au-delà duquel l'éjection de monogouttes sable serait impossible et la génération de satellites deviendrait prédominante, ce qui n'est pas le cas ici.

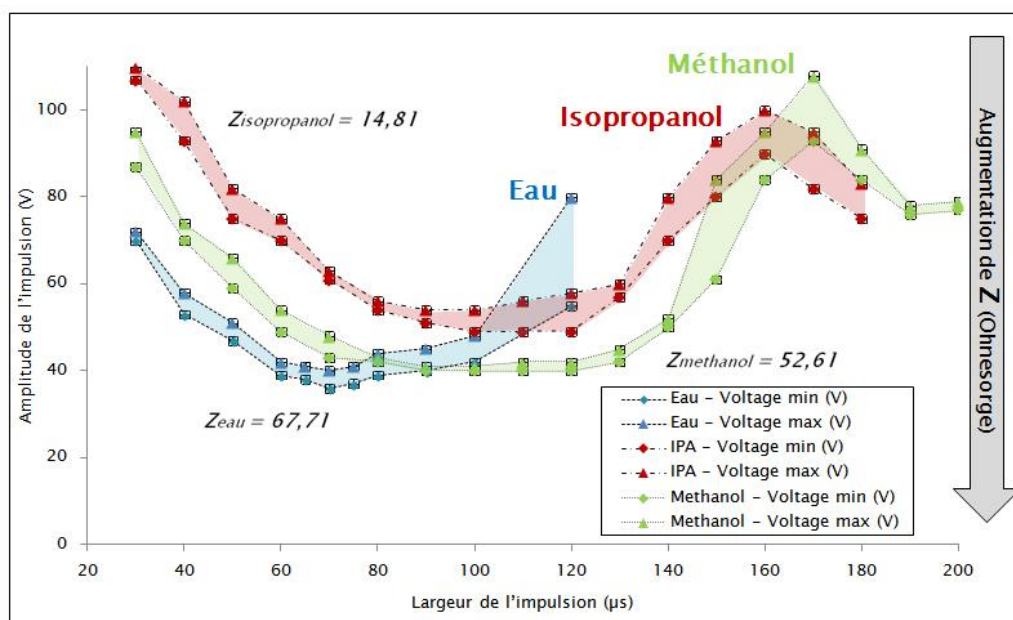


Figure 5-4 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour 3 fluides porteurs (isopropanol, méthanol, eau)

On constate cependant que l'augmentation de la valeur de Z des fluides imprimés sera également accompagnée de la diminution de la surface de la zone d'éjectabilité des monogouttes. Cette diminution s'explique par le fait que des fluides avec une plus grande valeur de Z auront du mal à remplir les conditions permettant la recombinaison des satellites après l'éjection. En effet, on observe expérimentalement qu'un fluide visqueux aura tendance à former de plus longs filaments pendant l'impression ce qui entraînera une plus grande réduction du volume de fluide avant la rupture. Il a également été observé que la vitesse de l'extrémité des filaments est plus importante pour des grandes valeurs de viscosité, et donc des faibles valeurs de Z . Dans certains cas, la vitesse relative du filament deviendra suffisamment importante pour permettre une recombinaison du fluide pendant sa chute. L'augmentation de la valeur de Z aura cependant tendance à favoriser la création de multiples gouttes satellites en raison de la minimisation de la tension de surface du fluide sous l'influence de l'instabilité de Rayleigh-Taylor. La recombinaison devient ainsi de plus en plus difficile pour de grandes valeurs de Z où les satellites n'auront pas une vitesse d'éjection suffisante pour rejoindre la première goutte avant d'atteindre le substrat.

5.2.3 Éjectabilité pour des mélanges de solvants

Nous avons également cherché à caractériser l'éjectabilité de mélanges de fluide porteurs et tout spécialement dans le cas de l'isopropanol avec différentes concentrations volumiques d'éthylène glycol. L'intérêt de la présence d'éthylène glycol en solution sera justifié au CHAPITRE 6 pour contrôler la vitesse d'évaporation des encres ainsi que la forme des dépôts de nanoparticules dans les trous d'interconnexion. Nos résultats sont présentés à la Figure 5-5 en utilisant une tête d'impression de 50 μm de diamètre à une fréquence de 200 Hz. Les valeurs de Z ont été calculées à partir des propriétés rhéologiques des fluides respectifs présentés au Tableau 4-1 en supposant une longueur caractéristique correspondant au diamètre de l'orifice d'éjection, soit 50 μm . L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes avec une agitation ultrasonique de 30 minutes préalables avant chaque mesure. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant trois mesures différentes pour chacune des solutions. Les zones de couleurs correspondent aux espaces de paramètres d'éjectabilité des monogouttes pour les différents fluides considérés.

On observe ici encore que l'augmentation de la valeur de Z des fluides imprimés sera accompagnée de la diminution de la surface de la zone d'éjectabilité des monogouttes.

Contrairement aux résultats précédents, on observe ici la présence de plusieurs minimums locaux dans les courbes d'éjectabilité. Ces minimums deviennent de plus en plus distincts et séparés au fur et à mesure que la proportion d'éthylène glycol en solution augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par la non-homogénéité du mélange utilisé. En effet, une possible non-miscibilité partielle des deux solvants [137], et donc la présence de deux phases possédant des propriétés rhéologiques et des vitesses de propagation des ondes de pression différentes, permet d'expliquer ce phénomène. Les minimums locaux sont donc attribuables aux conditions requises sur la largeur et l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique pour atteindre la résonance dans la tête d'impression pour les deux solvants séparément. Nous devons tenir compte de ce phénomène dans la suite de notre étude lors du mélange de différents fluides porteurs.

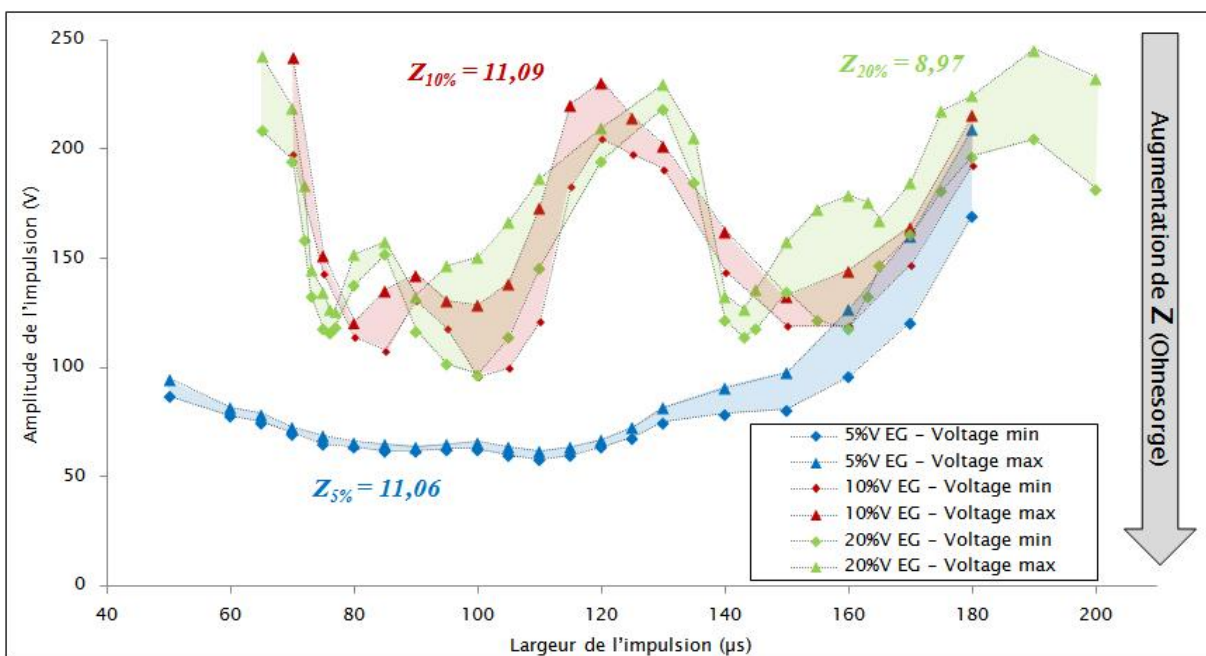


Figure 5-5 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour 3 solutions d'isopropanol contenant différentes concentrations en d'éthylène glycol

5.2.4 Éjectabilité pour différentes concentrations en nanoparticules

Nous allons maintenant chercher à déterminer le comportement et l'éjectabilité des fluides contenant des nanoparticules en différentes concentrations. Nos résultats pour des encres à base

d'isopropanol et PVP conçus à partir du procédé présentés à la section 4.2.3 et contenant des fractions volumiques de 0,015%, 0,29% et 0,5% de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ sont présentées à la Figure 5-6 en utilisant une tête d'impression de 50 μm de diamètre à une fréquence de 200 Hz. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. Les valeurs de Z pour les 3 fluides sont présentées au Tableau 4-3 en supposant une longueur caractéristique correspondant au diamètre de l'orifice d'éjection, soit 50 μm . Les zones de couleurs correspondent aux espaces de paramètres d'éjectabilité des monogouttes pour les différents fluides considérés.

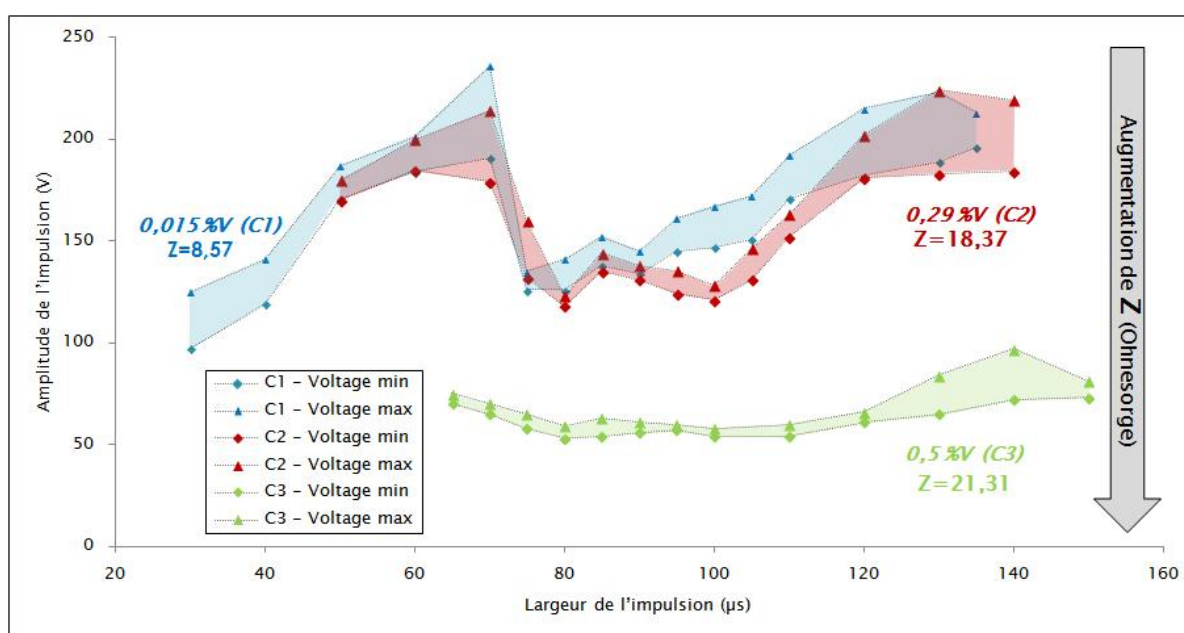


Figure 5-6 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour 3 solutions d'isopropanol contenant différentes concentrations de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$

On observe la présence de deux minimums locaux dans les courbes d'éjectabilité, situés entre 80 et 110 μs . L'un d'entre eux correspondra au fluide porteur (isopropanol) que nous avons déjà caractérisé précédemment. Le second est plus difficile à interpréter et nous l'avons expliqué par la probable présence en solution d'acétone issue du processus de mise en suspension présenté au CHAPITRE 4. La présence résiduelle de surfactant dilué en solution pourrait également permettre d'engendrer un tel comportement.

On remarque que les paramètres d'éjection nécessaires à la génération des microgouttes monodispersées sont ici encore directement reliés aux propriétés rhéologiques du fluide. L'augmentation de la valeur de Z des fluides imprimés sera ici encore accompagnée de la diminution de la surface de la zone d'éjectabilité des monogouttes. Comme attendu d'après la théorie de Fromm, plus la valeur de Z est élevée et plus l'amplitude de l'impulsion nécessaire pour permettre la génération des monogouttes à la résonance sera faible. De façon contre-intuitive, on peut ici en conclure que plus la fraction de particule en solution est grande et plus les encres seront faciles à éjecter. Nous avons cependant constaté à l'ANNEXE B que ce comportement atteint un seuil au-delà duquel les encres deviendront impossibles à imprimer.

5.2.5 Un exemple d'éjectabilité pour une encre complexe

Nous avons finalement cherché à déterminer la forme du diagramme d'éjectabilité des encres de compositions complexe que nous serons amenés à déposer au sein des trous d'interconnexion. Ce sera notamment le cas des dispersions de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans un mélange l'isopropanol et d'éthylène glycol dont le diagramme d'éjectabilité est présenté à la Figure 5-7 en utilisant une tête d'impression de 50 μm de diamètre à une fréquence de 200 Hz. La zone bleue correspond ici à l'espace de paramètres permettant la génération des monogouttes. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. Nous allons maintenant voir aux sections suivantes comment il est possible de déterminer que les zones en rouge correspondront aux paramètres d'impression permettant d'obtenir des monogouttes de faible diamètre et de haute vitesse d'éjection.

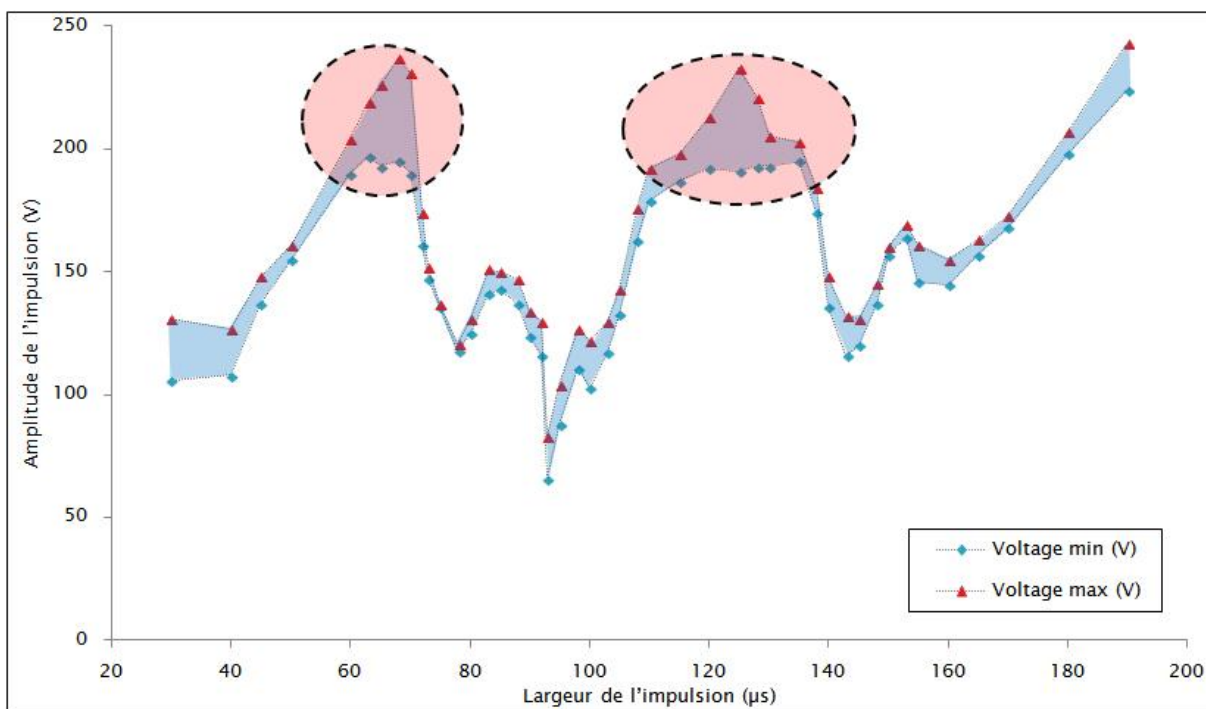


Figure 5-7 : Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes pour une encre à base d'isopropanol et PVP contenant 0,015 %V de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ et 5% V d'éthylène glycol avec une tête d'impression de 50 μm de diamètre

5.3 Influence des paramètres d'impression des microgouttes

Nous venons de voir que les imprimantes jet d'encre DOD opèrent en utilisant l'excitation acoustique produite dans le fluide à éjecter par la déformation d'un actionneur piézoélectrique. Nous allons maintenant chercher à déterminer l'influence des paramètres de l'impulsion envoyée à cet actionneur sur les propriétés de sortie des microgouttes pour des fluides porteurs possédant des caractéristiques rhéologiques différentes (isopropanol, méthanol et eau). On s'intéressera ici tout particulièrement aux paramètres d'impression à proximité de la résonnance telle que définie à la section 5.2.1.

Nous avons cependant discuté au CHAPITRE 3 de la limite de précision de nos mesures du diamètre des microgouttes par méthode optique basée sur le système de visualisation stroboscopique. La faible fluctuation de volume des microgouttes pour différentes formes d'impulsions envoyées à l'actionneur piézoélectrique de la tête d'impression rendra en effet

difficile la comparaison des mesures obtenues. De plus, les amplitudes d'impulsion électrique utilisées ici entraîneront la plupart du temps la création d'un train de gouttes et rendra donc encore plus difficile une mesure quantitative du volume de fluide éjecté ainsi que son interprétation. Dans l'impossibilité de réaliser des mesures comparatives précises sur le diamètre des microgouttes éjectées dans les conditions expérimentales utilisées, nous nous limiterons donc ici à étudier les variations de la vitesse moyenne d'éjection en fonction des différents paramètres d'impulsion.

5.3.1 Amplitude de l'impulsion électrique

On cherche ici à déterminer l'impact de la variation de la tension appliquée sur la vitesse d'éjection de la première goutte générée à température et pression ambiantes. Pour cette étude nous avons fait varier l'amplitude du signal envoyé à l'actionneur piézoélectrique pour une fréquence de 200 Hz et une valeur de largeur de l'impulsion correspondant à la résonance de l'excitation acoustique produite dans le fluide pour les trois solvants considérés à la Figure 5-4. Le plus petit voltage appliqué correspond donc à la plus faible valeur de tension appliquée permettant la génération de microgouttes pour une largeur de l'impulsion considérée. L'augmentation de la tension appliquée entraîne une déformation proportionnelle de l'actionneur piézoélectrique et donc la création d'une onde acoustique de plus grande amplitude ce qui résultera en une énergie cinétique plus importante fournie aux gouttes. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés à la Figure 5-8 et mettent en évidence une variation linéaire de la vitesse d'éjection en fonction de la tension appliquée.

Cette tendance a également été observée dans les travaux de Debry & al [26] qui suggèrent notamment de travailler à proximité d'un maximum (ou d'un minimum) de vitesse d'éjection afin de minimiser les fluctuations possibles dues aux variations dans la forme de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique. Au même titre que la vitesse, certains auteurs comme Tekin [12] et Wu [138] ont également montré qu'une augmentation de la tension produit une variation similaire du volume de liquide éjecté.

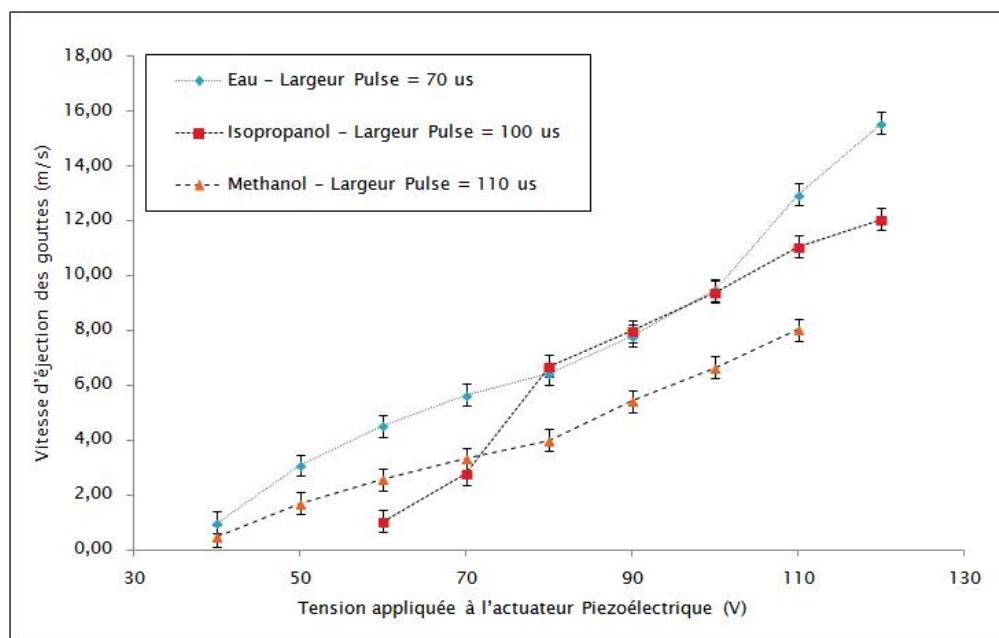


Figure 5-8 : Variation de la vitesse d'éjection en fonction de la tension appliquée au piézoélectrique pour une tête d'impression de 50 µm de diamètre

5.3.2 Durée de l'impulsion électrique

On cherche ici à déterminer l'impact de la variation de la durée de l'impulsion sur la vitesse d'éjection de la première goutte générée à température et pression ambiantes. Pour cette étude nous avons utilisé une tension fixe appliquée au piézoélectrique pour une fréquence de 200 Hz correspondant à une amplitude d'impulsion où on aura toujours création de gouttes pour n'importe quelle valeur de la durée de l'impulsion. Ces valeurs sont déterminées à l'aide des mesures réalisées à la Figure 5-4. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés à la Figure 5-9 et mettent en évidence l'existence d'une longueur d'impulsion optimale différente pour chacun des fluides utilisés permettant de maximiser la vitesse d'éjection des microgouttes. Nous avons également constaté expérimentalement que cette valeur de longueur d'impulsion optimale demeure inchangée pour différentes amplitudes de l'impulsion électrique utilisée. Nous expliquons ce comportement par le délai requis pour les ondes de pression générées par la dilatation de l'actionneur piézoélectrique de parcourir la chambre d'impression entre chaque impulsions électrique. Comme nous l'avons mentionné à la section 5.2, il est clair que cet intervalle de temps est directement relié à la vitesse acoustique des ondes dans les fluides utilisés et la présence d'un état de résonance dans la cavité d'impression.

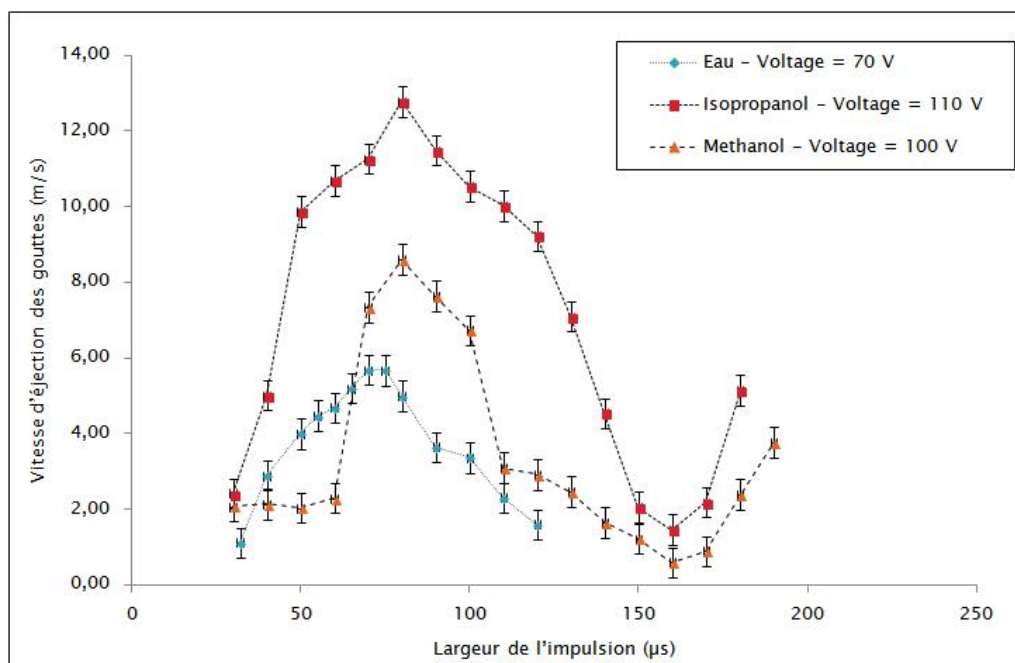


Figure 5-9 : Variation de la vitesse d'éjection en fonction de la largeur de l'impulsion appliqué au piézoélectrique pour une tête d'impression de 50 µm de diamètre

On peut notamment comparer ces résultats avec les courbes d'éjectabilité des monogouttes obtenus à la Figure 5-4 pour l'isopropanol, le méthanol et l'eau. Pour une tension appliquée constante, le déplacement de la valeur de la largeur de l'impulsion vers la résonance reviendra donc à générer des trains de microgouttes satellites dont l'éjection à grande vitesse a déjà été observée à la Figure 5-8. Une variation de largeur de l'impulsion dans la direction de la résonance reviendra donc à augmenter la tension appliquée pour une valeur de durée d'impulsion électrique donnée, ce qui explique les résultats obtenus à la Figure 5-9.

On remarque également ici que la localisation de la valeur de la largeur de l'impulsion correspondant à la résonance est obtenue avec une bien meilleure finesse que les résultats donnés aux sections 5.2.1 et 5.2.2 lorsque nous cherchions les conditions d'obtention de la résonance acoustique dans la tête d'impression en étudiant les paramètres permettant la génération de monogouttes. On trouve cette longueur d'impulsion optimale à $80 \pm 5 \mu s$ pour l'isopropanol, $80 \pm 5 \mu s$ pour le méthanol et $70 \pm 5 \mu s$ pour l'eau. Nous sommes alors maintenant en mesure d'effectuer mesure plus précise du paramètre géométrique β contenu dans l'équation Eq. 5-1 telle que définie à la section 5.2.1. On obtient $\beta_{isopropanol} = 6,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$, $\beta_{méthanol} = 7,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$ et $\beta_{eau} = 3,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$. Cette valeur devrait être dépendante exclusivement de

la tête d'impression utilisée et pourtant nous observons ici un écart important pour la valeur obtenue avec l'isopropanol. Une telle divergence peut être expliquée par l'asymétrie du système d'éjection utilisé et donc la non-fidélité du modèle acoustique que nous avons utilisé à l'équation Eq. 5-1.

5.3.3 Fréquence de l'impulsion électrique

On cherche ici à déterminer l'impact de la variation de la fréquence de l'impulsion, ou taux de répétition de l'impulsion, sur la vitesse d'éjection de la première goutte générée à température et pression ambiantes. Pour cette étude nous avons utilisé une tension fixe et une largeur de l'impulsion fixe appliquée au piézoélectrique correspondants aux paramètres permettant d'obtenir la génération de monogouttes à la résonance telle que déterminée à la Figure 5-4. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés à la Figure 5-10 et permettent de mettre en évidence l'existence d'une périodicité dépendant des propriétés rhéologiques du fluide utilisé. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. Les vitesses ont ici été normalisées pour permettre une meilleure comparaison des variations obtenues pour les deux solvants.

De la même façon que pour l'équation Eq. 5-2, avec l la longueur de la chambre d'impression et c_{eff} la vitesse acoustique effective dans la cavité, on peut définir une constante de temps caractéristique τ qui sera utilisée pour étalonner le taux de répétition de l'impulsion tel que (Eq. 5-3) :

$$\tau = l/c_{eff} \quad \text{Eq. 5-3}$$

À partir des résultats graphiques présentés à la section 5.3.2, on peut déterminer leur temps caractéristique respectif dans notre tête d'éjection telle que $\tau_{eau} = 70 \pm 5 \mu s$ et $\tau_{isopropanol} = 80 \pm 5 \mu s$. Il est maintenant possible d'interpréter l'existence de la périodicité observée à la Figure 5-10. Ce comportement peut être expliqué par la réflexion partielle de l'onde de pression dans la cavité d'impression lors de l'éjection des microgouttes comme nous l'avons expliqué au CHAPITRE 2. Dans le modèle présenté, nous avons considéré l'extrémité d'éjection comme fermée et l'extrémité correspondant au réservoir ouvert. L'onde réfléchie au niveau du réservoir subira alors un

changement de phase et viendra interférer avec le signal généré au moment où l'actionneur piézoélectrique se dilatera de nouveau pour réaliser un nouveau cycle d'impression. Dans ces conditions on s'attend à observer une interférence constructive pour des multiples de 4τ du taux de répétition de l'impulsion. Les résultats obtenus à la Figure 5-10 apparaissent compatibles avec les interprétations précédentes avec les premières interférences constructives observées à environ $3,6\tau$ pour l'eau et $3,9\tau$ pour l'isopropanol. L'écart observé est attribuable ici aux nombreuses conjectures que nous avons effectuées dans le modèle acoustique présenté plus haut.

De façon pratique, on peut ici considérer que le temps requis pour former une microgoutte correspondra à la fréquence d'impression maximale utilisable pour le fluide utilisée et nous permettra ainsi de définir l'efficacité de notre procédé. De nombreux auteurs observent expérimentalement que plus la valeur Z des fluides utilisés est élevée et plus la formation des monogouttes sera rapide. Ce phénomène peut notamment s'expliquer par le délai engendré par la dissipation visqueuse pour des fluides de valeurs de Z faible dans la cavité d'impression avant leur éjection. Cette tendance, que nous avons retrouvée au cours de nos mesures, indique que des fluides possédant de plus hautes valeurs de Z pourront être éjectés à une plus haute fréquence.

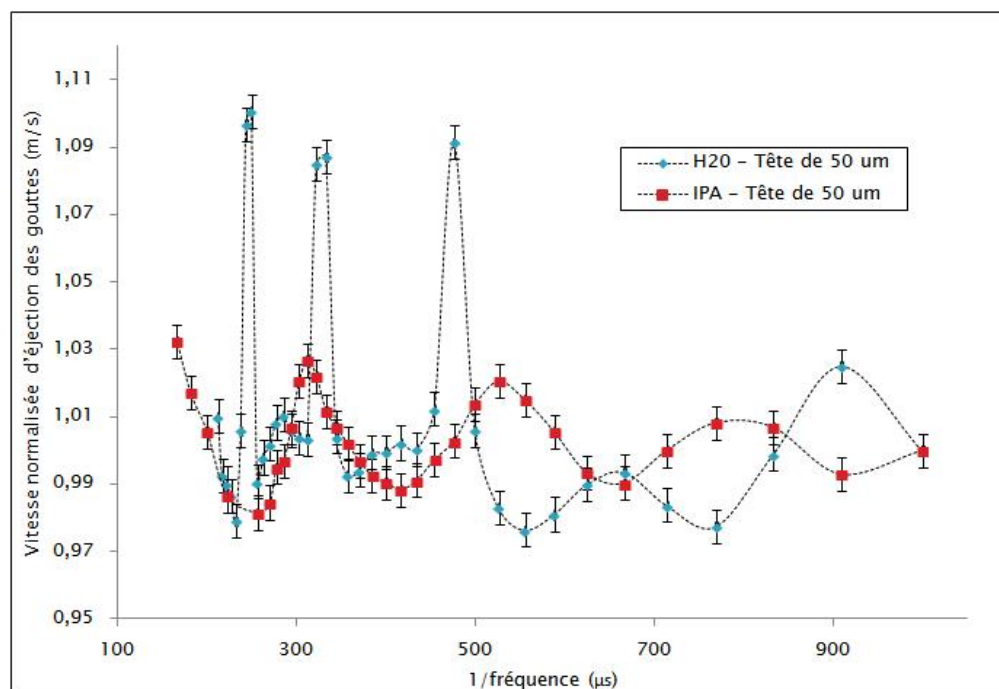


Figure 5-10 : Variation de la vitesse d'éjection (normalisée par rapport à la valeur à 1000 Hz) en fonction du taux de répétition de l'impulsion appliqué à l'actionneur piézoélectrique

Le défi de ces mesures résidait dans le fait que, à haute fréquence, la céramique piézoélectrique chauffe rapidement en rendant l'opération du système instable en entraînant des erreurs en niveau de la plateforme d'impression Autodrop utilisée. En effet, le chauffage de la céramique piézoélectrique à cause des pertes diélectriques entraîne un changement des propriétés rhéologiques du fluide et donc, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, des propriétés des microgouttes éjectées. Ce problème, couramment observé dans la littérature, nous a conduit à abandonner la perspective d'utiliser la fréquence comme variable optimisable pour tenter de maximiser la vitesse d'éjection des microgouttes dans le cadre de notre travail. Nous verrons également au CHAPITRE 6 que la qualité du remplissage des trous d'interconnexion dépendra directement des fluctuations de la vitesse et du volume des gouttes éjectés.

5.4 Optimisation des impressions

Nous venons de voir que le contrôle des propriétés rhéologiques ainsi que la forme de l'impulsion envoyée au piézoélectrique seront nécessaires pour obtenir des monogouttes stables possédant une vitesse d'éjection donnée. Nous avons également développé un outil, le diagramme d'éjectabilité, permettant d'assurer la génération de ces monogouttes pour tous les fluides porteurs utilisés ainsi que différentes dispersions de nanoparticules en solution. Les diagrammes d'éjectabilité des monogouttes tel que celui présenté à la Figure 5-2 ne permettent toutefois pas d'anticiper les paramètres de sortie des microgouttes monodispersées pour des formes d'impulsion donnée.

On cherche ici à déterminer le comportement des paramètres de sortie des monogouttes pour différents types de fluides porteurs pour des conditions d'éjection situées à l'intérieur des diagrammes d'éjectabilité. En effectuant une synthèse des résultats présentés dans ce chapitre, nous sommes en mesure de proposer un modèle d'optimisation des propriétés de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique permettant la génération des monogouttes de faible diamètre et de haute vitesse d'éjection.

Nous avons choisi ici d'illustrer nos travaux avec la même sélection de 3 fluides porteurs (isopropanol, méthanol et eau) afin de pouvoir réutiliser les diagrammes d'éjectabilité présentés à la Figure 5-4. On se place ici dans les conditions de génération (amplitude et largeur de l'impulsion) des monogouttes en appliquant, pour chaque largeur d'impulsion, la tension

maximale autorisée avant l'observation de la production de satellites. Leurs diagrammes d'éjectabilité ainsi que nos résultats sur la vitesse et le diamètre d'éjection sont présentés aux Figure 5-11, Figure 5-12 et Figure 5-13 en utilisant une tête d'impression de 50 μm de diamètre à une fréquence de 200 Hz. L'acquisition des courbes a été réalisée à température et à pression ambiantes. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. Les zones de couleurs correspondent aux espaces de paramètres d'éjectabilité des monogouttes pour les différents fluides considérés.

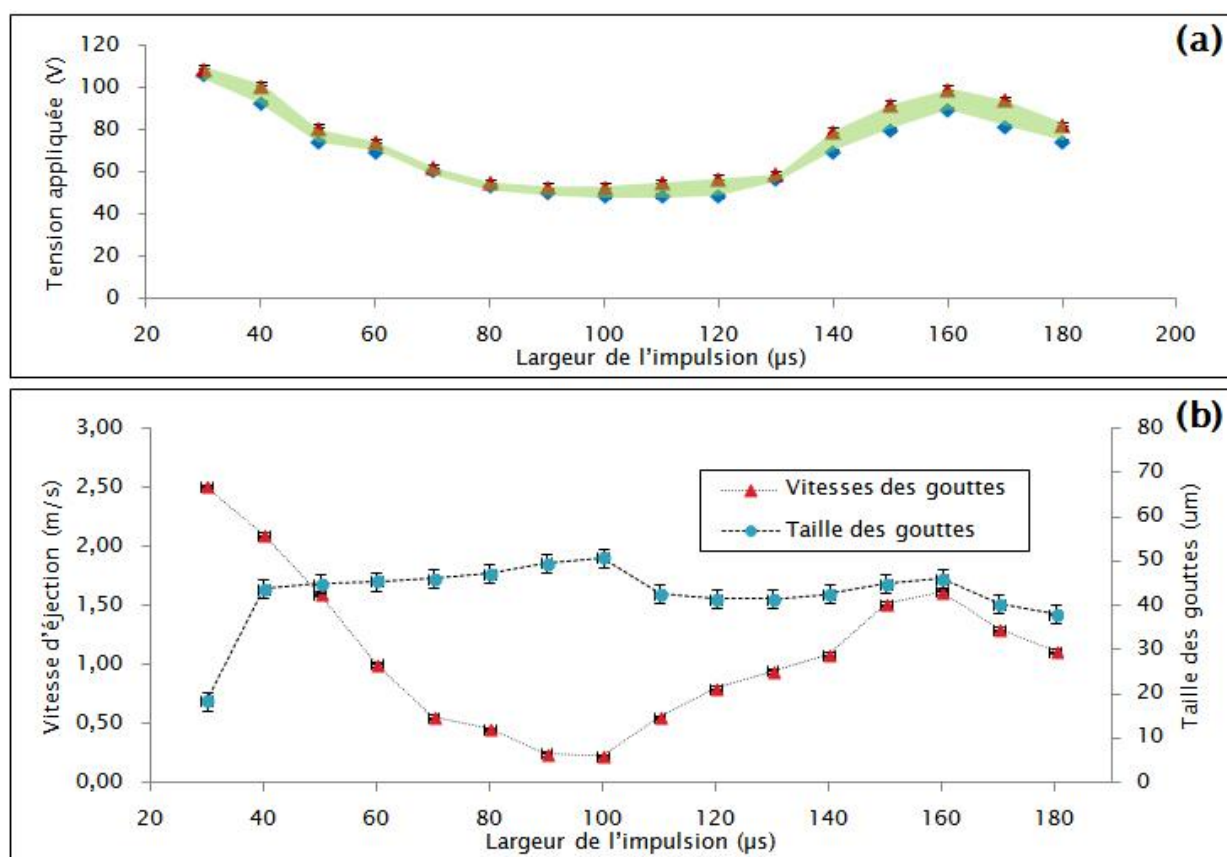


Figure 5-11 : (a) Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes d'isopropanol et (b) paramètres de sorties des monogouttes

Dans un premier temps, on note que, à l'exception de l'isopropanol, le volume des monogouttes éjectées reste quasi invariant sur toute la plage de largeur de l'impulsion utilisée. Pour tous les fluides porteurs utilisés au cours de nos analyses nous avons été en mesure de générer des microgouttes d'un diamètre proche de celui de la tête d'impression utilisée, à savoir 50 μm , avec

une variation de $10\ \mu\text{m}$. Le cas particulier de l'isopropanol pour une largeur d'impulsion de $30\ \mu\text{s}$ représente cependant une inconsistance que nous n'avons pas été en mesure d'interpréter. Ce cas particulier était reproductible sur les différentes mesures expérimentales que nous avons effectué.

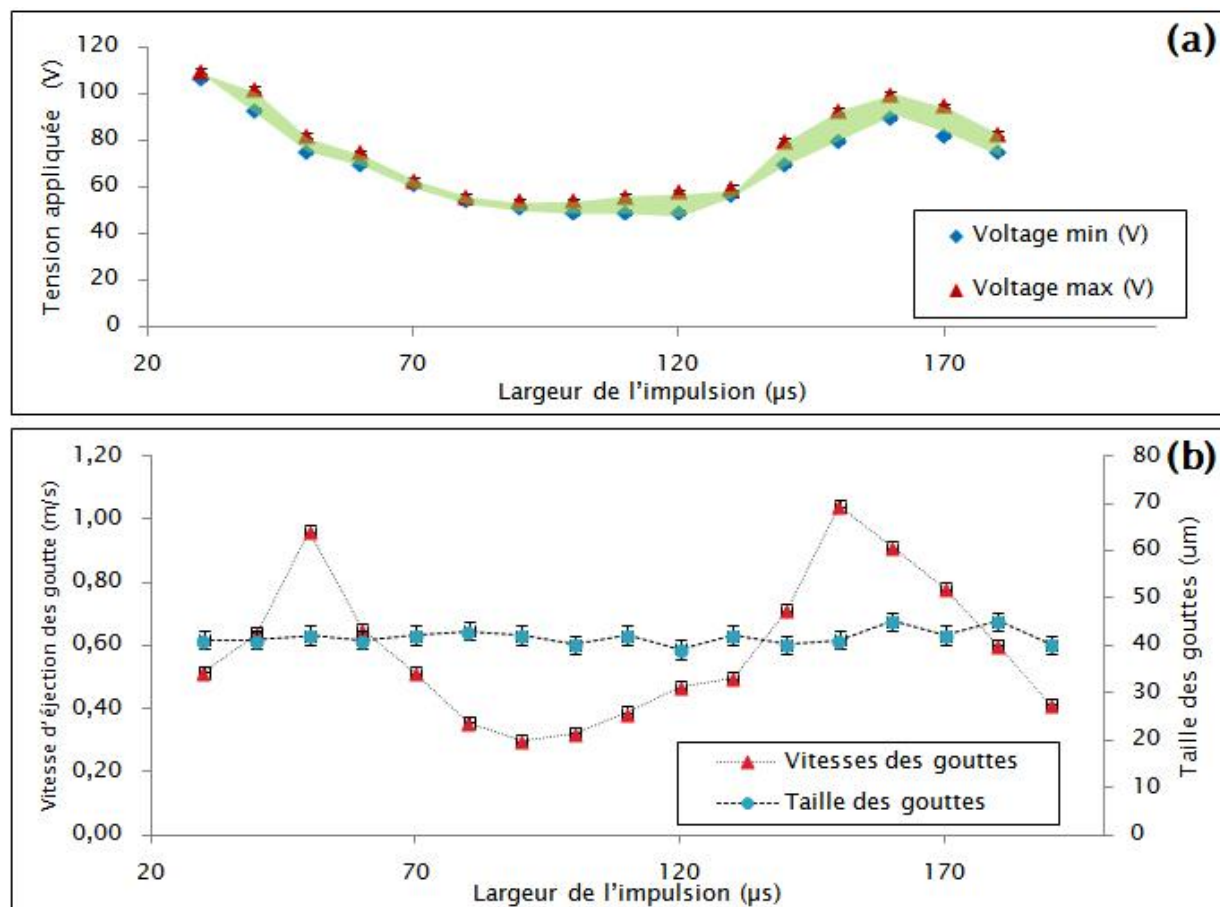


Figure 5-12 : (a) Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes de méthanol et (b) paramètres de sorties des monogouttes

Les résultats obtenus sur la vitesse d'éjection viennent confirmer nos prédictions de la section 5.2.2. À savoir que, pour des grandes valeurs de Z , la génération des microgouttes entrainera une moins grande dissipation visqueuse et ainsi énergie cinétique d'éjection plus élevée à la résonance. On observe également que les conditions de résonance sur la valeur de la largeur de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique correspondront à une minimisation de la vitesse d'éjection des monogouttes générées. Ce constat représente une nette différence avec les observations réalisées à la Figure 5-9 où nous avons réalisé nos mesures pour une amplitude d'impulsion donnée ce qui entraînait la génération de nombreuses gouttes satellites. En effet, la

résonnance correspond ici à l'existence de conditions optimales permettant de générer des microgouttes avec des impulsions de faible énergie. Or c'est cette énergie qui sera partiellement transmise aux microgouttes générées sous forme d'énergie cinétique et sera donc minimale dans les conditions de résonnance. Si nous voulons maximiser la vitesse d'éjection des microgouttes, nous devons donc nous placer dans des conditions d'anti-résonance de la cavité. Dans cette perspective, l'isopropanol s'est révélé être un des meilleurs candidats parmi tous les fluides porteurs retenus au CHAPITRE 4.

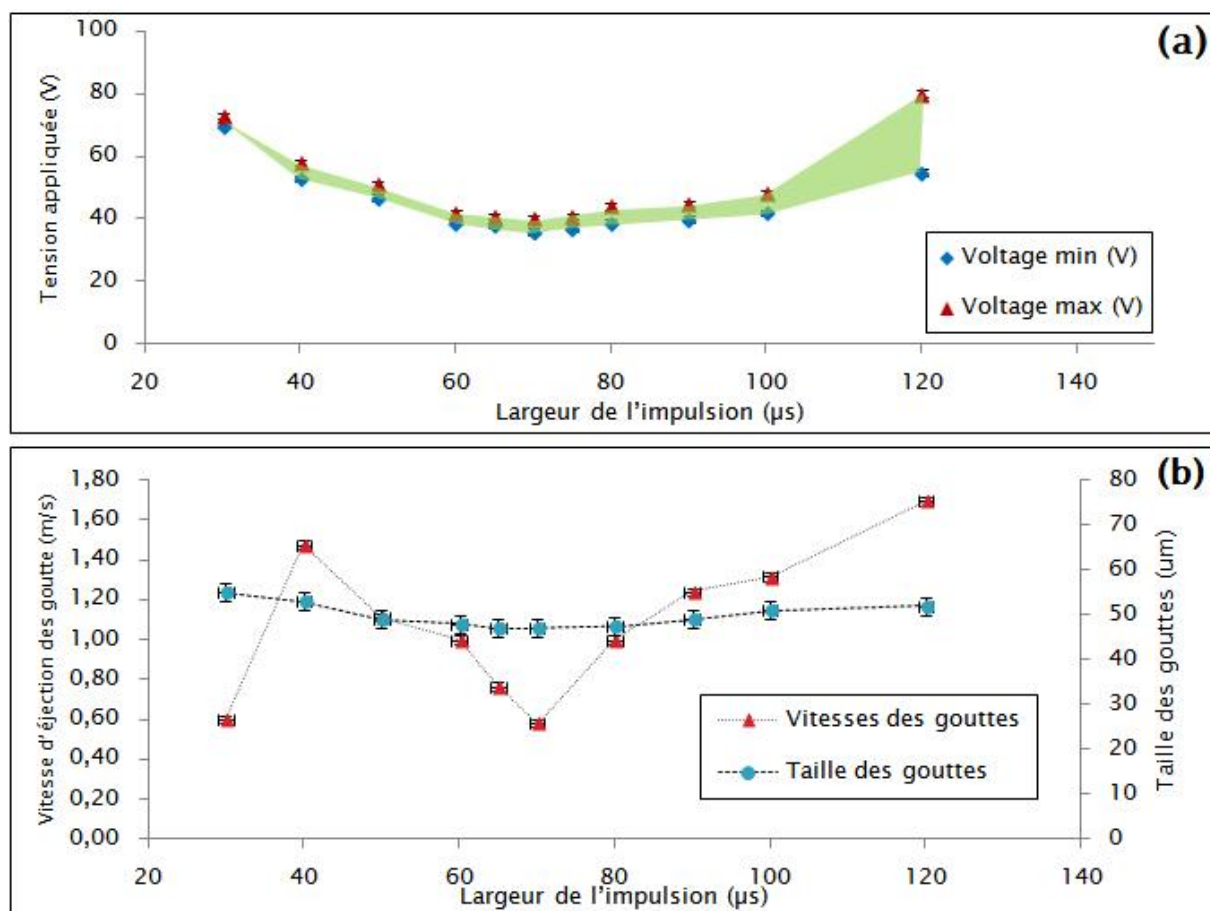


Figure 5-13 : (a) Variation de l'amplitude de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique en fonction de la largeur de l'impulsion permettant la génération de monogouttes d'eau et (b) paramètres de sorties des monogouttes

La méthode de caractérisation de l'éjectabilité des monogouttes présentée ici constitue une des pistes de recherches originales développées dans le cadre de ce mémoire. Nous possédons maintenant un outil d'analyse, le diagramme d'éjectabilité, que nous proposons comme modèle pour nous aider à déterminer les paramètres d'impression qui permettront, pour un fluide donné,

d'obtenir des monogouttes de faible taille et de haute vitesse d'éjection. Il sera notamment possible d'étendre nos observations à des cas d'encres de propriétés rhéologiques complexes comme l'exemple que nous avons présenté à la Figure 5-7. Un tel modèle sera particulièrement important pour aider à sélectionner rapidement les conditions d'opérations optimales pour une encre donnée dans un contexte où des trop longs délais entre les opérations d'impression pourront facilement entraîner de pénibles obstructions de la tête d'impression dues à l'évaporation du fluide porteur. Finalement, nos résultats sur les diagrammes d'éjectabilité permettent également d'anticiper l'existence d'un espace restreint des paramètres de sortie (vitesse et diamètre) des monogouttes pour des fluides de propriétés rhéologiques données.

CHAPITRE 6 REMPLISSAGE DES TROUS D'INTERCONNEXION

Au cours du CHAPITRE 2 nous avons développé un modèle de cinématique de chute des microgouttes que nous allons maintenant utiliser afin de comprendre et d'analyser l'influence du volume et de la vitesse des gouttes éjectées sur la précision de nos dépôts. Afin de maîtriser le remplissage des trous d'interconnexion, nous verrons notamment comment la variation de ces deux paramètres aura un impact sur la reproductibilité et l'homogénéité des dépôts. Nous évoquerons également comment de la présence de perturbations dans l'air influencera la trajectoire des microgouttes éjectées. Nous aborderons ensuite le comportement des nanoparticules dans les TSVs pendant l'évaporation du fluide porteur. Nous définirons enfin une procédure de remplissage des vias afin de valider expérimentalement les résultats obtenus.

6.1 Chute libre des microgouttes dans un milieu stationnaire

Nous avons étudié dans un premier temps la cinématique du mouvement des microgouttes en chute libre après leur éjection à partir de la tête d'impression pour différents fluides porteurs dans un milieu stationnaire sans perturbation de l'air. Les résultats expérimentaux obtenus seront comparés aux prédictions données par notre modèle établi à la section 2.2.2 par l'équation Eq. 2-11.

À titre d'exemple, nous utiliserons ici le cas de l'isopropanol dont nous avons déjà mesuré les paramètres de sortie dans des conditions de génération de monogouttes à la Figure 5-11. Dans les conditions normales d'opération, à température et pression ambiantes, l'isopropanol possède une densité spécifique de 783 kg/m^3 ainsi qu'une viscosité dynamique de $2,04 \text{ mPa.s}$ et notre imprimante produit des monogouttes d'un diamètre variant entre 15 et $50 \text{ }\mu\text{m}$ éjectés à des vitesses situées entre $0,2$ et $2,5 \text{ m/s}$. Le nombre de Reynolds (Eq. 2-1) associé à cet écoulement varie alors entre 1 et 50 et nous sommes donc, en bonne approximation, en présence d'un comportement laminaire d'un écoulement correspondant à la chute libre des microgouttes dans l'air. Les résultats expérimentaux obtenus pour trois couples de paramètres d'éjection (vitesse et diamètre) des microgouttes sont donnés à la Figure 6-1. Les barres d'erreurs ont été obtenues en considérant une déviation de 5% de nos mesures sur la distance parcourue. La corrélation entre les données expérimentales et nos simulations nous permet ici de valider le modèle cinématique présenté au CHAPITRE 2.

Comme anticipé, plus le volume des microgouttes éjectées sera faible et plus elles seront sensibles aux frottements dans l'air lors de leur chute, ce qui entrainera une décélération plus rapide. La vitesse initiale jouera également un rôle sur le comportement des gouttes dans l'air. Or nous avons observé que CHAPITRE 5 qu'il existe un espace restreint des paramètres de sortie des monogouttes pour des fluides de propriétés rhéologiques données. Il est donc maintenant possible de simuler le comportement cinématique de monogouttes pour les paramètres de sortie (vitesse et diamètre) exploitables pour différents fluides porteurs avec la plateforme d'impression utilisée incluant une tête d'impression de 50 μm . Nous utiliserons encore ici comme exemple le cas de l'isopropanol. Le résultat de nos simulations est présenté à la Figure 6-2.

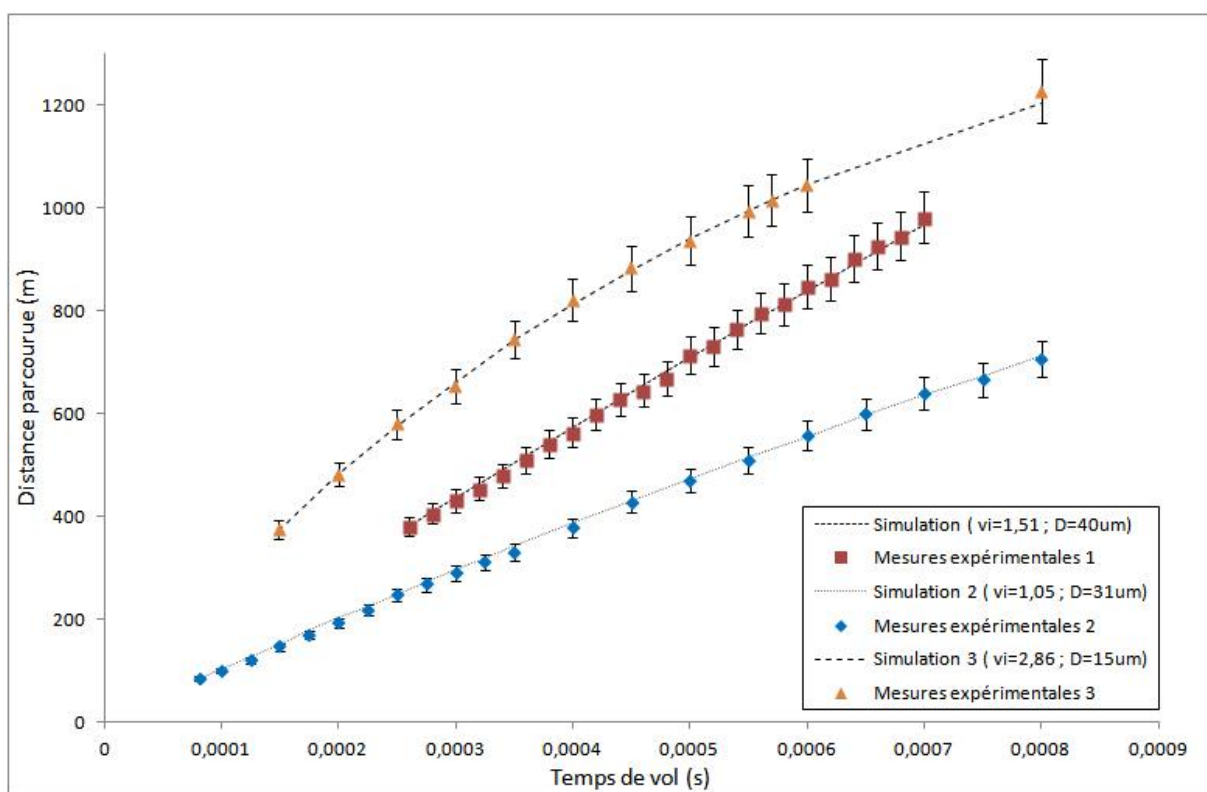


Figure 6-1 : Distance parcourue en fonction du temps de vol pour des microgouttes d'isopropanol dans différentes conditions expérimentales

Pour optimiser la qualité des dépôts, nous aurons besoin de produire des monogouttes suffisamment petites pour remplir les trous d'interconnexion tout en limitant les défauts de placement sur le substrat. Un compromis sur l'énergie cinétique à fournir aux microgouttes sera ainsi nécessaire afin de limiter la formation de gouttes satellites tout en limitant la décélération lors de la chute. Dans cette perspective, pour imprimer des microgouttes les plus petites possible

avec une bonne précision de placement, nos observations précédentes démontrent qu'il sera nécessaire de maximiser leur vitesse d'éjection tout en minimisant la distance d'impression. Comme nous pourrions le voir à la Figure 6-2, au-delà d'une certaine distance, des petites gouttes éjectées à haute vitesse mettront considérablement plus de temps pour parcourir la distance qui sépare la tête d'impression des trous d'interconnexion. Nous allons maintenant voir l'influence de ce délai sur la qualité des dépôts réalisés en présence de fluctuations dans le milieu ambiant.

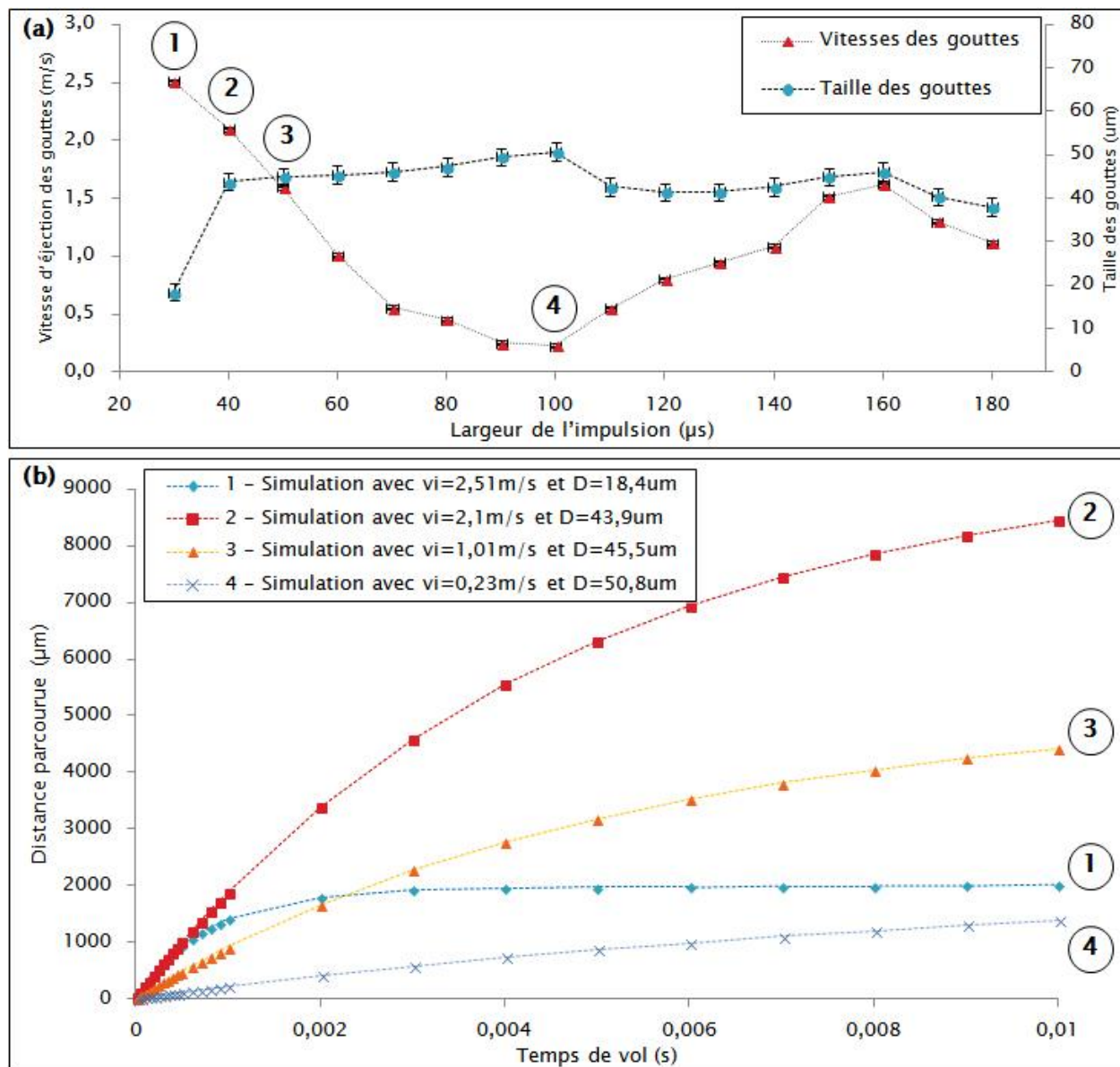


Figure 6-2 : (a) Paramètres de sortie des microgouttes dans les conditions nécessaires pour générer des monogouttes et (b) distance parcourue en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales

6.2 Influence des conditions expérimentales sur la trajectoire des microgouttes

Nous allons maintenant voir comment la présence de fluctuations dans l'air viendra altérer la qualité des impressions réalisées. Nous commencerons par nous attarder sur le cas particulier de la chute des microgouttes en présence d'un flux d'air créé par le déplacement du substrat. Nous nous intéresserons ensuite aux facteurs retenus qui devraient avoir une influence sur le positionnement des nanoparticules sur le substrat dans des conditions d'opération normales.

6.2.1 Déplacement du substrat : couche limite et déviation des microgouttes

L'objectif principal du présent mémoire étant d'évaluer l'efficacité des technologies d'impression DOD appliquées au remplissage industriel des TSVs, il était nécessaire de nous intéresser aux rendements maximaux en vitesse atteignables par cette méthode de dépôts.

Le mode d'opération utilisé jusqu'à présent pour remplir les trous d'interconnexions consistait à un déplacement pas-à-pas du substrat en dessous de la tête d'impression afin de remplir successivement les trous d'interconnexion désirés. Cette technique de dépôt est cependant excessivement lente, car elle exige un arrêt au dessus de chaque TSV, incluant un certain délai de repos avant l'éjection des microgouttes afin de nous assurer de la dissipation des perturbations convectives dans le milieu ambiant dues aux mouvements rapides du substrat entre chaque position. Dans le cas de fluides porteurs hautement concentrés en nanoparticules, ces délais d'attente peuvent s'avérer particulièrement problématiques si le solvant devait commencer à s'évaporer au niveau de l'orifice d'impression, entraînant alors son obstruction progressive et donc l'évolution progressive des conditions d'éjection stables permettant la génération de monogouttes d'une volume donné. À cette difficulté on peut également ajouter une possible propagation des erreurs de placement à chaque nouveau mouvement du système [17].

Pour répondre à ces défis, la plateforme Autodrop utilisée au cours de notre étude permet d'effectuer des dépôts en vol (*in-flight dispensing*) à une vitesse donnée suivant les lignes de disposition matricielle des TSVs sur le substrat. Ce mode de dépôt nous permettra d'éjecter des microgouttes pendant le passage de la tête d'impression à la verticale des vias sans nécessiter une halte à chaque opération de génération. Nous avons cependant vu au CHAPITRE 2 que le déplacement du substrat à proximité de la tête d'impression est une source de fluctuations qui

entraînera l'apparition d'une couche limite d'air dont il sera possible de déterminer l'épaisseur et le profil de vitesse. Nous allons maintenant évaluer la possibilité d'effectuer des dépôts en vol en étudiant la dynamique des microgouttes en chute libre dans une couche limite sur un substrat mobile afin d'obtenir une estimation de la perte de précession introduite par cette méthode.

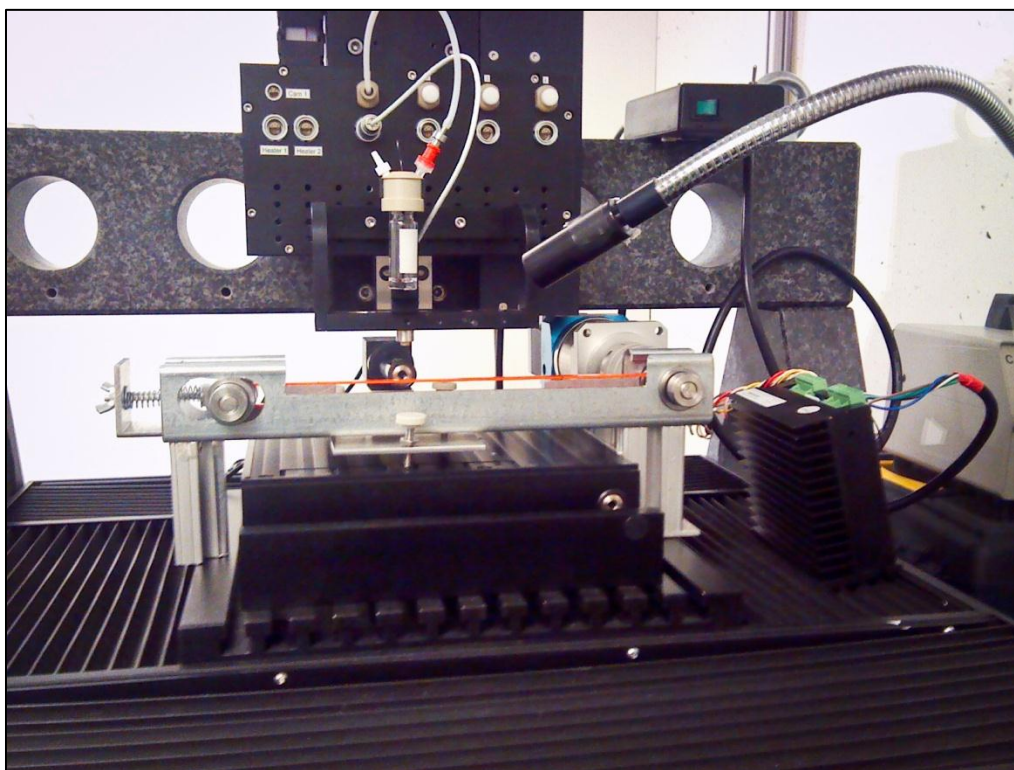


Figure 6-3: Montage expérimental pour l'étude de l'influence de la présence d'une couche limite d'air à proximité d'un substrat mobile sur la trajectoire des microgouttes

Au cours de nos travaux, nous avons cherché dans un premier temps à remplir des TSVs d'une largeur de 130 μm et de 240 μm de profondeur. Ces dimensions incluent une couche mince d'oxyde et de metal d'environ 10 μm d'épaisseur tel que décrit au CHAPITRE 3. Nous avons également vu à la section 2.3.3 qu'il est possible de définir le volume de remplissage avant débordement égal à celui des vias, c'est-à-dire approximativement $4,06 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ ici. Un rapide calcul nous indique qu'environ 85 monogouttes de 45 μm de diamètre seront alors nécessaires pour remplir les trous d'interconnexion. Nous avons également vu à la section 5.3.3 que les fréquences d'impression utilisables sont limitées par le chauffage de la céramique piézoélectrique à cause des pertes diélectriques lors de son utilisation à haute fréquence qui rendent l'opération du système instable. C'est cette contrainte sur la fréquence qui viendra limiter la vitesse de

défilement utilisable pour le substrat. Pour une fréquence d'éjection de 5000 Hz, en considérant une longueur imprimable des TSVs de 130 μm minorée de deux rayons de monogouttes de 45 μm de diamètre, le déplacement du système requis pour maximiser le rendement du procédé sera de 5mm/s. Ce résultat signifie qu'une vitesse de 5mm/s sera nécessaire pour effectuer un dépôt en vol de 85 monogouttes de 45 μm de diamètre dans nos TSVs pour une fréquence d'opération de 5000 Hz. Une telle méthode permettra alors un remplissage à haute vitesse d'un grand nombre de TSVs successifs avec un nombre de répétitions suffisantes pour remplir progressivement les vias de nanoparticules.

Nous avons vu au CHAPITRE 2 que le profil de vitesse de la couche limite formée par le déplacement du substrat pourra être approximé sous la forme d'une parabole décrite par l'équation Eq. 2-21. La résolution des équations du mouvement nous a permis d'obtenir l'équation différentielle Eq. 2-26 que nous allons maintenant utiliser pour prédire la déviation subie par les monogouttes en chute libre. Dans cette perspective, l'équation Eq. 2-26 a été résolue numériquement à l'aide du programme MATLAB par une méthode de Runge Kutta d'ordre 4 à l'aide de la fonction ODE45 du logiciel. Nous allons maintenant chercher à valider la fidélité de nos simulations de la cinématique de chute des monogouttes dans une couche limite par comparaison avec des résultats expérimentaux.

Le montage expérimental utilisé pour observer la chute des microgouttes dans une couche limite d'air consiste à simuler le mouvement perpétuel du substrat en utilisant un tapis roulant formé d'une courroie d'un matériau de faible rugosité de surface. La courroie sera mise en mouvement à l'aide d'un moteur pas-à-pas et l'étalonnage de la vitesse de défilement sera effectué expérimentalement par observation. Un tel montage, dont une représentation est donnée à la Figure 6-3, a pour avantage d'autoriser l'utilisation d'un système optique (caméra et stroboscope) fixe tout en nous permettant de négliger les effets de bords pour la couche limite générée et ainsi de nous assurer de respecter les conditions de validité de l'équation Eq. 2-21. Un schéma du montage ainsi qu'une illustration des résultats obtenus sont donnés à la Figure 6-4. Les clichés (b) et (c) correspondent à la génération de microgouttes d'isopropanol pur éjectées à une fréquence de 5000 Hz à température et pression ambiante dans les mêmes conditions d'éjection au dessus d'un substrat mobile (tapis roulant) évoluant dans la direction x à une vitesse de $5 \pm 0,2$ mm/s. L'image prise à l'aide de l'éclairage stroboscopique permet de constater la présence d'au moins une goutte satellite. Cette observation est raffinée sous éclairage direct en constatant la présence

de trois trainées distinctes correspondant aux trains de microgouttes éjectées à très haute fréquence (5000Hz). C'est l'observation de la déviation de ces trajectoires avec la verticale qui nous permettra de déterminer le décalage du positionnement pendant la chute libre. Comme on s'y attendait, on note ici que plus les gouttes seront petites et plus elles seront déviées par le gradient de vitesse dans la couche limite.

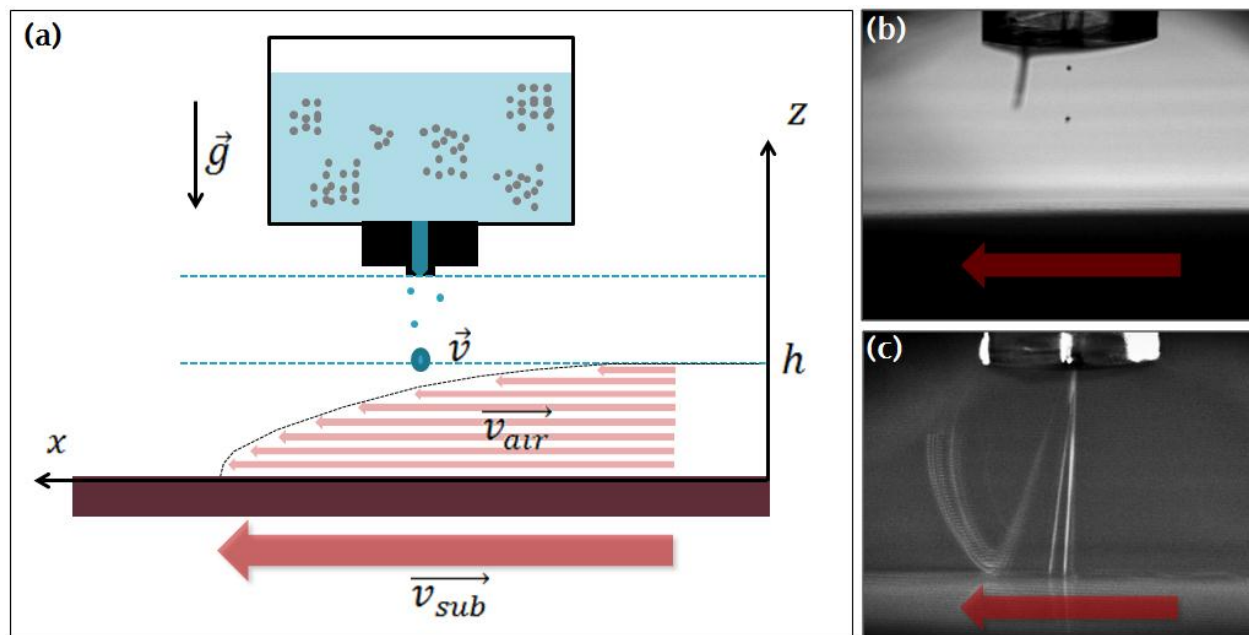


Figure 6-4: Étude de l'influence de la présence d'une couche limite d'air (gradient de vitesse) à proximité d'un substrat mobile avec (a) le schéma en coupe du montage expérimental ainsi que l'observation latérale des dépôts (b) à l'aide d'un stroboscope et (c) en lumière directe

La littérature [47] nous permet d'évaluer l'épaisseur théorique de la couche limite en fonction du nombre de Reynolds R_e (Eq. 2-1) de l'écoulement à proximité du substrat. À température et pression ambiantes, pour une longueur L du substrat dans le sens du déplacement égal à 10cm, on trouve une valeur de R_e proche de 28000 et donc l'écoulement est turbulent. Dans cette situation, on peut déterminer l'épaisseur h de la couche limite pour le substrat en mouvement tel que $h \approx L/\sqrt{R_e} \approx 597 \mu\text{m}$ [139]. Après avoir effectué de nombreuses observations similaires à celles de la Figure 6-4 dans les mêmes conditions expérimentales avec des paramètres d'éjection différents, on constate que la déviation des microgouttes de diamètre supérieur à $30 \mu\text{m}$ substrat en mouvement à 5mm/s sera inférieure à $2 \mu\text{m}$. Cette observation est en accord avec les prédictions données par notre résolution numérique de l'équation Eq. 2-26. On peut en conclure

que le mode de dépôts en vol à une vitesse de 5 mm/s aura a priori peu d'influence sur la trajectoire des monogouttes obtenues dans des conditions normales de génération avec un tête d'impression de 50 μm . Cependant, comme nous l'avons vu au CHAPITRE 3, des distances aussi faibles sont difficiles à mesurer avec précision. Afin d'évaluer la validité de notre modèle théorique, il serait intéressant d'utiliser des vitesses de défilement supérieures ou des diamètres de microgouttes inférieurs afin de pouvoir obtenir des déviations plus importantes.

Dans la perspective de projection de l'applicabilité de la méthode de dépôt en vol pour le remplissage de trous d'interconnexion de diamètre inférieur à 30 μm à l'aide de monogouttes de faible volume, il était intéressant d'étudier le comportement de microgouttes de diamètre inférieur à 10 μm . Une illustration des résultats obtenus pour la génération de microgouttes d'isopropanol de $18 \pm 2,9$ μm et de $9,5 \pm 2,1$ μm de diamètre avec une tête d'impression de 50 μm de diamètre au dessus d'un substrat mobile évoluant à une vitesse de 5 mm/s est donnée à la Figure 6-5. Ces petites gouttes ont pu être générées en se plaçant dans des conditions de génération favorables à l'éjection de satellites. La comparaison avec notre modèle théorique a été réalisée en supposant que les deux gouttes ont la même vitesse initiale, soit 2.5 m/s, et que la tête d'impression est située à 716 ± 10 μm du substrat. En pratique on observe un écart de l'ordre de 30% entre les valeurs obtenues expérimentalement et nos simulations numériques. Cette différence peut s'expliquer par les approximations que nous avons effectuées sur la vitesse d'éjection des microgouttes ainsi que sur les incertitudes concernant leur diamètre. Dans une moindre mesure, il faudra également comptabiliser que notre modèle théorique ne prend pas en compte les effets de bord ainsi que l'influence de rugosité de surface sur le comportement de l'air à proximité du substrat mobile.

Ces résultats permettent notamment de souligner l'importance de réaliser des impressions en l'absence de gouttes satellites si nous désirons obtenir la meilleure qualité d'impression possible. On note au passage que plus les gouttes seront petites et plus la fréquence à utiliser sera grande pour permettre un remplissage des TSVs avec la même vitesse de défilement du substrat. Inversement, si on désire remplir des trous d'interconnexion plus petits, une vitesse de défilement rapide ne sera pas nécessaire à condition que la fréquence d'éjection soit suffisamment élevée. Ce raisonnement est cependant limité par la plage de fréquence utilisable. En effet, la fréquence d'opération appliquée dans cette section, soit 5000 Hz, qui maximisera le rendement de notre procédé représente également un mode d'impression qui sera voué à entraîner une évolution

rapide des conditions d'opération stable du système d'éjection à cause du chauffage de la céramique piézoélectrique. Dans cette perspective nous serons contraints d'utiliser des fréquences d'éjection réduites, de l'ordre de 200 à 1000Hz, qui nécessiteront l'application de vitesse de défilement du substrat inférieur pour permettre le remplissage en vol des trous d'interconnexion et donc entraîneront une déviation des microgouttes plus faible mais un processus de remplissage plus lent.

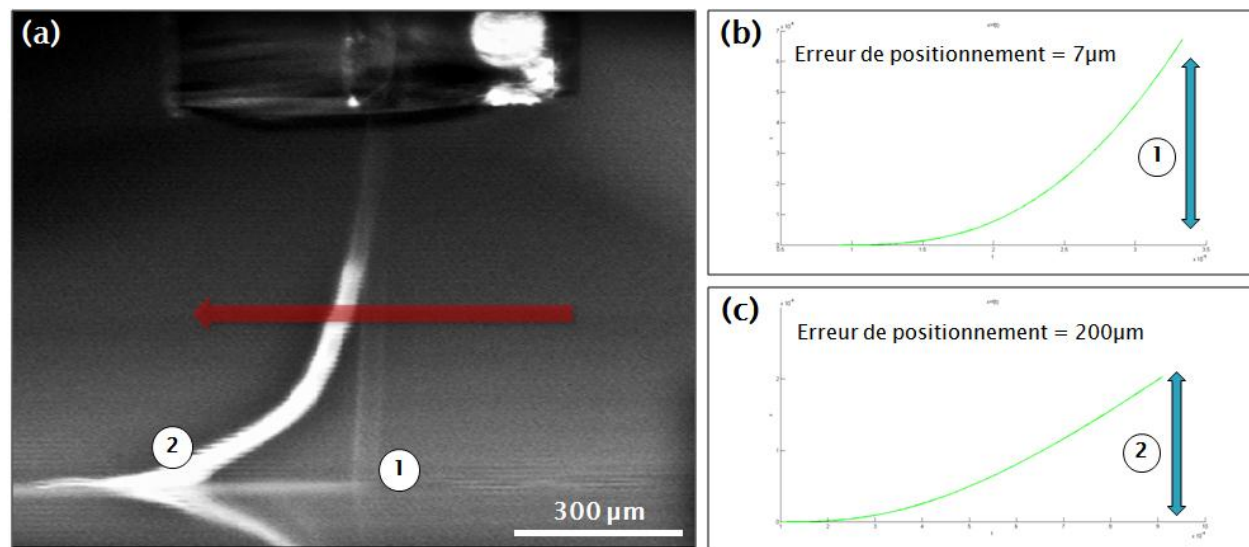


Figure 6-5: Étude de l'influence de la présence d'une couche limite d'air (gradient de vitesse) à proximité d'un substrat mobile avec (a) le comportement expérimental de trains de microgouttes de (1) 18 µm de diamètre et (2) 9,5 µm de diamètre. (b) et (c) représentent les simulations de la déviation des gouttes en fonction de la distance par rapport à la tête d'impression

Pour des gouttes de diamètre supérieur à 30 µm, nous pouvons ainsi conclure que la méthode de dépôts en vol entraîne une déviation de l'ordre de 2 µm dans le sens du mouvement du substrat. Ce décalage deviendra toutefois important dans le cas de la présence de gouttes satellites qui auront tendance à décélérer rapidement et donc à être déviées plus facilement dans le gradient de vitesse de la couche limite, entraînant une détérioration de la qualité des impressions.

6.2.2 Erreurs de positionnement

En accord avec la littérature récente, nous avons répertorié de façon la plus exhaustive possible les paramètres qui influencent la déviation des microgouttes pendant leur chute libre dans des conditions normales d'opération. Nous avons retenu la contribution de la déviation brownienne,

de la stabilité directionnelle a moment de leur éjection ainsi que des erreurs de positionnement du substrat. Nous allons maintenant chercher à quantifier leur impact sur la qualité des impressions réalisées.

Les encres de nanoparticules que nous souhaitons déposer possèdent des propriétés rhéologiques complexes. Dans cette perspective, nous avons notamment vu à la section 5.2.5 qu'il sera difficile d'obtenir des conditions d'opération stables et on s'attend à observer la génération intermittente de gouttes satellites de petit diamètre et faible vitesse d'éjection qui viendront perturber le remplissage des trous d'interconnexion. Un exemple de dépôt de mauvaise qualité sur une surface de silicium pendant le remplissage d'un TSV d'une ouverture circulaire de 60 μm de diamètre, réalisé avec des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension dans l'isopropanol, est illustré à la Figure 6-6. On constate ici qu'une fraction non négligeable des nanoparticules a été déposée sur la surface du substrat autour du trou d'interconnexion.

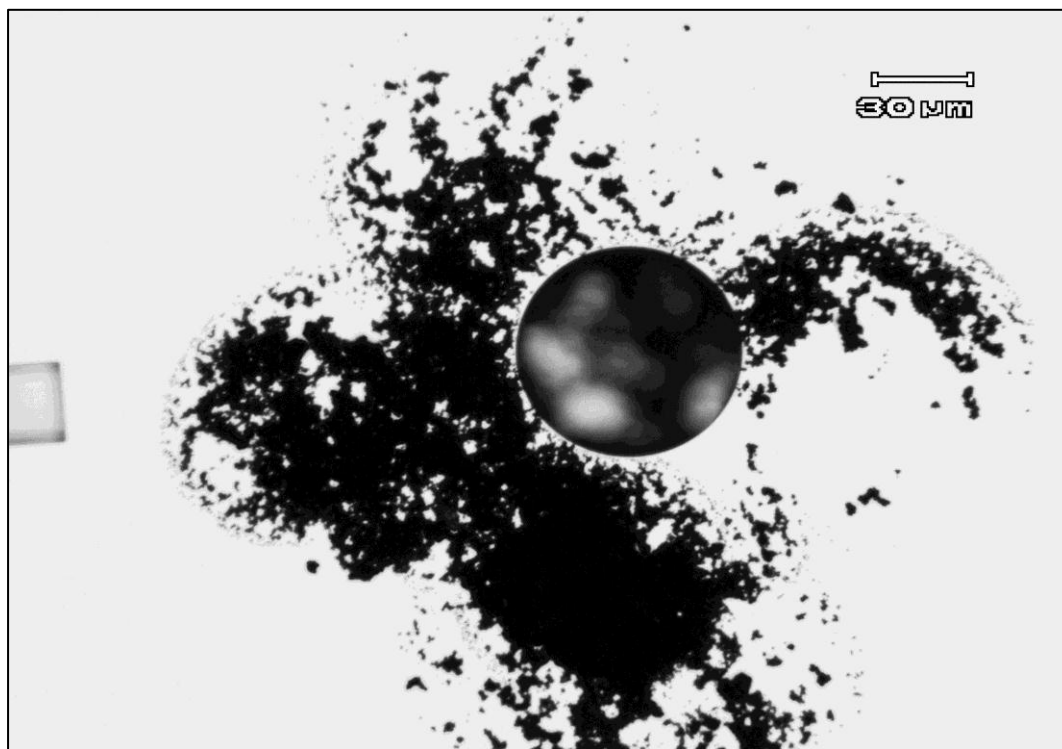


Figure 6-6 : Observation au microscope optique d'un essai de remplissage d'un TSV circulaire d'un diamètre de 60 μm dans un substrat de silicium avec des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension dans l'isopropanol

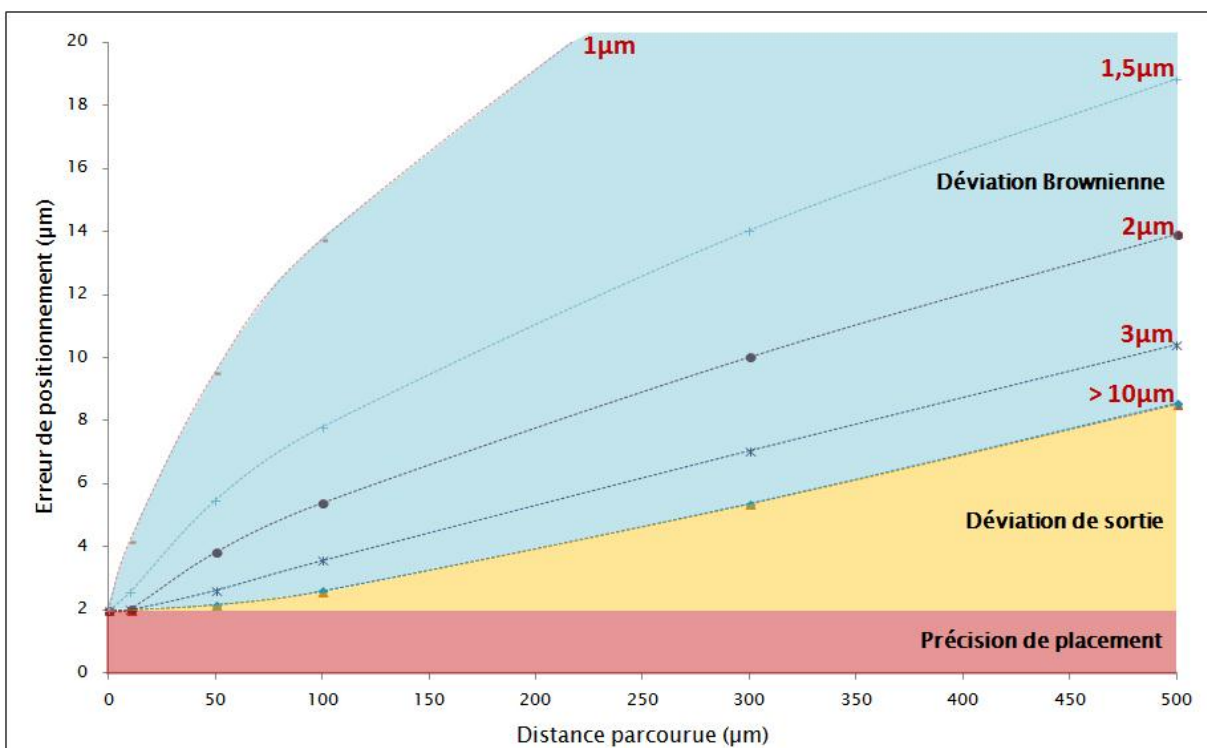


Figure 6-7 : Simulation de l'erreur de positionnement de microgouttes de différents diamètres en fonction de la distance verticale parcourue par rapport à l'orifice d'éjection pour des vitesses initiales identiques (1 m/s)

On anticipe que l'erreur de positionnement dépendra directement de la distance entre la tête d'impression et le substrat. Cette distance, évaluée à 300 μm dans le cas de notre montage expérimental, a été sélectionnée en analysant la distance moyenne de formation des monogouttes. Nous avons déjà présenté au CHAPITRE 2 une analyse théorique de l'influence de la présence d'une déviation stochastique (mouvement Brownien) dans l'air sur la trajectoire des microgouttes en chute libre. Nous avons également présenté au Tableau 2-1 la précision de placement d'une sélection d'imprimantes commerciales, incluant la plateforme Microdrop Autodrop utilisée pour réaliser nos dépôts avec une erreur de positionnement anticipée de 2 μm. Finalement, les travaux de Jang & al [23] ainsi que E. Lee [5] permettent d'anticiper l'existence d'une déviation de sortie au niveau de l'orifice d'éjection de l'ordre de $\pm 0,95^\circ$. Nous avons simulé à la Figure 6-7 l'erreur totale de positionnement Γ pour la génération de monogouttes, c'est-à-dire en considérant l'absence de gouttes satellites, telle que $\Gamma^2 = \Gamma_1^2 + \Gamma_2^2 + \Gamma_3^2$, avec Γ_1 l'erreur de positionnement mécanique, Γ_2 la déviation brownienne, et Γ_3 la déviation au moment de l'éjection. Il est possible ici d'évaluer l'impact des différentes composantes sur l'erreur totale. Pour une distance

d'impression de 300 μm , on remarque notamment ici que le mouvement Brownien ne devrait pas entraîner de déviation quantifiable pour des gouttes de diamètre supérieur à 10 μm . L'erreur de positionnement de 5,36 μm pour des diamètres de gouttes supérieurs est directement attribuable aux paramètres Γ_1 et Γ_3 du calcul de Γ . Pour des diamètres de microgouttes inférieurs à 10 μm , on s'attend cependant à observer une forte influence du mouvement Brownien sur la précision des dépôts.

6.2.3 Comparaisons expérimentales et interprétations

Nous avons cherché à comparer expérimentalement ces prévisions sur l'erreur de positionnement des microgouttes à l'aide de plateforme Autodrop. En travaillant à une distance d'impression donnée, nous allons chercher à effectuer une étude comparative du placement des microgouttes en utilisant des satellites de faible volume en plus de la goutte principale. La caractérisation des gouttes satellites nous permet également d'étudier le comportement de microgouttes de très faible volume dans des conditions où la génération de monogouttes d'un diamètre inférieur à 30 μm est impossible avec les têtes d'impression utilisées. Dans un premier temps, cette distance sera sélectionnée volontairement grande afin de favoriser une différenciation de la trajectoire des microgouttes pendant leur chute libre avant d'atteindre la surface du substrat. Les dépôts seront effectués par plusieurs passages successifs de la tête d'impression au dessus d'un substrat de silicium en mouvement à 5 mm/s afin d'éjecter les microgouttes suivant un motif matriciel de 15 par 15 points. Ces dépôts non successifs étaient nécessaires pour éviter une coalescence des microgouttes avant l'évaporation du fluide porteur sur la surface du substrat. L'étude du positionnement des microgouttes sur le substrat après l'évaporation du fluide sera rendue possible en utilisant une encre constituée de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension (fraction volumique 0,041%) dans l'isopropanol. Nous allons tirer profit du *coffee-ring effect* pour effectuer la mesure de l'étalement sur la surface du substrat de silicium qui nous permettra de remonter au diamètre des microgouttes éjectées en utilisant les données du Tableau 4-3, soit un étalement de $3,2 \pm 0,2$ fois en comparaison du diamètre des microgouttes pendant leur chute libre pour l'encre utilisée.

Nous présentons à la Figure 6-8 et à la Figure 6-9 une série de dépôts de microgouttes réalisés à une distance de 3 mm du substrat avec 3 passages au dessus de chaque position de la matrice 15 par 15. Le grand nombre de gouttes déposées sur la surface permet une évaluation statistique

précise des deux diamètres d'étalement, soit $137,7 \pm 2,3 \mu\text{m}$ pour la goutte principale et $17,3 \pm 0,8 \mu\text{m}$ pour le satellite. On peut en déduire des diamètres en vol respectif de $43,1 \pm 3,4 \mu\text{m}$ et $5,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$. À partir de ces valeurs mesurées expérimentalement, pour chaque impression de ce couple de microgouttes à une distance de 3 mm du substrat, en considérant en bonne approximation une vitesse d'éjection identique des deux gouttes mesurée à $0,98 \pm 0,05 \text{ m/s}$ pour la goutte principale, avec une vitesse de déplacement du substrat de 5 mm/s et un délai d'arrêt de 1 seconde appliqué avant chaque éjection à différentes positions sur le substrat, nos calculs projetés à partir de la Figure 6-7 nous conduisent à anticiper une erreur de positionnement de l'ordre de $49,5 \mu\text{m}$ pour la première et de $50,2 \mu\text{m}$ pour la seconde.

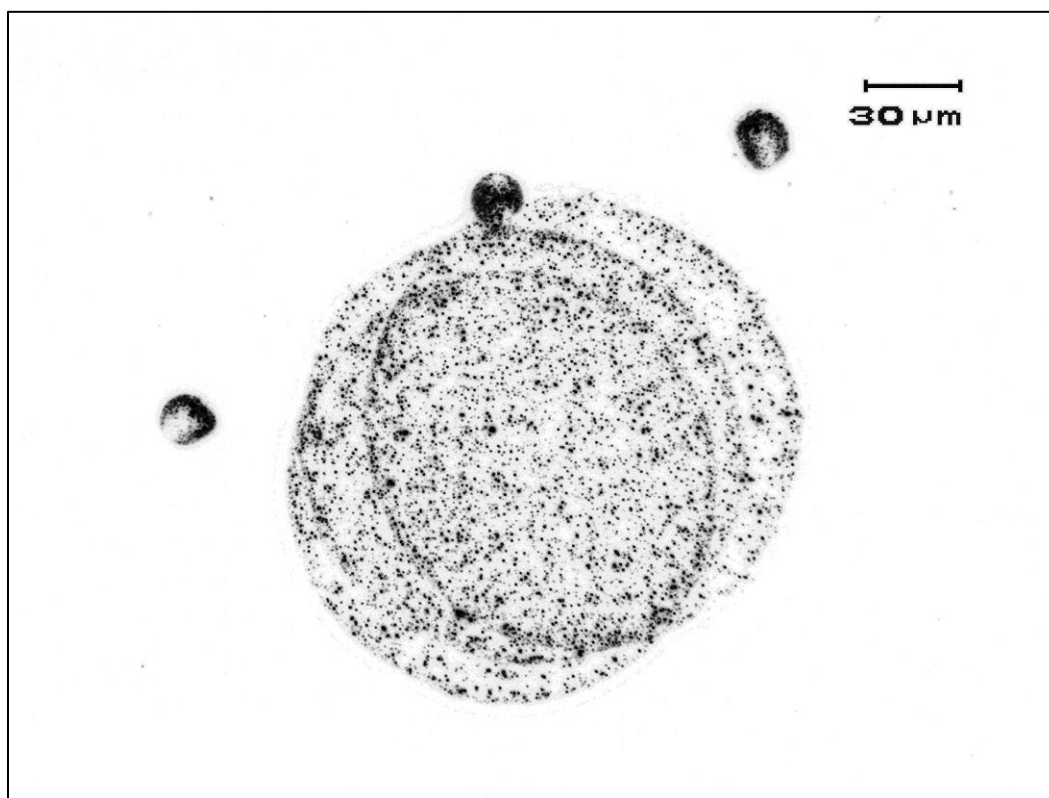


Figure 6-8: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 3 opérations d'éjection à une distance d'environ 3 mm

Les résultats obtenus sont cependant relativement éloignés de nos prévisions. En effet, en réalisant des mesures sur 10 positions distinctes de la matrice de dépôt sur le substrat, on observe un décalage de l'ordre de $19,3 \pm 4,5 \mu\text{m}$ pour le centre de dispersion des gouttes principales et $112,7 \pm 14,8 \mu\text{m}$ pour les gouttes satellites que le mouvement Brownien seul ne pourrait pas justifier. On mesure aussi une distance de $84,5 \pm 18,2 \mu\text{m}$ entre les centres de dispersion des

différentes gouttes (principales et satellites). Ces écarts s'expliquent par les conditions expérimentales utilisées ainsi que les approximations réalisées dans notre modèle théorique.

Dans un premier temps, il est important de souligner que l'angle de déviation n'est pas le même pour les deux gouttes. On mesure en effet une distance moyenne de $84,5\ \mu\text{m}$ entre les centres de dispersion des deux gouttes pour une distance d'impression de 3 mm. Contrairement à ce nous avons anticipé au CHAPITRE 2 lors de notre revue de la littérature et conformément aux observations réalisées sur la Figure 5-1, la goutte satellite aura tendance à exhiber une moins bonne stabilité directionnelle que la goutte principale. Ce phénomène est notamment responsable de la majoration de l'erreur de placement que nous avons anticipé pour la goutte principale. La déviation des gouttes principales sera donc moins importante que prévu par notre modèle.

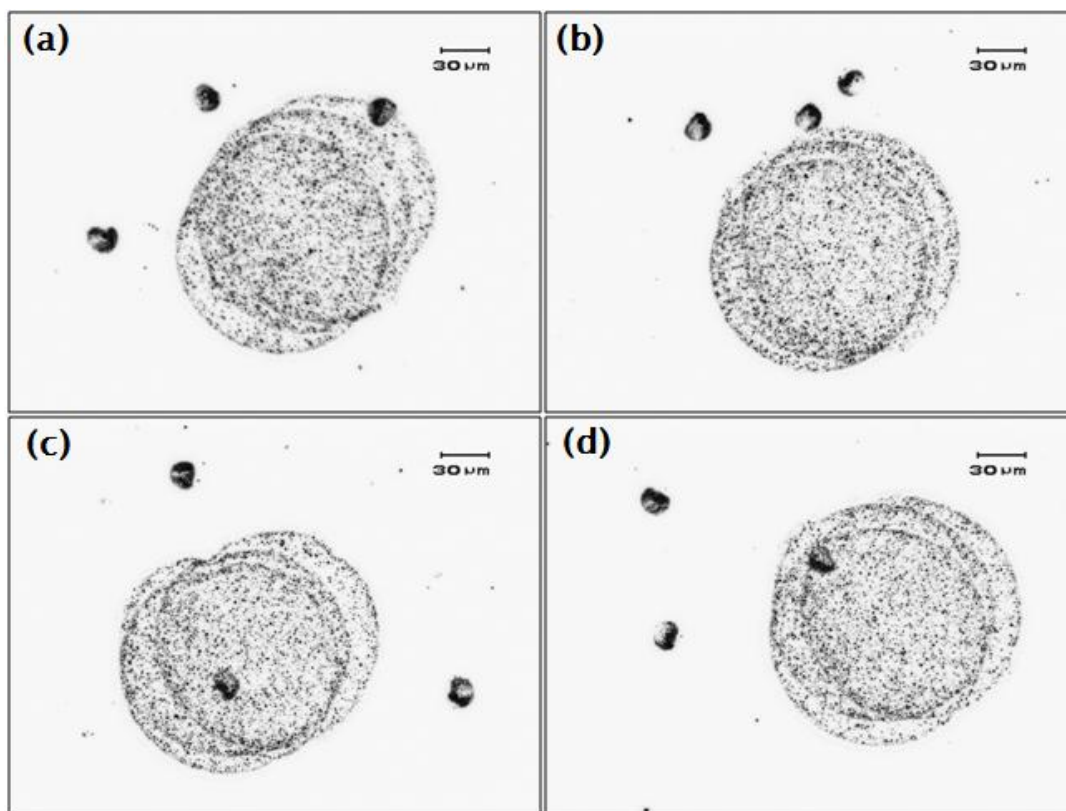


Figure 6-9: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 3 opérations d'éjection à une distance d'environ 3 mm

Ensuite, lors de notre modélisation, nous avons approximé une vitesse d'éjection identique pour les couples de gouttes principales et satellites. Cette approximation était nécessaire en raison des instabilités observées pour les gouttes satellites à l'aide du système stroboscopique introduit au

CHAPITRE 3, rendant impossible des mesures précises de placement et donc de la vitesse de chute. Or nous avons vu à la Figure 5-1 que la vitesse d'éjection des gouttes satellites pourra être inférieur à celle des gouttes principales et entrainera une décélération plus rapide des satellites que celle que nous avons anticipée. À titre de comparaison, en reprenant notre modèle, si on considère une goutte satellite éjectée à une vitesse réduite de l'ordre de 10% sur un substrat situé à une distance de 3 mm, notre calcul nous donne un écart inférieur à 0,5% sur le résultat obtenu. Ce résultat vient du fait que la décélération est excessivement rapide dans l'air pour des gouttes de diamètre égal à $5,4\ \mu\text{m}$. Il est possible de déterminer le temps de relaxation correspondant à l'aide de l'équation Eq. 2-9, les équations du mouvement présentées au CHAPITRE 2 nous permettent d'anticiper une distance nécessaire de l'ordre de $42\ \mu\text{m}$ pour atteindre le régime de chute libre avec une vitesse initiale de 1 m/s et $38\ \mu\text{m}$ pour atteindre le régime de chute libre avec une vitesse initiale de 0,9 m/s avec des microgouttes de $5,4\ \mu\text{m}$ de diamètre. Dans cette perspective et aux distances d'impression utilisées, c'est-à-dire entre $300\ \mu\text{m}$ et 3 mm, nous venons de voir que cette approximation sur la vitesse d'éjection n'aura qu'une conséquence minime sur les prédictions fournies par notre modèle.

Enfin, notre étude du mécanisme de perte de précision pendant les opérations de dépôts présentées plus haut ne prenait pas en compte la présence de turbulences sur la surface du substrat. En effet, même si nous avons pris soin de laisser un certain délai de repos du substrat avant chaque nouvelle opération d'éjection des microgouttes et malgré notre modèle développé à la section 6.2.1, nous ne maîtrisons pas les mécanismes d'apparition et de dissipation du flux d'air à proximité du substrat après son déplacement. En première approximation, nous pourrions considérer ces mécanismes comme responsables de minoration de l'erreur de placement que nous avons anticipé pour les gouttes satellites.

Afin d'étendre nos observations et d'affiner ces interprétations, nous avons effectué des séries de dépôts de monogouttes à des distances de $500\ \mu\text{m}$ et 3 mm du substrat avec 5 passages au dessus de chaque position de la même matrice 15 par 15 en l'absence de gouttes satellites. Comme les gouttes sont identiques avec la même vitesse d'éjection et que le mouvement Brownien est négligeable à ces dimensions, on s'attend à ce que les déviations observées soient dues uniquement à l'angle d'éjection ainsi qu'à la possible présence des perturbations convectives dans l'air. Nos résultats sont présentés à la Figure 6-10 et à la Figure 6-11. Le grand nombre de gouttes déposées sur la surface permet d'obtenir une évaluation statistique du diamètre d'étalement des

gouttes, soit $98,1 \pm 4,4 \mu\text{m}$, et on peut en déduire un diamètre en vol de $27,7 \pm 2,9 \mu\text{m}$. En réalisant des mesures sur 10 positions distinctes de la matrice de dépôt sur le substrat, on observe un décalage de l'ordre de $14,5 \pm 1,3 \mu\text{m}$ pour le centre de dispersion des gouttes éjectées à une distance de 500 μm et $80,7 \pm 6,5 \mu\text{m}$ le centre de dispersion des gouttes éjectées à une distance de 3 mm. Avec une vitesse d'éjection mesurée expérimentalement à $1,23 \pm 0,06 \text{ m/s}$, les équations du mouvement présentées au CHAPITRE 2 nous permettent d'anticiper une distance nécessaire de l'ordre de 1,34 mm pour atteindre le régime de chute libre. Une fois ce régime atteint, nos calculs permettent de prédire que les microgouttes voyageront à une vitesse de 16,9 mm/s, mettant ainsi un temps considérablement plus long à atteindre un substrat situé au-delà de 1,34 mm. En présence de fluctuations dans l'air nous devrions donc observer une plus grande dispersion des positions sur la surface du substrat pour des distances de 3 mm que pour des distances de 500 μm . Un rapide calcul permet cependant de constater que pour une distance 6 fois plus élevée (Figure 6-11) on mesure expérimentalement une dispersion de placement des microgouttes environ 6 fois plus importante. Cette constatation permet de conclure que, aux dimensions de gouttes utilisées (27 μm), les conditions expérimentales n'entraînent pas l'apparition de fluctuations de l'air suffisantes pour entraîner la déviation des microgouttes pendant leur chute libre. Il est également possible de calculer la déviation de sortie au niveau de l'orifice d'éjection que l'on détermine être de $\pm 1,54^\circ$, soit bien supérieure à ce que nous avons envisagé dans notre modèle pour le cas des monogouttes.

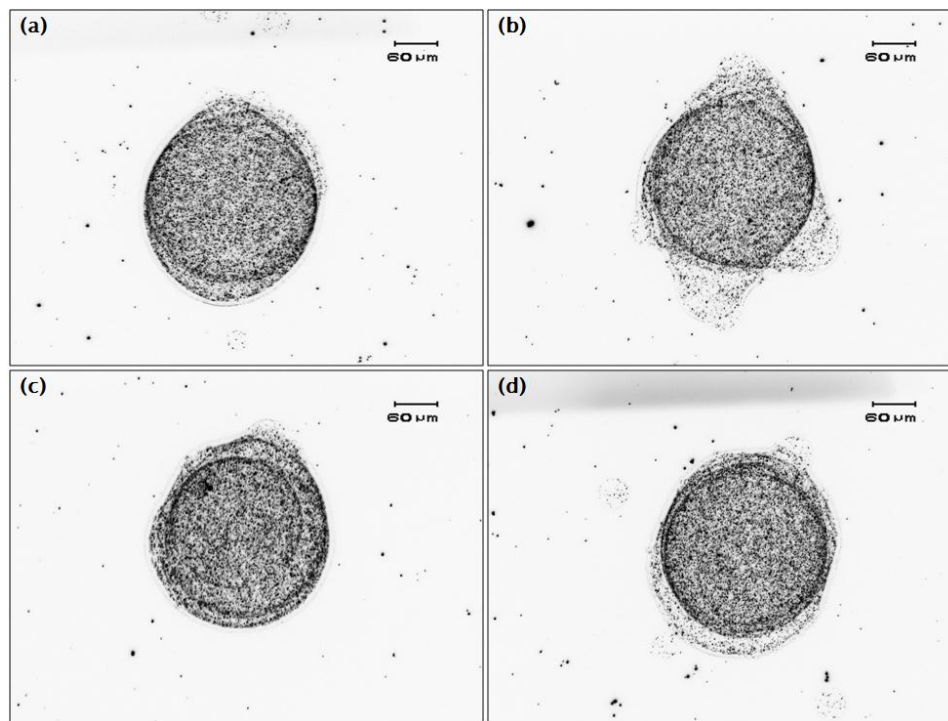


Figure 6-10: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 5 opérations d'éjection à une distance d'environ 300 μm

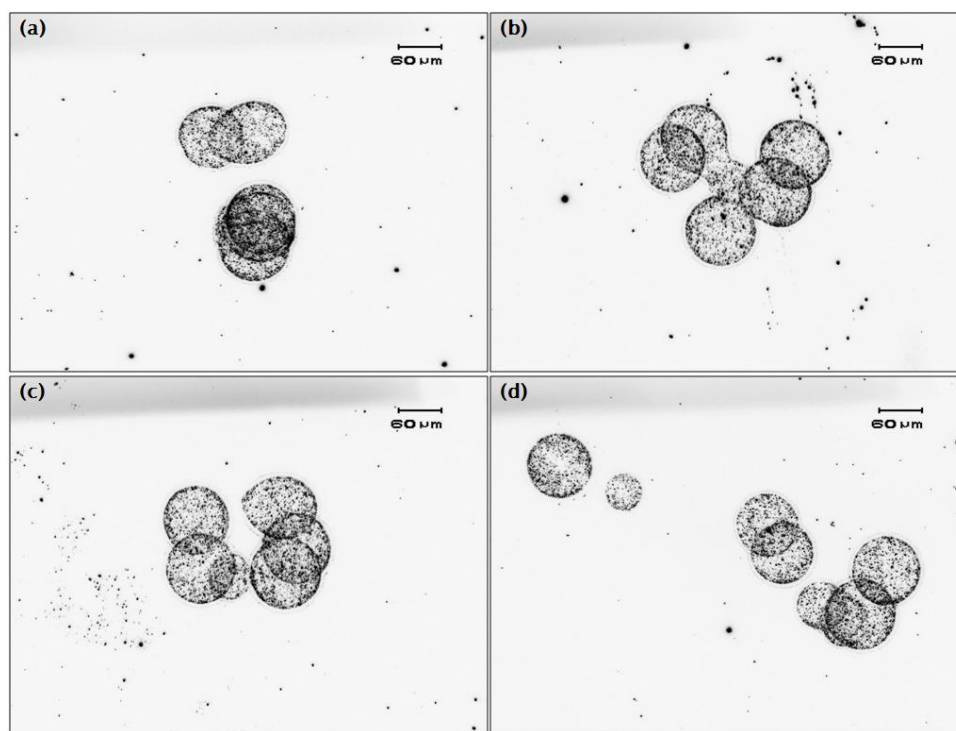


Figure 6-11: Observation au microscope optique de microgouttes et leurs satellites étalés sur une surface de silicium après 5 opérations d'éjection à une distance d'environ 3 mm

Nous n'avons cependant pas été en mesure d'établir une relation entre le diamètre des monogouttes et leur angle de déviation au moment de l'éjection. Cette difficulté de caractérisation de la stabilité directionnelle vient du fait qu'il était impossible expérimentalement, avec la plateforme Autodrop, de générer des microgouttes de faible volume (inférieur à 25 μm de diamètre) sans produire des satellites dont le mécanisme d'éjection, incluant la stabilité directionnelle, est complètement maîtrisé. Plus généralement, nous avons vu au Tableau 2-1 que le plus petit diamètre atteignable actuellement dans l'industrie pour la génération de monogouttes contenant des nanoparticules ne descend pas en dessous de 10 μm . Nous avons également vu à la Figure 6-7 que ce seuil correspond également au diamètre où nous nous attendons à observer une influence progressive des effets stochastiques dans l'air sur les microgouttes en chute libre, ce qui pourrait expliquer le peu d'effort de recherche porté dans cette direction à l'heure actuelle.

En conclusion, les travaux précédents soulignent une fois de plus l'importance de réduire la distance d'impression des microgouttes. Une telle mesure permettra notamment d'optimiser la précision et la répétabilité des dépôts sur la surface du substrat ainsi que dans les trous d'interconnexion. Comme nous l'avions anticipé au CHAPITRE 5, le facteur limitant dans cette démarche demeure la distance de formation des monogouttes après l'éjection du liquide au niveau de la tête d'impression. Le comportement de distance de formation des monogouttes en fonction des conditions expérimentales demeure cependant très peu étudié dans la littérature. Les travaux réalisés par Jang & al [23] ainsi que nos résultats expérimentaux nous ont conduit à considérer une distance d'impression de 500 μm comme suffisante pour permettre un remplissage précis des trous d'interconnexion possédant un diamètre de 100 μm ou supérieur. D'après nos résultats précédents, en utilisant une tête d'impression de 50 μm pour générer des microgouttes d'un diamètre situé entre 30 et 60 μm on s'attendra à obtenir une erreur de placement maximale sur le substrat de l'ordre de $\pm 20 \mu\text{m}$. On envisage alors de pouvoir remplir des TSVs d'une ouverture de 70 μm et supérieur.

6.3 Interaction gouttes/microstructures

Nous commencerons par étudier le comportement des nanoparticules dans les microgouttes pendant leur évaporation sur la surface du substrat. Nous aborderons ensuite les problèmes liés au débordement des TSVs avant de présenter nos résultats de remplissage des TSVs par des nanoparticules d'étain.

6.3.1 Comportement des nanoparticules pendant l'évaporation

On cherche ici à déterminer l'influence de la composition du fluide porteur sur le comportement des nanoparticules pendant l'évaporation des microgouttes sur la surface du substrat. Nous allons notamment étudier l'impact de l'utilisation d'une faible concentration volumique d'éthylène glycol dans la préparation encres sur l'obtention de dépôts homogènes de nanoparticules sur les surfaces considérées après évaporation du fluide porteur.

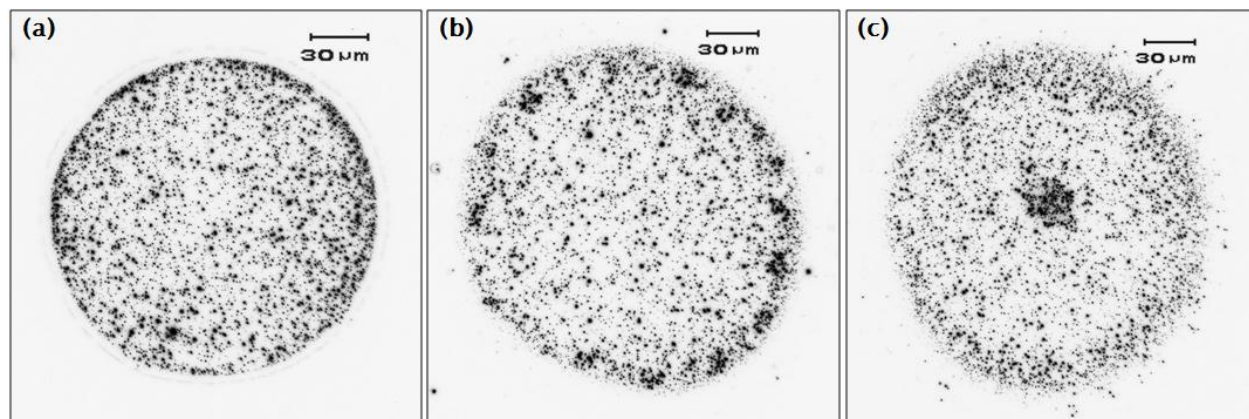


Figure 6-12: Observation au microscope optique de dépôts de microgouttes contenant des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ sur une surface de silicium après évaporation du fluide porteur à base d'isopropanol contenant différentes concentrations d'éthylène glycol ((a) 0 %V, (b) 2 %V et (c) 5 %V)

Il a été montré au CHAPITRE 2 que différents phénomènes rentreront en compétition pendant l'évaporation des microgouttes et nous avons anticipé que l'utilisation d'une faible proportion d'éthylène glycol en solution devrait permettre de limiter le *coffee-ring effect* en favorisant une répartition homogène des nanoparticules sur la surface. Nos résultats pour des encres à base d'isopropanol et de PVP, contenant une fraction volumique de 0,041% de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ et différentes concentrations volumiques d'éthylène glycol sont présentés à la Figure 6-12. La préparation des encres a été réalisée en utilisant une des dispersions présentées au CHAPITRE 4 qu'on a centrifugé pendant une durée de 24h pour permettre la précipitation des nanoparticules et ainsi prélever un volume donné d'isopropanol qu'on a remplacé par la même quantité d'éthylène glycol avant de réaliser le mélange dans un bain à ultra-sons pendant 30 minutes. Les dépôts ont été ensuite réalisés à l'aide d'une tête d'impression de 50 µm, à température et pression ambiantes. De façon identique à la littérature consultée sur le sujet

[76][88][90], pour une augmentation de la concentration en éthylène glycol, on note ici la disparition progressive de l'anneau extérieur, caractéristique du *coffee-ring effect*, au profit d'un retrait plus prononcé des nanoparticules vers le centre de la goutte évaporée.

Cette étude permet notamment de justifier les travaux réalisés à la section 5.2.5 sur l'étude de l'éjectabilité des fluides de composition complexe. En plus des mélanges de solvants, on s'attendra également à ce que la variation de la quantité de surfactant utilisé pour la mise en suspension ainsi que la concentration de nanoparticules en solution ait un impact sur ce phénomène. Ces paramètres n'ont cependant pas été étudiés en détail au cours de notre analyse.

6.3.2 Inhomogénéités de remplissage et débordement

Avant d'aborder le processus de remplissage, nous allons maintenant illustrer les problèmes liés au débordement des trous d'interconnexions pour souligner la nécessité de contrôler précisément la quantité de microgouttes utilisées.

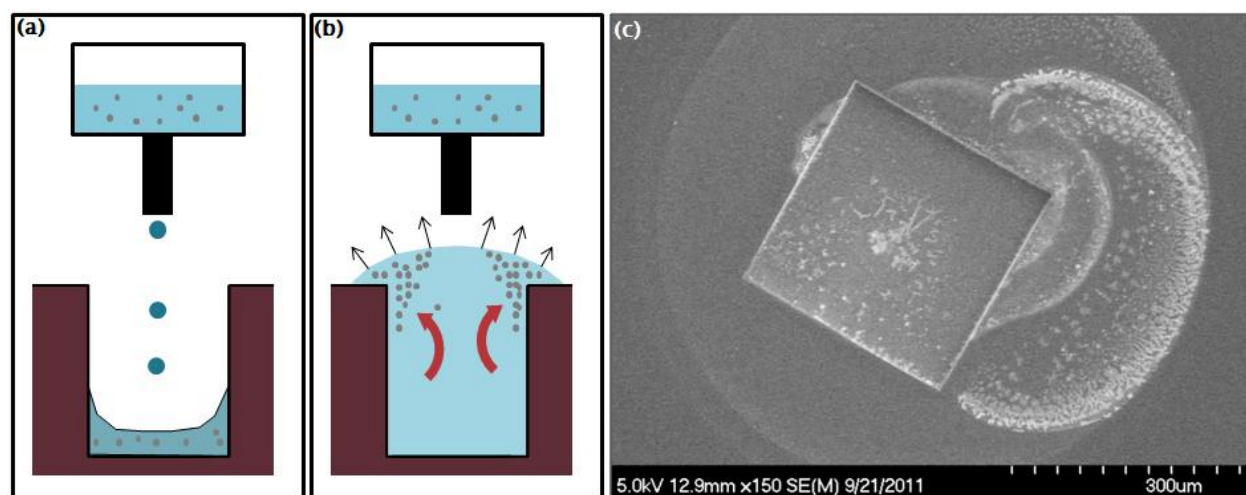


Figure 6-13: (a) et (b) Illustration du comportement du fluide et des nanoparticules pendant le dépôt des microgouttes, (c) observation MEB d'un dépôt de microgouttes dans un vias après débordement

Nous avons vu à la section 2.3.2 qu'il est possible de prédire le maximum de liquide déposable en fonction des paramètres rhéologiques du fluide afin d'éviter le débordement des TSVs. En présence de couples encres/surfaces à comportement mouillant comme celui utilisé ici on s'attend à observer des débordements pour un volume de liquide ajouté supérieur ou égal au volume des vias. En reprenant le calcul de la section 6.2.1 pour des TSVs d'un diamètre de 130 μm de

diamètre et de 240 μm de profondeur, il est possible de déterminer que 85 monogouttes de 45 μm de diamètre représenteront le maximum de fluide ajoutable. À titre d'exemple, un schéma du mécanisme de débordement ainsi qu'une illustration des résultats obtenus pour un TSV d'ouverture rectangulaire de 300 μm de diamètre et de 10 μm de profondeur sont présentés à la Figure 6-13. Le dépôt a été réalisé avec une fraction volumique de 0,015% de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ en suspension dans l'isopropanol avec une tête d'impression de 50 μm de diamètre dans des conditions de température et de pression ambiantes. Dans un premier temps, 100 cycles de dépôts de 10 gouttes d'un diamètre de 48 μm chacune ont été réalisés à l'aide de la plateforme d'impression Autodrop. Cette première étape est utile pour nous assurer de la présence d'une grande quantité de nanoparticules dans le trou d'interconnexion et simuler des conditions d'opérations réelles. Nous avons ensuite effectué un dépôt de 20 gouttes dans les mêmes conditions expérimentales.

De façon similaire à la Figure 6-6, on constate ici qu'une fraction non négligeable des nanoparticules sont réparties sur la surface du substrat autour du trou d'interconnexion visé. Cependant on observe ici l'indice du comportement caractéristique du *coffee-ring effect* qui indique que l'étalement observé est directement lié au débordement du TSV. Cet exemple met en évidence un des principaux défis du remplissage des trous d'interconnexion en mettant l'accent sur la nécessité de contrôler la stabilité du processus d'éjection des microgouttes afin de nous assurer de pouvoir maîtriser le plus précisément possible le volume de fluide déposé.

6.3.3 Méthode proposée pour le remplissage

Nous allons présenter au cours de cette section les résultats de remplissage des TSVs par des nanoparticules d'étain. Nous aborderons notamment les difficultés liées au remplissage homogène des trous d'interconnexion avant de voir comment les résultats obtenus à la section 3.2.1 vont nous permettre d'obtenir un recouvrement uniforme des parois des vias. Il sera finalement possible d'extrapoler les résultats obtenus pour conclure sur l'applicabilité industrielle de la méthode proposée.

Comme nous l'avons expliqué au CHAPITRE 3 les problèmes liés à l'impossibilité d'obtenir un frittage entre les nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ initialement sélectionnées nous ont conduits à effectuer nos recuits avec des nanoparticules d'étain de 100 nm de diamètre. Ces dernières ont été mises en suspension stable en solution dans les mêmes fluides porteurs en utilisant une recette

identique à celle développée au CHAPITRE 4. Nous avons également vu au CHAPITRE 2 qu'il est possible de connaître le volume de fluide déposable dans les vias pour permettre leur remplissage et ainsi éviter leur débordement dont nous avons illustré les conséquences à la section 6.3.2. Nous allons maintenant voir comment il sera possible de remplir les trous d'interconnexion avec des nanoparticules avant d'effectuer le recuit.

Le remplissage par procédé jet d'encre DOD consiste à déposer un nombre suffisant de microgouttes dans les vias. Le principal défi réside ici dans le fait que la quantité de liquide à déposer est discrète et est définie par le diamètre des microgouttes déposées. Il faudra également prendre en compte que le taux d'évaporation des encres utilisées sera bien souvent supérieur aux délais requis pour remplir les TSVs. Nous sommes également confrontés au problème du remplissage complet des TSVs qui sera rendu impossible avec un nombre d'opérations limité de dépôts. Pour pallier à ces limitations, il a été envisagé de déposer une couche mince de résine par *spin-coating* sur la surface du substrat préalablement aux opérations d'impression qui nous permettront d'éviter les débordements ainsi que de réaliser des remplissages conformes. Le volume déposable de liquide sera ainsi augmenté, permettant de diminuer le nombre d'opérations de dépôt. Cette couche de résine pourra ensuite être éliminée après les opérations de recuit. L'objectif de ce projet étant d'effectuer une preuve de faisabilité de la méthode de remplissage des TSVs par procédé jet d'encre, nous ne nous sommes pas attardés à évaluer l'applicabilité de l'utilisation de cette couche de résine.

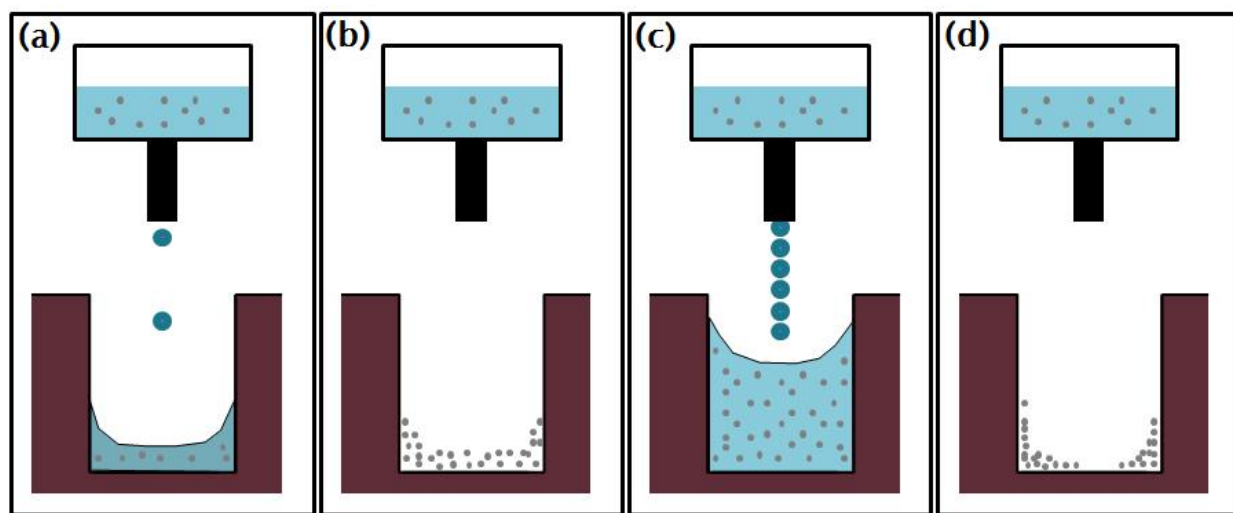


Figure 6-14: Modélisation du remplissage partiel d'un TSV

Dans le cadre de nos travaux, nous avons cherché à remplir des TSVs de différentes formes d'ouverture et de différentes profondeurs. Nous allons maintenant nous attarder sur le cas de trous d'interconnexion de forme octogonale, avec une ouverture de 130 μm de largeur et une profondeur de 250 μm . Le but ici est d'évaluer le nombre d'opérations d'impression nécessaires à réaliser avec des gouttes de 50 μm de diamètre afin de remplir un volume équivalent à 90% avec des nanoparticules d'étain en utilisant une encre contenant une fraction de 0,5% de nanoparticules en solution. Une évaluation a été réalisée numériquement à l'aide du logiciel MATLAB et on obtient un nombre d'opérations nécessaires égales à 485. Le processus pourra donc s'avérer excessivement long pour des fractions volumiques inférieures.

Afin de palier à ce défaut, nous avons essayé de tirer avantage du phénomène de redistribution des nanoparticules détaillée à la section 6.3.2. Nous avons notamment vu qu'à chaque nouvelle goutte déposée dans le fond du TSV, les particules présentes se mettent en mouvement pour se redéposer préférentiellement par capillarité sur les parois. Dans cette perspective, nous avons cherché à déterminer la possibilité de recouvrir uniformément les parois des TSVs d'une couche de nanoparticules métalliques conductrices telle qu'illustrée à la Figure 6-14. Dans un premier temps (a) 300 cycles de dépôts de 2 gouttes d'un diamètre 50 μm chacune ont été réalisés à l'aide de l'outil Microdrop. Rendu à cette étape, après évaporation du fluide (b), uniquement le fond du TSV est couvert de nanoparticules. Afin d'obtenir un remplissage uniforme sur les parois, 4 cycles de dépôt de 40 gouttes ont ensuite été réalisés (c). Cette méthode nous permet d'obtenir (d) une répartition des nanoparticules sur la surface du TSV. Nous allons maintenant voir comment nos résultats expérimentaux viennent confirmer l'applicabilité de ce mode de remplissage par étapes.

6.3.4 Remplissage partiel des trous d'interconnexion : résultat

On cherche ici à étudier le comportement d'une encre contenant une fraction estimée à 0,02% de nanoparticules d'étain en solution sur le remplissage d'un TSV d'ouverture suffisamment large pour éviter des défauts d'impressions. La modélisation du remplissage des trous d'interconnexion constituait l'objectif principal du travail réalisé au cours de ce mémoire. Un certain nombre de défis ont dû être relevés afin de remplir le cahier des charges initiales et, comme nous l'avons vu à la section 6.3.3, nous avons décidé de limiter notre étude au remplissage partiel à des vias d'ouverture octogonale, d'un diamètre de 130 μm et une profondeur de 250 μm , en nous

concentrant sur le recouvrement des parois. Nous avons également vu au CHAPITRE 3 que, afin de favoriser l'adhésion des nanoparticules après le recuit, le substrat de silicium a préalablement été recouvert d'une couche mince métallique de Ni-Pd/Al-Cu de 10 μm d'épaisseur. Nous avons finalement étudié conductance après recuit des nanoparticules d'étain utilisées à l'ANNEXE C.

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser le redépôt préférentielle des nanoparticules par capillarité sur les parois à chaque nouvel ajout de microgouttes au sein des TSVs. La Figure 6-15 correspond au remplissage d'une TSV par 400 répétitions d'un dépôt de 8 gouttes de 50 μm de diamètre à température et à pression ambiantes. On estime numériquement à l'aide du logiciel MATLAB que le volume de matériaux déposé devrait correspondre à 1,64% du volume du TSV. Comme anticipé, après recuit et découpe des TSVs selon les procédures présentées au CHAPITRE 3, on constate expérimentalement que ce volume de nanoparticules n'est pas situé au fond du trou d'interconnexion, mais se retrouve déposé sur les parois jusqu'à une hauteur correspondant à 20% du TSV, équivalent au volume occupé par 8 gouttes de 50 μm de diamètre.

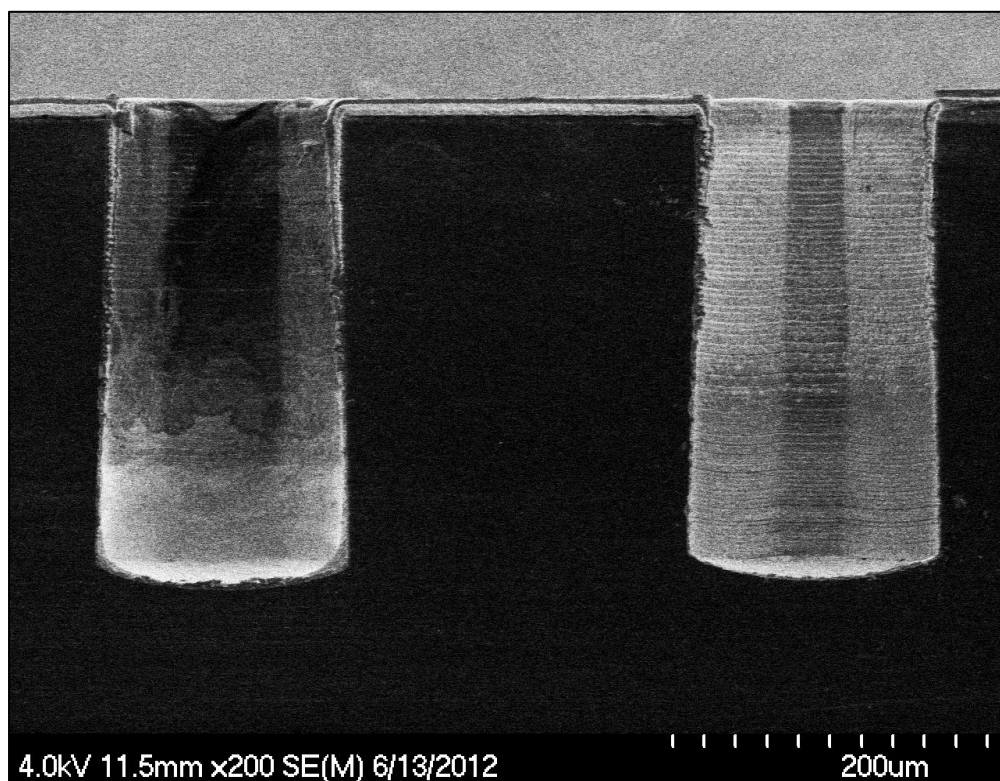


Figure 6-15: Observation au MEB d'une coupe de deux TSVs avec (a) un remplissage par 400 répétitions d'un dépôt de 8 gouttes de 50 μm de diamètre et (b) sans remplissage

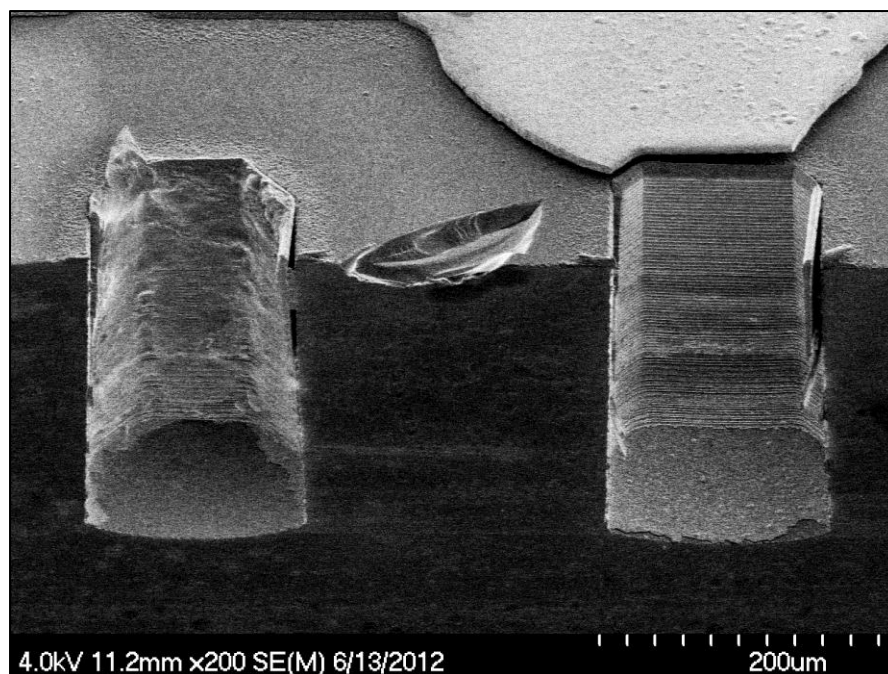


Figure 6-16: Observation au MEB à un angle de 45° d'une coupe de deux TSVs avec (a) un remplissage par la méthode décrite à la section 6.3.3 et (b) sans remplissage

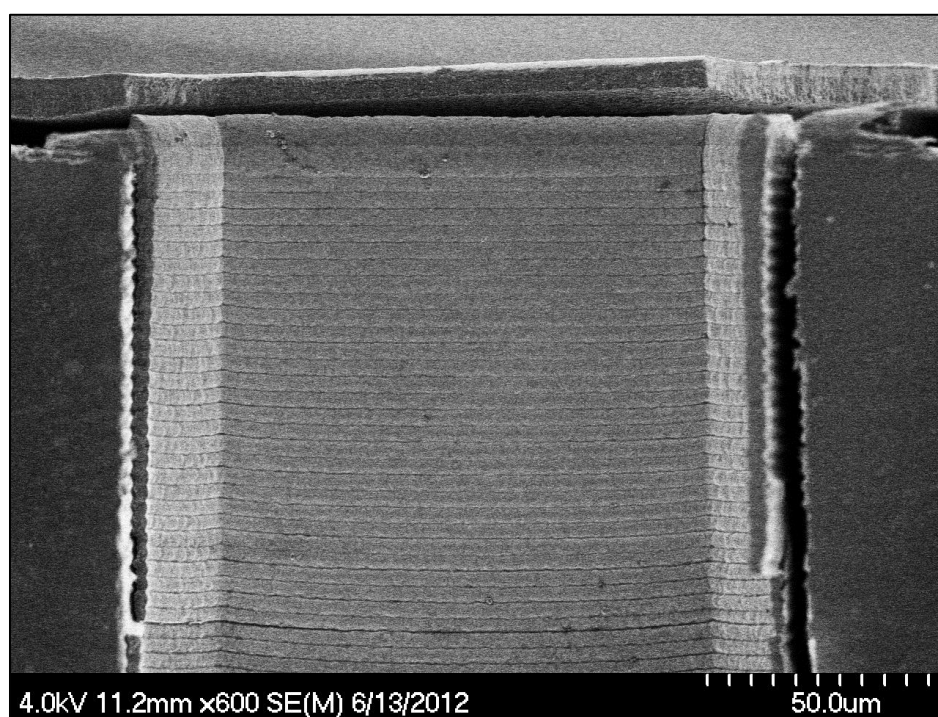


Figure 6-17: Observation au MEB d'une coupe d'un TSV sans remplissage - Agrandissement de la Figure 6-16

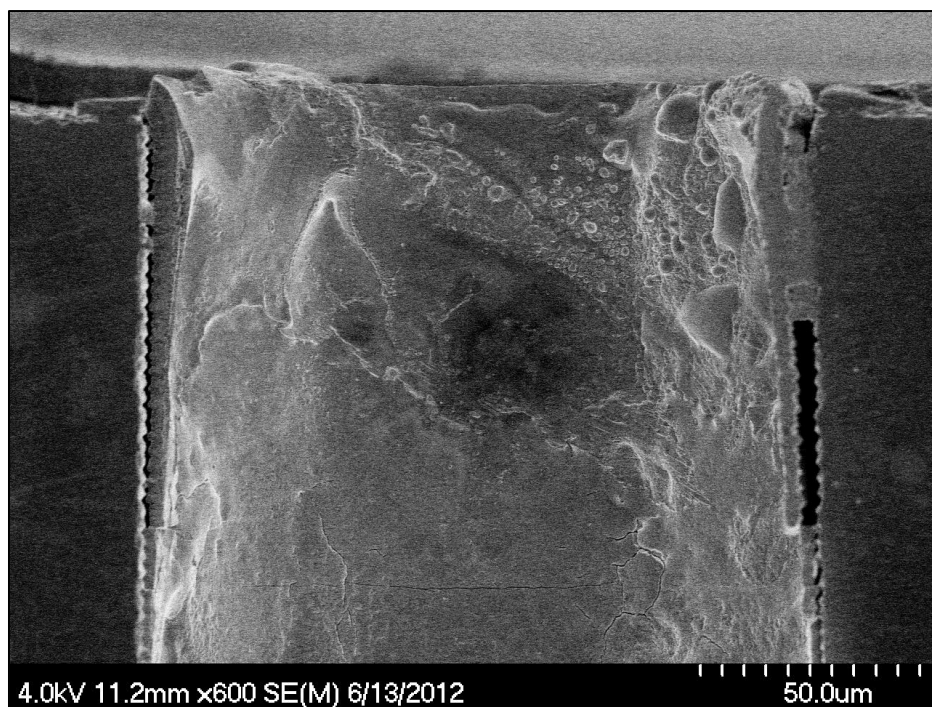


Figure 6-18: Observation au MEB d'une coupe d'un avec remplissage par 400 répétitions d'un dépôt de 8 gouttes de 50 μm de diamètre - Agrandissement de la Figure 6-16

Nous avons ensuite cherché à étudier le comportement des nanoparticules dans les TSVs pendant le dépôt par procédé jet d'encre en utilisant la procédure détaillée à la section 6.3.3 et illustrée à la Figure 6-14. La Figure 6-16 correspond ainsi au remplissage d'une TSV par 300 répétitions d'un dépôt de 2 gouttes de 50 μm de diamètre ainsi que 4 répétitions d'un dépôt de 40 gouttes du même diamètre avec des intervalles de temps de 1 seconde entre chaque opération. On effectue ensuite un recuit et un découpage des TSVs suivant les procédures présentées au CHAPITRE 3. On estime numériquement à l'aide du logiciel MATLAB que le volume de matériaux déposé devrait correspondre à 0,39% du volume du TSV et, comme anticipé, on constate expérimentalement que ce volume de nanoparticules n'est pas situé au fond du trou d'interconnexion, mais se retrouve déposé sur les parois jusqu'à l'embouchure du trou d'interconnexion. Des agrandissements de ces résultats (Figure 6-17 et à la Figure 6-18) permettent de comparer l'état de la surface de l'intérieur des TSVs au niveau de leur embouchure. Nous n'avons cependant pas été en mesure d'évaluer expérimentalement l'épaisseur et l'uniformité de ces dépôts. En conclusion, à la fraction volumique de nanoparticules d'étain utilisée (0,02%), il est possible de déterminer à l'aide du logiciel MATLAB que le nombre d'opération d'impression requise pour remplir nos TSV à 90% sera d'environ 12140. Cette valeur apparaît prohibitive pour

envisager une faisabilité industriel de ce procédé de remplissage des trous d'interconnexion avec des encres d'une concentration volumique inférieure à 0,5%. Pour palier à ce problème, il serait notamment envisageable d'augmenter la taille des gouttes en utilisant la procédure alternative détaillée à l'ANNEXE D. Il sera également possible d'utiliser des imprimantes multi-têtes qui seraient en mesure de réaliser un très grand nombre d'opérations de remplissage successifs en parallèle tel que le Litrex 80L présenté au Tableau 2-1.

CHAPITRE 7 RECOMMANDATIONS ET CONCLUSION

De nombreuses pistes de recherches ont été lancées au cours de notre étude et nous allons maintenant aborder les recommandations qui nous semblent importantes à prendre en compte pour la poursuite éventuelle de ce projet avant de nous attarder sur les conclusions de notre travail.

7.1 Recommandations

Nous avons vu au cours de notre étude qu'un certain cahier des charges sur les propriétés rhéologiques des encres, la maîtrise des conditions de génération des microgouttes ainsi que la connaissance des processus de recuit sont nécessaires pour répondre aux exigences des systèmes microélectroniques que nous souhaitons préparer. Dans cette perspective, la plupart des procédés présentés dans les chapitres précédents sont encore largement optimisables. Nous allons maintenant présenter sommairement nos recommandations pour une poursuite éventuelle du projet.

A. Encapsulation des nanoparticules pour éviter leur oxydation.

Au cours de nos recherches, nous avons constaté que l'oxydation des nanoparticules pourrait se révéler être un problème au moment du recuit en fin de procédé. Nous avons vu dans la littérature [140] qu'il sera possible notamment d'utiliser un revêtement d'octanethiol pour limiter cette oxydation. Dans une certaine mesure, il a également été suggéré qu'un tel revêtement pourrait agir pour aider à la dispersion de nos nanoparticules, permettant ainsi une utilisation plus réduite de surfactant (PVP) en solution et donc une diminution anticipée de la résistivité des conducteurs ainsi formés. À l'inverse, à titre de comparaison, il sera également possible de caractériser l'impact de l'utilisation de surfactant pour protéger nos nanoparticules d'éventuelles oxydations.

B. Modulation de l'impulsion appliquée à l'actionneur piézoélectrique dans la tête d'impression pour contrôler la vitesse et la taille des microgouttes éjectées.

Nous avons étudié au CHAPITRE 5 l'influence de l'utilisation d'une impulsion carrée d'amplitude et de largeur contrôlable sur le diamètre et la vitesse d'éjection des microgouttes. La littérature consultée [8] suggère cependant qu'il sera possible d'utiliser

des impulsions triples afin d'optimiser les paramètres d'éjection des gouttes. L'implémentation de ce nouveau paramètre est possible sur la plateforme d'impression Autodrop que nous avons utilisée [18] et devrait permettre de générer des gouttes d'un diamètre inférieur à 30 μm avec une tête d'impression de 30 μm .

C. Utilisation de la température pour effectuer un ajustement de la génération des microgouttes.

La théorie de Fromm que nous avons introduite au CHAPITRE 2 prédit que la tension de surface et la viscosité des fluides porteurs utilisés auront une influence directe sur l'éjectabilité de nos encres. Nous avons vu au CHAPITRE 5 que, pour une encre de composition donnée, les paramètres d'impression permettant la génération de monogouttes sont limités. Pour un diamètre de la tête d'impression fixe, la forme de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique permettra dans une certaine mesure de moduler le diamètre et la vitesse d'éjection des gouttes générée mais il sera également envisageable de modifier les propriétés rhéologiques du fluide en faisant varier la température à l'aide d'un module placé dans la tête d'impression [18]. Nous serons alors en mesure d'utiliser ce paramètre supplémentaire pour ajuster la taille et maximiser la vitesse de sortie des microgouttes. Cependant, il faudra également prendre en compte qu'une variation de température appliquée au fluide porteur aura une conséquence directe sur la vitesse d'évaporation du fluide ainsi éjecté. La perte de masse associée ainsi que d'éventuelles pertes de précision directionnelle seront à prendre en compte pour déterminer la trajectoire en vol des microgouttes.

D. Influence de la concentration de nanoparticules sur la précision des dépôts.

Nous avons mis en évidence au CHAPITRE 6 l'existence d'une instabilité directionnelle au moment de l'éjection des monogouttes. Cette perte de précision, due à une déviation lors de la sortie de la tête d'impression au moment de la génération des microgouttes, aura un impact important sur la qualité des dépôts réalisés au sein des trous d'interconnexion ciblés. Comme piste d'hypothèse pour expliquer ces déviations, la littérature [23] met en évidence une relation entre l'instabilité directionnelle au moment de l'éjection et la concentration de nanoparticules contenues dans le fluide porteur. Il sera important de

caractériser ce phénomène pour mieux anticiper les erreurs de placement sur la surface des substrats ciblés.

E. Dépôts sous différentes atmosphères pour limiter l'effet du mouvement Brownien sur la trajectoire des microgouttes pendant leur chute.

Nous avons vu au CHAPITRE 2 et au CHAPITRE 6 que la composition et la température du milieu ambiant auront un impact direct sur la déviation stochastique des microgouttes pendant leur chute libre. Afin de réduire les imprécisions sur la trajectoire pendant les opérations de dépôt pour des monogouttes de faible diamètre, il serait intéressant de considérer l'utilisation d'un système de dépôt sous vide partiel afin de limiter la perte de précision. Le principal défi qui sera rencontré a cependant déjà été cité plus haut, à savoir que la taille des gouttes aura tendance à réduire "pendant" la chute par évaporation, entraînant une possible perte de précision.

F. Fonctionnalisation de la surface du substrat afin de la rendre hydrophobe.

Nous avons abordé au CHAPITRE 6 les problèmes engendrés par le débordement des TSVs lorsqu'un nombre trop important de microgouttes est ajouté. La conséquence directe d'un tel débordement est la perte de la quasi-totalité du contenu du TSVs en nanoparticules qui viendront déposer en couronne à l'extérieur du via tel que décrit par le *coffee ring effect* introduit au CHAPITRE 2. Comme nous l'avons constaté au cours de nos manipulations expérimentales et malgré une certaine maîtrise de la stabilité des impressions, il ne sera toutefois pas possible de prévenir totalement les dépôts surnuméraires. L'utilisation d'un substrat hydrophobe pourrait permettre de prévenir ces débordements ainsi que d'ajouter de plus grande quantité de matériaux dans les TSVs à chaque opération d'impression.

G. Caractérisation de la résistivité de nos différentes encres en fonction des quantités de PVP utilisé pour la mise en suspension des nanoparticules.

Nous avons détaillé au CHAPITRE 4 la recette utilisée pour mettre les nanoparticules en suspension dans les différents fluides porteurs sélectionnés. Cette recette inclu l'utilisation d'un surfactant, le PVP. Cependant nous avons mentionné au CHAPITRE 3 que le PVP possède une température d'auto ignition de 420°C et ne sera donc pas décomposé lors de nos recuits car l'intégration du procédé nous limite à priori à une température maximum

utilisable de 340°C. Nous avons également vu au CHAPITRE 6 que des études de l'impact de la concentration en surfactant sur la résistivité après recuit sont déjà présentes dans la littérature et indiquent que, à la quantité de surfactant à laquelle on travaille, celui-ci sera non-négligeable. Dans une perspective d'optimisation de notre procédé, nous n'avons cependant pas été en mesure de caractériser l'influence des différents paramètres de la recette de mise en suspension utilisés ainsi que des quantités de PVP résiduel sur la résistivité des alliages après recuit.

7.2 Conclusion

L'objectif de ce projet était de développer un procédé "via last" manufacturable et commercialement viable pour une application aux composés MEMS. Dans cette perspective, nous avons choisi de vérifier la faisabilité de l'utilisation d'une dispersion de nanoparticules en suspension pour le remplissage de trous d'interconnexion basé sur les technologies jet d'encre.

Afin de comprendre et de maîtriser le processus de dépôt de microgouttes dans son ensemble il a fallu prendre en compte un grand nombre de variables physiques. Dans cette perspective, nous nous sommes dans un premier temps attardés à établir les techniques expérimentales nécessaires afin de déterminer les concentrations de nanoparticules en solution ainsi que d'identifier les conditions idéales de génération des microgouttes. Nous avons également abordé les défis liés à la mesure du diamètre des microgouttes générées ainsi que la détermination de leur vitesse au moment de l'éjection avant de nous intéresser aux techniques de recuit utilisées. Cette dernière étape nous a permis de souligner l'incompatibilité des nanoparticules de AuSn de composition non homogène à la composition eutectique avec les exigences imposées sur la fenêtre de températures utilisables pendant le recuit. La découverte tardive de ce défaut pendant le projet nous a conduit à réaliser la majorité de nos manipulations expérimentales avec de Au₈₀Sn₂₀ avant de les remplacer finalement par des nanoparticules d'étain.

Le premier défi technique rencontré dans ce mémoire consistait à fonctionnaliser et à préparer les dispersions de nanoparticules dans le fluide porteur. La technique envisagée pour obtenir des suspensions colloïdales stables de nanoparticules consiste à utiliser un surfactant, le polyvinylpyrrolidone (PVP), en tentant de limiter l'impact de sa présence sur la variation des propriétés rhéologiques des fluides porteurs sélectionnés ainsi que la résistivité des conducteurs après recuit dans les trous d'interconnexion. Nous avons alors été en mesure de produire une

sélection d'encres à base d'isopropanol contenant des nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ à différentes concentrations.

La génération de microgouttes monodispersées par jet d'encre DOD est un procédé complexe nécessitant le respect de conditions d'opérations précises que nous avons dû définir afin d'être en mesure de maîtriser précisément leur volume et leur vitesse d'éjection. Après avoir défini la notion d'éjectabilité en fonction des propriétés rhéologiques des fluides utilisés, nous avons cherché à caractériser les paramètres de sorties des microgouttes en fonction de l'amplitude, la largeur et la fréquence de l'impulsion envoyée à l'actionneur piézoélectrique. Le but de cette étude était de définir un modèle de zone de confort utilisable universellement pour la génération des microgouttes. Nous avons également développé un modèle théorique de cinématique de chute des microgouttes afin de comprendre et d'analyser l'influence du volume et de la vitesse des gouttes ainsi éjectées sur la précision, la reproductibilité et l'homogénéité des dépôts. Les prédictions obtenues sur la trajectoire des microgouttes en chute libre en présence de perturbations dans le milieu ambiant ont ensuite été comparées expérimentalement afin d'évaluer notre degré de compréhension des phénomènes rencontrés. Nous avons ensuite abordé le comportement des nanoparticules dans les TSVs pendant l'évaporation du fluide porteur avant de valider expérimentalement une procédure de remplissage des vias.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, sous réserve de la possibilité de transposer les méthodes de mise en suspension et de recuit à d'autres alliages de nanopoudres que le $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$, nous sommes donc en mesure de valider l'utilisation des technologies jet d'encre comme solution alternative pour effectuer le remplissage de trous d'interconnexion par des nanoparticules d'alliages métalliques.

RÉFÉRENCES

- [1] L. Casatelli, “Printed electronics: A manufacturing technology analysis and capacity forecast,” *NanoMarkets, LLC*, 2007.
- [2] L. Gasman, “Silver powders and inks for printed electronics: 2007–2014,” *NanoMarkets, LLC*, 2007.
- [3] T. Kraus, L. Malaquin, H. Schmid, W. Riess, N. D. Spencer, and H. Wolf, “Nanoparticle printing with single-particle resolution,” *Nature nanotechnology*, vol. 2, no. 9, pp. 570–6, Sep. 2007.
- [4] S. Magdassi, *The Chemistry of Inkjet Inks*. World Scientific Publishing Company, 2009, p. 356.
- [5] E. R. Lee, *Microdrop Generation (Google eBook)*. CRC Press, 2002, p. 272.
- [6] D. R, “Organic & printed electronics forecasts, players & opportunities,” *IDTechEx Report*, 2007. [Online]. Available: <http://www.printedelectronicsworld.com/articles/organic-and-printed-electronics-forecasts-players-and-opportunities-00000640.asp>.
- [7] B. Derby, “Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, no. 1, pp. 395–414, Jun. 2010.
- [8] J. B. Szczech, C. M. Megaridis, J. Zhang, and D. Gamota, “Ink Jet Processing of Metallic Nanoparticle Suspensions for Electronic Circuitry Fabrication,” in *1st International Conference on Microchannels and Minichannels*, 2003, vol. 2003, no. 36673, pp. 795–800.
- [9] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, “Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics,” pp. 19–36, 2011.
- [10] C. C. Lee, “Fundamentals of fluxless soldering technology,” *Proceedings. International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, 2005., pp. 33–38, 2005.
- [11] *Coatings Technology Handbook, Third Edition*. CRC Press, 2005, p. 936.
- [12] E. Tekin, “Thin Film Libraries of Functional Polymers and Materials Prepared by Inkjet Printing,” Eindhoven, 2007.

- [13] G. D. Martin, S. D. Hoath, and I. M. Hutchings, "Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 105, no. 1, p. 012001, Mar. 2008.
- [14] L. Pardo, W. C. Wilson, and T. Boland, "Characterization of Patterned Self-Assembled Monolayers and Protein Arrays Generated by the Ink-Jet Method †," *Langmuir*, vol. 19, no. 5, pp. 1462–1466, Mar. 2003.
- [15] S. Hauschild, U. Lipprandt, A. Rumpelcker, U. Borchert, A. Rank, R. Schubert, and S. Förster, "Direct preparation and loading of lipid and polymer vesicles using inkjets.," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 1, no. 12, pp. 1177–80, Dec. 2005.
- [16] Y. Yoshioka and G. E. Jabbour, "Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers," *Synthetic Metals*, vol. 156, no. 11–13, pp. 779–783, Jun. 2006.
- [17] B.-J. de Gans and U. S. Schubert, "Inkjet Printing of Polymer Micro-Arrays and Libraries: Instrumentation, Requirements, and Perspectives," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 24, no. 11, pp. 659–666, Jul. 2003.
- [18] "Micro-dispensing and inkjet printing applications - microdrop Technologies GmbH." [Online]. Available: <http://www.microdrop.de/>. [Accessed: 19-Oct-2012].
- [19] E. Tekin, P. J. Smith, and U. S. Schubert, "Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles," *Soft Matter*, vol. 4, no. 4, p. 703, 2008.
- [20] B. V. Antohe and D. B. Wallace, "Acoustic phenomena in a demand mode piezoelectric ink jet printer," *The Journal of imaging science and technology*, vol. 46, no. 5, pp. 409–414.
- [21] N. Reis, C. Ainsley, and B. Derby, "Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 9, p. 094903, Apr. 2005.
- [22] H. Wijshoff, "The dynamics of the piezo inkjet printhead operation☆," *Physics Reports*, vol. 491, no. 4–5, pp. 77–177, Jun. 2010.
- [23] D. Jang, D. Kim, and J. Moon, "Influence of fluid physical properties on ink-jet printability.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 25, no. 5, pp. 2629–35, Mar. 2009.
- [24] J. E. Fromm, "Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 28, no. 3, pp. 322–333, May 1984.
- [25] N. Reis and B. Derby, "Ink Jet Deposition of Ceramic Suspensions: Modeling and Experiments of Droplet Formation," *MRS Proceedings*, vol. 625, no. -1, Jan. 2000.

- [26] K. A. M. Seerden, N. Reis, J. R. G. Evans, P. S. Grant, J. W. Halloran, and B. Derby, "Ink-Jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 11, pp. 2514–2520, Nov. 2001.
- [27] B. Derby and N. Reis, "Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions," *MRS Bulletin*, vol. 28, no. 11, pp. 815–818, Nov. 2003.
- [28] V. S. Mythili and K. Prakasan, "Dynamic Model for Flow and Droplet Deposition in Direct Ceramic Ink-jet Printing," no. 1, pp. 85–93, 2004.
- [29] P. C. Duineveld, M. M. de Kok, M. Buechel, A. Sempel, K. A. Mutsaers, P. van de Weijer, I. G. Camps, T. van de Biggelaar, J.-E. J. Rubingh, and E. I. Haskal, "Ink-jet printing of polymer light-emitting devices," *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, vol. 4464, pp. 59–67, Feb. 2002.
- [30] H. R. Kang, "water-based inkjet ink. I. formulation," *J. Imaging Sci.*, vol. 35, pp. 179–188, 1991.
- [31] J. Mendel and D. Bugner, "Particle generation and ink particle size effects in pigmented inkjet inks – Part I," p. 1999, 1999.
- [32] I. Science, "The Society for Imaging Science and Technology IS & T," vol. 43, no. 4, 1999.
- [33] C. Bernhardt, "Preparation of suspensions for particle size analysis. Methodical recommendations, liquids and dispersing agents," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 29, no. 1–2, pp. 79–139, Jan. 1988.
- [34] J. Liu and E. Luijten, "Stabilization of Colloidal Suspensions by Means of Highly Charged Nanoparticles," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 24, Dec. 2004.
- [35] C. Lourenco, "Steric stabilization of nanoparticles: Size and surface properties," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 138, no. 1, pp. 1–12, Jul. 1996.
- [36] L.-P. Jiang, A.-N. Wang, Y. Zhao, J.-R. Zhang, and J.-J. Zhu, "A novel route for the preparation of monodisperse silver nanoparticles via a pulsed sonoelectrochemical technique," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 7, no. 4, pp. 506–509, Apr. 2004.
- [37] I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, "Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF," *Nano Letters*, vol. 2, no. 8, pp. 903–905, Aug. 2002.
- [38] A. Sarkar, S. Kapoor, and T. Mukherjee, "Preparation, characterization, and surface modification of silver nanoparticles in formamide.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, no. 16, pp. 7698–704, Apr. 2005.

- [39] D. Kim and J. Moon, "Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, no. 11, p. J30, 2005.
- [40] Y. Lee, J.-R. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott, and D. Kim, "Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 41, p. 415604, Oct. 2008.
- [41] B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, and J. S. Kim, "Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 311, no. 2, pp. 417–24, Jul. 2007.
- [42] M. Grouchko, A. Kamyshny, K. Ben-Ami, and S. Magdassi, "Synthesis of copper nanoparticles catalyzed by pre-formed silver nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 3, pp. 713–716, Nov. 2007.
- [43] A. Kamyshny, M. Ben-Moshe, S. Aviezer, and S. Magdassi, "Ink-Jet Printing of Metallic Nanoparticles and Microemulsions," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 26, no. 4, pp. 281–288, Feb. 2005.
- [44] I. Sondi, D. V Goia, and E. Matijević, "Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 260, no. 1, pp. 75–81, Apr. 2003.
- [45] T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, and P. Mulvaney, "Spectroelectrochemistry of Colloidal Silver," *Langmuir*, vol. 13, no. 6, pp. 1773–1782, Mar. 1997.
- [46] P. Reist, *Aerosol Science & Technology*. McGraw-Hill Companies, 1992, p. 379.
- [47] S. Poirier, "Étude et mise en œuvre de liquides fonctionnels par procédé jet d'encre pour la réalisation de microdispositifs optiques." Institut National Polytechnique de Toulouse, 30-Oct-2009.
- [48] V. S. Nikolayev and D. A. Beysens, "Relaxation of nonspherical sessile drops towards equilibrium," vol. 65, pp. 1–8, 2002.
- [49] J. M. Nitsche and G. K. Batchelor, "Break-up of a falling drop containing dispersed particles," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 340, no. -1, pp. 161–175, Jun. 1997.
- [50] R. L. Buckley, "Cunningham correction factor and accommodation coefficient: Interpretation of Millikan's data," *Journal of Aerosol Science*, vol. 20, no. 3, pp. 347–349, 1989.
- [51] D. Selmeczi, P. H. Hagedorn, S. Mosler, N. B. Larsen, and H. Flyvbjerg, "Brownian motion after Einstein and Smoluchowski: Some new applications and new experiments *," vol. 38, no. 8, pp. 2407–2431, 2007.

- [52] P. Ullersma, “An exactly solvable model for Brownian motion,” *Physica*, vol. 32, no. 1, pp. 27–55, Jan. 1966.
- [53] N. Pottier, *Nonequilibrium Statistical Physics: Linear Irreversible Processes (Oxford Graduate Texts)*. Oxford University Press, USA, 2009, p. 512.
- [54] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation: With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering (Series in Contemporary Chemical Physics)*. World Scientific Pub Co Inc, 1996, p. 413.
- [55] D. A. Dalvit, J. Frastai, and I. Lawrie, *Problems on Statistical Mechanics (Graduate Student Series in Physics)*. Taylor & Francis, 1999.
- [56] H. Schlichting and K. Gersten, “Boundary-Layer Theory With contributions,” 2008.
- [57] D. Cibis and K. Krüger, “DoD-Printing of Conductive Silver Tracks,” no. 0, 2004.
- [58] R. M. Meixner, D. Cibis, K. Krueger, and H. Goebel, “Characterization of polymer inks for drop-on-demand printing systems,” *Microsystem Technologies*, vol. 14, no. 8, pp. 1137–1142, May 2008.
- [59] C. D. Stow and M. G. Hadfield, “An Experimental Investigation of Fluid Flow Resulting from the Impact of a Water Drop with an Unyielding Dry Surface,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 373, no. 1755, pp. 419–441, Jan. 1981.
- [60] R. Bhola and S. Chandra, “Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface,” vol. 4, pp. 4883–4894, 1999.
- [61] S. Schiaffino and A. A. Sonin, “Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers,” *Physics of Fluids*, vol. 9, no. 11, p. 3172, Nov. 1997.
- [62] A. L. Yarin, “DROP IMPACT DYNAMICS: Splashing, Spreading, Receding, Bouncing...,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 38, no. 1, pp. 159–192, Jan. 2006.
- [63] M. Pasandideh-Fard, Y. M. Qiao, S. Chandra, and J. Mostaghimi, “Capillary effects during droplet impact on a solid surface,” *Physics of Fluids*, vol. 8, no. 3, p. 650, Mar. 1996.
- [64] R. H. Weiland and S. H. Davis, “Moving contact lines and rivulet instabilities. Part 2. Long waves on flat rivulets,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 107, no. -1, pp. 261–280, Jun. 1981.
- [65] S. Schiaffino and A. A. Sonin, “Formation and stability of liquid and molten beads on a solid surface,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 343, no. -1, pp. 95–110, Jul. 1997.

- [66] P. C. Duineveld, "The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 477, no. -1, pp. 175–200, Feb. 2003.
- [67] J. Stringer and B. Derby, "Limits to feature size and resolution in ink jet printing," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 5, pp. 913–918.
- [68] J. Stringer and B. Derby, "Formation and stability of lines produced by inkjet printing.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 26, no. 12, pp. 10365–72, Jun. 2010.
- [69] H. Sirringhaus, T. Kawase, and R. H. Friend, "High-Resolution Ink-Jet Printing of All-Polymer Transistor Circuits," *MRS Bulletin*, vol. 26, no. 07, pp. 539–543, Jul. 2001.
- [70] J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H. W. Li, W. T. S. Huck, and H. Sirringhaus, "Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces.," *Nature materials*, vol. 3, no. 3, pp. 171–6, Mar. 2004.
- [71] R. Seemann, M. Brinkmann, E. J. Kramer, F. F. Lange, and R. Lipowsky, "Wetting morphologies at microstructured surfaces.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 6, pp. 1848–52, Feb. 2005.
- [72] P. Concus, "On the Behavior of a Capillary Surface in a Wedge," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 63, no. 2, pp. 292–299, Jun. 1969.
- [73] K. A. Brakke, "Minimal surfaces, corners, and wires," *Journal of Geometric Analysis*, vol. 2, no. 1, pp. 11–36, Jan. 1992.
- [74] Y. Shen, A. Couzis, J. Koplik, C. Maldarelli, and M. S. Tomassone, "Molecular dynamics study of the influence of surfactant structure on surfactant-facilitated spreading of droplets on solid surfaces.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 21, no. 26, pp. 12160–70, Dec. 2005.
- [75] R. Deegan, O. Bakajin, T. Dupont, G. Huber, S. Nagel, and T. Witten, "Contact line deposits in an evaporating drop," *Physical Review E*, vol. 62, no. 1, pp. 756–765, Jul. 2000.
- [76] R. Deegan, "Pattern formation in drying drops," *Physical Review E*, vol. 61, no. 1, pp. 475–485, Jan. 2000.
- [77] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," vol. 389, no. 6653, pp. 827–829, Oct. 1997.
- [78] R. Zheng, Y. Popov, and T. Witten, "Deposit growth in the wetting of an angular region with uniform evaporation," *Physical Review E*, vol. 72, no. 4, Oct. 2005.

- [79] Y. Popov, “Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit,” *Physical Review E*, vol. 71, no. 3, Mar. 2005.
- [80] H. Hu and R. G. Larson, “Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 21, no. 9, pp. 3963–71, Apr. 2005.
- [81] K. S. Birdi, D. T. Vu, and A. Winter, “A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 9, pp. 3702–3703, May 1989.
- [82] A. Petsi and V. Burganos, “Evaporation-induced flow in an inviscid liquid line at any contact angle,” *Physical Review E*, vol. 73, no. 4, Apr. 2006.
- [83] D. Soltman and V. Subramanian, “Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect,” no. 8, pp. 3506–3513, 2008.
- [84] Y. Zhang, S. Yang, L. Chen, and J. R. G. Evans, “Shape changes during the drying of droplets of suspensions,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 24, no. 8, pp. 3752–8, Apr. 2008.
- [85] B.-J. de Gans and U. S. Schubert, “Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 20, no. 18, pp. 7789–93, Aug. 2004.
- [86] J. Berthier, *Micro-Drops and Digital Microfluidics, Second Edition (Micro and Nano Technologies)*. William Andrew, 2012, p. 548.
- [87] H. Hu and R. G. Larson, “Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 21, no. 9, pp. 3972–80, Apr. 2005.
- [88] D. Kim, S. Jeong, B. K. Park, and J. Moon, “Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 26, p. 264101, Dec. 2006.
- [89] O. Raccurt, J. Berthier, P. Clementz, M. Borella, and M. Plissonnier, “On the influence of surfactants in electrowetting systems,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, no. 11, pp. 2217–2223, Nov. 2007.
- [90] C.-T. Chen, F.-G. Tseng, and C.-C. Chieng, “Evaporation evolution of-volatile liquid droplets in nanoliter well array,” in *The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005. Digest of Technical Papers. TRANSDUCERS '05.*, vol. 1, pp. 812–815.

- [91] S. Vengallatore, Y. Peles, L. R. Arana, and S. M. Spearing, "Self-assembly of micro- and nanoparticles on internal micromachined silicon surfaces," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 113, no. 1, pp. 124–131, Jun. 2004.
- [92] E. Bormashenko, R. Pogreb, A. Musin, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, G. Whyman, O. Gendelman, and Z. Barkay, "Self-assembly in evaporated polymer solutions: influence of the solution concentration.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 297, no. 2, pp. 534–40, May 2006.
- [93] T. Zhou, T. Bobal, M. Oud, J. Songliang, and S. Brook, "Au / Sn Solder Alloy and Its Applications in Electronics Packaging."
- [94] L. Yin, S. J. Meschter, and T. J. Singler, "Wetting in the Au–Sn System," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 10, pp. 2873–2888, Jun. 2004.
- [95] J. F. Kuhmann, a. Preuss, B. Adolphi, K. Maly, T. Wirth, W. Oesterle, W. Pittroff, G. Weyer, and M. Fanciulli, "Oxidation and reduction kinetics of eutectic SnPb, InSn, and AuSn: a knowledge base for fluxless solder bonding applications," *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part C*, vol. 21, no. 2, pp. 134–141, Apr. 1998.
- [96] C. H. Lee, K. L. Tai, D. D. Bacon, C. Doherty, A. Katz, Y. M. Wong, and E. Lane, "Bonding of InP laser diodes by Au-Sn solder and tungsten-based barrier metallization schemes," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 379–386, Apr. 1994.
- [97] T. Königer and H. Münstedt, "Influence of polyvinylpyrrolidone on properties of flexible electrically conducting indium tin oxide nanoparticle coatings," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 11, pp. 2736–2742, Mar. 2009.
- [98] J. Ciulik and M. R. Notis, "The Au–Sn phase diagram," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 191, no. 1, pp. 71–78, Jan. 1993.
- [99] G. S. Matijasevic, C. C. Lee, and C. Y. Wang, "Au–Sn alloy phase diagram and properties related to its use as a bonding medium," *Thin Solid Films*, vol. 223, no. 2, pp. 276–287, Feb. 1993.
- [100] Y. H. Jo, I. Jung, C. S. Choi, I. Kim, and H. M. Lee, "Synthesis and characterization of low temperature Sn nanoparticles for the fabrication of highly conductive ink.," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 22, p. 225701, Jun. 2011.
- [101] J. A. Varela, "Radiation Effects and Defects in Solids : Incorporating Plasma Science and Plasma Technology on sintering of SnO₂," no. May 2012, pp. 37–41.
- [102] R. Obeid, E. Maltseva, A. F. Thünemann, F. Tanaka, and F. M. Winnik, "Temperature Response of Self-Assembled Micelles of Telechelic Hydrophobically Modified Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s in Water," *Macromolecules*, vol. 42, no. 6, pp. 2204–2214, Mar. 2009.

- [103] D. Quemada, "Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited," *EPJ. Applied physics*, vol. 1, no. 1, pp. 119–127.
- [104] "MCR Rheometer Series | Rheometer :: Anton-Paar.com." [Online]. Available: http://www.anton-paar.com/MCR-Rheometer-Series/Rheometer/60_Corporate_en?product_id=45. [Accessed: 05-Nov-2012].
- [105] S. Mueller, E. W. Llewellyn, and H. M. Mader, "The rheology of suspensions of solid particles," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 466, no. 2116, pp. 1201–1228, Dec. 2009.
- [106] C.-N. Chen, C.-T. Huang, W. J. Tseng, and M.-H. Wei, "Dispersion and rheology of surfactant-mediated silver nanoparticle suspensions," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 2, pp. 650–655, Nov. 2010.
- [107] W. J. Tseng and C.-N. Chen, "Dispersion and rheology of nickel nanoparticle inks," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 4, pp. 1213–1219, Feb. 2006.
- [108] P. K. Senapati, D. Panda, and A. Parida, "Predicting Viscosity of Limestone–Water Slurry," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 8, no. 3, pp. 203–221, Mar. 2009.
- [109] D. Y. Kwok and a. W. Neumann, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, vol. 81, no. 3. 1999, pp. 167–249.
- [110] Y. L. Yeow, C. J. Pepperell, F. M. Sabturani, and Y.-K. Leong, "Obtaining surface tension from pendant drop volume and radius of curvature at the apex," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 315, no. 1–3, pp. 136–146, Feb. 2008.
- [111] S. Vafaei, A. Purkayastha, A. Jain, G. Ramanath, and T. Borca-Tasciuc, "The effect of nanoparticles on the liquid-gas surface tension of Bi₂Te₃ nanofluids.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 18, p. 185702, May 2009.
- [112] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2003, p. 312.
- [113] R. J. Jaccodine, "Surface Energy of Germanium and Silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 110, no. 6, p. 524, Jun. 1963.
- [114] J. Berthier and P. Silberzan, *Microfluidics for Biotechnology, Second Edition*. Artech House, 2009, p. 483.
- [115] I. T. Lee, S. Fan, V. Halyo, P. C. Kim, E. R. Lee, M. L. Perl, and H. Rogers, "Sizing of microdrops," *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, no. 4, p. 891, Mar. 2004.

- [116] R. S. Forman, "The Basics of Wafer-Level AuSn Soldering," *Chip Scale Review*, vol. 8, no. 7, pp. 55–59, 2004.
- [117] Y. H. Jo, I. Jung, C. S. Choi, I. Kim, and H. M. Lee, "Synthesis and characterization of low temperature Sn nanoparticles for the fabrication of highly conductive ink.," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 22, p. 225701, Jun. 2011.
- [118] T. Königer and H. Münstedt, "Influence of polyvinylpyrrolidone on properties of flexible electrically conducting indium tin oxide nanoparticle coatings," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 11, pp. 2736–2742, Mar. 2009.
- [119] J. A. Varela, L. A. Perazolli, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Cerri, "Effect of atmosphere and dopants on sintering of SnO₂," *Science of Sintering*, 2002.
- [120] A. Kamyshny, "Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics," *The Open Applied Physics Journal*, vol. 4, no. 1, pp. 19–36, Mar. 2011.
- [121] H.-H. Lee, K.-S. Chou, and K.-C. Huang, "Inkjet printing of nanosized silver colloids.," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2436–41, Oct. 2005.
- [122] W. Cui, W. Lu, Y. Zhang, G. Lin, T. Wei, and L. Jiang, "Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 358, no. 1–3, pp. 35–41, Apr. 2010.
- [123] H. Hirai and N. Yakura, "Protecting polymers in suspension of metal nanoparticles," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 12, no. 11–12, pp. 724–733, Nov. 2001.
- [124] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. CRC Press, 2012, p. 2664.
- [125] S. K. Ghosh, "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 4797–4862, 2007.
- [126] A. Mishra and S. Ram, "Surface enhanced optical absorption and photoluminescence in nonbonding electrons in small poly(vinylpyrrolidone) molecules.," *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 8, p. 084902, Feb. 2007.
- [127] J. A. Mousel and J. S. Marshall, "Aggregate growth and breakup in particulate suspension flow through a micro-nozzle," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 8, no. 2, pp. 171–186, May 2009.
- [128] S. Vafaei, T. Borca-Tasciuc, M. Z. Podowski, a Purkayastha, G. Ramanath, and P. M. Ajayan, "Effect of nanoparticles on sessile droplet contact angle.," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 10, pp. 2523–7, May 2006.

- [129] C. Clasen, P. M. Phillips, L. Palangetic, and J. Vermant, “Dispensing of rheologically complex fluids: The map of misery,” *AIChE Journal*, vol. 58, no. 10, pp. 3242–3255, Oct. 2012.
- [130] C. Clasen, J. P. Plog, W.-M. Kulicke, M. Owens, C. Macosko, L. E. Scriven, M. Verani, and G. H. McKinley, “How Dilute are Dilute Solutions in Extensional Flows?” 23-Jan-2007.
- [131] G. H. McKinley, “Dimensionless Groups For Understanding Free Surface Flows of Complex Fluids.” 09-Jun-2005.
- [132] N. F. Morrison and O. G. Harlen, “Viscoelasticity in inkjet printing,” *Rheologica Acta*, vol. 49, no. 6, pp. 619–632, Jan. 2010.
- [133] T. W. Shield, D. B. Boggy, and F. E. Talke, “Drop formation by DOD ink-jet nozzles: A comparison of experiment and numerical simulation,” *IBM Journal of Research and Development*, vol. 31, no. 1, pp. 96–110, Jan. 1987.
- [134] V. Tirtaatmadja, G. H. McKinley, and J. J. Cooper-White, “Drop formation and breakup of low viscosity elastic fluids: Effects of molecular weight and concentration,” *Physics of Fluids*, vol. 18, no. 4, p. 043101, Apr. 2006.
- [135] H. Dong, W. W. Carr, and J. F. Morris, “An experimental study of drop-on-demand drop formation,” *Physics of Fluids*, vol. 18, no. 7, p. 072102, Jul. 2006.
- [136] H. Wijshoff, “Structure- and fluid-dynamics in piezo inkjet printheads.” University of Twente, 25-Jan-2008.
- [137] S. Hyeon, S. Jang, K.-S. Lee, and H. Kim, “Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the 2-Propanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether and 2-Butanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether Systems at 60 kPa, 80 kPa, and 100 kPa,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 57, no. 6, pp. 1860–1866, Jun. 2012.
- [138] H.-C. WU, “Study of Micro-Droplet Behavior for a Piezoelectric Inkjet Printing Device Using a Single Pulse Voltage Pattern,” *Mater Trans*, vol. 45, no. 5, pp. 1794–1801, 2004.
- [139] B. C. Sakiadis, “Boundary-layer behavior on continuous solid surfaces: II. The boundary layer on a continuous flat surface,” *AIChE Journal*, vol. 7, no. 2, pp. 221–225, Jun. 1961.
- [140] M. M. Haque, S. Park, J. Her, J. Park, and C. S. Lee, “Invited paper: Sintering mechanism of vapor self-assembled multilayer (VSAM) coated Cu nano particles for application in Cu nano ink,” *Electronic Materials Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 195–199, Oct. 2011.
- [141] S. B. Fuller, E. J. Wilhelm, and J. M. Jacobson, “Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 11, no. 1, pp. 54–60, 2002.

- [142] N. R. Bieri, J. Chung, D. Poulikakos, and C. P. Grigoropoulos, “Manufacturing of nanoscale thickness gold lines by laser curing of a discretely deposited nanoparticle suspension,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 35, no. 3–6, pp. 437–444, Mar. 2004.

Annexe A - Fluides porteurs à longue chaîne d'alcool

On cherche ici à illustrer comment l'utilisation d'un solvant constitué d'un alcool à longue chaîne favorisera la suspension des nanoparticules dans le fluide en présence de PVP avec la recette développée au CHAPITRE 4.

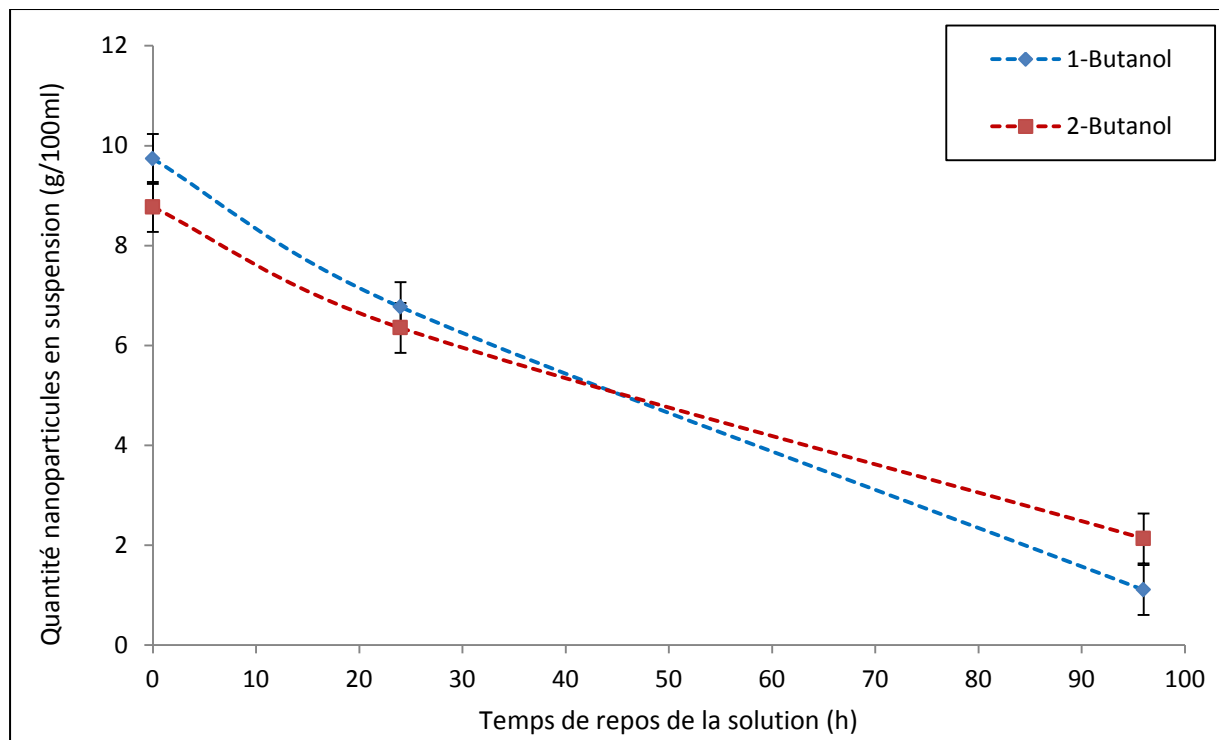


Figure A-1 : Variation de la suspension d'une quantité donnée de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dispersées dans le 1-Butanol et le 2-Butanol avec une quantité initiale de PVP de 5 g/100ml

Nous avons notamment observé à la Figure 4-10 que plus la chaîne de carbone de l'alcool constituant le fluide porteur est longue et plus la suspension des nanoparticules semble favorisée en présence de PVP. Afin d'affiner cette interprétation, nous avons réalisé des essais de suspension de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans du 1-Butanol et du 2-Butanol en utilisant la recette détaillée à la section 4.3.3 avec une quantité initiale de 5g/100ml de PVP. L'acquisition des données a été réalisée à température et à pression ambiantes. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure A-1. Les barres d'erreurs ont été obtenues en effectuant 3 mesures différentes pour chacune des solutions. On note qu'au bout de 24h de repos environ 70% des nanoparticules restent en suspension pour les deux solvants. La tendance observée à la Figure 4-10 est donc confirmée. Une revue extensive de la littérature récente, notamment les travaux de

Haque & al [140], nous révèle également certains cas d'utilisations d'octanol qui permettrait la mise en suspension stable d'au moins une fraction de 10% en volume de nanoparticules. Cependant, comme nous montré au Tableau 4-1, on s'attend à ce que l'inverse de la valeur du nombre Ohnesorge Z décroisse avec la longueur des chaines d'alcool, rendant ainsi de plus en plus difficile l'impression des solutions utilisant de tels fluides porteurs comme nous l'avons illustré au CHAPITRE 5. Pour cette raison nous avons décidé de conserver l'isopropanol comme fluide porteur au cours de notre projet.

On observe également à la Figure A-1 qu'au-delà de 24h la proportion de nanoparticules en suspension continue à décroître progressivement. On peut en déduire que les suspensions préparées ne sont pas stables dans le temps avec la recette présentée au CHAPITRE 4. Nous avons cependant constaté qu'il est possible d'obtenir de nouveau une suspension maximale en dispersant les nanoparticules par agitation ultrasonique. Dans cette perspective, il sera important de nous assurer de placer nos encres dans un bain à ultra-sons pendant une durée d'au moins 30 minutes dans les heures précédant les opérations de dépôt. Cette manipulation permettra d'obtenir un rendement maximum et ainsi éviter le bouchage les têtes d'impression avec des agglomérations d'amas comme expliqué au CHAPITRE 2. Finalement, on notera qu'il existe beaucoup de paramètres optimisables dans notre procédure de mise en suspension présentée au CHAPITRE qui n'ont pas été exploités et qui pourraient éventuellement contribuer à mitiger ce problème de stabilité de la suspension décroissante dans le temps.

Annexe B - Seuil d'imprimabilité

Nous avons préparé au CHAPITRE 4 une série d'encre contenant différentes concentrations de nanoparticules en dispersion. Le but était de pouvoir atteindre des concentrations suffisamment élevées pour permettre de maximiser le rendement durant le processus d'impression. En nous basant sur la revue de littérature présentée au CHAPITRE 2, nous avons assumé qu'il était possible d'éjecter de façon stable des nanoparticules contenues dans un fluide porteur jusqu'à des concentrations pouvant atteindre 40% en volume. Cependant, nous avons constaté expérimentalement qu'il était impossible de générer des microgouttes pour des encres contenant une concentration supérieure à 0,5% de nanoparticules de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$. Au-delà de cette concentration, les têtes d'impression ont tendance à se boucher. Cette limite constituera ce que nous avons appelé le "seuil d'imprimabilité". Comme nous l'avons vu à la section 6.3.3, cette limite de 0,5% viendra affecter le rendement global de notre procédé en comparaison des attentes initiales fondées sur l'utilisation de solution hautement concentrées en nanoparticules.

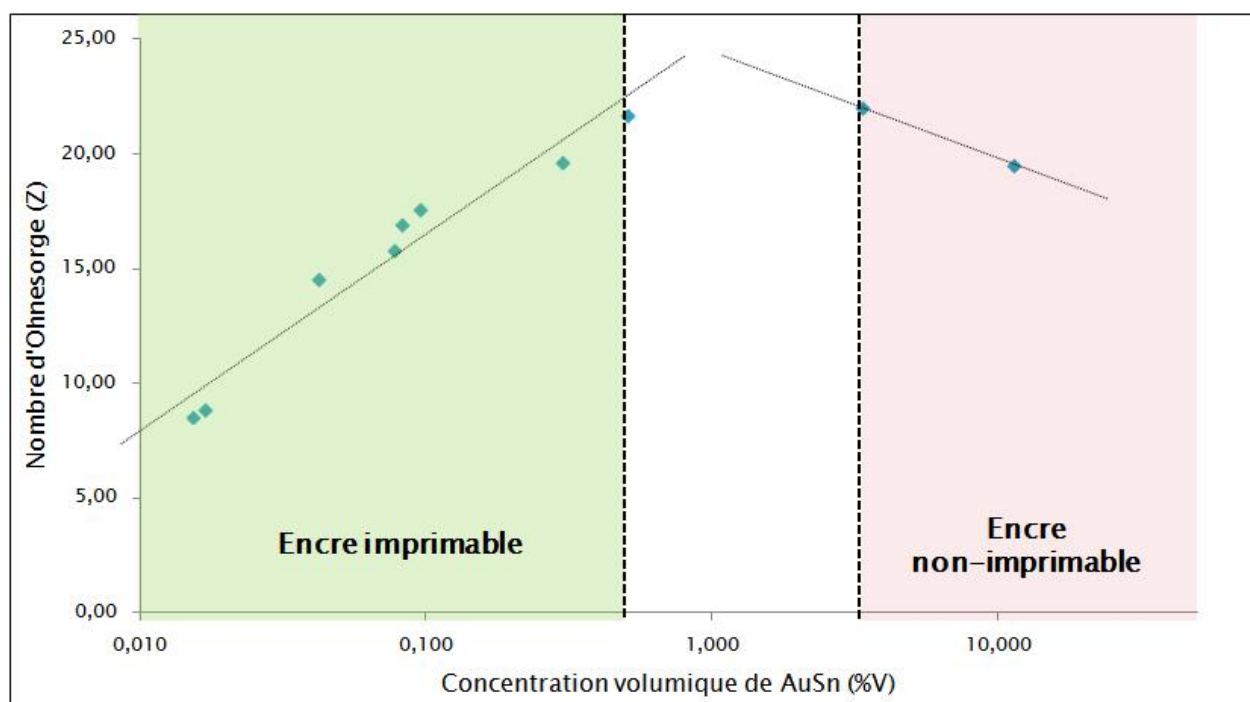


Figure B-1 : Variation de la valeur de Z (inverse du nombre d'Ohnesorge) en fonction de la concentration en $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ dans nos encres

Nous avons essayé de caractériser ce phénomène à température et à pression ambiantes en fonction des propriétés rhéologiques des encres utilisées avec une tête d'impression de 50 μm de

diamètre et la plateforme d'impression Autodrop à notre disposition. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure B-1 pour les 11 encres développées au CHAPITRE 2. Les valeurs de Z correspondent aux résultats expérimentaux présentés au Tableau 4-3. On observe ici qu'au-delà du seuil d'impression estimé à 0,5%, les valeurs en Z des encres décroissent progressivement. Il est cependant difficile d'interpréter ce résultat et nous n'avons pas été en mesure de suggérer un modèle de comportement.

Annexe C - Évaluation de la conductance après recuit

À plusieurs occurrences au cours de ce mémoire nous avons évoqué la nécessité de réaliser des mesures de conductance après recuit sur les nanoparticules déposées dans les TSVs. Dans cette perspective, nous avons notamment mentionné au CHAPITRE 3 les difficultés rencontrées avec l'alliage de $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ utilisé pendant la première phase du projet et le choix de nanoparticules d'étain de 100 nm de diamètre comme remplaçant pour compléter notre étude de faisabilité.

Expérimentalement, on s'attend à ce que le degré de frittage augmente avec la température et, dans une certaine mesure, avec le temps. Par conséquent le cycle de température utilisé lors de notre procédé thermique aura une importance fondamentale sur la résistivité du conducteur déposé dans les TSVs. Cependant, la limitation thermique du substrat ainsi que l'influence d'un recuit trop important sur l'adhésion devront aussi être prises en compte lors que nous choisirons une recette de recuit. Finalement, on s'attend à observer un processus de densification pendant le recuit au moment du frittage entre les nanoparticules. La croissance progressive des grains et la disparition des pores interstitiels auront pour conséquence de réduire le volume au sein des TSVs en augmentant la densité du matériau. Cette donnée devra être également prise en compte lors de l'optimisation du nombre d'étapes d'impression nécessaire pour remplir les trous d'interconnexion ainsi que l'évaluation de la présence de contraintes sur la résistivité des conducteurs.

Après les recuits il est possible de mesurer la conductivité des encres déposées en se basant sur la méthode à 4. Cette méthode permet de caractériser l'influence de la présence du PVP en solution sur la résistivité dans nos trous d'interconnexion. Dans cette perspective, nous avons cherché à comparer la résistivité d'une quantité donnée de nanoparticules, avec et sans PVP, déposé uniformément sur une surface de silicium. La première solution contenait une concentration de 0,02% de nanoparticules d'étain dispersées sous forme de slurry dans de l'isopropanol. La seconde solution contenait une concentration de 0,02% de nanoparticules d'étain mis en suspension stable en solution dans de l'isopropanol en utilisant la recette détaillée à la section 4.3.3 avec une quantité initiale de 5g/100ml de PVP. Le recuit a été réalisé suivant la procédure présentée au CHAPITRE 3 avec une température de 260°C pendant 40 minutes pour le second palier. Sans connaître l'épaisseur de nos dépôts, nous sommes toutefois limités à une mesure qualitative correspondant à la résistance de feuille de la surface étudiée. Expérimentalement nous

avons mesuré un rapport de l'ordre de 30 sur la résistance de feuille entre l'encre contenant uniquement des nanoparticules et celle contenant également du PVP.

Cette évaluation qualitative rejoint les observations retrouvées dans la littérature pour des suspensions réalisées en présence de faibles quantités de surfactant. De nombreux auteurs se sont ainsi attardés à obtenir des mesures précises de conductance pour différents alliages de nanoparticules. Dans le cas de nanoparticules d'argent dispersées dans un mélange d'eau et de diéthylène glycol, Lee & al [121] ont utilisé un recuit de 3 minutes à 260°C pour obtenir une résistivité de 16 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, soit environ 10 fois plus élevé que l'argent massif. Fuller & al [141], en utilisant des nanoparticules d'argent d'un diamètre compris entre 5 et 7 nm dispersées dans une solution de α -terpineol avec un recuit à 300°C pendant 10 minutes ont obtenu une résistivité de seulement 3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Pour citer le cas de l'or, Bieri & al [142] ont utilisé des nanoparticules de 2 à 5 nm de diamètre dispersée dans du toluène avec un recuit laser pour obtenir une résistivité de 14 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, soit environ 6 fois plus élevé que le pour matériau massif. Finalement, le cas particulier de l'étain a été abordé dans les travaux de Jo & al [100] pour des nanoparticules de 11 à 35 nm dispersées dans un mélange d'isopropanol et d'éthylène glycol avec un recuit à 250°C pendant 1 heure. La résistivité obtenue était de 63 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ soit ici encore environ 6 fois plus élevée que l'étain massif.

Annexe D - Une procédure alternative de remplissage des trous d'interconnexion

On cherche ici à montrer qu'il sera possible, avec la plateforme Autodrop utilisée au cours de nos travaux, de remplir des trous d'interconnexion possédant un diamètre d'entrée de 30 μm et inférieur en utilisant le l'affaissement uniforme de grosses gouttes sur une surface contenant un grand nombre de vias.

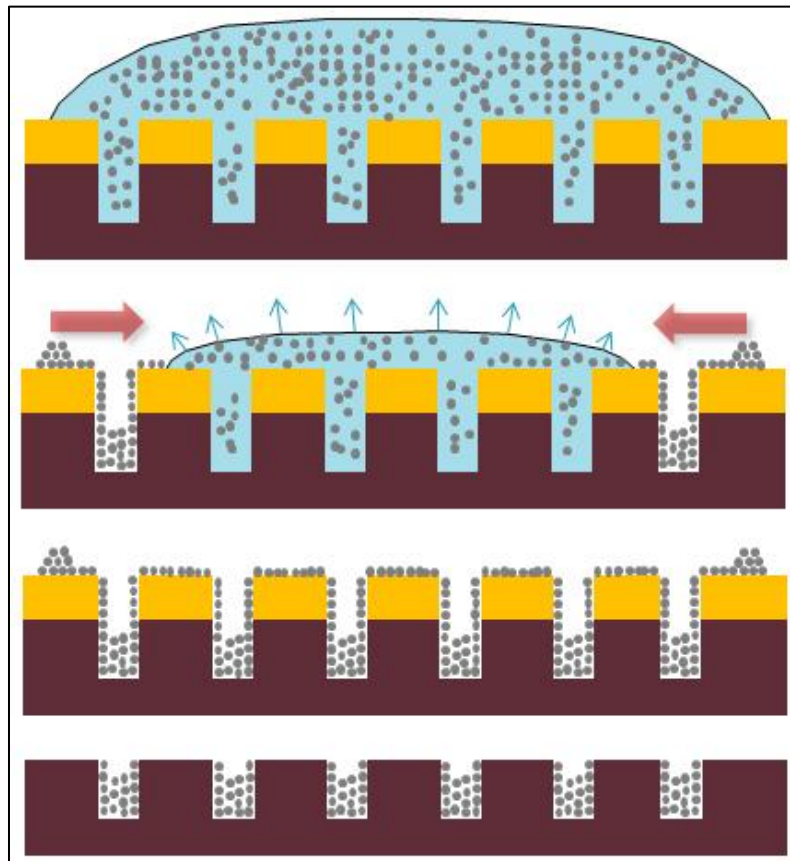


Figure D-1 : Modélisation d'une méthode alternative de remplissage complet d'un TSV

Nous avons abordé au CHAPITRE 6 le problème du rendement global du procédé en introduisant notamment la possibilité d'utiliser une couche de résine sur notre substrat afin de favoriser remplissage rapide des TSVs. Nous avons également déterminé à la section 6.2.3 le diamètre minimal des vias remplissage par le procédé jet d'encre avec un tête d'impression de 50 μm de diamètre. Nous avons enfin vu à la section 6.3.1 qu'il est possible de maîtriser le comportement des nanoparticules pendant l'évaporation des microgouttes sur le substrat en modifiant les

propriétés du fluide porteur. Nous sommes donc en mesure d'effectuer des dépôts homogènes de nanoparticules sur les surfaces considérées après évaporation du fluide porteur.

La procédure alternative de remplissage proposée ici consiste dans un premier temps à déposer une couche de résine du la surface du substrat et nous assurant de garder un accès direct aux trous d'interconnexion. Il sera ensuite possible d'utiliser le système d'impression pour venir déposer des gouttes d'un diamètre suffisamment élevé pour recouvrir plusieurs TSVs. Au moment de l'évaporation du fluide porteur, les nanoparticules contenues dans le liquide viendront se répartir sur la surface du substrat ainsi que dans les trous d'interconnexion. Il sera alors possible d'effectuer nos recuits et d'éliminer les résidus présents à la surface en nous débarrassant de la couche de résine. La Figure D-1 illustre le procédé ainsi proposé. Cette méthode de remplissage possède cependant trois limitations majeures. Premièrement il sera important de nous assurer de l'absence de bulles d'air dans le fond des TSVs, en travaillant par exemple à basse pression ou sous vide, ce qui viendra compliquer considérablement les opérations de dépôts. En effet, il est exclu de travailler sous vide vu qu'un tel état accélérerait la vitesse d'évaporation et donc la formation de coffee rings. Une alternative serait de travailler sous vide partiel en s'arrangeant pour maîtriser la réduction du volume des gouttes par évaporation accélérée pendant "pendant" la chute, mais on ne connaît pas les effets d'une telle procédure sur la perte de précision. Ensuite, le mouillage de la surface sera particulièrement important ici et le choix des matériaux utilisés ne pourra donc pas se faire arbitrairement si ont souhaite que les nanoparticules se déposent préférentiellement dans les vias. Finalement, cette méthode entraînera une perte conséquente de matériaux lors de l'élimination de la résine qui ne pourront pas nécessairement être recyclés et réutilisés.