



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie Électrique*

Présentée et soutenue par *Rabih KHAZAKA*

Master Recherche Nanostructures et Matériaux Fonctionels

Le *29/11/2011*

Titre : *Etude du vieillissement de polymères isolants utilisés dans le packaging des modules de puissance haute température*

JURY

M. John FOTHERGILL - Dean of Sciences, Leicester university
M. Bruno ALLARD - Professeur des Universités, INSA Lyon
M. Régis MEURET - Safarn-Hispano-Suiza, Paris
M. Philippe GODIGNON - Professeur au CNM-CSIC, Barcelone
M. Pierre BIDAN - Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse
Mme. Marie Laure LOCATELLI - Chargée de Recherche au CNRS, Toulouse
M. Sombel DIAHAM - Maître de conférence à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique, Télécommunications, du système au nanosystème*

Unité de recherche : *Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (UMR 5213)*

Directeur(s) de Thèse : *Pierre BIDAN et Marie-Laure LOCATELLI*

Rapporteurs : *John FOTHERGILL et Bruno ALLARD*

REMERCIEMENT

REMERCIEMENT...

Merci pour tous le personnel du laboratoire LAPLACE, spécifiquement celui de l'équipe MDCE et les 2 Bencit, de m'avoir bien reçu entre eux et pour les beaux moments qu'on a passé ensemble durant ces 3 ans.

Merci à tous ceux que j'ai travaillé avec pour leur aide, leur professionnalisme et leur temps.

Je tiens à remercier tous les membres de jury d'avoir accepté juger mon travail de thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma grande gratitude à certaines personnes pour leur forte contribution durant ces 3 années au niveau administratif, scientifique et humain.

Marie Laure Locatelli

Sombel Diahram

Pierre Bidan

Christian Laurent

Jean Pascal Cambronne

Maher Sweidan

Bernard Despax

Elyse Sili

Miereille Bechara

Mhamad Arnaout

Rachel Hanna

Zarek Valdez

Ma famille

Et finalement, Dieu...MERCI

REMERCIEMENT

"If I can see further, it is only because I am standing on the shoulders of giants"

Isaac Newton

AUTEUR : Rabih KHAZAKA
DIRECTEUR DE THESE : Pierre BIDAN
CO-DIRECTRICE DE THESE : Marie-Laure LOCATELLI
LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse- le 29 novembre 2011
DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Génie Electrique

TITRE : Etude du vieillissement de polymères isolants utilisés dans le packaging des modules de puissance haute température.

RESUME : La recherche permanente de l'intégration et/ou du fonctionnement dans des régions chaudes des dispositifs électroniques de puissance se traduit par une augmentation du niveau des contraintes électriques et thermiques imposées à tous leurs constituants. Cela concerne en particulier les constituants des modules de puissance. Comme suite à une étude bibliographique qui a permis d'analyser les différentes structures de packaging pouvant être adaptées à un fonctionnement à haute température, il ressort en particulier un besoin en couches diélectriques minces afin d'isoler les différentes parties du module. Dans ce contexte, les travaux ont porté sur la détermination de la limite d'utilisation en température de deux matériaux diélectriques polymères (un polyimide BPDA/PDA et un parylène fluoré PA-HT), pouvant être aptes à constituer la couche de passivation des puces de carbure de silicium, ou la couche intermétallique ou de protection de surface au sein des modules de puissance. Afin de parvenir à ce but, des caractérisations électriques à l'instant initial (t_0) ont été menées sous hautes températures, jusqu'à 400 °C. Ensuite, l'évolution des propriétés (en particulier électriques) des matériaux durant le vieillissement thermique et thermo-oxydatif, à des températures supérieures ou égales à 250 °C, pour des milliers d'heures, a été mesurée et analysée. A t_0 , le champ de rupture moyen des matériaux reste élevé et supérieur à 2 MV/cm à 300 °C, pour les films les plus épais testés (8 μm). La conductivité DC, dans une gamme de température entre 300 °C et 400 °C, montre un comportement semi-résistif pour le BPDA/PDA et un comportement qui passe d'isolant à semi-résistif pour le PA-HT.

Durant le vieillissement sous N_2 , aucune dégradation du BPDA/PDA n'est observée jusqu'à 360 °C. A 300 °C sous air, une stabilité de la tension de rupture lorsque ce dernier est vieilli sur substrat en silicium (Si), et une dégradation lente dépendante de l'épaisseur initiale lors du vieillissement sur substrat en acier inoxydable (A.I.) sont observées. La dégradation se révèle surfacique liée à la présence de l'oxygène ambiant. Elle est d'autant plus prononcée que la température du vieillissement augmente, et apparaît alors également sur les substrats en Si. Le PA-HT déposé sur un substrat en A.I. a été vieilli sous air entre 300 °C et 360 °C. L'étude montre que ces films paraissent prometteurs pour les applications à 300 °C, avec une cristallisation isotherme qui affecte favorablement les propriétés diélectriques du matériau. Pour les températures plus élevées, une dégradation activée thermiquement apparaît et les films inférieurs à 5 μm d'épaisseur, ne peuvent pas dépasser 1000 heures de vieillissement sous air à 360 °C. Par conséquent, en se basant sur les propriétés électriques intrinsèques ainsi que sur leur évolution en vieillissement isotherme, les films de BPDA/PDA et de PA-HT semblent appropriés pour fonctionner pendant de longues durées à 300 °C sous air. Pour les températures plus élevées (360 °C), la stabilité sous air pour de longues durées reste problématique en particulier sur A.I. Par ailleurs, des solutions permettant de limiter la dégradation thermo-oxydative ou paraissant plus prometteuses, ainsi que des traitements thermiques permettant l'amélioration de la résistivité électrique à haute température à t_0 sont proposés.

Mots-Clés : structure de packaging, haute température, couche isolante, passivation, polyimide, parylène fluoré, propriétés diélectriques, durabilité, vieillissement thermique.

TITLE : Study of the aging of insulating polymers used in the high temperature power module packaging.

ABSTRACT: The trend for integration and/or high ambient temperature operation of power electronics modules induces higher electrical and thermal stresses on their components. Based on a bibliographic study that allows evaluating different structures of packaging able to operate at high temperatures, thin dielectric layers are needed in order to insulate the different parts of the module. Therefore, the aim of this work was to define the potentiality of two dielectric polymers to operate at high temperatures (the first one is a polyimide BPDA-PDA and the second one is a fluorinated parylene PA-HT), and to be used as passivation layer for silicon carbide semiconductors or as dielectric layer between and on the metal frames. In order to reach the objective, characterizations of the dielectric properties up to 400 °C at the initial time (noted as t_0) were performed. Then, the properties evolution (especially electrical ones) during the thermo-oxidative aging for temperature higher than 250 °C and long periods (several thousands of hours) were controlled periodically. At t_0 , the films show a good dielectric strength and the breakdown field remain higher than 2 MV/cm for the thicker tested films (8 μm). The DC conductivity show semi-resistive values for the BPDA-PDA between 300 °C and 400 °C and the values vary between resistive and semi-resistive ones for the PA-HT in the same temperature range.

During the aging under N_2 , no degradation is observed up to 360 °C for BPDA-PDA polyimide. At 300 °C in air, stability of the breakdown voltage is observed when the BPDA-PDA is aged on Si substrate, while a slow degradation depending on the initial thicknesses is observed for films deposited on stainless steel substrate (S.S.). This degradation, related to the oxygen presence in air, affect the surface layer and is thermally activated. The degradation appears also for BPDA-PDA on Si substrate at 360 °C in air. The PA-HT films were deposited on S.S. substrates and aged in air at 300 °C, 340 °C and 360 °C. Results show the potentiality of the material for 300 °C application, with the occurring of cold crystallization that improves the low field dielectric properties. For the higher tested temperatures, thin films (5 μm) seem to be unsuitable for long periods applications and cannot pass 1000 hours at 360 °C. Hence, based on the initial dielectric properties and their evolution during the aging, the two polymers seems to be suitable for 300 °C applications. However, for higher temperatures (360 °C), the stability in air of the two materials, especially on the S.S. substrate is not insured. Otherwise, solutions against the thermo-oxidative aging seem promising, and thermal treatments allowing the improvement of the electrical resistivity at the initial time are proposed.

Keywords : packaging structure, high temperature, insulating layer, passivation layer, polyimide, fluorinated parylene, dielectric properties, endurance, thermal aging.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	15
Chapitre I. Etat de l'art sur les assemblages pour la haute température (HT).....	21
I.1 Introduction pour les modules HT	21
I.2 Matériaux du module et leur limitation en température	23
I.2.1 Description générale du module de puissance	23
I.2.2 Limites en température des constituants du module.....	24
I.2.2.1 Les fils de bonding.....	24
I.2.2.2 Le substrat métallisé	25
I.2.2.3 L'attache de la puce	27
I.2.2.4 Semelle et dissipateur thermique	29
I.2.2.5 L'encapsulant.....	29
I.2.3 Bilan vis à vis de la montée en température pour la structure classique	30
I.3 Nouvelles structures de module proposées pour la haute température.....	31
I.3.1 Modules avec contact pressé	31
I.3.1.1 Exemples de modules	31
I.3.1.2 Perspectives du contact pressé pour la haute température.....	32
I.3.2 Brasure directe	32
I.3.2.1 Direct Solder Interconnection (DSI).....	32
I.3.2.2 Modules Denso et Fhg- IZM.....	33
I.3.2.3 Concept de double « metal lead-frame ».....	34
I.3.2.4 Perspectives des structures à brasure directe pour la HT	34
I.3.3 Connexion par multicouches.....	35
I.3.3.1 POL 'Power OverLay' technology	35
I.3.3.2 EP 'Embedded Power' technology	36
I.3.3.3 'Planar package'	38
I.3.3.4 Perspectives des structures à connexion par multicouches pour la HT	39
I.4 Choix de matériaux.....	40
I.4.1 Le polyimide	40
I.4.2 Le parylène HT	42
I.5 Conclusion	43
Chapitre II. Comportement des polymères sous contraintes électriques et thermiques.....	47
II.1 Introduction générale sur les polymères	47
II.1.1 Structure chimique des polymères.....	47
II.1.2 Structure physique des polymères	48
II.1.3 Polymères comme isolants grand gap.....	49
II.2 Polymères sous faible champ.....	50
II.2.1 Définitions.....	50
II.2.2 Polarisation sous faible champ.....	51
II.2.2.1 Polarisation électronique	51
II.2.2.2 Polarisation ionique.....	52
II.2.2.3 Polarisation d'orientation	52
II.2.2.4 Polarisation par charge d'espace	53
II.2.2.5 Résumé des différentes polarisations.....	53
II.2.2.6 Effet de la conductivité DC	54
II.2.2.7 Phénomène de dispersion aux basses fréquences	54
II.2.2.8 Conductivité AC.....	57
II.2.3 Influence de la température sur la réponse diélectrique.....	59
Loi d'Arrhenius	59
Loi de Vogel-Fulcher-Tammann	60
II.3 Polymères sous fort champ.....	60

II.3.1	Conduction dans les polymères.....	60
II.3.1.1	Mécanismes de conduction contrôlés par l'interface électrode-diélectrique.....	60
II.3.1.1.1	Théorie de Schottky	61
II.3.1.1.2	Théorie de Fowler-Nordheim.....	62
II.3.1.1.3	Effet tunnel assisté thermiquement	62
II.3.1.2	Mécanismes de conduction contrôlés par le volume du diélectrique.....	63
II.3.1.2.1	Mécanisme de Poole-Frenkel	63
II.3.1.2.2	Conduction ionique	63
II.3.1.2.3	Courants limités par charge d'espace (SCLC).....	64
II.3.2	Rupture diélectrique dans les polymères	65
II.3.2.1	La rupture électronique.....	66
II.3.2.2	La rupture thermique	67
II.3.2.3	La rupture électromécanique	67
II.3.2.4	Effets des paramètres expérimentaux sur la rupture	68
II.4	Vieillessement sous haute température.....	69
II.4.1	Introduction.....	70
II.4.2	Vieillessement physique.....	71
II.4.3	Vieillessement chimique	72
II.4.3.1	Vieillessement thermique.....	72
II.4.3.1.1	Modèle d'Arrhenius	73
II.4.3.1.2	Modèle d'Eyring	74
II.4.3.1.3	Théorie du vieillissement égalisé	75
II.4.3.2	Vieillessement thermo-oxydatif	76
II.4.3.2.1	Interaction polymère-oxygène.....	76
II.4.3.2.1.1	Approche de la dégradation thermo-oxydative	76
II.4.3.2.1.2	Phénomène de réticulation sous atmosphère oxydante	77
II.4.3.2.1.3	Réactions de coupure sous atmosphère oxydante	78
II.4.3.2.2	Effet de la diffusion de l'oxygène et modélisation	78
II.4.3.2.2.1	Modélisation de la sorption et de la diffusion	79
II.4.3.2.2.2	Modélisation de la réaction.....	81
II.4.3.2.3	Vieillessement assisté par les contraintes.....	81
II.4.3.3	Le vieillissement accéléré.....	82
II.4.3.3.1	Objectifs du vieillissement accéléré	82
II.4.3.3.2	Conditions pour les tests accélérés	82
II.4.3.3.3	Critères de fin de vie	83
II.5	Conclusion	85
Chapitre III.	Structures tests, techniques de mesures et caractérisation « t_0 »	89
III.1	Préparation des échantillons	89
III.1.1	Polyimide BPDA-PDA	89
III.1.1.1	Propriétés et structures	89
III.1.1.2	Technique de mise en œuvre du polyimide étudié.....	90
III.1.2	Parylène fluoré PA-HT	92
III.1.2.1	Propriétés et formule chimique.....	92
III.1.2.2	Technique de mise en œuvre	93
III.1.3	Structures pour les tests électriques	94
III.1.4	Equipements et méthodologie de vieillissement.....	94
III.2	Techniques de mesures	95
III.2.1	Analyses thermogravimétriques ATG.....	95
III.2.2	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	95
III.2.3	Analyses physico-chimiques	96
III.2.3.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	96
III.2.3.2	Diffraction des rayons X sous incidence rasante (WAXD)	97
III.2.4	Mesures électriques.....	97
III.2.4.1	Rupture diélectrique	98
III.2.4.2	Courant de conduction sous polarisation statique.....	100

III.2.4.3	Spectroscopie diélectrique	101
III.3	Résultat expérimentaux à « t_0 »	104
III.3.1	Résultats ATG	104
III.3.1.1	Le Polyimide BPDA-PDA.....	104
III.3.1.2	Le PA-HT.....	105
III.3.1.3	Choix des températures de vieillissement.....	107
III.3.2	Paramètres affectant les propriétés diélectriques à « t_0 »	107
III.3.2.1	Influence de la température	107
III.3.2.1.1	Propriétés diélectriques sous faible champ du PI	107
III.3.2.1.2	Propriétés diélectriques sous faible champ du PA-HT	108
III.3.2.1.3	Tension de rupture du PI et du PA-HT.....	111
III.3.2.2	Influence du substrat sur les propriétés diélectriques du PI.....	112
III.3.2.3	Influence de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques du PI	113
III.3.2.3.1	Effet sur les propriétés sous faible champ	113
III.3.2.3.2	Effet sur le champ de rupture	115
III.3.2.4	Influence de la rampe sur le champ de rupture du PI et du PA-HT	116
III.3.2.5	Influence de la polarité sur le champ de rupture du PI	117
III.3.2.6	Influence de la section des électrodes sur le champ de rupture du PA-HT	118
III.4	Conclusion	119
Chapitre IV.	Vieillessement de films polyimide à haute température	123
IV.1	Etude du vieillissement des films de BPDA-PDA à 300 °C.....	123
IV.1.1	Vieillessement du PI sur substrat métallique (A.I.) à 300 °C sous gaz inerte	123
IV.1.2	Vieillessement du PI sur silicium à 300 °C sous air	125
IV.1.2.1	Effet du vieillissement sur la structure chimique.....	125
IV.1.2.2	Effet du vieillissement sur l'état de surface et de l'épaisseur	126
IV.1.2.3	Effet du vieillissement sur les propriétés diélectriques sous fort champ.....	128
IV.1.3	Vieillessement du PI sur A.I. à 300 °C sous air	129
IV.1.3.1	Effet du vieillissement sur la structure chimique.....	130
IV.1.3.2	Effet du vieillissement sur la variation de l'épaisseur et de l'état de surface.....	131
IV.1.3.3	Effet du vieillissement sur les propriétés diélectriques sous fort champ.....	132
IV.1.4	Influence du substrat et de l'atmosphère sur la dégradation du polyimide	135
IV.1.5	Proposition du mécanisme de dégradation	137
IV.1.6	Effet du vieillissement à 300 °C sur les propriétés diélectriques sous faible champ	138
IV.1.6.1	Variations des propriétés diélectriques sous faible champ du PI sur A.I. vieillis sous N ₂	138
IV.1.6.2	Variations des propriétés diélectriques sous faible champ du PI sur silicium vieilli sous air	139
IV.1.6.3	Variations des propriétés diélectriques sous faible champ du PI sur A.I. vieilli sous air.....	141
IV.1.6.4	Variation des paramètres diélectriques intrinsèques lors du vieillissement sous air du PI sur A.I.....	144
IV.2	Vieillessement des films de BPDA-PDA à différentes températures	148
IV.2.1	Vieillessement du PI sur A.I. à 360 °C sous gaz inerte.....	148
IV.2.2	Vieillessement du PI sur silicium à 360 °C sous air	150
IV.2.3	Vieillessement du PI sur A.I. à différentes températures sous air	152
IV.3	Conclusion	157
Chapitre V.	Vieillessement de films de parylène HT à haute température	161
V.1	Vieillessement à 300 °C dans l'air	161
V.1.1	Variation de l'épaisseur et de l'état de surface.....	161
V.1.2	Variation de la structure physico-chimique.....	162
V.1.3	Variation des propriétés diélectriques sous faible champ.....	164
V.1.4	Evolution des propriétés diélectriques sous faible champ observée « in situ »	168
V.1.5	Variation des propriétés électriques sous fort champ	172
V.2	Vieillessement à 340 °C sous air	173
V.3	Vieillessement à 360 °C sous air	175
V.3.1	Variation des épaisseurs et de l'état de surface	175
V.3.2	Variation de la structure physico-chimique.....	177
V.3.3	Variation des propriétés diélectriques sous faible champ.....	178

SOMMAIRE

V.3.4	Variation des propriétés électriques sous fort champ	179
V.3.5	Comparaison avec les résultats annoncés par le fournisseur	179
V.4	Conclusion	180
Chapitre VI.	Estimation de durée de vie et discussion du point de vue applicatif.....	185
VI.1	Bilan des résultats	185
VI.2	Critères de fin de vie et durées de vie	187
VI.2.1	Choix des critères de fin de vie.....	187
VI.2.2	Estimation de la durée de vie à 300 °C	187
VI.2.3	Estimation de la durée de vie à différentes températures pour différentes épaisseurs	188
VI.3	Discussion de l'utilisation des matériaux étudiés à haute température.....	190
VI.3.1	Discussion vis-à-vis de la passivation secondaire.....	190
VI.3.1.1	Le BPDA-PDA.....	190
VI.3.1.2	Le parylène HT.....	191
VI.3.2	Discussion vis-à-vis de l'isolation sur des pistes métalliques	191
VI.3.2.1	Le BPDA-PDA.....	191
VI.3.2.2	Le parylène HT.....	192
VI.4	Solutions contre la dégradation thermo-oxidative du BPDA-PDA.....	193
VI.4.1	Polyimide sous gaz inerte ou vide	193
VI.4.2	Etude de couches barrières	193
VI.5	Nature de l'amélioration des propriétés diélectriques du BPDA-PDA	198
VI.6	Conclusion	200
Conclusion générale	205	
Annexe 1 : Simulations thermiques d'un assemblage	211	
Annexe 2 : Rupture diélectrique du polyimide sous haute température.....	218	
Annexe 3 : Les courants et les mécanismes de conduction dans le polyimide sous haute température.....	221	
Publications personnelles.....	225	
Références	229	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La recherche continue de l'intégration des dispositifs électroniques de puissance ainsi que de la réduction du nombre et de la taille de leurs composants, qu'ils soient actifs, passifs ou servant à assurer leur refroidissement, se traduit par une augmentation du niveau des contraintes électriques et thermiques imposées à tous les constituants de ces dispositifs. En particulier, l'un des enjeux est la disponibilité de composants semi-conducteur de puissance haute tension, rapides et qui seraient capables de fonctionner à des températures de jonction supérieures à celles autorisées aujourd'hui par les composants en silicium. La limite de ces derniers, située entre 125 °C et 200 °C selon les types de dispositifs, est en effet un frein à ce développement. Elle est par ailleurs un verrou pour répondre aux besoins des applications où la température ambiante est plus élevée. L'objectif visé ici serait d'atteindre 300 °C. Ainsi, des domaines aussi variés que l'aéronautique civile et militaire, la traction ferroviaire, l'automobile, la distribution énergétique, le forage pétrolier terrestre et maritime, la recherche géothermale, ou le spatial sont concernés.

Les nouveaux composants semi-conducteur à grand gap, parmi lesquels le carbure de silicium à la technologie la plus mature, permettent un fonctionnement à des températures très élevées (> 400 °C). Pour pouvoir bénéficier du gain apporté par ces matériaux, tous les constituants du module de puissance (brasure, substrat, métallisation, passivation, encapsulation, connectique...) doivent supporter presque la même gamme de température ainsi que les cycles thermiques. En particulier, des couches d'isolation pouvant fonctionner dans ces gammes de température pendant des temps longs deviennent une nécessité.

L'objectif de ce travail, après avoir montré l'intérêt des polymères isolants dans les nouvelles structures de module haute température, a été plus particulièrement d'évaluer et suivre l'évolution des propriétés diélectriques à haute température (> 200 °C) et dans différentes conditions, de deux polymères commercialisés montrant une bonne stabilité thermique, et de bonnes propriétés électriques. Il s'agit du polyimide BPDA-PDA et du parylène HT (PA-HT). L'ensemble des caractérisations électriques ont été menées au sein de l'équipe « Matériaux Diélectriques dans la Conversion d'Énergie » (MDCE) du laboratoire LAPLACE de Toulouse. Pour la caractérisation thermique et physico-chimique, nous avons bénéficié de différentes techniques de caractérisations présentes dans les services communs de laboratoires extérieurs (LAAS, CIRIMAT, LCC).

La contribution principale de ce travail, après le rappel des propriétés électriques à l'instant initial « t_0 » et de leur intérêt pour les applications à haute température, est de suivre ces propriétés au cours du vieillissement à chaud, dans le but de valider ou pas, l'utilisation des matériaux choisis pour des applications à haute température et longues durées. Dans nos tests de vieillissement, et par rapport aux applications visées à 300 °C, le vieillissement des matériaux est accéléré selon une de ces voies et/ou l'autre.

L'exposé des travaux de cette thèse est réparti comme décrit ci-après.

Le chapitre 1 développera brièvement les applications et les conditions à l'origine du besoin d'un fonctionnement de l'électronique de puissance sous haute température. Ensuite une étude d'un module de puissance classique met en évidence les limites en température de chacun de ces constituants, et les méthodes alternatives développées permettant d'améliorer la fiabilité de chacun d'eux. Elle permettra de relever les points faibles actuels dans le module pour la montée en température (300 °C). En se fondant sur les points faibles relevés, les structures avec de nouvelles architectures permettant de s'affranchir d'un ou plusieurs de ces problèmes seront présentées, avec une discussion sur leurs perspectives pour la haute température. A la fin de ce chapitre, le choix ainsi que les propriétés de deux polymères diélectriques pouvant assurer une isolation de surface à haute température seront développés.

Le chapitre 2 présentera dans une première partie une revue développée des bases physiques nécessaires à la caractérisation électrique des isolants solides sous faibles et forts champs. Une deuxième partie est consacrée au vieillissement thermique et thermo-oxydatif des matériaux polymères et les différents changements électriques et physico-chimiques pouvant avoir lieu au cours du vieillissement. Cette étude nous servira dans la suite pour interpréter les différents résultats obtenus à l'instant initial « t_0 » et au cours du vieillissement, qui seront présentés dans les chapitres 3, 4 et 5.

Le chapitre 3 présentera la mise en œuvre des échantillons, la préparation des échantillons pour les caractérisations électriques et la méthodologie du vieillissement. Ensuite, une présentation des différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour la caractérisation des matériaux sera faite. Finalement, les résultats de l'analyse thermogravimétrique permettant le choix des températures de vieillissement ainsi que l'effet des différents paramètres sur les propriétés électriques à l'instant « t_0 » seront développés.

Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats au cours du vieillissement des deux polymères étudiés. Le chapitre 4 présentera le vieillissement du polyimide BPDA-PDA dans différentes conditions en faisant varier le substrat (acier inoxydable ou silicium), l'atmosphère (air ou azote), la température (jusqu'à 360 °C) et l'épaisseur initiale des films. Le chapitre 5, quant à lui, traite le vieillissement du parylène HT déposé principalement sur de l'acier inoxydable pour des températures allant de 300 °C à 360 °C sous air. Au cours du vieillissement de ces deux matériaux, différentes propriétés électriques, morphologiques et physico-chimiques ont été suivies afin de connaître les limites d'utilisation dans différentes conditions et pouvoir tirer des indicateurs de défaillance de ces deux matériaux. Les évolutions des propriétés électriques sous faibles et forts champs sont finement traitées et discutées et un modèle pouvant représenter le mécanisme de dégradation du polyimide sous air est aussi développé.

Le chapitre 6 a pour objectif d'exploiter et discuter les résultats obtenus au cours de nos travaux. Tout d'abord, sur la base des dégradations de propriétés observées, une étude est proposée pour l'évaluation de la durée de vie du BPDA-PDA déposé sur acier inoxydable, et les potentialités des matériaux étudiés vis-à-vis des fonctions de passivation et d'isolation de métallisation à 300 °C sont analysées. Des premiers résultats portant sur des couches barrières pouvant ralentir la dégradation thermo-oxydative du polyimide sont présentés. Par ailleurs,

l'origine de l'amélioration des propriétés électriques du polyimide en début de vieillissement sous air est discutée.

La conclusion générale permettra de faire la synthèse de nos objectifs et de nos principaux résultats, et proposer quelques perspectives.

CHAPITRE I ETAT DE L'ART SUR LES ASSEMBLAGES POUR LA HAUTE TEMPERATURE

Chapitre I. Etat de l'art sur les assemblages pour la haute température (HT)

Dans ce premier chapitre, l'objectif est de faire un état de l'art des modules de puissance haute température.

En premier lieu, les différents constituants du module de puissance classique seront présentés. Leurs limitations en température, ainsi que les solutions proposées pour les repousser, seront décrites.

Ensuite, les différents concepts de packaging proposés pour la montée en température, éliminant certains éléments ou introduisant de nouveaux matériaux grâce à une nouvelle architecture de l'assemblage du module, seront brièvement développés. Les conséquences de ces évolutions de structure en terme de besoin nouveau en matériaux pour l'isolation électrique seront déduites de cet état de l'art.

Enfin, ce chapitre nous permettra d'introduire et de valider le choix des matériaux adoptés pour l'étude présentée dans la suite de ce manuscrit.

I.1 Introduction pour les modules HT

Le fonctionnement des modules de puissance à haute température peut apporter un bénéfice pour des applications dans différents domaines, tels que l'exploration spatiale (de Vénus par exemple où la température ambiante sur la surface est de 485 °C [Yuan-08]), mais surtout l'avionique militaire et civile où les températures de l'environnement proche des réacteurs peuvent atteindre 400 °C et 250 °C respectivement et enfin les explorations pétrolières et géologiques avec des températures jusqu'à 300 °C [Fang-11][Draper-79]. De plus, l'augmentation des densités de puissance des dispositifs de l'électronique de puissance entraînent aussi un besoin de composants actifs haute température, comme par exemple dans les domaines de transport ferroviaire. La chaleur générée par les pertes au sein des semi-conducteurs entraînent en effet une élévation de leur température interne (dite température de jonction maximale T_j). Pour ces applications, une structure capable de fonctionner à haute température (par exemple jusqu'à une T_j de 300 °C) peut permettre de réduire la taille des équipements de dissipation de chaleur [Hombberger-05].

Les composants à semi-conducteur en silicium (Si) ayant une température maximale de fonctionnement (dite T_{jmax}) le plus fréquemment de 150 °C à 175 °C limitent l'utilisation des modules de puissance à haute température. En ce qui concerne les composants de puissance à semi-conducteur à grand gap d'énergie interdite, des composants en carbure de silicium (SiC) ont déjà été fabriqués et certains sont commercialisés avec des tenues en tension jusqu'à 1200 V, voire 1700 V (diodes rapides, JFETs, MOSFETs) [Cree-11][Rohm-11]. De plus, un grand

progrès est attendu en terme de tenue en température du fait de la démonstration de transistors de puissance pouvant fonctionner à des températures supérieures à 400 °C [Spry-04]. Ces semi-conducteurs haute température peuvent également permettre de répondre à une demande actuelle encore plus générale : l'intégration, i.e. la réduction du volume et de la masse des systèmes, de par l'amélioration des performances à haute fréquence, forte densité de puissance, haute tension, en plus de leur aptitude à fonctionner à plus haute température.

Une comparaison des différentes températures théoriques d'emballage thermique en fonction de la tenue en tension, notée V_{br} , pour différents semi-conducteurs est illustrée sur la Figure I.1. Il est clair que pour les composants en carbure de silicium (SiC) et en nitrure de gallium (GaN), les températures pour laquelle ces composants supportent théoriquement la même tension que le silicium sont environ trois fois supérieures. Le diamant offrant quant à lui des perspectives encore plus spectaculaires. Il faut noter que pour l'instant le diamant n'existe pas sous forme de plaquettes de dimension et de qualité cristalline compatibles avec les contraintes de fabrication industrielle. Les premiers composants de puissance en GaN commencent à être commercialisés, avec des calibres en tension jusqu'à 200 V [EPC-11].

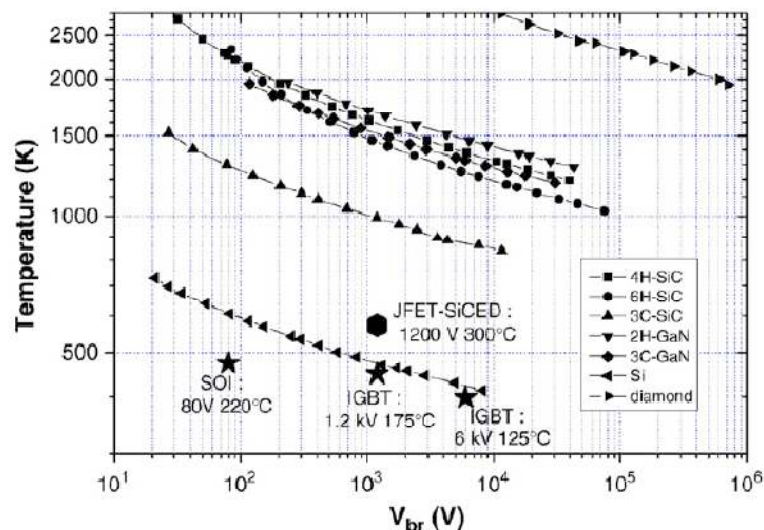


Figure I.1: Température théorique d'emballage thermique en fonction de la tension de rupture pour différents semi-conducteurs [Raynaud-10].

En parallèle avec l'amélioration des performances des composants à semi-conducteur, un progrès doit être fait au niveau de leur packaging pour la montée en température. On constate que les nouveaux composants « grand gap » disponibles sur le marché ont une T_{jmax} au mieux de 175 °C pour ceux en SiC, et 150 °C pour ceux à base de GaN. La plupart des matériaux utilisés pour le packaging des modules de puissance traditionnels, optimisés en fonction des potentialités liées au silicium, ne sont pas nécessairement adaptés pour les fonctionnements à haute température.

Plusieurs recherches sont conduites dans différents centres autour du monde pour l'assemblage des modules de puissance comme le CPES (Center for Power Electronic Systems (USA)), CALCE (Center of Advanced Life Cycle Engineering (USA)), ECPE

(European Center for Power Electronics), PERC (Power Electronic Research Center (Japon)), Nottingham University (Angleterre) et Primes (France). Leurs objectifs sont d'aboutir à une plus grande intégration, avec en plus pour certains la contrainte de fonctionnement à température ambiante élevée.

I.2 Matériaux du module et leur limitation en température

I.2.1 Description générale du module de puissance

Le packaging d'un module de puissance joue un rôle primordial pour le bon fonctionnement de la puce de puissance. En effet, le packaging assure à la fois, le maintien mécanique, l'isolation électrique, ainsi que l'interconnexion électrique entre les différents composants de puissance et avec l'extérieur. De plus, le packaging joue un rôle initial dans l'échange thermique avec le système de refroidissement. Ce dernier assure enfin le rôle de protection des composants sensibles contre les attaques chimiques et surtout l'oxydation. Dans le module classique (structure la plus fréquemment utilisée), les puces sont toutes brasées sur le même substrat céramique métallisé. Toutes les connexions électriques entre les puces à l'intérieur du boîtier sont assurées par les fils de bonding. Un gel silicone vient remplir le volume libre. Il est surmonté d'un espace d'air, le tout formant une grande impédance thermique qui bloque le refroidissement par la face supérieure. Par conséquent, une seule interface thermique existe pour le refroidissement, reliée à la face inférieure du module. Finalement, le tout est fermé à l'aide d'un boîtier généralement en plastique (LCP liquid cristal polymers, PPS polystyrènes...) [McCluskey-10]. La Figure I.2 présente une schématisation d'un tel module de puissance avec ces différents constituants.

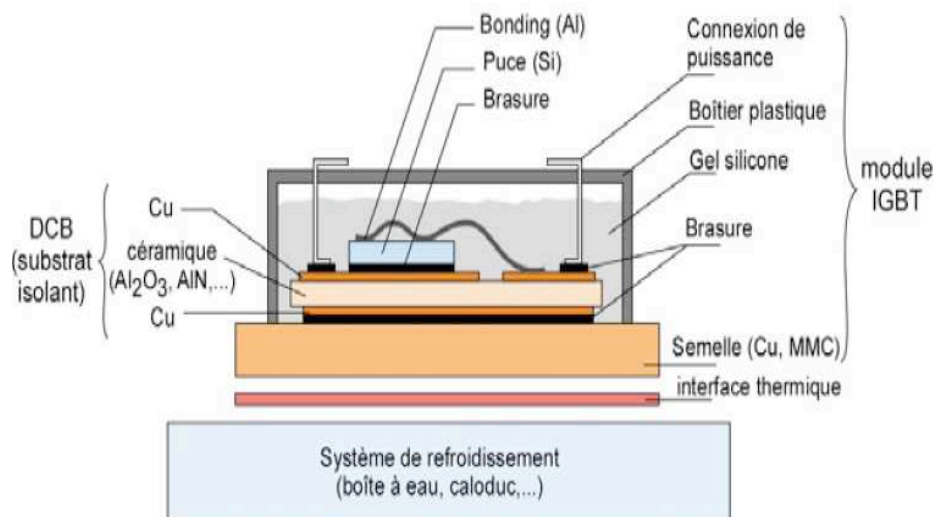


Figure I.2: Schématisation d'un module de puissance classique avec une seule puce montrant les différents constituants [Tran-11].

I.2.2 Limites en température des constituants du module

I.2.2.1 Les fils de bonding

Toutes les connexions électriques entre les puces à l'intérieur du boîtier sont assurées par les fils de bonding. Ce mode de connexion électrique a démontré depuis de nombreuses années d'utilisation une bonne maturité technologique. Différents matériaux sont utilisés pour les fils de bonding (Au, Al, Ag, Pt, Cu) suivant les conditions d'utilisation souhaitées. Les plus utilisés sont en Al avec de petites proportions de Mg (1%) ou Si (1%) pour assurer un durcissement qui permet une meilleure tenue en température et une meilleure résistance à la fatigue. De même, une petite quantité de Ni de l'ordre de 1% va lutter contre la corrosion du fil. Les diamètres des fils peuvent varier généralement entre 100 μm et 500 μm , suivant le courant qu'ils ont à supporter.

Sous haute température, une croissance de la couche intermétallique et une corrosion d'interface auront lieu entre les différents métaux. Cela est dû respectivement à l'interdiffusion des matériaux à travers les lacunes cristallines et aux réactions des interfaces avec les contaminants. Cette inter-métallisation va à la longue causer une augmentation de la température au niveau du contact suite à l'augmentation de sa résistance électrique, pouvant conduire à la défaillance du module. Afin d'éviter ces problèmes, il a été démontré qu'une même nature du fils et de la métallisation induit une meilleure tenue en température (Au-Au par exemple) [Mustain-05]. De même un fil de Al sur une barrière de diffusion de Ni est aussi une solution qui peut être adaptée pour la haute température, mais une couche intermétallique commence à apparaître pour des températures supérieures à 350 $^{\circ}\text{C}$ [Mustain-05].

Par ailleurs, sous l'effet des cycles thermiques, la différence de coefficient d'extension thermique (CTE) entre les fils de bonding et la puce va conduire au vieillissement et par suite à la défaillance à l'endroit où la contrainte est maximale (i.e. le degré de liberté minimal) c'est-à-dire à l'interface fil-métallisation et au coude du fil juste après l'interface [Wen-99]. Deux exemples de défaillances dues aux contraintes thermomécaniques, les plus rencontrés au niveau des fils de bonding, sont illustrés sur la Figure I.3 [Amro-05].

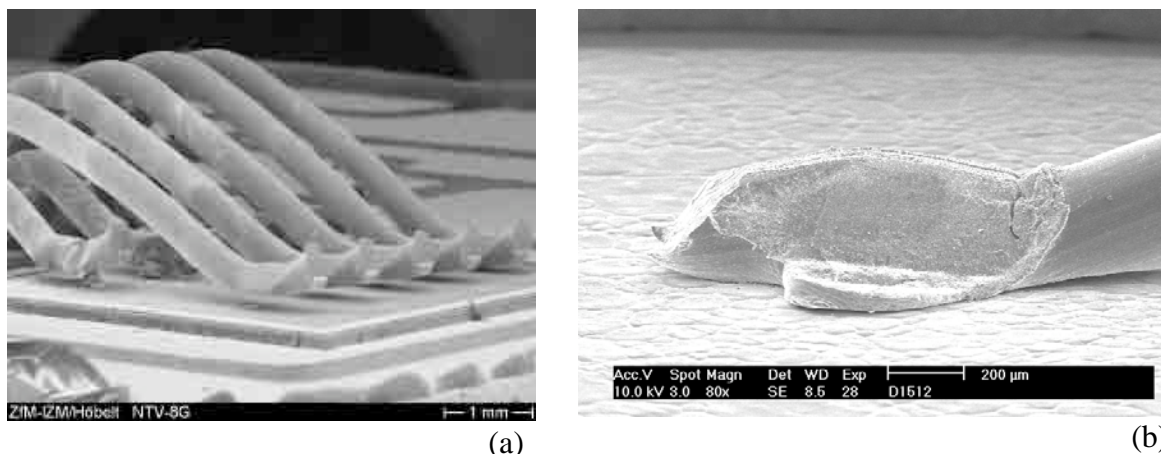


Figure I.3: Soulèvement des fils de bonding en Al après 30000 cycles entre 40 $^{\circ}\text{C}$ et 170 $^{\circ}\text{C}$ (a) [Amro-05] et fissure au niveau du pied du fil en Al après 10 cycles entre -55 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$ (b) [Mustain-05].

Des solutions ont été proposées pour augmenter le nombre de cycles supportés par le fil avant la défaillance. Il s'agit du dépôt d'une résine polymère après soudure ultrasonique [Hamidi-04] ou l'introduction d'une couche de molybdène ayant un CTE intermédiaire (4,8 ppm/ °C) entre la puce et le fil de bonding [Hamidi-99]. Ces méthodes permettent d'améliorer remarquablement (au moins de doubler) la durée de vie des connexions électriques. Il a été montré par ailleurs que les fils de bonding sont limités à une température inférieure à 300 °C dans le cas où la métallisation et le fils sont de nature différente (sauf Pt-Au), et peuvent supporter plus de 2000 heures à 350 °C dans le cas des fils Au et Pt avec des métallisations bien adaptés avec une finalisation en Au (Ni/Au, Ti/TiW/Au) [Williams-06]. De plus la solution fils en Au et métallisation finale en Cu/Ni/Au a été testée en cyclage passif sur un substrat AlN pour des cyclages passifs de -55 °C à 500 °C sans signe de défaillance [Mustain-05].

I.2.2.2 Le substrat métallisé

Le substrat métallisé est nécessaire pour réaliser l'isolation électrique entre les composants actifs et la semelle, et il constitue le support sur lequel le composant électronique est placé. De même il doit permettre le transfert de la chaleur vers la semelle. Il doit avoir les propriétés suivantes [Schulz-Harder-03a]:

- 1- Bonne résistivité électrique pour minimiser les courants de fuite.
- 2- Bonne conductivité thermique pour dissiper le flux de chaleur.
- 3- Bonne rigidité diélectrique pour supporter les hautes tensions.
- 4- Faible permittivité relative pour diminuer les capacités parasites.
- 5- CTE proche de celui de la puce pour diminuer les contraintes thermomécaniques.

Les céramiques, largement utilisées en électronique de puissance pour leur bonne conductivité thermique par rapport aux autres isolants, ne posent pas de problème au niveau de la tenue en température qui peut dépasser généralement les 1000 °C. De même les métaux utilisés peuvent supporter la température en les protégeant contre l'oxydation.

Le problème se situe au niveau thermomécanique, sous cycles thermiques, car la différence de CTE entre le métal et la céramique induit des contraintes. Ceci entraîne l'écrouissage de la métallisation (augmentation des contraintes) lorsque le métal est du cuivre, du fait de son module élastique élevé. Ces contraintes vont conduire à des fissures conchoïdales dans la céramique sous le métal et par la suite à la délamination de la couche métallique. La défaillance due aux contraintes thermomécaniques est illustrée sur la [Figure I.4](#).

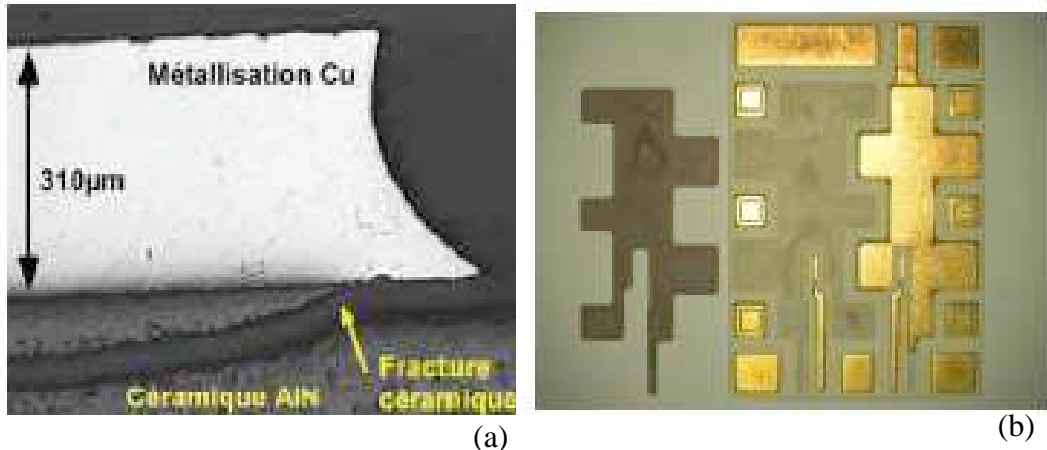


Figure I.4: Fissure conchoïdale dans la céramique après 100 cycles (-30 °C à 180 °C) (a) et délamination du métal après moins de 10000 cycles (Cycles non précisés) (b) [Dupont-06a][Agyakwa-08].

La diminution de l'épaisseur de la couche métallique ou la création de « dimples » (tout en tenant compte de la densité de courant à supporter) peuvent être des solutions qui permettent de profiter des propriétés physiques de la céramique AlN et du cuivre [Dupont-06b][Schulz-Harder-06]. Une comparaison des performances de différents substrats sous cycles thermiques est présentée par le Tableau I.1. Elle montre une bonne fiabilité pour les substrats Al₂O₃ métallisés Ag par sérigraphie [Katsis-08], AlN métallisés Al [Katsis-08] et Si₃N₄ métallisés Cu [Johnson-07] sous cyclage passif.

Tableau I.1: Comparaison de performances de différents substrats céramiques métallisés et cycles thermiques passifs [Katsis-08][Johnson-07].

Substrat	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (ZTA)	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Métallisation	Cu	Cu	Ag	Cu
Epaisseur de la métallisation (µm)	300	300	200	190
Epaisseur du substrat (µm)	630	630	630	630
Profil du cycle	-40...250 °C	-40...250 °C	-40...250 °C	35...350 °C
Nombre de cycles pour défaillance	26	100	>1000	<250
Substrat	AlN	AlN	Si ₃ N ₄	
Métallisation	Cu+dimples	Al	Cu	
Epaisseur de la métallisation (µm)	200	...	154	
Epaisseur du substrat (µm)	642	
Profil du cycle	-40...250 °C	-40...250 °C	35...350 °C	
Cycles pour défaillance	>30	>750	250<X<500	

De plus, la fiabilité en cyclage thermique entre -55 °C et 250 °C des DBA (direct bonded aluminum) sur une céramique AlN a été aussi étudiée par Lei *et al.* [Lei-09]. Aucune

délamination n'a été observée après 1500 cycles mais est apparue une forte augmentation de la rugosité de surface de Al de 0,68 à 7,09 μm due à la faible température de fusion de Al (660 °C) et son CTE élevé (24 ppm/ °C). Ces rugosités de surface deviennent du même ordre de grandeur, que l'épaisseur de l'attache de puce et peuvent causer des défaillances.

I.2.2.3 L'attache de la puce

L'attache de puce doit assurer le maintien mécanique en même temps que la circulation du flux thermique et du courant électrique entre la puce et le substrat. Pour cela elle doit satisfaire aux critères suivants [Savrun-02]:

- 1- Adhésion suffisante entre la puce et le substrat.
- 2- Conductivité thermique élevée.
- 3- Conductivité électrique élevée.
- 4- CTE proche de celui de la puce et du substrat.
- 5- Bonne stabilité thermique.

Généralement l'attache de puce se fait par une brasure formée d'un alliage déposé entre les éléments puis l'ensemble est soumis à une température au moins égale à celle de liquidus de l'alliage, sous atmosphère et profil de température contrôlés pour limiter la présence de bulles d'air et d'intermétalliques qui fragilisent la brasure. Lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante la liaison mécanique est assurée. La plupart des brasures supportant une température supérieure à 200 °C et ayant une bonne fiabilité sont à base de Pb ou Au. La directive européenne RoHS impose la réduction des substances dangereuses dans les équipements électroniques. De ce fait, il faut remplacer les brasures contenant du Pb par d'autres qui sont connues sous le nom « Pb free solder ». Les brasures à base de Sn sont les plus utilisées et permettent le fonctionnement à des températures voisines de 200 °C. De nouvelles brasures à base de Bi ont prouvé une meilleure performance et ont pu atteindre une température de 250 °C [Yamada-06].

Une autre solution d'attache se fait grâce à des matériaux organiques adhésifs comme les époxy. Généralement ces matériaux ont de faibles conductivités thermique et électrique, d'où la nécessité d'introduire des particules de métaux (Au ou Ag) pour améliorer ces propriétés. A températures élevées la non stabilité thermique (surtout si $T > T_g$ transition vitreuse) et le dégazage de ces matériaux causent des problèmes de fiabilité au niveau du module. Il n'est pas conseillé d'utiliser cette technique d'attache pour des températures et des courants élevés [Charles-92].

Des méthodes alternatives (sans Pb) pour les attaches de puces sont développées récemment comme la TLP (Transition Liquid Phase) et la LTJT (Low Temperature Joining Technique). En effet, la première méthode est basée sur le mécanisme de diffusion d'une couche métallique mince dans les matériaux à joindre. Cette couche présentant un faible point de fusion (pour pouvoir accélérer le phénomène de diffusion à température minimale) est placée entre deux couches épaisses d'un métal (métal parent). Après une élévation de température

au point de fusion de la couche intermédiaire, cette dernière va réagir avec les métaux parents et former une couche intermétallique. La couche intermétallique (In, Sn) va se solidifier et aura une température de fusion plus élevée que celle de la couche mince. Ensuite, une nouvelle élévation de température va permettre aux composants de la couche intermétallique de diffuser de nouveau et de manière homogène dans les métaux parents (Au, Ag, Cu), et la concentration du métal de la couche mince deviennent alors très faible [Welch-08][Welch-05].

La LTJT est une méthode pour l'assemblage de l'argent à une température plus basse que son point de fusion (960 °C). Il est bien connu que l'argent possède une bonne conductivité thermique et électrique et résiste à la fatigue mécanique. Cette méthode consiste à utiliser de la poudre d'argent permettant un frittage à une température de 700 °C environ. Pour abaisser encore cette température de frittage deux solutions sont disponibles:

1- Utilisation d'une pression: l'application d'une pression extérieure permet d'augmenter la surface de contact entre les particules d'argent ayant une taille de 1 à 3 μm [Zhang-02] et la température de frittage peut atteindre une valeur de 220 °C pour une pression de 40 MPa [Amro-05].

2- Utilisation de nano poudre d'argent: la difficulté de l'application d'une pression extérieure élève le coût. De plus cette pression peut causer des fissures au niveau des puces. Pour cela, une nouvelle méthode a été développée, basée sur la théorie de l'énergie de surface gagnée en passant de particules de taille micrométrique à l'échelle nanométrique. L'utilisation de nanopoudre d'argent permet ainsi de diminuer la température de frittage à moins de 300 °C sans appliquer aucune pression [Bai-07].

L'attache d'argent obtenue par LTJT peut être utilisée pour des températures qui atteignent 600 °C. Par contre des problèmes de migration de l'argent pour des températures supérieures à 250 °C sous air et des problèmes de gonflement durant le stockage sous des températures supérieures à 350 °C ont été rapportés [Mei-10][Heuck-10].

La défaillance de l'attache, due principalement aux contraintes d'origine thermomécanique, conduit à la délamination de la puce brasée sur le DBC. Pour cela le choix des matériaux en contact avec l'attache influe fortement sur sa fiabilité. Une bonne fiabilité thermomécanique a été prouvée expérimentalement, pour une attache d'épaisseur entre 25 μm et 50 μm , entre une puce SiC (métallisée Ag) et un substrat DBC (AlN et Al₂O₃). Cette attache de puce a supporté plus de 4000 cycles passifs entre -50 et 250 °C, pour une couche d'argent de 4 μm déposée sur le substrat DBC et plus de 6000 cycles pour une couche d'or de 4 μm déposée sur le DBC [Bai-06]. Finalement, l'attache de puce reste problématique pour les cycles thermiques où l'écart de température est supérieur à 300 °C.

I.2.2.4 Semelle et dissipateur thermique

La semelle permet le maintien mécanique de l'assemblage avec le dissipateur thermique. Elle doit assurer une bonne conductivité thermique, la rigidité mécanique, un CTE proche de celui du substrat métallisé et un faible poids.

Trois générations de matériaux ont été utilisées pour la fabrication des semelles et des dissipateurs thermiques [Cappola-07]:

La première génération contient les deux matériaux traditionnels Cu et Al. Bien que le cuivre présente une meilleure conductivité thermique et un CTE plus compatible que l'aluminium, ce dernier reste un choix adapté pour son faible coût et sa masse légère. A cause de la différence de CTE entre les matériaux du module et le dissipateur, il est important de placer une couche intermédiaire (graisse thermique) qui compense cette différence ; celle-ci va cependant réduire le bénéfice de la grande conductivité thermique de Cu et Al.

La plupart des matériaux de deuxième et troisième générations sont hétérogènes, formés d'une matrice rigide renforcée par des éléments permettant de modifier les propriétés thermiques et thermomécaniques. Un grand nombre de ces nouveaux matériaux ont ainsi des conductivités thermiques anisotropes. Le choix du plan ayant une haute conductivité thermique peut être fait lors de la fabrication selon les besoins de refroidissement. Un des matériaux offrant un bon compromis entre la conductivité thermique, le CTE compatible avec celui du substrat DBC et le prix est AlSiC qui a un CTE réglable avec la concentration de SiC dans la matrice Al (7,5 et 12 ppm/ °C entre 30 °C et 150 °C). Il est de plus compatible avec le substrat DBC et a une densité volumique faible de l'ordre de 3 g/cm³. D'autres matériaux, qui sont très prometteurs pour la fabrication de semelles ayant un poids faible, une conductivité thermique élevée et un CTE compatible avec le substrat, tels que les métaux (Cu, Al, Ag ...) chargés par des nanoparticules de diamant où par des fibres de carbones, sont présentés par Cappola *et al.* [Cappola-07]. La semelle n'est pas affectée par la haute température (300 °C) et les cycles thermomécaniques (-50 °C ; 300 °C), mais peut engendrer des contraintes sur l'attache avec le substrat DBC et le substrat DBC.

I.2.2.5 L'encapsulant

Le rôle de l'encapsulant est de protéger l'ensemble de l'humidité et des contaminants et d'empêcher les décharges électriques à la surface des puces, entre les fils de bonding, et entre les pistes métalliques proches. Dans les modules de puissance conventionnels, l'encapsulant est souvent un gel diélectrique formé de silicone, retenu pour sa grande souplesse n'induisant pas de contraintes thermomécaniques. Le gel ayant un champ de rupture de 180 kV/cm (selon les produits utilisés) est bien meilleur que l'air avec un champ de 30 kV/cm et qui peut encore être plus faible avec l'humidité. Le CTE des gels est généralement supérieur à 200ppm/ °C et ils ont une température maximale de fonctionnement inférieure à 260 °C [GE][Nusil]. Notons que ces limites en température restent des valeurs basées sur les propriétés mécaniques et sont donc à vérifier du point de vue électrique. Peu d'études sur ce point ont été publiées à ce jour, mais des tenues en température bien inférieures peuvent survenir, comme montré dans le cas

du « Nusil EPM 2421 » pour lequel une dégradation électrique complète en 140 heures à 220 °C est rapportée [Katsis-08].

A part la dégradation thermique, un autre problème qui cause la fatigue de l'encapsulant est l'apparition de décharges partielles sous tensions élevées qui réduit significativement le temps de vie de l'isolant et par suite du module. En effet, les défauts se trouvant dans l'encapsulant, comme les cavités dans le gel silicone par exemple, induisent des distortions du champ électrique, causant des décharges partielles qui interagissent avec le gel silicone et le décomposent [Ebke-00].

I.2.3 Bilan vis à vis de la montée en température pour la structure classique

Selon la littérature, des structures classiques avec fils de bonding peuvent donc être utilisées pour les applications haute température (300 °C), en utilisant une bonne combinaison entre fil de bonding et métallisation (par exemple des fils en Au avec une métallisation finale en Au [Wang-06]). Les fils de bonding restent cependant une cause de défaillance importante, en particulier pour des contraintes en température souhaitées plus sévères (sauf solution très coûteuse avec fils en Au ou Pt). Par ailleurs, la connectique par fils de bonding (ou dérivés (ruban)) impose a priori un matériau d'encapsulation qui doit rester souple pour ne pas exercer de contraintes thermomécaniques additionnelles sur les fils de bonding. De tels matériaux, à base de silicone, limitent quant à eux la température de fonctionnement en dessous de 250 °C.

Une autre limitation majeure à la montée en température se situe au niveau des substrats isolants métallisés. Un choix adapté du couple céramique/métal et une conception optimale semblent permettre une tenue en cyclage passif entre -40 °C et 250 °C satisfaisante (de quelques centaines de cycles). Des amplitudes de température supérieures à 300 °C n'ont pas été rapportées.

Nous avons constaté par ailleurs qu'un fonctionnement à haute température ambiante (par exemple à 200 °C) de composants unipolaires SiC peut signifier une dissipation de puissance élevée [Sheng-09], nécessitant un système de refroidissement performant, afin de limiter la température au sein des composants à une valeur maximale acceptable pour l'ensemble du module (300 °C souhaitée). Une architecture permettant un refroidissement double face peut s'avérer indispensable pour répondre à ce besoin. Un exemple d'évaluation de l'échauffement au sein d'un assemblage est proposé en [Annexe 1](#) pour illustrer ce point.

Le paragraphe suivant présente une revue des structures nouvelles proposées pour l'obtention de modules de puissance haute température.

I.3 Nouvelles structures de module proposées pour la haute température

Ce paragraphe présente une revue des principaux démonstrateurs de modules de puissance (tenue en tension au minimum de 300 V), développés spécifiquement ou semblant être adaptés pour fonctionner à haute température (i.e. pour T_j entre 150 °C et 250 °C, voire 300 °C), et fondés sur des architectures dites « 3D ». Ces structures, plus généralement étudiées pour répondre à la demande d'une plus grande intégration en électronique de puissance, offrent aussi en effet au moins deux atouts vis à vis de la montée en température : l'absence de connectique par fils de bonding et la faisabilité d'un refroidissement double face.

La nature des contacts métalliques, surtout ceux de la face supérieure, permettent de diviser ces technologies en trois grandes catégories:

- Contact pressé, qui permet d'assurer le contact métallique par une pression externe exercée sur le module.
- Contact brasé, pour assurer la connexion du haut de la puce.
- Contact par dépôt métallique, qui est généralement de cuivre sur la puce.

I.3.1 Modules avec contact pressé

I.3.1.1 Exemples de modules

Une méthode alternative appliquée pour le packaging des modules de puissance est celle du contact pressé. Ce concept permet des contacts électriques de grandes sections et de s'affranchir de certaines brasures. Il a été utilisé pour le packaging de composants de forte puissance, comme le GTO (gate turn-off thyristor) présenté sur la Figure I.5 (a) et développé par Toshiba. Ce composant a été testé jusqu'à 150 °C mais des études de fiabilité à haute température n'ont pas été rapportées [Matsuda-97]. Plus récemment, un autre module (3 kV – 600 A) élaboré pour des températures supérieures à 300 °C dans l'air avec des diodes en SiC-4H a été proposé par Sugawara *et al.* [Sugawara-02] (Figure I.5 (b)). Les surfaces en cuivre ont été recouvertes pour éviter l'oxydation. Des cales en céramique sont utilisées entre les différentes puces. L'assemblage de ce module a été testé pour une température atteignant 500 °C sans avoir des problèmes de défaillance, mais aucun résultat en cyclage actif n'est annoncé.

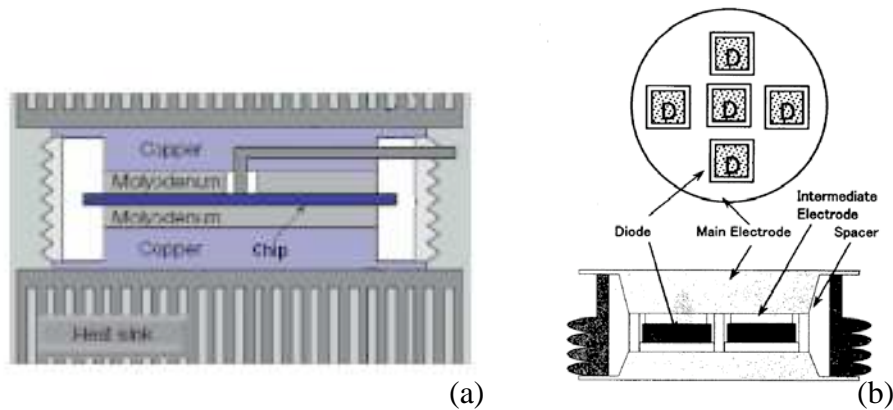


Figure I.5: Assemblage d'un GTO sans brasure, contact pressé (a) [Matsuda-97] et module avec le même principe assemblant cinq diodes en SiC (b) [Sugawara-02].

I.3.1.2 Perspectives du contact pressé pour la haute température

Pour les applications haute température, ces modules peuvent avoir plusieurs avantages comme la fiabilité sous cycles thermiques en éliminant les défaillances liées aux brasures, la diminution de la résistance thermique par le transfert direct de chaleur composant-DCB-dissipateur thermique, la possibilité du refroidissement double face et enfin le module peut être réparable et recyclable. Pour l'isolation entre les différentes pistes métalliques du module, un diélectrique compatible avec la structure et les contraintes imposées par le module, devant fonctionner aux températures envisagées, reste nécessaire pour les applications sous forte tension.

Les désavantages de cette technologie sont le prix et le poids élevé, dus à la grande précision et planarisation durant la fabrication, et la nécessité d'adapter des systèmes de refroidissement spécifiques. En plus, un très faible nombre de recherches concernant les effets des contraintes thermomécaniques et la pression exercée sur la fiabilité des contacts pressés et la puce, est constaté.

I.3.2 Brasure directe

Ces modules « en sandwich » utilisent les puces brasées entre deux substrats DBC. Plusieurs modules ont été proposés par différentes équipes de recherche et dans la suite, quatre modules pouvant se refroidir par les deux faces seront présentés.

I.3.2.1 Direct Solder Interconnection (DSI)

Cette technologie d'assemblage proposée par Virginia Tech [Bai-04] consiste à relier la puce des deux cotés à des DCB par l'intermédiaire d'une brasure (Ag-Sn). Une forme simple avec seulement trois connexions (grille, drain et source) est représentée sur la Figure I.6.

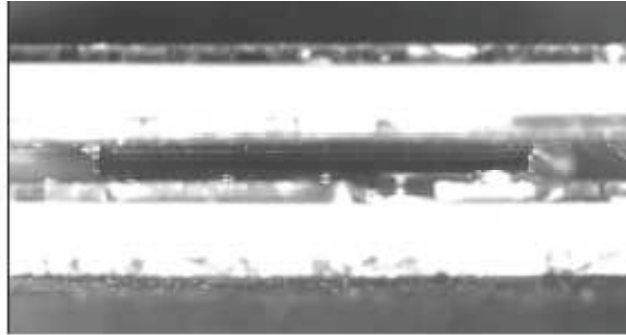


Figure I.6: Puce brasée directement entre deux DBC [Bai-04].

La large surface de contact permet de supporter des courants élevés et une grande dissipation thermique. Par contre, et à cause de la différence de CTE entre la puce et le substrat, la brasure va être soumise à un grand stress thermomécanique et une fissure peut apparaître à l'interface brasure-puce. La structure a été testée sous cycles thermiques entre $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une fissure entre la brasure et la puce est observée après 875 cycles [Bai-04] d'où la nécessité de choisir des matériaux avec des CTE compatibles.

I.3.2.2 Modules Denso et Fhg- IZM

Une grande ressemblance existe entre les deux modules présentés sur la Figure I.7, pour lesquels le refroidissement se fait par injection de liquide sur les deux faces de la structure. La connexion entre les deux DBC est assurée par une gravure du cuivre des deux DBC et une brasure dans le premier cas, et par des cales de métaux brasés dans le second [Schulz-Harder-08]. Le module Denso (600 V – 10 kW) a été testé en cyclage passif et il dépasse 800 cycles (de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) sans signe de défaillances.

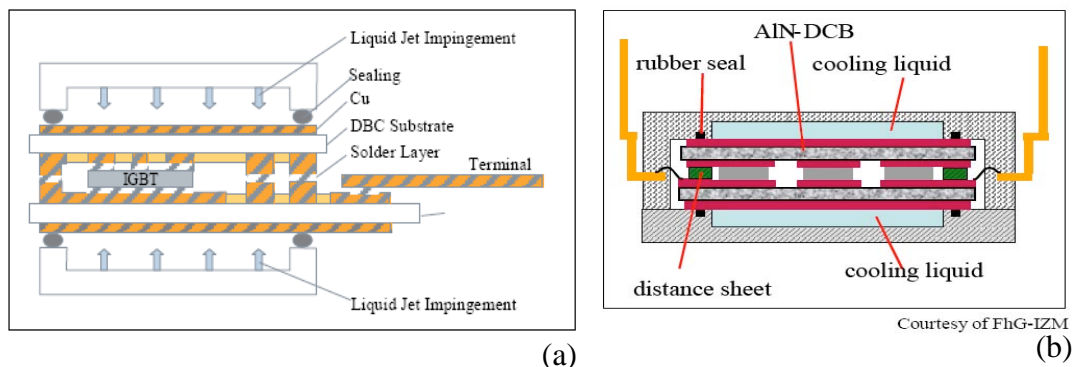


Figure I.7: Module Denso refroidi double face (a) [Buttay-07a] et structure sandwich de Fhg-IZM (b) [Schneider-Ramelow-08].

Une réduction de la résistance thermique de 35% en utilisant le refroidissement double face dans le module Denso [Buttay-07a] [Buttay-07b] et 40% avec le module Fhg-IZM en comparant avec un refroidissement simple face a été rapporté expérimentalement [Schneider-Ramelow-08]. D'autre part, des potentiels différents existent entre les pistes métalliques et entre le haut et le bas des composants à semi-conducteurs. Pour cela, les espaces vides doivent être remplis par un diélectrique afin d'éviter les décharges électriques, surtout pour

les applications haute tension. Ces modules ne sont pas fabriqués initialement pour les applications supérieures à 200 °C, mais les matériaux utilisés semblent compatibles.

I.3.2.3 Concept de double « metal lead-frame »

Le concept d'un nouveau module hybride permettant de fonctionner à une température de 300 °C est proposé par Grummel *et al.* Il est basé sur l'utilisation des lead frames en Molybdène ayant un faible CTE (5 ppm/ °C) compatible avec celui des puces semi-conductrices. Afin d'assurer le rôle d'encapsulation, une résine epoxy haute température (Durapot 863) ou une céramique hydroset (Cermacast 673N) ont été proposées et un prototype a été fabriqué en se basant sur une céramique SiC hydro-set. Notons que le Durapot 863 proposé a été testé par ailleurs [Scofield-10] et des fissures profondes sont observées lors des cyclages passifs entre -55 °C et 200 °C après 50 cycles. Le même module peut se faire en utilisant deux substrats DBC au lieu des « lead frames » avec l'avantage d'assurer une isolation électrique. La Figure I.8 présente le concept proposé pour un demi-pont et un prototype encapsulé avec une diode SiC [Grummel-08].

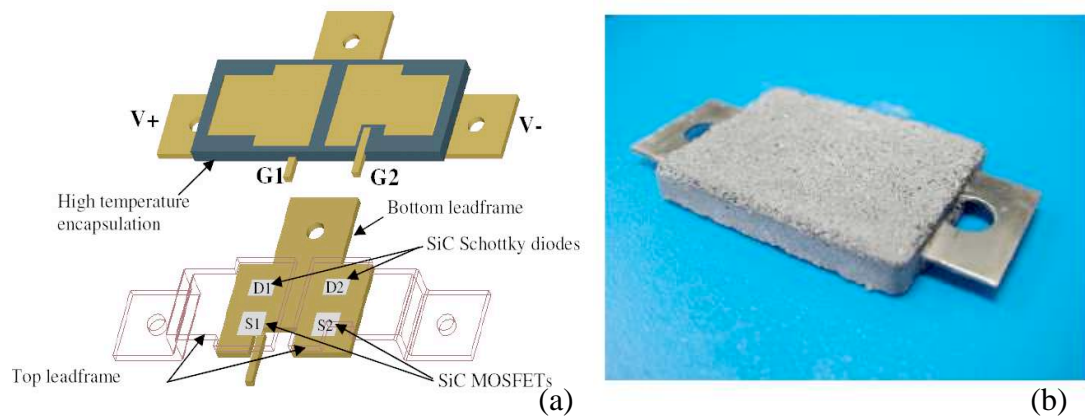


Figure I.8: Concept proposé pour un module de puissance demi-pont avec des puces en SiC (2 diodes Schottky et 2 MOSFETs SiC) bondées sur des « leadframes », encapsulé par une résine injectée ou céramique hydro-set (a) et un prototype fabriqué selon ce concept pour une diode SiC (b) [Grummel-08].

Ce module, testé pour une température de 300 °C, offre plusieurs avantages par rapport au module classique vu qu'il est basé sur l'utilisation de matériaux simples aux CTE très proches (y compris l'encapsulant) et compatibles, ce qui contribue à sa fiabilité. Il peut supporter des courants élevés, être refroidi par les deux faces et permet la réduction des inductances parasites ainsi que le volume de l'assemblage. Notons que le module testé à haute température ne comporte pas de substrat DBC.

I.3.2.4 Perspectives des structures à brasure directe pour la HT

Ces modules en « sandwich » sont idéaux du point de vue thermique et électrique vu les grandes surfaces de contact métalliques avec le composant qui permettent d'obtenir une bonne dissipation thermique par les deux faces, et de supporter des courants élevés. Par contre, la grande surface de contact va créer des contraintes thermomécaniques très élevées aux différentes interfaces. La limite en température des brasures ordinaires peut être dépassée

en utilisant les méthodes alternatives d'attache de puce. Il reste cependant à trouver des matériaux diélectriques haute température adaptés (surtout pour les applications en fortes tensions), afin de remplir les gaps et isoler électriquement les pistes métalliques en induisant le minimum de contraintes thermomécaniques.

I.3.3 Connexion par multicouches

I.3.3.1 POL 'Power OverLay' technology

Cette technologie a été développée par « General Electric Company (G.E.) Global Research Center » pour les composants à semi-conducteurs haute puissance. Elle est basée sur un film de polyimide (50 μm) sur lequel est déposé un adhésif de 10 μm permettant d'attacher la face avant de la puce et dans lequel sont formés des via par laser. La métallisation de la partie supérieure se fait par une couche mince de Ti (100 nm) utilisée comme barrière de diffusion puis une couche mince de cuivre (100 nm) déposées par les processus de pulvérisation cathodique « sputtering » et de « plating ». Puis une épaisse couche de cuivre de l'ordre de 125 μm est déposée par galvanisation « electroplating » qui offre une bonne performance électrique et thermique. Ensuite le système est relié par brasure au substrat DBC. Le module et les étapes technologiques utilisées pour la fabrication du module POL sont détaillés successivement dans les Figure I.9 et Figure I.10 [Fillion-02] [Ozmat-00].

CROSS SECTION OF A POWER OVERLAY MODULE

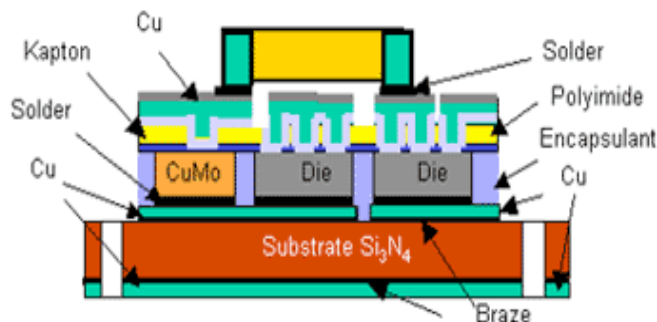


Figure I.9: Module de puissance POL [Fillion-02].

Grâce à la structure plane du « POL », le module peut être refroidi des deux côtés et un autre substrat peut être attaché à sa partie supérieure. Cette structure peut réduire la température de la jonction, car le système de refroidissement thermique est directement attaché à la partie de la puce où la chaleur est générée. La Figure I.11 montre le module avec le refroidissement par les deux faces supérieure et inférieure. De plus cette structure conduit à une meilleure tenue en tension en écartant la métallisation supérieure de la métallisation inférieure par le film de polyimide. Les parties en vert clair sur la Figure I.11, sont remplies par un gel diélectrique permettant l'isolation électrique entre les différentes puces, et le renforcement de l'isolation entre la métallisation supérieure et inférieure. Des modules 600 V – 1200 A ont été fabriqués par cette technologie et testés pour des températures de 125 °C avec des puces en Si, par contre la fiabilité thermomécanique n'a pas été testée.

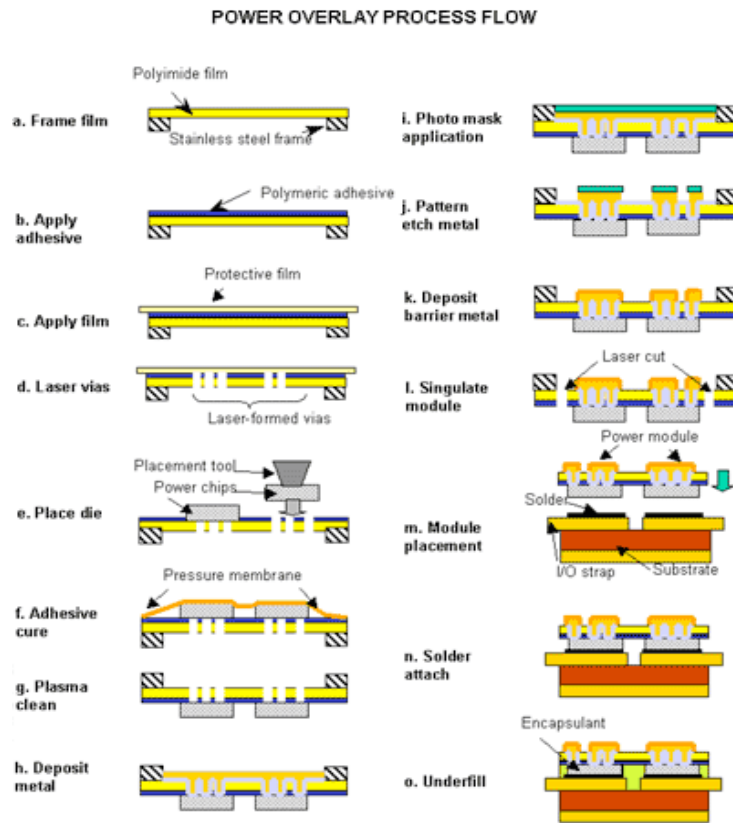


Figure I.10: Etapes technologique pour la fabrication du module POL [Fillion-02].

DOUBLE-SIDED COOLING VIAS OF A POWER OVERLAY MODULE

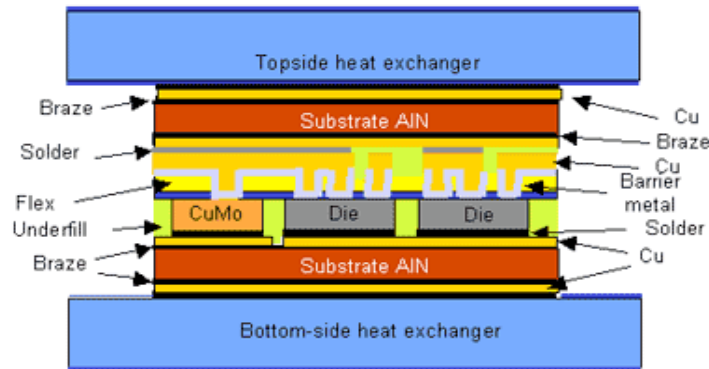


Figure I.11: Module POL refroidi double face [Fillion-02].

I.3.3.2 EP ‘Embedded Power’ technology

Cette technologie est développée par le groupe « CPES ». Dans ce module la céramique est utilisée pour assurer l’alignement et les interconnexions sont faites par dépôt du métal.

Toutes les étapes technologiques pour la fabrication de ce module se font à relativement basse température. Des ouvertures dans la céramique sont pratiquées par laser, dans lesquelles sont placées les puces. L’attache se fait à l’aide d’un polymère, verre ou céramique adhésifs entourant la puce. Une couche de polymère est ensuite déposée sur la structure plane. Des via

sont créés pour le contact avec la métallisation Al de la puce. Les couches métalliques UBM (Under-Bump Metallisation) de Ti/Cr ou Ni/Cr sont ensuite déposées sur les contacts de la puce et la couche de passivation qui est généralement un polyimide. Ces couches assurent de bonnes adhérence, conduction électrique et thermique et sont une barrière de diffusion. Ensuite une couche épaisse de cuivre (100 μm) est déposée par galvanisation pour supporter de forts courants. Ces étapes technologiques sont illustrées sur la Figure I.12 [Liang-01].

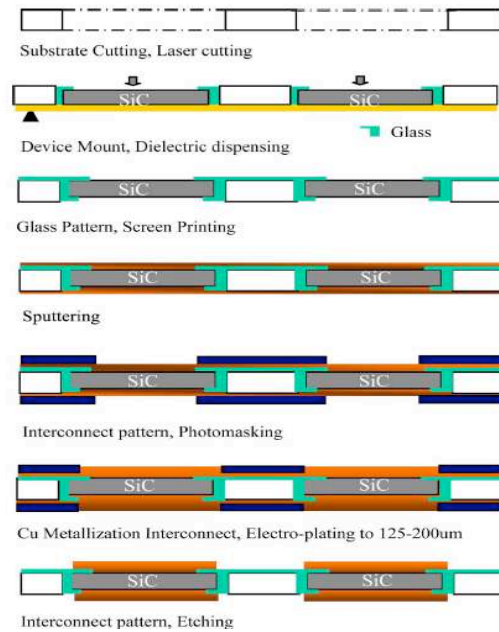


Figure I.12: Premières étapes technologiques pour la fabrication du module Embedded Power [Liang-01].

Comme pour les autres technologies, la structure est ensuite brasée sur le substrat DBC par la face inférieure des composants. Sur la face supérieure d'autres composants électroniques comme le circuit de contrôle/commande hybride et des capacités/inductances intégrées peuvent être brasés facilement grâce à la structure plane obtenue. De même un substrat DBC peut être brasé avec une semelle pour assurer une dissipation thermique des deux faces.

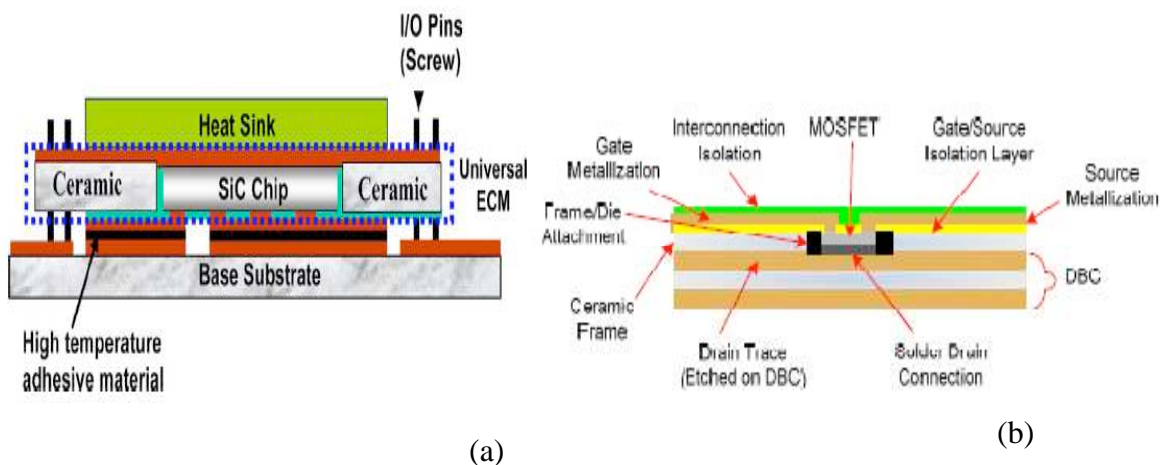


Figure I.13: Exemples de deux modules Embedded Power pour un refroidissement double face [Yin-07][Charboneau-05].

La Figure I.13 (a) représente le module Embedded Power où la face supérieure est reliée au refroidisseur thermique pour le refroidissement double face [Yin-07]. La structure « embedded power » a été testée pour des températures atteignant 280 °C avec des puces en SiC. Comme pour la « POL » la fiabilité thermomécanique n'a pas été rapportée.

Dans cette structure refroidie par les deux faces une diminution de résistance thermique jusqu'à 40% pour un flux de liquide élevé a été obtenue en comparant avec une structure normale avec fil de bonding refroidie simple face [Charboneau-05][Charboneau-08].

Par rapport au concept POL, cette technologie présente le grand avantage de supprimer le gel pour assurer l'isolation électrique entre les puces, car la céramique joue ce rôle. Par contre, il reste important d'encapsuler les parties en blanc sur la Figure I.13 (a) (entre la partie enterrée et le substrat de base) afin d'éviter les problèmes d'oxydation. Dans le cas des puces ayant deux contacts en face avant (JFET, MOSFET, ...), un matériau diélectrique doit être déposé en couche mince pour assurer l'isolation électrique comme le montre la Figure I.13 (b) avec les deux couches en vert et jaune. Ainsi, le matériau entre la puce et la céramique doit être un bon isolant électrique, avec de bonnes propriétés thermomécaniques, et une mise en œuvre compatible avec le procédé de fabrication.

I.3.3.3 'Planar package'

Un module « planar » (400 V - 1,4 kW) qui a été développé pour une gamme de températures allant de -50 °C à 250 °C est représenté sur la Figure I.14. La technique d'attache de puce et la LTJT à base de nano-poudre d'argent. Le polyimide (Epo-tek 600) est utilisé entre les espaces nécessaires comme couche isolante. Les tests ont montré que ce module peut fonctionner pour des températures de jonction jusqu'à 250 °C [Ning-10].

Dans un premier temps, le substrat DBC a été formé par des découpes laser et gravure chimique. Des films de 25 µm de Kapton sont utilisés comme cales et les puces sont attachées dans leurs positions par de la nano poudre d'argent. Afin d'éliminer les problèmes de contournement sur les bords de la puce, un polyimide « Epo-tek 600 » (ayant une température d'utilisation maximale de 275 °C en continu) a été utilisé afin de remplir les gaps entre le Kapton et la puce. Ensuite la première « lead frame » en cuivre est attachée au film Kapton à l'aide de l'Epo-tek 600. La source du JFET est reliée à l'anode de la puce par une « lead frame » en cuivre attachée par frittage de nano-poudre d'argent. Une nouvelle couche d'Epo-tek 600 est déposée et la seconde « lead frame » de cuivre est attachée par le recuit du polyimide. La grille est connectée à cette seconde électrode par frittage de la nano poudre d'argent. Le tout est finalement encapsulé par un gel « Nusil R-2188 ». Le process de fabrication est illustré sur la Figure I.14.

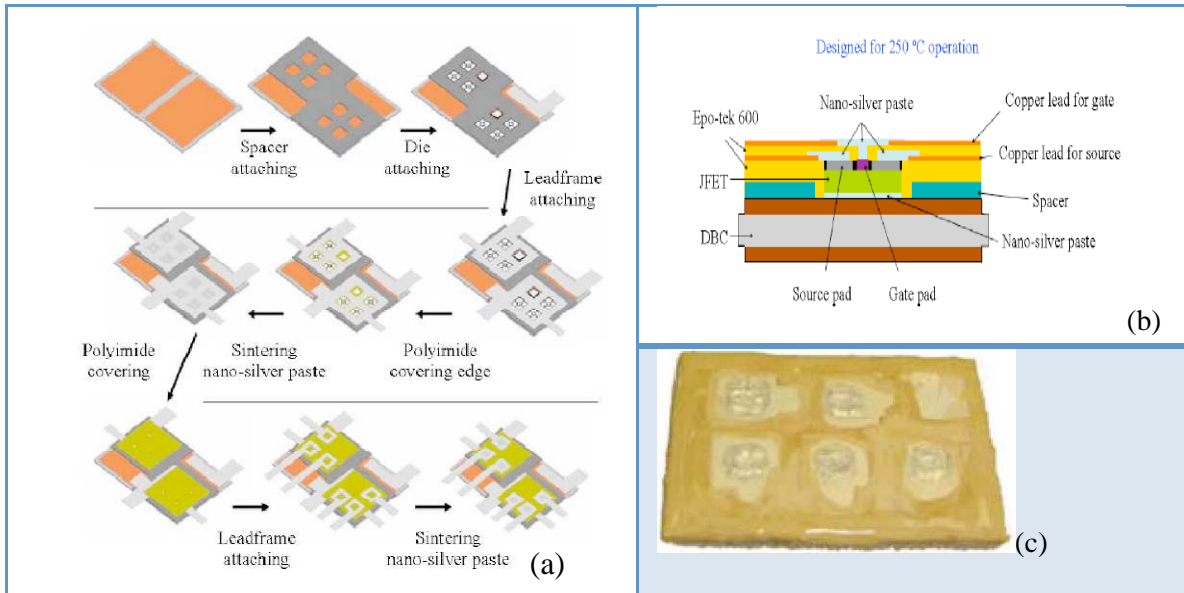


Figure I.14: Procédé de fabrication du module (a), vue en coupe du module avec une attache de JFET à base de nanopoudre d'argent (b), et module encapsulé par le gel (c) [Ning-10].

Deux polymères diélectriques utilisés dans ce module, l'Epo-tec 600 et le Nusil R-2188, ont été testés par Katsis *et al.* [Katsis-08]. Le premier présente des problèmes d'adhésion et de rétrécissement après un recuit à 250 °C, et le second n'a montré aucune dégradation pour 400 heures de stockage thermique sous air à 220 °C.

I.3.3.4 Perspectives des structures à connexion par multicouches pour la HT

Ces structures en assemblage multicouches peuvent donc être adaptées à la montée en température avec un choix de matériaux diélectriques compatibles, comme le polyimide pour le « POL » et le « Planar Package », et de méthodes d'attache de puces adaptées. De plus un refroidissement double face peut être envisagé pour de telles structures.

Cependant, des matériaux diélectriques haute température permettant de combler les gaps et d'isoler électriquement les pistes métalliques (parfois nommés « underfill » comme dans la structure « POL »), en induisant le minimum de contraintes thermomécaniques possible, restent nécessaires, comme pour les structures classiques, en particulier dès lors qu'un substrat isolant métallisé est utilisé (i.e. qu'une isolation du module par rapport à l'extérieur du module est exigée). Cette contrainte est actuellement un point dur pour la montée en température (comme déjà discuté dans le Paragraphe I.2.2.2).

Un point faible à noter pour ces structures est le grand nombre d'étapes technologiques nécessaires afin de pouvoir fabriquer le module, ce qui exige une grande précision lors de la fabrication, et doit conduire à un prix relativement élevé.

I.4 Choix de matériaux

L'état de l'art sur les nouvelles structures de modules de puissance « 3D » proposées pour la haute température met en évidence que des couches diélectriques rigides, de polymères ou de céramiques par exemple, à CTE proche de celui des composants à semi-conducteur, sont utilisées.

Il ressort aussi que les polyimides sont présents dans la plupart des structures proposées, en rappelant qu'ils sont aussi présents en surface des puces semi-conductrices comme couche de passivation secondaire. De ce fait, il nous semble primordial d'étudier le vieillissement des propriétés diélectriques du polyimide à haute température afin de valider son utilisation dans de telles applications pour de longues durées à 300 °C.

Outre la famille des polyimides, un autre matériau polymère, nommé parylène HT, ayant une très bonne stabilité thermique, d'excellentes propriétés diélectriques, et récemment disponible commercialement sous forme de films déposés de façon conforme et d'épaisseur pouvant atteindre 50 μm [Kumar-09], paraît pouvoir être utile pour atteindre les objectifs visés. De même, une étude de l'évolution des propriétés de ce matériau à haute température dans le temps a fait l'objet de nos travaux de thèse.

Les deux sous-paragraphes suivants précisent l'intérêt et la nature des matériaux retenus.

I.4.1 Le polyimide

Le polyimide est présent dans la plupart des structures adaptées à la montée en température, vu ces bonnes propriétés thermiques (température de transition vitreuse supérieure à 300 °C et une température de décomposition supérieure à 520 °C), électriques (avec des champs de rupture élevés ($> 1\text{MV/cm}$) et des faibles facteurs de pertes diélectriques ($< 10^{-2}$ à 25 °C à 1kHz)) et sa simplicité de mise en œuvre.

Outre le domaine de l'électronique de puissance, le polyimide est très utilisé en microélectronique vu son excellente stabilité thermique par rapport à la plupart des autres polymères et son faible CTE, compatible avec celui des composants à semi-conducteur. Une comparaison de la perte de masse au cours de temps sous air à 400 °C entre différents polymères pour la haute température montrant l'intérêt du polyimide par rapport au polyamide et polyamide imide est présentée sur la [Figure I.15](#).

De plus, sa simplicité de mise en œuvre ainsi que son coût relativement faible en font un candidat intéressant du premier ordre pour les applications à haute température. Dans les semi-conducteurs, la couche de passivation secondaire vient souvent en complément de la couche primaire pour obtenir un dépôt plus épais (selon l'épaisseur visée), utilisant soit des matériaux inorganiques (SiO_2 et Si_3N_4) déposés par CVD (Chemical Vapor Deposition), soit des polymères adaptés déposés par spin coating. L'utilisation des matériaux organiques, pouvant être déposés en épaisseur plus importante (jusqu'à quelques dizaines de μm), permet de pérenniser l'isolation d'un point de vue électrique et mécanique ([Figure I.16](#)) [Ang-90].

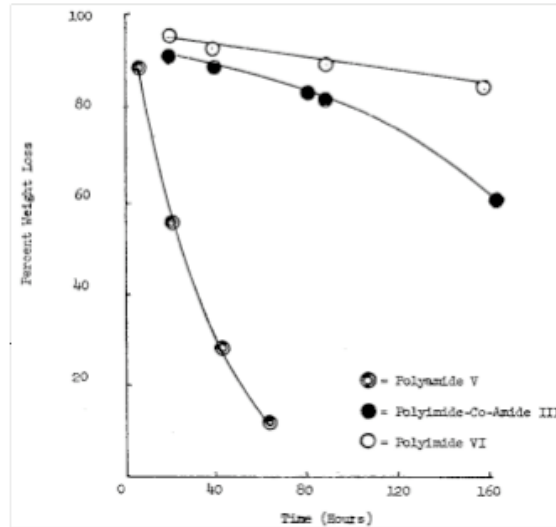


Figure I.15 : Evolution isotherme des pertes en masse du PA, PAI et PI à 400 °C sous air [Wrasidlo-69].

En effet, ces matériaux présentent d'excellentes propriétés diélectriques et ont l'avantage d'être très souples avec une bonne résistance à l'élongation, donc de supporter des déformations thermomécaniques sur des dispositifs de grandes dimensions.

Toutes ces applications rendent nécessaire, l'étude du polyimide sous haute température et sur différents substrats (semi-conducteurs et métaux), afin d'évaluer ses propriétés à haute température et sa dégradation en fonction du temps de vieillissement, ainsi que la détermination d'une température maximale d'utilisation en continu à long terme. Cette étude fera l'objet des Chapitres 3 et 4. Le polyimide BPDA-PDA choisi est un de ceux qui ont les meilleures propriétés thermiques, en termes de stabilité et de température de transition vitreuse (T_g) élevée. La plupart des valeurs de T_g ont été obtenues par « Dynamic Mechanical Thermal Analysis » (DMTA) et sont supérieures à 300 °C [Alford-01][Kim-95][Ho-94]. De plus, la température de décomposition correspondant à une perte de masse de 5% a été évaluée à 520 °C par analyse thermogravimétrique [Diaham-07b].

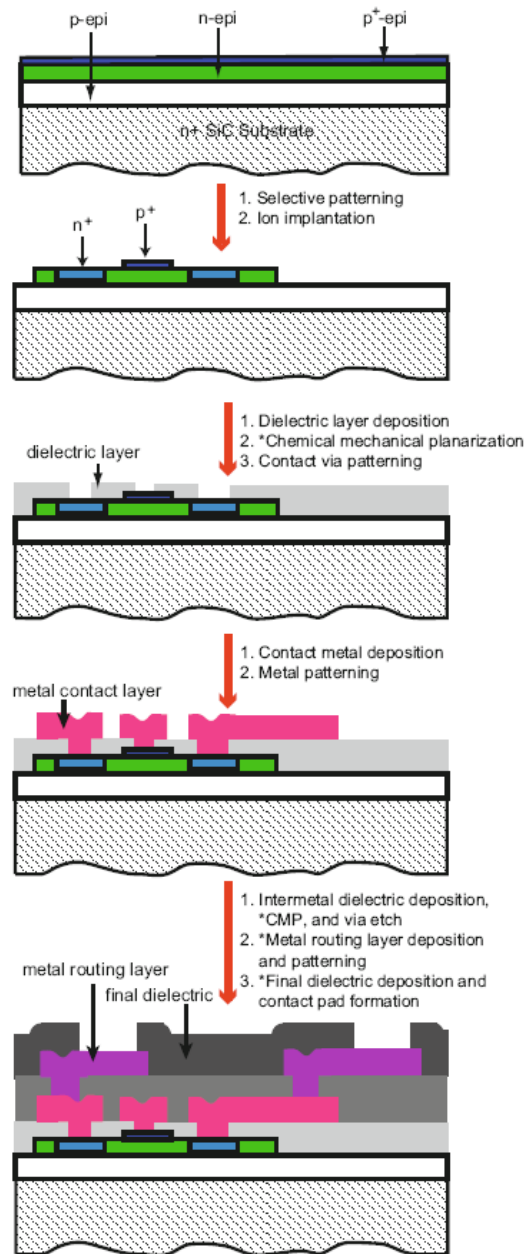


Figure I.16: Schématisation du procédé de fabrication d'un JFET avec deux couches métalliques [Wijesundara-11].

I.4.2 Le parylène HT

Ce matériau appartient à la famille des parylènes fluorés ayant des propriétés électriques et thermiques exceptionnelles. De plus, il est déposé sans solvant, et possède une excellente disposition à remplir les gaps d'une façon uniforme sans vacuole car il est déposé en phase vapeur. Ce dépôt est réalisé par la technique de « VDP » (Vapor Deposition Polymerization), à température ambiante, qui permet l'obtention d'un film conforme transparent de parylène HT à la surface de l'objet à revêtir, avec une capacité de pénétration très importante, même pour des gaps profonds avec des épaisseurs atteignant plusieurs dizaines de micromètres.

De plus, les parylènes fluorés possèdent généralement une bonne stabilité thermique avec une température de décomposition entre 520 °C et 530 °C sous oxygène et des taux de perte de masse inférieures à 0,5% / heure (entre 390 °C et 410 °C sous oxygène et entre 420 °C et 450 °C sous N₂ [Oyewale-95][Williams-97]). Les films de parylène fluoré montrent la présence d'une température de transition cristalline vers les 380 °C qui a été mesurée par la technique DSC [Morgen-99]. Les propriétés électriques de ces matériaux sont aussi très intéressantes (avec une faible constante diélectrique variant entre 2,2 et 2,7 à 25 °C et 1 kHz, un facteur de pertes inférieures à 10⁻³ à 25 °C et 1 kHz, et un champ de rupture supérieure à 2 MV/cm mesuré aussi à 25 °C). Ces polymères présentent une faible perméabilité à l'humidité et aux gaz [Chow-69] [Szwarc-76].

Ce matériau semble donc être intéressant pour une isolation de surface dans les modules de puissance pour les applications haute température, d'où l'intérêt de l'étude de ses propriétés à haute température ainsi que son vieillissement thermique. A nos connaissances, les propriétés diélectriques des parylènes fluorés à haute température n'ont pas encore été étudiées, en dehors de notre équipe [Diaham-11c][Bechara-09].

I.5 Conclusion

Une étude bibliographique sur les différentes parties du module de puissance a été présentée montrant une limitation thermique et/ou thermomécanique pour la plupart des matériaux diélectriques du module de puissance. Il apparaît que presque tous les constituants sont limités soit par la température maximale de l'ordre de 300 °C (brasure, passivation, encapsulant) soit par les contraintes thermomécaniques avec une variation de la température de 300 °C environ (substrat métallisé, attache de puce alternative, fils de bonding).

La présentation générale des différentes structures pouvant être adaptées à un fonctionnement à haute température a montré que la technologie de connectique basée sur fils de bonding est utilisable, mais des problèmes de défaillance existent dus aux grandes contraintes causées par la différence de CTE entre les différents matériaux d'assemblage et la structure non-équilibrée. Cette technologie impose de plus l'utilisation d'un diélectrique souple pour l'encapsulation pour ne pas exercer des contraintes additionnelles sur les fils. De plus les fils de bonding ne peuvent pas aussi supporter des courants élevés à cause de la grande résistivité des fils à haute température. Les nouvelles structures de packaging sont orientées vers les technologies « 3D » qui offrent plusieurs avantages. Tout d'abord, l'absence de fils de bonding conduisant à une diminution des effets parasites et des problèmes de défaillance causés par ces derniers. Le second intérêt pour ces structures pour les applications à haute température, est de permettre le refroidissement double face qui apporte un grand bénéfice au niveau de la réduction de la température de la puce.

Dans ces structures « 3D », les polyimides apparaissent fréquemment comme couches d'isolation entre les différentes parties du module. Il apparaît aussi un besoin en matériaux isolants capable de remplir des cavités pouvant être très petites, avec un procédé de mise en œuvre compatible.

La suite de ce mémoire présente les matériaux polymères (polyimide BPDA-PDA et parylène HT) retenus et étudiés afin d'évaluer leur potentialités pour les applications dans les modules de l'électronique de puissance haute température.

**CHAPITRE II COMPORTEMENT DES POLYMERES
SOUS CONTRAINTES ELECTRIQUES ET
THERMIQUES**

Chapitre II. Comportement des polymères sous contraintes électriques et thermiques

Les objectifs de ce chapitre sont de rassembler les informations concernant les phénomènes physiques et chimiques qui seront nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux développés dans les chapitres suivants. Ces phénomènes sont relatifs aux relaxations des polymères sous faible champ, aux propriétés des polymères sous fort champ électrique ainsi qu'au vieillissement des polymères sous haute température sans distinction entre les différentes familles d'isolants sauf lorsque cela s'avère nécessaire.

Ce chapitre sera divisé en quatre parties. Dans une première partie une introduction générale sur la structure chimique et physique des polymères isolants sera présentée, suivie par une étude sur les relaxations des isolants sous champ électrique faible. La troisième partie développe les phénomènes de conduction dans les diélectriques sous fort champ ainsi que leur rupture diélectrique. Dans une dernière partie, les effets du vieillissement des polymères à haute température sur la structure physique et chimique, sur la durée de vie des polymères ainsi que les modèles pouvant être adaptés seront développés.

II.1 Introduction générale sur les polymères

II.1.1 Structure chimique des polymères

Le corps des polymères est un assemblage de chaînes moléculaires où chacune peut être considérée comme étant une macromolécule formée d'un grand nombre de petites unités liées ensemble appelées monomères. Les molécules de polymères sont de longues chaînes carbonées pouvant atteindre une longueur de 10 μm avec un nombre d'atomes généralement supérieur à 1000 et une masse molaire variant de 10^4 à 10^7 g/mol. Dans un polymère, les liaisons entre chaînes voisines (intermoléculaires) sont assurées par des forces de Van der Waals. La nature des liaisons chimiques en jeu, la complexité de l'arrangement macromoléculaire et la présence d'impuretés dans les chaînes, confèrent aux polymères une inhomogénéité de leurs réponses consécutives aux contraintes extérieures (champ électrique, température, force mécanique....).

Les macromolécules sont constituées et maintenues mutuellement par différents types de liaisons. Les liaisons de valence primaires sont de nature chimique et les liaisons secondaires de nature physique. L'énergie de liaison est définie comme la différence d'énergie entre l'état dans lequel deux entités sont associées et l'état dans lequel ces mêmes entités sont séparées, c'est-à-dire à une distance infinie l'une de l'autre. L'énergie qui doit être fournie pour rompre une liaison est appelée énergie de dissociation. Les différentes propriétés de ces matériaux dépendent du type et de l'énergie des liaisons établies entre les atomes ou les molécules.

Les liaisons de valence primaires réalisent la connexion entre les atomes d'une molécule. La cohésion d'une macromolécule est elle aussi due, entre autres, à l'existence de liaisons primaires, qui assurent un lien fortement énergétique entre les unités monomères, chimiquement associées. Ces liaisons interviennent également dans le processus de réticulation et sont à l'origine de la formation d'un réseau tridimensionnel. Les liaisons primaires sont aussi appelées liaisons covalentes. L'énergie de liaison se situe dans la gamme 0,41-8,3 eV et la distance moyenne entre les centres des atomes associés peut varier de 0,075 à 0,3 nm. Des exemples de liaisons covalentes ainsi que de leur énergie de liaison en eV ont été donnés par Dissado et Fothergill [Dissado-92]: C-C (3,8 eV), C=C (7 eV), C-H (4,5 eV), C-F (4,7 eV), C-O (3,7 eV), C=O (5,6 eV), O-O (2,3 eV), N-H (4,5 eV), N-O (2,6 eV) et H-H (4,5 eV).

Les liaisons secondaires agissent entre les macromolécules qui ne sont pas liées chimiquement entre elles et assurent leur cohésion par l'intermédiaire de forces de cohésion physiques (cas des thermoplastiques par exemple). Elles agissent entre les macromolécules mais aussi dans les macromolécules, en particulier si celles-ci se trouvent dans des cristallites (lamelles cristallines). Elles entrent en jeu en complément des liaisons primaires si la distance séparant les chaînes se trouve dans l'intervalle de leur capacité d'action physique. Les liaisons secondaires sont également appelées interactions moléculaires [Bailon-00]. Elles sont toutes d'origine électrostatique, mais parmi elles il faut distinguer : les interactions spécifiques (forces coulombiennes entre charges et/ou dipôles fixes, ponts hydrogène) qui sont associées à la présence de liaisons entre atomes d'électronégativité différentes et les interactions dites de Van der Waals présentes dans tous les polymères. L'énergie correspondant à ce type de liaison se situe approximativement entre 0,05 eV et 0,5 eV. La distance moyenne entre les macromolécules physiquement liées par de telles forces est située entre 0,3 et 1,0 nm.

II.1.2 Structure physique des polymères

On entend par structure physique l'architecture de la chaîne lors de l'élaboration du polymère. Les polymères peuvent avoir plusieurs degrés de complexité structurale, dont le degré le plus faible est celui de la conformation moléculaire. La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires dans un réseau atomique ordonné. On peut décrire les structures cristallines à l'aide de leurs mailles élémentaires, qui sont souvent très complexes. En général, les substances constituées de petites molécules (comme l'eau) sont soit entièrement cristallines (état solide), soit entièrement amorphes (état liquide). En raison de leur taille et souvent de leur complexité, il arrive fréquemment que les molécules des polymères ne soient que partiellement cristallines (ou semi-cristallines) et qu'elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe. Tout désordre et tout défaut d'alignement dans les chaînes entraînent la formation d'une région amorphe, qui se produit d'ailleurs assez souvent puisque la torsion, l'entortillement et l'enroulement des chaînes empêchent l'arrangement ordonné de chaque segment de chaque chaîne. Lors de la cristallisation qui suit le refroidissement sous le point de fusion, les chaînes, qui sont hautement aléatoires et enchevêtrées dans le liquide visqueux, adoptent une configuration

ordonnée. La cristallisation des polymères linéaires s’effectue facilement. Les polymères ramifiés ne sont jamais très cristallins puisque les ramifications latérales gênent la cristallisation [Lahoud-09].

II.1.3 Polymères comme isolants grand gap

Chaque molécule a son état électronique associé avec les orbitales des autres molécules. Le chevauchement des orbitales moléculaires va conduire à la création de bandes de valence et de conduction. De là, le concept de la théorie des bandes d’énergie peut être utilisé pour la caractérisation des polymères isolants qui sont généralement connus comme ayant un gap > 5 eV [Kao-00]. Deux types de transfert électronique sont possibles : l’intramoléculaire et l’intermoléculaire. Dans le polymère, les défauts intrinsèques dus aux désordres structuraux et extrinsèques, aux terminaux des chaînes et aux impuretés produites lors de la fabrication, réagissent comme des pièges qui vont attirer les porteurs de charge. Une représentation schématique des états énergétiques dans un matériau non cristallin est illustrée par la Figure II.1 [Le Roy-04]. Ces états, suivant leur énergie se situent en bordure de bandes de valence ou de conduction, et la différence d’énergie entre ces états localisés et les deux bandes feront d’eux des pièges à trous ou à électrons.

Il existe deux types d’états localisés [Blaise-01] :

- les sites peu profonds, qui sont dus au désordre conformationnel. Ces niveaux d’énergie sont proches des bandes de valence ou de conduction, et les porteurs de charge (électrons et trous) ayant acquis une faible énergie peuvent se mouvoir en « sautant » de site en site.
- les sites profonds, dus au désordre chimique. Ce sont des états isolés dans la bande interdite, dans lesquels les charges peuvent se piéger durablement. Ces niveaux d’énergie sont appelés pièges profonds, et ils participent peu au transport de charges.

Sous l’effet d’un champ électrique, et en acquérant suffisamment d’énergie, les électrons peuvent s’échapper des états localisés vers d’autres états. Loin du milieu de gap, les états localisés sont denses et les probabilités de saut « hopping » et de « tunneling » entre état augmentent rapidement lorsque la distance devient inférieure à quelques nanomètres.

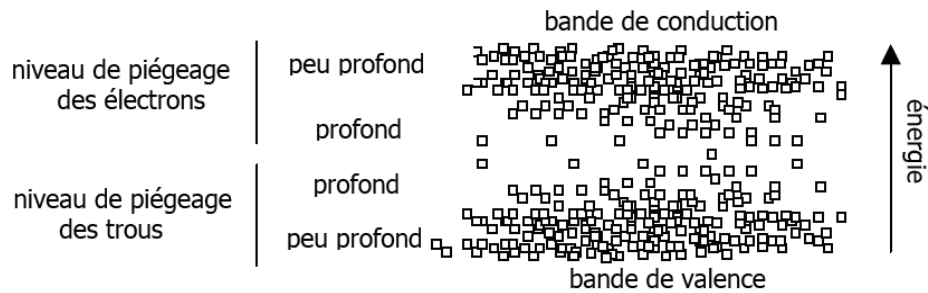


Figure II.1: Représentation schématique du diagramme de bandes pour un polymère, les carrés représentent les états localisés dans le gap [Le Roy-04].

II.2 Polymères sous faible champ

La spectroscopie diélectrique dans les solides est un des domaines les plus étudiés de la physique dont l'histoire a commencé au 18^{ème} siècle [Jonscher-99]. Cela permet d'étudier la dynamique moléculaire dans une large gamme de fréquences et de températures. Un des avantages de cette technique est la sensibilité de la mesure qui devient plus grande en diminuant l'épaisseur de l'échantillon, c'est-à-dire en réduisant la quantité de matériau étudiée [Kremer-10].

II.2.1 Définitions

Un condensateur à vide avec un champ électrique E entre deux plaques métalliques a une charge à l'interface de valeur :

$$Q_0 = \varepsilon_0 E \quad (\text{II.1})$$

Où $\varepsilon_0 = 8,845 \times 10^{-12}$ F/m est la permittivité du vide. Si le champ varie avec le temps, la charge Q_0 va exactement suivre la variation, vu qu'il n'y a pas d'inertie dans la réponse du vide.

En remplaçant le vide par un matériau, la charge induite va augmenter par la polarisation du milieu :

$$Q = Q_0 + P = \varepsilon_0(1 + \chi)E(t) = \varepsilon E(t) \quad (\text{II.2})$$

où $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0(\varepsilon' + i\varepsilon'')$ et χ sont respectivement la permittivité et la susceptibilité du milieu.

Vu qu'aucun matériau ne peut suivre instantanément la variation du champ électrique, un délai aura lieu entre la polarisation et le champ. Alors, il est convaincant de définir la réponse du courant avec le temps pour un saut de champ comme suit :

$$i(t) = dP / dt = \varepsilon_0 E(t) f(t) \quad (\text{II.3})$$

avec $E(t)=0$ pour $t < 0$, $E(t)=E_0$ pour $t > 0$ et $f(t)$ est la fonction de réponse diélectrique.

Pour un champ $E(t)$ variant arbitrairement avec le temps, la réponse de polarisation est donnée par une convolution:

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (\text{II.4})$$

Dans le cas d'une variation harmonique du champ, avec une fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$, la transformée de Fourier de l'équation précédente donne la dépendance de la polarisation en fonction de la fréquence :

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (\text{II.5})$$

où $P(\omega)$ et $E(\omega)$ sont les composantes de Fourier de $P(t)$ et $E(t)$ respectivement, et $\chi(\omega)$ est la transformée de Fourier complexe de $f(t)$.

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{II.6})$$

La partie réelle $\chi'(\omega)$ est proportionnelle à l'énergie stockée dans le matériau, et la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ représente les pertes diélectriques par polarisation. Dans un champ électrique ayant une amplitude E_0 , l'énergie perdue par radian est $\varepsilon_0 \chi''(\omega) E_0^2 / 2$ et la puissance dissipée est $\sigma(\omega) E_0^2 / 2$, où $\sigma(\omega)$ est la conductivité harmonique AC également notée σ_{AC} .

La relation qui permet d'obtenir le lien entre la conductivité $\sigma(\omega)$, les pertes diélectriques ε'' avec la conductivité sous courant continu, σ_0 ou σ_{DC} , est donnée comme suit :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + \varepsilon_0 \omega \varepsilon_r''(\omega) \quad (\text{II.7})$$

$\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ sont inter reliées. En effet, l'une est la transformée de Hilbert par rapport à l'autre. Les relations entre les deux sont connues sous le nom Kramers-Kronig, qui sont valables dans les conditions les plus générales et sujettes seulement à la linéarité de la réponse. Comme conséquence, une des fonctions $\chi'(\omega)$, $\chi''(\omega)$ ou $f(t)$ peut déterminer complètement la réponse du système, et les deux autres peuvent en être déduites.

II.2.2 Polarisation sous faible champ

Parmi les différents mécanismes de polarisation, les polarisations électroniques, atomiques et ioniques répondent très rapidement et deviennent effectivement instantanées pour les fréquences inférieures au GHz. Elles contribuent à la valeur réelle de la permittivité à haute fréquence notée ε_∞ . D'autre part, les molécules dipolaires, les défauts ioniques de type dipolaire et les porteurs de charge de nature électronique ou ionique provoquent des réponses beaucoup plus lentes et la permittivité d'un matériau contenant une partie ou tous ces types d'éléments peut s'écrire de la forme suivante [Jonscher-77] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_0 \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\omega) \quad (\text{II.8})$$

II.2.2.1 Polarisation électronique

Sous l'effet du champ électrique, le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau fait apparaître une polarisation dont le temps d'établissement est très court (10^{-15} s).

$$\vec{P}_e = N \alpha_e \vec{E}_l \quad (\text{II.9})$$

Où N est le nombre d'atomes par unité de volume, α_e est une constante qui dépend du rayon de l'atome, et \vec{E}_l est le champ électrique local.

D'après la relation de Maxwell, pour un diélectrique transparent et non polaire, l'indice de réfraction n et la permittivité relative ϵ' sont reliés par l'équation suivante :

$$n = \sqrt{\epsilon'} \quad (\text{II.10})$$

II.2.2.2 Polarisation ionique

De même, les ions des molécules vont se déplacer sous l'effet du champ électrique en un temps de l'ordre de (10^{-13} s). Dans ce cas la relation devient:

$$\vec{P}_i = N\alpha_i\vec{E}_l \quad (\text{II.11})$$

où α_i est une constante qui dépend de la distance entre les ions.

Notons que ces deux polarisations, électronique et ionique, ne donnent pas lieu à des pertes diélectriques appréciables dans le domaine de fréquences industrielles et ne sont pratiquement pas affectées par la température.

II.2.2.3 Polarisation d'orientation

Cette polarisation, étudiée par Debye, apparaît lorsque la molécule possède un moment dipolaire permanent. Si un champ électrique est appliqué, la molécule tend à s'orienter avec le champ dans un temps de l'ordre variant de 10^{-2} à 10^{-8} s. Ce phénomène de polarisation d'orientation dépend de la température et nécessite deux conditions:

- dissymétrie structurale de la molécule polaire pour avoir un moment dipolaire permanent.
- possibilité de l'orientation de la molécule avec le champ électrique.

La polarisation d'orientation \vec{P}_d calculée par Langevin et Debye s'exprime par:

$$\vec{P}_d = N\alpha_d\vec{E}_l \quad (\text{II.12})$$

avec

$$\alpha_d = \frac{p^2}{3k_B T} \quad (\text{II.13})$$

p étant le moment dipolaire de la molécule.

II.2.2.4 Polarisation par charge d'espace

Saut des porteurs: dans les matériaux diélectriques, les charges localisées comme les ions et les lacunes, les électrons et les trous, peuvent sauter d'un site à un autre site voisin en créant ce qui est nommé la polarisation par saut « hopping polarization » [Jonscher-83]. Ces charges sont capables de se déplacer librement d'un site à un autre pendant un temps très court, ensuite elles seront localisées dans des pièges pour le rester pendant longtemps [Jonscher-99].

Conduction ionique: à des températures suffisamment élevées, tous les matériaux ont tendance à montrer une augmentation du mouvement des ions qu'ils soient d'origines intrinsèque ou extrinsèque. Les polymères en font partie. Cela entraîne une conduction DC, et aussi, dans certains cas, une dispersion à basses fréquences dans les données qui en faisant une analyse superficielle peut être considérée comme une conduction DC (Figure II.3 (b)).

Polarisation interfaciale (effet Maxwell-Wagner-Sillars): ce type de polarisation apparaît dans les matériaux hétérogènes. Elle provient de l'accumulation de charges aux interfaces entre les différentes phases constituant le matériau lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes. Cet effet se manifeste à basse fréquence suivant la conductivité du matériau et est fortement dépendant de la température.

II.2.2.5 Résumé des différentes polarisations

Aux basses fréquences, les cinq polarisations contribuent à la valeur de la permittivité relative ϵ' . En passant vers des fréquences plus grandes, les contributions apportées par chaque type de polarisation diminuent. Pour l'indice de pertes ϵ'' , un pic est observé dans les régions spectrales où un type de polarisation cesse de répondre au signal appliqué (Figure II.2).

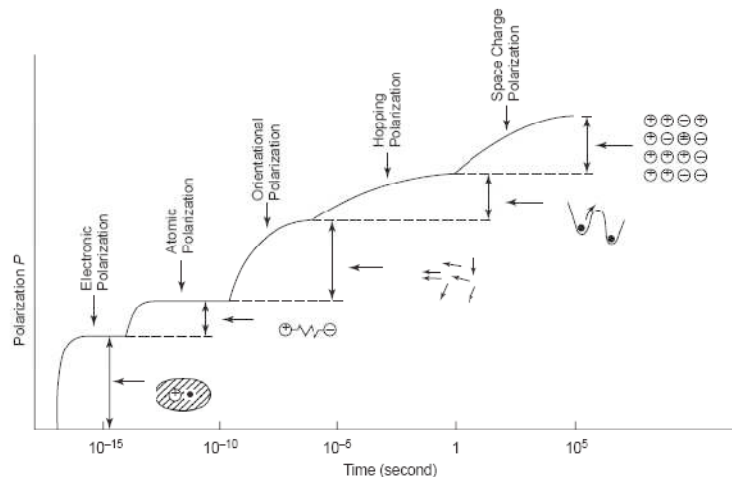


Figure II.2: Contribution des différents types de polarisation en fonction de la période du champ appliqué [Kao-04].

II.2.2.6 Effet de la conductivité DC

Dans le cas où la conductivité DC, notée σ_0 , n'est pas négligeable, alors cette conductivité contribue à la partie imaginaire de la permittivité complexe. La permittivité complexe totale devient de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \left[\varepsilon' - j \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0} \right) \right] \quad (\text{II.14})$$

En prenant la conductivité DC en considération par exemple dans le cas de la formule de Debye, celle-ci s'écrit comme suit :

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau_0} - j \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0} \quad (\text{II.15})$$

ε_{rs} et ε_{∞} sont respectivement la permittivité statique et à une fréquence infinie.

II.2.2.7 Phénomène de dispersion aux basses fréquences

Longtemps confondu avec l'effet Maxwell-Wagner-Sillars, le phénomène de dispersion aux basses fréquences (LFD: Low Frequency Dispersion) caractérise un transport très lent de porteurs de charge électrique à travers le volume du matériau diélectrique [Jonscher-90a]. Ces porteurs ne circulent pas jusque dans le circuit électrique extérieur, mais viennent au contraire s'accumuler aux interfaces matériau-électrode. Cette dispersion a généralement pour origine des dissociations électrochimiques dans le matériau [Jonscher-90b]. Dans la réponse diélectrique, le phénomène LFD est observable à travers une augmentation parallèle des parties réelle et imaginaire de la permittivité (ou susceptibilité) diélectrique complexe aux basses fréquences lorsqu'il n'y a pas de pics de relaxation. Décrit pour la première fois par Jonscher [Jonscher-83][Jonscher-99], le phénomène LFD suit la loi fractionnelle de puissance développée à partir de la réponse « universelle ». Ainsi, il a été montré que les parties réelle et imaginaire de la réponse diélectrique pouvaient s'exprimer sous la forme :

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{LFD}-1}, \omega < \omega_p \quad (\text{II.16})$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{hf}-1}, \omega > \omega_p \quad (\text{II.17})$$

où $n_{LFD} \rightarrow 0$ et $n_{hf} \rightarrow 1$ sont les exposants de la loi de puissance fractionnelle.

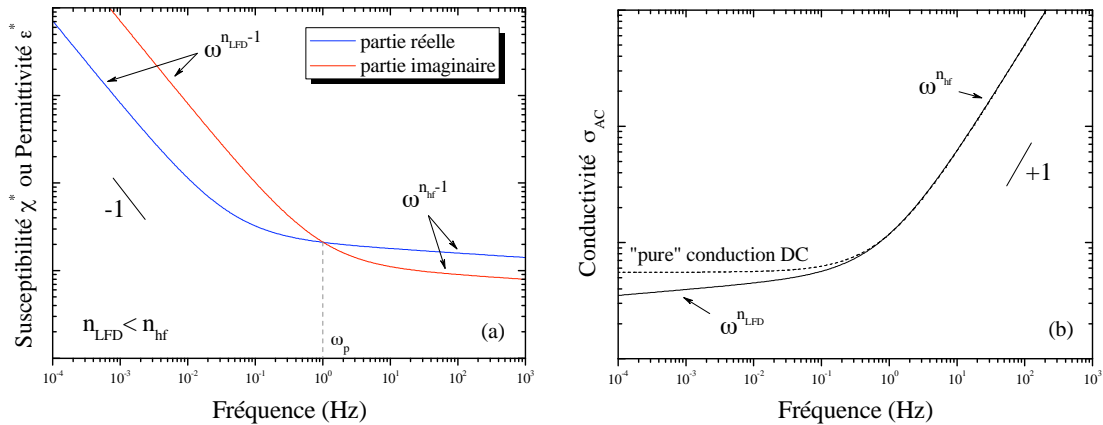


Figure II.3: Influence de la dispersion basse fréquence sur la réponse diélectrique (a) et sur la conductivité en régime AC (b) [Jonscher-83][Jonscher-99].

La Figure II.3 (a) représente l'influence du phénomène LFD aux basses fréquences sur la réponse diélectrique. Le terme de « pure » conduction σ_{DC} , indépendant de la fréquence dans la relation se voit alors légèrement dispersé aux basses fréquences en suivant une pente $n_{LFD} > 0$ (Figure II.3 (b)).

Le phénomène de polarisation aux électrodes (EP) est l'une des conséquences directes du phénomène LFD. En effet, la dispersion aux basses fréquences (ou aux temps longs) de porteurs de charge tend à les accumuler aux interfaces matériau-électrode pour former des charges d'espace au voisinage de ces dernières. Nous présentons dans ce paragraphe la théorie du dipôle macroscopique et la conséquence de sa formation sur la réponse diélectrique telle que présentée sur la Figure II.3. Il est alors courant que ce phénomène soit aussi appelé relaxation AC de la charge d'espace. Le phénomène de polarisation aux électrodes est, dans le domaine fréquentiel, la signature électrique du phénomène du courant limité par charge d'espace dans le domaine temporel et à fort champ.

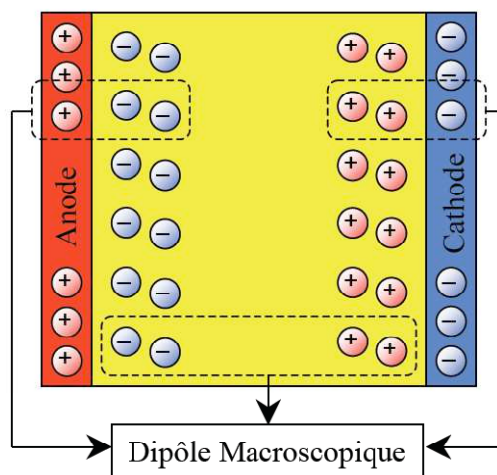


Figure II.4: Représentation schématique du dipôle macroscopique dans le matériau diélectrique [Diaham-07a].

Se fondant sur des travaux antérieurs tels que ceux de Chang *et al.* [Chang-52a][Chang-52b], MacDonald est le premier à avoir développé un modèle analytique qui décrit en régime AC le

comportement de la polarisation aux électrodes [MacDonald-53]. Repris plus tard par Coelho [Coelho-83][Coelho-93], il établit le concept du dipôle macroscopique. Cette théorie suppose que sous un champ électrique AC et à basse fréquence (resp. haute température), les porteurs de charge positifs (resp. négatifs) ont suffisamment de temps (resp. d'énergie) pour se déplacer et s'accumuler au voisinage de l'électrode polarisée négativement (resp. positivement) : ils forment ainsi une charge d'espace à l'interface matériau-électrode. Les deux charges d'espace accumulées aux électrodes forment alors un dipôle de taille macroscopique qui en régime AC va se relaxer à une certaine fréquence (ou température). La Figure II.4 représente de manière schématique les charges d'espace accumulées qui forment le dipôle macroscopique dans le volume du matériau diélectrique.

S'appuyant sur les travaux de MacDonald [MacDonald-53], Coelho a proposé une manière didactique et simple pour calculer la permittivité diélectrique complexe de la charge d'espace constituée de porteurs libres pouvant se déplacer entre deux électrodes plus ou moins bloquantes [Coelho-83]. Il discute alors de l'analogie formelle qui existe entre la relaxation d'un ensemble de dipôles permanents et celle de la charge d'espace (i.e. comportement 'quasi-Debye' du dipôle macroscopique). La Figure II.5 décrit schématiquement la situation physique, selon la polarité des électrodes, du profil de la distribution de la densité de charge ρ_0 en fonction de la distance x à l'électrode.

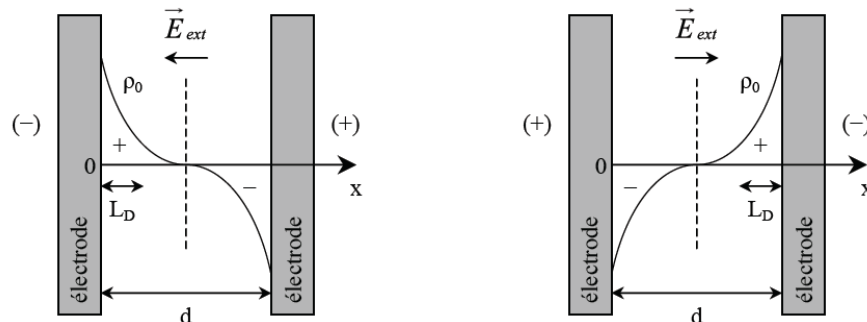


Figure II.5: Représentation schématique de la distribution de la densité de charge ρ_0 dans le matériau diélectrique entre deux électrodes selon leur polarité [Coelho-83][Coelho-93].

L'effet de la polarisation aux électrodes a été observé expérimentalement dans différents matériaux par plusieurs auteurs tels que Lu *et al.* [Lu-06a][Lu-06b] dans le nylon, Neagu *et al.* [Neagu-97][Neagu-00] dans le PET, Adamec *et al.* [Adamec-74][Adamec-89] dans les résines époxy, Klein *et al.* [Klein-06] dans des électrolytes de poly(éthylène oxyde) (PEO) et Serghei *et al.* dans les liquides ioniques [Serghei-09]. La Figure II.6 présente un exemple expérimental de l'influence de la polarisation aux électrodes sur la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe et sur la conductivité AC du nylon. On remarque nettement la forte augmentation de la permittivité diélectrique (plusieurs décades), la déformation due à l'augmentation linéaire des pertes ainsi que la diminution de la conductivité AC aux basses fréquences qui sont les caractéristiques de la polarisation aux électrodes.

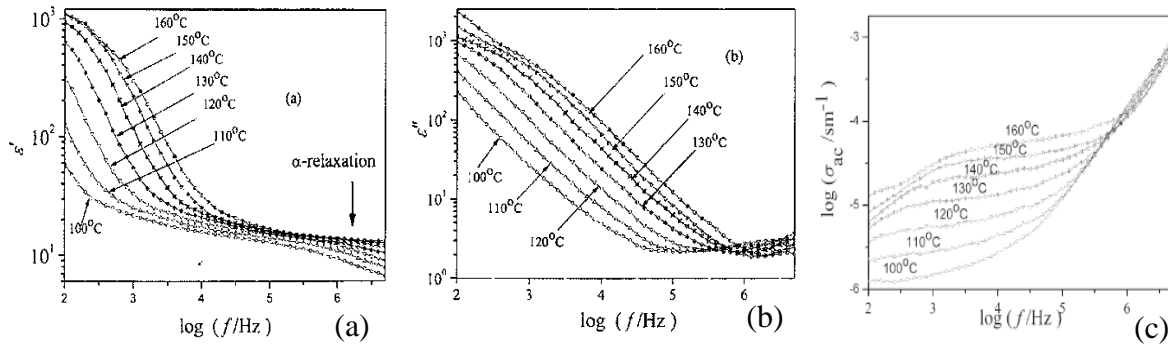


Figure II.6: Conséquences de la polarisation aux électrodes sur la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique complexe et sur la conductivité AC (c) dans le nylon 1010 en fonction de la fréquence et pour différentes températures [Lu-06a][Lu-06b].

II.2.2.8 Conductivité AC

Tout solide constitué de plusieurs phases avec des conductivités différentes a une conductivité globale qui augmente avec la fréquence. Cela résulte du fait qu'à haute fréquence le mouvement de charges localisées peut profiter au maximum des avantages des régions bien conductrices, par contre pour les faibles fréquences, le transport de charge doit s'étaler sur des distances plus longues et sera limité par les zones de faible conductivité [Dyre-00].

La plus importante caractéristique dans la région spectrale est le plateau observé en σ_{AC} (correspondant à une dépendance linéaire avec une pente de -1 dans le graphe de ϵ'' en fonction de la fréquence et donnant la valeur de σ_0 , correspondant à la conductivité dans les limites DC), suivi d'une augmentation pour les fréquences les plus élevées.

Le point de passage entre cette augmentation et le plateau de σ_0 donne un autre paramètre important pouvant être extrait d'après la théorie de Dyre : La zone de transition entre σ_{AC} et σ_{DC} (correspondante à une pulsation $\omega_c = 1/\tau_c = 2\pi f_c$) représente la capacité des porteurs de charge pour pouvoir franchir la barrière la plus élevée (limitant la conductivité DC). Ce paramètre est généralement utilisé pour donner une estimation du taux de saut des charges et définit la transition entre la diffusion et la subdiffusion. Dans le cas plus général (plus qu'une dimension), la barrière la plus élevée est déterminée par la théorie de percolation (il peut y avoir des barrières plus élevées qui ne seront pas franchies mais sans rapport car les charges peuvent les contourner). La Figure II.7 présente l'effet de la fréquence sur les sauts ioniques dans un matériau désordonné.

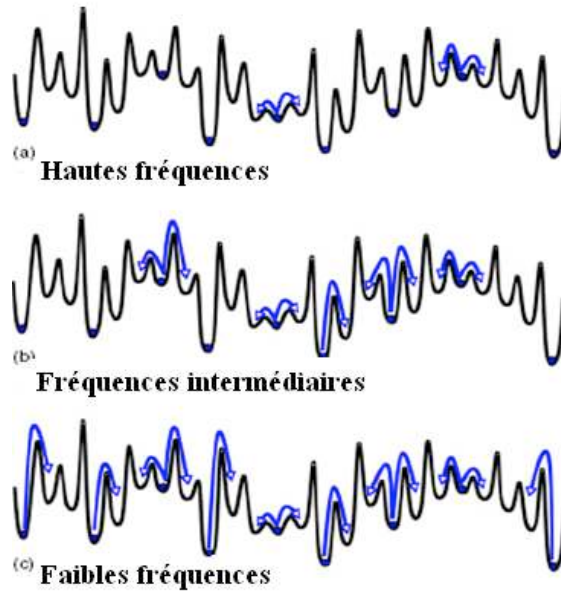


Figure II.7: Schématisation illustrant le saut ionique dans un matériau désordonné, là dans une dimension. Les flèches indiquent les sauts attendus. Lorsque le temps augmente (plus faible fréquence), des barrières de plus en plus élevées sont franchies [Dyre-09].

Des comportements communs pour la conductivité AC dans les solides désordonnés ont été relevés et qui sont représentés brièvement comme suit [Schrøder-00] :

- La partie réelle de la conductivité AC augmente avec la fréquence.
- A haute fréquence la conductivité AC suit une loi puissance du type ω^s .
- La déviation de cette loi correspond à une faible augmentation de n avec la fréquence.
- s varie généralement entre 0,6 et 1.
- Dans une gamme fixée de fréquence n augmente lorsque la température diminue.
- Lorsque la conductivité DC n'est pas mesurable s est égal à 1.
- A faible fréquence une transition aura lieu vers un comportement où la conductivité devient indépendante de la fréquence.
- Dans une représentation log-log, la conductivité AC est beaucoup moins affectée que la conductivité DC par l'effet de la température.
- Lorsque s est proche de 1 la conductivité AC est indépendante de la température.
- La conductivité AC obéit au principe de superposition temps-température, i.e. l'allure de la courbe dans une représentation log-log ne dépend pas de la température. Cela permettra de construire une courbe nommée « Master curve » dont l'allure est la même pour tous les solides désordonnés (universelle).
- Le point de déflexion de la conductivité AC apparaît à une fréquence ω_c qui satisfait la relation de Barton-Nakajima-Namikawa [Barton-66][Nakajima-71][Namikawa-75] (BNN) où σ_0 est proportionnelle à $1/\tau_c$. La raison physique peut être comprise en considérant la relation d'Einstein et Einstein-Smoluchowski [Atkins-06]:

$$\sigma_0 = nq\mu = nq \frac{qD}{kT} = \frac{nq^2}{kT} \frac{\lambda^2}{2\tau_h} \quad (\text{II.18})$$

n est la densité effective des ions, λ représente la distance de saut, et τ_h le temps de saut. En supposant que τ_h est proportionnel à τ_c l'équation revient à celle de (BNN)

- σ_0 et ω_c suivent généralement une loi d'Arrhenius et présentent la même énergie d'activation.

Une fonction analytique pouvant décrire le comportement de la conductivité AC dans le volume des solides désordonnés a été développée en se basant sur la théorie de la « percolation path approximation » et représentée comme suit [Dyre-00] :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left[\frac{i\omega\tau_c}{\ln(1 + i\omega\tau_c)} \right] \quad (\text{II.19})$$

Une autre description qualitative permettant d'expliquer la variation de la conductivité en fonction de la fréquence a été proposée récemment par Papathanassiou *et al.* [Papathanassiou-07]. Elle consiste à supposer que le réseau des polymères est constitué de groupes de chaînes ayant des longueurs différentes, avec une orientation aléatoire et un désordre conforme. La densité de porteurs de charge par unité de longueur est supposée comme constante. Un porteur peut sauter le long de la chaîne (transport intrachaîne) et à travers les différentes chaînes réticulées (transport inter-chaînes). Le transport inter chaînes dépend du degré de couplage. Le porteur de charge migre à travers le réseau formé de chemins conducteurs ayant des longueurs différentes. Un chemin peut être suffisamment long afin de pouvoir connecter les cotés opposés d'un échantillon, et d'autres, plus courts, relativement à la taille de l'échantillon, présentent des limites bien déterminées. En effet la distribution de l'énergie potentielle correspond à la distribution de la longueur des chemins. Dans ce cas, pour une fréquence donnée $f < f_c$, la conductivité mesurée résulte de la conductivité macroscopique à travers les chemins traversant la longueur de l'échantillon, et de transport de charges à travers les chemins qui sont plus longs que v/ω , où v est une valeur de vitesse moyenne des porteurs de charges. Dans la région de dispersion où $f > f_c$, la conductivité AC mesurée est la somme de la conductivité macroscopique et de la conductivité à travers les chemins ayant une longueur supérieure à v/ω .

II.2.3 Influence de la température sur la réponse diélectrique

Le temps de relaxation des dipôles τ et la conductivité DC sont variables en fonction de la température. Généralement ils varient dans une échelle semi-logarithmique, en fonction de l'inverse de la température, suivant deux types de comportement principaux : le comportement d'Arrhenius et le comportement de Vogel-Fulcher-Tamman.

Loi d'Arrhenius

Ce type de comportement est observé dans un grand nombre de matériaux diélectriques quand la température est inférieure à la température de transition vitreuse T_g . L'évolution du temps de relaxation moyen en fonction de la température, obéissant à la loi d'Arrhenius, est alors donnée par [Casalini-97][Adrjanowicz-10] :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{II.20})$$

où E_a est l'énergie d'activation et τ_0 est le temps de relaxation à une température infinie.

Loi de Vogel-Fulcher-Tammann

Ce type de comportement est souvent observé quand la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g du fait de la variation de volume libre dans le matériau. L'évolution du temps de relaxation moyen en fonction de la température, obéissant à la loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), est alors donnée par [Casalini-97][Neagu-97] :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B (T - T_V)}\right) \quad (\text{II.21})$$

où T_V est la température de Vogel au-dessus de laquelle la fraction de volume libre est non nulle. Dans de nombreux polymères qui obéissent à la loi de VFT, la température T_V est trouvée empiriquement environ 50 °C au-dessous de la température de transition vitreuse T_g .

II.3 Polymères sous fort champ

II.3.1 Conduction dans les polymères

Les mécanismes de conduction sous fort champ dans les diélectriques peuvent être divisés en deux catégories: ceux contrôlés par l'interface isolant-métal où l'injection se fait à travers les électrodes et ceux contrôlés par le volume du matériau.

II.3.1.1 Mécanismes de conduction contrôlés par l'interface électrode-diélectrique

Sous l'effet d'un champ électrique élevé, des charges peuvent être injectées dans l'isolant à partir de l'électrode et peuvent migrer vers le volume. Ces mécanismes dépendent, en plus du champ appliqué, d'autres facteurs comme la température, la nature du polymère et de l'électrode ainsi que de l'interface électrode-diélectrique [Ieda-84].

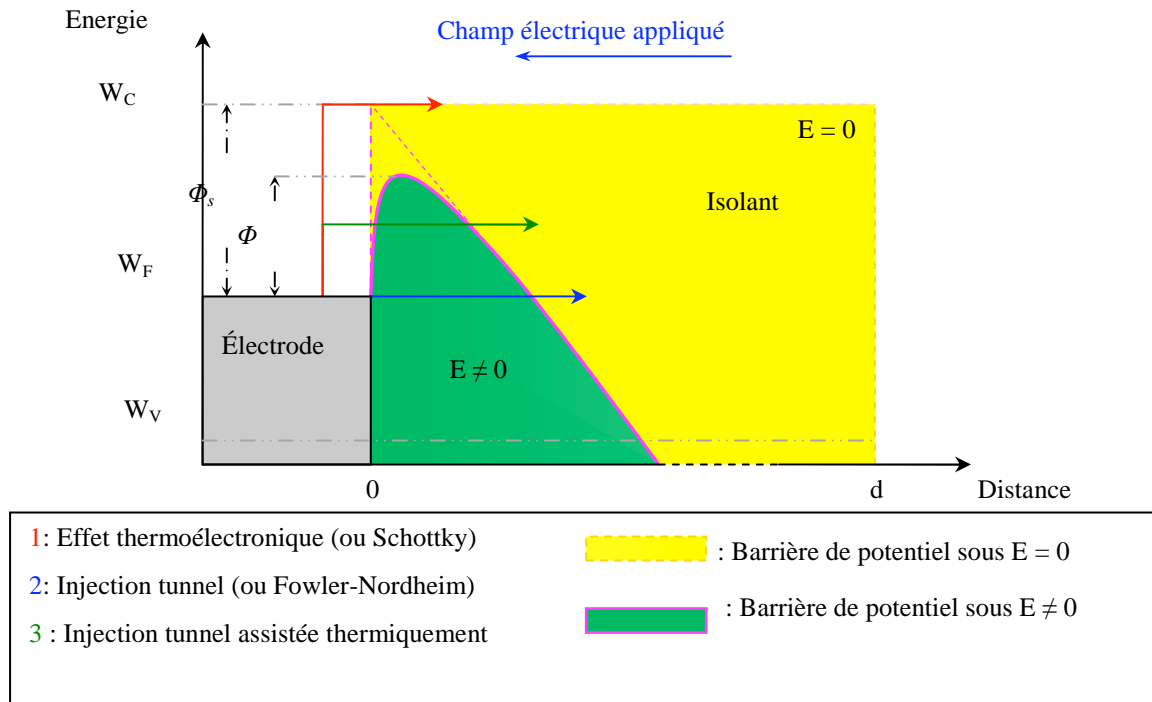


Figure II.8: Schématisation des différents mécanismes de conduction contrôlés par l'interface [Diaham-07b].

Dans le métal, on trouve des électrons libres jusqu'au niveau de Fermi et pratiquement aucun au-dessus. Un électron (resp. un trou) situé au niveau E_F à la cathode (resp. à l'anode) peut rentrer dans la bande de conduction (resp. bande de valence) du diélectrique par trois façons différentes comme le présente la Figure II.8:

- passage par dessus la barrière; c'est l'effet thermoélectronique (ou plus communément effet Schottky).
- passage au travers de la barrière à énergie constante (effet Fowler-Nordheim ou effet tunnel).
- passage au travers de la barrière après un gain d'énergie (effet tunnel assisté thermiquement).

II.3.1.1.1 Théorie de Schottky

Cette théorie décrit la dépendance de la hauteur de la barrière d'injection thermo-ionique et l'injection des porteurs de charge du métal dans le diélectrique lors de l'application d'un champ électrique en suivant l'équation suivante [Sessler-86][Wintle-93]:

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s E^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (\text{II.22})$$

$$\text{Avec } \beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}\right)^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

Où J_s est la densité du courant, A est la constante d'émission (indépendante du champ appliqué E et de la température T , égale à 200 A.cm^{-2}), ϕ_s est le travail de sortie effectif entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction du diélectrique, k_B est la constante de Boltzmann = $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$, e est la charge électronique = $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, ϵ_0 est la permittivité du vide = $8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ et ϵ_s la constante diélectrique.

D'après la pente de la courbe représentant $\ln(J_s)$ en fonction $E^{1/2}$, la valeur de β_s peut être calculée. La déviation des valeurs de la constante diélectrique dérivée de l'équation de Schottky par rapport aux valeurs mesurées a été attribuée aux couches de charges d'espace proches de l'électrode qui modifient le champ effectif à l'interface diélectrique-métal. Une équation de Schottky modifiée [Sessler-86][Lewis-84] prenant en compte la présence de la charge d'espace est exprimée comme suit :

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s (\gamma E)^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (\text{II.24})$$

où γ est un facteur qui exprime la variation du champ électrique introduite par les charges d'espace à l'interface électrode-isolant.

II.3.1.1.2 Théorie de Fowler-Nordheim

Dans cette théorie, le tunneling des porteurs de charges du niveau de Fermi de l'électrode vers la bande de conduction du diélectrique à travers une barrière de potentiel triangulaire est décrit. Sous fort champ, la densité de courant peut être exprimée comme suit :

$$J = \frac{e^2 E^2}{8\pi h \phi_s} \exp\left(-\frac{8\pi}{3heE} (2m)^{1/2} \phi_s^{3/2}\right) \quad (\text{II.25})$$

où m est la masse d'un électron = $9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, h est la constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, ϕ_s la barrière à l'interface électrode-isolant.

La non dépendance du courant de conduction avec la température permet généralement de mettre en évidence la présence de ce mécanisme. De plus, une évolution linéaire de $\log(J/E^2)$ en fonction de $1/E$ est observée. La pente de la courbe permet de calculer la barrière à l'interface ϕ_s et la distance tunnel R pouvant être calculée comme suit $R = \frac{\phi_s}{eE}$.

II.3.1.1.3 Effet tunnel assisté thermiquement

Comme illustré sur la Figure II.8, l'effet tunnel assisté thermiquement à travers la cathode est donné comme suit:

$$J_T = G(T) \exp\left[-\frac{\phi_s + DE^{1/2}}{k_B T}\right] \exp(CE^{1/2}) \quad (\text{II.26})$$

où G , D et C sont des constantes introduites dans le mécanisme. Une équation similaire a été déjà obtenue par Hanscomb [Hanscomb-73] pour un polyimide (Kapton) pour une gamme de température entre 150 °C et 275 °C.

II.3.1.2 Mécanismes de conduction contrôlés par le volume du diélectrique

II.3.1.2.1 Mécanisme de Poole-Frenkel

Le mécanisme de Poole-Frenkel dans le volume est l'analogie de l'injection de Schottky à l'interface métal-isolant. Ce mécanisme tient compte du possible piégeage et dépiégeage des porteurs de charge par activation thermique. Contrairement au phénomène Schottky, où la barrière d'injection est diminuée par la charge présente dans le diélectrique, le mécanisme de Poole-Frenkel est basé sur la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel à franchir grâce à l'application d'un champ électrique [Sessler-86][Wintle-93]. L'expression de la densité de courant résultant de ce phénomène peut être écrite:

$$J_{pF} = J_0 \exp\left(-\frac{\phi_{pF} - \beta_{pF} E^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (\text{II.27})$$

$$\text{et } \beta_{pF} = 2\beta_s \quad (\text{II.28})$$

La même représentation graphique que celle du mécanisme Schottky est utilisée afin de vérifier la présence du mécanisme de Poole-Frenkel mais les valeurs théoriques de la permittivité sont deux fois celles obtenues par la loi Schottky. En comparant les deux valeurs, le mécanisme le plus dominant peut être déterminé. Une analyse 3D a été reportée par Ieda *et al.* [Ieda-71] dans laquelle un facteur 2 est introduit dans le dénominateur de la fonction exponentielle.

II.3.1.2.2 Conduction ionique

Sous l'effet d'un fort champ électrique et/ou de la température, le mouvement vibrationnel des ions voisins est suffisamment grand pour permettre un saut de l'ion d'un site à un autre. Ce mécanisme constitue le courant ionique. Entre les mailles adjacentes dans un cristal un potentiel existe, et E_a est l'énergie d'activation exprimée généralement en eV. Même en l'absence d'un champ externe, un certain nombre de sauts d'ions se font, d'un site à un autre, dû à l'excitation thermique. Dans ce cas, un nombre de sauts égaux se fait dans chaque direction et le flux de courant résultant est nul. En présence d'un champ externe suivant la direction x , un décalage de la hauteur de la barrière est observé : la barrière diminue dans une direction de la valeur de $e.E.\lambda$, où λ est la distance entre deux sites adjacents, et augmente du même taux dans la direction opposée. En pratique, il est suffisamment précis d'exprimer le courant comme suit [Raju-92][Wu-95] :

$$I = Sqnf.\lambda \exp(-E_a / k_B T) \sinh(q\lambda E / 2k_B T) \quad (\text{II.29})$$

où S est la section de l'électrode, E_a l'énergie d'activation, q la charge des porteurs, n la densité des porteurs, f la fréquence de vibration des porteurs, k_B la constante de Boltzmann, E le champ appliqué et λ est la distance de saut ionique.

En faisant l'hypothèse que le champ électrique est élevé ($q\lambda E \gg 2k_B T$) l'équation de courant peut être écrite comme suit:

$$I = I_0 \exp(q\lambda E / 2k_B T) \quad (\text{II.30})$$

$$\text{Avec } I_0 = Sqnf\lambda \exp(-E_a / k_B T) \quad (\text{II.31})$$

L'énergie d'activation peut être déduite de la pente de la courbe de $\ln I$ en fonction de $1/T$ dans la région de faible champ et la distance de saut ionique λ peut quand à elle être déduite de la pente de la droite de $\ln I$ vs. E .

II.3.1.2.3 Courants limités par charge d'espace (SCLC)

Les charges injectées de l'électrode traversent le corps du matériau jusqu'à atteindre l'électrode opposée. Si le taux d'injection est égal au taux de mobilité, les charges ne s'accumulent pas dans les régions proches des interfaces et le contact est dit ohmique. Si la mobilité est faible, ce qui est généralement le cas pour de nombreux polymères, les charges ont tendance à s'accumuler dans le matériau et le champ électrique dû aux charges accumulées va influencer le courant de conduction. La relation linéaire entre le champ et le courant ne s'applique plus qu'à très faibles champs. Dans le cas d'un diélectrique contenant des pièges, sous fort champ, le courant augmente plus rapidement qu'une fonction linéaire et peut dépendre du carré ou du cube du champ électrique. Ce mécanisme est référé au courant limité par charge d'espace (SCLC). En augmentant le champ électrique, les régions de charges d'espace vont se rapprocher de plus en plus. Le nombre de porteurs de charges, leur type, leur mobilité, l'épaisseur de la région de charges d'espace sont des paramètres qui influent sur le SCLC. La présence de pièges implique la création d'une nouvelle espèce de charges piégées et réduit le SCLC par plusieurs ordres de grandeur et la relation entre la densité de courant et la tension doit être modifiée par un paramètre de piégeage θ et va s'exprimer comme suit.

$$J = \frac{9\varepsilon_0 \varepsilon \mu \theta}{8d^3} V^2 \quad (\text{II.32})$$

μ étant la mobilité des porteurs libres, d l'épaisseur du diélectrique, θ représentant le rapport entre la concentration des porteurs libres et la concentration des porteurs piégés.

Les différents mécanismes de conduction et leur formule correspondante sont illustrés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Différents mécanismes observés dans les diélectriques et leurs équations correspondantes.

Type de conduction	Mécanisme de conduction	Formule correspondante
Controlée par l'interface	Effet Schotky	$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s E^{1/2}}{k_B T}\right)$
	Effet Schotky modifié	$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s (\gamma E)^{1/2}}{k_B T}\right)$
	Effet Fowler-Nordheim Effet tunnel assisté thermiquement	$J = \frac{e^2 E^2}{8\pi h \phi_s} \exp\left(-\frac{8\pi}{3heE} (2m)^{1/2} \phi_s^{3/2}\right)$ $J_T = G(T) \exp\left[-\frac{\phi_s + DE^{1/2}}{k_B T}\right] \exp(CE^{1/2})$
Controlée par le volume	Conduction ionique	$J = qn f \lambda \exp(-E_a / k_B T) \sinh(q\lambda E / 2k_B T)$
	Effet Poole-Frenkel	$J_{pF} = J_0 \exp\left(-\frac{\phi_{pF} - \beta_{pF} E^{1/2}}{k_B T}\right)$
	Courant limité par charges d'espace avec pièges	$J = \frac{9\varepsilon_0 \varepsilon \mu \theta}{8d^3} V^2$

II.3.2 Rupture diélectrique dans les polymères

La rigidité diélectrique des polymères a été beaucoup étudiée expérimentalement et théoriquement. Plusieurs théories sur la rupture ont été énoncées. Malgré cela, le degré de compréhension des mécanismes physiques de claquage reste insuffisant. Neanmoins, il est certain que la rupture diélectrique a lieu au point le plus faible sous l'électrode (weakest link) et elle est contrôlée par la valeur minimale donnée par chacune des théories de claquage [Ieda-80].

La rigidité diélectrique des isolants polymères est naturellement limitée, comme celle de tout matériau. En outre, la rigidité varie dans le temps et dépend des différents mécanismes possibles de dégradation des polymères sous champ électrique. Le claquage à long terme intègre la notion de vieillissement sous champ électrique caractérisé par une évolution lente des propriétés électriques, alors que les claquages aux temps courts résultent d'un problème de transfert d'énergie entre le champ électrique appliqué et les porteurs de charge. Les différents champs de rupture, pour différents mécanismes et les temps nécessaires pour atteindre la rupture sont illustrés sur la Figure II.9.

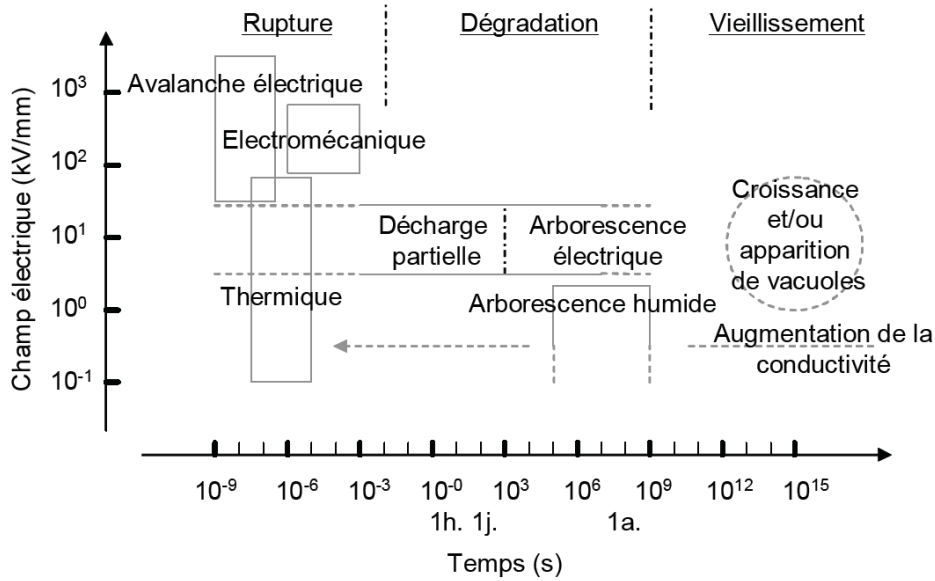


Figure II.9: Caractéristique champ électrique en fonction du temps représentant les mécanismes de rupture diélectrique (à partir des données issues de [Dissado-92]).

Dans la suite nous allons développer les mécanismes conduisant à la rupture électrique à court terme, divisés en trois grandes catégories : la rupture électronique, la rupture thermique et la rupture électromécanique.

II.3.2.1 La rupture électronique

Elle est le fait du développement d'une instabilité électrique très rapide dans laquelle sont impliqués les porteurs électroniques. Nous allons considérer que, dans les polymères, la rupture électronique peut être divisée en deux types différents :

La rupture intrinsèque : ce type apparaît comme un mécanisme dépendant des propriétés intrinsèques du matériau. Les électrons ayant une haute énergie peuvent la perdre dans la matrice par différents mécanismes comme la dispersion électron-phonon, les collisions inélastiques avec les défauts, ou la dispersion d'autres électrons libres ou piégés. Le mécanisme conduit à un déséquilibre au niveau de la matrice. Ensuite, les collisions et les distributions des énergies ont tendance à se stabiliser, jusqu'à ce que le taux total d'augmentation des énergies des électrons ne puisse plus être équilibré par les pertes dans la matrice [Dissado-92].

La rupture par avalanche : Un électron initialement injecté de la cathode par exemple, va être accéléré vers l'anode sous l'effet du champ électrique appliqué. Si cet électron reçoit suffisamment d'énergie, il pourra libérer un autre électron par ionisation d'un atome. Si chacun d'eux reçoit la même énergie les électrons secondaires peuvent à leur tour provoquer d'autres ionisations. Si le mécanisme continue, la concentration locale des électrons fortement énergétiques augmente jusqu'à ce que cela cause une destruction de la matrice. Le nombre critique de générations i a été calculé par Seitz et Stratton, et des valeurs de i de 40 et 38 ont été obtenues respectivement, pour les mêmes dimensions d'isolant et propriétés [Dissado-92].

Un autre type de rupture électronique est celui de Zener ou « field emission breakdown » dans lequel les électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui augmente fortement la conductivité. Ce type a été observé dans les jonctions $p-n$ de semi-conducteur et nécessite des champs très élevés (supérieurs à 10^{10} V/m) qui n'est pas le cas des polymères qui ont tendance à claquer pour des champs plus faibles.

II.3.2.2 La rupture thermique

Toutes les ruptures électriques finissent par un effet thermique, mais dans la rupture thermique, c'est la température qui est à l'origine de la rupture par un effet d'emballement du courant non compensé par la diffusion de la chaleur. Elle dépend donc des propriétés thermiques du diélectrique [O'Dwyer-73]. Ce mécanisme est gouverné par la relation suivante :

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(\kappa \cdot \text{grad}T) = \sigma E^2 \quad (\text{II.33})$$

Avec C_v la chaleur spécifique par unité de volume, σ et κ les conductivités électriques et thermiques respectivement.

Trois différentes hypothèses permettent de traiter cette équation plus simplement suivant les conditions de test : la première consiste à supposer la rupture thermique impulsionnelle où le champ critique appliqué est de l'ordre de la seconde ou moins, ce qui autorise l'approximation de négliger la conduction thermique de l'échantillon et l'équation initiale peut alors s'écrire comme suit :

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \sigma E^2 \quad (\text{II.34})$$

La seconde hypothèse est basée sur l'état stable, où le champ est appliqué pour des durées longues, ce qui permet d'éliminer le paramètre dépendant du temps et l'équation peut s'écrire de la forme :

$$- \text{div}(\kappa \cdot \text{grad}T) = \sigma E^2 \quad (\text{II.35})$$

Une troisième approche peut être regardée comme une approximation intégrée de la seconde qui est applicable sur les films minces et suppose que l'énergie dissipée résulte en une température constante dans le diélectrique T , qui diffère de la température du milieu T_0 . Si le taux d'énergie dissipée est proportionnel à $(T-T_0)$, on peut écrire : $\lambda (T-T_0) = IV$ où λ est un paramètre dépendant du set-up expérimental et I et V le courant et la tension appliquée.

II.3.2.3 La rupture électromécanique

Stark et Garton [Stark-55] ont noté que la rigidité diélectrique des thermoplastiques diminue lorsque la température augmente et le matériau commence à devenir mou. Cette observation a été reliée à l'apparition d'une force mécanique compressive entre les deux électrodes

impliquant une diminution de l'épaisseur du matériau qui est fonction du module de Young. Si la tension appliquée est maintenue, le champ va augmenter vu la diminution de l'épaisseur et par suite augmenter l'attraction qui est proportionnelle au carré du champ. La rupture aura lieu lorsque $\ln(d_0/d) = 1/2$, où d_0 est l'épaisseur initiale et d l'épaisseur compressée. Le champ apparent critique pour ce mécanisme de rupture peut être exprimé comme suit [Stark-55] :

$$E_{\text{apparent}} = V/d_0 = 0,61(4\pi Y/\epsilon_s)^{1/2} \quad (\text{II.36})$$

ϵ_s est la constante diélectrique, Y est le module de Young.

II.3.2.4 Effets des paramètres expérimentaux sur la rupture

Tous ces mécanismes de rupture et les effets des paramètres expérimentaux sur les valeurs du champ de rupture ont été longuement développés dans la littérature. Le Tableau II.2 récapitule ces mécanismes, les régions de températures favorisant et les caractéristiques expérimentales de la rupture de chacun de ces mécanismes.

Tableau II.2: Les différents mécanismes de rupture, les régions de température favorables et la dépendance de la rupture avec les paramètres expérimentaux.

Mécanisme de rupture	Nature de la rupture	Gamme de températures favorable	Caractéristiques expérimentales de la rupture
Rupture électronique	Rupture intrinsèque	Faible température (<25 °C) [O'Dwyer-73]	Indépendante de l'épaisseur [Ieda-80], de la nature de l'électrode [Hikita-82], et de la rampe de tension [O'Dwyer-73]. L'effet de la température dépend de la théorie conduisant à la rupture intrinsèque [Ieda-80]
	Rupture par avalanche	Faible température (<25 °C) [O'Dwyer-73]	Dépendance négative avec l'épaisseur, dépendance positive ou indépendance de la température, l'électrode peut avoir une influence (l'électron initial peut venir de l'électrode) [Hikita-82] indépendant de la rampe de tension [O'Dwyer-73]
Rupture thermique	Rupture thermique à l'état stable	Haute température [O'Dwyer-73]	Dépendance négative avec l'épaisseur et la température [Ieda-80], la polarité et la nature de l'électrode sont des paramètres influant (échauffement par effet Joule) [Hikita-80]
	Rupture thermique	Haute température	Dépendance négative avec la température [Ieda-80],

	impulsionnelle	[O'Dwyer-73]	indépendance de l'épaisseur [Hikita-80], dépendance positive avec la rampe de tension, la polarité et la nature de l'électrode sont des paramètres influant (échauffement par effet Joule) [Hikita-82]
Rupture mécanique	Rupture électromécanique	Haute température (> température de transition vitreuse) [Ieda-80].	Dépendance négative avec la température [Ieda-80] Indépendance de la nature de l'électrode et de la rampe de tension.

II.4 Vieillessement sous haute température

Dans les diélectriques solides, les contraintes appliquées peuvent causer des changements irréversibles des propriétés des matériaux avec le temps, réduisant par suite la capacité à assurer leur fonction. Le temps pour arriver à la défaillance est aussi nommé temps de vie de l'isolation. Généralement, dans le cas des isolants diélectriques, les contraintes le plus souvent appliquées durant leur utilisation sont de type électrique et/ou thermique. D'autres contraintes comme les contraintes environnementales (pollution, humidité), mécaniques (vibration, traction) peuvent être présentes aussi. Avant de développer les parties concernant le vieillissement sous haute température, nous allons développer brièvement le vieillissement sous contraintes électriques.

L'hypothèse du vieillissement électrique (croissance et/ou apparition de vacuoles, augmentation de la conductivité...etc), est sensée conduire à la dégradation suivie par la rupture de l'isolant. Comme la rupture est le phénomène majeur et irréversible qui mettra fin à tous les autres phénomènes électriques, il est tout à fait concevable que l'isolant soit dans plusieurs états à la fois ou bien encore que certains états entraînent d'autres: ainsi, un vieillissement électrique qui aurait pour conséquence la création de vacuoles pourrait entraîner l'apparition de décharges partielles dans un isolant initialement parfait (sans vacuoles ou trop petites) lesquelles finiraient par constituer des segments ionisés préférentiels pour la croissance d'une arborescence électrique (par percolation) qui s'achèverait par une rupture électronique et/ou thermique dès que les conditions respectives seraient remplies (champ fort, excédant de charges électriques, forte conductivité ionique et instabilité thermique). Une présentation développée des phénomènes de dégradation électrique et des mécanismes de claquage recensés a été publiée en 1992 [Dissado-92]. Notons enfin, que les différentes théories sur le vieillissement électrique qui coexistent à ce jour [Crine-97][Sanche-97][Zeller-85][Dissado-97] ont toutes un dénouement commun: la croissance et/ou l'apparition de vacuoles. Le vieillissement électrique ne sera pas étudié dans notre cas pour les films très minces (de l'ordre de 10 μm).

II.4.1 Introduction

Les polymères utilisés à haute température sous atmosphère ambiante sont sujets à la dégradation thermique qui ne dépend pas de la nature de l'environnement et à la dégradation thermo-oxydative qui est reliée à la température ainsi qu'à la présence de l'oxygène dans l'environnement. La dépolymérisation et la fragmentation statistique des chaînes sont généralement les deux mécanismes de la dégradation thermique des polymères [Pielichowski-05]. Dans une atmosphère contenant de l'oxygène, l'air par exemple, les polymères s'oxydent, se dégradent partiellement et se réticulent. Une variété de produits à poids moléculaire faible est dégazée et des groupes contenant de l'oxygène (hydroxyles, peroxydes, carbonyles...) seront formés tout au long des chaînes des polymères et au niveau des groupements terminaux. Lors de la production de ces réactions les propriétés électriques, mécaniques, thermiques, etc..., subissent des changements et limitent la durée de vie du matériau. Les mécanismes de vieillissement à haute température des polymères peuvent être séparés en deux catégories:

- Le vieillissement physique réfère à une variation dans l'organisation du polymère, sans variation de la structure chimique. Ce processus, aussi connu sous le nom de la relaxation structurale, amène le matériau vers son état d'équilibre le plus proche. Lorsque la température d'un solide est inférieure à la T_g (température de transition vitreuse) son volume, son enthalpie et son entropie sont généralement supérieures aux valeurs initiales. En général, ce type de vieillissement est considéré comme réversible thermodynamiquement.
- Le vieillissement chimique réfère à des changements irréversibles dans la structure du polymère qui résultent de la coupure de chaînes et de la réticulation. Un exemple du vieillissement chimique est le vieillissement thermo-oxydatif où le polymère réagit avec l'oxygène : ceci peut conduire à la réduction du poids moléculaire, résultat de la coupure de chaînes, avec une perte de masse due au dégazage des espèces ayant un faible poids moléculaire.

La plupart des études chimiques sur la dégradation thermique sont en accord avec les réactions de dégradation purement thermiques causées par la température seule (dans le vide ou dans un gaz inerte), les réactions thermo-oxydatives en présence d'oxygène atmosphérique ou d'ozone, ou les réactions hydrolytiques causées par la présence d'eau.

Trois domaines de température peuvent au moins être distingués clairement [Le Huy-92]:

- A très haute température typiquement supérieure à la T_g (température de transition vitreuse), il est généralement reconnu que la thermolyse joue un rôle prédominant dans le procédé de dégradation et le taux dépend initialement des énergies de dissociation des liaisons les plus faibles.

- A faible température, inférieure à T_g , les processus chimiques sont généralement trop longs et le vieillissement physique est la cause initiale des changements au niveau des propriétés des matériaux.
- Dans la gamme de température intermédiaire, l'oxydation par l'oxygène de l'atmosphère joue généralement le rôle clé. L'oxydation conduit à une perte de masse et à la variation de différentes propriétés mécaniques, électriques, chimiques, etc. Pour la plupart des thermodurcissables, le phénomène de post-réticulation peut dominer dans un premier temps le vieillissement. Il est assez difficile de faire une synthèse sur les mécanismes de dégradation thermo-oxydatifs rapportés, puisque la formulation des résines peut changer d'un auteur à un autre et les irrégularités structurales peuvent rentrer en jeu.

II.4.2 Vieillessement physique

Différents phénomènes physiques peuvent être reliés avec le vieillissement thermique des polymères comme la réorganisation des chaînes moléculaires et la densification (cristallisation), l'évaporation des solvants, et la diffusion des gaz dans le polymère [Paloniemi-81]. Dans nos matériaux, l'évaporation des solvants n'est pas prise en compte soit parce que le recuit initial se fait à des températures (400 °C) bien plus élevées que la température de vieillissement (300 °C) et celle de l'évaporation du solvant (NMP) (qui est généralement vers les 200 °C pour les polyimides), soit parce que le dépôt se fait sans solvant pour le parylène. L'effet de la diffusion de gaz ainsi que les modèles adaptés (spécifiquement l'oxygène) dans le matériau seront traités dans le [Paragraphe II.4.3.2.2](#). Dans la suite de ce paragraphe, la cristallisation des polymères semi-cristallins ainsi que ses effets sur les propriétés électriques seront développés.

Un polymère semi-cristallin est formé de petites régions cristallines (cristallites) dispersées dans une matrice amorphe composée de molécules orientées dans toutes les directions. Sous l'effet de la température, il peut subir des changements morphologiques dus à la réorganisation des chaînes comme le changement de la taille des cristallites, leur organisation sous la forme de sphérolites et la variation de la distance entre les plans inter-réticulaires. Les sphérolites consistent un agrégat de cristallites de chaînes pliées semblables à un ruban d'une épaisseur d'environ 10 nm, qui rayonne du centre vers l'extérieur. Les cristaux lamellaires sont séparés par une zone amorphe où existent des molécules de liaison assurant un lien entre des lamelles adjacentes. Cette région amorphe est due aux entortillements, défauts et perturbations chimiques, co-unités et branches de chaînes. Tous ces défauts viennent s'accumuler dans la région amorphe entre les sphérolites ayant une forme caractéristique ressemblant à « une croix de Malte » [Strobl-07]. Un exemple typique de la croissance de sphérolites observée par un microscope polarisé pour un poly(L-lactic acid) est illustré sur la [Figure II.10](#). Nous pouvons observer que les sphérolites se multiplient avec une taille qui augmente avec le temps à une température donnée. Le processus est appelé cristallisation par nucléation et croissance des sphérolites. Finalement, le volume complet est couvert par les

sphérolites et leur taille dépend de la densité de nucléation. Elle peut varier d'une centaine de nm à plusieurs μm .

Vu que les extrémités des sphérolites sont des sièges de localisation des impuretés et des sites de formation de vides à l'échelle micronique [Miccigrosso-78], ces zones sont faibles et résistent peu à l'application du champ électrique comparativement aux zones totalement cristallines ou totalement amorphes. Par conséquent, une rupture électrique dans cette région a souvent été rapportée par différents auteurs [Kitagawa-81][Okashita-98][Yamakita-92], montrant une simple propagation du chemin de rupture à la frontière des sphérolites.

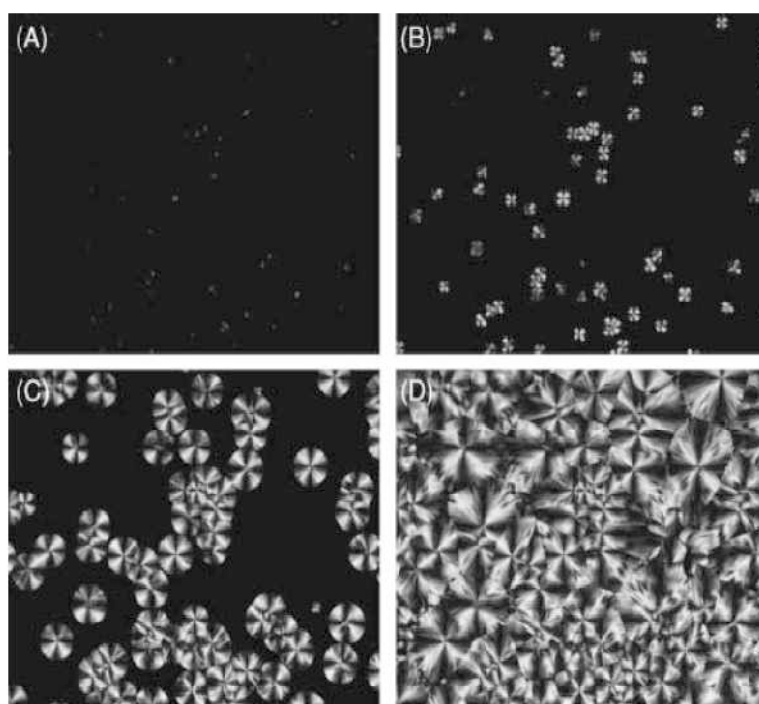


Figure II.10: Microscopie optique polarisée durant la cristallisation du poly(L-Lactid acid) à 130 °C après 2min (A), 4 min (B), 9 min (C) et 35 min (D) [Kortaberria-06a].

II.4.3 Vieillessement chimique

II.4.3.1 Vieillessement thermique

La dépolymérisation et la coupure statistique des chaînes sont généralement les deux mécanismes de dégradation chimique des polymères à haute température. Le taux et l'avancement de la réaction de dégradation peuvent être suivis par les variations de la masse et de la masse moléculaire de l'échantillon, la variation des réactions d'enthalpie, l'analyse quantitative des sous produits de la réaction comme les carbonyles et/ou par la mesure de la consommation d'oxygène. Dans un polymère, différentes liaisons et groupements de liaisons existent et peuvent être cassés par l'apport d'énergie externe, comme l'énergie thermique. Celles qui ont tendance à se casser en premier sont les liaisons de plus faible énergie de dissociation de la chaîne moléculaire. Pour cela, les polymères se dégradent à des

températures inférieures à celle de la molécule en présence d'irrégularités agissant comme des points faibles initiant la dégradation. Par suite, le facteur limitant l'utilisation en température des polymères est la stabilité de la liaison de plus faible énergie dans les chaînes du polymère [Pielichowski-05].

II.4.3.1.1 Modèle d'Arrhenius

Pendant longtemps, il a été admis que le taux des réactions chimiques pouvait s'exprimer suivant la loi d'Arrhenius proposée en 1889. Mills et White [Mills-87] ont donné une excellente introduction sur le sujet de l'équation d'Arrhenius avec une forme intégrée telle que:

$$\ln K_{rate} = -E_a / RT + Z \quad (\text{II.37})$$

où K_{rate} est le taux de réaction, E_a l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfaits (1,986 cal/mole), T la température (en Kelvin), et Z une constante.

Le rapport des taux spécifiques d'une réaction K_2/K_1 , à deux températures, T_2 et T_1 , est calculé en prenant la forme suivante de la loi d'Arrhenius :

$$2,303 \log(K_1 / K_2) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{II.38})$$

Cette équation peut être reliée à la distribution de Maxwell, qui exprime la distribution des énergies cinétiques des molécules sous la forme :

$$n_E = n e^{-E_a/RT} \quad (\text{II.39})$$

où, n_E est le nombre de molécules à une température absolue T , ayant une énergie cinétique supérieure à E_a parmi le nombre total de molécules présentes, n . Le rapport du nombre ayant une énergie E_a à deux températures différentes est exprimé comme suit:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} \quad (\text{II.40})$$

L'équation d'Arrhenius est traditionnellement utilisée pour le vieillissement thermique accéléré de la manière suivante: le taux de réaction est déterminé à différentes températures (au moins trois) et le logarithme de ces taux est représenté en fonction de $1/T$. Les données peuvent être utilisées pour estimer le taux pouvant avoir lieu à des températures différentes et les courbes peuvent être extrapolées pour obtenir les taux dans les conditions d'utilisation normales. Et comme il est supposé que le produit est complètement dégradé lorsqu'une quantité critique a réagi chimiquement, une vue simple de cette relation peut être exprimée comme suit :

$$(\text{Quantité critique}) = (\text{taux de réaction}) \times (\text{temps pour la défaillance}) \quad (\text{II.41})$$

Cela suggère simplement que le temps nominal de vie τ_v est inversement proportionnel au taux de réaction, conduisant à la relation de temps de vie d'Arrhenius :

$$\tau_v = A \exp[E_a/(k_B T)] \quad (\text{II.42})$$

En se basant sur cette relation, un grand nombre de tests de vieillissement ont été menés, amenant à la standardisation des principes de tests ainsi que des méthodes. La norme IEC 216 [IEC216] est un document de base dans lequel les principes et les méthodes de tests sont standardisés.

Gray [Gray-77] a relevé deux limitations initiales pour l'équation d'Arrhenius. La première est que le taux de réaction doit être spécifié pour les températures utilisées, ce qui signifie que ce dernier doit rester stable tout au long du vieillissement. Si ce taux change au cours du temps de test, il sera donc impossible de déterminer un taux qui sera assigné pour une température donnée. L'autre limitation est liée au changement de mécanisme de réaction pour des températures plus basses ou plus élevées, qui change la pente de la courbe. Un grand nombre d'exemples, sur la non linéarité des graphes d'Arrhenius reliée à un changement de mécanisme de réaction, peut se trouver dans la littérature [Chodak-84] [Kramer-87].

II.4.3.1.2 Modèle d'Eyring

Basée sur la mécanique quantique, la relation d'Eyring est représentée comme l'équation du taux de réaction de la dégradation chimique établie en 1941. La relation d'Eyring pour le temps de vie nominal est la suivante :

$$\tau_v = (A / T) \exp(B/k_B T) \quad (\text{II.43})$$

où A et B sont des constantes caractéristiques du produit et de la méthode de test, et k_B est la constante de Boltzmann. Pour les gammes de faibles variations de température, le paramètre A / T est essentiellement constant, et l'équation ressemble à la relation d'Arrhenius. Pour la plupart des applications, les deux représentations collent bien avec les données.

La relation d'Eyring généralisée a été utilisée pour décrire l'accélération des tests de durée de vie avec la température et une autre variable. En réécrivant le temps de vie nominal comme une fonction absolue de la température et d'une autre variable possible V , l'équation générale sera représentée comme suit:

$$\tau_v = (A/T) \exp(B/(k_B T)) \exp(V[C+(D/k_B T)]) \quad (\text{II.44})$$

A , B , C , et D sont des coefficients pouvant être estimés à partir des données expérimentaux, et k_B est la constante de Boltzmann.

II.4.3.1.3 Théorie du vieillissement égalisé

En 1977, Paloniemi et Lindstrom [Paloniemi-77] ont proposé une procédure pour le vieillissement accéléré nommé le procédé de vieillissement égalisé « equalized aging process EAP ». Leur approche est désignée afin de faire intervenir le rôle de l'humidité ainsi que la concentration d'oxygène, de façon à ce que les trois réactions de dégradation principales, thermique, oxydative et hydrolytique aient lieu sous haute température avec des taux relatifs identiques à ceux qui ont lieu dans les conditions d'utilisation normales. Cette méthode est basée sur plusieurs hypothèses, comme le fait que les réactions soient homogènes et qu'un seul type de réaction chimique pour chacun des trois modes de dégradation soit significatif (détermine le taux de dégradation). Paloniemi [Paloniemi-81] a rapporté une analyse théorique sur le principe et les limitations de la théorie de vieillissement égalisé. Les taux de réaction sont déterminés par des analyses calorimétriques différentielles isothermes en mesurant la quantité de chaleur générée dans les échantillons à différentes températures constantes sous azote et sous concentrations différentes d'oxygène et de vapeur d'eau [Paloniemi-72].

Les résultats de ces séries de tests permettent de conclure sur les facteurs accélérateurs de chacun des procédés de dégradation pour chaque température élevée. En se basant sur les informations obtenues, les conditions d'oxygène et de vapeur d'eau sont sélectionnées pour chaque température élevée de sorte que les taux relatifs des réactions thermique, oxydative et hydrolytique soient égaux par rapport à ceux de la température de référence.

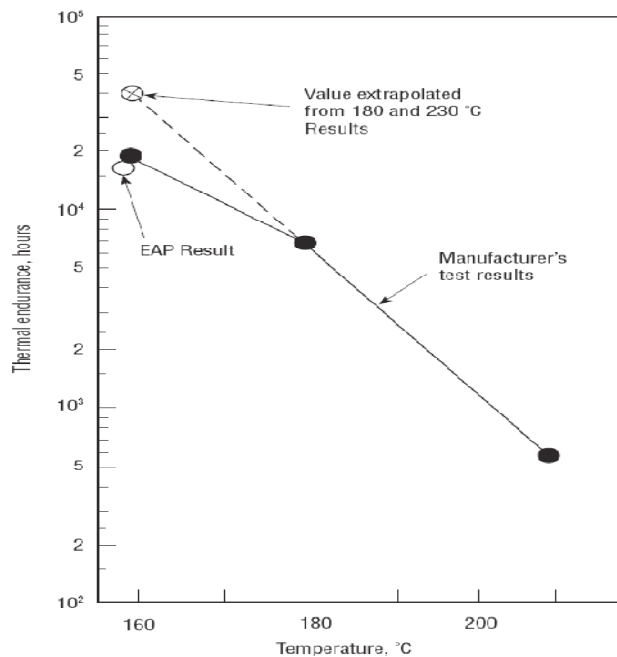


Figure II.11: Intérêt de l'EAP sur les tests d'endurance d'une résine époxy sur la base des tests à 180 °C et 210 °C [Paloniemi-81].

La Figure II.11 illustre un résultat typique obtenu par cette théorie permettant d'ajuster les durées de vie par rapport à celles obtenues par les méthodes conventionnelles [Paloniemi-81]. La procédure de l'EAP est trop compliquée pour être utilisée fréquemment, mais elle a été

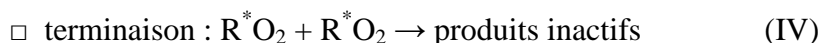
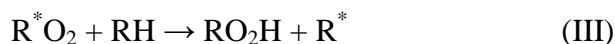
décrite ici afin de montrer que l'objectif d'égalisation des différents procédés a été traité au moins par un groupe de recherche.

II.4.3.2 Vieillessement thermo-oxydatif

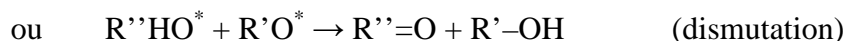
II.4.3.2.1 Interaction polymère-oxygène

II.4.3.2.1.1 Approche de la dégradation thermo-oxydative

La connaissance des paramètres cinétiques est nécessaire pour pouvoir simuler le processus d'oxydation. Deux approches peuvent être distinguées. L'approche d'Arrhenius modélise la perte de masse et les autres processus additionnels ayant des paramètres qui sont déterminés empiriquement. La seconde approche est l'approche mécanistique basée sur le schéma d'oxydation standard développé en 1950. Le « schéma standard » des mécanismes d'oxydation est généralement décrit comme suit [Verdu-02][Colin-01a][Colin-04] :



De plus, divers mécanismes de terminaison sont possibles :



Il faut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes (RO_2H), des peroxydes (ROOR), des cétones ou des aldéhydes ($\text{R}' = \text{O}$) et des alcools (ROH) soient formés dans le processus standard.

Lors de la réaction de propagation (II), la transformation des radicaux primaires en radicaux peroxydes ($\text{R}^* \text{O}_2$) est extrêmement rapide et ne contrôle pas la cinétique globale sauf si l'oxygène fait défaut (cinétique contrôlée par la diffusion de O_2). La réaction de propagation (III) gouverne, quant à elle, la vitesse de propagation du processus. Il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. On ne s'étonnera donc pas d'observer que le classement des stabilités à l'oxydation soit celui des énergies des liaisons contenues dans la squelette macromoléculaire.

II.4.3.2.1.2 Phénomène de réticulation sous atmosphère oxydante

Le processus de la réticulation intermoléculaire fait intervenir des couplages de radicaux. En réagissant rapidement avec ces radicaux l’oxygène joue le rôle d’inhibiteur de la réticulation qui se traduit par une augmentation de la masse moléculaire du matériau comme illustré sur la Figure II.12.

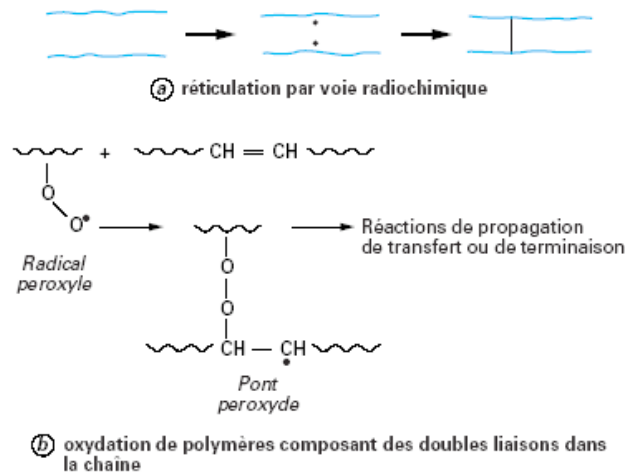


Figure II.12: Mécanismes de réticulation liés au vieillissement [Verdu-02].

La Figure II.13 présente les étapes des processus de réticulation dans les polymères initialement linéaires et tridimensionnels. Ces processus peuvent être classés en deux familles :

- Post-réticulations : elles concernent les matériaux initialement déjà réticulés, mais incomplètement, ce qui est le cas de la grande majorité des réticulas industriels, qu’il s’agisse de PE réticulé ou de résines thermodurcissables.
- Réticulations : les deux mécanismes les plus importants sont les réticulations par voie radiochimique et par oxydation. D’autres réactions telle que la réaction de terminaison entre deux radicaux alkoxydes peuvent former un pont thermolabile (i.e. instable sous l’effet de la chaleur).

Il est cependant généralement admis, sauf pour les polymères riches en doubles liaisons, que le vieillissement oxydant est largement dominé par les coupures de chaînes [Verdu-02].

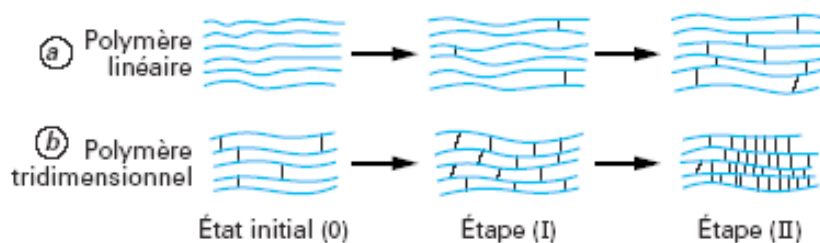


Figure II.13: Représentation schématique des étapes des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel [Verdu-02].

II.4.3.2.1.3 Réactions de coupure sous atmosphère oxydante

La Figure II.14 présente, quant à elle, deux des mécanismes chimiques principaux conduisant à des coupures statistiques de chaînes macromoléculaires. Lorsque ce mécanisme est prédominant lors de l'oxydation, le matériau est conduit irrémédiablement à sa dégradation par thermolyse.

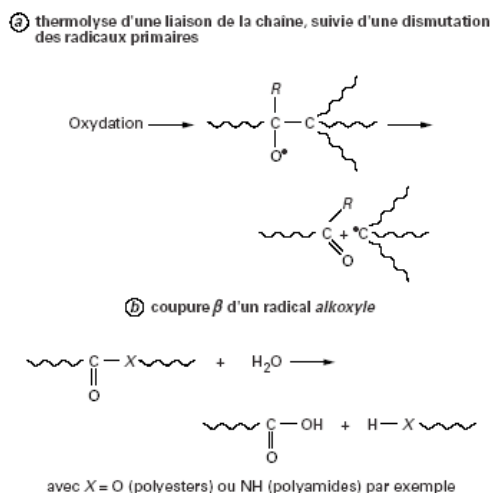


Figure II.14: Mécanismes de coupure statistique des chaînes du squelette macromoléculaire [Verdu-02].

II.4.3.2.2 Effet de la diffusion de l'oxygène et modélisation

Quand le matériau est exposé à un environnement oxydant, la sorption (contrôlée par la loi d'Henry) détermine la solubilité S de l'oxygène dans le matériau. En supposant que le transport du gaz est contrôlé par la diffusion fickienne, l'oxygène absorbé diffuse dans le volume du matériau en suivant cette loi. Les différentes réactions avec le polymère s'en suivent. Le taux de réaction est alors modulé à la fois par la quantité d'oxygène disponible (due à la diffusion) et par la capacité du polymère à fournir des sites qui peuvent réagir. En outre, les réactions dépendent fortement de la température. La Figure II.15 représente les différentes étapes de la thermo-oxydation.

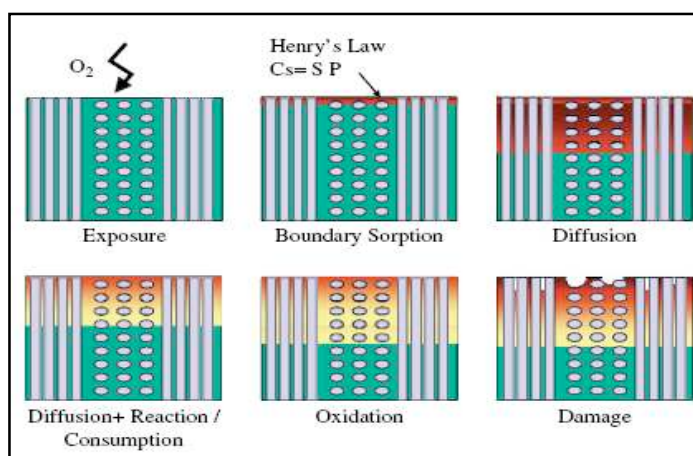


Figure II.15: Représentation schématique des différents mécanismes du procédé de thermo-oxydation modélisés dans les résines polyimide PMR-15 [Tandon-06].

La concentration d'oxygène dissout dans une tranche élémentaire d'échantillon à une distance x de la surface est une fonction décroissante de x puisque l'oxygène est consommé au fur et à mesure de sa pénétration dans le matériau.

Un modèle analytique composé de deux modèles basiques qui décrivent la réaction chimique et le phénomène de diffusion a été proposé par Tandon *et al.* [Tandon-06]. Les réactions thermiques sont décrites par la loi d'Arrhénius, avec une forme dépendante de la concentration adaptée pour décrire la dégradation oxydative. La diffusion de l'oxygène dans le volume du polymère est modélisée en utilisant la loi fickienne de la diffusion. Les modèles de réactions et de diffusion sont couplés grâce à la dépendance en fonction de la concentration des réactions oxydatives.

II.4.3.2.2.1 Modélisation de la sorption et de la diffusion

La réaction de diffusion avec une diffusivité orthotropique (orthogonale et anisotropique) est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{33} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - R(C) \quad (\text{II.45})$$

où $C(x,y,z;t)$ est la concentration de l'oxygène à un instant t , D_{ij} est la diffusivité et $R(C)$ est le taux de la réaction qui dépend de la concentration de l'oxygène.

D'après les conditions aux limites :

$$C = C^s \quad (\text{II.46})$$

Et sur les surfaces exposées à l'oxygène :

$$\partial C / \partial t = 0 \quad (\text{II.47})$$

La sorption sur les surfaces exposées à l'oxygène est donnée par la loi de Henry comme suit:

$$C^s = SP \quad (\text{II.48})$$

où S est la solubilité et P est la pression partielle de l'oxygène dans l'environnement.

Les diffusivités sont dépendantes de la température et suivent généralement la loi d'Arrhenius:

$$D_{ij} = D_{ij}^0 \exp(-E_a / RT) \quad (\text{II.49})$$

Afin de déterminer les paramètres de l'équation (II.49) et l'énergie d'activation E_a , des tests de perméabilité peuvent être utilisés. En supposant que la diffusion est isotropique des valeurs de ces paramètres à haute température ont été extraites par Abdeljaoued [Abdeljaoued-99] pour un polyimide non vieilli.

Le vieillissement thermo-oxydatif des matériaux polymères va changer la composition chimique et les propriétés physiques des polymères. Pour cela, un matériau soumis au vieillissement thermo-oxydatif va contenir plusieurs phases. Une zone non oxydée ou polymère vierge, une zone de réaction mixte (contenant du polymère oxydé et non oxydé à la fois) et une zone complètement oxydée. Ce modèle en trois phases est l'analogie du modèle double phase (skin/core models) décrit précédemment [Nam-92] [Salin-93]. En général, la diffusivité de chacune de ces phases est différente, et la diffusivité à travers la couche oxydée est le paramètre qui contrôle la cinétique de diffusion puisque l'oxygène doit passer à travers cette couche afin de pouvoir pénétrer plus dans le volume du matériau. La Figure II.16 présente une représentation schématique des trois zones du matériau lors de la thermo-oxydation où la zone active d'oxydation sépare la région oxydée (à l'interface air-matériau) de celle non affectée par l'oxygène.

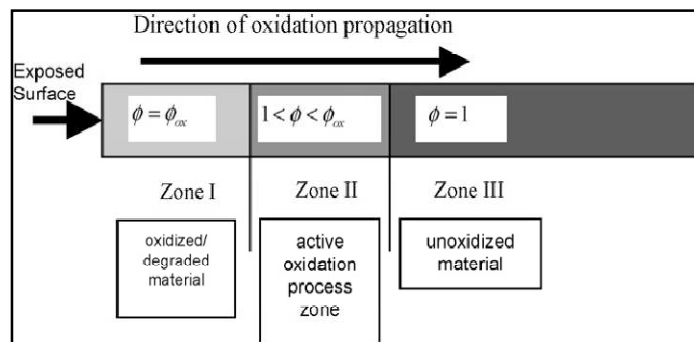


Figure II.16: Schématisation des 3 zones du matériau durant la thermo-oxydation [Tandon-06].

La variation de l'épaisseur de la couche oxydée ainsi que celle de la couche intermédiaire avec le temps de vieillissement de la résine PMR 15 à 288 °C sous air est présentée par la Figure II.17. La zone de réaction notée « transition region » ne varie pas au cours du vieillissement, par contre l'épaisseur de la couche oxydée augmente avec des vitesses qui diminuent au cours du temps.

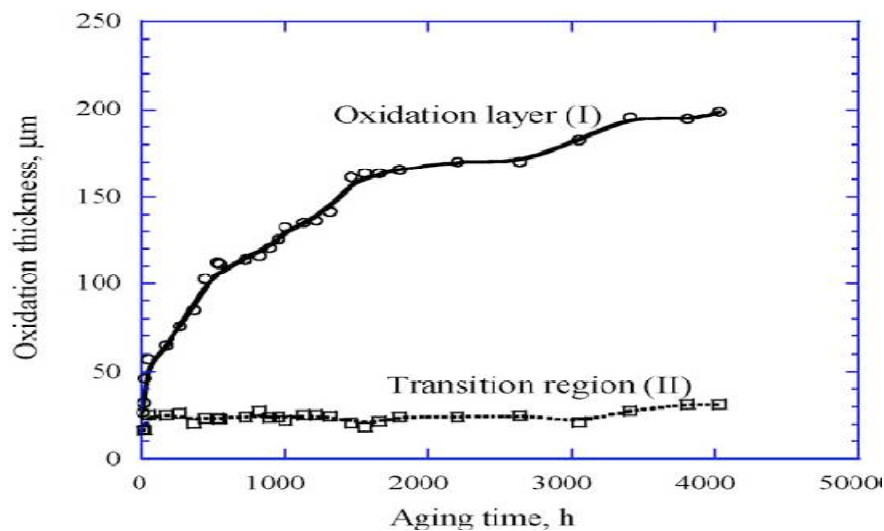


Figure II.17: Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée et celle de la zone active durant le vieillissement à 288 °C de la résine PMR 15 [Tandon-08].

II.4.3.2.2 Modélisation de la réaction

Le taux de réaction, $R(C)$, dans l'équation (II-45), modélise la réaction de l'oxygène avec le polymère. L'oxygène peut réagir avec les chaînes initiales « backbone » du polymère et ou avec les groupements terminaux « end caps ». Le modèle de réaction présenté considère que les produits obtenus par la réaction (eau et autres volatiles) quittent le matériau instantanément sans être introduit dans la simulation. Le taux de réaction dépend de la température et de la concentration d'oxygène.

Le modèle d'Arrhenius peut être adapté pour la variation de taux de réaction en fonction de la température. Les modèles mécanistiques quant à eux, peuvent mieux représenter la dépendance du taux de réaction en fonction de la concentration. Le modèle mécanistique détermine typiquement le taux de réaction basé sur le taux de réaction en cas de saturation (R_0), i.e. lorsque la réaction n'est pas dépourvue en oxygène. Le taux de réaction est réduit lorsque la concentration de l'oxygène est réduite selon l'équation suivante :

$$R(C) = R_0 f(C) \quad (\text{II.50})$$

où R_0 est le taux de saturation de la réaction. La fonction $f(C)$ dans l'équation (II-50) la situation dans laquelle le taux d'oxygène disponible pour la réaction est plus faible que celui nécessaire pour un taux de réaction maximal sous les conditions de saturation. La réduction du taux de réaction peut être modélisée par l'équation (II-51) développée par Colin *et al.* [Colin-01a][Colin-01b] :

$$f(C) = \frac{2\beta C}{1 + \beta C} \left[1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right] \quad (\text{II.51})$$

La valeur de β peut être déterminée à partir des données obtenues par la mesure de perte de masse à deux pressions partielles d'oxygène différentes typiquement dans de l'oxygène pur et dans l'air.

II.4.3.2.3 Vieillissement assisté par les contraintes

Il a été rapporté que les contraintes résiduelles ainsi que les contraintes mécaniques induites contribuent au vieillissement par différents chemins parmi lesquels leur influence sur les réactions chimiques et l'augmentation de la diffusion [Roy-06]. Les contraintes peuvent accélérer les réactions chimiques causant la rupture des liaisons, accélérer la coupure des chaînes et peuvent affecter les énergies d'activation des réactions chimiques. De plus, Popov *et al.* [Popov-80] ont montré que les contraintes résiduelles et les contraintes externes appliquées ont exactement le même effet sur le taux d'oxydation.

La formation des microfissures joue un effet additionnel qui conduit à assister la diffusion de l'oxygène. Ce phénomène a été observé par différents auteurs sur les polymères vieillis sous atmosphère oxydante [Bowles-93][Tsotsis-99][Kwon-08] qui ont montré une augmentation

du taux d'oxydation induit par les fissures. Récemment, l'effet des fissures sur la croissance de la couche oxydée a été modélisé dans [Pochiraju-09] et est représenté par la Figure II.18.

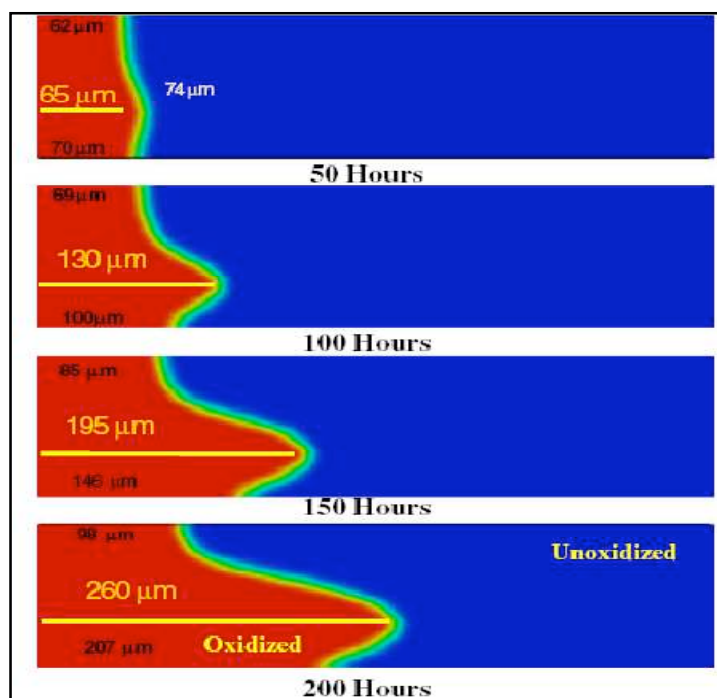


Figure II.18: Oxydation autour d'une fissure au niveau de la couche oxydée [Pochiraju-09].

II.4.3.3 Le vieillissement accéléré

II.4.3.3.1 Objectifs du vieillissement accéléré

Les tests de vieillissement accélérés sont généralement menés pour trois objectifs. Le premier est d'établir en temps relativement court un classement pour les matériaux, ou pour une combinaison de matériaux, tout en respectant leur stabilité chimique ou durabilité physique. Le second est d'estimer le potentiel du matériau en termes de durée de service sous des conditions déterminées. Le troisième objectif, pour lequel le processus de détérioration est accéléré en laboratoire, est de comprendre les mécanismes chimiques de dégradation et par la suite leurs effets du point de vue physique des matériaux [Feller-94].

II.4.3.3.2 Conditions pour les tests accélérés

Pour les polymères, le vieillissement peut avoir lieu après des années d'utilisation, ce qui rend les tests dans les conditions d'utilisation très peu pratique et contraignant en terme de temps. De ce fait, les matériaux sont généralement vieillis dans des conditions plus sévères que les conditions d'utilisation, par exemple, pour les réactions thermo-oxydatives l'accélération du vieillissement peut se faire en augmentant la température et/ou la concentration d'oxygène afin de pouvoir détecter les caractéristiques de vieillissement à court terme. Le comportement du matériau durant le vieillissement dans les conditions du vieillissement accéléré doit être corrélé aux performances du matériau durant son temps de vie dans les conditions de service. Pour cela, la sélection des conditions de tests accélérés doit se faire avec beaucoup de

précautions, surtout pour la température, car le mécanisme de vieillissement peut devenir différent de celui qui est observé à la température de service, ce qui rendrait les tests insatisfaisants.

Donc, afin de mesurer la durabilité thermique des matériaux et pouvoir extraire des durées de vie pour la température d'utilisation, et en se référant aux normes IEC 216 standard [IEC216], la température choisie doit être élevée de façon à permettre des temps de tests relativement courts, tout en évitant l'activation de mécanismes de dégradation thermique différents. En outre, les températures de test les plus faibles et les plus élevées doivent permettre d'avoir des temps de vie supérieurs à 5000 heures et 100 heures respectivement. De plus, l'extrapolation vers la température index (TI) correspondant à une durabilité du matériau pendant 20000 heures sous contrainte thermique continue, et le HIC (Halving Interval) qui est défini comme étant la variation de température qui divise la durée de vie du matériau par deux, ne doivent pas dépasser une vingtaine de °C. Le paramètre TI est très important pour le choix des matériaux et leur évaluation dans les conditions de service. Notons que cette procédure est basée sur la loi d'Arrhenius représentée comme suit :

$$\tau_v = A \exp(B/T) \quad (\text{II.52})$$

où τ_v est le temps de vie (time to the end point), T est la température, A et B sont des constantes, la première est une fonction des propriétés diagnostiques et de la procédure de tests. La seconde dépend du matériau et elle est reliée à l'énergie d'activation du vieillissement.

Une autre méthode pour accélérer le vieillissement thermo-oxydatif est basée sur la variation de la concentration en oxygène (en augmentant la pression de l'air ou en utilisant un gaz contenant plus d'oxygène que l'air,...) sans induire de changements dans les mécanismes de dégradation thermo-oxydative. L'oxydation augmente avec la concentration en oxygène dans le polymère, qui d'après la loi de Henry, est égale au produit de la solubilité par la pression partielle de l'oxygène [Link-07].

II.4.3.3.3 Critères de fin de vie

Durant le vieillissement, plusieurs propriétés du matériau, comme le module de Young, les rigidités mécanique et électrique, la densité, la masse, *etc.* changent. Dans la plupart des cas, la perte de masse, étudiée par analyse thermogravimétrique, est la propriété la plus simple pour étudier le phénomène de vieillissement. Ensuite la perte de masse doit être corrélée avec les propriétés des polymères qui nous intéressent avec une certaine méthode. Pour les matériaux utilisés comme isolants électriques, la mesure de la rigidité diélectrique des matériaux isolants constitue un outil diagnostique pour l'évaluation du vieillissement et les caractéristiques de durabilité du matériau. La rigidité diélectrique est une propriété sensible au vieillissement thermique. La norme IEC référente indique la rigidité, mesurée à différents temps de vieillissement, comme une propriété importante pour la caractérisation de la

durabilité thermique et électrique du matériau. Des exemples typiques de graphes de la durabilité thermique des matériaux polymères sont illustrés sur la Figure II.19.

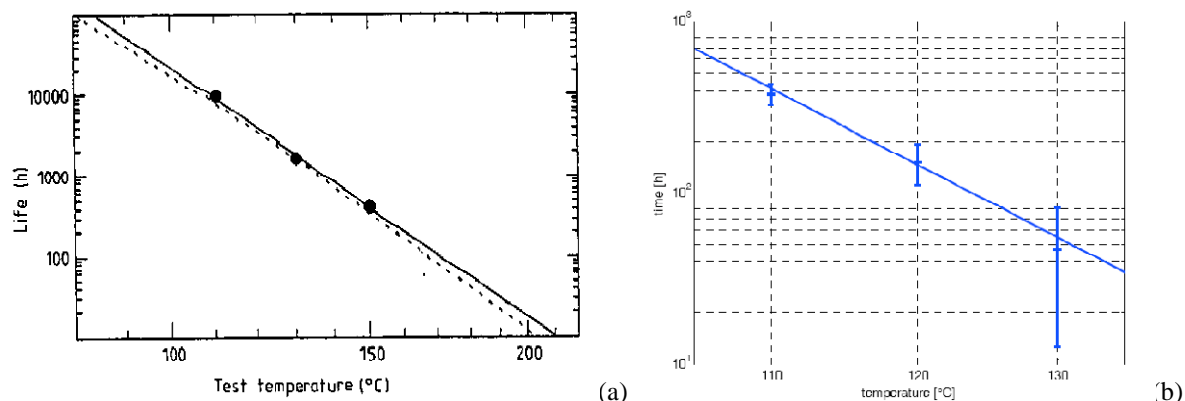


Figure II.19: Exemples de graphes de la durabilité thermique avec des critères de fin de vie différents : 50% de la rigidité diélectrique initiale pour le XLPE (a) [Montanari-91] et une tension de rupture supérieure à 1 kV pour le Polyvinyl-chloride (PVD) (b) [Marzinotto-07].

Les tests de rigidité diélectrique conduisent cependant à la destruction des échantillons. D'autres propriétés peuvent être suivies pour caractériser une évolution des matériaux étudiés. Champion et Dodd, dans leurs études sur les arborescences, ont caractérisé leur matériau en observant l'évolution de l'indice de réfraction, de la température de transition vitreuse ou encore du facteur de pertes diélectriques [Champion-95]. Les propriétés diélectriques ont été utilisées par plusieurs auteurs pour caractériser différents vieillissements [Ned-09][Rieux-94][Sylvestre-01]. Des méthodes physico-chimiques ont également été utilisées pour caractériser des modifications des matériaux selon différentes techniques telles que les analyses thermiques [Motori-03], les techniques de chromatographie ou encore de spectrométrie de masse [Tanaka-80]. Une étude plus complète sur l'effet du vieillissement sur les propriétés électriques, microstructurales, physiques et chimiques a été développée par Fothergill *et al.* [Fothergill-03] sur les câbles XLPE afin de pouvoir créer une base de données des diagnostics pour le vieillissement électrique de ces derniers.

Dans nos conditions, les matériaux diélectriques étudiés, sous forme de films minces (quelques μm), sont déposés sur des substrats, rendant la mesure de la perte de masse durant le vieillissement non réalisable. Alors un suivi d'autres propriétés, comme les propriétés diélectriques à faible champ, la rupture diélectrique, la conduction à fort champ, l'épaisseur et les variations chimiques de la structure, a été effectué pour notre étude. Tous ces paramètres ont été mesurés durant le vieillissement afin de pouvoir choisir différents critères pouvant servir comme critère de fin de vie, et essayer de corréler l'évolution de ces différentes propriétés.

II.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art sur les structures physico-chimiques des polymères ainsi que leur comportement sous champ électrique et à haute température.

Sous champ électrique, les mécanismes de relaxations diélectriques dans le domaine fréquentiel, les mécanismes de conduction sous fort champ ainsi que la rupture sont des phénomènes qui apparaissent dans les isolants solides et ils ont été développés dans ce chapitre. Une présentation de la dégradation (thermique et thermo-oxydative) sous des températures élevées, les modèles adaptés, et les méthodes d'estimation de la durée de vie des matériaux polymères a été faite. Les propriétés du matériau pertinentes à mesurer lors de notre étude en ont été déduites.

Le but principal de ce chapitre était de fournir une argumentation scientifique avancée permettant l'étude de l'évolution des propriétés diélectriques, morphologiques et chimiques dans un polymère en fonction de la température et du temps de vieillissement.

Grâce à cet état de l'art physico-chimico-électrique, nous étudierons tout d'abord dans le Chapitre III, les propriétés diélectriques de deux polymères à « t_0 » en fonction de différents paramètres comme la température, le substrat, l'épaisseur initiale,

Dans le Chapitre IV, nous allons aussi nous baser sur cet état de l'art pour comprendre la dégradation thermique et thermo-oxydative de deux polyimides et leurs effets sur les différentes propriétés en particulier électriques.

Enfinement dans le Chapitre V, nous aurons aussi recours à cette étude pour comprendre le comportement d'un nouveau polymère semi-cristallin, appartenant à la famille des parylènes fluorés, en fonction du vieillissement sous haute température dans l'air.

**CHAPITRE III STRUCTURES TESTS, TECHNIQUES
DE MESURES ET CARACTERISATION « t₀ »**

Chapitre III. Structures tests, techniques de mesures et caractérisation « t_0 »

Dans ce chapitre et en premier lieu nous allons présenter les propriétés, la mise en œuvre, et les structures de tests électriques dans le cas des deux matériaux étudiés : le polyimide BPDA-PDA et le parylène fluoré PA-HT. Les outils de vieillissement et la méthodologie adoptée pour la suite seront ainsi présentés.

Le chapitre enchaînera par une présentation rapide des bancs de tests pour les différentes techniques de caractérisation ainsi que leurs contraintes.

Ce chapitre se consacrera ensuite à la présentation et à la discussion des principaux résultats obtenus à l'instant initial noté « t_0 » permettant le choix des températures de vieillissement sous différentes atmosphères et la mise en évidence des effets de différents paramètres sur les propriétés diélectriques.

Ces résultats serviront de référence à laquelle seront comparés les résultats obtenus au cours du vieillissement sous hautes températures (Chapitre 4 et 5). L'analyse et la discussion des résultats à « t_0 » et au cours du vieillissement seront développées ensemble dans ces chapitres.

III.1 Préparation des échantillons

Dans cette première partie, nous présentons les propriétés données par le fabricant pour les deux matériaux utilisés, leur mise en œuvre ainsi que la préparation des échantillons afin de pouvoir les caractériser dans la suite. La méthodologie et les outils du vieillissement feront aussi l'objet de ce paragraphe.

III.1.1 Polyimide BPDA-PDA

III.1.1.1 Propriétés et structures

Le polyimide BPDA-PDA a été déposé en couche mince à partir de la résine Pyralin PI 2610 et PI 2611 (de viscosités différentes) de chez HD MicroSystems [HDM-PI-2600]. Cette résine se présente sous la forme d'une solution contenant les deux monomères BPDA et PDA, qui réagissent pour former l'acide polyamique (PAA), précurseur du polyimide. La Figure III.1 présente la réaction d'imidisation transformant le PAA en polyimide BPDA-PDA.

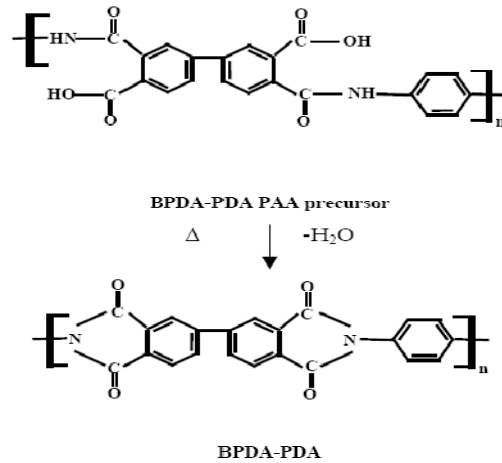


Figure III.1 : Formules chimiques de l'acide polyamique précurseur et du polyimide BPDA-PDA.

Les propriétés physiques données par le fabricant pour le polyimide utilisé dans cette étude sont rappelées par le [Tableau III.1](#).

Tableau III.1 : Propriétés du PI 2610 et PI2611 données par le fabricant.

Température de transition vitreuse	>360 °C
Température de décomposition	620 °C
CTE	3-7 ppm/ °C
Constante diélectrique (à 1 kHz et 25 °C)	2.9
Facteur de pertes (à 1 kHz et 25 °C)	2.10^{-3}
Champ de rupture diélectrique (à 25 °C)	> 2 MV/cm
Résistivité volumique (à 25 °C)	> $10^{16} \Omega.cm$

III.1.1.2 Technique de mise en œuvre du polyimide étudié

Les films de polyimide ont été déposés par la technique de spin-coating sur des substrats de Si et d'acier inoxydable. Les substrats en Si ont été plongés dans une solution de HF pendant 30 secondes afin d'enlever la couche d'oxyde natif et les substrats en acier inoxydable polis miroir ont été nettoyés dans des bains de décontamination organique (trichloroéthylène, acétone, et de l'acide sulfurique $H_2O_2+H_2SO_4$). Les dépôts sont réalisés en salle blanche en plusieurs étapes. Dans un premier temps, un promoteur d'adhérence est déposé au centre des substrats suivi par une rotation pendant 30 secondes avec une vitesse de 500 tours/minutes (trs/min) afin de l'étaler sur tout le substrat. Un recuit du promoteur à 100 °C pendant 1 min permet d'améliorer l'adhérence entre le polyimide et le substrat. Ensuite la résine est déposée

et pré-étalée sur le substrat avec une vitesse de rotation de 500 trs/min pendant 10 secondes, suivi par l'étalement final avec des vitesses entre 2000 et 4000 trs/min afin d'obtenir des épaisseurs différentes (Figure III.2).

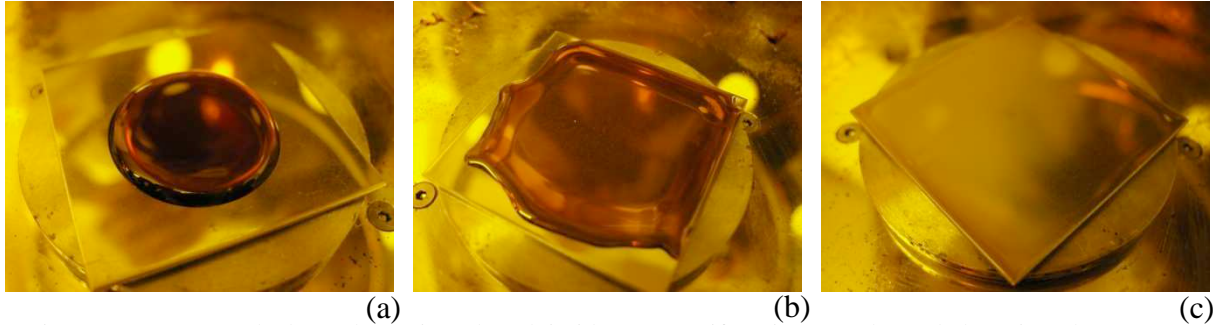


Figure III.2 : Etapes de dépôt des résines de polyimide par centrifugation : (a) dépôt de la résine, (b) pré-étalement à 500 trs.min⁻¹, (c) étalement entre 2000 et 4000 trs.min⁻¹.

Un recuit « soft cure » à 175 °C pendant 3 minutes sur une plaque chauffante dans l'air afin de solidifier la couche, est suivi par un recuit d'imidisation final « hard cure » à 400 °C pendant une heure sous N₂ suivant le profil déjà optimisé illustré sur la Figure III.3 [Diaham-11a].

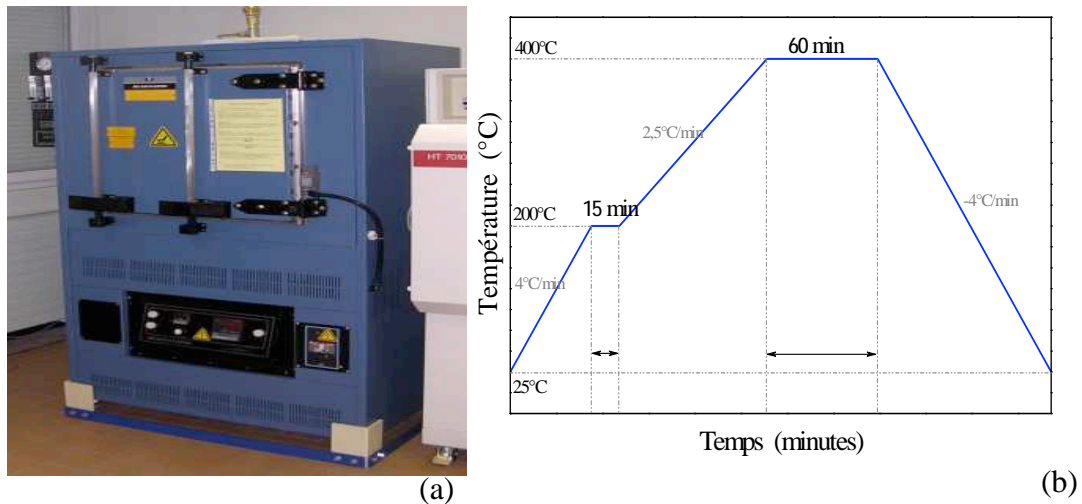


Figure III.3 : Four de recuit sous N₂ (a) et cycle optimisé du recuit du polyimide (b).

Pour le dépôt en multicouches, la seconde couche est déposée sur la première après le recuit « soft cure » de celle-ci, et les mêmes étapes se succèdent après. Les différentes épaisseurs obtenues pour les deux résines PI 2610 et 2611 avec différentes vitesses de rotation et différents nombres de couches sont représentées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Variation de l'épaisseur finale du polyimide pour les trois résines PI2610 et PI2611 avec le nombre de couches et la vitesse de rotation.

Résine	Vitesse de dépôt (tours/min)	Nombre de couches déposées	Epaisseur finale (μm)
PI 2610	4000	1	1,45-1,5
PI 2610	2500	1	2,4
PI 2610	2000	1	3
PI 2610	2000	2	5,7
PI 2611	4000	1	4,2-4,4
PI 2611	2000	1	8
PI2611	4000	2	8,6
PI2611	2000	3	23

III.1.2 Parylène fluoré PA-HT

III.1.2.1 Propriétés et formule chimique

Ce polymère présente une excellente stabilité thermique avec une température de fonctionnement en continu annoncée de 350 °C sous air, et de bonnes propriétés électriques. Le Tableau III.3 montre une comparaison entre les principales propriétés du PA-HT et du BPDA-PDA.

Tableau III.3: Propriétés principales des films du PA-HT [Kumar-09] et du BPDA-PDA [HDM-PI-2600].

Propriétés	PA-HT	BPDA-PDA
Température en continu	350 °C	300 °C
Température courtes durées	450 °C	350 °C
E_{BR} (MV/cm) à 25 °C	>2	>2
CTE (ppm/ °C)	36	3-7
Résistivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) à 25 °C	2×10^{17}	$>10^{16}$
Gamme d'épaisseur/couche	10nm - 50μm (VDP 1 μm/h)	1 - 8 μm (spin-coating vitesse de rotation 2000-5000 trs/min)
Facteur de pertes (1kHz, 25 °C)	0,0002	0,002
Permittivité relative (1kHz, 25 °C)	2,20 – 2,40	2,9

L'évolution des propriétés électriques et mécaniques au cours du vieillissement est presque indisponible dans la littérature. La seule étude trouvée est celle faite par le fournisseur sur l'effet du vieillissement sous haute température sur les propriétés électriques et mécaniques du PA-HT à 25 °C dont les résultats sont illustrés par la Figure III.4. Le champ de rupture et la résistance à la traction (tensile strength) ne varient pas pour 1000 heures de vieillissement à 250 °C et 350 °C sous air [Kumar-09]. Pour une température de 400 °C, les propriétés électriques et mécaniques testées des films ne sont pas affectées après de courtes durées (24 heures).

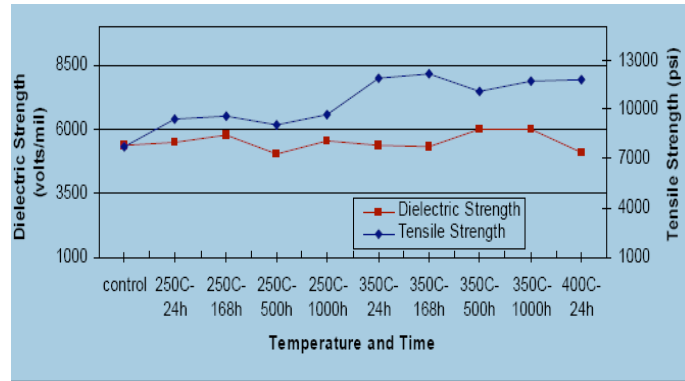


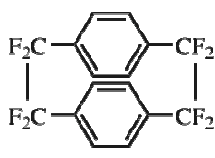

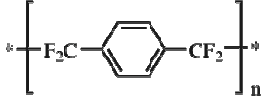
Figure III.4: Variation du champ de rupture et de la résistance à la traction (mesurés à 25 °C) avec le vieillissement sous air des films de PA-HT vieillis pour différentes températures et durées [Kumar-09].

III.1.2.2 Technique de mise en œuvre

Comme déjà signalé dans le Chapitre 1, le dépôt se fait en phase vapeur grâce à la technique de « VDP » (Vapor Deposition Polymerization), à température ambiante, permettant l’obtention d’un film conforme transparent de PA-HT à la surface de l’objet à revêtir, avec une capacité de pénétration très importante, permettant de remplir des gaps profonds avec des épaisseurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres (50 µm).

La méthode de dépôt se déroule en trois étapes, utilisant la technique de Gorham [Gorham-65][Gorham-66] comme décrit par le Tableau III.4, réalisées chez le fournisseur dans un équipement spécifique. Le matériau de départ est la poudre du dimère de parylène fluoré (PA-F). Ce procédé n’implique aucun solvant, éliminant ainsi tout problème de dégazage associé lors du fonctionnement sous haute température. Le dépôt sur l’échantillon se réalise à température ambiante, faisant que la méthode de mise en œuvre est donc a priori compatible avec le besoin des applications haute température, sans introduire de contraintes sur les composants à couvrir.

Tableau III.4: Les différentes étapes du dépôt du film de PA-HT.

1) Vaporisation :	2) Pyrolyse :	3) Dépôt :
Température : 150 °C Pression : 1 torr (1,33 mBar)	Température : 680 °C Pression : 0,5 torr	Température : Ambiante Pression : 0,1 torr
Vaporisation de la poudre (solide) de dimère.  PA-F dimer	Séparation du dimère et obtention d'un monomère réactif.  PA-F monomer	Le monomère en phase vapeur est introduit dans la chambre de dépôt à température ambiante. Dépôt et polymérisation spontanée sur le substrat.  PA F polymer

III.1.3 Structures pour les tests électriques

Les mesures électriques ont été faites sur deux types de structures Métal-Isolant-Métal (MIM) et Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS). Afin d'obtenir de telles structures, une évaporation d'Or sous vide secondaire de 10^{-6} torr sur les films déposés a été réalisée. Ensuite, une photogravure à travers un masque permet de définir la géométrie et la section des électrodes supérieures. La Figure III.5 représente des structures MIM obtenues avec des électrodes supérieures de différentes sections.

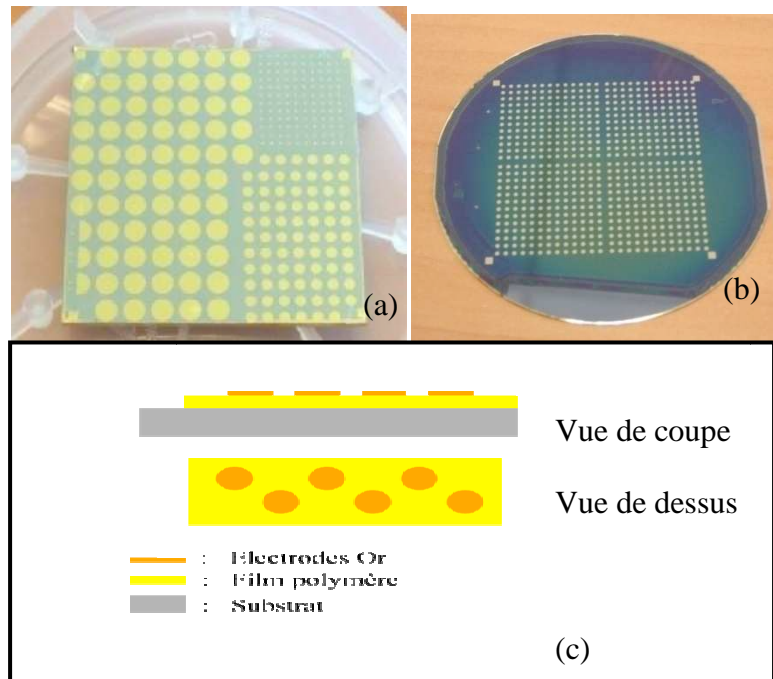


Figure III.5 : Structures de tests électriques sur acier inoxydable (a), sur Si (b) avec des électrodes en or de différents diamètres entre 0,3 mm et 2,4 mm et vue de coupe et de dessus des échantillons (c).

III.1.4 Equipements et méthodologie de vieillissement

Pour le vieillissement, trois fours ont été utilisés pour les températures entre 250 °C et 360 °C. Un premier four Memmert permettant d'atteindre une température maximale de 310 °C a été utilisé pour le vieillissement 250 °C et 300 °C sous air ambiant. La variation de la température dans le four est de ± 2 °C dans la gamme de température étudiée. Pour le vieillissement sous air à des températures supérieures à 300 °C, un four Nabertherm permettant de monter à 800 °C comme température maximale a été employé. Vu la grande taille du four et les hautes températures qu'il peut atteindre, ce four est ventilé pour maintenir une homogénéité de température à l'intérieur. Un troisième four Nabertherm tubulaire a été utilisé pour le vieillissement sous N_2 , permettant de monter à des températures de 1300 °C. Un vide de 10^{-2} mbar est créé dans le tube en quartz, de diamètre interne de 73 mm, après avoir placé les échantillons au centre du tube où l'écart de température est inférieur à ± 2 °C. Ensuite l'injection de l'azote se fait avec un débit de 1,5 litre/heure tout au long du vieillissement.

L'ensemble des échantillons nécessaires à une étude donnée est placé dans le four. Afin de prélever les échantillons à caractériser au bout d'une période de vieillissement donnée, les fours sont éteints et sont refroidis par convection naturelle lors du vieillissement sous air et par convection avec un faible flux d'azote lors du vieillissement sous azote. Sauf indication contraire, les échantillons sont métallisés en or après leur vieillissement, pour être testés. Le même échantillon vieilli sert aux différentes caractérisations électriques et physico-chimiques. Une fois testé, ce dernier n'est plus utilisé pour la suite du vieillissement.

L'effet des cycles thermiques ayant lieu lors de l'arrêt de four a été étudié sur l'épaisseur et la tension de rupture des échantillons de BPDA-PDA de 1,5 μm vieillis sous air à 300 °C pour 1000 heures. Une comparaison de ces deux paramètres ne montre pas de différence lorsque les échantillons sont vieillis 1000 heures sans interruption, et 1000 heures avec six arrêts de four durant la période du vieillissement (les résultats ne sont pas illustrés). Le choix des températures de vieillissement a été initialement basé sur les résultats de pertes de masse, obtenus par analyses thermogravimétriques faites à différentes températures et sous différentes atmosphères.

III.2 Techniques de mesures

III.2.1 Analyses thermogravimétriques ATG

Cette technique nous renseigne sur la stabilité thermique d'un matériau sous atmosphère contrôlée en mesurant la perte de masse, susceptible d'être reliée à la dégradation du matériau. Les mesures peuvent être faites soit avec une rampe de température continue (ATG dynamiques), soit à une température constante au cours du temps (ATG isothermes). Les ATG dynamiques sont réalisées entre 25 °C et 1000 °C avec une rampe de montée de 10 °C/min, tandis que les ATG isothermes ont été réalisées pour des températures entre 300 °C et 400 °C, sous air et sous N₂, pendant des intervalles de temps allant jusqu'à 5000 minutes et une rampe initiale de montée de 10 °C/min. En général une perte de masse de 5% est souvent prise comme référence pour définir la durée de vie d'un matériau à une température donnée. Les études ont été faites grâce à un analyseur PerkinElmer Instruments Diamond ayant une thermo balance de résolution 10 μg au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse. Les résultats sont donnés pour des films de polyimide et de parylène HT de 8 à 10 mg décollés de leur substrat puis placés dans des capsules d'aluminium.

III.2.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet une analyse quantitative des transitions de phase dans un matériau d'un point de vue énergétique. Pour cette technique, on mesure le gradient de puissance électrique pour maintenir un échantillon et son témoin à une température identique, soit dans des conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. En DSC, les dispositifs dits à « compensation de puissance » sont constitués de deux fours identiques et la mesure effectuée est celle du gradient de puissance fourni aux

deux fours pour maintenir leurs températures égales. Cependant, dans la plupart des cas, le dispositif de chauffage des enceintes est unique. On mesure alors le gradient de température entre les deux enceintes. Il est converti en gradient de puissance électrique en utilisant les équations de la chaleur. Cette procédure est bien évidemment transparente pour l'utilisateur.

Les mesures de DSC ont été également réalisées au LCC de Toulouse avec un analyseur Netzsch DSC 204 entre 25 °C et 530 °C sous hélium (He) avec une rampe de montée de 10 °C.min⁻¹.

III.2.3 Analyses physico-chimiques

III.2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette mesure permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau à partir de l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Dans notre étude un spectromètre Vertex 70 a été utilisé en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) avec un cristal en diamant. La région spectrale étudiée se situe entre 400 et 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹. Une moyenne de 20 balayages collectés a été calculée pour chaque spectre. Après les mesures, les spectres ont été normalisés par rapport au pic de référence à 1510 cm⁻¹ environ correspondant à la bande C=C du cycle benzène. Dans le cas de la mesure ATR, un bon contact entre l'échantillon et le cristal est nécessaire pour avoir un bon spectre vu que l'onde évanescente rentre dans l'échantillon sur une distance de quelques μm. Cette profondeur de pénétration (d_p), dépend du nombre d'onde, de l'indice de réfraction du cristal (n_p), de l'indice de réfraction de l'échantillon (n_s) et de l'angle d'incidence (θ) suivant la formule suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p \sqrt{\sin^2 \theta - n_{sp}^2}} \quad (\text{III.1})$$

où λ est la longueur d'onde égale à 1/nombre d'onde, et n_{sp} est le rapport de l'indice de réfraction de l'échantillon et celui du cristal.

La profondeur de pénétration approximative, en μm, pour une onde évanescente pour un cristal de diamant ($n_p=2,42$), dans le polyimide BPDA-PDA ($n_s=1,75$), sous un angle incident de 45 °C, est présentée en fonction du nombre d'onde dans la gamme étudiée sur la Figure III.6.

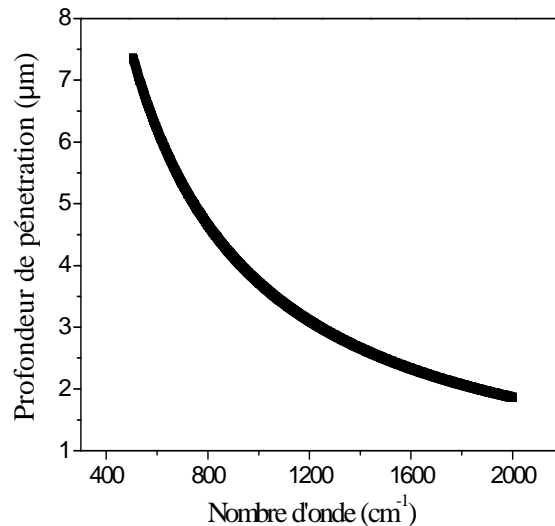


Figure III.6 : Profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le BPDA-PDA avec un cristal diamant et un angle de 45°.

III.2.3.2 Diffraction des rayons X sous incidence rasante (WAXD)

L'évolution de la structure cristalline en cours de vieillissement a été étudiée à 25 °C par diffraction de rayons X en incidence rasante (WAXD), utilisant un diffractomètre Bruker D5000 avec un rayonnement CuK α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), et un angle d'incidence variant de 10 à 50° en 2θ avec un pas de 0,02° et 10 s/pas de scan. Ces mesures ont été faites au laboratoire CIRIMAT à Toulouse. Grâce à cette technique les tailles de cristallites ainsi que les distances inter réticulaires peuvent être déduites. En effet la taille des cristallites D , dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction, peut être calculée grâce à la formule de Scherrer suivante [Scherrer-18] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, B est la largeur à mi-hauteur (rad) et θ est l'angle du pic en rad. La distance inter réticulaire d , quant à elle, est calculée grâce à la relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad (\text{III.3})$$

où k est un nombre entier (i.e ordre de diffraction).

III.2.4 Mesures électriques

Les mesures électriques ont été faites en utilisant, dans la plupart de cas (sauf dans le cas de la spectroscopie diélectrique large bande (0,1 Hz – 1MHz)), la station sous pointes. L'échantillon est déposé sur le porte-échantillon chauffant sur un substrat isolant en alumine intermédiaire afin d'isoler électriquement l'échantillon du porte-échantillon. La température de test donnée est celle mesurée à la surface de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple.

Ensuite les connexions électriques sont assurées par les pointes pouvant être micro positionnées sur l'échantillon et connectées aux différents appareils de mesures. La Figure III.7 représente la station sous pointes permettant de faire différentes mesures diélectriques en température.

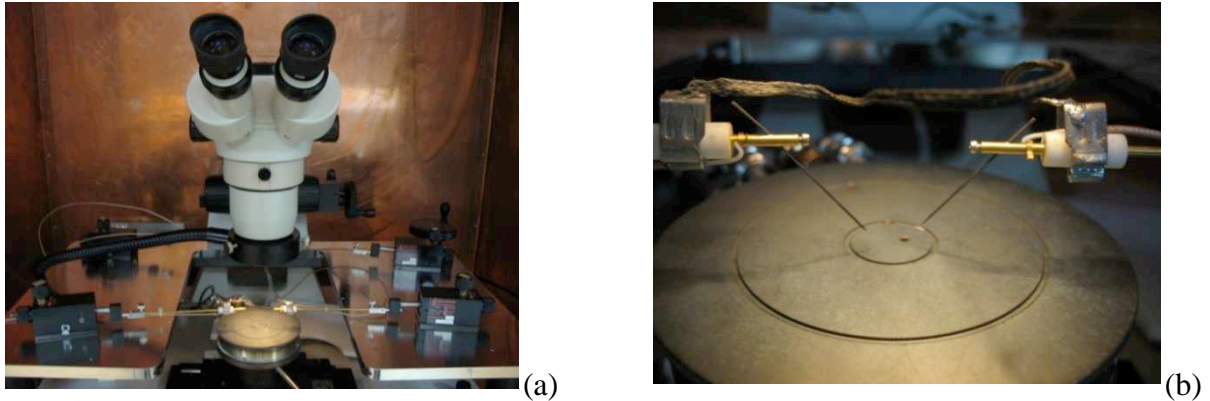


Figure III.7 : Station sous pointes (a) avec des pointes de type coaxial (b) permettant de faire différentes mesures diélectriques en température.

III.2.4.1 Rupture diélectrique

Les mesures de rupture diélectrique ont été faites grâce à des sources de tension DC couvrant une gamme de tension de 0 à 6500 V. Pour les films minces ayant une tension de rupture inférieure à 1100 V, une source SM Keithley 2410 munie d'un ampèremètre (10^{-9} A – 0,15 A) a été utilisée afin de pouvoir mesurer le courant de fuite. Lors de la rupture irréversible, la tension aux bornes de l'échantillon devient nulle, et la source de tension bascule en source de courant appliquant un courant pré-réglé de 20 mA. Pour les films épais de polymères, ayant une tenue en tension supérieure à 1100 V, les tests ont été faits grâce à une source de tension Fug 6500 V.

Les mesures ont été faites suivant la norme ASTM D 149-97a [ASTM- D149-97a] pour la rupture des isolants solides, préconisant l'utilisation d'électrodes de type plan-plan afin d'éviter les renforcements locaux de champ électrique. La rampe de montée en tension a été aussi déterminée suivant cette norme qui spécifie que le claquage doit avoir lieu entre 10 et 20 secondes après l'application de la tension. Le champ de rupture est calculé d'après la relation suivante :

$$E_{BR} = \frac{V_{BR}}{d} \quad (\text{III.4})$$

où V_{BR} est la tension de rupture irréversible et d l'épaisseur de l'échantillon.

Le banc de test permettant de faire des mesures en température de 25 °C jusqu'à 400 °C est représenté schématiquement sur la Figure III.8.

La rupture diélectrique est un phénomène qui aura lieu dans la région la plus faible du matériau, généralement liée à la présence d'un défaut. Comme la répartition des défauts dans

le matériau est aléatoire, il en va de même pour la rupture diélectrique. Pour cela, et afin d'avoir une statistique représentative, entre 20 et 25 structures ont été claquées pour chaque condition de mesure. Parmi les différentes méthodes statistiques qui permettent de représenter les résultats, la distribution de Weibull est la plus utilisée dans le domaine des matériaux diélectriques [Chauvet-93] [Weibull-51]. La loi de distribution de Weibull à trois paramètres est donnée par:

$$P(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x-\gamma}{\alpha}\right)^\beta} \quad (\text{III.5})$$

où $P(x)$ est la probabilité cumulée des échantillons claqués, α est le paramètre d'échelle (indique la valeur de champ de rupture pour une $P(x)$ de 63,2 %), β est le paramètre de forme (relié à la dispersion des résultats autour de la valeur de α) et γ est le paramètre de location (qui pour les films minces sans présence de cavités est supposé nul).

Afin de linéariser les données, la loi de Weibull est tracée dans une échelle bi logarithmique, grâce à la relation :

$$\log_{10} \left[\log_e \left(\frac{1}{1 - P(x)} \right) \right] = \beta [\log_{10}(x) - \log_{10}(\alpha)] \quad (\text{III.6})$$

Pour déterminer les valeurs de la probabilité cumulée, différentes méthodes statistiques peuvent être utilisées comme l'approximation de rang moyen (mean rank approximation) généralement recommandée par IEEE [IEEE-04] ou l'approximation du rang médian qui a montré une meilleure précision d'après Forthergill [Forthergill-90]. Cette dernière sera utilisée dans notre étude. Cette relation est donnée par l'équation suivante :

$$F(i,n) = \frac{i - 0,3}{n + 0,4} \quad (\text{III.7})$$

où i et n sont respectivement le rang et le nombre total des échantillons testés.

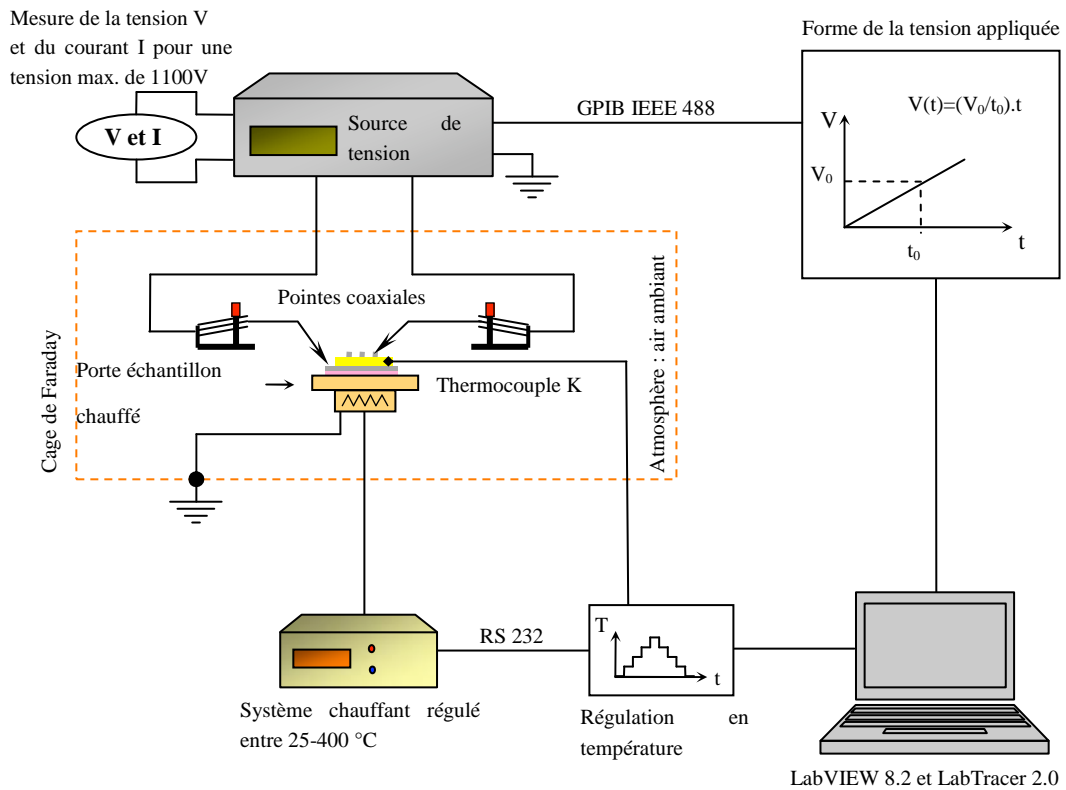


Figure III.8 : Banc de caractérisation de la rigidité diélectrique avec la station sous pointes.

III.2.4.2 Courant de conduction sous polarisation statique

Les mesures de courant de polarisation ont été faites à l'aide d'un électromètre Keithley 6517A muni d'une source de tension interne (0-1000V) et d'un pico ampèremètre (10^{-15} A à 20 mA). Lorsque le régime de conduction est établi, la conductivité volumique peut être calculée comme suit :

$$\sigma_{DC} = \frac{I_s}{S.E} \quad (\text{III.8})$$

I_s étant le courant de conduction, S la section de l'électrode et E le champ appliqué.

L'effet des anneaux de garde sur les valeurs de conductivité a été investigué dans la thèse de Diahm [Diahm-07b] et ne montre aucun effet sur les valeurs de la conductivité comme présenté sur la Figure III.9. Comme conséquence nous pouvons déduire que la résistance en surface est beaucoup plus grande que celle du volume. En se basant sur ces résultats, les tests de la conductivité ont été réalisés sans anneaux de garde.

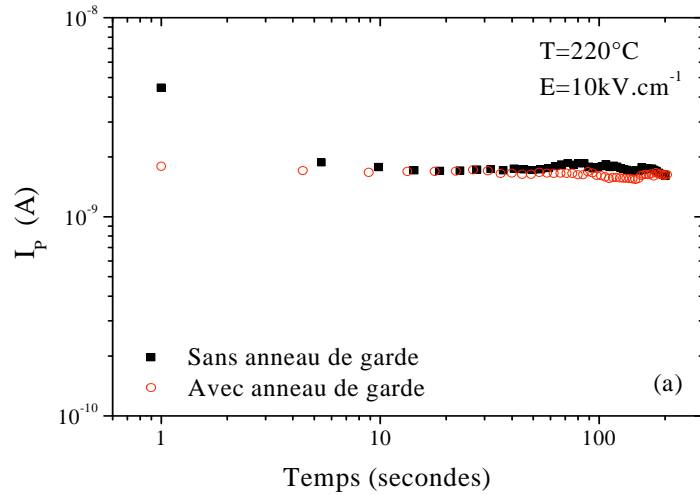


Figure III.9 : Influence des anneaux de garde sur le courant transitoire à 220 °C [Diaham-07b].

III.2.4.3 Spectroscopie diélectrique

Le principe de mesure de la spectroscopie diélectrique consiste à appliquer sur la structure MIM ou MIS une tension sinusoïdale et à analyser l'amplitude et le déphasage entre la tension appliquée aux bornes de l'échantillon et le courant qui le traverse. La Figure III.10 (a) et (b) présente le principe de mesure de la spectroscopie diélectrique ainsi que les formes d'onde des signaux enregistrés.

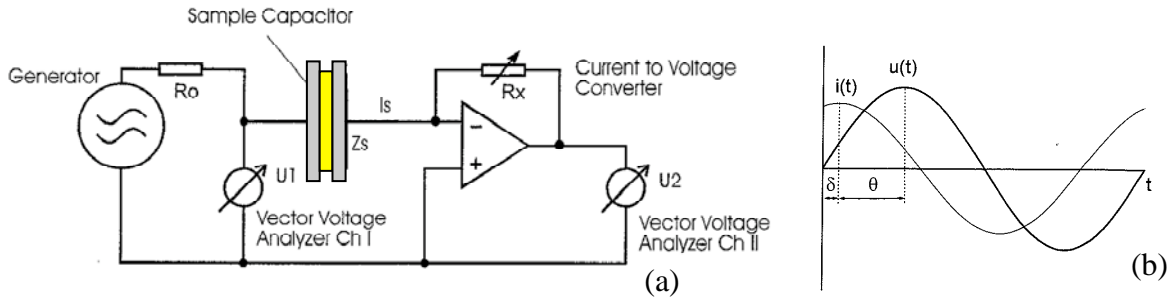


Figure III.10 : Schéma de principe de la spectroscopie diélectrique (a) et formes d'onde des signaux (b).

Le rapport des amplitudes tension (U_0) / courant (I_0) définit le module de l'impédance complexe Z^* , et le déphasage entre $U(t)$ et $I(t)$ permet de calculer les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance complexe qui s'exprime comme suit :

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U_0}{I_0} [\cos(\theta(\omega)) + i \sin(\theta(\omega))] \quad (III.9)$$

Les propriétés diélectriques ont été déduites de la spectroscopie d'impédance dans la gamme de fréquences variant entre 100 et 10^5 Hz en utilisant le LCR mètre HP 4824A couplé avec la station sous pointe Signatone S-1060R.

D'autres mesures sous atmosphère contrôlée (azote) ont été faites grâce au Novocontrol Alfa A (Figure III.11), dont la cellule de test a permis de couvrir une plus large gamme de

fréquences allant de 10^{-1} Hz à 10^6 MHz, et de températures entre -150 °C et 400 °C. Les résolutions sur le facteur de pertes et la température sont de 5×10^{-5} et $0,1$ °C respectivement. La tension sinusoïdale utilisée durant l'étude est d'amplitude 500 mV rms.

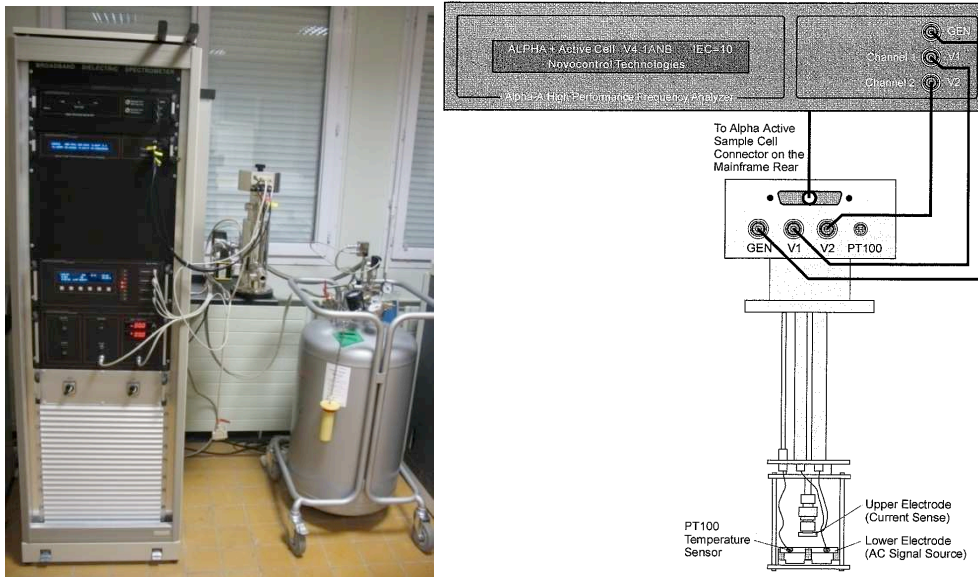


Figure III.11 : Novocontrol Alfa A utilisé pour la spectroscopie diélectrique entre -150 °C et 400 °C sous N_2 .

Le comportement diélectrique d'un isolant peut se représenter à l'aide d'un schéma électrique équivalent constitué de composants passifs R et C disposés en série et/ou en parallèle (Figure III.12). Le schéma le plus simple correspondant à la relaxation de Debye est un circuit constitué d'une résistance et d'un condensateur placés en série ou en parallèle (Figure III.12 (a) et (b)). L'expression de l'admittance complexe Y^* qui représente ce schéma électrique équivalent s'écrit alors :

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + i\omega C_p(\omega) = \frac{1}{R_s(\omega) + \frac{1}{i\omega C_s(\omega)}} \quad (\text{III.10})$$

où R_p et C_p représentent respectivement la résistance et la capacité du modèle électrique parallèle et R_s et C_s celles du modèle série.

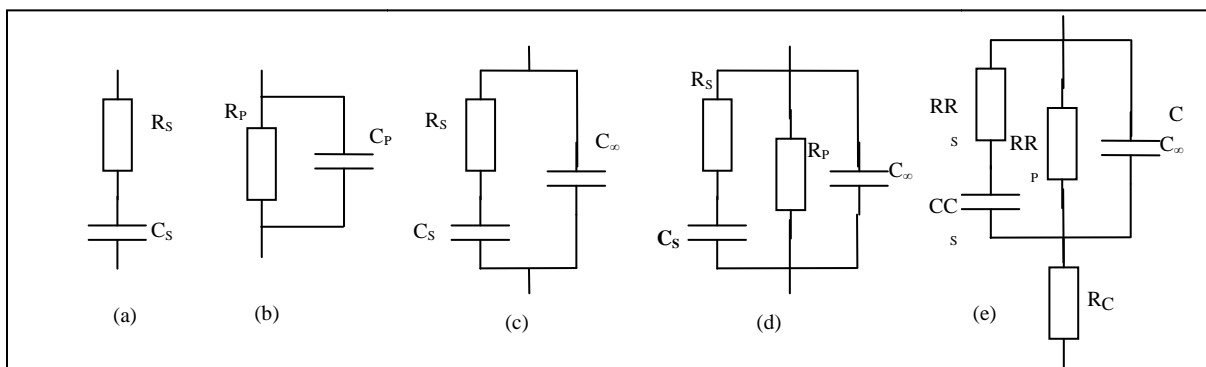


Figure III.12 : Schémas électriques équivalents du comportement diélectrique d'un isolant. C_∞ est une capacité représentant tout autre processus physique indépendant de la fréquence [Daniel-67][Jonscher-83].

Dans la suite, nous allons travailler sur le modèle condensateur et résistance en parallèle (C_p - R_p) dans lequel les propriétés diélectriques sont fournies en fonction de la capacité (C_p) et de la résistance (R_p). La partie réelle de la permittivité (ϵ') et le facteur de pertes diélectriques ($\text{Tan}(\delta)$) sont alors calculés suivant les relations suivantes :

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (\text{III.11})$$

$$\text{Tan}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad (\text{III.12})$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, d étant l'épaisseur du film, A la section des électrodes et ω la fréquence angulaire.

Dans notre étude les valeurs à haute température de la conductivité DC, σ_0 ou σ_{DC} , correspondent aux valeurs de la conductivité AC, σ_{AC} , à 200 Hz pour les mesures par LCR metre, et 0,1 Hz pour celles obtenues avec le Novocontrol. En effet, une étude antérieure [Diahm-11b] (Figure III.13) a montré une bonne corrélation entre les résultats obtenus à haute température dérivés de l'équation (II.7) et ceux obtenus par la mesure classique du courant de conduction sous faible champ (équation (III.8)).

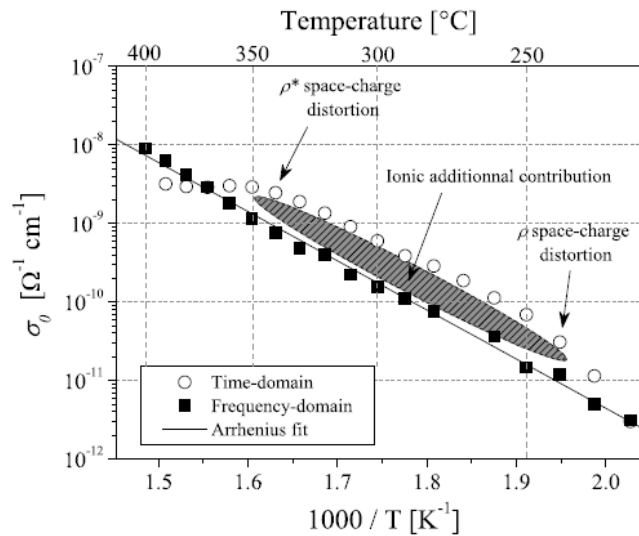


Figure III.13 : La conductivité DC du BPDA-PDA à différentes températures mesurée par spectroscopie diélectrique à faible fréquence et par le courant de conduction sous faible polarisation DC après 600 s [Diahm-11b].

III.3 Résultats expérimentaux à « t₀ »

III.3.1 Résultats ATG

III.3.1.1 Le Polyimide BPDA-PDA

La Figure III.14 présente les résultats des mesures d'ATG dynamique jusqu'à 1000 °C sous air et sous N₂ réalisées sur des films de BPDA-PDA après le cycle de recuit HC. Nous pouvons voir que les films possèdent une bonne stabilité thermique, identique à celle reportée dans la littérature avec des pertes de masse à 5% et un pic de vitesse de pertes respectivement à 606 et 638 °C sous N₂. Cette donnée vérifie bien la valeur de la température de décomposition annoncée par le fournisseur (Paragraphe III.1.1.1). Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'atmosphère semble n'avoir que peu d'influence sur la température d'amorçage des pertes de masse en ATG dynamique : nous verrons que ce n'est pas le cas en ATG isotherme.

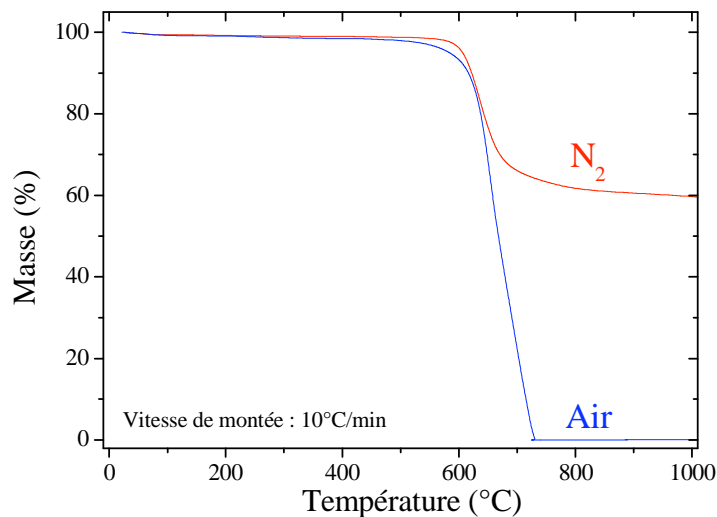


Figure III.14 : ATG dynamiques du BPDA-PDA après le recuit HC. Mesures réalisées sous différentes atmosphères : Air et N₂.

Pour les mesures par ATG isotherme, notons que dans les 28 à 38 premières minutes correspondant à la montée à l'isotherme (10 °C/min), les valeurs de pertes ne sont pas présentées et par suite les pertes à une température isotherme débutent donc après avoir atteint la température de chauffage indiquée. Les résultats des ATG isothermes pour différentes températures et sous deux atmosphères différentes sont illustrés sur la Figure III.15.

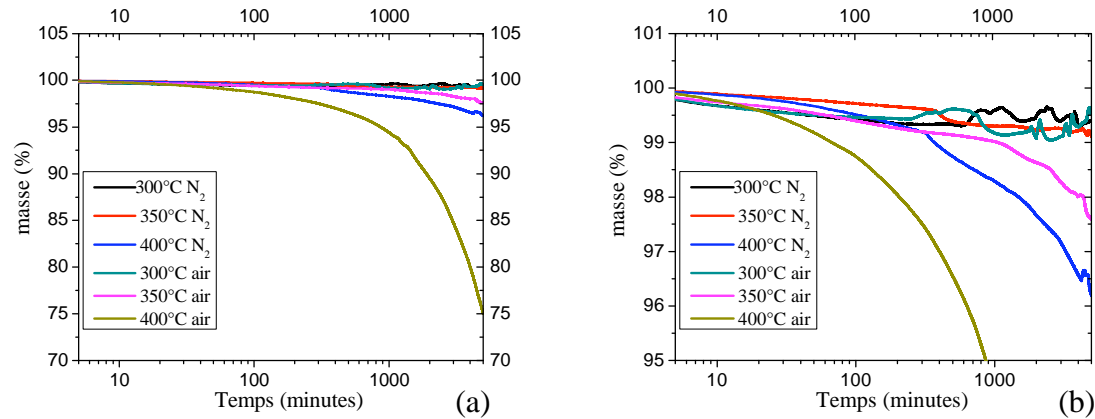


Figure III.15 : Pertes de masse en ATG isotherme sous N₂ et sous air (a) et zoom sur les pertes (b).

Nous pouvons remarquer que les films de BPDA-PDA présentent de faibles pertes de masse à température constante au cours du temps sous N₂, pour des températures de 300 et 350 °C (avec une perte de masse inférieure à 1% en 5000 minutes). Nous pouvons par ailleurs remarquer que les pertes de masse à 400 °C sous N₂ sont, quant à elles, un peu plus importantes (~4% en 5000 min), montrant que les processus de dégradation conduisant à la thermolyse du matériau sont déjà activés thermiquement à cette température. D'autre part, dans le cas des mesures réalisées sous air, nous pouvons remarquer que la stabilité thermique des films de BPDA-PDA diminue fortement. Ceci est dû à la présence d'oxygène accélérant les processus de dégradation. Alors que les pertes de masse à 300 °C semblent rester négligeables au cours du temps, il est possible d'observer à 350 °C des valeurs légèrement supérieures de l'ordre de 2% après 5000 minutes. Les pertes de masse à 400 °C sont, quant à elles, colossales et dépassent 25% de la masse totale des films à l'état initial. En se basant sur ces résultats d'ATG isotherme, il semble qu'une utilisation sous air à 300 °C et sous N₂ à 350 °C de ce PI pour des temps relativement longs est raisonnable [Diaham-07b]. Dans la suite, le choix des températures de vieillissement a été basé sur les résultats obtenus grâce à cette étude.

III.3.1.2 Le PA-HT

Afin de connaître la stabilité thermique du PA-HT, une analyse ATG a été faite sous air et sous N₂. La Figure III.16 montre une analyse ATG dynamique pour des températures allant à 1000 °C. Le matériau présente de faibles pertes de masse jusqu'à 520 °C, suivie par une forte diminution pour les températures supérieures, reliée à la température de fusion qui est de 535 °C dans l'air. Une perte de 5% de la masse est obtenue à une température de 529 °C sous air et 537 °C sous N₂. Ces valeurs collent bien avec celles données par le fournisseur (535 °C et 539 °C sous air et N₂ respectivement) [Kumar-09].

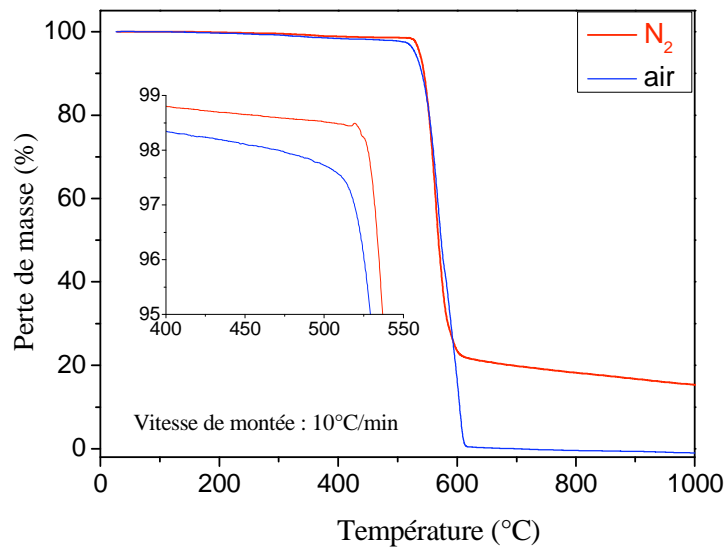


Figure III.16: TGA du PA-HT dans l'azote (N₂) et dans l'air (rampe 10 °C/min).

Les résultats de mesure par ATG isotherme à 350 °C et 400 °C sous air et sous N₂ des films de PA-HT sont illustrés sur la Figure III.17. Cette figure présente la perte en masse pour 5000 minutes de stockage thermique pour les deux différentes atmosphères.

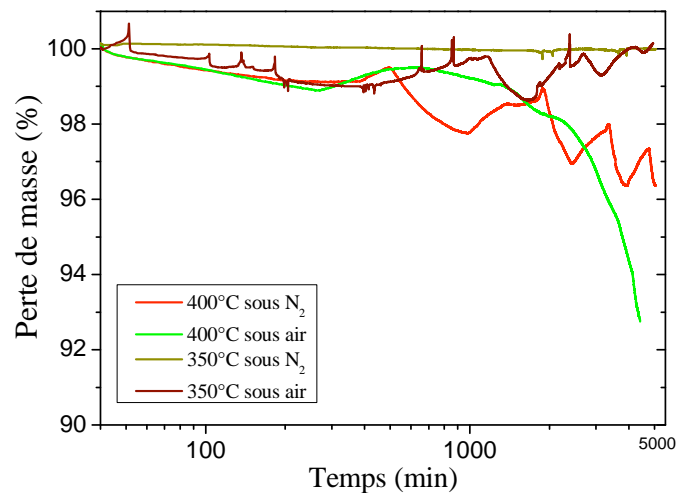


Figure III.17: ATG isotherme du PA-HT à 350 °C et 400 °C dans l'air et l'azote.

Pour la perte de masse en isotherme à 400 °C sous air une forte diminution est observée après une durée de 1000 minutes et atteint 7,3% après 5000 minutes. Sous N₂, les pertes se réduisent à 3,5% après 5000 minutes montrant qu'à cette température, l'oxygène joue un effet dans la dégradation. Par contre à 350 °C les pertes en masse sont presque négligeables sous les deux atmosphères montrant une bonne stabilité thermique à 350 °C. En comparant avec le polyimide BPDA-PDA sous les mêmes conditions de mesures, des pertes de 25 % à 400 °C, et 3 % à 350 °C dans l'air ont été obtenues. Ces résultats montrent une meilleure stabilité

thermique du PA-HT par rapport au polyimide à hautes températures d'où l'intérêt de l'étude de son vieillissement.

III.3.1.3 Choix des températures de vieillissement

Suite à cette étude de perte de masse en isotherme, des températures de vieillissement variant entre 300 °C et 360 °C sous air nous paraissent logiques pour des études de longues durées. En effet la température la plus élevée a été choisie du fait que la perte de masse sous air à 350 °C ne dépasse pas 3 % de la masse initiale pour les deux matériaux ce qui nous a permis de franchir cette limite et faire vieillir les matériaux à une température légèrement supérieure sous air. De plus les mêmes températures de vieillissement ont été choisies pour les deux matériaux afin de pouvoir comparer leur stabilité thermique sous les mêmes conditions.

III.3.2 Paramètres affectant les propriétés diélectriques à « t_0 »

Dans ce paragraphe, nous allons présenter et interpréter les effets de différents paramètres sur les propriétés électriques des matériaux étudiés à l'instant initial « t_0 ». Pour ce qui concerne les résultats des propriétés diélectriques mesurées par spectroscopie diélectrique, nous allons nous limiter dans ce chapitre à présenter les valeurs des conductivités AC et DC. L'étude des autres propriétés (permittivité, pertes, ...) seront développées dans les chapitres qui suivent.

III.3.2.1 Influence de la température

III.3.2.1.1 Propriétés diélectriques sous faible champ du PI

Une étude développée sur les propriétés diélectriques du polyimide BPDA-PDA déposé sur acier inoxydable (A.I.) a été faite dans la thèse de Diaham [Diaham-07b]. Dans la suite nous allons juste rappeler quelques aspects semblant intéressants à comparer dans la suite avec les résultats obtenus durant le vieillissement.

Sur la Figure III.18, nous pouvons remarquer que pour les faibles températures, le BPDA-PDA se comporte comme de nombreux matériaux désordonnés [Dyre-00]. En effet, une variation linéaire de σ_{AC} en fonction de la fréquence avec une pente de l'ordre de 1 pour les hautes fréquences, est observée. Par contre aux basses fréquences, les valeurs de la conductivité AC deviennent presque indépendantes de la fréquence et augmentent avec la température, laissant apparaître un plateau. L'amplitude de ce plateau, correspond à la conductivité DC, augmente avec la température avec un décalage continu de la région du quasi plateau de la conductivité AC vers des fréquences et des valeurs plus élevées lorsque la température augmente est observé. Une étude plus développée sur le comportement de la conductivité AC sera discutée dans le Chapitre 4.

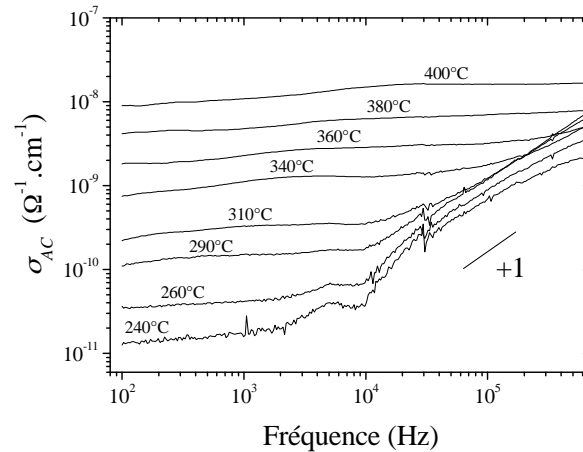


Figure III.18 : Variation de la conductivité AC (σ_{AC}) en fonction de la fréquence pour des températures entre 240 °C et 400 °C et des films de 1,5 μm du BPDA-PDA déposés sur A.I. (mesure sous air) [Diaham-07a].

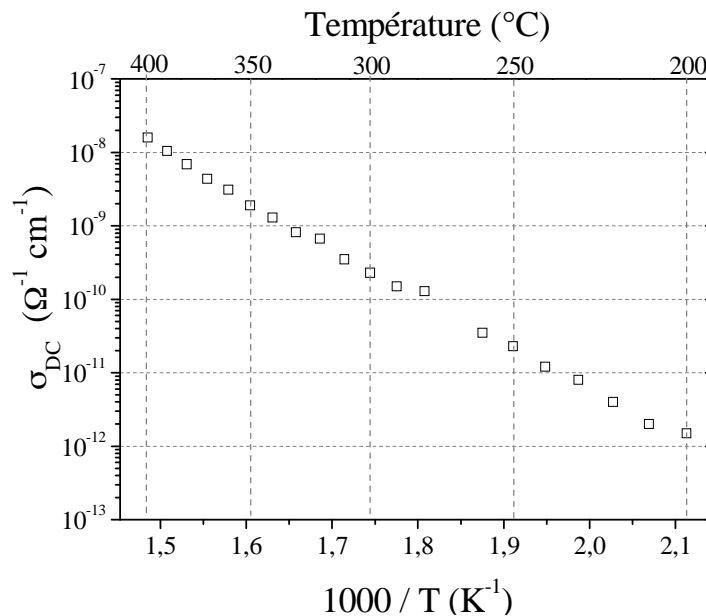


Figure III.19 : Variation de la conductivité DC (σ_{DC}) en fonction de la température entre 200 °C et 400 °C et pour un film de 1,5 μm de BPDA-PDA déposés sur A.I. (plateau de σ_{AC} à 100 Hz) [Diaham-07a].

III.3.2.1.2 Propriétés diélectriques sous faible champ du PA-HT

Contrairement à la conductivité DC observée dans le polyimide qui augmente de façon monotone avec la température, les valeurs montrent un comportement “anormal” pour le PA-HT. Les valeurs de la conductivité DC pour un film de 10 μm ont été extraites des valeurs de la conductivité AC pour les fréquences de 0,1 Hz pour une gamme de température entre 200 et 400 °C et présentées sur la Figure III.20.

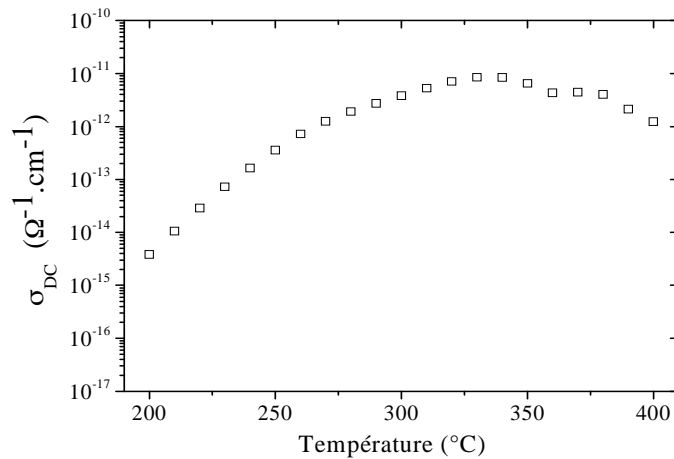


Figure III.20: Variation de σ_{DC} pour différentes températures extraites à partir des valeurs du plateau de σ_{AC} à 0,1 Hz [Diaham-11c].

Une diminution des valeurs de la conductivité DC est observée à partir d'une température de 330 °C qui correspond en fait à celle où la cristallisation du matériau commence à apparaître. En effet une diminution de la conductivité σ_{DC} pour un matériau PA-HT plus cristallin est due à une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires induisant une diminution de mobilités des charges et dipôles dans le matériau, par rapport à un état amorphe où les porteurs de charges sont plus libres pour se déplacer. Les valeurs de σ_{DC} varient entre $3,9 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 200 °C pour atteindre un maximum à 340 °C avec une valeur de $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces valeurs restent plus faibles de plus de trois décades pour la même gamme de température par rapport au polyimide BPDA-PDA.

Une DRX a été faite avant et après le cycle de montée-descente lors de la mesure au Novocontrol, et présentée sur la Figure III.21. Une augmentation de l'intensité du pic et un décalage vers des angles plus élevés sont observés confirmant l'occurrence d'une cristallisation des films.

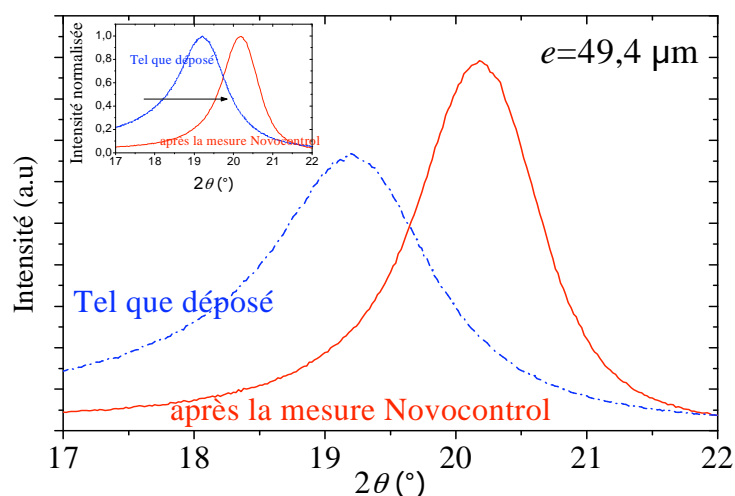


Figure III.21 : Mesures WAXD pour les films de PA-HT tels que déposés et après un passage à 400 °C lors de la mesure au Novocontrol pour les films d'épaisseur 49,4 μm . Les courbes normalisées sont présentées dans l'insert à l'intérieur du graphe.

Afin de vérifier la présence d'un pic de cristallisation du PA-HT sous haute température, le graphe de DSC du PA-HT est présenté sur la Figure III.22. Un pic réversible proche de 400 °C commençant à apparaître à partir de 330 °C est observé et il est attribué à la température de transition vers la phase cristalline (Figure III.22). Ce phénomène a déjà été observé sur le PA-F avec Morgen et al. [Morgen-99] à une température de 405 °C et il a été attribué à la cristallisation du film. Signalons aussi que les effets de la cristallisation par recuit thermique sur les propriétés électriques et structurales ont déjà été étudiés [Bechara-09][Diaham-11c].

On peut voir par ailleurs sur le graphe de DSC que la transition vitreuse (T_g) est difficile à observer et elle peut être proche du milieu de la montée endothermique aux alentours de 150 °C. Une valeur de T_g inférieure à 100 °C a été rapportée dans la littérature [Chow-69] pour un parylène fluoré. Finalement le pic observé à 515 °C correspond à la fusion du matériau (décomposition) déjà observé par [Oyewale-95][Williams-97] pour des valeurs de températures proches.

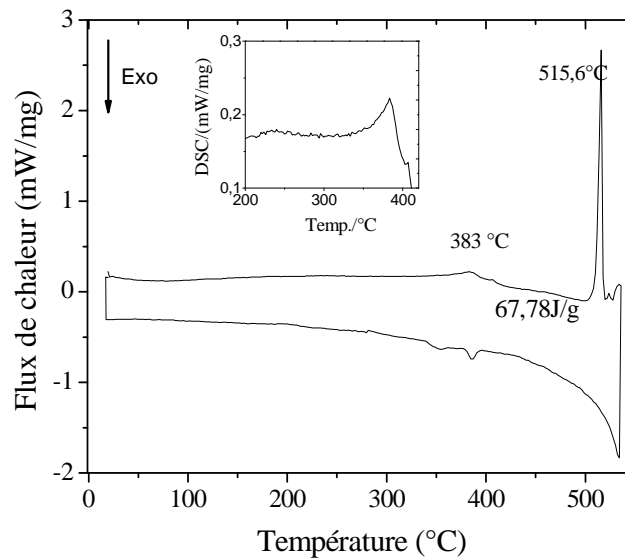


Figure III.22: Thermogramme DSC du PA-HT (rampe 10 °C/min) [Diaham-11c].

La mesure du courant de conduction sous un champ de 100 kV/cm a également été faite à différentes températures sur les films vierges. Les valeurs de courant mesurées en utilisant des électrodes de 0,6 mm sont illustrées sur la Figure III.23. Ces valeurs montrent une diminution du courant entre 250 °C et 300 °C, qui peut être reliée à des variations structurales dans cette gamme de température. D'après ces mesures, la diminution de σ_{DC} est observée pour des températures inférieures à celles obtenues par la mesure de spectroscopie présentées sur la Figure III.20. Ceci est dû aux temps de manipulation plus longs (environ 1 heure/température) que pour les mesures par spectroscopie diélectrique, qui permettent de voir l'effet de la cristallisation à des températures plus faibles. Pour les températures supérieures à 300 °C, les valeurs de la conductivité augmentent avec la température, montrant un comportement usuel pour les matériaux diélectriques [Menguy-D 2 310]. Deux températures ont été choisies pour comparaison avec les valeurs qui seront obtenues au cours du vieillissement, la température de 250 °C (avant la cristallisation du film) et la température de 300 °C.

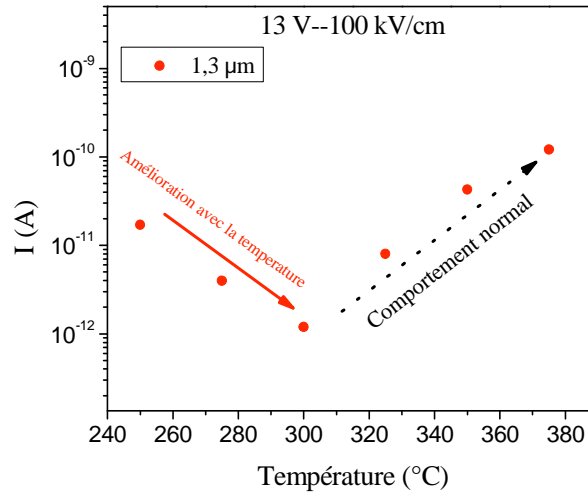


Figure III.23: Courant de conduction pour un film de PA-HT de 1,3 μm pour des températures entre 250 °C et 375 °C.

III.3.2.1.3 Tension de rupture du PI et du PA-HT

L'énergie thermique induit des changements au niveau des polymères conduisant à la diminution du champ de rupture. En effet, lorsque la température augmente, les porteurs de charge piégés vont se libérer plus simplement et par suite un champ plus faible sera nécessaire pour entraîner la rupture des matériaux. De plus, lorsque la température augmente, le volume du polymère va s'étendre et sa densité va diminuer, donc le volume libre augmente conduisant à une diminution du champ de rupture. Pour toutes ces raisons, il est prévu que le champ de rupture diminue lorsque la température augmente [Zhou-05][Zhou-03]. L'effet de la température sur le champ de rupture (paramètre α) de films minces de PA-HT (sur A.I.) et de PI (sur Si) est illustré par la Figure III.24, mesuré pour des électrodes en Au de 0,6 mm de diamètre, avec la polarité positive sur l'électrode. On assiste bien à une décroissance de cette propriété lorsque la température augmente, les valeurs de α reste toutefois très élevées jusqu'à 350 °C, en particulier pour le PA-HT.

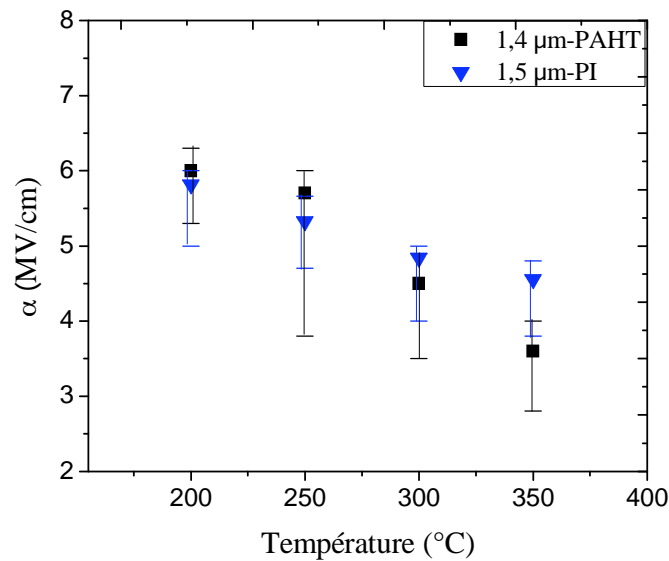


Figure III.24: Variation du paramètre d'échelle α avec la température pour le PA-HT et le polyimide.

III.3.2.2 Influence du substrat sur les propriétés diélectriques du PI

Afin d'étudier l'effet du substrat sur les propriétés électriques, une comparaison entre les valeurs de la conductivité DC de films de polyimide BPDA-PDA de 1,5 μm d'épaisseur déposé sur acier inox et sur silicium n^{++} , est illustrée par la Figure III.25 pour trois températures allant de 200 $^{\circ}\text{C}$ à 400 $^{\circ}\text{C}$.

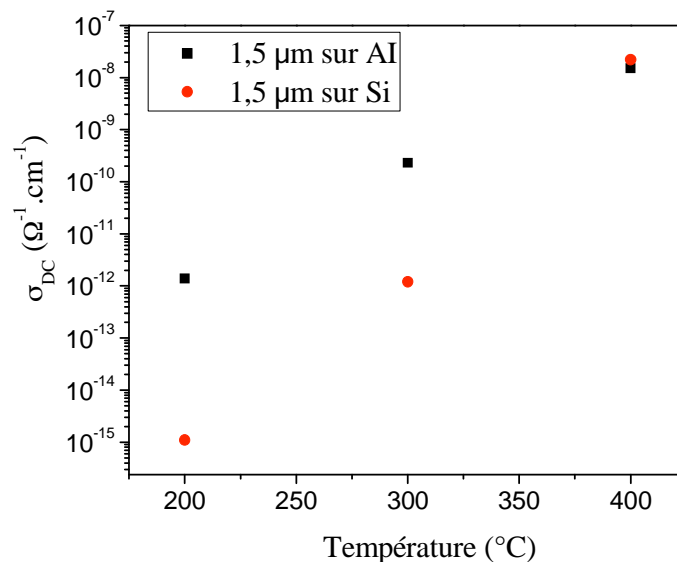


Figure III.25 : Effet du substrat sur la conductivité DC du BPDA-PDA à différentes températures.

Cette variation pour les températures faibles peut être due à une structure physique et/ou chimique différente. En effet, lors du recuit du polyimide, les substrats vont engendrer des contraintes différentes sur le matériau. Par suite, l'orientation des chaînes ne sera pas identique sous les différentes contraintes. Pour la température de mesure de 400 $^{\circ}\text{C}$, le

substrat semble ne plus avoir d'effet sur la conductivité DC, pouvant s'expliquer par le fait que cette dernière est supérieure à la transition vitreuse du polyimide. Une autre cause de différence peut être reliée à la nature des électrodes. Cependant, le fait que ces mesures sont faites sous faible champ peut minimiser cet effet.

Les effets du substrat et de la rampe de température de recuit sur les contraintes résiduelles, le coefficient d'expansion thermique et la structure du BPDA-PDA ont été étudiés [Nomura-95][Nomura-96]. Les résultats ont montré que la nature du substrat et la rampe de température ont un effet sur les contraintes, comme le montre la Figure III.26, mais aussi sur l'orientation des chaînes du BPDA-PDA, le CTE et le module élastique. Par conséquent, il paraît prévisible que les résultats électriques obtenus sur acier inoxydable ne seront pas similaires à ceux obtenus sur Si en électrique même sous faibles champs, aux températures inférieures à T_g .

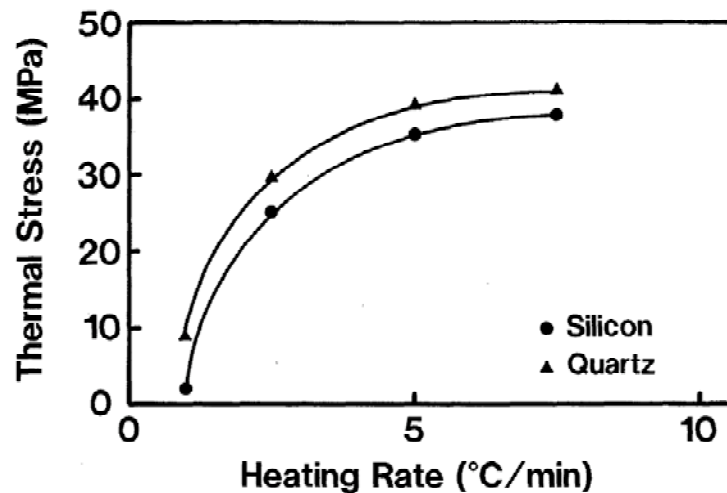


Figure III.26 : Contrainte thermique sur des films de BPDA-PDA de 26 μm recuits sur les substrats et refroidis de 400 $^{\circ}\text{C}$ à 25 $^{\circ}\text{C}$ selon différentes rampes durant le cycle de recuit [Nomura-96].

III.3.2.3 Influence de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques du PI

III.3.2.3.1 Effet sur les propriétés sous faible champ

Afin de voir l'effet de l'épaisseur sur la conductivité électrique DC dans les films de BPDA-PDA par spectroscopie diélectrique, les films de deux épaisseurs 1,5 et 4,2 μm déposés sur Si n^{++} ont été étudiés. La Figure III.27 représente la variation de la conductivité AC pour différentes fréquences et à différentes isothermes entre 200 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$ sous N_2 , pour les deux épaisseurs étudiées.

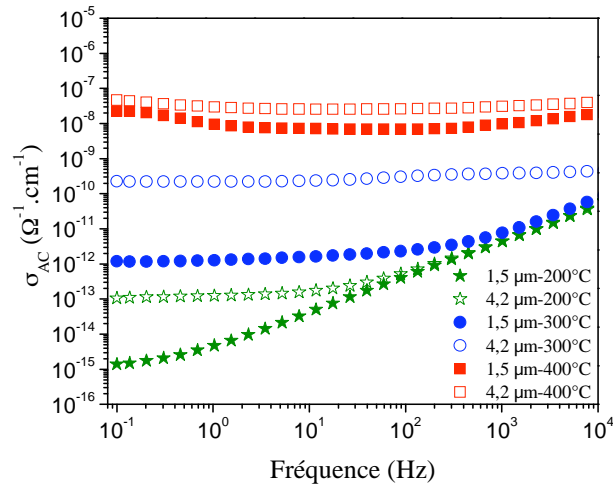


Figure III.27 : Comparaison de la conductivité AC pour deux épaisseurs de films de BPDA-PDA sur Si pour des températures entre 200 °C et 400 °C.

L'évolution de la conductivité DC extraite du plateau pour une fréquence de 0,1 Hz, pour les deux épaisseurs, est présentée par la Figure III.28. Nous pouvons remarquer que les films de 1,5 μm présentent des valeurs de conductivité DC plus faibles que celles des films épais. Comme pour les valeurs à 400 °C pour différents substrats, les valeurs de la conductivité DC deviennent presque identiques pour les deux épaisseurs. De plus l'augmentation de la valeur de la conductivité AC à 400 °C à très faible fréquence peut être due aussi à la température de transition vitreuse qui affecte les valeurs de pertes du spectre diélectrique.

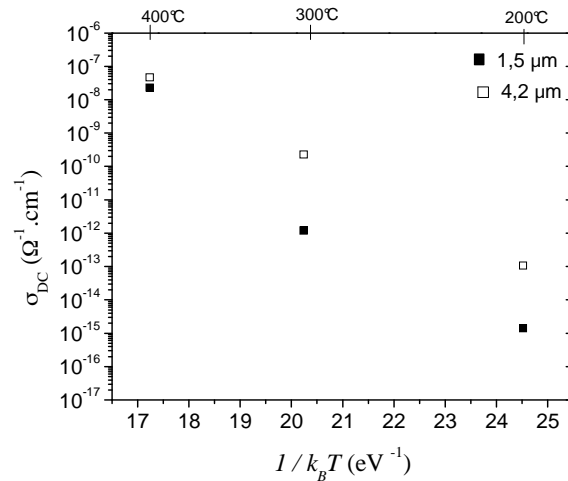


Figure III.28 : Comparaison de la conductivité DC extraite de la Figure III.27 à 0,1 Hz pour deux épaisseurs de films de BPDA-PDA sur Si pour des températures entre 200 °C et 400 °C.

Afin de comprendre l'origine de cette variation, une étude de la structure physico-chimique a été faite par l'analyse FTIR. Les spectres FTIR pour trois épaisseurs différentes de polyimide BPDA-PDA montrent une légère variation au niveau des intensités de pics comme présenté sur la Figure III.29.

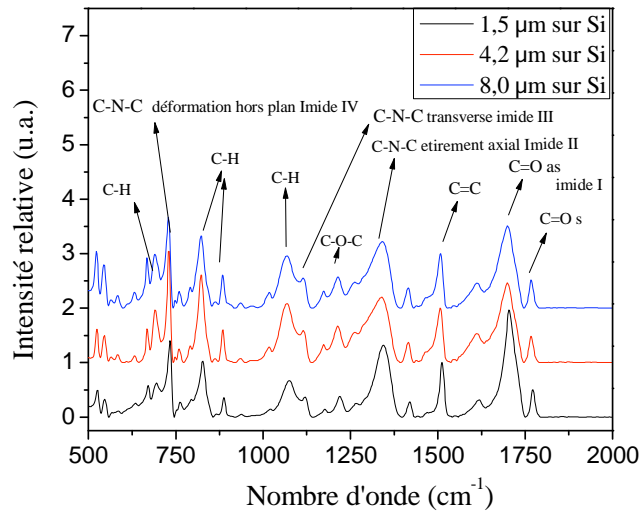


Figure III.29 : Spectre FTIR pour les films de différentes épaisseurs déposés sur silicium.

En effet, d'après ce graphe nous pouvons remarquer que les rapports des pics C-N-C sur C=C et C=O sur C=C pouvant indiquer le degré d'imidisation des films ne sont pas les mêmes. Le rapport des pics C-N-C sur le pic C=C varie de 1,33 à 1,2 pour les films de 1,5 µm et les deux autres épaisseurs respectivement. De même, le rapport de C=O sur C=C varie entre 1,95 et 1,5 dans les deux cas, pouvant indiquer une imidisation plus complète pour les films minces. En effet, il a été montré que pour les films de polyimide épais, il est plus difficile d'extraire les solvants du centre du film. Alors l'imidisation au centre de l'échantillon a lieu avec un excès de NMP, alors qu'à la surface elle aura lieu en absence de NMP, ce qui conduit à des structures chimiques et un empilement de chaînes différents entre le centre de l'échantillon et les couches superficielles [Xu-89]. Cette hypothèse permet de valider la différence observée du point de vue physico-chimique entre les films minces et épais.

III.3.2.3.2 Effet sur le champ de rupture

L'effet de l'épaisseur sur le champ de rupture des films polyimide BPDA-PDA, mesuré à 300 °C pour une vitesse de rampe de 200 kV/cm.s et des électrodes de diamètre 0,6 mm, est illustré sur la Figure III.30. Une diminution continue du champ de rupture est observée.

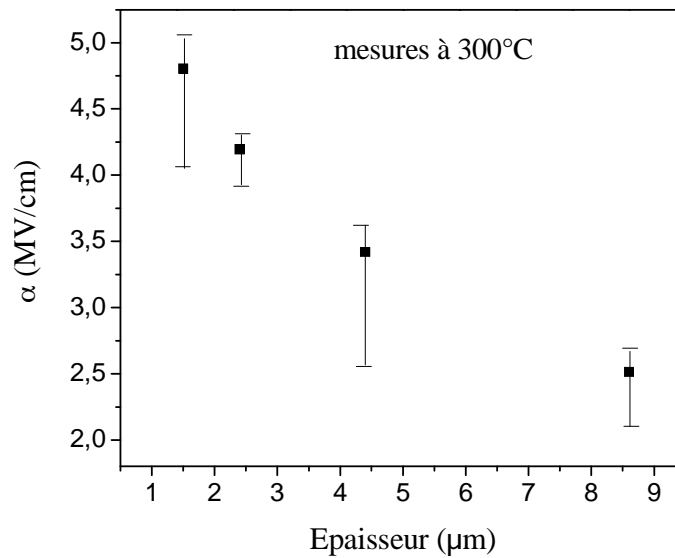


Figure III.30 : Effet de l'épaisseur sur le champ de rupture des films polyimide BPDA-PDA mesuré à 300 °C.

La dépendance du champ de rupture en fonction de l'épaisseur du diélectrique satisfait généralement une loi empirique de puissance comme suit, dans laquelle la valeur de n est entre 0 et 0,5 [Damamme-97] :

$$E_b(d) = cst \times d^{-n} \quad (\text{III.13})$$

Pour de longues durées, l'effet de l'épaisseur sur le champ de rupture a été justifié par des considérations statistiques. D'un point de vue statistique, il peut être considéré que les petits défauts sont distribués aléatoirement dans le corps du diélectrique. Ces défauts augmentent la faiblesse du matériau qui peuvent réduire le champ de rupture localement à des valeurs inférieures à la rigidité théorique [Nelson-83][Cygan-87]. De même la loi de puissance peut s'expliquer comme étant un processus de piégeage-dépiégeage de charges. Lorsque le taux de piégeage devient supérieur à celui de dépiégeage, un chemin conducteur peut être formé qui provoque la rupture diélectrique. Des travaux plus récents sur l'effet de l'épaisseur sur la rigidité des films mince de PTFE ont montré que la loi de puissance est applicable mais avec différents paramètres n dans différentes gammes d'épaisseur [Zhou-03]. L'effet de l'épaisseur sur la rigidité diélectrique des films polyimide à différentes températures a été investigué aussi dans [Nagao-76], qui l'ont relié au mécanisme de rupture.

Une étude plus détaillée sur la variation du champ de rupture du polyimide avec l'épaisseur, la température et d'autres paramètres ainsi que la discussion des mécanismes de rupture possibles du polyimide est développée en [Annexe 2](#).

III.3.2.4 Influence de la rampe sur le champ de rupture du PI et du PA-HT

En général, l'effet de la vitesse de montée du champ sur la tension de rupture dépend du mécanisme de rupture. Pour la rupture électronique, l'effet de la vitesse de montée en tension est négligeable, mais par contre dans les conditions où la rupture est du type thermique

impulsionnel, la vitesse de montée joue un rôle important comme montré dans d'autres études [Nagao-76][Hikita-80]. De même, la vitesse de montée en tension joue un rôle dans l'accumulation des charges dans le diélectrique [Cheng-04] et généralement, le champ de rupture moyen augmente avec la rampe de tension. La rupture aura lieu lorsqu'un nombre critique de charges sera accumulé dans le diélectrique. Pour cela, il est compréhensible que pour les rampes de montée faibles, le temps pour que les charges s'accumulent est plus grand et par suite la rupture aura lieu à des tensions plus faibles. Dans notre cas, la variation de la rampe de montée en tension entre 50 kV/cm.s et 800 kV/cm.s, pour un film de BPDA-PDA déposé sur Si de 1,5 μm d'épaisseur, et un film d'épaisseur 1,4 μm de PA-HT déposé sur acier inoxydable mesurée à 300 °C, ne montre pas de changement significatif au niveau du champ de rupture, comme illustré sur la Figure III.31. Le diamètre des électrodes est de 0,6 mm et la polarité positive est appliquée sur l'électrode en Au.

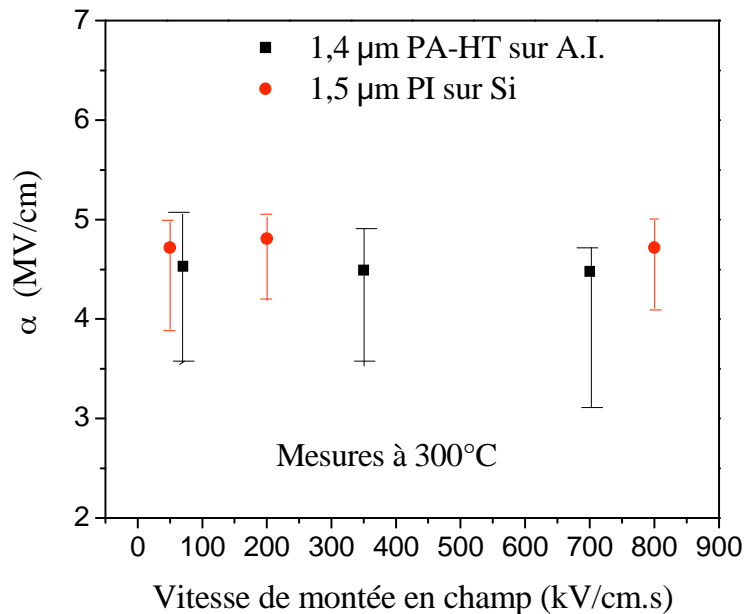


Figure III.31 : Effet de la rampe de montée de tension sur le champ de rupture du polyimide et du PA-HT mesuré à 300 °C.

III.3.2.5 Influence de la polarité sur le champ de rupture du PI

L'effet de la polarité a aussi été étudié à deux températures 200 °C et 300 °C pour un film de BPDA-PDA ayant une épaisseur de 2,4 μm du polyimide déposé sur Si (N.B : il y a une grande différence des travaux de sortie entre l'électrode supérieure en or) avec une rampe de montée en champ de 200 kV/cm.s. Généralement, l'effet de polarité sur la tension de rupture est relié à la différence entre les travaux de sorties des électrodes [O'Dwyer-73] conduisant à des courants de conduction différents. De plus, l'effet de polarité peut être considéré comme un effet de chaleur et affecte la rupture diélectrique [Hikita-82]. La variation du champ de rupture α avec la polarité est illustrée dans le Tableau III.5. Le signe de la polarité est référencé par rapport à l'électrode supérieure en Au.

Tableau III.5 : Effet de la polarité sur le champ de rupture α .

Température	α (MV/cm) Polarité +	α (MV/cm) Polarité -
200 °C	5,03	5,85
300 °C	4,01	4,48

Dans la suite de cette étude, et vu l'effet de la polarité sur le champ de rupture, la polarité positive sur l'électrode en Au sera adoptée dans les tests qui suivent.

III.3.2.6 Influence de la section des électrodes sur le champ de rupture du PA-HT

L'effet de la section des électrodes pour les films de polyimide a été investigué par Diahm *et al.* [Diahm-10] et le champ de rupture mesuré à 300 °C montre une diminution de plus de 50% lorsque la section des électrodes augmente de 0,2 à 19,3 mm². Généralement, il a été montré que l'augmentation des surfaces des électrodes induit une augmentation du nombre de défauts dans la région testée qui va conduire à la diminution du champ de rupture. Le nombre de défauts N peut être relié au paramètre α suivant la relation suivante [El Haq-06] :

$$\log(N_x) = \left[\frac{\alpha_{Al}}{\alpha_{Ax}} \right] \tag{III.14}$$

Dans le but de discuter l'effet de la section de l'électrode sur la rupture diélectrique, des tests ont été faits sur trois sections, qui varient entre 0,28 mm² et 18 mm² à 25 °C sur 20 structures tests pour un film d'épaisseur 1,4 μm de PA-HT déposé sur acier inoxydable. Les résultats sont représentés sur la Figure III.32 selon la représentation de Weibull.

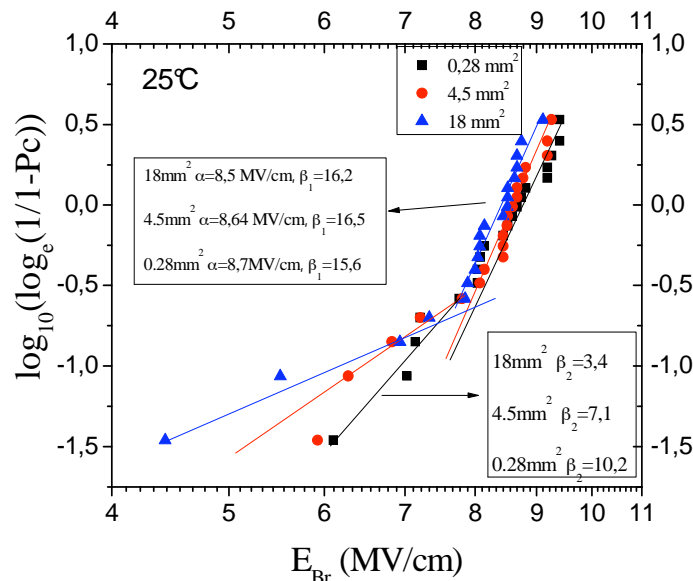


Figure III.32: Distribution de Weibull pour les films de PA-HT de 1,4 μm pour différentes sections des électrodes mesurée à 25 °C. Les paramètres de Weibull extraits sont présentés et montrent deux facteurs de formes différents pour les valeurs de α élevée et faible notés respectivement β_1 et β_2 .

Nous pouvons remarquer que le paramètre α paraît être très peu affecté par l'augmentation de la section des électrodes et varie entre (8,5 à 8,7 MV/cm), de même les valeurs de β pour les valeurs de champ de rupture élevées notée β_1 (15,6 à 16,2). Par contre, les valeurs de champs faibles sont affectées par la variation de la section de l'électrode et les résultats sont plus dispersés pour les grandes sections β_2 varie dans ce cas entre 3,4 to 10,2. Cela nous permet de supposer la présence de deux distributions de Weibull [Dissado-90], une pour les valeurs de champ de rupture élevées qui n'est pas affectée par la présence des défauts additionnels induits dans la structure grâce à la grande taille des électrodes, et une autre pour les faibles valeurs de champ de rupture, reliée aux défauts additionnels dispersés dans la structure testée. Un comportement semblable de la distribution de Weibull a été observé sur des films de 4 μm de polypropylène par Laihonen *et al.* [Laihonen-07]. Dans tous les cas, les causes de l'effet de la section des électrodes sur les valeurs faibles de claquage ne sont pas très claires et nécessitent d'être plus étudiées. Finalement, ces tests avec différentes sections d'électrodes nous permettent de conclure que les défauts sont dispersés avec de faibles densités n'affectant pas les valeurs du paramètre α .

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre les différentes propriétés données par les fournisseurs pour les deux polymères étudiés, la mise en œuvre des échantillons, les structures de tests et les outils et méthodologies d'étude du vieillissement ont été développés. Ensuite, les différentes techniques expérimentales de caractérisation des propriétés thermiques, physico-chimiques et électriques des matériaux étudiés dans cette thèse, ont été décrites brièvement. Par ailleurs, les propriétés thermiques, physico-chimiques et électriques à l'instant initial « t_0 », du BPDA-PDA et du PA-HT ont été investiguées pour des températures atteignant 400 °C. Tout d'abord, les analyses ATG isothermes ont montré une bonne stabilité à 300 °C sous air et à 350 °C sous air et sous N_2 avec des pertes de masse inférieures à 3% de la masse initiale après 5000 minutes pour les deux matériaux. Se basant sur ces résultats le choix de la température maximale (i.e. 360 °C) du vieillissement a été fait.

Les propriétés électriques ont été étudiées et les effets de différents paramètres sur ces dernières ont été investigués. L'influence de la température sur les propriétés diélectriques mesurées sur des films de 1,5 μm environ sous faible champ de polyimide sur A.I., et sous fort champ pour les deux matériaux, est celle attendue : une augmentation continue de la conductivité DC de 10^{-12} à $2 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour la gamme de température entre 200 °C et 400 °C, et une diminution du champ de rupture. Ce dernier reste cependant supérieur à 3 MV/cm à 350 °C pour les deux matériaux. Un comportement anormal est obtenu pour les propriétés diélectriques sous faible champ du PA-HT sur A.I. pour des températures proches de 300 °C. Il a été relié à l'occurrence d'une cristallisation des films au cours de la mesure. Ces derniers montrent une meilleure conductivité avec des valeurs variant entre 4×10^{-15} à $1 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour la gamme de température entre 200 °C et 400 °C.

Afin de mettre en évidence l'effet du substrat, une étude des propriétés électriques sous faible champ a été menée sur le BPDA-PDA déposé sur du silicium très dopé n^{++} et sur de l'acier inoxydable. Elle a permis de relever une différence des propriétés électriques liée à la nature du substrat. Les valeurs de la conductivité DC sont trois décades plus faibles dans le cas du Si à 200 °C et se rejoignent à 400 °C (température $>T_g$).

L'influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques a été investiguée pour les films de polyimide déposés sur Si sous faible et fort champ. Les résultats montrent de meilleures propriétés électriques pour les films les plus minces. Ces meilleures propriétés ont été reliées à la structure physico-chimique pouvant varier avec l'épaisseur et affecter les résultats électriques.

Finalement, les effets de différents paramètres sur le champ de rupture du polyimide et du PA-HT ont été considérés. La vitesse de la rampe de tension n'affecte pas les valeurs pour les deux matériaux pour les tests à 300 °C. La polarité, quant à elle, testée sur les films de PI déposés sur Si, a un effet non négligeable, relié à la différence de la barrière d'injection entraînant des courants sous fort champ différents. Le paramètre section des électrodes affecte les valeurs du champ de rupture pour le PI, et n'a presque pas d'impact sur le PA-HT. Cette invariance pour le PA-HT est reliée à la faible concentration de défauts présents dans les films déposés.

Ces résultats obtenus seront analysés et comparés avec ceux obtenus après le vieillissement dans les chapitres suivants, dans le but de mieux comprendre l'effet du vieillissement sur la structure et les propriétés électriques.

**CHAPITRE IV VIEILLISSEMENT DE FILMS
POLYIMIDE A HAUTE TEMPERATURE**

Chapitre IV. Vieillissement de films polyimide à haute température

Ce chapitre débutera par une étude du vieillissement du polyimide BPDA-PDA à 300 °C avec la variation de différents paramètres, comme la nature de l'atmosphère du vieillissement, la nature du substrat et l'épaisseur du polyimide. Ces paramètres peuvent constituer les conditions que voit le matériau selon la fonction visée.

Premièrement, dans les modules non hermétiques, un encapsulant vient généralement couvrir tous les composants du module. Par suite la concentration d'oxygène est faible, mais peu connue, dépendant de différents paramètres comme la température, la pression, la perméabilité de l'encapsulant *etc.* Pour cela, une étude a été faite dans l'air afin de considérer le cas le plus critique, où la concentration d'oxygène qui va attaquer les matériaux est celle se trouvant dans l'air. Par ailleurs, pour connaître « le meilleur cas », un vieillissement à 300 °C sous un gaz inerte a été réalisé également et sera discuté.

D'autre part, la variation du paramètre « substrat » permet de mettre en évidence la relation entre la dégradation et les contraintes mécaniques induites par les substrats sur lesquels le polyimide est déposé.

L'épaisseur du matériau peut avoir un rôle sur la vitesse de dégradation si celle-ci est de type surfacique. Or l'épaisseur de la couche isolante peut varier selon la tension qu'elle doit tenir, il est donc intéressant d'étudier son effet sur le vieillissement. Finalement, une étude à différentes températures de vieillissement a été réalisée entre de 250 °C et 360 °C. En faisant varier tous ces paramètres, cette étude permet de couvrir une large gamme d'applications visées.

IV.1 Etude du vieillissement des films de BPDA-PDA à 300 °C

IV.1.1 Vieillissement du PI sur substrat métallique (A.I.) à 300 °C sous gaz inerte

La stabilité purement thermique (sans l'effet de l'oxydation) du polyimide a été étudiée à travers différentes mesures faites lors du vieillissement à 300 °C sous N₂ pour les films de 1,5 µm déposés sur acier inoxydable (A.I.). L'effet du vieillissement sur la structure chimique a été tout d'abord recherché par analyse FTIR, après 1000 heures de vieillissement, et le résultat est illustré par la Figure IV.1.

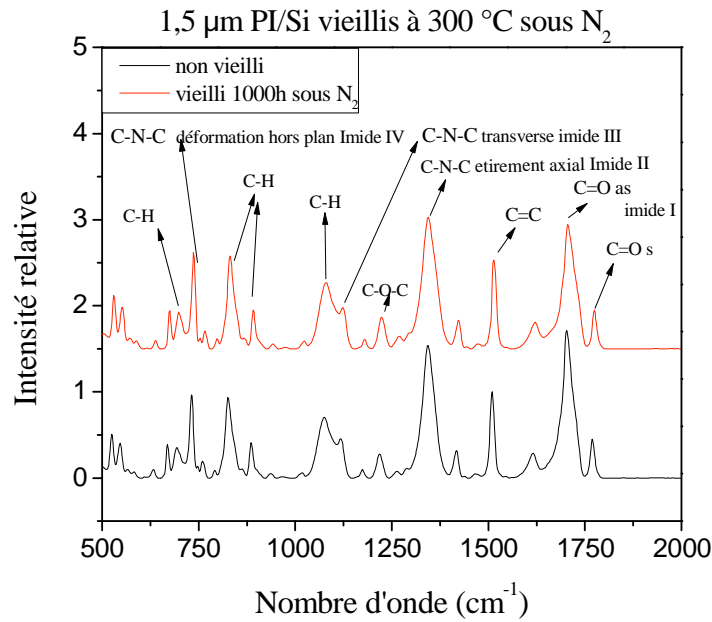


Figure IV.1 : Variation du spectre FTIR avec le vieillissement à 300 °C sous N_2 pour les films d'épaisseur 1,5 μm de PI sur A.I.

Généralement, un spectre typique de la spectroscopie infra-rouge d'un film BPDA-PDA montre des modes vibrationnels dont les plus importants sont les suivants: 1760 cm^{-1} [$\nu_s(\text{C}=\text{O})$, Imide I], 1700 cm^{-1} [$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$, Imide I], 1510 cm^{-1} [C=C étirement tangentiel du cycle PDA, $\text{C}=\text{C}_{\text{PDA}}$], 1340 cm^{-1} [C-N-C étirement axial, Imide II], et 738 cm^{-1} [C-N-C déformation hors plan, Imide IV] [Hietpas-98a][Hietpas-98b].

Habituellement, la liaison phényle $\text{C}=\text{C}_{\text{PDA}}$ du cycle benzénique à 1510 cm^{-1} montre un comportement stable. Elle peut donc être utilisée comme indicateur d'empilement de ces cycles. Comme un décalage du nombre d'onde de ce pic est observé en passant du polyimide amorphe au plus cristallin [Ishida-95], sa stabilité au cours du vieillissement montre que durant le vieillissement, la structure cristalline reste inchangée. Le degré d'imidisation peut être déduit grâce au rapport des intensités du pic C-N localisé à 1342 cm^{-1} par rapport au pic C=C. Ce rapport ne montre aucune variation durant le vieillissement sous air, montrant que le processus d'imidisation était complet initialement.

La stabilité au niveau des intensités et des localisations des pics montre une stabilisation de la structure chimique du polyimide lors du vieillissement à 300 °C sous N_2 .

Cette stabilité se traduit sur les propriétés diélectriques et sur l'épaisseur durant le vieillissement dans ces conditions avec une stabilité du champ de rupture α mesuré à 300 °C et de l'épaisseur comme présentés sur la Figure IV.2.

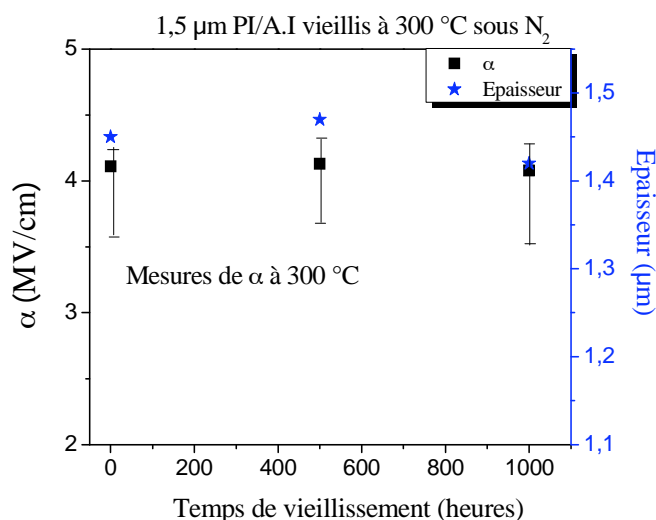


Figure IV.2 : Variation du champ de rupture α mesuré à 300 °C et de l'épaisseur en fonction du temps de vieillissement à 300 °C sous N₂ pour des films de PI de 1,5 μm d'épaisseur déposé sur A.I.

Ces résultats montrent une bonne stabilité du polyimide BPDA-PDA lors du vieillissement sous gaz inerte à 300 °C, sans aucun signe de dégradation de la structure chimique, du champ de rupture et de l'épaisseur après 1000 heures de stockage. Il est nécessaire d'étudier ce matériau sous air afin de voir l'effet des réactions thermo-oxydatives pouvant être présentes dans les polyimides à ces hautes températures en présence d'oxygène, comme le montrent différentes études [Meador-96][Meador-97][Tandon-06][Tsotsis-99]. Comme il s'agit de réactions thermo-oxidatives, et suite à ce que nous avons présenté au Chapitre 2 concernant les effets des contraintes résiduelles ainsi que des contraintes mécaniques induites sur le vieillissement thermo-oxydatif des polyimides, nous allons présenter dans la suite l'étude sur deux substrats ayant des CTE différents, en Si (3 ppm/°C) et en acier inoxydable (17,5 ppm/°C).

IV.1.2 Vieillissement du PI sur silicium à 300 °C sous air

Trois épaisseurs du polyimide BPDA-PDA ont été testées sur du silicium très dopé de type n⁺⁺. Une telle situation correspond en pratique à son utilisation comme couche de passivation sur des semi-conducteurs pour de longues durées.

L'effet du vieillissement à 300 °C sous air sur les différentes propriétés du polyimide BPDA-PDA a été analysé par différentes techniques, avec une focalisation sur l'évolution des propriétés électriques du matériau. La période maximale du vieillissement a été limitée à 5000 heures.

IV.1.2.1 Effet du vieillissement sur la structure chimique

La Figure IV.3 (a) montre la variation du spectre FTIR durant le vieillissement à 300 °C sous air pour les films d'épaisseur 4,2 μm . L'intensité des pics de C=O localisés à 1700 cm⁻¹ et 1760 cm⁻¹ et celle du pic C-N à 1338 cm⁻¹ restent constantes durant le temps de vieillissement indiquant une stabilité de la structure imide. Par contre, une augmentation du pic localisé à

1212 cm^{-1} est observée. Ce pic peut être relié aux vibrations asymétriques de la liaison C-O-C [Ishida-95]. L'augmentation de ce pic peut indiquer l'apparition d'une oxydation additionnelle d'un produit qui n'a pas complètement réagi lors du recuit. Les variations des pics C=O (1700 cm^{-1}), C-N (1338 cm^{-1}) et C-O-C (1212 cm^{-1}) en fonction du vieillissement sont illustrées sur la Figure IV.3 (b).

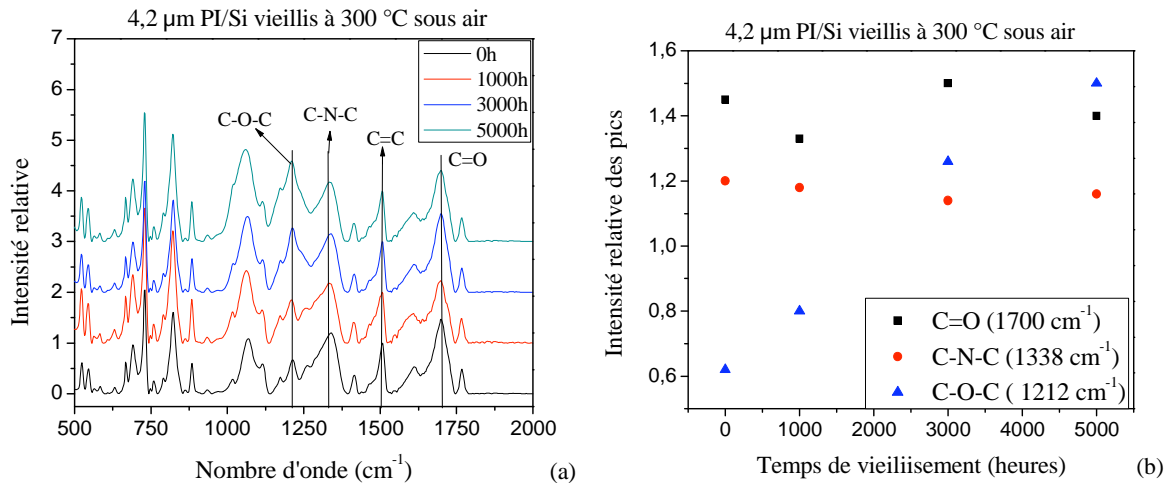


Figure IV.3 : Variation du spectre FTIR avec le vieillissement à 300 °C sous air pour les films de 4,2 μm de PI sur A.I. (a) et extraction des intensités normalisées par rapport au pic à 1510 cm^{-1} , du groupe imide (C=O et C-N) et de la liaison (C-O-C) (b).

IV.1.2.2 Effet du vieillissement sur l'état de surface et de l'épaisseur.

L'effet du vieillissement sur l'état de surface des échantillons a été étudié par profilométrie optique. Comme illustré sur la Figure IV.4, les paramètres de rugosité arithmétique moyenne « R_a » et quadratique moyenne « R_q » de l'échantillon ne varient pas significativement au cours du vieillissement et le paramètre R_t correspondant à la différence entre le point le plus haut et celui le plus bas montre une croissance après 1200 heures de vieillissement. La variation de ces paramètres extraits des mesures de profilométrie optique en fonction du temps de vieillissement est présentée sur la Figure IV.5.

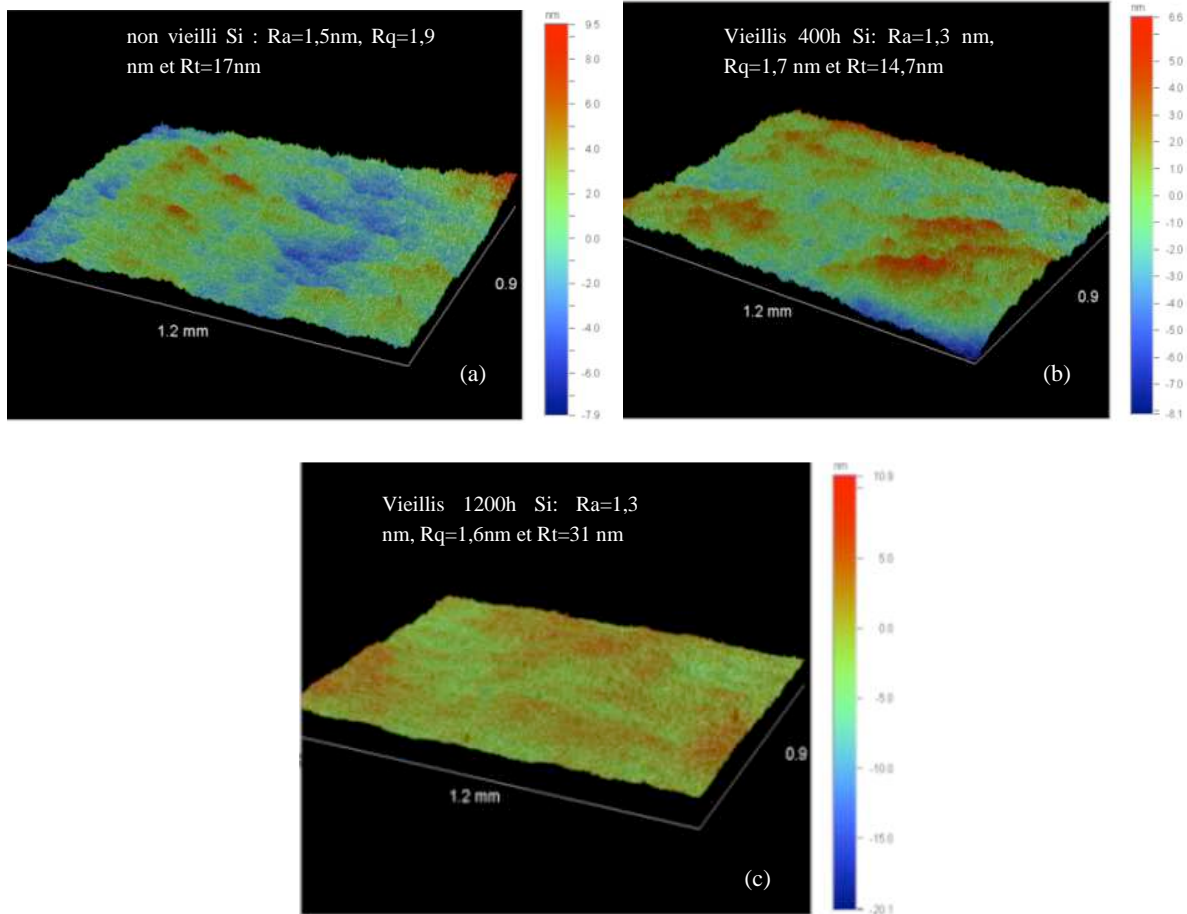


Figure IV.4 : Mesure au profilomètre optique montrant une stabilité des deux paramètres de la rugosité de surface R_r et R_q et une augmentation du R_t durant le vieillissement à 300 °C sous air des films PI (1,5 μm) sur Si (a) non vieilli, (b) vieilli 400 heures et (c) vieilli 1200 heures.

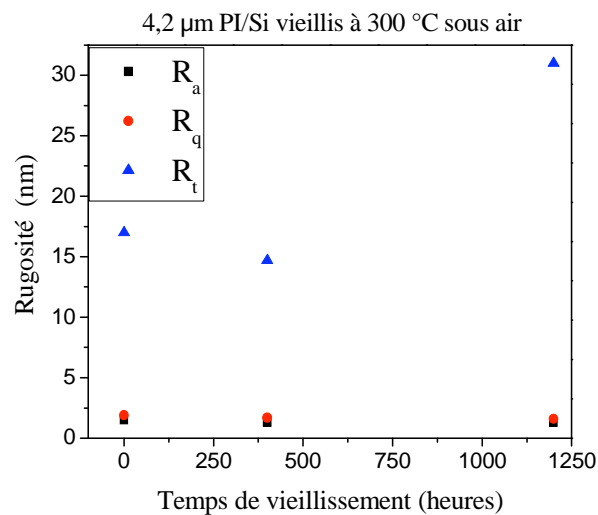


Figure IV.5 : Variation des paramètres de rugosité R_a , R_q et R_t extraits des mesures du profilomètre optique pour un vieillissement à 300 °C sous air des films de 1,5 de PI sur Si.

De même, l'effet du vieillissement sur la variation de l'épaisseur des films a été contrôlé par profilométrie mécanique. Les différentes pertes d'épaisseur, présentées sur la Figure IV.6,

semblent être constantes tout au long du vieillissement (la légère variation de l'ordre de 0,2 μm ne suit pas une loi avec le vieillissement et peut être due aux échantillons différents). En effet, une diminution d'épaisseur, pouvant indiquer une dégradation ou une densification du matériau, n'est pas observée lors du vieillissement du polyimide sur Si sous air à 300 °C, reflétant une bonne stabilité physique et chimique du matériau dans ces conditions de vieillissement.

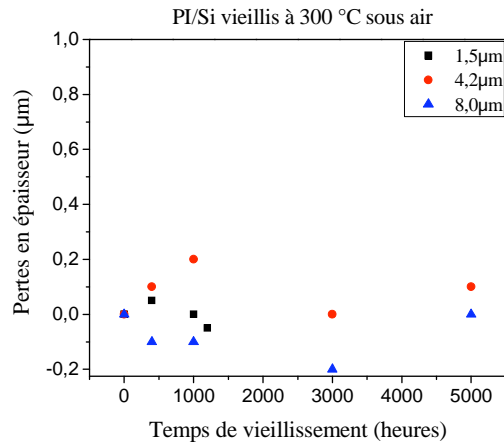


Figure IV.6 : Pertes en épaisseurs des films PI sur Si mesurées au cours du vieillissement à 300 °C sous air pour différentes épaisseurs initiales.

IV.1.2.3 Effet du vieillissement sur les propriétés diélectriques sous fort champ

Dans ce paragraphe, l'effet du vieillissement des films PI sur Si à 300 °C sous air sur les propriétés électriques sous fort champ (champ de rupture et courant de fuite) est étudié. Tous les résultats sous fort champ sont obtenus en polarisant positivement l'électrode supérieure en or (anode) et négativement le substrat Si (cathode).

L'effet du vieillissement sur le champ de rupture α pour différentes épaisseurs en fonction du temps de vieillissement est présenté sur la Figure IV.7. La différence entre les valeurs obtenues à « t_0 » a été interprétée dans le Paragraphe III.3.2.3.2. Les intervalles de confiance de 90% sont présentés par des traits de la même couleur que les valeurs de α . Contrairement aux autres films, le film le plus mince paraît affecté par le vieillissement. Cela peut être dû à l'effet des petits défauts de surface (augmentation de R_f) qui se créent au cours du vieillissement et qui peuvent avoir un rôle plus important sur le champ de rupture des films minces, vu le rapport entre l'épaisseur du défaut et celle du film.

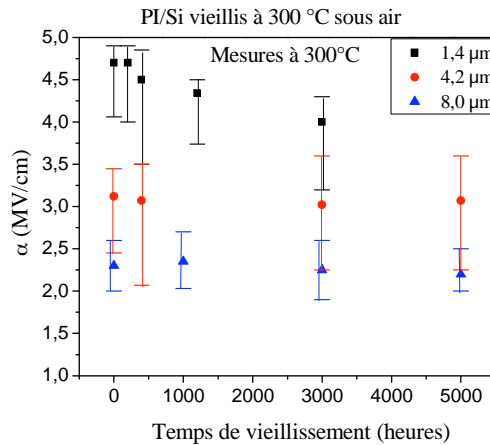


Figure IV.7 : Variations du paramètre α mesuré à 300 °C avec le vieillissement à 300 °C sous air pour 3 épaisseurs différentes de films PI sur Si, avec des intervalles de confiance de 90%.

L'effet du vieillissement sur les densités de courant de fuite des films de 1,5 μm vieillis jusqu'à 1200 heures est illustré sur la Figure IV.8. A fort champ, juste avant la rupture, les densités de courant varient peu avec le vieillissement, plutôt dans le sens d'une légère diminution (amélioration), contrairement au champ de rupture qui diminue légèrement (dégradation). Ce comportement peut être dû à la présence des défauts localisés (augmentation de R_f) qui diminuent la rigidité du film.

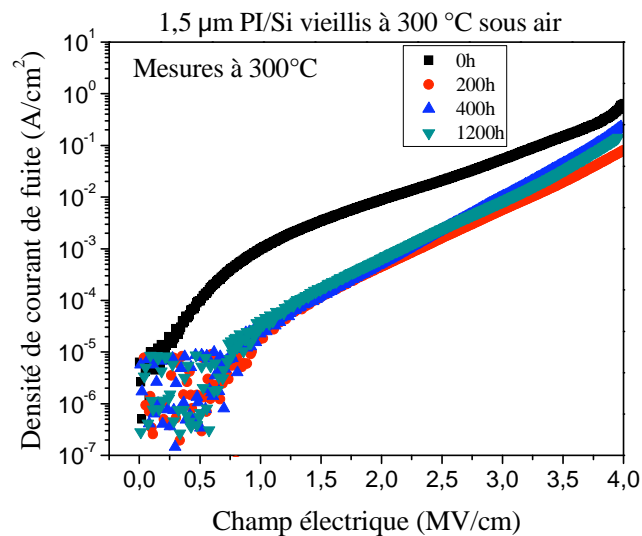


Figure IV.8 : Variation de la densité du courant de fuite mesurée à 300 °C avec le vieillissement à 300 °C sous air sur les films de PI sur Si de 1,5 μm .

IV.1.3 Vieillissement du PI sur A.I. à 300 °C sous air

Dans ce paragraphe nous allons discuter le vieillissement du polyimide déposé sur acier inoxydable pour différentes épaisseurs initiales dans le but de valider son utilisation comme couche diélectrique en surface ou entre pistes métalliques pour de longues durées. Cinq épaisseurs de films de BPDA-PDA ont été considérées. Dans la légende des graphes, ainsi

que dans le texte, les épaisseurs notées se réfèrent à celles mesurées à « t_0 ». Par contre, la réduction de l'épaisseur est prise en considération lors des calculs de valeurs obtenues par les tests électriques.

Notons que des épaisseurs supérieures à 25 μm peuvent être déposées mais il serait difficile de les suivre en tension de rupture, vu les limitations sous haute tension du banc de test expérimental.

IV.1.3.1 Effet du vieillissement sur la structure chimique

La modification de la structure chimique pour les films déposés sur acier inoxydable durant le vieillissement jusqu'à 5000 heures est illustrée par la Figure IV.9. Nous ne pouvons pas remarquer de création de nouveaux pics pouvant indiquer la présence de nouvelles espèces ou liaisons due à la dégradation du polyimide. Comme pour le vieillissement du PI sur Si une augmentation du pic localisé à 1212 cm^{-1} est observée, indiquant une augmentation de la liaison C-O-C. L'intensité du pic localisé à 1340 cm^{-1} par rapport au pic à 1508 cm^{-1} reste constante, mais il se décale vers des nombres d'onde plus faibles au cours de vieillissement, avec un maximum localisé à 1317 cm^{-1} après 5000 heures de vieillissement. Par contre une diminution de l'intensité des pics de C=O localisés à 1700 cm^{-1} est observée. Ces variations au niveau des pics imides montrent une variation structurale pouvant être due à une dégradation ou une réorganisation des chaînes moléculaires du polyimide déposé sur acier inoxydable lors du vieillissement sous air.

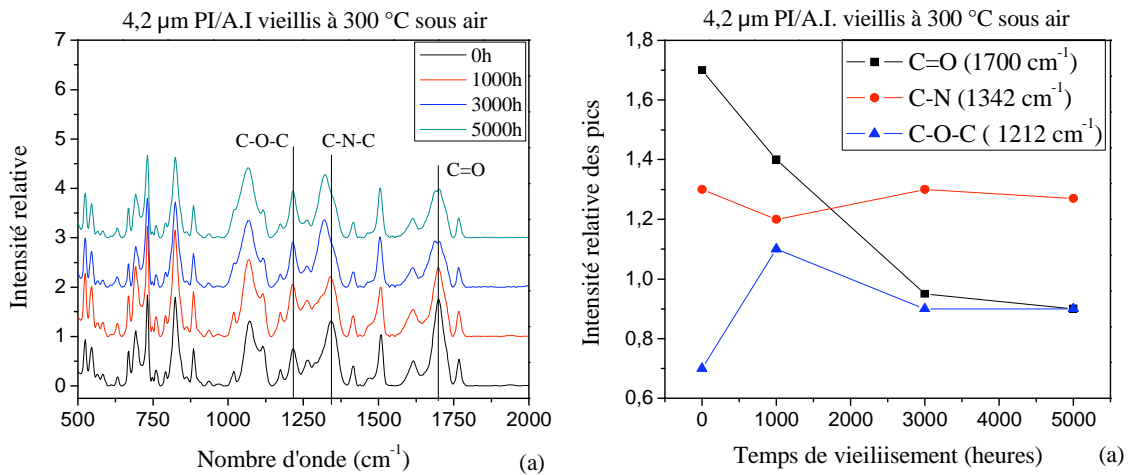


Figure IV.9 : Variation du spectre FTIR au cours du vieillissement à 300 $^{\circ}\text{C}$ pour les films de 4,2 μm de PI sur A.I. (a) et extraction des intensités normalisées par rapport au pic à 1510 cm^{-1} du groupe imide (C=O et C-N) et de la liaison (C-O-C) (b).

Une analyse par DRX a été faite sur un échantillon de 4,2 μm d'épaisseur vierge et puis vieilli 200 heures. Les résultats sont illustrés par la Figure IV.10, ne montrant aucune variation au niveau de l'intensité des pics ainsi que des angles de diffraction correspondants. Grâce à ces résultats, nous pouvons écrire que la structure cristalline ne change pas avec le vieillissement pour des courtes durées.

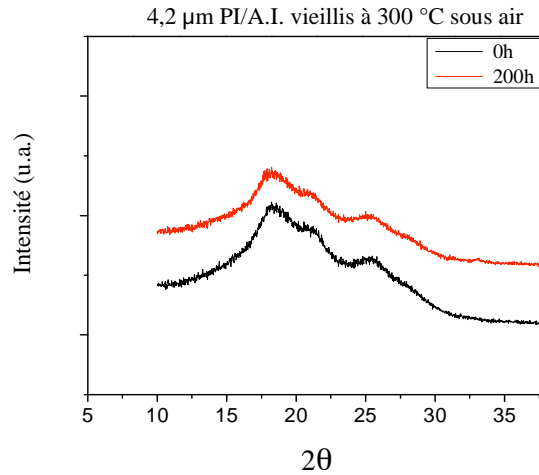


Figure IV.10 : WAXD sur un film déposé sur A.I., d'épaisseur 4,2 μm, non vieilli et vieilli 200 heures sous air à 300 °C.

IV.1.3.2 Effet du vieillissement sur la variation de l'épaisseur et de l'état de surface

L'effet du vieillissement à 300 °C sous air sur les pertes en épaisseur pour les films PI déposés sur A.I. est illustré par la Figure IV.11. Les pertes semblent être linéaires, indiquant que le même mécanisme de dégradation a lieu durant toute la période de vieillissement et pour toutes les épaisseurs. Une réduction moyenne de l'ordre de 0,5 μm est estimée toutes les 1000 heures quelle que soit l'épaisseur, montrant une variation indépendante du volume du matériau. Par conséquent, cette variation ne peut pas être attribuée à la thermolyse ni à une densification et/ou réorganisation des chaînes dans le matériau.

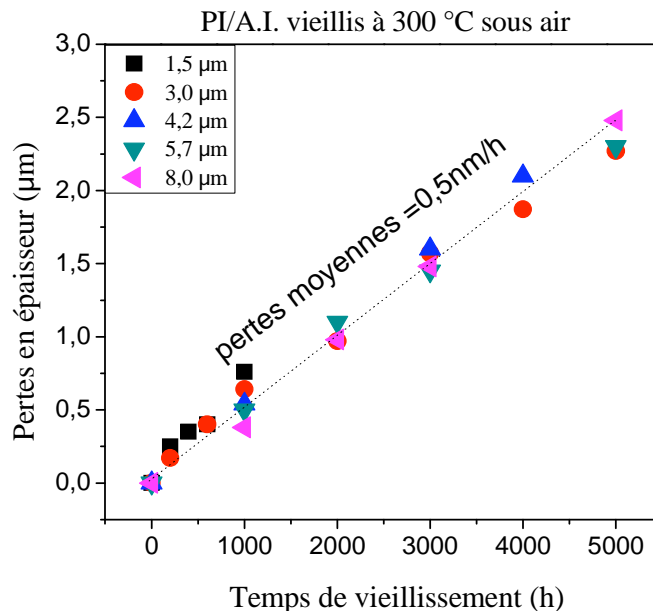


Figure IV.11 : Pertes d'épaisseur en μm pour différentes épaisseurs initiales durant le vieillissement à 300 °C sous air des films de PI déposés sur A.I.

L'état de surface du film d'épaisseur $5,7 \mu\text{m}$ est représenté sur la Figure IV.12. Il révèle une augmentation progressive du nombre et de la taille de cratères, avec le temps de vieillissement montrant une dégradation surfacique [Tsotsis-99]. Une image optique de la surface du polyimide au cours du vieillissement est montrée par la Figure IV.13. De plus, l'état physique de la surface pour les différents temps de vieillissement montre un comportement indépendant de l'épaisseur pour la formation des cratères et leur développement (non présenté ici).

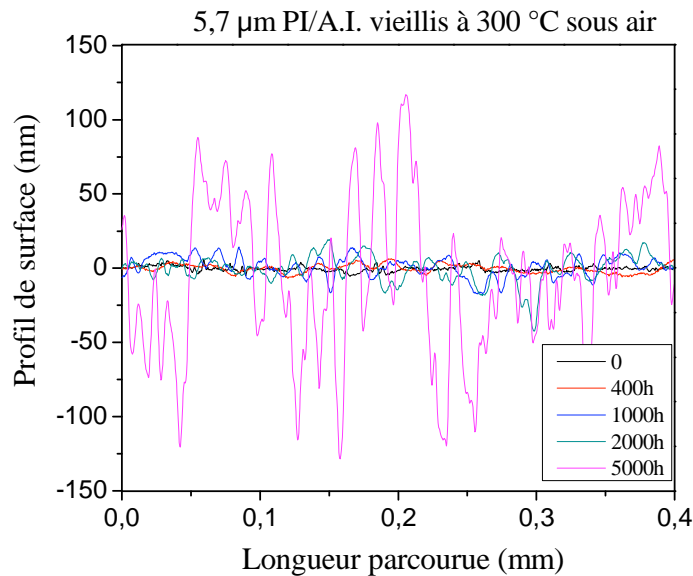


Figure IV.12 : Etat de surface à différents temps de vieillissement à 300 °C sous air pour les films de $5,7 \mu\text{m}$ de PI sur A.I. (profilomètre mécanique).

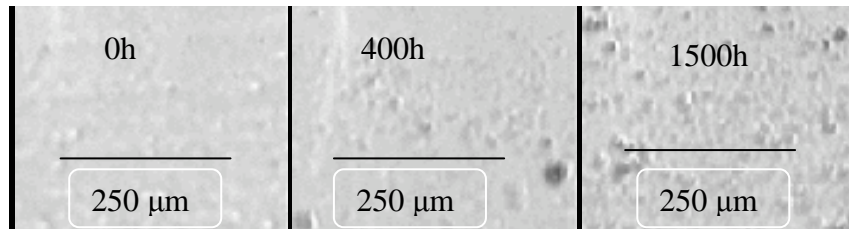


Figure IV.13 : Vue optique de la surface à différents temps de vieillissement à 300 °C sous air pour les films de $5,7 \mu\text{m}$ de PI sur A.I.

La différence des résultats en fonction du substrat et de la nature de l'atmosphère sera discutée dans le Paragraphe IV.1.4.

IV.1.3.3 Effet du vieillissement sur les propriétés diélectriques sous fort champ

Durant toute la durée du vieillissement, le paramètre d'échelle de la tension de rupture V_{Bra} montre une dégradation continue jusqu'à la dégradation finale (par court-circuit), comme illustrée sur la Figure IV.14. Une forte diminution est observée durant les premières 1000 heures de vieillissement pour tous les films, suivie par une décroissance plus faible durant le reste de la période du vieillissement.

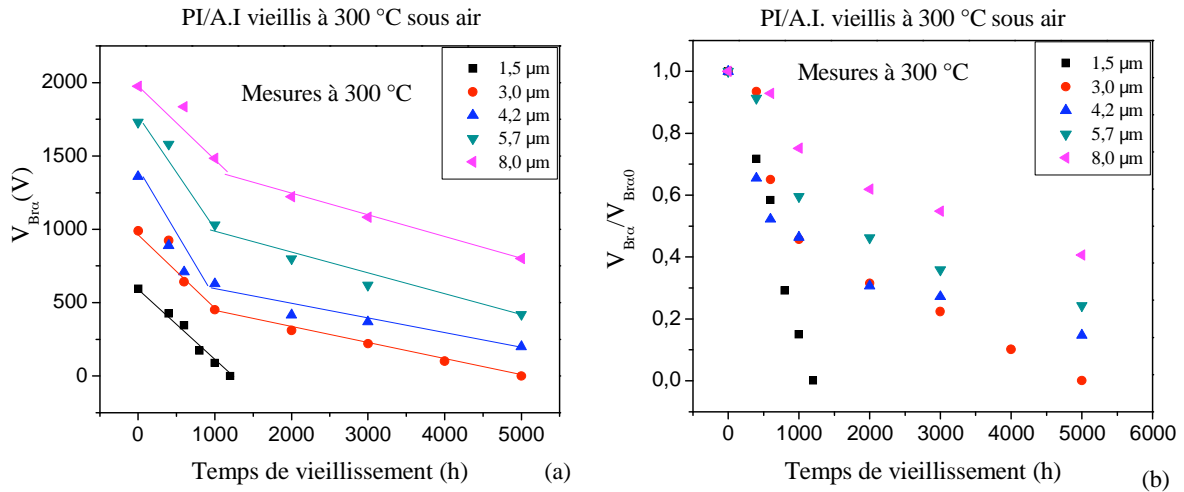


Figure IV.14 : Variation de la tension de rupture mesurée à 300 °C non normalisée (a) et normalisée (b) pour différents temps de vieillissement à 300 °C sous air et pour différentes épaisseurs de PI sur A.I.

Généralement et comme discuté dans l'Annexe 2, la rupture diélectrique des polyimides sous haute température est liée à une rupture de type thermique qui aura lieu lorsque la température induite par effet Joule (grâce au courant de fuite) devient supérieure aux pertes de chaleur [Hikita-80][Nagao-76]. La Figure IV.15 présente l'évolution de la densité de courant de fuite en fonction du champ appliqué. La densité de courant sous fort champ n'est pas affectée par le vieillissement jusqu'à 1000 heures pour les films de 1,5 μm déposés sur A.I. De ce fait, la diminution de champ de rupture présentée sur la Figure IV.16 (a) ne peut pas être reliée à un courant de pré-rupture qui augmente avec le vieillissement.

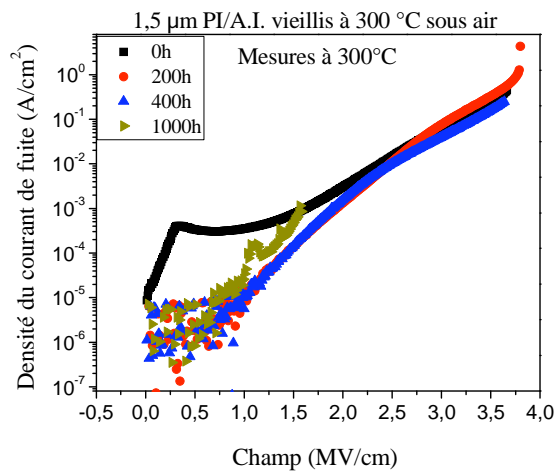


Figure IV.15 : Variation de la densité de courant de fuite pour différents champs mesurés lors des tests de rupture à 300 °C avec le vieillissement à 300 °C sous air pour les films de 1,5 μm de PI sur A.I.

Alors, nous supposons que la dégradation de V_{Brc} se fait en deux étapes. La première étape de dégradation pour des temps de vieillissement relativement courts peut être reliée aux effets des cratères sur la tension de rupture ainsi qu'à la réduction en épaisseur. En effet il est bien connu que la formation des cratères et l'augmentation de la rugosité de surface induisent une intensification des champs locaux et assistent les mécanismes conduisant à la rupture au point

le plus faible sous l'électrode [Miyairi-01][Yin-08]. Une fois les cratères formés, leur effet paraît être similaire durant le reste du vieillissement et la dégradation de $V_{Br\alpha}$ est principalement reliée à la seule diminution de l'épaisseur. Cette hypothèse est appuyée par une quasi-invariance du champ de rupture pour les temps supérieurs à 1000 heures, comme le montre la Figure IV.16 (a) (sauf pour les films les plus minces). Après 5000 heures de vieillissement, les deux films d'épaisseurs 1,5 μm et 3 μm sont complètement court-circuités et une diminution de 87%, 75% et 60% par rapport aux valeurs de la tension de rupture initiale est observée pour les épaisseurs 4,2, 5,7 et 8 μm respectivement. Cette variation pour les différentes épaisseurs peut s'expliquer en supposant que les films les plus minces seront les plus sensibles à la dégradation surfacique du fait du rapport de l'épaisseur des couches surfaciques dégradées (constante pour toutes les épaisseurs) sur l'épaisseur totale testée.

La variation du paramètre de forme β pour les différentes épaisseurs et les différents temps de vieillissement est montrée sur la Figure IV.16 (b). Pour toutes les épaisseurs, ce paramètre montre une diminution (donc des résultats plus dispersés) durant les premières 1000 heures puis une augmentation avec le reste du temps de vieillissement. Cela peut être relié aussi à la formation de cratères, l'évolution de leur taille et de leur densité. En effet, durant la première période de vieillissement la densité des cratères, leur taille et leur homogénéité évoluent, ce qui peut induire une forte dispersion des résultats selon la surface sous les électrodes. Lors de longues périodes de vieillissement, les cratères deviennent de plus en plus denses et par suite un état de surface plus reproductible sous les électrodes (de diamètre 0,6 mm) sera testé conduisant à une dispersion plus faible des résultats.

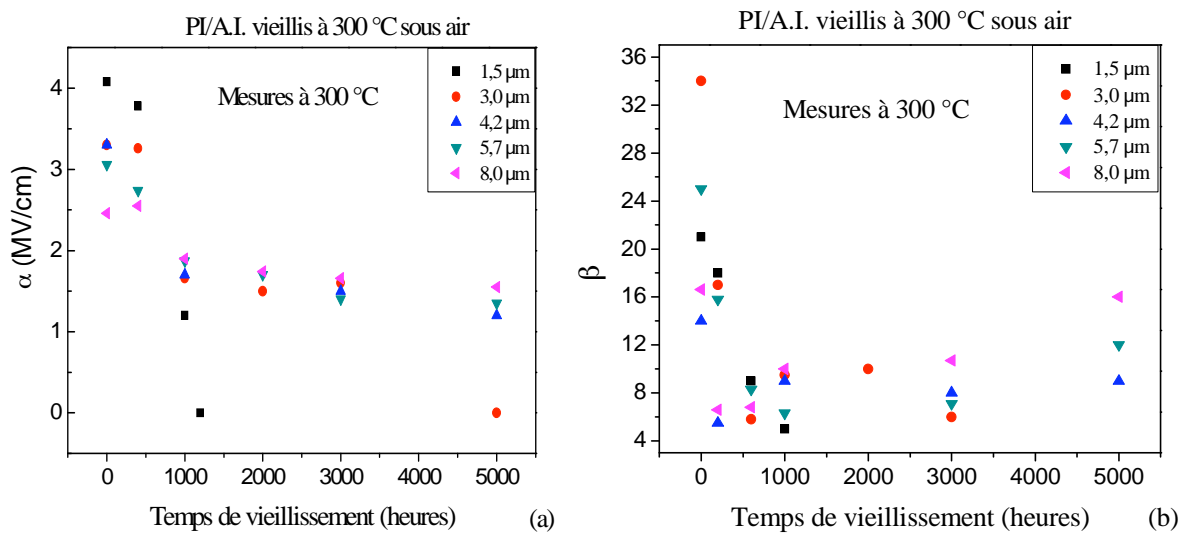


Figure IV.16 : Variation des paramètres α (a) et β (b) pour différents temps de vieillissement sous air à 300 °C et pour différentes épaisseurs de PI sur A.I.

IV.1.4 Influence du substrat et de l'atmosphère sur la dégradation du polyimide

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une comparaison du vieillissement du polyimide lorsqu'il est déposé sur acier inoxydable (A.I.) et vieilli sous air, déposé sur Si et vieilli sous air, et déposé sur A.I. et vieilli sous N₂ pour l'épaisseur la plus critique (film le plus mince). Dans la suite, ces trois conditions se réfèrent aux abréviations C1, C2 et C3 respectivement. Les pertes en épaisseur dans ces différentes conditions sont illustrées sur la Figure IV.17.

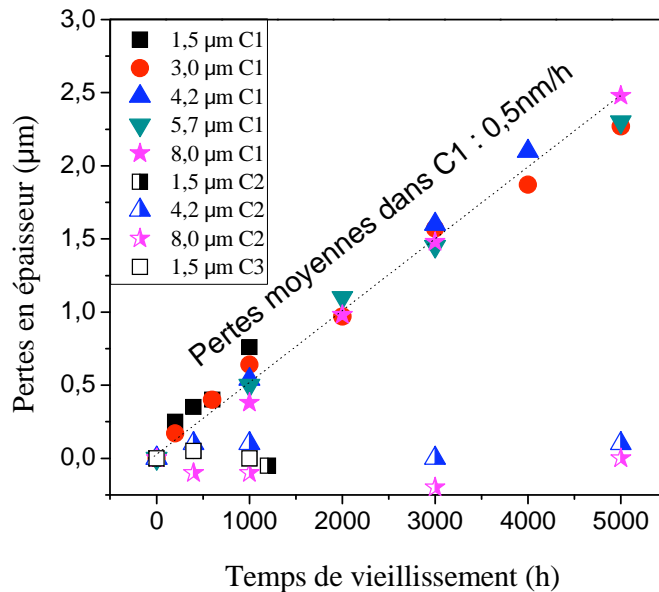


Figure IV.17 : Variation des pertes en épaisseur lors du vieillissement à 300 °C dans différentes conditions.

Comme déjà développé, les pertes en épaisseur pour les films 'C1' ne dépendent pas de l'épaisseur initiale et évolue en moyenne avec un taux de 0,5 nm/h. Par contre, pour les films 'C2' et 'C3', les pertes restent très négligeables tout au long du vieillissement. La stabilité de l'épaisseur et de l'état de surface dans 'C3' (contrairement à 'C1'), nous assure de plus que la dégradation est liée à la réaction thermo-oxydative induite par la présence d'oxygène dans l'air.

En plus des pertes en épaisseur, l'état de surface se dégrade fortement pour 'C1', avec une forte augmentation de la rugosité de surface et la formation de cratères. Par contre, la surface reste « propre » dans les deux autres cas. Comme déjà observé par différents auteurs, ces cratères vont renforcer les chemins de diffusion de l'oxygène vers des niveaux de plus en plus profonds dans le volume du matériau [Tsotsis-98][Bowles-93]. De plus, l'effet du substrat sur la dégradation sous air (différence entre 'C1' et 'C2') peut être expliqué par les contraintes résiduelles lors du recuit du polyimide et/ou par les contraintes mécaniques induites par la différence de CTE entre le substrat et le polyimide pouvant contribuer à la dégradation par différents mécanismes, autre que la diffusion de l'oxygène dans le volume du matériau, comme l'accélération de la réaction chimique et le changement des énergies d'activation. Un

effet d'accélération de la réaction thermo-oxydative lors de l'application d'une contrainte mécanique externe sur des échantillons épais de polyimide a ainsi été observé par Kwon *et al.* [Kwon-08]. Par suite, un taux de dégradation dépendant du substrat peut être compréhensible. La durée de vie du matériau sera aussi dépendante du substrat.

Afin de confirmer la nature de l'effet du substrat, une étude de la déformation à la surface du polyimide a été réalisée pour des films de 4,2 μm déposés sur Si et sur A.I., à l'instant « t_0 ». Le principe de la mesure est basé sur un microscope optique auquel est couplé un appareil photographique permettant d'observer la surface en temps réel en augmentant la température appliquée. En suivant la variation de la position des défauts de la surface filmée, à l'aide d'un logiciel adapté, la déformation de la surface peut être calculée. La pente de la déformation permet d'obtenir le CTE à la surface du polyimide. Des CTE de 10,6 ppm/°C et 3,1 ppm/°C sont obtenus pour les films déposés sur acier inoxydable et sur silicium respectivement. Le premier représente un CTE intermédiaire entre le polyimide et l'acier inoxydable, et le second correspond à celui indiqué par les fiches techniques du polyimide et pratiquement identique à celui du silicium.

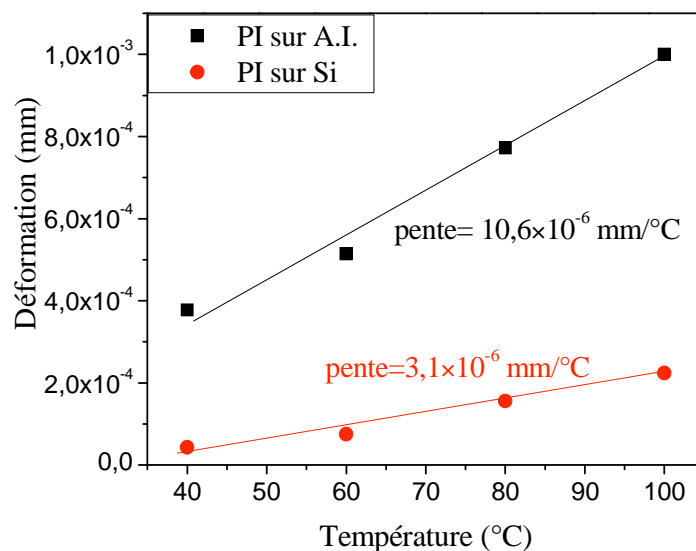


Figure IV.18 : Effet du substrat sur la déformation à la surface du polyimide pour une gamme de température entre 40 °C et 100 °C.

La variation de la tension de rupture normalisée par rapport aux valeurs à « t_0 » dans les différentes conditions est présentée sur la Figure IV.19. Comme pour l'épaisseur, la tension de rupture reste quasiment stable pour les films de polyimide dans 'C2' et 'C3'. En effet, pour les films de 1,5 μm dans 'C1', la tension de rupture diminue de plus que 80% de la valeur initiale après 1000 heures de vieillissement alors qu'elle diminue d'une valeur inférieure à 10% dans les deux autres cas.

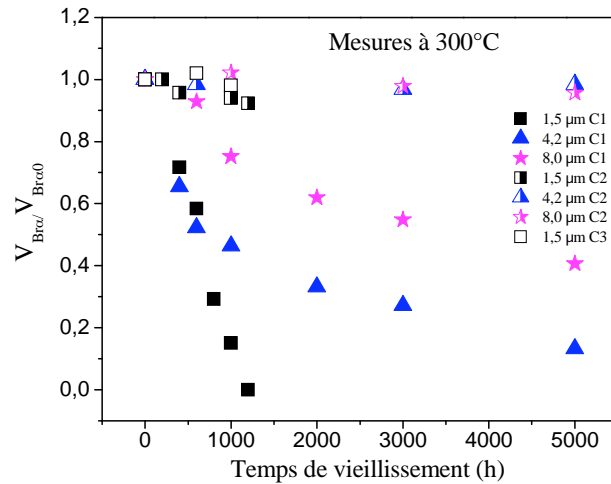


Figure IV.19 : Variation de la tension de rupture normalisée mesurée à 300 °C dans différentes conditions.

IV.1.5 Proposition du mécanisme de dégradation

Les données expérimentales obtenues nous permettent de postuler que l'attaque thermo-oxydative qui dégrade le polyimide déposé sur un substrat métallique se fait selon le mécanisme présenté sur la Figure IV.20. La cause de l'annotation « Polyimide amélioré » est développée dans le Paragraphe IV.1.6.

Une réaction initiale entre le polyimide et l'oxygène présent dans l'air sous l'effet de la haute température induit des changements chimiques au niveau d'une couche superficielle, qui conduisent à la formation de produits volatiles et causent des micro-fissures [Tsotsis-99], et qui sont assistés par les contraintes thermomécaniques induites par le substrat. Une zone réactive sera formée avec des taux de pertes de la surface identiques aux taux de formation de la zone réactive dans le volume du polyimide. Ainsi l'épaisseur de la zone réactive reste constante. Evidemment, la surface oxydée va former une barrière pour une diffusion plus profonde de l'oxygène. Cependant, la volatilisation ainsi que les fissures formées vont permettre à l'oxygène de pénétrer plus profondément dans le volume du matériau. Simultanément, pour de longues durées de vieillissement, les pertes en épaisseurs seront constantes indépendamment de l'épaisseur initiale. En augmentant la température de vieillissement les réactions chimiques ainsi que la diffusion de l'oxygène vont être accélérées avec une probable augmentation de la zone réactive, conduisant à l'activation thermique des pertes en épaisseur. Un mécanisme de dégradation semblable a été proposé par Meador *et al.* pour des polyimides épais (2 mm) utilisés dans des applications aéronautiques [Meador-96].

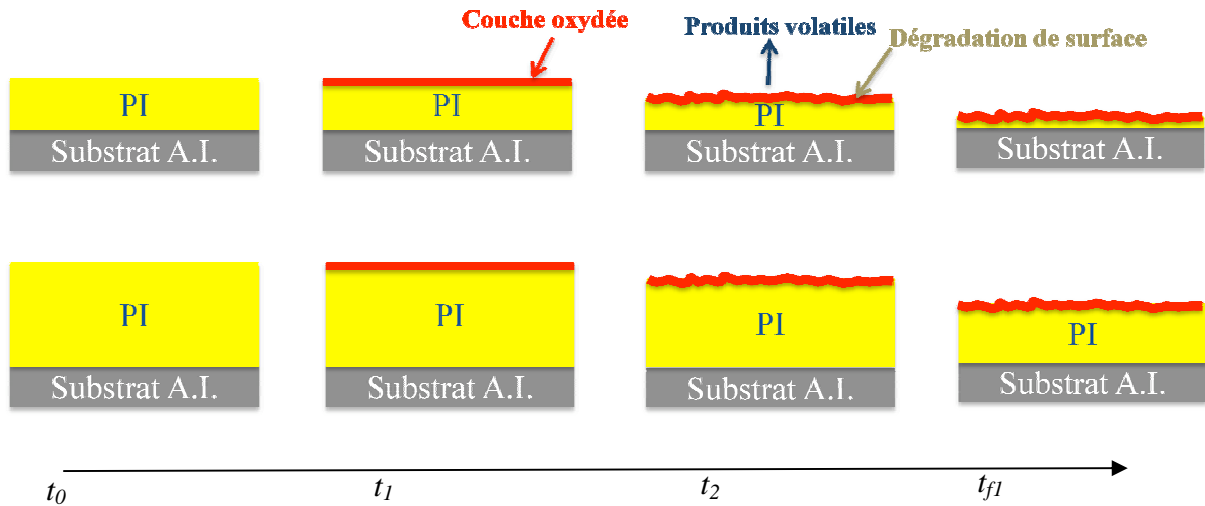


Figure IV.20 : Schématisation du mécanisme de dégradation proposé pour deux épaisseurs de polyimide déposé sur acier inoxydable. t_{f1} réfère à la dégradation complète du film le plus mince et $t_0 < t_1 < t_2 < t_{f1}$.

IV.1.6 Effet du vieillissement à 300 °C sur les propriétés diélectriques sous faible champ

IV.1.6.1 Variations des propriétés diélectriques sous faible champ du PI sur A.I. vieillis sous N_2

Une légère diminution des valeurs de la conductivité DC observée par le plateau de la conductivité AC, σ_{AC} , présentée sur la Figure IV.21 est obtenue lors du vieillissement des films de 1,5 μm déposés sur acier inoxydable lors du vieillissement à 300 °C sous gaz inerte (N_2). Ces résultats, presque stables, sont cohérents avec l'observation de l'invariance des différentes propriétés observées dans le Paragraphe IV.1.1.

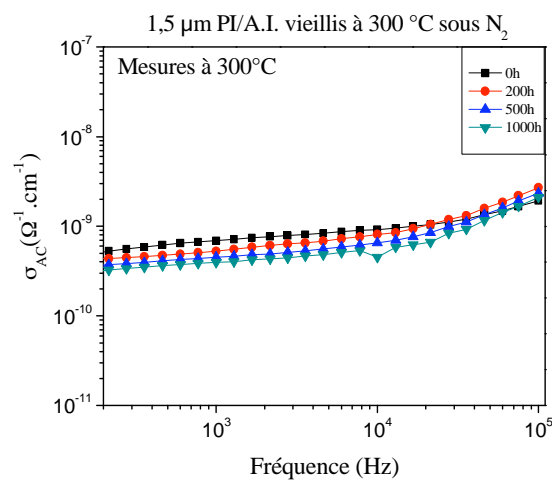


Figure IV.21 : Variation de la conductivité AC σ_{AC} mesurée à 300 °C en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement à 300 °C sous N_2 pour des films de PI de 1,5 μm d'épaisseur déposés sur A.I.

IV.1.6.2 Variations des propriétés diélectriques sous faible champ du PI sur silicium vieilli sous air

L'effet du vieillissement à 300 °C sous air sur les propriétés électriques sous faible champ a été étudié à l'aide du pont d'impédance permettant de suivre l'évolution de la permittivité relative, du facteur de pertes, et de la conductivité AC dans une gamme de fréquence entre 100 et 10⁵ Hz, et pour des températures bien définies. Notons que les comportements diélectriques au cours du vieillissement sont semblables quelle que soit l'épaisseur initiale des films. Les résultats, présentés sur la Figure IV.22, montrent, pour le vieillissement des films de 4,2 µm, une diminution de la permittivité relative ϵ' et du facteur de pertes $\text{Tan}(\delta)$ pour les faibles fréquences dès les 400 premières heures de vieillissement, suivie d'une stabilisation pour des périodes allant jusqu'à 5000 heures de vieillissement.

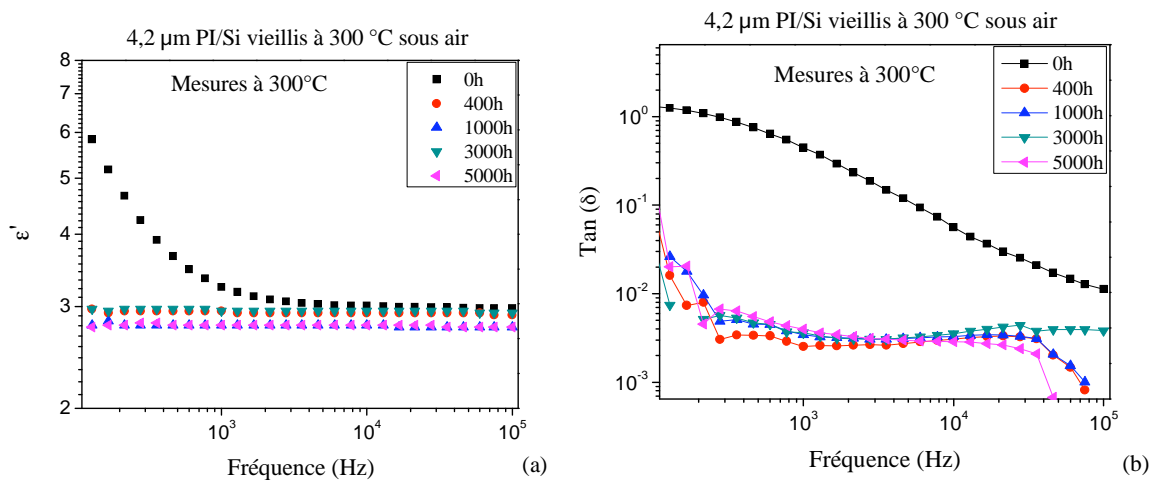


Figure IV.22 : Variation de la permittivité relative (ϵ') (a) et du facteur de pertes ($\text{Tan}(\delta)$) (b) avec le temps de vieillissement à 300 °C sous air pour des films d'épaisseur 4,2 µm déposés sur Si.

Par conséquent, cette évolution des propriétés est constatée sur la conductivité AC surtout aux faibles fréquences où une grande amélioration est observée comme le montre la Figure IV.23, et contrairement au vieillissement sous N₂. En effet, les valeurs à 200 Hz par exemple, diminuent de $7 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à environ $2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ après 400 heures, et se stabilisent à ce niveau pour le reste de la durée de vieillissement. De plus, le plateau de la conductivité AC donnant la valeur de la conductivité DC n'apparaît plus clairement pour les échantillons vieillis, nécessitant des mesures à des fréquences de plus en plus faibles afin de pouvoir déduire clairement la conductivité DC.

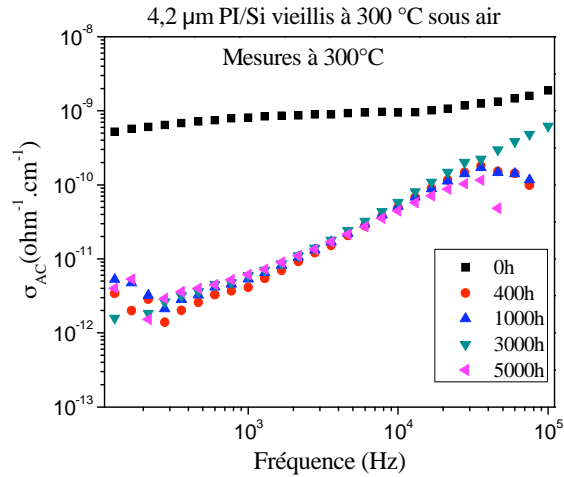


Figure IV.23 : Variation de la conductivité AC en fonction de la fréquence des films de PI de 4,2 µm déposés sur Si durant le vieillissement à 300 °C sous air.

Afin de mieux observer la variation des propriétés pour des fréquences plus faibles ainsi que la conductivité DC dans une gamme de température plus large, un test de comparaison a été fait au spectromètre diélectrique large bande (Novocontrol) pour un échantillon non vieilli et un autre vieilli pendant 1000 heures à 300 °C sous air. Ainsi la réponse diélectrique du film mince (4,2 µm) de BPDA-PDA déposé sur un substrat de silicium fortement dopé (Si n^{++}) en fonction de la fréquence pour différentes isothermes allant de 200 °C à 400 °C, mesurée sous N_2 , est illustrée sur la Figure IV.24.

Les conductivités AC des films vieilli et non vieilli montrent aussi une amélioration de deux décades environ dans toute la gamme de températures. Pour le film vieilli et pour des températures inférieures à 260 °C, le plateau n'est plus observé et par suite la déduction de la conductivité DC devient difficile. Par contre ce plateau est observé à 200 °C au dessous d'une fréquence de 30 Hz avant le vieillissement. Les valeurs de la conductivité DC σ_{DC} extraites à partir de la conductivité AC à 0,1 Hz des films vieilli et non vieilli pour les températures entre 200 °C et 400 °C sont illustrées par la Figure IV.25. Elles montrent une amélioration de deux décades environ pour toute la gamme de température. Une discussion quant à l'origine de ces améliorations ainsi que l'effet du vieillissement sur les propriétés électriques intrinsèques du polyimide seront développés dans le Paragraphe IV.1.6.3.

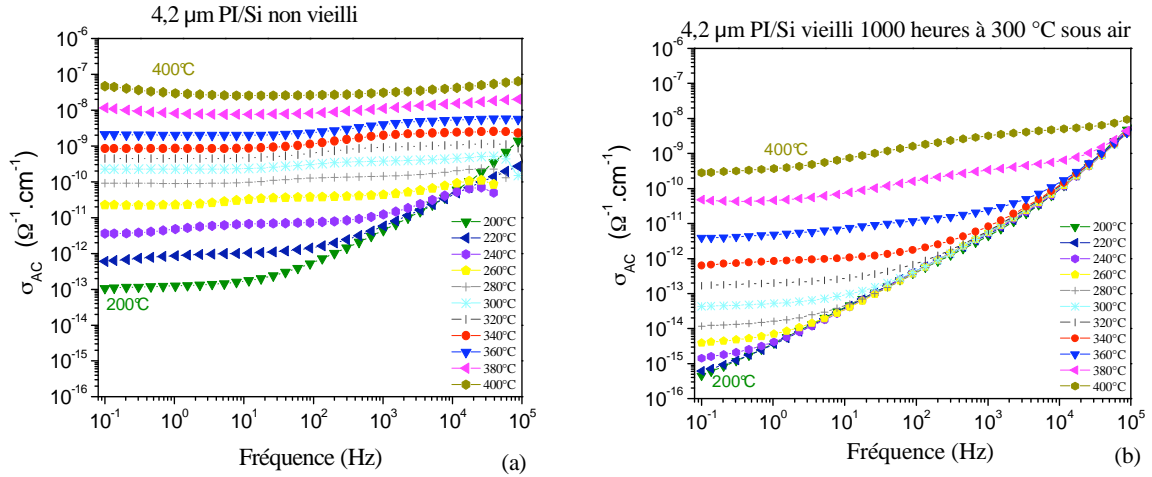


Figure IV.24 : Variations des valeurs de σ_{AC} en fonction de la fréquence pour deux films de 4,2 μm déposés sur Si non vieilli (a) et vieilli 1000 heures sous air (b).

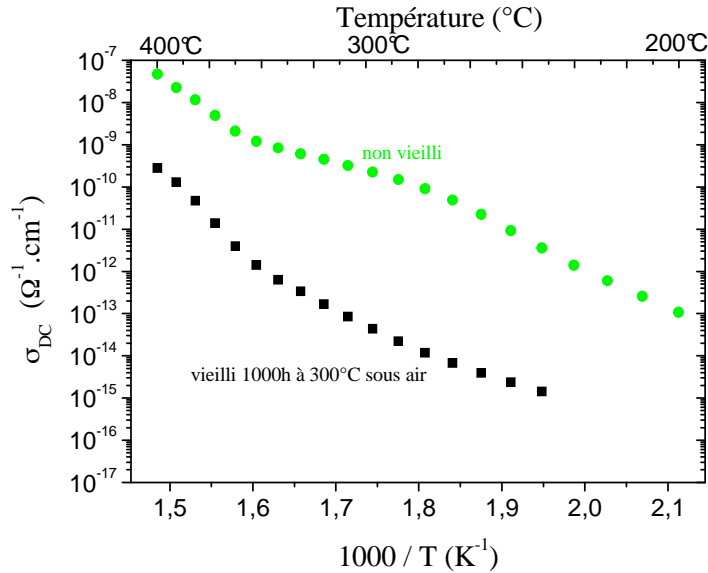


Figure IV.25 : Variation de la conductivité DC σ_{DC} (extraite de σ_{AC} à 0,1 Hz) avec la température pour deux films de 4,2 μm déposés sur Si, non vieilli et vieilli 1000 heures sous air.

IV.1.6.3 Variations des propriétés diélectriques sous faible champ du PI sur A.I. vieilli sous air

Les Figure IV.26 (a) et (b) montrent respectivement la variation de la permittivité relative et du facteur de pertes en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement pour les films d'épaisseur 1,5 μm . Les valeurs du facteur de pertes diminuent de plus d'une décade aux faibles fréquences reflétant une amélioration des propriétés électriques du matériau durant les premières heures du vieillissement. De même, pour la permittivité relative à basse fréquence, où la polarisation aux électrodes joue un rôle prépondérant à « t_0 ». Une stabilisation après le vieillissement de ϵ' pour toutes les fréquences testées est observée durant le vieillissement. Cette amélioration est comparable à celle observée lorsque le polyimide est

déposé sur Si et vieilli sous air. Après 1200 heures, le film est complètement court-circuité montrant une dégradation complète du film, comme observé lors de l'étude sous fort champ.

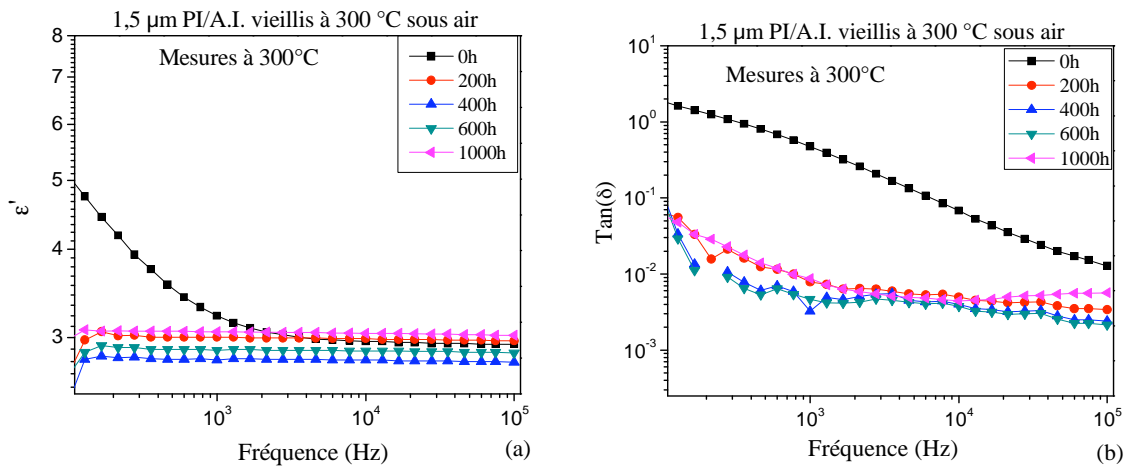


Figure IV.26 : Variation de ϵ' (a) et $\text{Tan}(\delta)$ (b) avec le vieillissement jusqu'à 1000 heures à 300 °C sous air des films d'épaisseur 1,5 μm déposés sur de A.I.

La conductivité DC extraite de la conductivité AC aux faibles fréquences (200 Hz dans ce cas) montre aussi une amélioration après 200 heures de vieillissement suivi d'une quasi stabilisation jusqu'à la dernière mesure faite après 1000 heures dans toute la gamme des hautes températures entre 275 °C à 350 °C (Figure IV.27).

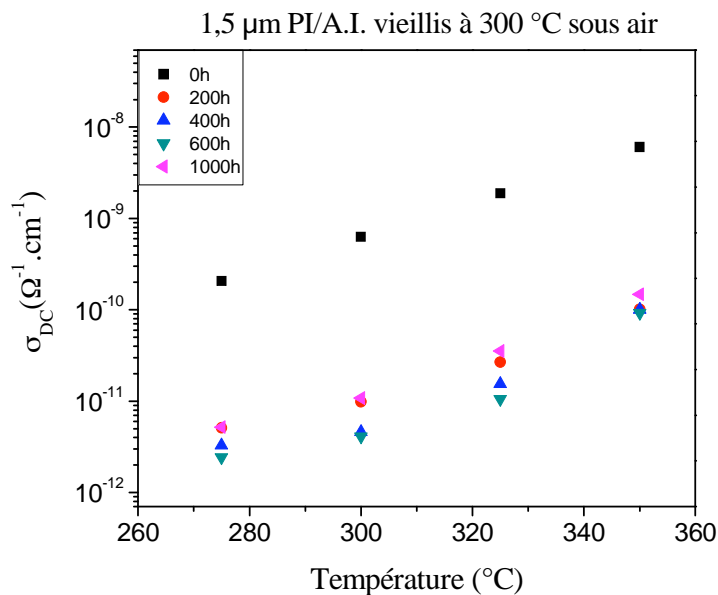


Figure IV.27 : Variation de la conductivité DC extraite de la conductivité AC à 200 Hz avec la température et pour différents temps de vieillissement à 300 °C sous air des films de 1,5 μm déposés sur de A.I.

La Figure IV.28 présente la variation de la conductivité DC dérivée de la conduction AC à une fréquence de 200 Hz pour différents temps de vieillissement et différentes épaisseurs. Les meilleures valeurs des films les plus minces ont été discutées dans le Paragraphe III.3.2.3.

Pour toutes les épaisseurs, une amélioration durant les premières 200 heures de vieillissement de toutes les propriétés diélectriques testées (facteur de pertes, permittivité, conductivité), est suivie par une quasi stabilisation jusqu'à la dernière mesure faite avant la dégradation complète du film (1000 heures pour les films de 1,5 μm). La conductivité DC passe d'une valeur de l'ordre de $10^{-9} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $2 \times 10^{-11} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les différents films durant le vieillissement.

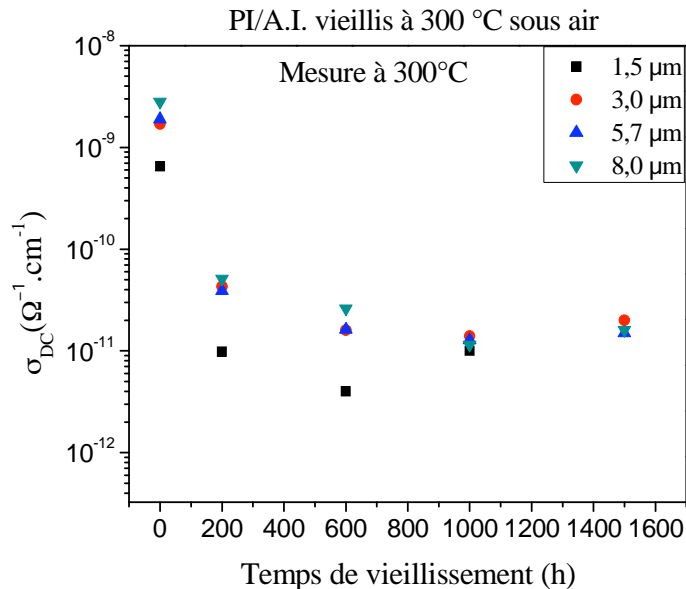


Figure IV.28 : Variation de la conductivité DC mesurée à 300 °C pour différentes épaisseurs de PI sur A.I. avec le vieillissement à 300 °C sous air.

Cette amélioration des propriétés diélectriques observée par spectroscopie diélectrique est aussi observée aussi pour les courants transitoires mesurés sous champ DC comme montré sur la Figure IV.29. En effet, les courants transitoires sous un champ relativement faible de 100 kV/cm, ont été mesurés sur des films ayant une épaisseur de 4,2 μm , durant le vieillissement. A « t_0 », un comportement particulier est observé avec une légère augmentation du courant au cours du temps. Ce comportement est relié aux charges d'espace en cours de formation qui se piègent aux interfaces entre le matériau et les électrodes bloquantes, et qui affectent le courant de conduction dans le diélectrique. Un comportement similaire a été observé par Neuhaus *et al.* [Neuhaus-88] sur des films de BTDA-MPDA/ODA et par Diahham *et al.* [Diahham-11b] sur le BPDA-PDA à températures élevées. A cause de ce comportement, il devient difficile d'estimer les courants d'absorption et de conduction dans le matériau mais nous allons considérer dans la suite les valeurs de courant après 300 secondes de polarisation comme étant les courants de conduction. Après le vieillissement, une amélioration des courants de conduction de plus d'une décade (les valeurs de courant varient entre 10^{-8} A à « t_0 » et une valeur moyenne de l'ordre de 3×10^{-10} A pour les échantillons vieillis entre 200 et 1500 heures) est observée et reste stable avec le vieillissement. De plus, une disparition du comportement relié aux charges piégées dans le diélectrique est observée dès les premiers temps de vieillissement. Cela indique une plus grande difficulté à l'accumulation de charges

aux électrodes modifiant le courant. Les courbes de courant de polarisation peuvent alors être observées comme attendu normalement dans les matériaux diélectriques [Segui-D 2 301].

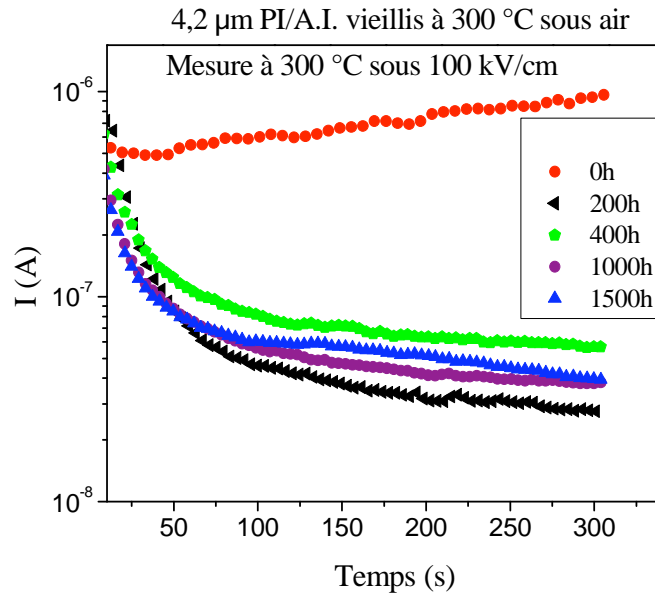


Figure IV.29 : Mesures des courants transitoires à 300 °C pour différents temps de vieillissement à 300 °C sous air sur des films polyimide d'épaisseur 4,2 µm déposés sur A.I.

IV.1.6.4 Variation des paramètres diélectriques intrinsèques lors du vieillissement sous air du PI sur A.I.

L'amélioration de la conductivité, du facteur de pertes et de la permittivité relative à basses fréquences durant le vieillissement sous air peut s'expliquer par différentes hypothèses comme l'augmentation de la densité et/ou de l'énergie des pièges et la diminution de la densité et/ou de la mobilité des espèces contribuant à la conduction (ions H⁺ par exemple). Dans le but de faire une étude plus détaillée sur la variation des paramètres diélectriques intrinsèques avec le vieillissement, des tests de spectroscopie diélectrique présentés dans cette partie ont été faits au Novocontrol sous gaz inerte dans une gamme de fréquence allant de 0,1 Hz à 1 MHz pour un film non vieilli et un film mince vieilli 200 heures sous air.

Aux faibles fréquences et hautes températures, la réponse diélectrique est dominée par le transport de charges dans le volume du matériau. Cette contribution reflète des quantités physiques moléculaires (comme le temps de sauts et le nombre effectif de porteurs de charge) et est décrite par des modèles récents pour le transport de charges dans les systèmes désordonnés [Dyre-00][Kremer-03]. Pour des fréquences plus faibles et températures plus élevées, les changements mesurés sont reliés aux effets de polarisation aux électrodes. Sur la Figure IV.30 la forte augmentation de ϵ' pour les fréquences inférieures à 100 Hz pour les films non vieillis, comme celle observée dans le cas du polyimide déposé sur du Si, représente la signature électrique de la polarisation aux électrodes EP [Diaham-07a]. Lorsque les films ont été vieillis les fréquences correspondantes à l'augmentation de ϵ' se décalent vers des

valeurs plus basses, montrant une variation des propriétés électriques du matériau au cours de son vieillissement. En effet, il devient plus difficile aux charges de se déplacer et de se relaxer dans le volume du polyimide, et par suite une énergie plus grande est nécessaire pour observer le phénomène de polarisation aux électrodes. De même, une amélioration au niveau des pertes diélectriques ϵ'' est observée et illustrée sur la Figure IV.30.

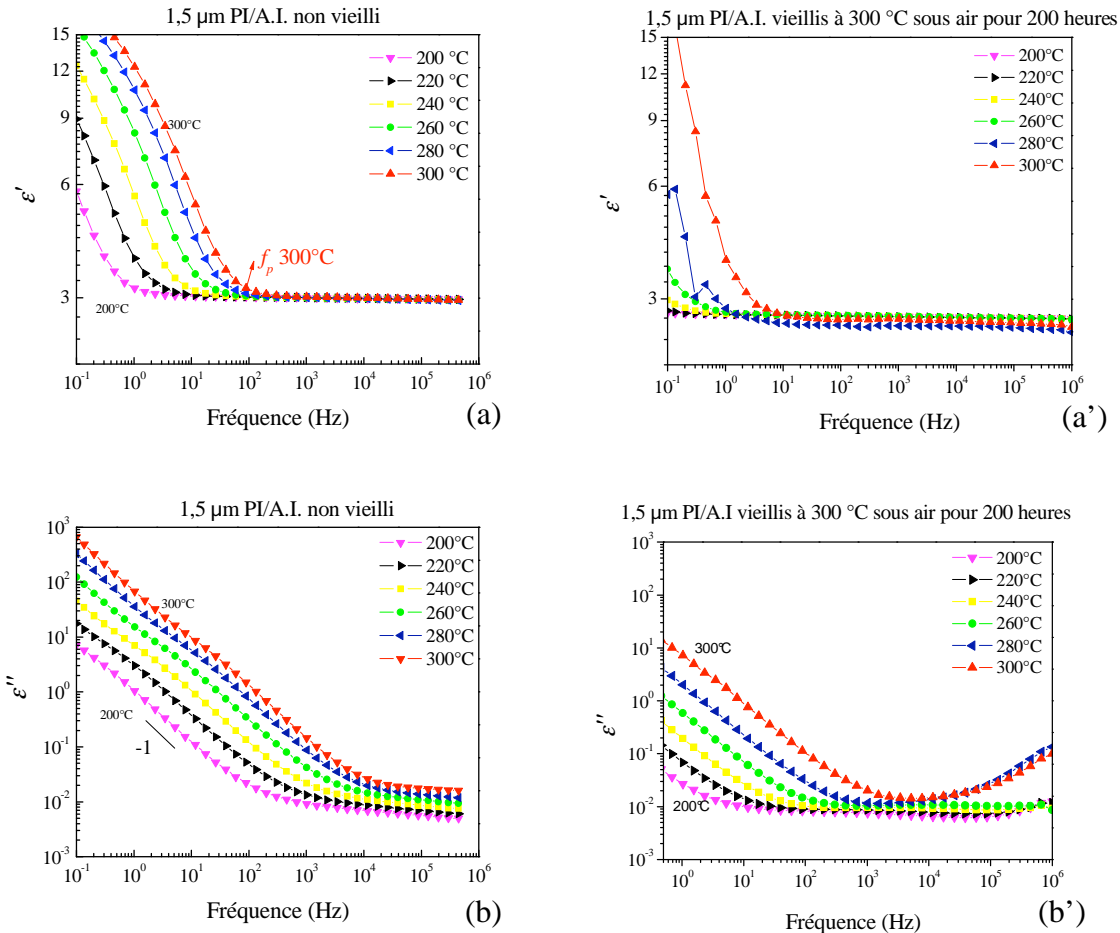


Figure IV.30 : spectres diélectriques de ϵ' et ϵ'' pour des films de 1,5 μm de PI sur A.I. non vieilli (a,b) et vieilli (a',b').

La polarisation aux électrodes affecte les valeurs de la conductivité DC comme présenté par la Figure IV.31, et conduit à des valeurs sous estimées de la conductivité DC à 0,1 Hz. Donc, il serait plus approprié de prendre les valeurs de la conductivité DC pour des fréquences supérieures à celles de f_p (f_p est la fréquence correspondante d'augmentation de ϵ' de 10% de sa valeur à 10^6 Hz). Un décalage continu de la région du quasi plateau de la conductivité AC vers des fréquences plus élevées lorsque la température augmente est observé. Ces changements sont reliés aux phénomènes de conduction activés thermiquement et partiellement masqués par le phénomène de polarisation aux électrodes pour les fréquences inférieures à f_p . La conductivité purement DC est associée à une indépendance des valeurs de la conductivité AC en fonction de la fréquence, relié à un comportement ohmique. Les valeurs de la conductivité AC des films vieillis et non vieillis sont représentées par la Figure IV.31 (a) et (b) respectivement. Nous pouvons remarquer que, comme pour les solides désordonnés, le

polyimide présente des tendances de la conductivité AC qui ont été déjà décrites dans le Paragraphe II.2.2.8. La fréquence de passage de la conductivité AC à la conductivité DC est notée f_c qui satisfait à la relation de BNN (Paragraphe II.2.2.8) et est proportionnelle à σ_{DC} . La représentation selon la relation empirique de BNN de la conductivité DC en fonction de f_c est illustrée par la Figure IV.32 (b) montrant un bon accord, vu la linéarité de la courbe pour les films vieilli et non vieilli.

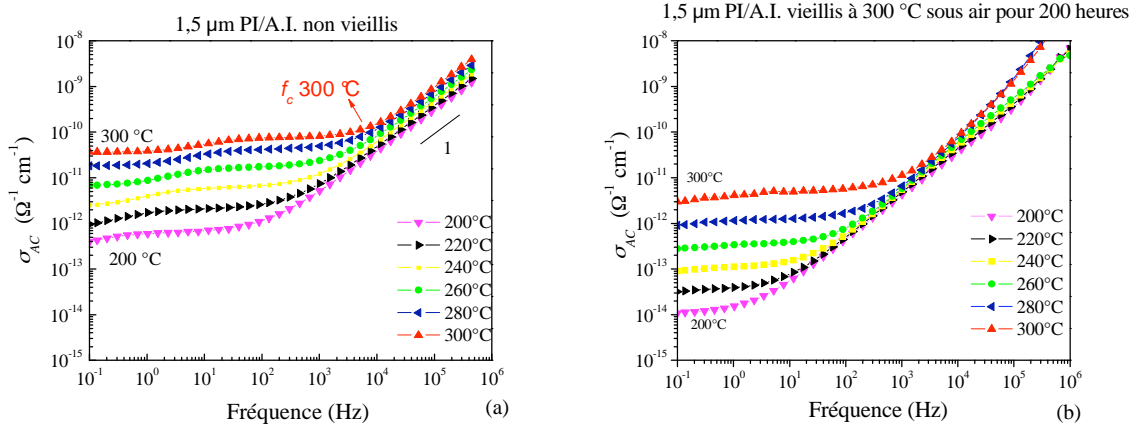


Figure IV.31 : Variation de σ_{AC} pour les films de 1,5 μm de PI sur A.I. non vieilli (a) et vieilli (b)

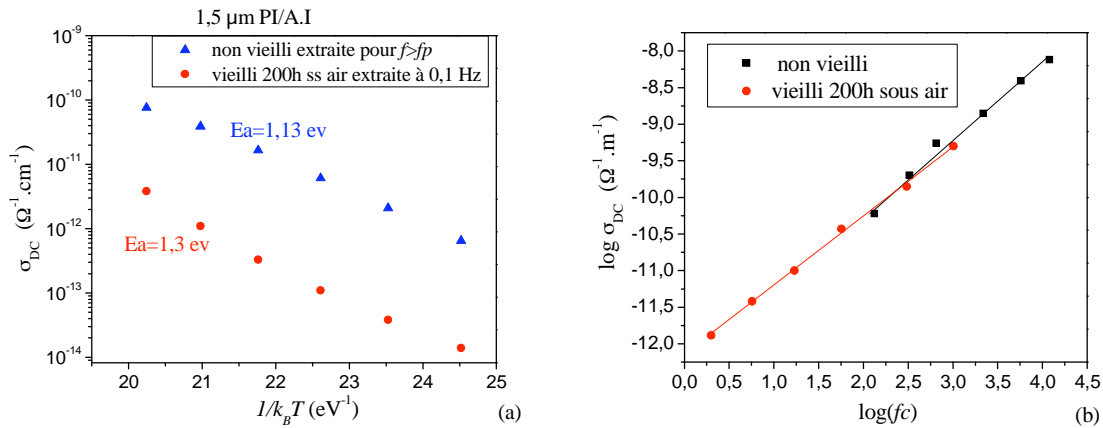


Figure IV.32 : Variation de la conductivité DC pour les films de 1,5 μm de PI sur A.I. non vieillis et vieillis 200 heures sous air (a) et représentation selon la relation de BNN correspondantes pour les deux films (b).

L'équation d'Einstein-Smoluchowski est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_0 = nq\mu = nq \frac{qD}{k_B T} = \frac{nq^2}{k_B T} \frac{\lambda^2}{2\tau_h} \quad (\text{IV.1})$$

n est la densité effective des ions, λ représente la distance de saut, et τ_h le temps de saut. En supposant τ_h proportionnel à τ_c l'équation revient à celle de BNN.

Afin de pouvoir appliquer cette équation, les valeurs de distance de saut ionique λ doivent être extraites. Ces valeurs peuvent être déduites de la pente de la droite dans la représentation de $\ln I$ en fonction de E lors de la conduction ionique comme développé dans l'Annexe 3 qui permet aussi de mettre en évidence la présence du mécanisme de conduction ionique.

La variation des valeurs de courant de conduction DC mesurée sous différents champs DC allant de 50 à 800 kV/cm à 300 °C est illustrée par la Figure IV.33. Elle permet de déduire une augmentation des valeurs de la distance de saut de 32 Å à 68 Å avec le vieillissement. Les énergies d'activation de σ_{DC} extraites de la Figure IV.32 (b) varient de 1,13 eV pour le film non vieilli à 1,3 eV pour le film vieilli.

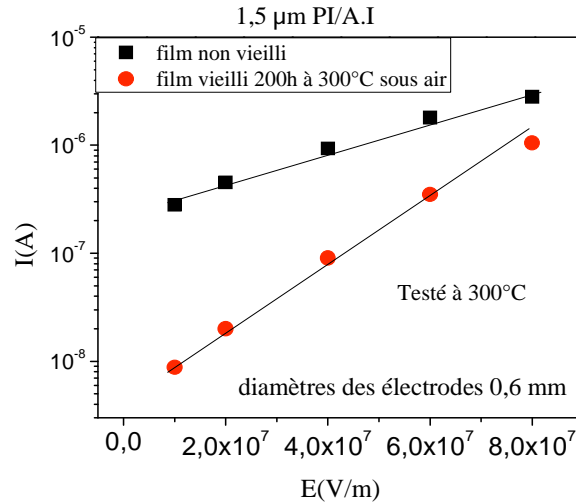


Figure IV.33 : Variation du courant de conduction mesuré à 300 °C en fonction du champ appliqué pour les films de 1,5 µm de PI sur A.I. non vieilli et vieilli 200 heures à 300 °C sous air.

En considérant la distance de saut ionique calculé à 300 °C et en faisant l'hypothèse que $\tau_h = \tau_c$ [Sangaro-08], la mobilité des porteurs de charge et leur densité peuvent être calculées en se basant sur l'équation d'Einstein-Smoluchowski. Elles prennent les valeurs de $4,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et 10^{13} cm^{-3} respectivement pour le film non vieilli et les valeurs de $1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et $1,47 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ sont obtenues pour le film vieilli 200 heures sous air à 300 °C.

Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature obtenus à plus basses températures, nous allons estimer la mobilité à 200 °C dans notre cas, en faisant l'hypothèse que la densité des porteurs ne varie pas entre 200 °C et 300 °C (se basant sur les résultats de [Sessler-86]). Alors l'énergie d'activation de la conduction serait la même que celle de la mobilité des porteurs (d'après l'équation d'Einstein-Smoluchowski). Dans ces conditions, l'équation IV.2 peut être appliquée :

$$\mu_{(200^\circ\text{C})} = \frac{\mu_{(300^\circ\text{C})} \times \exp(-E_a / k_B T_{(200^\circ\text{C})})}{\exp(-E_a / k_B T_{(300^\circ\text{C})})} \quad (\text{IV.2})$$

Ainsi, une valeur de mobilité de porteurs μ pour les films de polyimide non vieillis de $4,08 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 200 °C peut être extraite. Ce résultat est proche de la valeur obtenue par Sessler *et al.* dans le Kapton à 200 °C ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$) [Sessler-86].

Alors, la réduction de la conduction sous faible champ résultant du vieillissement est liée à la variation des différents paramètres électriques intrinsèques, dont l'énergie d'activation qui

augmente et la densité de porteurs de charge et la mobilité des porteurs qui diminuent lors du vieillissement.

Vu que la conductivité DC observée lors du vieillissement sous N_2 n'évolue pratiquement pas, le changement de tous ces paramètres électriques intrinsèques lors du vieillissement sous air est relié à la diffusion et à la réaction de l'oxygène avec le polyimide à haute température. Le phénomène le plus probable, conduisant à cette amélioration, est l'occurrence de la réticulation (i.e pontage moléculaire) pouvant avoir lieu à haute température en présence de l'oxygène [Huy-92]. Cette réticulation rigidifie la structure macromoléculaire du polyimide. Cela conduit à une amélioration des propriétés diélectriques due à la plus grande difficulté des charges et des dipôles pour se relaxer et se déplacer dans le volume du polymère [Montanari-05]. A ce stade, rien ne nous permet de dire quelle région du matériau, en surface ou en volume, est à l'origine de cette amélioration. Nous reviendrons à la nature de cette amélioration (surfactive ou volumique) dans le Chapitre 6.

IV.2 Vieillissement des films de BPDA-PDA à différentes températures

Dans le but d'observer l'activation thermique de la dégradation, une étude à différentes températures entre 250 °C et 360 °C a été réalisée. Une focalisation sur la température maximale a été faite avec un vieillissement du polyimide sur acier inoxydable sous N_2 et sur substrat Si sous air, afin de savoir si de nouveaux mécanismes interviennent. Les résultats vont permettre d'extraire des critères de fin de vie et des durées de vie pour le vieillissement du PI sur A.I. dans l'air.

IV.2.1 Vieillissement du PI sur A.I. à 360 °C sous gaz inerte

Afin de savoir si des mécanismes de dégradation thermique sont présents en plus que ceux du type thermo-oxydatif pour les températures supérieures à 300 °C, un vieillissement sous N_2 a été réalisé pour la température la plus élevée choisie pour nos essais. La durée de vieillissement maximale était de 800 heures et un suivi de différentes propriétés au cours de vieillissement a été fait pour des films de 4,2 μm de PI déposé sur A.I. La structure physico-chimique du polyimide observée par FTIR reste stable durant le vieillissement à 360 °C sous N_2 pour 800 heures, reflétant une bonne stabilité thermique de ce matériau même à 360 °C, comme le montre la Figure IV.34.

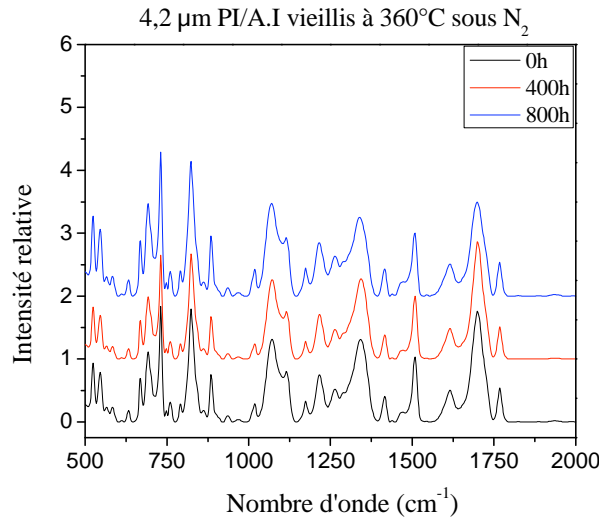


Figure IV.34 : Variation du spectre FTIR durant le vieillissement à 360 °C sous N₂ pour des films d'épaisseur 4,2 µm de PI sur A.I.

L'effet du vieillissement sous N₂ à 360 °C sur la tension de rupture mesurée à 300 °C et sur l'épaisseur est illustré par la Figure IV.35. Le champ de rupture reste pratiquement stable durant 800 heures de vieillissement. De même, la variation de l'épaisseur est très faible (<10%) après 800 heures de vieillissement sous N₂. Un suivi de l'état de surface des films a été fait lors du vieillissement sous N₂ et ce dernier reste presque stable après 400 heures de vieillissement. Les différentes valeurs de paramètres de rugosité R_a , R_q et R_t pour les films non vieillis et ceux qui ont été vieillis 400 heures sous N₂ ont été extraites des mesures au profilomètre optique et présentés en Figure IV.36.

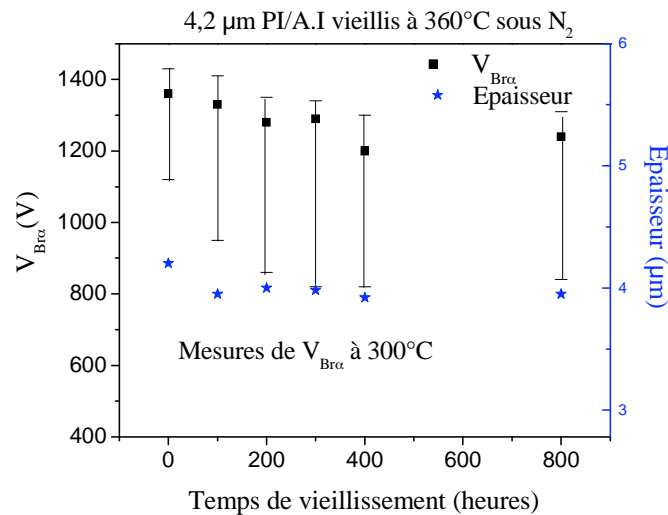


Figure IV.35 : Variation de la tension de rupture et de l'épaisseur des films d'épaisseur 4,2 µm de PI sur A.I. vieillis à 360 °C sous N₂.

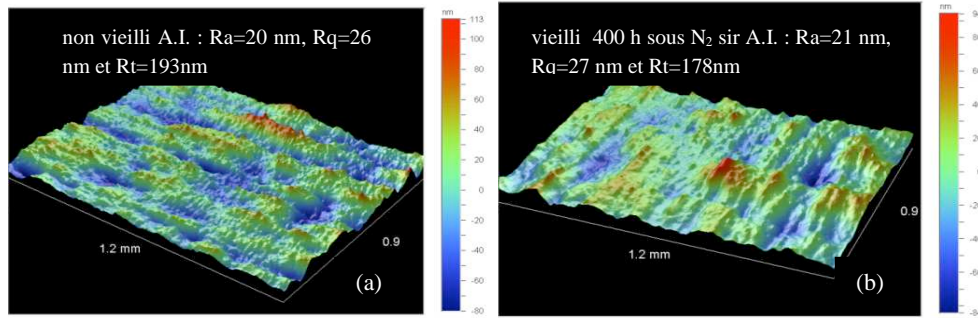


Figure IV.36 : Variation de la surface des films vue par profilomètre optique pour les films 4,2 μm de PI sur A.I. (a) non vieilli, (b) vieilli 400h sous N_2 .

Les courants transitoires ont été mesurés sous un champ DC de 100 kV/cm durant le vieillissement sous N_2 et pour différentes températures de test variant entre 250 $^\circ\text{C}$ et 350 $^\circ\text{C}$. Les résultats comparés à l'état initial du polyimide sont illustrés sur la Figure IV.37. Nous pouvons observer que la conductivité DC s'améliore légèrement lors du vieillissement sous N_2 pour la gamme de températures étudiées. Cette faible amélioration lors du vieillissement sous N_2 est probablement liée à la faible concentration d'oxygène présente lors du vieillissement. De même, les énergies d'activation sont pratiquement invariantes lors du vieillissement sous N_2 et restent proches de celle du film non vieilli indiquant que le même mécanisme contrôle la conduction après le vieillissement dans ces conditions.

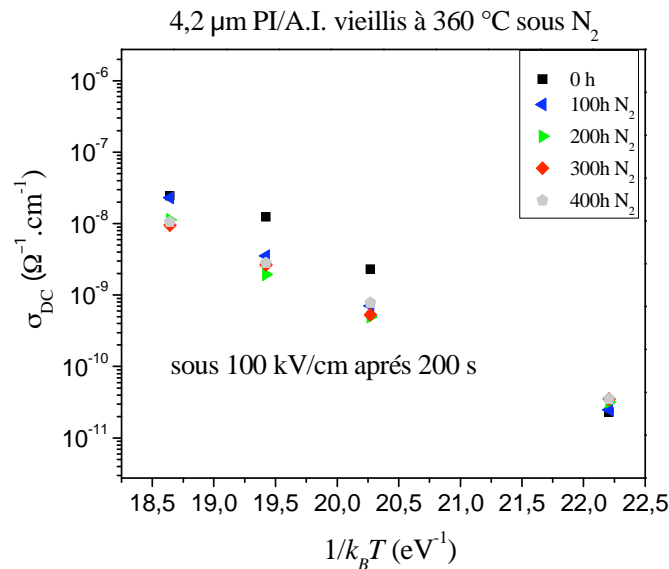


Figure IV.37 : Variation de la conductivité DC à différentes températures avec le vieillissement à 360 $^\circ\text{C}$ sous N_2 pour les films 4,2 μm de PI sur A.I.

IV.2.2 Vieillissement du PI sur silicium à 360 $^\circ\text{C}$ sous air

Afin de savoir si des mécanismes de dégradation thermo-oxydative sont activés thermiquement, l'étude des films de 4,2 μm déposés sur Si a été faite sous air à 360 $^\circ\text{C}$. La durée de vieillissement maximale était de 800 heures. Comme pour le vieillissement à 300 $^\circ\text{C}$

une amélioration des propriétés électriques sous faible champ est observée et la variation de σ_{AC} avec le vieillissement est présentée sur la Figure IV.38.

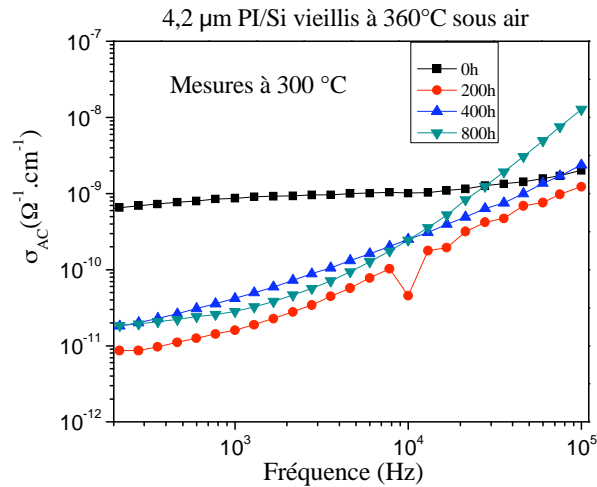


Figure IV.38 : Variation de la conductivité AC mesurée à 300 °C pour les films 4,2 μm de PI sur Si durant le vieillissement à 360 °C sous air.

L'effet du vieillissement sous air à 360 °C sur la tension de rupture V_{Brc} mesurée à 300 °C et sur l'épaisseur est illustré par la Figure IV.39. La tension de rupture montre une diminution continue durant 800 heures de vieillissement avec une perte de plus de 50% de la tension de rupture initiale. L'épaisseur du film montre une diminution linéaire avec le temps de vieillissement avec une diminution de 14 % après 800 heures de vieillissement.

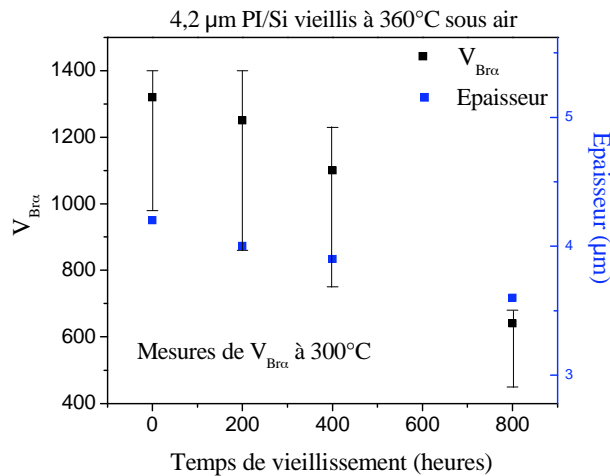


Figure IV.39 : Variation de la tension de rupture mesurée à 300 °C et de l'épaisseur des films d'épaisseur 4,2 μm de PI sur Si vieillis à 360 °C sous Air.

Un suivi de l'état de surface des films déposés sur Si a été réalisé lors du vieillissement sous air à 360 °C. Les photos du microscope optique et le profil de surface du profilomètre mécanique montrent une augmentation de la taille et de la densité des cratères comme illustré sur la Figure IV.40. La surface montre une présence de cratères de taille non homogène dont la profondeur de certains peut dépasser 1 μm après 800 heures de vieillissement sous air.

Cette dégradation de surface est à l'origine de la forte diminution (par rapport à la variation en épaisseur) de la tension de rupture comme déjà présentée dans le Paragraphe IV.1.3.3.

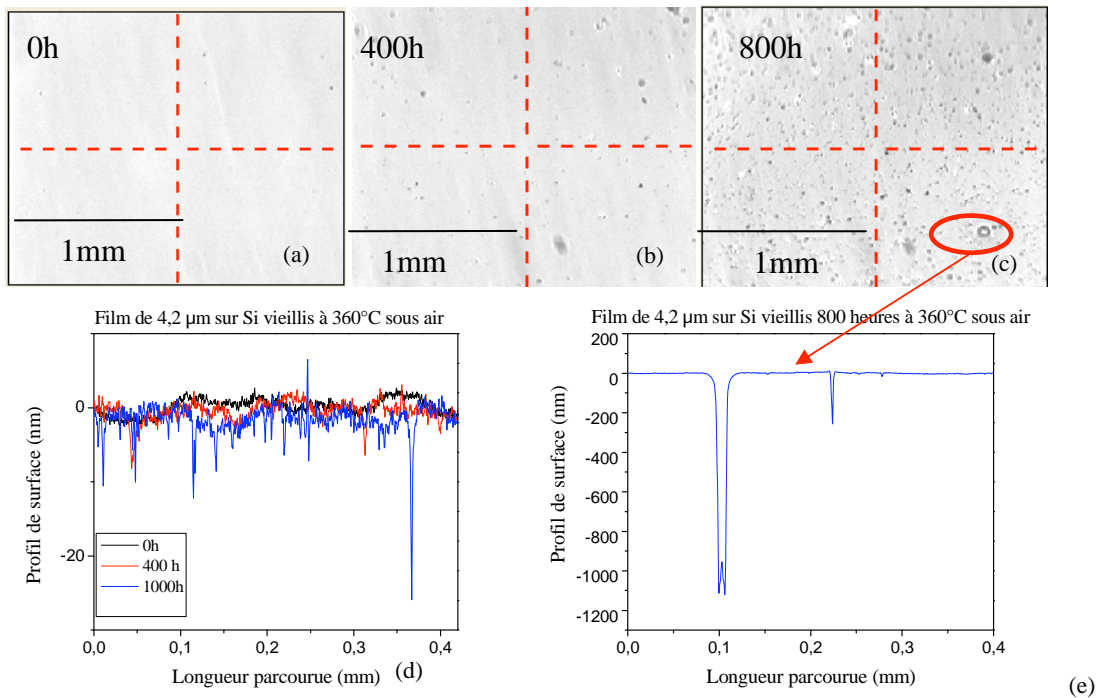


Figure IV.40 : Vue optique de la surface pour différent temps de vieillissement des films d'épaisseur 4,2 μm de PI sur Si à 360 °C sous air (a) 0 heures, (b) 400 heures, (c) 800 heures, et profil de surface dans une région à petits cratères (d) et celui d'un profond cratère (e).

Les résultats du vieillissement du polyimide à 360 °C sur Si sous air, montre une dégradation des films contrairement au vieillissement à 300 °C. Alors une utilisation des films comme couche de passivation pour de longues durées à 360 °C peut être problématique pour les films minces (4,2 μm) et une étude plus développée sur différentes épaisseurs permettra de connaître les limites pour différentes épaisseurs.

IV.2.3 Vieillissement du PI sur A.I. à différentes températures sous air

Dans la suite et pour le vieillissement à différentes températures, notons que la température maximale étudiée (360 °C), reste une température inférieure ou égale à celle de la transition vitreuse du polyimide. A cette température, trois épaisseurs différentes ont été testées allant de 1,5 μm à 8 μm dans le but de valider si le mécanisme de dégradation est semblable à celui observé à 300 °C sous air. Si c'est le cas, nous pourrions supposer qu'il en sera de même pour les températures intermédiaires entre 300 °C et 360 °C. Ainsi, nous allons dans la suite développer les résultats obtenus à différentes températures en focalisant sur la plus élevée.

L'effet du vieillissement sous air à 360 °C sur la conductivité DC, mesurée sous un champ statique de 100 kV/cm pour des températures entre 250 °C et 350 °C est présenté par la Figure IV.41. Comme pour les autres températures de vieillissement, une amélioration de la conductivité est obtenue après 100 heures de vieillissement, suivie d'une stabilisation jusqu'à 300 heures de vieillissement, qui est la dernière mesure faite avant la dégradation complète du

film d'épaisseur 4,2 μm . Ce comportement indique que le même phénomène qui induit l'amélioration à 300 °C est présent à 360 °C, et l'effet du vieillissement à la température la plus élevée n'induit pas des changements au niveau des propriétés électriques sous faible champ. Cela peut être expliqué par l'apparition des mêmes mécanismes qui seront activés thermiquement à 360 °C qu'à 300 °C, et par suite dans la gamme intermédiaire entre les deux températures. La pente de la courbe pour les températures supérieures ou égales à 300 °C semble être la même, reflétant une stabilité au niveau de l'énergie d'activation comme déjà observée pour les valeurs de la conductivité DC obtenues par les mesures de spectroscopie diélectrique lors du vieillissement à 300 °C.

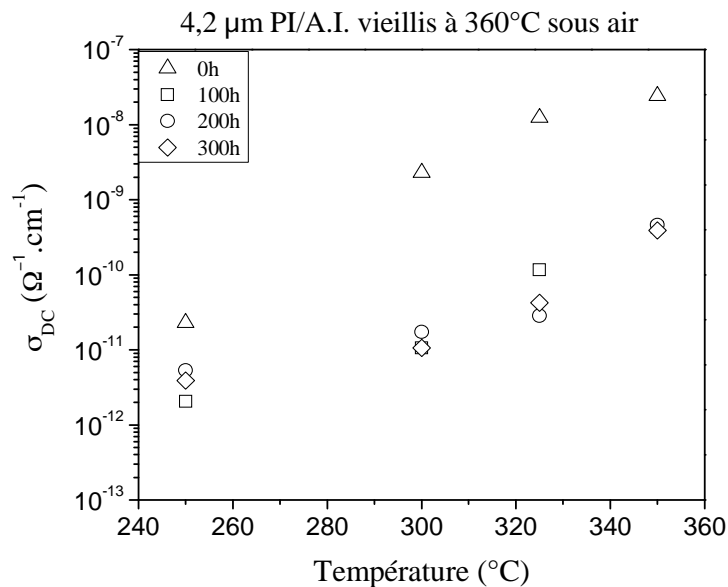


Figure IV.41 : Variation de la conductivité DC à différentes températures avec le vieillissement à 360 °C sous air pour des films d'épaisseur 4,2 μm de PI sur A.I.

L'effet du vieillissement sous air à différentes températures sur les pertes en épaisseur des films minces de polyimide déposés sur A.I. est illustré par la Figure IV.42 (a). Comme pour le vieillissement à 300 °C, la perte en épaisseur reste linéaire et indépendante de l'épaisseur initiale jusqu'à la température maximale de nos tests (360 °C), avec des taux de pertes allant de 0,036 nm/h à 6,9 nm/h pour les températures allant de 250 °C à 360 °C. Pour une température donnée, ces taux restent constants durant toute la période du vieillissement indiquant la contribution du même mécanisme de dégradation. Ces résultats nous permettent de déduire que le mécanisme de dégradation ne change pas et le type de la dégradation reste surfacique (indépendant de l'épaisseur initiale) dans toute la gamme de température de vieillissement étudiée. De plus la dégradation est activée thermiquement. Cette activation thermique de la dégradation se traduit par une perte en épaisseur des films qui suit une loi d'Arrhenius, comme le montre la Figure IV.42 (b). L'énergie d'activation est de 1,35 eV.

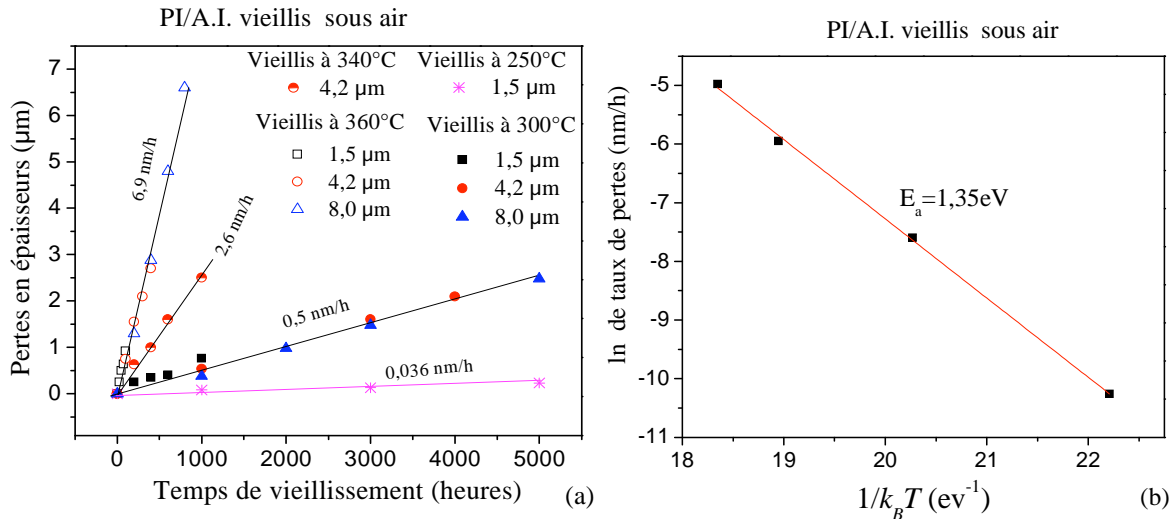


Figure IV.42 : Pertes en épaisseur des films PI sur A.I. pour différentes températures de vieillissement sous air (a) et représentation d'Arrhenius de ces pertes (b).

La Figure IV.43 présente l'évolution de la tension de rupture des films minces de 1,5 et 4,2 µm à différentes températures entre 250 °C et 360 °C durant le vieillissement. A 250 °C, la tension de rupture des films de 1,5 µm montre une légère décroissance après 5000 heures de vieillissement montrant une bonne stabilité des films à cette température sous atmosphère oxydante. A 300 °C et 360 °C, la tension de rupture des films de 1,5 µm se dégradation rapidement et une dégradation complète des films est obtenue en 1200 heures et 125 heures de vieillissement respectivement. Pour les films de 4,2 µm vieillis à 300 °C, la durée de vie des films est supérieure à 5000 heures comme nous l'avons déjà indiqué dans le [Paragraphe IV.1.3.3](#), et cette dernière ne dépasse pas 1000 heures et 400 heures lors du vieillissement sous air à 340 °C et 360 °C, respectivement. Ces diminutions de la tension de rupture sont liées aux pertes en épaisseur et à la dégradation de la surface des films comme déjà observée lors du vieillissement à 300 °C.

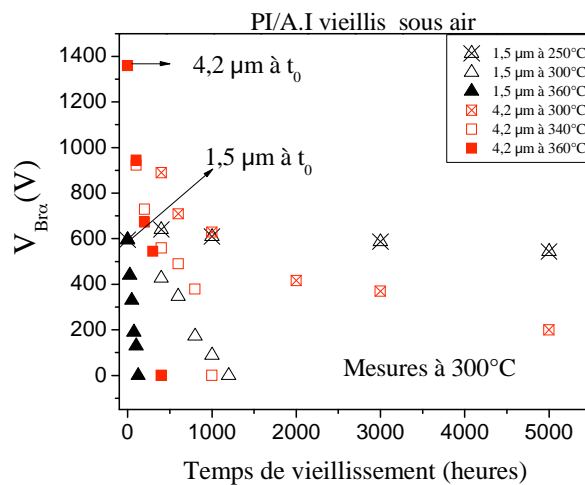


Figure IV.43 : Variation de la tension de rupture des films de polyimide déposés sur acier inoxydable lors du vieillissement à différentes températures sous air. Les tests sont faits à 300 °C et l'intervalle de confiance n'est pas présenté pour plus de clarté.

S'affranchissant du paramètre épaisseur en présentant le champ de rupture normalisé en fonction du temps de vieillissement, la Figure IV.44 illustre une diminution du champ durant les premières 100 heures de vieillissement, puis une quasi-stabilisation jusqu'à la dernière mesure avant la dégradation complète. Ce comportement est identique à celui observé pour le vieillissement à 300 °C. Cela nous permet de conclure, comme déjà fait pour le vieillissement à 300 °C, que l'augmentation de la rugosité de surface et la formation des cratères peuvent causer une intensification du champ et conduire à la diminution du champ de rupture α durant la première période de vieillissement. Celle-ci se réduit à 100 heures ici (1000 heures pour le vieillissement à 300 °C).

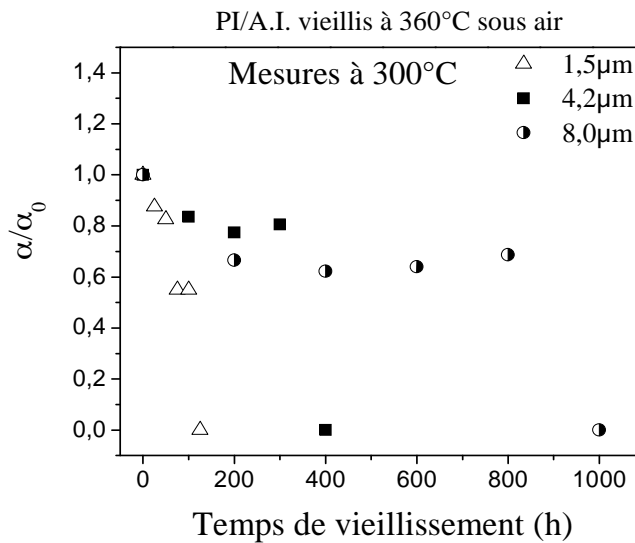


Figure IV.44 : Variation du champ de rupture normalisé pour différents temps de vieillissement à 360 °C et pour différentes épaisseurs de PI sur A.I.

La variation de la structure chimique avec la température a été suivie par les mesures de FTIR et la variation des intensités normalisées des principaux pics est illustrée sur la Figure IV.46. Les pics localisés à 1700 cm^{-1} C=O asymétriques, ayant montré une diminution lors du vieillissement à 300 °C montrent le même comportement à 340 °C et 360 °C avec des temps plus courts, montrant l'activation thermique de la dégradation de la structure imide. Les C-O-C à 1212 cm^{-1} montrent une augmentation reliée à l'oxydation du film, suivie par une diminution, reliée à la rupture de ces liaisons lors du vieillissement à 300 °C et 340 °C, et une diminution continue lors du vieillissement à 360 °C. Dans ce cas, l'amélioration a probablement eu lieu à des temps plus courts que nous n'avons pas mesuré. La liaison C-N-C localisée à 1340 cm^{-1} ne semble pas affectée au niveau de l'intensité et un décalage vers des nombres d'onde plus faibles est observé comme lors du vieillissement long terme à 300 °C (1327 cm^{-1} après 400 heures à 300 °C) pour toutes les températures étudiées (Figure IV.45).

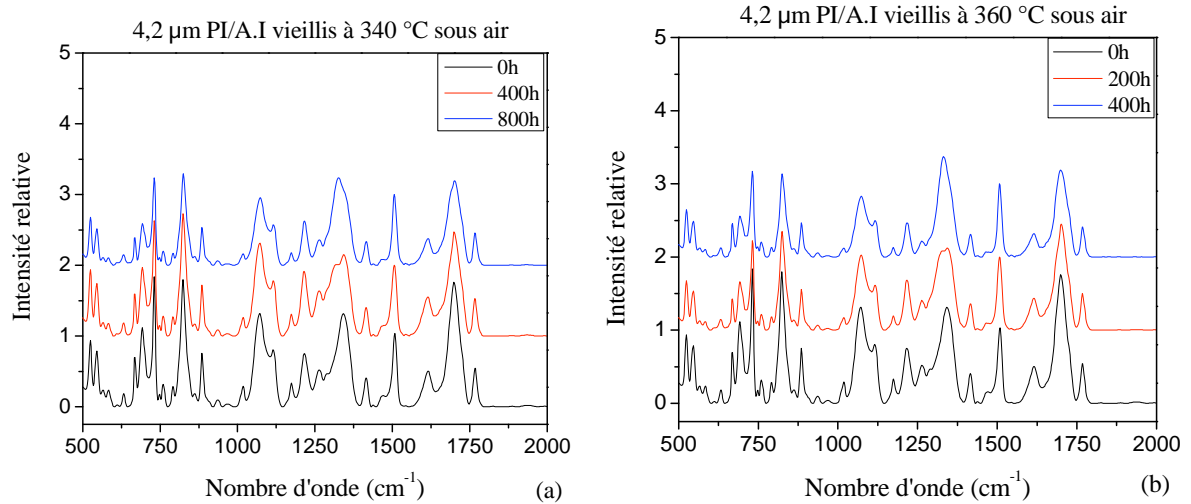


Figure IV.45 : Variation du spectre FTIR durant le vieillissement sous air à 340 °C (a) et à 360 °C (b) pour les films de 4,2 µm de PI sur A.I.

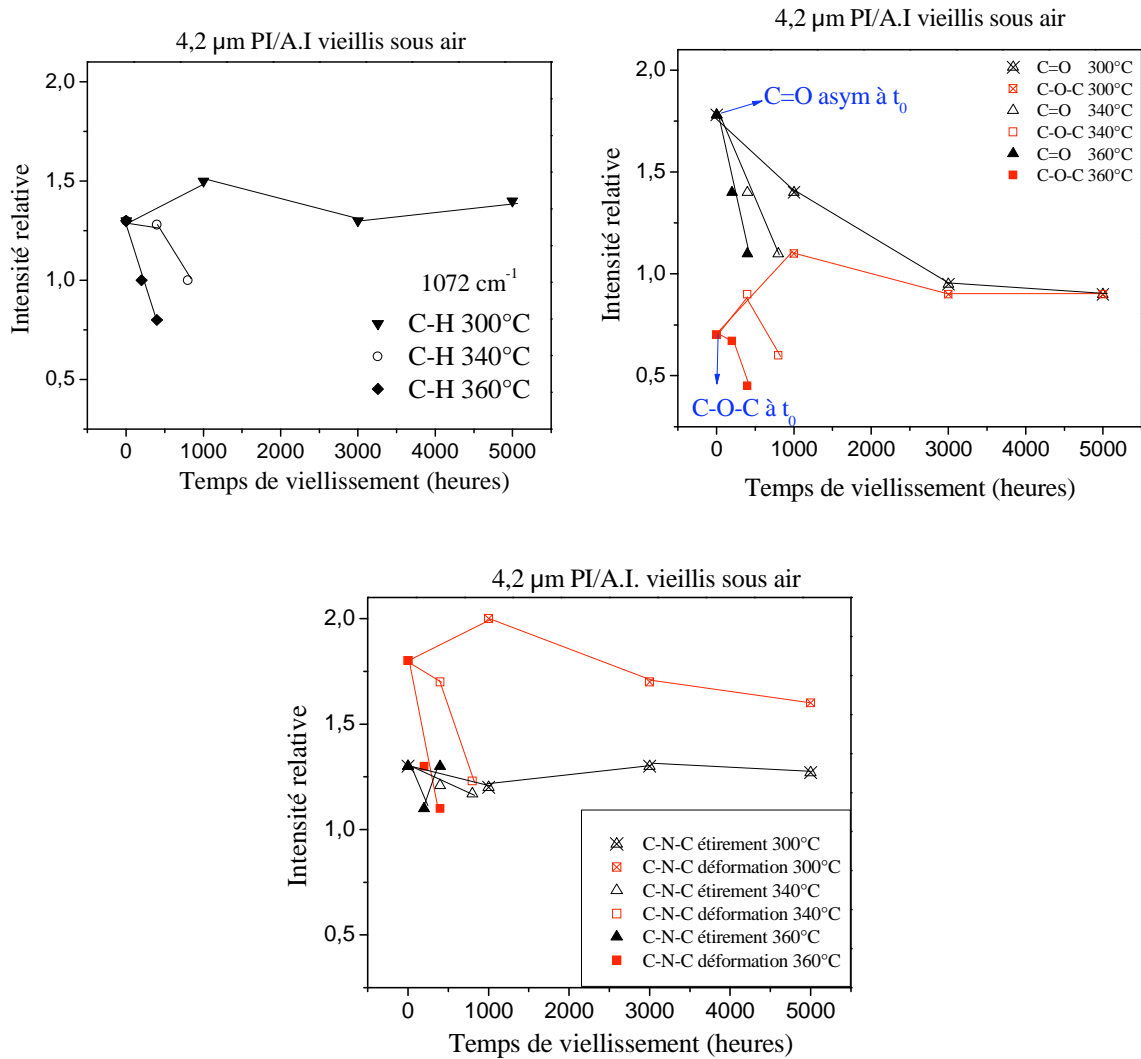


Figure IV.46 : Variation des intensités des principaux pics extraits des spectres FTIR durant le vieillissement sous air à 300 °C, 340 °C et à 360 °C pour les films de 4,2 µm de PI sur A.I.

Ces résultats permettent de conclure que la dégradation du polyimide déposé sur acier inoxydable et vieilli sous air est activée thermiquement. Les pertes en épaisseur sont activées thermiquement suivant la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 1,35 eV. De même, la tension de rupture ainsi que certains pics en FTIR montrent une variation qui devient plus rapide pour les températures de vieillissement plus élevées.

Un bilan de toutes les conditions de vieillissement ainsi que leurs effets sur les propriétés diélectriques et sur l'épaisseur fera l'objet du [Paragraphe VI.1](#). De plus, une étude sur les critères et le temps de vie du BPDA-PDA et une discussion sur les limites d'utilisation seront développés dans les [Paragraphe VI.2](#) et [VI.3](#).

IV.3 Conclusion

Ce chapitre fait état d'une étude portant sur le vieillissement des propriétés physico-chimiques et diélectriques du BPDA-PDA soumis à des contraintes thermiques constantes, afin d'estimer la limite en température d'utilisation de ce matériau du point de vue de la stabilité de ses propriétés électriques à 300 °C dans le temps. Différents paramètres pouvant affecter la dégradation thermo-oxydative du polyimide ont été développés afin de connaître les potentialités de ce matériau pour différentes applications prévues.

Il ressort de cette analyse que le vieillissement du polyimide BPDA-PDA est dépendant de l'épaisseur initiale, de la nature du substrat utilisé, de l'atmosphère du vieillissement et de la température. Une température de 300 °C sous air est raisonnable pour la passivation des composants à semi-conducteur avec des champs de rupture presque stables après 5000 heures de vieillissement. Par contre, lorsque le polyimide est déposé sur de l'acier inoxydable et vieilli à 300 °C sous air, la durée de vie est fonction de l'épaisseur initiale du film. Des temps bien supérieurs à 5000 heures peuvent être obtenus en épaississant les couches au-delà de 8 μm vue que la dégradation est surfacique. Pour les températures supérieures arrivant à 360 °C la dégradation thermo-oxydative est accélérée. Des films épais sur acier inoxydable (plus que 8 μm) peuvent cependant fonctionner plus de 600 heures sous air à 360 °C, tout en prenant en considération les pertes continues de tension de rupture et d'épaisseur. Sous gaz inerte, la dégradation ne semble pas avoir lieu, même après 800 heures à 360 °C.

Par ailleurs, une amélioration des propriétés diélectriques sous faible champ a été observée pour des temps courts de vieillissement à haute température sous air, pour les différentes températures de test et indépendamment de la nature du substrat. Elle a été reliée à la présence et la diffusion de l'oxygène dans le matériau à ces hautes températures. Cette amélioration peut être souhaitable pour certaines applications à haute température. L'origine de ce phénomène et son exploitation pour l'élaboration des films PI avec de meilleures performances électriques initiales font l'objet du [Paragraphe VI.4](#).

**CHAPITRE V VIEILLISSEMENT DE FILMS DE
PARYLENE HT A HAUTE TEMPERATURE**

Chapitre V. Vieillissement de films de parylène HT à haute température

Ce chapitre est consacré à l'étude du vieillissement du parylène HT (PA-HT). Comme pour le polyimide, une étude de la variation des propriétés au cours du vieillissement à différentes températures, sous air, est présentée.

Ce matériau est susceptible d'encapsuler le module complet, il sera alors déposé sur différents matériaux (puce, métal, céramique, polymère). Dans cette étude, nous allons cependant principalement étudier l'évolution des propriétés du PA-HT déposé sur acier inoxydable. Un seul cas de mesure d'épaisseur pour l'effet d'un vieillissement à 340 °C sur silicium a été également effectué.

Se basant sur les résultats d'ATG isothermes développés dans le paragraphe III.3.1.2, et afin de pouvoir comparer les durées de vie de ce matériau avec celles du polyimide BPDA-PDA, les mêmes températures de vieillissement sous air ont été choisies.

V.1 Vieillissement à 300 °C dans l'air

Dans ce paragraphe nous allons étudier la variation de différentes propriétés au cours du vieillissement du PA-HT pour deux épaisseurs de 1,3 et 5 μm .

V.1.1 Variation de l'épaisseur et de l'état de surface

L'effet du vieillissement à 300 °C sous air sur les pertes en épaisseur pour les films PA-HT est illustré sur la Figure V.1, avec les pertes moyennes observées pour les films de BPDA-PDA pour comparaison. Contrairement au polyimide BPDA-PDA, les pertes initiales observées ne sont survenues que durant les premières 200 heures de vieillissement et sont suivies par une stabilisation pour le reste du vieillissement (durée maximale de 3000 heures). De plus, les pertes sont plus élevées pour les épaisseurs plus grandes. Cette variation peut alors être reliée à une variation dans le volume du matériau lors des premières heures de vieillissement sous air.

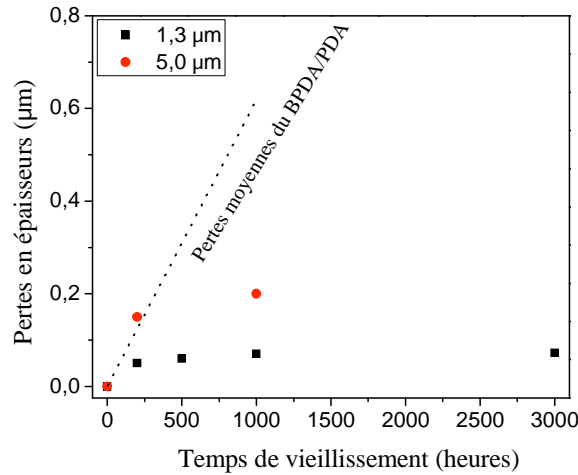


Figure V.1: Pertes en épaisseur pour deux épaisseurs initiales de films de PA-HT sur A.I. durant le vieillissement sous air à 300 °C.

De plus, l'état physique de la surface pour les différents temps de vieillissement montre une bonne stabilité après 1000 heures de vieillissement sous air comme illustré sur la Figure V.2 pour les films de 1,3 µm. Cette stabilité au niveau de l'état de surface montre que la variation en épaisseur n'est probablement pas due à une dégradation du matériau.

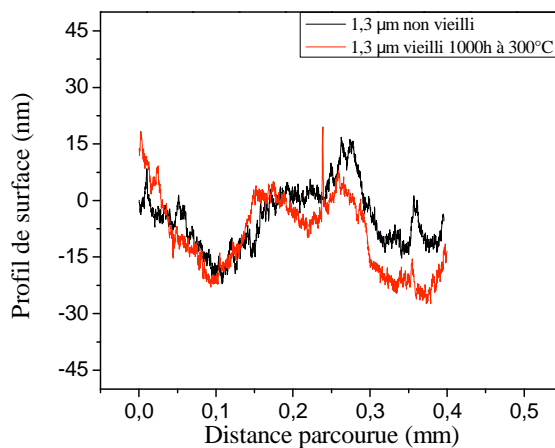


Figure V.2: Profil de surface pour les films de 1,3 µm du PA-HT sur A.I. non vieilli et vieilli 1000 heures à 300 °C sous air.

V.1.2 Variation de la structure physico-chimique

Afin de mieux comprendre l'effet du vieillissement sur les propriétés électriques du PA-HT qui seront présentées dans la suite (Paragraphe V.1.3), des analyses par diffraction de rayons X (WAXD) permettant de suivre la cristallisation isotherme à haute température ont été faites. Les résultats sur les films de 5 µm non vieillis et vieillis 200 heures et 1000 heures sous air sont illustrés par la Figure V.3. Un décalage du pic vers des angles supérieurs est observé durant les premières 200 heures et ce dernier reste stable après 1000 heures de vieillissement.

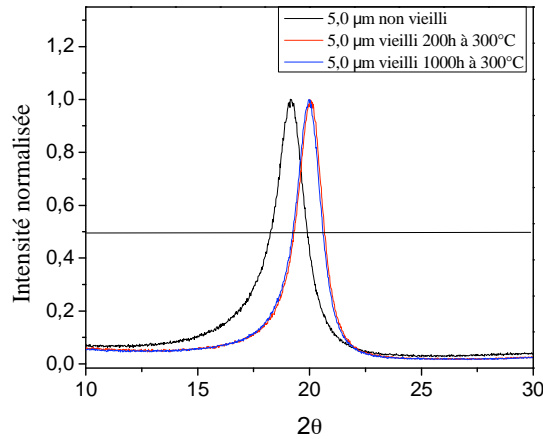


Figure V.3: WAXD sur les films de PA-HT sur A.I. non vieilli et vieillis 200 et 1000 heures à 300 °C sous air.

Les paramètres intrinsèques comme la distance inter réticulaire (d) et la taille des cristallites (D) ont été extraits à partir des équations (III-2) et (III-3) et sont présentés sur la Figure V.4. Le paramètre d montre une diminution de 4,64 Å à 4,42 Å après 200 heures de vieillissement et reste presque constant pour 1000 heures de vieillissement (avec une valeur de 4,43 Å). La taille des cristallites D , quant à elle, augmente pendant les premières 200 heures et puis se stabilise avec une valeur approximative de 59 Å. Ces variations montrent qu'une cristallisation s'est produite, et qui est complète en un temps inférieur à 200 heures à 300 °C sous air. De plus, la diminution de la distance inter-réticulaire correspond à une densification du matériau lors de son vieillissement à 300 °C.

Les faibles pertes en épaisseur montrées sur la Figure V.1, peuvent, dans ce cas, être reliées à cette densification du matériau.

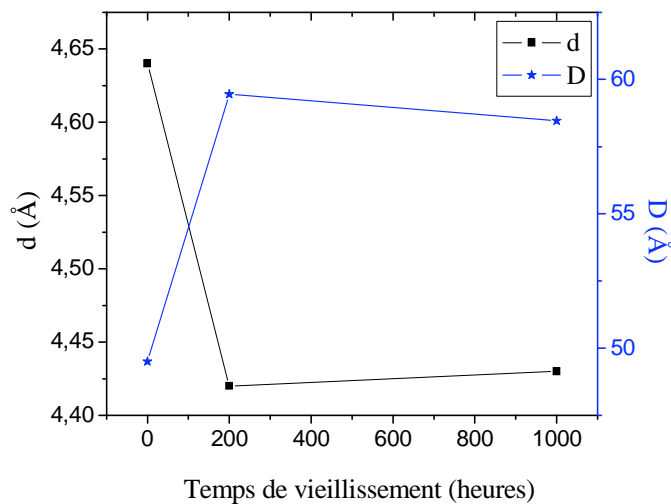


Figure V.4: Extraction de la distance inter réticulaire (d) et de la taille des cristallites (D) au cours du vieillissement à 300 °C sous air d'un film de PA-HT sur A.I. (épaisseur 5 μm).

Les variations au niveau de la structure chimique ont été étudiées par analyse des spectres de FTIR, présentés sur la Figure V.5. La structure paraît stable avec de légères variations au

niveau des pics qui deviennent plus étroits, pouvant être la conséquence de la cristallisation durant les 200 premières heures [Bower-92]. Après ce temps la structure reste complètement stable pour 800 heures additionnelles de vieillissement. Ces résultats montrent une bonne stabilité chimique des films de PA-HT lors de vieillissement à 300 °C sous air.

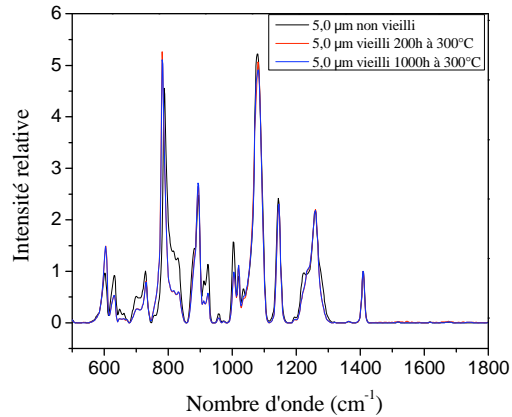


Figure V.5: Spectre FTIR pour les films du PA-HT sur A.I. non vieillis et vieillis 200 heures et 1000 heures à 300 °C sous air.

V.1.3 Variation des propriétés diélectriques sous faible champ

La réponse diélectrique entre 200 °C et 370 °C des films d'épaisseur 5 µm de PA-HT déposés sur un substrat d'acier inoxydable, non vieilli et vieilli 200 heures à 300 °C sous air, est illustrée sur la Figure V.6. Les mesures ont été obtenues par le Novocontrol sous N₂.

Les résultats obtenus avant le vieillissement montrent des valeurs relativement élevées de ϵ' pour les hautes températures/faibles fréquences. Elles peuvent être attribuées aux porteurs de charges qui viennent s'accumuler aux interfaces dans le volume du matériau (polarisation interfaciale ou polarisation de M.W.S. (Maxwell-Wagner-Sillars) et/ou à la dispersion aux basses fréquences (DBF) comme rappelé dans le Chapitre 2. Dans ce cas l'augmentation des valeurs de ϵ'' est due à la conductivité DC et à ces polarisations. La conductivité AC montre un plateau pour toutes les valeurs de température supérieures à 200 °C. La zone de transition entre σ_{AC} et σ_{DC} se décale vers des fréquences plus élevées lorsque la température augmente conformément à la loi de BNN (augmentation de f_c lorsque σ_{DC} augmente) déjà développée dans le Paragraphe II.2.2.8.

Afin de pouvoir comparer si l'accumulation de charges qui contribuent à l'augmentation de ϵ' se fait à la surface et/ou en volume, nous allons utiliser le formalisme de l'impédance complexe Z^* . L'impédance complexe peut être obtenue d'après les transformations suivantes :

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{1}{i\omega C_0 \epsilon^*} \quad (V.1)$$

avec C_0 la capacité de l'espace vide inter-électrodes et ω la fréquence angulaire.

La DBF est un phénomène capacitif et elle est caractérisée par des temps de relaxation plus élevés que ceux des polarisations du volume. Ces caractéristiques conduisent généralement à l'apparition de deux arcs de demi cercle séparés dans la représentation (Z'' , Z') [Lu-06a].

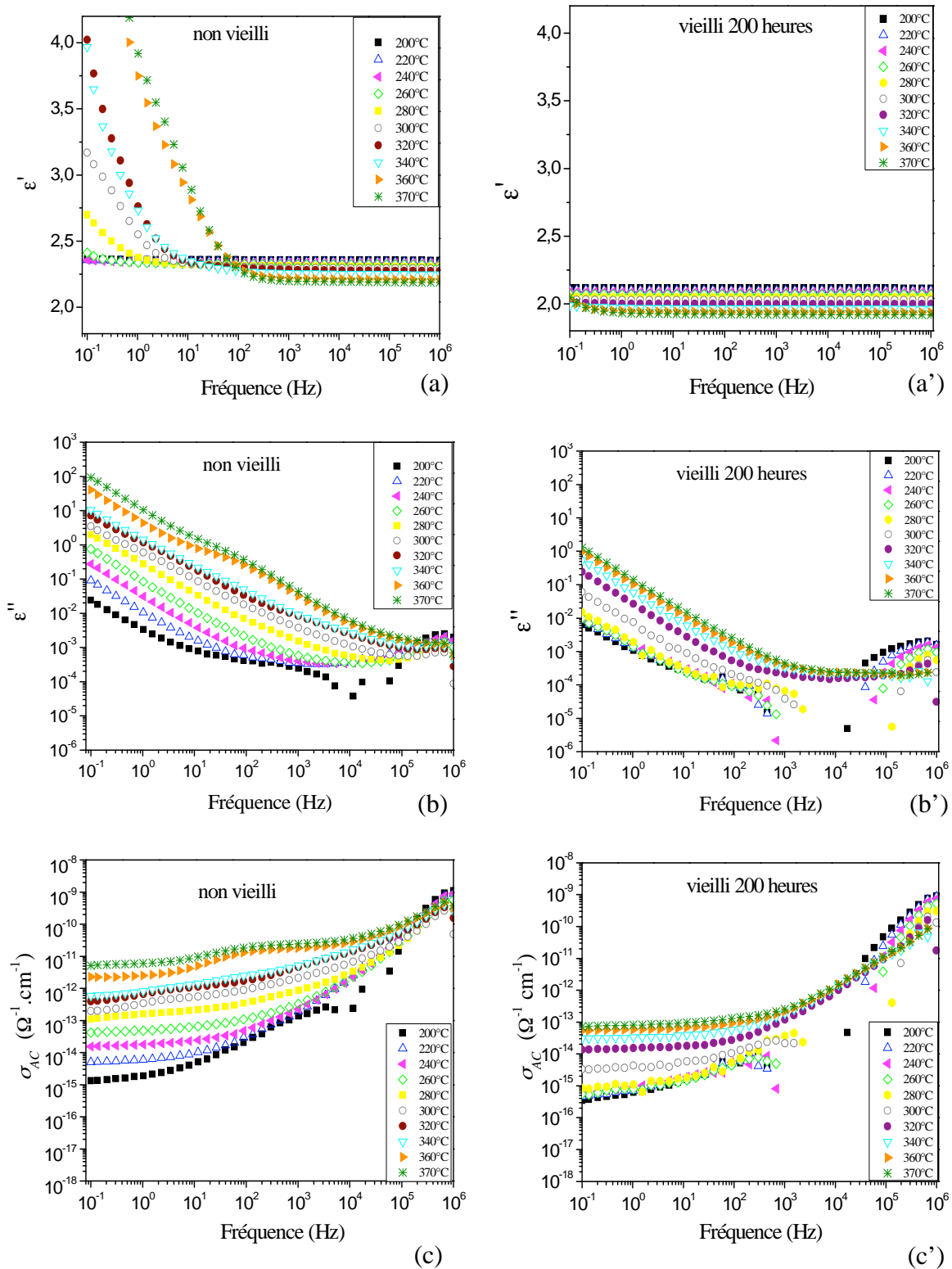


Figure V.6: Comparaison des propriétés diélectriques d'un film de PA-HT sur A.I. non vieilli (a, b, c) et vieilli 200 heures à 300 °C sous air (a', b', c').

La Figure V.7 montre la représentation (Z'' , Z') à des températures entre 300 °C et 400 °C (les températures entre 370 °C et 400 °C ne sont pas présentées par la Figure V.6 vu qu'elles ne sont pas faites pour les films vieillis). L'apparition d'un seul arc montre que l'augmentation de ε' est reliée à un seul phénomène de polarisation (soit la DBF, soit le M.W.S.), sans que l'on puisse discriminer lequel de ces deux phénomènes est responsable.

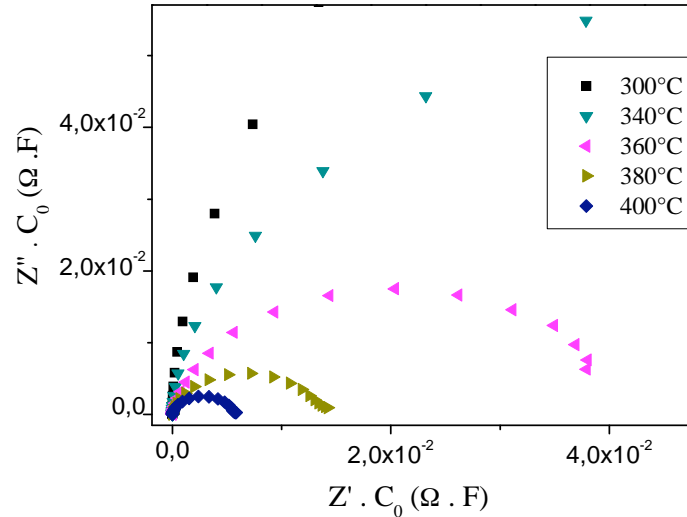


Figure V.7: Représentation Z'' - Z' pour différentes températures entre 300 °C et 400 °C pour le film non vieilli.

La Figure V.8 illustre la variation de la fréquence du début de l'augmentation de ε' noté f_p et la conductivité DC (déduite de la conductivité AC à 0,1 Hz) selon la représentation d'Arrhenius. Il est bien clair que les deux valeurs présentées ont la même allure donc les mêmes énergies d'activation. Alors nous pouvons conclure que ces deux mécanismes, mêmes s'ils sont apparemment différents, ils sont gouvernés par un même sous mécanisme.

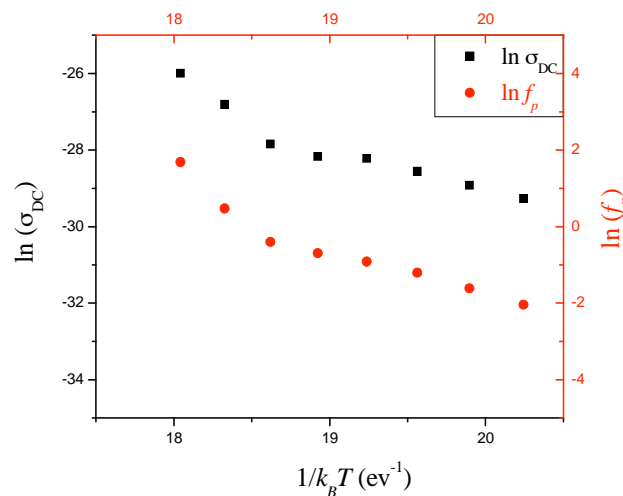


Figure V.8: Représentation d'Arrhenius de σ_{DC} et f_p montrant la même allure pour les films de PA-HT sur A.I. (5 μ m) non vieillis.

Après le vieillissement, l'augmentation des valeurs de ϵ' à basses fréquences n'est plus observée à haute température jusqu'à 370 °C et les valeurs de pertes diélectriques et de conductivité AC, à basses fréquences, montrent une diminution de deux décades environ pour les hautes températures.

Comme nous avons relié l'augmentation de ϵ' au mouvement et à l'accumulation de charges dans le matériau, la variation de la cristallinité, induit une variation au niveau des phases ainsi qu'aux frontières de phases et par suite le transport et le piégeage des charges seront différents. Cette variation de la cristallinité est alors à l'origine des diminutions de ϵ' et de σ_{DC} observées.

L'amélioration des propriétés diélectriques des polymères semi-cristallins avec la cristallinité a déjà été observée dans poly(ethylene terephthalate) [Ezquerria-94a], le poly(ether-ether-ketone) [Nogales-01], le poly(glycolide) [Kortaberria-06b] et le PA-HT [Diahm-11c]. La diminution de σ_{DC} est reliée à la réduction de la phase amorphe observée par la variation de la taille des cristallites (D) et à la densification de la phase cristalline qui traduit les diminutions de la distance entre les plans réticulaires. Comme le mouvement de charges est contrôlé souvent par le saut de ces dernières dans la direction normale à la surface du film (suivant le champ appliqué), la diminution de σ_{DC} après le vieillissement (lorsque le film devient plus cristallin), nous permet de déduire qu'il devient plus difficile pour les charges de se déplacer à travers ou à l'intérieur des cristallites et/ou dans les régions amorphes. En effet, après le vieillissement de 200 heures et 1000 heures à 300 °C il devient impossible d'extraire les valeurs de la conductivité DC vu que le plateau de σ_{AC} n'apparaît plus dans la gamme de fréquences étudiée pour des températures inférieures à 280 °C. Une comparaison des valeurs de σ_{DC} extraites de σ_{AC} à 0,1 Hz pour les films non vieillis et vieillis pour 200 et 1000 heures à 300 °C est présentée par la Figure V.9.

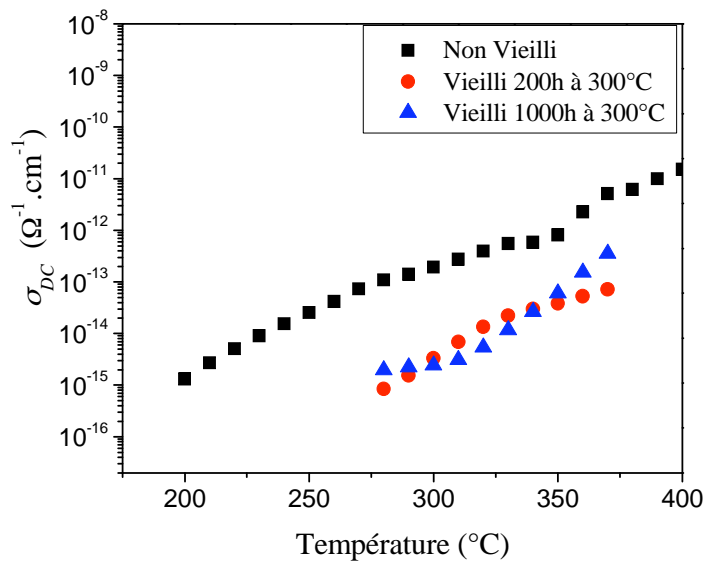


Figure V.9: Evolution de σ_{DC} (à partir de σ_{AC} à 0,1 Hz) pour un film de PA-HT sur A.I. non vieilli et vieilli à 300 °C sous air, pour différentes températures.

Nous pouvons noter que pour les films de PA-HT, l'augmentation de ε' dans la gamme de fréquences étudiée commence à apparaître à partir de 260 °C pour les films non vieillis et 360 °C et 350 °C pour les films vieillis 200 heures et 1000 heures respectivement. Ces températures correspondent à des valeurs de σ_{DC} qui sont approximativement les mêmes. Cette relation entre l'augmentation de ε' et la conductivité DC semble être in affectée par l'état de cristallisation du matériau qui varie durant le vieillissement.

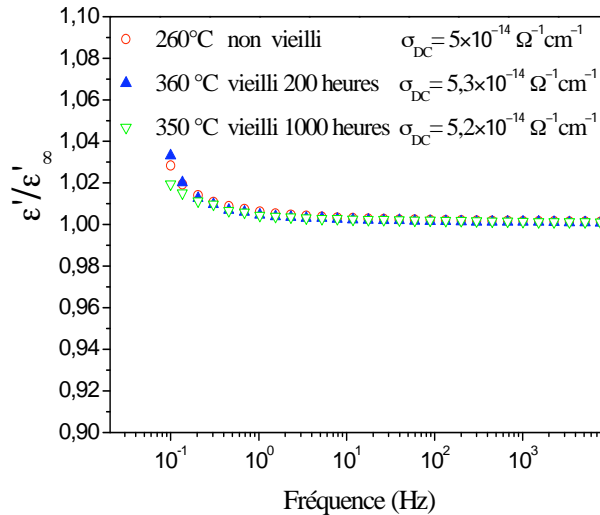


Figure V.10 : Variation de la permittivité normalisée par rapport à celle mesurée à 10^6 Hz pour les films non vieillis et vieillis, permettant de voir le début de l'augmentation de ε' ainsi que la température et la valeur de la conductivité DC correspondante.

V.1.4 Evolution des propriétés diélectriques sous faible champ observée « in situ »

La morphologie, ainsi que la cinétique de cristallisation dans les polymères, ont été étudiées par différentes techniques comme la diffraction des rayons X, la calorimétrie et la relaxation diélectrique [Ezquerria-95][Soccio-07][Ezquerria-94b][Nogales-01].

Pour la dernière technique, les interprétations ont été concentrées sur les effets de la cristallisation sur les relaxations dipolaires dans les polymères. Récemment, une étude sur la diffusion des porteurs de charge dans la structure semi-cristalline au cours d'une cristallisation non isotherme a été rapportée par Alig *et al.* [Alig-06]. A notre connaissance, aucune étude sur l'effet de la cristallisation isotherme sur la conductivité DC mesurée par spectroscopie diélectrique n'a été rapportée. Dans cette étude, et comme la température de la transition vitreuse du parylène HT peut varier entre 16 °C et 100 °C selon les auteurs, cette dernière reste bien inférieure à la température de mesure pour laquelle la cristallisation en isotherme peut avoir lieu. Pour cela, aucune contribution de la relaxation dipolaire en fonction de la fréquence n'est attendue, ce qui rend ce matériau bien adapté pour l'étude de la diffusion des porteurs de charge dans la structure semi-cristalline.

Comme déjà présenté dans le paragraphe précédent, les propriétés diélectriques du PA-HT s'améliorent lors du vieillissement sous air à 300 °C après 200 heures, et puis une quasi-stabilisation de ces propriétés est observée jusqu'à 1000 heures de vieillissement à minima. Ces améliorations sont reliées à la cristallisation qui a eu lieu lors du stockage isotherme des échantillons à 300 °C. Afin de quantifier plus précisément le temps nécessaire pour l'apparition complète de cette cristallisation à 300 °C, une étude a été faite avec la mesure des propriétés électriques au cours du stockage à court terme à 300 °C. Ces mesures ont été faites avec le Novocontrol, donc sous N₂. Une fois l'échantillon placé dans la cellule de mesure, une augmentation de la température à 300 °C avec une rampe de 1 °C/minute a été programmée. Lorsque la température désignée est atteinte, la mesure se fait à des instants prédéfinis. La dernière mesure a été faite après 870 minutes et les résultats pour la permittivité, les pertes diélectriques et la conductivité AC au cours du temps de stockage à 300 °C sont présentés sur la Figure V.11. Comme déjà signalé, les valeurs de ϵ' à faibles fréquences sont attribuées aux porteurs de charges qui viennent s'accumuler aux interfaces dans le volume du matériau et/ou à l'interface entre le diélectrique et l'électrode. Ces valeurs montrent une diminution continue au cours du temps, et une stabilisation dans la gamme de fréquences étudiée est observée après 180 minutes. Les valeurs de ϵ'' montrent une diminution continue au cours du temps et tendent à se stabiliser après une durée supérieure à 500 minutes environ. Ces valeurs se traduisent aussi par la diminution du plateau de la conductivité AC au cours du temps de deux décades environ afin de se stabiliser avec des valeurs de $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ après 500 minutes de stockage isotherme à 300 °C.

Les valeurs du plateau à une fréquence de 0,1 Hz représentant la conductivité DC au cours du temps et sont illustrées sur la Figure V.12. Une forte décroissance de deux décades environ est observée durant les premières 500 minutes et suivie par une très légère décroissance durant les 350 minutes additionnelles environ. Les valeurs après 870 minutes de stockage à 300 °C sont très proches de celles mesurées à 300 °C pour les échantillons vieillis pour 200 heures et 1000 heures sous air montrant la fin de la cristallisation isotherme après cette durée. De plus, ces résultats peuvent montrer que lors du vieillissement sous air à 300 °C, la dégradation des propriétés électriques de ce matériau est négligeable, au contraire, elles s'améliorent en terme d'isolation.

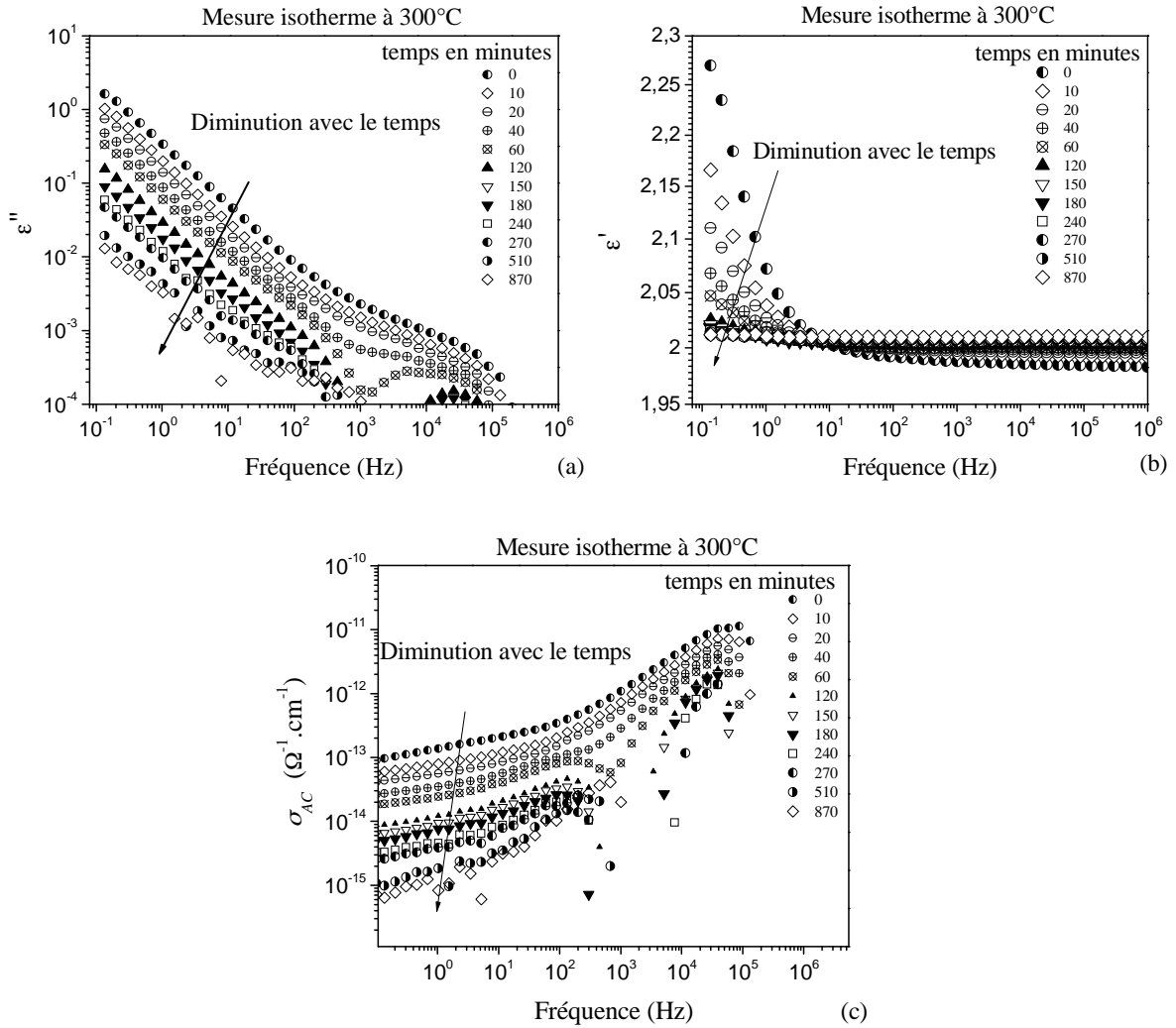


Figure V.11: Variation des pertes diélectriques (a), de la permittivité (b) et de la conductivité AC (c) au cours du stockage isotherme à 300 °C sous N₂ d'un film de PA-HT sur A.I. (épaisseur 5 µm).

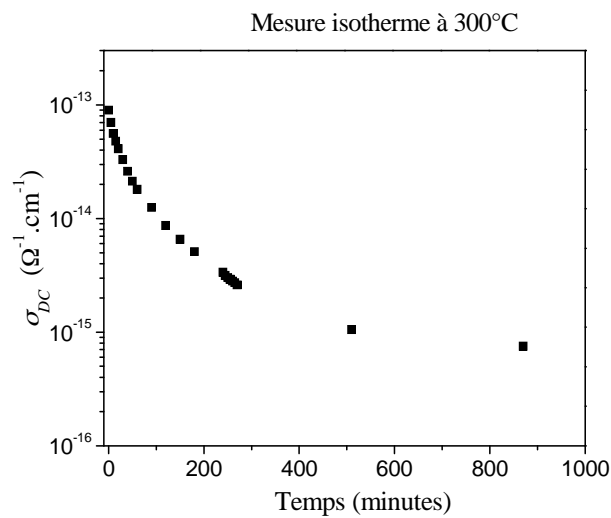


Figure V.12: Variation de la conductivité DC déduite de la conductivité AC à 0,1 Hz avec le temps de stockage à 300 °C sous N₂.

La diminution de la conductivité DC peut être expliquée par la variation du réseau de percolation, permettant le transport de charges, durant la cristallisation. Ces résultats seront complétés par des analyses WAXD en isotherme dans les mêmes conditions, permettant de relier la conductivité à des paramètres morphologiques qui subissent la variation durant la cristallisation comme les tailles de cristallites, et la distance inter-réticulaire.

En interprétant les valeurs de la partie réelle de la permittivité en termes de polarisation de M.W.S. des surfaces internes, l'augmentation de la cristallinité dans le matériau va conduire à une augmentation de la phase cristalline (sphérolites et lamelles) et la surface de la région interfaciale va augmenter. Il est bien attendu que ces variations vont conduire à une augmentation de la permittivité [Alig-06][Wurm-03]. Cette augmentation attendue peut être compensée par la diminution des porteurs de charges due aussi à la cristallisation (diminution de la conductivité DC). En représentant la variation de la conductivité DC, les valeurs de la variation de la permittivité entre la valeur à 0,1 Hz et celle à 10^6 Hz noté $\Delta\varepsilon'$ et les valeurs de la fréquence de début de la polarisation noté f_p , en fonction du temps à la température isotherme, une coïncidence intéressante apparaît, montrant une relation directe entre ces trois paramètres permettant d'exclure tout effet des interfaces (entre les phases cristallines et amorphes) dans le matériau. Ce résultat nous permet, à priori, de relier l'augmentation de ε' directement à une polarisation aux électrodes qui est la conséquence de la DBF, où il a été démontré que f_p est proportionnelle à σ_{DC} [Sergei-09]. De plus, la relation directe entre σ_{DC} et $\Delta\varepsilon'$ dans ce cas est bien attendue, vu que le dernier paramètre dépend du nombre de charges qui va venir se bloquer aux électrodes et qui est proportionnel à la σ_{DC} .

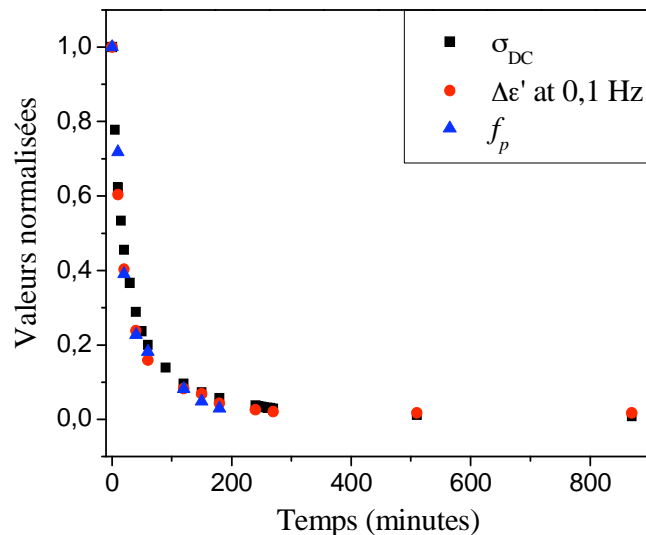


Figure V.13: Variation des valeurs normalisées (par rapport à la première mesure à 300 °C) de σ_{DC} , $\Delta\varepsilon'$ et f_p en fonction du temps durant la cristallisation isotherme. Pour les temps supérieurs à 200 minutes les valeurs de f_p n'apparaissent plus dans la gamme de fréquences étudiée.

Finalement nous pouvons conclure que la spectroscopie diélectrique est une méthode pouvant être adaptée pour la détermination des changements morphologiques lors de la cristallisation

en suivant la variation de la conductivité DC. D'après ces résultats et afin d'avoir de meilleures propriétés électriques du PA-HT pour les applications de plus faibles températures un recuit sous gaz inerte pour 500 minutes à 300 °C semble être suffisant. Par ailleurs, contrairement au BPDA-PDA, la présence d'oxygène n'est pas nécessaire à l'amélioration des propriétés diélectriques du PA-HT.

V.1.5 Variation des propriétés électriques sous fort champ

Dans ce paragraphe, l'effet du vieillissement à 300 °C sous air sur la tension de rupture sera étudié. Tous les résultats sous forts champs sont obtenus en polarisant positivement l'électrode supérieure d'or. L'effet du vieillissement sur la distribution de la tension et du champ de rupture selon la loi de Weibull pour les films de 1,3 µm est illustré par la Figure V.14. Les valeurs du paramètre V_{Bra} diminuent de 40% environ durant la première période de vieillissement (200 heures) et se stabilisent ensuite pour une période allant à 3000 heures. La pente de la courbe de Weibull, relative à la dispersion des résultats, diminue avec la durée du vieillissement, signifiant que la probabilité de présence de points faibles pour la rupture lors des tests électriques augmente avec le vieillissement. En effet, le changement de la cristallinité peut introduire des régions faibles qui sont généralement les régions à l'interface entre les zones cristallines et amorphes [Kitagawa-81] [Okashita-98] [Miccigrosso-78]. Cela peut donc conduire à la diminution du champ de rupture et la dispersion des résultats. En effet, sous fort champ, il a été rapporté dans la littérature que l'augmentation de la cristallinité induit une augmentation de la conductivité électronique [Saccani-04] et donc du courant de pré-rupture. De même, une augmentation du libre parcours moyen des électrons avec la cristallisation dans le LDPE (Low Density PolyEthylene) a été reportée [Tanaka-91] et a conduit à la diminution de la rigidité diélectrique du matériau. Un comportement similaire sous l'effet de la cristallisation dans notre cas, peut être à l'origine de la diminution du champ de rupture après la première période de vieillissement.

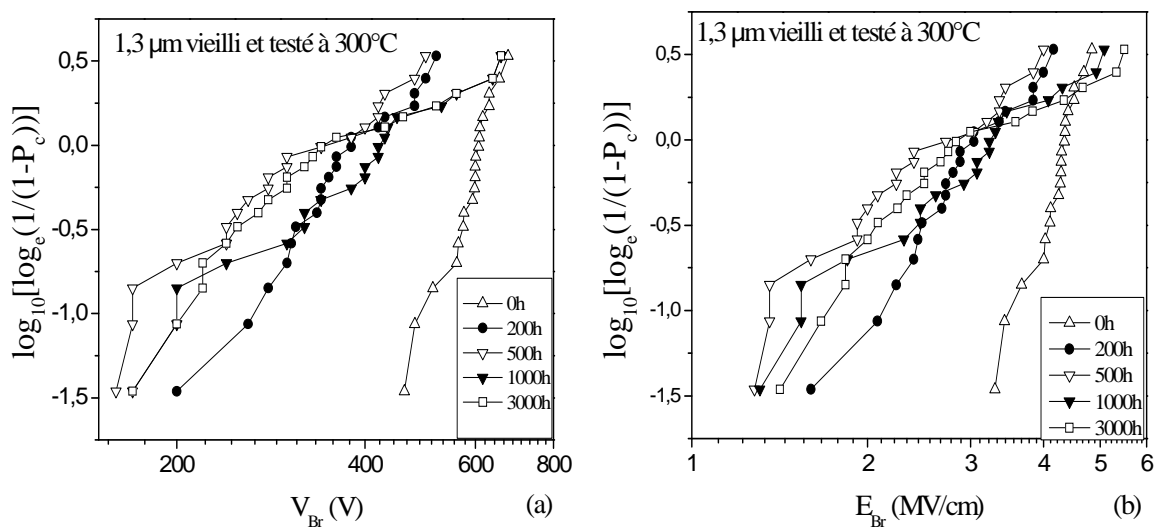


Figure V.14: Variation de la distribution de Weibull pour la tension (a) et le champ de rupture (b) avec le temps de vieillissement sous air à 300 °C pour les films d'épaisseur 1,3 µm de PA-HT sur A.I.

Les films de 5 μm d'épaisseur présentent un comportement identique pour une durée de vieillissement de 1000 heures avec une diminution de la tension $V_{Br\alpha}$ et du paramètre α après 200 heures, suivie par une stabilisation jusqu'à 1000 heures comme le montre la Figure V.15.

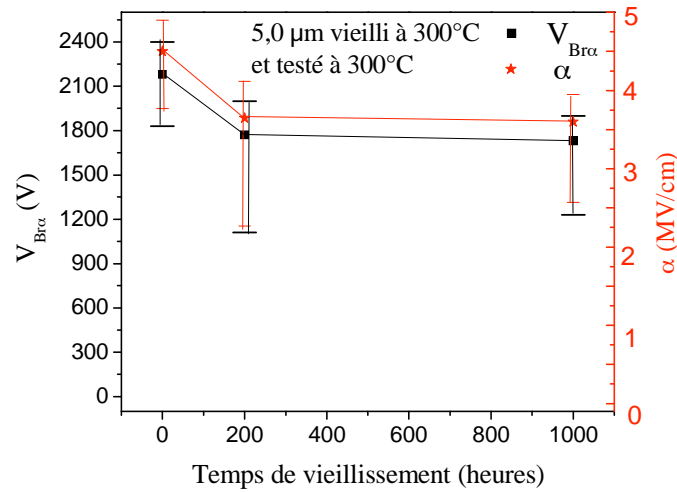


Figure V.15: Variation de la tension et du champ de rupture des films d'épaisseur 5 μm de PA-HT sur A.I., mesurés à 300 $^{\circ}\text{C}$ lors du vieillissement sous air à 300 $^{\circ}\text{C}$.

V.2 Vieillissement à 340 $^{\circ}\text{C}$ sous air

L'effet du vieillissement à 340 $^{\circ}\text{C}$ sous air sur les pertes en épaisseur pour les films de 1,3 μm de PA-HT déposés sur A.I. et sur Si est illustré sur la Figure V.16. Les films perdent environ 40% de leur épaisseur durant 1000 heures de vieillissement. La forte diminution en épaisseur observée, est alors reliée à la dégradation thermique et/ou thermo-oxydative du matériau lors du vieillissement. Contrairement au polyimide, l'effet du substrat est négligeable et les pertes en épaisseur sont pratiquement identiques sur les deux substrats. Cela nous amène à conclure que les mécanismes de dégradation du PA-HT peuvent être différents de ceux du polyimide étudié précédemment.

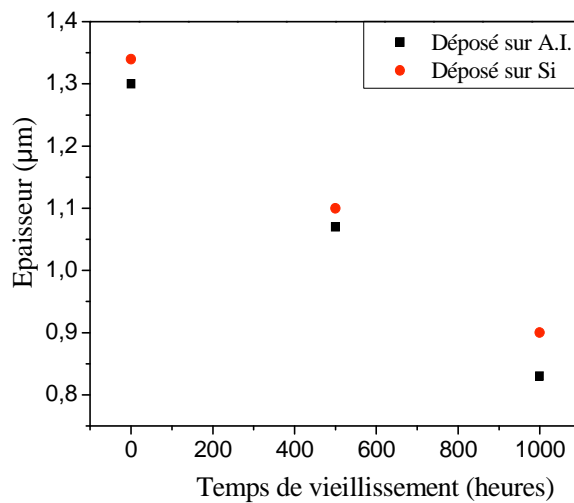


Figure V.16: Perte en épaisseur pour les films de 1,3 μm de PA-HT durant le vieillissement sous air à 340 $^{\circ}\text{C}$.

L'effet du vieillissement sur l'état de surface du PA-HT durant son vieillissement à 340 °C a été étudié. La Figure V.17 présente la variation de l'état de surface observée par microscope optique. Elle montre une variation de la rugosité et l'apparition de faibles corrosions surfaciques après 1000 heures de vieillissement sous air. Ces corrosions sont mieux observées par les profils de surface mesurés à l'aide d'un profilomètre mécanique et présenté sur la Figure V.18. Ils montrent la présence de cratères qui commencent à se former après 500 heures de vieillissement et deviennent plus développés avec des profondeurs supérieures à 100 nm après 1000 heures de vieillissement. Cette dégradation au niveau de la surface ainsi que la diminution en épaisseur montre qu'à cette température les films minces se dégradent avec des temps relativement courts, sous air.

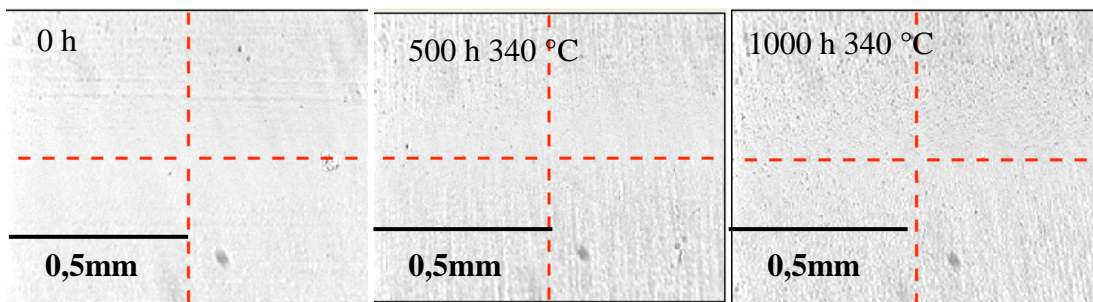


Figure V.17: Variation de la surface de l'échantillon PA-HT sur A.I. observée par un microscope optique durant le vieillissement à 340 °C.

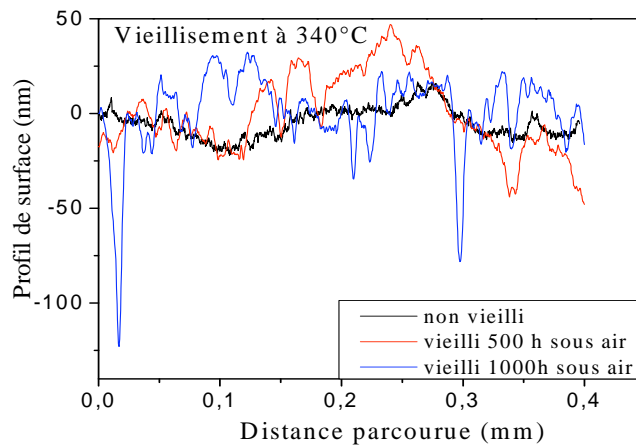


Figure V.18: Profil de surface pour les films de 1,3 µm de PA-HT sur A.I. durant le vieillissement à 340 °C sous air.

L'effet du vieillissement sur la cristallinité n'a pas été testé lors du vieillissement à cette température, mais il est attendu que les films se densifient durant les premières heures de vieillissement.

L'effet du vieillissement à 340 °C sous air sur la tension de rupture et le champ de rupture pour les films de 1,3 µm est illustré sur la Figure V.19. En effet les valeurs du paramètre V_{Bra} diminuent de plus de 50% après 1000 heures de vieillissement. En revanche, une diminution

de α est observée durant les premières 500 heures suivie par une stabilisation pour 1000 heures de vieillissement.

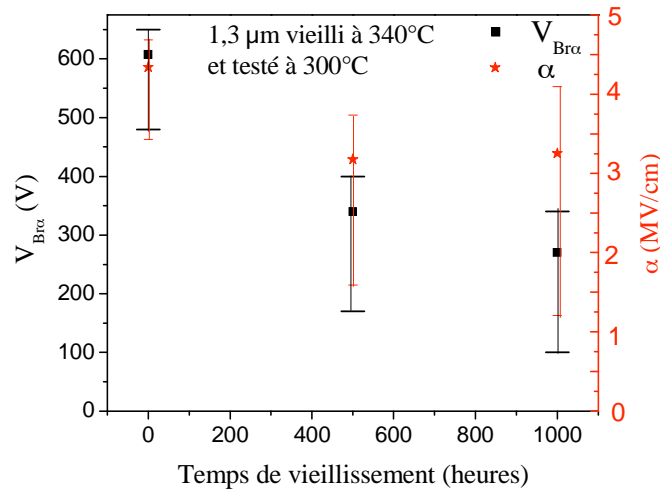


Figure V.19: Variation de la tension et du champ de rupture de films de PA-HT sur A.I. (1,3 μm), testés à 300 °C pour différents temps de vieillissement à 340 °C sous air. Les barres représentent l'intervalle de confiance de 90%.

La diminution de la tension de rupture durant les premières 500 heures de vieillissement est due à l'augmentation de la cristallinité et à la diminution de l'épaisseur. Le changement de pente de la diminution de α entre 500 heures et 1000 heures montre que dans cette période la diminution de V_{Bra} est liée à la diminution de l'épaisseur des films lors du vieillissement telle que présentée sur la Figure V.16. De plus, les résultats deviennent de plus en plus dispersés et cela est lié à l'état de surface qui se dégrade de plus en plus avec la présence de cratères de différentes dimensions comme le présente la Figure V.18. Comme déjà discuté dans le Paragraphe IV.1.3.3, ces cratères représentent des points faibles dans le film qui vont conduire à une rupture sous des champs plus faibles.

Grace à ces résultats de vieillissement à 340 °C sous air, nous pouvons déduire qu'au moins les films minces (1,3 μm) de PA-HT ne peuvent pas être utilisés à cette température pour de longues durées (plusieurs milliers d'heures) avec une réduction d'environ 50% en tension de rupture et en épaisseur.

V.3 Vieillissement à 360 °C sous air

V.3.1 Variation des épaisseurs et de l'état de surface

L'effet du vieillissement à 360 °C sous air sur les pertes en épaisseur pour les films PA-HT est illustré sur la Figure V.20. Contrairement au BPDA-PDA, les pertes sont plus élevées pour les épaisseurs plus grandes. Cette variation peut alors être liée à la dégradation thermique et/ou thermo-oxydative dans le volume du matériau lors du vieillissement. Les films de 1,3 μm s'évaporent complètement après 1000 heures de vieillissement, et pour les films de 5,0 μm une diminution d'épaisseur de 70% environ est mesurée.

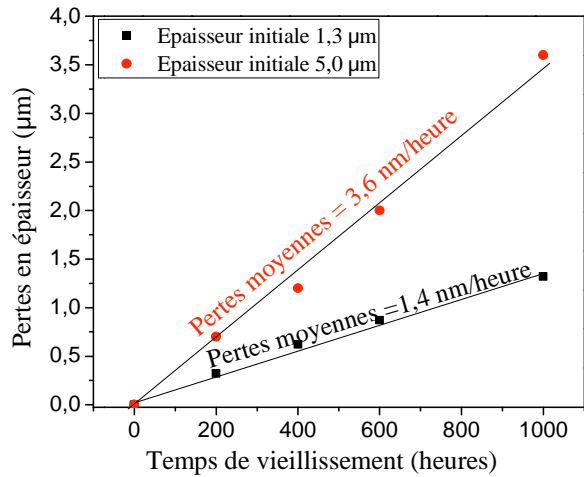


Figure V.20: Pertes en épaisseur pour deux épaisseurs initiales de films de PA-HT sur A.I. durant le vieillissement sous air à 360 °C.

De plus, l'état physique de la surface montre une forte dégradation avec le vieillissement. Des cratères qui traversent l'épaisseur du matériau sont observés après 1000 heures de vieillissement pour les films de 5,0 µm. La variation de l'état de surface montrant la forte dégradation est présentée par les Figure V.21 et Figure V.22.

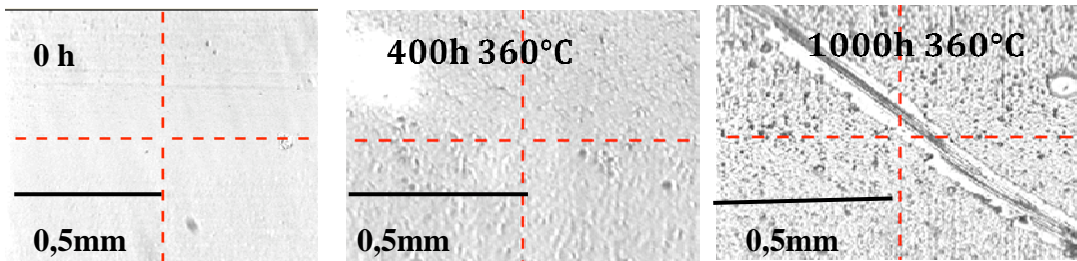


Figure V.21: Variation de l'état de surface de l'échantillon observée par un microscope optique durant le vieillissement à 360 °C sous air.

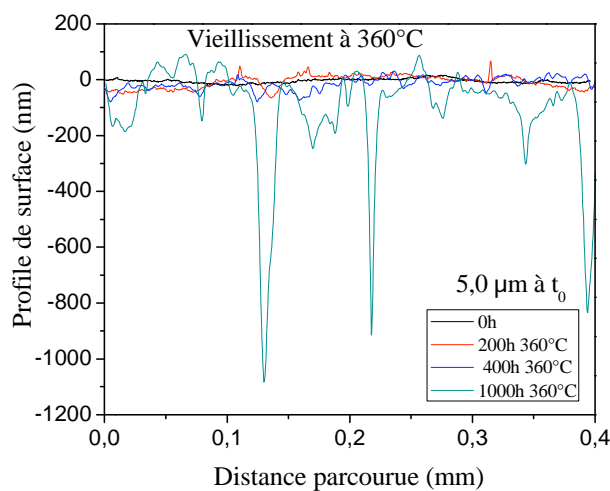


Figure V.22: Profil de surface pour les films de 5,0 µm durant le vieillissement à 360 °C sous air.

V.3.2 Variation de la structure physico-chimique

Comme pour le vieillissement à 300 °C, les analyses par WAXD permettent de suivre l'évolution de la cristallisation isotherme à la température du vieillissement 360 °C. Les résultats sur les films déposés sur A.I. de 5 µm non vieilli et vieillis pour 200 heures et 400 heures sous air sont illustrés sur la Figure V.23. Un décalage du pic vers des angles supérieurs est observé durant les premières 200 heures et reste stable après 400 heures de vieillissement. Comme pour le vieillissement à 300 °C, ce décalage montre une diminution de la distance inter-réticulaire liée à une densification du matériau lors de son vieillissement à 360 °C qui devient stable pour un temps inférieur à 200 heures de vieillissement à 360 °C.

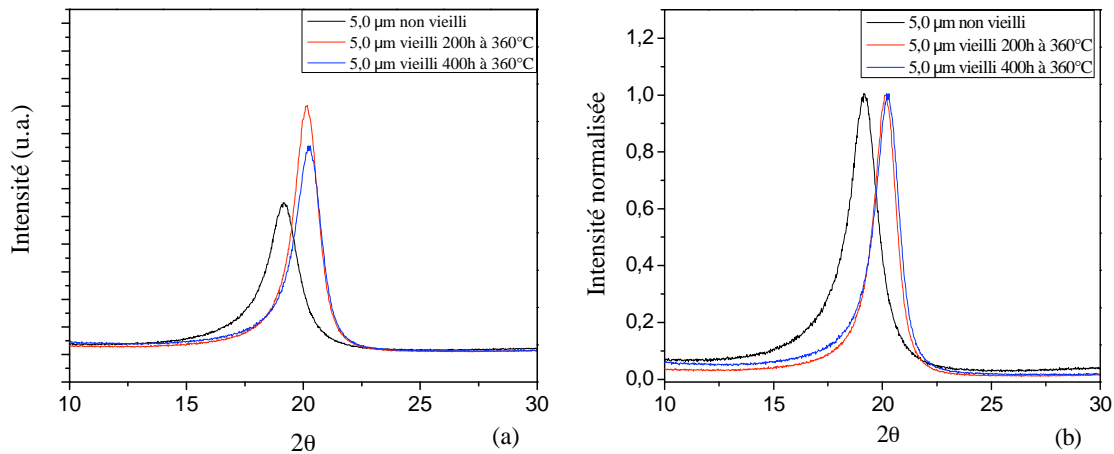


Figure V.23: WAXD sur les films non vieilli et vieillis 200 et 1000 heures à 360 °C sous air. Résultats non normalisé (a) et normalisé (b).

Les paramètres intrinsèques comme la distance inter réticulaire et la taille des cristallites ont été extraits et sont présentés sur la Figure V.24. Le paramètre d présente une diminution de 4,64 Å à 4,4 Å après 200 heures de vieillissement et d ensuite avec une valeur de 4,38 Å reste presque constante pour 1000 heures de vieillissement. La taille des cristallites D , quant à elle, augmente pendant les 200 heures à une valeur approximative de 67 Å puis diminue à 59,47 Å. Ces variations montrent la présence d'une cristallisation qui s'est produite et qui est complète dans un temps inférieur à 200 heures. La diminution de la taille des cristallites mesurée à 400 heures peut être une manifestation de la dégradation thermique du PA-HT.

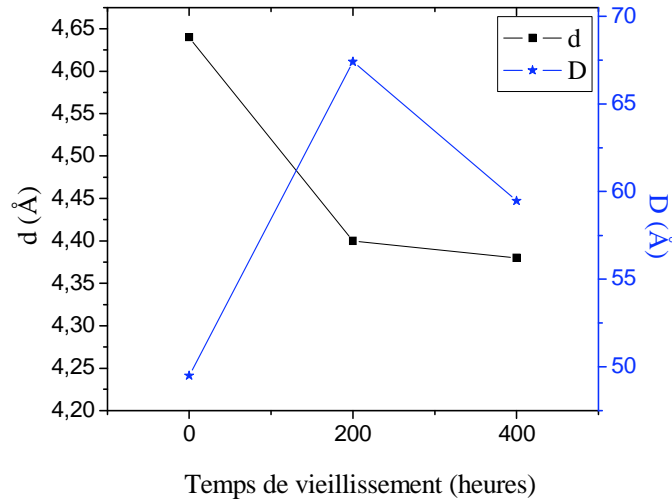


Figure V.24: Extraction de la distance inter réticulaire (d) et la taille des cristallites (D) au cours du vieillissement de films de PA-HT sur A.I. à 360 °C sous air.

V.3.3 Variation des propriétés diélectriques sous faible champ

Au cours du vieillissement à 360 °C, la mesure des courants de polarisation a été faite sous un champ constant de 200 kV/cm. Les résultats présentés par la Figure V.25 montrent aussi une amélioration après 200 heures de vieillissement pour les valeurs mesurées à 250 °C et une dégradation pour les valeurs mesurées à 300 °C. Ces résultats sont interprétés comme étant dus à la superposition de l'effet de la cristallisation (effet bénéfique) et de l'effet de leur dégradation durant le vieillissement à 360 °C. Cela conduit à la diminution des courants pour les mesures à 250 °C avec le vieillissement. Pour les tests effectués à 300 °C, les films commencent à se cristalliser pendant la mesure comme déjà discuté dans le Paragraphe III.3.2.1.2 et une augmentation d'une décade environ des valeurs de courants de conduction est observée avec le vieillissement.

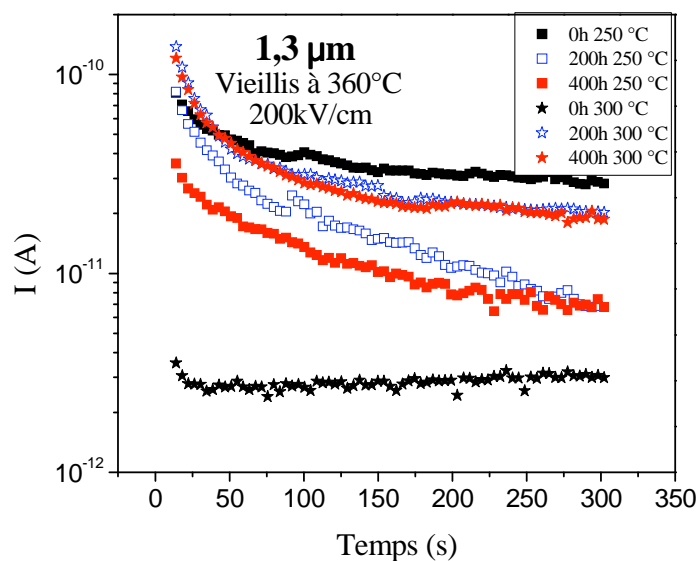


Figure V.25: Variation des courants de polarisation avec le vieillissement à 360 °C, de films de 1,3 μm d'épaisseur de PA-HT sur A.I., mesurés à 250 °C et 300 °C.

V.3.4 Variation des propriétés électriques sous fort champ

Dans ce paragraphe, l'effet du vieillissement à 360 °C sous air sur la tension de rupture sera étudié. L'effet du vieillissement sur la tension de rupture pour les films de 1,3 µm et 5 µm est illustré sur la Figure V.26 (a) et (b) respectivement. Les valeurs du paramètre V_{Bra} diminuent en continu pour atteindre la dégradation complète après 1000 heures de vieillissement. La diminution de la tension et du champ de rupture durant les 200 premières heures de vieillissement est due à l'augmentation de la cristallinité et à la diminution de l'épaisseur. Les valeurs de champ après cette période de vieillissement sont pratiquement les mêmes que lors du vieillissement à 300 °C. Pour des durées plus longues, les valeurs de V_{Bra} et de α continuent à diminuer jusqu'à atteindre la dégradation complète des films avant 1000 heures. Cette diminution ne peut être reliée qu'à la diminution d'épaisseur, mais elle est aussi due à la forte dégradation de la surface des films (Figure V.22), et du matériau au cours du vieillissement, car α varie aussi.

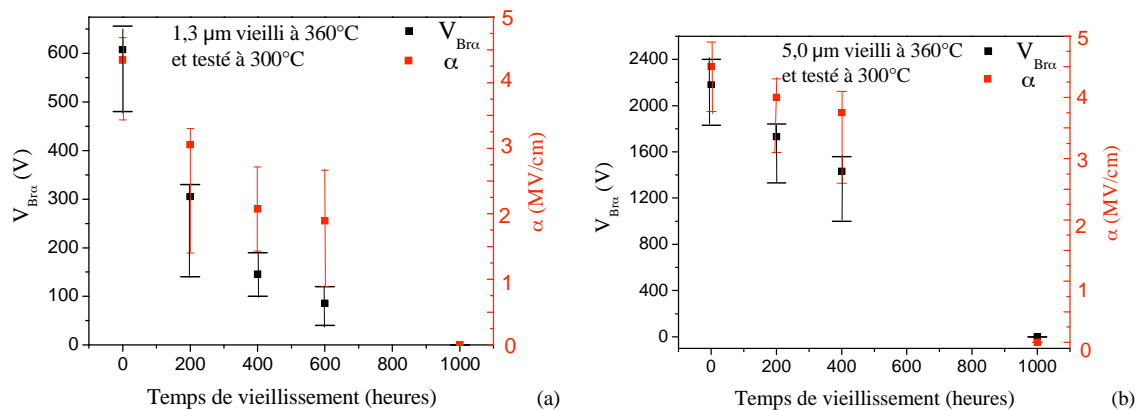


Figure V.26: Variation de la tension et du champ de rupture mesurés à 300 °C avec le temps de vieillissement à 360 °C sous air pour les films d'épaisseur 1,3 µm (a) et 5 µm (b) de PA-HT sur A.I.

Ces résultats de vieillissement à 360 °C sous air nous permettent de déduire que le PA-HT ne peut pas être utilisé à cette température (pour les films de 1,3 et 5 µm) et au-delà pour des durées relativement longues. La cristallisation des films et leur dégradation sont deux phénomènes présents en parallèle, qui affectent les propriétés du matériau lors de son vieillissement à 360 °C.

V.3.5 Comparaison avec les résultats annoncés par le fournisseur

Rappelons que les résultats de vieillissement de Kumar *et al.* [Kumar-09] ont été mesurés sur des films décollés de 25 µm d'épaisseur et testés, après vieillissement, en rupture à 25 °C. Ces derniers ne montrent aucune dégradation du champ de rupture lors de vieillissement à 350 °C sous air pour 1000 heures (Figure III.4). Plusieurs paramètres peuvent expliquer la différence obtenue avec nos résultats. Notons d'abord que la température de test est différente (nos tests se font à 300 °C) pouvant impliquer que les mécanismes de rupture sont différents. De plus, les contraintes mécaniques induites lorsque les films sont déposés sur un substrat, peuvent assister les mécanismes de dégradation thermo-oxydative.

Par ailleurs, nous avons observé dans le cas de notre stockage isotherme à 340 °C sous air, effectué sur des films de 1,3 µm, une stabilisation de champ de rupture α entre 500 heures et 1000 heures. Cette stabilisation de α (semblable à celle observée pour le BPDA-PDA) peut indiquer que le volume du matériau n'est plus affecté après le premier temps de vieillissement. De ce fait, et en supposant que les mêmes mécanismes de dégradation sont présents à 350 °C, les films épais ne seront quasiment pas affectés par cette dégradation lente et par suite pourront supporter cette température pour de longues durées (telles que les 1000 heures annoncées).

Par contre, pour nos tests à 360 °C, la dégradation continue de α semble indiquer une dégradation continue du volume, de même que les pertes en épaisseur relativement élevées et dépendantes de l'épaisseur initiale (1,3 µm et 5 µm) ont été observées. Cette température est légèrement supérieure à celle utilisée par le fournisseur et peut induire de nouveaux mécanismes de dégradation.

V.4 Conclusion

Les propriétés diélectriques et physico-chimiques au cours du vieillissement sous températures élevées d'un nouveau polymère candidat pour l'isolation de surface à haute température, commercialisé sous le nom de parylène HT (PA-HT), ont fait l'objet de ce chapitre. Les variations de propriétés au cours du vieillissement à 300 °C, 340 °C et 360 °C sous air ont été étudiées principalement pour des films minces déposés sur acier inoxydable pendant 1000 à 3000 heures.

Durant le vieillissement sous air à 300 °C, l'épaisseur montre une légère diminution suivie par une stabilisation et l'état de surface reste intact. Une amélioration des propriétés électriques sous faible champ liée à l'augmentation de la cristallisation des films a été observée. Ainsi, la conductivité DC mesurée à 300 °C, égale à $2 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en début du vieillissement, diminue rapidement avant de se stabiliser à $3,3 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ jusqu'à 1000 heures au moins. Une étude de l'évolution des propriétés électriques « in situ » a été faite à 300 °C sous gaz inerte, et une amélioration continue de plus de deux décades de la conductivité est observée durant les 500 premières minutes. Pour les mesures suivantes, réalisées jusqu'à 870 minutes, une stabilisation est observée avec une valeur proche de celle des films vieillis 200 heures sous air. Ces améliorations peuvent être expliquées par la modification du réseau de percolation permettant le transport de charges, durant la cristallisation.

Par contre le champ de rupture diminue de 30% environ durant les premières 200 heures de vieillissement par rapport à la valeur initiale, et reste constant ($> 3 \text{MV/cm}$) pour le reste du vieillissement effectué jusqu'à 3000 heures, montrant une bonne stabilité sous air à 300 °C.

L'évolution des propriétés du PA-HT a aussi été étudiée à des températures plus élevées sous air (340 °C et 360 °C). A 340 °C, pour un film mince (1,3 µm), les pertes en épaisseur atteignent 40% de l'épaisseur initiale après 1000 heures de vieillissement sur acier inoxydable et sur silicium montrant a priori une dégradation indépendante de la nature du substrat. La

surface des échantillons se dégrade avec la présence de cratères, et la tension de rupture diminue de plus de 50% après 1000 heures, alors que le champ de rupture (α) s'est stabilisé. Pour une température de 360 °C sous air, la cristallisation du matériau, accompagnée d'une dégradation, est observée. Les films sont complètement dégradés après 1000 heures de vieillissement montrant que l'utilisation de ce matériau déposé sur A.I. en films minces (quelques μm) n'est pas appropriée pour les applications où la température est supérieure ou égale à 360 °C pour des longues durées (>1000 heures) sous air.

**CHAPITRE VI ESTIMATION DE DUREE DE VIE ET
DISCUSSION DE POINT DE VUE APPLICATIF**

Chapitre VI. Estimation de durée de vie et discussion du point de vue applicatif

Ce chapitre a pour objectif d'exploiter les différents résultats obtenus dans les chapitres précédents, en termes de potentialité d'utilisation fiable des matériaux étudiés jusqu'à 300 °C et au-delà, mais aussi d'amélioration de leur propriétés initiales.

En premier lieu, un bilan des résultats obtenus lors du vieillissement sous différentes conditions, suivi par une étude sur la durée de vie du BPDA-PDA déposé sur A.I. seront présentés. Ensuite, une discussion sur la possibilité d'utilisation des deux matériaux, étudiés dans différentes conditions, sera présentée.

Des solutions contre la dégradation thermo-oxydative du BPDA-PDA déposé sur acier inoxydable seront proposées avec des essais préliminaires permettant de valider l'effet bénéfique de barrières contre l'oxygène à 300 °C.

Finalement, une étude de la nature de l'amélioration des propriétés électriques du BPDA-PDA sous faible champ a été réalisée.

VI.1 Bilan des résultats

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord présenter un tableau récapitulatif des différents résultats de vieillissement du polyimide BPDA-PDA et du parylène PA-HT, pour les différentes conditions étudiées. L'évolution des propriétés diélectriques (champ de rupture et conductivité DC) ainsi que les pertes en épaisseur y sont rassemblées aussi. Finalement, le tableau contient des recommandations pour les utilisations dans chacune des conditions testées.

Tableau VI.1 : Tableau récapitulatif des différentes conditions de vieillissement, propriétés au cours du vieillissement et recommandations d'utilisation. Les signes avec l'indice 0 réfèrent aux valeurs à l'instant initial « t_0 ».

Conditions de vieillissement	α à 300 °C	Pertes en épaisseur	σ_{DC} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) à 300 °C	Recommandations
PI BPDA-PDA				
A.I. à 300 °C sous N ₂ (1 épaisseur)	α_0	0	σ_{DC0}	Utilisation + 1000 h (sans signes de dégradation)
A.I. à 360 °C sous N ₂ (1 épaisseur)	α_0	0	σ_{DC0}	Utilisation + 1000 h (sans signes de dégradation)
Si à 300 °C sous Air (3 épaisseurs)	α_0	0	$\sigma_{DC0}/100$	Utilisation + 5000 h (sans signes de dégradation)
Si à 360 °C sous Air (1 épaisseur)	$0,5 \times \alpha_0$	0,5 nm/h	$\sigma_{DC0}/100$	Utilisation + 1000 h pour $e > 4 \mu\text{m}$ (dégradation lente)
A.I. à 250 °C sous Air (1 épaisseur)	α_0	0,036 nm/h		Utilisation + 10000 h (dégradation très lente)
A.I. à 300 °C sous Air (5 épaisseurs)	$0,5 \times \alpha_0$	0,5 nm/h	$\sigma_{DC0}/100$	Utilisation + 5000 h pour $e > 4 \mu\text{m}$ (dégradation lente)
A.I. à 340 °C sous Air (1 épaisseur)	$0,6 \times \alpha_0$	2,6 nm/h	$\sigma_{DC0}/100$	Possible utilisation + 1000 h pour $e > 4 \mu\text{m}$ (dégradation moyenne)
A.I. à 360 °C sous Air (3 épaisseurs)	$0,6 \times \alpha_0$	6,9 nm/h	$\sigma_{DC0}/100$	Possible utilisation + 1000 h pour $e > 8 \mu\text{m}$ (dégradation rapide)
PA-HT				
A.I. à 300 °C sous Air (2 épaisseurs)	$0,7 \times \alpha_0$	5 à 10 % de e_0 puis stable	$\sigma_{DC0}/100$	Utilisation + 3000 h (sans signes de dégradation continue)
A.I. à 340 °C sous Air (1 épaisseur)	$0,66 \times \alpha_0$	35% de e_0 après 1000 h		Utilisation + 1000 h (dégradation lente)
A.I. à 360 °C sous Air (2 épaisseurs)	Dégradation continue et complète après 1000 h	50% de e_0 après 500 h		Utilisation < 1000 h (dégradation rapide)

VI.2 Critères de fin de vie et durées de vie

En exploitant l'étude de vieillissement sous air et sous N_2 du polyimide déposé sur acier inoxydable, nous allons dans la suite choisir des critères de fin de vie, estimer la durée de vie et proposer un modèle pouvant être adapté pour la dégradation thermo-oxydative du polyimide. Cette même étude ne peut se faire pour le polyimide déposé sur Si et sur le PA-HT, vu qu'il nous manque encore plusieurs données comme les résultats du vieillissement sous gaz inerte, et/ou des températures additionnelles auxquelles les propriétés se dégradent lentement en continu (inférieures à 360 °C et supérieures à 300 °C).

VI.2.1 Choix des critères de fin de vie

Afin de pouvoir estimer les durées de vie de films de PI de différentes épaisseurs, des critères de fin de vie doivent être choisis. Ces critères peuvent varier d'une application à une autre et doivent être une caractéristique d'une dégradation au cours du temps de vieillissement. Pour cela, les propriétés diélectriques sous faible champ (ayant montré une amélioration suivie par une stabilisation) et les champs de rupture (qui se stabilisent pour des longues durées avant la dégradation finale) ne peuvent pas servir en tant que critères de fin de vie pour le polyimide. Des résultats similaires ont été observés par différents auteurs [Saccani-04][Marzinotto-07], qui ont montré que les propriétés diélectriques sous faibles champs ne peuvent pas être utilisées comme des critères de défaillance. De même, les variations de la structure chimique par FTIR ne semblent pas être suffisamment précis et uniques pour toutes les épaisseurs ce qui rend difficile le choix d'un critère relié au spectre FTIR. Par contre, l'épaisseur ainsi que la tension de rupture apparaissent pertinents pour estimer la fin de vie du polyimide. La mesure du premier critère est non destructive et peut se faire à travers la mesure de la capacité qui permet la déduction de l'épaisseur, vu que la permittivité relative reste stable. Par contre, la mesure du second critère est destructive.

Dans la suite et à titre d'exemple, les critères choisis sont : les tensions de rupture 100 V, 250 V, 500 V et une l'épaisseur minimale restante de 2 μm .

VI.2.2 Estimation de la durée de vie à 300 °C

D'après ce qui a été présenté sur le vieillissement à différentes températures, il est clair que la durée de vie du polyimide est dépendante de l'épaisseur initiale. Les temps de vie estimés pour différentes épaisseurs initiales (supérieurs à 2 μm) et pour les différents critères de fin de vie considérés sont illustrés en Figure VI.1. Les points rouges représentent les données extrapolées à partir des deux Figure IV.14 et Figure IV.11, pour des temps supérieurs à 7000 heures. Pour les différents critères de fin de vie choisis, la durée de vie montre une dépendance linéaire avec l'épaisseur et par suite une épaisseur minimale nécessaire pour une durée de vie définie peut être extrapolée. Notons que pour le choix de la tension de rupture comme critère de défaillance, des valeurs de plus en plus erronées sont obtenues en prenant des tensions de plus en plus grandes et des épaisseurs de plus en plus minces, à cause de la différence de la pente de réduction de la tension, montrée sur la Figure IV.14. Pour cela, il

serait préférable de choisir une épaisseur critique, vu que le taux de variation en épaisseur reste constant tout le long du vieillissement pour toutes les températures étudiées comme le montre la Figure IV.11 qui récapitule les variations pour trois températures différentes.

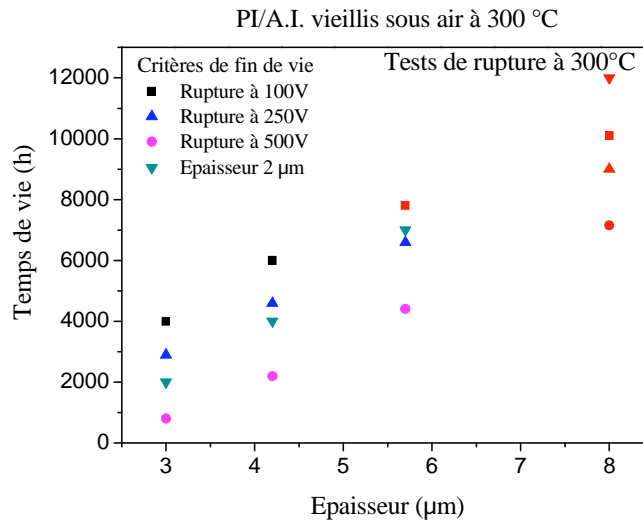


Figure VI.1 : Variation de la durée de vie en fonction de l'épaisseur des films de PI sur A.I. pour différents critères de fin de vie lors du vieillissement à 300 °C sous air. Les points en rouge représentent des valeurs extrapolées des courbes initiales.

VI.2.3 Estimation de la durée de vie à différentes températures pour différentes épaisseurs

Sous air, la variation de la durée de vie estimée pour différentes épaisseurs de polyimide à différentes températures de vieillissement et en prenant une épaisseur de 2 µm comme critère de fin de vie est illustrée par la Figure VI.2 (a). Le paramètre TI (température correspondante à une durée de vie de 20000 heures) est représenté sur la Figure VI.2 (b) et montre une variation linéaire en fonction de l'épaisseur entre 269 °C et 290 °C pour les épaisseurs initiales de 4,2 et 8 µm respectivement. En plus, l'effet de l'épaisseur initiale sur le paramètre HIC (augmentation de la température pour diviser la durée de vie en deux) est négligeable et reste quasiment constant avec une valeur de 16 °C.

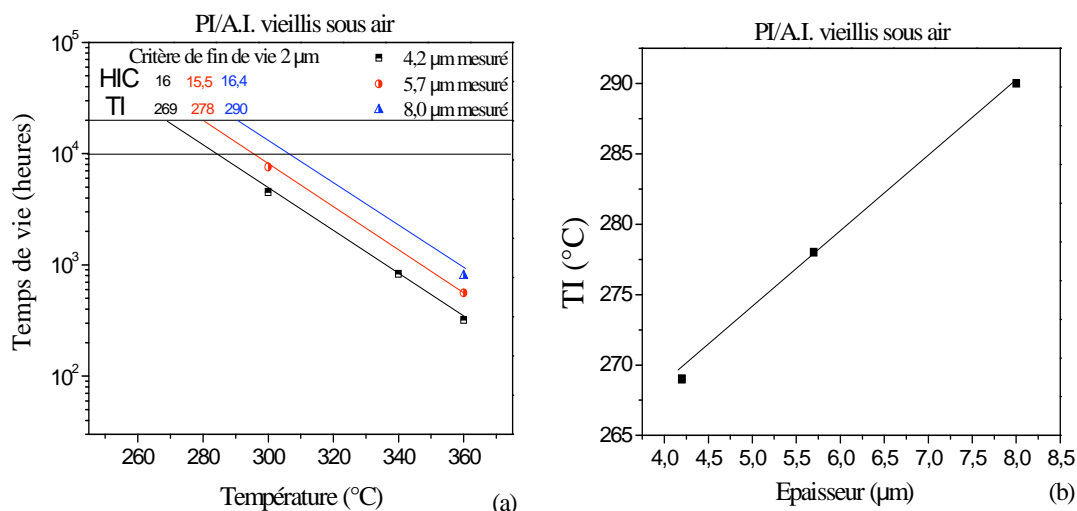


Figure VI.2 : (a) Extraction de l'index de température et HIC pour une durée de vie de 20000 h, (b) représentation de la TI en fonction de l'épaisseur des films de PI sur A.I. lors du vieillissement sous air.

Les pertes en épaisseur, pouvant être reliées aux taux de dégradation suivent une loi d'Arrhenius, comme déjà représentée sur la Figure IV.42, pour la gamme de températures de vieillissement entre 250 °C et 360 °C, et pour une variation d'épaisseur entre 1,5 et 8 μm . Ceci rend utilisable les durées de vie estimées pour une épaisseur (dans la gamme d'épaisseur donnée), pour toute cette gamme de température. Grâce à ces résultats, le choix de l'épaisseur initiale nécessaire pour une application, une température et une période bien définies peut être extrait dans la gamme de température et des épaisseurs étudiées, et selon le critère de fin de vie considéré.

Comme nous l'avons déjà discuté, les contraintes mécaniques résiduelles induites par le substrat contribuent au vieillissement de différentes manières. Alors ces estimations de durées de vie peuvent être valables pour le polyimide déposé sur des matériaux ayant un coefficient de dilatation thermique proche de l'acier inoxydable (17 ppm/°C). Par contre, pour les matériaux ayant des CTE plus faibles, il est attendu que les taux de pertes en épaisseur soient inférieurs, et minimaux pour un substrat ayant un CTE très proche de celui du polyimide (comme le silicium par exemple). Dans ce dernier cas, la durée de vie sera maximale vu que les contraintes thermomécaniques seront minimales (CTE compatibles). Afin de mieux comprendre la variation de la durée de vie du polyimide en fonction du CTE du substrat, il semble nécessaire de faire l'étude sur d'autres substrats afin de pouvoir extraire des lois et des tendances plus générales pour le vieillissement du PI.

VI.3 Discussion de l'utilisation des matériaux étudiés à haute température

VI.3.1 Discussion vis-à-vis de la passivation secondaire

VI.3.1.1 Le BPDA-PDA

Selon l'étude du polyimide BPDA-PDA à « t_0 » et en vieillissement sous air à 300 °C sur substrat Si fortement dopé n^{++} , les champs de rupture restent relativement stables et supérieurs à 2 MV/cm à 300 °C pour les films de 8 μm après 5000 heures de vieillissement. De plus, une amélioration des propriétés diélectriques sous faibles champs est observée après le premier temps de vieillissement (400 heures dans cette étude) suivie par une stabilisation jusqu'à la dernière mesure après 5000 heures.

A « t_0 », la valeur de la conductivité DC mesurée à 300 °C, pour les films de 4,2 μm prend la valeur de $2 \times 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Cette valeur diminue et devient inférieure à $1 \times 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ après 1000 heures de vieillissement à 300 °C sous air. A cette température, le polyimide passe d'un comportement semi-isolant (σ_{DC} supérieure à $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) à un comportement isolant après le vieillissement.

De telles valeurs de conductivité restent compatibles avec la fonction de passivation, pouvant même participer à un meilleur étalement des équipotentielles en périphérie de jonction et par suite conduire à une augmentation de la tension de rupture de la jonction [Baliga-96]. De plus, la densité des charges qui peuvent s'accumuler à l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique (observée par le phénomène de polarisation aux électrodes) peut perturber la répartition des charges en surface du composant et modifier la répartition des équipotentielles. Ces points pourront amener à une étude ultérieure.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que le PI étudié peut être utilisé comme couche de passivation des composants à semi-conducteur « grand gap » sans problème de dégradation électrique pour des températures inférieures ou égales à 300 °C, sous atmosphère oxydante et pour des durées dépassant les 5000 heures en continu. De plus, une amélioration des propriétés électriques sous faible champ lors d'un vieillissement de courte durée sous air à 300 °C est observée, ce qui peut être bénéfique pour certaines applications, en particulier pour minimiser le phénomène de polarisation aux électrodes (accumulation de charges).

A 360 °C sous air, par contre, une dégradation de la surface, une diminution de l'épaisseur et une chute de la tension de rupture, sont observées après 800 heures de vieillissement. La durée de vie est aussi dépendante de l'épaisseur initiale. Cela limite l'utilisation du polyimide à ces températures sous air pour de longues durées. Sous gaz inerte, jusqu'à 360 °C, l'utilisation du polyimide comme passivation secondaire sur des composants est en revanche très prometteuse, vu qu'aucune dégradation n'est observée au bout de 800 heures à 360 °C, même sur acier inoxydable, où les réactions thermo-oxydatives sont accélérées.

VI.3.1.2 Le parylène HT

Pour le parylène HT (PA-HT), notre manque de données actuel va conduire à des précautions dans la discussion. Bien que les propriétés diélectriques n'ont pas été testées sur du silicium dopé, il nous semble probable que les résultats seraient semblables à ceux obtenus pour le PA-HT déposé sur acier inoxydable car la technique de dépôt n'induit pas de contraintes thermomécanique comme dans le cas du polyimide. La variation en épaisseur du PA-HT sur silicium est comparable à celle sur acier inoxydable lors du vieillissement à 340 °C sous air, ce qui va bien dans le sens de montrer que le substrat ne joue pas de rôle au niveau de la dégradation du PA-HT dans ces conditions.

Dès lors une stabilité à 300 °C sur Si, comparable à celle trouvée sur acier inoxydable, pourrait être attendue. Par contre, vu les pertes en épaisseur sur silicium à 340 °C, ce matériau semble ne pas être adapté pour les applications à plus de 300 °C sous air et pour des durées longues (plusieurs milliers d'heures), en particulier pour les films minces (1,3 µm).

VI.3.2 Discussion vis-à-vis de l'isolation sur des pistes métalliques

VI.3.2.1 Le BPDA-PDA

Le BPDA-PDA étudié sur des substrats en acier inoxydable, montre un champ de rupture élevée (> 2 MV/cm) à 300 °C à « t_0 ». Les valeurs de la conductivité DC sont aussi élevées, avec une valeur de $3 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 300 °C. Ces valeurs ne semblent pas être problématiques lors du dépôt sur métal, vu que le rôle initial attendu est l'isolation contre les arcs électriques entre les pistes métalliques, nécessitant une bonne tenue en tension.

Lors du vieillissement sous air, des réactions thermo-oxidatives débutent à 250 °C avec de très faibles pertes en épaisseur qui sont de l'ordre de 0,036 nm/heure et qui sont donc négligeables pour les films épais (plusieurs dizaines de µm). Ces dégradations sont activées thermiquement, et pour une température de 360 °C sous air, les pertes en épaisseur atteignent des valeurs de 7 nm/heure environ, indépendamment de l'épaisseur initiale. Le champ de rupture diminue durant les premiers temps de vieillissement (1000 heures) et se stabilise ensuite à des valeurs de 1,3 MV/cm à 300 °C environ, jusqu'à la dégradation complète des films minces étudiés (épaisseurs inférieures ou égales à 5 µm). Ainsi, dans le cas du vieillissement du PI sur acier inoxydable, des durées de vie dépendantes de l'épaisseur initiale sont obtenues pour toutes les températures entre 300 °C et 360 °C. Les extrapolations et l'extraction du paramètre (TI) pour chaque épaisseur, permettent de pouvoir choisir l'épaisseur convenable en fonction de la durée de vie, de la température sous air et de la tenue en tension souhaitées.

Par exemple, l'épaisseur de la couche déposée initialement, pour une application nécessitant une tenue en tension à 300 °C de 500 V après 5000 heures de vieillissement à 300 °C sous air doit être supérieure à 7 µm (voir Figure VI.1).

Le vieillissement de ce matériau sous gaz inerte montre que le BPDA-PDA peut être adapté comme couche isolante pour des applications haute température pour de longues durées (mesurée pour 800 heures à 360 °C sans l'occurrence d'une dégradation). Alors, une protection contre la présence de l'oxygène (limiter la dégradation thermo-oxydative), permettra de fonctionner sans risque jusqu'à 360 °C comme pourrait être le cas lors de son utilisation comme intercouche métallique.

VI.3.2.2 Le parylène HT

A « t_0 », le champ de rupture des films reste supérieur à 4 MV/cm pour une température de 300 °C, et les valeurs de conductivité DC sous faibles champs varient entre $10^{-15} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour une gamme de température variant entre 200 °C et 370 °C pour les films de 5 μm . Ces valeurs garantiront une bonne isolation électrique entre les pistes métalliques, pour des températures supérieures à 300 °C.

Le vieillissement de ce matériau a été effectué sous air à différentes températures allant de 300 °C à 360 °C. A ces hautes températures, une cristallisation isotherme a lieu et conduit à l'amélioration des propriétés électriques sous faibles champs. Les valeurs de σ_{DC} après un vieillissement à 300 °C deviennent inférieures à $3 \times 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour 200 °C et à $10^{-16} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour 370 °C. Le champ de rupture diminue et prend une valeur à 300 °C de 3 MV/cm environ après 200 heures et se stabilise à ce niveau pour 3000 heures de vieillissement (dernière mesure faite). L'épaisseur reste quasi stable, après une légère diminution durant les premières 200 heures. Ces résultats montrent que ce matériau peut être adapté pour les applications à 300 °C sous air durant des milliers d'heures.

Pour les vieillissements à 340 °C et 360 °C, une diminution continue de l'épaisseur et de la tension de rupture à 300 °C est observée, montrant une dégradation à ces températures sous air. Les films de 1,3 et 5 μm se dégradent complètement en moins de 1000 heures à 360 °C, ce qui rend leur utilisation sous air, à ces températures, impossible pour les applications nécessitant de longues durées.

Les limites de l'utilisation de ce matériau comme isolation intercouche, ou sous gaz inerte nécessite des études de vieillissement supplémentaires dans des milieux non oxydatifs.

VI.4 Solutions contre la dégradation thermo-oxidative du BPDA-PDA

Pour assurer un fonctionnement 'long terme' du polyimide BPDA-PDA à haute température (entre 300 °C et 360 °C), il faudra être en mesure de garantir l'absence d'air (oxygène) à son contact, comme nous l'avons déjà observé lors du vieillissement sous gaz inerte (N₂).

VI.4.1 Polyimide sous gaz inerte ou vide

Une première possibilité consiste à isoler le (ou les) composant(s) passivé(s) de l'oxygène grâce au packaging. Cela implique une étanchéité, garantie par la mise en boîtier, faisant en sorte qu'une fois l'oxygène de l'environnement consommé (a priori en faible quantité), seuls les mécanismes de dégradation anaérobie du polyimide prédominent à long terme. L'utilisation d'un boîtier hermétique rempli de gaz inerte serait encore plus efficace, bien que plus difficile à mettre en œuvre. L'azote ou autres gaz diélectriques sous pression, pourraient de plus jouer un rôle d'encapsulation de volume, qui pourrait être nécessaire pour les dispositifs haute température et très haute tension. Cette voie « packaging » nous semble très intéressante du point de vue technologique pour les températures supérieures ou égales à 300 °C (afin d'écarter le problème de la limitation en température des gels silicones et les contraintes thermomécaniques induites par les matériaux durs) et commence à être étudiée [Lebey-08][Lebey-10].

VI.4.2 Etude de couches barrières

Une autre solution pourrait être la mise en œuvre d'antioxydants pouvant supporter des températures supérieures à 1300 °C [Maeda-90], sous la forme de dépôt à la surface du polyimide. En effet, ce genre de barrières est déjà couramment utilisé dans les technologies microélectroniques. Des matériaux tels que Si₃N₄ ou SiO_x déposés chimiquement en phase vapeur (CVD) sont généralement utilisés. Certaines techniques de dépôt s'effectuant à suffisamment basse température (telles que les dépôts CVD assistés par plasma) existent. Des procédés peu agressifs doivent être étudiés pour conserver l'intégrité du polyimide et de tout autre constituant du composant (en particulier les métallisations) tout en créant une couche barrière de qualité. Un revêtement par SiO₂ déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) sur un composite polyimide a montré son efficacité en diminuant les pertes de masse reliées aux réactions thermo-oxydatives à haute température [Gulino-94]. Un essai préliminaire a été fait au cours de nos travaux. Un dépôt de 1 μm de SiO_x par la méthode PECVD sur un film d'épaisseur 1,45 μm de BPDA-PDA a été réalisé par B. Despax au sein de l'équipe MPP du Laplace, en présence des électrodes en Au. Les conditions de dépôt sont : une température de 60 °C en utilisant le gaz hexaméthyl-disiloxane avec un flux de 0,4 cm³/min et l'argon comme gaz porteur. Une vitesse de dépôt de 33 nm/minute a été obtenue. Le matériau a été ensuite gravé au-dessus des électrodes par une solution HF, avec une vitesse de gravure de 200 nm/min. La Figure VI.3 représente schématiquement les deux structures soumises au vieillissement thermique à 300 °C sous air.

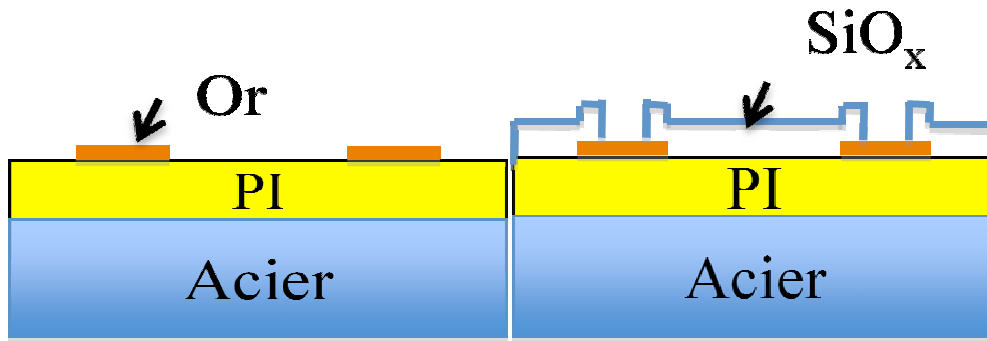


Figure VI.3 : Représentation schématique des structures vieillies à 300 °C et testées pour comparaison.

Après plusieurs temps de vieillissement, la rigidité diélectrique des deux structures est testée. La comparaison des tensions de rupture à 300 °C des films de polyimide protégé et non protégé après vieillissement, normalisées par rapport aux tensions mesurées avant le vieillissement, est illustrée sur la Figure VI.4.

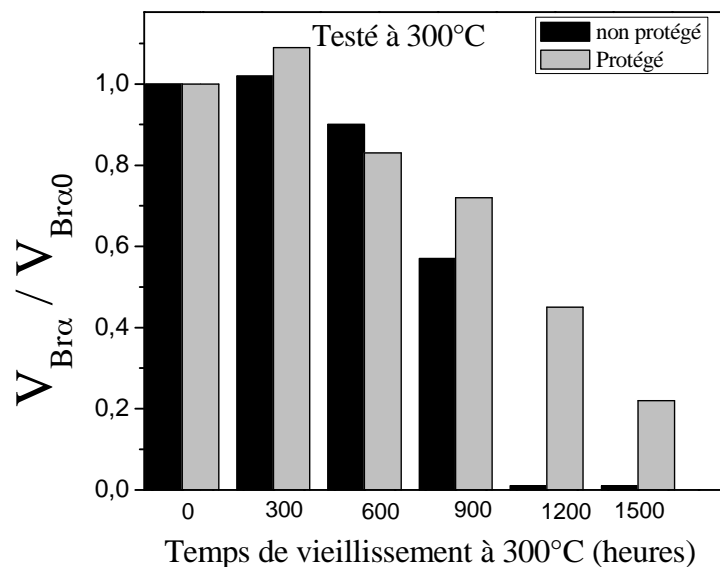


Figure VI.4 : Variation de la tension de rupture normalisée au cours du vieillissement pour les films protégé et non protégé par dépôt SiO_x .

Une amélioration de la durée de vie est observée lorsque le film est protégé, mais une dégradation lente apparaît. Cette dégradation est probablement due aux fissures (voir Figure VI.5) qui se forment dans la couche barrière, dès les premières heures du vieillissement. Elles ont pour cause de la différence de CTE entre SiO_x (0,5 ppm/ °C) et l'acier inoxydable (17 ppm/ °C). Ces fissures laissant ainsi diffuser l'oxygène de l'air dans le film de PI mais avec des concentrations plus faibles.

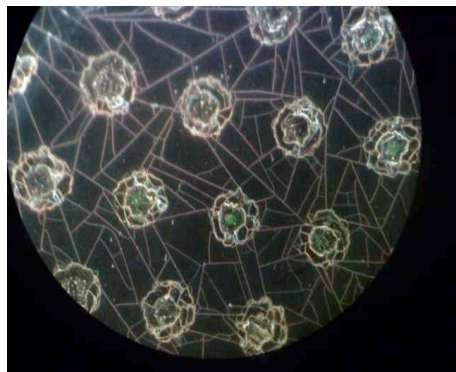


Figure VI.5 : Fissures dans la couche barrière après 200 heures de vieillissement (vue de dessus de l'échantillon au microscope, le diamètre des électrodes circulaires est de 600 μm).

Une autre protection du polyimide pourrait être réalisée par un autre polymère qui tiendrait une température plus élevée, et qui permettrait la réduction de l'oxygène à la surface du polyimide. Une telle solution peut être adaptée dans le cas où le polymère de protection ne peut pas être déposé en couches épaisses (pour les applications à haute tension), n'adhère pas sur le substrat autant que le polyimide, et a un CTE élevé. Dans ce dernier cas, cet empilement permet d'éloigner les contraintes mécaniques au maximum du substrat. Un matériau, peu perméable à l'oxygène, pouvant être un bon candidat est le parylène HT (PA-HT) étudié dans le Chapitre 5.

Après avoir étudié les propriétés diélectriques et physico-chimiques des films de 1,3 μm de PA-HT lors du vieillissement sous air, et montré de bonnes propriétés après 3000 heures de vieillissement à 300 °C, une tentative d'application de ce matériau comme couche barrière pour la protection du BPDA-PDA de la dégradation thermo-oxydative a été effectuée. Afin d'étudier l'efficacité de cette solution, une épaisseur de 1,3 μm de PA-HT a été déposée sur les films les plus minces de polyimide (1,5 μm) déposés sur A.I., ceux-ci ayant montré une dégradation complète en 1200 heures lors du vieillissement sous air à 300 °C (comme développé dans le Paragraphe IV.1.3.3). Cette nouvelle structure a été caractérisée à l'instant « t_0 » ainsi que son évolution au cours du vieillissement jusqu'à 1200 heures à 300 °C. La Figure VI.6 représente les pertes en épaisseur pour les films de PA-HT, du PI et l'empilement des deux matériaux. Vu les pertes de PA-HT/PI par rapport à celles de PI seul, il est clair que le parylène joue un effet barrière et ralentit la dégradation thermo-oxydative du polyimide, avec une perte de 0,26 μm après 1200 heures, à comparer à 0,85 μm pour le PI seul. En supposant que le PA-HT perd 0,07 $\mu\text{m}/1000$ heures, comme déjà testé lorsque déposé sur A.I., nous pouvons conclure que les pertes du polyimide protégé ne dépassent pas 0,2 μm pendant 1200 heures de vieillissement. Ces résultats montrent que le PA-HT ne protège pas complètement le PI, mais il permet néanmoins de ralentir fortement sa dégradation thermo-oxydative, d'un facteur 4 environ sous air à 300 °C.

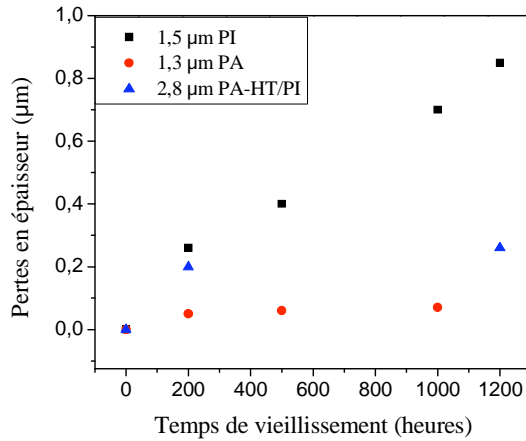


Figure VI.6: Pertes en épaisseur lors du vieillissement sous air à 300 °C.

La Figure VI.7 présente l'évolution des propriétés diélectriques sous faible champ, étudiée par des mesures de spectroscopie diélectrique à 300 °C. A « t_0 », la forte augmentation de la valeur de ϵ' est due à l'effet de Maxwell-Wagner-Sillars (M.W.S.) dans lequel les charges mobiles du polyimide BPDA-PDA viennent s'accumuler à l'interface avec le PA-HT qui est moins conducteur, comme déjà observé par les mesures de spectroscopie diélectrique (σ_{DC} PI à 300 °C est plus de 100 fois plus grande que celle du PA-HT à la même température, voir Figure III.19 et Figure III.20). De même, ce mouvement des charges se traduit par des valeurs de $\text{Tan}(\delta)$ relativement élevées. Après un vieillissement de 200 heures sous air, une amélioration au niveau de ces propriétés est observée, avec la disparition de l'effet de M.W.S. dans la gamme de fréquences étudiée ainsi qu'une diminution du facteur de pertes aux faibles fréquences de plus d'une décade. Après 1200 heures de vieillissement, les propriétés diélectriques restent stables. Alors comme pour chaque matériau étudié seul, une amélioration attendue au niveau des propriétés électriques de l'empilement est observée. A priori, comme l'augmentation de la permittivité relative et de $\text{Tan}(\delta)$ sont plutôt reliées au déplacement des porteurs de charges dans le polyimide, l'amélioration dans cette gamme de fréquences et de températures est induite par la diffusion de l'oxygène à travers la couche barrière de PA-HT.

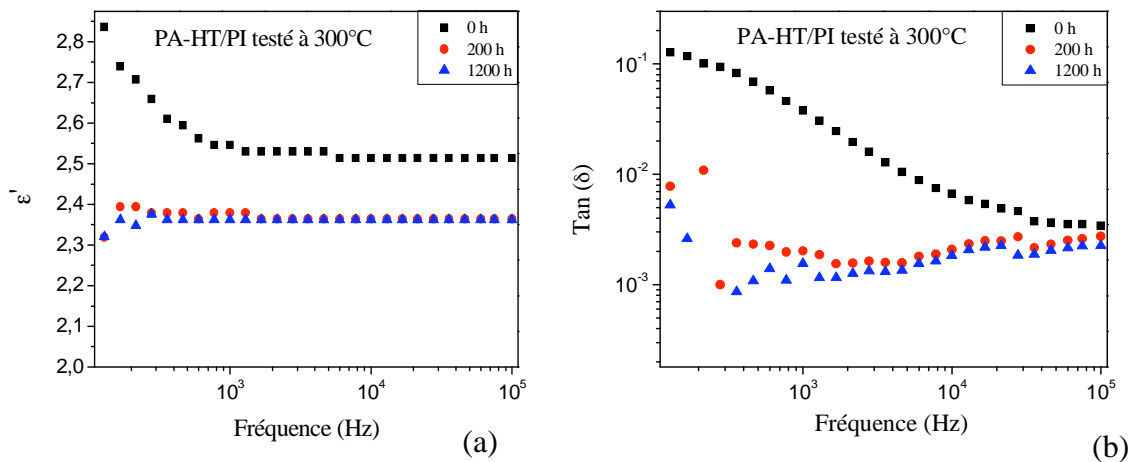


Figure VI.7: Variation de ϵ' (a) et $\text{Tan}(\delta)$ (b) du PA-HT/PI durant le vieillissement sous air à 300 °C.

Afin de valider l'efficacité de cette solution au niveau électrique, des tests de tension de rupture ont été effectués à 300 °C, qui montrent une stabilité du champ de rupture et une légère diminution au niveau de la tension de rupture de l'empilement PA-HT/PI, comme illustré sur la Figure VI.8.

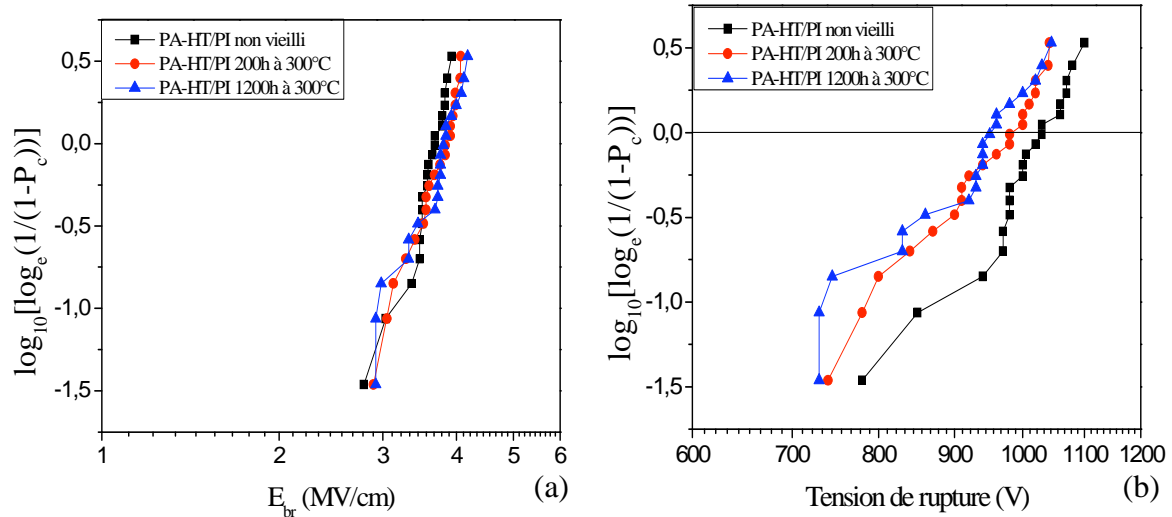


Figure VI.8: Variation du champ de rupture (a) et de la tension de rupture (b) mesurés à 300 °C du PA-HT/PI au cours de vieillissement à 300 °C.

Une comparaison de l'effet de vieillissement sur la tension de rupture à 300 °C entre les films de PI, PA-HT et l'empilement PA-HT/PI, est illustrée sur la Figure VI.9. Les films de PI sont complètement dégradés après 1200 heures de vieillissement et les films de PA-HT présentent une réduction de 40%. La tension de rupture de la structure PA/PI diminue légèrement au cours de vieillissement (moins de 10%) montrant une bonne stabilité durant le vieillissement à 300 °C. Ces résultats sur le PA-HT/PI montrent que la solution de protéger le PI par du PA-HT est efficace et permet d'augmenter la durée de vie du PI. Les propriétés diélectriques (champ de rupture, facteur de pertes, permittivité) à « t_0 » et lors du vieillissement à 300 °C sous air indiquent que cet empilement est un bon candidat pour les applications d'isolation électrique sur pistes métalliques nécessitant une bonne tenue électrique, pour de longues durée à 300 °C, sous atmosphère oxydante.

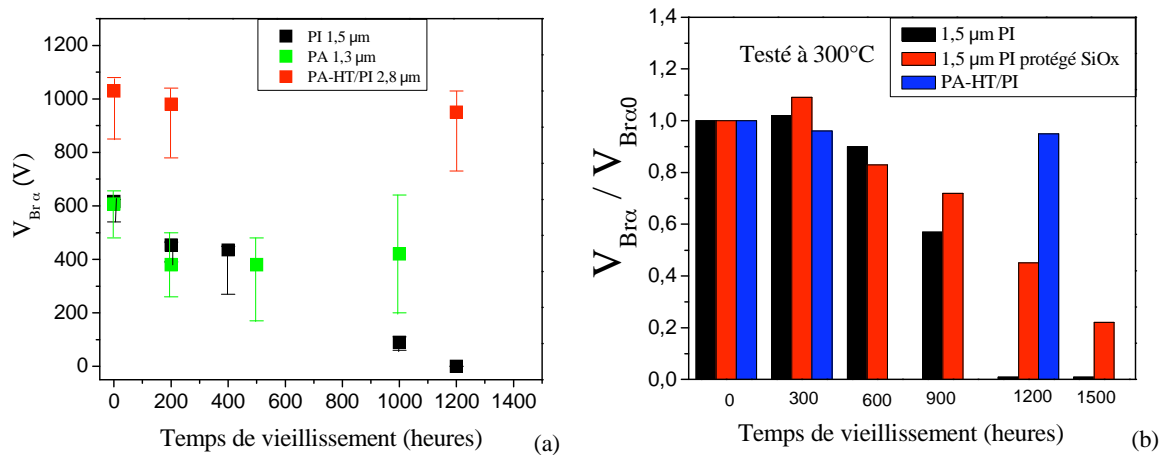


Figure VI.9: (a) Comparaison de la variation de la tension de rupture avec le vieillissement pour un film de PI, un film de PA-HT et l'empilement PA-HT/PI. Les barres représentent les intervalles de confiance de 90%. (b) comparaison de la variation de la tension normalisée avec le vieillissement à 300 °C sous air sans protection, avec une protection SiOx, et avec une protection PA-HT (la tension de rupture de l'empilement PA-HT/PI a été mesuré dans ce dernier cas).

Notons ici, que le PA-HT peut être une bonne protection contre l'oxydation à 300 °C des différents métaux présents dans le module.

VI.5 Nature de l'amélioration des propriétés diélectriques du BPDA-PDA

Il est clair que l'amélioration des propriétés diélectriques sous faibles champs est reliée à la présence de l'oxygène dans l'air à haute température. Deux situations différentes peuvent mener à cette amélioration : une couche formée en surface ou une variation dans le volume du matériau (reliées à l'oxygène). Les analyses par FTIR et par SIMS (secondary ion mass spectroscopy) (non présentés dans la thèse) n'ont pas permis de déterminer laquelle de ces deux hypothèses est la bonne. Une méthode électrique permettant de savoir si la nature de l'amélioration est surfacique ou volumique est schématisée sur la Figure VI.10. Dans le cas où le polyimide est vieilli avec une métallisation, la concentration en oxygène pouvant pénétrer vers le corps du matériau sera plus faible vu que l'or va jouer le rôle d'une couche barrière. En effet, si l'oxygène pénètre à travers l'or, la couche formée sera plus mince pour un même temps de vieillissement que sans la présence de la métallisation et/ou l'oxygène présent dans le volume sera en densité plus faible, comme illustré sur la Figure VI.10. Une autre hypothèse est que l'oxygène diffuse à partir des bords de l'électrode. Dans ce cas là, en variant la section des électrodes, les propriétés diélectriques seront différentes si la deuxième supposition est vraie.

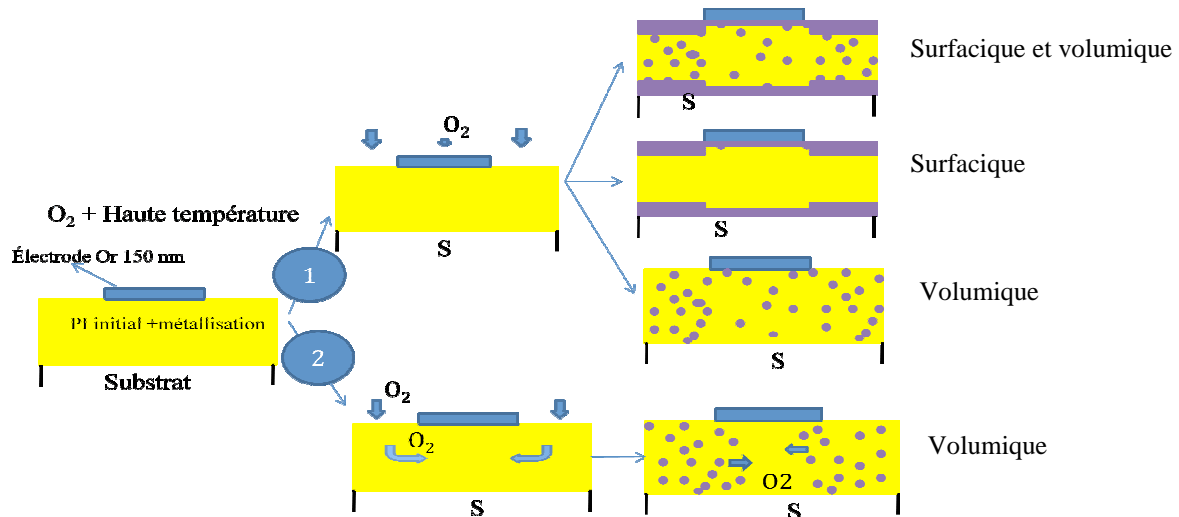


Figure VI.10 : Schématisation des différentes possibilités pouvant induire l'amélioration diélectrique, pour un échantillon vieilli avec métallisation. Les dimensions ne sont pas à l'échelle.

L'effet de la section des électrodes lors du vieillissement sur la variation de la conductivité AC au cours du vieillissement est présenté sur la Figure VI.11. Nous pouvons remarquer que pour les films non métallisés, la variation de la conductivité AC à faible fréquence a lieu dès les 200 premières heures et est suivie d'une stabilisation, comme développé dans le Paragraphe IV.1.6.3. Par contre, une diminution plus lente de la conductivité AC, pour un même temps de vieillissement dans les mêmes conditions (sous air à 300 °C), est observée en augmentant la section des électrodes des échantillons métallisés. Ces résultats semblent être en bon accord avec l'hypothèse 2 proposée sur la Figure VI.10. Selon cette hypothèse, la diffusion de l'oxygène débute des bords des électrodes, son temps de diffusion s'allonge lorsque la surface des électrodes est plus grande. Ceci nous permet de conclure que l'amélioration induite par l'oxygène est plutôt de type volumique.

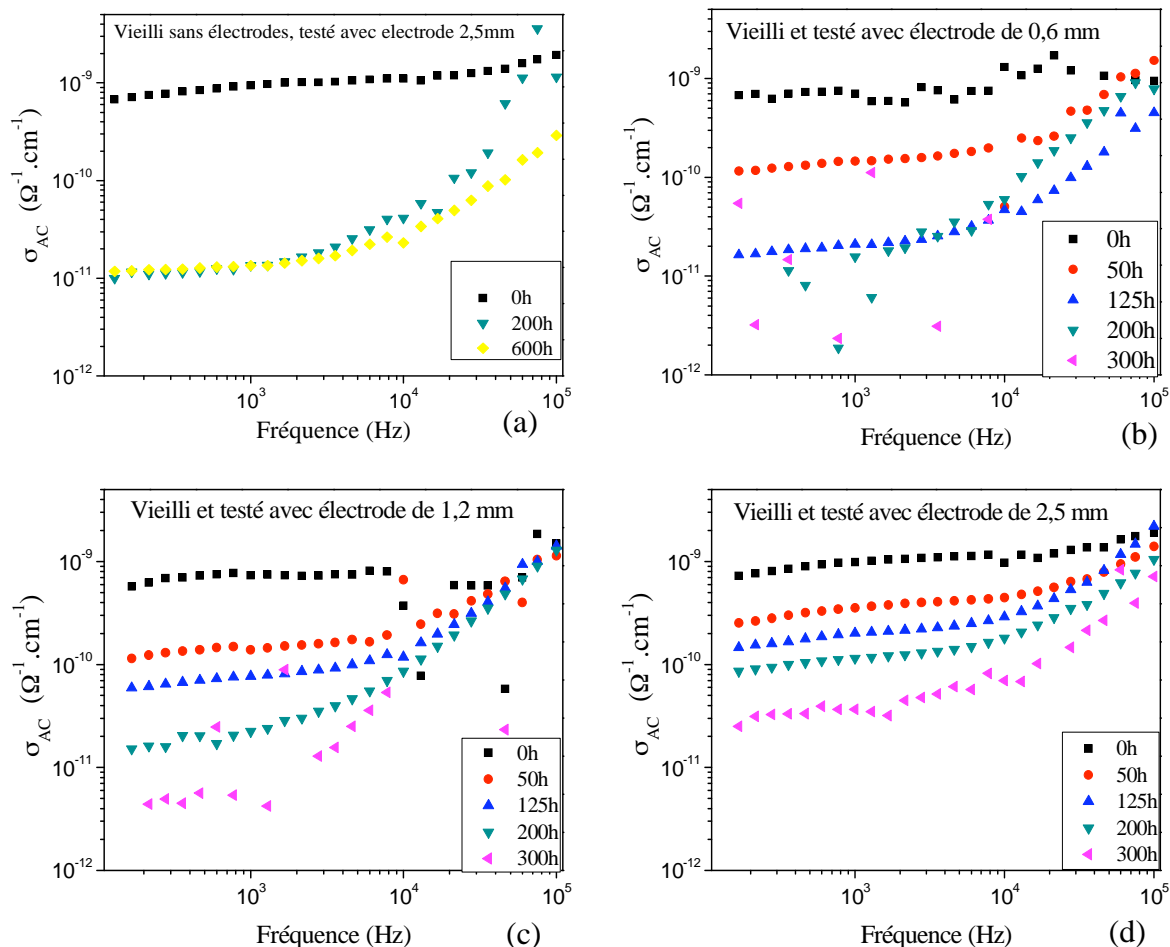


Figure VI.11 : Variation de la conductivité AC mesurée à 300 °C avec le vieillissement sous air pour les échantillons (a) non vieilli non métallisé et testé avec une électrode de rayon 2,5 mm, (b) métallisé et testé avec des électrodes de rayon 0,6 mm, (c) métallisé et testé avec des électrodes de rayon 1,2 mm, (d) métallisé et testé avec des électrodes de rayon 2,5 mm.

Dans le but d'obtenir ces améliorations à des durées plus courtes (dès t_0), une étude d'optimisation de procédé de mise en oeuvre du BPDA/PDA déduite de ces résultats, est en cours.

VI.6 Conclusion

En premier temps, les durées de vie du polyimide BPDA-PDA déposé sur A.I. en fonction de l'épaisseur initiale et de la température ont été extraites pour un vieillissement sous air, en choisissant des critères de fin de vie définis comme une épaisseur minimale et une tension de rupture minimale.

Notre travail sur l'utilisation des deux polymères comme couche de passivation sur des semi-conducteurs et comme couche diélectriques sur métal permet de déduire la faisabilité de leur utilisation sous air pour de longues durées à 300 °C, avec la présence de réactions thermo-oxydatives lentes uniquement pour le BPDA-PDA lorsque déposé sur substrat métallique.

Afin de lutter contre cette dégradation thermo-oxydative, des solutions visant à protéger de l'oxygène la couche d'isolation en polyimide BPDA-PDA, en déposant des revêtements antioxydants ou polymériques comme « barrière » à la diffusion de l'oxygène, ont été proposées. Quelques essais préliminaires avec un revêtement antioxydant ont montré une amélioration de la durée de vie du polyimide malgré la formation de fissures. Un revêtement de PA-HT constitue une bonne couche de protection du polyimide à 300 °C sous air.

L'amélioration des propriétés diélectriques du polyimide sous faible champ, qui est observée lors du vieillissement sous air à court terme pour différentes températures de tests, a été reliée à la présence et la diffusion de l'oxygène dans le matériau à ces hautes températures. Grâce à une technique de mesure électrique, nous supposons que cette amélioration est de type volumique. Ce résultat a débouché sur une étude d'optimisation du procédé de recuit du polyimide afin d'améliorer ses propriétés diélectriques initiales à haute température.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Un état de l'art initial des modules de puissance haute température nous a permis d'avoir une vue d'ensemble sur les différents matériaux et leurs configurations d'utilisation, ainsi que sur la nature et l'ordre de grandeur des limitations en température rencontrées. Pour la structure classique, avec fils de bonding, la limitation de certains matériaux à haute température comme les gels silicones et les brasures, les problèmes de fiabilité liés aux fils de bonding, au substrat métallisé et aux brasures, ainsi que les limitations en terme de dissipation de chaleur peuvent être relevés. Ces limitations sont à la base d'une orientation des propositions pour la haute température vers des structures « 3D ». Ces structures nécessitent l'utilisation de polymères, sous forme de films, afin d'assurer une isolation électrique de surface ou entre pistes métalliques. Les polymères apparaissent donc comme des matériaux clé pour la construction de ces structures et leur fonctionnement fiable à haute température.

L'objectif de cette thèse était l'étude de la fonctionnalité et de la durabilité de matériaux isolants polymères en vue de leur utilisation dans les modules de puissance opérationnels pour une température de jonction des composants actifs pouvant atteindre 300 °C.

Deux polymères (le polyimide BPDA-PDA et le parylène HT PA-HT) choisis pour leur bonne stabilité thermique et leurs bonnes propriétés diélectriques ont été caractérisés à l'instant initial noté « t_0 », pour des températures pouvant atteindre 400 °C. Les résultats montrent une bonne stabilité thermique de ses matériaux à 350 °C sous air et sous N₂ (par ATG isotherme) et de bonnes propriétés diélectriques (champ de rupture élevé, pertes diélectriques faibles, conductivité acceptable) à haute température avec des conditions différentes.

Ensuite, une étude de l'évolution des propriétés, principalement électriques, au cours du vieillissement à différentes températures entre 250 °C et 360 °C et dans différentes conditions, a été réalisée pour des durées pouvant dépasser les 5000 heures. Aucune étude du vieillissement à ces températures élevées, de films polymères minces n'a été développée avant ces travaux. La stabilité thermique du polyimide BPDA-PDA à 360 °C sous gaz inerte a été validée, ainsi que sa stabilité sous air à 300 °C sur silicium. Sur métal, la dégradation thermo-oxydative du polyimide a lieu à partir de 250 °C et est activée thermiquement. Les résultats nous ont permis de mettre en évidence l'effet du substrat, de la température, de l'atmosphère et de l'épaisseur initiale des films sur leur durée de vie à haute température. De plus, ils ont montré la présence d'une dégradation surfacique thermo-oxydative assistée par les contraintes thermo-mécaniques. Le parylène HT a été validé pour plus de 3000 heures à 300 °C sous air sur un substrat métallique. Pour des températures supérieures à 300 °C sous air, le PA-HT commence à se dégrader et le substrat ne semble pas être un paramètre influent dans ce cas.

Des solutions afin de protéger le polyimide contre la dégradation thermo-oxydative lorsque ce dernier est déposé sur du métal, à travers des couches barrières ont été testées à 300 °C. Les

couches d'oxydes de silicium ne semblent pas très prometteuses, vu les fissures causées par les contraintes thermomécaniques et qui permettent à l'oxygène de diffuser. Par contre la protection par une couche de PA-HT apporte un bénéfice remarquable.

Durant le vieillissement à 300 °C, les deux polymères présentent une amélioration de leurs propriétés électriques sous faible champ avec une diminution de la conductivité DC de deux décades environ durant les 200 premières heures suivie par une stabilisation pour le reste du temps de vieillissement. Les causes de ces variations ont été étudiées et reliées à la diffusion de l'oxygène et sa réaction dans le volume pour le BPDA-PDA, et à la présence d'une cristallisation isotherme froide pour PA-HT. Ces résultats ont conduit à une étude en cours pour l'optimisation du procédé d'élaboration des films de polyimide, permettant d'améliorer les propriétés électriques sous faible champ à haute température.

Du côté applicatif, nous pouvons déduire des résultats présentés que le polyimide BPDA-PDA peut être utilisé comme passivation secondaire sur des composants à semi-conducteur jusqu'à 300 °C pour des durées longues et ce quelle que soit l'atmosphère. Au-delà de cette température, la dégradation du BPDA-PDA commence à apparaître sous air et une utilisation en milieu inerte peut être envisagée jusqu'à 360 °C. Pour les applications d'isolation sur des couches métalliques, les films épais ($> 8 \mu\text{m}$) présentent une dégradation lente sous air à 300 °C et peuvent être utilisés pour des durées supérieures à 5000 heures tout en tenant compte des pertes en épaisseur et en tension de rupture. En augmentant la température et en présence d'oxygène, la dégradation est activée, et des épaisseurs de plus en plus grandes seront nécessaires pour tenir de longues durées. Sous gaz inerte ou pour les applications intercouches (matériau protégé de l'oxygène), le BPDA-PDA peut être utilisé jusqu'à 360 °C sans signe de dégradation. Le PA-HT quant à lui semble ne pas présenter une dégradation remarquable pour une température de 300 °C sous air et sa dégradation est indépendante du substrat. Cela va permettre, a priori, son utilisation pour de longues durées à 300 °C comme passivation secondaire et comme isolation de surface des couches métalliques. Pour des températures supérieures (340 °C et 360 °C), ce matériau semble ne pas être adapté pour les applications de longue durée sous air. Des études additionnelles doivent être réalisées afin de connaître son comportement dans un milieu inerte à des températures supérieures à 300 °C.

Donc, cette étude montre que des matériaux polymères peuvent répondre au besoin de films isolants en conservant de bonnes performances électriques jusqu'à 300 °C avec une bonne durabilité. Pour des températures plus élevées et/ou des utilisations à très long terme, un fonctionnement fiable peut être envisagé en adoptant des solutions permettant de limiter la présence d'oxygène.

Suite à cette étude, il découle plusieurs perspectives de recherche concernant les films isolants pour l'obtention de modules de puissance haute température :

- Poursuite de l'étude de la stabilité du PA-HT à des températures supérieures à 300 °C sous gaz inertes, et étude de vieillissement des propriétés des films polymères sous contrainte de cyclage thermique.

- Recherche de procédés technologiques associés aux polyimides pour leur dépôt sous forme de films épais dans des structures quelconques (non planes) ainsi que l'étude de l'impact de ces procédés sur les propriétés électriques à hautes températures.

Le besoin d'une encapsulation de volume reste par ailleurs toujours présent dans la grande majorité des structures « 3D » haute température, et constitue actuellement, avec le substrat isolant métallisé, la limitation en température la plus sévère. Une recherche et étude de nouveaux matériaux encapsulants flexibles haute température, ou de solutions en boîtier hermétique sous gaz inerte seraient à mener.

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

Annexe 1 : Simulations thermiques d'un assemblage

Cette annexe a pour but d'aider au choix et au dimensionnement des matériaux du packaging, du dimensionnement, en fonction de la performance du dissipateur utilisé. Nous nous intéressons au cas d'une application à température ambiante élevée ($T_a=200\text{ °C}$), avec une puissance dissipée dans le composant actif égale à 600 W/cm^2 . Le calcul simplifié montrera l'intérêt du refroidissement double face pour maintenir la température maximale de la puce dans la gamme de températures visée (i.e. $T_j\text{ max} < 300\text{ °C}$). Le choix des matériaux et des structures simulées seront présentés, suivies des conditions, hypothèses et paramètres de simulation. Ces choix sont guidés par les enseignements tirés de l'analyse de l'état de l'art présenté au Chapitre 1. Finalement les résultats de simulation de la distribution de la température en régime statique au sein de l'assemblage seront présentés et interprétés.

Proposition d'une structure et choix des matériaux

La capacité d'extraction thermique dans un module de puissance dépend de la surface de contact, la conductivité thermique des matériaux, la nature du refroidissement, la géométrie de la structure... Afin d'obtenir une meilleure dissipation thermique, des matériaux montrant une bonne conductivité thermique ainsi qu'une bonne fiabilité thermomécanique ont été choisis tout en utilisant une surface de contact maximale permettant de mieux évacuer la chaleur. Les structures à base de brasure ordinaire ont été exclues, soit pour leur température limitée (généralement 80% de la température du liquidus), soit pour leur température de fusion trop élevée. De même, vu les difficultés de procédé des structures multicouches, nous allons adopter une structure avec une attache de puce directe, fondée sur la méthode LTJT (Low temperature joining technology) avec nano poudre d'argent. Ces nano poudres offrent une bonne conductivité thermique et sont fiables thermo mécaniquement comme déjà noté (Chapitre 1). Au niveau du substrat métallisé, l'effet de différentes céramiques et de leurs épaisseurs va être étudié tout en nous concentrant sur les céramiques AlN et Si₃N₄ de fait de leur très bonne conductivité thermique. De plus, ces matériaux semblent bien adaptés thermo-mécaniquement avec une métallisation d'argent réalisable par sérigraphie, comme montré par Katsis *et al.* [Katsis-08]. Les deux faces inférieure et supérieure seront connectées en utilisant des cales métalliques ayant des CTE faibles (Mo, Cr) et attachées aussi par frittage de nano poudres d'Ag. Finalement, le module entier sera encapsulé par un matériau diélectrique pouvant supporter les hautes températures pour de longues durées.

L'intérêt du refroidissement double face ainsi que celui des matériaux choisis seront illustrés par les simulations thermiques. Pour ce faire, une structure « classique », connectée par des fils de bonding, et refroidie uniquement par la face inférieure sera également considérée. La Figure A1.1 présente les deux structures à l'étude.

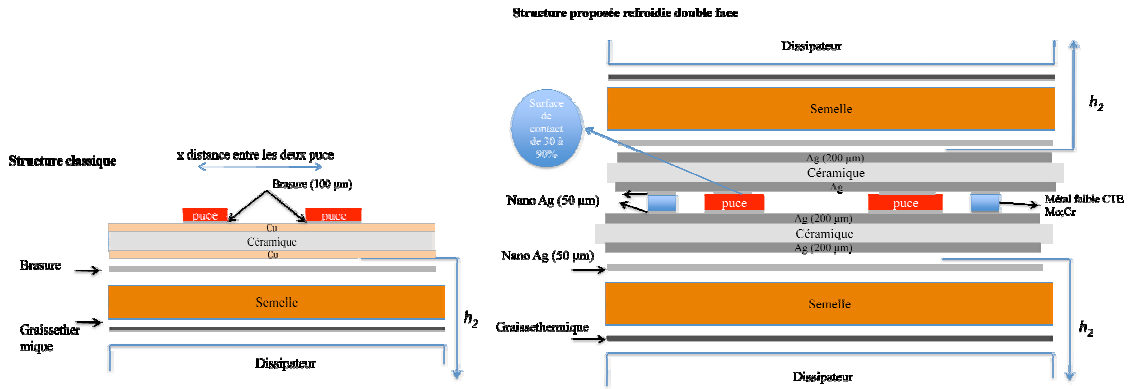


Figure A1.1 : Vue de coupe de la structure refroidie simple face et la structure refroidie double face simulée.

Simulation thermique

Considérations pour les simulations thermiques

Equation générale

Le modèle 3D est basé sur les équations des flux par conduction, convection et rayonnement. En négligeant l'effet de rayonnement, la convection par les faces latérales, et en travaillant en régime stationnaire, l'équation donnant le flux de conduction est $\phi = -\lambda \nabla T$ et celle donnant le flux de convection est $Q = h.S.\Delta T$.

Conditions aux interfaces

Aux interfaces le contact thermique est supposé parfait et les régions d'interfaces créées lors de la fabrication ont été négligées malgré leur importance illustrée sur la Figure A1.2.

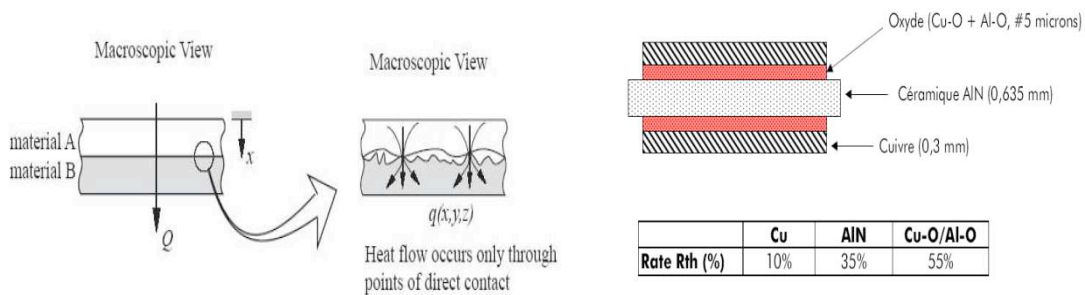


Figure A1.2 : Contact réel et interfaces créées lors de la fabrication d'un substrat DBC en AlN. Evaluation de la répartition des résistances thermiques entre les différentes couches présentes.

Conductivité thermique

La variation de la conductivité thermique λ de quelques matériaux céramiques en fonction de la température est représentée sur la Figure A1.3. Cette variation n'est pas prise en considération lors des simulations faites et une valeur correspondante à la température de 25 °C a été considérée.

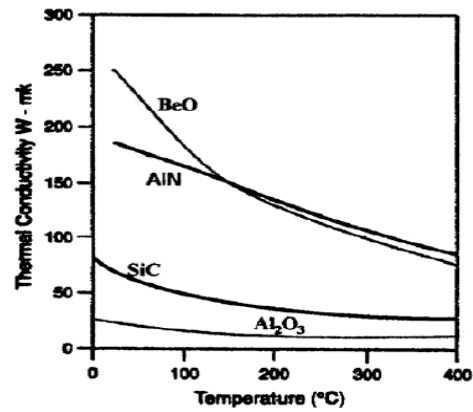


Figure A1.3: Variation de la conductivité thermique de quelques céramiques en fonction de la température [Savrun-02].

Structure et paramètres de simulation

Dans le but de comparer, du point de vue thermique, la structure proposée avec une structure classique, des simulations ont été faites avec différents choix de convections, matériaux et géométries. Les épaisseurs (e), surfaces ($a \times b$) et conductivité thermique (λ) à 25 °C des différents matériaux utilisés pour les simulations sont illustrées dans le [Tableau A1.1](#).

Tableau A1.1 : Différents matériaux utilisés dans la simulation avec leur conductivité thermique et dimensions.

Constituant	Matériau	λ à (25 °C) (W .m ⁻¹ .K ⁻¹)	a longueur (mm)	b largeur (mm)	e épaisseur (mm)
Puce	SiC	490	4	4	0,35
Attache puce	Brasure Nano Ag	50	4	4	0,1
		240	4	4	0,05
Métallisation de la céramique	Cu	380	25,4	25,4	0,2
	Al	200	25,4	25,4	0,2
	Ag	430	25,4	25,4	0,2
Céramique	Al ₂ O ₃	24	25,4	25,4	0,6
	AlN	170	25,4	25,4	0,6
	Si ₃ N ₄	70	25,4	25,4	0,6

La structure classique est généralement encapsulée par un gel silicone ayant une très faible conductivité thermique ($\lambda < 1$ W/m.K). Pour la structure proposée un polymère diélectrique ayant aussi une très faible conductivité thermique est supposé remplir les gaps. Vu leur très faible conductivité thermique, la présence de ces matériaux va être négligée pour les simulations. De même les cales métalliques attachées aux substrats métallisés ne seront pas intégrées à la simulation.

Le module est formé de deux JFETs ($4 \times 4 \times 0,35 \text{ mm}^3$) attachés à un substrat métallisé ayant une surface $A_s = 2,54 \times 2,54 \text{ cm}^2$. Chaque composant est supposé dissiper une puissance de 600 W/cm^2 . La distance entre les deux puces est fixée à de 1,2 cm sauf indication contraire. Nous allons aussi supposer que la température externe (T_a) est de $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le coefficient d'échange h_1 en face supérieure du module classique est fixé à $10 \text{ W/m}^2\text{K}$ correspondant à une convection naturelle. Le coefficient d'échange h_2 en face inférieure du module classique résulte de la résistance thermique R_{totale} du système de refroidissement connecté au substrat métallisé. La résistance totale peut être calculée comme suit:

$$R_{totale} = R_{semelle} + R_{graisse-thermique} + R_{attache-inf} + R_{dissipateur} \quad (\text{A1.1})$$

$$\text{où chaque } R_{thermique} = \frac{e}{\lambda S} \quad (\text{A1.2})$$

Avec λ la conductivité thermique, e l'épaisseur et $S = a \times b$ la surface de chaque matériau de l'empilement.

Alors h_2 est donné par la relation :

$$h_2 = \frac{1}{R_{totale} A_s} \quad (\text{A1.3})$$

Les valeurs de cette résistance thermique dépendent du type de convection : convection naturelle, convection forcée par air ou convection forcée par liquide. Les valeurs typiques sont représentées comme suit [Haque-99]:

- Convection naturelle: $R_{totale} = 2,12 \text{ }^\circ\text{C/W}$ et $h_2 = 731 \text{ W/m}^2\text{K}$.
- Convection forcée par air : $R_{totale} = 0,88 \text{ }^\circ\text{C/W}$ et $h_2 = 1761 \text{ W/m}^2\text{K}$.
- Convection forcée par liquide : $R_{totale} = 0,68 \text{ }^\circ\text{C/W}$ et $h_2 = 2279 \text{ W/m}^2\text{K}$.
- Meilleur cas : $R_{totale} = 0,484 \text{ }^\circ\text{C/W}$ et $h_2 = 3203 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Pour la structure refroidie double face, le même coefficient h_2 est appliqué sur les deux faces.

Résultats de simulation

Avant de montrer les résultats de simulation sur les deux structures, notons que les valeurs obtenues par simulation seront inférieures à ceux attendues expérimentalement pour différentes approximations prises en compte comme la métallisation complète de la céramique des deux faces supérieure et inférieure qui ne sera pas le cas dans la vraie structure car les métaux doivent être gravés pour établir les connexions électriques, et par suite la discontinuité de la surface métallique va affecter l'étalement du flux thermique dans la structure et la température sera supérieure à celle prévue. De plus en augmentant la température, la conductivité thermique des céramiques diminuent comme par exemple pour l'AlN qui passe de 170 W/m.K à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à environ 100 W/m.K pour une température de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui conduit aussi à une température plus élevée.

Effet de la céramique et de sa métallisation

Ces simulations ont été faites pour une structure refroidie par la face inférieure avec un coefficient $h_2 = 3203 \text{ W/m}^2\text{K}$, et avec un coefficient h_1 pour la face supérieure (convection naturelle). Les paramètres géométriques et thermiques sont illustrés dans le Tableau A1.1 sauf si noté autrement.

L'effet de la nature de la céramique et de son épaisseur est important sur la température maximale de la jonction comme illustré sur la Figure A1.4. L'effet de l'épaisseur sur la température de la puce dépend de la nature de la céramique. En effet, pour une céramique ayant une mauvaise conductivité thermique, comme Al_2O_3 , l'augmentation de l'épaisseur conduit à une augmentation de la résistance thermique et par suite la température de la puce augmente. Au contraire, pour une céramique ayant une bonne conductivité thermique (AlN), une augmentation de l'épaisseur permet un meilleur étalement latéral du flux thermique, qui domine sur l'accroissement de la résistance thermique, et une diminution de la température est observée. Pour une céramique ayant une conductivité thermique intermédiaire (Si_3N_4), les deux effets se compensent et l'épaisseur n'a presque pas d'impact sur la température de la jonction.

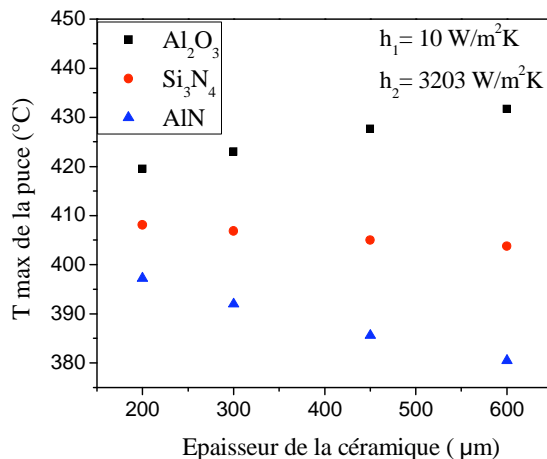


Figure A1.4 : Effet de la nature et de l'épaisseur de la céramique métallisée Cu sur la température maximale de jonction.

Le rôle de la métallisation de la céramique sur la température maximale de la puce pour deux natures de céramiques différentes ($e=0,6 \text{ mm}$) est présenté sur la Figure A1.5. Dans tous les cas, une diminution de la température maximale de la jonction avec l'augmentation de l'épaisseur de la métallisation est due à la domination de l'effet bénéfique de l'étalement de flux thermique sur l'augmentation de la résistance thermique. Cet effet est plus important en présence d' Al_2O_3 vu sa mauvaise conductivité thermique. Avec cette céramique, la température de la puce montre un écart pouvant atteindre $80 \text{ }^\circ\text{C}$ entre une métallisation Al et une métallisation Ag. Par contre pour une céramique AlN , cet écart est réduit à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ environ.

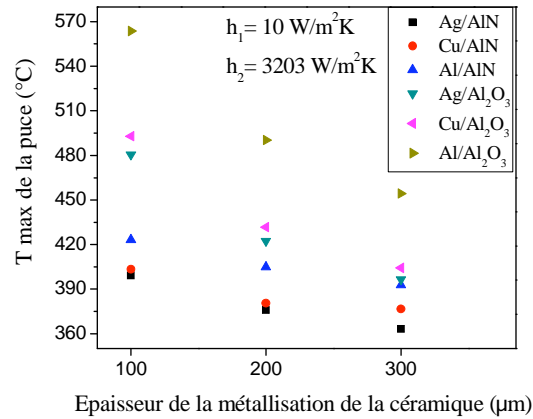


Figure A1.5: Effet de la nature et de l'épaisseur de la métallisation sur la température maximale de jonction pour deux céramiques différentes ($e=0,6$ mm).

Effet du refroidissement

Les résultats de l'impact de la qualité du refroidisseur thermique pour une structure simple face (AlN/Cu) et une structure double face (AlN/Ag) sont illustrés sur la Figure A1.6. Il est bien clair qu'avec un refroidissement simple face, et en se donnant comme limite maximale de fonctionnement de la puce une température de 300 °C, il est impossible de fonctionner même avec un refroidisseur performant. Par contre, en utilisant le refroidissement double face, une température de 300 °C est obtenue avec un $h_2 = 2000$ W/m².K correspondant à une convection forcée par liquide.

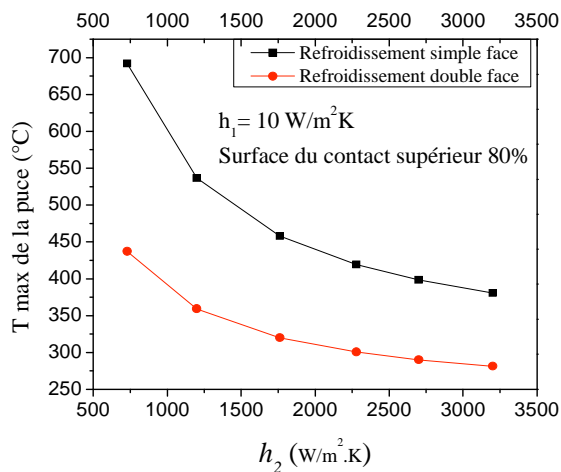


Figure A1.6: Température maximale de la puce pour différents coefficients de convection avec un refroidissement simple face et un refroidissement double face.

Effet de la surface de contact supérieure et la distance entre les deux puces

L'effet de la variation de la surface du contact métallique supérieur par rapport à la surface de la puce sur la température maximale de cette dernière est illustré sur la Figure A1.7. Les résultats montrent une variation de température de 11 °C lors du passage d'un rapport de 0,3 à 0,9 relié à l'augmentation de la résistance thermique de l'attache de puce (surface diminue).

Alors nous pouvons conclure que l'effet de la surface de l'attache supérieure de la puce ne joue pas un rôle très critique sur la température maximale de jonction.

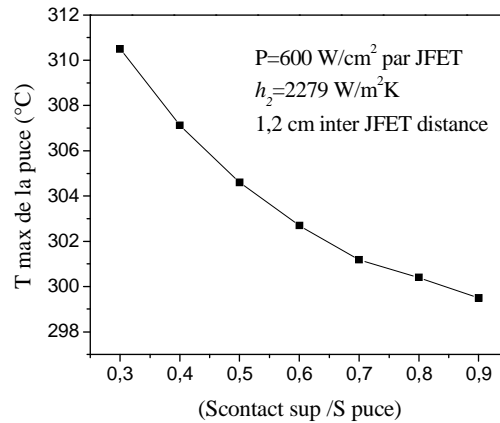


Figure A1.7: Température de jonction maximale pour différents rapports de surface de contact supérieur de la puce.

L'effet de la distance entre les deux JFET sur la température maximale des puces est représenté sur la Figure A1.8. Le coefficient de convection est celui de convection forcée par liquide. L'augmentation de la température lors de la diminution de la distance entre les deux JFET est due à l'interaction thermique entre les deux puces [Hussein-91]. D'autre part, l'augmentation de la température observée lorsque les JFET s'approchent des bords du substrat, est due à la limitation de l'étalement du flux thermique. De là, la température minimale est obtenue lorsque les deux puces sont centrées chacune sur la moitié du substrat.

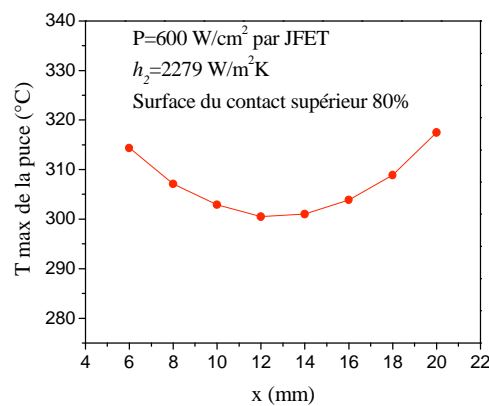


Figure A1.8: Variation de la température maximale des puces avec la distance entre elles pour un refroidissement double face.

Conclusion

Se basant sur la recherche bibliographique du Chapitre 1, sur les différentes structures et matériaux utilisés pour élaborer un module de puissance, une structure pouvant fonctionner à haute température et refroidie par les deux faces a été proposée. Des simulations thermiques préliminaires (simplificatrices) ont été réalisées afin de contribuer au choix des matériaux et au dimensionnement de la structure, en évaluant l'impact des différents paramètres sur la température maximale de la puce.

Annexe 2 : Rupture diélectrique du polyimide sous haute température

Afin de pouvoir comprendre les mécanismes conduisant à la rupture diélectrique sous haute température, et connaître les potentialités du BPDA-PDA en rigidité diélectrique, des tests ont été réalisés sous différentes conditions. Le polyimide a été déposé sur des substrats en Si dopé n^{++} ayant une résistivité $< 0,003 \Omega \cdot \text{cm}$. Le diamètre de l'électrode supérieure en Or était de 0,6 mm dans toutes les conditions de test. Les effets de la température dans la gamme entre 200 °C et 350 °C, de l'épaisseur, de la rampe de montée en tension et de polarité ont été étudiés. Sauf indication contraire la polarité positive était appliquée à l'électrode en Au, et la rampe de champ était linéaire de 200 kV/cm.s. Pour chaque condition 25 capacités ont été testées et la valeur du champ de rupture moyen a été prise en compte dans la suite.

Effets épaisseur et température

Après avoir développé la variation du champ de rupture en fonction de la température et de l'épaisseur dans les Paragraphes III.3.2.1.3 et III.3.2.3, nous allons dans cette partie étudier l'effet de différentes température pour différentes épaisseurs. La Figure A2.1 représente le comportement suivant la loi d'Arrhenius du champ électrique pour différentes épaisseurs, ce qui permet de dire que le mécanisme conduisant à la rupture est activé thermiquement. Si le même mécanisme de claquage se produit dans la gamme de température étudiée alors l'énergie d'activation serait la même pour une épaisseur donnée.

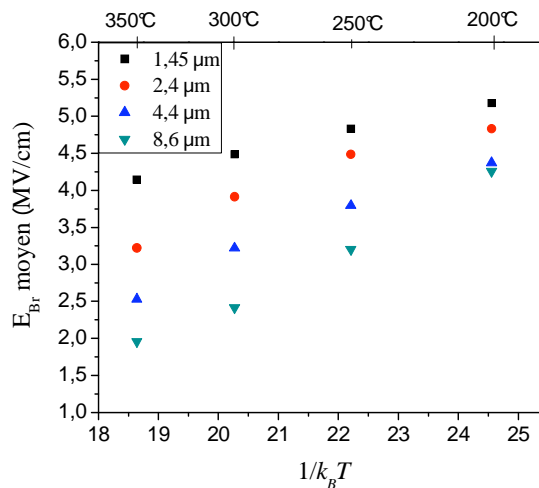


Figure A2. 1 : Champ de rupture moyen pour différentes épaisseurs et à différentes températures.

D'après la Figure A2.1, nous ne pouvons pas constater une variation au niveau de la pente de la droite, ce qui nous permet de déduire que le même mécanisme de rupture se fait dans cette gamme de température. L'énergie d'activation extraite de la Figure A2.1 est représentée sur la Figure A2.2 (a) et montre une dépendance en fonction de l'épaisseur, qui peut être reliée à

une différence thermique ou thermomécanique dans les propriétés du matériau qui conduit à une différence dans les mécanismes de conduction.

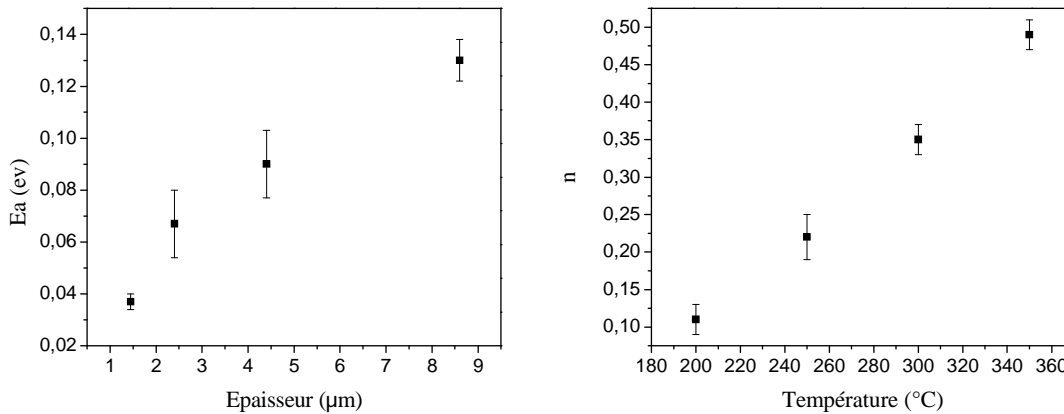


Figure A2.2 : Variation de l'énergie d'activation extraite pour les différentes épaisseurs (a) et celle du paramètre puissance n en fonction de la température (b).

Il est bien évident, d'après la Figure A2.1 que pour les faibles températures la variation au niveau de champ de rupture entre différentes épaisseurs est plus faible que celle pour les hautes températures. Le paramètre de puissance n de l'équation $E_b(d) = cst \times d^{-n}$ (III.13) III.13 pour différentes températures est présenté dans la Figure A2.2 (b) et montre une augmentation linéaire avec la température.

Effets de la vitesse de la montée en champ et de la polarité

L'effet de la rampe de montée en tension sur le champ de rupture ne montre aucun effet pour deux épaisseurs et deux températures différentes pour une variation de la rampe de montée entre 50 kV/cm.s et 800 kV/cm.s. De plus l'effet de la polarité sur le champ de rupture du polyimide à haute température a déjà été présenté dans le Paragraphe III.3.2.5.

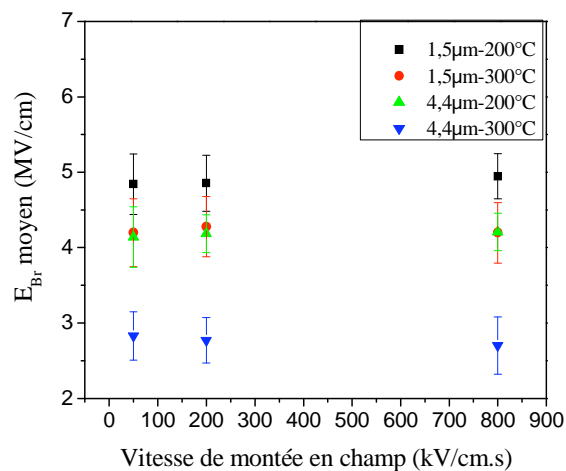


Figure A2.3 : Effet de la vitesse de montée en champ sur le champ de rupture moyen pour deux épaisseurs et à deux températures.

Discussion sur les mécanismes de rupture

Dans les régions de la haute température, deux mécanismes de rupture dans les polymères, peuvent expliquer la diminution de E_{Br} lorsque la température augmente: La rupture thermique et la rupture électromécanique [Ieda-80]. La diminution de la rigidité diélectrique en augmentant l'épaisseur ne peut être expliquée par la théorie de la rupture électromécanique que si le module de Young varie avec l'épaisseur. Or, une forte dépendance du module de Young avec l'épaisseur n'a été reportée que pour les films très minces (50-500 nm). Cette variation est expliquée par l'effet de confinement par une structure surfacique qui donne une résistance plus grande contre les contraintes thermiques. Pour des épaisseurs supérieures à 1000 nm (ce qui est notre cas) le module de Young paraît indépendant de l'épaisseur [Kim-01][Wanga-00]. De plus, la variation du champ de rupture avec la polarité ne peut pas être expliquée par cette théorie, et par suite nous pouvons l'exclure. Dans le cas de la rupture thermique impulsionnelle « impulse thermal breakdown », il est connu que le champ de rupture est indépendant de l'épaisseur et varie avec la rampe de montée en tension qui n'est pas aussi le cas. Les résultats obtenus corrèlent le mieux avec la rupture thermique en état stable « steady state » où le champ de rupture diminue lorsque la température et l'épaisseur augmentent, et ne varie pas avec la rampe de montée en tension. La rupture thermique aura lieu lorsque la puissance induite devient supérieure à celle qui est extraite du matériau, et comme les pertes de chaleur sont supérieures pour les films minces, cela peut expliquer leur champ de rupture plus élevé. Cette hypothèse peut aussi expliquer la variation du paramètre n avec la température où l'effet des pertes devient plus critique pour des températures plus élevées ainsi que la variation du champ de rupture avec la polarité qui induit des courants différents et par suite des échauffements différents. L'effet de la polarité des électrodes devient moins affectant à plus haute température, et cela peut être relié au plus faible effet des porteurs injectés par l'électrode sur la densité de courant à des températures plus élevées.

Grâce à cette étude sur la variation du champ de rupture du polyimide sur du Si n^{++} , l'épaisseur nécessaire minimale pouvant supporter une tension bien déterminée pour une application donnée (température définie) peut être calculée. En effet, une épaisseur plus petite permettra de minimiser les contraintes thermomécaniques entre le polyimide et le semi-conducteur, réduire le temps de dépôt et simplifier l'étape de gravure (généralement par plasma d'oxygène) nécessaire pour compléter le module.

Annexe 3 : Les courants et les mécanismes de conduction dans le polyimide sous haute température

Dans le but de déterminer le mécanisme de conduction dominant sous des champs relativement faibles (≤ 800 kV/cm), les mesures de courants transitoires ont été faites à différentes températures et pour des champs variant entre 100 et 800 kV/cm. Le mécanisme de conduction sous champ très fort n'est pas encore bien clair dans les polyimides, il a été souvent reporté que pour les champs relativement faibles, les données obtenues collent bien avec le modèle de la conduction ionique [Sawa-80] [Ito-90][Raju-08]. Afin de vérifier cette assumption, les différentes représentations de $I - V$ correspondant aux différents mécanismes de conduction développés dans le [Paragraphe II.3.1](#) sont illustrées sur la [Figure A3.1](#). Il est clair que les mécanismes Schottky, Pool-Frenkel, Fowler Nordheim et SCLC ne sont pas en accord avec les résultats obtenus pour les champs appliqués, vue qu'on n'observe pas des lignes droites dans les représentations correspondantes illustrées ci-dessous.

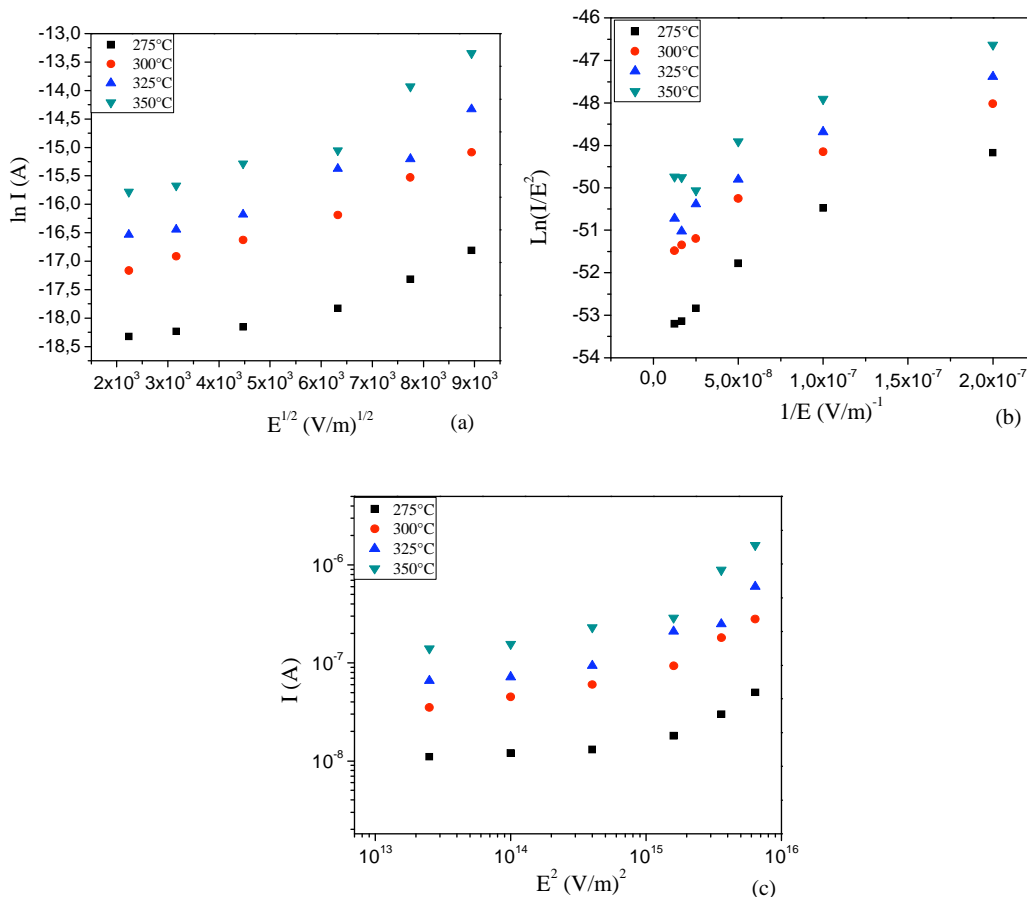


Figure A3.1 : Représentation des courants pour différents champs et différentes températures suivant différentes représentations. (a) Schottky et Pool Frenkel, (b) Fowler Nordheim, (c) SCLC.

En ce basant sur ces résultats une tentative est de les présenter et les corréler avec les valeurs théoriques de conduction par saut ionique attendus sous champs relativement faibles (< 1

MV/cm). Théoriquement, le courant ionique par saut avec l'hypothèse de l'approximation fort champ ($q\lambda E \gg 2k_B T$) est représenté par l'équation (II.30).

La présentation des courants de conduction en fonction des champs électriques appliqués pour différentes températures est illustrée dans la Figure A3.2. La courbe linéaire représentant $\ln I$ en fonction de E montre un bon accord avec l'équation (II.30), ce qui nous permet de conclure que, la conduction ionique est le mécanisme de conduction le plus probable.

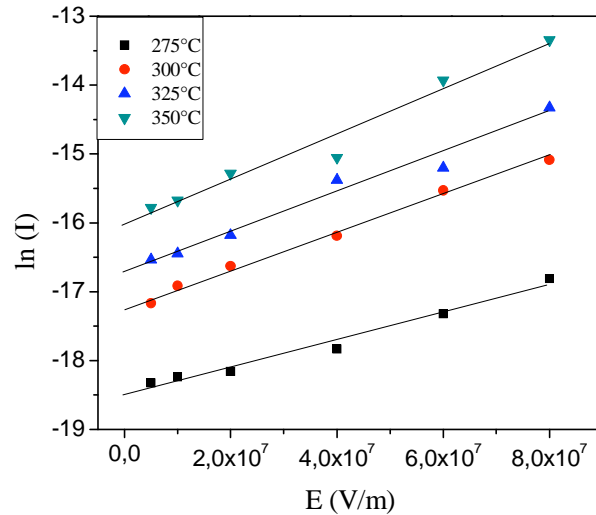


Figure A3.2: Représentation des courants pour différents champs et différentes températures selon le modèle de conduction ionique fort champ.

La valeur de la distance de saut ionique λ peut être extraite pour différentes températures de la pente de la droite dans la représentation de $\ln I$ en fonction de E représentée sur la Figure A3.2. Des valeurs de 18,8, 32, 33 et 35,1 Å ont été calculées pour les températures de 275, 300, 325 and 350 °C respectivement, qui sont en bon accord avec les valeurs obtenus par d'autres auteurs pour les films de polyimide [Ito-90][Raju-08]. Cette bonne cohérence entre nos valeurs et ceux obtenus dans la littérature, nous rassure plus que le mécanisme de conduction ionique est le mécanisme prépondérant. En effet, ces valeurs sont très proches de la distance interplanaire égale à 31,98 Å dans des films de BPDA-PDA [Yoon-91], et des valeurs de l'unité qui se répète dans le polyimide ayant une valeur entre (15 Å to 18 Å) [Ree-92]. Ces valeurs proches rendent difficile de savoir si les porteurs sautent entre les chaînes moléculaires ou à travers les chaînes. Dans tous les cas, plus de recherches sont nécessaires pour comprendre le sens physique des paramètres estimés et l'applicabilité du modèle de saut ionique.

PUBLICATIONS PERSONNELLES

Publications personnelles

Revue internationale avec comité de lecture et actes

M. Bechara, **R. Khazaka**, S. Diahm and M. L. Locatelli, "*Crystallization effect on the dielectric strength of fluorinated parylene at high temperature*", European Journal of Electrical Engineering, 2011. Accepted

R. Khazaka, M.L. Locatelli, S. Diahm and B. Schlegel, "*Investigation of thermo-oxidative polyimide thin film aging at high temperature*", Advanced Materials Research, Vol. 324, pp. 225-228, 2011.

M.L. Locatelli, S. Diahm, Z. Valdez-Nava, M. Bechara and **R. Khazaka**, "*DC electrical conductivity : above 200 °C suitable characterization method and insulating materials for high temperature electronics*", Advanced Materials Research, Vol. 324, pp. 229-232, 2011.

Conférences internationales avec comité de lecture et actes

R. Khazaka, S. Diahm, M. L. Locatelli and B. Despax, "*Oxidative Thermal Aging Effect on the Electrical Properties of BPDA-PDA Polyimide Films With and Without Oxygen Barrier Layers*", 6th International Symposium on Polyimides and Other High Temperature/High Performance Polymers Synthesis, Characterization and Applications, Melbourne, FL, USA, 2009.

M.L. Locatelli, S. Diahm, Z. Valdez-Nava, M. Bechara and **R. Khazaka**, "*DC electrical conductivity : above 200 °C suitable characterization method and insulating materials for high temperature electronics*", Mediterranean Conference on Innovative Materials and Applications, CIMA Lebanon, 2011.

R. Khazaka, M.L. Locatelli, S. Diahm and B. Schlegel, "*Investigation of thermo-oxidative polyimide thin film aging at high temperature*", Mediterranean Conference on Innovative Materials and Applications, CIMA Lebanon, 2011.

R. Khazaka, M.L. Locatelli and S. Diahm, "*Conductivity Spectroscopy and Conduction Current Measurements of Polyimide Thin Films During High Temperature Aging*", IEEE proceeding of the 14th International Symposium on Electrets ISE 14, Montpellier, France, 2011.

R. Khazaka, S. Diahm, M.L. Locatelli, C. Trupin and B. Schlegel, "*Thermal and Thermo-Oxidative Aging Effects on the Dielectric Properties of Thin Polyimide Films Coated on Metal Substrate*", IEEE proceeding of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun Mexico, 2011.

R. Khazaka, M. Bechara, S. Diahm and M.L. Locatelli, "*Parameters Affecting the DC Breakdown Strength of Parylene F Thin Films*", IEEE proceeding of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun Mexico, 2011.

Conférences nationales avec comité de lecture et actes

M. Bechara, **R. Khazaka**, S. Diahm and M.L. Locatelli, "*Rigidité diélectrique du Parylène Fluoré à Haute Température*", Colloque sur les Matériaux du Génie Electrique (MGE), Montpellier, France 2010.

Journées nationales sans comité de lecture

R. Khazaka, S. Diaham et M.L. Locatelli, "*Passivation de composants de puissance haute température. Effet du vieillissement à 300 °C sous air sur les propriétés électriques de films polymide*", Journée Synthèse et Perspectives du GDR SEEDS- Pole ISP3D, Lyon, France 2009.

R. Khazaka, S. Diaham and M.L. Locatelli, "*Surface Electrical Insulation of Power Devices for High Temperature Applications*", SPEC, More Electric Aircraft Technologies Symposium, Evry, France 2009.

R. Khazaka, M.L. Locatelli and S. Diaham, "*Study and Durability of High Temperature Insulating Materials for Power Electronics Applications*", SPEC, More Electric Aircraft Technologies Symposium, Lyon, France 2011.

REFERENCES

Références

[A]

- [Abdeljaoued-99] K. Abdeljaoued, “*Thermal oxidation of PMR-15 polymer used as a matrix in composite materials reinforced with carbon fibers*”, Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris, 1999.
- [Adamec-74] V. Adamec, “*Polarization Effect in an Epoxy Resin at Elevated Temperatures*”, *Polymer*, Vol. 15, No. 8, pp. 496-498, 1974.
- [Adamec-89] V. Adamec and J. H. Calderwood, “*Electrode Polarization in Polymeric Dielectrics*”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 24, No. 2, pp. 206-214, 1989.
- [Adrjanowicz-10] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, Z. Wojnarowska, M. Dulski, L. Hawelek, S. Pawlus, M. Paluch and W. Sawicki, “*Dielectric Relaxation and Crystallization Kinetics of Ibuprofen at Ambient and Elevated Pressure*”, *Journal of Physical Chemistry B*, 114, pp. 6579–6593, 2010.
- [Agyakwa-08] P. Agyakwa, “*Power device packaging: reliability and wear out phenomena*”, University of Nottingham, Marie Curie ECON2 Summer school, 2008.
- [Alford-01] T. L. Alford, Y. L. Zou, K. S. Gadre, N.D. Theodore, W. Chen, “*Characterization of Thin Photosensitive Polyimide Films for Future Metallization Schemes*”, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 19, p1253-1258, 2001.
- [Alig-06] I. Alig, S. M. Dudkin, W. Jenninger, M. Marzantowicz, “*AC conductivity and dielectric permittivity of poly(ethylene glycol) during crystallization: Percolation picture*”, *Polymer* 47, pp. 1722–1731, 2006.
- [Amro-05] R. Amro and J. Lutz, “*Double-Sided, Low-Temperature Joining Technique for Power Cycling Capability at High Temperature*”, *Power Electronics and Applications, European Conference, Dresden, 2005*.
- [Ang-90] S. S. Ang, R. K. Ulrich, W. D. Brown, and R. M. Ranade, “*Polyimide-Passivated PN Diodes*”, *Solid-State Electronics*, Vol. 33, No. 3, pp. 375-379, 1990.
- [ASTM- D149-97a] Norme ASTM D149-97a, “*Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric strength of Solid Electrical Insulation Materials at Commercial Power frequencies*”, 1983.
- [Atkins-06] P. Atkins and J. de Paula, “*Physical Chemistry*”, Oxford University Press, Oxford, 2006.

[B]

- [Bai-04] J. G. Bai, J. N. Calata, and G.Q. Lu, “*Comparative thermal and thermomechanical analyses of solder-bump and direct-solder bonded power devices packages having double sided cooling capability*”, *Applied Power Electronics Conference and Exposition, IEEE 2004*.
- [Bai-06] J. G. Bai, G.-Q. Lu, “*Thermomechanical reliability of low-temperature sintered silver die attached SiC power device assembly*”, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, Vol. 6, No. 3, 2006.
- [Bai-07] J. G. Bai, J. Yin, Z. Zhang, G.-Q. Luand, J. Daniel van Wyk, “*High-Temperature Operation of SiC Power Devices by Low-Temperature Sintered Silver Die-Attachment*”, *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, Vol. 30, No. 3, 2007.

REFERENCES

- [Bailon-00] J.P. Bailon, J.M Dorlot, “*Des Matériaux*”, troisième édition. Montréal, Presses internationales polytechnique, pp. 756, 2000.
- [Baliga-96] B. J. Baliga, “*Power semiconductor devices*”, PWS publishing company, Boston, 1996.
- [Barton-66] J. L. Barton, “*La relaxation diélectrique de quelques verres ternaires silice, oxyde alcalin, oxyde alino-terreux*”, Verres réfract., Vol. 20, pp. 328- 334, 1966.
- [Bechara-09] M. Bechara, S. Diaham, M.-L. Locatelli, C. Tenaillieu, “*Dielectric, Thermal and Structural Characterizations of Fluorinated Parylene Films for High Temperature Power Device Surface Insulation*”, International Conference and Exhibition on High Temperature Electronics Network(HITEN), United Kingdom, 2009.
- [Blaise-01] G. Blaise, “*Charge Localization and Transport in Disordered Dielectric Materials*”, J. Electrostatics, Vol. 50, pp. 69-89, 2001.
- [Bower-92] D. I. Bower and W. F. Maddams, “*The vibrational spectroscopy of polymers*”, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [Bowles-93] K. J. Bowles, D. Jayne and T.A Leonhardt, “*Isothermal aging effects on PMR-15 resin*”, SAMPE Q, Vol. 24, No. 2, pp. 2-9, 1993.
- [Buttay-07a] C. Buttay, J. Rashid, C. M. Johnson, F. Udrea, G. Amaratunga, “*Compact Inverter Designed for High-Temperature Operation*”, Power Electronics Specialists Conference, PESC 2007.
- [Buttay-07b] C. Buttay, S. J. Rashid, C. M. Johnson, F. Udrea, G. A. J. Amaratunga, P. Ireland and R. K. Malhan, “*High performance cooling systems for automotive inverters*”, 12th European Conference on Power Electronics and Applications, Denmark, EPE 2007.
- [C]**
- [Cappola-07] L. Coppola, D. Huff, F. Wang, R. Burgos and D. Boroyevich, “*Survey on High temperature packaging materials for SiC-based power electronics module*”, Power Electronics Specialists Conference, PESC IEEE 2007.
- [Casalini-97] R. Casalini D. Fioretto A. Livi, M. Lucchesi, and P. A. Rolla, “*Influence of the glass transition on the secondary relaxation of an epoxy resin*”, Physical Review B, Vol. 56, No. 6, 1997.
- [Champion-95] J.V. Champion and S.J. Dodd, “*The effect of material age on the electrical tree growth and breakdown characteristics of epoxy resins*”, Journal of Physics D : Applied Physics, Vol. 28 pp.398–407, 1995.
- [Chang-52a] H. C. Chang and G. Jaffé, “*Polarisation in Electrolytic solutions. Part I. Theory*”, The Journal of Chemical Physics, Vol. 20, No. 7 pp.1071-1077, 1952.
- [Chang-52b] H. C. Chang and G. Jaffé, “*Polarisation in Electrolytic solutions. Part II. Measurement*”, The Journal of Chemical Physics, Vol. 20, No. 7 pp.1077-1087, 1952.
- [Charboneau-08] B. C. Charboneau, F. Wang, J. D. van Wyk, D. Boroyevich, Z. Liang, E. P. Scott, C. W. Tipton, “*Double-Sided Liquid Cooling for Power Semiconductor Devices Using Embedded Power Packaging*”, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 44, No. 5, 2008.
- [Charles-92] H. K. Charles, “*Packaging with multichip modules*”, International Electronics Manufacturing Technology Symposium, IEEE/CHMT, 1992.

REFERENCES

- [Chauvet-93] C. Chauvet and C. Laurent, “*Weibull Statistics in Short-Term Dielectric Breakdown of Thin Polyethylene Films*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, pp. 18-29, 1993.
- [Cheng-04] K. H. Cheng, A. Krishnamoorthy, “*Effect of ramp rate on dielectric breakdown in CU– SiOC interconnects*”, Thin Solid Films 462–463, pp. 316– 320, 2004.
- [Chodak-84] I. Chodak, E. Zimanyova, “*The effect of temperature on peroxide initiated crosslinking of polypropylene*”, European Polymer Journal Vol. 20, No. 1, pp. 81–84, 1984.
- [Chow-69] S. W. Chow, W. E. Loeb and C. E. White, “*Poly($\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetrafluoro-p-xylylene)*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, No. 11, pp. 2325- 2332, 1969.
- [Coelho-83] R. Coelho, “*Sur la relaxation d'une charge d'espace*”, Revue de physique appliquée, Vol. 18, pp. 137-146, 1983.
- [Coelho-93] R. Coelho, B. Aladenize, “*Les diélectriques*”, Propriétés diélectriques des matériaux isolants, Hermes, Paris, 1993.
- [Colin-01a] X. Colin, C. Marais, J. Verdu, “*A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: application to an amine crosslinked epoxy*”, Polymer Test, Vol. 20, No. 7, pp. 795–803, 2001.
- [Colin-01b] X. Colin, C. Marais, J. Verdu, “*Thermal oxidation kinetics for a poly(bismaleimide)*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82, No. 14, pp. 3418-3430, 2001.
- [Colin-04] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, “*Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method: application to polyethylene*”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 86, No. 2, pp. 309-321, 2004.
- [Cree-11] <http://www.cree.com/products/products/index.asp>, 2011.
- [Crine-97] J. P. Crine, “*A molecular model to evaluate the impact of aging on space charges in polymer dielectrics*”, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, pp. 487-95, 1997.
- [Cygan-87] S. Cygan and J. R. Laghari, “*Dependence of the electric strength on thickness area and volume of polypropylene*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 22, No.6, pp. 835-837, 1987

[D]

- [Damamme-97] G. Damamme, C. Le Gressus, “*Effect of the insulator size on the breakdown strength*”, IEEE Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Minneapolis, 1997.
- [Daniel-67] V. V. Daniel, “*Dielectric Relaxation*”, Academic Press, London and New York, 1967.
- [Diaham-07a] S. Diaham, M.-L. Locatelli, and T. Lebey, “*Conductivity spectroscopy in aromatic polyimide from 200 to 400 °C*”, Applied Physics Letters, Vol. 91, 122913, 2007.
- [Diaham-07b] S. Diaham, “*Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteurs grand gap*”, PhD thesis, University of Toulouse, France, 2007.
- [Diaham-10] S. Diaham, S. Zelmat, M.-L. Locatelli, S. Dinculescu, M. Decup and T. Lebey, “*Dielectric Breakdown of Polyimide Films: Area, Thickness and Temperature Dependence*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, No. 1; pp. 18-27, 2010.

REFERENCES

- [Diahm-11a] S. Diahm, M.-L. Locatelli, T. Lebey, D. Malec, “*Thermal imidization optimization of polyimide thin films using Fourier transform infrared spectroscopy and electrical measurements*”, *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 1851–1856, 2011.
- [Diahm-11b] S. Diahm and M.-L. Locatelli, “*Time and frequency domains dc conductivity analysis in thin dielectric films at high temperature*”, *Journal of Physics D : Applied Physics*, Vol. 44, 105402 (5pp), 2011.
- [Diahm-11c] S. Diahm, M. Bechara, M.-L. Locatelli, and C. Tenaillieu, “*Electrical Conductivity of Parylene F at High Temperature*”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, No. 3, pp. 295-300, 2011.
- [Dissado-90] L. A. Dissado, “*Theoretical basis for the statistics of dielectric breakdown*”, *Journal of Physics D : Applied Physics*, Vol. 23, No. 12, pp. 1582-1591, 1990.
- [Dissado-92] L. A. Dissado and J. C. Fothergill, “*electrical degradation and breakdown in polymers*”, chap.2 page 29, London, 1992.
- [Dissado-97] L. A. Dissado, G. Mazzanti, and G. C. Montanari, “*The role of trapped space charges in the electrical ageing of insulating materials*”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 4, No. 5, pp. 496-506, 1997.
- [Draper-79] B. L. Draper and D. W. Palmer, “*Extension of High-Temperature Electronics*”, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, Vol. CHMT-2, No. 4, 1979.
- [Dupont-06a] L. Dupont, “*Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans les environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude*”, PhD thesis, Ecole normale supérieure de Cachan, 2006.
- [Dupont-06b] L. Dupont, Z. Khatir, S. Lefebvre, S. Bontemps, “*Effects of metallization thickness of ceramic substrates on the reliability of power assemblies Under High temperature cycling*”, *Microelectronics Reliability* Vol. 46, pp. 1766–1771, 2006.
- [Dyre-00] J. C. Dyre and T. B. Schrøder, “*Universality of ac conduction in disordered solids*”, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 72, No. 3, pp. 873-892, 2000.
- [Dyre-09] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling and D. L. Sidebottom, “*Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids*”, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 72, No. 4, 046501 (15pp), 2009.

[E]

- [Ebke-00] T. Ebke, A. Khaddour and D. Peier, “*Degradation of silicone gel by partial discharge due to different defect, Dielectric Materials, Measurements and Applications*”, Conference Publication No. 473, IEE 2000.
- [El Haq-06] S. El Haq and G. Raju, “*DC Breakdown Characteristics of High Temperature Polymer Films*”, *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 13, No. 4, pp. 917-926, 2006.
- [EPC-11] <http://epc-co.com/epc/Products/eGaNfETs.aspx>, 2011.
- [Ezquerria-94a] T.A. Ezquerria, F.J. Balta-Calleja, and H.G. Zachmann, “*Real time dielectric relaxation of poly(ethylene terephthalate) during crystallization from the glassy state*”, *Polymer*, Vol. 35, No. 12, pp. 2600-2606, 1994.
- [Ezquerria-94b] T.A. Ezquerria, J. Majszczyk, F.J. Balta-Calleja, E. Lopez-Cabarcos, K. H. Gardner, B. S. Hsiao, “*Molecular dynamics of the alpha relaxation during crystallization of a glassy polymer: A real-time dielectric spectroscopy study*”, *Physical review. B, Condensed matter*, Vol. 50, No. 9, pp. 6023-6031, 1994.

REFERENCES

[Ezquerria-95] T. A. Ezquerria, Z. Roslaniec, E. Lopez-Cabarcos, F. J. Balta-Calleja, “Phase Separation and Crystallization Phenomena in a Poly(ester-carbonate) Block Copolymer: A Real-Time Dielectric Spectroscopic and X-ray Scattering Study”, *Macromolecules*, Vol. 28, No. 13, pp 4516–4524, 1995.

[F]

[Fang-11] K. Fang, R. Zhang, T. Isaacs-Smith, R. W. Johnson, E. Andarawis and A. Vert, “Thin Film Multichip Packaging for High Temperature Digital Electronic”, IMAPS High Temperature Electronics Network (HiTEN 2011), United Kingdom, 2011.

[Feller-94] R. L. Feller, “Accelerated Aging, Photochemical and Thermal Aspects”, The J. Paul Getty Trust, 1994.

[Fillion-02] R. Fillion, R. Beaupre, “Power Packaging Technology Offers High Thermal Performance”, Semiconductor International, 2002.

[Fothergill-90] J. C. Fothergill, “Estimating the cumulative probability of failure data points to be plotted on Weibull and other probability paper”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25, No. 3, pp 489-492, 1990.

[Fothergill-03] J. C. Fothergill, G. C. Montanari, G. C. Stevens, C. Laurent, G. Teyssedre, L. A. Dissado, U. H. Nilsson, G. Platbrood, “Electrical, Microstructural, Physical and Chemical Characterization of HV XLPE Cable Peelings for an Electrical Aging Diagnostic Data Base”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, No. 3, pp. 514-527, 2003.

[G]

[GE] General Electric Company, GE Advanced Materials-Silicones, www.gefluids.com/gesilicones/

[Gorham-65] W. F. Gorham and J. T. C. Yeh, *J. Org. Chem.* 34, 2366 (1965).

[Gorham-66] W. F. Gorham, “A New General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes”, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, vol. 4, No. 12, pp. 3027-3039, 1966.

[Gray-77] G.G. Gray, “Determination and significance of activation energy in permanence tests. In Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value”, J. C. Williams, ed. American Chemical Society, Washington, D.C., Advances in Chemistry Series, Vol.164, pp. 286–313, 1977.

[Grummel-08] B. Grummel, R. McClure, L. Zhou, A. P. Gordon, L. Chow and Z. John Shen, “Design Consideration of High Temperature SiC Power Modules”, 34 annual conference IEEE, industrial electronics, IECON, 2008.

[Gulino-94] D. A. Gulino, “Oxygen Barrier Coatings for Enhanced Stability of Polyimide Composites at Elevated Temperature”, Final Report for NASA Cooperative Agreement NCC3-194, Ohio university, 1994.

[H]

[Hamidi-04] A. Hamidi, P. P. Team, “Introduction to Semiconductor Packaging in High Power Electronics”. Seminar ECPE, Mai 2004.

REFERENCES

- [Hanscomb-73] J. R. Hanscomb and J. H. Calderwood, “*Thermally assisted tunneling in polyimide film under steady-state and transient conditions*”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 6, No. 9, pp. 1093-1104, 1973.
- [Haque-99] S. Haque, W. A. Stinnett, D. J. Nelson, G.-Q. Lu, “*Thermal management of power electronics modules packaged by a stacked-plate technique*”, Microelectronics Reliability, Vol 39, No. 9, pp. 1343-1349, 1999.
- [HDM-PI-2600] HD Microsystems™, PI-2600 LX series-low stress polyimide- Product information and Process guidelines, Fiche technique.
- [Hussein-91] M. Hussein, “*Thermal management of hybrid circuits: experiment versus prediction*”, Proceeding of the. Fourth ASM International Materials Developments in Microelectronic Packaging Conference, Montreal, Canada,1991.
- [Heuck-10] N. Heuck, S. Müller, G. Palm, A. Bakin, A. Waag, “*Swelling Phenomena in Sintered Silver Die Attach Structures at High Temperatures: Reliability Problems and Solutions for an Operation above 350 °C*”, IMAPS International Conference & Exhibition on High Temperature Electronics (HiTEC) 2010.
- [Hietpas-98a] G. D. Hietpas D. L. and Allara, “*The Molecular Structure of Poly (biphenyl dianhydride-p-phenylenediamine) Polyimide Thin Films by Infrared Spectroscopy: Thickness Dependence of Structure in the Nano- to Micrometer Range*”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 36, pp. 1247-1260, 1998.
- [Hietpas-98b] G. D. Hietpas, J. M. Sands, D. L. Allara, “*Formation of Molecularly Reconstructed Surface Layer during Unidirectional Rubbing of Polyimide Films*”, Macromolecules, Vol. 31, No. 10, pp. 3374-3378, 1998.
- [Hikita-80] M. Hikita, M. Nagao, G. Sawa and M. Ieda, “*Dielectric breakdown and electrical conduction of poly(vinylidene-fluoride) in high temperature region*”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 13, No. 4, pp. 661-667, 1980
- [Hikita-82] M. Hikita, A. Matsuda, M. Nagao, G. Sawa and M. Ieda, “*electrical breakdown of plasma polymerized styrene thin films*”, Japanese Journal of Applied physics, Vol. 21, No. 3, pp. 475-482, 1982.
- [Ho-94] P. S. Ho, T. W. Poon, J. Leu, “*Molecular Structure and Thermal/Mechanical Properties of Polymer Thin Films*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 55, No. 10, pp. 1115-1124, 1994.
- [Homburger-05] J. Homburger, S. Mounce, R. Schupbach, B. McPherson, H. Mustainm, A. Mantooh, W. Browns, and A.B. Lostetter, “*High temperature integration of silicon carbide (SiC) and silicon on insulator (SOI) electronics in multichip power modules (MCPMs)*”, European power electronics and drives, EPE-Dresden 2005.
- [Huy-92] H. M. Le Huy, V. Bellenger, J. Verdu and M. Paris, “*Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. I--mechanistic aspects*”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 35, No. 1, pp. 77-86, 1992.
- [I]**
- [IEC216] IEC 216 Standard, “*Guide for Determination of Thermal Endurance Properties of Electrical Insulating Materials*”, Fourth issue (1990-1994).
- [Ieda-84] M. Ieda, “*Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-19, No. 3, pp. 162-178, 1984.

REFERENCES

[Ieda-71] M. Ieda, G. Sawa and S. Kato, “A Consideration of Poole-Frenkel Effect on Electric Conduction in Insulators”, Journal of Applied Physics, Vol. 42, No. 10, pp. 3737-3740, 1971.

[Ieda-80] M. Ieda, “Dielectric breakdown process of polymers”, IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. EI-15, No.3, pp. 206-224, 1980.

[Ieda-94] M. Ieda, N. Nagao, M. Hikita, “High field conduction and breakdown in insulating polymers”, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.1, No.5, pp. 934-945, 1994.

[IEEE-04] IEEE guide for the statistical analysis of electrical insulation breakdown data, ANSI/IEEE standard 930. 2004.

[Ishida-95] H. Ishida and M. T. Huang, “Infrared spectral assignments for a semicrystalline thermoplastic polyimide”, Spectrochimica Acta, Vol. 51A, No. 3, pp. 319-331, 1995.

[Ito-90] Y. Ito, M. Hikita, T. Kimura, T. Mizutani, “Effect of degree of Imidization in polyimide thin films prepared by Vapor deposition polymerization on the electrical conduction”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, No. 6, pp. 1128-1131, 1990.

[J]

[Johnson-07] R. W. Johnson, Y. Liu, and W. Cai, “Packaging of electronics for extreme environment applications”, International Planetary Probe workshop, Bordeaux 2007.

[Jonscher -77] A. K. Jonscher, “The ‘universal’ dielectric response”, Nature, Vol. 267, No. 23, pp. 673-679, 1977.

[Jonscher -83] A. K. Jonscher, “Dielectric Relaxation in Solids”, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.

[Jonscher -99] A. K. Jonscher, “Dielectric Relaxation in Solids”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol 32, No. 14, pp. R57-R70, 1999.

[Jonscher-90a] A. K. Jonscher, “The “Universal” Dielectric Response: Part I”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 6, No. 2, pp. 16-22, 1990.

[Jonscher-90b] A. K. Jonscher, “The “Universal” Dielectric Response: Part III”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 6, No. 4, pp. 19-24, 1990.

[K]

[Kao-00] K. C. Kao, “Electrical conduction and breakdown in insulating polymers”, Proceedings of The 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 2000.

[Kao-04] K. C. Kao, “Dielectric Phenomena in Solids”, Elsevier Academic Press, London 2004.

[Katsis-08] D. Katsis and Y. Zheng, “Development of an Extreme Temperature Range Silicon Carbide Power Module for Aerospace Applications”, 39th IEEE Power Electronics Specialists Conference (PESC), IEEE 2008.

[Kim-95] Y. Kim, M. Ree, T. Chang, C. Ha, L.T. Nunes, J.S. Lin, “Rodlike/Flexible Polyimide Composite Films Prepared from Soluble Poly(amic diethyl Ester) Precursors: Miscibility, Structure and Properties”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 33, No. 14, pp. 2075-2082, 1995.

REFERENCES

- [Kim-01] H. K. Kim and F. G. Shi, “*Thickness Dependent Dielectric Strength of a Low-permittivity Dielectric Film*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, No. 2, pp. 248-252, 2001.
- [Kitagawa-81] K. Kitagawa, G. Sawa and M. Ieda, “*Self-Healing Breakdown at Spherulite Boundaries of Polyethylene Thin Films*”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 20, No 1, pp. 87-94, 1981.
- [Klein-06] R. J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B. H. Jones, R. H. Colby, and J. Runt, “*Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes*”, The Journal Of Chemical Physics, Vol. **124**, No. 14 , pp. 144903 1-8, 2006.
- [Kortaberria-06a] G. Kortaberria, C. Marieta, A. Jimeno, P. Arruti, I. Mondragon, “*Crystallization of poly(L-lactid acid) monitored by dielectric relaxation spectroscopy and atomic force microscopy*”, Journal of Microscopy, Vol. 224, No. 3, pp. 277–289, 2006.
- [Kortaberria-06b] G. Kortaberria, A. Jimeno, P. Arruti, D. De la Caba, P. Remiro, A. Eceiza, I. Mondragon, “*Molecular dynamics of PGA bioabsorbable polymer during isothermal cold crystallization*”, Macromolecule Symposium, Vol. 239, No. 1, pp. 152-158, 2006.
- [Kramer-87] E. Kramer, J. Koppelman, “*Thermo-oxidative degradation of polyolefins observed by isothermal long-term DTA*”, Polymer Engineering and Science, Vol. 27, No. 13, pp. 945-954, 1987.
- [Kremer-03] F. Kremer, and A. Schönhals, “*Broadband Dielectric Spectroscopy*”, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2003.
- [Kremer-10] F. Kremer, A. Serghei, J. Rume Sangoro, M. Treß and E. U. Mapesa, “*Broadband Dielectric Spectroscopy in Nano-(Bio)-Physics*”, Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics, 2010.
- [Kumar-09] R. Kumar, Parylene HT: “*A High Temperature Vapor Phase Polymer for Electronics Applications*”, Polyimide and other high temperature high performance polymers, Conference, November 2009.
- [Kwon-08] Y. Kwon, D. Allen, R. Talreja, “*Multiscale Modeling and Simulation of Composite Materials and Structures*”, Springer Science+Business Media, LLC, chap 9, pp. 392, 2008.

[L]

- [Lahoud-09] N. Lahoud, “*Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique - Application à la fiabilité des matériaux*”, PhD thesis, University of Toulouse, France, 2009.
- [Laihonen-07] S. J. Laihonen, U. Gäfvert, T. Schütte, U. W. Gedde, “*DC breakdown strength of polypropylene films: area dependence and statistical behavior*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol.14, No. 2, pp. 275-286, 2007.
- [Le Huy-92] H. M. Le Huy, V. Bellenger, J. Verdu and M. Paris, “*Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. 1-mechanistic aspects*”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 35, No. 1, pp. 77-86, 1992.
- [Le Roy-04] S. Le Roy, “*Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique*”, PhD thesis, University Paul Sabatier of Toulouse, France, 2004.
- [Lebey-08] T. Lebey, “*Gas insulation for high temperature high voltage power devices packaging?*”, West Japan Conference on Plasma and Engineering, Moji-Ko, Japan, 2008

REFERENCES

- [Lebey-10] T. Lebey , I. Omura, M. Kozako, H. Kawano, and M.i Hikita, “*High Temperature High Voltage Packaging of Wideband Gap Semiconductors Using Gas Insulating Medium*”, International Power Electronics Conference, 2010.
- [Lei-09] T. G. Lei, J. N. Calata, K. D. T. Ngo, and G.-Q. Lu, “*Effects of Large-Temperature Cycling Range on Direct Bond Aluminum Substrate*”, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, Vol. 9, No. 4, pp. 563-568, 2009.
- [Lewis-84] T. J. Lewis, “*The Role of Electrodes in Conduction and Breakdown Phenomena in Solid Dielectrics*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. EI-19, No. 3, pp. 210-216, 1984.
- [Liang-01] Z.X. Liang, and F.C. Lee, “*Embedded power technology for IPEMs packaging applications*”, Applied Power Electronics Conference and Exposition, APEC, Sixteenth Annual IEEE 2001.
- [Lin-94] L. Lin, S. A. Bidstrup, “*Effect of Molecular Orientation on the Dielectric Properties of Spin Coated Polyimide Films*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 54, No. 5, pp. 553- 560, 1994.
- [Link-07] P. E. Link, “*High Temperature Degradation of 5250-4 Polymer Resin*”, PhD theses, Air Force Institute Of Technology, Ohio 2007.
- [Lu-06b] H. Lu, X. Zhang and H.Zhang, “*Influence of the relaxation of Maxwell-Wagner-Sillars polarization and dc conductivity on the dielectric behaviors of nylon 1010*”, Journal of Applied Physics, Vol. 100, No. 5, pp. 054104-7, 2006.
- [Lu-06a] H. Lu, X. Zhang, B. He and H. Zhang, “*Electrode polarization for nylon 1010 with dielectric relaxation spectroscopy*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, No.4, pp. 3590-3596, 2006.

[M]

- [MacDonald-53] J. R. MacDonald, “*Theory of AC Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and electrolytes*”, Physical Review, Vol. 92, No. 1, pp. 4-17, 1953.
- [Maeda-90] M. Maeda, K. Nakamura, and N. Azuma, “*Oxidation resistance of silicon nitride ceramics with various additives*”, Journal of material science, Vol. 25, No. 8, pp. 3790-3794, 1990.
- [Marzinotto-07] M. Marzinotto, G. Mazzanti, C. Mazzetti, M. Pompili, C. Santulli, P. Schiaffino, “*Investigation on thermal endurance of PVC compounds for low voltage cable insulation*”, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2007.
- [Matsuda-97] H. Matsuda, M. Hiyoshi, N. Kawamura, “*Pressure contact assembly technologie of high power device*”, International Symposium on Power Semiconductor Devices and IC's, ISPSD '97., IEEE 1997.
- [McCluskey-10] P. McCluskey, C. Patel and D. Lemus, “*Preformance and reliability of MEMS Gyroscopes and packaging at high temperatures*”, IMAPS International Conference and Exhibition on High Temperature Electronics, HiTEC, Albuquerque, New Mexico 2010.
- [Meador-96] M. Meador, C. Lowell, P. Cavano, P. Fierro, “*On the oxidative degradation of nadic end capped polyimides: I. effect of thermocycling on weight loss and crack formation*”, High Performance Polymers, Vol. 8 No. 3, pp. 363-379, 1996.
- [Meador-97] M. Meador, J. C. Johnston, P.J. Cavano and A. A. Frimer, “*Oxidative Degradation of Nadic-End-Capped Polyimides. 2. Evidence for Reactions Occurring at High Temperatures*”, Macromolecules, Vol. 30, No. 11, pp. 3215-3223, 1997.

REFERENCES

- [Mei-10] Y. Mei, D. Ibitayo, X. Chen, S. Luo, and G.-Q. Lu, “*Migration of Sintered Nanosilver Die-attach Material on Alumina Substrate at High Temperatures*”, IMAPS International Conference & Exhibition on High Temperature Electronics (HiTEC) 2010.
- [Menguy-D 2 310] C. Menguy, “*Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*”, Technique de l’ingénieur, traité génie électrique, D 2 310.
- [Miccigrosso-78] J. Muccigrosso, P.J. Phillips, “*The morphology of cross-linked polyethylene insulation*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-13, No. 3, pp. 172-178, 1978.
- [Mills-87] J.S. Mills and R. White, “*The organic chemistry of museum objects*”, London: Butterworths, 1987.
- [Miyairi-01] K. Miyairi, “*Frequency Dependent Dielectric Breakdown of Thin Polyimide Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization*”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, No. 3A, pp. 1297-1299, 2001.
- [Montanari-91] G. C. Montanari and A. Motori, “*Thermal endurance evaluation of XLPE insulated cables*”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 24, No. 7, pp. 1172-1181, 1991.
- [Montanari-05] G. C. Montanari, C. Laurent, G. Teyssedre, A. Campus, U. H. Nilsson, “*Fron LDPE to XLPE: investigating the change of electrical properties, conduction and life*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 12, No. 3, pp. 438-446, 2005.
- [Morgen-99] M. Morgen, S.-H. Rhee, J.-H. Zhao, I. Malik, T. Ryan, H.-M. Ho, M. A. Plano, and P. Ho, “*Comparison of Crystalline Phase Transitions in Fluorinated vs Nonfluorinated Parylene Thin Films*”, Macromolecules, Vol. 32, No. 22, pp. 7555-7561, 1999.
- [Motori-03] A. Motori, G. C. Montanari, A. Saccani and F. Peruzzotti, “*Short-Term Evaluation of The Thermal Endurance Characteristics of Polymeric Materials by TA*”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 72, No. 3, pp. 1159-1166, 2003.
- [Mustain-05] H. A. Mustain, A. B. Lostetter, W. D. Brown, “*Evaluation of gold and aluminum wire bond performance*”, Electronic Components and Technology Conference, IEEE 2005.

[N]

- [Nagao-76] M. Nagao, G. Sawa, M. Fukui, M. Ieda, “*Dielectric Breakdown of Polyimide Film in High Temperature Region*”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 15, No. 9, pp. 7-11, 1976.
- [Nakajima-71] T. Nakajima, “*Correlations Between Electrical Conduction and Dielectric Polarization in Inorganic Glasses*”, in 1971 Annual Report, Conference on Electric Insulation and Dielectric Phenomena, National Academy of Sciences, Washington, DC, pp. 168-176, 1971.
- [Nam-92] J.D. Nam, J.C Seferis, “*Anisotropic thermo-oxidative stability of carbon fiber reinforced polymeric composites*”, SAMPE Q, Vol. 24, No. 1, pp. 10-18, 1992.
- [Namikawa-75] H. Namikawa, “*Characterization of the Diffusion Process in Oxide Glasses Based on the Correlation between Electric Conduction and Dielectric Relaxation*”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 18, No. 2, pp. 173-195, 1975.
- [Neagu-97] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis and J. L. Gomez Ribelles, “*Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films*”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 30, No. 11, pp. 1551–1560, 1997.
- [Neagu-00] E. Neagu, P. Pissis and L. Apekis, “*Electrical conductivity effects in polyethylene terephthalate films*”, Journal of Applied Physics, Vol. 87, No. 6, pp. 2914-2922, 2000.

REFERENCES

[Nelson-83] J. Nelson, *“Breakdown strength of solids”*, Engineering Dielectrics, Vol. 2A, Chapter 5, ASTM, 1983.

[Neuhaus-88] Herbert J. Neuhaus and Stephen D. Senturia, *“Space-charge Modified Transients in Polyimide”*, Conference on Electrical insulation and Dielectric Materials, Canada, 1988.

[Ning-10] P. Ning, T. Guangyin Lei, F. Wang, G.-Q. Lu, K. D. T. Ngo, and K. Rajashekara, *“A Novel High-Temperature Planar Package for SiC Multichip Phase-Leg Power Module”*, IEEE Transactions on Power Electronics, Vol. 25, No. 8, pp. 2059-2067, 2010.

[Nogales-01] A. Nogales, T.A. Ezquerro, Z. Denchev, I. Sics, F.J. Balta´Calleja, and B.S. Hsiao, *“Molecular Dynamics and Microstructure Development During Cold Crystallisation in PEEK as Revealed by Real Time Dielectric and X-Ray Methods”*, Journal of Chemical Physics, Vol. 115, No. 8, pp. 3804-3813, 2001.

[Nomura-95] H. Nomura and M. Asano, *“Effect of thermal curing on thermomechanical properties of polyimide films having rodlike molecular skeleton formed on a silicon substrate”*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, No. 11, pp. 6143-6148, 1995.

[Nomura-96] Hideschi Nomura and Masaya Asano, *“Effect of thermal curing on molecular orientation of polyimide films having rodlike molecular skeleton formed on substrates”*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 35, No. 11, pp 5825-5830, 1996.

[O]

[O’Dwyer-73] J. J. O’Dwyer, *“The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectric”*, Oxford 1973.

[Okashita-98] M. Okashita, M. Ymaguchi, M. Fujita, H. Shintate, S. Wanlg, T. Shiono, *“Relationship Between Impulse Breakdown and Morphology of Polyethylene”*, Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 549-552, 1998.

[Oyewale-95] A. O. Oyewale et R. A. Aitken, *“Thermal Analysis of Poly (p-Xylylene) and Poly (α,α,α’,α’, Tetrafluoro-p-Xylylene)”*, Journal of thermal analysis, Vol. 45, No. 6, pp. 1393-1401, 1995.

[Ozmat-00] B. Ozmat, C. S. Korman, R. Fillion, *«An advanced approach to power module packaging»*, in Proceeding of the International Workshop on Integrated Power Packaging, pp. 8-11, IEEE 2000.

[P]

[Paloniemi-72] P. Paloniemi, *“Isothermal differential calorimetry as a means to measure insulation aging rate down to operating temperatures”*, IEEE Transactions on Electrical Engineering, Vol. E1-7, No. 3, pp. 126-132, 1972.

[Paloniemi-77] P. Paloniemi, and P. Lindstrom, *“Application of the equalized aging process method on thermal endurance testing of polyhydantoin film”*. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. E1-12, No. 1, pp. 67–74, 1977.

[Paloniemi-81] P. Paloniemi, *“Theory of equalization of thermal aging processes of electrical insulating materials in thermal endurance tests. part I. II. III”*. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-16, No.1, pp. 1-30, 1981.

REFERENCES

[Pathamanathan-91] K. Pathmanathan and G. P. Johari, “*Dipolar and conductivity relaxations in Liel-propylene glycol systems*”, Journal of Chemical Physics, Vol. 95, No. 8, pp. 5990-5998, 1991.

[Papathanassiou-07] A. N. Papathanassiou, I. Sakellis, and J. Grammatikakis, “*Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks*”, Applied Physics Letters, Vol. 91, No. 12, 122911 (3p), 2007.

[Pielichowski-05] K. Pielichowski and J. Njuguna, “*Thermal Degradation of Polymeric Materials*”, Rapra Technology Limited, chapter 2, 2005.

[Pochiraju-09] K. Pochiraju, G. P. Tandon, “*Interaction of oxidation and damage in high temperature polymeric matrix composites*”, Composites. Part A, Applied science and manufacturing, Vol. 40, No. 12, pp. 1931-1940, 2009.

[Popov-80] A. A. Popov, B. E. Krysyuk, G. Y. Zaikov, “*The effect of mechanical loads on the low temperature oxidation of polymers and the effect of ozone-oxygenous action on isostatic polypropylene*”, Polymer Science, U.S.S.R. Vol. 22, No. 6, pp. 1501-1507, 1980, Translation of vysokomol soyed, Vol. A22, pp. 1366, 1980.

[R]

[Raju-92] G. G. Raju, “*Conduction and Thermally Stimulated Discharge Currents in Aramid Paper*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, No. 1, pp. 162-171, 1992.

[Raju-08] G. G. Raju, R. Shaikh, S. Ul Haq, “*Electrical Conduction Processes in Polyimide Films-I*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, No. 3, pp. 663-670, 2008.

[Raynaud-10] C. Raynaud, D. Tournier, H. Morel, and D. Planson, “*Comparison of high voltage and high temperature performances of wide bandgap semiconductors for vertical power devices*”, Diamond and Related Materials, Vol. 19, No. 1, pp. 16, 2010.

[Ree-92] M. Ree, K. J. Chen, and D. P. Kirby, “*Anisotropic properties of high temperature polyimide thin films: Dielectric and thermal-expansion behavior*”, Journal of Applied Physics, Vol. 72, No. 5, pp. 2014-2021, 1992.

[Rieux-94] N. Rieux, V. Pouilles and T. Lebey, “*Dielectric spectroscopy of epoxy based insulation systems aged under functional electrical and thermal conditions*”, International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 361–366, 1994.

[Rohm-11] <http://www.rohm.com/products/discrete/sic/> 2011.

[Roy-06] S. Roy, K. Vengadassalam, Y. Wang, S. Park, K. M. Liechti, “*Characterization and modeling of strain assisted diffusion in an epoxy adhesive layer*”, International Journal of Solids and Structures, Vol. 43, No. 1, pp. 27–52, 2006.

[S]

[Saccani-04] A. Saccani, A. Motori, L. Sisti, N. Lotti, “*Effects of Thermal Aging on Chemical–Physical and Electrical Properties of Poly(propylene terephthalate)*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, No. 5, 2848–2854, 2004.

[Salin-93] I.M. Salin, J.C. Seferis, “*Anisotropic effects in thermogravimetry of polymeric composites*”, Journal of Polymer Science, Vol. 31, No. 8, pp. 1019-1027, 1993.

REFERENCES

- [Sanche-97] L. Sanche, “*Nanoscopic aspects of electronic aging in dielectrics*”, IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, Vol. 4, No. 5, pp. 507-49, 1997.
- [Sangaro-08] J. R. Sangoro, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa, and F. Kremer, “*Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids*”, Physical Review E, Vol. 77, No. 5, 051202 (5p), 2008.
- [Savrun-02] E. Savrun, “*Packaging considerations for very high temperature Microsystems*”, Sensors 2002 Proceedings of IEEE, Vol. 2, pp. 1139-1143, 2002.
- [Sawa-80] G. Sawa, S. Nakamura, K. Iida and M. Ieda, “*Electrical conduction of Polypyromellitimide films at temperatures of 120-180 °C*”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 19, No. 3, pp. 453-458, 1980.
- [Scherrer-18] P. Scherrer, “*Estimation of the size and internal structure of colloid particles by measuring Rontgen rays*”, Nachr. Gottinger Gesell., Vol. 98, pp. 394, 1918.
- [Schröder-00] T. B. Schröder and J. C. Dyre, “*Scaling and Universality of ac Conduction in Disordered Solids*”, Physical Review Letters, Vol. 84, No. 2, pp. 310–313, 2000.
- [Schulz-Harder-03-a] J. Schulz-Harder, “*Advantages and new development for direct bonded copper substrates*”, Microelectronics Reliability, Vol. 43, No. 3, pp. 359–365, 2003.
- [Schulz-Harder-06] J. Schulz-Harder, “*Ceramic substrates and micro-channel cooler*”, ECPE seminar: High Temperature Electronic and Thermal management, Nurnberg, November 2006.
- [Schulz-Harder-08] J. Schulz-Harder, “*Review on Highly Integrated Solutions for Power Electronic Devices*”, Proceeding of the 5th International Conference on Integrated Power Electronics Systems, pp.96-102, 2008.
- [Scofield-10] J. D. Scofield, J. N. Merrett, J. Richmond, A. Agarwal, S. Leslie, “*Performance and Reliability Characteristics of 1200 V, 100 A, 200 °C Half-Bridge SiC MOSFET-JBS Diode Power Modules*”, International Conference on High Temperature Electronics (HITEC), Albuquerque, 2010.
- [Segui-D 2 301] Yvan Segui, “*Diélectriques Courant de conduction*”, Technique de l’ingénieur, traité génie électrique, D 2 301.
- [Serghei-09] A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro and F. Kremer, “*Electrode polarization and charge transport at solid interfaces*”, Physical Review B, Vol. 80, No. 18, pp. 184301 1-5, 2009.
- [Sessler-86] G. M. Sessler, B. Hahn and D. Y. Yoon, “*electrical conduction in polyimide films*”, Journal of Applied Physisc, Vol. 60, No. 1, pp. 318-326, 1986.
- [Sheng-09] K. Sheng, “*Maximum Junction Temperatures of SiC Power Devices*”, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 56, No. 2, 2009.
- [Soccio-07] M. Soccio, A. Nogales, N. Lotti, A. Munari, T. A. Ezquerra, “*The β relaxation as a probe to follow real-time polymer crystallization in model aliphatic polyesters*”, Polymer, Vol. 48, No. 16, pp. 4742-4750, 2007.
- [Spry-04] D. Spry, P. Neudeck, R. Okojie, L.-Y. Chen, G. Beheim, R. Meredith, W. Mueller and T. Ferrier, “*Electrical Operation of 6H-SiC MESFET at 500 °C for 500 Hours in Air Ambient*”, IMAPS International High Temperature Electronics Conference, 2004.
- [Stark-55] K. H. Stark and C. G. Garton, “*Electric Strength of Irradiated Polythene*”, Nature, Vol. 176, pp. 1225-1226, 1955.
- [Strobl-07] G. Strobl, “*The Physics of Polymers*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 167, 2007.

REFERENCES

[Sugawara-02] Y. Sugawara, D. Takayama, K. Asano, R. Singh, H. Kodama, S. Ogata and T. Hayashi, “*3kV 600A 4H-Sic High Temperature Diode Module*”, ISPSD '02 : 14th international symposium on power semiconductor devices & ICS, pp. 245-248, IEEE 2002.

[Sylvestre-01] A. Sylvestre, P. Rain, N. Raphoz, A. Khomsi and J. Gatellet, “*Influence of electro-thermal aging on space charges measurements in epoxy resins*”, 7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 113–116, 2001.

[Szwarc-76] M. Szwarc, “*Poly-para-xylylene: Its chemistry and application in coating technology*”, Polymer Engineering & Science, Vol. 16, No. 7, pp. 473-479, 1976.

[T]

[Tanaka-80] J. Tanaka, “*Insulation ageing studies by chemical characterization*”, IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol. EI-15, No. 3, pp. 201–205, 1980.

[Tanaka-91] Y. Tanaka, N. Ohnuma, K. Katsunami and Y. Ohki, “*Effects of Crystallinity and Electron Mean-Free-Path on Dielectric Strength of Low Density Polyethylene*”, IEEE transactions on electrical insulation, Vol. 26, No. 2, pp. 258-265, 1991.

[Tandon-06] G.P. Tandon, K.V. Pochiraju, G.A. Schoeppner , “*Modeling of oxidative development in PMR-15 resin*”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, No. 8, pp. 1861-1869, 2006.

[Tandon-08] G.P. Tandon, K.V. Pochiraju, G.A. Schoeppner, “*Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites*”, Materials Science and Engineering A, Vol. 498, No. 1-2, pp.150–161, 2008.

[Tran-11] M. H. Tran, “*Vers de nouveaux modules de puissance intégrés*”, PhD thesis, University of Grenoble, France, 2011.

[Tsotsis-98] T. K. Tsotsi, S. M. Lee, “*Long-term thermo-oxidative aging of composite materials: Failure mechanisms*”, Composites science and technology, Vol. 58, No. 3-4, pp. 355-368,1998.

[Tsotsis-99] T. K. Tsotsis, S. Keller, J. Bardis, J. Bish, “*Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites*”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 64, No. 2, pp. 207-212, 1999.

[V]

[Verdu-02] J. Verdu, “*Différents Types de Vieillissement des Plastiques*”, Techniques de l'Ingénieur, Article AM 3152.

[W]

[Wang-06] C. Wang, “*High Temperature High Power SiC devices Packaging Processes and Material Development*”, PhD Thesis, Auburn University, 2006.

[Wanga-00] J. Wanga, H. K. Kima, F. G. Shia, B. Zhaob, T. G. Nieh, “*Thickness dependence of elastic modulus and hardness of on wafer low-k ultrathin polytetrafluoroethylene films*”, Thin Solid Films, Vol. 42, No. 7, pp. 687-694, 2000.

[Weibull-51] W. Weibull, “*A statistical distribution of wide applicability*”, Journal of Applied Mechanics, Vol. 18, pp. 293-297, 1951.

REFERENCES

- [Welch-05] W. Welch, J. Chae, S.-H. Lee, N. Yazdi, and K. Najafi, “*Transient liquid phase (TLP) bonding for microsystem packaging applications*”, The 13th International Conference on Solid-state Sensors, Actuators and Microsystems, Seoul, Korea, 2005.
- [Welch-08] W. Welch and K. Najafi, “*Gold indium transient liquid phase (TLP) wafer bonding for MEMS vacuum packaging*”, Micro Electro Mechanical Systems MEMS 2008. IEEE 21st International Conference on, pp. 806-809, Tucson, AZ, USA, 2008.
- [Wen-99] S. Wen, “*Thermal and thermo-mechanical analyses of wire bond vs three dimensionally packaged power electronics modules*”, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University 1999.
- [Wijesundara-11] B. J. Wijesundara and R. G. Azevedo, “*Silicon carbide Microsystems for harsh environments*”, Springer, London, 2011.
- [Williams-97] K. R. Williams, “*Thermal Decomposition of Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$, Tetrafluoro-*p*-Xylylene) in Nitrogen and Oxygen*”, Journal of thermal analysis, Vol. 49, No. 2, pp. 589-594, 1997.
- [Williams-06] J. R. Williams, R. W. Johnson, S. E. Mohney and R. H. Ryu, “*Development for SiC bipolar junction transistors, PiN diodes, and Schottky diodes designed for long-term operations at 350 °C*”, Air force research laboratory, final report, May-2006.
- [Wintle-93] H. J. Wintle, “*Engineering Dielectrics*”, edited by R Barthikas and R M Eichorn, vol II-A, chapter 6, pp 588–600, 1993.
- [Wrasidlo-69] W. Wrasidlo, “*Aromatic Polyimide-co-Amides. I*”, Journal of Polymer Science: Part A-1, Vol. 7, No. 1, pp. 321-332, 1969.
- [Wu-95] Z. L. Wu and G. R. Govinda Raju, “*Electrical Conduction in Fluoropolymer Films*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 2, No. 3, pp. 475-482, 1995.
- [Wurm-03] A. Wurm, R. Soliman, C. Schick, “*Early stages of polymer crystallization: a dielectric study*”, Polymer, Vol. 44, No. 24, pp. 7467-7476, 2003.

[X]

- [Xu-89] G. Xu, C. Gryte, A. S. Nowick, S. Z. Li, Y. S. Pak, and S. G. Greenbaum, “*Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films*”, Journal of Applied Physics, Vol. 66, No. 11, pp. 5290-5296, 1989.

[Y]

- [Yamada-06] Y. Yamada, Y. Takakub, Y. Yagi, Y. Nishibe, I. Ohnumab and K. Ishida, “*Novel Bi-based High Temperature Solder*”, 4th International Conference on Integrated Power SystemsCIPS, 2006 .
- [Yamakita-92] T. Yamakita and T. Ariyasu, “*Relation Between the Superstructure and Initial Tree in Polyethylene*”, Trans IEE Japan, Vol. II Z-A, No.2, pp.145-150 (1992).
- [Yin-05] J. Yin, “*High Temperature SiC Embedded Chip Module (ECM) with Double-Sided Metallization Structure*”, PhD Thesis, Virginia Institute of Technology, December, 2005.
- [Yin-07] J. Yin, Z. Liang, and J. Daniel van Wyk, “*High temperature embedded SiC chip module (ECM) for power electronics application*”, IEEE Transactions on Power Electronics, Vol. 22, No. 2, pp. 392-398, 2007.

REFERENCES

[Yin-08] W. Yin, P. Irwin, D. Schweickart, “*Dielectric breakdown of polymeric insulations aged at high temperatures*”, 28th International Power Modulator Symposium, pp.537-542, 2008.

[Yoon-91] D. Y. Yoon, W. Parrisu, L. E. Depero and M. Ree, “*Chain conformation of aromatic polyimides and their ordering in thin films*”, Materials. Research Society Symposium Proceedings, Vol. 227, 1991.

[Yuan-08] Y. Chen, L. Del Castillo, N. Aranki, C. Assad, M. Mazzola, M. Mojarradi, E. Kolawa, “*Reliability Assessment of High Temperature Electronics and Packaging Technologies for Venus Mission*”, IEEE 46 Annual International Reliability Physics Symposium, Phoenix, 2008.

[Z]

[Zeller-85]H. R. Zeller, T. H. Baumann, and F. Stucki, “*Microscopic models for aging in solid dielectrics*”, International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Xi'an (China), pp. 13-5,1985.

[Zhang-02] Z. Zhang and G.-Q. Lu, “*Pressure-Assisted Low-Temperature Sintering of Silver Paste as an Alternative Die-Attach Solution to Solder Reflow*”, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 25, No. 4, pp. 279-283, 2002.

[Zhou-03] H. Zhou, F.G. Shi, B. Zhao, “*Thickness dependent dielectric strength of PECVD low-k carbon doped silicon dioxide dielectric thin films: modeling and experiments*”, Microelectronics Journal, Vol. 34, No. 4, pp. 259–264, 2003.

[Zhou-05] H. Zhou, F. G. Shi, B. Zhao, J. Yota, “*Temperature accelerated dielectric breakdown of PECVD low k carbon doped silicon dioxide dielectric thin films*”, Journal of Applied Physics A, Vol. 81, No. 4, pp. 767–771, 2005.

AUTEUR : Rabih KHAZAKA
DIRECTEUR DE THESE : Pierre BIDAN
CO-DIRECTRICE DE THESE : Marie-Laure LOCATELLI
LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse- le 29 novembre 2011
DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Génie Electrique

TITRE : Etude du vieillissement de polymères isolants utilisés dans le packaging des modules de puissance haute température.

RESUME : La recherche permanente de l'intégration et/ou du fonctionnement dans des régions chaudes des dispositifs électroniques de puissance se traduit par une augmentation du niveau des contraintes électriques et thermiques imposées à tous leurs constituants. Cela concerne en particulier les constituants des modules de puissance. Comme suite à une étude bibliographique qui a permis d'analyser les différentes structures de packaging pouvant être adaptées à un fonctionnement à haute température, il ressort en particulier un besoin en couches diélectriques minces afin d'isoler les différentes parties du module. Dans ce contexte, les travaux ont porté sur la détermination de la limite d'utilisation en température de deux matériaux diélectriques polymères (un polyimide BPDA/PDA et un parylène fluoré PA-HT), pouvant être aptes à constituer la couche de passivation des puces de carbure de silicium, ou la couche intermétallique ou de protection de surface au sein des modules de puissance. Afin de parvenir à ce but, des caractérisations électriques à l'instant initial (t_0) ont été menées sous hautes températures, jusqu'à 400 °C. Ensuite, l'évolution des propriétés (en particulier électriques) des matériaux durant le vieillissement thermique et thermo-oxydatif, à des températures supérieures ou égales à 250 °C, pour des milliers d'heures, a été mesurée et analysée. A t_0 , le champ de rupture moyen des matériaux reste élevé et supérieur à 2 MV/cm à 300 °C, pour les films les plus épais testés (8 μ m). La conductivité DC, dans une gamme de température entre 300 °C et 400 °C, montre un comportement semi-résistif pour le BPDA/PDA et un comportement qui passe d'isolant à semi-résistif pour le PA-HT.

Durant le vieillissement sous N_2 , aucune dégradation du BPDA/PDA n'est observée jusqu'à 360 °C. A 300 °C sous air, une stabilité de la tension de rupture lorsque ce dernier est vieilli sur substrat en silicium (Si), et une dégradation lente dépendante de l'épaisseur initiale lors du vieillissement sur substrat en acier inoxydable (A.I.) sont observées. La dégradation se révèle surfacique liée à la présence de l'oxygène ambiant. Elle est d'autant plus prononcée que la température du vieillissement augmente, et apparaît alors également sur les substrats en Si. Le PA-HT déposé sur un substrat en A.I. a été vieilli sous air entre 300 °C et 360 °C. L'étude montre que ces films paraissent prometteurs pour les applications à 300 °C, avec une cristallisation isotherme qui affecte favorablement les propriétés diélectriques du matériau. Pour les températures plus élevées, une dégradation activée thermiquement apparaît et les films inférieurs à 5 μ m d'épaisseur, ne peuvent pas dépasser 1000 heures de vieillissement sous air à 360 °C. Par conséquent, en se basant sur les propriétés électriques intrinsèques ainsi que sur leur évolution en vieillissement isotherme, les films de BPDA/PDA et de PA-HT semblent appropriés pour fonctionner pendant de longues durées à 300 °C sous air. Pour les températures plus élevées (360 °C), la stabilité sous air pour de longues durées reste problématique en particulier sur A.I. Par ailleurs, des solutions permettant de limiter la dégradation thermo-oxydative ou paraissant plus prometteuses, ainsi que des traitements thermiques permettant l'amélioration de la résistivité électrique à haute température à t_0 sont proposés.

Mots-Clés : structure de packaging, haute température, couche isolante, passivation, polyimide, parylène fluoré, propriétés diélectriques, durabilité, vieillissement thermique.

TITLE : Study of the aging of insulating polymers used in the high temperature power module packaging.

ABSTRACT: The trend for integration and/or high ambient temperature operation of power electronics modules induces higher electrical and thermal stresses on their components. Based on a bibliographic study that allows evaluating different structures of packaging able to operate at high temperatures, thin dielectric layers are needed in order to insulate the different parts of the module. Therefore, the aim of this work was to define the potentiality of two dielectric polymers to operate at high temperatures (the first one is a polyimide BPDA-PDA and the second one is a fluorinated parylene PA-HT), and to be used as passivation layer for silicon carbide semiconductors or as dielectric layer between and on the metal frames. In order to reach the objective, characterizations of the dielectric properties up to 400 °C at the initial time (noted as t_0) were performed. Then, the properties evolution (especially electrical ones) during the thermo-oxidative aging for temperature higher than 250 °C and long periods (several thousands of hours) were controlled periodically. At t_0 , the films show a good dielectric strength and the breakdown field remain higher than 2 MV/cm for the thicker tested films (8 μm). The DC conductivity show semi-resistive values for the BPDA-PDA between 300 °C and 400 °C and the values vary between resistive and semi-resistive ones for the PA-HT in the same temperature range.

During the aging under N_2 , no degradation is observed up to 360 °C for BPDA-PDA polyimide. At 300 °C in air, stability of the breakdown voltage is observed when the BPDA-PDA is aged on Si substrate, while a slow degradation depending on the initial thicknesses is observed for films deposited on stainless steel substrate (S.S.). This degradation, related to the oxygen presence in air, affect the surface layer and is thermally activated. The degradation appears also for BPDA-PDA on Si substrate at 360 °C in air. The PA-HT films were deposited on S.S. substrates and aged in air at 300 °C, 340 °C and 360 °C. Results show the potentiality of the material for 300 °C application, with the occurring of cold crystallization that improves the low field dielectric properties. For the higher tested temperatures, thin films (5 μm) seem to be unsuitable for long periods applications and cannot pass 1000 hours at 360 °C. Hence, based on the initial dielectric properties and their evolution during the aging, the two polymers seems to be suitable for 300 °C applications. However, for higher temperatures (360 °C), the stability in air of the two materials, especially on the S.S. substrate is not insured. Otherwise, solutions against the thermo-oxidative aging seem promising, and thermal treatments allowing the improvement of the electrical resistivity at the initial time are proposed.

Keywords : packaging structure, high temperature, insulating layer, passivation layer, polyimide, fluorinated parylene, dielectric properties, endurance, thermal aging.
