



OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/18200>

**To cite this version:**

Roumanille, Pierre and Baco-Carles, Valérie and Bonningue, Corine and Gougeon, Michel and Tailhades, Philippe and Monfraix, Philippe  
Matériaux innovants sans plomb pour l'assemblage de composants électroniques à basse température. (2016) In: JNRDM 2016 (Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique), 11 May 2016 - 13 May 2016 (Toulouse, France). (Unpublished)

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)



## Matériaux innovants sans plomb pour l'assemblage de composants électroniques à basse température

Pierre ROUMANILLE<sup>1,2</sup>, Valérie BACO<sup>2</sup>, Corine BONNINGUE<sup>2</sup>, Michel GOUGEON<sup>2</sup>,  
Philippe TAILHADES<sup>2</sup>, Philippe MONFRAIX<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IRT Saint Exupéry

118, route de Narbonne - CS 44248  
31432 Toulouse cedex 4

<sup>2</sup>CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Bât. CIRIMAT  
118, route de Narbonne  
31062 Toulouse cedex 9

E-mail: pierre.roumanille@irt-saintexupery.com

### Résumé

*Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux d'assemblage sans plomb, les premiers résultats de synthèse et de caractérisations physico-chimiques d'oxalate de bismuth sont présentés. Par une méthode de décomposition thermique de précurseurs métal-organiques, la possibilité de produire des particules métalliques en dessous de la température de fusion du bismuth massif (271°C) est discutée ici. L'étude du comportement en température de l'oxalate de bismuth montre l'influence de l'atmosphère (air ou azote) sur la nature des produits de décomposition (oxyde ou métal). Sous une atmosphère inerte contrôlée, les échantillons d'oxalate préparés se décomposent en bismuth métallique entre 210 et 250°C.*

### 1. Introduction

Les nouvelles législations liées à des préoccupations environnementales et sanitaires (comme la directive européenne RoHS) ont conduit le domaine de l'électronique à s'affranchir du plomb dans les alliages de brasure. Cette transition vers le brasage « sans plomb » implique l'augmentation des températures d'assemblage ainsi que l'adaptation des matériaux et des procédés en place. Les nombreuses études de développement des matériaux de brasure sans plomb portent à la fois sur de nouvelles compositions d'alliages (à base d'étain et avec des proportions variables d'argent, de cuivre, de bismuth, d'antimoine,...) [1] et l'utilisation de l'échelle

nanométrique pour améliorer les propriétés des assemblages [2].

L'Institut Carnot CIRIMAT (Toulouse) a développé une expertise dans le domaine des oxalates de métaux et a récemment mis au point une méthode originale d'assemblage pour l'électronique. Des travaux [3,4] ont montré le potentiel de l'oxalate d'argent comme matériau d'assemblage pour le report de puce. La décomposition thermique de ce type de composé mène à la création de nanoparticules d'argent qui frittent à basse température et basse pression et forment un joint métallique poreux.

Les oxalates de métaux font l'objet de nombreuses études du fait de leur facilité de synthèse et des propriétés intéressantes que possèdent les matériaux (métalliques et oxydes) obtenus par décomposition thermique d'oxalates [5,6]. L'intérêt de la production de métaux par décomposition de précurseurs métal-organiques (oxalates et autres composés) a déjà été souligné [7]. Elle a l'avantage de s'effectuer en général en dessous du point de fusion des métaux (intéressant d'un point de vue pratique et économique) et d'aboutir à une forme particulière très réactive.

Dans le cadre du projet NANO de l'IRT Saint Exupéry, une méthode innovante d'assemblage sans plomb et à basse température de composants sur circuit imprimé est étudiée. La démarche proposée ici est d'utiliser de tels composés métal-organiques comme précurseurs de particules métalliques à intégrer à la formulation d'une crème à braser sans plomb. Les premiers travaux portent sur la synthèse et la caractérisation d'oxalates de métaux. Les propriétés physico-chimiques et le comportement en température

des composés simples sont étudiés avant d'envisager des mélanges de précurseurs et des essais d'assemblage.

L'oxalate de bismuth est cité dans la littérature comme un précurseur adapté pour la préparation d'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dont les propriétés sont appréciées dans le domaine de la photocatalyse [8], des batteries Li-ion [9] et des céramiques supraconductrices [10,11]. L'oxalate de bismuth existe sous diverses formes hydratées. La structure cristalline de deux oxalates a pour la première fois été étudiée et publiée par Polla et al [12] (fiches ICDD 38-548 et 38-549). La formule chimique des composés et leur structure ont été plus récemment révisées [13,14] : il s'agit des composés  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Deux autres variétés sont connues :  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [15,16] et  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  [16,17] qui ont été obtenues sous forme de mélange et caractérisées dans le présent travail.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Synthèse de poudres d'oxalate de bismuth

Les réactifs  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics, pureté 98%) et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VWR, pureté >99,5%) sont d'origine commerciale. Une solution d'acide oxalique et une solution de nitrate de bismuth acidifiée avec de l'acide nitrique ont été ajoutées progressivement l'une à l'autre sous agitation. Le précipité obtenu a ensuite été lavé plusieurs fois à l'eau distillée et à l'éthanol avant d'être séché à l'air ambiant. Le produit obtenu est un mélange de deux composés de formule  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ . Il a été caractérisé au niveau de la structure, de la morphologie des particules et du comportement en température sous différentes atmosphères.

### 2.2. Appareils de caractérisation

Les données de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de l'oxalate de bismuth et des produits de décomposition thermique ont été enregistrées sur un appareil Bruker D4 Endeavor en utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). La morphologie des particules d'oxalate a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un appareil JEOL JSM-6510 LV (tension d'accélération : 20kV). Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Nexus Thermo Nicolet. Les analyses thermogravimétriques (ATG) du comportement en température des oxalates ont été effectuées sur un appareil SETARAM TAG 16.

## 3. Résultats et discussion

Les données de DRX (Figure 1) et les observations en microscopie électronique montrent la présence de deux variétés différentes d'oxalate de bismuth dans un même échantillon préparé. L'identification est rendue possible grâce aux travaux de Tortet et al [16] qui les ont déjà isolées. La première, majoritaire, correspond au composé de formule  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (maille hexagonale,  $a=9.93\text{\AA}$  et  $c=14.64\text{\AA}$  [16]), existant sous forme de fines plaquettes (Figure 2) de dimensions de l'ordre de 1-2  $\mu\text{m}$ , et la deuxième, minoritaire, à l'oxalate  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$

(maille orthorhombique,  $a=11.45\text{\AA}$ ,  $b=6.09\text{\AA}$  et  $c=5.97\text{\AA}$  [17]) dont les particules se présentent sous la forme d'aiguilles de 3-4  $\mu\text{m}$  de long qui s'arrangent parfois en structures de type oursin (Figure 3) [16].

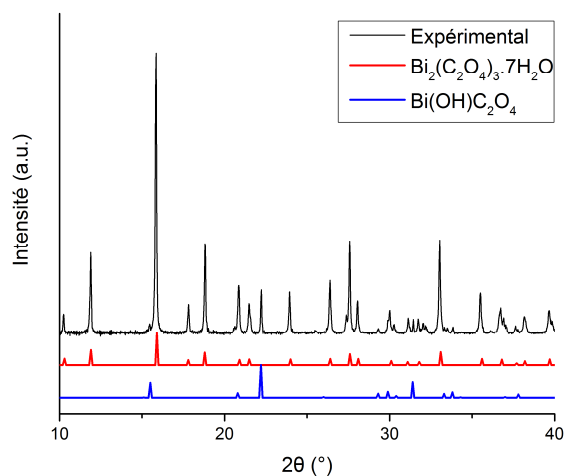


Figure 1. Diffractogramme de l'échantillon d'oxalate de bismuth préparé, comparé avec ceux de  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [16] et  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  [17]

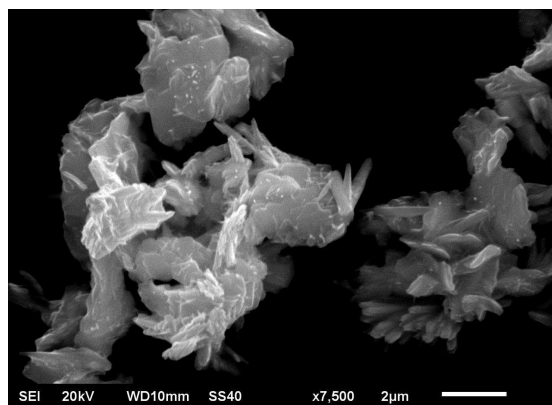


Figure 2. Morphologie de l'oxalate de formule  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  observée au microscope électronique à balayage

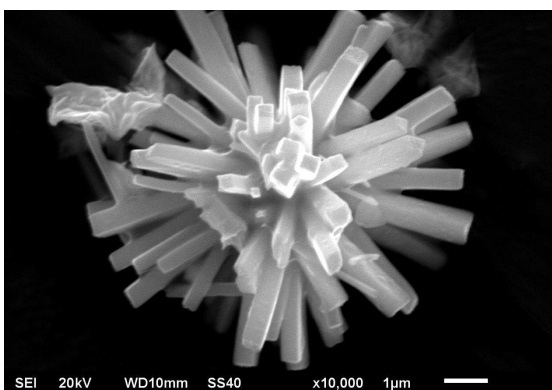


Figure 3. Morphologie de l'oxalate de formule  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  observée au microscope électronique à balayage

Le spectre infrarouge de l'oxalate de bismuth préparé est présenté en Figure 4. Les modes de vibration caractéristiques de l'oxalate de bismuth ont déjà été rapportés dans la littérature [14,16,18] ce qui nous permet d'identifier les différents signaux du spectre obtenu. Les bandes entre 3700 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$ . Entre 1700 et 700  $\text{cm}^{-1}$ , on retrouve les signaux caractéristiques des vibrations de l'anion oxalate

$C_2O_4^{2-}$  :  $1597\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ),  $1459\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-O}$  et  $\nu_{C-C}$ ),  $1303$ ,  $911$  et  $880\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-O}$  et  $\delta_{O-C=O}$ ) et  $794\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{Bi-O}$  et  $\delta_{O-C=O}$ ). La bande à  $1048\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de déformation dans le plan  $\delta_{Bi-O-H}$  témoigne de la présence d'oxalate de bismuth sous la forme  $BiOH(C_2O_4)$  [16]. L'étude des résultats d'analyse structurale et morphologique recoupés avec les données de la littérature a donc permis d'identifier la nature des phases en présence dans les échantillons d'oxalate de bismuth synthétisés.

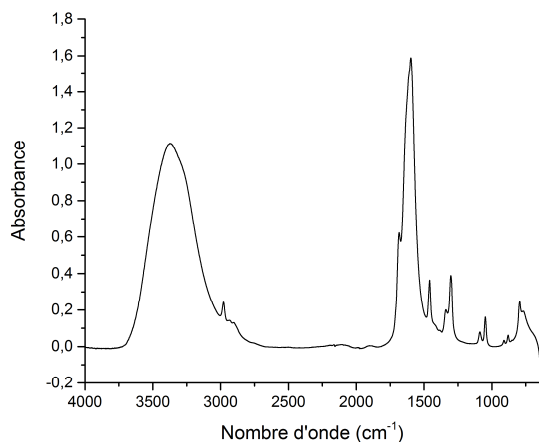


Figure 4. Spectre infrarouge de l'échantillon d'oxalate de bismuth

Le comportement en température de l'oxalate de bismuth a été suivi par analyse thermogravimétrique (vitesse de montée en température :  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous air et sous azote pour étudier sa stabilité thermique et la nature des produits de sa décomposition. D'après la littérature, les deux oxalates de formules différentes, qui ont été obtenus dans ce travail sous forme de mélange, se décomposent sous air en oxyde de bismuth  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (maille quadratique,  $a=7.74\text{Å}$  et  $c=5.63\text{Å}$ ) entre  $200$  et  $300^\circ\text{C}$  [15–19]. Les résultats de production de bismuth métallique par décomposition d'oxalate se révèlent bien plus rares et ont été obtenus dans des conditions expérimentales particulières (sous vide poussé et pendant plusieurs jours de décomposition [15]).

La décomposition sous air de l'échantillon d'oxalate de bismuth synthétisé dans ce travail se déroule en plusieurs étapes : deux étapes de déshydratation, entre  $30$  et  $80^\circ\text{C}$  puis entre  $110$  et  $190^\circ\text{C}$ , avant une troisième étape qui correspond à la décomposition de l'oxalate de bismuth anhydre en oxyde  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  entre  $210$  et  $290^\circ\text{C}$ . La décomposition thermique sous une atmosphère inerte ( $N_2$ ) a également été suivie en thermogravimétrie (Figure 5). Il s'agit d'une démarche différente qui de celle recensées dans la littérature qui fait surtout état d'analyses thermiques de ce composé sous air. Une partie de l'eau contenue dans le composé est extraite au moment du vide qui est fait dans l'appareil d'analyse avant le remplissage d'azote. Une étape de déshydratation a lieu entre  $110$  et  $190^\circ\text{C}$ . La décomposition de l'oxalate anhydre commence vers  $210^\circ\text{C}$ . Une montée en température est effectuée, suivie d'un palier d'une heure à  $250^\circ\text{C}$ . La masse se stabilise au cours de ce palier. La perte de masse de  $36,1\%$  mesurée entre  $210^\circ\text{C}$  et la fin du palier est légèrement inférieure à la valeur théorique ( $36,7\%$ ) pour la décomposition d'un oxalate de bismuth

anhydre  $Bi_2(C_2O_4)_3$  en métal. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'échantillon étudié n'est pas seulement constitué d'un oxalate  $Bi_2(C_2O_4)_3,7H_2O$  mais aussi d'une proportion minoritaire de  $BiOH(C_2O_4)$ . L'analyse par DRX montre que le produit de la décomposition de l'oxalate sous azote est du bismuth métallique (maille rhomboédrique,  $a=4.55\text{Å}$  et  $c=11.86\text{Å}$  en accord avec la fiche ICDD 01-085-1329) (Figure 6). Des particules métalliques sont donc générées par décomposition d'un précurseur en dessous de la température de fusion du bismuth massif ( $271^\circ\text{C}$ ).

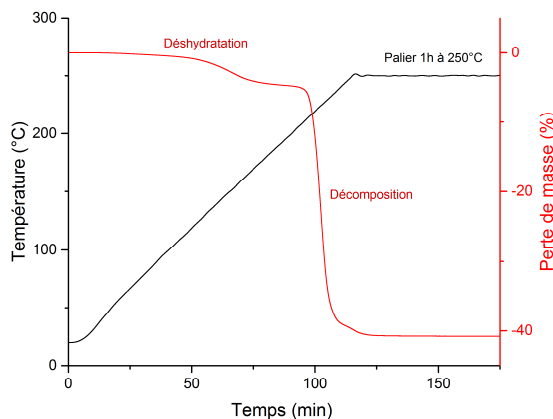


Figure 5. Thermogramme de l'échantillon d'oxalate de bismuth préparé (atmosphère : azote)

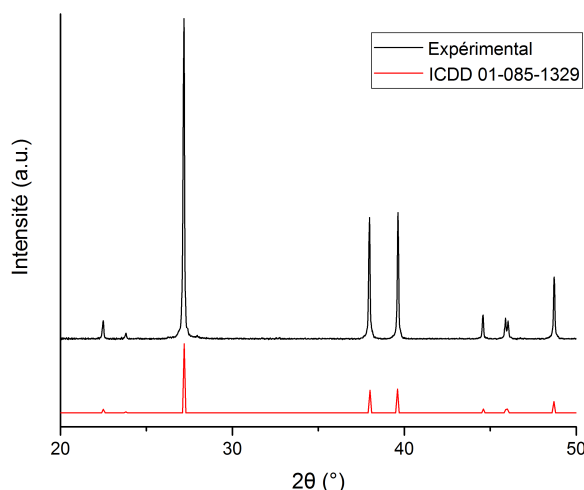


Figure 6. Diffractogramme du bismuth métallique obtenu par décomposition de l'oxalate de bismuth

#### 4. Conclusions et perspectives

Dans ce travail, des oxalates de bismuth ont été synthétisés et caractérisés au niveau de la structure, de la morphologie des particules et du comportement en température. Par décomposition thermique sous atmosphère contrôlée d'un précurseur oxalique, la possibilité de produire des particules métalliques en dessous de la température de fusion du bismuth massif a été démontrée. Ces premiers résultats précèdent un travail qui portera sur l'étude des paramètres de synthèse en vue d'obtenir un oxalate de bismuth exempt de  $BiOH(C_2O_4)$ . Une fois la préparation et la décomposition des précurseurs optimisées, des premiers essais de brasage de pièces pourront être effectués à partir d'un oxalate de bismuth pur ou de mélanges avec  $BiOH(C_2O_4)$ .

## Références

- [1] H.R. Kotadia, P.D. Howes, S.H. Mannan, A review: On the development of low melting temperature Pb-free solders, *Microelectronics Reliability*. 54 (2014) 1253–1273.
- [2] J. Liu, C. Andersson, Y. Gao, Q. Zhai, Recent Development of Nano-solder Paste for Electronics Interconnect Applications, 2008 10th Electronics Packaging Technology Conference. (2008) 84–93.
- [3] K. Kiryukhina, H. Le Trong, P. Tailhades, J. Lacaze, V. Baco, M. Gougeon, et al., Silver oxalate-based solders: New materials for high thermal conductivity microjoining, *Scripta Materialia*. 68 (2013) 623–626.
- [4] K. Kiryukhina, F. Courtade, S. Dareys, H. Le Trong, P. Tailhades, J. Lacaze, et al., Solder paste for highly dissipative power electronic assemblies, *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*. (2013) 1–5.
- [5] D. Dollimore, The thermal decomposition of oxalates. A review, *Thermochimica Acta*. 117 (1987) 331–363.
- [6] M.A. Mohamed, A.K. Galwey, S.A. Halawy, A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres, *Thermochimica Acta*. 429 (2005) 57–72.
- [7] D. Dollimore, The production of metals and alloys by the decomposition of oxysalts, *Thermochimica Acta*. 177 (1991) 59–75.
- [8] M. Muruganandham, R. Amutha, G.-J. Lee, S.-H. Hsieh, J.J. Wu, M. Sillanpää, Facile Fabrication of Tunable Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Self-Assembly and Its Visible Light Photocatalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 12906–12915.
- [9] H. Wang, H. Yang, L. Lu, Topochemical synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microribbons derived from a bismuth oxalate precursor as high-performance lithium-ion batteries, *RSC Advances*. 4 (2014) 17483.
- [10] L. Marta, M. Zaharescu, L. Ciontea, T. Petrisor, Chemical route to the synthesis of superconducting bismuth oxide system, *Applied Superconductivity*. 1 (1993) 677–691.
- [11] M. Popa, A. Țoțovăni, L. Popescu, N. Drăgan, M. Zaharescu, Reactivity of the Bi, Sr, Ca, Cu oxalate powders used in BSCCO preparation, *Journal of the European Ceramic Society*. 18 (1998) 1265–1271.
- [12] G. Polla, R.F. Baggio, E. Manghi, P.K. De Perazzo, Gel growth and characterization of bismuth oxalate single crystals, *Journal of Crystal Growth*. 67 (1984) 68–74.
- [13] U. Kolitsch, Two bismuth oxalate hydrates and revision of their chemical formulae, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 59 (2003) 501–504.
- [14] L. Tortet, O. Monnereau, P. Roussel, P. Conflant, Synthesis and characterisation of a new hydrated bismuth (III) oxalate: Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 118 (2004) 43–50.
- [15] O. Monnereau, Synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide ?, *Solid State Ionics*. 157 (2003) 163–169.
- [16] L. Tortet, O. Monnereau, P. conflant, G. Vacquier, Synthesis and characterization of new hydrated bismuth (III) oxalates, *Annales de Chimie Science Des Matériaux*. 32 (2007) 69–80.
- [17] M. Rivenet, P. Roussel, F. Abraham, One-dimensional inorganic arrangement in the bismuth oxalate hydroxide Bi(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)OH, *Journal of Solid State Chemistry*. 181 (2008) 2586–2590.
- [18] E. Diez, O. Monnereau, L. Tortet, G. Vacquier, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Synthesis of bismuth (III) oxide from oxalate: A study by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA), *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2 (2000) 552–556.
- [19] M. Devillers, Bismuth and mixed bismuth-lanthanide carboxylates as precursors for pure and Ln-promoted bismuth molybdate catalysts, *Thermochimica Acta*. 260 (1995) 165–185.