

Titre: Nanoparticules d'alliage or-étain pour le remplissage des trous
d'interconnexion
Title: Nanoparticules d'alliage or-étain pour le remplissage des trous
d'interconnexion

Auteur: Jean-Michel Chouinard
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Chouinard, J.-M. (2013). Nanoparticules d'alliage or-étain pour le remplissage des trous d'interconnexion [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1175/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1175/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrick Desjardins
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

NANOPARTICULES D'ALLIAGE OR-ÉTAIN POUR LE REMPLISSAGE DES
TROUS D'INTERCONNEXION

JEAN-MICHEL CHOUINARD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

JUILLET 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

NANOPARTICULES D'ALLIAGE OR-ÉTAIN POUR LE REMPLISSAGE DES TROUS
D'INTERCONNEXION

présenté par : CHOUINARD Jean-Michel

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

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

M. YELON Arthur, Ph. D., président

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

M. IZQUIERDO Ricardo, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaite remercier mon directeur de recherche, Patrick Desjardins, pour son aide, les connaissances qu'il m'a apportées, sa patience ainsi que pour toutes les discussions intéressantes que nous avons eues au cours du projet de maîtrise. C'est lui qui m'a convaincu de faire une maîtrise en m'offrant un projet stimulant. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir encouragé à poursuivre aux études supérieures et de m'avoir fait confiance pour la réalisation du présent projet.

Aussi, je veux remercier Luc Ouellette, vice-président du développement technologique de la compagnie *Teledyne DALSA Semiconducteur* à Bromont, sans qui le projet n'aurait pas eu lieu. C'est lui qui a apporté l'idée originale du projet ainsi que le financement pour le réaliser. Ses nombreuses idées et son savoir ont été très utiles tout au long du projet. Les discussions avec Luc Ouellette m'ont permis d'approfondir mes connaissances dans le domaine de la microfabrication.

Je remercie également Richard Martel et François Lapointe qui m'ont été d'une très grande aide pour le côté chimique du projet. Richard a apporté beaucoup de suggestions et de connaissances pour la suspension des nanoparticules. Pour ce qui est de François, il m'a grandement aidé dans les laboratoires de chimie. Il a été très patient face à mon peu d'expérience dans le domaine de la chimie et a su m'expliquer et me guider très clairement.

Un remerciement également à Sylvain Essiembre qui a été d'une grande aide pour les analyses DSC et TGA. Il m'a aidé à pouvoir réaliser mes expériences et m'a beaucoup transmis de son savoir dans le domaine.

Je désire remercier Josianne Lefebvre et Alexandre Aubin, respectivement pour les mesures XPS et pour les mesures de diffraction des rayons X au synchrotron.

Finalement, je me dois de remercier les partenaires dans ce projet, soit *Teledyne DALSA Semiconducteur*, *NanoQuébec* et *École Polytechnique de Montréal*.

RÉSUMÉ

Le présent mémoire porte sur la possibilité d'utiliser des nanoparticules d'alliage or-étain à l'eutectique, dont la température de fusion est de 280°C, pour un procédé *via-last* de remplissage de trous d'interconnexions (TSV – *Through Silicon Via*). Les principaux objectifs sont de déterminer la meilleure approche pour suspendre les nanoparticules dans un solvant ainsi que d'analyser et de comprendre le comportement des nanoparticules d'alliage Au-Sn lors de traitements thermiques.

Dans un premier temps, la préparation de suspensions stables de nanoparticules dans un solvant a été étudiée. Trois techniques ont été analysées soit de charger les particules, de fonctionnaliser leur surface et d'utiliser un surfactant. Puisque les nanoparticules sont relativement grosses (de l'ordre de 30 nm) et qu'elles sont agglomérées entre elles, seul l'ajout d'un surfactant permet d'obtenir une solution stable et homogène sur une période de plusieurs mois. Le surfactant qui a donné les meilleurs résultats est le PVP (PolyVinylPyrrolidone).

Les nanoparticules Au-Sn préparées par une technique de plasma chaud se devaient d'avoir la composition précise de l'alliage eutectique 80Au-20Sn car une légère déviation dans leur composition peut faire augmenter considérablement la température de fonte. Des analyses XPS ont démontré que les nanoparticules avaient une concentration en or plus élevée que ce qui était désiré. Ainsi, la fusion complète des particules, afin de former un matériau uniforme à l'intérieur des TSV, s'est avérée impossible pour des températures de recuit compatibles avec un procédé *via-last*. Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de diffraction des rayons X (DRX) ont en effet démontré que les nanoparticules n'ont pas toutes la composition de l'eutectique. Aussi, l'enthalpie de fusion est 11,5 fois plus faible pour les nanoparticules que pour des microparticules du même alliage. Des phases qui n'entrent pas dans la composition de l'eutectique ont également été observées lors des mesures.

Le fait que les nanoparticules ne fusionnent pas, et ce même à une température de 600°C, a été attribué à deux facteurs. Le premier est que la technique de fabrication des nanoparticules ne permet pas d'obtenir une composition exacte et uniforme. Des phases riches en étain ainsi que la phase d'or non lié à l'étain sont présentes dans les nanoparticules. Le deuxième facteur est que les particules sont trop petites pour pouvoir être composées de l'alliage eutectique proprement

dit. En effet, la petite taille fait en sorte que les deux phases de l'eutectique ne sont pas présentes dans des proportions adéquates à l'intérieur des nanoparticules. Ce matériau ne peut donc pas avoir une température de fusion de 280°C lorsqu'il est sous la forme de nanoparticules.

ABSTRACT

This master thesis focuses on evaluating the feasibility of using nanoparticles of gold-tin alloy at the eutectic composition, for which the melting point is 280 °C, for a *via-last* through silicon via (TSV) filling process. The main objectives are to determine the best approach for suspending nanoparticles in a solvent, as well as analyzing and understanding their behavior during heat treatments.

First, the preparation of stable nanoparticle suspensions in a solvent was studied. Three approaches were investigated: charging the particles, functionalizing their surface, and using a surfactant. As nanoparticles are relatively big (in the order of 30 nm), and because they are agglomerated, only the addition of a surfactant produces a stable and homogeneous solution over a period of several months. The surfactant which yielded the best results is PVP (PolyVinylPyrrolidone).

The Au-Sn nanoparticles prepared by a hot-plasma technique should have the precise composition of the 80Au-20Sn eutectic alloy since a slight deviation in composition can considerably increase the melting temperature. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses revealed that the nanoparticles had a slightly higher gold content than anticipated. Therefore, the complete melting of the particles, required for forming a uniform material inside the TSV, has proven impossible for annealing temperatures compatible with a *via-last* process. Differential scanning calorimetric (DSC) and X-ray diffraction (XRD) analyses indeed demonstrated that composition of nanoparticles is not exactly that of the eutectic. Also, the enthalpy of fusion is 11.5 times lower for nanoparticles than microparticles of the same alloy. Phases which do not form part of the composition of the eutectic were also observed in these measurements.

The fact that nanoparticles do not melt, even at temperatures of 600 °C, was attributed to two factors. First, the nanoparticle fabrication technique does not allow for a precise and uniform composition as tin-rich as well as pure gold phases were detected. Secondly, the results indicate that the nanoparticles too small to be composed of the eutectic alloy. Indeed, due to their small size, both phases of the eutectic are not present in adequate proportions inside the nanoparticles. It is therefore impossible for this material to have a melting point of 280 °C when it is in the form of nanoparticles.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----------|
| REMERCIEMENTS | III |
| RÉSUMÉ..... | IV |
| ABSTRACT | VI |
| TABLE DES MATIÈRES | VII |
| LISTE DES TABLEAUX..... | IX |
| LISTE DES FIGURES | X |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XIV |
| LISTE DES ANNEXES..... | XV |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 Intégration tridimensionnelle des MEMS | 1 |
| 1.2 Remplissages des vias | 3 |
| 1.3 Technique de remplissage envisagée | 5 |
| 1.4 Objectifs du projet de maîtrise | 6 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE..... | 7 |
| 2.1 Métallurgie de l'alliage AuSn | 7 |
| 2.2 Suspension des nanoparticules métalliques..... | 14 |
| 2.3 Fonte des nanoparticules métalliques..... | 19 |
| CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES | 22 |
| 3.1 Analyse thermogravimétrique | 22 |
| 3.2 Calorimétrie différentielle à balayage | 23 |
| 3.3 Microscope électronique à balayage | 30 |
| 3.4 Spectromètre FTIR | 31 |
| 3.5 Four de recuit sous atmosphère contrôlée | 31 |

| | | |
|--|--|----|
| 3.6 | Diffraction des rayons X | 33 |
| 3.7 | Matériel expérimental | 35 |
| 3.7.1 | Nanoparticules..... | 35 |
| 3.7.2 | Microparticules..... | 35 |
| 3.7.3 | Surfactants | 36 |
| CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX | | 37 |
| 4.1 | Caractérisation des nanoparticules | 37 |
| 4.2 | Suspension des nanoparticules | 45 |
| 4.2.1 | Charger | 45 |
| 4.2.2 | Fonctionnaliser | 47 |
| 4.2.3 | Utiliser un surfactant | 47 |
| 4.3 | Fonte des nanoparticules | 53 |
| 4.3.1 | Analyse par diffraction des rayons X | 54 |
| 4.3.2 | Analyses DSC | 59 |
| 4.3.3 | Recuits sous atmosphère réductrice | 63 |
| 4.3.4 | Recuits à haute température | 68 |
| 4.4 | Fonte des microparticules..... | 71 |
| CHAPITRE 5 DISCUSSION | | 78 |
| 5.1 | Suspension des nanoparticules | 78 |
| 5.2 | Fonte de l'alliage 80Au20Sn..... | 79 |
| CHAPITRE 6 CONCLUSION | | 84 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 86 |
| ANNEXES | | 89 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 2.1 : Température de fusion pour différentes concentrations d'étain dans l'or..... | 8 |
| Tableau 2.2 : Caractéristiques de l'alliage 80Au20Sn..... | 11 |
| Tableau 3.1 : Caractéristiques des surfactants utilisés pour la suspension des nanoparticules..... | 36 |
| Tableau 4.1 : Quantification des éléments présents dans les nanoparticules | 39 |
| Tableau 4.2 : Analyse XPS à haute résolution pour l'échantillon 1 de nanoparticules d'alliage Au-Sn..... | 40 |
| Tableau 4.3 : Pics de transition de phase de la courbe réversible - premier cycle de température | 60 |
| Tableau A1.5.1 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase Au ₅ Sn (#31-0568)..... | 89 |
| Tableau A1.5.2 : Fiche de diffraction de la phase Au (#04-0784)..... | 89 |
| Tableau A1.5.3 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase AuSn (#08-0463)..... | 90 |
| Tableau A1.5.4 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase AuSn ₄ (#28-0441)..... | 90 |
| Tableau A1.5.5 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase AuSn ₂ (#28-0440)..... | 91 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1-1 : L'évolution de l'empaquetage tridimensionnel | 2 |
| Figure 1-2 : L'intégration des TSV à différentes étapes des procédés de microfabrication | 4 |
| Figure 2-1 : Diagramme d'équilibre de l'alliage AuSn adapté de [1] | 8 |
| Figure 2-2 : Microstructure de l'alliage eutectique 80Au-20Sn en fonction de la vitesse de refroidissement : (a) $2,4 \times 10^2$, (b) $4,2 \times 10^2$, (c) $9,0 \times 10^3$ et (d) $3,5 \times 10^4$ K/min [2] | 9 |
| Figure 2-3 : Analyse thermique DSC de l'alliage eutectique 80Au-20Sn [2] | 11 |
| Figure 2-4 : Microstructure de l'alliage Au-Sn après un recuit à a) 290 °C pendant 2 minutes et b) 240 °C pendant 2 minutes..... | 13 |
| Figure 2-5 : Potentiel zêta et diamètre moyen d'amas de nanoparticules de TiO ₂ en fonction du pH d'une solution [8] | 15 |
| Figure 2-6 : Nanoparticules d'or d'un diamètre de l'ordre de 1 à 3 nm recouvertes d'un thiol (C ₁₂ H ₂₅ SH) [10] | 17 |
| Figure 2-7 : Effet de l'augmentation de la température sur deux nanoparticules | 19 |
| Figure 2-8 : Point de fusion (gauche) et enthalpie (droite), mesurés (ligne) et calculés (points), pour des nanoparticules d'étain de différentes dimensions [17] | 20 |
| Figure 2-9 : Diagramme d'équilibre du matériau Au-Sb pour a) le massif, b) des nanoparticules d'approximativement 10 nm et c) des nanoparticules de moins de 5 nm [20]..... | 21 |
| Figure 3-1 : Schéma de la fournaise TGA..... | 22 |
| Figure 3-2 : Schéma de l'enceinte d'analyse DSC | 24 |
| Figure 3-3 : Différents phénomènes détectables lors d'une analyse DSC..... | 25 |
| Figure 3-4 : Profil de l'augmentation de la température pour l'analyse DSC modulée | 26 |
| Figure 3-5 : Exemple des flux de chaleur moyen et modulé obtenus par DSC modulée pour un échantillon de 5,5 mg de plastique PET chauffé à une vitesse moyenne de 2 °C/min avec un amplitude de $\pm 1^\circ\text{C}$ et une période de 100 sec. (fait par TA Instruments) [21] | 27 |

| | |
|--|----|
| Figure 3-6 : Exemple de séparation des courbes réversibles et non-réversible du flux de chaleur lors d'une analyse DSC modulée pour un échantillon de 5,5 mg de plastique PET chauffé à une vitesse moyenne de 2 °C/min avec un amplitude de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ et une période de 100 sec. (fait par <i>TA Instruments</i>) [21] | 28 |
| Figure 3-7 : Schéma du four de recuit (vue de haut)..... | 32 |
| Figure 3-8 : Diffraction des rayons X à angle rasant | 34 |
| Figure 4-1 : Images au MET des nanoparticules d'alliage or-étain fournies par la compagnie <i>SDC Materials</i> | 38 |
| Figure 4-2 : Spectre XPS des nanoparticules d'alliage AuSn mesuré à l'aide une source de Mg K α et une énergie de passage de 100eV sur une surface de 2x3mm..... | 39 |
| Figure 4-3 : Spectres XPS haute résolution des différents éléments présents dans le premier échantillon des nanoparticules mesuré à l'aide une source de Mg K α et une énergie de passage de 20eV sur une surface de 2x3mm..... | 41 |
| Figure 4-4 : Première analyse DSC sur un échantillon de 2,8 mg de nanoparticules d'alliage Au-Sn à une vitesse de 10 °C/min | 43 |
| Figure 4-5 : Courbe DRX des nanoparticules or – étain fournies par <i>SDC Materials</i> avant recuit pour une valeur de 2 θ entre 15 et 90° à 50kV et 20mA..... | 44 |
| Figure 4-6 : Absorbance, à 16 000 cm $^{-1}$, normalisée en fonction du temps pour différentes solutions de nanoparticules..... | 49 |
| Figure 4-7 : Analyse TGA pour la dégradation des surfactants seulement en fonction de la température à une vitesse de 10°C/min..... | 50 |
| Figure 4-8 : Analyse DSC d'un échantillon de 2,06 mg de nanoparticules avec surfactant PVP à une vitesse de 10°C/min..... | 51 |
| Figure 4-9 : Images MEB de nanoparticules d'alliage or-étain avant recuit (gauche) et après un recuit à 310 °C pendant 5 minutes à l'air libre | 53 |
| Figure 4-10 : Cliché de diffraction sur le premier échantillon lors de la première rampe de température allant de 100 à 450°C à une vitesse de 1°C/s | 55 |

| | |
|---|----|
| Figure 4-11 : Cliché de diffraction sur le premier échantillon lors de la deuxième rampe de température allant de 100 à 450°C à une vitesse de 1°C/s | 55 |
| Figure 4-12 : Cliché de diffraction du deuxième échantillon chauffé jusqu'à 600°C à une vitesse de 3°C/s | 56 |
| Figure 4-13 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Au-Sn | 57 |
| Figure 4-14 : Courbes DRX de l'échantillon recuit 2 fois à 450°C et celui recuit à 600°C présent avec l'équipement de laboratoire (source de Cu à 50kV et 20mA)..... | 58 |
| Figure 4-15 : Premier cycle de l'analyse DSC modulée sur l'alliage AuSn avec une oscillation de 0,95°C sur une période de 40s à une vitesse de 9°C/min | 60 |
| Figure 4-16 : Deuxième cycle de l'analyse DSC modulée sur l'alliage AuSn avec une oscillation de 0,95°C sur une période de 40s à une vitesse de 9°C/min | 62 |
| Figure 4-17 : Image MEB des nanoparticules après un recuit sous atmosphère H ₂ /N ₂ pendant 5 minutes à 300 °C | 63 |
| Figure 4-18 : Cycle de chauffage lors du recuit sous atmosphère H ₂ /N ₂ | 64 |
| Figure 4-19 : Image MEB des nanoparticules après le cycle de chauffage de la figure 4-18 dans une atmosphère H ₂ /N ₂ | 65 |
| Figure 4-20 : Image MEB des nanoparticules après 2 cycles de chauffage consécutifs de la figure 4-18 dans une atmosphère H ₂ /N ₂ | 65 |
| Figure 4-21 : Image MEB des nanoparticules après 1 cycle de chauffage de la figure 4-18 à une température maximale de 450 °C dans une atmosphère H ₂ /N ₂ | 66 |
| Figure 4-22 : Recuit 2 heures à 250 °C et 10 minutes 350 °C dans une atmosphère H ₂ /N ₂ | 67 |
| Figure 4-23 : Recuit 48 heures à 250 °C et 10 minutes 350 °C dans une atmosphère H ₂ /N ₂ | 67 |
| Figure 4-24 : Images MEB du matériau après un recuit de 20 minutes à 600 °C sous atmosphère d'argon | 68 |
| Figure 4-25 : Images MEB des nanoparticules d'alliage eutectique Au-Sn après un recuit à 1100 °C dans une atmosphère d'argon | 70 |
| Figure 4-26 : Nanofils de silicium fabriqués SLS [25] | 70 |

| | |
|---|----|
| Figure 4-27 : Analyse DSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 1 ^{er} cycle..... | 72 |
| Figure 4-28 : Analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 2 ^e cycle | 72 |
| Figure 4-29 : Deuxième analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 1 ^{er} cycle..... | 73 |
| Figure 4-30 : Deuxième analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 2 ^e cycle..... | 74 |
| Figure 4-31 : Deuxième analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 3 ^e chauffe | 74 |
| Figure 4-32 : Images MEB des microparticules après avoir été chauffées à 320 °C pendant 2 minutes dans une atmosphère de H ₂ /N ₂ | 76 |
| Figure 4-33 : Bille formée par la pâte de soudure AuSn..... | 77 |
| Figure 5-1 : Joint de soudure de composition eutectique 80Au20Sn sur une couche de cuivre présentant les phases Au ₅ Sn (clair) et AuSn (sombre) [26] | 81 |
| Figure 5-2 : Bille de soudure de composition eutectique 80Au20Sn sur une couche Au/Ni/Cu présentant les phases Au ₅ Sn (clair) et AuSn (sombre) [26] | 81 |
| Figure 5-3 : Courbes de chauffe de DSC à 20 °C min ⁻¹ de l'eutectique Ga-25In pour (a) le massif et des particules dont la taille moyenne est approximativement (b) 0,88 µm, (c) 0,73 µm, (d) 0,58 µm, (e) 0,52 µm et (f) 0,43 µm [27] | 83 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|------|--|
| BEOL | Fin de procédé de fabrication (<i>Back End Of the Line</i>) |
| DRX | Diffraction des Rayons X |
| DSC | Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>) |
| FEOL | Début de procédé de fabrication (<i>Front End Of the Line</i>) |
| FTIR | Transformée de Fourier dans l'infrarouge (<i>Fourier Transform InfraRed</i>) |
| HOPG | Graphite pyrolytique fortement orienté (<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>) |
| MDSC | Calorimétrie différentielle à balayage modulée (Modulated <i>DSC</i>) |
| MEB | Microscopie Électronique à Balayage |
| MEMS | Microsystème électromécanique (<i>MicroElectroMechanical System</i>) |
| MET | Microscope Électronique en Transmission |
| PEG | PolyÉthylène Glycol |
| PMMA | Polyméthacrylate de méthyle (<i>Poly(Methyl MethAcrylate)</i>) |
| PVP | PolyVinylPyrrolidone |
| TGA | Analyse thermogravimétrique (<i>Thermogravimetric Analysis</i>) |
| TSV | Trous d'interconnexions au travers du silicium (<i>Through Silicon Via</i>) |
| WLP | Empaquetage au niveau de la tranche (<i>Wafer Level Packaging</i>) |
| XPS | Spectroscopie photoélectronique X (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>) |

LISTE DES ANNEXES

| | |
|--|----|
| ANNEXE 1 – Fiches de diffraction | 89 |
|--|----|

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'utilisation des microsystèmes (MEMS) est en forte croissance depuis les dernières années. Leur intégration va des voitures aux jeux vidéo en passant par les têtes d'impression à jet d'encre, les montres et, bien entendu, les téléphones cellulaires. Il s'agit d'un marché représentant plus de 10 milliards de dollars pour l'année 2012¹. Cependant, pour que leur intégration dans les objets du quotidien soit possible, il est impératif que leur coût soit peu élevé. Il faut donc constamment travailler à réduire les coûts de fabrication tout en augmentant la performance.

De plus, les appareils comprennent souvent plusieurs MEMS. Ceux-ci se doivent d'être interconnectés les uns aux autres. La méthode traditionnelle était de les poser côte à côte et de les relier par de petits fils métalliques. Depuis quelques années, la tendance est davantage à les positionner les uns par-dessus les autres afin de minimiser la taille et d'augmenter la rapidité en diminuant la longueur des interconnexions. Cette opération se réalise également à l'intérieur d'un MEMS, reliant par exemple la partie mécanique à la partie électrique. Les plus récentes technologies de fabrication pour cette étape sont cependant dispendieuses et peu rapides ce qui rend leur intégration très difficile dans les procédés de fabrication des MEMS dédiés à des produits à grands volumes.

1.1 Intégration tridimensionnelle des MEMS

L'avantage d'avoir plusieurs dispositifs MEMS dans un appareil est de pouvoir utiliser plusieurs fonctions complémentaires. Par exemple, l'utilisation dans un cellulaire d'un accéléromètre et d'un gyroscope est devenue une pratique courante. Le but ultime, comme le montre la figure 1-1, est d'intégrer les microsystèmes avec la microélectronique. Cela permettrait entre autres de minimiser l'espace occupé par les différentes puces. De plus, la vitesse d'opération serait augmentée puisque les connexions entre celles-ci seraient beaucoup plus courtes.

¹ Yole Developpement, 2012

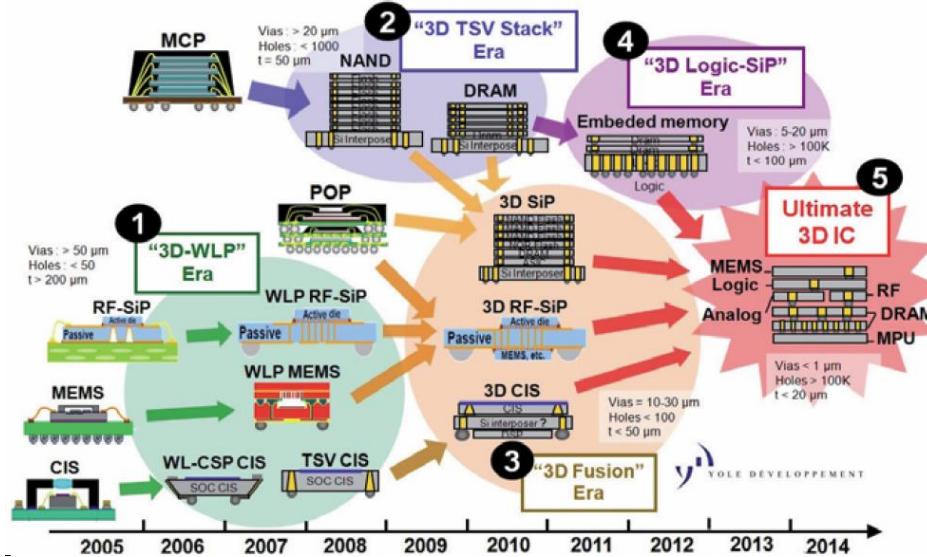


Figure 1-1 : L'évolution de l'empaquetage tridimensionnel²

L'empilement des MEMS est déjà réalisé en production de masse. Les techniques actuelles sont principalement l'empilement de dés en cascade (*stacked dies*) ou paquet sur paquet (*POP – package on package*) (figure 1-1). Dans les deux cas, les interconnexions sont faites soit avec des petits fils ou bien avec des petites billes de métal

Les nouvelles technologies consistent à réaliser les interconnexions par des via passant au travers du substrat de silicium (*Through Silicon Via, TSV*). Cette technique permet d'effectuer des connexions à n'importe quel endroit des dispositifs et d'avoir une densité d'interconnexions beaucoup plus grande que les technologies précédentes. Les connexions sont également moins longues ce qui permet une fréquence d'opération plus élevée en raison de la réduction de résistance des interconnexions. Aussi, un grand avantage est que l'empaquetage des dispositifs peut se faire au niveau de la tranche (*Wafer Level Packaging, WLP*). Cela implique que les dispositifs sont reliés les uns aux autres avant les étapes de découpage des tranches. Toutes les puces sont assemblées en même temps ce qui permet de réduire grandement le temps et les coûts de fabrication comparativement aux procédés puce à puce (*chip to chip, C2C*) et puce à plaque (*chip to wafer, C2W*).

² Yole Developpement, reproduite avec permission

Une fois remplis, les vias ont deux principales fonctions. La première est, bien entendu, de réaliser un contact électrique entre les différents dispositifs ou les parties constituantes d'un même MEMS. Il est donc nécessaire de les remplir avec un matériau ayant faible résistivité électrique. La deuxième fonction est d'améliorer la dissipation de la chaleur. En effet, les dispositifs chauffent lorsqu'ils sont en fonction et une température trop élevée peut les endommager ou réduire leur performance. En les plaçant les uns sur les autres, la dissipation de chaleur est plus difficile. Il est donc important que le matériau des vias ait une bonne conductivité thermique dans le but d'extirper la chaleur hors des dispositifs.

1.2 Remplissages des vias

La première étape des procédés TSV est de graver des trous verticaux dans le substrat. Ces trous peuvent avoir une profondeur jusqu'à 20 fois plus grande que leur largeur. Ensuite, plusieurs couches minces de matériaux doivent être déposées. La première est un isolant électrique qui empêche le courant traversant les vias d'endommager les dispositifs et évite également d'avoir des courants de fuites dans le substrat de silicium. Cela est suivi du dépôt d'une barrière de diffusion pour que le matériau conducteur des TSV ne diffuse pas dans le reste du substrat. Une troisième couche, appelée couche « *seed* », est parfois nécessaire. Celle-ci sert notamment à faire croître les matériaux par électrochimie ainsi qu'à favoriser l'adhérence et le mouillage du matériau de remplissage. Ces différents dépôts sont généralement bien maîtrisés. La difficulté est surtout au niveau du remplissage rapide et à faible coût des TSV avec un matériau conducteur. Le grand facteur de forme des TSV exige de bien choisir la technique de dépôt afin qu'ils soient remplis totalement et de façon uniforme. Par exemple, un dépôt par évaporation n'est pas une option viable puisque les vias seraient bouchés avant d'être totalement remplis.

Les vias peuvent être réalisés à différents moments lors du procédé de fabrication des MEMS tel que présenté à la figure 1-2. La différence entre les approches se situe principalement au niveau du budget thermique, c'est-à-dire la plage de température dans laquelle la réalisation des TSV doit être faite. Une température maximum permet de ne pas abîmer les matériaux des

étapes précédentes et une température minimum sert de limite pour les étapes subséquentes. Les matériaux utilisés et les techniques de dépôt sont donc différents pour chacun des procédés.

Dans le cas d'un procédé où les via sont faits au tout début (*via first*), il n'y a essentiellement pas de température limite supérieure pour leur fabrication et remplissage. Par contre, les matériaux utilisés doivent résister à une température de 1000 °C, soit la température maximale du début de la microfabrication des MEMS (*Front End Of the Line*, FEOL). Dans ce cas, le matériau généralement utilisé pour le remplissage est le silicium polycristallin fortement dopé (ISDP) déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ce matériau possède une résistivité électrique relativement élevée ($6,5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) comparativement aux métaux tels que le cuivre ($16 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$) ou l'aluminium ($26 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$), ce qui limite la fréquence d'utilisation des dispositifs, mais il permet d'obtenir un budget thermique au-dessus de 1000 °C pour les étapes subséquentes de microfabrication.

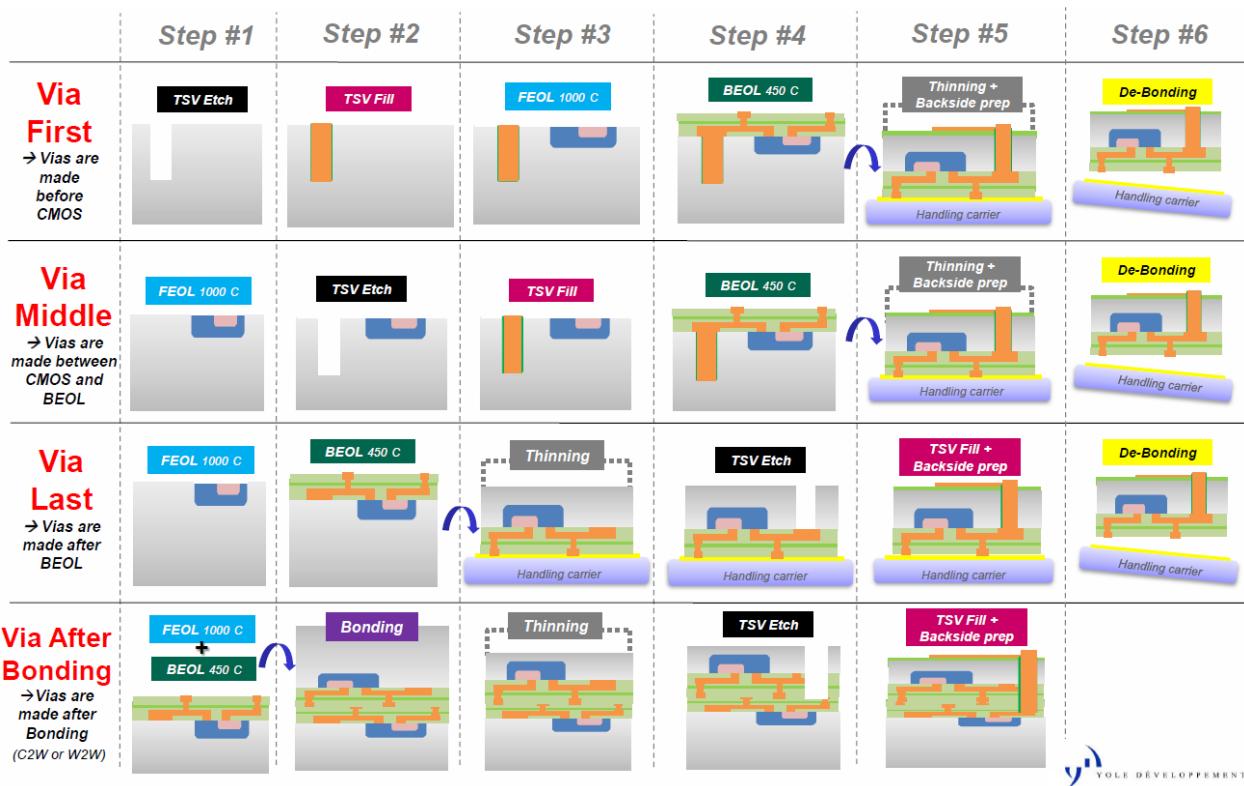


Figure 1-2 : L'intégration des TSV à différentes étapes des procédés de microfabrication³

³ Yole Developpement, 2010, reproduite avec permission

Pour un procédé *via last*, les TSV sont réalisés entre 450 °C, pour la fin des étapes de fabrication des MEMS (*Back End Of the Line*, BEOL), et 250 °C qui est la température de la formation des soudures. Ce budget thermique ne permet pas l'utilisation d'ISDP par CVD. Le dépôt se fait plutôt par des techniques de dépôt électrochimique. Par exemple, le remplissage des via avec du cuivre dans un procédé *via last* est possible avec ce type de dépôt. Ces techniques sont toutefois peu rapides et les équipements industriels sont très dispendieux. Elles sont donc difficilement applicables dans le domaine des MEMS. Il est alors nécessaire d'élaborer une nouvelle technique de dépôt.

1.3 Technique de remplissage envisagée

Le procédé de fabrication envisagé dans le cadre du présent projet est de remplir les TSV avec des nanoparticules, du matériau désiré, en suspension dans un solvant. Les nanoparticules en suspension sont d'abord déposées dans les via puis la gaufre de silicium est chauffée à une température suffisamment élevée pour faire évaporer le solvant. Il reste alors seulement les nanoparticules dans les TSV. Les étapes de remplissage et d'évaporation sont refaites jusqu'à ce que les trous soient complètement remplis. Finalement, un recuit, à une température supérieure à celle de fusion des nanoparticules, est effectué afin de former le contact métallique.

Le procédé de fabrication est un procédé *via last*. Le remplissage des via est effectué après avoir fait toutes les étapes de la formation des MEMS, mais avant les soudures. Cela implique donc un budget thermique se situant approximativement entre 375 °C, pour la fin des MEMS ainsi que pour la couche isolante et la barrière de diffusion, et 250 °C, pour la formation des soudures. Seulement trois éléments du tableau périodique ont une température de fusion respectant ce budget thermique soit le cadmium, le thallium et le bismuth. Les deux premiers sont toxiques et le troisième offre une grande résistance électrique ainsi qu'une mauvaise conductivité thermique. Il faut alors se tourner vers un alliage. Un seul alliage binaire possède un eutectique dans la plage température recherchée. Il s'agit de l'alliage 80% massique d'or (Au) et 20% massique d'étain (Sn) dont la température de fusion théorique est de 278 °C. Une description détaillée de ce matériau est présentée au chapitre 2.

1.4 Objectifs du projet de maîtrise

Le procédé de fabrication qui consiste à remplir des trous d’interconnexions à l'aide de nanoparticules est défini par trois principales caractéristiques. Premièrement, il faut que le procédé soit rapide pour pouvoir être applicable dans le domaine des MEMS. Deuxièmement, il doit être répétable afin d'avoir toujours la même qualité de remplissage. Finalement le procédé doit pouvoir se réaliser avec le budget thermique d'un procédé *via last*.

Le premier objectif de ce projet de maîtrise est de déterminer la meilleure façon de suspendre les nanoparticules dans le solvant. Ces dernières sont fabriquées par une entreprise spécialisée, mais elles doivent être mises en suspension dans le cadre du projet. Il faut s'assurer de préserver de bonnes propriétés électriques et thermiques pour le matériau, celles-ci pouvant être altérées dépendamment de la technique utilisée pour la suspension des nanoparticules. La stabilité de la dispersion va également jouer sur la répétabilité du procédé. Un choix judicieux de la technique de mise en suspension est donc nécessaire.

Le deuxième objectif est d'analyser et de comprendre le comportement des nanoparticules d'alliage Au-Sn lors d'un traitement thermique. Il est impératif que la température de recuit respecte le budget thermique. En effet, il sera démontré que les nanoparticules fournies ne changent pas de la phase solide à la phase liquide à la température prévue de 278 °C. Il est donc important d'en déterminer les causes afin que les prochaines générations de nanoparticules répondent aux exigences du budget thermique. Il est à noter que la solution de nanoparticules a été achetée à un prix de plus de 14 000\$ et a été livrée avec un délai de 10 semaines. Pour des raisons de coût et temps, il n'était pas justifiable de commander une autre solution. De plus, aucune autre compagnie sollicitée n'était en mesure de synthétiser ce type de nanoparticules.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

L'alliage étain-or à l'eutectique 20% massique d'étain est un matériau déjà utilisé dans l'industrie de la microfabrication. Sa faible température de fusion en fait un matériau très intéressant pour le remplissage des vias ainsi que pour les autres techniques d'empaquetage tridimensionnel. Un survol de la littérature est présenté ci-dessous afin de faire ressortir les différentes caractéristiques de l'alliage AuSn ainsi que ses différentes utilisations. À ce jour, aucune étude ne porte sur ce matériau sous forme de nanoparticules. Une attention particulière sera donc portée à l'alliage massif à la section 2.1.

Aussi, de nombreuses études ont déjà été faites en ce qui concerne les nanoparticules métalliques. Les suspensions homogènes et la fonte de ces particules sont des sujets bien traités dans la littérature. Les sections 2.2 et 2.3 portent donc sur ces deux aspects afin de pouvoir mieux comprendre les enjeux liés à l'utilisation d'un alliage sous forme de nanoparticules pour ce projet.

2.1 Métallurgie de l'alliage AuSn

L'alliage or-étain possède deux eutectiques comme il est possible de le remarquer dans le diagramme d'équilibre présenté à la figure 2-1. Le premier est à une composition 20% massique d'étain et 80% massique d'or (29 et 71% atomique) et le second à 90% massique d'étain et 10 % massique d'or. Les températures de fusion de chacun de ces eutectiques sont respectivement de 278 et 217 °C. Comme il a été mentionné précédemment, l'eutectique 80Au-20Sn est un très bon candidat pour le remplissage des TSV en fin de procédé (*back-end*), car la température de fusion est non seulement plus basse que les températures des différentes étapes des procédés de microfabrication, mais elle est également plus élevée que la température de formation des soudures. En ce qui concerne le deuxième eutectique, sa température de fusion en fait un bon matériau pour les soudures, mais il est peu utilisé puisque c'est un matériau dispendieux comparativement aux autres alliages disponibles sur le marché pouvant servir à faire des soudures. Dans le cas du présent projet, seul le premier eutectique est intéressant afin de respecter le budget thermique du procédé *vias-last*.

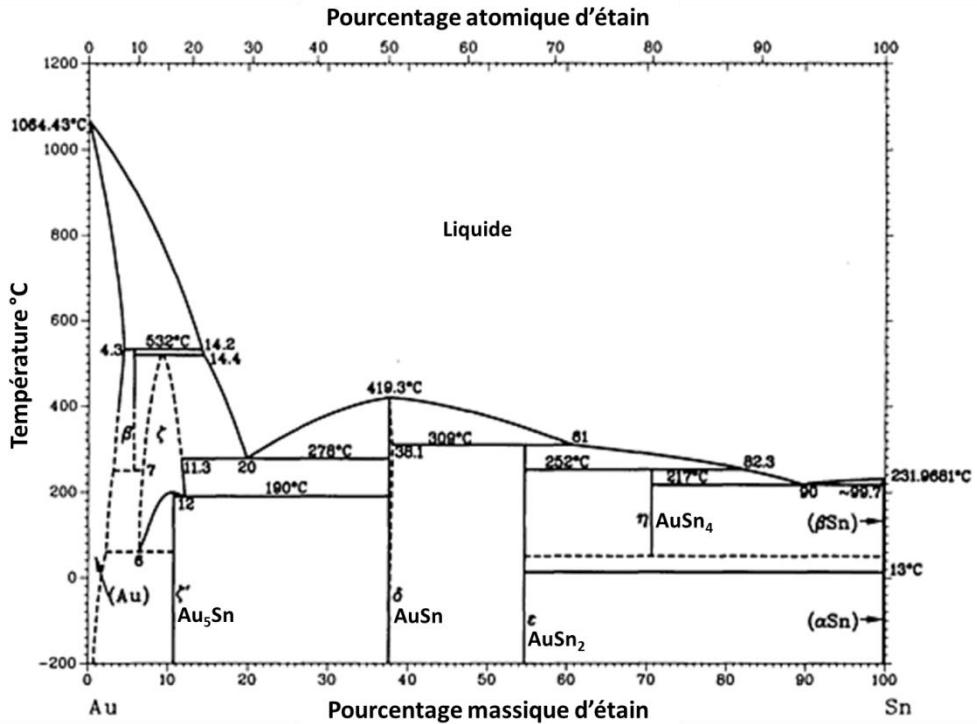


Figure 2-1 : Diagramme d'équilibre de l'alliage AuSn adapté de [1]

Tableau 2.1 : Température de fusion pour différentes concentrations d'étain dans l'or

| % massique d'étain | Température de fusion (°C) |
|--------------------|----------------------------|
| 90 | 217 |
| 82.3 | 252 |
| 20 | 278 |
| 61 | 209 |
| 38.1 | 419.3 |

Le diagramme d'équilibre montre qu'une légère déviation de la composition de l'alliage 80Au-20Sn vers un composé plus riche en or fait en sorte d'augmenter la température de fusion considérablement. Celle-ci a une valeur près de 400 °C si le matériau a seulement 2% massique d'étain en moins. Cependant, cela augmente beaucoup moins rapidement dans le cas d'un léger surplus d'étain. Une composition la plus exacte possible est donc très importante pour le procédé de remplissage des vias.

L'alliage eutectique 80Au-20Sn n'est pas un matériau homogène à la température de la pièce. Il y a la présence de deux phases solides distinctes soit la phase ζ' , Au₅Sn (10,8% massique Sn), et la phase δ , AuSn (38% massique Sn) qui peuvent s'agencer de différentes façons selon la vitesse de refroidissement comme le montre la figure 2-2. Dans tous les cas, une grande partie du matériau forme des lamelles des deux phases en alternance comme c'est généralement le cas lors de la solidification d'un matériau biphasé. Plus la température est diminuée lentement, plus il va y avoir un regroupement de la phase Au₅Sn pour former des dendrites. Lorsque la vitesse de refroidissement est très élevée, c'est plutôt la phase AuSn qui va se regrouper et former des particules de quelques micromètres de diamètre.

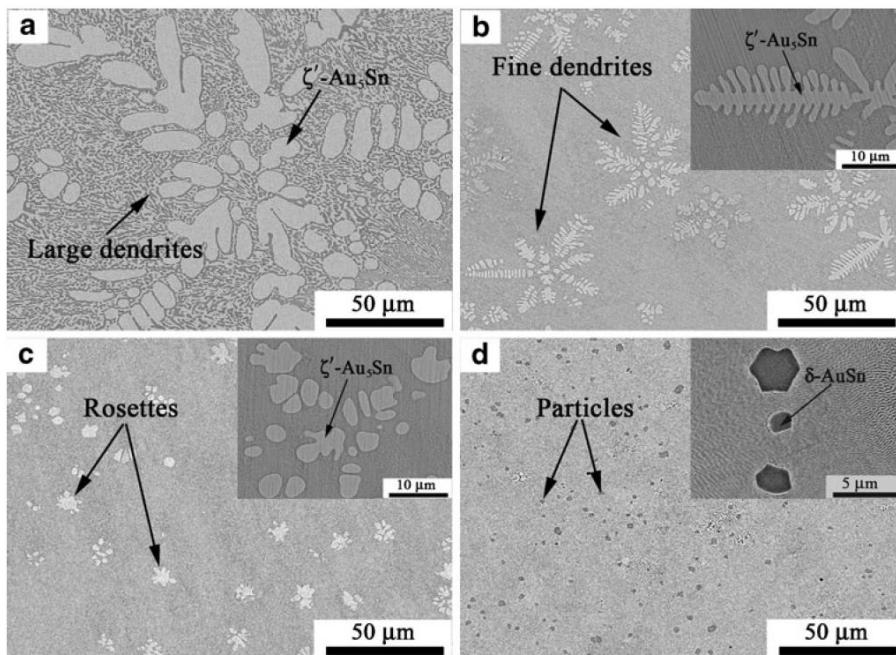


Figure 2-2 : Microstructure de l'alliage eutectique 80Au-20Sn en fonction de la vitesse de refroidissement : (a) $2,4 \times 10^{-2}$, (b) $4,2 \times 10^2$, (c) $9,0 \times 10^3$ et (d) $3,5 \times 10^4$ K/min [2]

Selon le diagramme d'équilibre la proportion de chacune des phases est :

$$f_{\zeta'} = \frac{C_{\delta} - C_E}{C_{\delta} - C_{\zeta'}} = \frac{38 - 20}{38 - 10,8} = 0,66$$

$$f_{\delta} = 1 - f_{\zeta'} = 0,34$$

L'alliage eutectique solide devrait donc être composé à 66% massique de Au₅Sn et 34% massique de AuSn. En sachant que la densité de la phase ζ' est de 17,081 g/cm³⁴ et que celle de la phase δ est de 11,081 g/cm³⁵, il est possible de déterminer la fraction volumique de chacune des phases à l'état solide.

$$V_{\zeta'} = \frac{\frac{f_{\zeta'}}{\rho_{\zeta'}}}{\frac{f_{\zeta'}}{\rho_{\zeta'}} + \frac{f_{\delta}}{\rho_{\delta}}} = \frac{\frac{0,66}{17,081}}{\frac{0,66}{17,081} + \frac{0,34}{11,081}} = 0,56$$

$$V_{\delta} = 1 - V_{\zeta'} = 0,44$$

Cela veut donc dire que 56% du matériau solide devrait être constitué de la phase Au₅Sn et le reste serait la phase AuSn lorsque l'eutectique 20% massique Sn est observé.

Lorsque la température de l'alliage eutectique augmente, deux changements de phase ont lieu. Le premier se produit à 190 °C et correspond à un changement d'une phase solide ($\zeta' + \delta$) à une autre phase solide ($\zeta + \delta$). Le deuxième changement de phase se produit à 278 °C et correspond à la fonte du matériau. Ces deux transitions ont été mesurées par le groupe de *Tan et al.* [2] à l'aide d'une analyse thermique de DSC (voir section 3.2) dont le résultat est présenté à la figure 2-3. Le graphique montre bien deux pics endothermiques correspondant aux deux changements de phase. Ces derniers ont des enthalpies de fusion, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire au changement de la phase solide à la phase liquide, d'approximativement 1,5 et 28 J/g.

⁴ Fiche 31-0568 du JCPDS

⁵ Fiche 08-0463 du JCPDS

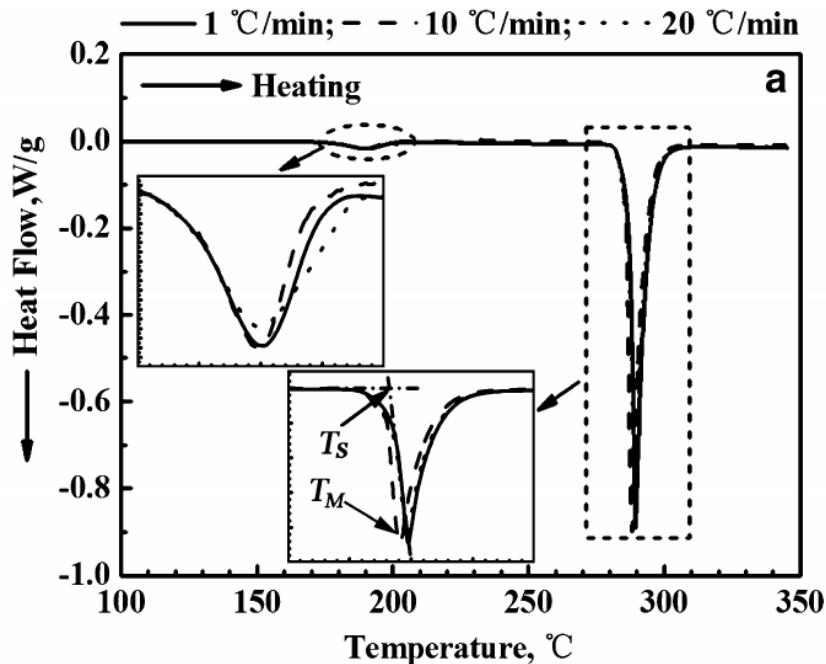


Figure 2-3 : Analyse thermique DSC de l'alliage eutectique 80Au-20Sn [2]

L'eutectique 80Au20Sn possède également plusieurs caractéristiques intéressantes pour la microfabrication dont les principales sont énumérées dans le tableau 2.2. Par exemple, sa bonne conductivité thermique peut permettre de bien dissiper la chaleur hors des dispositifs, ce qui représente souvent un des plus grands défis dans la conception des microdispositifs. Toutes ces caractéristiques sont généralement exploitées pour les soudures ou l'empaquetage des dispositifs.

Tableau 2.2 : Caractéristiques de l'alliage 80Au20Sn

| Caractéristique | Valeur | Référence |
|--|-----------------------|-----------|
| Température de fusion (°C) | 278 | [1] |
| Résistivité électrique ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) | $1,64 \times 10^{-5}$ | [3] |
| Conductivité thermique ($\text{Wcm}^{-1} \text{ °C}^{-1}$) | 0,57 | [3] [4] |
| Module d'Young (psi) | 8.57×10^6 | [4] |
| Coefficient d'expansion thermique (ppm/°C) | 16 | [3] [4] |
| Densité (g cm^{-3}) | 14,51 | [4] |
| Enthalpie de fusion du massif (J/g) | 28 | [2] |

Kuhmann et al. [5] affirment que l'étain ségrégue à la surface du composé eutectique Au-Sn ce qui implique que la concentration d'étain sera plus élevée à la surface qu'au centre du matériau. L'or est un métal noble ce qui fait en sorte qu'il s'oxyde très peu. Dans le composé Au-Sn c'est donc principalement l'étain qui va créer l'oxyde soit sous la forme SnO_2 ou SnO . Ces composés ne sont pas désirés lors de la fonte des nanoparticules car la température de fusion sera augmentée et les propriétés de l'alliage seront modifiées. Il est alors important d'éliminer l'oxyde avant de faire fondre tout le matériau. Les auteurs ont déterminé qu'il était possible de réduire l'oxyde présent dans l'alliage Au-Sn à l'aide de l'hydrogène. L'hydrogène va réagir avec l'oxygène de la surface du matériau pour former des molécules de H_2O . Les auteurs ont montré que l'oxyde était réduit après seulement 2 minutes à une température de 250 °C dans un environnement sous vide avec seulement de l'hydrogène. Ils ont tout d'abord obtenu un vide de 10^{-9} Pa pour ensuite augmenter la pression d'un facteur 80 en introduisant de l'hydrogène. Il est à noter que cette réduction de l'oxyde se fait alors que le matériau est dans un état solide.

C'est également cette méthode qui est suggérée par les compagnies qui produisent cet alliage, notamment *Indium Corporation*. Cette compagnie fabrique cet alliage sous différentes formes (billes, microparticules, carrés, ...) et conseille d'utiliser du gaz réducteur, c'est-à-dire un petit pourcentage d'hydrogène (environ 5%) dans de l'azote, pour enlever l'oxyde lors de la fonte du matériau. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de résine de soudure (*flux* dans la littérature anglophone) lors de la fonte ce qui évite la contamination. L'alliage eutectique Au-Sn est d'ailleurs souvent catégorisé comme étant un matériau *fluxless*.

La réaction entre Au et Sn a déjà été étudiée dans la littérature. Pour ce faire, des couches d'or et d'étain ont été déposées sur des substrats et ont subi des cycles de températures permettant ainsi d'observer l'évolution des phases AuSn , AuSn_2 , AuSn_4 et Au_5Sn . Tsai et al. [6] ont montré qu'avec des couches d'or et d'étain d'épaisseur respective de 2,5 et 3,75 μm ils pouvaient obtenir un alliage eutectique or-étain en seulement 2 minutes à 290°C (figure 2-4). Le matériau a l'aspect d'une mixture des phases Au_5Sn et AuSn . Avec un recuit de 2 minutes à 240°C, les phases Au_5Sn et AuSn sont également présentes, mais cette fois-ci sous forme de couches distinctes.

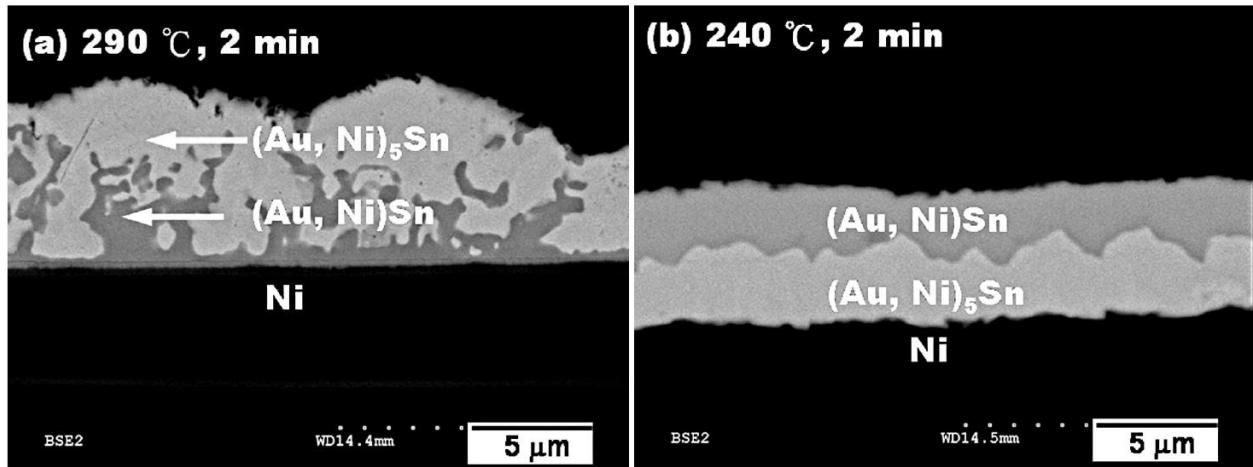


Figure 2-4 : Microstructure de l'alliage Au-Sn après un recuit à a) 290 °C pendant 2 minutes et b) 240 °C pendant 2 minutes

Mori et Yasuda [7] ont étudié la formation de l'alliage Au-Sn pour des nanoparticules. Pour ce faire, ils ont tout d'abord fait évaporer de l'or sur un film de carbone amorphe créant ainsi des nanoparticules d'or. Par la suite, de l'étain a été évaporé sur le même substrat pour former l'alliage. Ils ont observé que les atomes d'étain sont dissous très rapidement dans la matrice d'or des nanoparticules de diamètre initial de 3-4 nm et que l'arrangement final des nanoparticules dépendra de la concentration d'étain. Pour un pourcentage atomique d'étain inférieur à 18%, l'arrangement est une solution solide, ce qui correspond à une grande augmentation de la solubilité solide maximale de l'étain dans l'or par rapport au matériau massif (environ 3% atomique à la température de la pièce). Lorsque le pourcentage atomique d'étain se situe entre 32 et 40%, une phase amorphe désordonnée est observée. Finalement, pour un pourcentage de 46 à 59%, les nanoparticules sont formées du composé AuSn. L'étain est donc soluble dans ce composé sous forme de nanoparticules comparativement au massif où la solubilité de l'étain est nulle dans la phase AuSn. Cela est représenté par une ligne pour cette phase dans le diagramme d'équilibre.

2.2 Suspension des nanoparticules métalliques

Afin de manipuler des nanoparticules, il est requis qu'elles soient en suspension dans un solvant, c'est-à-dire qu'elles ne soient pas agglomérées au fond du contenant. L'objectif est donc que les particules soient séparées les unes des autres et que la concentration en nanoparticules de la solution soit homogène. Il est alors possible d'utiliser une telle solution pour un procédé demandant une répétabilité et une constance tel que celui présenté au chapitre 1. Dans un solvant, les nanoparticules sont sujettes à un déplacement par mouvement Brownien, c'est-à-dire qu'elles se déplacent dans des directions aléatoires, et même, vers le haut. Ce déplacement est lié au fait que les nanoparticules entrent en collision avec les molécules du solvant et cette interaction est suffisante pour les faire changer de direction. Le déplacement Brownien va augmenter avec la diminution de la taille des nanoparticules. Évidemment, il faut que ces particules aient une très faible masse pour que le mouvement Brownien puisse contrer la force gravitationnelle.

Or, si deux nanoparticules se rencontrent, elles auront tendance à rester collées l'une à l'autre, ce qui est causé des forces faibles de *Van der Waals* entre les deux nanoparticules [8]. Lorsque l'agglomération des nanoparticules est trop grande, la masse augmente et le mouvement Brownien ne permet plus de les maintenir en suspension ce qui fait en sorte qu'elles tombent au fond du récipient. Pour pallier l'agglomération des nanoparticules, il faut donc une barrière les empêchant de se lier les unes aux autres dans le solvant.

Pour ce faire, il existe trois principales avenues possibles. La première est de les charger, positivement ou négativement, ce qui implique qu'il y aura une force de répulsion entre les nanoparticules. La deuxième est de les fonctionnaliser c'est-à-dire, ajouter un composé qui effectuera des liaisons chimiques avec la surface et qui les maintiendra en suspension dans un solvant donné. Finalement, il est possible d'ajouter un surfactant, généralement une longue chaîne de polymère, qui créera une enveloppe protectrice autour des nanoparticules. En plus d'empêcher l'agglomération, le surfactant va avoir une affinité avec le solvant améliorant ainsi la stabilité de la dispersion des nanoparticules.

À ce jour, il n'y a pas de publications qui énoncent un procédé efficace pour la suspension des nanoparticules d'alliage AuSn. La revue littéraire a donc été consacrée à la suspension des nanoparticules d'or et d'autres métaux élémentaires.

Le fait de charger les nanoparticules ajoute des charges positives ou négatives sur leur surface créant alors une force de répulsion entre les différentes particules les empêchant de s'agglomérer entre elles. Les nanoparticules peuvent alors rester en suspension grâce au mouvement Brownien expliqué précédemment. Pour les charger positivement, il faut utiliser un agent oxydant, c'est-à-dire un produit qui va capter les électrons tandis que pour les charger négativement, un agent réducteur va permettre de donner des électrons à la surface des nanoparticules.

La force de répulsion va dépendre du potentiel zéta, c'est-à-dire la charge électrique entourant les nanoparticules. Plus ce potentiel est élevé, plus la solution sera stable. Jiang et al. [8], ont démontré que le pH d'une solution influence directement le potentiel zéta des nanoparticules et faisait en sorte que les nanoparticules s'aggloméraient beaucoup moins. Cela peut être visualisé par le graphique de la figure 2-5, représentant leurs résultats de l'influence du pH sur le potentiel zéta et sur le diamètre moyen des amas de nanoparticules ayant un diamètre individuel de 15 nm.

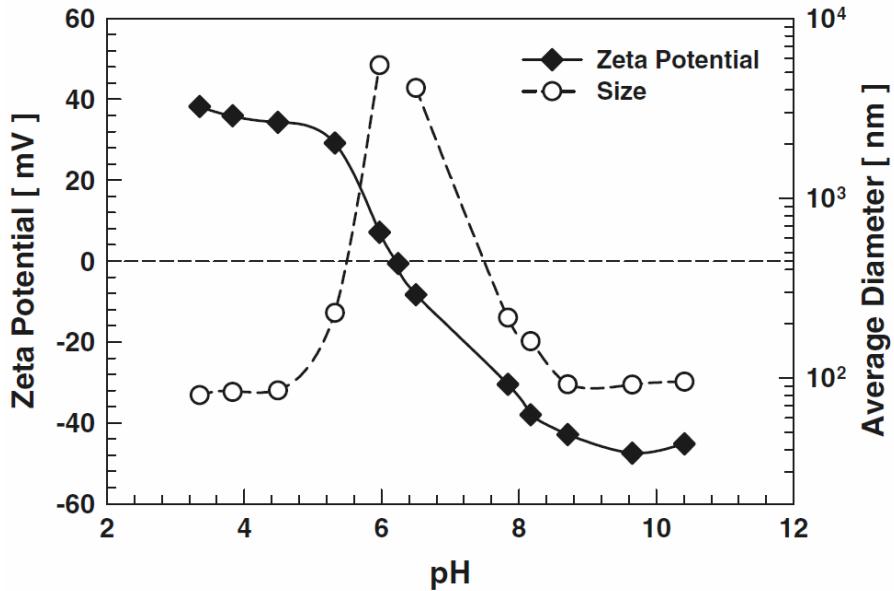


Figure 2-5 : Potentiel zéta et diamètre moyen d'amas de nanoparticules de TiO₂ en fonction du pH d'une solution [8]

Les résultats montrent que plus le pH est négatif, ce qui représente l'utilisation d'un agent oxydant, plus le potentiel zéta est élevé, diminuant ainsi le diamètre moyen des amas. À l'inverse,

un pH élevé, causé par une base forte, permet d'obtenir également une séparation des nanoparticules avec un potentiel zéta approximativement de la même valeur mais négatif. Lorsque le pH se rapproche de 6, la charge à la surface n'est pas suffisante pour contrer les forces de *Van der Waals* et les nanoparticules s'agglomèrent pour former de gros amas et tombent au fond de la solution dû à la force gravitationnelle selon les auteurs. Toutefois, ces résultats ne donnent pas d'information sur la stabilité à long terme de la solution de nanoparticules.

Des agents oxydants et réducteurs sont couramment utilisés pour la synthèse chimique de nanoparticules. Cela sert à ce que les différents composés chimiques réagissent ensemble pour former les nanoparticules ainsi qu'à éviter qu'elles ne forment des agrégats. Par exemple, Mulfinger et al. [9] ont mélangé du NaBH₄ (réducteur) à AgNO₃ pour former des nanoparticules d'argent d'une taille moyenne d'approximativement 12 nm. Ils ont réussi à faire une solution stable en utilisant une quantité exactement deux fois plus élevée de NaBH₄. Cependant, ils affirment que les conditions de réaction telles que les concentrations et le temps de mélange de la solution doivent être très bien contrôlés. Dans le cas contraire, une solution grisâtre est obtenue ce qui signifie qu'il y a eu formation d'agrégats. Pour améliorer la stabilité, ils suggèrent d'ajouter un surfactant à la solution.

L'option d'uniquement charger les nanoparticules pour les maintenir en suspension n'est pas souvent utilisée dans la littérature. La force de répulsion qui en résulte n'est souvent pas suffisante pour empêcher que des agrégats se forment. Cette technique est seulement utilisée pour de petites nanoparticules et généralement lors de la synthèse de ces dernières. Cette option ne semble pas être efficace lorsque des agrégats sont déjà présents.

La deuxième technique de suspension des nanoparticules consiste à les fonctionnaliser, ce qui se fait généralement à l'aide d'un thiol ou d'un silane. M. Brust et al. [10] ont utilisé cette option pour la préparation de nanoparticules d'or. Dans leur cas, ils ont utilisé un thiol comme agent de fonctionnalisation. Le thiol est un composé organo-sulfuré, c'est-à-dire qu'il contient un atome de carbone lié à un groupement sulfhydryle (-SH) auquel est attaché un groupement alkyl. La terminaison -SH s'attache facilement à l'or tandis que le groupement alkyl offre une répulsion stérique avec les autres groupements ainsi qu'une interaction accrue avec le solvant favorisant ainsi le maintien des nanoparticules en suspension.

Dans le cas de M. Brust et al., la formation des nanoparticules a été réalisée par une méthode entièrement chimique. Dans ce procédé, AuCl_4^- est réduit par un agent réducteur, le NaBH_4 . Cette réaction se fait en présence du dodecanethiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) qui limite la dimension des nanoparticules. Les auteurs ont ainsi fait la synthèse de nanoparticules d'or dont le diamètre est de l'ordre de 1 à 3 nm. Le tout est, selon les auteurs, stable dans du toluène sur une période de plusieurs semaines.

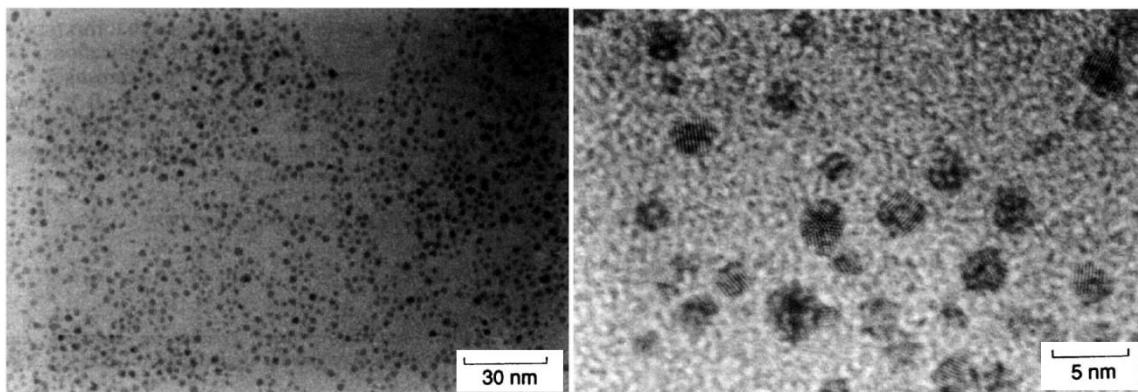


Figure 2-6 : Nanoparticules d'or d'un diamètre de l'ordre de 1 à 3 nm recouvertes d'un thiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) [10]

Selon la littérature, lorsque des nanoparticules sont fabriquées et enrobées par un thiol lors de la synthèse, elles sont généralement de petite taille, de l'ordre de quelques nanomètres. De plus, le thiol est généralement ajouté pendant la synthèse chimique des nanoparticules. Pour de plus grosses nanoparticules, il est possible d'utiliser un thiol auquel un surfactant a été greffé.

La fonctionnalisation peut également se faire à l'aide d'un silane, c'est-à-dire un composé constitué principalement d'un atome de silicium. Ce composé se sert des groupements métal–OH d'une surface oxydée comme site de réaction [11]. Pour améliorer la dispersion, un polymère ou une chaîne alkyle est généralement attaché au silane. Le choix se fait en fonction du solvant utilisé dans le but d'avoir la meilleure interaction et ainsi une bonne dispersion. Les polymères qui sont rattachés au silane sont souvent le polyéthylène glycol (PEG), le polyvinylpyrrolidone (PVP) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [12].

La fonctionnalisation des nanoparticules avec un thiol ou un silane est une modification de la surface qui est principalement utilisée pour augmenter l'affinité avec une chaîne de polymère. Selon la littérature, cette technique est principalement utilisée lors de la synthèse chimique de

nanoparticules. Lorsqu'elle est utilisée pour des nanoparticules déjà formées, l'ajout d'une chaîne de polymère devient nécessaire puisque leur taille est généralement plus grande.

Finalement, dans le but d'avoir la plus grande concentration de nanoparticules en solution stable sur une longue période de temps, il faut généralement avoir recours à des surfactants. Ces derniers, qui sont dans la plupart des cas des agents composés d'une longue chaîne de polymère, possèdent une partie hydrophile et une hydrophobe. En se liant aux nanoparticules, les surfactants forment une couche protectrice les empêchant de s'agglomérer. Également, la composition spécifique d'un surfactant permet d'améliorer la stabilité s'il est incorporé dans le solvant pour lequel il a une grande affinité. Par exemple, il existe qui sont idéaux pour les solvants organiques, mais qui n'offriront pas de bons résultats pour les solvants non-organiques. Le surfactant peut être ajouté pendant la fabrication des nanoparticules, lorsqu'il s'agit par exemple d'un procédé de réduction chimique. Dans ce cas, il va permettre de limiter la taille des nanoparticules dépendamment de la quantité de surfactant utilisée et de sa masse molaire. Il peut également être ajouté après la création des nanoparticules si celles-ci ont été créées par un procédé d'évaporation-condensation par exemple.

C'est cette technique de suspension qui est la plus utilisée pour la fabrication des encres métalliques servant pour l'électronique imprimée [13]. Le surfactant le plus souvent employé pour ces encres est le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP). H. Lee et al. [14] ont d'ailleurs fabriqué une encre de nanoparticules d'argent avec ce surfactant. Pour ce faire, ils ont une méthode de réduction chimique du nitrate d'argent (AgNO_3) par le méthanal (CH_2O). Approximativement 7,95 g de PVP, dont la masse molaire est 40 000 g/mol, pour chaque gramme d'argent ont été utilisés. Cela a permis de former des nanoparticules d'environ 50 nm de diamètre. Après un traitement de lavage des nanoparticules à l'acétone, ils ont pu obtenir une concentration jusqu'à 35% massique de nanoparticules dans un mélange de diéthylène glycol et d'eau. Le tout est resté stable, sans précipitation au fond du récipient, pour une durée minimale de 2 mois.

Les surfactants permettent donc de maintenir en suspension des nanoparticules de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre, et ce, sur une longue période de temps. De plus, il est possible d'avoir un pourcentage massique relativement élevé de matériau dans le solvant. Il est

cependant important de bien choisir le surfactant pour le solvant utilisé et déterminer s'il sera possible de l'utiliser pour les nanoparticules d'alliage or – étain du présent projet.

2.3 Fonte des nanoparticules métalliques

La fonte, appelée aussi fusion, d'un matériau est le passage d'un état solide cristallin avec un arrangement d'atomes ordonné vers un état liquide dans lequel les atomes sont désordonnés. Cette transition se fait à la température de fusion du matériau. Le matériau utilisé dans le cadre de ce projet est un alliage eutectique contenant deux phases distinctes, ce qui rend beaucoup plus difficile la compréhension du mécanisme de la fonte. Aussi, l'alliage est sous forme de nanoparticules et non d'un matériau massif, ce qui implique un changement des effets physiques de la température sur le matériau.

Le premier phénomène qui se produit lors de l'augmentation de la température des nanoparticules est qu'elles vont se lier les unes aux autres. À ce stade, les nanoparticules sont seulement en contact et liées par des forces faibles de Van der Waals. Elles forment des agglomérats. Par la suite, il y aura la formation d'un pont entre deux nanoparticules (*neck* dans la littérature anglophone). De par les différents mécanismes de transports de la matière, ce pont va grossir de façon à diminuer l'énergie de surface des nanoparticules formant ainsi des agrégats. Ce phénomène, qui se passe en dessous de la température de fusion du matériau, est appelé le frittage et est exploité entre autre pour les dépôts de connexions sur des substrats flexibles [15].

Si la température est assez élevée, il y aura diffusion de matériau des plus petites nanoparticules vers les plus grosses jusqu'à ce que cela forme une plus grosse particule. Ce phénomène s'appelle la coalescence.

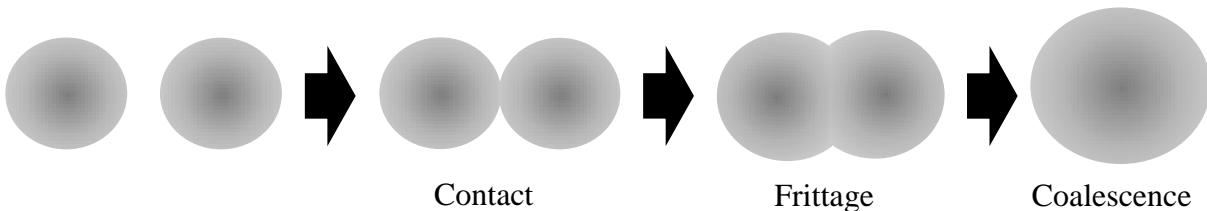


Figure 2-7 : Effet de l'augmentation de la température sur deux nanoparticules

Dans la littérature, le sujet de la fonte des nanoparticules traite principalement de la diminution de la température de fusion avec la taille des particules. Cette variation dépend du matériau, mais est généralement observée pour des nanoparticules ayant un diamètre inférieur à 50 nm et devient très importante lorsque cette valeur passe sous les 20 nm. Ce phénomène est dû à l'augmentation du ratio surface-volume. En effet, les atomes de la surface ont une énergie de liaison moins grande que celle des atomes du massif, ce qui permet cette diminution de la température de fusion. Plusieurs modèles ont été élaborés dans le but de représenter la température de fonte des nanoparticules, qui est approximativement proportionnel l'inverse du rayon, mais aucun ne fait l'unanimité dans la littérature [16]. Le même phénomène est également observé pour l'enthalpie de fusion des nanoparticules. L'effet de la taille des particules a notamment été mesuré pour de l'étain [17] [18]. Dans ce cas, la température de fusion et l'enthalpie sont diminuées de façon notable pour des nanoparticules de moins de 20 nm.

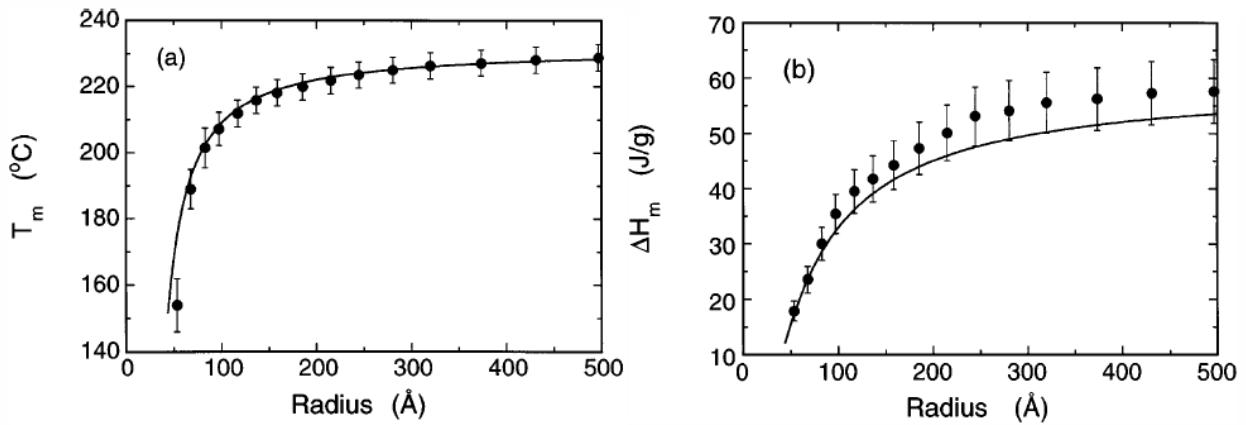


Figure 2-8 : Point de fusion (gauche) et enthalpie (droite), mesurés (ligne) et calculés (points), pour des nanoparticules d'étain de différentes dimensions [17]

Certaines études ont d'ailleurs été faites sur ces deux propriétés afin de créer des matériaux pouvant remplacer la soudure au plomb en microélectronique sans toutefois changer la température de fusion. Par exemple, pour remplacer le composé SnPb, dont la fusion de l'eutectique est se trouve à 183 °C, il serait possible d'utiliser des nanoparticules de composition SnAgCu avec une température de fusion de 179 °C [19].

Pour les alliages, la diminution de la température de fusion ainsi que de l'enthalpie associée ne sont pas les seules différences par rapport au matériau massif. Les expérimentations de Yasuda et Mori [20] montrent que le diagramme d'équilibre est modifié lorsqu'il s'agit d'un matériau sous forme de nanoparticules. La diminution de la taille fait également en sorte d'augmenter la solubilité des phases solides tel que présenté à la figure 2-9 avec l'alliage Au-Sb. Dans cet exemple, lorsque la taille des nanoparticules est en dessous de 5 nm, la région de deux phases stables fait place à une phase désordonnée. Les auteurs attribuent cela au manque de sites de germination pour cette taille de nanoparticules. Ces observations ont également été faites pour le composé Au-Sn par ces mêmes auteurs (voir section 2.1)

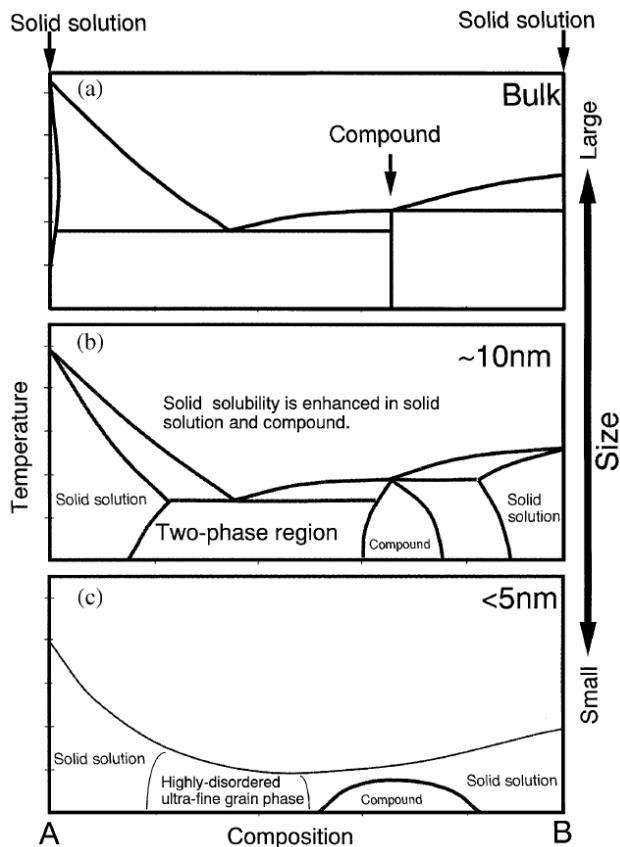


Figure 2-9 : Diagramme d'équilibre du matériau Au-Sb pour a) le massif, b) des nanoparticules d'approximativement 10 nm et c) des nanoparticules de moins de 5 nm [20]

CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans le cadre du présent projet, plusieurs manipulations ont été réalisées sur les nanoparticules d'alliage or-étain. Ce chapitre présente les techniques et les équipements utilisés pour les analyses ainsi que la caractérisation et les expérimentations faites sur cet alliage. Une description, une explication du fonctionnement ainsi que la méthode d'utilisation de chacun des appareils sont ici présentées. Finalement, les différents matériaux utilisés sont décrits à la fin du chapitre.

3.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) mesure, lors d'un traitement thermique, la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps dans un environnement contrôlé. Ce type d'analyse fournit donc le changement de masse que subit un matériau lors du traitement thermique. L'appareil utilisé pour ce projet est le modèle 2950 de la compagnie *Thermal Analysis Instruments*. Un plateau de mesure, en platine dans le cas présent, contenant l'échantillon est d'abord suspendu à une microbalance. Une fournaise est par la suite refermée et un flux constant d'azote est injecté pour toute la durée de la prise de mesure. Un schéma de la fournaise présentant les principales composantes est illustré à la figure 3-1.

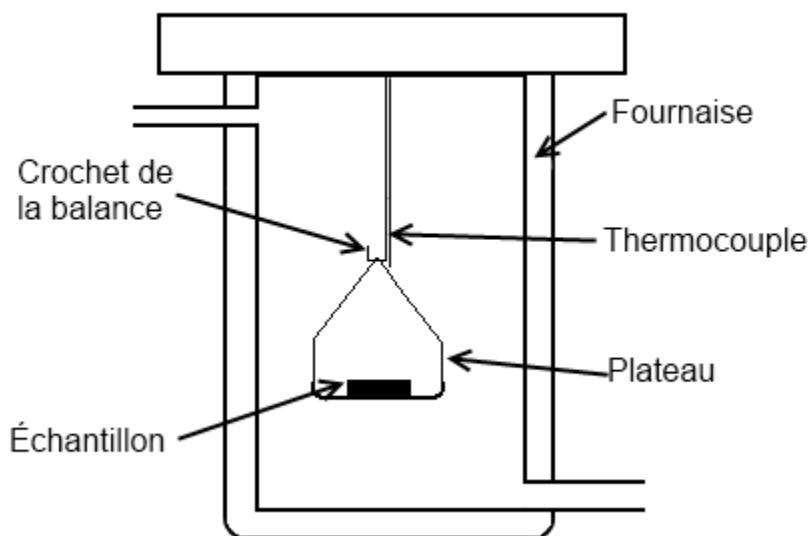


Figure 3-1 : Schéma de la fournaise TGA

L'appareil permet de chauffer ou de refroidir un échantillon selon une rampe de température prédéterminée par l'utilisateur. Il est également possible de laisser l'échantillon à une température constante, en isotherme, pendant un temps désiré. Pour toutes les mesures TGA faites lors de ce projet de maîtrise, l'échantillon à analyser a été déposé dans une capsule de DSC (voir section 3.2) sans couvercle. Ces capsules étaient en aluminium pour la majorité des mesures effectuées. Pour une analyse demandant une température supérieure à la température de fusion de l'aluminium (660 °C), la capsule utilisée était en alumine. Une mise à zéro de la microbalance était d'abord faite avec le plateau de TGA et la capsule. Puis, l'échantillon était déposé dans la capsule et le cycle de température, programmé sur l'ordinateur de contrôle, pouvait ensuite être lancé.

Dans le cadre de ce projet, l'analyse TGA a été utilisée pour deux différentes raisons. Dans un premier temps, cela a servi à la préparation des échantillons des analyses DSC (voir section 3.2) car l'appareil utilisé pour ces mesures ne permet pas qu'il y ait évaporation de quelque matière. Puisque les nanoparticules étaient dans de l'isopropanol, les échantillons ont été chauffés jusqu'à 100 °C à 10 °C/min. dans l'appareil de TGA afin de faire évaporer ce solvant. Cette manipulation a également permis de minimiser la contamination ainsi que l'oxydation du matériau, car le cycle thermique se fait dans une atmosphère d'azote.

Deuxièmement, des analyses TGA ont été faites pour déterminer la température d'évaporation ou de décomposition des surfactants. Pour cela, les échantillons ont été amenés à 300 et 500 °C, dépendamment du surfactant, à une vitesse de 10 °C/min. La température a ensuite été maintenue pour une durée de 10 minutes.

3.2 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de détecter les réactions se produisant dans un matériau sous l'effet de la chaleur. Dans ce type d'appareil, le *Q1000* de la compagnie *Thermal Analysis Instruments* dans le cas présent, deux capsules sont positionnées sur des détecteurs contenant chacun un thermocouple.

L'échantillon à analyser est préalablement inséré dans l'une de ces capsules tandis que l'autre reste vide et sert de référence. La chambre de mesure est refermée puis un gaz de purge, l'azote dans ce cas-ci, est inséré à l'intérieur. L'appareil augmente la température, à l'aide d'un élément chauffant, à une vitesse déterminée par l'utilisateur et mesure la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence en fonction de la température et du temps. Un système de refroidissement permet de prendre des mesures lors de la diminution de température à une vitesse déterminée. Le schéma de la figure 3-2 représente l'enceinte de chauffe de l'appareil DSC.

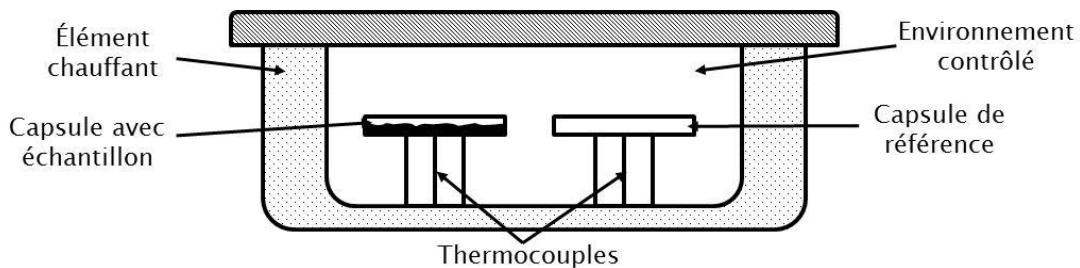


Figure 3-2 : Schéma de l'enceinte d'analyse DSC

Lorsqu'il y a un changement de phase dans le matériau à étudier, celui-ci absorbe ou émet une quantité de chaleur selon que la réaction est endothermique ou exothermique. Le système doit fournir une énergie supplémentaire ou inférieure afin que l'échantillon et la référence soient maintenus à la même température. La figure 3-3 présente les principales observations qui peuvent être effectuées sur les résultats d'une analyse DSC. Premièrement, il y a la désorption qui est représentée par un large pic endothermique. Par exemple, si l'échantillon adsorbe l'humidité dans l'air avant d'être mis dans l'enceinte DSC, ce pic apparaîtra lors de la première rampe de température, et ce, en dessous de 100 °C. Lors d'un deuxième passage, ce pic n'est plus observé.

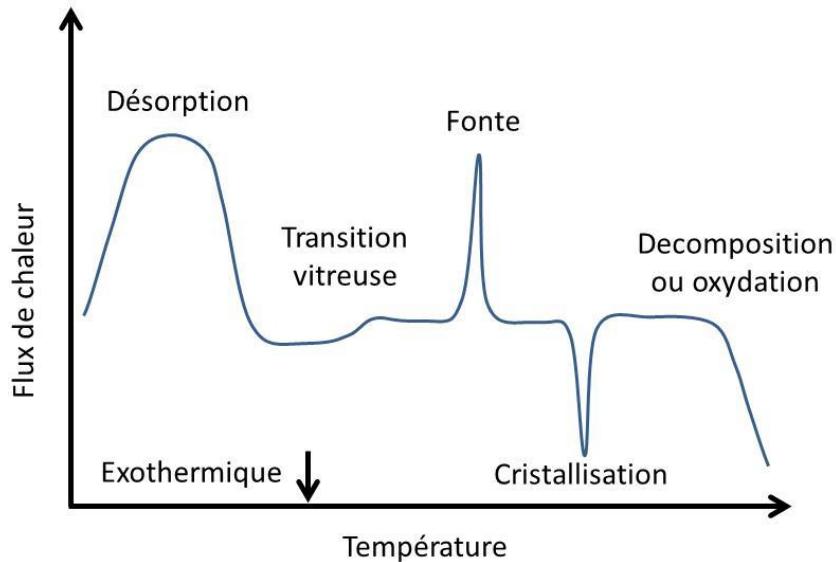


Figure 3-3 : Différents phénomènes détectables lors d'une analyse DSC

Ensuite, il y a la transition vitreuse qui se définit par un changement de la capacité thermique d'un solide amorphe. Pour les matériaux amorphes, elle représente une transition réversible d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Cela est notamment observé lors de mesures sur des polymères. La fonte et la cristallisation dans un matériau, respectivement des phénomènes endothermique et exothermique, sont traduites par des pics très étroits. La cristallisation peut se faire lors de l'augmentation ou de la diminution de la température. Le premier cas se produit avec un matériau amorphe auquel une énergie suffisante lui est fournie pour qu'il puisse se réorganiser en une forme cristalline. Dans le cas d'un matériau cristallin, si la température de fonte a été atteinte lors de la chauffe, il y aura recristallisation lors du passage de la phase liquide à la phase solide en refroidissant le matériau. Finalement, la décomposition et l'oxydation du matériau peuvent être observées. Ces phénomènes sont représentés par une augmentation, ou des ondulations, exothermique(s) du flux de chaleur dans l'échantillon.

Le flux de chaleur dQ/dt , aussi appelé flux thermique, peut être exprimé par :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(t, T) \quad (1)$$

où C_p est la capacité thermique du matériau analysé, β la vitesse de chauffe et $f(t, T)$ le flux de chaleur provenant des processus cinétiques. Ce dernier terme dépend de la température et du temps. Le flux de chaleur total est donc constitué d'une partie réversible, liée à la thermodynamique du matériau, et d'une partie non-réversible attribuable aux effets cinétiques.

L'appareil utilisé au cours de ce projet permet de faire des mesures de deux façons différentes : en mode standard ou en mode modulé. Dans le premier cas, l'augmentation de la température se fait à vitesse constante. Pour la DSC modulée, une oscillation sinusoïdale est ajoutée à la rampe de température. Cela peut être visualisé à la figure 3-4. Dans cet exemple, la modulation a une amplitude de 1 °C et une période de 30 secondes. La vitesse d'augmentation de la température moyenne, ce qui représente le profil de la DSC non-modulée, est de 1 °C/min. Par contre, la vitesse instantanée d'augmentation de la température de la DSC modulée, qui est la dérivée par rapport au temps de la température modulée, est variable, allant de -12 à 14 °C/min dans cet exemple.

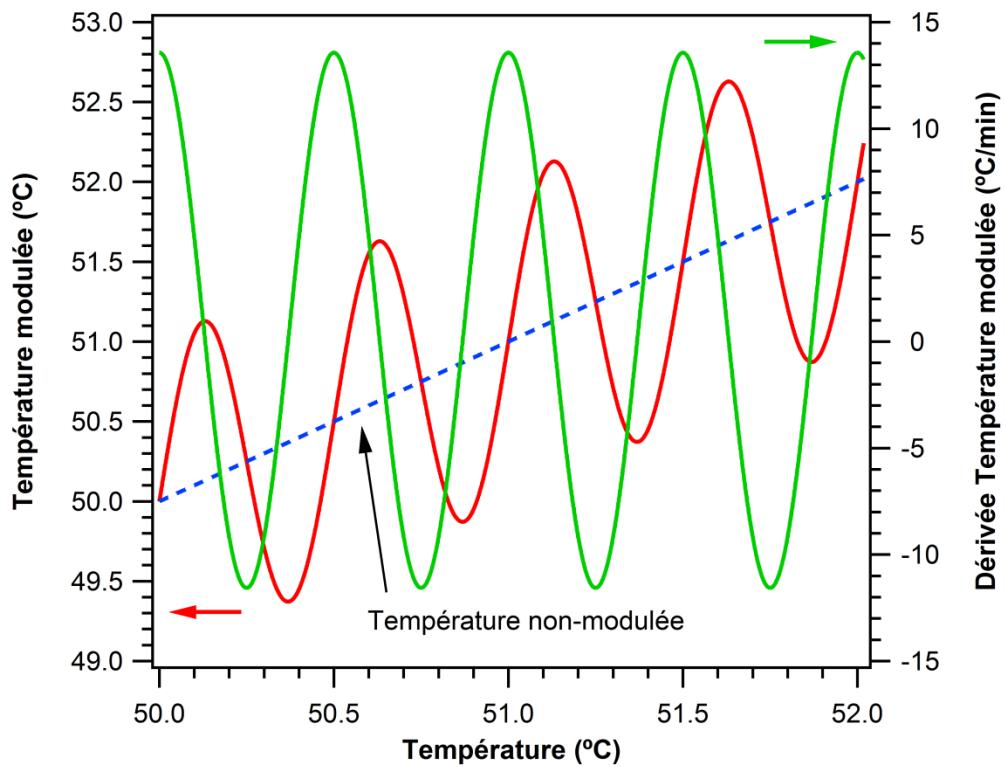


Figure 3-4 : Profil de l'augmentation de la température pour l'analyse DSC modulée

La DSC modulée permet non seulement de mesurer le flux de chaleur total, tout comme la DSC standard, mais également les deux composants le constituant (voir l'équation (1)). La vitesse de chauffe moyenne permet de déterminer le flux de chaleur total tandis que l'oscillation de température permet de déterminer la partie répondant à un changement de vitesse de chauffe soit la partie réversible. La partie non-réversible est ensuite obtenue en soustrayant le flux de chaleur réversible du total. Avec cette méthode, il est possible de dissocier les événements liés à la thermodynamique du matériau des effets cinétiques. Cependant, si une analyse présente un phénomène réversible et un non-réversible à la même température, il pourrait en résulter une mauvaise interprétation si la mesure est faite par DSC standard.

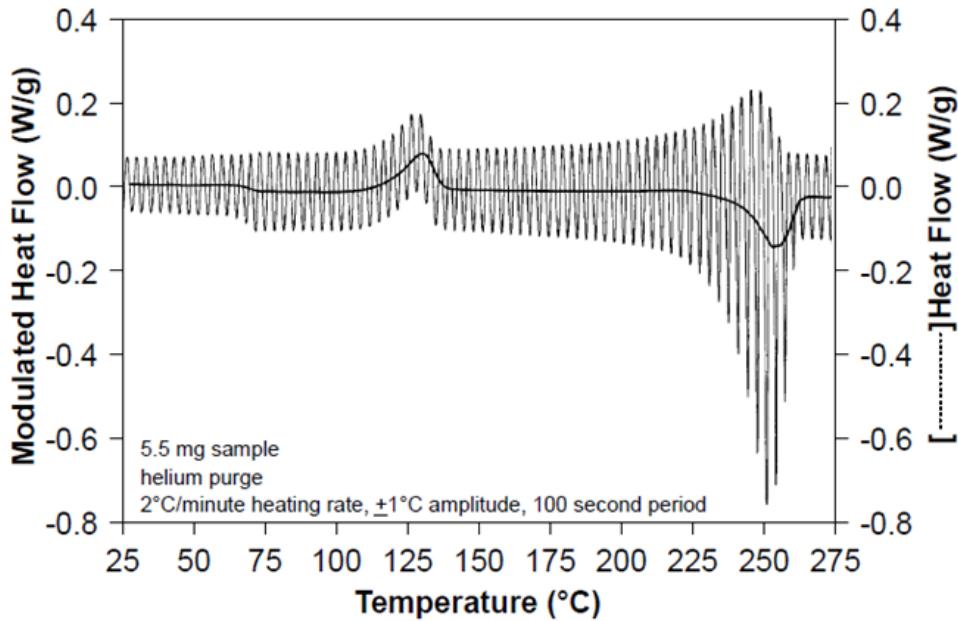


Figure 3-5 : Exemple des flux de chaleur moyen et modulé obtenus par DSC modulée pour un échantillon de 5,5 mg de plastique PET chauffé à une vitesse moyenne de 2 °C/min avec un amplitude de ±1°C et une période de 100 sec. (fait par TA Instruments) [21]

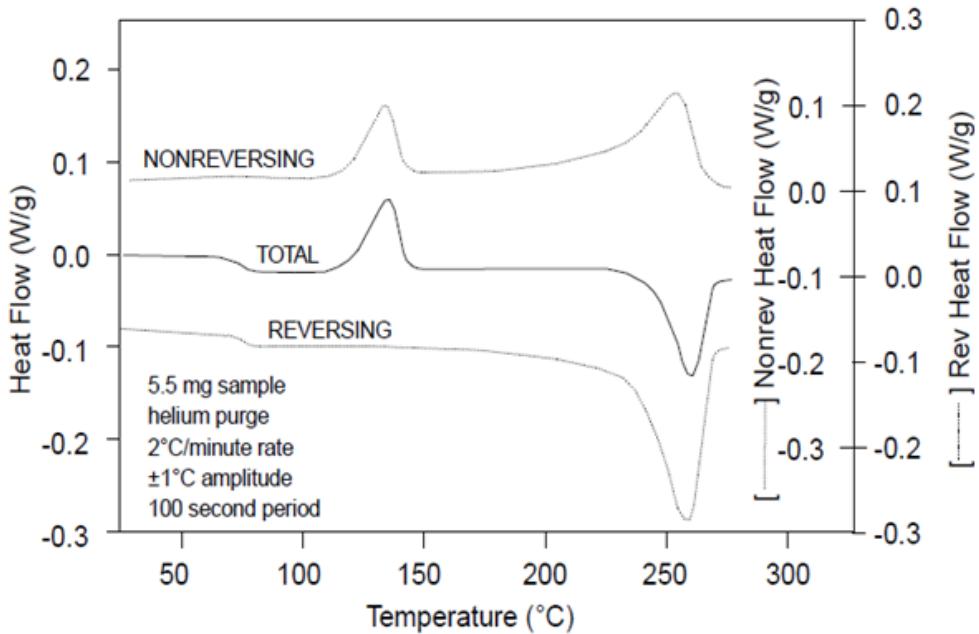


Figure 3-6 : Exemple de séparation des courbes réversibles et non-réversible du flux de chaleur lors d'une analyse DSC modulée pour un échantillon de 5,5 mg de plastique PET chauffé à une vitesse moyenne de 2 °C/min avec un amplitude de ±1°C et une période de 100 sec. (fait par TA Instruments) [21]

Les figures 3-5 et 3-6 permettent de visualiser un résultat typique obtenu par DSC modulée. Le premier graphique montre bien l'oscillation du flux de chaleur causée par l'oscillation de la température lors de la prise de mesure. La ligne tracée au centre des oscillations correspond au résultat obtenu lors d'une DSC standard. Afin de séparer les composantes du flux de chaleur, une transformée de Fourier est appliquée, à l'aide du logiciel de traitement, au flux de chaleur modulé pour obtenir la capacité thermique du matériau. La courbe du flux de chaleur réversible est ensuite obtenue en multipliant cette capacité thermique par la vitesse de chauffe moyenne, tel que définie à l'équation (1). Finalement, la courbe du flux de chaleur réversible est déterminée en soustrayant la partie réversible au flux de chaleur total, qui n'est que la moyenne du flux de chaleur modulé. Un graphique comme celui de la figure 3-6 peut ensuite être tracé.

Avant d'effectuer les mesures DSC lors de ce projet, l'appareil a d'abord été calibré à l'aide d'une petite quantité d'indium, le but étant de mesurer la transition de la phase solide à la phase liquide de ce matériau. Les données recueillies sont ensuite entrées dans le logiciel de traitement. En comparant avec les valeurs de température et d'enthalpie de fusion de l'indium, il est alors possible d'interpréter avec précision les résultats des différentes expériences à effectuer.

Après la calibration, l'échantillon et la référence sont insérés dans l'enceinte d'analyse. Pour de meilleurs résultats, il est préférable que les masses des capsules vides soient les plus semblables possibles. Cela fait en sorte de diminuer l'effet que les capsules peuvent avoir sur les mesures de différence de flux de chaleur des échantillons. Néanmoins, avec l'appareil Q1000, il est possible d'appliquer une correction sur les mesures de flux de chaleur en fonction de la différence de masses, ce qui a été fait pour toutes les analyses DSC du projet. La différence de masse des capsules était de moins de 2% pour toutes les analyses réalisées.

Par la suite, la mesure peut être débutée s'il s'agit d'une DSC régulière. Pour ce qui est de la DSC modulée, il faut d'abord déterminer la période et l'amplitude d'oscillation ainsi que la vitesse de balayage pour la température définie. Le fabricant de l'appareil recommande une période d'oscillation de 60 secondes lors de l'analyse de transitions de phases et une vitesse permettant d'avoir entre 4 et 6 oscillations lors de la transition la plus abrupte (le pic le plus étroit) [22]. Cela permet une bonne décomposition du flux de chaleur pour ces transitions. Il est donc préférable de réaliser une analyse DSC standard avant d'effectuer une DSC modulée afin d'avoir une idée de la largeur des pics, et ainsi, choisir les bons paramètres pour la mesure modulée. Finalement, l'amplitude des oscillations A est liée aux deux autres paramètres par :

$$A = V_b \frac{P}{2\pi \cdot 60} \quad (2)$$

où V_b est la vitesse de balayage (vitesse de chauffe de la DSC régulière) et P la période d'oscillation.

Après avoir choisi les paramètres initiaux, il faut maintenir le matériau à une température déterminée. En traçant le graphique du flux de chaleur modulé en fonction de la dérivée de la température modulée (vitesse de chauffage modulée), il est possible de constater si les paramètres sélectionnés sont adéquats pour le matériau à analyser. Si tel est le cas, le graphique montrera une ellipse bien définie autour de 0 °C/min et allant de $-V_b$ à $+V_b$ pour les valeurs de la dérivée de la température modulée. Dans le cas contraire, il faut revoir les paramètres de la modulation. Il est aussi suggéré de regarder si le flux de chaleur modulé est bien une sinusoïde en fonction du temps. Une fois ces vérifications faites, la mesure peut être débutée selon le profil de balayage en température désiré.

Pour ce projet, des mesures ont été faites en DSC standard et modulée. Les paramètres utilisés sont précisés pour chaque mesure au chapitre 4. Toutes les mesures ont été effectuées avec des capsules en aluminium à l'exception d'une qui a nécessité des capsules en alumine afin de pouvoir chauffer l'échantillon à une température plus élevée.

3.3 Microscope électronique à balayage

Des images ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) dans le but de visualiser la structure de l'alliage obtenu à la suite des différents recuits. Dans un tel appareil, des électrons sont accélérés dans une colonne sous vide et dirigés par des lentilles électromagnétiques jusqu'à l'échantillon à visualiser. Lorsque ceux-ci entrent en collision avec l'échantillon, des électrons secondaires et rétrodiffusés quittent le matériau et sont ensuite collectés pour créer une image du matériau. Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau primaire qui ont perdu peu d'énergie lors de l'interaction avec un noyau d'atome de l'échantillon. La probabilité d'émission de ces électrons augmente avec le numéro atomique de l'échantillon à visualiser. Pour ce qui est des électrons secondaires, ce sont des électrons faiblement liés des atomes du matériau à imager qui ont absorbé une partie de l'énergie des électrons du faisceau primaire. Ces derniers, qui se trouvent dans la bande de conduction des atomes de l'échantillon, vont être éjectés du matériau et collectés par le détecteur.

Dans le cas présent, le microscope utilisé est le modèle S-4700 de la compagnie Hitachi. Cet appareil génère les électrons du faisceau primaire à l'aide d'un canon à effet de champ. Un sas d'entrée permet l'insertion rapide des échantillons sans briser le vide de la chambre où se situe l'échantillon lors de la prise d'images. Dans ce microscope, deux détecteurs sont utilisés pour imager l'échantillon. Un premier est situé dans le bas de la chambre à vide et le deuxième est situé dans le haut.

Les échantillons qui ont été imagés à l'aide du MEB dans le cadre de ce projet étaient tous des morceaux d'une plaquette de silicium sur lesquels avaient été déposées des nanoparticules de l'alliage Au-Sn. Vu leur conductivité, ils ont été observés sans revêtement conducteur additionnel. Les conditions d'imagerie sont précisées pour chaque image au chapitre 4.

3.4 Spectromètre FTIR

Un spectromètre FTIR, le Vertex 80v de la compagnie Bruker, a été utilisé pour caractériser la suspension des nanoparticules. Ce type d'appareil permet de mesurer l'absorption optique en fonction de la longueur d'onde. Pour ce faire, un faisceau polychromatique est dirigé dans un interféromètre puis au travers de l'échantillon. Le faisceau transmis, l'interférogramme, est recueilli par un détecteur. Une transformée de Fourier est ensuite appliquée au signal afin d'obtenir la variation de l'intensité du faisceau en fonction de la longueur d'onde. Contrairement à la spectroscopie dispersive, cette technique permet d'avoir un spectre sur toute la plage de longueurs d'onde analysée simultanément. Les mesures sont donc beaucoup plus rapides, ce qui est important pour des échantillons dont l'absorption change en fonction du temps.

Le montage utilisé pour ce projet permet d'obtenir le spectre d'absorption de 9000 à 25 000 cm^{-1} . Les échantillons sont d'abord insérés dans des cuvettes en polystyrène. Ces dernières sont ensuite placées sur le porte échantillon du spectromètre en s'assurant que le faisceau passe toujours à la même hauteur pour tous les échantillons. Les nanoparticules ne restent pas en suspension et s'agglomèrent au fond de l'éprouvette. L'absorption, à une hauteur donnée, va donc diminuer en fonction du temps. Il est à noter que pour toutes les mesures, un spectre sans nanoparticule est soustrait aux mesures afin d'enlever la contribution du solvant et des surfactants pour l'absorbance de la solution ainsi que la contribution de la cuvette.

3.5 Four de recuit sous atmosphère contrôlée

Un four de recuit, schématisé à la figure 3-7, a été utilisé dans le but de faire fondre les nanoparticules. Il consiste en une chambre à vide dans laquelle un élément chauffant, relié à un thermocouple, est branché à un module programmable de contrôle de la température ce qui permet de faire des cycles de température prédéterminés. Cet élément chauffant est positionné sur un bloc de cuivre directement en contact avec des tuyaux de cuivre dans lesquels circule de l'eau de refroidissement.

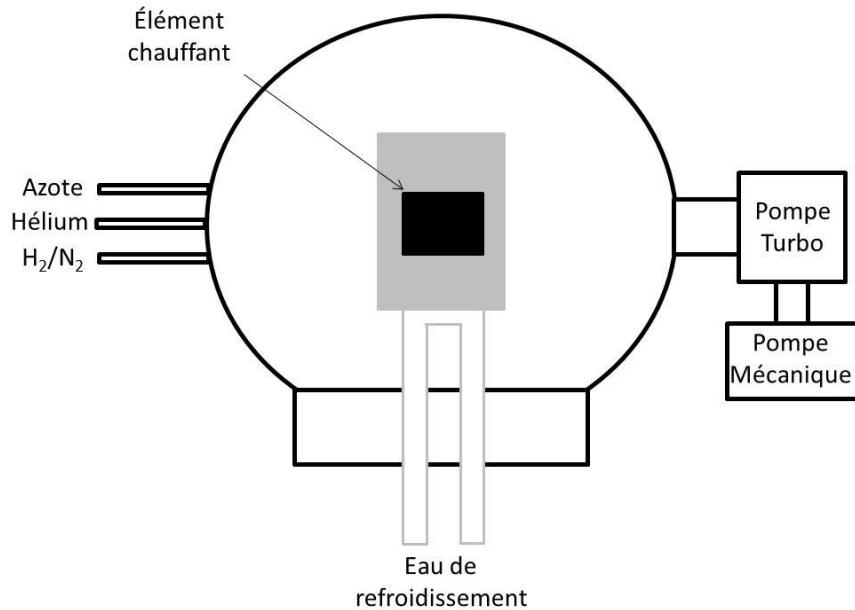


Figure 3-7 : Schéma du four de recuit (vue de haut)

La procédure suivie avant le recuit a été la même pour tous les traitements thermiques effectués au cours du projet. Tout d'abord, la chambre est ouverte afin de positionner, sur l'élément chauffant, l'échantillon constitué d'un morceau de silicium sur lequel a été déposé le matériau à chauffer. La chambre est ensuite refermée et un premier pompage est fait à une pression inférieure à 10^{-3} torr à l'aide d'une pompe mécanique. Le gaz utilisé pour le recuit est par la suite injecté dans la chambre jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne la pression atmosphérique. Dans le cadre du projet, les recuits ont été faits dans une atmosphère d'argon ou de gaz réducteur c'est-à-dire, un mélange 5% hydrogène – 95% azote.

Par la suite, un deuxième pompage est effectué et le gaz est réinjecté encore une fois jusqu'à une pression de $7,6 \times 10^2$ torr. L'objectif de faire deux pompages à vide est de s'assurer qu'il n'y ait pas d'oxygène dans la chambre, ce qui pourrait causer l'oxydation du matériau pendant le traitement thermique. Finalement, le cycle de recuit, préalablement programmé sur le module de contrôle de la température, est lancé.

3.6 Diffraction des rayons X

Lors d'une analyse de diffraction des rayons X (DRX), un faisceau provenant d'une source de rayons X est diffracté selon un angle donné par les plans cristallins de l'échantillon et est ensuite récolté par un détecteur. L'angle pour lequel il y aura diffraction est appelé angle de Bragg et dépend de l'espacement entre les plans cristallographiques de l'échantillon selon l'équation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$$

où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} est la distance entre les plans hkl et θ est l'angle de Bragg. Cette technique permet d'identifier les phases présentes dans un échantillon puisque les valeurs de d_{hkl} sont caractéristiques de la structure du matériau.

Deux montages différents ont été utilisés au cours de ce projet. Le premier est l'appareil *X'PERT MPD* de la compagnie *Philips* qui a été utilisé pour l'acquisition de courbes de diffraction avant et après des recuits sur les nanoparticules. Dans cet appareil, la génération des rayons X est faite à l'aide de la raie K_α (1,5418 Å) d'une anode de cuivre.

Pour les mesures, une couche de nanoparticules a été déposée sur un substrat de silicium monocristallin. Les analyses ont été faites à angle rasant, c'est-à-dire que la source est immobile à un angle faible (5° dans le cas présent) et le détecteur balaye une plage d'angle présélectionnée. Une schématisation du montage est présentée à la figure 3-8. En immobilisant la source à un angle de 5° par rapport à la surface de l'échantillon, il a été possible d'éviter la diffraction avec les différents plans du silicium monocristallin puisqu'ils ne répondraient pas aux conditions de Bragg. Néanmoins, il y a de la diffraction avec les nanoparticules, car elles sont orientées dans des directions aléatoires. Les conditions de Bragg sont donc respectées pour quelques plans cristallins des différentes nanoparticules ce qui permet d'obtenir un cliché de diffraction du matériau.

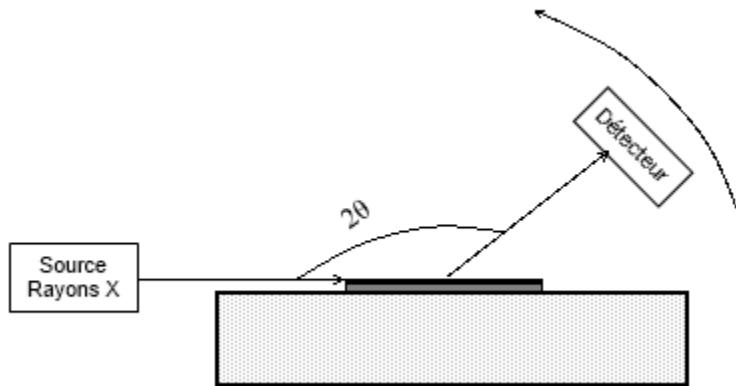


Figure 3-8 : Diffraction des rayons X à angle rasant

Le deuxième montage utilisé est situé au laboratoire national de Brookhaven dans l'état de New-York. La source de rayon X est un synchrotron qui permet d'avoir un faisceau beaucoup plus intense qu'une source de laboratoire. La longueur d'onde sélectionnée pour les analyses est de 1,797 Å. La détection des faisceaux diffractés se fait à l'aide d'un détecteur linéaire qui permet une acquisition simultanée sur une plage d'angles 2θ de 14° à un taux de deux clichés de diffraction à la seconde.

L'échantillon est positionné dans une chambre semblable à celle de la figure 3-7 à l'exception que le porte échantillon est mobile, ce qui permet de l'orienter par rapport à la source. Le détecteur, situé à l'extérieur de la chambre à vide, peut être positionné pour une prise de mesures sur une plage d'angles désirée. Les rayons X entrent et ressortent de la chambre via des fenêtres de beryllium. L'élément chauffant du montage et la rapidité d'acquisition d'un spectre de DRX permettent une analyse tout en effectuant un traitement thermique sur l'échantillon. Il est alors possible d'observer les changements de phases se produisant dans le matériau en fonction de la température. Il est à noter que tous les recuits sont faits sous un flux d'hélium purifié et que la chambre est maintenue à une pression légèrement sous la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus avec ce type de mesures sont représentés par des graphiques de 2θ par rapport à la température (voir figures 4-10 à 4-12). Les pics de diffraction sont représentés par des variations de couleurs allant du bleu, qui définit la ligne de base, au rouge, pour un pic très intense.

3.7 Matériel expérimental

3.7.1 Nanoparticules

La principale caractéristique du procédé de remplissage des trous d’interconnexion est d’utiliser une solution contenant des nanoparticules d’alliage métallique. Le fournisseur de ces nanoparticules est la compagnie *SDC Materials*. Pour synthétiser ce matériau, la compagnie a recours à une méthode par plasma chaud [23]. Dans un premier temps, elle prend la bonne quantité, sous forme de microparticules, de chacun des éléments formant l’alliage. Dans le cas présent, 80% massique de microparticules en or et 20% en étain. Le tout est injecté dans un plasma chaud, ce qui produit des ions d’or et d’étain. En refroidissant rapidement, il y a condensation en nanoparticules. Par la suite, les nanoparticules sont mises dans un solvant. Il est à noter qu’aucun autre produit, tel qu’un surfactant, n’a été ajouté à la solution. C’est ce qui est communément appelé une « slurry ».

Pour le projet, 500 ml de solution de nanoparticules d’alliage 80% massique d’or et 20% massique d’étain dans de l’isopropanol ont été commandés. La concentration de nanoparticules dans le solvant a été fixée à 10% massique.

3.7.2 Microparticules

Des microparticules ont été achetées afin de comparer les résultats avec ceux obtenus avec les nanoparticules. Le fournisseur est la compagnie *AIM Solders*. Ces particules ont été fabriquées par une méthode de disque tournant. Dans un tel procédé, l’alliage désiré est maintenu en fusion et est déversé par un petit jet sur le disque tournant. Le métal en fusion est expulsé rapidement du disque ce qui forme de petites particules. La température de l’enceinte est maintenue sous la température de fusion afin que le matériau refroidisse rapidement et reste sous forme de microparticules.

Les microparticules d’alliage 80% massique d’or et 20% massique d’étain ont été commandées sous deux formes : en poudre et en pâte. Dans le cas de la poudre, 10 mg de microparticules ont été fournies par la compagnie sans ajout de solvant ou autre produit. Pour la pâte de soudure, il s’agit des mêmes microparticules auxquelles ont été ajoutées certains produits

non divulgués par le fournisseur permettant, entre autre, un meilleur mouillage sur la surface et l'élimination de l'oxydation.

3.7.3 Surfactants

Les surfactants répertoriés dans le tableau 3.1 ont été utilisés pour mettre les nanoparticules en suspension. Les 6 premiers ont tous déjà été utilisés pour suspendre d'autres types de nanoparticules. Pour ce qui est du numéro 7, la suggestion vient de la compagnie *SDC Materials* qui l'a déjà employé pour suspendre des nanoparticules métalliques dans un solvant organique tel que de l'isopropanol. Finalement, le dernier surfactant en est un qui est souvent mentionné dans la littérature entre autre pour la synthèse des encres métalliques contenant des nanoparticules. Les quantités utilisées de chacun sont présentées au chapitre 4.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des surfactants utilisés pour la suspension des nanoparticules

| # | Nom | Aspect physique | Masse molaire (g/mol) | Fournisseur |
|---|---------------------------------|-----------------|-----------------------|---------------|
| 1 | Sodium cholate hydrate | Poudre | 431 | Sigma-Aldrich |
| 2 | Dodecylbenzenesulfonic | Poudre | 348 | Sigma-Aldrich |
| 3 | Pluronic F-127 | Poudre | 12 600 | Sigma-Aldrich |
| 4 | Benzyltriethylammonium chloride | Poudre | 246 | Sigma-Aldrich |
| 5 | Sodium dodecyl sulfate | Poudre | 288 | Sigma-Aldrich |
| 6 | Triton X-100 | Visqueux | 625 | Sigma-Aldrich |
| 7 | Solsperse 39 000 | Visqueux | 39 000 | Lubrizol |
| 8 | Polyvinylpyrrolidone | Poudre | 40 000 | Alfa Aesar |

CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre traite des différents résultats obtenus tout au long du projet de maîtrise dont le but principal était de déterminer s'il était possible qu'une solution de nanoparticules d'alliage eutectique or-étain pouvait respecter les critères du procédé de remplissage des TSV. La première section a pour objectif de caractériser les nanoparticules fournies par *SDC Materials*. Ces dernières ne sont pas dispersées dans le solvant, ce qui ne permet pas de réaliser les objectifs principaux du procédé de remplissage des TSV. La deuxième section s'attarde donc à déterminer la meilleure façon de disperser les nanoparticules d'alliage or-étain à l'eutectique dans un solvant. Dans la troisième section, il est démontré que les nanoparticules ne fondent pas totalement à la température désirée. La section 4.3 a pour objectif d'en déterminer les causes et d'approfondir la compréhension du processus de fonte de l'alliage métallique. Finalement, la dernière section renferme les résultats obtenus sur des microparticules dans le but de comparer avec le matériau de départ.

4.1 Caractérisation des nanoparticules

La première étape du projet a été de caractériser les nanoparticules d'alliage or-étain fabriquées par la compagnie *SDC Materials*. Celle-ci a fourni les images prisent au microscope électronique en transmission (MET) présentées à la figure 4-1. Ces images permettent de constater que le diamètre des nanoparticules varie approximativement entre quelques nanomètres et 50 nanomètres pour cet échantillon. Il y a également une très grande agglomération des nanoparticules entre elles formant ainsi de longues chaînes ou de gros amas de nanoparticules. Toutefois, cela n'est pas surprenant puisqu'il n'y a pas eu d'ajout de quelconque produit empêchant l'agglomération.

Les analyses de spectroscopie de masse par plasma (ICP-MS : *Inductively coupled plasma mass spectrometry*) fournies par *SDC Materials* indiquent une composition moyenne de 78% massique d'or, 17% massique d'étain et 5% de contamination qui est essentiellement de l'oxygène indiquant ainsi qu'il y a de l'oxydation sur les nanoparticules. En émettant l'hypothèse que la contamination est uniquement de l'oxygène, cela représente une concentration atomique approximative de 46%, 17% et 37% atomique pour respectivement l'or, l'étain et l'oxygène. Le

ratio atomique Au/Sn est donc de 2,71 ce qui est plus élevé que la valeur désirée de 2,45 (71% atomique d'or et 29% atomique d'étain). Cela implique donc qu'il y a en moyenne plus d'or dans le matériau que pour l'eutectique du diagramme d'équilibre.

De plus, il ne faut pas oublier que cette analyse de la composition moyenne ne donne aucune information sur les phases présentes dans le matériau ou dans chacun des nanoparticules. Cela ne veut pas dire qu'il y a seulement la présence des phases Au_5Sn et AuSn dans les nanoparticules tel que désiré et cela ne veut pas dire non plus que les nanoparticules sont constituées de ces phases dans les bonnes proportions. L'or en trop peut être lié à l'étain ou simplement former des particules d'or.

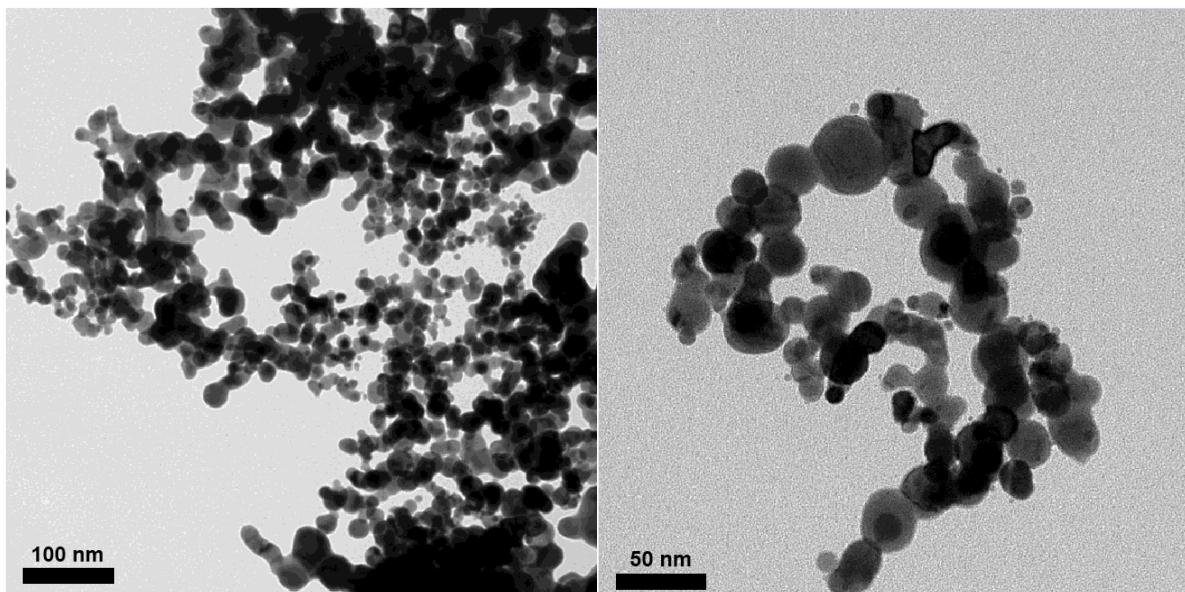


Figure 4-1 : Images au MET des nanoparticules d'alliage or-étain fournies par la compagnie SDC Materials

À la réception des nanoparticules, des analyses ont été réalisées par spectroscopie photoélectronique X (XPS) sur deux échantillons différents dans le but de déterminer la composition de la surface des nanoparticules. La figure 4-2 présente le premier spectre obtenu et le tableau 4.1 identifie et quantifie les différents éléments pour les deux échantillons. Évidemment, il y a la présence d'or, d'étain et d'oxygène tel que l'a mentionné le fournisseur. En ce qui concerne le carbone, il peut être associé au substrat sur lequel ont été déposées les nanoparticules pour l'analyse, c'est-à-dire du graphite pyrolytique fortement orienté (HOPG). Finalement, il y a un pic inattendu, celui du zinc, qui n'est pas un artefact puisque le pic associé à

ce matériau était encore présent sur la deuxième mesure. Le zinc fait donc partie des 5% d'impuretés mesurées par le fournisseur.

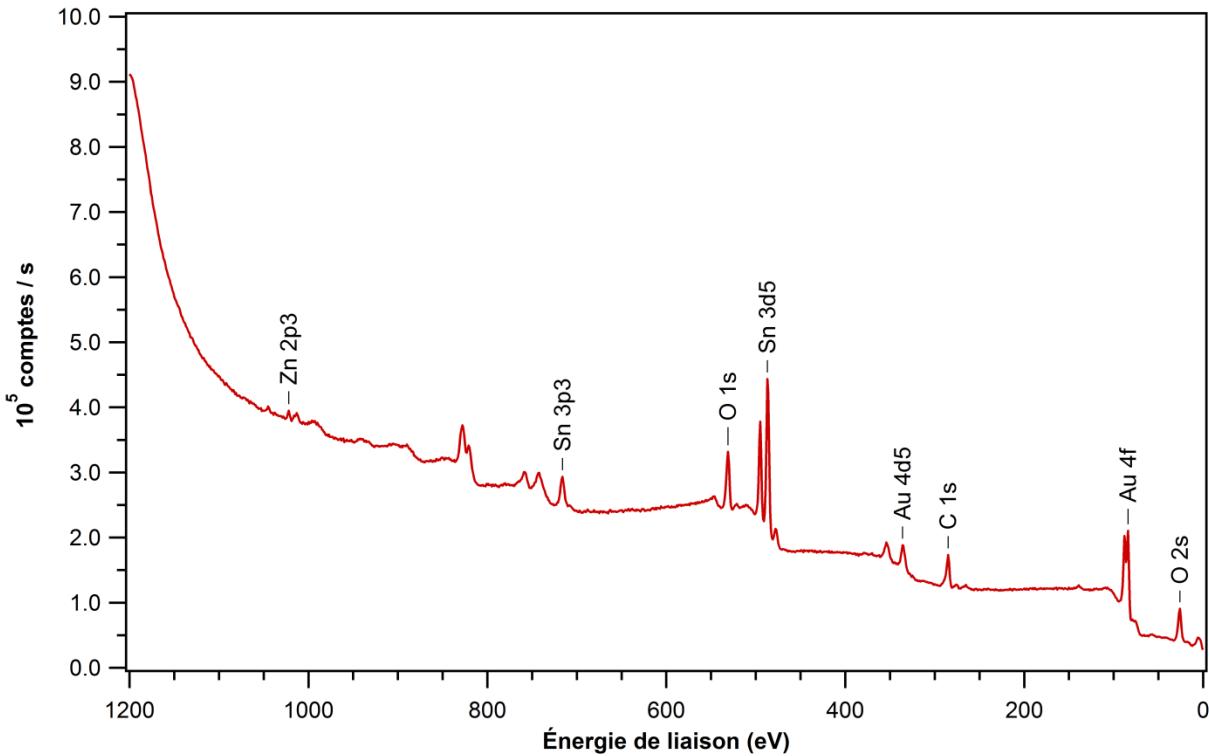


Figure 4-2 : Spectre XPS des nanoparticules d'alliage AuSn mesuré à l'aide une source de Mg K α et une énergie de passage de 100eV sur une surface de 2x3mm

Tableau 4.1 : Quantification des éléments présents dans les nanoparticules

| Élément | Énergie de liaison (eV) éch. 1 | Pourcentage atomique (%) éch. 1 | Énergie de liaison (eV) éch. 2 | Pourcentage atomique (%) éch. 2 |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Au 4f | 85,9 | 7,2 | 85,6 | 7,1 |
| C 1s | 285,2 | 46,9 | 285,2 | 44,4 |
| Sn 3d5 | 486,7 | 11,6 | 486,8 | 12,3 |
| O 1s | 531,2 | 33,4 | 531,3 | 34,9 |
| Zn 2p3 | 1022,0 | 0,9 | 1022,0 | 1,3 |

Le tableau 4.1 indique qu'il y a plus d'étain que d'or à la surface des nanoparticules. Le ratio atomique Au/Sn est de 0,62 pour le premier échantillon et de 0,58 pour le deuxième.

Évidemment, ces ratios ne sont pas ce qui est attendu pour les nanoparticules d'alliage AuSn de composition eutectique (2,45), car les analyses XPS sondent seulement la surface, c'est-à-dire quelques angströms. Cela donne tout de même une bonne idée de la composition des nanoparticules qui font au plus quelques dizaines de nanomètres comparativement à un matériau massif. Le ratio concorde toutefois avec ce qui a été mentionné dans le chapitre 2, à savoir que l'étain ségrégé à la surface de l'alliage Au-Sn.

Des mesures à haute résolution, présentées à la figure 4-3, ont permis de déterminer les types de liens que forment l'or, l'étain et l'oxygène entre eux. L'or nécessite 2 pics pour reproduire le signal mesuré. En prenant Au 4f_{7/2}, les deux pics sont à des énergies de 84,3 eV, ce qui peut représenter la phase Au ou un mélange Au-Sn, et de 85,1 eV qui est associé à l'oxyde Au₂O. L'étain aussi est composé de deux pics qui sont, pour Sn 3d_{5/2}, à 486,2 eV et 487,2 eV. Ils représentent respectivement la phase Sn ou un mélange Sn-Au et l'oxyde SnO₂. Le signal de l'oxygène est quant à lui composé de 5 pics dont 3 sont associés à des liaisons avec le carbone et 1 à de l'eau adsorbée. Le dernier, situé à 531,0 eV, définit les liaisons avec l'or et l'étain. Pour ce qui est du carbone, il est essentiellement associé au HOPG et ne fait pas de liaison avec l'or ou l'étain. Les pourcentages atomiques de chacun des liens sont présentés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Analyse XPS à haute résolution pour l'échantillon 1 de nanoparticules d'alliage Au-Sn

| Élément | Énergie de liaison (eV) | Identification | % atomique |
|----------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| Au 4f _{7/2} | 84,3 | Au ou Au-Sn | 6,2 |
| | 85,1 | Au-O (Au ₂ O) | 0,9 |
| Sn 3d _{5/2} | 486,2 | Sn(0) ou Sn-Au | 3,4 |
| | 487,2 | Sn(IV) (SnO ₂) | 11,5 |
| O 1s | 531,0 | O-Sn et O-Au | 22,7 |

Cette mesure indique que la surface est composée d'or et d'étain sous les formes oxydée et non-oxydée puisqu'il y a des pics des deux métaux liés et non liés à l'oxygène. La proportion

d'étain oxydé est plus élevée que celle de l'or, ce qui est attendu puisque l'or est un métal noble et donc difficilement oxydable. Dans le but de déterminer le composé d'étain présent à la surface des nanoparticules, ce qui ne peut pas être fait seulement en mesurant l'énergie du pic de photoélectrons, une évaluation du paramètre Auger a été effectuée. Le résultat permet de dire que l'étain n'est pas seulement oxydé sous la forme SnO_2 . En effet, la valeur obtenue pour cet échantillon est de 919,63 eV tandis que ce qui est attendu pour SnO_2 est plutôt 918,90 eV. Cependant, il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'un mélange avec SnO (920,00 eV) ou avec un composé Au-Sn oxydé.

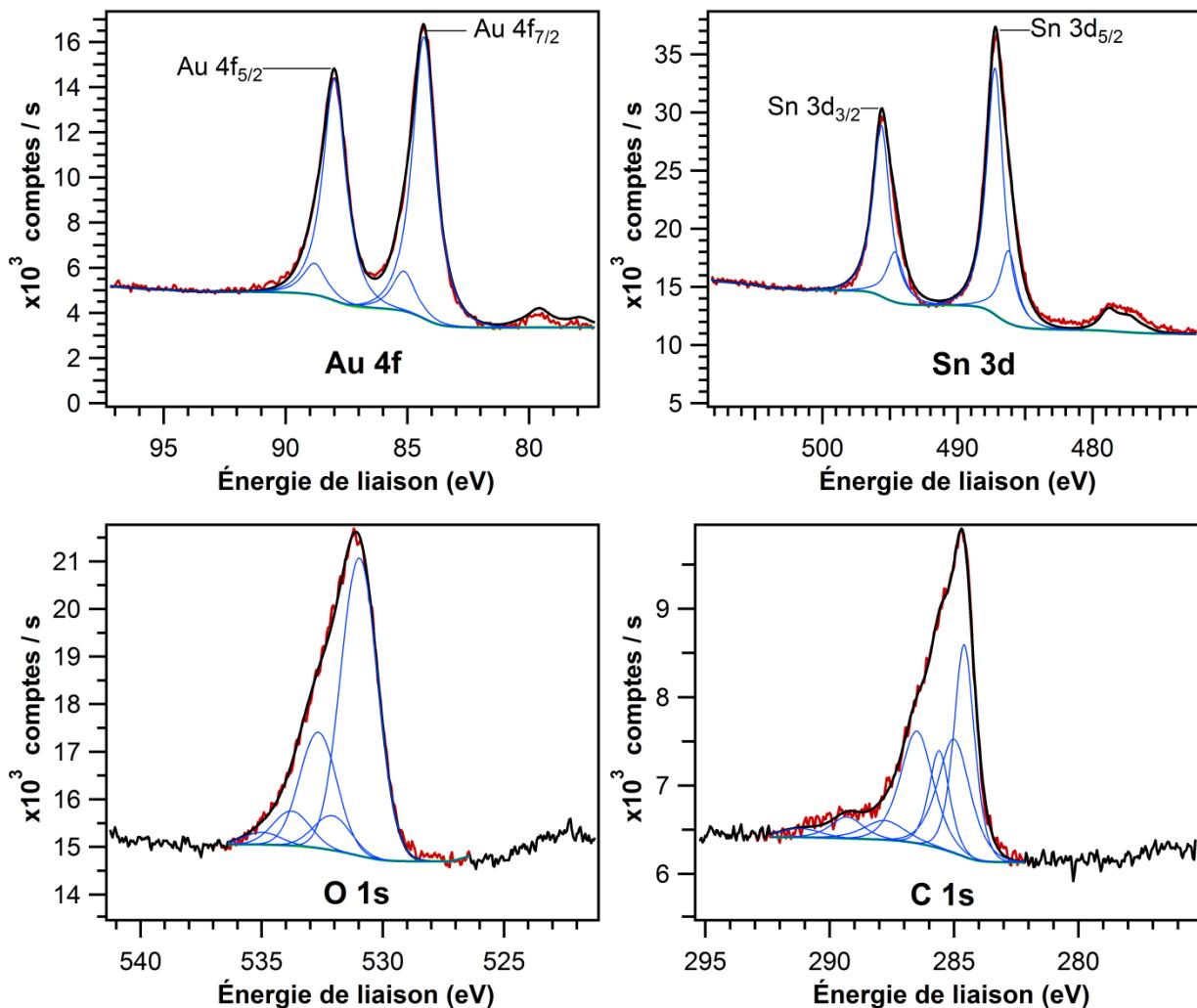


Figure 4-3 : Spectres XPS haute résolution des différents éléments présents dans le premier échantillon des nanoparticules mesuré à l'aide une source de $\text{Mg K}\alpha$ et une énergie de passage de 20eV sur une surface de 2x3mm

Aussi, les mesures haute résolution permettent de calculer un rapport atomique entre l'or et l'étain de 0,47 pour le premier échantillon et 0,46 pour le deuxième. Cela confirme le fait qu'une grande partie de l'étain se retrouve à la surface laissant vraisemblablement une grande proportion d'or au centre des nanoparticules.

Des mesures DSC, présentées à la figure 4-4, ont été effectuées afin de déterminer la température de fusion des nanoparticules. Trois chauffes suivies chacune d'un refroidissement ont été faites sur le même échantillon dans le but de visualiser la réaction du matériau à plusieurs cycles thermiques. Le tout a été effectué à une vitesse de 10 °C/min en DSC standard. Le pic endothermique aux alentours de 280 °C sur les trois montées en température correspond au changement de phase solide/liquide de l'eutectique pertinent pour le projet. Les autres pics endothermiques avant et après 280 °C, particulièrement lors de la première rampe de température, sont analysés plus en détail à la section 4.3.2. Ils correspondent à des changements de phase solide/liquide d'autres phases de l'alliage Au-Sn. Les courbes de chauffes sont différentes pour les trois cycles thermiques ce qui laisse présager un changement dans le matériau après le premier cycle. Cela peut également être perçu par le changement de l'enthalpie de fusion qui passe de 1,991 J/g lors du premier cycle à un peu moins de 3,5 J/g pour les deux autres. Il est à noter que ces données sont très inférieures à la valeur théorique de 28 J/g (voir section 2.1). Une analyse plus approfondie est présentée à la section 4.3.2.

Aussi, les courbes de refroidissement montrent plusieurs pics exothermiques entre 245 et 280 °C ce qui correspond à la solidification du matériau. Cela indique que le changement de phase liquide/solide se fait sur une période de température de quelques dizaines de degrés. Le pic principal, situé à 277 °C, fait ressortir la température à laquelle la plus grande partie du matériau se solidifie. Il est à noter également que la forme du pic de solidification est la même pour les trois cycles thermiques. En ce qui concerne les pics endothermiques lors du refroidissement, ils sont caractéristiques d'artéfacts dans la mesure, liés au matériau qui se colle et se décolle des parois de la capsule d'aluminium. D'ailleurs, ils ne sont pas observés lors des mesures présentées à la section 4.3.2.

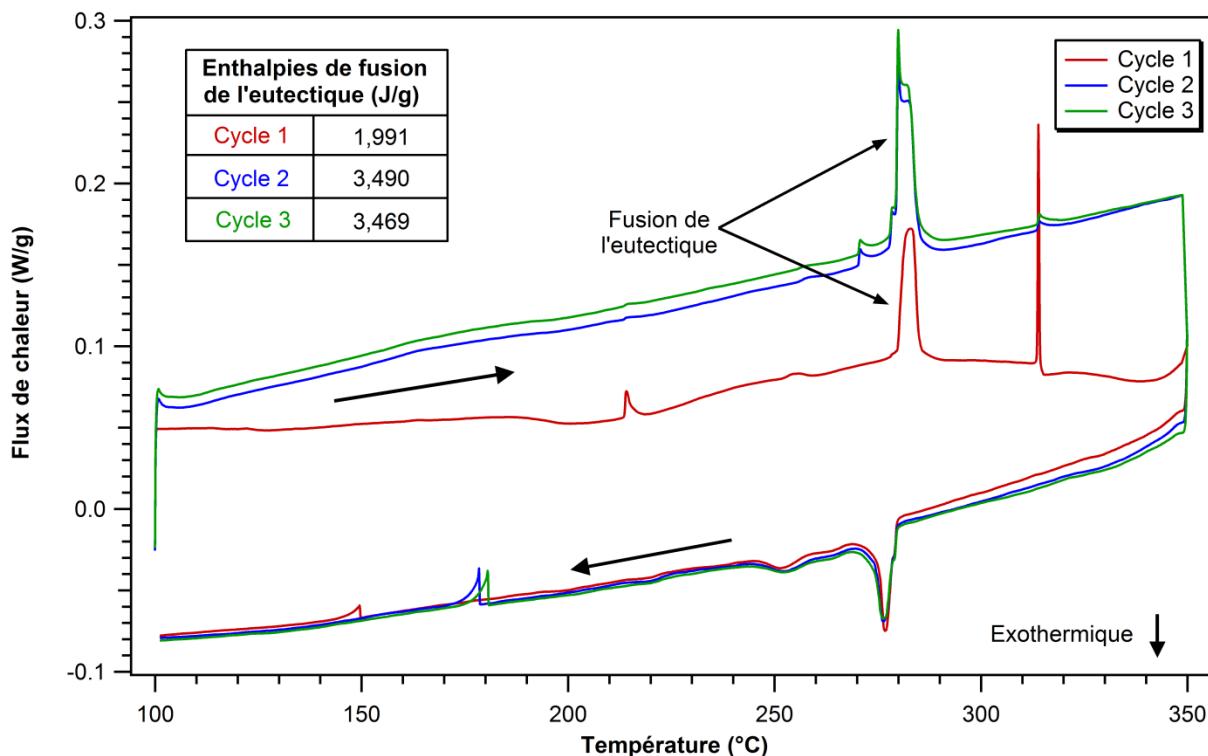


Figure 4-4 : Première analyse DSC sur un échantillon de 2,8 mg de nanoparticules d'alliage Au-Sn à une vitesse de 10 °C/min

Des analyses DRX réalisées sur les nanoparticules ont permis de déterminer les phases présentes dans le matériau. La figure 4-5 montre la courbe obtenue ainsi que les pics de diffraction des différentes phases qui constituent ou qui pourraient constituer les nanoparticules. La valeur des angles de ces pics sont également disponibles à l'annexe 1 sous forme de tableaux. Cette analyse permet de constater qu'il y a bel et bien la présence des phases Au_5Sn et AuSn dans le matériau. Cependant, cela ne donne aucune information sur la proportion de chacune de ces phases à l'intérieur du matériau. La courbe montre également un pic à un angle 2θ près de 44° . Ce dernier ne peut être associé qu'à l'or ce qui indique la présence d'or non lié à l'étain dans les nanoparticules.

Aussi, deux petits pics sont présents à des angles de 19° et 21° et représentent les phases AuSn_2 et AuSn_4 . Il y a donc des composés riches en étain dans les nanoparticules, ce qui ne devait pas être le cas selon le diagramme d'équilibre.

Finalement, cette courbe ne permet pas de valider la présence de SnO_2 contrairement aux résultats XPS présentés précédemment. Si tel était le cas, il y aurait minimalement la présence

d'un pic à un angle 2θ de $26,6^\circ$, ce qui correspond au pic de 100% d'intensité selon la fiche de diffraction de cet oxyde (voir annexe 1). Cependant, l'oxyde est bel et bien présent, mais vraisemblablement sous la forme amorphe. À la section 4.3.1, il sera démontré qu'un recuit à haute température permet de cristalliser l'oxyde qui devient alors visibles lors d'une analyse DRX.

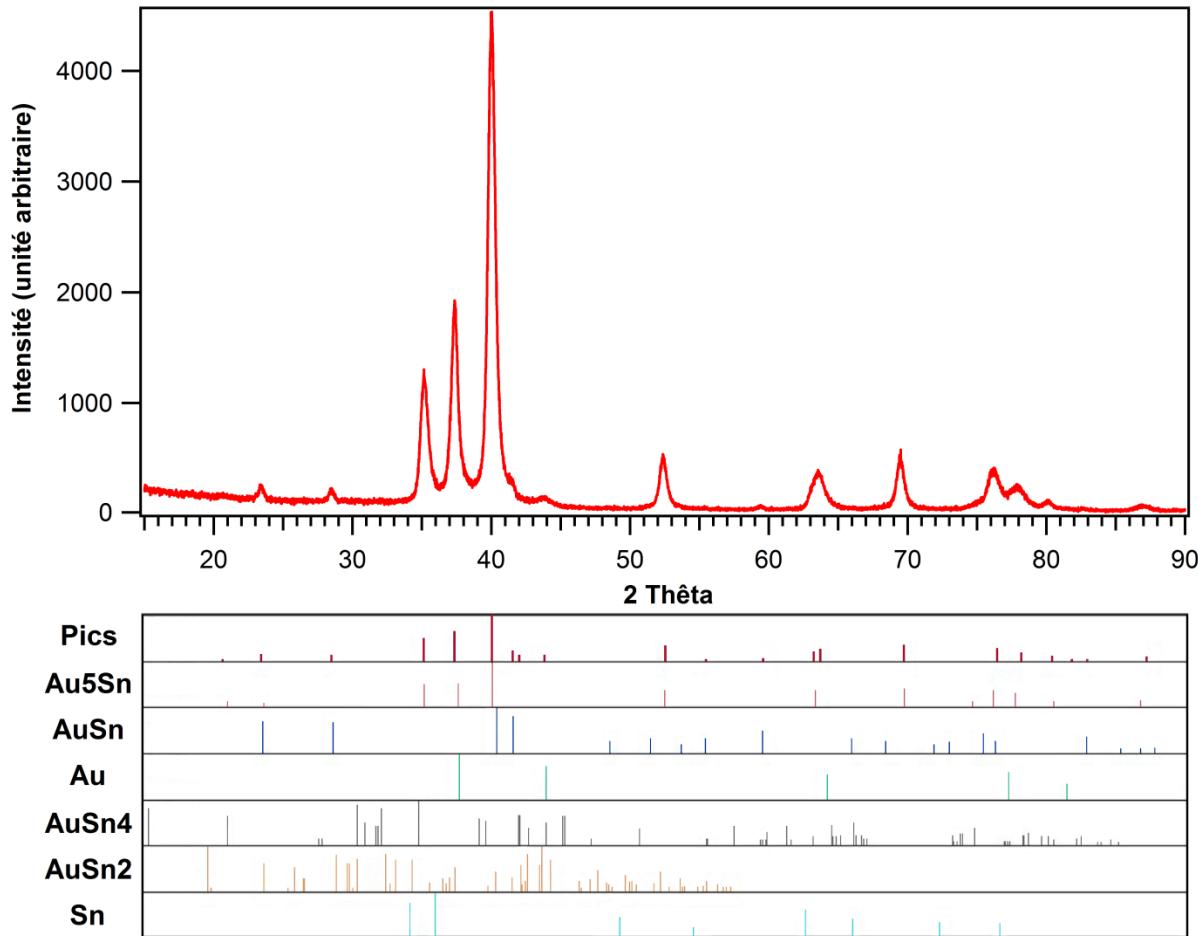


Figure 4-5 : Courbe DRX des nanoparticules or – étain fournies par SDC Materials avant recuit pour une valeur de 2θ entre 15 et 90° à 50kV et 20mA

Ces premières analyses permettent de tirer beaucoup d'informations sur les nanoparticules d'alliage or-étain. Le matériau n'a pas la composition précise de l'eutectique et la surface des particules est majoritairement oxydée. La mesure DSC montre qu'il y a bel et bien fusion à la température attendue, mais la valeur de l'enthalpie est très inférieure à celle répertoriée dans la littérature. Cela laisse donc présager que ce n'est pas toutes les particules qui fondent à 280°C .

4.2 Suspension des nanoparticules

Pour les fins du présent projet de maîtrise, les particules doivent être en suspension dans un solvant et le tout doit être homogène pour que le remplissage des vias soit un procédé répétable. Cela n'est cependant pas le cas de la mixture de nanoparticules d'or-étain dans de l'isopropanol préparée par la compagnie *SDC Materials*. La majorité des nanoparticules s'agglomèrent au fond du contenant en seulement quelques minutes. Un des objectifs du projet a donc été de déterminer la meilleure façon de suspendre les nanoparticules dans un solvant en se basant sur deux critères soit la stabilité et la pureté de la dispersion. Premièrement, la solution finale doit être stable sur une période de temps minimale de quelques jours pour que le procédé de remplissage des TSV soit répétable. Deuxièmement, il est essentiel d'ajouter le moins possible de matériaux qui pourraient venir changer les propriétés de l'alliage or-étain une fois le recuit fait dans les trous d'interconnexions.

Trois techniques de suspension ont été étudiées soit de charger les nanoparticules (positivement ou négativement), de les fonctionnaliser ou bien d'utiliser un surfactant. L'option de charger les nanoparticules était favorisée sur la fonctionnalisation qui elle était favorisée par rapport à l'ajout d'un surfactant en ce qui concerne la pureté du matériau final dans les vias.

4.2.1 Charger

En l'absence de documentation sur la suspension de nanoparticules d'alliage Au-Sn, les expérimentations ont été inspirées des techniques déjà développées pour d'autres métaux, notamment l'or. Pour les charger positivement, l'agent oxydant utilisé a été de l'acide nitrique qui est bien connu et souvent utilisé pour ce type d'expérience. Trois concentrations ont été testées, soit 10%, 30% et 70% d'acide dans l'eau. Puisque l'acide nitrique réagit fortement avec l'isopropanol, les nanoparticules ont d'abord été transférées dans l'eau en les précipitant au fond d'une éprouvette à l'aide d'une centrifugeuse. Le surnageant a par la suite été enlevé puis remplacé par de l'eau. L'opération a été répétée deux fois afin de s'assurer qu'il n'y avait plus d'isopropanol.

Il est à noter que le simple changement de solvant a eu pour effet d'augmenter la durée de la suspension des nanoparticules de plusieurs minutes ce qui peut être dû au fait que l'eau est

polaire. Si les nanoparticules sont légèrement chargées, les molécules d'eau pourraient créer une couche autour de celles-ci et ainsi rendre plus difficile leur agglomération. Cela les maintiendrait donc plus longtemps dispersées dans le solvant. Néanmoins, la majorité des nanoparticules étaient tout de même agglomérées au fond en moins d'une heure.

Ensuite, une petite quantité de nanoparticules, non mesurée pour ces tests préliminaires mais de l'ordre de quelques milligrammes, a été ajoutée à chacune des solutions d'acide énumérées ci-haut. Dans tous les cas, les nanoparticules ne sont pas restées en suspension plus longtemps que dans l'eau. En voyant ces résultats, une dernière tentative a été réalisée, soit de les charger avec l'acide nitrique 70% bouilli pendant 60 minutes afin de maximiser le transfert de charges entre l'acide et le matériau. Par la suite, la solution a été mise dans un sonicateur pendant 30 minutes dans le but de séparer le plus possible les nanoparticules les unes des autres puis elles ont été transférées dans l'eau après centrifugation.

Ce procédé n'a pas permis de suspendre les nanoparticules pour une longue période de temps. Cependant, le surnageant était d'une teinte rosée et ce même après plusieurs mois. Cela est caractéristique de nanoparticules d'or en suspension. De plus, l'acide nitrique avait changé de couleur après le traitement. Comme l'or peut résister à cet acide, tout porte à croire que ce changement de couleur est dû à une réaction avec l'étain. Cette réaction aurait donc permis à des nanoparticules composées d'or uniquement de se séparer et de rester en suspension dans l'eau par la suite.

Pour ce qui est de charger les nanoparticules négativement, l'agent réducteur était le NaBH₄, un produit couramment utilisé pour ce type de manipulation. Encore une fois ici, le solvant se devait d'être de l'eau et non de l'isopropanol, car la dissociation du NaBH₄ ne s'effectue pas adéquatement dans l'isopropanol. Il n'y aurait donc pas eu de milieu réducteur dans ce solvant. La base a été ajoutée en concentration dans l'eau de 3, 15 et 30 mg/ml aux nanoparticules dans le but de pouvoir comparer l'effet de différentes concentrations. Dans les trois cas, il y a eu une très forte agglomération de la part des nanoparticules. Cela porte à croire qu'elles étaient possiblement chargées positivement au départ tel qu'énoncé précédemment. L'ajout de la base les aurait déchargées et naturellement elles ont eu tendance à s'agglomérer davantage entre elles.

4.2.2 Fonctionnaliser

La suspension des nanoparticules a également été tentée en les fonctionnalisant. Tout d'abord, l'ajout d'un thiol, le pentanéthiol dont la formule chimique est $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$, a été testé. Le but est que la terminaison -SH s'attache aux nanoparticules, sachant qu'elles contiennent de l'or, et que le groupement alkyl maintienne les nanoparticules en suspension. Cette suspension est due au fait que les groupements alkyls offrent une répulsion entre eux empêchant ainsi les nanoparticules de s'agglomérées et interagissent avec le solvant organique pour favoriser la dispersion. Cependant, cela n'a pas eu les effets escomptés, car la dispersion des nanoparticules n'a pas été améliorée par ce procédé.

La fonctionnalisation a par la suite été faite à l'aide d'un silane, l'octadecyltrichlorosilane dont la formule chimique est $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$, en sachant qu'il y a la présence d'oxyde (voir section 4.1), et donc de sites -OH, à la surface du matériau. La quantité ajoutée était de 3×10^{-3} mol/L dans deux solvants différents soit le toluène et l'hexane. Le solvant ne pouvait pas être de l'isopropanol car l'eau présente dans cet alcool hydrolyserait les groupements fonctionnels du silane beaucoup trop rapidement les forçant ainsi à s'agglomérer entre eux plutôt que de former des liens avec les nanoparticules. Les deux solvants apolaires utilisés ont une portion beaucoup plus minime d'eau et sont des solvants organiques ce qui justifie leur choix. Dans les deux cas, une grande quantité de nanoparticules se sont retrouvées au fond du contenant. Cependant, le solvant est demeuré d'une teinte grise pendant quelques heures, ce qui laisse croire qu'il y avait une faible proportion de nanoparticules en suspension. Après 24 heures, ces dernières étaient toutes retombées au fond.

4.2.3 Utiliser un surfactant

La troisième et dernière avenue testée pour la suspension des nanoparticules fût l'utilisation de surfactant. Des tests préliminaires ont d'abord été faits permettant d'évaluer rapidement le potentiel des surfactants de différentes masses molaires à suspendre les nanoparticules d'alliage Au-Sn dans l'eau et dans l'isopropanol. Cela a permis de déterminer les deux meilleurs, selon le critère de stabilité de la suspension, qui ont fait l'objet d'une analyse plus détaillée.

Les six premiers surfactants testés sont : Sodium cholate hydrate, Dodecylbenzensulfonic, Pluronic F-127, Benzyltriethylammonium, Sodium dodecyl sulfate et Triton X-100. Ces surfactants ont été dissous dans de l'eau à une concentration de 1% volumique c'est-à-dire, 100µl de Triton X-100 dans 1ml d'eau et 0,01g pour tous les autres surfactant avec la même quantité d'eau. Une quantité de quelques milligrammes de nanoparticules, non mesurée pour les tests préliminaires mais toujours sensiblement la même, a été ajoutée sans qu'aucun des surfactants n'ait d'effet notable sur leur dispersion dans le solvant.

Trois de ces six surfactants, soit Dodecylbenzensulfonic, Benzyltriethylammonium et Triton X-100, se sont avérés solubles dans l'alcool et ont été testés avec de l'isopropanol comme solvant et ce à une concentration de 1% volumique. Encore une fois, la suspension des nanoparticules n'a pas été améliorée. Ces tests des six surfactants dans l'eau et dans l'alcool ont donc permis de les exclure des analyses plus détaillées.

Finalement, deux autres surfactants, le Polyvinylpyrrolidone (PVP) et le Solsperse 39 000, ont été utilisés avec de l'isopropanol comme solvant. Dans le cas du Solsperse 39 000, le solvant garde une teinte foncée pour quelques heures, ce qui veut dire que des nanoparticules restent en suspension pendant ce temps. Cependant, elles finissent toutes par s'agglomérer au fond après 24 heures. Il est à noter toutefois qu'un dépôt de particules est observé après seulement quelques minutes. Pour ce qui est du PVP, un dépôt est également observé mais seulement après quelques heures. Toutefois, une grande quantité de nanoparticules reste en suspension dans le solvant pour une durée minimale de plusieurs mois. Cette conclusion est tirée du fait que la solution est très opaque pour toute cette période de temps.

Afin de comparer la qualité de la suspension pour les deux meilleurs surfactants, des mesures d'absorbance optique ont été faites sur différents échantillons constitués de la même quantité de nanoparticules et de différentes concentrations de surfactant. L'absorbance des différentes solutions a été mesurée à l'aide d'un spectromètre à des intervalles de temps réguliers. L'absorbance des solutions sans nanoparticules a été soustraite aux mesures afin de présenter seulement la contribution des nanoparticules dans ces analyses. De cette façon, une diminution de l'absorbance dans le temps peut être interprétée par une diminution des nanoparticules en suspension dans l'éprouvette.

Aucun pic particulier n'était visible sur les spectres d'absorbance entre 9000 et 25 000 cm^{-1} . La valeur de l'absorbance a donc été comparée à une énergie arbitraire de 16 000 cm^{-1} , soit une longueur d'onde de 625 nm (dans le rouge), pour chacune des courbes acquises. Les courbes d'absorbance normalisée en fonction du temps pour les différentes solutions sont présentées à la figure 4-6. La quantité de surfactant ajoutée à approximativement 40 mg de nanoparticules est indiquée dans la légende de la figure.

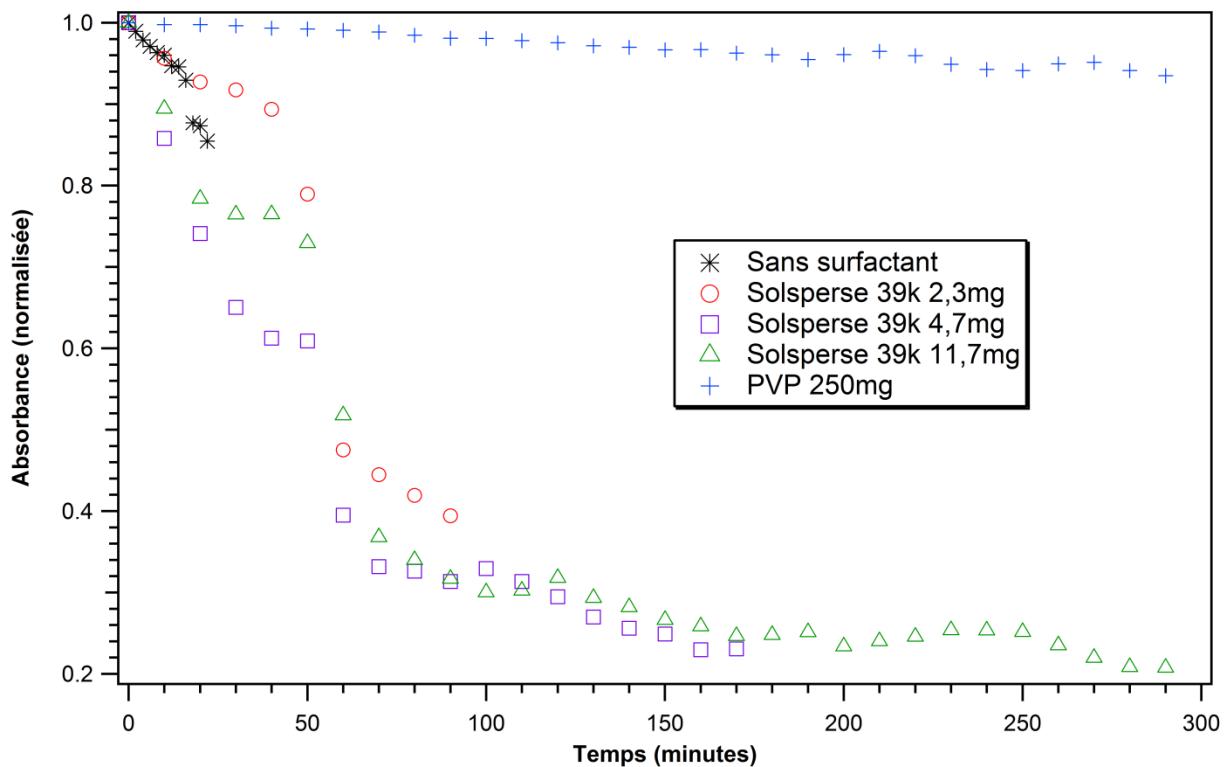


Figure 4-6 : Absorbance, à 16 000 cm^{-1} , normalisée en fonction du temps pour différentes solutions de nanoparticules

Le graphique montre très clairement que le surfactant PVP offre une bien meilleure stabilité des nanoparticules que le Solsperse comme il a été remarqué visuellement. Il est également possible de constater que les nanoparticules dans l'isopropanol seulement (sans surfactant) restent plus longtemps en suspension que ce qui a été observé auparavant. Le temps de mesure a d'ailleurs été basé sur les précédentes observations ce qui explique la courte courbe dans le graphique. Cette augmentation du temps de suspension des nanoparticules est due au fait que pour pouvoir faire les mesures d'absorbance, il a fallu diluer les différentes solutions plusieurs fois. Il y avait donc moins de nanoparticules pour le volume d'isopropanol ce qui leur

permettait de bouger beaucoup plus longtemps avant de s'agglomérer entre elles et retomber au fond. En fait, en prenant seulement une très petite quantité de nanoparticules dans un grand volume d'isopropanol, il aurait été possible d'avoir une bonne suspension sur une période temps relativement longue. Cependant, cela n'était pas le but du projet. Il fallait plutôt avoir une grande concentration de nanoparticules en suspension afin que le procédé de remplissage des TSV soit rapide.

L'ajout d'un surfactant permet donc d'améliorer la stabilité des nanoparticules. Des mesures en TGA, présentées à la figure 4-7, ont été effectuées sur les deux meilleurs surfactants afin de déterminer leur dégradation en fonction de la température et ainsi déterminer la pureté du matériau une fois que le recuit dans les vias aura été effectué. La figure 4-7 montre la perte de masse d'un échantillon des surfactants Solspperse 39 000 et PVP sans solvant pendant un cycle thermique. Le premier surfactant commence à être éliminé à un peu plus de 200 °C et continue à disparaître si la température est maintenue au-dessus de cette valeur. Ce surfactant pourrait donc être en grande partie (< 70%) éliminé dans un procédé pour lequel la température atteint 300 °C.

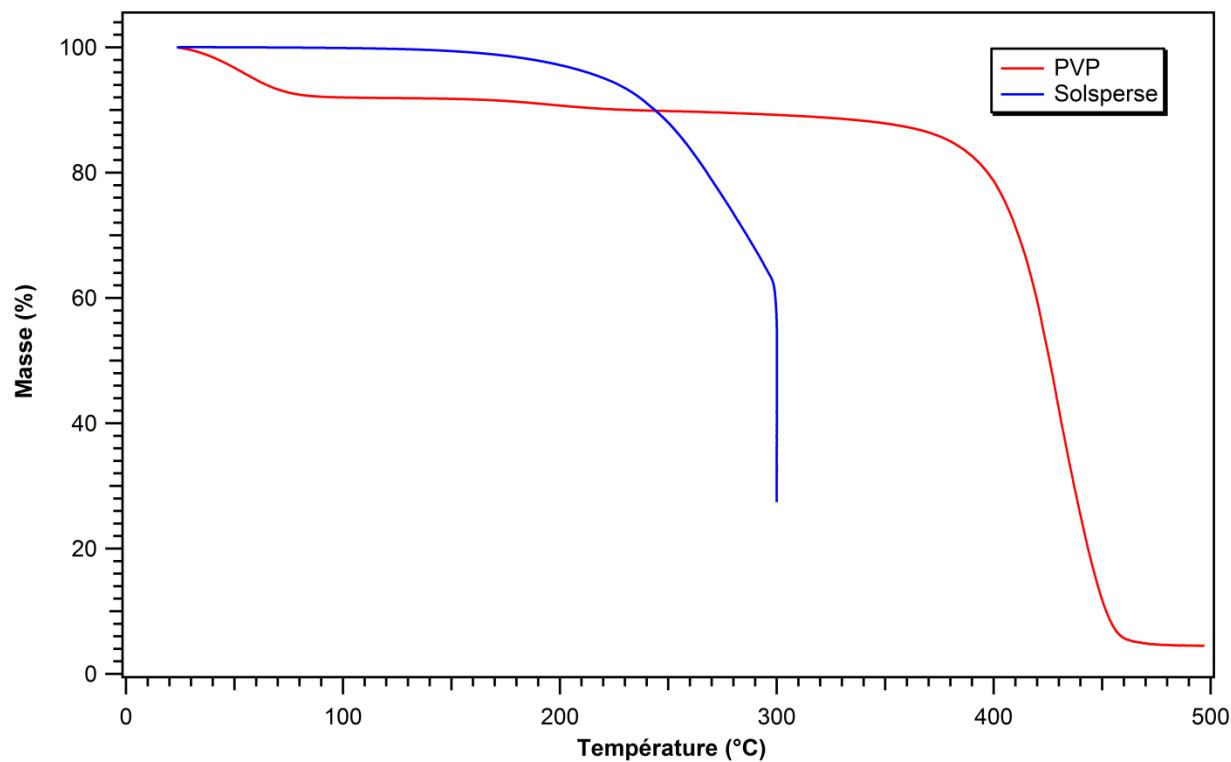


Figure 4-7 : Analyse TGA pour la dégradation des surfactants seulement en fonction de la température à une vitesse de 10°C/min

En ce qui concerne le deuxième surfactant, le PVP, l'évaporation débute légèrement en dessous de 400 °C. Le polymère resterait donc entièrement présent dans un procédé n'excédant pas 300 °C. Aussi, le graphique montre qu'à 500°C le PVP n'a pas encore été complètement éliminé. En ne considérant pas la masse perdue au début de la chauffe, qui n'est que de l'absorption d'humidité de la part du surfactant, il reste approximativement 15% de la masse du PVP à 500°C. Si le PVP est utilisé pour la suspension des nanoparticules, celui-ci restera dans les TSV une fois le recuit fait pour le procédé *via-last* envisagé.

Des mesures de DSC standard, présentées à la figure 4-8, ont été effectuées sur un échantillon de nanoparticules avec le surfactant PVP afin de voir si le surfactant avait un effet sur la fonte de l'eutectique. Premièrement, il y a la présence d'un grand pic endothermique au début de la mesure qui est lié à la désorption d'eau que le surfactant a absorbé dans l'air. Aussi, une transition vitreuse apparaît entre 160 et 180 °C, celle du PVP⁶.

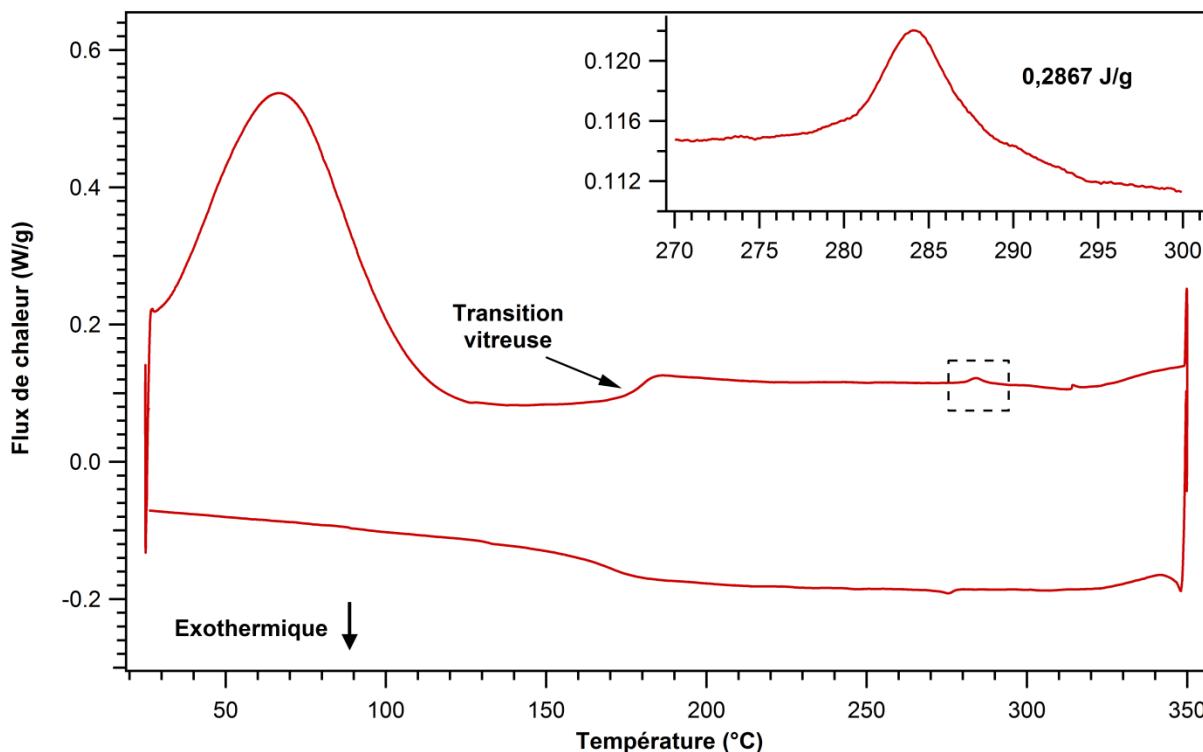


Figure 4-8 : Analyse DSC d'un échantillon de 2,06 mg de nanoparticules avec surfactant PVP à une vitesse de 10°C/min

⁶ <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylpyrrolidone>, consultée en 2012

Ensuite, la courbe associée à la chauffe présente un petit pic à 284,17 °C, qui est vraisemblablement lié à la fonte de l'alliage de composition eutectique, dont la valeur de l'enthalpie (0,2867 J/g) est très faible comparativement à ce qui a pu être observé lors des mesures DSC des nanoparticules sans surfactant (1,991 J/g) à la figure 4-4. Cependant, les valeurs d'enthalpies sont normalisées par la masse de l'échantillon. Or, en considérant que le ratio des masses de PVP/nanoparticules est de 6,25 pour cet échantillon, les enthalpies des deux mesures sont très semblables. Cela veut donc dire que le surfactant n'a pas d'effets sur la fonte des nanoparticules.

L'ajout d'un surfactant représente la meilleure technique de suspension pour les nanoparticules d'or-étain. Elle est plus efficace que de charger les particules ou de fonctionnaliser leur surface. Un surfactant s'est avéré plus prometteur que les autres, soit le Polyvinylpyrrolidone, qui est souvent utilisé dans la littérature pour la suspension de nanoparticules. Il n'empêche pas la fonte des nanoparticules et semble permettre que l'alliage puisse former un bon contact électrique une fois un recuit fait (voir section 5.2). Finalement, le PVP est en mesure de maintenir en suspension une quantité volumique de nanoparticules de plus de 10% dans de l'isopropanol. Cela a été démontré par un autre étudiant du projet, Paul Blondé, dont les résultats seront présentés dans son mémoire de maîtrise. Il a également montré que la quantité de surfactant pouvait être réduite en effectuant un lavage des nanoparticules avant de les remettre dans le solvant.

4.3 Fonte des nanoparticules

L'utilisation de nanoparticules ayant la composition moyenne de l'eutectique Au80-Sn20 dont le point de fusion est de 280°C pour un matériau massique permet de croire a priori qu'un recuit à une température légèrement supérieure à cette valeur mènera à la fonte complète des particules et à la formation de TSV de qualité. Or, il sera montré dans les pages qui suivent que la fonte de nanoparticules d'alliages est beaucoup plus complexe que ce qui avait été envisagé. En effet, les résultats montrent clairement que la majorité des particules reste essentiellement intactes après des recuits à 450°C ou même 600°C. Tel que discuté au chapitre 5, ces résultats seront interprétés sur la base que les nanoparticules sont suffisamment petites pour ne pas correspondre à un mélange eutectique mais plutôt à des phases distinctes.

Les résultats des analyses sur la fonte des nanoparticules Au-Sn sont présentés dans cette section. Ces données pourront être comparées à celles présentées à la section 4.4 pour la fonte de microparticules de même composition moyenne. Une analyse approfondie est par la suite présentée au chapitre 5.

La figure 4-9 illustre l'envergure du défi auquel fait face ce projet. Malgré le fait que les mesures DSC présentées à la section 4.1 montrent clairement la présence d'un changement de phase au voisinage de la température prévue de 280°C, les mesures de microscopie électronique à balayage de la figure 4-9 révèlent qu'un recuit de 5 minutes à 310°C dans l'air a peu d'impact sur les nanoparticules déposées dans une structure en silicium.

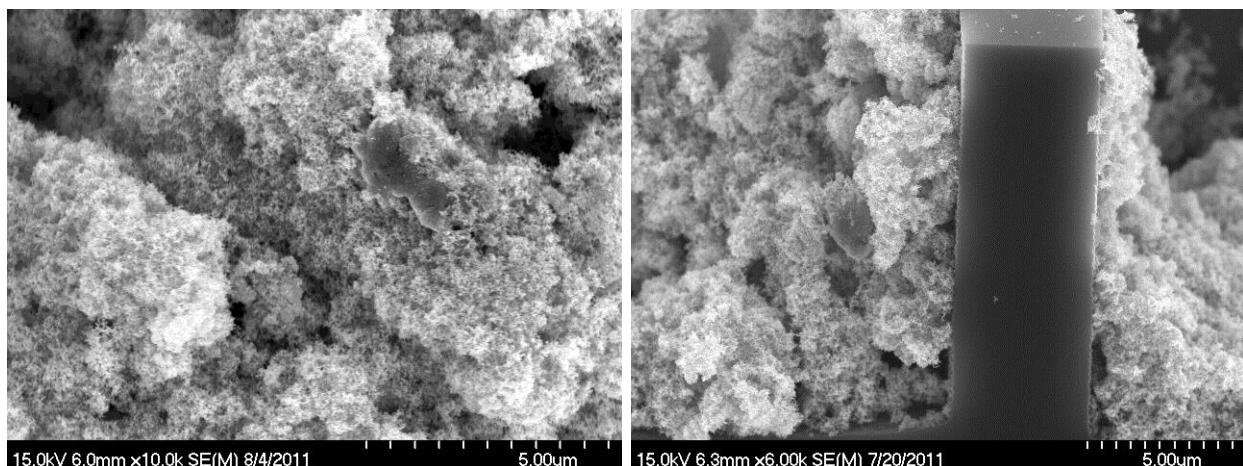


Figure 4-9 : Images MEB de nanoparticules d'alliage or-étain avant recuit (gauche) et après un recuit à 310 °C pendant 5 minutes à l'air libre

En effet, le matériau a le même aspect sur les deux images ce qui permet de dire qu'il n'y a pas eu de fonte globale de la majorité des nanoparticules. Pour expliquer cela, des analyses DRX sont d'abord présentées afin de montrer les phases présentes dans le matériau lors d'un traitement thermique. Cela est suivi d'analyses DSC visant à quantifier la proportion des différentes phases. Finalement, les résultats de recuits sous atmosphère réductrice ainsi qu'à des températures beaucoup plus élevées que la température de fusion théorique de l'eutectique sont présentés.

4.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X au synchrotron ont été réalisées sur deux échantillons. Premièrement, les nanoparticules Au-Sn, déposées sur un substrat de silicium, ont été chauffées à partir de 100 °C jusqu'à 450 °C suivant une rampe de 1 °C·s⁻¹. Après refroidissement, l'échantillon a été recuit à nouveau selon la même procédure afin d'identifier les phénomènes non réversibles. Les figures 4-10 et 4-11 montrent les courbes de diffraction des premier et deuxième recuits couvrant les plages d'angle de 15 à 29°.

Lors de la première montée en température, trois pics de diffraction, à des angles 2θ de 22,2, 25,5 et 28,3°, sont présents dans la plage d'angles observée. Ils correspondent respectivement aux pics AuSn₂ (111), AuSn₄ (111) et AuSn (100). Ce résultat concorde avec ce qui a été observé sur le cliché de diffraction de la figure 4-5 à savoir la présence de phases riches en étain en plus des phases de l'eutectique soit AuSn et Au₅Sn.

Lors de la deuxième montée en température, seul le pic de la phase AuSn est présent. La disparition des phases riches en étain pourrait être causée par de la diffusion de l'or dans ces phases sachant qu'il y a un surplus d'or dans le matériau. Il est à noter également que le pic de la figure 4-11 est mieux défini et qu'il disparaît majoritairement à une température inférieure à celle du premier recuit. En fait, le pic disparaît à la température de fusion de l'eutectique. Cela laisse donc croire que la phase AuSn détectée ici est majoritairement liée à la composition eutectique de l'alliage. Comme il a été mentionné à la section 2.1, la phase AuSn compose cet eutectique à 34% massique. Également, le pic est à la limite de la plage d'angles couverte par le détecteur, ce qui peut expliquer qu'il n'est pas bien défini après 280 °C dans le cas où le matériau n'a pas totalement fondu.

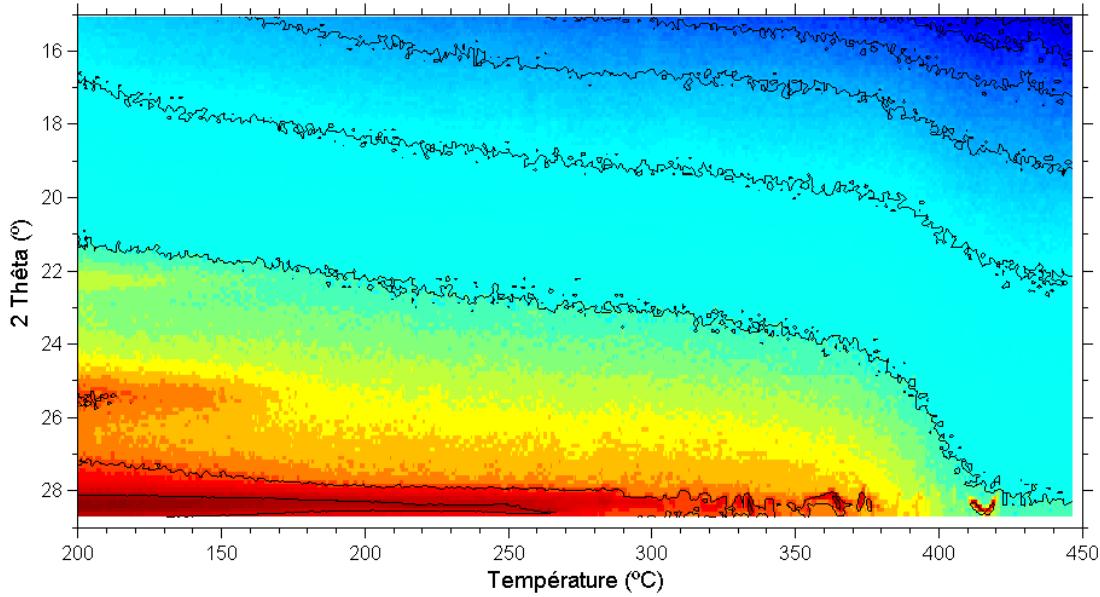


Figure 4-10 : Cliché de diffraction sur le premier échantillon lors de la première rampe de température allant de 100 à 450°C à une vitesse de 1°C/s

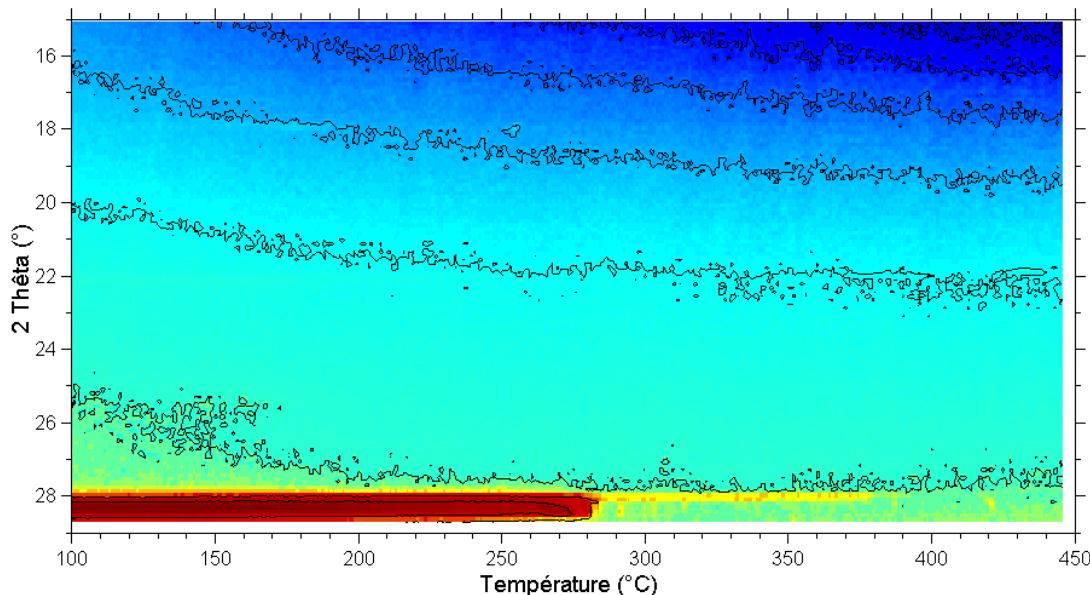


Figure 4-11 : Cliché de diffraction sur le premier échantillon lors de la deuxième rampe de température allant de 100 à 450°C à une vitesse de 1°C/s

Des analyses similaires ont été réalisées sur un deuxième échantillon de la même poudre de nanoparticules. Cette fois-ci, une seule rampe de 100 à 600°C a été effectuée à $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. La plage de valeur 2θ couverte lors de cette mesure, 40 à 54°, a été choisie afin de pouvoir observer les signaux provenant des phases Au_5Sn , AuSn et Au . Le cliché de la figure 4-12 montre la

présence de quatre pics de diffraction au début de l'expérience. Le premier, un angle $2\theta = 42,1^\circ$, correspond au pic Au_5Sn (110). Ce pic devient plus étroit à 425°C et disparaît aux alentours de 600°C . Le deuxième pic se situe à $44,7^\circ$ et peut correspondre à Au_5Sn (006) et Au (111). Il devient lui aussi plus étroit à 425°C , mais s'élargit de nouveau à partir d'environ 525°C . Le troisième pic, à $48,0^\circ$, peut quant-à-lui correspondre à Au_5Sn (113) et/ou AuSn (102). Tout comme les deux pics précédents, il devient plus étroit à partir de 425°C . Finalement, le pic présent à $52,3^\circ$ est attribuable à Au (200). Son intensité, très faible au départ, est fortement modulée tout au long du recuit. Une baisse de l'intensité est d'abord présente dans la plage $150-275^\circ\text{C}$, qui est suivie d'une légère augmentation entre $275-400^\circ\text{C}$, une nouvelle diminution entre 400 et 550°C et, finalement, une croissance notable.

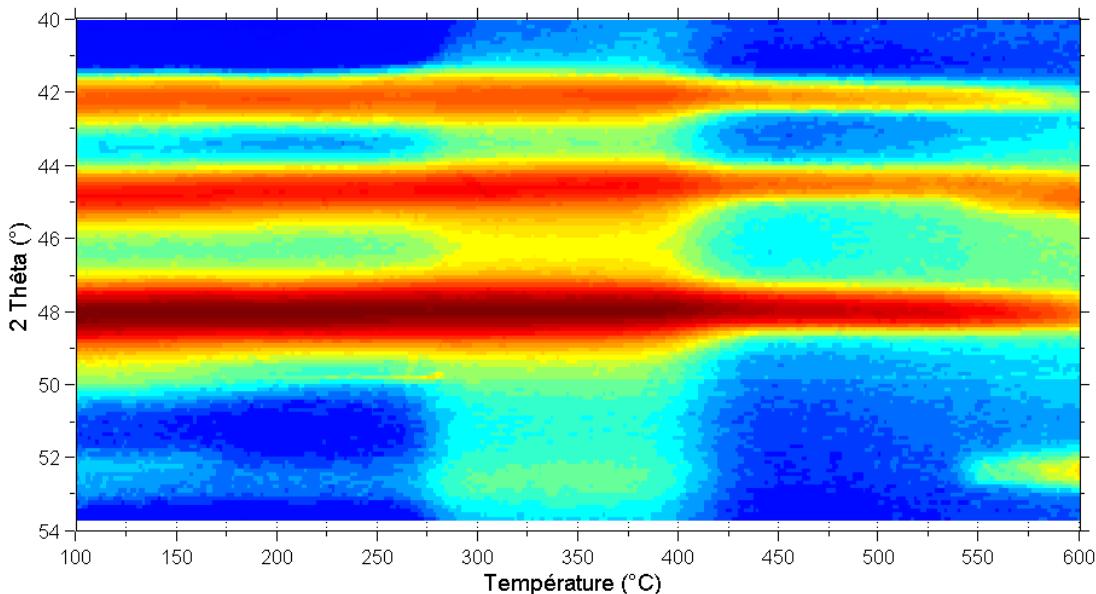


Figure 4-12 : Cliché de diffraction du deuxième échantillon chauffé jusqu'à 600°C à une vitesse de 3°C/s

À 280°C , soit la température de fusion de l'eutectique, la mesure montre de fortes intensités diffractées, indiquant qu'une grande partie du matériau est encore cristallin à cette température et donc qu'il n'a pas fondu. Ceci est vrai à des températures au moins égales à 600°C (la température maximale atteinte lors des mesures de diffraction au synchrotron). Ce résultat suggère (1) que le matériau n'a pas la composition eutectique désirée ou (2) que le mécanisme de

fente des nanoparticules de l'alliage Au-Sn de composition eutectique diffère de ce qui est observé dans les matériaux massifs.

Aussi, il est bon de remarquer qu'entre 275°C et un peu plus de 400°C, le cliché de diffraction de la figure 4-12 montre une grande tache bleue pâle sur presque toute la plage d'angles analysée. La même observation peut être faite à plus haute température, mais sur section plus restreinte du cliché. Cela est caractéristique de la diffraction d'une phase amorphe dans le matériau. En se référant au diagramme d'équilibre de la figure 4-13, la première phase amorphe peut être associée à un mélange des phases Au₅Sn+Liquide (B) et AuSn+Liquide (C). La deuxième correspond à la phase Au₅Sn+Liquide (B) jusqu'à approximativement 530 °C et à la phase Au+Liquide (A) par la suite. La superposition des pics de diffraction avec les parties amorphes indique qu'il n'y a qu'une portion du matériau qui devient liquide. Toutes ces observations portent à croire que la composition des nanoparticules n'est pas uniforme.

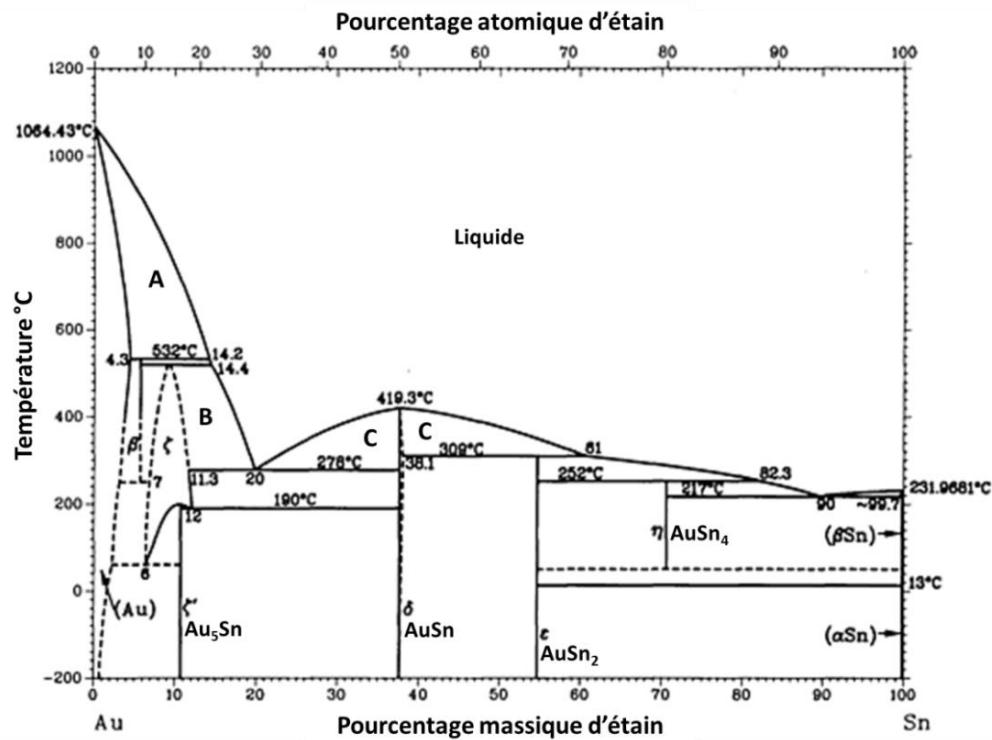


Figure 4-13 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Au-Sn

Une mesure de DRX en laboratoire a été réalisée à la température ambiante sur les deux échantillons ayant subi les recuits décrits ci haut. Les courbes présentées à la figure 4-14 font clairement ressortir que les pics sont beaucoup plus étroits dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C, une indication de la plus grande taille de grains dans cet échantillon. Aussi, les largeurs de pics dans le cas de l'échantillon recuit à 450°C sont très semblables à celles mesurées dans l'échantillon non recuit (figure 4-5).

Quatre autres différences, identifiées A, B, C et D sur la figure 4-14, peuvent être perçues. Les pic identifiés par A et B sont seulement présents après le recuit à 600°C et peuvent être attribués à SnO₂ (110) et SnO₂ (101). Le pic identifié par C correspond à Au (111) et a diminué considérablement d'intensité après le recuit à 600°C. Finalement, le pic D qui émerge après un recuit à 600°C peut être associé à AuSn (201) ou SnO₂ (211).

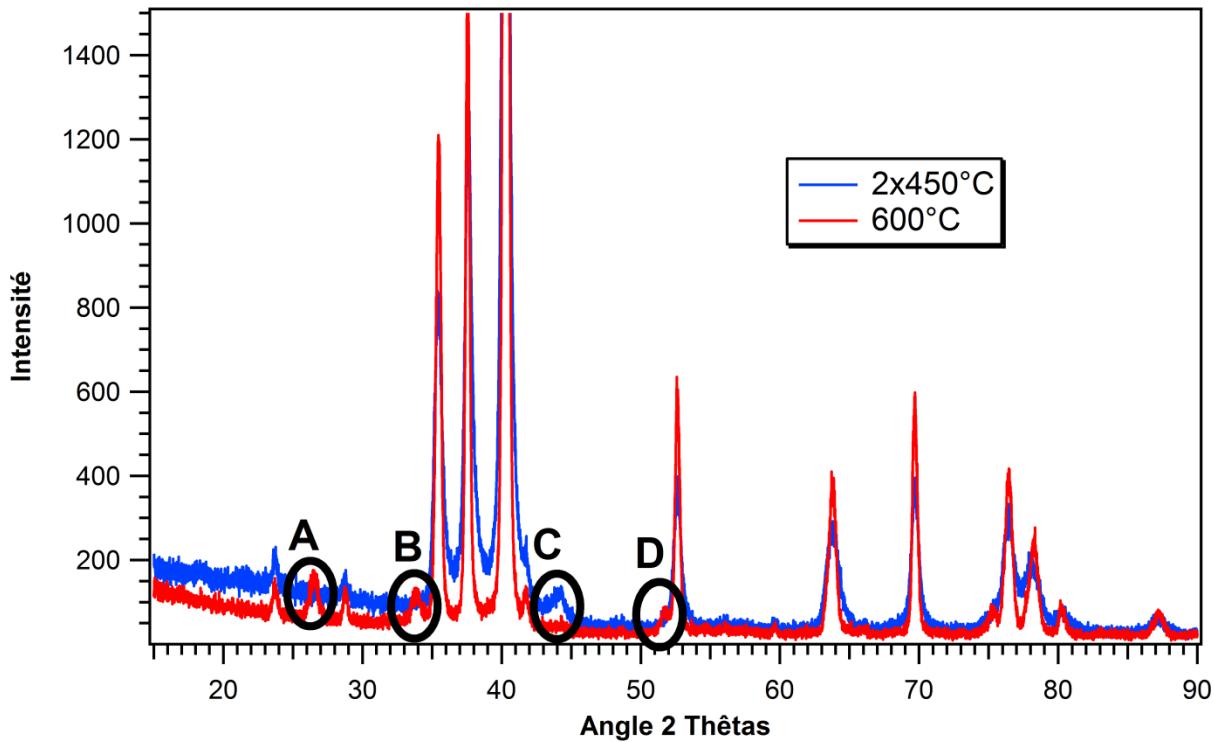


Figure 4-14 : Courbes DRX de l'échantillon recuit 2 fois à 450°C et celui recuit à 600°C prisent avec l'équipement de laboratoire (source de Cu à 50kV et 20mA)

Considérant que les mesures XPS indiquent la présence d'oxyde d'étain dans les particules non recuites, il semble raisonnable de supposer que cet oxyde est initialement dans une forme

amorphe et cristallise lors du recuit. Comme le démontre Senthilkumar dans son article [24], les pics de diffraction deviennent bien définis avec un recuit à une température minimale de 500 °C.

La disparition du pic d'or indique qu'il n'y a plus la présence de la phase Au uniquement dans l'échantillon. L'or qui ne formait pas de composé avec l'étain initialement, s'est lié à l'étain avec un recuit à 600 °C et forme maintenant une ou plusieurs phases (possiblement AuSn et/ou Au₅Sn).

4.3.2 Analyses DSC

Les résultats de diffraction des rayons X présentés ci haut indiquent clairement que les phases Au, AuSn, AuSn₂, AuSn₄ et Au₅Sn sont présentes dans les nanoparticules fournies par *SDC Materials*. Des analyses DSC ont été effectuées dans le but de quantifier leurs proportions. Le résultat d'une première analyse DSC, présenté à la figure 4-4, démontre clairement qu'il y a un changement de phase aux alentours de 280 °C. Il y a donc la présence des phases AuSn et Au₅Sn puisque celles-ci constituent la composition l'eutectique. Certains pics observés lors du premier cycle de température pourraient toutefois être des artefacts lié au matériau qui se colle et se décolle des parois de la capsule d'aluminium. De plus, la ligne de base n'est pas très bien définie ce qui rend l'interprétation des résultats plus difficile. Des mesures plus détaillées ont donc été refaites en mode DSC modulée afin de séparer les effets réversibles de ceux non-réversibles. Plusieurs cycles de température ont été réalisés afin de visualiser la réaction du matériau à ces cycles thermiques. Trois montées en température jusqu'à 400 °C, chacune suivie d'un refroidissement jusqu'à 50 °C, ont été effectuées sur le même échantillon de 12,5mg de nanoparticules lors de cette prise de mesures. La figure 4-15 présente les courbes pour le premier cycle chauffage-refroidissement.

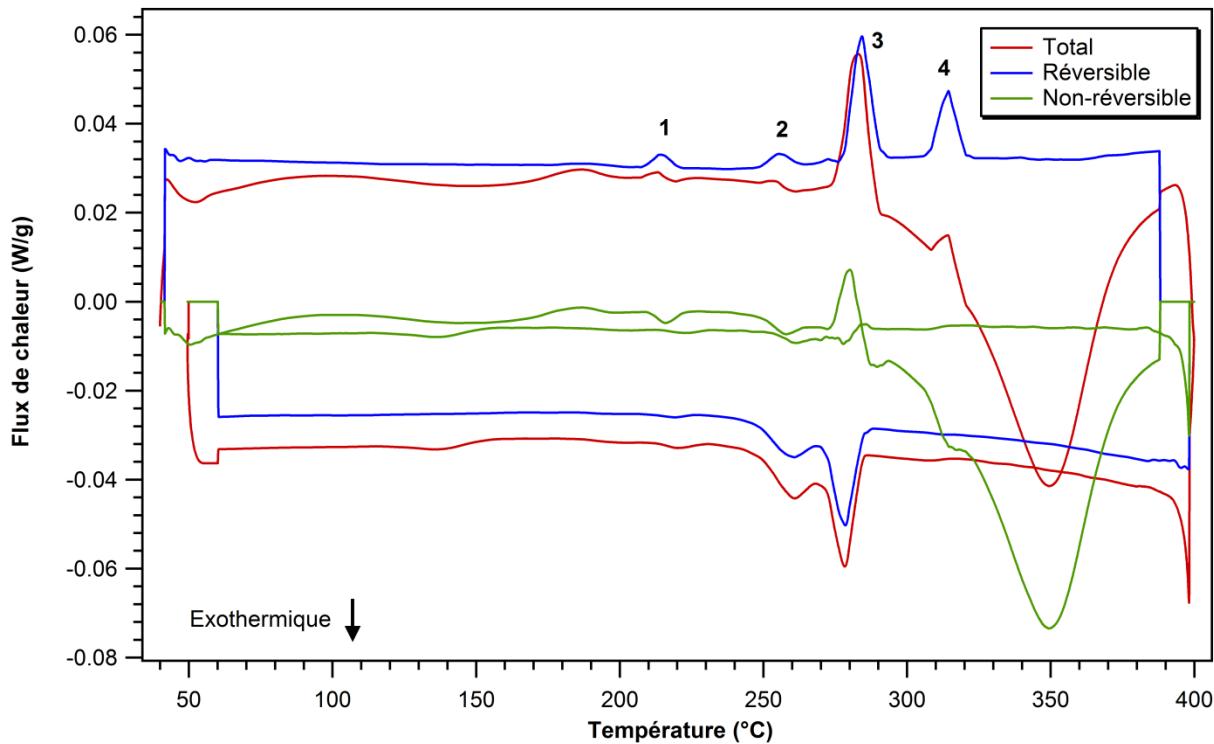


Figure 4-15 : Premier cycle de l'analyse DSC modulée sur l'alliage AuSn avec une oscillation de 0,95°C sur une période de 40s à une vitesse de 9°C/min

Tableau 4.3 : Pics de transition de phase de la courbe réversible - premier cycle de température

| # | Température départ (°C) | Température centrale (°C) | Enthalpie (J/g) |
|---|-------------------------|---------------------------|-----------------|
| 1 | 209 | 214 | 0.1380 |
| 2 | 249 | 255 | 0.1498 |
| 3 | 278 | 284 | 1.333 |
| 4 | 308 | 314 | 0.7088 |

La courbe bleue correspondant aux phénomènes réversibles révèle la présence de 4 pics endothermiques associés à 4 changements de phases solide à liquide. Le pic débutant à 278 °C, avec une enthalpie de 1,333 J/g, peut facilement être associé au changement de phase de l'eutectique 20% massique d'étain dans l'or. En fait, si le matériau analysé était seulement cet eutectique, seul ce pic serait présent dans ces mesures. La présence de pics additionnels est donc

en accord avec les résultats DRX qui indiquent que les nanoparticules ne sont pas composées uniquement de l'alliage AuSn eutectique.

Les trois autres pics peuvent vraisemblablement être associés à d'autres points du diagramme d'équilibre de l'alliage AuSn. En comparant les températures auxquelles ces pics sont observés avec les données présentées au tableau 2.1, il y aurait la présence des phases ϵ ($AuSn_2$) et η ($AuSn_4$) dans les nanoparticules tel qu'observé sur les clichés de diffraction. Il est à noter qu'il pourrait également y avoir des composés plus riches en or (entre 0% et 20% d'étain), qui ont une température de fusion plus élevée selon le diagramme de phases (figure 2-1), mais l'appareil DSC utilisé ne permet pas d'aller au-delà de 400 °C. Cela pourrait expliquer la présence des pics de diffraction observés précédemment.

Aussi, les mesures lors du refroidissement indiquent que le changement de la phase liquide à la phase solide s'effectue en deux étapes puisqu'il y a la présence de deux pics distincts sur la courbe des phénomènes réversibles. Cela est possiblement lié au fait que l'eutectique est composé de deux phases, soit Au_5Sn et $AuSn$, comme le montre le diagramme de phases de la figure 2-1. Le tout se fait sur un intervalle d'environ 40 °C.

Lors du deuxième cycle (figure 4-16), les deux premiers pics n'apparaissent plus alors que le pic principal augmente en intensité comme en témoigne la valeur de l'enthalpie qui est maintenant de 2,140 J/g. Le quatrième pic est toujours présent, mais beaucoup plus petit avec une enthalpie de 0,0706 J/g. En comparant les résultats obtenus pour les deux cycles, il est possible de constater que l'augmentation du pic principal est directement reliée à la disparition des deux premiers pics et la diminution du quatrième car la somme des enthalpies de fusion est pratiquement la même pour les deux cycles. Cela suggère que, lors de la première rampe de température, la proportion d'or augmenterait dans les composés initialement riches en étain pour former l'alliage eutectique. Il est aussi à noter que le pic endothermique de la courbe des phénomènes non-réversibles ainsi que la recristallisation en deux étapes sont toujours présents lors du deuxième cycle. Les mesures lors d'un troisième donnent des résultats en tous points semblables à ceux pour le deuxième cycle.

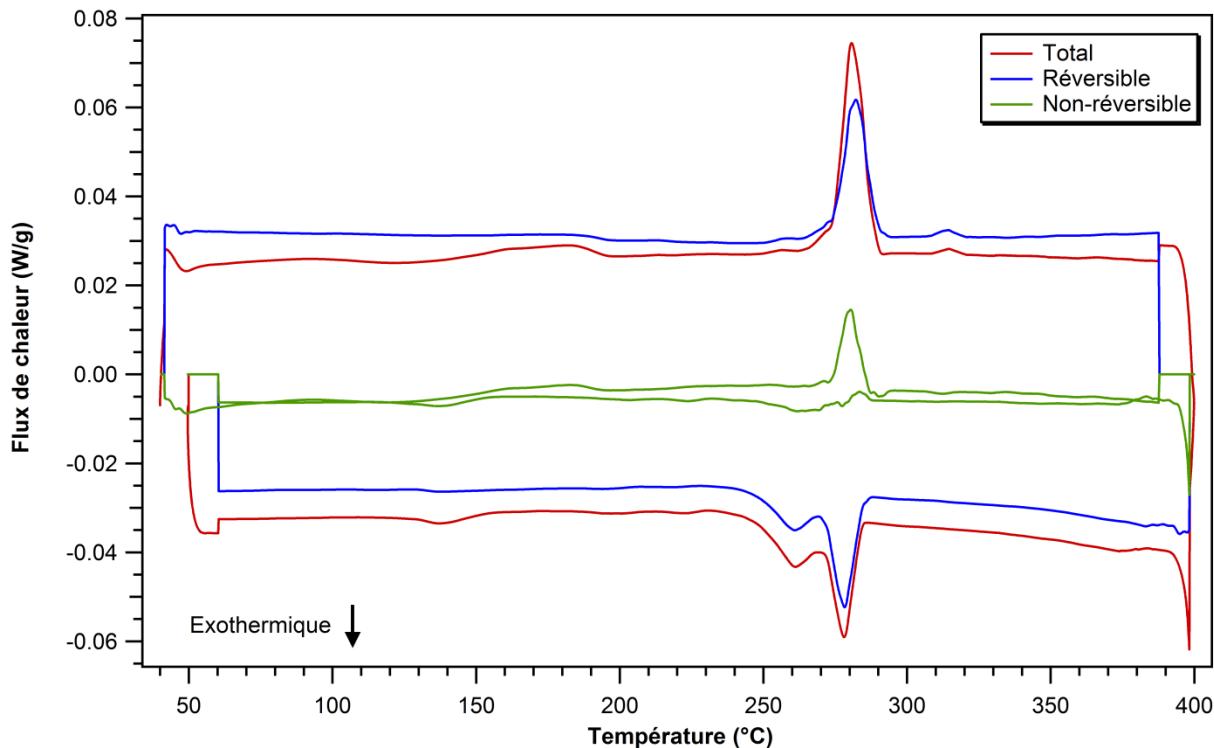


Figure 4-16 : Deuxième cycle de l'analyse DSC modulée sur l'alliage AuSn avec une oscillation de $0,95^{\circ}\text{C}$ sur une période de 40s à une vitesse de $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Compte tenu des résultats mentionnés ci-haut, il a été tenté de mesurer les phénomènes ayant lieu à des températures supérieures à 400°C . Pour ce faire, deux cycles jusqu'à 400°C ont, dans un premier temps, été effectué à l'aide de l'appareil DSC pour des nanoparticules déposées dans une capsule d'alumine. Un traitement thermique devait ensuite être effectué à 450°C dans le four décrit à la section 3.5, le tout suivi d'une nouvelle mesure DSC afin de déterminer l'enthalpie de fusion. Finalement, la même procédure aurait été répétée pour des températures de recuit de 550 et de 1100°C . Cette dernière température est légèrement supérieure au point de fusion de l'or (1065°C), la température de transition la plus élevée du diagramme d'équilibre Au-Sn.

Malheureusement, cette expérience n'a pas donné les résultats escomptés car les capsules d'alumines étaient très poreuses et que les nanoparticules restaient collées sur les parois. L'appareil ne pouvait pas faire une bonne lecture puisque son détecteur se trouve sous la capsule ce qui fait en sorte que tout le matériau qui se trouvait sur les parois ne contribuait pas à la mesure.

4.3.3 Recuits sous atmosphère réductrice

Il a été démontré que les nanoparticules ne fondent pas à la température de fusion de l'eutectique lorsque le recuit a lieu dans un milieu non réactif. Afin de clarifier si ce comportement est attribuable à la présence d'oxyde à la surface des nanoparticules, des recuits dans un milieu réducteur ont été effectués.

Tout d'abord, un recuit dans une atmosphère contenant 5% d'hydrogène et 95% d'azote a été effectué en élevant la température à une vitesse de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ soit légèrement au-dessus de la température de fusion de l'eutectique. L'échantillon a été maintenu à cette température pendant 5 minutes et refroidi à la même vitesse. Les images de MEB présentées à la figure 4-17 montrent un matériau très poreux qui n'est pas différent des nanoparticules n'ayant pas été chauffées (voir figure 4-9). Les nanoparticules sont en contact les unes avec les autres mais ne semblent pas avoir coalescées. Elles forment plutôt de longues chaînes ce qui donne une apparence fibreuse à l'alliage, tel que ce qui pouvait déjà être observé avant le recuit.

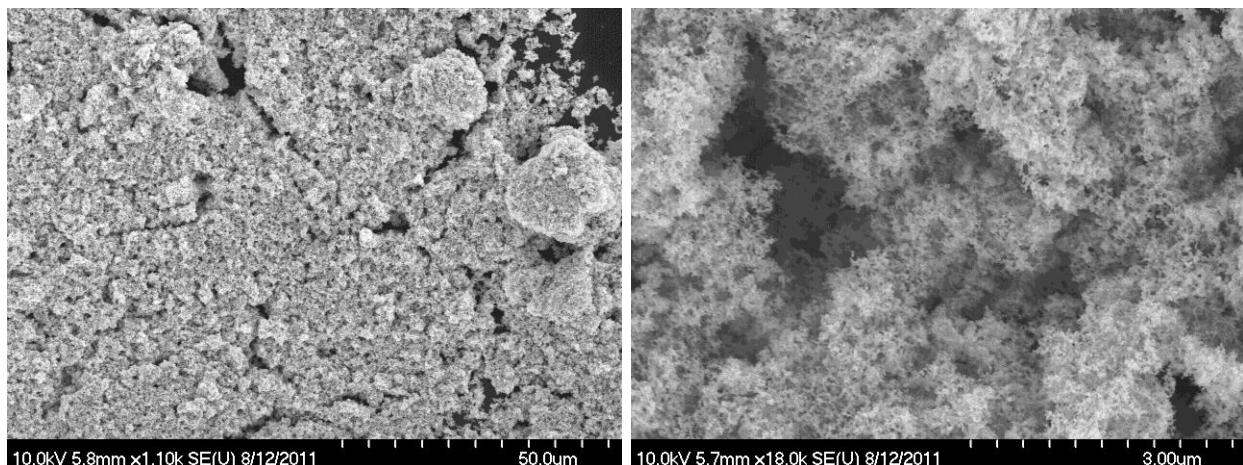


Figure 4-17 : Image MEB des nanoparticules après un recuit sous atmosphère H_2/N_2 pendant 5 minutes à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Par la suite, un recuit a été réalisé en utilisant un profil de température typique des procédés de soudure sans flux (figure 4-18). Dans ce type de recuit, l'hydrogène a pour rôle d'enlever l'oxyde lors de la première étape de recuit réalisée à une température inférieure à la température de fusion du matériau de soudure.

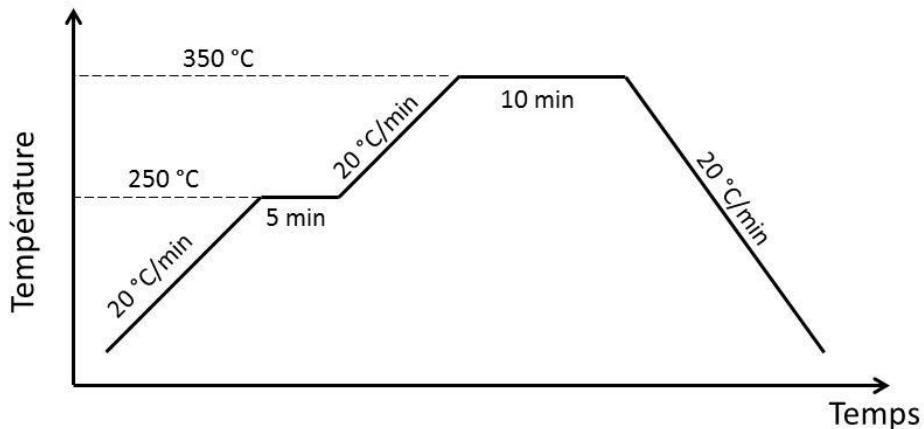


Figure 4-18 : Cycle de chauffage lors du recuit sous atmosphère H_2/N_2

Dans son article [5], Kuhmann fait mention que l’oxyde SnO_2 peut être éliminé en moins de 2 minutes dans une atmosphère H_2/N_2 à une température de 250 °C. Puisque les analyses XPS ont révélé qu’il y avait la présence de ce composé dans les nanoparticules, ce procédé a été testé. Aussi, le deuxième plateau a été fixé à 350 °C pour une durée de 10 minutes afin de bien dépasser la température de fusion de l’eutectique. Une image MEB de l’échantillon après le cycle de chauffage est présentée à la figure 4-19. L’aspect du matériau est légèrement différent de ce qui a été obtenu lors des autres recuits puisque la taille des particules est plus grande et le matériau semble moins fibreux que précédemment. Cela pourrait laisser croire qu’il y a eu plus de coalescence entre les nanoparticules lors de ce recuit. Il est cependant clair que l’ensemble des nanoparticules n’a pas fondu.

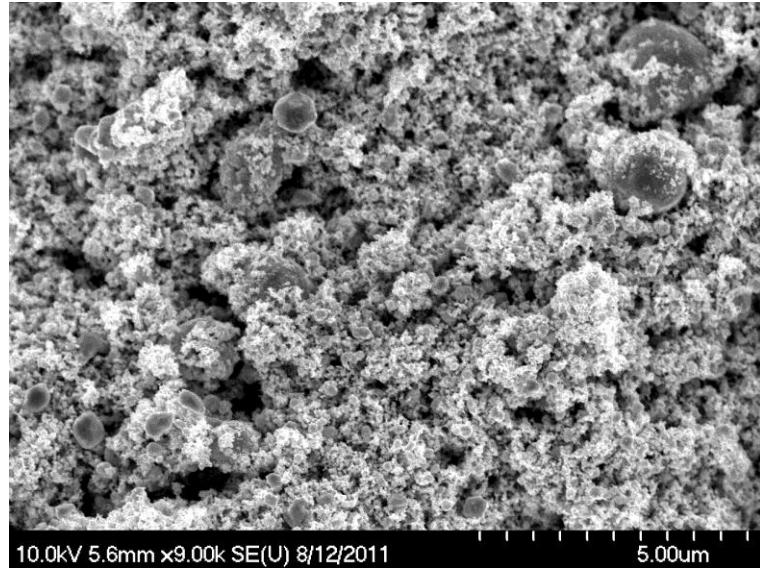


Figure 4-19 : Image MEB des nanoparticules après le cycle de chauffage de la figure 4-18 dans une atmosphère H_2/N_2

Les images MEB de la figure 4-20 proviennent d'un échantillon qui a subi à deux reprises le traitement thermique décrit précédemment. Malgré le fait que l'image à plus fort grossissement indique le frittage des nanoparticules, celles-ci demeurent petites et l'échantillon conserve son état fibreux.

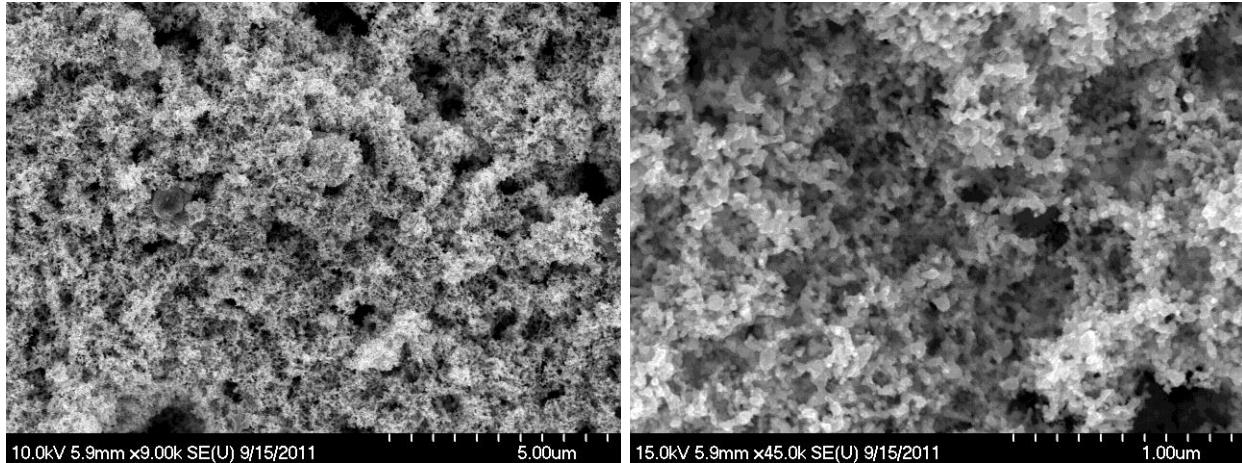


Figure 4-20 : Image MEB des nanoparticules après 2 cycles de chauffage consécutifs de la figure 4-18 dans une atmosphère H_2/N_2

Afin d'assurer une réduction la plus complète possible de l'oxyde et pour maximiser la fonte des nanoparticules, l'effet des durées et des températures des deux plateaux a également été étudié. La figure 4-21 montre que l'augmentation de la température du 2^e plateau à 450°C, en gardant les autres paramètres fixes, n'a pas impact significatif sur l'apparence des nanoparticules.

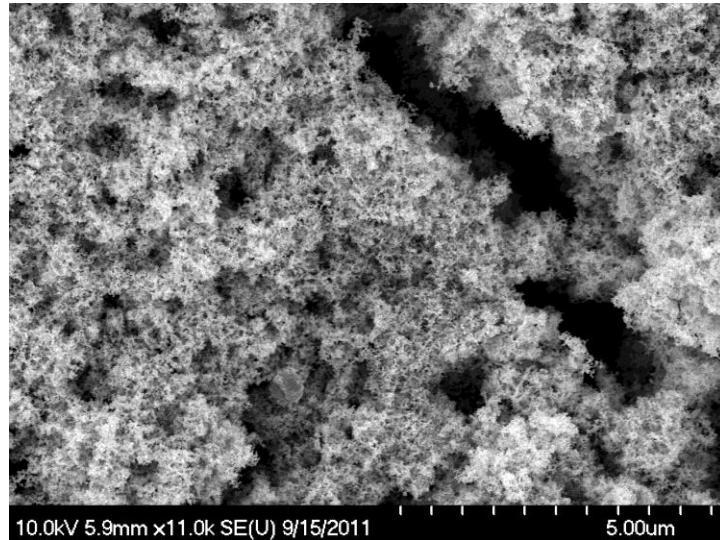


Figure 4-21 : Image MEB des nanoparticules après 1 cycle de chauffage de la figure 4-18 à une température maximale de 450 °C dans une atmosphère H₂/N₂

Lors des précédents recuits dans une atmosphère H₂/N₂, le temps qui était laissé pour la réduction de l'oxyde était de 5 minutes, ce qui est suffisant selon la littérature. Or, le matériau est ici sous forme de nanoparticules et non pas d'une couche mince. La réaction doit se faire tout autour des nanoparticules qui sont empilées les unes sur les autres ce qui pourrait augmenter le temps requis pour la réduction de l'oxyde. Afin de vérifier cette théorie, deux autres recuits ont été faits dans une atmosphère H₂/N₂. Le cycle de chauffage est resté de la même forme que celui présenté à la figure 4-18 à l'exception que la durée du premier plateau, à une température de 250°C, a été augmentée à 2 heures et 48 heures. La vitesse d'augmentation de la température a également été augmentée à 60 °C/min. Les résultats obtenus sont présentés aux figures 4-22 et 4-23.

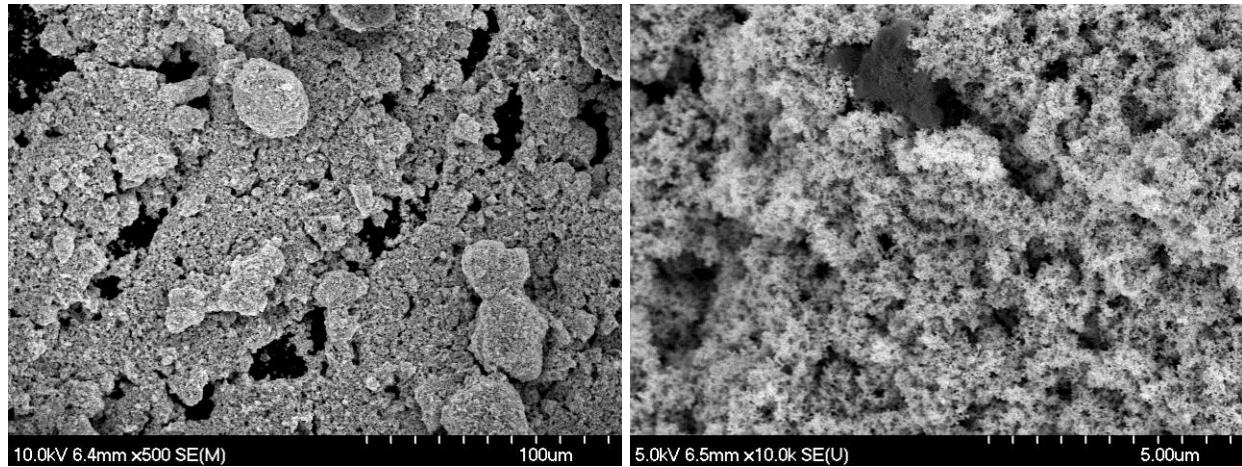


Figure 4-22 : Recuit 2 heures à 250 °C et 10 minutes 350 °C dans une atmosphère H₂/N₂

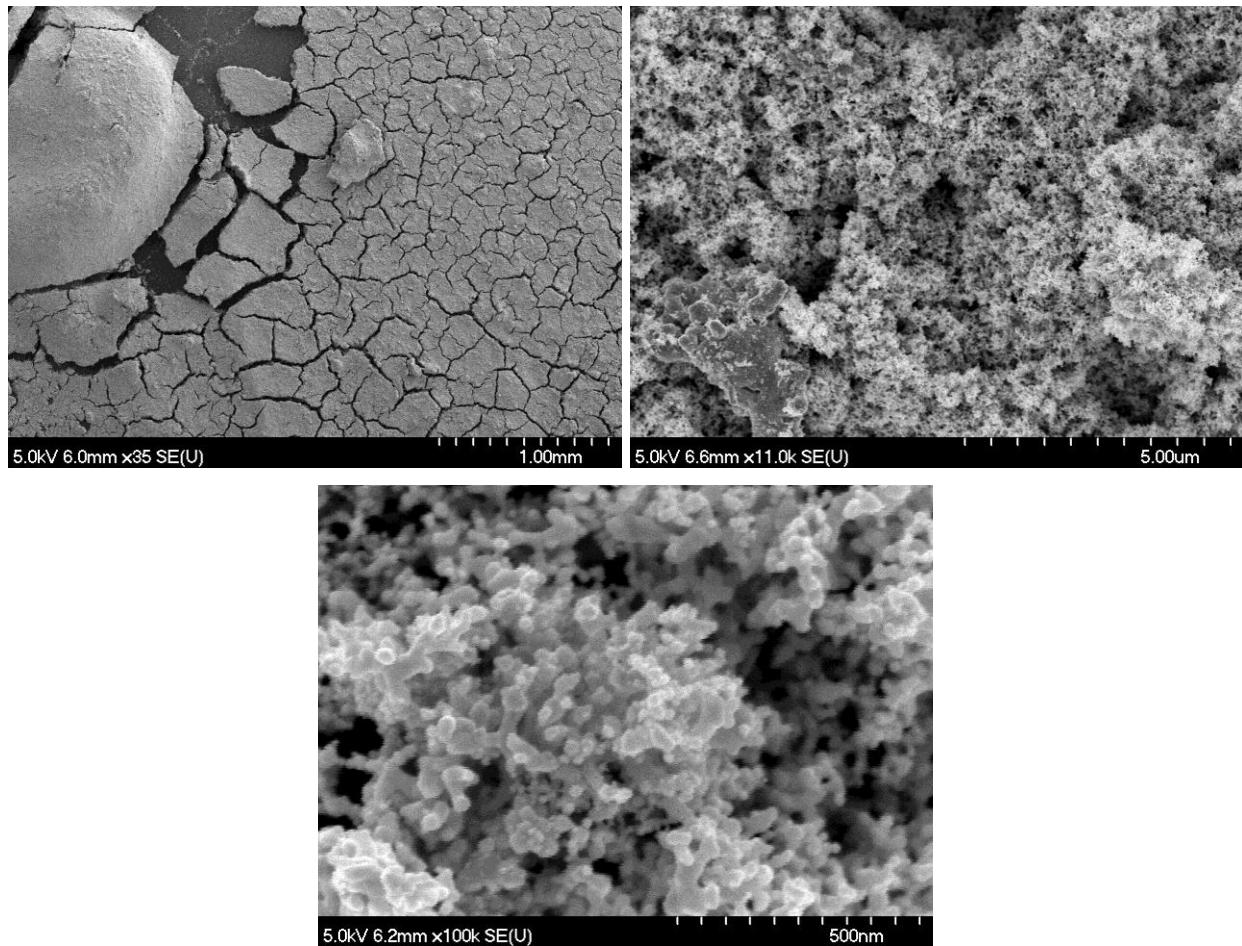


Figure 4-23 : Recuit 48 heures à 250 °C et 10 minutes 350 °C dans une atmosphère H₂/N₂

Les deux derniers recuits ne semblent pas avoir eu d'impacts majeurs sur la morphologie de l'alliage par rapport aux autres tentatives précédentes. Cependant, en regardant à plus fort grossissement (figure 4-23), les nanoparticules sont bien soudées les unes aux autres. L'apparence des particules suggère qu'il y ait eu du frittage sous l'effet d'un recuit prolongé. Il n'y a donc pas de signes flagrants que l'atmosphère réductrice puisse aider à faire fondre les nanoparticules ou à les faire coalescer. Le problème semble davantage provenir de la composition même des nanoparticules qui ne sont pas formées uniquement des phases Au_5Sn et AuSn , tel qu'il a été montré par les analyses de DRX et DSC.

4.3.4 Recuits à haute température

Des recuits à plus haute température ont été réalisés dans le but de faire fondre les nanoparticules. Les images MEB provenant d'un échantillon recuit à 600°C pendant 20 minutes sous atmosphère d'argon sont présentées à la figure 4-24.

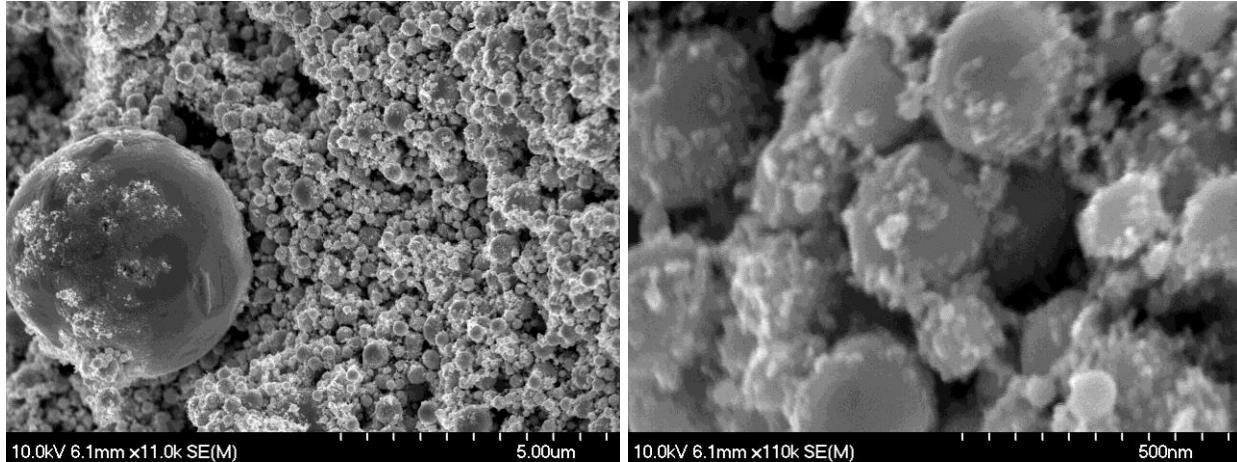


Figure 4-24 : Images MEB du matériau après un recuit de 20 minutes à 600 °C sous atmosphère d'argon

L'apparence du matériau est bien différente de celles des autres recuits. Il y a maintenant la présence de particules faisant quelques micromètres de diamètre et la majorité des particules font maintenant plus de 100 nanomètres de diamètre, ce qui est bien plus grand que les nanoparticules de départ. Les particules ont également de plus petites particules collées sur leur

surface ce qui est un signe de coalescence dans le matériau. Les plus petites particules vont se coller aux plus grosses et fusionner avec celles-ci pour former de plus grosses particules. Cependant, le matériau ne forme toujours pas une couche uniforme après ce recuit à 600 °C. Les images concordent tout de même avec ce qui a été préalablement observé en XRD puisque les pics de diffraction étaient plus étroits après un recuit à cette température. La taille des grains est plus grande due à la coalescence dans le matériau.

Finalement, un recuit à 1100 °C sous atmosphère d'argon a été effectué, ce qui correspond à une température supérieure à celle de fusion de l'or. La température a été élevée à une vitesse de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ et a été maintenue pendant 30 secondes. Le refroidissement de l'échantillon a par la suite été réalisé le plus rapidement possible, car certaines des pièces du four sont sensibles à des températures aussi élevées. Les images MEB de l'échantillon recuit, présentées à la figure 4-25, montrent que la surface de silicium est recouverte de matériau qui a l'apparence d'une couche de fibres sur laquelle il y a la présence de particules de différentes grosseurs, certaines allant jusqu'à plusieurs micromètres. La surface de ces particules comporte également une multitude de petites fibres, ce qui est bien différent de l'aspect des particules qui ont été obtenues avec un recuit à 600°C.

Le recuit à haute température a formé des billes d'alliage plutôt qu'une couche mince d'alliage Au-Sn. Cela peut s'expliquer par le fait que l'alliage ne mouille pas la surface. Les tensions de surface forcent le matériau à former des billes sur le substrat de silicium.

Pour ce qui est des fibres, elles s'apparentent à des nanofils formés par une technique solide-liquide-solide (SLS) [25]. Cette méthode de croissance consiste à faire le dépôt d'un métal sur une surface de silicium et à chauffer à une température suffisamment élevée pour qu'il y ait la formation de gouttelettes d'alliage métal-silicium. Par la suite, des atomes de silicium vont diffuser du substrat aux gouttelettes jusqu'à ce qu'il y ait saturation en silicium dans le matériau. Le silicium va alors précipiter à la surface et former des nanofils. J. H. Lee and R. E. Geer [25] ont fait la croissance de nanofils à l'aide de cette technique en déposant de l'or sur une surface de silicium et en effectuant par la suite un recuit à 1000 °C. Les résultats qu'ils ont obtenus sont présentés à la figure 4-26 et correspondent à ce qui a été réalisé avec l'alliage or-étain.

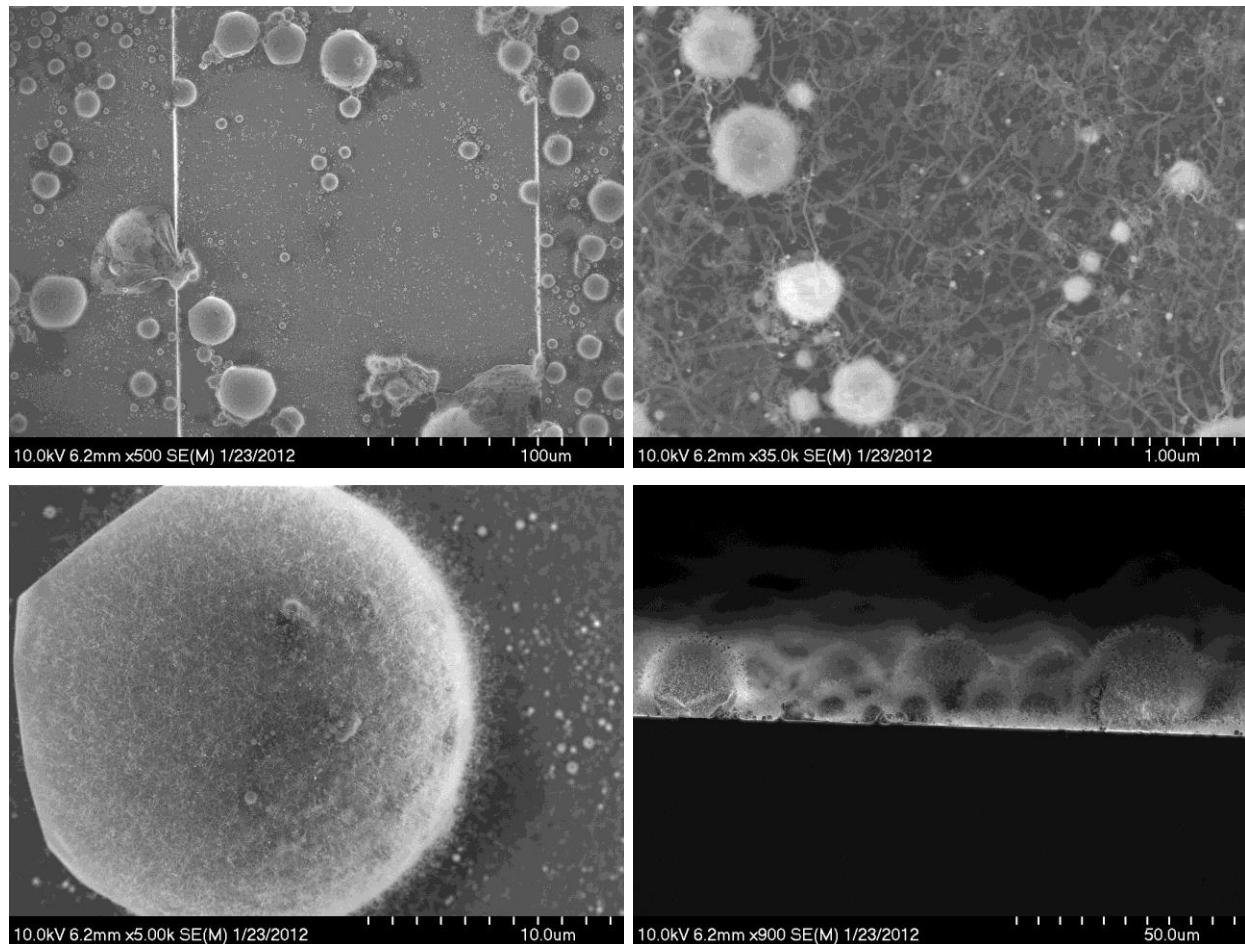


Figure 4-25 : Images MEB des nanoparticules d'alliage eutectique Au-Sn après un recuit à 1100 °C dans une atmosphère d'argon

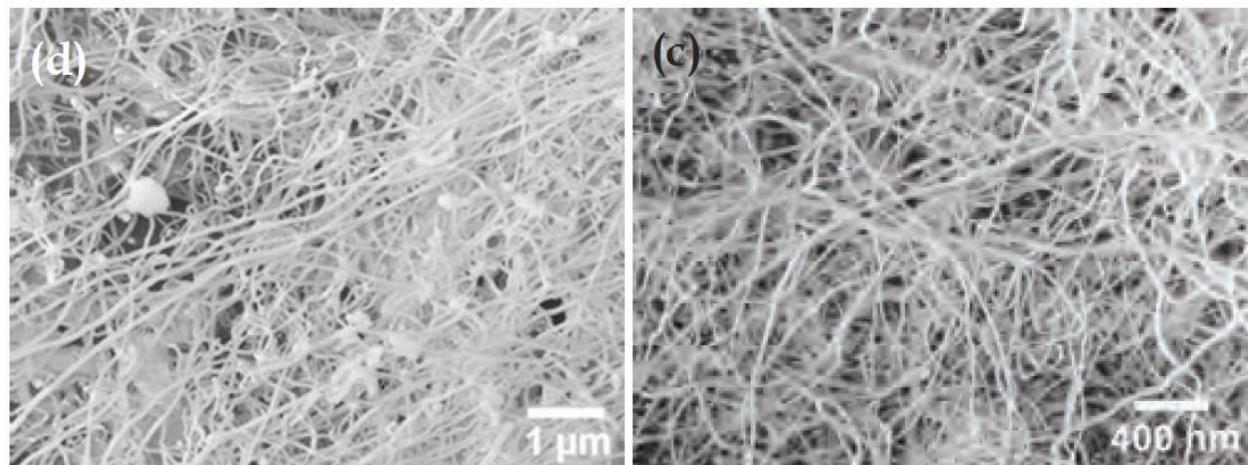


Figure 4-26 : Nanofils de silicium fabriqués SLS [25]

4.4 Fonte des microparticules

Afin d'avoir un comparatif sur les différents résultats obtenus précédemment, des mesures ont été faites sur des particules de plus grande dimension. La taille de ces dernières est en moyenne de 45 micromètres de diamètre et elles ont été fabriquées par *AIM Solder* à l'aide d'une méthode de disque tournant (voir section 3.7.2).

Une analyse DSC a été effectuée en premier lieu afin de vérifier le point de fusion et de déterminer l'enthalpie pour ce changement de phase. Puisque ces particules sont beaucoup plus grosses, les valeurs obtenues seront considérées comme étant celles du matériau massif. En comparant l'enthalpie avec celle obtenue pour les nanoparticules, il sera alors possible de déterminer la proportion du matériau sous forme de nanoparticules ne possédant pas la composition de l'eutectique, c'est-à-dire 20% massique étain et 80% massique or.

La mesure DSC a été faite en modulée afin d'obtenir l'enthalpie du pic de fusion de la courbe réversible. Cette valeur est plus facilement comparable avec le résultat obtenu pour les nanoparticules puisqu'il y avait présence de plusieurs phénomènes non-réversibles lors des mesures. Les mesures ont été effectuées avec une oscillation de 0,159 °C d'amplitude et une période de 60 seconde à une vitesse moyenne de 1 °C/min. La température maximale atteinte est de 350 °C et elle a été maintenue pendant 30 minutes entre chaque montée et descente de température. Les figures 4-27 et 4-28 montrent respectivement le premier et le deuxième cycle de la mesure DSC effectuée sur un échantillon de 10,96 grammes de microparticules. Elles permettent d'observer des pics de changement de phase de l'état solide à l'état liquide à une température de 280 °C, en accord avec la température de fusion de l'eutectique à 20% massique d'étain indiqué sur le diagramme d'équilibre. Aucun autre pic endothermique n'est présent pour ces mesures de DSC modulée.

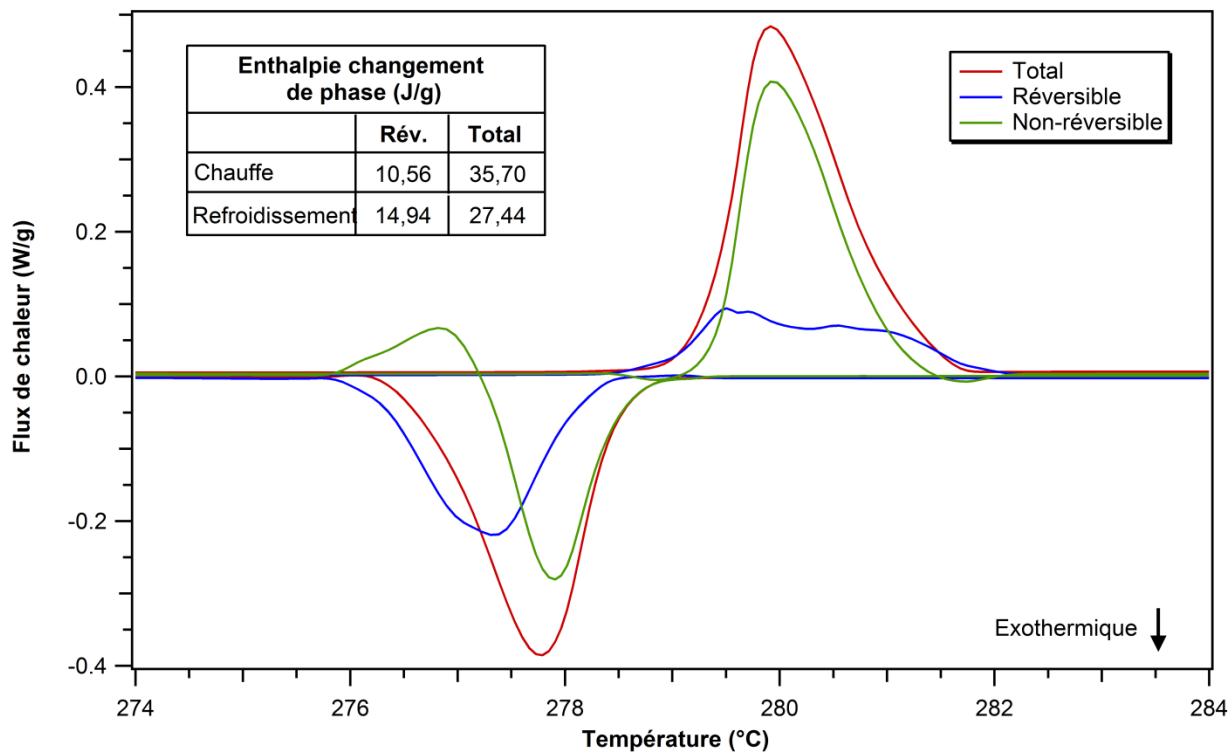


Figure 4-27 : Analyse DSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 1^{er} cycle

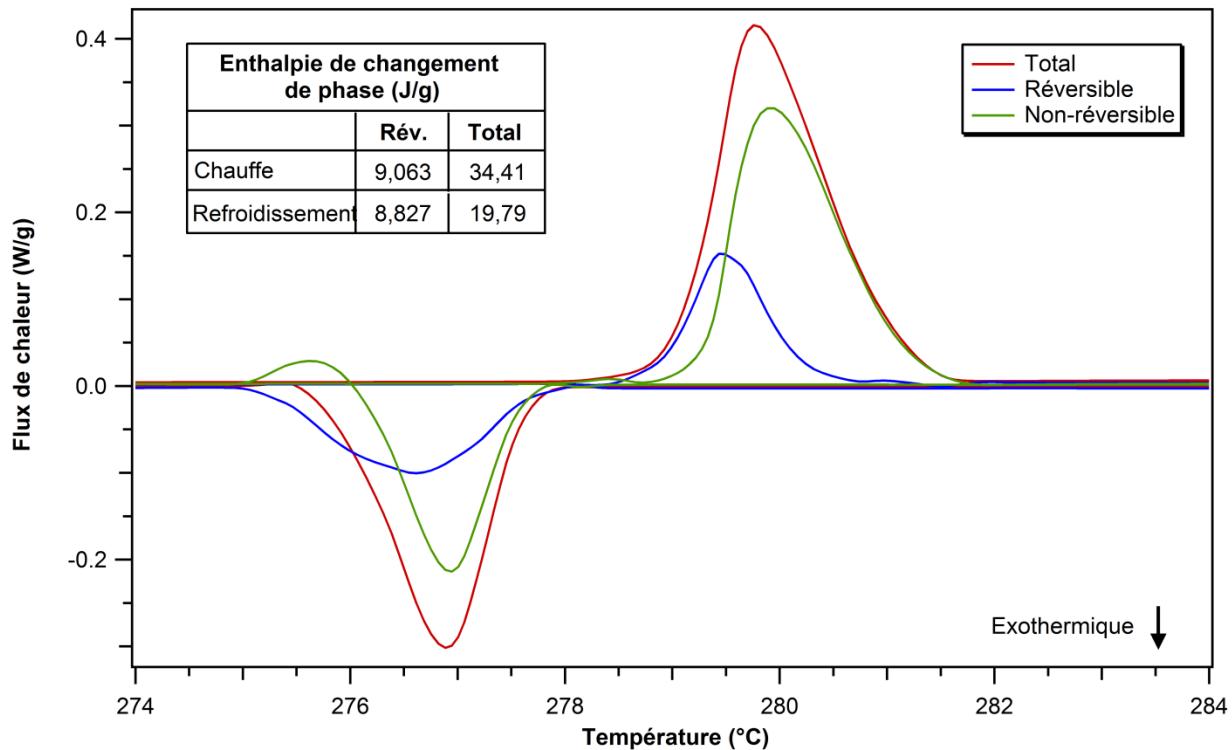


Figure 4-28 : Analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 2^e cycle

Lors du refroidissement, les résultats montrent que le matériau passe de la phase liquide à la phase solide en une seule étape contrairement à ce qui a été observé pour les nanoparticules. Le pic exothermique débute à un peu plus de 278 °C et se termine à 275 °C. Cependant, la valeur réversible de l'enthalpie de fusion n'est pas identique à celle de l'enthalpie de solidification, contrairement à ce qui est attendu, et ce sur les courbes totales et réversibles des deux figures. Cette différence peut être expliquée par le fait que le matériau n'a pas une composition uniforme au départ et que de la diffusion a eu lieu à plus haute température dans l'échantillon pour l'uniformiser à la composition eutectique. Cependant, une grande différence est perçue entre la solidification du premier cycle et la fusion du deuxième cycle, ce qui ne devrait pas être le cas théoriquement.

Afin de vérifier la reproductibilité de ces résultats, une nouvelle mesure a été effectuée sur un autre échantillon des mêmes microparticules. Le tout a été fait avec les mêmes paramètres expérimentaux pour une meilleure comparaison sur un échantillon de 10,1 grammes et les résultats sont présentés aux figures 4-29, 4-30 et 4-31.

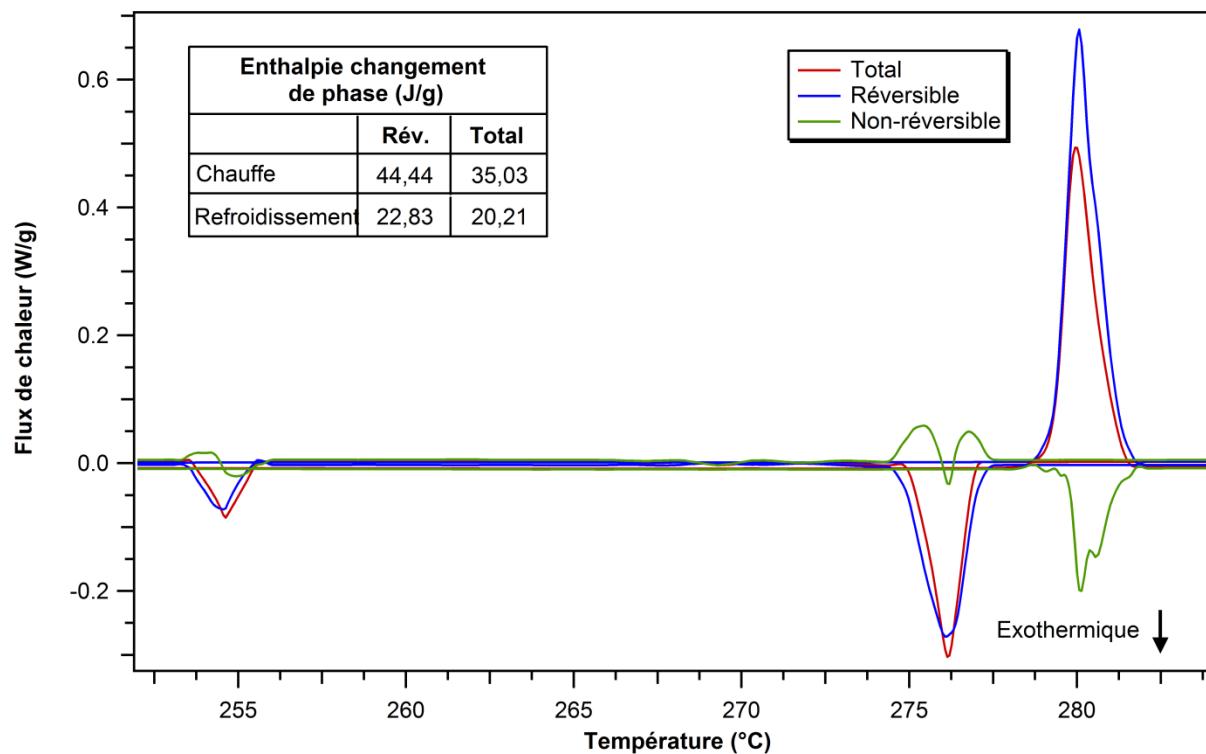


Figure 4-29 : Deuxième analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 1^{er} cycle

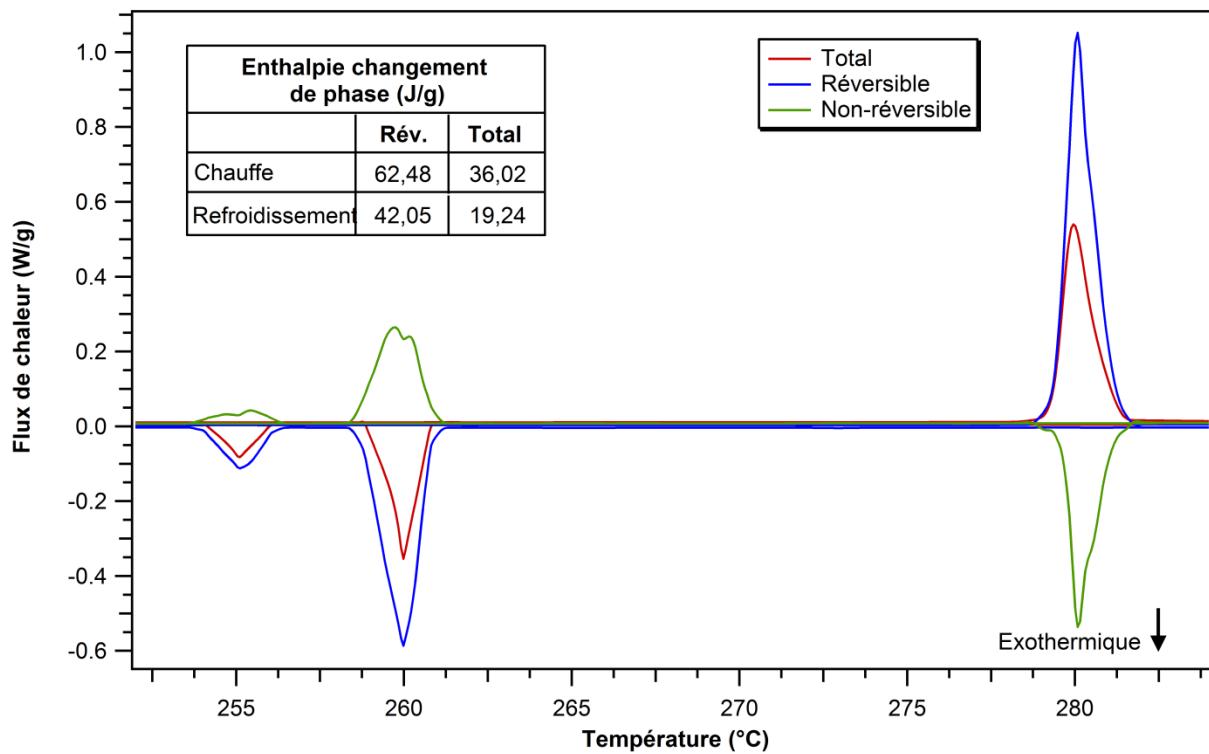


Figure 4-30 : Deuxième analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 2^e cycle

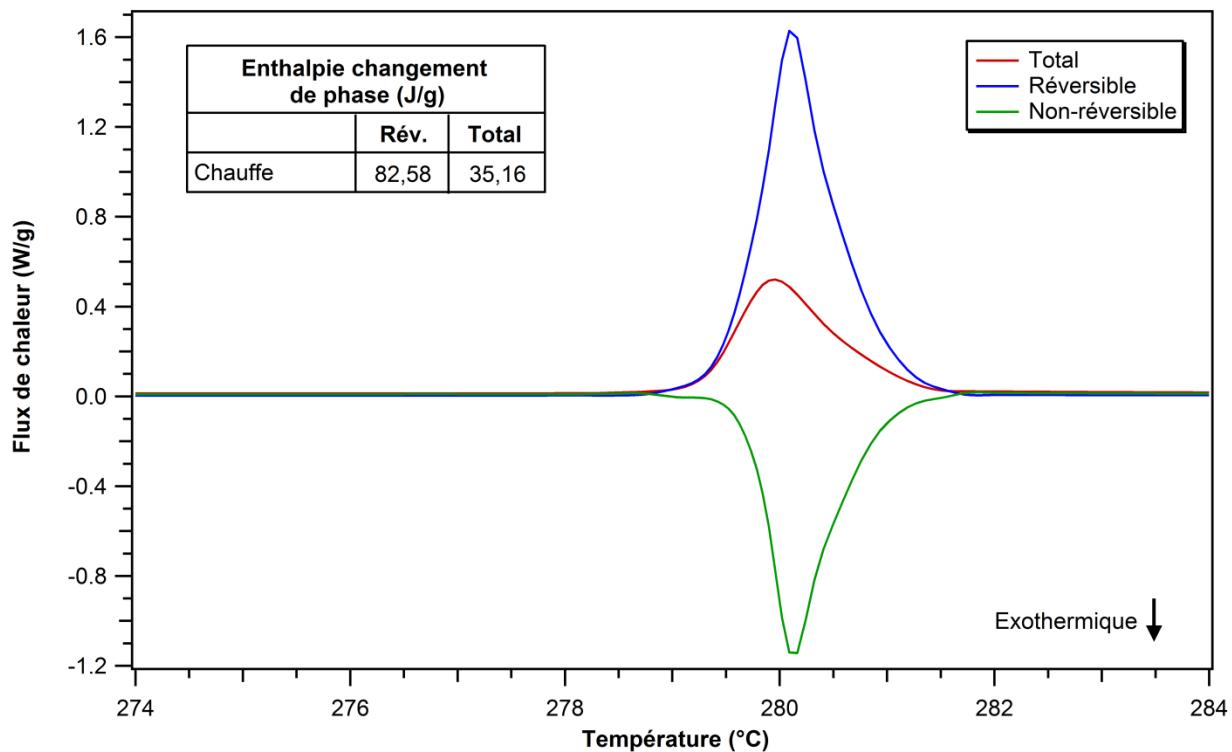


Figure 4-31 : Deuxième analyse MDSC des particules microscopiques d'alliage or-étain 3^e chauffe

La deuxième analyse donne des résultats très différents de la première malgré qu'elle ait été faite avec les mêmes conditions d'opération. Premièrement, le pic de fusion de la courbe réversible est plus grand que celui de la courbe totale et augmente au cours des trois cycles. Les mesures ne sont donc pas répétables pour la partie réversible, contrairement à ce qui est attendu, ce qui ne permet pas tirer des conclusions à partir de ces données.

Aussi, le pic exothermique majeur de solidification du matériau n'apparaît pas à la même température pour les deux premiers cycles. Dans le premier, le pic se trouve à une température de 276 °C tandis qu'il se trouve à une température de 260 °C lors du deuxième cycle. Cette différence de température de solidification n'a pas été perçue lors de la première prise de mesures.

En ce qui concerne les courbes du flux de chaleur total, elles présentent une enthalpie de fusion de l'eutectique semblable pour les deux analyses et pour tous les essais. La moyenne des cinq est de 35,26 J/g ce qui est approximativement 11,5 fois plus élevé que ce qui a été mesuré lors du deuxième cycle (3,054 J/g) sur les nanoparticules provenant de *SDC* (la comparaison ne peut pas être faite avec le premier cycle, car la ligne de base n'est pas droite). Cela montre donc qu'une grande proportion des nanoparticules, c'est-à-dire plus de 90%, n'a pas la composition de l'eutectique désiré. La compagnie *AIM Solder* affirme avoir déjà fait dans le passé des mesures DSC sur ce type de particules et avoir obtenu une valeur de 36,29 J/g pour l'enthalpie. *Tan et al.* [2] obtiennent pour leur part une enthalpie de 28,77 J/g et ce pour la même vitesse d'augmentation de la température.

La raison pour laquelle la séparation des phénomènes réversibles et non-réversible n'est pas bonne est probablement dû au fait que l'appareil utilisé ne peut pas gérer des flux de chaleur trop élevés lors de prises de mesures en modulée. Afin d'éliminer ce problème, il aurait fallu faire les mesures avec une plus petite quantité de matériau (1 à 3 grammes). Il aurait également été préférable d'utiliser de l'hélium et non de l'azote à l'intérieur de la chambre. Ce gaz offre un meilleur transfert thermique et est donc plus adéquat pour une mesure de DSC modulée. C'est d'ailleurs ce que recommande la compagnie *TA Instruments*.

Par la suite, un recuit a été fait sur ces microparticules dans le four présenté précédemment. Dans une atmosphère H₂/N₂, la température a été élevée à 320 °C à une vitesse de 50 °C/min et a été maintenue pendant 2 minutes. Des images MEB du résultat sont présentées à la

figure 4-32 et montrent que des billes de plusieurs centaines de micromètres ont été créées. Cependant le matériau n'a pas fusionné entièrement ensemble ce qui peut s'expliquer par le fait que ce dernier ne mouille pas très bien la surface de silicium. Les microparticules restent donc sous forme sphérique ce qui ne permet pas d'avoir une coalescence complète de la part de toutes les particules. Celles-ci sont tout de même bien liées les unes aux autres comme le montre la figure 4-32.

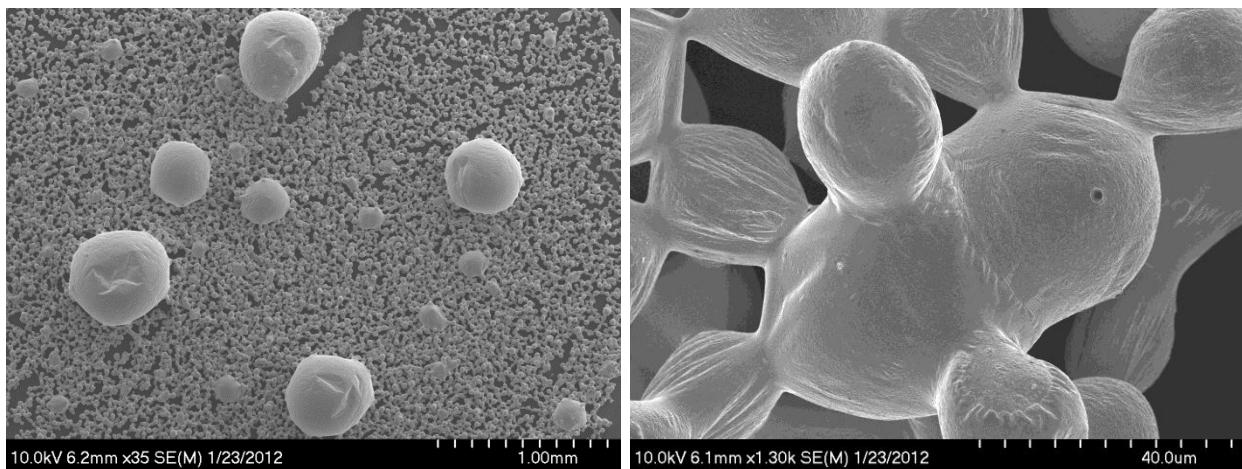


Figure 4-32 : Images MEB des microparticules après avoir été chauffées à 320 °C pendant 2 minutes dans une atmosphère de H₂/N₂

Finalement, un autre recuit a été effectué sur ces microparticules, mais cette fois-ci elles étaient dans une pâte de soudure provenant de la compagnie *AIM Solder*. Il y avait donc présence de « flux » pour enlever l'oxydation sur les particules et sur la surface de silicium. Le « flux » favorise également la formation d'une bille de soudure formée de toutes les microparticules.

Pour le recuit, une petite quantité de pâte a été déposée sur un morceau de silicium. Le tout a été chauffé dans le même four que celui utilisé précédemment selon un cycle de chauffage semblable à celui de la figure 4-18. Le premier plateau se situait à une température de 150 °C pour une durée de 20 secondes afin d'activer le flux et le deuxième à une température de 320 °C pour une durée de 2 minutes. Le tout s'est fait sous une atmosphère d'argon. Cela a eu l'effet recherché pour une pâte de soudure, c'est-à-dire la formation d'une seule grosse bille d'alliage métallique tel que présenté à la figure 4-33. La bille sur cette image a un diamètre approximatif de 1,5 mm.

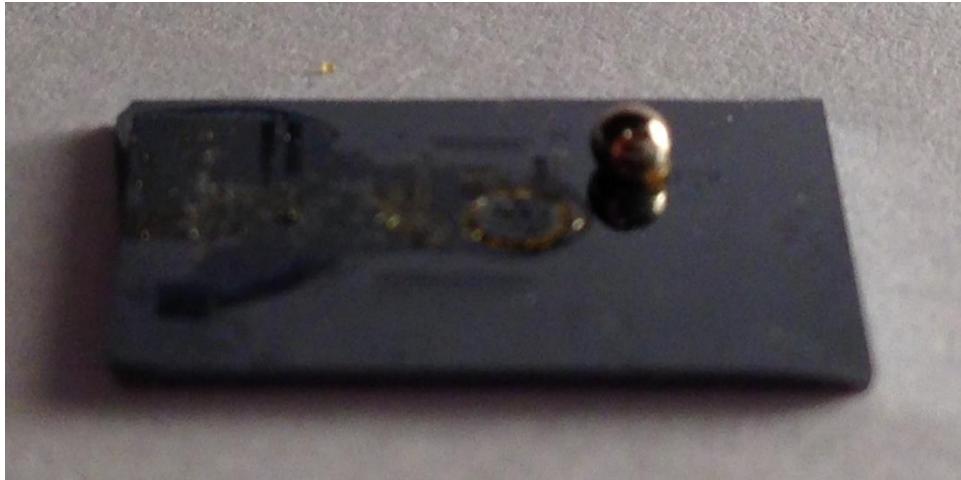


Figure 4-33 : Bille formée par la pâte de soudure AuSn

Les nanoparticules fournies par *SDC Materials* n'ont pas la bonne composition. Elles ont un surplus d'or et ne renferment pas uniquement les phases AuSn et Au₅Sn. Il a tout de même été possible de les disperser dans de l'isopropanol avec l'aide du surfactant PVP. Cependant, les nanoparticules ne fondent pas. Même à une température de 600°C, ce qui est plus du double du point de fusion de l'eutectique, les pics de diffraction sont toujours présents. Cela veut donc dire qu'il reste des phases cristallines et que le matériau n'est pas entièrement en phase liquide. Ce résultat a également été confirmé par la faible enthalpie de fusion obtenue par les analyses DSC ainsi que par l'aspect visuel suite aux différents recuits dans des atmosphères variées. Pour ce qui est des microparticules, il a été possible de les faire fusionner à la bonne température avec une enthalpie de fusion beaucoup plus près de ce qui est présent dans la littérature.

CHAPITRE 5 DISCUSSION

Les résultats présentés dans le chapitre précédent montrent qu'il est possible d'obtenir une suspension de nanoparticules 80Au20Sn dans l'isopropanol avec l'aide d'un surfactant. Cependant, aucun des essais de fonte n'a permis d'obtenir un matériau homogène suite à un cycle thermique. Dans le présent chapitre, il sera question des défis associés à la préparation d'une suspension stable de nanoparticules ainsi que de l'impact de la taille et de la méthode de fabrication de celles-ci sur leur fonte.

5.1 Suspension des nanoparticules

La technique de fabrication des nanoparticules utilisées par *SDC Material* d'envoyer 80% d'or et 20% d'étain sous forme de microparticules dans un plasma. Puisqu'il n'y avait pas d'additifs empêchant les particules de se lier les unes aux autres, elles ont formées des agrégats. Cela fait en sorte d'augmenter l'effet de la force gravitationnelle par rapport au mouvement Brownien lorsque ces particules sont mises en solution. La préparation d'une suspension des nanoparticules ne fut donc pas une tâche simple. Trois techniques ont été étudiées dans le but d'obtenir une homogène soient les charger, les fonctionnaliser et utiliser un surfactant.

Les deux premières techniques n'ont pas permis d'obtenir une solution stable sur un longue période de temps. Cela n'est cependant pas surprenant car selon la littérature, le fait de seulement charger ou d'utiliser un thiol sans y attacher une chaîne de polymère permet de suspendre que de petites nanoparticules, de l'ordre de 10 nm ou moins. Sans compter le fait qu'elles sont agglomérées, la taille moyenne des nanoparticules utilisées est approximativement de 30nm et certaines atteignent 50 nm. Ces deux avenues de dispersion sont donc à oublier dans le cas présent.

La meilleure méthode pour la suspension des nanoparticules est l'utilisation d'un surfactant. C'est d'ailleurs ce qui est généralement utilisé dans la littérature pour ce type et cette taille de nanoparticules. Cela permet non seulement d'avoir une bonne stabilité sur une longue période de temps mais également une forte concentration de nanoparticules en solution. Le surfactant ayant donné les meilleurs résultats au cours du projet, c'est-à-dire une suspension stable sur plusieurs mois selon ce qui a été observé visuellement sur les échantillons, est le PVP.

Cependant, ce polymère ne pourrait pas être complètement éliminé pour un procédé de fabrication dont la température ne dépasse pas 300 °C, comme c'est le cas dans le procédé de remplissage des vias envisagé. Le surfactant PVP restant dans les TSV pour un procédé *via-last* va donc affecter la conductivité des vias. Cela a été observé, entre autres, par H. Lee et al. [14] en frittant des nanoparticules d'argent enrobées de PVP. Après un recuit de 3 minutes à une température de 250°C, la résistivité obtenue est de $1,6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ comparativement à $1,51 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ pour l'argent massif, ce qui représente une augmentation approximative d'un facteur 10. Une telle augmentation pour l'alliage eutectique AuSn permettrait tout de même de garder une résistivité acceptable pour les TSV.

5.2 Fonte de l'alliage 80Au20Sn

Tout au long du projet, plusieurs tentatives ont été effectuées dans le but de faire fondre les nanoparticules d'alliage eutectique 80Au20Sn fabriquées par *SDC Materials*. Même si cette tâche s'annonçait à priori fort simple, aucune des tentatives de fusion des particules n'a permis d'obtenir un matériau uniforme.

Les mesures faites à la section 4.1 montrent premièrement que les nanoparticules n'ont pas la composition eutectique désirée. Il y a au moins la présence des phases AuSn_2 et AuSn_4 qui ne font pas partie de l'eutectique. Cela n'est pas surprenant, à fortiori, vu la technique utilisée pour fabriquer les nanoparticules. Des microparticules d'or et d'étain, dont les quantités respectives correspondent au matériau eutectique, sont envoyées dans un plasma et la solidification rapide créer les nanoparticules. Cette technique est donc aléatoire et donnera la composition voulue sur la moyenne des particules et non pour chacune d'entre elles.

Aussi, l'analyse ICP-MS révèle que le rapport atomique Au/Sn est plus élevé dans les nanoparticules (2,71) que la valeur théorique de l'eutectique (2,45) selon le diagramme d'équilibre (figure 2-1). La température de fusion d'un matériau massif ayant cette composition serait d'approximativement 350 °C, ce qui est bien supérieure aux 280 °C de l'eutectique. En sachant que le matériau utilisé est sous forme de nanoparticules de compositions diverses et qu'il y a la présence de phases riches en étain, ce surplus d'or implique donc qu'il y a des composés

très riches en or dans le matériau fourni par *SDC Materials*. Il est alors normal de ne pas avoir pu faire fondre toutes les nanoparticules à une température légèrement supérieure à la température de fusion de l'eutectique. D'ailleurs, les analyses DRX ont révélées qu'il y a la présence d'or non liée à l'étain dont la température de fusion est supérieure à 1000 °C.

La mauvaise composition des nanoparticules est un des facteurs qui n'a pas permis de les fusionner à la température désirée. La technique de fabrication par plasma chaud ne semble pas appropriée pour obtenir des nanoparticules d'une composition aussi précise que celle de l'eutectique 80Au20Sn. La synthèse chimique ou la fabrication de nanoparticules de type « core-shell » pourraient être des méthodes permettant d'avoir un meilleur contrôle sur la composition et la taille des particules.

Les analyses MDSC sur les nanoparticules (figures 4-15 et 4-16) indiquent que les phases riches en étain ne sont plus présentes lors du deuxième cycle de température. Cela impliquerait qu'il y a eu diffusion d'or dans ces phases pour créer AuSn et/ou Au₅Sn. Dans le but d'exploiter ce phénomène, un recuit sous atmosphère réductrice a été fait selon le cycle de chauffage de la figure 4-18 mais cette fois-ci le deuxième plateau se trouvait à 450 °C. Tous les autres paramètres ont été gardés identiques aux recuits précédents sous atmosphère réductrice. Comme il est possible de le voir sur le diagramme d'équilibre (figure 2-1), au-dessus de cette température la phase AuSn devrait être entièrement liquide ce qui pourrait augmenter la diffusion de l'or dans le reste du matériau et ainsi obtenir un matériau plus homogène. Cela aiderait donc à la coalescence des nanoparticules entre elles. Cependant, le résultat (figure 4-21) ne fut pas concluant. Le matériau a toujours l'apparence des nanoparticules n'ayant pas été chauffées.

Le fait que les nanoparticules ne fusionnent pas à la bonne température n'est pas dû uniquement à leur composition inadéquate, mais plutôt à la taille de celles-ci. En effet, les particules semblent être trop petites pour que les deux phases de l'eutectique soient présentes dans les bonnes proportions, c'est-à-dire 56% Au₅Sn et 44% AuSn (voir section 2.1). Dans sa thèse de doctorat, Ho Geon Song [26] observe la microstructure des soudures de composition 80Au20Sn sur des couches de Cu et de Cu/Ni/Au. Il montre dans ses expériences que la microstructure de cet alliage est très grosse et affirme qu'à des dimensions de quelques dixièmes de micromètres, la microstructure n'est pas la même que celle du massif.

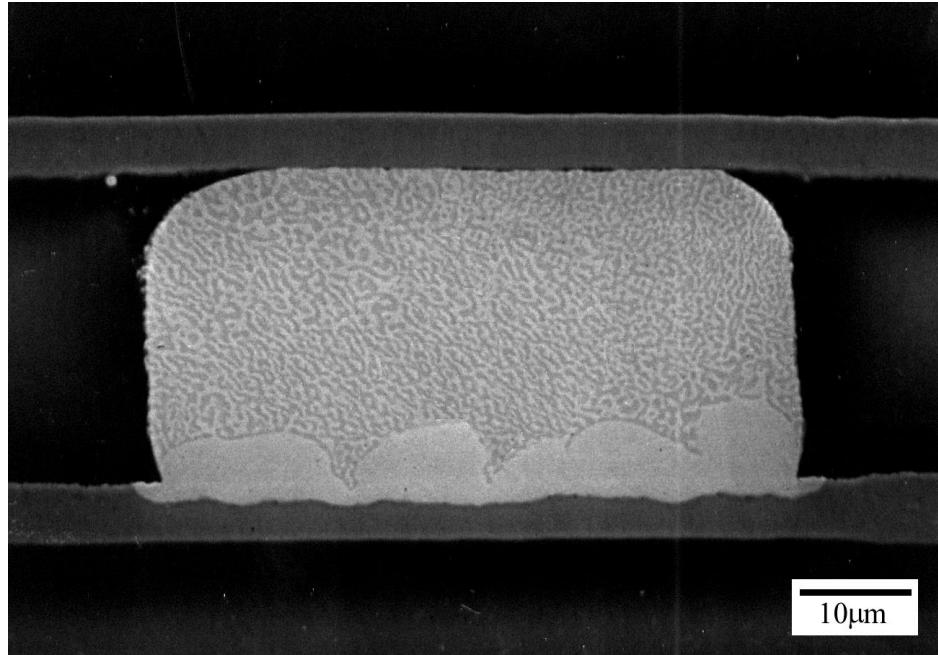


Figure 5-1 : Joint de soudure de composition eutectique 80Au20Sn sur une couche de cuivre présentant les phases Au_5Sn (clair) et AuSn (sombre) [26]

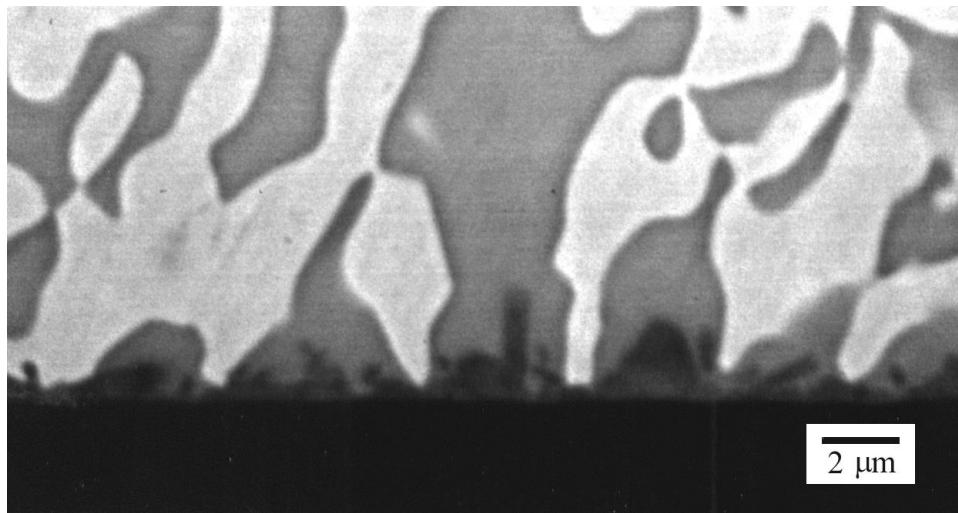


Figure 5-2 : Bille de soudure de composition eutectique 80Au20Sn sur une couche Au/Ni/Cu présentant les phases Au_5Sn (clair) et AuSn (sombre) [26]

Sur les figures 5-1 et 5-2, les régions claires sont la phase ζ' (Au_5Sn) tandis que les sombres sont la phase δ (AuSn). Les nanoparticules fournies par SDC Materials sont beaucoup plus petites que les phases présentent sur ces figures. La structure des nanoparticules n'est probablement pas celle de l'eutectique et donc elles ne fondent pas à une température de 280 °C.

X. Meng Chen et al. [27] ont également des résultats qui vont dans le même sens. Dans leur cas, ils utilisent l'alliage eutectique de gallium et 25% massique d'indium dont la température de fusion est de 15,5 °C. Ils ont fabriqué des particules de différentes tailles dispersées dans du PMMA et ont fait des mesures de DSC sur celles-ci et sur le matériau massif (figure 5-3). Le pic de fusion est présent à la bonne température pour le matériau massif. Pour les particules, ce pic devient de moins en moins important et fini par ne plus être présent pour une taille de 0,52 µm et moins. Il y a également l'apparition de pics à plus basse température que les auteurs attribuent à des phases métastables. Cela montre qu'une diminution de la taille des particules provoque la disparition du pic de l'eutectique. Il n'est donc pas possible de faire fondre des particules à la température de l'eutectique si leur taille est trop petite.

Il n'est alors pas surprenant que les mesures de MDSC présentées à la section 4.3.2 aient donné des enthalpies de fusion beaucoup plus faibles que ce qui est répertorié dans la littérature et également plus faibles que les mesures faites sur les microparticules. Le problème de fusion des nanoparticules rencontré lors de ce projet de maîtrise semble donc être plus une question de taille que de composition liée à la technique de fabrication de celles-ci.

Aussi, l'eutectique 80Au20Sn est composé de deux phases stœchiométriques. Il ne faut donc pas seulement que les nanoparticules aient la bonne quantité d'or et d'étain mais également que les deux composés forment les phases Au₅Sn et AuSn dans les bonnes proportions. En sachant que des particules de plusieurs centaines de nanomètre d'un eutectique simple, tel que 75Ga25In, n'ont pas la bonne composition selon des analyses DSC, il va de soi que l'obtention de nanoparticules 80Au20Sn sera d'autant plus difficile. Leur taille étant encore plus petite, il est alors peu probable qu'elles soient constituées des bonnes phases de l'eutectique et ce dans les bonnes proportions.

Tout porte à croire qu'il n'est pas possible de faire fusionner des nanoparticules d'alliage eutectique 80Au20Sn. La taille et la méthode de fabrication des particules sont les deux causes qui expliquent que le matériau ne fond pas. Pour utiliser ce matériau, la taille des particules devrait plutôt faire plusieurs micromètres. Cependant, cela limiterait dimension des vias pouvant être remplis.

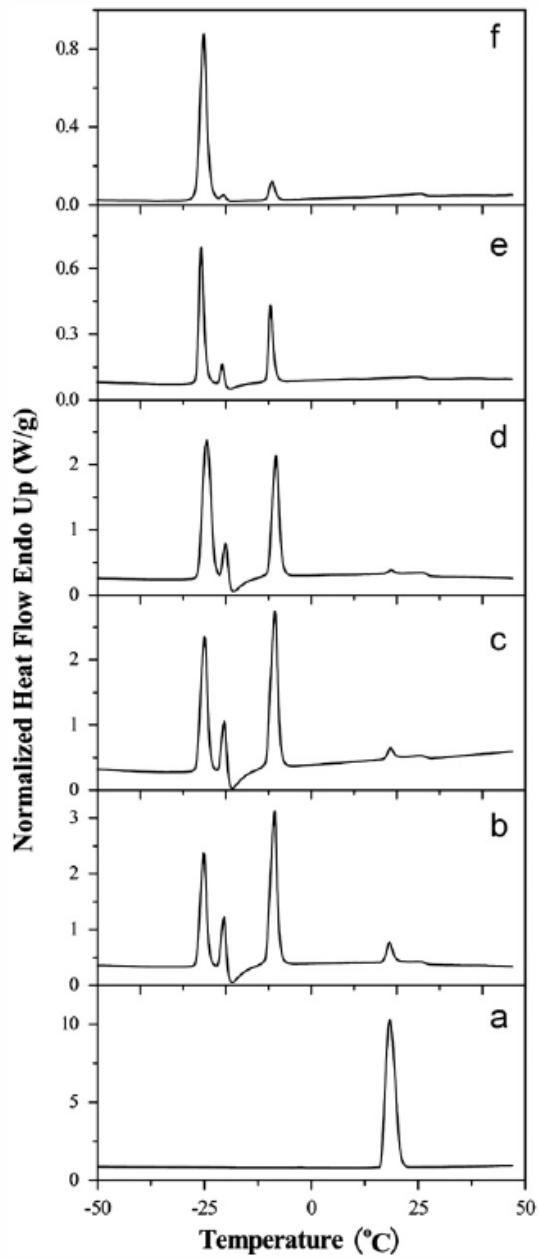


Figure 5-3 : Courbes de chauffe de DSC à $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de l'eutectique Ga-25In pour (a) le massif et des particules dont la taille moyenne est approximativement (b) $0,88 \mu\text{m}$, (c) $0,73 \mu\text{m}$, (d) $0,58 \mu\text{m}$, (e) $0,52 \mu\text{m}$ et (f) $0,43 \mu\text{m}$ [27]

CHAPITRE 6 CONCLUSION

Les objectifs ce projet de maîtrise étaient de déterminer la meilleure façon de suspendre les nanoparticules de composition eutectique 80Au20Sn dans un solvant et d'analyser le comportement de ces nanoparticules lors d'un traitement thermique. Cela permettrait d'avoir une solution de nanoparticules pouvant être utilisée pour remplissage des trous d'interconnections dans un procédé de microfabrication *via-last*.

Des nanoparticules d'alliage or-étain, fabriquées par une technique de plasma chaud, ont été fournies par la compagnie *SDC Materials*. Les premières analyses ont permis de déterminer que la composition des particules n'était pas celle demandée, c'est-à-dire l'eutectique à 80% massique d'or et 20% massique d'étain. La proportion d'or était plus élevée et il y avait des phases non désirées telles que AuSn_2 et AuSn_4 . Les nanoparticules ayant un diamètre approximatif de quelques nanomètres jusqu'à 50nm étaient également très agglomérées.

Il a été démontré que la suspension des nanoparticules ne pouvait être possible qu'en utilisant un surfactant. La dimension et l'agglomération de ces dernières ne permettaient pas d'obtenir une solution homogène seulement en les chargeant ou en fonctionnalisant leur surface. Avec le surfactant PVP, la mixture de nanoparticules dans l'isopropanol obtenue s'est avérée stable sur une période de temps d'au moins plusieurs mois. La mise en suspension des nanoparticules avec un surfactant était l'avenue la moins désirée car cela ajoute un polymère dans les vias qu'il n'est pas possible d'éliminer à basse température. Cependant, selon la littérature, une résistivité acceptable devrait tout de même être possible lorsque le tout sera fusionné dans les vias.

La fusion des nanoparticules en un matériau homogène n'a pas pu être réalisée. Plusieurs options ont été employées telles que l'utilisation d'un gaz réducteur et des cycles thermiques à des températures bien supérieures à la température de fusion de l'alliage. Les analyses ICP-MS ont permis de voir qu'il y avait plus d'or que prévu dans les particules. En regardant le diagramme d'équilibre, une augmentation d'or signifie une augmentation rapide de la température de fusion. Les mesures de DRX ont également montrées qu'il y avait toujours des phases cristallines à 600°C. Aussi, les analyses DSC ont révélé que l'enthalpie de fusion des nanoparticules était 11,5 fois moins élevée que la mesure faite sur les microparticules. Tout cela

permet de dire que les nanoparticules ne sont pas formées de l'alliage eutectique 80Au20Sn tel que désiré.

Le fait que les nanoparticules ne fondent pas peut être expliqué de deux façons. Premièrement, la méthode de fabrication par plasma chaud ne permet pas d'obtenir une composition uniforme et exacte pour toutes les nanoparticules. D'ailleurs, les analyses DRX ont révélé qu'il y avait les phases AuSn_2 et AuSn_4 qui ne font pas partie de la composition eutectique selon le diagramme d'équilibre. Deuxièmement, les particules sont vraisemblablement trop petites pour pouvoir être formées des deux phases (AuSn et Au_5Sn) dans les bonnes proportions de l'eutectique. Cela est également confirmé par des analyses DSC sur d'autres matériaux dans la littérature.

L'idée de remplir des trous d'interconnections à l'aide de nanoparticules ne devrait pas être abandonné. Il faut simplement déterminer le bon matériau à utiliser. Par exemple, il serait pensable d'utiliser du zinc dont la température de fusion est de 420°C et d'exploiter le phénomène de diminution du point de fusion des nanoparticules (chapitre 2.3). Cela serait envisageable dans ce cas-ci puisque le matériau utilisé ne serait pas un alliage. Le procédé de fabrication pourrait également être adapté pour un matériau avec une température de fusion plus basse tel que l'étain (232°C). Dans ce cas, il faudrait ajouter une étape de fabrication pour venir fermer les vias afin que le tout reste en place lors des étapes subséquentes. Finalement, le frittage des nanoparticules serait également une avenue à envisagée. Dans ce cas, il serait possible d'utiliser des matériaux ayant une température de fusion plus élevée que les limites imposées par un procédé *via-last* puisque le frittage consiste à lier les particules les unes aux autres à une température inférieure à la température de fusion du matériau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. S. M. International, *ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 1. ASM International, 1992, p. 1741.
- [2] Q. Tan, C. Deng, Y. Mao, and G. He, “Evolution of primary phases and high-temperature compressive behaviors of as-cast AuSn₂₀ alloys prepared by different solidification pathways,” *Gold Bulletin*, vol. 44, no. 1, pp. 27–35, Feb. 2011.
- [3] T. Zhou, T. Bobal, M. Oud, and J. Songliang, “Au / Sn Solder Alloy and Its Applications in Electronics Packaging,” *Coining Inc.*
- [4] Indium Corporation, “Product data sheet : Eutectic Gold / Tin Solder,” 2008.
- [5] 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*, vol. 21, no. 2, pp. 134–141, 1998.
- [6] J. Y. Tsai, C. W. Chang, Y. C. Shieh, Y. C. Hu, and C. R. Kao, “Controlling the Microstructures from the Gold-Tin Reaction,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, no. 2, pp. 1–6, 2005.
- [7] H. Mori and H. Yasuda, “Alloy phase formation in nanometer-sized particles,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 312, pp. 99–103, 2001.
- [8] J. Jiang, G. Oberdörster, and P. Biswas, “Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 1, pp. 77–89, Jun. 2008.
- [9] L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. a. Rutkowsky, and C. Boritz, “Synthesis and Study of Silver Nanoparticles,” *Journal of Chemical Education*, vol. 84, no. 2, p. 322, Feb. 2007.
- [10] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, “Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System,” *Journal of the Chemical Society*, pp. 801–802, 1994.
- [11] M. Iijima and H. Kamiya, “Surface Modification for Improving the Stability of Nanoparticles in Liquid Media,” vol. 27, no. 27, pp. 119–129, 2009.
- [12] H. Kamiya and M. Iijima, “Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 11, no. 4, p. 044304, Aug. 2010.

- [13] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, “Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics,” *The Open Applied Physics Journal*, vol. 4, pp. 19–36, 2011.
- [14] H.-H. Lee, K.-S. Chou, and K.-C. Huang, “Inkjet printing of nanosized silver colloids.,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2436–2441, Oct. 2005.
- [15] I. Jung, Y. H. Jo, I. Kim, and H. M. Lee, “A Simple Process for Synthesis of Ag Nanoparticles and Sintering of Conductive Ink for Use in Printed Electronics,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 41, no. 1, pp. 115–121, Sep. 2011.
- [16] Q. Mei and K. Lu, “Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals,” *Progress in Materials Science*, vol. 52, no. 8, pp. 1175–1262, Nov. 2007.
- [17] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen, “Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements,” *Physical review letters*, vol. 77, pp. 99–102, May 1996.
- [18] H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua, and C. P. Wong, “Size-dependent melting properties of tin nanoparticles,” *Chemical Physics Letters*, vol. 429, no. 4–6, pp. 492–496, 2006.
- [19] Y. Gao, C. Zou, B. Yang, Q. Zhai, J. Liu, E. Zhuravlev, and C. Schick, “Nanoparticles of SnAgCu lead-free solder alloy with an equivalent melting temperature of SnPb solder alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484, no. 1–2, pp. 777–781, Sep. 2009.
- [20] H. Yasuda and H. Mori, “Phase diagrams in nanometer-sized alloy systems,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 237–239, pp. 234–238, Apr. 2002.
- [21] TA Instruments, “MODULATED DSC COMPENDIUM Basic Theory & Experimental Considerations,” *TA-210*.
- [22] TA Instruments, “Choosing Conditions in Modulated DSC,” *TN-45B*.
- [23] D. Vollath, “Plasma Synthesis of Nanoparticles,” *KONA*, vol. 25, pp. 39–55, 2007.
- [24] V. Senthilkumar and P. Vickraman, “Structural, optical and electrical studies on nanocrystalline tin oxide (SnO_2) thin films by electron beam evaporation technique,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 21, no. 6, pp. 578–583, Aug. 2009.
- [25] J. H. Lee and R. E. Geer, “Templated Si-based nanowires via Solid-liquidsolid (SLS) and Vapor-Liqui-Solid (VLS) : Novel growth mode, synthesis, morphology control, characteristics, and electrical transport,” in *Cutting Edge Nanotechnology*, V. Dragicia, Ed. InTech, 2010, pp. 167–192.
- [26] H. G. Song, “Microstructural Evolution of Eutectic Au-Sn Solder Joints,” University of California, 2002.

- [27] X. Meng Chen, G. Tao Fei, X. Feng Li, K. Zheng, and L. De Zhang, “Metastable phases in Gallium–Indium eutectic alloy particles and their size dependence,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, no. 6, pp. 918–921, Jun. 2010.

ANNEXE 1 – Fiches de diffraction

Voici les fiches de diffraction des différentes phases analysées tirées de la base de données JCPDS. Ces fiches comprennent les angles 2θ associés aux plans cristallins des phases et ce pour les deux longueurs des rayons X utilisées lors des prises de mesures.

Tableau A1.5.1 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase Au₅Sn (#31-0568)

| Intensité | d (Å) | 2θ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) | 2θ ($\lambda = 1,797 \text{ \AA}$) | h k l |
|-----------|--------|---|--|-------|
| 2 | 4,2110 | 21,080 | 24,640 | 1 0 1 |
| 1 | 3,7540 | 23,682 | 27,696 | 0 1 2 |
| 25 | 2,5461 | 35,221 | 41,329 | 1 1 0 |
| 27 | 2,3890 | 37,621 | 44,184 | 0 0 6 |
| 100 | 2,2468 | 40,100 | 47,144 | 1 1 3 |
| 14 | 1,7422 | 52,481 | 62,092 | 1 1 6 |
| 14 | 1,4701 | 63,199 | 75,350 | 3 0 0 |
| 16 | 1,3501 | 69,577 | 83,442 | 1 1 9 |
| 2 | 1,2729 | 74,480 | 89,800 | 2 2 0 |
| 15 | 1,2520 | 75,941 | 91,722 | 3 0 6 |
| 11 | 1,2301 | 77,542 | 93,845 | 2 2 3 |

Tableau A1.5.2 : Fiche de diffraction de la phase Au (#04-0784)

| Intensité | d (Å) | 2θ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) | 2θ ($\lambda = 1,797 \text{ \AA}$) | h k l |
|-----------|--------|---|--|-------|
| 100 | 2,3550 | 38,185 | 44,857 | 1 1 1 |
| 52 | 2,0390 | 44,393 | 52,292 | 2 0 0 |
| 32 | 1,4420 | 64,578 | 77,085 | 2 2 0 |
| 36 | 1,2300 | 77,549 | 93,855 | 3 1 1 |
| 12 | 1,1774 | 81,724 | 99,480 | 2 2 2 |
| 6 | 1,0196 | 98,137 | 123,582 | 4 0 0 |
| 23 | 0,9358 | 110,802 | 147,537 | 3 3 1 |
| 22 | 0,9120 | 115,264 | 160,259 | 4 2 0 |
| 23 | 0,8325 | 135,423 | - | 4 2 2 |

Tableau A1.5.3 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase AuSn (#08-0463)

| Intensité | d (Å) | 2θ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) | 2θ ($\lambda = 1,797 \text{ \AA}$) | h k l |
|-----------|--------|---|--|-------|
| 50 | 3,7400 | 23,772 | 27,801 | 1 0 0 |
| 45 | 3,0900 | 28,871 | 33,809 | 1 0 1 |
| 100 | 2,2220 | 40,568 | 47,703 | 1 0 2 |
| 65 | 2,1610 | 41,765 | 49,137 | 1 1 0 |
| 8 | 1,8700 | 48,652 | 57,434 | 2 0 0 |
| 10 | 1,7720 | 51,533 | 60,936 | 2 0 1 |
| 4 | 1,7020 | 53,819 | 63,728 | 1 1 2 |
| 10 | 1,6520 | 55,587 | 65,897 | 1 0 3 |
| 25 | 1,5490 | 59,642 | 70,908 | 2 0 2 |
| 10 | 1,4150 | 65,965 | 78,837 | 2 1 0 |
| 8 | 1,3705 | 68,396 | 81,930 | 2 1 1 |
| 4 | 1,3120 | 71,906 | 86,445 | 2 0 3 |
| 6 | 1,2950 | 73,000 | 87,867 | 1 0 4 |
| 20 | 1,2592 | 75,430 | 91,049 | 2 1 2 |
| 8 | 1,2475 | 76,264 | 92,149 | 3 0 0 |
| 14 | 1,1637 | 82,896 | 101,087 | 1 1 4 |

Tableau A1.5.4 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase AuSn₄ (#28-0441)

| Intensité | d (Å) | 2θ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) | 2θ ($\lambda = 1,797 \text{ \AA}$) | h k l |
|-----------|--------|---|--|-------|
| 65 | 5,8000 | 15.264 | 17.824 | 0 0 2 |
| 40 | 4,2530 | 20.870 | 24.393 | 1 1 1 |
| 3 | 3,2420 | 27.490 | 32.180 | 0 2 0 |
| 3 | 3,2230 | 27.655 | 32.375 | 2 0 0 |
| 80 | 2,9521 | 30.251 | 35.439 | 1 1 3 |
| 25 | 2,8997 | 30.811 | 36.102 | 0 0 4 |
| 18 | 2,8298 | 31.592 | 37.025 | 0 2 2 |
| 18 | 2,8172 | 31.737 | 37.197 | 2 0 2 |
| 65 | 2,8007 | 31.929 | 37.424 | 2 1 1 |
| 100 | 2,5912 | 34.588 | 40.577 | 1 2 2 |

Tableau A1.5.5 : Extrait de la fiche de diffraction de la phase AuSn₂ (#28-0440)

| Intensité | d (Å) | 2θ (λ = 1,5406 Å) | 2θ (λ = 1,797 Å) | h k l |
|-----------|--------|----------------------|---------------------|-------|
| 100 | 4.5480 | 19.503 | 22.789 | 1 1 1 |
| 1 | 4.4840 | 19.784 | 23.118 | 1 0 2 |
| 40 | 3.7810 | 23.510 | 27.494 | 1 1 2 |
| 1 | 3.5190 | 25.289 | 29.586 | 0 2 0 |
| 30 | 3.4540 | 25.773 | 30.156 | 2 0 0 |
| 9 | 3.3720 | 26.411 | 30.907 | 0 2 1 |
| 65 | 3.1010 | 28.766 | 33.685 | 2 1 0 |
| 40 | 3.0210 | 29.545 | 34.605 | 0 2 2 |
| 40 | 2.9986 | 29.771 | 34.872 | 2 1 1 |
| 1 | 2.9800 | 29.961 | 35.097 | 2 0 2 |
| 55 | 2.9470 | 30.304 | 35.503 | 0 0 4 |
| 70 | 2.7680 | 32.316 | 37.883 | 1 2 2 |
| 4 | 2.7441 | 32.605 | 38.226 | 2 1 2 |
| 50 | 2.7106 | 33.020 | 38.717 | 1 0 4 |
| 50 | 2.6212 | 34.180 | 40.093 | 0 2 3 |
| 4 | 2.5295 | 35.459 | 41.612 | 1 1 4 |
| 9 | 2.4648 | 36.422 | 42.758 | 2 2 0 |
| 3 | 2.4507 | 36.639 | 43.016 | 1 2 3 |
| 10 | 2.4341 | 36.898 | 43.324 | 2 1 3 |
| 30 | 2.4127 | 37.237 | 43.728 | 2 2 1 |
| 2 | 2.2740 | 39.601 | 46.547 | 2 0 4 |
| 20 | 2.2419 | 40.192 | 47.253 | 2 2 2 |
| 10 | 2.1827 | 41.331 | 48.617 | 3 1 1 |
| 35 | 2.1517 | 41.954 | 49.363 | 1 3 1 |
| 3 | 2.1448 | 42.096 | 49.533 | 3 0 2 |
| 6 | 2.1361 | 42.275 | 49.748 | 2 1 4 |
| 70 | 2.1269 | 42.467 | 49.978 | 1 1 5 |
| 35 | 2.0880 | 43.298 | 50.975 | 2 2 3 |
| 100 | 2.0784 | 43.508 | 51.228 | 1 3 2 |
| 50 | 4.5480 | 44.106 | 51.946 | 3 1 2 |