

Sommaire

Introduction Générale	13
Chapitre I.....	19
Isolants d'encapsulation de modules de puissance haute température: besoins et choix de matériaux.	19
I.1. Besoins en électronique de puissance haute température et problématique du packaging	21
I.1.1. Besoins en électronique de puissance à haute température	21
I.1.2. Structure interne d'un module de puissance	23
I.1.2.1. Puces semi-conductrices	24
I.1.2.2. Limitations en température liées au packaging	26
I.2. Couche d'encapsulation: rôle, solution actuelle, propriétés recherchées	27
I.2.1. Rôle.....	27
I.2.2. Solution actuelle	28
I.2.2.1. Particularité des gels silicones: leur très grande flexibilité	28
I.2.2.2. Procédé d'encapsulation	29
I.2.2.3. Propriétés des gels silicones disponibles et limitation en température	29
I.2.3. Propriétés recherchées	30
I.3. Revue des matériaux isolants haute température disponibles et matériaux retenus pour l'étude	31
I.3.1. Matériaux isolants candidats pour l'encapsulation haute température: revue et stratégie	31
I.3.2. Choix des références des matériaux retenus pour l'étude.....	33
I.3.3. Matériaux retenus: synthèses et état de l'art des propriétés physiques et structurales	34
I.3.3.1. Généralités sur la famille des élastomères silicones et cas des matériaux retenus.....	34
I.3.3.2. Généralités sur la famille des parylènes.....	44
I.4. Conclusion	55
Chapitre II.....	57
Généralités sur les isolants solides	57
II.1. Mécanismes de relaxation diélectrique	59
II.1.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique.....	60
II.1.1.1. Polarisation sous champ statique	60
II.1.1.2. Différents types de polarisation diélectrique	60
II.1.1.3. Polarisation dipolaire en fonction du temps.....	63
II.1.1.4. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel.....	64
II.1.2. Relaxation dipolaire dans les polymères	65
II.1.2.1. Modèles de relaxation	65
II.1.2.2. Influence de la température sur la relaxation dipolaire	67
II.1.3. Relaxations multiples dans les polymères.....	69
II.1.3.1. Relaxations dans un polymère amorphe	70
II.1.3.2. Relaxations dans un polymère semi-cristallin	71
II.1.4. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel	77
II.1.4.1. Conductivité électrique en régime AC.....	78
II.1.4.2. Dispersion aux basses fréquences.....	79
II.1.5. Relaxations interfaciales	80

II.1.5.1.	Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars dans le volume	80
II.1.5.2.	Polarisation aux électrodes ou relaxation AC de la charge d'espace	82
II.2.	Mécanismes de claquage	84
II.2.1.	Claquage thermique.....	85
II.2.2.	Claquage d'origine électronique	86
II.2.2.1.	Claquage intrinsèque	86
II.2.2.2.	Claquage associé au volume libre.....	87
II.2.2.3.	Claquage par avalanche	87
II.2.3.	Claquage électromécanique.....	88
II.3.	Conclusion	89
Chapitre III.	91
Matériaux et Dispositifs Expérimentaux.....	91
III.1.	Mise en œuvre des matériaux et réalisation des structures de test	93
III.1.1.	Elaboration des échantillons structures test.....	93
III.1.1.1.	Cas du parylene fluoré PA-F	93
III.1.1.2.	Les élastomères silicones chargés.....	94
III.2.	Techniques de mesures expérimentales	95
III.2.1.	Caractérisation physico-chimique: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 95	
III.2.2.	Analyses thermiques	97
III.2.2.1.	Analyse enthalpique différentielle par calorimétrie différentielle à balayage	97
III.2.2.2.	Analyse thermo-gravimétrique.....	99
III.2.3.	Caractérisation structurale : la diffraction de rayons X.....	101
III.2.4.	Caractérisation optique.....	102
III.2.5.	Mesures électriques	103
III.2.5.1.	Spectroscopie diélectrique	103
III.2.5.2.	Rupture diélectrique sous Haute Tension	106
III.3.	Conclusion	109
Chapitre IV.....	111
Propriétés des élastomères silicones à haute température	111
IV.1.	Caractérisations physico-chimiques des élastomères silicones	113
IV.1.1.	Spectroscopie Infrarouge (FTIR)	113
IV.1.2.	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	115
IV.1.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	118
IV.1.4.	Stabilité thermique sous atmosphères inerte et oxydante.....	120
IV.2.	Caractérisation des propriétés électriques intrinsèques des élastomères silicones sous faible champ : étude entre -150 °C et 300°C	122
IV.2.1.	Propriétés diélectriques à basse température [-150 °C; 25°C]	123
IV.2.1.1.	Effet des transitions thermiques sur la réponse diélectrique	125
IV.2.2.	Réponse diélectrique à haute température [25 °C; 300 °C].....	126
IV.2.2.1.	Influence du traitement thermique sur la réponse diélectrique	130
IV.2.3.	Conductivité électrique des élastomères silicones entre 200 °C et 300°C	132
IV.3.	Synthèse sur les propriétés physico-chimiques et électriques des élastomères silicones chargés	136
IV.4.	Conclusion	137

Chapitre V.	139
Caractérisation des films de Parylène-	139
V.1. Propriétés physico-chimiques du PA-F.....	141
V.1.1. Analyse de la structure chimique du PA-F dans le domaine IR.....	141
V.1.2. Stabilité thermique : Analyse par thermogravimétrie dynamique et isotherme	142
V.1.2.1. ATG dynamique sous atmosphère inerte et oxydante.....	142
V.1.2.2. ATG isotherme à 350 °C et 400 °C sous air et azote :	143
V.1.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC) :	144
V.2. Effet d'un traitement thermique	147
V.2.1. Influence sur les propriétés structurales et physico-chimiques	147
V.2.1.1. Propriétés structurales.....	147
V.2.1.2. Structure chimique	149
V.2.1.3. Etude Optique	150
V.2.2. Influence du traitement thermique sur les propriétés électriques	151
V.2.2.1. Spectroscopie diélectrique	151
V.2.2.2. Rigidité diélectrique des films de PA-F : Etude entre 25 °C et 400 °C	161
V.3. Effet de l'épaisseur initiale des films de PA-F.....	163
V.3.1. Influence sur les propriétés structurales et physico-chimiques	163
V.3.1.1. Propriétés structurales en fonction de l'épaisseur	163
V.3.1.2. Etude physico-chimique en fonction de l'épaisseur	164
V.3.2. Influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques	165
V.3.2.1. Spectroscopie diélectrique	165
V.3.2.2. Rigidité diélectrique à 25 °C.....	170
V.4. Conclusion	172
Conclusion Générale.....	175
Annexes	183
Références Bibliographiques	195

Introduction Générale

De nos jours, un des enjeux majeurs de l'électronique de puissance pour la montée en température et en tension des modules de puissance, est la disponibilité de composants semi-conducteurs de puissance 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 problème pour répondre aux besoins des applications où la température ambiante est plus élevée. 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.

Des limitations en performances électriques, en montée en température, et fiabilité, des composants et modules de puissance proviennent des matériaux de leur packaging (i.e. matériaux d'isolation, d'assemblage et de connexion). Parmi les éléments critiques limitant le développement de ces dispositifs à haute température (HT) ≥ 250 °C, on trouve les matériaux employés pour leur encapsulation, chargés d'assurer une protection électrique en renforçant la rigidité diélectrique du milieu ambiant autour des puces et des différentes métallisations dans les modules de puissance. Ils servent aussi de protections chimiques contre les phénomènes d'oxydation à haute température et de contamination, et mécanique (pour améliorer la résistance aux chocs, aux vibrations, ...). Ils font partie des éléments les plus handicapants pour la montée en température. Dans les composants et modules de puissance actuels, les matériaux utilisés sont des gels silicones limités en température au maximum à 260 °C. Pour remédier à ce problème, il apparaît aujourd'hui indispensable de travailler au niveau de l'isolation des composants de puissance en trouvant des matériaux stables à très haute température pouvant supporter les nouvelles contraintes électriques.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de rechercher des matériaux d'isolation haute température (≥ 300 °C), disponibles sous forme commerciale, dans le but de pouvoir assurer la fonction d'encapsulation des nouveaux composants et modules de puissance utilisés à haute température et haute tension, et d'évaluer leurs potentialités d'utilisation. Ces travaux ont été menés au sein de l'équipe « Matériaux Diélectriques dans la Conversion de l'Energie » (MDCE), du laboratoire LAPLACE de Toulouse, dont l'une des activités de recherche est l'étude des propriétés électriques de l'environnement du semi-conducteur haute tension et/ou haute température.

Le travail principal effectué se situe au niveau de la caractérisation électrique à « t_0 » (mesures de la conductivité statique, de la permittivité et des pertes diélectriques, et de la rigidité diélectrique) et de la stabilité thermique (mesures thermogravimétriques) des matériaux d'encapsulation choisis. Le but est de contribuer à la détermination, à l'aide de mesures expérimentales électriques complétées par des analyses physico-chimiques, de la limite d'utilisation en tension et en température de ces matériaux. Pour cela, nous avons disposé de différentes techniques de caractérisation disponibles au LAPLACE ainsi que dans les services communs ou équipes de laboratoires extérieurs (LCC, CIRIMAT et LAAS).

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres.

- ✚ Le Chapitre I présentera une description générale de la structure interne des modules de puissance en focalisant sur les matériaux isolants utilisés pour réaliser la fonction d'encapsulation. Un état de l'art des matériaux isolants solides haute température a permis de classer les matériaux disponibles commercialement en familles selon leurs températures maximales (T_{max}) de fonctionnement et leurs duretés. Les caractéristiques techniques des matériaux retenus pour cette étude, ainsi qu'un état de l'art des principales propriétés des matériaux sélectionnés sont présentés en fin de ce chapitre.
- ✚ Le Chapitre II présentera, quant à lui, une revue complète des bases physiques nécessaires à la caractérisation des propriétés diélectriques d'un isolant solide. Il nous permettra l'interprétation des résultats expérimentaux qui seront présentés aux Chapitres IV et V.
- ✚ Le Chapitre III présentera les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour la mise en œuvre des matériaux sous la forme de films minces et pour la caractérisation des propriétés thermiques, électriques et physico-chimiques des matériaux retenus.
- ✚ Les Chapitres IV et V présenteront l'étude des propriétés électriques des matériaux sélectionnés. Le Chapitre IV abordera ainsi les résultats expérimentaux obtenus pour deux élastomères silicones, le Qsil 556 et le Qsil 550SB à travers des mesures physico-chimiques et de spectroscopie diélectrique sous faibles champs où nous nous intéresserons à la réponse diélectrique et l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température dans

des gammes de fréquences et de températures comprises entre [0,1 Hz, 1 MHz] et [-150 °C, 300 °C] respectivement. Le Chapitre V abordera les résultats expérimentaux obtenus pour le parylène fluoré, en couches minces, en fonction de la température et de l'épaisseur, à travers des mesures physico-chimiques, de spectroscopie diélectrique à haute température sous faibles champs et de l'évolution de la rigidité diélectrique jusqu'à 400 °C.

En conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail, tant du point de vue de l'intérêt applicatif que du point de vue de la compréhension des mécanismes physiques sous-jacents, et nous donnerons quelques perspectives.

Chapitre I.
Isolants d'encapsulation de modules de
puissance haute température: besoins et choix
de matériaux.

CHAPITRE I. Isolants d'encapsulation de modules de puissance haute température: besoins et choix de matériaux.

L'objectif de ce chapitre est de présenter la démarche et l'étude ayant conduit au choix des matériaux isolants retenus dans ce travail en vue de satisfaire la fonction d'encapsulation de modules de puissance haute tension devant travailler à température de jonction supérieure ou égale à 250 °C.

Dans ce but, nous introduisons tout d'abord la problématique du packaging haute température l'intérêt et les besoins en terme de tenue en température, son rôle et les limitations actuelles, plus particulièrement pour ce qui concerne la fonction d'encapsulation. Ensuite, nous présenterons une étude bibliographique des matériaux isolants commercialisés fonctionnant à haute température. De cet état de l'art et de l'analyse du besoin, ressortira la proposition de suivre deux voies d'étude, en choisissant deux types de matériaux aux potentialités différentes en terme de tenue en température, selon le calibre en tension visé. Une revue des principales propriétés des matériaux retenus est présentée in fine, afin d'établir une base de données bibliographiques qui nous permettra de comparer nos propres résultats expérimentaux.

I.1. Besoins en électronique de puissance haute température et problématique du packaging

I.1.1. Besoins en électronique de puissance à haute température

Si l'on ne considère que le cas de la partie dite «active» à l'intérieur d'un système d'électronique de puissance, i.e. le(s) composant(s) à semi-conducteur permettant de contrôler l'énergie transitée, la limitation en température qu'ils imposent est liée d'une part à leur physique, et d'autre part à l'aptitude de leur environnement à stabiliser leur auto-échauffement. Du point de vue de la physique des composants de puissance réalisés en silicium (les seuls disponibles sur le marché jusqu'à il y a peu), la température maximale admissible (appelée température de jonction maximale T_{jmax}) dépend du calibre en tension du composant, mais n'excède pas 200 °C (cas de transistors MOSFET 600 V), et peut être aussi faible que 125 °C (exemples de modules IGBT 6500 V). La cause physique sous-jacente est la génération thermique de porteurs de charge intrinsèques du matériau, entraînant un

emballage thermique sous polarisation inverse. Toute utilisation de ces composants dans un environnement à température ambiante supérieure à cette limite théorique est donc exclue. Afin de ne pas dépasser cette limite également dans le cas d'une application à température ambiante faible, la puissance dissipée durant le fonctionnement du composant, du fait des pertes Joule générées, doit être inférieure à la puissance que peut évacuer l'environnement de la puce. L'auto-échauffement de la puce étant proportionnel à la résistance thermique entre la jonction et le milieu ambiant, celle-ci doit être la plus faible possible. Malgré les progrès réalisés en terme de refroidissement, la puissance maximale pouvant être extraite de la puce est actuellement de l'ordre de 300 W/cm^2 avec les systèmes les plus performants. Une utilisation de composants silicium à densité de puissance élevée, sans dépassement de T_{jmax} , peut donc être très pénalisante (en volume, masse, coût, fiabilité, ...) pour le système, voire impossible.

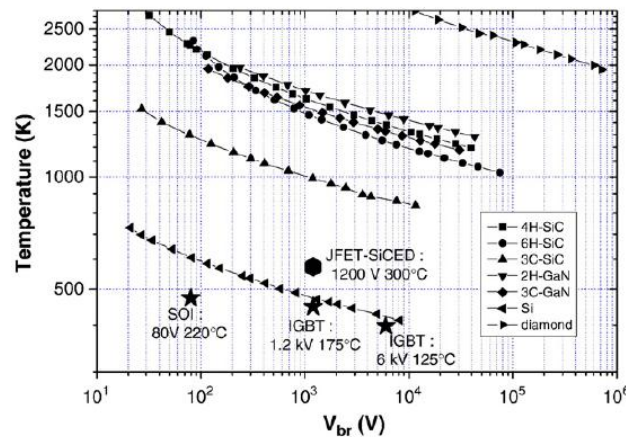


Figure I. 1 : Température d'emballage thermique théorique en fonction de la tenue en tension pour les trois semi-conducteurs à grand gap les plus étudiés et le silicium. [Ray 2010]

Le remplacement du silicium par un matériau semi-conducteur à largeur de bande d'énergie interdite élevée (à grand gap d'énergie) permet théoriquement la fabrication de dispositifs à T_{jmax} beaucoup plus élevées que celles associées au silicium. La **Figure I.1** permet de comparer la température d'emballage thermique théorique en fonction de la tenue en tension pour les trois semi-conducteurs à grand gap les plus étudiés et le silicium. Elle montre qu'un fonctionnement jusqu'à 1000°C au-delà de la limite de Si est théoriquement possible avec le nitrure de gallium (GaN) ou le carbure de silicium (SiC), et bien plus encore avec le diamant.

Depuis le début des années 2000, du fait de l'apparition sur le marché des premiers composants de puissance à base de carbure de silicium (SiC), un intérêt considérable est porté au développement de modules de puissance avec une densité de puissance élevée et/ou

fonctionnant en environnement à haute température (supérieure à 200 °C). Pour de nombreux domaines, tels que le ferroviaire et l'aéronautique, d'importants gains en intégration, fiabilité et coût sont recherchés, et pourraient déjà être obtenus si des composants et modules de puissance opérationnels à température entre 250 °C et 300 °C étaient disponibles.

Pour répondre à ce besoin, outre le semi-conducteur, l'utilisation de nouveaux matériaux pour le conditionnement (packaging) du module de puissance, pouvant supporter des contraintes thermiques plus élevées, est également nécessaire. Nous présentons brièvement ci-après la structure interne classique d'un module de puissance actuel, afin de situer les différentes fonctions à assurer par le packaging, et préciser brièvement l'état de l'art des limites en température associées aujourd'hui à chacune d'elles.

I.1.2. Structure interne d'un module de puissance

Les modules de puissance sont très répandus dans les convertisseurs de puissance. Plusieurs fonctions électriques, telles qu'une cellule de commutation, un interrupteur bidirectionnel en courant, un onduleur ou un pont redresseur, sont assurées par des modules de puissance disponibles dans le commerce.

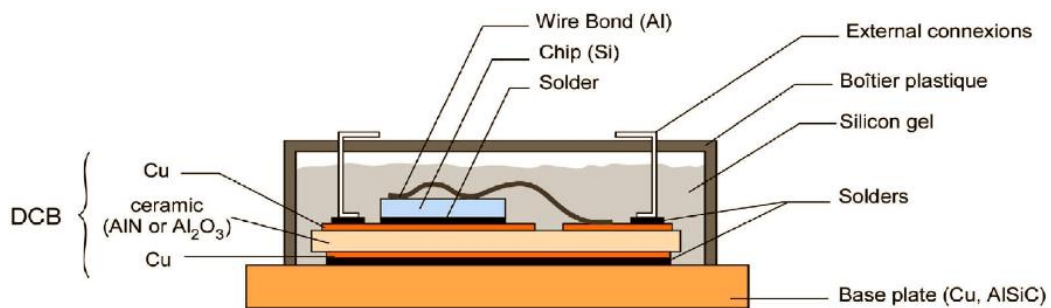


Figure I. 2 : Structure classique d'un module de puissance.

Comme présenté sur le schéma en coupe de la **Figure I.2**, un module de puissance est constitué de **puces semi-conductrices**, qui sont brasées sur un **substrat céramique métallisé**. Ce dernier supporte également les pistes conductrices sur sa face supérieure, et assure une isolation électrique entre les puces et avec le support sur lequel le module de puissance est monté. Le substrat céramique est ensuite fixé sur une **semelle**, l'ensemble des deux assurant le maintien mécanique de l'assemblage et le transfert thermique vers la source froide. Les connexions électriques à l'intérieur du module de puissance sont assurées par les pistes conductrices du substrat et le plus souvent par des fils de liaison, ou **bonding**. Les connecteurs vers l'extérieur du module sont également brasés sur la métallisation du substrat céramique. Enfin, l'assemblage est mis en boîtier, lequel est rempli d'un gel silicone, utilisé

comme **encapsulation**, pour protéger les constituants du module de puissance. Pour maintenir la température de jonction des composants en dessous d'une valeur critique pendant le cycle de fonctionnement, le module de puissance est fixé sur un système de refroidissement en utilisant généralement une pâte thermique. Sur la **Figure I.3** est représentée une vue éclatée d'une structure complète d'un module de puissance IGBT.

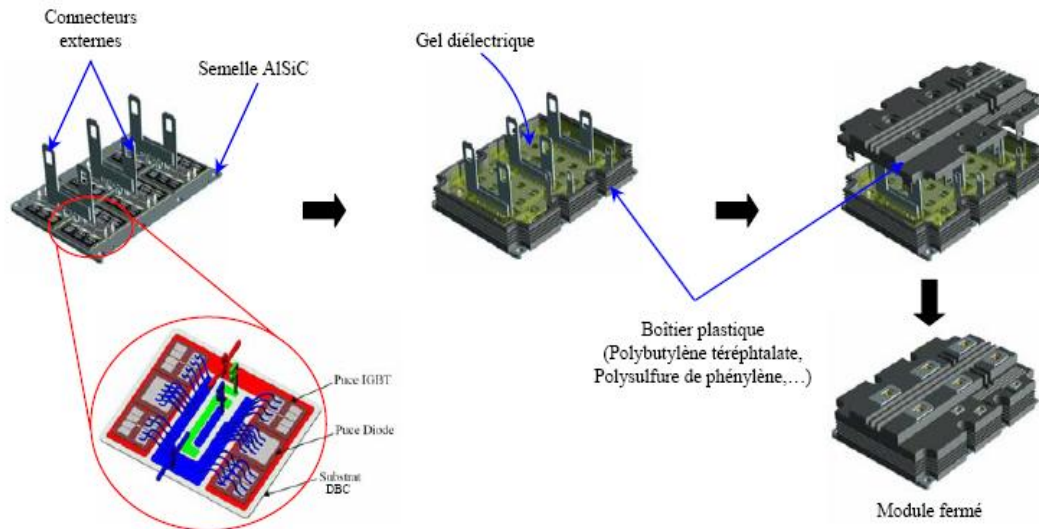


Figure I.3 : Représentation schématique éclatée d'un module de puissance IGBT. [Do 2008]

I.1.2.1. Puces semi-conductrices

Les puces semi-conductrices sont les éléments actifs d'un module de puissance (cf. **FIG. I.1**). Elles sont constituées, d'une part d'un matériau semi-conducteur dont l'épaisseur est de quelques centaines de micromètres, d'autre part de deux métallisations de quelques micromètres d'épaisseur : une sur la face arrière pour le report de la puce sur le substrat céramique métallisé, et une sur la face supérieure où sont réalisées les connexions électriques (fils de *bonding*, ou dans les structures les plus récentes: rubans, «*solder bumps*»...). Une couche de **passivation** isolante recouvrant la face supérieure de la puce permet de réduire les risques de rupture diélectrique et de limiter les courants de fuite de surface de la puce. Elle est généralement a minima constituée d'un film en polyimide de quelques μm à quelques dizaines de μm d'épaisseur (selon la tenue en tension du composant).

La filière SiC est à ce jour la plus avancée en terme de tenue en tension et de tenue en température, démontrées par de nombreuses publications. Des composants haute tension en SiC-4H jusqu'à 10 kV ont été réalisés, notamment un MOSFET [Ryu 2004], le record de tenue en tension se situant à 19 kV pour une diode bipolaire de petites dimensions, [Sug 2001]. Des tenues en température au-delà de la limite du silicium ont été publiées [Neu 2002], ayant atteint jusqu'à

450 °C [Fun 2007]. La qualité initiale des plaquettes de SiC, présentant un taux de défauts encore trop important, ainsi que les difficultés de passivation et de fiabilité des oxydes, limitent cependant toujours le développement de composants en carbure de silicium pour le domaine de la forte puissance. Les composants de puissance SiC disponibles à ce jour (en échantillonnage ou sous commercialisation) sont principalement des diodes (Schottky ou mixte Schottky/bipolaire), des transistors JFET (*Junction Field Effect Transistor*), bipolaires, et MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), proposés par plusieurs fournisseurs dans le monde, avec des tenues en tension le plus fréquemment jusqu'à 1200 V et des calibres en courant jusqu'à plusieurs dizaines d'Ampère. Lorsqu'ils sont en boîtier, les spécifications constructeur précisent cependant une T_{jmax} encore limitée à 175 °C, du fait de la limitation thermique du packaging.

Les principales causes et valeurs connues des limitations en température imposées par les constituants du packaging des modules de puissance sont résumées brièvement au sous-paragraphe suivant, sauf pour la fonction d'encapsulation, que nous décrivons plus en détail au paragraphe d'après.

Signalons néanmoins ici qu'en plus d'un fonctionnement possible à plus haute température de jonction, un autre intérêt majeur du semi-conducteur grand gap, est de pouvoir l'utiliser sous plus fort champ électrique (afin de minimiser son épaisseur et donc les pertes en conduction thermique associées notamment) que le silicium. La contrainte électrique imposée à son environnement proche (passivation, encapsulation) sera donc elle aussi plus importante que dans le cas du silicium, grâce à une rigidité diélectrique plus grande d'un facteur environ 10 à 30 selon le semi-conducteur considéré, comme le **Tableau I.1** le montre pour trois des principaux matériaux semi-conducteurs à grand gap.

Tableau I. 1: Propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs à 25 °C.

<i>Matériau</i>	<i>Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)</i>	<i>Rigidité diélectrique (kV/cm)</i>	<i>Énergie de gap (eV)</i>
<i>Si</i>	150	200	1,1
<i>SiC-4H</i>	450	2000	3,26
<i>GaN-2H</i>	130	3300	3,29
<i>Diamant</i>	2000 à 2200	5600	5,45

On remarque aussi sur le **Tableau I.1** que SiC, et surtout le diamant, sont par ailleurs également de meilleurs conducteurs thermiques que le silicium.

I.1.2.2. Limitations en température liées au packaging

La revue des différentes recherches menées en vue de l'obtention de modules de puissance opérationnels à haute température permet de lister ici les principaux points durs rencontrés actuellement et les limitations correspondantes. La **Figure I.4** issue des travaux de thèse de L. Dupont (2006) relie les différentes fonctions du packaging introduites au § I.1.2. et leur température d'utilisation maximale en continu. Selon ce graphe, il apparaît clairement que les fonctions les plus handicapantes pour la montée en température au-delà de 200 °C, après remplacement du silicium par du carbure de silicium, seraient la passivation, actuellement à base de polyimide, et l'encapsulation, à base de gel silicone.

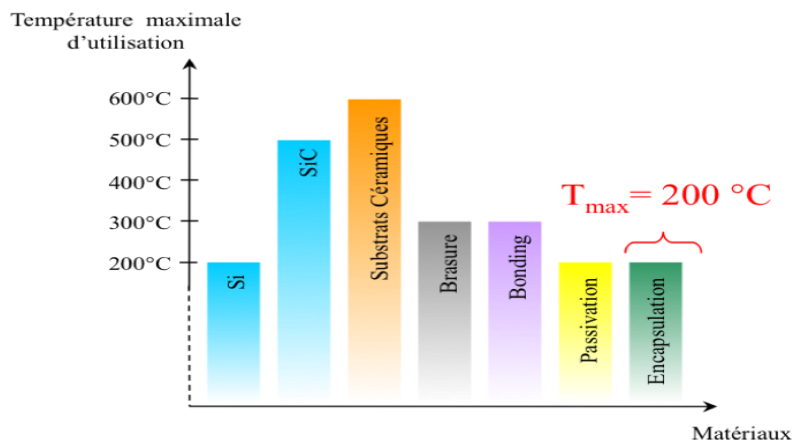


Figure I. 4 : Température maximale de fonctionnement des matériaux de l'environnement des puces semi-conductrices. [Dup 2006]

Des travaux plus récents ayant porté sur l'étude de l'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la température jusqu'à 400 °C et du temps de vieillissement, d'un polyimide de type BPDA/PDA, montrent que de bonnes propriétés d'isolant peuvent être maintenues sur semi-conducteur jusqu'à 300 °C [Dia 2007] [Kha 2011] y compris sous air. La fonction **passivation** de composants en SiC par polyimide n'apparaît donc pas comme un point dur pour atteindre une T_{jmax} égale à 300 °C.

En revanche, s'il est vrai que les substrats céramiques sont capables de supporter de très haute température en continu sans dégradation de nature physico-chimique, avec de très bonnes caractéristiques isolantes mesurées jusqu'à 450 °C, en particulier pour les substrats en AlN et Si₃N₄, il a été montré qu'une dégradation des propriétés diélectriques au-delà de 200 °C peut apparaître selon le fournisseur, pour un même matériau [Cha 2009]. De plus et surtout, la limitation la plus critique se manifeste non pas du fait de la température maximale

d'utilisation mais de l'amplitude du cyclage thermique que doit supporter le système céramique (substrat)/métal (pistes) dans l'application, pour cause de fatigue thermomécanique. La durée de vie sous cyclage thermique dépend (pour une céramique donnée) de la nature de la métallisation, sa géométrie et son épaisseur (sur les deux faces du substrat céramique). Le couple $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}$ semble le plus prometteur pour les applications moyenne tension et le couple AlN/Al pour les applications forte puissance à haute température. Cependant dans les deux cas, le nombre de cycles jusqu'à défaillance reste faible pour des cyclages thermiques entre $-55\text{ }^\circ\text{C}$ et $250\text{ }^\circ\text{C}$ tels que souhaités dans les domaines ferroviaire ou aéronautique par exemple. Cet aspect reste un problème à résoudre pour un fonctionnement fiable des modules de puissance jusqu'à $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Enfin, comme nous allons le montrer par la suite, la fonction encapsulation mettant en œuvre des matériaux de type gel silicone constitue également une limitation sévère vis-à-vis des applications à haute température visées.

I.2. Couche d'encapsulation: rôle, solution actuelle, propriétés recherchées

Dans ce paragraphe, nous allons décrire plus en détail la problématique liée à l'encapsulation, en rappelant le rôle de cette fonction dans le module, les caractéristiques attendues, ainsi que la solution la plus couramment utilisée actuellement et ses limitations.

I.2.1. Rôle

Avant la fermeture du boîtier du module de puissance, ce dernier est généralement noyé dans un encapsulant, comme montré au début de ce chapitre. L'encapsulant a pour but principal d'améliorer la tenue diélectrique du module de puissance: en se substituant à l'air, il doit renforcer l'isolation électrique entre les différents éléments conducteurs portés à des potentiels distincts, en particulier en surface des puces (en complément de la couche de passivation) et autour de la connectique. Du point de vue électrique encore, il sert aussi à améliorer la tenue aux décharges partielles. Ces dernières peuvent par exemple être dues à des défauts au niveau des métallisations du substrat céramique. Cette fonction de nature électrique est d'autant plus indispensable que la tenue en tension est élevée (au-delà de 600 V). Un second rôle de l'encapsulation est de protéger les puces semi-conductrices et la connectique métallique des agressions externes de type chimique (humidité, contamination, ...), et de type

mécanique (vibrations, chocs, ...).

I.2.2. Solution actuelle

Comme nous l'avons déjà rappelé, l'encapsulant généralement employé dans les modules de puissance est le gel silicone. ^[Fre 2004]

I.2.2.1. Particularité des gels silicones: leur très grande flexibilité

Les gels silicones sont des fluides faiblement réticulés de poly(diméthylsiloxane) linéaire (ou PDMS), dont la formule chimique est présentée sur la **Figure I.5**. La réticulation des gels est réalisée par les méthylchlorosilanes de motif T ou par une réaction chimique entre un groupe Si-vinyle avec de l'hydrogène des différentes chaînes de siloxane.

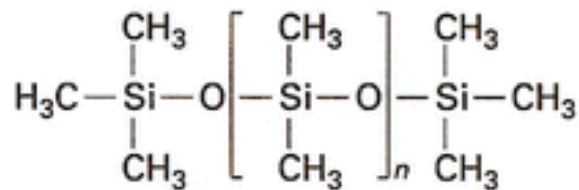


Figure I. 5 : Structure des polydimethylsiloxanes. ^{[Pou.1995] [Ebk 2000]}

Les gels silicones combinent les avantages des propriétés chimiques des élastomères silicones avec les propriétés physiques typiques des gels. Ils sont semblables aux élastomères du fait qu'ils sont solides et réticulés. Ce réseau réticulé forme un "cadre" qui maintient la phase liquide et empêche son écoulement. Les gels mous peuvent contenir jusqu'à 90% de fluide. Le fluide est typiquement de l'huile silicone qui est compatible avec le réseau réticulé. La concentration élevée du fluide rend le gel mou et flexible. Cette propriété peut être un atout, en particulier dans le cas de l'encapsulation des modules multi-composants interconnectés par fils de bonding, présentant une grande variété de matériaux, avec des CTE différents, des géométries diverses et de dimensions relativement grandes. La très grande flexibilité du gel lui permet ainsi d'enrober les composants en générant des contraintes mécaniques faibles. Elle est telle que, la dureté du gel n'est pas mesurable, y compris sur l'échelle de dureté la plus faible (Shore A).

D'autres caractéristiques de ces gels, communes à celles des élastomères silicones, seront évoquées dans un paragraphe ultérieur consacré aux généralités sur la famille des élastomères silicones.

I.2.2.2. Procédé d'encapsulation

L'encapsulation du module de puissance avec du gel silicone est une étape délicate. Elle se décompose en trois parties, à savoir le remplissage, le dégazage sous vide et la polymérisation. Durant la phase de remplissage du module de puissance par le produit (ou mélange de produits) de base, de viscosité faible, un environnement dépressurisé autour de 1 mbar est nécessaire pour éviter la formation de bulles. En effet, les bulles d'air résiduelles sont des lieux propices aux décharges partielles pouvant provoquer une réduction de la tenue en tension et un vieillissement prématuré du module de puissance. Lors du cycle de polymérisation (une température supérieure à la température ambiante permet d'accélérer la réaction), l'ensemble des matériaux du module de puissance peut dégazer dans le gel silicone. Pour éviter cela, il est souhaitable de dégazer auparavant les éléments mis en contact avec le gel.

I.2.2.3. Propriétés des gels silicones disponibles et limitation en température

Un tableau, présentant la revue des gels du commerce de tenue en température la plus élevée, ainsi que les valeurs à 25 °C des principales propriétés électriques, thermiques et mécaniques, est donné en **annexe C** (premier tableau de cette annexe).

Cette revue permet tout d'abord de préciser les principales caractéristiques de ces matériaux actuellement utilisés comme encapsulants, et donc de fixer une base (au moins un exemple) concernant les propriétés requise par la fonction encapsulation. Typiquement, les gels silicones ont un CTE très élevé de l'ordre de 200 ppm/°C, une conductivité thermique faible autour de 0,15 W.m⁻¹.K⁻¹, une tenue diélectrique entre 15 kV/mm et 20 kV/mm, une résistivité électrique entre 10¹⁴ Ω.cm et 10¹⁵ Ω.cm à 25 °C.

En terme de limitation en température, le tableau fourni en **annexe C** met en évidence qu'aucun produit commercial de type gel silicone ne présente une tenue en température maximale en fonctionnement permanent supérieure à 260 °C. D'après ces données fournisseurs, la température maximale d'usage continu se situe donc a priori à 260 °C, sachant que cette donnée est peu précise (conditions d'évaluation non fournies), et qu'elle ne résulte pas d'une étude de l'évolution des propriétés électriques en fonction de la température.

Peu d'études ont été publiées à l'heure actuelle sur le vieillissement des gels silicone d'encapsulation à haute température. Elles montrent une dégradation relativement rapide des

gels silicones vieilliss à 250 °C sous air. La **Figure I.6** présente le champ de rupture mesuré à 25 °C de gels silicones vieilliss à 250 °C sous air. [Yao 2010]

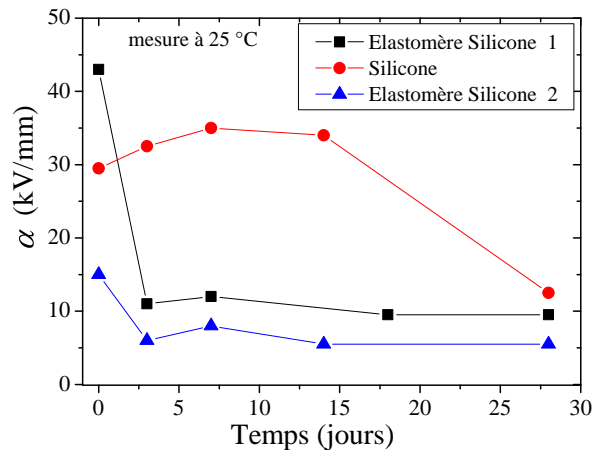


Figure I. 6: Champ de rupture mesuré à 25 °C des gels silicones vieilliss à 250 °C sous air. [Yao 2010]

Dans le paragraphe suivant, nous rassemblons les principaux critères nous paraissant à ce stade être prioritaires pour le choix d'un matériau d'encapsulation de composants hautes températures.

I.2.3. Propriétés recherchées

Les différents éléments cités ci-après découlent donc de l'examen du besoin et des propriétés des solutions actuelles. Ils définiront le cahier des charges minimal que doit satisfaire a priori la couche d'encapsulation recherchée.

En sus de propriétés diélectriques adéquates, les matériaux candidats pour l'encapsulation à haute température doivent être également compatibles mécaniquement avec leur environnement. Cette dernière notion est à la fois liée au coefficient d'expansion thermique (CTE) ou à la dureté du matériau (Shore), selon son épaisseur, qui devront être tels qu'ils n'engendrent (ni ne subissent) de contraintes thermomécaniques sur (de la part) des matériaux avec lesquels ils sont en contact.

Les propriétés des matériaux recherchés devront également être stables thermiquement au cours du temps dans une gamme de température plus large que celle théoriquement couverte par les gels silicone, pour présenter un intérêt pour cette étude.

Le paramètre de faisabilité de mise en œuvre sera évidemment également un critère de choix déterminant (viscosité, conformité du dépôt, température du procédé d'élaboration, produits non corrosifs, absence de sous-produits, norme ROHS, ...).

Ces éléments sont:

- + une température maximale d'utilisation continue supérieure à 260 °C;
- + un matériau isolant électrique : $\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ y compris à T au-delà de 260 °C;
- + une rigidité diélectrique de l'ordre de 15-20 kV/mm y compris à T au-delà de 260 °C;
- + un coefficient d'expansion thermique proche de celui des supports ou une flexibilité importante;
- + une faible viscosité de mise en œuvre (si produits de base liquides) : $< 100 \text{ Pse}$, ou un procédé de dépôt conforme.

Nous présentons ensuite un état de l'art des différents matériaux isolants électriques haute température, disponible et susceptibles de supporter une plus grande température que les gels silicones.

I.3. Revue des matériaux isolants haute température disponibles et matériaux retenus pour l'étude

L'étude bibliographique menée a abouti à une revue des principaux matériaux disponibles envisageables, qui, par une confrontation aux cahiers des charges à satisfaire, a permis de définir un choix de matériaux à étudier, en vue de rehausser la tenue en température de la solution d'encapsulation actuelle, à savoir au mieux 260 °C.

I.3.1. Matériaux isolants candidats pour l'encapsulation haute température: revue et stratégie

Un état de l'art des matériaux isolants solides haute température, (de tenue en température maximale supérieure à 260 °C), disponibles commercialement, a permis de rassembler et de classer ces matériaux en cinq grandes familles (en excluant donc la famille des gels silicones). Une liste représentative (probablement non exhaustive) de ces matériaux est donnée en **annexe C**, sous la forme de cinq tableaux (un par catégorie, en plus du tableau dédié aux gels).

Le **Tableau I.2** rappelle ces cinq familles de matériaux isolants haute température, ainsi que la gamme de température maximale d'usage continu et la dureté du produit fini correspondantes, telles que spécifiées par leurs fabricants.

Tableau I. 2: Récapitulatif des principales familles de matériaux isolants haute température commerciaux.

<i>Matériaux</i>	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	dureté
<i>Elastomères silicones</i>	260 °C - 300 °C	Shore -A
<i>Epoxy</i>	275 °C – 350 °C	Shore -D
<i>Polymères</i>	300 °C – 400 °C	
<i>Verres</i>	> 400 °C	
<i>Céramiques (pâtes organo-céramique)</i>	1500 °C	

Plusieurs commentaires peuvent être dégagés au vu de cet état de l'art, qui vont conduire à la stratégie d'étude adoptée.

Le premier constat est que les matériaux isolants permettant d'être élaborés avec une forte épaisseur (plusieurs mm), et offrant une marge théorique confortable en terme de tenue en température (avec des températures maximales d'usage en continu au moins de 350 °C), sont des matériaux durs, pouvant poser des problèmes de nature thermomécanique en fonctionnement, en particulier si la connectique utilise des fils de bonding, ou s'il s'agit d'assemblages de grandes dimensions. Ces matériaux sont des pâtes à base de verres, de céramiques, ou certains adhésifs à base d'époxy (voir tableaux en annexe C). De plus, certains de ces matériaux peuvent poser des problèmes de mise en œuvre du fait de la consistance des produits de base, ou de la température de mise en œuvre.

Une gamme intermédiaire de matériaux est toutefois remarquée, présentant une tenue en température en continu spécifiée à 275 °C - 300 °C, et une rigidité de type caoutchouteuse. Cette catégorie de matériaux, celles des gommages silicones (Tableau Elastomères silicones en annexe C), peut être une alternative à la voie classique des gels silicones, tout en restant dans la gamme des matériaux relativement flexibles (dureté mesurable sur l'échelle Shore-A) et pouvant assurer une isolation de volume à haute tension tout en minimisant les contraintes thermomécaniques.

Parmi des matériaux de plus haute tenue en température que les gommages silicones (300 °C 350 °C), de la catégorie des polymères (Tableau Polymères en annexe C), se trouve le parylène fluoré (PA-F), identifié, malgré sa dureté, comme pouvant répondre en partie aux besoins, grâce à une épaisseur des dépôts pouvant atteindre 50 µm (contrairement aux films SiLK très minces), une tenue en température durable sous air supérieure à 300 °C (point faible des polyimides), un procédé de dépôt conforme et basse température, et sa disponibilité commerciale.

A partir de ce constat, deux voies d'étude ont été considérées, permettant de répondre à deux objectifs : une tenue en tension élevée (à partir de 1,2 kV) impliquant une encapsulation de volume (cf. FIG. I.7) plus performante qu'avec un gel silicone, et une tenue en tension moyenne (< 1,2 kV) permettant une encapsulation de surface (cf. FIG. I.8) très haute température.

Ont ainsi été retenus pour l'encapsulation haute température : un matériau élastomère silicone épais susceptible d'être utilisé jusqu'à 275 °C pour le premier objectif, et un polymère semi-cristallin un candidat potentiel jusqu'à 350 °C pour le second objectif visé. Notre travail va donc s'articuler autour de l'étude des propriétés électriques initiales des candidats retenus, afin d'étudier quantitativement leurs potentialités.

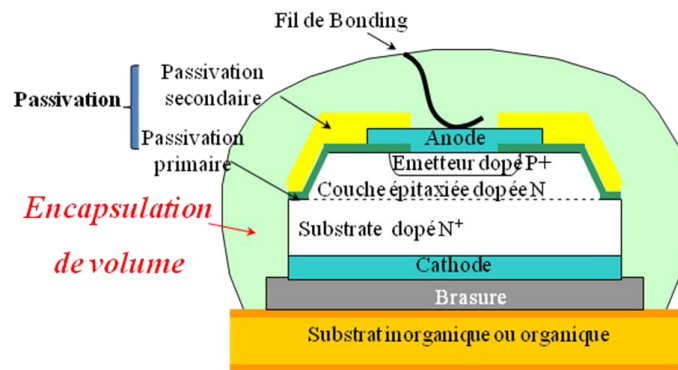


Figure I. 7 : Matériaux de l'environnement d'un composant à semi-conducteur.

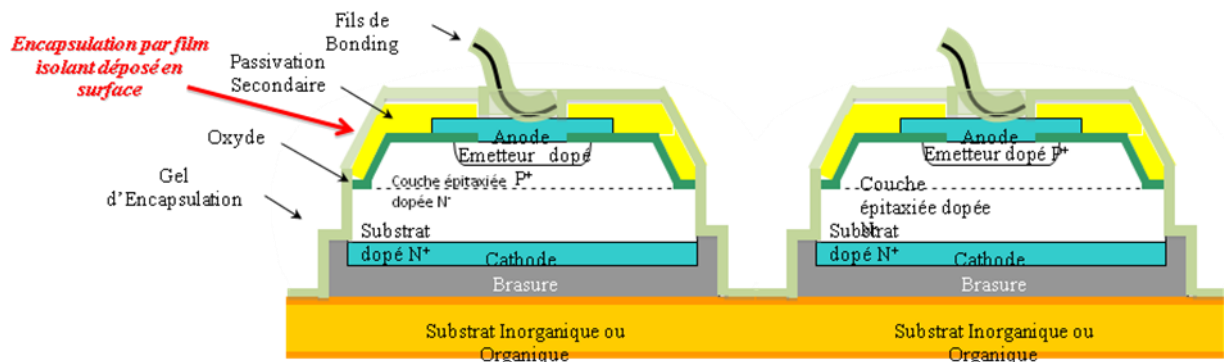


Figure I. 8 : Représentation schématique de l'encapsulation surfacique d'un module de puissance multi-puces « moyenne tension ».

I.3.2. Choix des références des matériaux retenus pour l'étude

Parmi les élastomères silicones identifiés sous forme commerciale afin d'étudier leurs propriétés électriques en fonction de la température, et après une analyse avancée des contraintes de mise en œuvre et des disponibilités d'approvisionnement effectives, menées

auprès des fournisseurs, notre choix s'est arrêté sur deux produits de références *Qsil 556* et *Qsil 550 SB* (avec promoteur d'adhérence intégré pour ce dernier) fabriqués par ACC Silicones.

Parmi les parylènes fluorés celui commercialisé sous le nom de référence Parylène HT, par la société SCS (Special Coating Systems) qui réalise les dépôts, a été approvisionné pour l'étude.

I.3.3. Matériaux retenus: synthèses et état de l'art des propriétés physiques et structurales

I.3.3.1. Généralités sur la famille des élastomères silicones et cas des matériaux retenus

Ces matériaux, dont la terminologie résulte de la combinaison entre les mots élastique et polymère), sont formulés à partir de chaînes linéaires réactives auxquelles sont ajoutés un agent réticulant et des charges minérales telles que la silice, conférant au matériau de bonnes propriétés mécaniques telles que l'élasticité, l'amortissement, la résistance au déchirement.

Les élastomères silicones sont généralement à base de PDMS (polydiméthylsiloxane) , ils se distinguent par leur relative élasticité et par leur système de réticulation, permettant un compromis entre dureté (minimale) et tenue en température (jusqu'à 300 °C).

Les propriétés générales des élastomères silicones, comme celles des PDMS, présentent les avantages suivants: ^[Car 2001]

- ❖ Une décroissance faible de leurs propriétés mécaniques avec la température.
- ❖ Un large domaine de température d'utilisation (– 50 à + 220 °C) et une température de transition vitreuse basse (150K ou -123°C). Dans ce domaine de température d'utilisation, compte tenu de l'absence de changement d'état, les silicones manifestent une évolution très faible de leurs principales propriétés physiques (propriétés rhéologiques, propriétés diélectriques, capacité thermique...).
- ❖ Une bonne stabilité au vieillissement thermique qui résulte de leur inertie chimique, de leur stabilité thermo- et photo-oxydative, mais également de l'absence de doubles liaisons résiduelles après réticulation.

Le **tableau I.3** résume les principales propriétés physiques des deux références d'élastomères silicones retenues pour être étudiées, données par le fournisseur, à la température ambiante. Les fiches techniques sont fournies en **annexe A**. Les principales

causes de leur choix se résument donc par une tenue en température maximale (275 °C) en continu supérieure à celle des gels silicones, une faible dureté, une viscosité très faible des produits de base, leur non-corrosivité, l'absence de sous-produits (permettant une grande épaisseur), et la possibilité d'approvisionnement. Leur comportement mécanique, leur caractère plus ou moins amortissant, et leur facilité de mise en œuvre apparaissent a priori compatibles. De plus, d'un point de vue électrique, ils présentent une constante diélectrique faible (3,1 pour le Qsil 556 et 2,9 pour le Qsil 550 SB), de faibles pertes diélectriques (3×10^{-3}), une grande résistivité de volume ($\geq 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$). Il est important de noter que toutes ces grandeurs sont données à 25 °C.

Les élastomères silicones utilisés dans ce travail sont de type RTV (Room Temperature Vulcanization). Nous limitons donc les descriptions qui suivent à cette famille d'élastomères

[Bir N2 880]

Tableau I. 3 : Principales propriétés physiques des deux élastomères silicones retenus (données fournisseur à 25 °C).

	<i>Stabilité thermique</i>		<i>Propriétés électriques</i>			<i>Propriétés mécaniques</i>			
	<i>Température (°C)</i>		ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	<i>Ebr</i> (kV/mm)	ϵ_r (à 1 kHz)	<i>CTE</i> volumique (ppm/°C)	<i>CTE linéaire</i> (ppm / °C)	<i>Viscosité</i> (Pse)	<i>Dureté</i> (Shore A)
	T_{\min}	T_{\max}							
<i>Qsil 556</i>	-50	275	10^{14}	17,5	3,1	700	233	17	46
<i>Qsil 550SB</i>	-50	275	$2,6 \cdot 10^{14}$	17,5	2,9	700	233	40	55

1.3.3.1.1. Synthèse et propriétés principales des élastomères silicones choisis

Voici une description des propriétés auxquelles nous nous référerons dans le chapitre IV présentant les résultats expérimentaux.

Elastomère vulcanisable à froid bi – composant (RTV: Room Temperature Vulcanization)

[Mar 1998]

Les deux élastomères sélectionnés sont des bicomposants. Généralement, le composant A (composant de base) contient les chaînes Si-Vi (Vinylpolydiméthylsiloxane), les chaînes Si-H (Hydrogéo-polydiméthylsiloxane) et les charges de silice; le composant B (le catalyseur) contient le catalyseur et le ralentisseur. Ces élastomères sont des RTV,

vulcanisables à froid formulés à partir d'huiles réactives de degré de polymérisation variable.

La réticulation est réalisée à partir du mélange des deux composants A et B en proportions identiques à température ambiante.

Les deux matériaux élastomères sélectionnés sont réticulés par hydrosilylation (entre un groupe vinyl et un groupe silane Si-H sous l'effet d'un catalyseur (dérivé de platine)). Cette réaction d'addition se produit à la température ambiante et ne donne pas de sous produits secondaires volatiles (cf. Figure I.9). [Mar 1998] Ce point est intéressant car ces produits secondaires sont souvent très dangereux pour les matériaux isolants électriques. Le temps nécessaire à une complète réticulation est d'environ une journée à température ambiante. La vitesse de réticulation peut être largement augmentée par l'ajout des accélérateurs ou l'augmentation de la température.

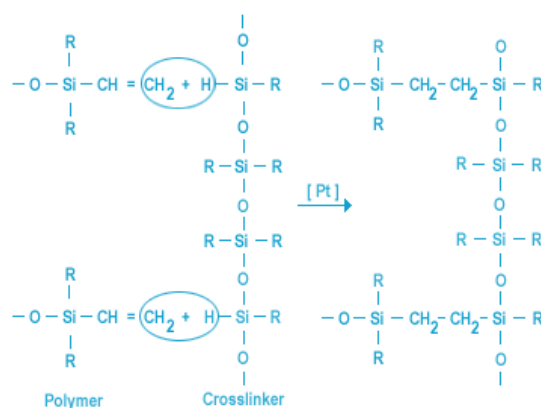


Figure I. 9 : Réaction d'hydrosilylation.

Origine structurale des propriétés du PDMS

Les silicones ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (cf. FIG. I.10). C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Cette liaison est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de silicon ketones, par analogie avec les cétones.

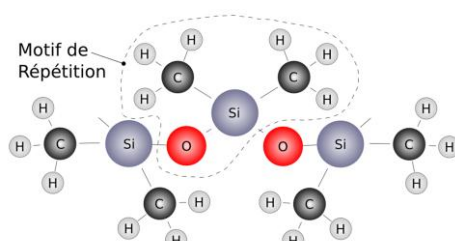


Figure I. 10 : Formule chimique du PDMS.

La liaison Si-O

Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette de la macromolécule sont exceptionnellement stables. La formule générale du Poly(DiMethyl

Siloxane) est donnée par $R - [Si(CH_3)_2 - O] - Si(CH_3)_2 - O - R$. Le caractère électronégatif de l'oxygène rend la liaison du groupement Si–O polaire. Comme conséquence l'énergie de liaison du groupement Si–O (107 Kcal/mol) est plus forte que celle des groupements habituellement rencontrés dans d'autres molécules organiques. Cette énergie de liaison Si–O importante a pour conséquence :

- une bonne résistance à la température et au vieillissement naturel. La stabilité thermo-oxydative du squelette des silicones est bien supérieure à celle des molécules organiques classiques. Grâce à cela, les silicones sont utilisées dans des gammes de températures plus importantes que les polymères organiques.
- une bonne résistance aux agents chimiques. En l'absence de catalyseurs acides ou basiques la stabilité à l'hydrolyse des silicones est très bonne. Elle explique en particulier leur utilisation médicale et paramédicale dans les milieux physiologiques, ainsi que leur emploi dans la fabrication des emballages alimentaires et en cosmétique.
- une forte sensibilité aux électro-donneurs/accepteurs. Son importante perméabilité aux gaz rend le PDMS intéressant dans son utilisation comme membrane. ^[Leb 2006]

La liaison –Si(CH₃)₂–O–

Les groupements méthyle (CH₃), distribués le long du squelette siloxane entourent et protègent les liaisons Si–O de toute association avec des molécules voisines. Ces groupements apolaires et hydrophobes confèrent à la chaîne PDMS les caractéristiques spécifiques suivantes :

- une faible interaction moléculaire entre chaînes. L'absence de cohésion intermoléculaire explique la fluidité du PDMS et sa facilité d'étalement malgré sa masse moléculaire élevée. Cette propriété est intéressante pour des applications comme lubrifiant. Une autre application, dans le domaine de la microélectronique est l'élaboration de films minces par *spin coating* ^{[Rou 1992] [Riv 2000]}. Récemment le PDMS a été utilisé dans le domaine de la nanoélectronique pour créer des motifs sur des substrats par la méthode de *nano imprint* ^{[Car 2006] [Pan 2006]}
- une hydrophobie et une incompatibilité en milieu aqueux. Dans les applications hautes tensions ces propriétés s'avèrent très intéressantes. D'une part les gouttes d'eau en cas de pluie ne s'étaient pas sur la surface des matériaux isolants, d'autre part les graisses généralement utilisées pour le démoulage des pièces isolantes ne sont presque pas adsorbées à la surface des silicones.

➤ une lipophobie et une incompatibilité en milieu organique. Ainsi on retrouve ces matériaux comme agents de démoulage ou dans le revêtement pour la protection des surfaces autocollantes.

Le PDMS: une chaîne moléculaire très flexible

La grande flexibilité des chaînes moléculaire du PDMS est due en grande partie à l'important angle de valence de la liaison Si–O–Si (143 °), à une distance interatomique élevée (0,163nm) et aux faibles interactions intermoléculaires [Gel 2004]. Cela a pour conséquence :

- un important comportement élastique du PDMS,
- une température de transition vitreuse particulièrement faible,
- des propriétés (électriques, viscosité, capacité thermique, etc) qui évoluent faiblement avec la température dans une très large gamme de température,
- une orientation préférentielle des groupes méthyle à l'opposé de la surface de contact (origine de son caractère hydrophobe).

Comportement thermique

Le thermogramme généralement obtenu en calorimétrie différentielle sur un PDMS permet d'identifier clairement [Cla 1985].

- une transition vitreuse T_g de l'ordre de 150 K (-123 °C)
- un pic exothermique autour de 183 K (-90 °C) attribué au début de la cristallisation du PDMS
- deux pics endothermiques autour de 227 K (-46 °C) associés à la fusion des deux formes cristallines qui sont apparues pendant la phase de cristallisation.

Pour des températures supérieures à 227 K (-46 °C), le PDMS est un donc polymère amorphe.

Suivant l'histoire thermique subie par le PDMS lorsqu'on le refroidit, il peut se cristalliser facilement. Adachi [Ada 1979] a montré que, partant de la température ambiante, lorsqu'on refroidit un PDMS de poids moléculaire très élevé ($8,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) jusqu'à 100 K avec un taux de 50 K.min^{-1} , le matériau reste en état amorphe (cf. Figure I.11(I)). La même expérience réalisée avec un taux de 20 K.min^{-1} a permis de mettre en évidence la formation de cristallites vers 200 K (cf. Figure I.11(III)). Un recuit réalisé à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation a montré que le PDMS était cristallisé au maximum (cf. Figure I. 11(II)).

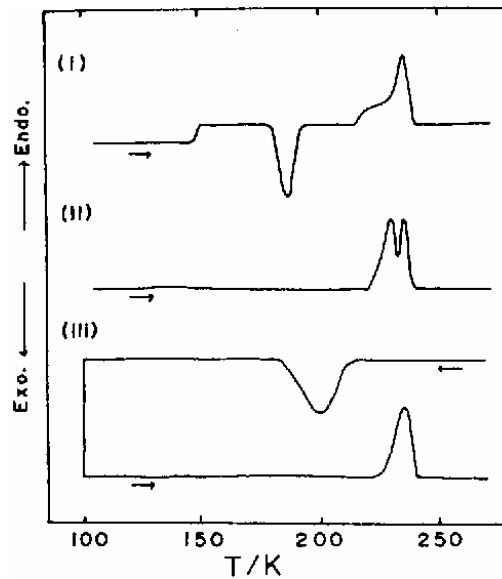


Figure I. 11 : DSC réalisée sur du PDMS : après un refroidissement à 50K/min (I) ; après avoir recuit le PDMS juste au dessus de la température de cristallisation (II) ; après un refroidissement à 20K/min (III) [Ada 1979]

La silice comme charge de renfort

La silice ou dioxyde de silicium, de formule générale (SiO_2), est composée de l'enchaînement de tétraèdres SiO_4 liés entre eux. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline.

Une description détaillée sur les silices de synthèse et les méthodes d'élaboration peut être trouvée dans les travaux de thèse de Paquien. [Paq 2003]

La surface et la chimie de la silice amorphe

L'adsorption de chaînes PDMS sur la surface de la silice permet d'accroître les propriétés mécaniques de ces polymères. La silice est presque systématiquement présente dans la formulation des élastomères silicone. D'autres charges de renfort supplémentaires comme des oxydes métalliques (ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 ,...) sont parfois rajoutées. Le but de ces renforts est de réduire le coût du produit et d'améliorer ses propriétés (par exemple on utilise l'alumine Al_2O_3 pour augmenter la conductivité thermique des élastomères silicones dans les applications relatives à l'isolation extérieure haute tension).

Un des paramètres essentiels dans le renforcement des polymères par des particules de silice est la connaissance de la nature des fonctions chimiques présentes sur leur surface et leur concentration. Quelles que soient les méthodes d'élaboration, les silices, à leur surface, présentent toujours des groupements hydroxyles $-\text{OH}$ en association avec de l'eau physisorbée. D'apparence simple, la chimie de surface des silices est en fait assez complexe de par la grande diversité des environnements rencontrés et des types d'interactions. La

compréhension globale de la réactivité chimique des silices nécessite l'emploi d'un grand nombre de techniques de caractérisation.

En ce qui concerne les hydroxyles de surface, trois classifications sont décrites dans la littérature: isolés, vicinaux et géminés (cf. FIG. I.12).

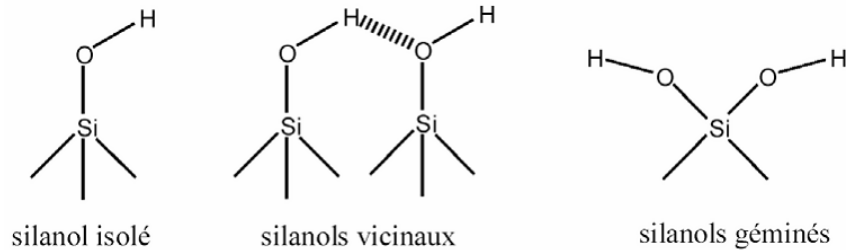


Figure I. 12 : Les trois types de silanols présents à la surface de la silice. [Vas 1996]

Les propriétés de la surface de la silice amorphe, qui est considérée comme un oxyde absorbant, dépendent dans la plupart des cas de la présence des groupements silanols. Avec une concentration suffisamment élevée ces groupements rendent la silice hydrophile.

En effet les hydroxyles agissent comme des centres d'adsorption pendant leur interaction spécifique avec des groupements adsorbants capables de former des liaisons H avec les groupements OH. Quand on enlève des groupements hydroxyles de la surface de la silice il y aura une décroissance de l'adsorption et la surface acquiert un caractère hydrophobe.

Réponse diélectrique

PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin

Une des premières analyses menée en spectroscopie diélectrique sur les processus de relaxation dipolaire du PDMS a été effectuée par Adachi et al. [Ada 1979]. Le but de cette étude était d'analyser l'influence de l'histoire thermique suivie par le PDMS sur son comportement diélectrique. En appliquant différents traitements thermiques Adachi et al [Ada 1979] ont étudié la réponse diélectrique du PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin en fonction de la fréquence et de la température. Le PDMS amorphe a été obtenu après un refroidissement rapide à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de l'ambiante jusqu'à une température inférieure à celle de la transition vitreuse T_g (-120°C). Les mesures des pertes diélectriques en fonction de la fréquence sous condition isotherme ont révélé un pic de relaxation aux alentours de la transition vitreuse (cf. FIG. I.13(a)). Le PDMS semi-cristallin a été obtenu lors de la cristallisation isotherme des échantillons pendant 24h à $T = -78^{\circ}\text{C}$. Les pertes diélectriques mesurées ont montré un faible

et très large pic de relaxation par rapport à l'échantillon trempé à l'état amorphe. Ce faible pic a été associé au caractère semi-cristallin du matériau.

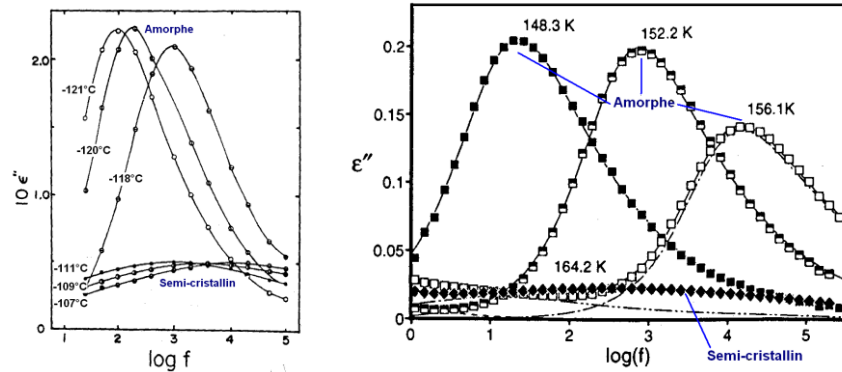


Figure I. 13 : Pertes diélectriques du PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin (a) échantillons trempés à 50 °C.min⁻¹ (amorphe) et cristallisés à -63 °C [Ada 1979]; (b) échantillons trempés à 60 °C.min⁻¹ (amorphe) et ensuite réchauffés (cristallisation froide lors du réchauffement) [Kir 1993]

Kirst et al. [Kir 1993] ont étudié les propriétés diélectriques du PDMS pur à l'état amorphe sur des échantillons rapidement refroidis (trempés à 60°C. min⁻¹). Les auteurs ont mesuré les pertes diélectriques sous condition isotherme lors des étapes successives de réchauffement allant de -150°C à -63°C. De cette façon ils ont identifié les relaxations associées à la réponse du matériau aux alentours de la transition vitreuse [-124°C; -117°C] sous la forme d'un pic dans le spectre des pertes diélectriques en fonction de la fréquence (cf. FIG. I.13(b)). Quelques degrés au dessus de la T_g les auteurs ont observé un processus de relaxation à plus basse fréquence par rapport au pic observé aux alentours de la T_g . Celui-ci a été associé à la cristallisation froide de l'échantillon lors de l'étape de réchauffement.

Les décalages en fréquence et/ou en température ainsi qu'une différence sur les amplitudes et les largeurs des pics de relaxation observés dans ces deux travaux [Ada 1979] [Kir 1993] sont expliqués par l'histoire thermique subie par les PDMS qui n'est pas exactement identique.

Cependant, des comportements très similaires peuvent être relevés :

- un pic de relaxation α autour de la T_g , dont l'amplitude atteint une valeur proche de 0,21. Ce pic est associé à la relaxation principale des chaînes moléculaires du PDMS à l'état amorphe. On peut observer dans les deux cas que ce pic se déplace vers des fréquences plus élevées avec la température. Ce déplacement est accompagné d'une diminution de l'amplitude et d'un élargissement du pic.
- Les pics de relaxation de l'échantillon à l'état semi-cristallin sont observés à des températures T_{ac} plus hautes par rapport aux pics de relaxation du PDMS amorphe. De plus,

comparé au PDMS amorphe, l'amplitude des pics est inférieure d'environ un facteur 5 (0,22 pour le PDMS amorphe contre 0,05 pour le PDMS semi-cristallin). La largeur du pic est d'à peu près 5 décades, tandis que pour le PDMS amorphe cette largeur n'est que de 3 décades. Les auteurs ont attribué ces différences en température et en amplitude du pic de relaxation aux restrictions que les zones cristallines imposent à la mobilité moléculaire du polymère à l'état amorphe présent entre les zones cristallisées. En effet les chaînes moléculaires ont besoin de plus d'énergie pour relaxer car le mouvement des chaînes est contraint par la présence de cristallites [Ada 1979] [Kir 1993].

L'influence de la rampe de température appliquée lors du refroidissement et du réchauffement, sur la dérive des propriétés diélectriques du PDMS a aussi été étudiée par Adachi et al. [Ada 1979]. La permittivité réelle (ϵ') et la permittivité imaginaire (ϵ'') en fonction de la température sont montrées lors du réchauffement à $0,3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sur la FIG. I.14(a). L'échantillon a été cristallisé préalablement à -78°C pendant 24h. Les auteurs ont remarqué que le comportement diélectrique du PDMS refroidi lentement ($0,9^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $4^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) était similaire à celui observé sur les échantillons ayant suivi une cristallisation isotherme FIG. I.14(a).

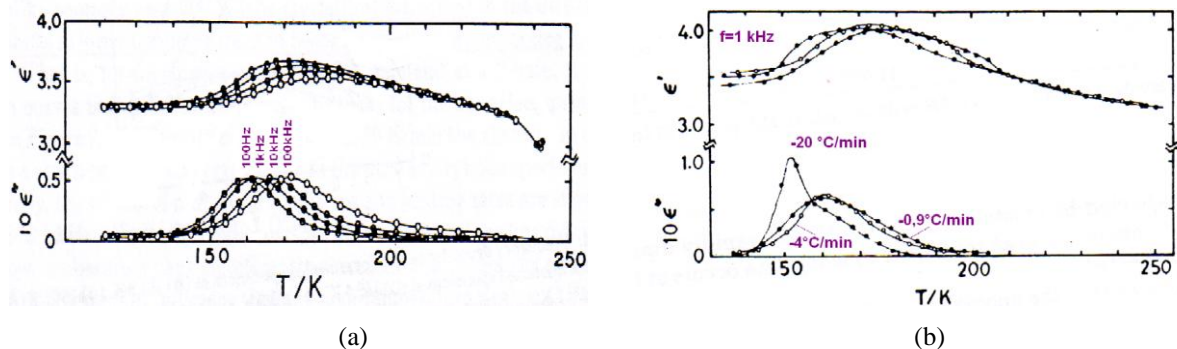


Figure I. 14 : Propriétés diélectriques du PDMS à l'état semi-cristallin en fonction de la température (a) pendant le réchauffement à $0,3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (échantillon cristallisé à -78°C pendant 24h) (b) pendant le refroidissement à $0,9^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, $4^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. [Ada 1979]

Finalement ils ont montré que l'application d'une rampe de température d'au moins $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ était suffisante pour tremper le PDMS à l'état amorphe.

✚ Propriétés diélectriques des systèmes PDMS/silice

L'amélioration des propriétés mécaniques du PDMS grâce à l'ajout des charges de renfort est accompagnée par la modification de la dynamique moléculaire des chaînes

polymères. Nous nous intéressons dans ce paragraphe au comportement diélectrique du matériau lorsque de la silice fumée est incorporée au PDMS.

Une des études menées sur des PDMS renforcés avec de la silice a été effectuée par Kirst et al. [Kir 1993]. L'étude a porté sur un mélange PDMS/silice dans une proportion de 50% en volume ($\sim 70\%$ de silice en poids en considérant une densité de $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$). L'intérêt de l'étude a porté sur la comparaison de la dynamique moléculaire dans du PDMS et des composites PDMS/silice.

Deux types différents de composites ont été caractérisés suivant le traitement subi à la surface des charges de silice. Ces dernières avaient soit un caractère hydrophile (excès de groupements OH à la surface) soit un caractère hydrophobe.

La Figure I.15 montre sur une courbe d'Arrhénius, l'évolution du pic de relaxation observé sur chacune de ces silices. La figure insérée de la Figure I.15 présente l'évolution du pic de relaxation ϵ'' de chacune de ces silices.

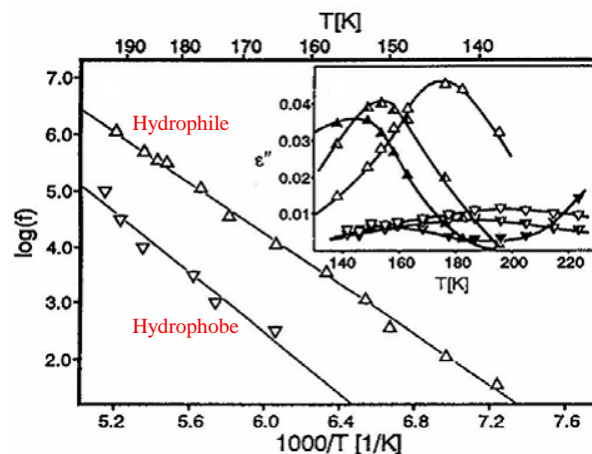


Figure I. 15 : Énergie d'activation de la silice hydrophile et hydrophobe [Kir 1993]. La figure insérée présente l'évolution de ϵ'' de chacune de ces silices en fonction de la température

Un seul processus de relaxation peut être observé dans la plage de température étudiée (-133°C ; -53°C) pour chacune de ces silices. L'amplitude et la largeur du pic de relaxation sont toutefois très différentes. Ce pic est environ 4 fois plus important pour la silice hydrophile. Dans les deux cas, l'amplitude du pic augmente et se déplace vers des températures plus élevées avec la fréquence.

A partir du diagramme d'Arrhénius, les énergies d'activation calculées sont 43 kJ/mol et 44 kJ/mol pour les silices hydrophiles et hydrophobes respectivement. La relaxation des deux silices peut s'expliquer par l'adsorption d'eau fortement liée à la surface de la silice par liaison hydrogène qui est à l'origine d'une "conductivité liée à la surface des particules" donnant lieu à une relaxation diélectrique.

Les mélanges PDMS/Silice hydrophile mettent en évidence plusieurs relaxations (cf. FIG. I.16) ayant une faible amplitude ($\sim 0,03$) et une contribution de la conductivité même aux plus basses températures.

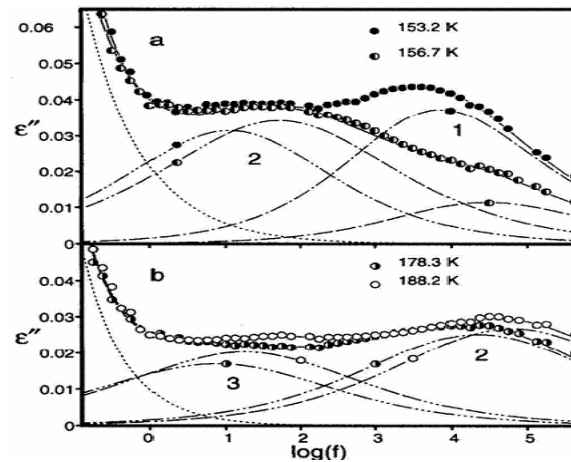


Figure I. 16 : Pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour un mélange PDMS/Silice hydrophile (50%/50%) à différentes températures (a) -120°C et -117°C , (b) -95°C et -85°C . [Kir 1993]

Récapitulatif

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence un comportement singulier du PDMS en réponse diélectrique :

- ❖ suivant son état amorphe ou cristallin,
- ❖ suivant la nature des charges de silice rajoutées.

I.3.3.2. Généralités sur la famille des parylènes

Les parylènes, sont largement utilisés comme couche protectrice dans le domaine de l'électronique, dans les applications aérospatiales et médicales [Kum 2010] en raison de leurs bonnes propriétés. En effet, ces polymères présentent une haute transparence optique, une faible perméabilité aux gaz et à l'humidité, une température de fusion élevée et une faible constante diélectrique qui varie de 2,3 à 3,1. De plus, ces matériaux se déposent en phase vapeur [Gor 1966] [Szw 1979] [Yan *et al.* 1998] sur des substrats de différentes géométries pour former un dépôt conforme.

Le **Tableau I.4** fait un bilan des principales propriétés physiques des dérivés de parylènes commercialisées. D'après les valeurs de la température de décomposition sous air et sous N_2 , nous remarquons que le parylène-F est le plus adaptée à des applications haute température.

Tableau I. 4 : Comparaison des propriétés physiques principales de la famille des parylènes commercialisés ^{[Ale 1996][Gor 1966]}

Propriétés	<i>Parylène-N</i>	<i>Parylène-C</i>	<i>Parylène -D</i>	<i>Parylène -F</i>
Densité	1,12	1,289	1,418	
Indice de réfraction	1,661	1,639	1,669	
Température de transition vitreuse (°C)	80	80	110	
Température de fusion (°C)	420	290	380	530
Température de service en continue (°C)	60	80	100	350
Température de service en continue (court terme) (°C)	80	100	120	450
Résistivité volumique ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1,4 \cdot 10^{17}$	$8,8 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$
Rigidité diélectrique (kV/mm)	275	220	216	212
Constante diélectrique (60 Hz à 1 kHz)	2,65	3,15	2,8	2,36
Facteur de pertes (60 à 1 kHz)	0,0002	0,02	0,004	< 0,0002

Le matériau ainsi retenu de la famille des parylènes est le parylène fluoré (PA-F) ^[Bea et al 1991] commercialisé sous le nom de Paylène HT. Il présente en effet une bonne stabilité thermique même sous air (350 °C pendant au moins 1000 h et 450 °C en pointe) et sa température de fusion est de 520 °C ^[Joe 1974]. Plus précisément, nous donnons sa provenance et sa fiche technique en **annexe B**.

Dans la suite, une étude bibliographique des propriétés thermiques, physicochimiques et électriques connues du paylène fluoré sera développée afin de mieux connaître l'état de l'art du paylène fluoré ^{[Joe 1974] [Bea 1989] [Dol 2003] [Kum 2004] [Ale 1996]}.

I.3.3.2.1. Synthèse et propriétés principales du Paylène-F

Désignation et nature chimique

Le paylène fluoré étudié est le poly(1,1,2,2-tetrafluoro-1,2-ethanediyl)], apparu sur le marché début 2007 sous le nom commercial PA-HT. Il a été développé essentiellement pour des applications haute température par la société américaine SCS (Specialty Coating Systems).



Figure I. 17 : Formule chimique du PAHT

Méthode de synthèse du PA-F

Il s'agit d'un dépôt en phase vapeur dit « VDP » (Vapor Deposition Polymerization) [Gor 1966] [Yan 1998], à température ambiante, permettant l'obtention d'un film conforme transparent de PA-F à la surface de l'objet à revêtir, avec une capacité de pénétration très importante, et couvrant une gamme d'épaisseur pouvant atteindre 50 μm . Les dépôts sont réalisés dans un équipement spécifique [Mat 1999].

La méthode de dépôt se déroule en trois étapes, le matériau de départ est la poudre du dimère solide de PA-F chauffé pour se sublimer à 150 °C, sous vide primaire à 1,33 mbar. Les vapeurs transitent par une zone de pyrolyse à une température de 680 °C et sous pression de $6,66 \cdot 10^{-1}$ mbar. Le dimère est alors séparé en 2 monomères actifs. Pénétrant dans la chambre de décomposition à température ambiante et sous une pression de $1,33 \cdot 10^{-1}$ mbar, les monomères s'adsorbent sur les surfaces et polymérisent spontanément, formant le film de parylène. L'épaisseur déposée est ajustée selon la fonctionnalité désirée par la durée du dépôt. Ce procédé n'implique aucun solvant, éliminant ainsi tout problème de dégazage associé lors du fonctionnement sous haute température. Nous pouvons constater que la méthode de mise en œuvre est donc a priori compatible avec notre besoin.

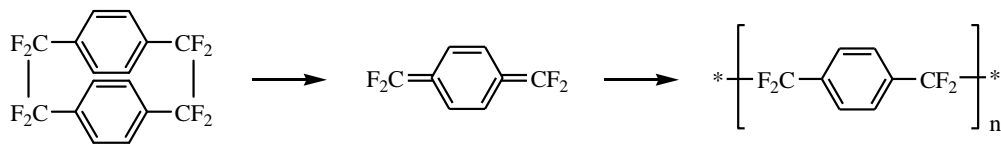


Figure I. 18 : Les trois principales étapes de synthèse du PA-F.

Stabilité thermique

La **Figure I.19** présente la perte de masse pour des rampes de 10 °C/min du poly($\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrafluoro-*p*-xylylene) (parylène AF-4), préparé par la méthode de Gorham [Gor 1966] [Yan 1998], en dynamique sous atmosphère inerte (azote) et oxygène et en isotherme à 430 °C pour 3 heures sous atmosphère inerte (azote) [Wil 1997].

- sous azote, la décomposition importante commence entre $546,7 \pm 1,4$ et $589,0 \pm 2,6$ °C avec $26,8 \pm 4,4\%$ de la masse restante à 700 °C qui correspondent à 79,47% C, 1,95% H et 3,56% F, et les 15,02 % restant ne sont pas identifiés.
- sous oxygène, la température de décomposition se décale à $530,8 \pm 4,2$ °C, et se termine à $587,4 \pm 2,6$ °C, il ne reste plus du polymère au-delà de 600 °C.

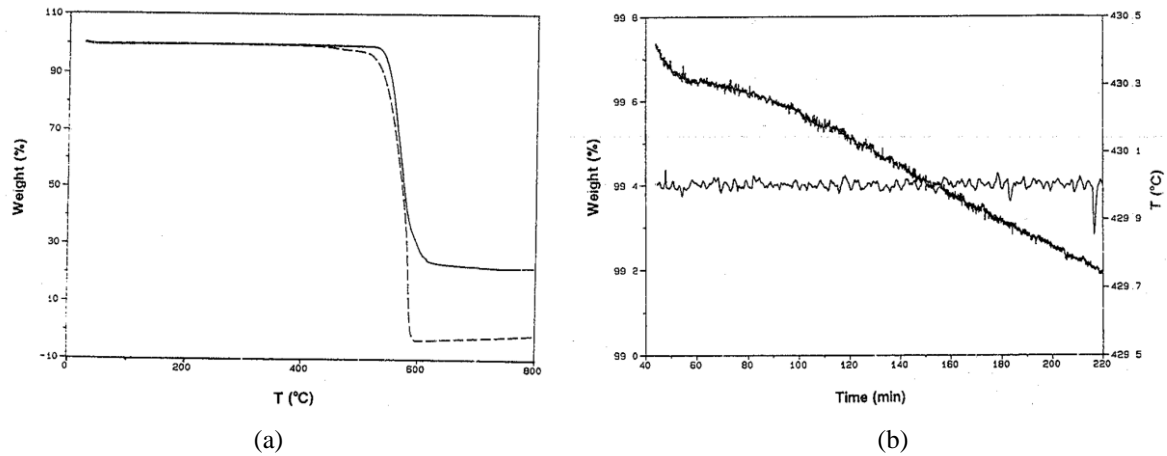


Figure I. 19 : ATG de parylène AF-4 à 10 °C/min (a) en dynamique sous N₂ (courbe pleine) et sous O₂ (courbe pointillée) (b) en isotherme à 430 °C sous N₂ durant 3 heures. [Wil 1997].

La température de décomposition sous atmosphère azote ou oxygène est au-delà de 500 °C. Le polymère est plus stable sous azote que sous oxygène, mais pas pour une longue durée. Des résultats presque semblables ont été obtenus par Kumar *et al.* [Kum 2004] [Kum 2010] sur le parylène HT, comme le montre la Figure I.20 qui présente les ATG de parylène HT sous atmosphère inerte et sous air, la température de décomposition n'est que partiellement affectée lors de cet ATG dynamique.

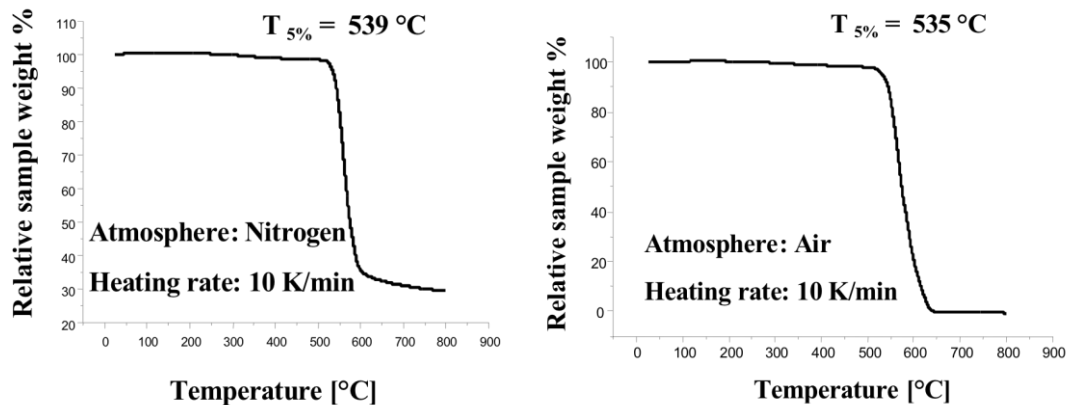


Figure I. 20 : ATG du Parylène HT. [Kum 2004] [Kum 2010]

De plus, une étude sur la variation de l'épaisseur du PA-F avec la température sous N₂ [You 1993] est présentée dans la Figure I.21 montrant que l'épaisseur du PA-F ne change pas jusqu'à 500 °C. Ces résultats sont dus à la liaison C-F, plus stable que la liaison C-H (comme par exemple du parylène non fluoré le PA-N).

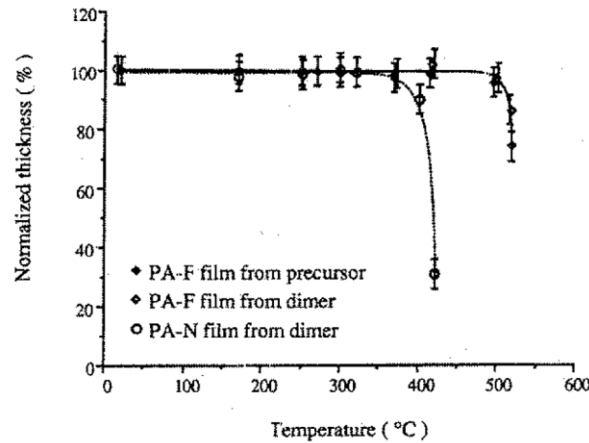


Figure I. 21 : Variation de l'épaisseur de film de PA-F [You. 1993] en fonction de la température (les films étaient recuits à chaque température pour 30 minutes sous N₂).

La **Figure I.22** correspond au tracé d'Arrhenius du taux de décomposition $\Delta Wt\%/ \Delta t$ d'un film de parylène AF-4 d'épaisseur 10 μm , déterminé graphiquement à partir d'analyses thermogravimétriques isothermes de 420 à 490 °C sous azote, et de 390 à 450 °C sous oxygène [Wil 1997]. La **Figure I.22** montre $\log (\Delta Wt\%/ \Delta t)$ vs. T^{-1} présente une bonne linéarité tout au long des températures observées sous oxygène (*) et de 420 à 470 °C dans l'azote (x). Le calcul de l'énergie d'activation donne $147 \pm 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $150 \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sous N₂ et O₂, respectivement. Ces deux énergies sont égales et indiquent un même mécanisme de décomposition sous les deux atmosphères, dans cet intervalle de température jusqu'à 470 °C. Pour les températures allant de 480 à 490 °C, sous azote, un changement de la pente est observé, indiquant un changement possible du mécanisme de décomposition.

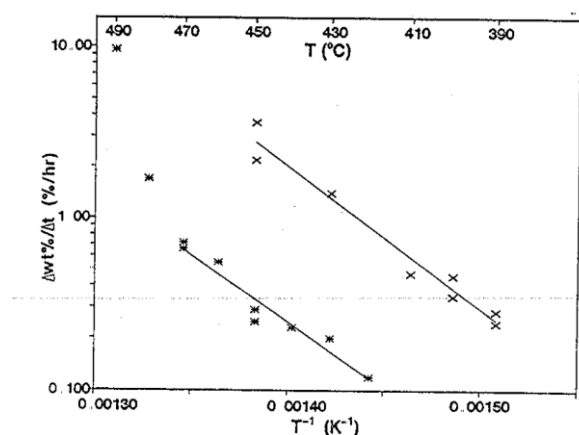


Figure I. 22 : Taux de décomposition du parylène AF-4, $\Delta Wt\%/ \Delta t$, dans l'oxygène (*) et l'azote (x) en fonction de l'inverse de la température. [Wil 1997]

Les travaux sur le parylène HT [Kum 2004] [Kum 2010], présentés par les **Figures I.23 et I.24**, montrent peu de changement des propriétés électriques (tension de rupture) et mécaniques

(résistance à la traction), mesurées à 25 °C, après plus de 1000 heures de stockage à 350 °C et après 180 min à 450°C.

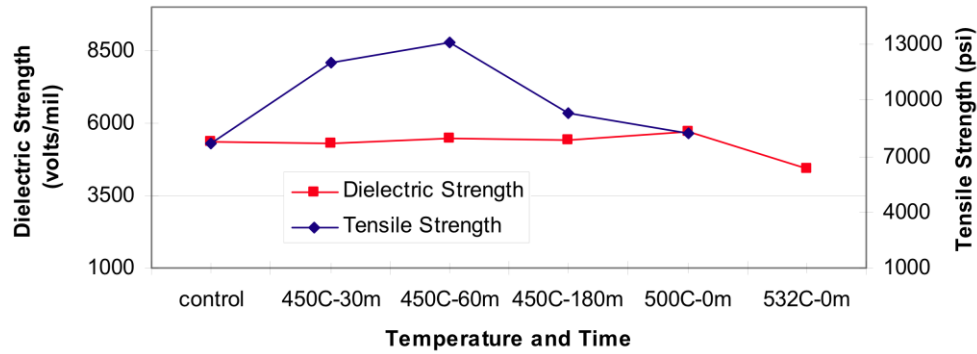


Figure I. 23 : Paylène HT – vieillissement thermique court terme. Stockage sous différentes températures et durées. Propriétés mesurées à 25 °C. [Kum 2010]

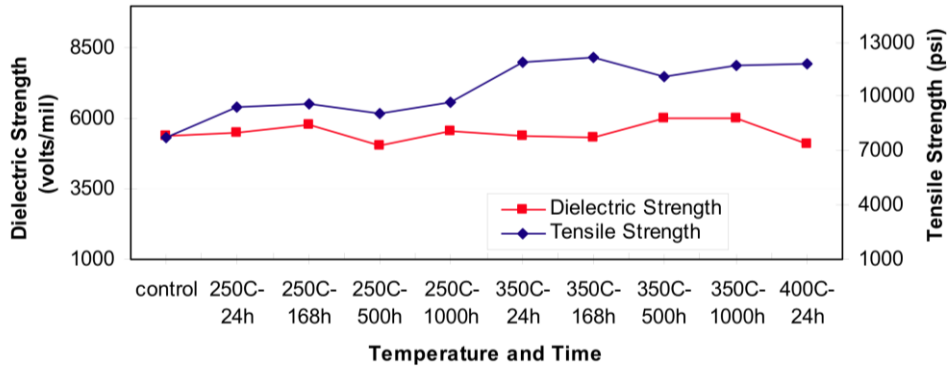


Figure I. 24 : Paylène HT - vieillissement thermique long terme. Stockage sous différentes températures et durées. Propriétés mesurées à 25 °C. [Kum 2010]

Analyse différentielle en température

La Figure I.25 présente un exemple montrant une analyse enthalpique différentielle (DSC) pour du poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluoro-*p*-xylène), ($C_6H_4CF_2$)_n (Paylène-F or PPX-F) [Mor 1999].

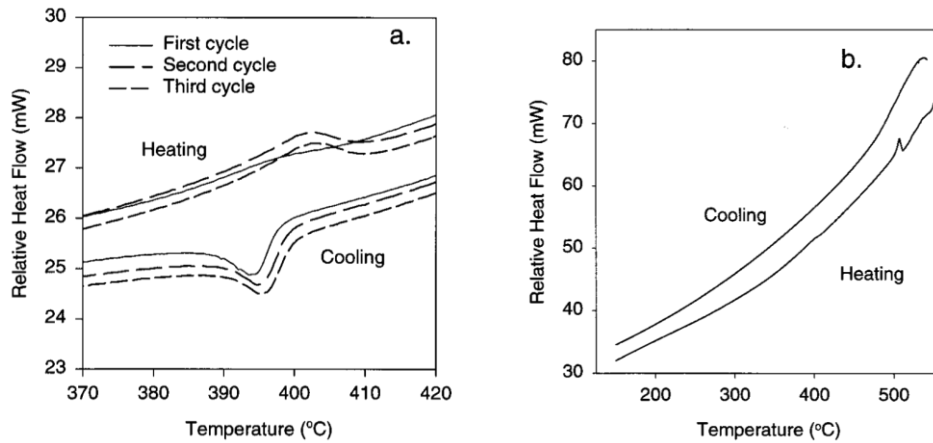


Figure I. 25 : DSC sur des films de 5 à 10 mg de PA-F, avec une rampe de 3 °C/min (a) dans la gamme de température de 375 à 425 °C pour 3 cycles de chauffe et de refroidissement. (b) jusqu'à 550 °C pour un cycle de chauffe et de refroidissement [Mor 1999].

Sur la **Figure I.25 (a)**, les pics observés à 402-403 °C durant le cycle de réchauffement et à une température moins élevée de 395 °C durant le cycle de refroidissement, sont attribués à une transition de phase cristalline réversible. Sur la **Figure I.25 (b)**, le pic à 507 °C est attribué à la température de fusion [Mor 1999] du PA-F, qui est en bon accord avec d'autres études situant la température de fusion vers 510 °C [Har 1996] ou 500 °C [Cho 1969]. La transition réversible vers 400 °C n'est plus observée dans le cycle de refroidissement après le chauffage au-dessus de la température de fusion [Mor 1999]. A noter que la température de transition vitreuse pour ce matériau est entre 16°C [Har 1996] (déterminée par DSC) et 95 °C (d'après une étude sur les propriétés mécaniques) [Cho 1969].

Propriétés structurales et morphologiques

Le parylène fluoré est connu comme étant un matériau semi-cristallin et il existe des études dans la littérature sur la transition de phase cristalline et les transformations dans le PA-F. Blackwell a utilisé la diffraction de rayons X grands angles (WAXD) en trois dimensions pour déterminer la structure cristalline pour 10-12 µm d'épaisseur de PA-F. Les films de PA-F avaient été recuits à 450 °C [Bla 1998] [Par. 1999]. Spécifiquement, ils ont proposé une structure triclinique pour le PA-F avec une cellule unitaire ayant les dimensions suivantes: $a = 5,36 \text{ Å}$, $b = 5,92 \text{ Å}$, $c = 6,57 \text{ Å}$, $\alpha = 97,0^\circ$, $\beta = 63,1^\circ$ et $\gamma = 73,1^\circ$. Les spectres WAXD obtenus à température ambiante par You [Par. 1999] ont indiqué une augmentation de la cristallinité des films avec le recuit, mais sans aucune information sur les changements de phase cristalline. [You 1993]

La **Figure I.26** présente le spectre WAXD sur des films de PA-F de 5 µm d'épaisseur à 40 °C (cf. **FIG. I.26 (a)**) et 200 °C (cf. **FIG. I.26 (b)**) [Mor 1999]. Les données sont interpolées en

utilisant un profil de Voigt, pour les radiations $K\alpha$ et $K\beta$. La radiation $K\beta$ donne les petits pics. À 40 °C, la radiation $K\alpha$ donne un pic centrée à $2\theta = 18,35^\circ$ (correspondant à une distance interréticulaire : $d = 4,84 \text{ \AA}$).

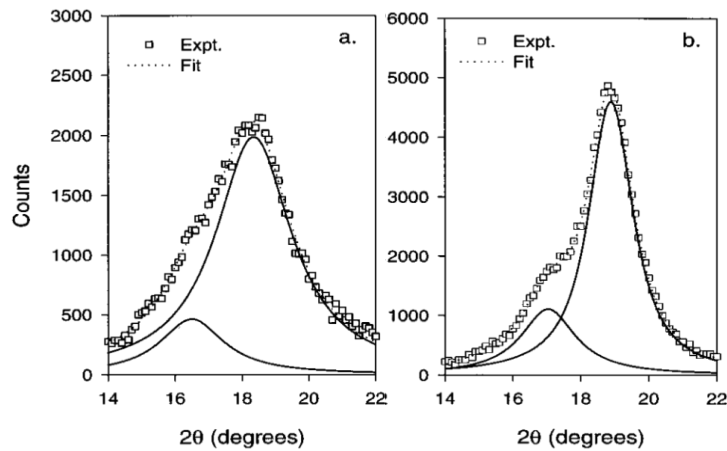


Figure I. 26 : WAXD sur des films de PA-F de 5 μm d'épaisseur à (a) 40 °C et (b) 200 °C [Mor 1999].

Après le recuit à 400 °C, ce pic se décale vers $2\theta = 20,5^\circ$ (donnant une distance interréticulaire : $d = 4,33 \text{ \AA}$). Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats de Blackwell et al. [Bla 1998] sur des films plus épais recuits 450 °C (avec un pic à 40 °C qui se décale vers $2\theta = 18,9^\circ$ ($4,70 \text{ \AA}$) à 200 °C), et avec les résultats de You [You 1993] (indiquant une augmentation de la cristallinité avec un décalage des pics lorsque la température augmente).

La Figure I.27 présente des données WAXD prises à une série de températures entre 300 °C et 450 °C. Une augmentation de la cristallinité est observée pour les températures supérieures à 300 °C. A partir de 360 °C, il y a une forte augmentation de l'intensité du pic de diffraction, accompagnée par un décalage de la position du pic avec l'augmentation de la température au-delà de 380 °C. L'intensité du pic continue à augmenter jusqu'à 450 °C montrant une augmentation de la cristallinité avec l'augmentation de la température. La température de la transition de phase d'après l'expérience de WAXD est en bon accord avec celle observée par mesure de contraintes mécaniques accumulées, et inférieure à celle observée par DSC.

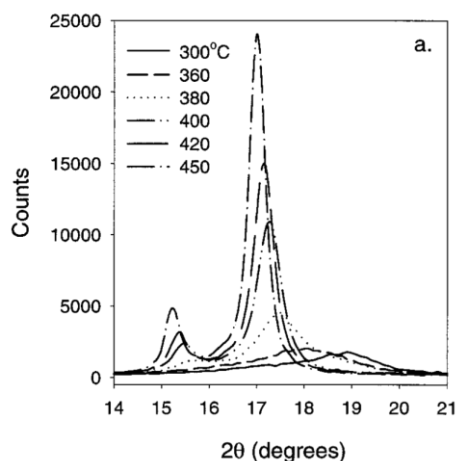


Figure I. 27 : WAXD sur des films de PA-F pour différentes températures de recuit. [Mor 1999]

Une autre étude montre l'effet d'un recuit sous N_2 à 450 °C sur la cristallinité des films de PA-F. La **Figure I.28** présente la diffraction de rayons X sur du PA-F [PA-F (D)] élaboré par la méthode conventionnelle à partir du dimère sur des films non recuits et recuits à 450 °C sous azote pour ½ heure [Mat 1999]. On remarque par analyse DRX présentée sur la **Figure I.28 (a)**, que les films non recuits sont déjà à l'état semi-cristallin puisqu'il présente un pic vers 19 °. Après le recuit, (cf. **FIG. I.28 (b)**), le décalage et l'augmentation de l'intensité du pic montrent que la cristallinité augmente.

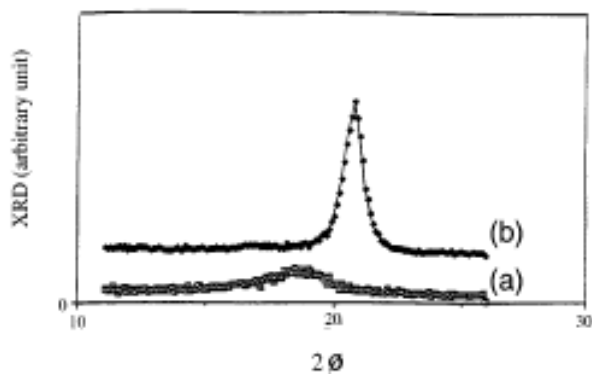


Figure I. 28 : DRX du parylène-F [PA-F (D)] élaboré par la méthode conventionnelle à partir du dimère (a) non recuit (b) recuit à 450 °C sous azote [Mat 1999].

Structure chimique

Un large nombre de publications a porté sur l'identification de différentes bandes observées par FTIR pour les films de parylène. [Mat 1999].[Wu 1997] [Han. 1999] [Cal 2003] [Sim 1999] [You. 1993]

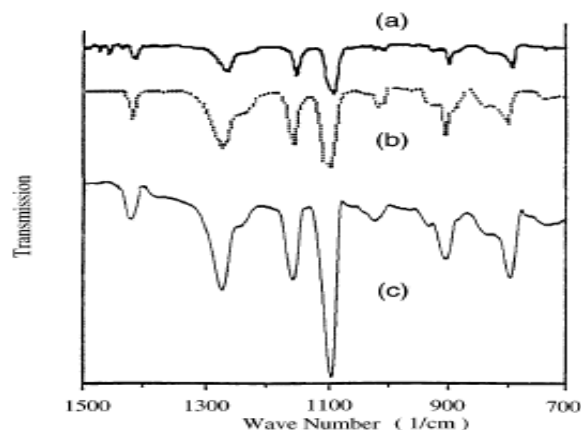


Figure I. 29 : Spectre FTIR de films de polyène-F de (a) PA-F films élaborés par la méthode de Gorham (b) PA-F films élaborés à partir du précurseur liquide Br (dibromotetrafluoro-p-xylene) et du précurseur F [1,4-bis(trifluorométhyl)benzene], et (c) PA-F film élaborés à partir du précurseur-F et Br en présence d'hydrogène comme gaz porteur. [Mat 1999]

Les différentes bandes d'absorption observées pour le PA-F sont récapitulées dans le **Tableau I.5**. Il met en évidence les intervalles de nombres d'onde dans lesquels sont observés les groupements chimiques responsables des différentes bandes d'absorption, ainsi que leur mode de vibration.

Tableau I. 5: Les différentes bandes d'absorption IR observées pour le PA-F [Mat 1999],[Wu 1997] [Han. 1999] [Cal 2003] [Sim 1999] [You 1993]

<i>Bande d'absorption (cm-1)</i>	<i>Origine et mode de vibration</i>
900	C-C élongation squelettique dans n-alkanes
1150 et 1100	C-C élongation dans n-alkanes
1280 et 800	Cycle du benzene
1410	-CF ₂ déformation

Propriétés de barrière et résistance chimique

Le matériau est annoncé imperméable aux gaz O₂, N₂, CO₂, H₂ et aux vapeurs d'eau, et comme ayant une bonne résistance chimique [Kum 2010]. Il devrait donc pouvoir assurer simultanément une bonne protection chimique de l'assemblage. Il pourrait en particulier faire office de barrière à l'oxygène, dont la diffusion est néfaste à la durabilité de certains matériaux à haute température (comme vu lors de l'étude en vieillissement sous air du polyimide de passivation secondaire BPDA/PPD, par exemple). Le test de la résistance chimique a consisté à mesurer l'épaisseur d'un film avant et après exposition aux divers produits chimiques. Les épaisseurs de tous les films évalués étaient de 16 à 20 µm avec un

temps d'exposition pour chaque échantillon de 120 minutes. La **Figure I.26** compare les taux de transmission de vapeur d'eau de Parylène HT avec d'autres parylènes et polymères.

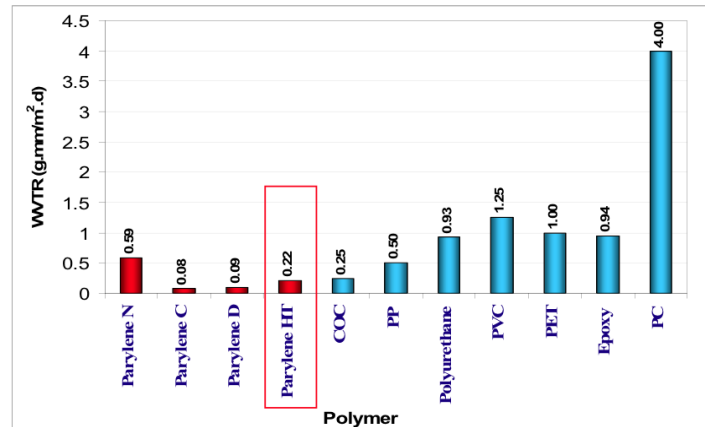


Figure I. 30 : Taux de transmission de vapeur d'eau [Kum 2010]

Coefficient d'expansion thermique CTE

Le coefficient d'expansion thermique du PA-F est de 36 ppm/°C à 25°C. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles des métaux (Al, Cu, Au, ...), et d'un ordre de grandeur supérieure à la valeur pour les céramiques et les semi-conducteurs. L'effet de la température sur le CTE du parylène-F est illustré sur la **Figure I.27**.

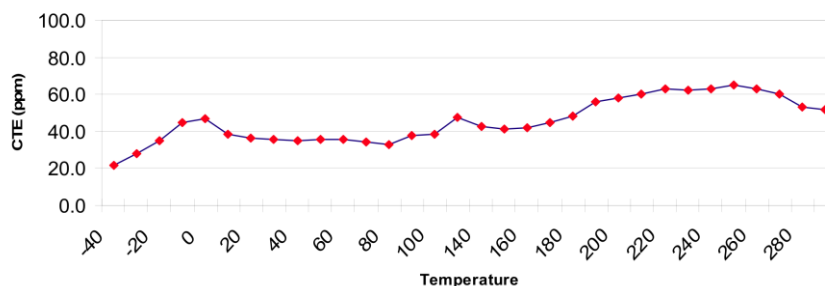


Figure I. 31 : Variation de CTE avec la température du PA-F. [Kum 2010]

Adhérence

La nature (physique et chimique) et le nettoyage des substrats sur lequel va être déposé le parylène-F est un facteur qui affecte son adhérence [Eli 2009]. Il peut être amélioré par un traitement à base de silane. De plus, la technique (solution, vapeur, plasma), le temps de dépôt et l'utilisation d'un primaire peuvent jouer un grand rôle.

Propriétés électriques

Le Parylène F est un excellent candidat à l'utilisation dans l'électronique il possède d'excellentes propriétés électriques à 25 °C: [Bea 1989] [Dol 2003] [Kum 2004]. Les pertes et la

constante diélectriques sont très basses ($\tan\delta < 2.10^{-3}$ à 60 Hz ; $\varepsilon = 2,21$) et ne sont pas affectées par l'humidité. Sa résistivité volumique est élevée ($2 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$), ainsi que sa rigidité diélectrique E_{BR} supérieure à 2 MV/cm, grâce à la pureté du matériau, une absorption d'humidité basse, et à l'absence de traces d'impuretés ioniques. Ces propriétés électriques sont très satisfaisantes a priori vis-à-vis de la fonction isolation. Cependant, ces propriétés électriques restent spécifiées à la température ambiante.

Jusqu'à présent, aucune étude n'a été faite sur l'évolution de ces propriétés électriques en fonction de la température (mis à part nos travaux publiés). D'où le besoin d'étudier l'évolution des ces propriétés avec la température.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la stratégie du choix des matériaux d'encapsulation élus pour être étudiés a été présentée. Elle est fondée sur la connaissance des besoins exprimés en électronique de puissance pour l'encapsulation de composants et modules de puissance opérationnels jusqu'à T_j supérieure à 250 °C-300 °C, et sur une revue bibliographique des matériaux isolants haute température disponibles commercialement.

Parmi les matériaux identifiés, il n'existe pas de matériau «solide» souple avec une tenue en température ≥ 300 °C. Permettant un compromis entre dureté et tenue en température supérieure à 260 °C, la classe des élastomères silicones a été retenue pour notre étude en vue de répondre au besoin d'une encapsulation de volume tout en améliorant légèrement la tenue en température par rapport à la solution actuelle fondée sur des gels.

Un autre matériau intéressant pour le packaging haute température est de la famille des polymères. Il s'agit du parylène fluoré (PA-F) avec une tenue en température ≥ 350 °C. Le procédé de mise en œuvre, à température ambiante, permet l'obtention de films conformes et relativement épais, barrière à l'oxygène, permettant d'assurer une encapsulation de surface.

Il est donc ressorti la proposition de suivre deux voies d'étude, reposant sur deux types de matériaux différents, répondant chacun à un des deux objectifs de tenue en tension et de température.

Pour l'objectif « haute tension » (au dessus de 1200 V), deux matériaux isolants de volume, de la famille des gommes silicones, ont été sélectionnés. Malgré le risque que représente la rupture avec la technologie classiquement retenue à base de gels silicones, ces matériaux représentent a priori une possibilité d'élever la limitation en température au voisinage de 300 °C, tout en restant des matériaux solides et flexibles.

Pour l'objectif « moyenne tension » (inférieure à 1200 V), le matériau retenu est le parylène F, en vue d'une encapsulation de surface capable de fonctionner au-delà de 300 °C, jusqu'à 350°C.

Ces matériaux ont été approvisionnés pour l'étude du comportement de leurs propriétés électriques en fonction de la température, jusqu'à 300 °C pour les élastomères silicones, et 400 °C pour le parylène F. Notons qu'aucune étude spécifique de l'évolution de leurs propriétés dans la gamme de températures que nous visons n'a été, à notre connaissance, effectuée. Celle-ci apparaît donc nécessaire.

Dans le chapitre suivant, nous faisons une synthèse des principaux phénomènes et mécanismes électriques et diélectriques qui interviennent dans les isolants en nous centrant sur les phénomènes qui nous seront nécessaires pour interpréter nos résultats.

Chapitre II.
Généralités sur les isolants solides

CHAPITRE II. Généralités sur les isolants solides

Ce chapitre rassemble les informations relatives aux phénomènes physiques qui seront nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux développés dans les chapitres IV et V. Ces phénomènes physiques sont relatifs aux mécanismes de relaxation diélectrique et de claquage dans les polymères sans distinction entre les différentes familles d'isolants sauf lorsque cela s'avèrera nécessaire.

Dans une première partie, nous présenterons les mécanismes de relaxation diélectrique qui apparaissent sous polarisation sinusoïdale. Après avoir rappelé des généralités sur la polarisation diélectrique et les différents mécanismes de relaxation dipolaire, nous décrirons les relaxations principales α et β observées dans les polymères. Nous décrirons ensuite la dispersion basse fréquence dans la réponse diélectrique ainsi que la relaxation interfaciale en nous appuyant sur quelques exemples pour introduire ces phénomènes.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les différents mécanismes de claquage des isolants solides. L'échauffement localisé, les électrons mobiles créant des collisions ionisantes, la théorie du volume libre, les électrons créés par avalanche, et les forces de compression sur le matériau constituent les principales causes de la destruction de l'isolant lorsqu'un champ électrique intense est appliqué à l'isolant.

II.1. Mécanismes de relaxation diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace pour analyser les structures et les comportements électriques des matériaux diélectriques (céramiques, polymères, liquides...). Elle est fondée sur la mesure de l'impédance complexe du matériau, en fonction de la fréquence. Elle permet d'observer la relaxation de dipôles, de molécules, et le déplacement des charges dans les matériaux ainsi que de fournir des informations sur la structure du matériau. Les processus de relaxation sont complexes et la compréhension de l'origine physique des mécanismes de relaxation est indispensable. Nous présentons ci-après les notions qui nous paraissent être les plus importantes.

II.1.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique

II.1.1.1. Polarisation sous champ statique

Lorsqu'une charge est soumise à l'action d'un champ électrique, la force qui apparaît sur cette charge est :

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (\text{II.1})$$

La force (F) tend à déplacer la charge électrique dans la direction du champ. Si la charge est libre, elle se déplace dans la direction du champ. Si la charge est contrainte, la force déplace la charge produisant un moment dipolaire qu'on appelle la polarisation diélectrique P :

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 \vec{E} = N_0 \alpha_g \vec{E} \quad (\text{II.2})$$

où χ est la susceptibilité diélectrique, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide, ε_r est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau, N_0 est le nombre de dipôles par unité volumique, α_g est la polarisabilité de la charge électrique exprimée en $\text{C.m}^2.\text{V}^{-1}$ ou en $\text{C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1}$.

Le terme $\varepsilon_0 \varepsilon_r E$ dans l'équation (II.2) est appelé déplacement électrique D dans le matériau. L'équation (II.2) devient alors :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.3})$$

Cette équation montre que le déplacement électrique naît de la contribution géométrique et de la contribution de la polarisation du matériau (P).

II.1.1.2. Différents types de polarisation diélectrique

Dans les isolants, plusieurs types de polarisation diélectrique peuvent être identifiés suivant la polarisabilité α_g de chaque élément polaire. On distingue en général quatre grands types de polarisation diélectrique: électronique, atomique, d'orientation et interfaciale. [\[Jon 1983\]](#)
[\[Dub 2001\]](#)

Polarisation électronique : Sous l'action d'un champ électrique, le nuage électronique de chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau créant ainsi un dipôle. Le temps d'établissement de cette polarisation est très court. Elle est observée autour des fréquences optiques (10^{15} Hz) et s'accompagne d'une émission de lumière.

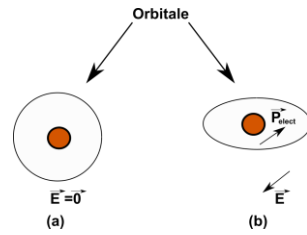


Figure II- 1 : Polarisation électronique.

Polarisation atomique : Elle correspond au déplacement d'atomes ou de groupes d'atomes dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe qui laisse apparaître un moment dipolaire atomique μ_a conduisant à la polarisation atomique. Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre et intervient dans la gamme des fréquences infrarouges (10^{12} à 10^{13} Hz).

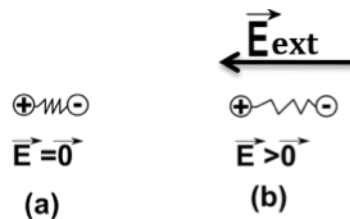


Figure II- 2 : Polarisation atomique (ou polarisation ionique).

Polarisation d'orientation (ou dipolaire ou de Debye) : Cette polarisation (fortement dépendante de la température) décrit l'orientation des éléments qui possèdent un moment dipolaire permanent. Les dipôles ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ appliqué. Le temps d'établissement, beaucoup plus important que dans le cas des deux polarisations précédentes correspond à des fréquences comprises entre 10^2 à 10^5 Hz selon le type de dipôles.

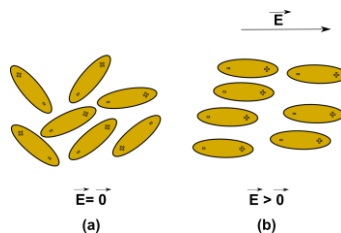


Figure II- 3 : Polarisation d'orientation.

Polarisation interfaciale (ou de Maxwell-Wagner-Sillars): Elle 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. Les temps de relaxation correspondants sont plus longs que

dans le cas de la polarisation d'orientation. On la retrouvera à des fréquences très inférieures au domaine des audiofréquences ($\sim 10^{-1}$ à 10^2 Hz) suivant la conductivité des charges. Elle est fortement dépendante de la température [Jon 1983].

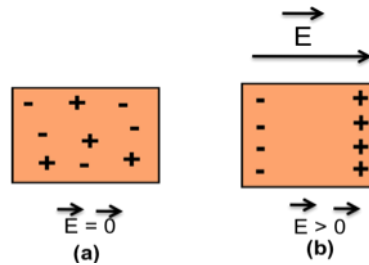


Figure II- 4 : Polarisation interfaciale.

Quand on applique un champ électrique au matériau, ces différentes polarisations apparaissent successivement selon le temps d'établissement. Les polarisations électronique et atomique ne sont pratiquement pas affectées par la température tandis que la polarisation d'orientation et la polarisation interfaciale dépendent de la température. La Figure II.5 présente de manière schématique leur ordre d'apparition sur une large gamme de fréquences ainsi que leur influence sur les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe.

Dans notre étude, on s'intéressera aux propriétés diélectriques dans la gamme des fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^6 Hz. Par conséquent, les polarisations électronique et atomique sont des phénomènes instantanés qui auront déjà eu lieu et dont l'influence n'apparaîtra pas. Par contre, les polarisations d'orientation et interfaciale joueront un rôle très important dans le comportement diélectrique des matériaux étudiés.

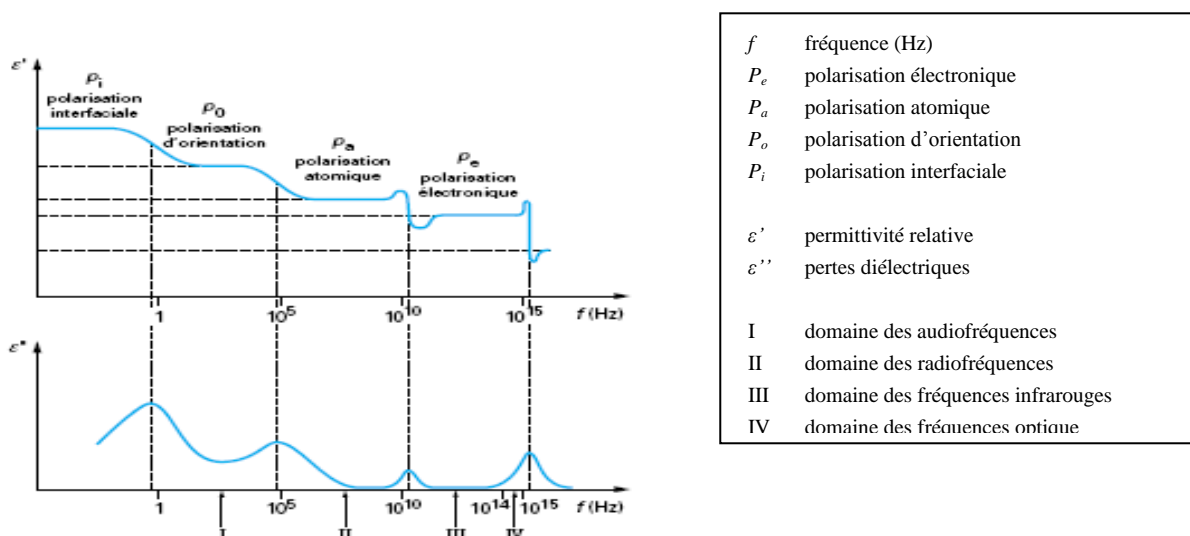


Figure II- 5 : Signature diélectrique des différents types de polarisation en fonction de la fréquence. [Dub 2001]

II.1.1.3. Polarisation dipolaire en fonction du temps

Le passage de l'état non polarisé en l'absence de champ électrique à un état polarisé à l'équilibre lors de l'application d'un champ électrique n'est pas un phénomène instantané. En effet, un certain retard à l'établissement de la polarisation se manifeste à cause de l'inertie du mouvement des dipôles. Dans le domaine temporel, le diélectrique est normalement excité par un champ statique, et la réponse est mesurée pendant et/ou après l'application de l'excitation (figure II.6).

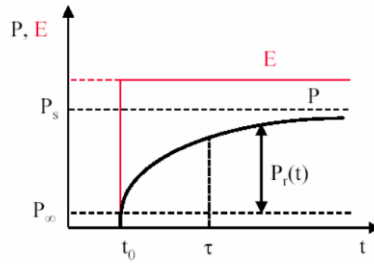


Figure II- 6 : Polarisation en fonction du temps sous champ statique

Dans ce mécanisme de relaxation, P_∞ correspond à la polarisation électrique aux temps infiniment courts (i.e. aux fréquences infinies) et P_s correspond à la polarisation aux temps infiniment longs (i.e. aux fréquences nulles). On obtient donc :

$$P(t) = (P_s - P_\infty)[1 - \varphi(t - t_0)] \quad (\text{II.4})$$

Avec $\varphi(t)$ qui est définie comme suit :

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi(0) = 1 \\ \varphi(\infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

En prenant l'équation (II.2), on obtient donc :

$$P_s = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E \quad \text{et} \quad P_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E \quad (\text{II.6})$$

où ε_s et ε_∞ sont respectivement la permittivité statique et la permittivité à haute fréquence. La polarisation peut donc s'écrire comme suit :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[1 - \varphi(t - t_0)]E \quad (\text{II.7})$$

Quand un champ électrique plus complexe est considéré, et en considérant le système comme linéaire, le principe de superposition de Boltzmann s'applique [Jon 1983] [Mac 1987]. En supposant qu'au temps t_0 le champ est augmenté de dE et que cet incrément de champ cause un incrément de polarisation après le temps t_0 , l'équation (II.7) devient :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^{E(t)} [1 - \varphi(t - t_0)] dE \quad (\text{II.8})$$

Après une intégration par parties, on obtient :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \frac{d\varphi(t-t_0)}{dt} E(t_0) dt_0 \quad (\text{II.9})$$

On peut alors introduire la fonction de réponse diélectrique $f(t)$, que l'on définit comme inversement proportionnelle à la fonction $d\varphi(t-t_0)/dt$:

$$f(t-t_0) = -(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{d\varphi(t-t_0)}{dt} \quad (\text{II.10})$$

où le facteur $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ est appelé la variation de permittivité $\Delta\varepsilon$. L'expression finale pour la polarisation s'écrit donc :

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0) E(t_0) dt_0 \quad (\text{II.11})$$

Le déplacement diélectrique donné dans l'équation (II.3) devient alors :

$$D(t) = \varepsilon_0 E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0) E(t_0) dt_0 \quad (\text{II.12})$$

II.1.1.4. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel

Dans le domaine fréquentiel, l'expression (II.12) du déplacement diélectrique $D(t)$ soumis à un champ sinusoïdal (ou à une distribution de champs sinusoïdaux) $E=E_0 e^{i\omega t}$ s'écrit :

$$D(t) = \varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0) E_0 e^{i\omega t_0} dt_0 \quad (\text{II.13})$$

Par substitution $t - t_0 = v$, on a $t_0 = t - v$ et $dt_0 = -dv$, donc :

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 E_0 \int_0^\infty f(v) e^{i\omega(t-v)} dv \\ &= \varepsilon_0 \left[1 + \int_0^\infty f(v) e^{-i\omega v} dv \right] E_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

La permittivité du matériau devient une fonction complexe de la fréquence :

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + \int_0^\infty f(v) e^{-i\omega v} dv = 1 + \int_0^\infty f(v) [\cos(\omega v) - i \sin(\omega v)] dv \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) = 1 + \int_0^\infty f(v) \cos(\omega v) dv - i \int_0^\infty f(v) \sin(\omega v) dv \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

La partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ correspond à la polarisabilité des dipôles qui est proportionnelle à l'énergie stockée dans le matériau et la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ montre les pertes électriques par polarisation dans le matériau. Si l'une ou l'autre des fonctions $f(t)$ ou $\varepsilon(t)$ est connue, l'autre peut être calculée en utilisant la transformation de Fourier.

II.1.2. Relaxation dipolaire dans les polymères

Dans cette partie, nous présenterons la réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel sous polarisation sinusoïdale. Les processus de relaxation dus au mouvement des groupes de dipôles comme les molécules ou les segments des chaînes, apparaissent dans le spectre de $\varepsilon(\omega)$. En outre, aux plus basses fréquences, une augmentation des pertes peut être observée quand la fréquence diminue en raison de l'apparition du phénomène de conduction.

II.1.2.1. Modèles de relaxation

II.1.2.1.1. Relaxation de Debye et conduction

La relaxation dipolaire simple, établie par Debye, est un processus qui existe pour des structures en état purement visqueux sans force d'interaction entre les dipôles. Dans cette relaxation, la fonction de réponse diélectrique $f(t)$ évolue suivant une loi exponentielle: [Deb 1929]

$$f(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (\text{II.16})$$

où ε_s et ε_∞ sont respectivement les permittivités statique et à fréquence infinie et τ est le temps de relaxation unique de Debye. Après application de la transformée de Fourier à la relation (II.16), on obtient le modèle de Debye de la permittivité diélectrique complexe, en fonction de la fréquence angulaire ω :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{avec:} \quad \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{II.18})$$

La Figure II.7 représente l'évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence suivant la relation (II.18) du modèle de Debye.

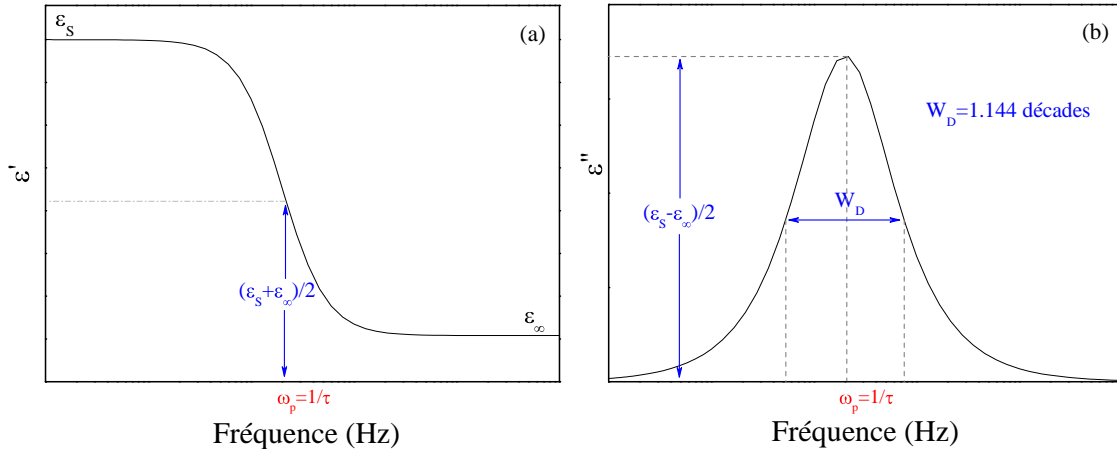


Figure II- 7 : Evolution des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence suivant le modèle de Debye. [Dan 1967]

Nous rappelons que $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ sont reliées par les relations de Kramers-Kronig [Jon 1983]. De plus, si l'on tient compte de la contribution de la conductivité σ_{DC} du milieu, qui intervient sur les pertes diélectriques aux basses fréquences, la relation (II.18) devient :

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega} \quad (\text{II.19})$$

II.1.2.1.2. Distribution des temps de relaxation et sa description empirique

En général, la relaxation de Debye est observée seulement dans quelques solutions diluées ou matériaux ferroélectriques dont l'interaction entre dipôles dans le système condensé joue un rôle important. Les pics de pertes diélectriques observés dans les isolants solides sont généralement plus larges et asymétriques comparés à celui de Debye. Par conséquent, le temps de relaxation dipolaire n'est plus unique et devient défini par une fonction de distribution $G(t)$ autour d'une valeur moyenne τ . La nouvelle permittivité diélectrique complexe se définit alors par [Jon 1983] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} G(\tau) d\tau \quad (\text{II.20})$$

Il existe plusieurs méthodes proposées pour obtenir la fonction de distribution $G(t)$ mais le problème n'est pas bien résolu. Pour cette raison, des formules empiriques basées sur une relaxation de type « non-Debye » ont été développées par Cole-Cole, Davidson, Havriliak et Negami [Col 1941], [Dav 1951], [Hav 1966] et ont pour forme générale :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (\text{II.21})$$

où α et β sont les paramètres dépendant de la forme de la réponse qui décrivent respectivement le caractère symétrique et asymétrique de la fonction de distribution des temps de relaxation :

- Si $\alpha=\beta=1$, on a la réponse de Debye.
- $\alpha=1$ et $0<\beta<1$ sont représentatifs de la réponse diélectrique dans les liquides et les solutions de polymères. Ce modèle a été proposé par Davidson et Cole. ^[Dav 1951]
- Pour $0<\alpha<1$ et $\beta=1$, on a la réponse de Cole–Cole pour les solides amorphes et certains polymères. ^[Col 1941]
- $0<\alpha<1$ et $0<\beta<1$ correspondent à la réponse de Havriliak-Negami. ^[Hav 1966] Elle constitue en général la meilleure description pour représenter le comportement des polymères ^[Bly 1979], et les paramètres de forme sont souvent notés α_{HN} (pour α) et β_{HN} (pour β).

Par ailleurs, aux fréquences les plus basses, la conductivité DC entraîne une forte augmentation des pertes bien visible dans la partie imaginaire de $\varepsilon^*(\omega)$. On rajoute donc le terme de conductivité à (II.21) ce qui donne:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} + \frac{\sigma_{DC}}{i\varepsilon_0\omega} \quad (\text{II.22})$$

Le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe correspond au facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ qui définit la quantité d'énergie électrique dissipée dans l'isolant indépendamment de ses dimensions (épaisseur, section). Il s'exprime donc par:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{II.23})$$

II.1.2.2. Influence de la température sur la relaxation dipolaire

Le temps de relaxation τ des dipôles correspondant aux moments dipolaires est fonction de la température. On observe généralement qu'il varie dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température suivant deux types de comportement : le comportement d'Arrhenius pour tous les diélectriques et le comportement de type Vogel-Fulcher–Tammann (VFT) pour la relaxation α dans les polymères amorphes.

II.1.2.2.1. Comportement 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: [\[Ber 1992\]](#), [\[Cas 1997\]](#), [\[Kal 2005\]](#).

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (\text{II.24})$$

où E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8,61 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$) et τ_0 est le temps de relaxation à une température infinie.

II.1.2.2.2. Comportement de type Vogel – Fulcher – Tammann (VFT)

Ce type de comportement a été observé pour un grand nombre de grandeurs physiques essentiellement dans une gamme de températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g à cause du changement de volume libre dans le matériau. La fréquence de relaxation correspondant est inversement proportionnelle à une exponentielle, ce qui donne la relation de VFT [\[Run 1997\]](#):

$$\nu_\alpha(T) = \nu_{\alpha\infty} \exp\left[-\frac{DT_0}{T - T_0}\right] \quad (\text{II.25})$$

où $\nu_{\alpha\infty}$ est la fréquence de relaxation à une température infinie, D est le paramètre de fragilité caractérisant l'écart à la dépendance en température de type d'Arrhenius. Les matériaux sont appelés fragiles (D faible) si $\nu_\alpha(T)$ dévie fortement du comportement Arrhenius, tandis qu'ils sont dits forts (D élevé) pour indiquer un comportement similaire. T_0 définit la transition vitreuse idéale ou la température de Vogel.

Ce comportement a été aussi étudié par une autre théorie proposée par Adam et Gibbs. [\[Ada 1965\]](#) Cette théorie est fondée sur la définition de région de réarrangements coopératifs (Cooperative Rearranging Region, CRR) dans laquelle les entités mobiles peuvent relaxer seulement si toutes ses entités relaxent simultanément.

II.1.3. Relaxations multiples dans les polymères

Dans un polymère, on trouve des petites molécules (CH_3 , F, OH, etc...), des molécules plus grosses, des chaînes plus ou moins longues, des terminaisons de chaînes, des squelettes macromoléculaires [Wüb 2001] ... Chaque entité a un moment dipolaire mais des interactions sont également possibles entre ces entités et peuvent donc être à l'origine de phénomènes de relaxation diélectrique. Les relaxations multiples observées peuvent de ce fait être corrélées avec les différentes structures moléculaires des différents types de polymères : amorphes, semi-cristallins et cristallins. Ces relaxations apparaissent sous la forme de pics dans les réseaux de courbes isofréquences ou isothermes caractérisant les pertes diélectriques du matériau. Il faut noter que ces pics de relaxation sont déplacés :

- vers les températures les plus élevées lorsque la fréquence augmente (réseau de courbes isofréquences) (cf. Figure II.8 (a)),
- vers les fréquences les plus élevées lorsque la température augmente (réseau de courbes isothermes) (cf. Figure II.8 (b)).

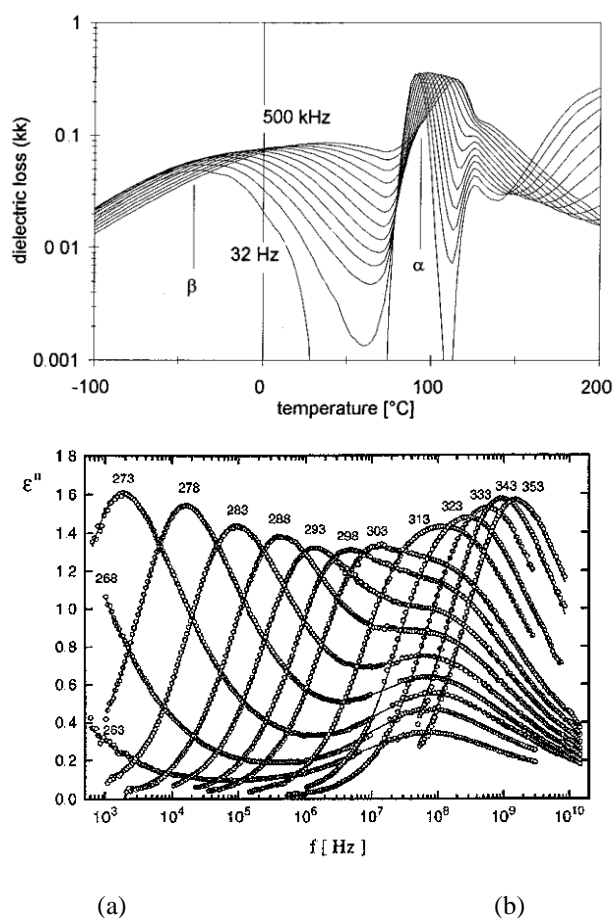


Figure II- 8 : Exemples d'évolution des pics de pertes diélectriques en fonction de la température pour des isofréquences dans le cas du PET amorphe (a) [Wil 1995] et en fonction de la fréquence pour des isothermes dans le cas du DGEBA (b) [Cas 1997].

Les spectres de relaxation diélectrique permettent de déterminer des mouvements de chaîne en les comparant à différentes températures et fréquences. Ils permettent aussi, dans certains cas, de déterminer certaines caractéristiques telles que la température de transition vitreuse T_g en corrélation avec des analyses enthalpiques différentielles (DSC).

Nous présentons dans la suite de ce paragraphe les différents types de relaxation que l'on rencontre dans les polymères amorphes et semi-cristallins.

II.1.3.1. Relaxations dans un polymère amorphe

Le spectre diélectrique d'un polymère amorphe présente généralement de multiples relaxations où chaque processus pourra éventuellement être identifié dans la réponse de ϵ' et ϵ'' . La plupart des polymères amorphes montrent une relaxation principale α et une relaxation secondaire β qui sont dues aux mouvements de segments polaires plus ou moins longs des chaînes principales et latérales. Nous décrivons ci-après ces relaxations.

La relaxation secondaire β : La relaxation diélectrique secondaire β , caractéristique spécifique de l'état amorphe, résulte de fluctuations rotationnelles du vecteur représentatif du moment dipolaire [Run 1997] [Sch 1998] [Kre 2003]. Pour la première fois Heijboer [Hei 1978] a développé un recensement des mécanismes moléculaires qui peuvent être responsables de ce phénomène. Selon cette approche les fluctuations de parties localisées de la chaîne principale ou des fluctuations rotationnelles d'une partie ou de l'ensemble des chaînes latérales seraient la cause de cette relaxation. Une autre approche a été décrite par Goldstein et Johari [Joh 1971] [Kre 2003], montrant que la relaxation β est une caractéristique spécifique de la transition vitreuse et de l'état amorphe. De ce fait cette relaxation peut être observée dans des matériaux autres que des polymères. Récemment des discussions à propos de cette relaxation sont reprises parce que l'on suppose que l'investigation de ce processus peut aider à comprendre la nature de la dynamique de la transition vitreuse (relaxation α) qui est un problème non résolu [Run 1997] [Kre 2003].

La dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation β suit un comportement de type Arrhenius. La contribution de la relaxation β sur le facteur de pertes (ϵ'') est un pic d'amplitude faible, souvent symétrique et très large (largeur à mi-hauteur étalée sur 3 à 6 décades) [Run 1997].

Généralement, la variation de permittivité de la relaxation β , $\Delta\epsilon_\beta = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ augmente avec l'augmentation de la température selon la théorie de Onsager/Kirkwood/Fröhlich [Kre 2003]. Cela peut être compris en supposant que soit le nombre Np de dipôles contribuant soit l'extension angulaire des fluctuations augmentent avec la température.

La relaxation α : La compréhension de la relaxation α ou "*transition vitreuse dynamique*" [Run 1997], qui est l'équivalent de la transition vitreuse calorimétrique, est un problème réel de la physique de la matière [Kre 2003]. La plupart des auteurs reconnaissent que pour les polymères la transition vitreuse correspond aux mouvements segmentaires de la chaîne macromoléculaire. Des changements conformationnels mènent aux fluctuations rotationnelles d'un dipôle autour de la chaîne avec laquelle il est perpendiculairement (rigidement) attaché.

Par ailleurs, la dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation α ne suit pas un comportement de type Arrhenius, montrant généralement une courbure dans le diagramme d'Arrhenius. Près de la transition vitreuse, il peut être décrit par un comportement de type Vogel/Fulcher/Tammann (VFT) [Sch 1998] [Run 1997] (cf. § II.1.2.2.2). Le pic de relaxation α observé sur ϵ'' est plus large que celui prévu par Debye mais reste en général d'une largeur assez faible et asymétrique.

On peut observer que la variation de permittivité de la relaxation α , $\Delta\epsilon_\alpha = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ augmente avec la diminution de la température, surtout autour de *la transition vitreuse*, cette tendance de la dépendance en température peut être attribuée à l'augmentation de l'influence des régions CRR de petites tailles de région de réarrangements coopératifs dans lesquelles les interactions locales dipôle-dipôle (**cross-correlation**) sont prédominantes. [Kre 2003]

Le comportement fréquentiel des pics de pertes α et β se décrit relativement bien avec les modèles empiriques (**décrits au § II.1.2.1.2**) et particulièrement avec le modèle de Havriliak-Negami (H-N).

II.1.3.2. Relaxations dans un polymère semi-cristallin

Les investigations diélectriques sur les polymères semicristallins ont été discutées par Hoffman *et al.* [Hof 1966] [Kre 2003] et Ashcraft *et al.* [Ash 1976] [Kre 2003]. Ce paragraphe se concentrera sur l'étude de l'effet de la structure cristalline sur les relaxations diélectriques.

Les propriétés diélectriques des polymères semicristallins ne peuvent pas être comprises sans une connaissance de leur morphologie. Pour cela, des aspects structurels seront

récapitulés d'abord. Une discussion plus détaillée de l'état cristallin de polymères a été rapportée dans l'ouvrage de G. Strobl ^[Str 2007].

II.1.3.2.1. Morphologie de la structure semi-cristalline

Sous l'influence de certaines actions physiques (typiquement la température) des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, peuvent apparaître au sein du polymère, l'annexe D rappelle les mécanismes à l'origine de la cristallisation. Dans ces zones dites cristallines les chaînes restent parallèles les unes aux autres, et entre elles s'établit un réseau d'interactions transversales qui maintient la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limitée à des portions restreintes des longueurs de celles-ci. On admet qu'un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines (épaisseur l_c) et de zones amorphes (épaisseur l_a) (cf. FIG. II.9)

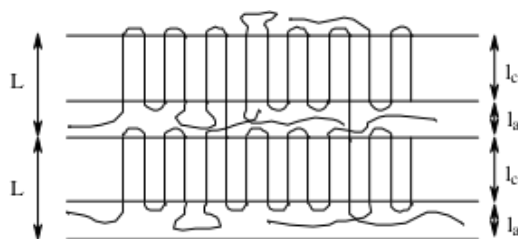


Figure II- 9 : Arrangement des lamelles cristallines et des zones interlamellaires amorphes

Les lamelles cristallines et la phase amorphe s'organisent en arrangements semi-cristallins dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres. Parce que l'épaisseur des lamelles est beaucoup plus petite que la longueur étendue d'une macromolécule, une chaîne choisie peut être une partie de différentes lamelles adjacentes. Sous des conditions spécifiques les polymères se cristallisent sous la forme lamellaire pour former des paquets lamellaires appelés cristallites. Les cristallites radiales (peuvent être considérées comme des rubans) séparées par la phase amorphe, croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert et constituent les sphérolites (Figure II.10 (a)). Les sphérolites de polymère présentent des propriétés optiques particulières. Ainsi, observés par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent souvent une extinction en forme de croix de Malte, selon les axes du polariseur et de l'analyseur (Figure II.10 (a)).

Selon la nature des polymères et les conditions de cristallisation, les matériaux obtenus présentent tous les états intermédiaires entre l'état amorphe et l'état cristallin (Figure II.10

(b)). De ce fait, un matériau 100 % cristallin ne peut pas être obtenu par cristallisation dans le volume et un polymère cristallin est toujours semicristallin constitué *au moins* des deux phases amorphe et cristalline (Figure II.10 (b)).

La Figure II.11 présente un schéma des différents niveaux d'organisation de la structure semi-cristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques.

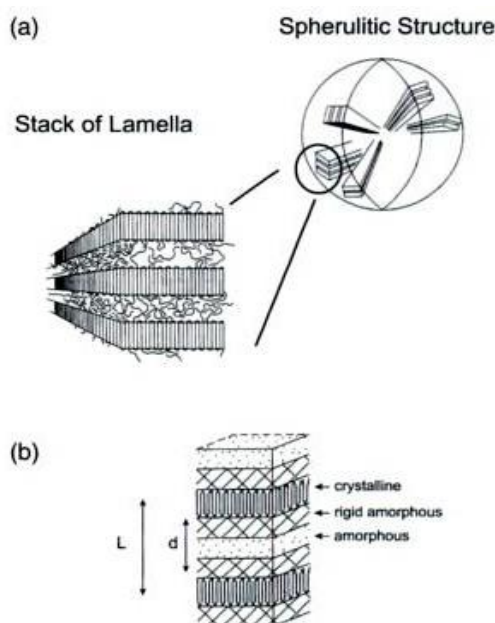


Figure II- 10 : a) Représentation schématique d'une sphérolite et des lamelles la constituant; b) Représentation des différentes phases amorphes caractéristiques de la structure semicristalline. [Kre 2003]

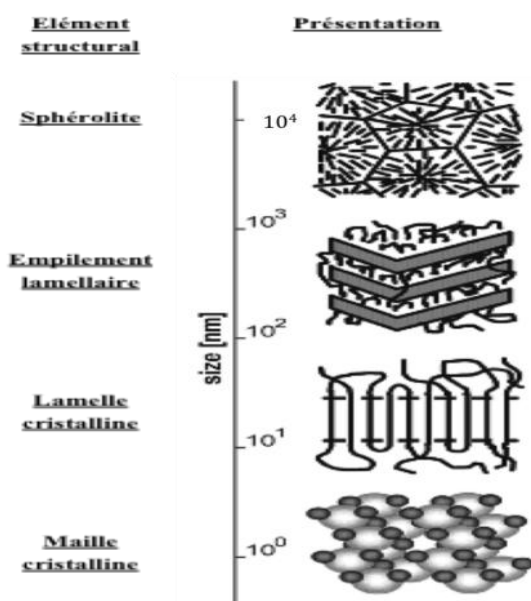


Figure II- 11 : Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semi-cristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques, [www.veeco.com/nanoteatre/ nano_view.asp?nano=5]

Ceci a plusieurs implications sur les mesures diélectriques ^[Kre 2003].

- Premièrement, la réponse diélectrique peut être due aux processus de relaxation qui ont lieu dans les régions amorphe ou cristalline. Dans la plupart des cas, la phase cristalline est considérée comme immobile où aucun processus de relaxation ne peut avoir lieu.
- Deuxièmement, parce qu'un polymère semicristallin est un matériau composite, en général les règles développées pour de tels systèmes devraient être applicables sachant que les permittivités diélectriques des régions amorphes et cristallines sont différentes.
- Troisièmement, en raison de la structure des deux phases des polymères semicristallins, la séparation de charges peut avoir lieu aux frontières de la phase cristalline et amorphe pouvant mener à un effet de polarisation de type Maxwell/Wagner/ Sillars (décrits au § II.1.5.1).

De plus on peut s'attendre à ce que le comportement diélectrique des polymères avec un degré de cristallinité élevé (supérieure à 80 % tel le HDPE (*High Density PolyEthylene*)) soit différent de celui obtenu pour un polymère avec un degré de cristallinité moyen (autour de 50 % comme le PET) parce que la phase amorphe est plus limitée dans le premier cas, comme discuté par Williams ^{[Wil 1989] [Wil 1993]}.

II.1.3.2.2. Relaxations diélectriques

L'influence de la cristallinité est importante, pour comprendre et attribuer aux différents phénomènes de relaxation les mouvements moléculaires qui en sont responsables. Il est établi que l'augmentation de la cristallinité d'un polymère se traduit par une diminution des pics de relaxation associés à la phase amorphe. Par ailleurs, cela va entraîner un déplacement des pics vers les hautes températures et un élargissement du pic de relaxation.

Polymère avec un degré de cristallinité moyen ^[Kre 2003]

En général, la phase cristalline est rigide et ne présente aucun processus de relaxation. Alors le comportement de la relaxation diélectrique observé est relié à la phase amorphe et montre en principe un comportement semblable à celui observé pour les polymères amorphes. Donc, la plupart des polymères semicristallins présente à faible température (haute fréquence) une relaxation β , et à plus haute température (faible fréquence) une relaxation α reliée à la

température de transition vitreuse dynamique. Un des polymères semicristallins les plus étudiés est le PET.

Cas de la relaxation β : La Figure II.12 présente les pertes diélectriques normalisées en fonction de la fréquence pour du PET semicristallin (cercles vides) et amorphe (cercles pleins) à $T=203$ K. [Boy 1997]. La figure insérée dans la FIG. II.12 montre le spectre diélectrique non normalisé qui compare les pertes diélectriques du PET amorphe et semicristallin pour la relaxation β . On observe que l'amplitude des pertes diélectriques diminue fortement en raison de la diminution de la phase amorphe. Mais il n'y a aucune différence significative au niveau de la position du pic ou de sa forme entre les deux échantillons après normalisation (Fig. II.12. normalisé).

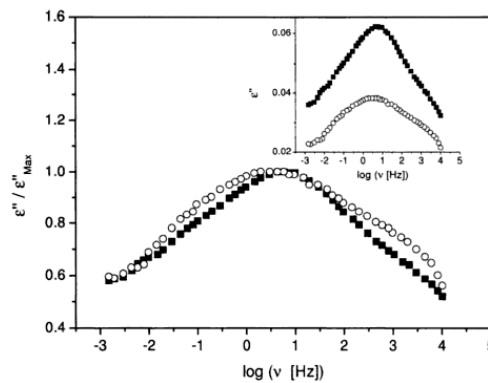


Figure II- 12 : Pertes diélectriques normalisées en fonction de la fréquence pour du PET semicristallin (cercles vides) et amorphe (cercles pleins) à $T=203$ K. La figure insérée montre le spectre diélectrique non normalisé [Boy 1997].

La dépendance en température du temps de relaxation pour les polymères semicristallins peut être décrite par la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation légèrement plus élevée que pour les polymères amorphes [Boy 1997] et toute la partie amorphe contribue à cette relaxation β .

Cas de la relaxation α : Contrairement à la relaxation β , il y a un effet important de la cristallinité sur les mouvements moléculaires responsables de la relaxation α . Essentiellement, trois effets sont observés :

- Une diminution de la variation de la permittivité,
- Un déplacement de la fréquence du pic de pertes vers des valeurs plus faibles,
- Un élargissement considérable de la fonction de relaxation.

Un exemple illustrant cet effet est montré pour du PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin en fonction de la fréquence et de la température. Le PDMS amorphe a été obtenu après un refroidissement rapide à 50 °C.min⁻¹ de l'ambiante jusqu'à une température inférieure à celle

de la transition vitreuse ($-120\text{ }^{\circ}\text{C}$), et le PDMS semi-cristallin a été obtenu lors de la cristallisation isotherme des échantillons pendant 24h à $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$. (cf. FIG. II.13) [Ada 1979].

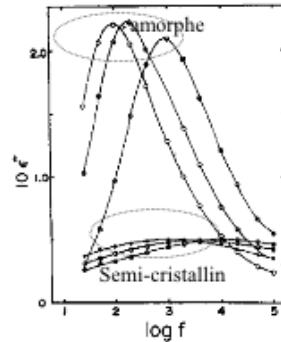


Figure II- 13 : Relaxation dans le PDMS à l'état amorphe et à l'état semi-cristallin [Ada 1979].

Une partie de la phase amorphe est amorphe en structure mais rigide en ce qui concerne la mobilité moléculaire qui est responsable de la transition vitreuse dynamique. Pour cela cette partie de la phase amorphe est appelée la phase amorphe rigide (rigid amorphous phase (RAP)) probablement localisée près des cristallites (cf FIG. II.10). On a pu observer que la variation de la permittivité de la relaxation α , $\Delta\epsilon_{\alpha}$ diminue avec l'augmentation de la température pour les polymères amorphes, par contre pour les polymères semicristallins $\Delta\epsilon_{\alpha}$ augmente souvent [Sch 1989] [Huo 1992]. Un exemple illustrant cet effet est montré sur du PET amorphe et semicristallin. Parce que $\Delta\epsilon_{\alpha}$ est proportionnelle au nombre de dipôles participant, cela signifie que la quantité de RAP diminue quand la température augmente [Sch 1989].

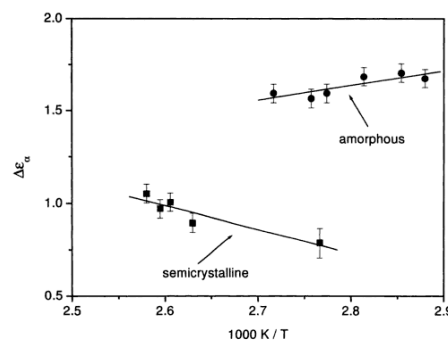


Figure II- 14 : Variation de la permittivité $\Delta\epsilon_{\alpha}$ en fonction de l'inverse de la température pour du PET amorphe et semicristallin [Sch 1989].

Ce résultat est observé pour de nombreux polymères semicristallins autres que le PET [Huo 1992].

Polymère avec un degré de cristallinité élevé [Kre 2003]

Pour un degré de cristallinité élevé, on a une forte diminution de la partie amorphe et de l'épaisseur des couches amorphes. Puisque les processus de relaxations discutés avant (décrits

au § IV.1.3.2.1) proviennent de la phase amorphe, il est plus difficile de les observer et de les analyser pour les polymères ayant un degré de cristallinité élevé. En revanche, il est possible d'observer les processus de relaxation diélectrique ayant lieu dans la phase cristalline. Il faut noter que la nomenclature des processus de relaxation pour des polymères semicristallins avec un degré de cristallinité élevé est différente de celles des polymères amorphes. Un exemple illustrant cet effet est montré sur du polyéthylène. La FIG.II.15 représente le facteur de pertes diélectriques en fonction de la température pour deux formes de polyethylene (PE) semi-cristallins: LDPE (*Low Density PolyEthylene*) et le HDPE (*High Density PolyEthylene*) dont la cristallinité peut atteindre respectivement 60% et 75%. Le pic α ou α_c (haute température) est plus important dans le cas du HDPE et est attribué à la phase cristalline. Le second pic β est associé à la température de transition vitreuse T_g dû aux mouvements segmentaires dans les régions amorphes similaires à la relaxation α dans les polymères amorphes. Le troisième pic γ est attribué aux mouvements de rotation de groupements chimiques de faible dimension dans la phase amorphe ce pic correspond à la relaxation β discuté dans les polymères amorphes.

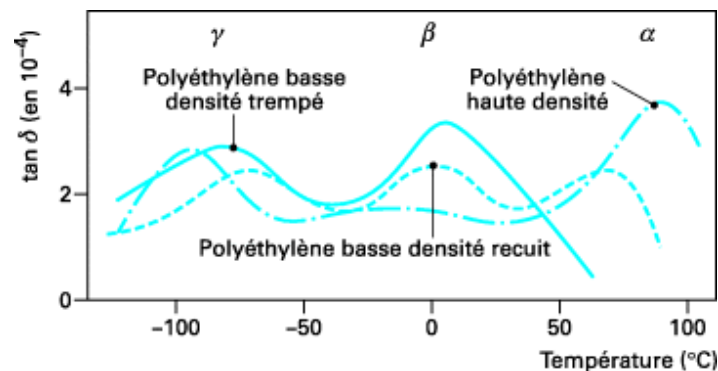


Figure II- 15 : Evolution du facteur de pertes diélectriques du polyéthylène (HDPE et LDPE) en fonction de la température à 10kHz. [Dub 1998]

Dans la suite de ce chapitre, nous recentrons l'analyse bibliographique aux mécanismes pouvant expliquer la dispersion aux basses fréquences.

II.1.4. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel

La conductivité mesurée aux basses fréquences tend vers la conductivité DC mesurée aux temps longs sous polarisation continue : elle est appelée la conductivité en régime quasi-statique.

Dans ce paragraphe, nous allons voir comment la conductivité DC se manifeste dans le domaine fréquentiel, à travers l'étude de la conductivité AC, avant de présenter dans un

second temps comment elle est préférentiellement observée sous la forme d'une « dispersion aux basses fréquences ».

II.1.4.1. Conductivité électrique en régime AC

Il est peu évident a priori de dire que le mécanisme de conduction par saut (*hopping*) puisse jouer un rôle dans les phénomènes de polarisation diélectrique. Ce mécanisme de conduction se produit quand il y a des défauts et des impuretés dans le matériau. Ces défauts constituent des puits de potentiel (pièges ou états localisés) où vont être localisées les charges. Sous certaines conditions ces charges pourront sauter de puits en puits (on parle de « hopping »). Le concept des porteurs de charge apportant une contribution à la polarisation diélectrique est peu familier à certains auteurs (avant 1961) qui considèrent que ces porteurs ne participent qu'à la conduction du courant continu. Cependant, Pollak *et al.* [Pol 1961] ont été les premiers à porter un intérêt à l'influence de la conduction par saut sur la conductivité à basse fréquence dans le cas du silicium. Ils ont montré que la conductivité AC obéissait à la loi de puissance empirique :

$$\sigma_{AC}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (\text{II.26})$$

où A est un paramètre dépendant de la température et $0,6 < n < 1$ est l'exposant de la loi de puissance.

Jonscher a mis en évidence que les porteurs de charges participaient bien au comportement diélectrique du matériau [Jon 1983], qui peuvent d'une part se déplacer sur un niveau localisé dans la bande libre où ils contribuent à un processus de conduction DC. D'autre part, ces charges localisées peuvent être aussi déplacées autour de leur position d'origine par le champ externe sans exciter les niveaux dans la bande libre. Il a souvent été montré que le comportement de nombreux matériaux suivait la relation (II.26) [Jon 1983], [Nea 1997], [Nea 2000a], [Nea 2000b]. La Figure II.16 présente l'évolution de la conductivité AC et DC dans des films de polyéthylène terephthalate en fonction de la fréquence et pour différentes températures.

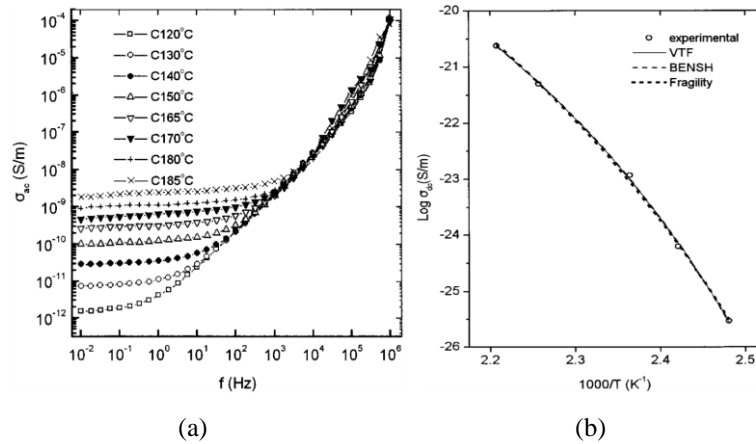


Figure II- 16 : Evolution (a) de la conductivité AC en fonction de la fréquence et pour différentes températures et (b) de la conductivité DC en fonction de la température dans des films de polyethylene terephthalate. [Nea 2000a]

Sur chacune de ces caractéristiques, deux régions se distinguent nettement. À haute fréquence, la conductivité AC évolue linéairement avec la fréquence en suivant une pente proche de l'unité ($0,8 < n \leq 1$). À basse fréquence, elle devient indépendante de la fréquence et on voit apparaître un *plateau horizontal* qui correspond à la *conductivité DC (ou quasi-statique)*. Par ailleurs, on remarque que lorsque la température augmente l'amplitude de la conductivité DC augmente également et s'étend vers les plus hautes fréquences. Ces deux observations impliquent deux notions. La première est que la conductivité DC dans les matériaux diélectriques, tout comme le temps de relaxation, est une grandeur activée thermiquement qui suit un comportement obéissant à la loi d'Arrhenius ou de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT). La seconde traduit le fait qu'à plus haute température les porteurs de charge peuvent se déplacer plus facilement dans la bande de conduction: le temps d'établissement d'un régime permanent devient donc plus court et, par conséquent, le phénomène de conduction s'observe à plus haute fréquence.

II.1.4.2. Dispersion aux basses fréquences

Le phénomène de la dispersion aux basses fréquences (*low frequency dispersion* : LFD) caractérise un transport très lent de porteurs de charge électrique à travers le volume du matériau diélectrique qui ne circulent pas jusque dans le circuit électrique extérieur mais qui viennent au contraire s'accumuler aux interfaces matériau-électrodes. Si ce phénomène est présent, on voit alors que les parties réelle et imaginaire de la permittivité (ou susceptibilité) diélectrique complexe augmentent linéairement aux basses fréquences avec la même pente lorsqu'il n'y a pas de pics de relaxation (cf FIG.II.17).

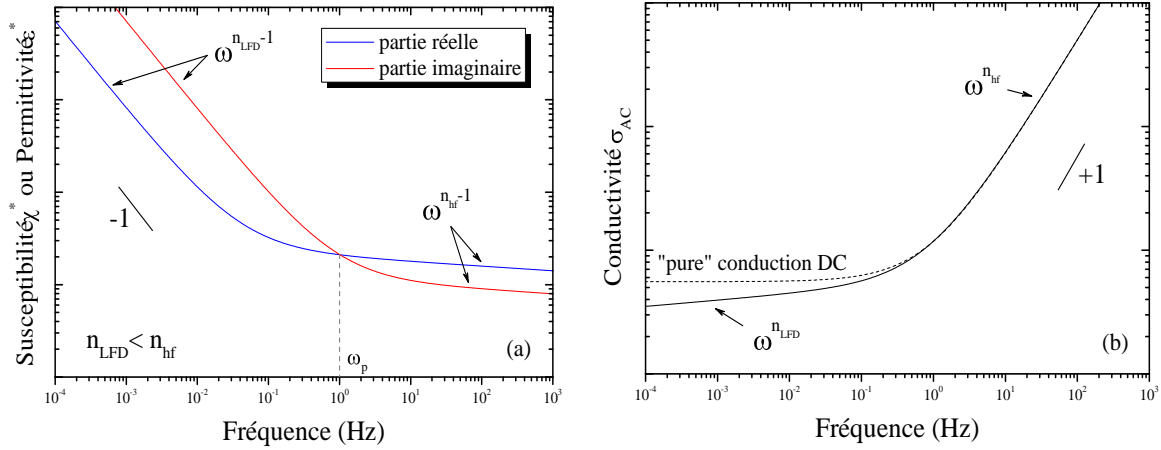


Figure II- 17 : Influence de la dispersion basse fréquence sur la réponse diélectrique (a) et sur la conductivité en régime AC (b) [Jon 1983].

Jonscher a développé une loi de puissance pour exprimer ce phénomène LFD à partir de son modèle de loi universelle [Jon 1984]:

$$\chi(\omega) \propto \chi'(\omega) \propto \omega^{n_{LFD}^{-1}}, \quad (II.27)$$

$$\chi(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{hf}^{-1}}, \quad (II.28)$$

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

Quand n_{hf} est proche de 0, ce phénomène est aussi appelé « la conduction quasi-continue » (QDC—quasi direct current) [Dis 1983]. Le terme de « pure » conduction σ_{DC} , indépendant de la fréquence dans la relation (II.26), se voit alors légèrement dispersé aux basses fréquences en suivant une pente $n_{LFD} > 0$ (cf. Figure II.17 (b)).

II.1.5. Relaxations interfaciales

II.1.5.1. Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars dans le volume

A l'aide de deux propriétés considérées comme indépendantes, la permittivité et la conductivité, Maxwell a établi une théorie de l'adsorption qui concerne les milieux diélectriques hétérogènes. Dans un diélectrique homogène, il a montré qu'aucune charge résiduelle ne devrait pouvoir apparaître. L'association de deux diélectriques homogènes, possédant des permittivités et des conductivités différentes, est à l'origine d'un phénomène d'adsorption.

La première approche du problème repose sur le modèle de Maxwell–Wagner. Il s'agit de deux matériaux solides, mais cela peut également être un matériau complexe constitué par un

solide et un liquide (le papier imprégné, par exemple). Maxwell a ramené la configuration usuelle de deux phases imbriquées (Figure II.18 (a)) l'une dans l'autre au modèle de deux couches planes superposées de permittivités respectives ϵ_1 et ϵ_2 et de conductivités respectives σ_1 et σ_2 .

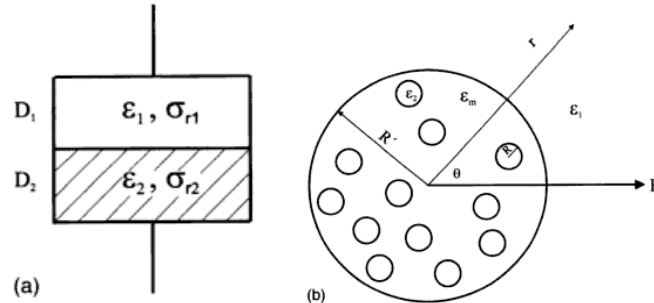


Figure II- 18 : Milieux diélectriques hétérogènes. ϵ_i et σ_i sont la permittivité et la conductivité diélectrique [Kre 2003].

Wagner a donné un traitement approximatif du cas pratique important où un diélectrique fortement isolant contient des inclusions sous forme d'impuretés conductrices. Il a considéré que l'impureté (ϵ_2 et σ_2) existe comme une distribution clairsemée de petites sphères (fraction volumique f) (figure II.18 (b)) dans la matrice diélectrique (ϵ_1 et pas de σ_1).

Sillars a développé ce phénomène plus profondément en démontrant l'importance de la forme des inclusions conductrices [Sil 1937]. Le pic de pertes est intensifié et se décale vers les plus basses fréquences.

Finalement, ce phénomène, provenant de l'accumulation de charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux, correspond à ce qu'on appelle la *polarisation interfaciale* et qu'on retrouve également sous le nom d'effet *Maxwell–Wagner–Sillars*. Ce type de polarisation se manifeste à basses fréquences localisées à des fréquences inférieures à celles où se manifeste la polarisation dipolaire. Un exemple illustrant l'effet de la *polarisation Maxwell–Wagner–Sillars* FIG.II.19 représente la partie réelle de la permittivité complexe pour un polymère cristallin à l'état liquide en fonction de la fréquence. La figure insérée dans la FIG.II.19 représente la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour les mêmes températures que ϵ' .

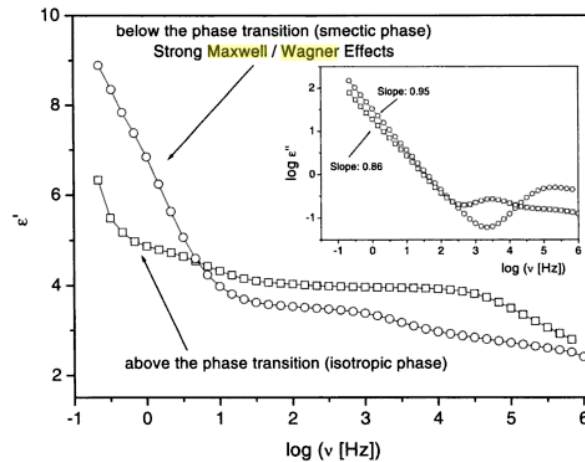


Figure II- 19 : La partie réelle de la permittivité complexe pour un polymère cristallin à l'état liquide en fonction de la fréquence. La figure insérée représente la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour les mêmes températures que ϵ' [Kre 2003].

II.1.5.2. Polarisation aux électrodes ou relaxation AC de la charge d'espace

Le phénomène de polarisation aux électrodes est, dans le domaine fréquentiel en à faible champ, la signature électrique du phénomène du courant limité par charge d'espace dans le domaine temporel à fort champ. Il est courant que ce phénomène soit aussi appelé relaxation AC de la charge d'espace. Le phénomène de polarisation aux électrodes 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. La **Figure II.20** représente de manière schématique les charges d'espace accumulées qui forment le dipôle macroscopique dans le volume du matériau diélectrique. Se fondant sur des travaux antérieurs tels que ceux de Chang *et al.* [Cha 1952a], [Cha 1952b], MacDonald est le premier à avoir développé un modèle analytique qui décrit en régime AC le comportement de la polarisation aux électrodes. [Mac1953] Repris plus tard par Coelho [Coe 1983], [Coe 1993], ce dernier établit le concept du dipôle macroscopique.

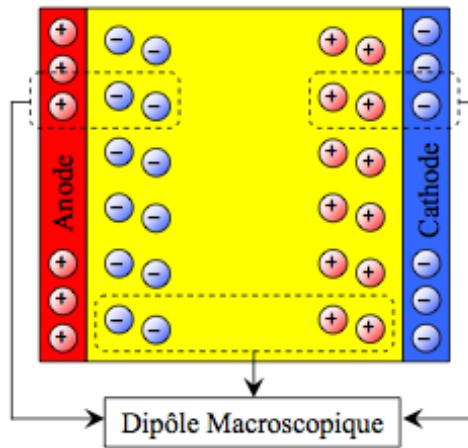


Figure II- 20 : Représentation schématique du dipôle macroscopique dans le matériau diélectrique ^[Dia 2007] lié à l'accumulation de charge aux interfaces matériaux/électrode et à l'origine de la "polarisation aux électrodes".

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.21** 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 de l'augmentation linéaire des pertes ainsi que la diminution de la conductivité AC aux basses fréquences en dessous du plateau "DC" qui sont les caractéristiques de la polarisation aux électrodes.

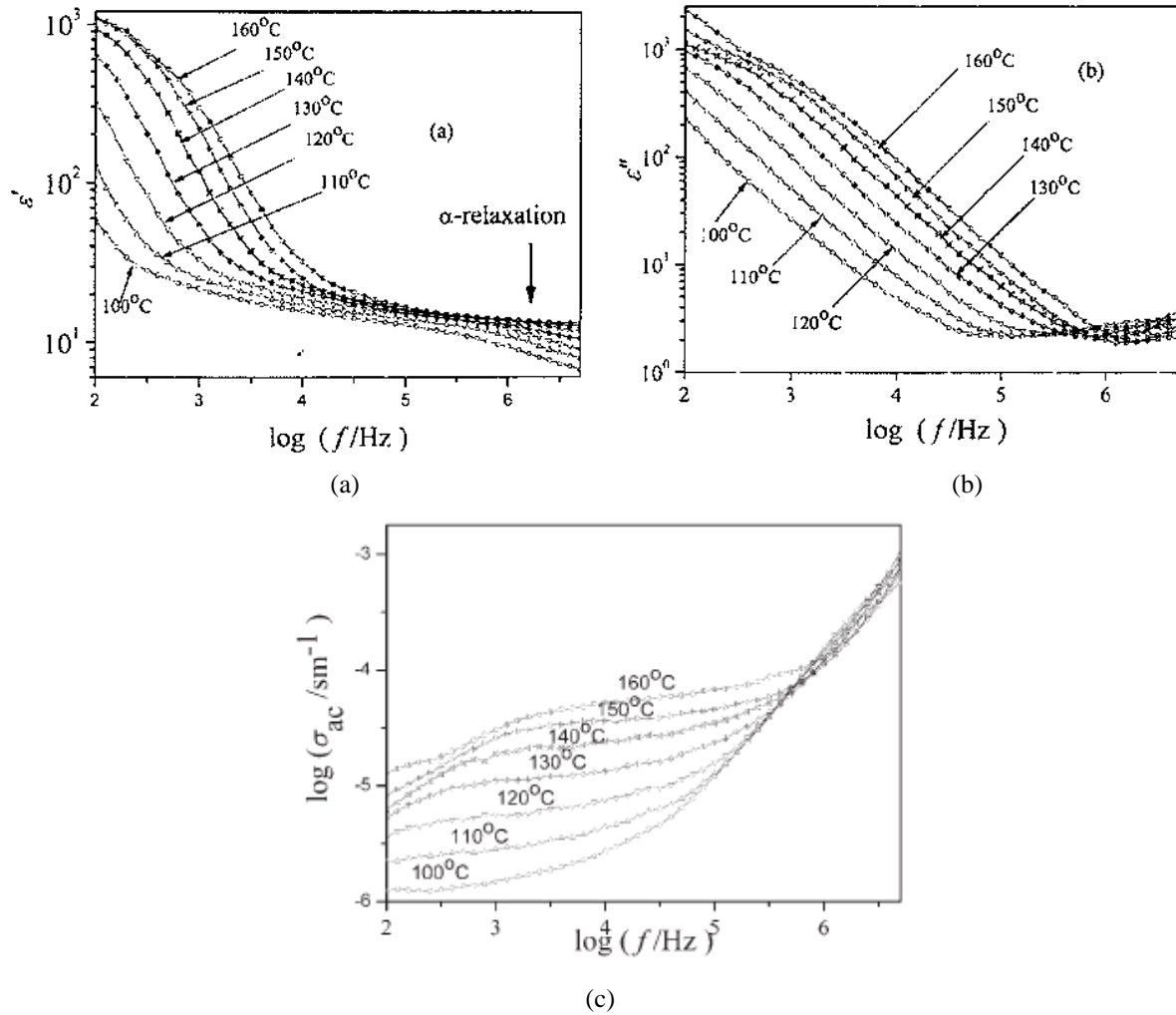


Figure II- 21 : Conséquences de la polarisation aux électrodes sur la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique complexe et sur la conductivité AC (c) dans le nylon 1010 en fonction de la fréquence et pour différentes températures. [Lu 2006a], [Lu 2006b]

L'effet de la polarisation aux électrodes a été observé expérimentalement dans différents matériaux par plusieurs auteurs tels que Lu *et al.* [Lu 2006a], [Lu 2006b] dans le nylon, Neagu *et al.* [Nea 1997], [Nea 2000b] et Miyairi [Miy 1986] dans le PET, Adamec *et al.* [Ada 1974], [Ada 1978], [Ada 1989] dans les résines époxy, Klein *et al.* [Kle 2006] dans des électrolytes de poly(éthylène oxyde) (PEO) et Diaham *et al.* dans le polyimide BPDA/PPD [Dia. 2007].

II.2. Mécanismes de claquage

On appelle *claquage* la perte subite de la propriété isolante d'un diélectrique soumis à un champ électrique intense. La *rigidité diélectrique* est la valeur maximum du champ auquel peut être soumis un diélectrique, sans apparition d'un claquage (dès qu'un chemin conducteur

est établi entre les électrodes, il y a passage d'un fort courant amenant le court-circuit et la destruction du matériau).

On distingue généralement le *claquage électronique*, le *claquage thermique* et le *claquage électromécanique* tout en notant que la distinction n'est pas forcément évidente car un claquage électronique conduit toujours à une destruction locale du matériau par fusion thermique et inversement un claquage thermique est principalement la conséquence d'un phénomène d'injection et/ou de conduction de nature électronique. Le claquage électromécanique (rencontré notamment dans les polymères thermoplastiques, lorsque l'on se rapproche de la température où leur module d'Young baisse significativement) prend en compte quant à lui l'effort électrostatique (qui comprime l'isolant solide placé entre les deux électrodes). Le claquage survient alors lorsque cet effort de compression dépasse la résistance mécanique du matériau qui dépend de son module d'Young.

II.2.1. Claquage thermique

Les pertes diélectriques de polarisation et de conduction provoquent un dégagement de chaleur dans les isolants. Tant que la quantité de chaleur ainsi produite est supérieure à celle que peut évacuer l'isolant, la température augmente. Avec elle, la conductivité augmente entraînant un accroissement de la chaleur produite par effet Joule ^[Ied 1980]. Si l'amélioration des conditions de refroidissement, résultant de l'élévation de température de l'isolant par rapport au milieu ambiant, ne vient pas arrêter l'augmentation de la température, ou si la température à laquelle se produirait cet arrêt est trop élevée, un claquage se produit que l'on appelle *claquage thermique* ^[Coe 1993].

Ce type de claquage ne se produit jamais d'une manière homogène. En effet, la moindre augmentation locale de la température conduit à l'augmentation de la conductivité correspondante. Par la suite, une telle augmentation locale de la température provoque la création et la propagation d'un canal chaud conduisant à un claquage thermique ponctuel.

Bien que d'autres phénomènes puissent intervenir (ionisation par collision, injection d'électrons par la cathode, ...), l'ionisation thermique reste la cause essentielle de la présence de charges libres ^[Ned 2003]. L'existence d'un gradient de température et d'un champ électrique dans l'épaisseur d'un isolant provoque aussi une polarisation par charge d'espace ^{[Coh 1981] [Coh 1978]}.

On distingue deux cas ^[Lau 1984] :

- la température augmente consécutivement à un échauffement par conduction

électrique et cet effet s'accroît avec la tension : c'est la *rupture thermique en régime permanent*.

- la rupture apparaît par suite d'une instabilité thermique consécutive à un échauffement par conduction (qui peut être faible) non compensé par la diffusion thermique : c'est la *rupture thermique en régime impulsionnel*. Le claquage intervient si rapidement que le processus de conduction joue un rôle négligeable. Si des polymères sont utilisés à haute température, leurs pertes diélectriques peuvent augmenter fortement et induire des claquages thermiques.

Le fait que la rigidité diélectrique décroisse quand la température augmente favorise l'apparition du claquage thermique. Parfois, celui-ci est précédé de la décomposition chimique ou de la fusion de l'isolant. Le claquage thermique des isolants solides a été aussi étudié d'une manière détaillée par d'autres chercheurs [Nel 1983] [OD'w 1981].

II.2.2. Claquage d'origine électronique

Plusieurs théories ont été proposées. On distingue le claquage intrinsèque, le claquage par avalanche et celui associé au volume libre.

II.2.2.1. Claquage intrinsèque

Lorsque le champ électrique est appliqué à un matériau de telle manière que sa température reste pratiquement inchangée en maintenant ce champ pendant une courte durée et en utilisant des électrodes permettant l'évacuation de la chaleur, on peut assister à un claquage brutal qui n'est pas précédé par une augmentation progressive de la température, c'est ce qu'on appelle le claquage intrinsèque [Ned 2003]. La théorie la plus connue est celle de Fröhlich et Von Hippel [Frö 1949]. Ils ont pensé que l'énergie du champ électrique est transmise au matériau par des électrons mobiles qui mettent en vibration les ions du réseau ; dès que l'énergie moyenne acquise par les électrons est supérieure à celle dissipée dans le réseau, le claquage peut se produire [Fou 1986]. Selon O'Dwyer [OD'w 1973], le déclenchement d'un claquage intrinsèque dans un diélectrique soumis à un champ électrique E initialement uniforme passe par les étapes suivantes :

- pour $E > E_c$ (champ critique), un taux significatif de collisions ionisantes apparaît dans le diélectrique.

- ces collisions produisent des électrons relativement mobiles et des trous de moindre mobilité. Dans leur déplacement vers la cathode, les trous créent une charge d'espace qui déforme le champ, le renforçant au niveau de la cathode et le diminuant près de l'anode.
- le taux de collisions ionisantes s'accroît donc près de la cathode dont le courant d'émission électronique est augmenté par le renforcement local du champ.
- les conditions pour une évolution divergente du processus étant ainsi réunies, le diélectrique est détruit rapidement par une émission massive d'électrons provenant de la cathode elle-même (émission de champ) et du diélectrique qui l'entoure immédiatement.

II.2.2.2. Claquage associé au volume libre

Les électrons peuvent acquérir suffisamment d'énergie avec le champ électrique en traversant le volume libre pour causer la rupture diélectrique. La théorie s'applique aux polymères purement amorphes et permet de calculer la plus grande distance parcourue par les électrons qui ont provoqué le claquage. La structure chimique (poids moléculaire, réticulation, additifs) et physique (cristallinité, microvides, contraintes mécaniques) influe directement sur le claquage ^[Jed 1980]. En ajoutant un plastifiant au polystyrène, il a été montré qu'il existe une bonne corrélation entre la distance moyenne entre les chaînes de polymères et la rigidité diélectrique ^[Fou 1986]. Au point de transition vitreuse, il se produit un réarrangement de la structure du polymère qui, en modifiant son volume libre, provoque une réduction de la rigidité diélectrique à température croissante. L'addition de copolymères contenant des pièges à électrons permet d'augmenter la rigidité diélectrique du polyéthylène ^[Diss 1992]. Dans une certaine mesure, les impuretés chimiques peu ionisables et les défauts physiques jouent un rôle analogue de limitation du libre parcours électronique ^[Coh 1993].

II.2.2.3. Claquage par avalanche

La condition nécessaire mais non suffisante pour que ce type de claquage se produise est la présence dans la matière isolante d'électrons de conduction pouvant être accélérés pour atteindre l'énergie d'ionisation des atomes (soit 5 à 10 eV). Coelho et Aladenize donnent une explication du processus ^[Coe 1993]: lors de la collision ionisante avec un atome du matériau, l'électron incident peut céder à l'atome assez d'énergie pour l'ioniser sans être piégé. L'atome

se charge positivement en libérant un électron, de sorte qu'on a alors deux électrons libres qui peuvent acquérir avec le champ assez d'énergie pour provoquer chacun une nouvelle collision ionisante donc deux électrons et ainsi de suite (cf. FIG.II.15).

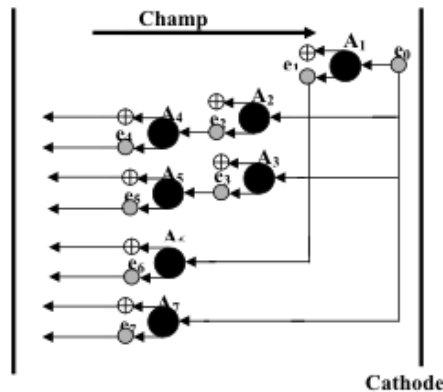


Figure 0-1: Schéma descriptif de l'avalanche.

Pour produire une avalanche, il faut qu'un nombre suffisant d'électrons soit produit. Chaque ionisation produit 2 électrons, une avalanche de m générations donne 2^m électrons. Fournié a montré [Fou 1986] que la destruction du matériau par avalanche électronique nécessite 40 générations soit 2^{40} électrons ($\approx 10^{12}$).

II.2.3. Claquage électromécanique

Garton et Stark [Sta 1955] explique le mécanisme de claquage électromécanique qui est dû à l'effort électrostatique qui tend à rapprocher deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Cet effort comprime l'isolant solide placé entre les deux électrodes et provoque une diminution de son épaisseur. Le claquage survient lorsque cet effort de compression dépasse la résistance mécanique du matériau qui dépend de son module d'Young. On rencontre ce type de claquage principalement dans les polymères thermoplastiques, notamment lorsque l'on se rapproche de la température où leur module d'Young baisse significativement. Stark et Garton [Sta 1955] ont introduit l'hypothèse d'un claquage électromécanique dans le polyéthylène, au dessus de 50°C . Ils ont montré que pour des films minces de $50\text{ }\mu\text{m}$, le claquage se prod

$$26\text{ kg/cm}^2.$$

- -dire que pour des échantillons d'un même diélectrique, placés dans des conditions expérimentales identiques, on n'obtient pas un champ de rupture unique, mais une distribution de valeurs.

II.3. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art des mécanismes de relaxation et de claquage qui apparaissent dans les isolants solides, qui servira de base théorique à l'étude des phénomènes physiques impliqués dans la réponse électrique des matériaux retenus que nous allons caractériser pour les applications haute tension et haute température.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous allons décrire la mise en œuvre et les différentes structures tests des matériaux étudiés dans ce travail et les différentes techniques expérimentales employées pour la caractérisation des propriétés de ces matériaux. Ces aspects constituent le chapitre suivant.

Chapitre III.
Matériaux et Dispositifs Expérimentaux

CHAPITRE III. Matériaux et Dispositifs Expérimentaux

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour la caractérisation des propriétés thermiques, physico-chimiques et électriques des matériaux retenus pour remplir la fonction d'encapsulation des composants et modules de puissance.

Dans un premier temps, nous présenterons la procédure de mise en œuvre des matériaux étudiés sous la forme de films, avant de décrire les structures de test utilisées pour la caractérisation de leurs propriétés électriques, thermiques et structurales.

Nous finirons avec la description des différents bancs de mesures expérimentales, et techniques de caractérisation.

III.1. Mise en œuvre des matériaux et réalisation des structures de test

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électriques, thermiques et structurales des matériaux retenus à l'issue de l'étude bibliographique: le parylène fluoré (PA-F) commercialisé sous le nom de PAHT par SCS (Speciality Coating Systems) et des deux élastomères silicones chargés commercialement appelés Qsil 556 et Qsil 550SB et produits par ACC silicone. A la différence du Qsil 556, le Qsil 550SB contient un primaire d'adhésion. Le parylène fluoré est sous forme de couches minces déposées sur un substrat, les élastomères silicones sont sous forme de films épais autosupportés.

III.1.1. Elaboration des échantillons structures test

III.1.1.1. Cas du parylene fluoré PA-F

Les films de PA-F ont été obtenus par dépôt en phase vapeur (VDP Vapor Deposition Polymerization) à 25 °C par la technique de Gorham ^[Gor 1966], chez le fabricant. La méthode a été décrite au **chapitre I § I.3.3.2.1.**

Les films approvisionnés pour les tests ont été déposés sur des substrats en d'acier inoxydable (11 cm^2) ou en silicium (plaquette de diamètre 2"), avec des épaisseurs de $0,5 \mu\text{m}$, $1,4 \mu\text{m}$, $4,8 \mu\text{m}$, $9,8 \mu\text{m}$, $21,5 \mu\text{m}$ et $49,4 \mu\text{m}$.

Les mesures électriques ont été effectuées à l'aide des structures capacitives Au/PA-F/acier inoxydable, de type métal-isolant-métal (MIM). Pour achever la fabrication des structures MIM, une métallisation est déposée, par évaporation d'or sous vide, sur toute la surface des films de PA-F. Une étape de gravure humide à travers un masque photolithographié permet alors de définir la géométrie des électrodes supérieures circulaires de diamètres 5 mm pour les mesures de spectroscopie diélectrique et 0,3 mm pour les mesures de rigidité diélectrique. La Figure III.1 représente le schéma de principe et des photographies des structures capacitives MIM utilisées pour les tests électriques de PA-F.

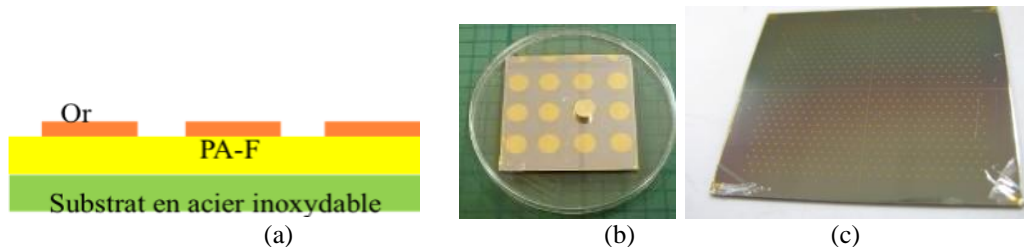


Figure III- 1: Schéma de principe (a) et photographies de structures MIM utilisées pour les tests de spectroscopie diélectrique (b) et de rupture diélectrique (c).

Les mesures d'épaisseur de la couche déposée ont été faites à l'aide d'un profilomètre KLA Tencor.

III.1.1.2. Les élastomères silicones chargés

La mise en œuvre des échantillons d'élastomères silicones chargés de type RTV a été réalisée à ALSTOM à Tarbes afin de bénéficier du savoir-faire et des moyens pré-existants. Le procédé d'élaboration utilisé dans le cas des films faisant l'objet de ce manuscrit s'est déroulé comme suit : le composant de base A et le catalyseur B (en proportion 1:1) sont mélangés à l'agitateur magnétique pendant 2 min à 200 tours/min, puis le mélange est coulé, à l'aide d'une seringue, dans des moules de différentes profondeurs pour avoir des échantillons de différentes épaisseurs. Puis la surface est raclée pour étaler la matière. Ensuite, l'ensemble est mis sous vide à 30 mbar pour permettre de bien dégazer la matière et ainsi éviter la formation de bulles. Toute la phase de mélange, de moulage et de dégazage est réalisée à température ambiante. Finalement, les échantillons sont placés dans une étuve à $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 15 minutes pour compléter la réticulation. Les paramètres de recuit optimaux ont été

optimisés après une étude de rhéologie. On a ainsi obtenu des plaques de différentes épaisseurs comprises entre 0,3 et 1 mm. Par ailleurs, des films non chargés (obtenus selon le même procédé, après décantation du composant de base A) afin d'étudier l'impact de la charge sur certaines caractéristiques, ont été fabriqués.

Pour les caractérisations par spectroscopie diélectrique, des électrodes en or déposées par pulvérisation (d'épaisseur 50 nm), de grande section (le diamètre de l'électrode en face supérieure est de 20 mm, et la face inférieure est totalement métallisée), ont été réalisées. La **Figure III.2** représente un exemple de structure capacitive MIM réalisée sur film élastomère silicone.

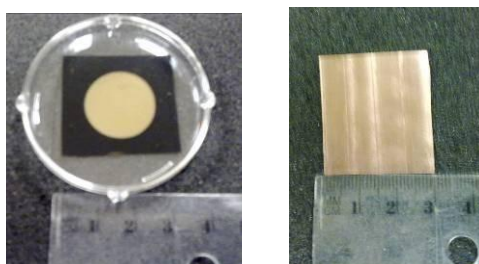


Figure III- 2: Vues de dessus d'un film d'élastomère silicone montrant l'électrode en or de diamètre 20 mm déposée en face supérieure et la métallisation complète en face inférieure.

Pour les analyses physico-chimiques des échantillons non métallisés ont été utilisés.

III.2. Techniques de mesures expérimentales

Nous présentons très brièvement ici les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour la caractérisation des propriétés thermiques, électriques et physico-chimiques des matériaux retenus.

III.2.1. Caractérisation physico-chimique: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les atomes formant les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques de type covalentes. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, subir une torsion axiale ou bien vibrer latéralement. Une molécule peut ainsi être considérée comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques dont chacun représente un type de mouvement. Ces oscillateurs peuvent être mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transformed Infrared, FT-IR) est une technique qui permet

de détecter tous ces types de vibrations induits par l'absorption d'un rayonnement infrarouge incident. L'identification de la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau est ainsi déduite de la mesure des longueurs d'onde caractéristiques auxquelles le matériau absorbe et des intensités de l'absorption. La **FIG. III.3** décrit le schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

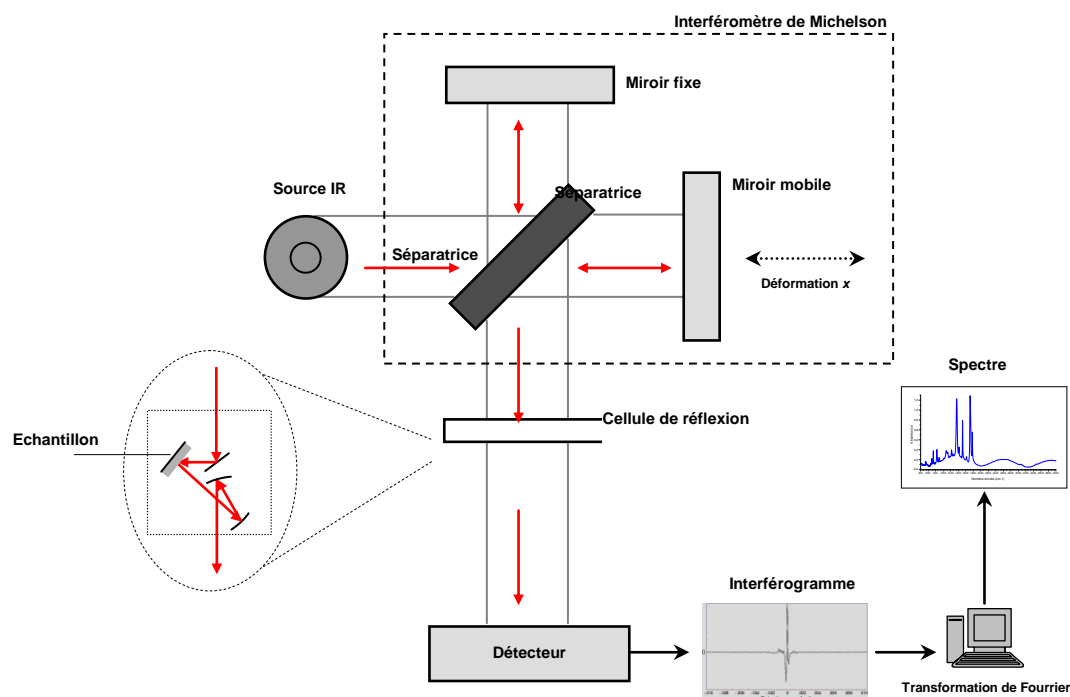


Figure III- 3: Schéma de principe d'un spectromètre FTIR. [Dal 2000], [Mar 2003]

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la lentille séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi depuis les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît sous la forme d'un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Ce dernier est finalement converti en un spectre infrarouge grâce à une transformée de Fourier.

Dans notre étude, la caractérisation a été effectuée à l'aide d'un spectromètre FTIR Bruker modèle Vertex 70, en mode réflexion totale atténuée appelée ATR (attenuated total reflectance), avec un cristal en diamant (cf. FIG III.4).

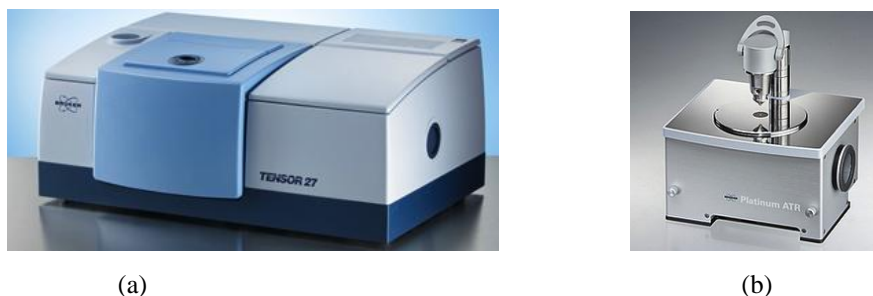


Figure III- 4: Spectromètre FTIR utilisé Bruker modèle Vertex 70 (a) et sa cellule de mesure en ATR (b).

Cette technique en réflexion est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants, et pour les films minces ou les études de surface, car la profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm (fonction de la longueur d'onde et de la nature du matériau sondé). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal. L'enregistrement a été effectué dans la région spectrale située entre 430 et 5000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} en moyennant 20 mesures.

Les spectres obtenus par réflexion ont été enregistrés et traités avec le logiciel du spectromètre (OPUS).

III.2.2. Analyses thermiques

III.2.2.1. Analyse enthalpique différentielle par calorimétrie différentielle à balayage

La mesure par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique largement employée pour étudier les transitions de phase des matériaux. Les mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique.

La DSC permet ainsi de contrôler et d'analyser pendant le réchauffement ou le refroidissement d'un matériau :

- la température de transition vitreuse T_g ,
- les températures de cristallisation T_c , de fusion T_f ,
- les enthalpies de fusion, de cristallisation et de réaction,

- le temps et le pourcentage de cristallisation...

En effet, pour les matériaux polymères on peut distinguer les états fondamentaux suivants: [Ehr 2000]

- état vitreux: les matériaux polymères sont désordonnés (dit amorphes, (cf FIG.III.5)), durs et fragiles (comportement analogue à celui des verres),
- état caoutchoutique: caractéristique des polymères amorphes qui présentent d'intéressantes propriétés d'élasticité (comportement analogue au caoutchouc) (cf. FIG.III.5),
- état semi-cristallin: sous certaines conditions de température les propriétés mécaniques sont améliorées par la présence de zones cristallines (cf. FIG.III.5),
- état fondu: cet état correspond à la fusion des zones cristallines donc au retour à l'état désordonné des chaînes macromoléculaires (cf. FIG.III.5).

Entre ces différents états, il existe des zones de transition qui s'étendent sur un certain domaine de températures.

Lorsque l'on refroidit un polymère depuis l'état fondu, la thermodynamique indique que le matériau peut cristalliser à une température de cristallisation T_c : on obtient alors un polymère semi-cristallin.

Si la vitesse de refroidissement est trop rapide pour permettre la cristallisation, le matériau conserve son état désordonné jusqu'à une température de transition vitreuse T_g où la mobilité moléculaire n'est plus suffisante pour permettre la formation de zones cristallines: à cette température T_g le matériau passe dans un état hors d'équilibre, l'état vitreux (cf. FIG. III.5). A partir de l'état vitreux, lors du réchauffement une cristallisation de nature différente peut avoir lieu à une température $T_{cc} < T_c$. Il s'agit de la cristallisation froide (cold crystallization).

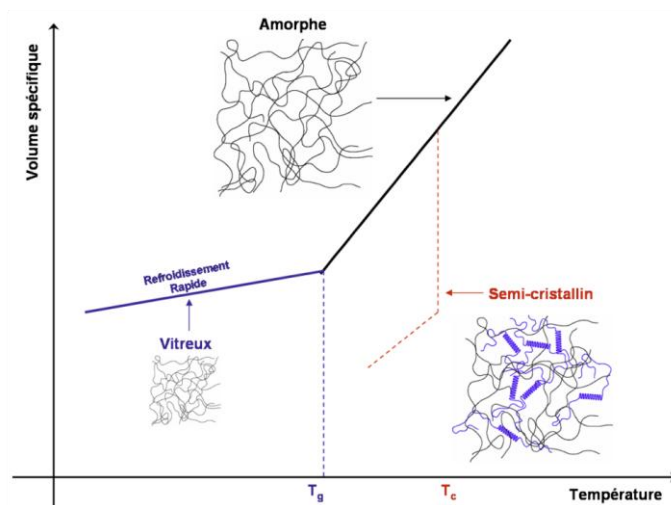


Figure III- 5: Evolution du volume spécifique des matériaux amorphes ou cristallins en fonction de la température.

On définit par convention la température de transition vitreuse T_g comme la température à laquelle le polymère, après refroidissement, retrouve son équilibre thermodynamique au bout de 1000 secondes [Mar 1986] [Zou 2002]. La cristallisation d'un polymère correspond à la formation de zones ordonnées des chaînes polymères. Enfin la fusion correspond au retour à l'état désordonné (pelotes statistiques) des chaînes moléculaires. Dans ce cas un apport d'énergie est nécessaire pour faire fondre les zones cristallines (alors que pendant la cristallisation une chaleur est dissipée).

Les dispositifs de mesure de DSC sont réalisés sur la base de deux enceintes identiques, régulées en température, contenant l'échantillon à analyser et son témoin.

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 leur température égale (on mesure alors le gradient de température entre les deux enceintes qui est converti en gradient de puissance électrique en utilisant les équations de la chaleur).

La caractérisation par DSC a été effectuée au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse, avec un système de calorimétrie différentielle NETZSCH DSC 204, sous azote, avec une vitesse de réchauffement et de refroidissement contrôlée (entre 1 et 40 °C/min).

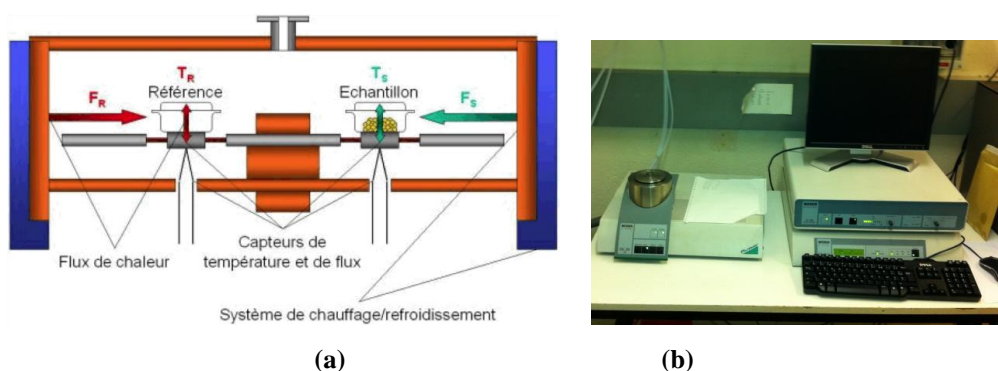


Figure III- 6: (a) Schéma de principe du montage différentiel pour la mesure de DSC et (b) appareil de mesure NETZSCH DSC 204 utilisé.

III.2.2.2. Analyse thermo-gravimétrique

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) a permis de vérifier la stabilité thermique des matériaux retenus.

L'analyse thermo-gravimétrique est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à une température croissante (ATG dynamique) ou en fonction du temps sous température constante (ATG isotherme). Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois paramètres mis en jeu: masse, température et

variation de température. Les résultats issus d'une ATG permettent de mettre en évidence par exemple l'adsorption/désorption d'humidité ou encore une estimation de la cinétique d'oxydation à haute température de matériaux tels que les polymères ou encore leur stabilité thermique.

Dans le cadre de notre étude, les caractérisations par ATG ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse avec un analyseur PerkinElmer Instruments Diamond muni d'une thermobalance de 10 μg de résolution. La **Figure III.7** présente le schéma de principe d'un analyseur thermogravimétrique ainsi que l'appareil utilisé pour les mesures.

Cet appareil est couplé à un spectromètre de masse permettant d'identifier les gaz perdus (tels que les composés organiques) à partir de la masse molaire des molécules ou fragments de molécules dégazés. Après ionisation par bombardement électronique, les ions moléculaires ou fragments de molécules sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ensemble de ces ions constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.

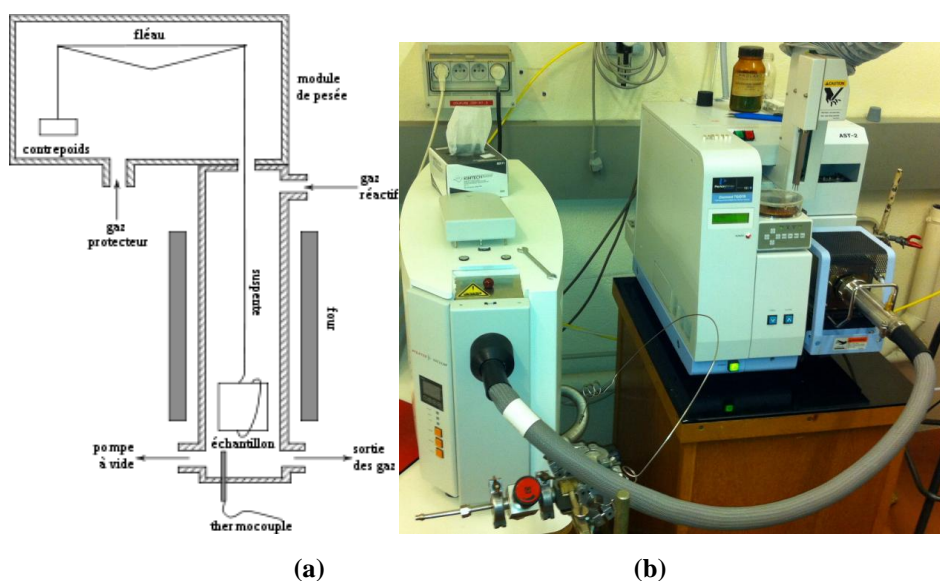


Figure III- 7: Schéma de principe de l'ATG (a) et appareil de mesure PerkinElmer Instruments Diamond utilisé couplé à un spectromètre de masse (b).

Les ATG dynamiques ont été réalisées pour des températures comprises entre 20 et 1000 $^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de température de 1 et 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les ATG isothermes ont été réalisées pour des températures comprises entre 250 $^{\circ}\text{C}$ et 300 $^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons d'élastomères silicones et entre 350 $^{\circ}\text{C}$ et 400 $^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons de PA-F (vitesse de montée à l'isotherme 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et sur des intervalles de temps allant jusqu'à 5000 minutes. Toutes les

mesures ont été réalisées à la fois sous N₂ et sous air. Les résultats ont été obtenus sur des échantillons de 5 à 20 mg placés dans des capsules en aluminium servant de référence. Donc résolution en pourcentage reste entre 0,2 % et 0,05 % (respectivement).

III.2.3. Caractérisation structurale : la diffraction de rayons X

La structure cristalline à 25 °C a été étudiée par l'analyse de la diffraction de rayons X bombardés sur l'échantillon en incidence rasante, permettent d'explorer la morphologie semi-cristalline à différents niveaux d'organisation hiérarchique en étudiant la structure du matériau sur différentes échelles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à l'Angström. La méthode consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffusés par le matériau selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Lorsque le matériau présente une structure atomique ordonnée l'intensité détectée présente des *maxima* dans certaines directions: on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme». Du diffractogramme obtenu on peut extraire les paramètres microstructuraux, qui sont :

- la taille des cristallites « D », calculée selon la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

où λ est la longueur d'onde du rayon X incident, B est la largeur à mi-hauteur du pic (rad) et θ l'angle du pic (°).

- la distance interréticulaire « d » (i.e. la plus courte distance entre deux plans cristallographiques définis par leurs indices de Miller $\{hkl\}$), donnée par la relation de Bragg :

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

où λ est la longueur d'onde du rayon X incident, k est un nombre entier (ordre de diffraction) et θ l'angle du pic (°).

Dans notre étude les caractérisations par DRX en incidence rasante ont été réalisées au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) de Toulouse avec un diffractomètre Bruker D5000 (cf. FIG. III.8), avec un rayonnement CuK α ($\lambda=1,5418$ Å) d'angle d'incidence variant de 10 à 80° en 2θ (pas de 0,02° et 10 s/pas).

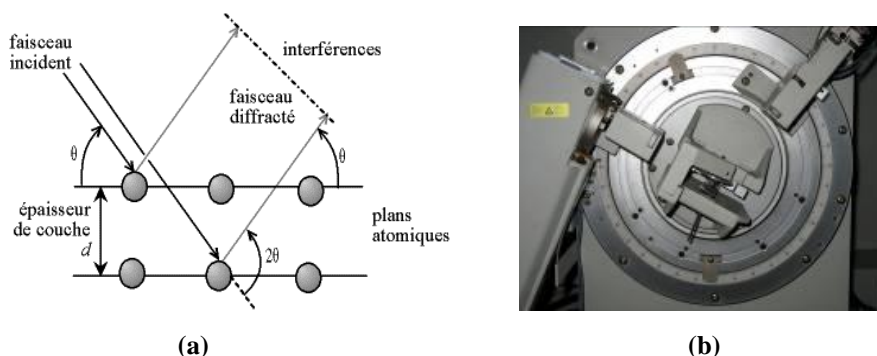


Figure III- 8: (a) Schéma de principe de la DRX et (b) appareil de mesure utilisé : le Diffractomètre Bruker D5000.

III.2.4. Caractérisation optique

Pour identifier les changements structuraux accompagnant les processus de cristallisation et apporter des informations importantes sur la structure cristalline au niveau sphérolitique, un microscope optique en lumière polarisée (POM) a été utilisé. Le microscope en lumière polarisée est un microscope optique dont le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée (par le polariseur). Pour assurer la polarisation de la lumière, un polariseur est placé après la source de lumière, avant l'échantillon. Le deuxième polariseur, appelé l'analyseur, est placé perpendiculairement au premier et ne peut donc pas laisser passer la lumière premièrement polarisée. Par contre, un échantillon (une lame) placé entre polariseur et analyseur perturbe le faisceau lumineux qui va adopter de nouvelles vibrations dont certaines vont pouvoir traverser l'analyseur. L'angle de déviation de la lumière polarisée par les cristaux du matériau dépend de la structure cristalline spécifique à chaque échantillon. En faisant varier la position des polariseurs, on passe de phases d'extinction à des phases éclairées. Il peut y avoir plusieurs extinctions en réalisant une rotation de 360° . Une résolution beaucoup plus élevée que celle des microscopes optiques classiques peut être obtenue.

Les caractérisations ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes de Toulouse (LAAS) à l'aide d'un microscope optique en lumière polarisée Olympus LEXT OLS3000 (cf. FIG. III.9).

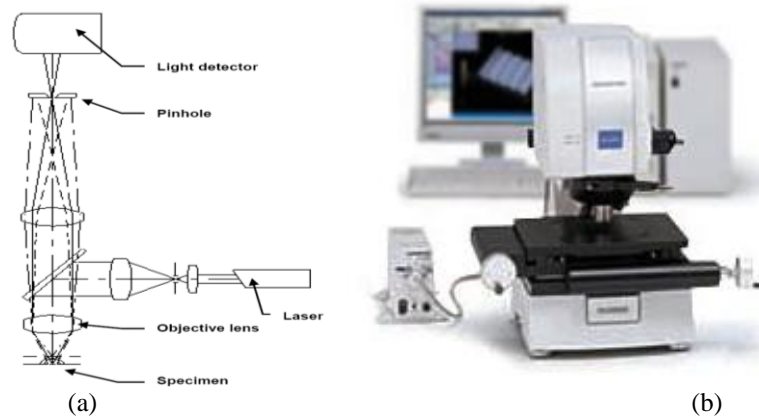


Figure III- 9: Schéma de principe de la microscopie optique polarisée en réflexion (a) et le microscope Olympus LEXT OLS3000 utilisé (b)

III.2.5. Mesures électriques

III.2.5.1. Spectroscopie diélectrique

Pour étudier les propriétés diélectriques d'un matériau, telles que la permittivité relative, le facteur de pertes, ou la conductivité électrique, on mesure l'impédance complexe ε^* d'un condensateur dont l'espace entre les électrodes est le matériau à analyser.

A- Principe de mesure

Le principe de la spectroscopie diélectrique [Wil 1998], [Men 1997] repose sur l'application d'une tension sinusoïdale aux bornes de l'échantillon et sur la mesure des amplitudes et du déphasage de la tension et de la réponse en courant du matériau.

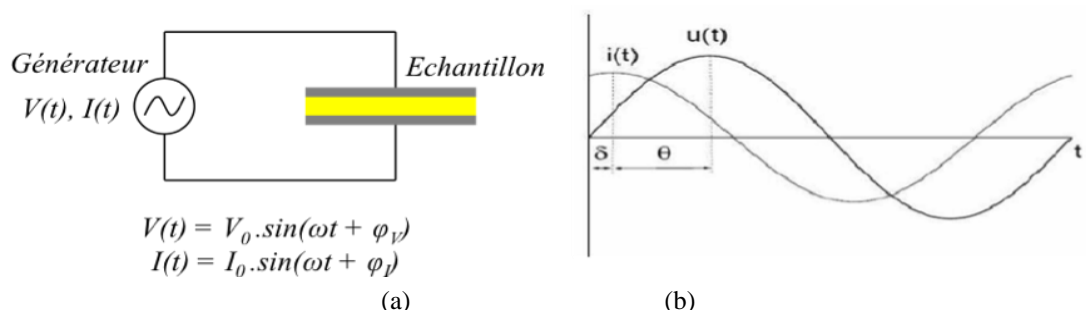


Figure III- 10: Principe de mesure en spectroscopie diélectrique (a) et formes d'onde des signaux (b).

Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance $|Z|$; le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z^* .

On a alors l'expression suivante :

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \left\{ \cos[\theta(\omega)] + i \sin[\theta(\omega)] \right\} \quad (\text{III.3})$$

La permittivité diélectrique complexe et le facteur de pertes diélectriques sont donnés par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (\text{III.4})$$

$$\tan[\delta(\omega)] = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (\text{III.5})$$

où $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$ est la capacité géométrique sans diélectrique (vide ou air) et $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$ définit l'angle de pertes diélectriques.

B- Circuits équivalents

Le comportement diélectrique d'un isolant peut se représenter à partir d'un schéma électrique équivalent plus ou moins détaillé constitué de composants passifs R, L et C (cf FIG. III.11). Par exemple, le schéma le plus simple correspondant à la relaxation de Debye simple est constitué d'une capacité et d'une résistance en série ou en parallèle (cf FIG. III.11 (a) et (b)). L'expression de l'admittance complexe $Y^*(\omega)$ représentant ce schéma équivalent s'écrit alors:

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + i\omega C_p(\omega) = \frac{1}{R_s(\omega) + \frac{1}{i\omega C_s(\omega)}} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

C_s et R_s : capacité et résistance série,

C_p et R_p : capacité et résistance parallèle.

Le schéma peut être complété (cf FIG. III.11 (c), (d) et (e)) en rajoutant une capacité C_∞ , représentative d'autres processus physiques dépendant de la fréquence [Dan 1967], [Jon 1983].

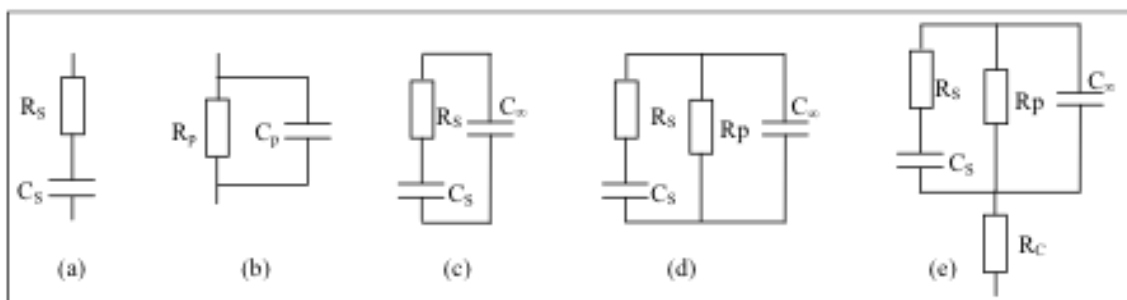


Figure III- 11: Schémas électriques équivalents du comportement diélectrique d'un isolant.

Dans la suite, nous avons travaillé avec le modèle électrique équivalent R_p - C_p en parallèle. Les valeurs respectives des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe et du facteur de pertes diélectriques ont ainsi été calculées pour chaque fréquence grâce aux expressions :

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 S} \quad (\text{III.7})$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{R_p \epsilon_0 S \omega} \quad (\text{III.8})$$

$$\tan \delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad (\text{III.9})$$

C- Dispositif utilisé

Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol Alpha-A (sous azote) (cf. FIG III.12), qui permet la caractérisation des échantillons sur la gamme de températures allant de -150 à 400 °C, sous tension sinusoïdale de valeur efficace 1 et 3 V pour le PA-F et les élastomères silicones respectivement, dans une gamme de fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^6 Hz. La régulation en température et la résolution du facteur de pertes diélectriques sont données respectivement autour de $\pm 0,1$ °C et 5×10^{-5} .

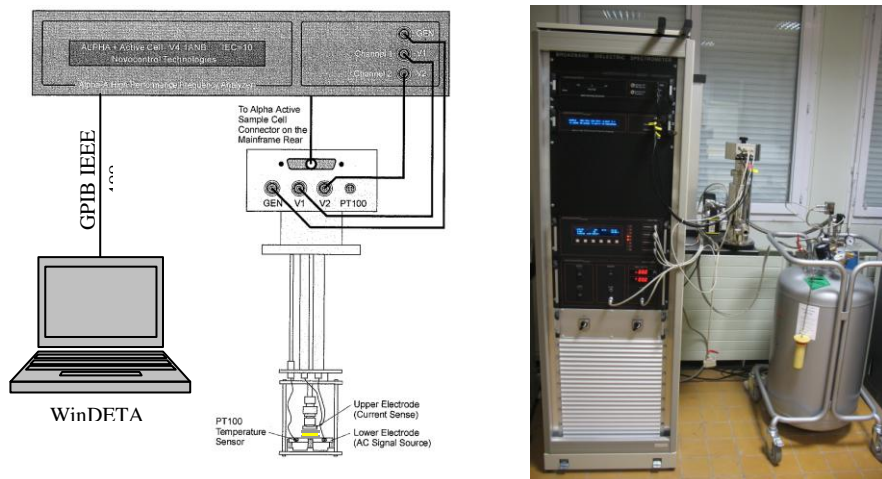


Figure III- 12: Description du dispositif Novocontrol Alpha-A [Novocontrol 2007].

Afin d'assurer un bon contact dans la cellule ZGC pour les élastomères silicones, quelle que soit la température, l'échantillon métallisé a été placé entre deux pastilles métalliques ($\varnothing = 2$ cm), le tout étant posé sur un ressort ($\varnothing = 2$ cm) (cf. Figure III.13).

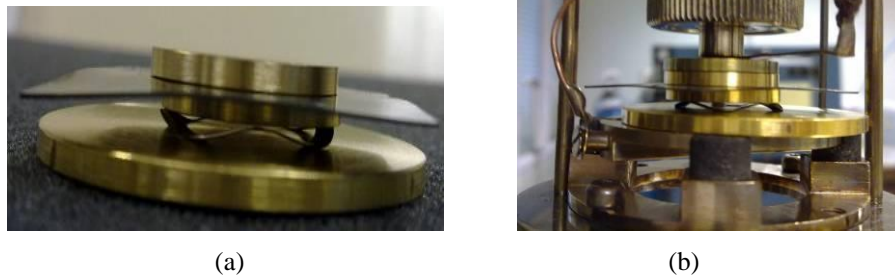


Figure III- 13: (a) L'échantillon métallisé et placé entre deux pastilles de 2 cm de diamètre, le tout est déposé sur un ressort de 2 cm. L'ensemble est porté par pastille de 4 cm de diamètre, (b) Cellule de mesure avec l'échantillon.

III.2.5.2. Rupture diélectrique sous Haute Tension

Les mesures de rupture diélectrique (ou claquage) ont été réalisées à l'aide de plusieurs dispositifs expérimentaux. Seule l'étude du PA-F a pu être menée à terme.

Pour les films minces de PA-F d'épaisseur jusqu'à 10 μm , le claquage a été réalisé à l'aide d'une station sous pointes Signatone munie d'un porte-échantillon (*chuck*) régulé en température entre 25 et 400 $^{\circ}\text{C}$ grâce à un système chauffant S-1060R. La station est disposée dans une cage de Faraday afin de minimiser les perturbations électriques extérieures et le milieu ambiant est l'air de la salle de manipulation. De plus, l'échantillon est isolé électriquement, par l'intermédiaire d'une plaque d'alumine, du porte-échantillon lui-même relié à la masse. Les FIG. III. 14; FIG. III.15 représentent respectivement un schéma synoptique du banc de mesure haute température, une vue d'ensemble de la station sous pointes.

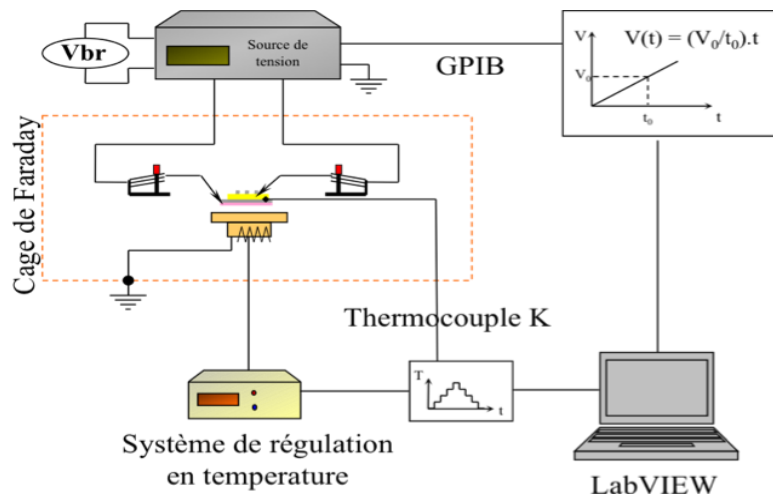


Figure III- 14: Schéma synoptique du banc de mesure haute température.



Figure III- 15: Vue d'ensemble de la station sous pointes.

La température de l'échantillon, chauffé par le porte-échantillon de la station, a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K placé en contact sur la surface de l'échantillon. La résolution est de l'ordre de ± 2 °C. Différentes sources de tension comme le SM Keithley 2410 (*Source Meter*) ou la FUG 6,5 kV ont été utilisées selon les besoins en tension de claquage. Le pilotage de la source est effectué (via une interface Labview et une liaison GPIB IEEE 488) en mode 'rampe de tension DC', avec une vitesse de montée en champ de l'ordre de $400 \text{ kV.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour toutes les épaisseurs (jusqu'à $10 \text{ }\mu\text{m}$). Le courant de limitation de la source a été réglé à 20 mA. Seules les mesures à 25 °C ont été faites en immergeant l'échantillon dans un liquide isolant fluoré pour éviter les problèmes de contournement du champ.

Pour les films les plus épais de PA-F ($\geq 20 \text{ }\mu\text{m}$), le claquage a été réalisé uniquement à 25 °C à l'aide d'une cellule de mesure sphère-plan (cf FIG. III. 16). L'électrode sphérique (rayon de courbure $600 \text{ }\mu\text{m}$) a été posée sur la surface non métallisée du film de PA-F à l'aide d'une vis micrométrique. Elle a été connectée à la haute tension (anode). La contre-électrode plane a été en contact avec le substrat en acier inoxydable et reliée à la masse. La tension DC a été appliquée à l'aide d'une source haute tension de 100 kV. L'électrode sphérique a été connectée à un voltmètre via une sonde haute tension (1/1000) pour la lecture de la tension de rupture. Les mesures ont été faites en immergeant la cellule avec un liquide isolant fluoré pour éviter les problèmes de contournement du champ.

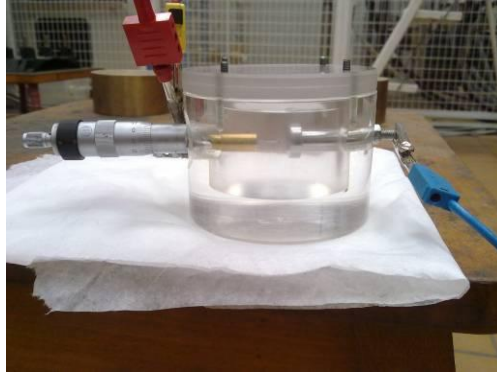


Figure III- 16: Cellule sphère-plan de mesure de la rigidité diélectrique utilisée pour la mesure de rigidité diélectrique de films de PA-F d'épaisseur supérieure à 20 μm .

Les essais ont été menés en suivant la norme ASTM D149-97a relatives aux essais de rupture des isolants solides [Norme ASTM D149-97a, 1983]. Celle-ci indique l'utilisation d'une configuration géométrique des électrodes de type plan-plan pour être sous champ uniforme et éviter les renforcements locaux.

La valeur du champ de rupture irréversible E_{BR} est ainsi calculée à travers la relation :

$$E_{BR} = \frac{V_{BR}}{e} \quad (\text{III.10})$$

où V_{BR} est la tension de rupture et e est l'épaisseur de l'isolant.

Dans le cas de la cellule sphère-plan, cette configuration peut s'apparenter à la configuration plan-plan puisque l'épaisseur maximale des films étudiées ($\leq 50 \mu\text{m}$) reste très inférieure au rayon de courbure de la sphère.

Traitement statistique des résultats de claquage

Les mesures ont été réalisées sur 20 plots capacitifs pour chaque température et chaque épaisseur. Le modèle statistique de Weibull [Fot 1990] est le plus souvent utilisé pour le traitement des données expérimentales. Le traitement statistique a donc été réalisé en utilisant la loi de distribution de Weibull à deux paramètres [Wei 1951] :

$$P_C(E_{BR}) = 1 - \exp\left(-\frac{E_{BR}}{\alpha}\right)^\beta \quad (\text{III.11})$$

où P_C représente la probabilité cumulée des échantillons claqués, α est le paramètre d'échelle (V/m) indiquant la valeur du champ de rupture pour une probabilité cumulée de 63,2% et β est le paramètre de forme (une valeur importante de β signifie une faible dispersion des résultats autour de α).

Les paramètres de Weibull α et β sont obtenus à partir d'un diagramme bi-logarithmique linéarisant la relation (10) sous la forme : [Cha 1993] [Lai 2005]

$$\log_{10} \left[\log_e \left(\frac{1}{1 - P_c(E_{BR})} \right) \right] = \beta [\log_{10}(E_{BR}) - \log_{10}(\alpha)] \quad (\text{III.12})$$

Les données de probabilité cumulée de rupture ont été classées en utilisant la fonction d'approximation de rang médian donnée par [Fot 1990]:

$$P_c(i, N) = F(i, N) = \frac{i - 0,3}{N + 0,4} \quad (\text{III.13})$$

où i et N sont respectivement le rang de l'échantillon et le nombre total d'échantillons claqués. Les paramètres de Weibull (α et β) ont, quant à eux, été déterminés en utilisant la méthode des moindres carrés (*Least Square Method*) [IEEE 1987] [IEEE 2004] reportée dans le guide IEEE sur le traitement statistique des données de rupture [IEEE Guide].

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la mise en œuvre des matériaux à étudier et la réalisation des structures de test. Les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques, thermiques, structurales et électriques de ces matériaux ont également été présentées.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons donc l'étude des propriétés physico-chimiques, thermiques, structurales et électriques des élastomères silicones et du PA-F et en fonction de la température et de l'épaisseur.

Chapitre IV.
Propriétés des élastomères silicones à haute
température

CHAPITRE IV. Propriétés des élastomères silicones à haute température

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés physico-chimiques déduites des analyses par thermogravimétrie dynamique et isotherme, par spectroscopie infrarouge et par calorimétrie différentielle effectuées comme décrit au chapitre précédent. Les propriétés ainsi identifiées seront très utiles pour l'interprétation des résultats obtenus lors des caractérisations électriques également présentées ici. Nous nous intéresserons à la réponse diélectrique des deux élastomères silicones sélectionnés, le Qsil 556 et le Qsil 550 SB, dans des gammes de fréquences et de températures comprises entre 0,1 Hz et 1 MHz et -150 et 300 °C, respectivement. Il faut noter que les études relatives aux propriétés diélectriques des élastomères silicones RTV pour des températures positives et aussi élevées sont rares (pour ne pas dire inexistantes). Les différences de comportement entre ces deux types de matériaux sont discutées en terme de conductivité aux basses fréquences et de relaxation interfaciale. L'impact d'un traitement thermique sur la réponse diélectrique de ces matériaux est également discuté.

IV.1. Caractérisations physico-chimiques des élastomères silicones

IV.1.1. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Pour mieux connaître la composition chimique des élastomères étudiés, des spectres infrarouges en réflexion ont été réalisés sur les films, élaborés comme décrit au chapitre précédent (i.e. moulés et recuits à 120 °C durant 15 minutes). Ces spectres sont reportés sur la **FIG. IV.1.**

Les mesures montrent un spectre infrarouge identique pour les deux élastomères, correspondant à celui d'un matériau de nature polydiméthylsiloxane (PDMS). Les bandes des spectres obtenus ont été analysées sur la base des données fournies dans les travaux de Ghanbari-Siahkali et al. ^[Ghan et al 2005] et dans le catalogue Gelest ^[Gelest 2004]. Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi les bandes correspondant aux vibrations de valence des groupements

méthyles peuvent être facilement identifiées aux alentours de 2962 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} . Les vibrations de déformation correspondantes sont localisées autour de 1413 cm^{-1} et de 1257 cm^{-1} . Le silicium lié à l'oxygène de la silice donne trois types de vibrations : Si-O élongation (1080 cm^{-1}), Si-O déformation (805 cm^{-1}), Si-O déformation asymétrique dans le plan (450 cm^{-1}). Le balancement des groupements méthyles et les vibrations de valence de Si-C sont centrés aux alentours de 784 cm^{-1} [Soc 2004].

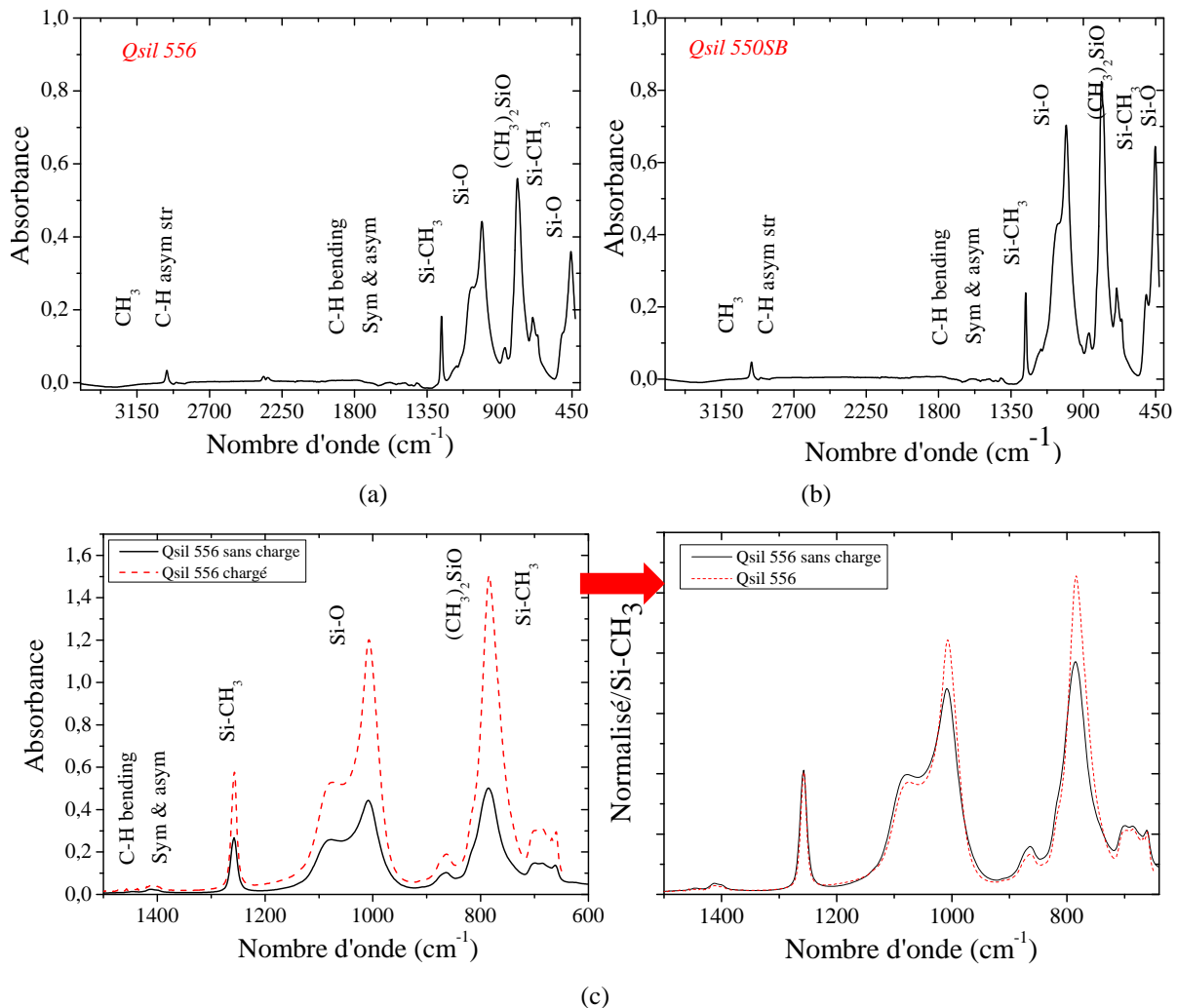


Figure IV- 1: Spectres FTIR réalisés par ATR sur les élastomères silicones (a) Qsil 556, (b) Qsil 550 SB et (c) comparaison entre le Qsil 556 et le Qsil 556 sans charge.

Les deux élastomères ne présentent donc pas de différence au niveau de leur composition chimique, détectable par cette technique d'analyse.

En comparant les 2 spectres de FTIR correspondant au Qsil 556 et Qsil 556 sans charge (cf FIG IV.1 (c)), on peut constater qu'on a toujours les mêmes bandes. Cependant, on peut remarquer une différence au niveau de l'intensité des bandes de Si-O, (CH₃)₂-SiO. Cela peut s'expliquer par la nature de la charge qui est de la silice.

IV.1.2. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour identifier la dynamique moléculaire de ces matériaux, l'étude par calorimétrie différentielle à balayage de l'identification des transitions thermiques (la transition vitreuse et les températures de cristallisation et de fusion, et de leur évolution en fonction des vitesses de refroidissement et de réchauffement) fait l'objet de ce paragraphe. Nous présentons des mesures dans la plage de température de -175°C à 25°C où les différentes transitions thermodynamiques du matériau ont lieu. Les résultats sont présentés sur les FIG. IV.2 et FIG. IV.3 pour les deux élastomères Qsil 556 et Qsil 550SB respectivement, obtenus lors de cycles de refroidissement– réchauffement allant de -175 à 25°C et pour des vitesses de réchauffement/refroidissement appliquées allant de $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ à $40^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Sur ces figures, nous pouvons clairement identifier:

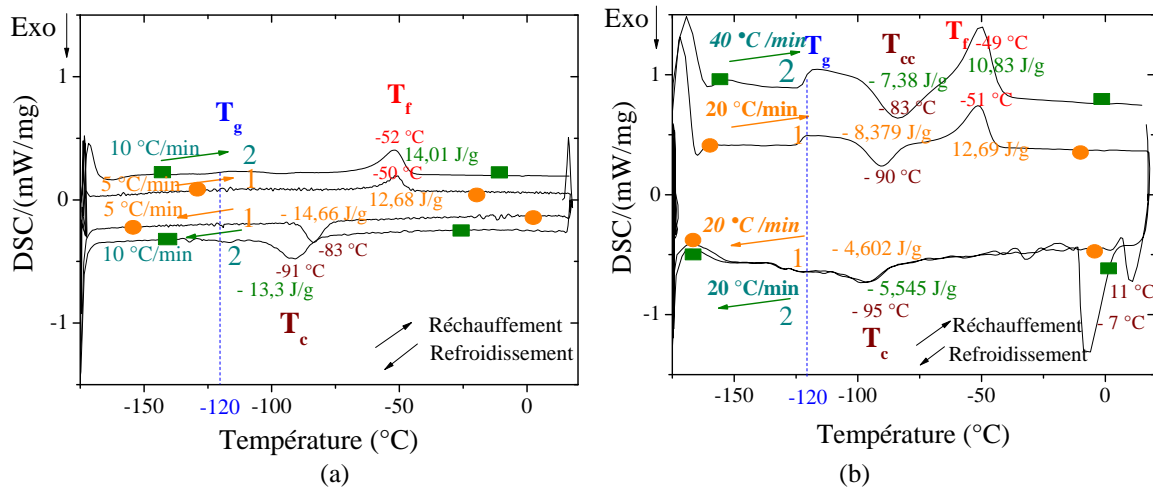


Figure IV- 2: Comparaison des thermogrammes DSC du Qsil 556 pour des cycles de refroidissement-réchauffement allant de -175 à 25°C et pour différentes rampes de température appliquées allant de 5 à $40^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

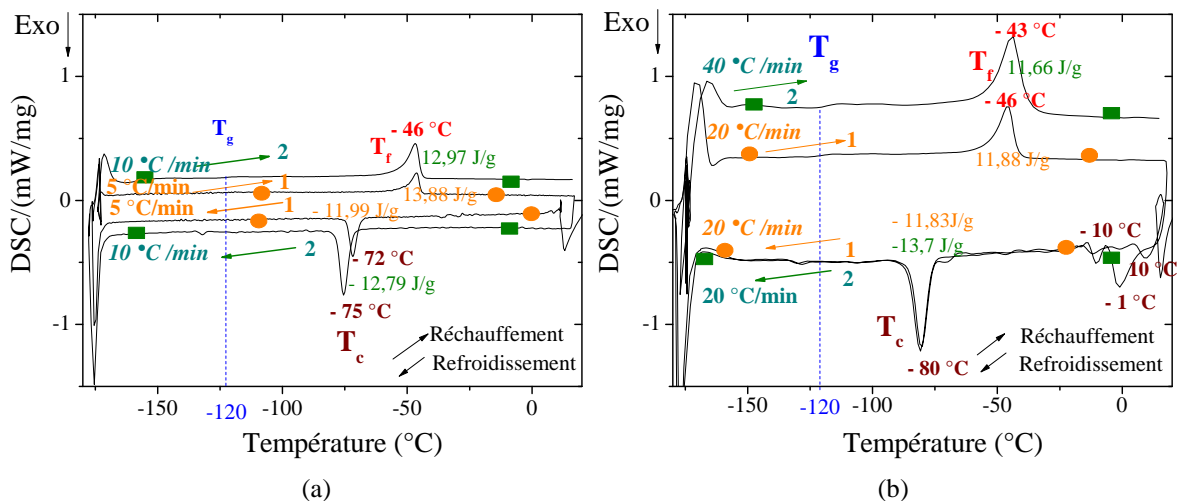


Figure IV- 3: Comparaison des thermogrammes DSC du Qsil 550SB pour des cycles de refroidissement-réchauffement allant de -175 à 25°C et pour différentes rampes de température appliquées allant de 5 à $40^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

▪ la transition vitreuse, T_g , lors du réchauffement, de l'ordre de **- 121 °C** pour le Qsil 556 et de **- 122 °C** pour le Qsil 550SB, uniquement sur les thermogrammes où la rampe est supérieure à 10 °C/min. La transition vitreuse (phénomène observé dans les systèmes (partiellement) désordonnés) implique un mouvement segmentaire à longue distance. La faible valeur de T_g s'explique par une chaîne flexible et mobile de Si-O-Si avec les groupes méthyle (CH_3) apolaires du PDMS. Ce phénomène est par ailleurs directement lié à la quantité de polymère à l'état amorphe au début de l'étape de réchauffement. Il est donc lié au taux de cristallinité à l'issue de l'étape précédente de refroidissement du matériau.

La non observation de la transition vitreuse pour les thermogrammes réalisés après un refroidissement à faible rampe peut donc être reliée à un matériau alors plus cristallisé (i.e. en proportion moins amorphe) que dans le cas où le refroidissement antérieur a été rapide. Cependant dans les PDMS, des pentes de quelques °C/min suffisent à observer clairement cette transition. Les raisons des difficultés à identifier la température de transition vitreuse peuvent provenir du fait que les matériaux analysés ici sont en plus chargés.

▪ un pic exothermique lors de l'étape de refroidissement, autour de **-83 °C** pour le Qsil 556 et **-72 °C** pour le Qsil 550SB pour une rampe de 5 °C/min, attribué au début de la cristallisation. Ce pic se décale vers des températures plus basses avec l'augmentation de la rampe de refroidissement. Ce décalage s'accompagne également d'un élargissement et d'une diminution d'amplitude du pic (dans le cas du Qsil 556), qui indiquent que l'application de rampes de température rapides permet d'atténuer le processus de cristallisation et figer une partie des chaînes moléculaires du polymère à l'état amorphe. On confirme ici une plus faible cristallisation du matériau à forte rampe de refroidissement pouvant expliquer un phénomène de transition vitreuse plus important dans ce cas (comme vu plus haut).

▪ un autre pic exothermique, apparaissant uniquement pour le Qsil 556, lors du réchauffement, autour de **-90 °C**, quand la rampe du refroidissement préalable est supérieure ou égale à 20 °C.min⁻¹. La présence de ce pic est attribuée à la cristallisation froide à T_{cc} , où $T_{cc} > T_g$, et confirme que la cristallisation du Qsil 556 lors d'un refroidissement rapide est incomplète. L'amplitude de ce pic de cristallisation froide augmente et se décale vers des températures plus élevées avec l'augmentation de la vitesse de réchauffement. Ce déplacement peut être traduit comme la formation de cristaux avec des caractéristiques qui se rapprochent des cristaux formés au cours du refroidissement.

▪ un pic endothermique, lors du réchauffement, autour de **-50 °C** pour le Qsil 556 et **-46 °C** pour le Qsil 550SB, associé à la fusion de la forme cristalline qui est apparue pendant la phase de cristallisation. La température du pic de fusion T_f , est faiblement dépendante de la vitesse

de refroidissement. Un élargissement de ce pic, clairement observé sur le thermogramme du Qsil 556 correspondant à un refroidissement ≥ 20 °C/min, correspond à une augmentation de la quantité d'entités cristallines de natures différentes. Les cristaux dont la morphologie est moins complexe requièrent moins d'énergie pour fondre que ceux dont la structure est complexe. Ce pic est influencé par la fusion de cristaux issus de la cristallisation froide. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par différents auteurs [Ada 1979] [Ara 1998] [Dol 2002]. Nous pouvons remarquer que la température de fusion T_f est peu dépendante de la vitesse de réchauffement. En revanche, l'amplitude et l'élargissement de ce pic semblent d'autant plus importants que cette vitesse est élevée. L'application d'une rampe de température rapide au cours du réchauffement amplifie le signal du flux de chaleur obtenu [Thom 2001], et peut affecter les processus de cristallisation froide et de fusion, ceci peut alors modifier la précision de détection des phénomènes.

Ces thermogrammes montrent donc que, pour des températures supérieures à -51,5 °C et -46 °C respectivement, le Qsil 556 et le Qsil 550 SB sont totalement amorphes.

Les **Tableaux IV.1** et **IV.2** résument les valeurs des températures et des enthalpies des différentes transitions thermiques pour le Qsil 556 et le Qsil 550SB respectivement, pour différentes rampes de température appliquées allant de 5 à 40 °C.min⁻¹.

Tableau IV. 1: Comparaison du comportement calorimétrique du Qsil 556 pour différentes rampes de température appliquées allant de 5 à 40 °C.min⁻¹. Résultats obtenus à partir des thermogrammes de la **FIG. IV.2**.

<i>Qsil 556</i>		T_g (°C)	ΔH_p (J/g.°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc}	ΔH_{cc} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
(a)	Descente 1 (5 °C/min)			-83	-14,66				
	Montée 1 (5 °C/min)							-50	14,01
	Descente 2 (10 °C/min)			-91	-13,3				
	Montée 2 (10 °C/min)	-121	0,106					-52	12,68
(b)	Descente 1 (20 °C/min)			-95	-4,6				
	Montée 1 (20 °C/min)	-122,9	0,274			-90	-8,38	-51	12,69
	Descente 2 (20 °C/min)			-95	-5,54				
	Montée 2 (40 °C/min)	-121,1	0,283			-83	-7,38	-49	10,83

Tableau IV. 2: Comparaison du comportement calorimétrique du Qsil 550SB pour différentes rampes de température appliquées allant de 5 à 40 °C.min⁻¹. Résultats obtenus à partir des thermogrammes de la FIG. IV.3.

<i>Qsil 550SB</i>		T_g (°C)	ΔH_p (J/g.K)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_m (J/g)
(a)	Descente 1 (5 °C/min)			-72	-11,99		
	Montée 1 (5 °C/min)					-46	13,88
	Descente 2 (10 °C/min)			-75	-12,79		
	Montée 2 (10 °C/min)	-122	0,04			-46	12,97
(b)	Descente 1 (20 °C/min)			-80	-11,83		
	Montée 1 (20 °C/min)		-120,5	0,074		-46	11,88
	Descente 2 (20 °C/min)			-81	-13,7		
	Montée 2 (40 °C/min)		-117,7	0,051		-43	11,66

Ces mesures nous indiquent par ailleurs une limitation d'utilisation à basse température proche de -60 °C, du fait du début du phénomène de cristallisation (T_c autour de -80 °C et -70 °C pour les Qsil 556 et Qsil 550SB respectivement). Le Qsil 556 apparaît en outre comme ayant une cinétique moléculaire un peu plus lente que celle du Qsil 550SB.

IV.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les résultats d'ATG dynamique obtenus sur le Qsil 556 et Qsil 550SB sont présentés sur la FIG. IV.4. Les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à 610 °C avec une rampe de température de 1 °C.min⁻¹ et 10 °C.min⁻¹ sous différentes atmosphères : air et azote.

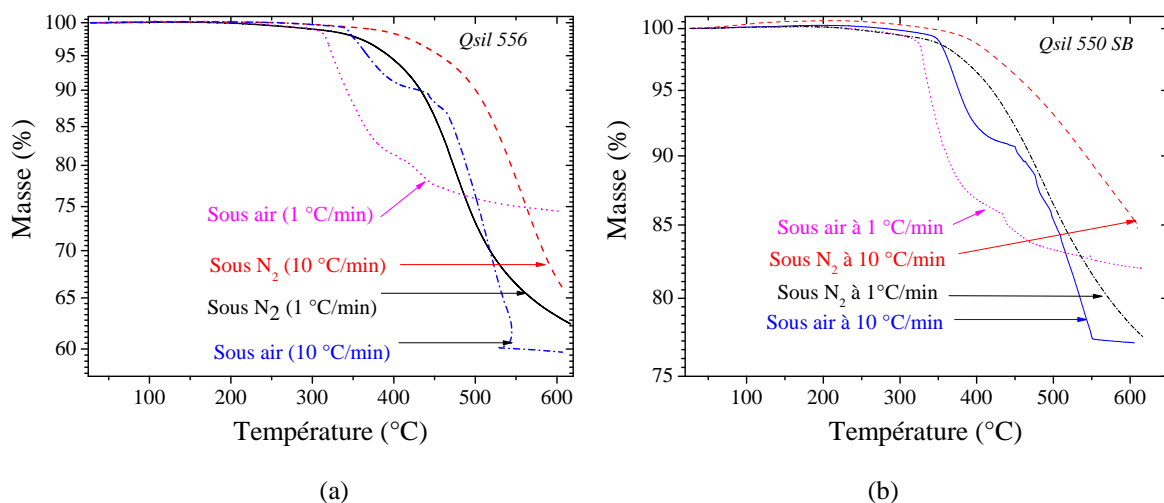


Figure IV- 4: ATG dynamiques en fonction de la température sous air et N₂: (a) cas du Qsil 556 et (b) cas du Qsil 550 SB.

Nous pouvons observer sur les thermogrammes correspondant aux deux élastomères une perte de masse prononcée au-delà de 350 °C sur la courbe sous air avec une rampe de 10 °C.min⁻¹ (ces pertes apparaissent comme des pics sur la courbe de la dérivée non présentée ici). Au-dessus de 450 °C, une série de nouvelles dégradations a lieu. A la fin de la consigne de température, les deux élastomères sont décomposés essentiellement en SiO₂, comme vérifié par analyse FTIR non présentée ici.

On peut voir que l'évolution de la perte de masse n'est pas très différente pour les deux élastomères quelles que soient les conditions de mesure. Une stabilité thermique légèrement plus grande pour le Qsil 550SB est toutefois notée. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'atmosphère semble avoir une influence sur la température d'amorçage des pertes de masse en ATG dynamique. Les **Tableaux IV.3** et **IV.4** présentent les températures qui correspondent à des pertes de 1, 2, 3, et 5 % respectivement sous air et sous azote pour le Qsil 556 et le Qsil 550SB respectivement.

Tableau IV. 3: Températures correspondant à des pertes de 1 %, 2 %, 3 %, et 5 %, pour deux rampes de température, sous air et sous azote : cas du **Qsil 556**.

<i>Pertes</i>	<i>1 %</i>		<i>2 %</i>		<i>3 %</i>		<i>5 %</i>	
	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>
<i>T sous air (°C)</i>	300	342	316	348	319	353	325	367
<i>T sous N₂ (°C)</i>	301	372	347	411	367	425	393	456

Tableau IV. 4: Températures correspondant à des pertes de 1 %, 2 %, 3 %, et 5 %, pour deux rampes de température, sous air et azote : cas du **Qsil 550SB**.

<i>Pertes</i>	<i>1 %</i>		<i>2 %</i>		<i>3 %</i>		<i>5 %</i>	
	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>	<i>Rampe de 1 °C / min</i>	<i>Rampe de 10 °C / min</i>
<i>T sous air (°C)</i>	320	350	328	359	331	365	338	377
<i>T sous N₂ (°C)</i>	340	393	371	416	390	436	420	471

Nous soulignons également, à l'aide de ces résultats, que jusqu'à 300 °C (320 °C) pour le Qsil 556 (Qsil 550SB), sous air, la perte de masse reste inférieure à 1 %, lorsque la rampe de température est de 1 °C/min. Ce seuil est même légèrement plus élevé (+30 °C à +50 °C environ) pour une variation plus rapide de température, ainsi que sous azote. Une étude des

propriétés électriques dites initiales ou à t_0 , jusqu'à 300 °C, telle que réalisée (et présentée au § IV.2), est par conséquent bien envisageable.

Nous avons mené des études complémentaires d'évaluation de la stabilité thermique des élastomères silicones à plus long terme à l'aide de mesures ATG isothermes sous différentes atmosphères (N_2 et air). Ces résultats sont présentés dans ce qui suit.

IV.1.4. Stabilité thermique sous atmosphères inerte et oxydante

Les FIG. IV.5, FIG. IV.6 et FIG. IV.7 présentent l'évolution des pertes de masse des deux élastomères silicones, mesurée pendant 5000 minutes pour différentes isothermes sous air et N_2 . Nous noterons que les 25 à 30 premières minutes correspondent à la montée à l'isotherme (10 °C/min).

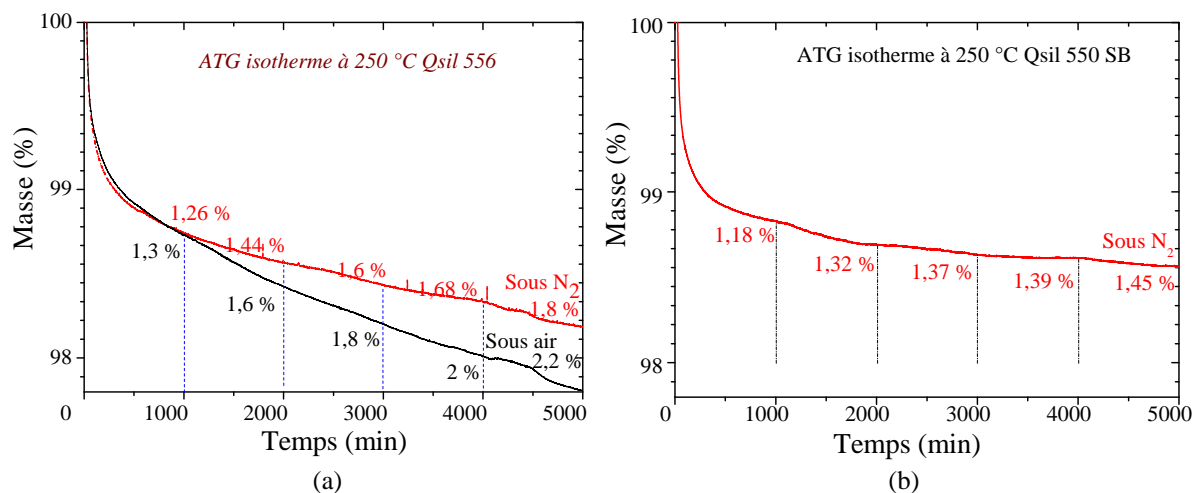


Figure IV- 5: Pertes de masse mesurées par ATG isotherme à 250 °C sous air et N_2 jusqu'à 5000 minutes : (a) cas du Qsil 556 et (b) cas du Qsil 550SB.

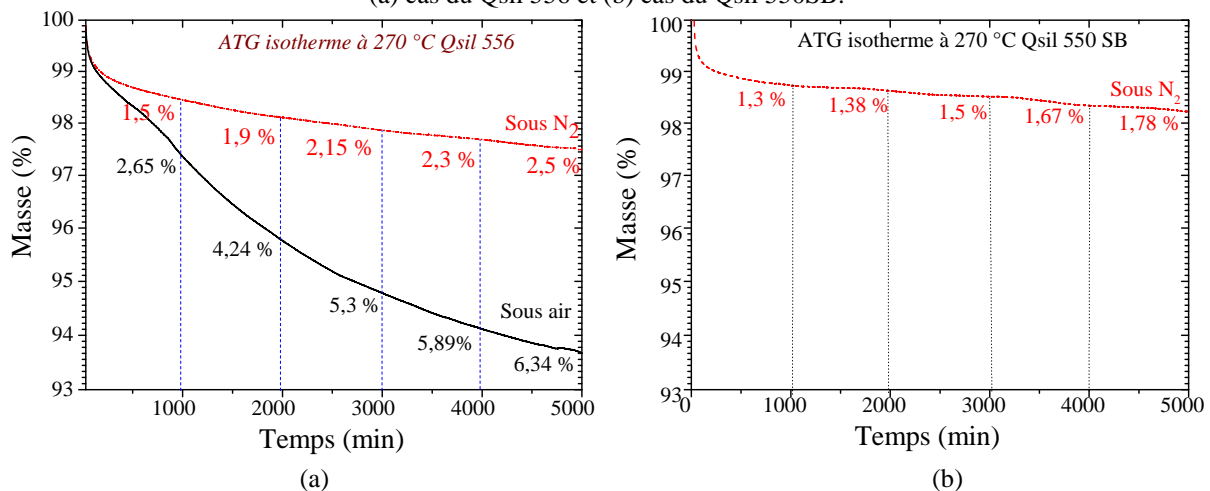


Figure IV- 6: Pertes de masse mesurées par ATG isotherme à 270 °C sous air et N_2 jusqu'à 5000 minutes : (a) cas du Qsil 556 et (b) cas du Qsil 550SB.

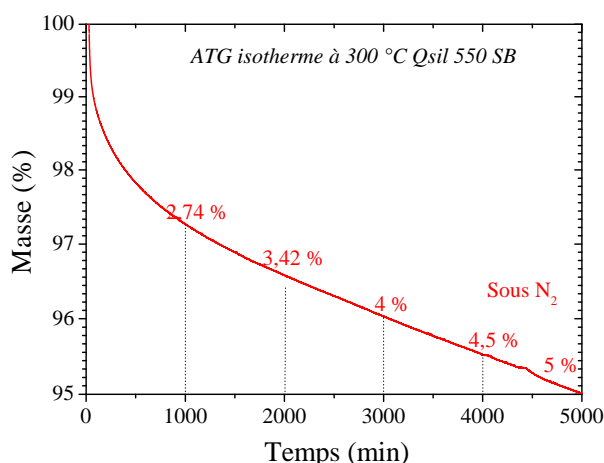


Figure IV- 7: Pertes de masse mesurées par ATG isotherme à 300 °C sous air et N₂ jusqu'à 5000 minutes : cas du Qsil 550SB.

Nous pouvons remarquer que les élastomères silicones présentent moins de pertes de masse à température constante au cours du temps sous N₂ que sous air. Dans le cas des mesures sous air, nous pouvons remarquer que la stabilité thermique de Qsil 556 diminue fortement. On observe cependant que le Qsil 550SB est légèrement plus stable que le Qsil 556 sous N₂. En effet, pour des températures de 250 °C et 270 °C, la perte de masse est inférieure à 2 % en 5000 minutes pour le Qsil 550SB sous N₂. Nous pouvons par ailleurs remarquer que les pertes de masse à 300 °C sous N₂ pour le Qsil 550SB sont, quant à elles, de l'ordre de 5 % en 5000 minutes. Généralement, une perte de masse de 5 % est prise comme référence pour définir la durée de vie d'un matériau à une température donnée.

La durée de vie du Qsil 550SB à 300 °C sous N₂ serait donc de l'ordre de 100 heures. L'ordre de grandeur est le même pour la durée de vie du Qsil 556 à 270 °C sous air, selon ce critère.

On déduit aussi de cette analyse que les températures maximales à considérer pour l'étude de vieillissement en stockage isotherme sont 270 °C sous azote et 250 °C sous air. Cette étude de vieillissement sera en effet nécessaire pour déterminer la limite d'utilisation effective de ces matériaux.

IV.2. Caractérisation des propriétés électriques intrinsèques des élastomères silicones sous faible champ : étude entre -150 °C et 300 °C

Cette partie présente une analyse des propriétés diélectriques intrinsèques des élastomères silicones, mesurées sous faible champ électrique et en fonction de la température jusqu'à 300 °C, par spectroscopie diélectrique.

Les échantillons ont été refroidis rapidement avec une rampe non contrôlée de - 9 °C/min au maximum de la température ambiante jusqu'à -150 °C. Ensuite, les mesures ont été effectuées en fonction de la fréquence, dans la gamme de 0,1 Hz à 1 MHz, à différentes températures, par pas de température de 10 °C, entre -150 °C et 300 °C (phase de réchauffement M1), puis entre 300 °C et -150 °C (phase de refroidissement D1), puis lors d'un deuxième cycle de réchauffement-refroidissement identique (M2-D2), et finalement entre -150 °C et 25 °C (M3), comme montré sur la FIG IV.8 par un exemple de relevé expérimental de températures. La rampe moyenne de variation de température du matériau pendant M1, D1, M2, D2 et M3 est de $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

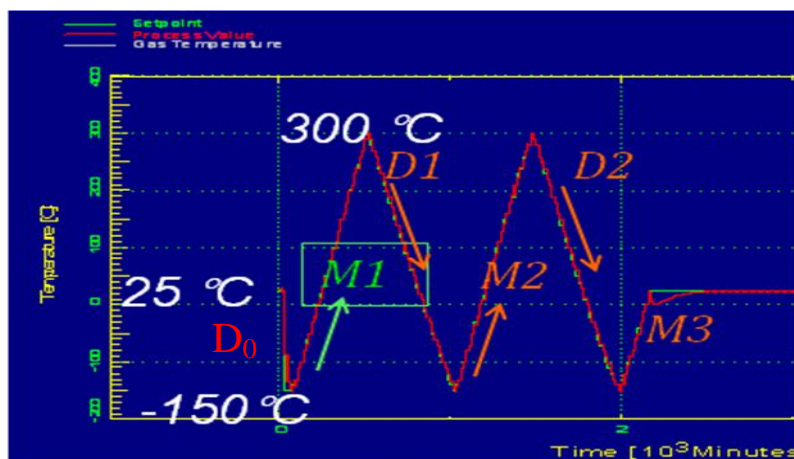


Figure IV- 8: Températures de consigne et mesurées lors d'un cycle type de caractérisation par spectroscopie diélectrique sous N_2 avec l'analyseur NOVOCONTROL.

Tout d'abord nous présenterons une étude sur l'évolution des propriétés diélectriques autour des températures de transitions thermiques dans une gamme dite des « basses températures » et définie entre -150 et 25°C.

Ces matériaux étant destinés à des applications industrielles fonctionnant à haute

température, nous nous intéresserons ensuite aux propriétés diélectriques de ces matériaux et à leur évolution avec la température jusqu'à 300 °C. Nous discuterons alors des changements observés dans le comportement de la conductivité à basse fréquence et des mécanismes de polarisation interfaciale.

Une attention particulière est portée sur l'effet d'un traitement thermique appliqué aux élastomères silicones sur la réponse diélectrique.

Enfin, une conclusion sur les valeurs de la conductivité des deux élastomères silicones obtenues à haute température, en relation avec les applications d'encapsulation visées, sera apportée.

IV.2.1. Propriétés diélectriques à basse température [-150 °C; 25°C]

L'étude est menée sur les deux élastomères silicones étudiés, le Qsil 556 et le Qsil 550SB, ainsi que sur le Qsil 556 sans charge.

La **Figure IV.9 (a) et (b)** présente une comparaison du comportement diélectrique des Qsil 556 et Qsil 556 sans charge. Est également présentée l'évolution des parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité diélectrique complexe du Qsil 550SB (**cf FIG.IV.9 (c)**) en fonction de la température de -150 °C à l'ambiante, lors du réchauffement M1, pour différentes isofréquences de 0,1 Hz à 1 MHz.

Nous remarquons la similarité entre les mesures réalisées sur les différents matériaux. Quel que soit l'élastomère silicone, nous pouvons remarquer la présence d'un mécanisme de relaxation qui se traduit par l'apparition d'un pic de pertes pour une température aux alentours de la T_g de chaque élastomère, évaluée par DSC à - 121 °C pour le Qsil 556, et à - 122 °C pour le Qsil 550 SB. Cette relaxation diélectrique, que l'on peut attribuer à la relaxation α , est associée aux mouvements de la chaîne principale et est également connue comme la transition vitreuse dynamique [Sch 2003]. La position de pic de relaxation est en bon accord avec les valeurs rapportées par d'autres auteurs pour des matériaux similaires dans du PDMS pur [Ada 1979] [Krem 2003] et avec les valeurs que nous avons obtenues en DSC (**cf. §.IV.1.2**). A noter que le comportement du Qsil 556 sans charge est très semblable au Qsil 556 avec une estimation de la T_g à -120 °C.

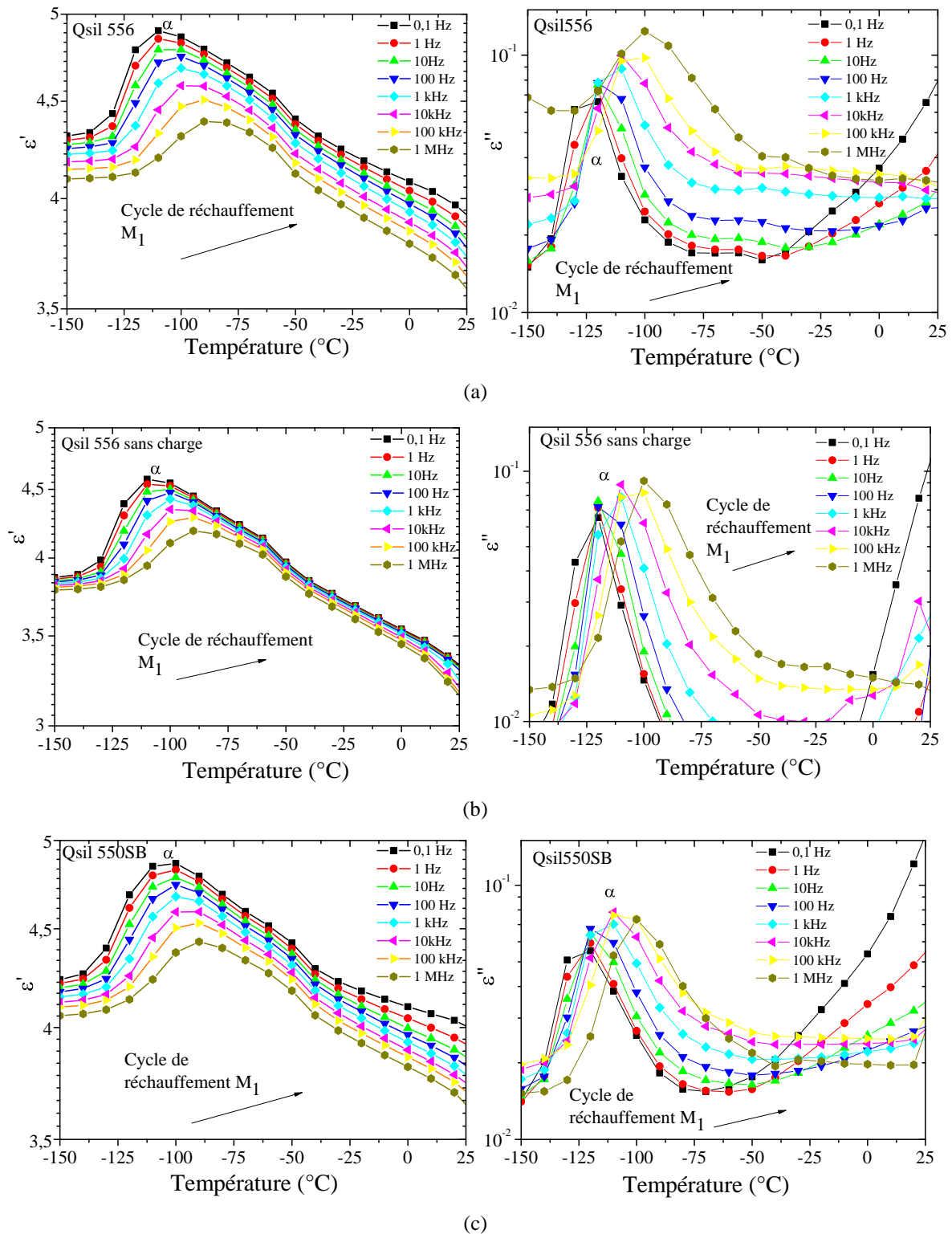


Figure IV- 9: Réponse diélectrique des élastomères silicones (a) Qsil 556, (b) du Qsil 556 sans charge et (c) Qsil 550SB et entre -150 °C et 25 °C, pour des isofréquences de 0,1 Hz à 1 MHz.

On peut observer que ce pic se déplace vers des fréquences plus élevées et s'élargit, avec l'augmentation de la température. Ceci s'explique par une mobilité moléculaire des chaînes contraintes du fait justement de la cristallisation subie par le matériau lors du refroidissement

jusqu'à -150 °C, associée à la relaxation de la phase amorphe présente entre les cristallites, indiquant un volume moins important de la phase amorphe à basse température.

IV.2.1.1. Effet des transitions thermiques sur la réponse diélectrique

Pour bien identifier le comportement de la permittivité et des pertes diélectriques aux alentours des processus de cristallisation (pendant le refroidissement) et de fusion (lors du réchauffement), nous présentons l'évolution de la partie réelle ϵ' (Figure IV.10) de la permittivité diélectrique complexe du Qsil 556 en fonction de la température de -150 °C à l'ambiante, lors du deuxième cycle de réchauffement et de refroidissement M2-D2, pour différentes isofréquences de 0,1 Hz à 1 MHz. Pour ce cycle, la rampe moyenne de température est identique à la montée et la descente, égale à 1 °C/min.

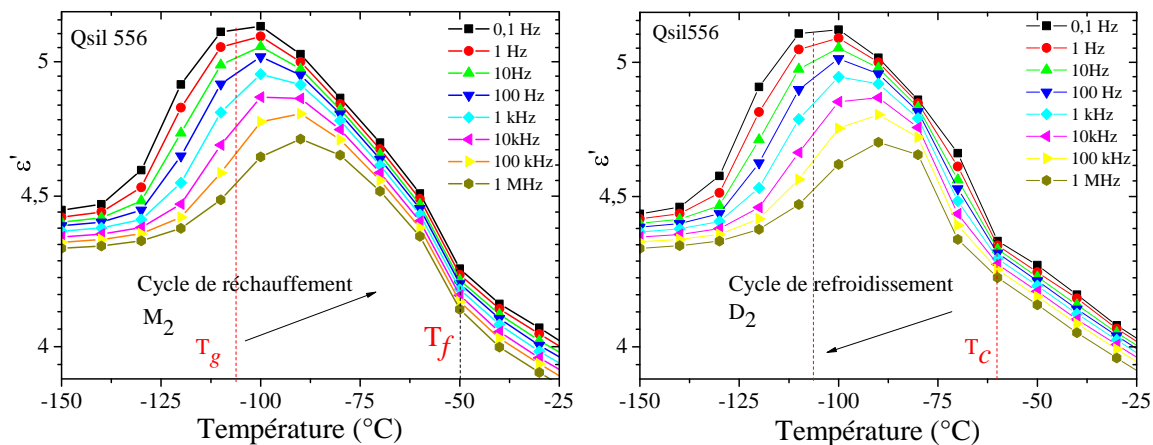


Figure IV- 10: Evolution de la partie réelle ϵ' du Qsil 556 entre -150 °C et 25 °C pendant le cycle 2 de réchauffement et le cycle de refroidissement (M2-D2) (rampe de 1 °C/min) pour différentes isofréquences.

Durant le réchauffement (M2), le comportement de la partie réelle $\epsilon'(T)$ montre un saut aux alentours de la température de transition vitreuse. L'augmentation de $\epsilon'(T)$ est généralement associée aussi à la relaxation α [Kao 2004] [Frö 1986]. La constante diélectrique ϵ' diminue ensuite avec l'augmentation de la température. Vers -50 °C, il y a une cassure de pente de cette diminution. Le matériau est alors dans la zone de la température de fusion des zones cristallines pour ensuite retrouver son caractère caoutchoutique.

Durant le refroidissement (D2), ϵ' augmente de façon linéaire jusqu'à -60 °C lorsque la température diminue, valeur à laquelle l'augmentation s'accroît et un comportement de type "saut de marche" (step-like) de la constante diélectrique est observé en accord avec la courbe modèle de Kao [Kao 2004]. A cette température (-60 °C), le début du processus de cristallisation

a lieu. Lors de ce refroidissement, la constante diélectrique augmente jusqu'au moment où les dipôles sont figés et ne peuvent plus suivre le champ électrique. Une chute abrupte de la constante diélectrique et sur ϵ'' sont alors observés caractéristiques de la relaxation α . Ces résultats sont en accord avec les transitions de phases observées par DSC.

Le PDMS a fait l'objet de nombreuses investigations. Cependant, il existe très peu d'études des propriétés diélectriques réalisées sur les élastomères silicones à haute température (supérieure à 160 °C) [Tun 2000] [Tun. 2000] [Hoa 2002].

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats de spectroscopie diélectrique sous champ sinusoïdal, dans la gamme de température de 25 °C à 300 °C, issus des mesures effectuées selon le protocole rappelé en introduction.

IV.2.2. Réponse diélectrique à haute température [25 °C; 300 °C]

Les **Figures IV.11, IV.12 et IV.13**, présentent respectivement la réponse diélectrique des deux élastomères silicones chargés, Qsil 556 et le Qsil 550SB, et du Qsil556 non chargé, en fonction de la température entre 25 °C et 300 °C durant les phases de réchauffement (M1) et de refroidissement (D1) et pour différentes isofréquences entre 0,1 Hz et 1 MHz sous azote.

Nous pouvons clairement observer la présence de deux phénomènes de relaxation dans la gamme de températures étudiée.

Tout d'abord, nous pouvons observer sur les spectres de la permittivité et des pertes diélectriques lors du premier réchauffement un pic de relaxation aux basses fréquences qui apparaît vers 120 °C et 140 °C sur les spectres du Qsil 556 et du Qsil 550SB respectivement, et qui diminue en amplitude avec la fréquence. Cette relaxation est d'amplitude plus importante pour le Qsil 550 SB. Par ailleurs, contrairement au Qsil 556, le spectre de l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe du Qsil 556 sans charge (**cf. FIG.IV.13**) ne présente pas de pic vers 120 °C. Nous suspectons l'eau adsorbée à la surface des particules de silice d'être à l'origine de cette relaxation dans les élastomères silicones chargés. En effet, il est bien connu que pendant l'élaboration de matériaux polymères chargés l'adsorption d'eau à la surface des particules est un facteur que l'on ne peut pas écarter. Et du fait de la grande valeur de la permittivité de l'eau et de sa grande

conductivité électrique il est attendu des effets importants sur la réponse diélectrique des matériaux [Sch 2003].

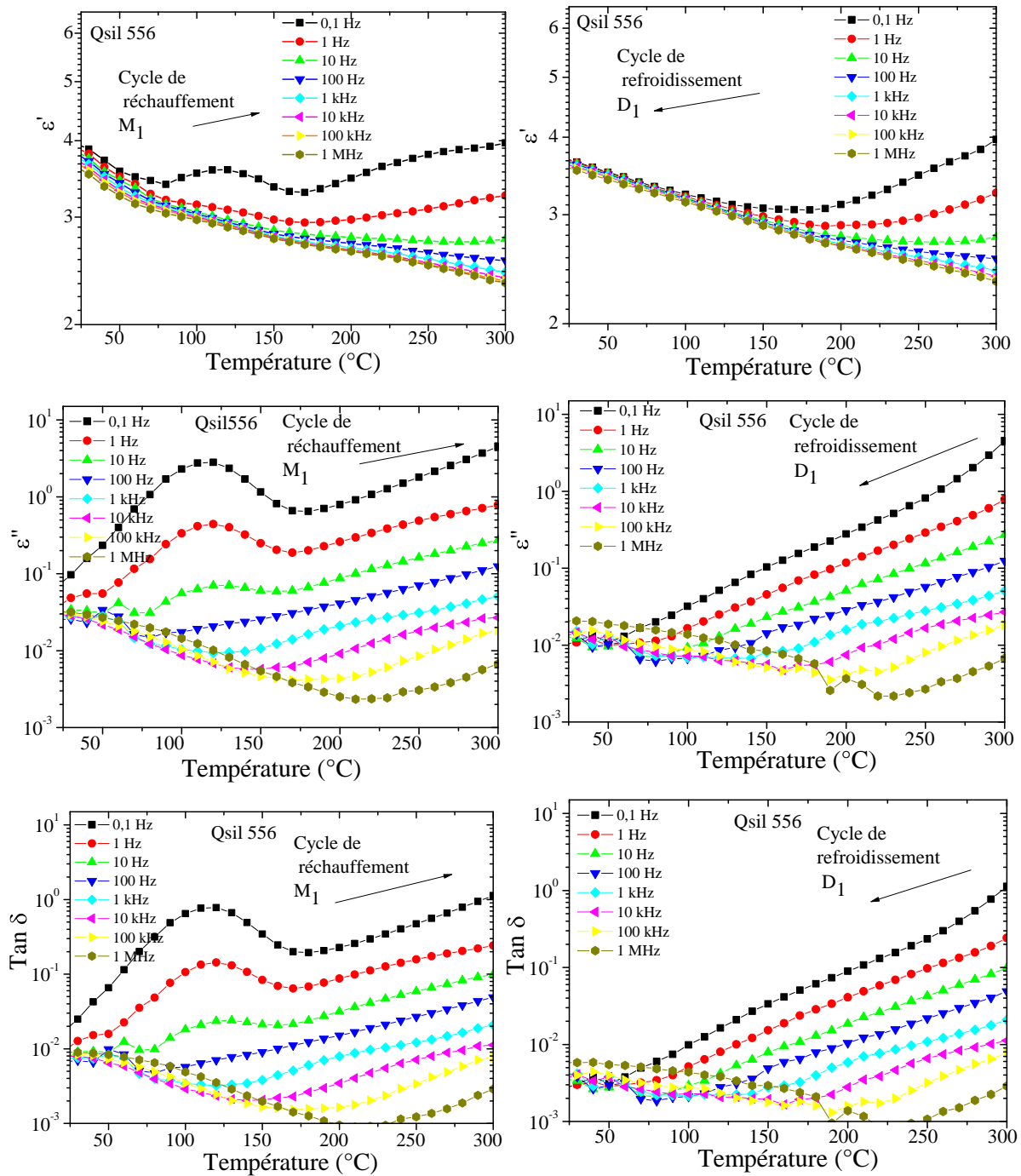


Figure IV- 11: Réponse diélectrique du Qsil 556 durant le premier cycle de réchauffement -refroidissement entre 25 °C et 300 °C pour des isofréquences de 0,1 Hz à 1 MHz.

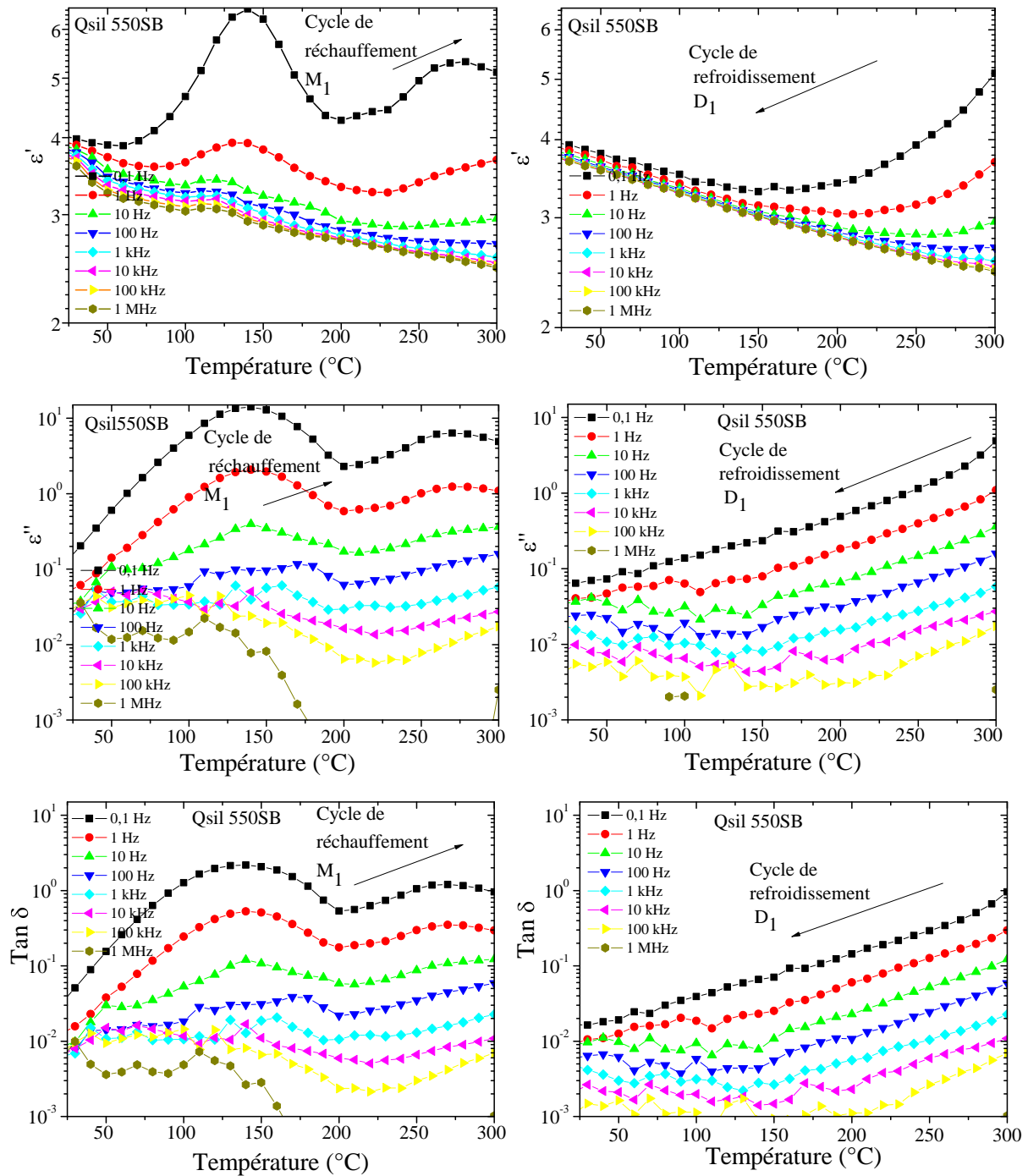


Figure IV- 12: Réponse diélectrique du Qsil 550SB durant le premier cycle de réchauffement -refroidissement entre 25 °C et 300 °C pour des isofréquences de 0,1 Hz à 1MHz.

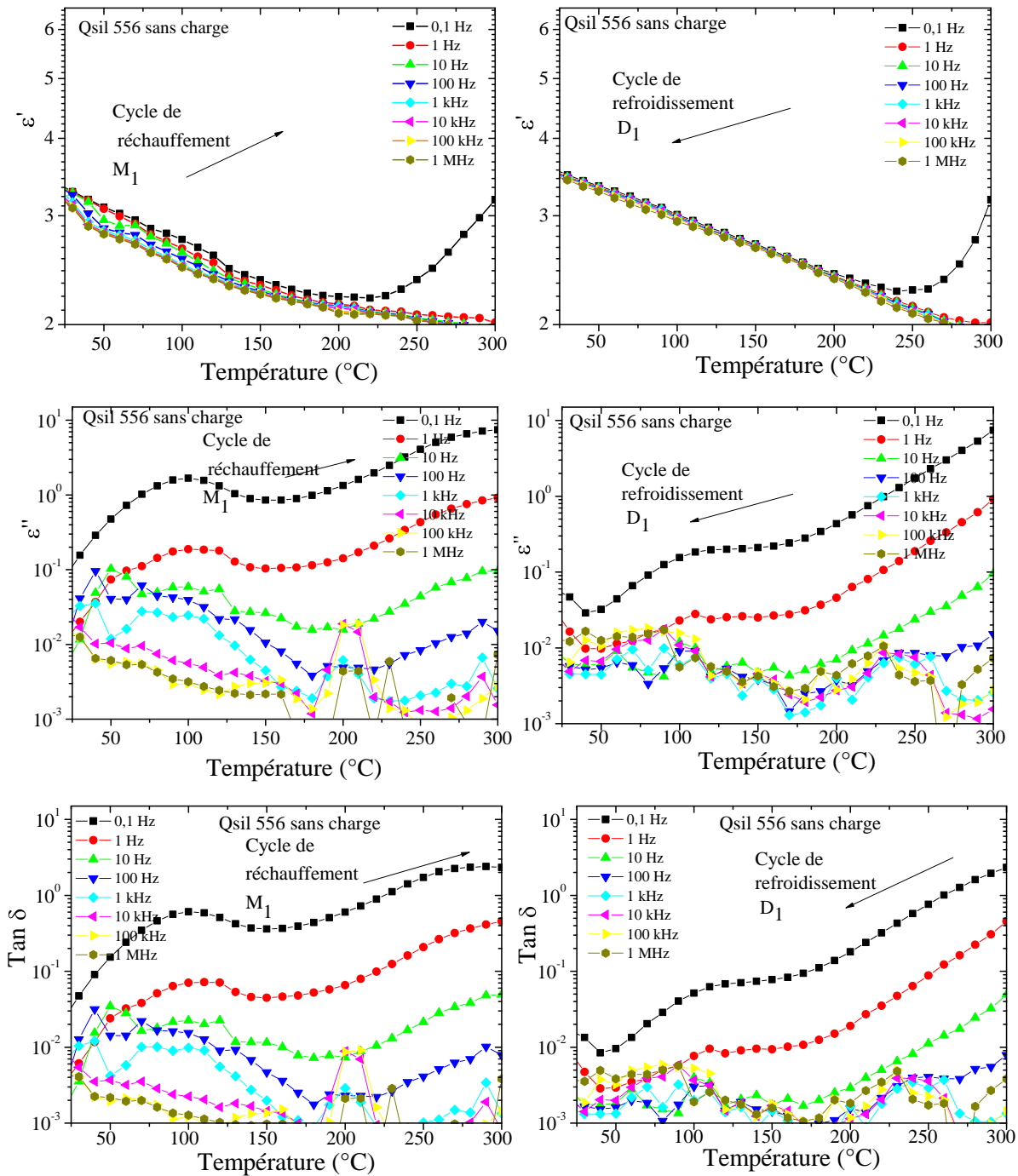


Figure IV- 13: Réponses diélectriques du Qsil 556 sans charge durant le premier cycle de réchauffement - refroidissement, entre 25 °C et 300 °C pour des isofréquences de 0,1 Hz à 1MHz.

Plusieurs auteurs ont observé une augmentation de la constante et des pertes diélectriques avec l'adsorption d'eau dans les silicones [Rei 1986] [Cot 1982] [Ban 1986]. Des observations analogues dans d'autres élastomères ont également été décrites dans les travaux de Nguyen et Andres Perez [Ngu 2005] [And 2008]. Plueddemann [Plu 1982] a indiqué que même si les matériaux composites étaient soigneusement préparés (charges parfaitement sèches), l'eau était capable d'être adsorbée à proximité des zones interfaciales par diffusion dans la matrice polymère.

De même, les observations faites sur les pics de pertes laissent supposer l'existence d'eau adsorbée à la surface des particules de silice. Pour des températures de mesures plus élevées (supérieures à 150 °C), l'effet de l'eau est moins important.

Afin de valider l'influence de l'humidité sur les pics de relaxation, nous avons comparé les résultats des mesures durant le premier réchauffement (M1) à celles obtenues durant la phase de refroidissement (D1) suivante (cf. FIG.IV.11, IV.12 et IV.13), ainsi qu'aux mesures durant le deuxième cycle de réchauffement (M2) - refroidissement (D2) (non représentés ici). Nous pouvons remarquer l'absence de pic vers 120 °C et 140 °C pour le Qsil 556 et le QSil 550SB pour tous les spectres issus de D1, M2 et D2, ainsi qu'une diminution des pertes diélectriques. Des observations analogues pour d'autres élastomères silicones ont également été décrites dans les travaux de Nguyen [Ngu 2005]. Ces résultats montrent l'importance du conditionnement du matériau sur sa réponse diélectrique.

Un autre phénomène de relaxation d'amplitude plus important apparaît par ailleurs à plus hautes températures et à faibles fréquences. Il est caractérisé par une variation de la permittivité diélectrique $\Delta\epsilon \leq 1$, associé à des pertes d'amplitude $\tan\delta \leq 1$ pour le Qsil 556 et 550SB et $\tan\delta \leq 2$ pour le Qsil 556 sans charge. Les élastomères que nous étudions sont des matériaux hétérogènes composés d'une matrice polymère et de charge silice. A ce titre, des processus de relaxation interfaciale vont exister dans le matériau. On peut donc penser que dans la gamme des basses fréquences, on a une combinaison d'un processus de relaxation interfaciale et d'une conduction DC. Nous avons écarté le phénomène de MWS puisque cette relaxation apparaît dans le matériau sans charge et puisqu'on est dans un état amorphe donc pas d'interface. Nous avons donc associé ce phénomène de relaxation à un phénomène de dispersion aux basses fréquences (LFD) ou début de la polarisation aux électrodes.

IV.2.2.1. Influence du traitement thermique sur la réponse diélectrique

Afin d'analyser plus en détail l'impact de l'adsorption d'eau lors du processus d'élaboration des échantillons, nous avons soumis l'élastomère silicone Qsil 556 à un traitement thermique à 120 °C sous azote pendant 24 heures puis lancé un cycle de mesure M1-D1 entre -150 °C et 300 °C.

La FIG. IV.14 montre l'influence de ce traitement thermique sur sa réponse diélectrique.

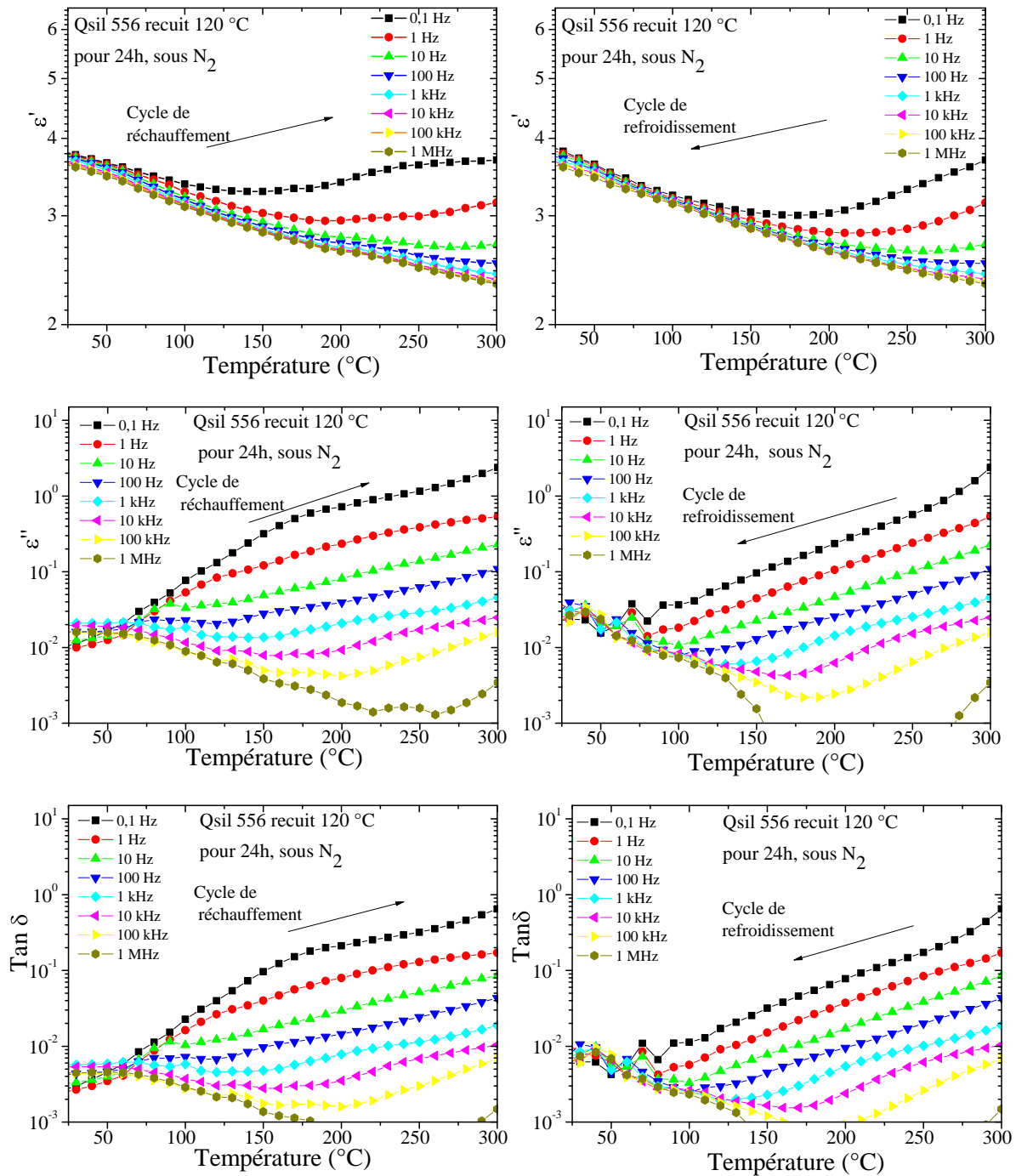


Figure IV- 14: Influence du traitement thermique (120 °C pendant 24h) de l'échantillon Qsil 556 sur sa réponse diélectrique en fonction de la température entre 25 et 300 °C sous azote (durant le cycle de réchauffement et le cycle de refroidissement) pour différentes isofréquences.

Les observations suivantes peuvent être faites:

- la disparition du pic de relaxation à 120 °C lors du premier réchauffement,
- la diminution des valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques (surtout aux basses fréquences) relié au phénomène de la dispersion aux basses fréquences.

- l'évolution durant le cycle de réchauffement - refroidissement (après passage par 300 °C) des valeurs des propriétés diélectriques à température et à fréquence donnée.

L'explication avancée pour interpréter ces observations est une évaporation de l'eau qui existe à l'interface entre la silice et les chaînes PDMS. Lors d'une élévation de température, la déshydratation correspond à l'élimination de l'eau physisorbée. La température à laquelle ce phénomène est complet est difficile à déterminer mais serait de l'ordre de 120 °C à 150 °C pour éliminer toute l'eau physisorbée. [Paq 2003] Le fait que les résultats aient évolué durant le cycle M1- D1 nous mène à dire que le traitement thermique à 120 °C durant 24 heures paraît cependant encore insuffisant pour éliminer toute l'eau physisorbée dans le Qsil 556.

Par conséquent, la présence d'eau à l'interface entre matériau et charges est une explication fort probable pour expliquer le pic de permittivité et de pertes diélectriques qui apparaît à 120 °C et les pertes plus élevées aux basses fréquences durant le premier réchauffement.

Enfin, un post-traitement par recuit des matériaux à température suffisamment élevée (entre 120 °C et 150 °C durant plus de 24 heures) est efficace pour éliminer son effet.

IV.2.3. Conductivité électrique des élastomères silicones entre 200 °C et 300°C

Pour quantifier la conductivité électrique DC (quasi-statique) par la méthode de spectroscopie diélectrique, il est nécessaire dans un premier temps de s'intéresser aux changements de la conductivité en régime AC (cf. chap. II § II.1.4). La FIG. IV.15 présente l'évolution de la conductivité σ_{AC} des élastomères silicones en fonction de la fréquence, donnée par la relation (II.26), pour différentes isothermes entre 200 °C et 300 °C (sous azote) pour un cycle de réchauffement-refroidissement.

La conductivité σ_{AC} des élastomères silicones évolue conformément à la théorie, dans la gamme des hautes fréquences, entre 200 et 300 °C.

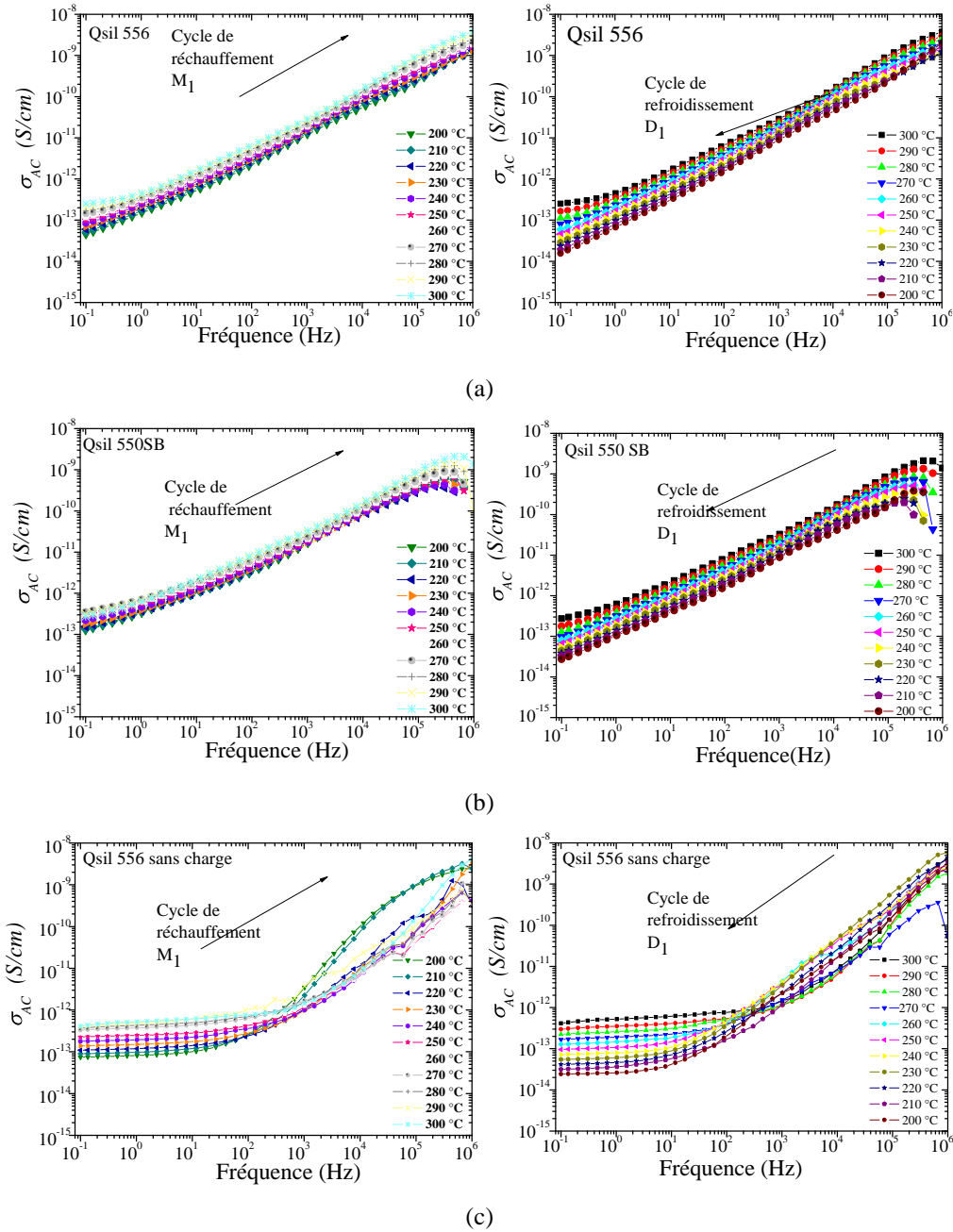


Figure IV- 15: Comparaison de l'évolution de la conductivité AC des élastomères silicones (durant le cycle de réchauffement-refroidissement) (a) du Qsil 556, (b) du Qsil 550SB et (c) du Qsil 556 sans charge en fonction de la fréquence pour différentes isothermes entre 200 °C et 300 °C sous azote.

Aux plus basses fréquences, nous pouvons remarquer que la conductivité σ_{AC} mesurée devient progressivement indépendante de la fréquence, entre 200 °C et 300 °C et laisse apparaître un "plateau" horizontal à partir de 0,1 Hz pour le Qsil 556 (FIG. IV.15 (a)) et le Qsil 550 SB (FIG. IV.15 (b)) et est très marqué pour le Qsil 556 sans charge (FIG. IV.15 (c)) quelle que soit la fréquence. L'amplitude de ce plateau correspond à la conductivité σ_{DC} à une température donnée conformément à la relation II.26 donnée au chap II § II.1.4.

La FIG. IV.16 présente l'évolution de la conductivité σ_{DC} en fonction de la température. Les valeurs présentées correspondent à σ_{AC} à 0,1 Hz. Lorsque la température augmente, la conductivité à 0,1 Hz augmente durant le réchauffement et le refroidissement. Elle apparaît cependant inférieure en amplitude lors du refroidissement que lors du premier réchauffement, à une température donnée. Ce comportement confirme donc une amélioration des propriétés électriques des élastomères silicones chargés suite à l'exposition à haute température durant la première phase de refroidissement.

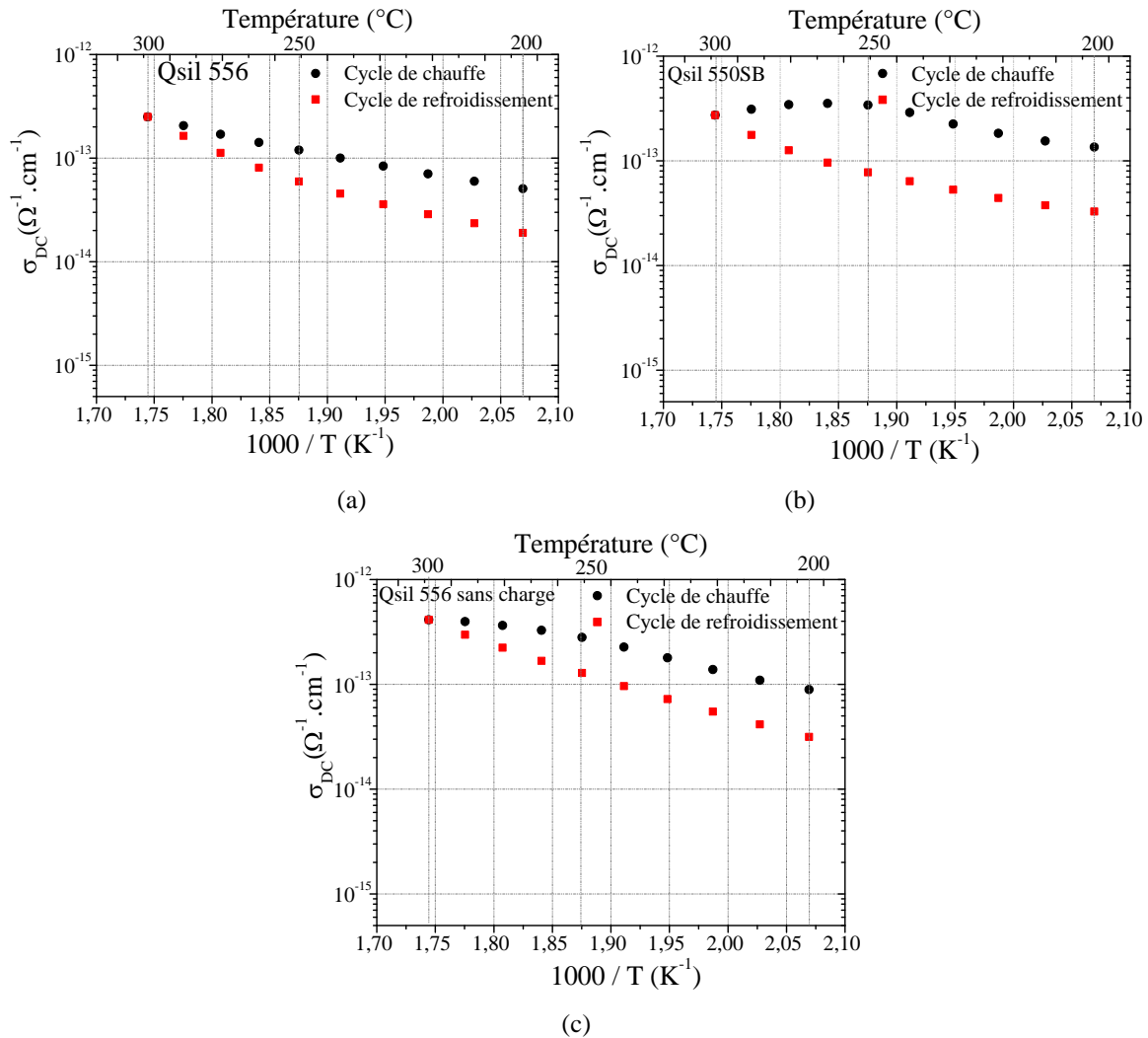


Figure IV- 16: Comparaison de l'évolution de la conductivité DC des élastomères silicones (durant le cycle de chauffe et le cycle de refroidissement) (a) du Qsil 556 (b) du Qsil 550SB et (c) du Qsil 556 sans charge en fonction de la température entre 200 et 300°C sous azote.

Notons que les valeurs de la conductivité σ_{DC} du Qsil 556 (FIG. IV.16 (a)) sont légèrement inférieures aux valeurs de σ_{DC} du Qsil 550SB (FIG. IV.16 (b)) et inférieures au Qsil 556 sans charge (FIG. IV.16 (c)). Une explication envisagée à ce résultat pourrait être la présence de la charge en SiO_2 qui va constituer "des barrières" à la conduction. Autrement dit

le chemin de conduction pour que les porteurs de charge électrique traversent le matériau sera plus difficile.

De plus, nous remarquons que la conductivité σ_{DC} , pour un deuxième cycle de réchauffement M2 – refroidissement D2 (après le premier cycle de réchauffement M1 – refroidissement D1), présente des valeurs plus basses que le premier cycle de refroidissement (cf. **Tableau IV.5**). Une stabilisation du matériau et une amélioration de ses propriétés diélectriques (i.e en tant qu'isolant) dans la gamme de température jusqu'à 300 °C peut donc être acquise après un traitement thermique.

Le **Tableau IV.5** récapitule les valeurs extrêmes de la conductivité électrique des élastomères silicones durant le 1^{er} et le 2^{ème} cycle de réchauffement - refroidissement.

Tableau IV. 5: Valeurs extrêmes de la conductivité électrique de nos élastomères silicones durant le 1^{er} et le 2^{ème} cycle de réchauffement - refroidissement.

$\sigma (\Omega^{-1}.cm^{-1})$		200 °C		250 °C		300 °C	
		1 ^{er} cycle	2 ^{ème}	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle
<i>Qsil 556</i>	Cycle de chauffe	$4,4 \times 10^{-14}$	$1,38 \times 10^{-14}$	10^{-13}	$3,47 \times 10^{-14}$	$2,5 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$
	Cycle de refroidissement	$1,5 \times 10^{-14}$		$4,5 \times 10^{-14}$			
<i>Qsil 550SB</i>	Cycle de chauffe	$1,3 \times 10^{-13}$	$2,24 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-13}$	$4,62 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$
	Cycle de refroidissement	$2,7 \times 10^{-14}$		$6,5 \times 10^{-14}$			
<i>Qsil 556 sans charge</i>	Cycle de chauffe	$7,4 \times 10^{-14}$	$2,78 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-13}$	$1,68 \times 10^{-13}$	$4,12 \times 10^{-13}$	$3,02 \times 10^{-13}$
	Cycle de refroidissement	$2,4 \times 10^{-14}$	$1,21 \times 10^{-14}$	$9,6 \times 10^{-14}$	$5,54 \times 10^{-14}$		

Il est intéressant de remarquer que ces valeurs de conductivité comprises entre quelques $10^{-14} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ et quelques $10^{-13} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ entre 200 °C et 300 °C, sont du même ordre de grandeur que celle reportées dans les travaux de Nguyen [Ngu 2005] pour des élastomères silicones RTV, mais mesurées à une température plus basse de 160 °C (cf. **FIG. IV.17(a)**). Elles sont également comparables à celles du gel silicone caractérisé dans les travaux de Minh [Min 2008] (cf. **FIG. IV.17(b)**) où la conductivité était trouvée de l'ordre de $5.10^{-14} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 160 °C.

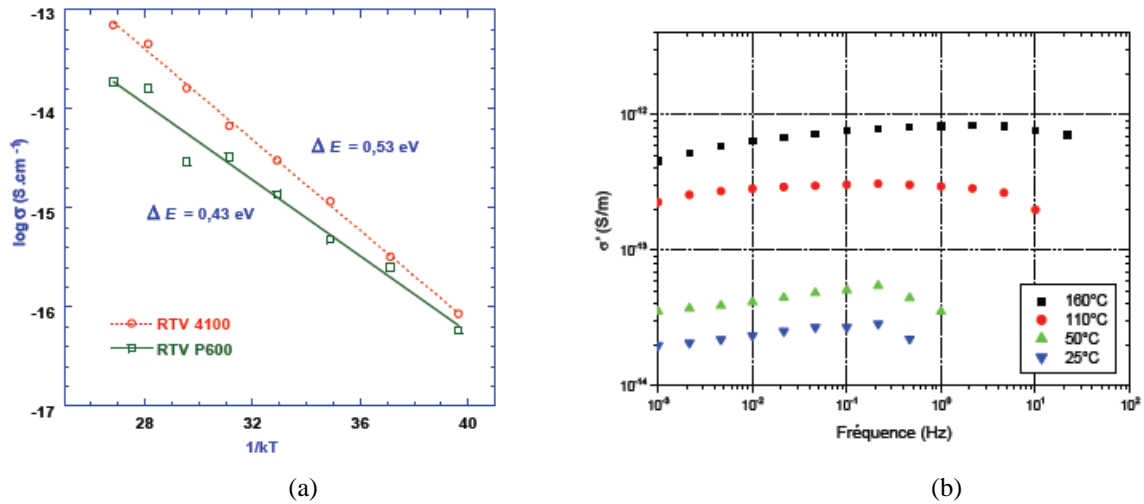


Figure IV- 17: (a) Conductivité en fonction de $1/kT$ pour les deux RTV [Ngu 2005] (b) Variation de la conductivité réelle σ' d'un gel en fonction de la fréquence pour différentes températures [Min 2008].

Ces résultats indiquent que ces matériaux sont potentiellement intéressants pour l'isolation électrique à haute température.

IV.3. Synthèse sur les propriétés physico-chimiques et électriques des élastomères silicones chargés

Les valeurs de la conductivité électrique des deux élastomères silicones à basse fréquence jusqu'à 300 °C restent faibles, au maximum de l'ordre de $10^{-13} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 300 °C. De telles valeurs sont caractéristiques de matériaux isolants et montrent que ces matériaux sont potentiellement intéressants pour les applications de l'isolation électrique haute température.

Par ailleurs, les deux élastomères silicones étudiés sont également très proches en terme de transition de phase, ainsi qu'en terme de stabilité thermique. Ils montrent en particulier une dégradation importante et rapide sous air à température supérieure à 250 °C (perte de masses à 270 °C, sous N_2 à 5000 minutes est de 2,5 % pour le Qsil 556 et 1,8 % pour le Qsil 550SB). Une étude de vieillissement à long terme de leurs propriétés devra être menée à 250 °C et comparée aux performances des gels silicones. Leur limite basse de température d'utilisation peut atteindre -60 °C, par ailleurs.

Au-delà de sa très légère supériorité du point de vue thermique, la présence d'un promoteur d'adhérence dans le Qsil 550SB pourra entraîner son adoption pour une plus grande simplicité de mise en œuvre.

Le **Tableau IV.6** récapitule pour mémoire les valeurs extrêmes des différentes propriétés étudiées dans ce chapitre.

Tableau IV. 6: Valeurs extrêmes des différentes propriétés étudiées.

		<i>Qsil 556</i>	<i>Qsil 550SB</i>
Mise en oeuvre			
<i>Viscosité</i>		1700 mPa.s	4000 mPa.s
<i>Temps de gel</i>		120°C/15min	120°C/15min (avec une réticulation très rapide)
<i>Etape primaire</i>		oui	Non
Stabilité thermique			
<i>ATG</i> <i>T_{max} pour pertes de 5% avec (10 °C/min)</i>	<i>Sous air</i>	367 °C	377 °C
	<i>Sous N₂</i>	456 °C	471 °C
<i>ATG isotherme à 270 °C sous N₂ A 5000 minutes</i>		2,5 %	1,8 %
<i>DSC</i>		<i>T_g</i> = -123 °C <i>T_c</i> = -83.8 °C et <i>T_{cc}</i> = -90 °C (quand la rampe est ≥20 °C/min) <i>T_f</i> = -51.5 °C	<i>T_g</i> = -120 °C <i>T_c</i> = -75 °C <i>T_f</i> = -46°C
Propriétés électriques			
<i>Présence d'eau entre 50 et 200 °C</i>		Pic vers 120 °C	Pic vers 140 °C
<i>σ_{DC} à 300 °C</i>		1,3x10 ⁻¹³	2.7 x10 ⁻¹³
<i>tan δ à 0.1 Hz</i>	<i>à 120 °C</i>	<i>Cycle de chauffe</i>	0.78
		<i>Cycle de refroidissement</i>	0.016
<i>tan δ à 1 kHz</i>	<i>à 300 °C</i>	<i>Cycle de chauffe</i>	~ 10 ⁻²
		<i>Cycle de refroidissement</i>	

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques et électriques intrinsèques mesurées sous faibles champs électriques et en fonction de la température de - 150 °C jusqu'à 300 °C des élastomères silicones Qsil 556 et Qsil 550SB.

L'étude par spectroscopie diélectrique nous a permis de mettre en évidence ;

- ✓ Pour les basses températures de -150 °C à 25 °C sur une plage de fréquences [0,1 Hz ; 1 MHz]:

- que la réponse diélectrique des deux élastomères silicones est très proche,
 - que les différentes transitions thermiques sont bien identifiées par DSC et spectroscopie diélectrique.
 - que le pic associé à la relaxation principale α a été clairement identifié.
- ✓ Pour les hautes températures de 25 °C à 300 °C et à basses fréquences:
- un phénomène de relaxation a été mis en évidence à une température plus élevée, qui disparaît durant le refroidissement de 300 °C à -150 °C. Un effet d'absorption d'eau à la surface des charges a été relié à cette relaxation.
 - Il est possible d'évacuer l'eau adsorbée par un recuit adapté à température supérieure à 120°C et de durée supérieure à 24 heures.
 - le processus de relaxation observé à basses fréquences et à hautes températures, a été associé aux phénomènes de la dispersion aux basses fréquences ou début d'une polarisation aux électrodes.
 - Les résultats paraissent stabilisés après passage à 300°C pour un deuxième cycle de mesures diélectriques,
- On a quantifié l'évolution de la conductivité DC dans la gamme de température entre 200 °C et 300 °C. Les valeurs de la conductivité électrique des deux élastomères silicones à basse fréquence jusqu'à 300 °C restent faibles, au maximum de l'ordre de $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 300 °C. De telles valeurs sont caractéristiques de matériaux isolants et montrent que ces matériaux sont potentiellement intéressants pour les applications de l'isolation électrique haute température.

Il est cependant prématuré de conclure à une compatibilité de fonctionnement de ces matériaux avec les objectifs applicatifs visés avant d'avoir étudié leur comportement à haute température sous fort champ à l'aide d'une étude de sa rigidité diélectrique et de l'évolution de cette propriété à long terme.

Dans le chapitre suivant nous présentons une analyse des propriétés physico-chimiques et électriques du deuxième matériau retenu pour être étudié, le PA-F. Et nous discutons de l'influence du traitement thermique ainsi que l'épaisseur sur les propriétés physico-chimiques et électriques.

Chapitre V.
Caractérisation des films de Parylène-

Chapitre V. Caractérisation des films de PA-F

Le travail expérimental sur le PA-F a consisté à étudier les propriétés électriques intrinsèques de ce matériau et leur évolution avec la température. Préliminairement à ce travail, des mesures complémentaires physico-chimiques thermiques et structurales ont été faites afin de comprendre et identifier l'origine et les changements des propriétés électriques.

Les effets d'un recuit thermique des films de PA-F ainsi que de leur épaisseur sur les diverses propriétés (physico chimiques, structurales et électriques) ont été également étudiés.

V.1. Propriétés physico-chimiques du PA-F

V.1.1. Analyse de la structure chimique du PA-F dans le domaine IR

Pour mieux connaître la composition et la nature des liaisons chimiques, un spectre infrarouge (IR) a été réalisé en absorbance sur le matériau étudié. Pour les polymères, les fréquences d'absorption se situent dans le domaine IR moyen typiquement pour des longueurs d'onde allant de 2,5 à 25 μm ou des nombres d'ondes (NO) allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Ce spectre est reporté sur la **Figure V.1**.

La bande d'absorption à 1413 cm^{-1} donne la liaison de déformation $-\text{CF}_2$ et à 1148 cm^{-1} relié à $-\text{CF}_2$ la liaison du groupe fonctionnel. La bande d'absorption à 1263 cm^{-1} et 790 cm^{-1} correspond à la vibration du cycle para disubstitué benzène, celle en 1081 cm^{-1} correspond aux liaisons C-C d'étirement dans n-alkanes qui implique qu'il n'y a pas de liaison double entre le cycle aromatique présent dans le film déposé. Et celle à 897 cm^{-1} correspond aux liaisons C-C d'étirement squelettique dans n-alkanes. De plus l'épaulement des pics correspondant aux fréquences d'étirement dû à l'influence du cycle de benzène, est un indicateur fort de la présence d'un cycle aromatique.

Un grand nombre de publications a porté sur l'identification des différentes bandes observées par FTIR pour les films de parylène fluoré. Les différentes bandes d'absorption rapportées dans la littérature sont récapitulées dans le **Tableau I.5 du chapitre I** qui met en évidence les intervalles de nombres d'onde dans lesquels sont observés les groupements chimiques responsables des différentes bandes d'absorption, ainsi que leur mode de vibration.

Tous ces résultats suggèrent que le matériau étudié ici présente bien la même composition chimique qu'un parylène-F [Mat 1999].[Wu 1997] [Han 1999] [Cal. 2003] [Sim 1999] [You 1993].

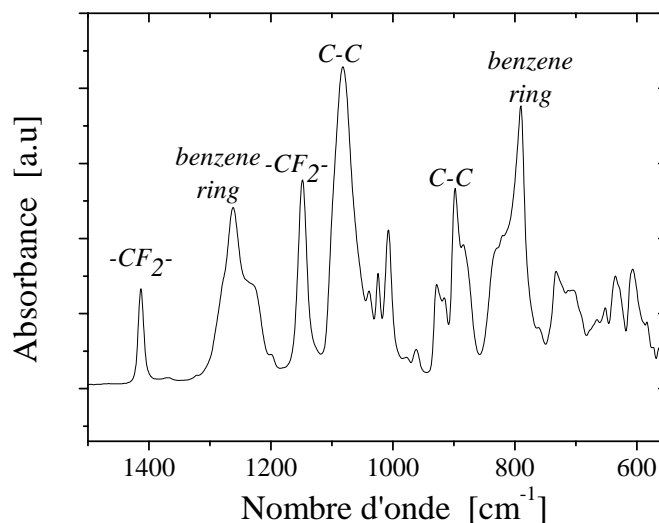


Figure V- 1: Spectre IR réalisé par ATR sur le PA-F.

V.1.2. Stabilité thermique : Analyse par thermogravimétrie dynamique et isotherme

V.1.2.1. ATG dynamique sous atmosphère inerte et oxydante

Des mesures ATG ont été réalisées sur des films de PA-F pour quantifier leur stabilité thermique (cf FIG. V.2) en évaluant la perte lorsque la température croît jusqu'à 1000 °C et en fonction de l'atmosphère (sous air et sous azote). Alors que le thermogramme présente de faibles pertes de masse en dessous de 500 °C (de l'ordre de 2,3 % à 500 °C sous air et environ 1,5 % à 500 °C sous azote), une forte augmentation de ces pertes apparaît pour les températures supérieures, liée 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 de 537 °C sous N₂. Ces valeurs sont conformes à celles données par le fournisseur avec des températures (de 535 °C et 539 °C sous air et N₂ respectivement [Kum 2009]). Nous pouvons ainsi voir que les films possèdent une bonne stabilité thermique typique de celle reportée dans la littérature [Joe 1974].

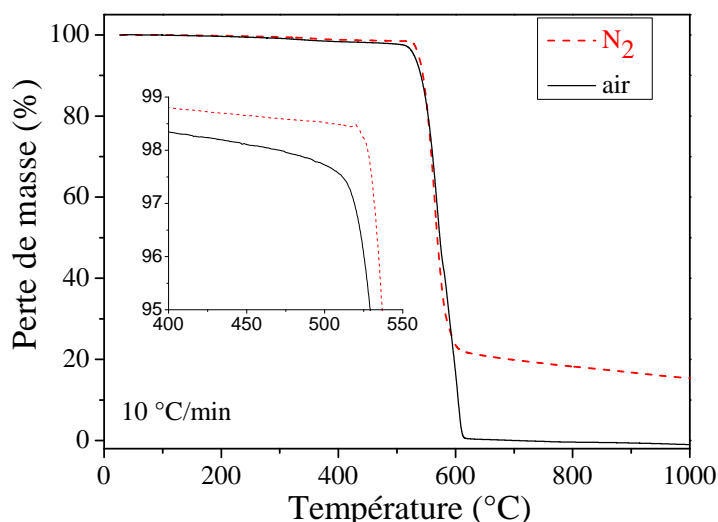


Figure V- 2: ATG dynamique rampe de (10 °C/min) du PA-F dans l'azote (N₂) et dans l'air. La figure insérée est un zoom des pertes inférieures à 5 %. [Bec 2009] [Dia 2011a]

En comparant avec les élastomères silicones sous les mêmes conditions de mesure, une perte de 5 % de la masse est obtenue à une température de 367 °C et 377 °C sous air et de 456 °C et 471 sous N₂ pour le Qsil 556 et le Qsil 550SB respectivement.

Ces résultats montrent une meilleure stabilité thermique du PA-F par rapport aux élastomères silicones à hautes températures.

Par ailleurs, on a constaté que l'épaisseur des films de PA-F diminue de 8 % suite à un recuit à 400 °C durant 5 min. On peut conclure des résultats d'ATG ci-dessus que c'est la densité des films qui augmente suite au recuit à 400 °C et entraîne une telle perte d'épaisseur, et non une perte de matière (même si un léger dégazage d'impuretés organiques peut exister). L'origine d'un tel changement sera discutée dans ce qui suit.

V.1.2.2. ATG isotherme à 350 °C et 400 °C sous air et azote :

La **Figure V.3** présente l'évolution des pertes de masse des films de PA-F mesurées de manière isotherme pendant 5000 minutes pour 350 °C sous air et 400 °C sous air et sous azote. Nous noterons que les 35 à 40 premières minutes correspondent à la montée à l'isotherme (10 °C/min): les pertes réellement causées par chaque isotherme débutent donc après le temps de chauffage correspondant.

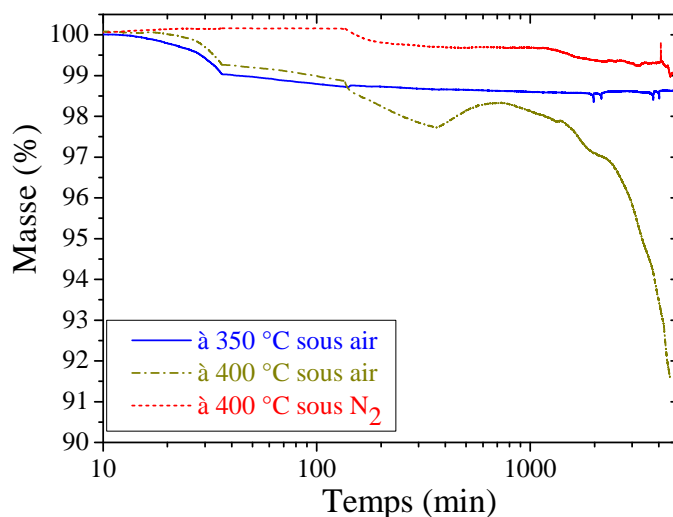


Figure V- 3: ATG isothermes des films de PA-F en fonction du temps à 350 °C sous air et à 400 °C sous air et sous N₂. [Bec 2009]

Dans le cas des mesures réalisées à **350 °C**, les pertes en masse sont presque négligeables sous air, de 1,5 % à 5000 minutes, montrant une bonne stabilité thermique à 350°C. Par contre dans le cas des mesures réalisées à **400 °C** sous air, une forte diminution de la masse est observée après une durée de 1000 minutes et atteint > 8,5 % après 5000 minutes. Sous N₂ la perte de masse est inférieure à 1 % en 5000 minutes.

Généralement, une perte de masse de 5 % est prise comme référence pour définir la durée de vie d'un matériau à une température donnée. Il semblerait par conséquent difficile d'envisager une utilisation des films de PA-F à 400 °C à long terme sous air.

En comparant avec le polyimide BPDA/PDA sous les mêmes conditions de mesures, des pertes de 25 % à 400 °C, et 4 % à 350 °C dans l'air ont été obtenues [Dia 2007]. Ces résultats montrent une meilleure stabilité thermique du PA-F par rapport au polyimide à haute température sous air.

V.1.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Les mesures de DSC ont été réalisées entre 25 °C et 540 °C, sous hélium avec une rampe de 10°C /min pour des cycles de montée et de descente en température (pour distinguer les phénomènes réversibles).

Le thermogramme de DSC du PA-F est illustré dans la **Figure V.4**. Un pic réversible à 383 °C est observé et il est attribué à la température de transition de phase cristalline. Ce phénomène a déjà été observé sur le PA-F avec Morgen et al. [Mor 1999] à une température de 405°C

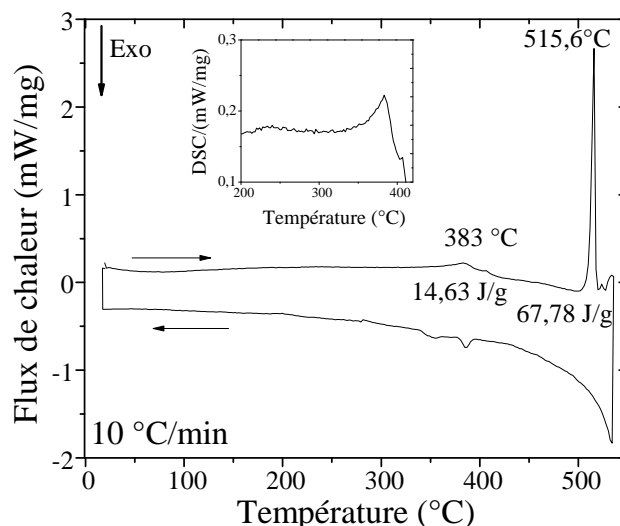


Figure V- 4: Thermographe DSC du PA-F. [Bec 2009]

Ainsi, le pic observé à 515°C correspond à la température de fusion du matériau, qui correspond au retour à l'état désordonné (pelotes statistiques) des chaînes moléculaires. Des valeurs proches de cette température ont été publiées pour la température de fusion de PA-F [Oye 1995] [Wil 1997], comme présentées au chapitre I.

La transition vitreuse (T_g) est quant à elle difficile à observer dans la région au-dessous de 150 °C. Une valeur de T_g inférieure à 100°C a été reportée dans la littérature [Cho 1969] pour un parylène fluoré. La Figure V.5 montre la présence de la température de transition vitreuse (T_g^{dsc}) dans la région au-dessous de 150 °C. Le pas de la transition vitreuse est relativement étendu, comme pour les autres polymères qui possèdent un degré de cristallinité moyen [Mar 2001] [Can 2000]. Ceci rend difficile sa détermination précise par cette méthode.

Plusieurs études ont montré que la température de début de cycle de DSC (T_{on}) correspond à la température où la coopérativité intermoléculaire s'approche du zéro. [Hut 2000] [Hut 2001] Dans ces conditions, il est attendu de trouver T_g^{dsc} au dessous de T_{on} (i.e. $T_g < 50$ °C ici).

On montrera ultérieurement, par les mesures de spectroscopie diélectrique, une meilleure exactitude pour la détermination de T_g .

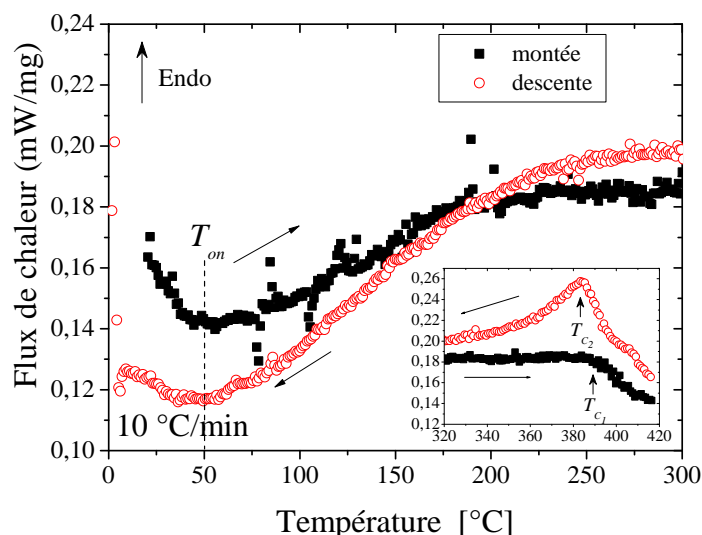


Figure V- 5: DSC sur des films de PA-F durant la montée et la descente. [Dia 2011b]

La **Figure V.5** montre aussi, dans la figure insérée, la présence d'un pic endothermique inverse durant la montée, qui correspond à la transition de phase cristalline (T_c) près de 390 °C, qui diminue à 385 °C et augmente en amplitude durant la descente. Cette tendance particulière est typique des polymères semi cristallins qui ont des degrés de cristallinité élevés (> 30-40 %) [Mar 2001] [Can 2000]. Dans les films de PA-F, la température de cristallisation apparaît à une température très élevée de ($T_c \approx 382$ °C), comparée à celles des matériaux semi-cristallins classiques ($T_c < 165$ °C), car leurs structures nécessitent des dépenses énergétiques importantes pour former des repliements et s'organiser. Plusieurs auteurs ont déjà discuté de la structure cristalline du PA-F après un recuit, comme décrit au chapitre I.

La **Figure V.6** montre trois cycles de montée et de descente de PA-F entre 300 °C et 420 °C. Durant le premier cycle de chauffe, aucun évènement thermique n'est observé pour le film tel que déposé. Après exposition à 420°C, les données DSC tant du premier cycle de descente que du second cycle de montée présentent deux pics endothermiques, réversibles, liés à deux transitions de phase cristallines: la température de cristallisation principale (T_{c1}) observée à 384 °C, et la secondaire (T_{c2}) autour de 405 °C. Ces pics sont identiques pour les cycles de chauffe et de refroidissement ultérieurs. Ces résultats se corrélient avec le travail de Morgen *et al* où T_c était trouvé dans la gamme de 395 °C à 403 °C [Mor 1999].

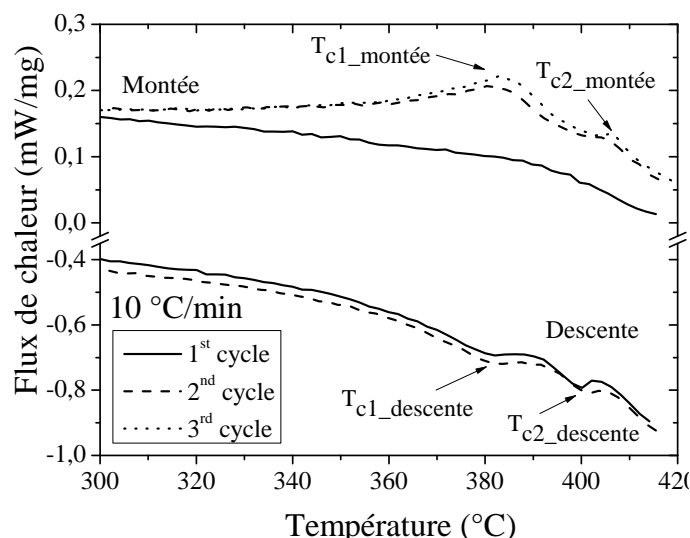


Figure V- 6: DSC sur des films de PA-F. [Dia 2011a]

V.2.Effet d'un traitement thermique

V.2.1.Influence sur les propriétés structurales et physico-chimiques

V.2.1.1. Propriétés structurales

La FIG. V.7 (a) présente les mesures de DRX en fonction de la température du recuit jusqu'à 420 °C pour un film de 4,8 μm et la FIG. V.7 (b) présente la normalisation de ces mesures par rapport à l'amplitude du pic de cristallinité. Le film, tel que déposé, présente un pic de diffraction large, centré à $2\theta = 19,2^\circ$, qui est une caractéristique d'une structure déjà semi cristalline. Au fur et à mesure du traitement thermique, on observe un décalage du pic principal de $19,2^\circ$ à $20,2^\circ$ avec une augmentation de l'intensité du pic et une largeur à mi-hauteur qui diminue, jusqu'à 380 °C où le pic se stabilise. Tous ces critères reflètent une augmentation de la cristallinité des films.

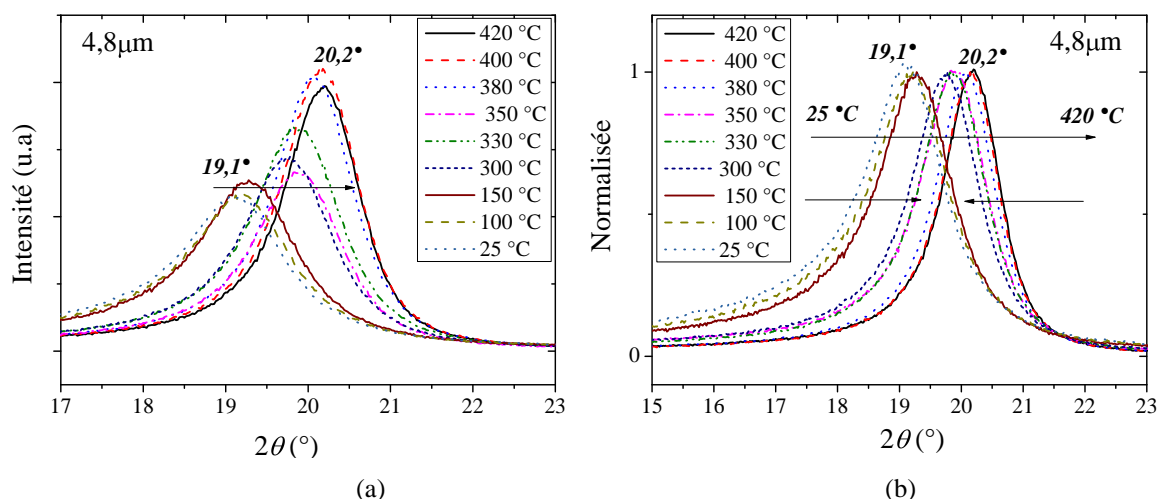


Figure V- 7: (a) DRX sur un film d'épaisseur 4,8 μm en fonction de la température du traitement thermique jusqu'à 420 °C. (b) Normalisation par rapport au pic de cristallinité.

De ce graphe (cf. FIG. IV.7) on peut extraire les paramètres microstructuraux, qui sont :

- la taille des cristallites « D », calculée selon la formule de Scherrer (cf. chap III, § III.2.3, Relations III.1).
- la distance interréticulaire « d » (i.e. la plus courte distance entre deux plans cristallographiques définis par leurs indices de Miller $\{hkl\}$), donnée par la relation de Bragg (cf. chap III, § III.2.3, Relations III.2).

La Figure V.8 présente l'évolution des paramètres D et d en fonction de la température du traitement thermique. On peut remarquer que D augmente de 4,6 nm à 7,1 nm et que d diminue passant de 4,6 à 4,4 Å, pour ce film de 4,8 μm.

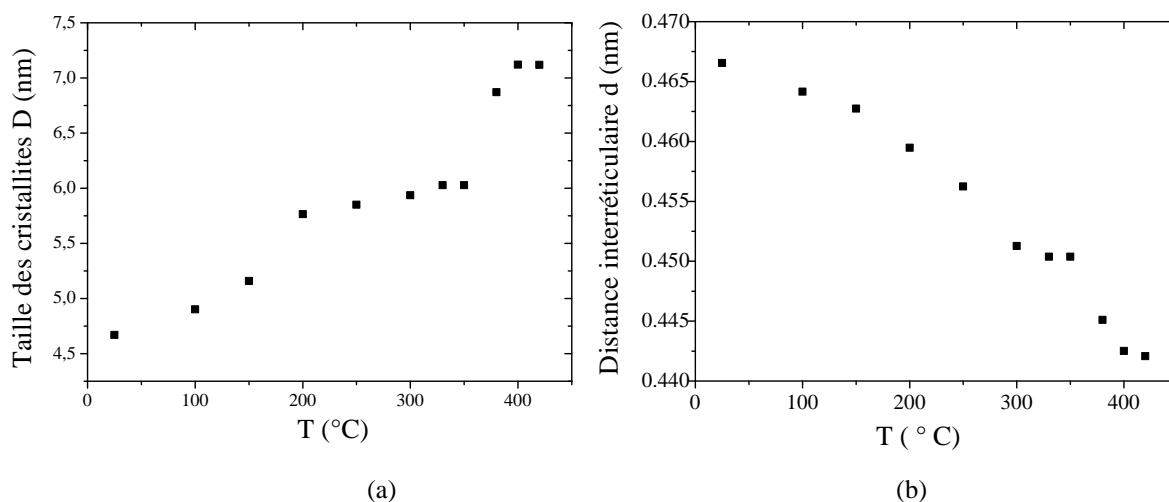


Figure V- 8: Evolution (a) de la taille des cristallites D et (b) de la distance inter réticulaire d en fonction du traitement thermique.

Ces tendances montrent une diminution de la partie amorphe entre les empilements lamellaires qui forment les cristallites. Cela traduit une augmentation de la densité du PA-F avec la température de recuit.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles annoncées par Morgen *et al.* et Blackwell *et al.*, où d , dans des conditions de recuit équivalente (400 °C et 450 °C) étaient 4,33 Å et 4,4 Å respectivement [Mor 1999] [Par 1999]. Ce qui corrèle bien avec la diminution de l'épaisseur pendant le traitement thermique alors que la perte de masse est faible. Cela est dû à une augmentation de la densité.

D'après les résultats de DRX, les propriétés sont stabilisées au-delà de 380 °C. Pour cela, un recuit à 400 °C (5minutes, sous azote) a été choisi pour étudier son effet sur les propriétés physico-chimiques et électriques.

V.2.1.2. Structure chimique

Dans le but de connaître l'effet du recuit sur la structure chimique du PA-F, des spectres infrarouges (IR) ont été réalisés en absorbance sur un film d'épaisseur 49,4 µm non recuit et recuit 400 °C. Ces spectres sont reportés sur la Figure V.9.

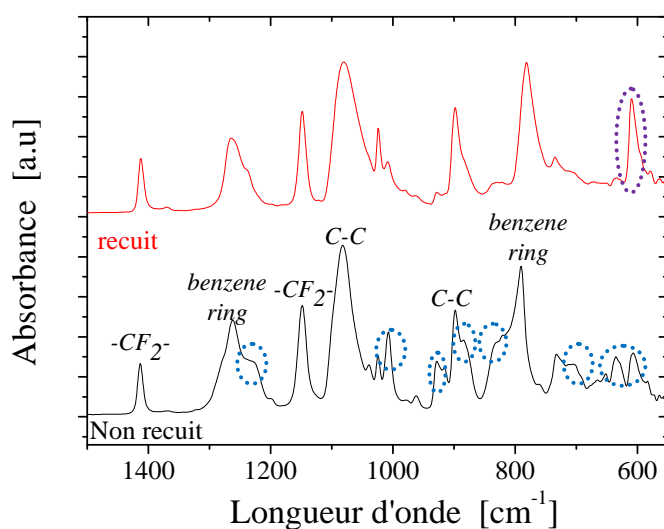


Figure V- 9: Spectres d'absorption IR réalisés par ATR sur le PA-F non recuit et recuit à 400 °C sous N₂.

Les deux spectres montrent globalement les mêmes bandes d'absorbances. Cependant, leur forme apparaît plus resserrée, avec la disparition de certains épaulements, ce qui peut indiquer la disparition de certaines vibrations probablement associées à une diminution du volume amorphe et une densification du matériau. Ce résultat appuie les mesures de DRX (cf.

§ V.2.1.1) où l'on voit que la distance interréticulaire diminue. Il semblerait donc que la conformation des chaînes tende à aller vers un minimum d'énergie. [Par 1999]

V.2.1.3. Etude Optique

Cette étude optique a été faite dans le but d'observer la croissance des sphérolites dans les films recuits, conséquence de la cristallisation progressive liée à un arrangement des chaînes moléculaires qui se replient constamment sur elles-mêmes (arrangement de chaînes parallèles, d'épaisseur de 10 à 20 nm et d'une longueur de quelques 10 μm) sous forme lamellaire et s'organisent ensuite pour former les sphérolites. Comme leur nom l'indique, les sphérolites croissent sous forme de sphère. Les cristaux lamellaires organisés radialement, sont séparés par des zones amorphes où existent des molécules de liaison assurant un lien entre des lamelles adjacentes [Str 1996]. Une forme caractéristique ressemblant à une « croix de Malte » apparaît dans chaque sphérolite.

La FIG. V.10 présente des images prises au microscope optique polarisé pour des films de PA-F non recuit et recuit à 400 °C.

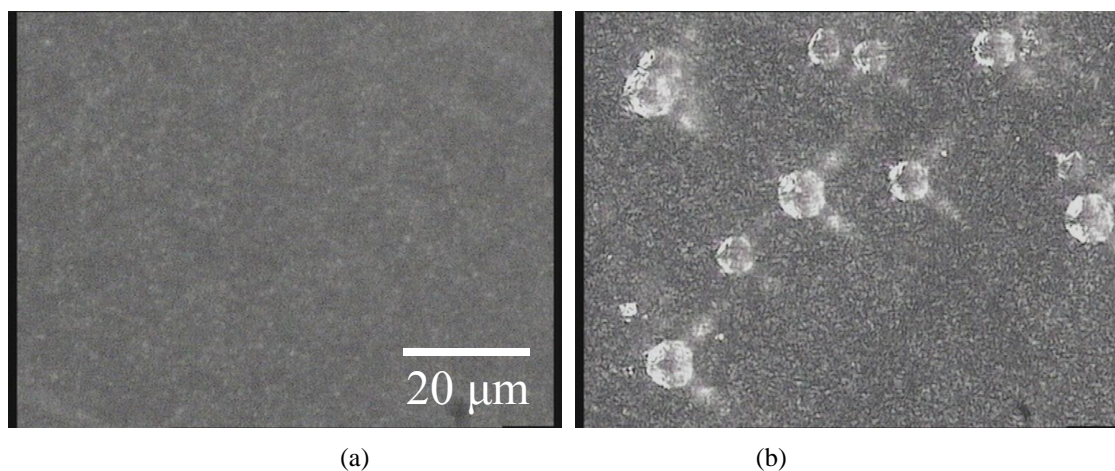


Figure V- 10: Images au microscope optique polarisé des films de PA-F d'épaisseur 10 μm (a) non recuit et (b) recuit 400 °C. La ligne blanche indique une longueur de 20 μm . Les sphérolites apparaissent après recuit (b) avec un diamètre maximal autour de 10 μm . [Dia 2011b]

L'historique thermique appliqué sur ce film aide à la formation et à la croissance des sphérolites en volume avec un diamètre maximal de 10 μm . L'augmentation de la cristallinité (mise en évidence par DRX) est donc liée à la formation des sphérolites (non observée sur les films très minces non recuits).

V.2.2. Influence du traitement thermique sur les propriétés électriques

V.2.2.1. Spectroscopie diélectrique

Ce paragraphe présente l'étude des propriétés diélectriques intrinsèques (permittivité, pertes diélectriques et conductivité) de films de PA-F, mesurées sous faibles champs électriques en fonction de la température jusqu'à 400 °C, par spectroscopie diélectrique.

V.2.2.1.1. Identification des processus diélectriques

Nous avons étudié le comportement diélectrique sous N₂, de films de PA-F d'épaisseur 10 µm, non recuits et recuits à 400 °C sous polarisation sinusoïdale entre -150 °C et 400 °C. La **Figure V.11** présente l'évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe du PA-F en fonction de la température pour différentes isofréquences de 0,1 Hz à 1 MHz. Les figures insérées correspondent au facteur de pertes diélectriques correspondant pour les fréquences de 1, 10 et 100 kHz.

Pour les films de PA-F non recuits, trois processus diélectriques sont observés entre -150 et 400 °C.

Nous pouvons remarquer la présence de deux mécanismes de relaxation dans la gamme des basses températures < 200 °C qui se traduisent par l'apparition de deux pics très faibles et impliquent des variations très basses de ϵ' (entre 2,45 et 2,65) et ϵ'' (dans la gamme de 10^{-4} à 10^{-3}). Ces pics se décalent vers les hautes températures avec l'augmentation de la fréquence. L'augmentation de la permittivité et du facteur de pertes aux plus basses fréquences (inférieures à quelques kHz) lorsque la température dépasse 200 °C (phénomène observé pour la plupart des isolants) est liée à l'augmentation de la conductivité statique de l'isolant. Ce phénomène qui apparaît à haute température (> 200 °C) est plus fort en amplitude et présente un faible décalage du pic mais une forte diminution de son amplitude avec l'augmentation de la fréquence.

Le processus diélectrique qui se produit entre 20 °C et 175 °C correspond à la relaxation α qui représente les mouvements segmentaires coopératifs de la chaîne [F₂C-C₆H₄-CF₂] près de la température de transition vitreuse T_g (cf. **FIG. V.11 (a) et (b)**). Selon la théorie d'Adam-Gibbs, la dynamique de la T_g est associée aux mouvements coopératifs qui sont caractérisés par des régions de réarrangements coopératifs (*Cooperative Rearranging Region*, (CRR))

dans lesquelles les entités mobiles peuvent relaxer seulement si toutes ces entités relaxent simultanément [Ada 1965]

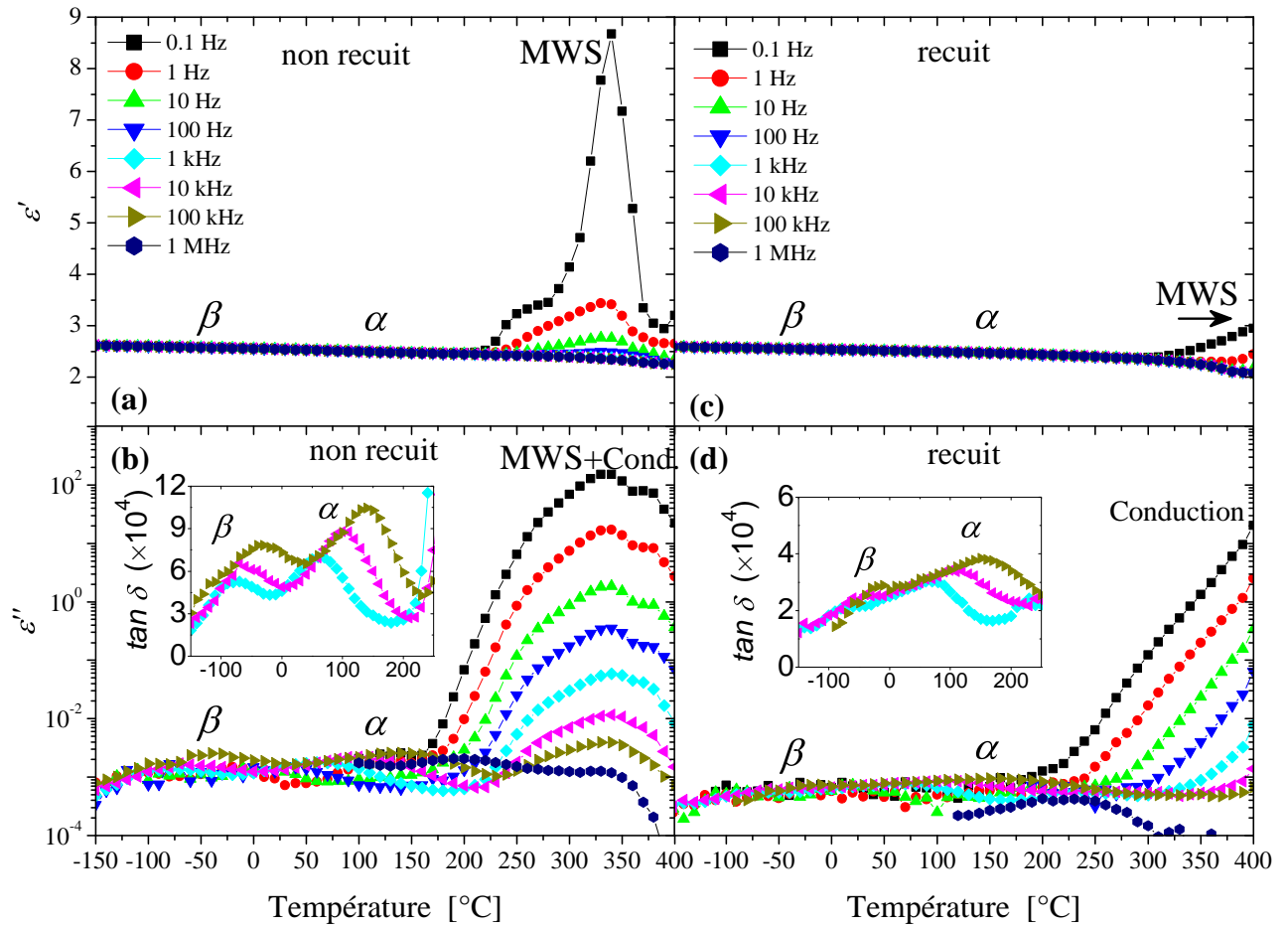


Figure V- 11: Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe de films de PA-F d'épaisseur 10 µm non recuit (a, b) et recuit (c, d) en fonction de la température pour différentes isofréquences de 0,1 Hz à 1 MHz. Les figures insérées correspondent au facteur de pertes diélectriques des films pour les fréquences de 1, 10 et 100 kHz. [Dia 2011b]

L'autre processus diélectrique apparaissant vers les plus faibles températures est nommé la relaxation β et correspond à un processus local non-coopératif situé dans la phase amorphe. Le dernier phénomène diélectrique, qui apparaît à haute température (> 175 °C) dans la région de transition cristalline avec une forte augmentation de ϵ' et ϵ'' lorsque la fréquence diminue correspond à une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Cette dernière serait due à la formation d'une charge d'espace dans le volume du PA-F, induite par la séparation de porteurs de charge à une échelle mésoscopique autour des interfaces internes entre les régions amorphes/cristallines. Elle résulterait des mouvements microscopiques et mésoscopiques des porteurs de charge, piégés par la suite par des sites interfaciaux internes. Après que les films sont recuits (i.e. que la structure cristalline est figée) (cf. FIG. V.11 (c) et (d)), les phases amorphes sont plus réduites et donc moins de porteurs de charge sont fournis

pouvant être bloqués aux interfaces. Comme conséquence, ε' diminue, le phénomène de MWS est décalé vers des températures plus élevées. Pour les films recuits les relaxations α et β restent présentes même si leurs caractéristiques ont évolué. Cette évolution sera discutée dans § V.2.2.1.3 qui parle de l'influence de la cristallinité sur la mobilité des relaxations α et β .

V.2.2.1.2. Dépendance en température des relaxations dipolaires α et β :

Le traitement numérique des résultats de spectroscopie diélectrique a été effectué simultanément sur les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique, en utilisant l'équation de Havriliak-Negami (HN) (cf. chap II, § II.1.2.1.2, Relations II.22) qui en général constitue la meilleure description pour représenter le comportement des polymères. Des données paramétrées selon l'équation d'HN, peut être déduit le taux de relaxation moyen $\nu_{max}=1/2\pi\tau_{max}$ qui est donné à la fréquence des pertes diélectriques ε'' maximales pour une température donnée.

La Figure V.12 reporte l'évolution des fréquences caractéristiques des pics des relaxations α et β en fonction de l'inverse de la température pour les films de PA-F non recuit et recuit à 400 °C sous N₂, extraite des données tracées dans le domaine fréquentiel.

- Les valeurs pour la relaxation α sont représentées sur la Figure V.12 par des symboles carrés et celles pour la relaxation β par des symboles circulaires. De plus, les symboles pleins (respectivement vides) sont pour les films de PA-F non recuits (respectivement recuits). Les lignes solides représentent les courbes ajustées selon les équations empiriques de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (cf. chap II, § II.1.2.2.2, Relations II.25) et d'Arrhenius (cf. chap II, § II.1.2.2.2, Relations II.24). La relaxation α a été modélisée pour les données de température élevée. Les lignes pointillées sont des prolongements de l'équation d'Arrhenius pour la relaxation β à haute température. Le Tableau V.1 présente les paramètres d'ajustement selon les deux comportements de VFT et d'Arrhenius pour les films non recuits et recuits.

Tableau V. 1 : Paramètres d'ajustement selon les deux comportements de VFT et d'Arrhenius pour les films non recuits et recuits.

	<i>VFT</i>		<i>Arrh</i>	
	ν_{∞} (Hz)	T_V (K)	$\nu_{\beta\infty}$ (Hz)	E_a (eV)
<i>Films non recuits:</i>	$2,1 \times 10^7$	262	$2,3 \times 10^{12}$	0,32
<i>Films recuits:</i>	$1,1 \times 10^7$	306	$2,7 \times 10^{12}$	0,33

Les observations sont les suivantes :

- La dépendance en température de la relaxation dipolaire α dans la gamme de températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g est non linéaire avec une énergie d'activation apparente qui augmente quand la température diminue, obéissant à la loi de type Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) ^[Vog 1926] (cf. chap II, § II.1.2.2.2, Relations II.25).

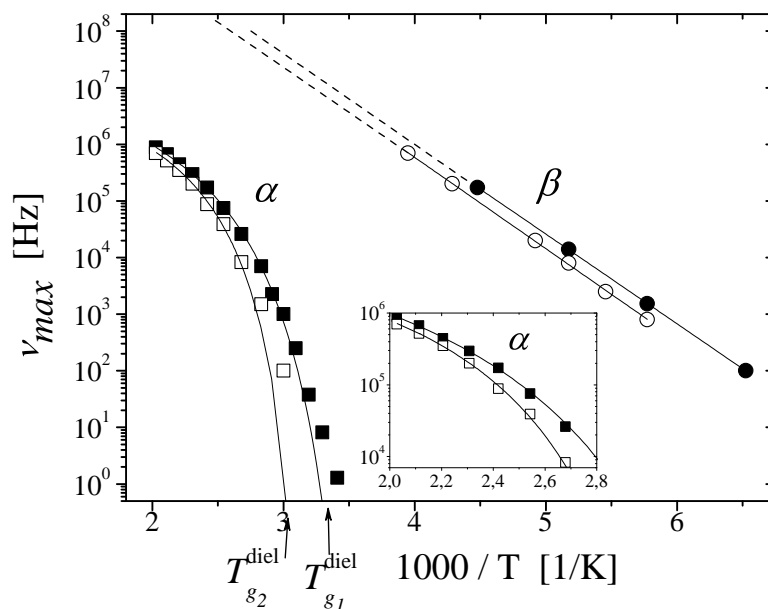


Figure V- 12: Evolution des fréquences caractéristiques des relaxations α et β en fonction de l'inverse de la température. Les symboles fermés représentent les films de PA-F non-recuits. Les symboles ouverts représentent les films de PA-F recuits. ^[Dia 2011b]

Une transition vitreuse diélectrique (T_g^{diel}) est définie comme étant la température à laquelle ν_α devient égale 10^{-2} Hz ^[Bid 1994]. Pour les films non recuits, T_{g1}^{diel} est vers 24 °C et T_0 est trouvée à 35 °C de moins. Alors que T_{g1}^{dsc} n'était pas bien définie par DSC (cf. FIG. V.5), la valeur de T_{g1}^{diel} présente une meilleure exactitude et correspond bien avec celle reportée par Harrus *et al.* ($T_g^{meca} = 16$ °C), déterminée mécaniquement ^[Har 1996]. La mobilité des chaînes est décrite jusqu'à la disparition des relaxations de la gamme de fréquence étudiée limitée à 1 MHz, i.e. jusqu'à $\sim 10T_{g1}^{diel}$.

A haute température le comportement de la relaxation α en température n'est donc pas de type Arrhenius (cf. FIG. IV.12). Cela peut être attribué à une rigidité plus élevée de la structure de la chaîne de PA-F, comparée à celle d'un polymère semi-rigide.

- Pour la relaxation β , ν_{max} évolue bien de manière linéaire selon la loi d'Arrhenius en $1/T$ (cf. chap II, § II.1.2.2.2, Relations II.24). (cf FIG. V.12). Pour les films non recuits, E_a est évaluée à 30,8 kJ.mol⁻¹ ($\sim 0,32$ eV). L'origine de la relaxation β a été attribuée au mouvement local des groupes CF₂. Il n'existe pas de résultats comparatifs concernant E_a dans la littérature

pour le PA-F. Cependant, la valeur de E_a trouvée correspond à l'ordre de grandeur du processus de relaxation γ reportés par Kahouli *et al.* dans le PA-C (8,68 kJ mol⁻¹) qui correspond à la relaxation du groupe phenyl. [Kah 2009]

V.2.2.1.3. Influence de la cristallinité sur la mobilité des relaxations α et β

La dynamique des relaxations dans un polymère semi-cristallin résulte des mouvements moléculaires de la phase amorphe avec une restriction dans la géométrie imposée par la région cristalline. PA-F est un polymère présentant une phase cristalline dès qu'il est déposé [Dia 2011].

Les mesures diélectriques réalisées sur les films de PA-F non recuits et recuits permettent une description de la dynamique des chaînes dans différents espaces amorphes limités. La Figure V.13 (a) montre l'évolution de la normalisation des pics, des pertes diélectriques pour la relaxation α . L'influence de lamelles cristallines, dont l'épaisseur augmente, sur la dynamique moléculaire de la relaxation α est bien claire. La conséquence d'une telle augmentation apparaît en effet à travers la diminution de l'amplitude et l'élargissement du pic de la relaxation des pertes, qui se décale vers les basses fréquences (à une température donnée). Cela montre une limitation des mouvements coopératifs dans les régions amorphes d'autant plus importante que la cristallinité est grande. La dynamique des phases amorphes dans les polymères semi-cristallins présente des caractéristiques qui sont différentes de celles observées dans les polymères amorphes. Dans les polymères semi-cristallins, les phases cristallines et amorphes coexistent de façon intime. Il est important de noter que lorsque le polymère à chaînes semi-rigides passe de l'état amorphe à l'état semi-cristallin, la T_g devient supérieure à sa valeur de départ avant cristallisation. Cela a été attribué aux contraintes mécaniques imposées par les cristaux sur les régions amorphes adjacentes [D'I 2006]. En particulier, à une température plus élevée que la température de transition vitreuse, le mouvement des chaînes est réduit entre les empilements lamellaires. Ce confinement élargit la région de transition vitreuse et décale la relaxation α vers les basses fréquences. Dans la Figure V.12, cette tendance est encore observée à partir du décalage de la caractéristique VFT vers les hautes températures, conduisant à une augmentation de T_g^{diel} de 27 °C ($T_{g2}^{diel} \sim 51$ °C). Dans ce cas, T_v est trouvée 18 °C au-dessous de T_{g2}^{diel} .

Contrairement au processus de relaxation α , la relaxation β ne présente pas de modification au niveau de l'élargissement du pic après l'augmentation de la cristallinité (cf.

FIG. V.13 (b). De plus, l'énergie d'activation de ce processus reste la même (cf. FIG. V.12). Donc ces résultats impliquent que seules les phases amorphes contribuent à la relaxation β , indépendamment de la cristallinité.

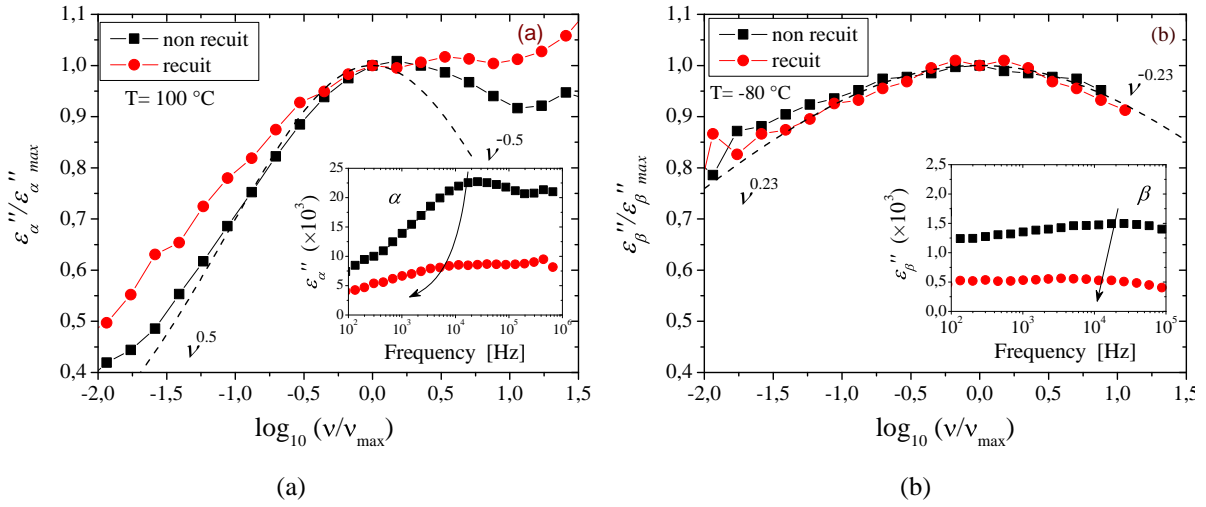


Figure V- 13: Normalisation du pic de pertes diélectriques de la relaxation (a) α et (b) β pour les films de PA-F tel que déposé et recuit. Les figures insérées montrent les courbes non normalisées. Les lignes pointillées représentent une comparaison avec le modèle Cole-Cole. [Dia 2011b]

La Figure V.14 montre la dépendance en température de la force de relaxation pour chaque processus de relaxation mesuré dans la gamme de températures et de fréquences de notre étude. Selon l'équation de Onsager-Kirkwood-Fröhlich (OKF), la variation de la permittivité diélectrique est directement proportionnelle au nombre de dipôles impliqués dans la relaxation et inversement proportionnelle à la température, tel que montré par:

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{3\epsilon_0} F_{\text{Ons}} g \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad (\text{V.1})$$

où N est le nombre de dipôles dans un volume finie V , μ est le moment du dipôle effectif, F_{Ons} est la fonction d'Onsager, et g est le facteur de corrélation qui contient la contribution des corrélations dipolaires des inter- et intra-chaînes.

La variation de permittivité $\Delta\epsilon_\beta$ de la relaxation β augmente quand la température augmente, ce qui ne correspond pas à la théorie d'OKF. Cela indique qu'une mobilisation progressive des dipôles locaux se produit dans les phases amorphes quand la température augmente.

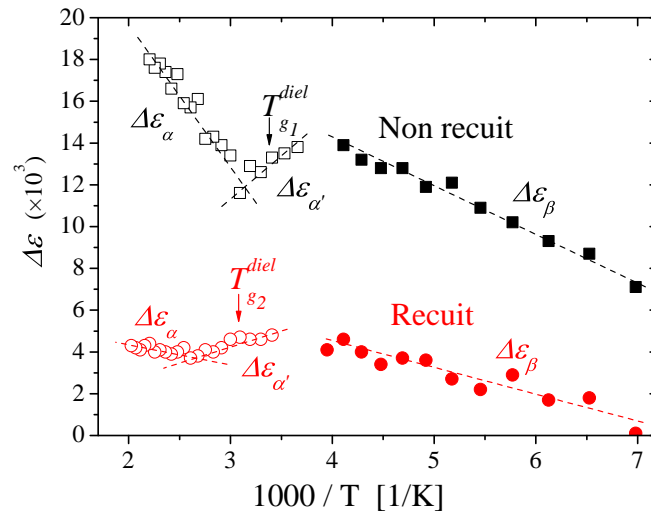


Figure V- 14: Dépendance en température de la force de relaxation α (symbole vide) et β (symbole plein) pour les films de PA-F non recuits (symbole carré) et recuits (symbole circulaire).

Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. [Dia 2011b]

Dans la gamme de température inférieure à la relaxation α , un comportement particulier apparaît et a été nommé relaxation α' . En effet, $\Delta\epsilon_{\alpha'}$ diminue quand la température augmente. On a attribué cette tendance aux petites tailles des régions de réarrangements coopératifs (CRR) dans lesquelles les interactions locales dipôle-dipôle sont prédominantes et conduisent à une diminution de $\Delta\epsilon$ telle qu'attendue dans l'équation d'Onsager-Kirkwood-Fröhlich (OKF). Contrairement aux matériaux amorphes, la variation de la permittivité diélectrique de la relaxation α dans les polymères semi-cristallins normalement augmente quand la température augmente [Sch 1989]. A plus haute température, $\Delta\epsilon_\alpha$ augmente quand la température augmente. Cela peut être attribué à une autre mobilisation progressive des dipôles impliqués dans la relaxation α activée thermiquement. Dans les polymères semi-cristallins, il a été montré que ce n'est pas la phase amorphe en entier qui participe à la relaxation α [Boy 1997]. Les dipôles inclus dans la partie cristalline sont à des positions fixes et ne peuvent pas contribuer à ce processus de relaxation. Il a été proposé qu'une partie donnée des dipôles est incluse dans la phase amorphe rigide dont leur mobilité augmente avec la température [Huo 1992]. Comme $\Delta\epsilon_\alpha$ est proportionnelle au nombre de dipôles contribuant, cela signifie que la phase amorphe rigide dans le PA-F diminue avec l'augmentation de la température parce qu'elle est activée thermiquement. De plus, l'augmentation de la cristallinité dans les échantillons recuits, implique que les mouvements coopératifs de la relaxation α disparaissent presque totalement. Cela est visible par le décalage de ν_α vers les basses fréquences (cf. FIG. V.12 et V.13. (a)) et la forte diminution de $\Delta\epsilon_\alpha$ (cf. FIG. V.14) pour le film recuit. Cela montre que la cristallisation

induit un confinement de l'espace qui a fortement réduit l'espace de la phase amorphe rigide impliquée dans le processus α .

V.2.2.1.4. Influence du traitement thermique sur la conductivité électrique des films de PA-F entre 200 °C et 400 °C

Afin de quantifier la conductivité électrique DC (ou quasi-statique) dans les films de PA-F par la méthode de spectroscopie diélectrique, il est nécessaire dans un premier temps de s'intéresser aux changements de la conductivité en régime AC, σ_{AC} . La Figure V.21 présente ainsi l'évolution de la conductivité σ_{AC} des films de PA-F en fonction de la fréquence, pour différentes isothermes entre 200 et 400 °C (sous N_2) pour les films non recuits et recuits.

Sur ces caractéristiques, deux régions se distinguent nettement. Dans la gamme des hautes fréquences, la conductivité σ_{AC} évolue, conformément à la théorie (cf. chap II, §.II.1.4.1, Relations II.26) comme dans de nombreux matériaux.

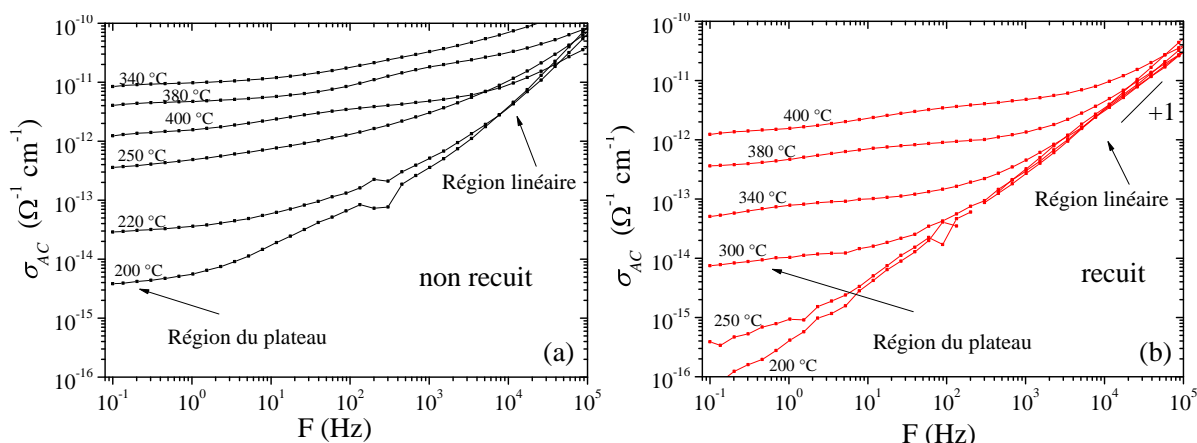


Figure V- 15: Evolution de la conductivité AC de films de PA-F (d'épaisseur 10 μm) (a) non recuit et (b) recuit en fonction de la fréquence pour différentes isothermes entre 200 et 400 °C (sous N_2). [Dia 2011a]

Par ailleurs, on remarque que lorsque la température augmente l'amplitude de la conductivité DC du film non recuit augmente également de plus que quatre décades jusqu'à 340 °C. En revanche de 340 °C à 400 °C, l'amplitude de la conductivité DC diminue d'une décade. Pour les films recuits, la valeur de σ_{DC} apparaît continument croissante dans la même gamme de température, et d'amplitude plus faible que pour les films non recuits. Ce comportement confirme une amélioration des propriétés électriques des films de PA-F (i.e. une augmentation de la résistivité) pour les films recuits, comparés à celles des films non recuits.

La FIG. V.16 présente l'évolution de la conductivité σ_{DC} du PA-F films en fonction de la température déduite des valeurs de σ_{AC} mesurées à 10^{-1} Hz sous N_2 . Nous présentons une comparaison entre les résultats des deux films non recuit et recuit.

Nous pouvons tout d'abord observer que:

- pour les films non recuits, une croissance de σ_{DC} atteint un maximum de $8,4 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 340°C , suivie d'une diminution jusqu'à une valeur de $1,2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 400°C .
- pour les films recuits, à 400°C , σ_{DC} présente une croissance continue en fonction de la température, suivant une dépendance de type Arrhénius (cf. chap II, §.II.1.2.2.1, Relations II.24). L'énergie d'activation dans ce cas est de 0,68 eV.

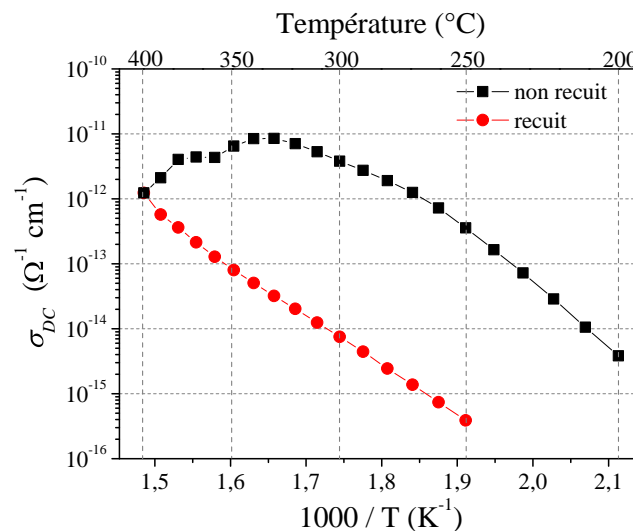


Figure V- 16: Evolution de la conductivité DC du PA-F en fonction de la température entre 200 et 400°C sous N_2 . Comparaison entre les résultats du PA-F non recuit et recuit. [Dia 2011a]

De 200°C à 340°C , il est possible de voir une amélioration de l'ordre de 2,5 décades de la valeur de σ_{DC} entre les films non recuits et recuits. En effet, après une exposition à 400°C la valeur de σ_{DC} par exemple à 300°C diminue de $3,8 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $7,5 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Par ailleurs, la stabilisation de la structure du matériau et, par là même, de ses propriétés diélectriques dans la gamme de température jusqu'à 400°C , semble être acquise par un recuit à 400°C sous azote et indépendante de la durée de celui-ci. Des valeurs comparables et reproductibles de σ_{DC} sont en effet obtenues dans chaque cas (recuit 5 min ou recuit 60 min) comme le montre la Figure V.17. On notera aussi qu'elles sont inférieures aux valeurs initiales sur film non recuit, et témoignent d'un matériau gardant de très bonnes propriétés d'isolant jusqu'à 350°C .

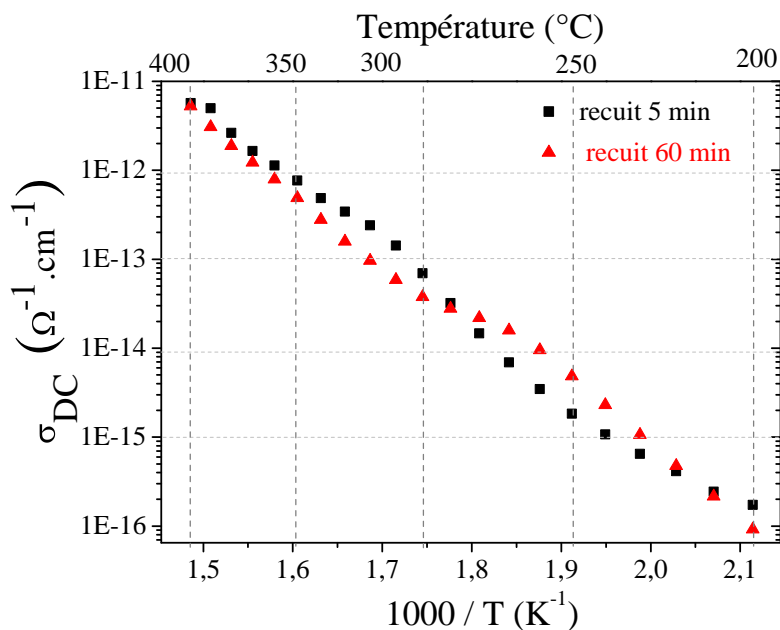


Figure V- 17: Comparaison entre les conductivités DC du PA-F en fonction de la température entre 200 et 400 °C sous N₂ entre les résultats de 2 cycles de chauffe après recuits à 400 °C avec des durées différentes : le premier de 5 minutes et le deuxième de 60 minutes. [Bec 2009]

Aussi, l'exposition du film non recuit à une température supérieure à 340 °C lors des mesures conduit à une amélioration du comportement électrique du film.

En fait, la décroissance de σ_{DC} au-delà de 330 °C pour le film non recuit témoigne d'une modification structurale du matériau liée à sa cristallisation durant le test, comme déjà discutée et validée par des analyses enthalpiques différentielles en DSC, et par des analyses de DRX. Il a ainsi été observé que le phénomène de cristallisation commence son apparition lorsque la température du matériau dépasse 330 °C avec un pic endothermique de réaction à 384 °C.

Ce résultat apparaît comme une information importante du point de vue applicatif. Une telle amélioration dans les propriétés électriques a été déjà montrée dans des polymères semi-cristallins classiques, tels que le poly(ethylene terephthalate) ou le poly(ether-ether-ketone), cependant la température de transition cristalline est plus faible. [Ezq 1994] [Nog 2001].

Ainsi, la forte diminution des valeurs de σ_{DC} pour les films de PA-F qui sont plus cristallisés est principalement attribuée à la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires induite par la diminution de la mobilité dans les dipôles et les charges dans le volume.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les films de PA-F présentent des valeurs de conductivité σ_{DC} inférieures à celles du Polyimide BPDA/PDA dans la même gamme d'investigation de température [Dia 2007].

V.2.2.2. Rigidité diélectrique des films de PA-F : Etude entre 25 °C et 400 °C

Nous présentons l'étude des propriétés électriques du PA-F en couches minces mesurées sous forts champs en fonction de la température entre 25 °C et 400 °C. Pour cela nous étudierons l'évolution de la rigidité diélectrique, mesurée sous rampe de tension, en fonction de la température jusqu'à 400 °C pour des films non recuits et recuits.

A l'aide d'un traitement statistique des données expérimentales mesurées (loi de Weibull), nous évaluerons la rigidité diélectrique à travers la probabilité de claquage à 63,2 % et discuterons de la dispersion des résultats en fonction des paramètres expérimentaux pour 20 plots capacitifs.

V.2.2.2.1. Effet de la température et du recuit sur le champ de rupture du PA-F

L'évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la température a été mesurée dans l'air sur les films les plus minces 1,4 μm . La Figure V.18 présente l'évolution de la probabilité cumulée P_c de claquage dans des films de PA-F (a) non recuits et (b) recuits en fonction du champ électrique et de la température (de 25 à 400°C).

Ces figures présentent, pour chaque température, les résultats d'une étude statistique sur 20 structures en utilisant la loi de distribution de Weibull pour tracer la probabilité cumulée de claquage en fonction du champ de claquage E_{BR} , pris égal à la tension de claquage mesurée divisée par l'épaisseur du film.

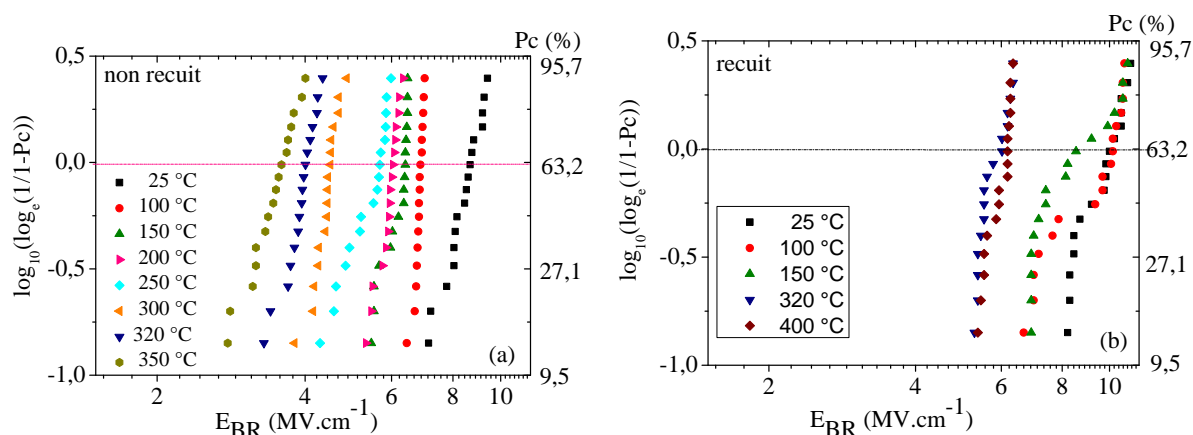


Figure V- 18: Evolution de la probabilité cumulée de claquage de films de PA-F de 1,4 μm (a) non recuits et (b) recuits à 400 °C, en fonction du champ de rupture. [\[Bec 2010\]](#)

Nous observons que la rigidité diélectrique des films de PA-F de 1,4 μm reste élevée et comprise entre 3 MV/cm, valeur minimale à 350 °C, et 10 MV/cm, valeur maximale à 25 °C. De plus, le recuit a un effet bénéfique sur la rigidité diélectrique pour ces films de 1,4 μm , comprise entre 5 MV/cm, valeur minimale à 400 °C et 11 MV/cm, valeur maximale à 25 °C.

La valeur du champ de rupture α pour laquelle 63,2 % des structures du lot sont claquées est généralement utilisée pour quantifier la rigidité diélectrique d'un matériau. L'évolution de ce paramètre en fonction de la température pour les films de PA-F de 1,4 μm est présentée sur la Fig. V.19. Nous pouvons ainsi observer une décroissance en température des valeurs de α , de 9 MV/cm à 25 °C à 3 MV/cm à 350 °C pour le film non recuit, et des valeurs plus élevées pour le film recuit, allant de 10 MV/cm à 25 °C à 6 MV/cm à 400 °C. D'après l'état de l'art que nous avons pu effectuer lors de cette étude, c'est la première fois que le champ de rupture du PA-F est présenté en fonction de la température.

La diminution du champ de rupture avec la température, telle que représentée Fig. V.18 et Fig. V.19 est attendue [Zho 2003] [Zho 2005] [Ied 1980]. Elle est liée à la présence de mécanismes de claquage activés thermiquement conduisant à une accélération des électrons libres.

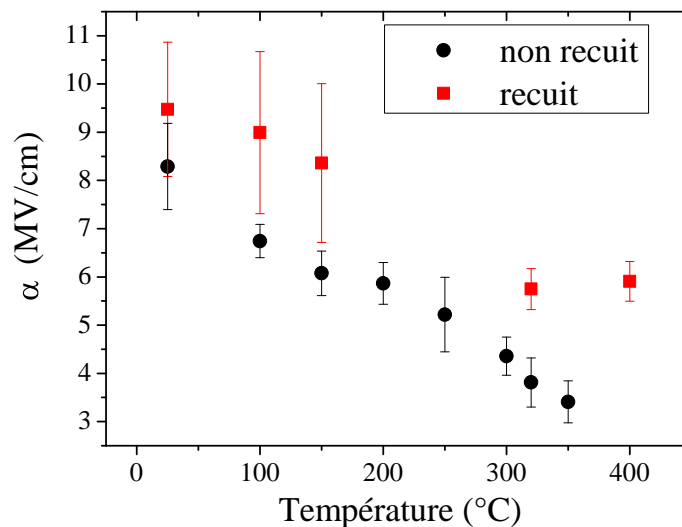


Figure V- 19: Evolution du champ de rupture α (facteur d'échelle de la distribution de Weibull) en fonction de la température du PA-F pour des films d'épaisseur de 1,4 μm non recuits et recuits à 400 °C. [Bec 2010]

De plus, avec l'augmentation de la température, le volume du polymère s'étend et la densité diminue donc le volume libre augmente conduisant à une diminution du champ de rupture. Par ailleurs, il a été reporté que la cristallinité du matériau conduit à une diminution de la conduction ionique et par la suite à une diminution de l'échauffement induit par effet Joule, sous fort champ, pouvant conduire à la rupture [Par 1983] [Ike 1981].

Par ailleurs il a été reporté que la rigidité électrique est plus grande dans les régions cristallines que dans les régions amorphes [Kit 1980]. Donc, une augmentation de cristallinité,

qui conduit à une diminution des régions amorphes, décaler vers des champs plus élevés l'apparition du canal de rupture. Ces arguments peuvent alors expliquer l'augmentation du champ de rupture du PA-F après le recuit, le recuit ayant conduit à un taux de cristallinité plus élevé du matériau.

V.3.Effet de l'épaisseur initiale des films de PA-F

V.3.1.Influence sur les propriétés structurales et physico-chimiques

V.3.1.1. Propriétés structurales en fonction de l'épaisseur

La **Figure V.20** présente les mesures de DRX pour des échantillons de PA-F non recuits de différentes épaisseurs : 1,4 ; 4,8 et 49,4 μm .

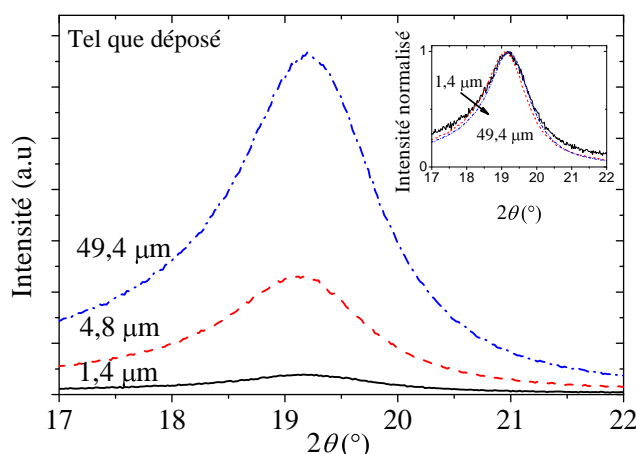


Figure V- 20: DRX sur des films de différentes épaisseurs tel que déposé. La figure insérée correspond à la normalisation des mesures par rapport à l'amplitude du pic de cristallinité. [Bec 2010]

Les films, tels que déposés, présentent un pic de diffraction, centré à $2\theta = 19,2^\circ$, qui est caractéristique d'une structure semi-cristalline. On observe toutefois une augmentation de l'intensité du pic et une largeur à mi-hauteur du pic qui décroît avec l'augmentation de l'épaisseur (**Figure insérée**). Cela indique qu'on a une évolution de la cristallinité avec l'épaisseur du matériau.

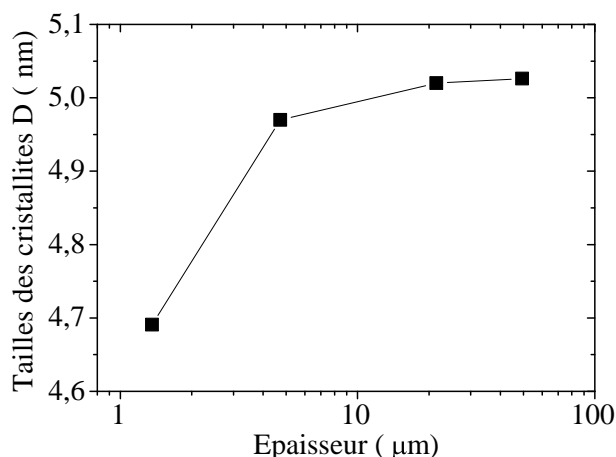


Figure V- 21: Evolution de la taille des cristallites D avec l'épaisseur du film. [Bec 2010]

De plus on peut remarquer que la taille des cristallites D augmente de 4,69 à 5,03 nm lorsque l'épaisseur du film augmente de 1,4 μm à 49,4 μm (cf. FIG. V.21). Tandis que la distance interréticulaire « d » ne varie pas, puisqu'il n'y a pas eu de décalage du pic principal avec l'augmentation de l'épaisseur.

On peut interpréter ce résultat en considérant que l'augmentation du taux de cristallinité en fonction de l'épaisseur déposée correspond au développement progressif des cristallites, rendu possible par un volume plus important de film. Cela a été prouvé par des images prises au microscope optique polarisé (non présentées ici) pour des films de PA-F de 1,4 μm, 4,8 μm, 10 μm et 49,4 μm d'épaisseur, qui ont permis de visualiser la structure sphérolitique à partir d'une épaisseur spécifique au-delà de 5 μm, qui favorise la formation et la croissance des sphérolites avec l'épaisseur.

V.3.1.2. Etude physico-chimique en fonction de l'épaisseur

La structure chimique a été étudiée par FTIR et les résultats pour différentes épaisseurs de 0,58 μm, 1,3 μm et 5,07 μm ont été normalisés par rapport au pic CF_2 localisé à 1400 cm^{-1} . Ces résultats sont illustrés dans la Figure V.22. Les pics sont localisés aux mêmes nombres d'onde, et contrairement à ce qui est déjà vu avec le recuit, on a toujours la présence d'épaulements. On a une stabilité de la densité du matériau quand l'épaisseur augmente, ce qui est vérifié par les mesures de DRX (§ V.3.1.1) qui indique que la distance interréticulaire reste constante avec l'épaisseur. En revanche, le développement des cristallites peut expliquer l'augmentation de l'intensité des pics obtenus par FTIR quand l'épaisseur augmente.

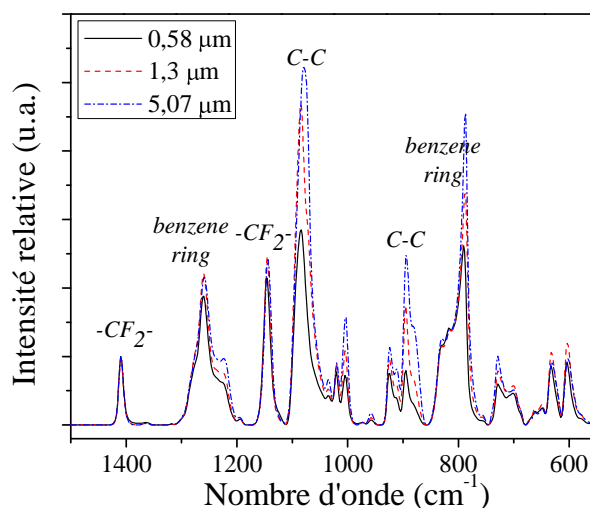


Figure V- 22: Spectres d'absorption FTIR sur des films de PA-F non recuits de différentes épaisseurs.

V.3.2. Influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques

V.3.2.1. Spectroscopie diélectrique

Ce paragraphe présente l'étude des propriétés diélectriques intrinsèques (permittivité, pertes diélectriques et conductivité) des films de PA-F mesurées sous faibles champs électriques en fonction de l'épaisseur des films, par spectroscopie diélectrique.

V.3.2.1.1. Identification des processus diélectriques et influence de l'épaisseur sur la dynamique des relaxations

La **Figure V.23** présente la réponse diélectrique du PA-F (la partie réelle de la permittivité diélectrique ε' et le facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$) en fonction de la température entre 25 °C et 400 °C, pour différentes isofréquences entre 0,1 Hz et 1 MHz et pour différentes épaisseurs. Les mesures présentées sur cette figure ont été réalisées sous N₂.

Pour les épaisseurs de 1,4 μm, 4,8 μm et 9,8 μm, nous pouvons clairement observer la présence des trois processus diélectriques tandis que pour l'épaisseur de 49,4 μm deux processus sont clairement observés entre 25 et 400 °C.

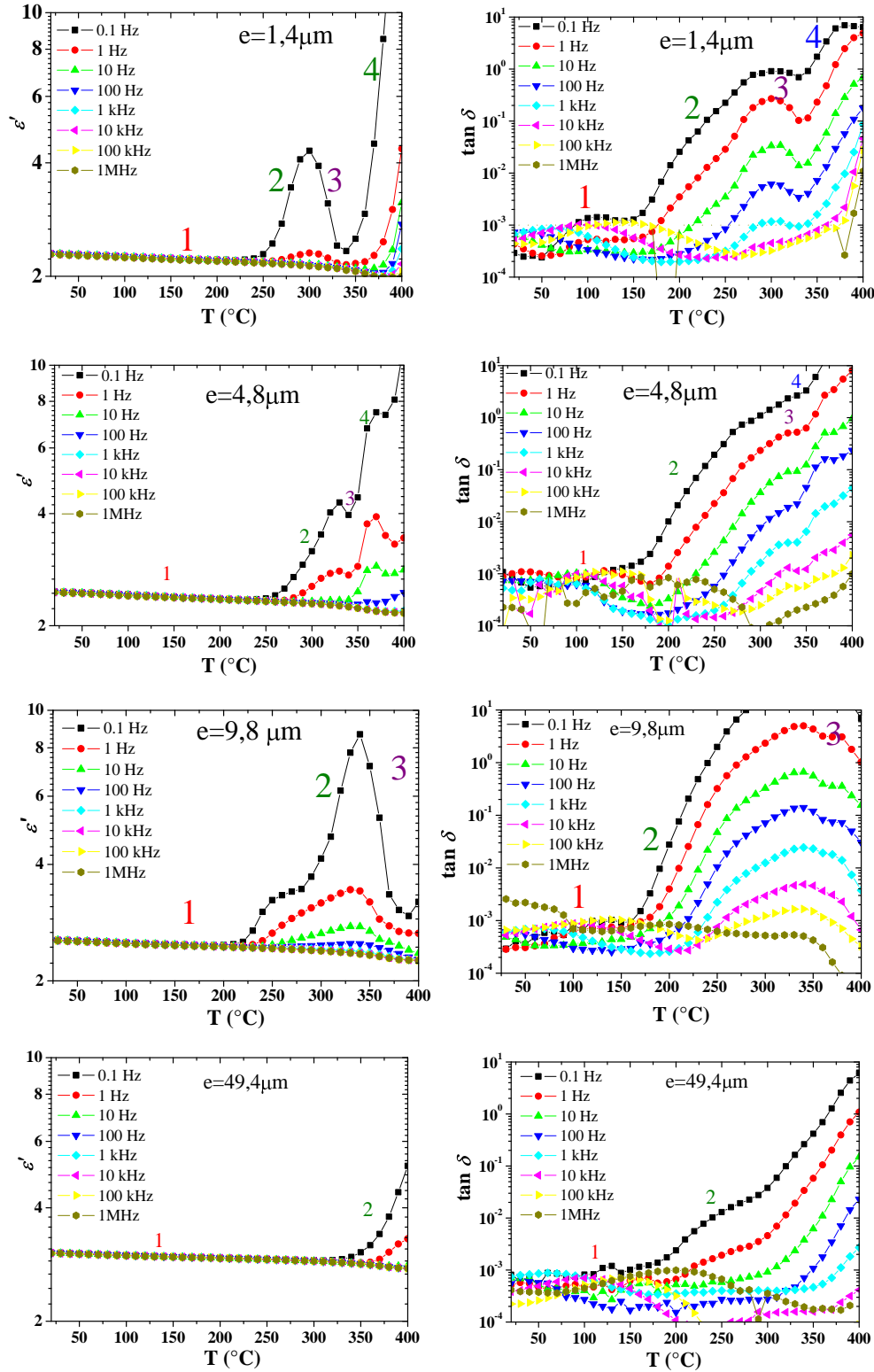


Figure V- 23: Variation de la permittivité ε' et du facteur de pertes $\tan \delta$ des films de PA-F en fonction de la température entre 25 °C et 400 °C pour différentes isofréquences, sous N_2 , et pour différentes épaisseurs. [Bec 2011]

Dans la gamme des basses températures < 200 °C (noté 1), nous pouvons remarquer la présence d'un mécanisme de relaxation qui se décale vers les hautes températures avec l'augmentation de la fréquence, pour les 4 épaisseurs, et est caractérisé par une faible

variation de la permittivité diélectrique ε' associée à un pic de pertes $\tan\delta$ de faible amplitude (dans la gamme de 10^{-4} à 10^{-3}). Le processus diélectrique qui se produit entre 20 °C et 175 °C correspond à la relaxation α , dont l'origine a déjà été discutée (cf. § V.2.2.1.1).

V.3.2.1.2. Influence du traitement thermique sur la dynamique de la polarisation de la polarisation interfaciale

Lorsque la température dépasse 200 °C dans la Figure V.23 l'augmentation de la permittivité et du facteur de pertes aux plus basses fréquences (inférieures à quelques kHz) (phénomène observé pour la plupart des isolants) est reliée à l'augmentation de la conductivité statique de l'isolant. Ce phénomène (repéré par 2 sur les figures) présente un faible décalage du pic vers les hautes températures mais une forte diminution de son amplitude avec l'augmentation de la fréquence. Cette augmentation pour ε' commence à partir de 230°C, 250 °C, 220 °C et 330 °C à 0,1 Hz pour les épaisseurs de 1,4 μm ; 4,8 μm , 9,8 μm et 49,4 μm respectivement et est associée à des pics de pertes $\tan\delta$ d'amplitude importantes (dans la gamme de 10^{-3} à 1) pour les 4 épaisseurs. Ces observations apparaissent dans la région de la température de transition de phase cristalline et sont attribuées à une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) provoquée par l'accumulation de charges aux interfaces entre les phases cristalline et amorphe constituant le matériau. Ce processus augmente à haute température parce que la conductivité électrique de la phase amorphe est activée thermiquement. En comparant les spectres de la réponse diélectrique pour les films de différentes épaisseurs, il est observé que l'apparition de cette augmentation de ε' et $\tan\delta$ se décale vers les plus hautes températures (pour une fréquence de mesure donnée) pour les films les plus épais.

Cette observation est en bon accord avec la cristallisation induite par l'épaisseur, déjà démontrée à l'aide des mesures de DRX. En fait, l'augmentation de la cristallinité avec l'épaisseur des films non recuits conduit à une diminution du volume de la phase amorphe comparé à celui de la phase cristalline, par rapport au cas des films les plus minces. Pour cela, l'augmentation de l'épaisseur conduit moins de conductivité à une température donnée. De ce fait, l'effet d'une polarisation MWS sur les propriétés diélectriques est observé à une température plus élevée quand les films deviennent plus épais par rapport au cas des films minces.

De plus, la **Figure V.23** montre que les valeurs de ε' à basses fréquences atteignent un maximum quand la température augmente situé vers 300 °C et 325 °C pour les deux films minces respectivement et probablement vers 400 °C pour le film le plus épais. Le début de la diminution de ε' (repéré par 3 sur les figures) à basse fréquence en fonction de la température correspond à la disparition d'une partie des interfaces entre phases quand la cristallisation est augmentée (i.e. l'accumulation des charges est réduite). Près et au-dessus de la transition de phase cristalline, l'évolution de la structure du matériau durant le test conduit à une diminution du processus de polarisation à l'interface, de la même façon que celle déjà décrite pour l'effet de cristallisation avec l'épaisseur ou avec le recuit.

Sur la **Figure V.23** à plus haute température (>350 °C), la forte augmentation de la permittivité diélectrique ε' (plusieurs décades), associée à des pics de pertes d'amplitude plus importante ($\tan\delta > 1$) aux basses fréquences pour les films minces est caractéristique du phénomène *de polarisation aux électrodes*, qui apparaît suite à une dispersion des porteurs de charges aux basses fréquences, suivie de leur accumulation aux interfaces film/électrode. Contrairement à la polarisation de type MWS caractérisant l'accumulation de charges aux interfaces entre les régions plus ou moins conductrices des matériaux hétérogènes [Bar et al 1983] [Fou et al 2000], les porteurs accumulés constituent alors un dipôle de taille gigantesque (dipôle macroscopique) qui entraîne une forte variation de la permittivité et des pertes diélectriques importantes. Le comportement des pertes est attribué au phénomène de conduction qui est thermiquement activé et partiellement déformé par la polarisation aux électrodes. La polarisation aux électrodes apparaît ainsi à travers les mouvements des porteurs de charge sur des distances macroscopiques à l'intérieur du volume diélectrique vers ses interfaces avec les électrodes. Sous champ électrique AC appliqué et à suffisamment basse fréquence et haute température, les porteurs de charge mobiles ont alors le temps de dériver en direction des électrodes de polarité opposée pour former la charge d'espace, tel que proposé pour les polyimides dans une gamme de température similaire [Dia et al 2007]. De même, l'effet de ce phénomène *de polarisation aux électrodes* sur les propriétés diélectriques est observé à une température plus élevée quand les films deviennent plus épais, car le temps de vol des charges devient plus important.

En résumé, l'effet de l'épaisseur des films entre 1,4 μm et 49,4 μm sur la réponse diélectrique du PA-F a été étudié par spectroscopie diélectrique dans une large gamme de température (20 °C à 400 °C) et de fréquence (100 mHz à 1 MHz). La contribution de chaque

phénomène de polarisation est traitée comme une relaxation dipolaire. A faible fréquence, la variation de ε' et $\tan\delta$ avec la température au-delà de 200 °C et jusqu'à 350 °C montre la présence d'une polarisation d'interface de type MWS en volume. Ces résultats montrent une bonne corrélation entre l'augmentation de la cristallinité du PA-F (la croissance de la taille des cristallites telle que montrée par les résultats de DRX) avec l'augmentation de l'épaisseur et le décalage de la relaxation MWS vers des températures plus élevées pour les faibles fréquences. De plus, on a pu observer le mécanisme de polarisation aux électrodes au-delà de 350 °C pour les films les plus minces. Celle-ci est due à une accumulation des porteurs de charge aux interfaces entre le film de PA-F et ses électrodes. La conséquence d'une telle accumulation de porteurs aux interfaces est une superposition de pertes supplémentaires sur les spectres diélectriques (ε' et $\tan\delta$).

V.3.2.1.3. Influence de l'épaisseur sur la conductivité électrique DC

La Figure V.24 présente l'évolution de la conductivité électrique σ_{DC} des films de PA-F en fonction de la température et de l'épaisseur. Les valeurs présentées correspondent aux valeurs de σ_{AC} à 10^{-1} Hz, mesurées sous N_2 .

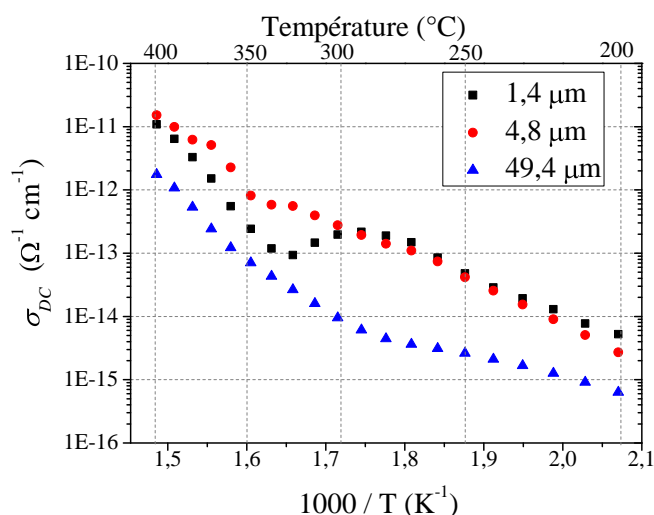


Figure V- 24: Comparaison de l'évolution de la conductivité électrique σ_{DC} des films de PA-F en fonction de la température et de l'épaisseur. [Loc 2011]

Nous pouvons observer que σ_{DC} , pour une même épaisseur, augmente de trois à quatre décades quand la température augmente, et diminue de une à deux décades avec l'épaisseur de 200 °C à 400 °C. Globalement, on observe donc une amélioration des propriétés électriques

quand l'épaisseur augmente. Cette diminution de σ_{DC} avec l'épaisseur de l'ordre de un à deux décades, a été attribuée à l'augmentation du taux de cristallinité, comme discuté plus haut. En effet, ce comportement est relié à la diminution de la densité des charges susceptibles de se mouvoir.

Les valeurs de la conductivité électrique des films de PA-F jusqu'à 350 °C restent toujours inférieures à $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, de telles valeurs sont caractéristiques de matériaux toujours isolants. Le PA-F montre ainsi sa capacité exceptionnelle pour l'isolation électrique à haute température.

Il est cependant prématuré de conclure à une compatibilité de fonctionnement de ce matériau avec les objectifs visés avant d'avoir étudié son comportement à haute température sous fort champ à l'aide de sa rigidité diélectrique. C'est ce que nous étudions dans le paragraphe suivant.

V.3.2.2. Rigidité diélectrique à 25 °C

V.3.2.2.1. Effet de l'épaisseur des films de PA-F sur le champ de rupture

Afin de vérifier l'influence de l'épaisseur sur la rigidité diélectrique du matériau, des films d'épaisseur initiale jusqu'à 50 μm ont été caractérisés.

Il est observé que la rigidité diélectrique à 25 °C augmente jusqu'à une certaine épaisseur critique puis diminue lorsque l'épaisseur du film augmente, comme montré sur la **Figure V.25** qui présente l'évolution de la probabilité cumulée P_c de claquage en fonction du champ électrique, à la température ambiante, pour différentes épaisseurs de films de PA-F.

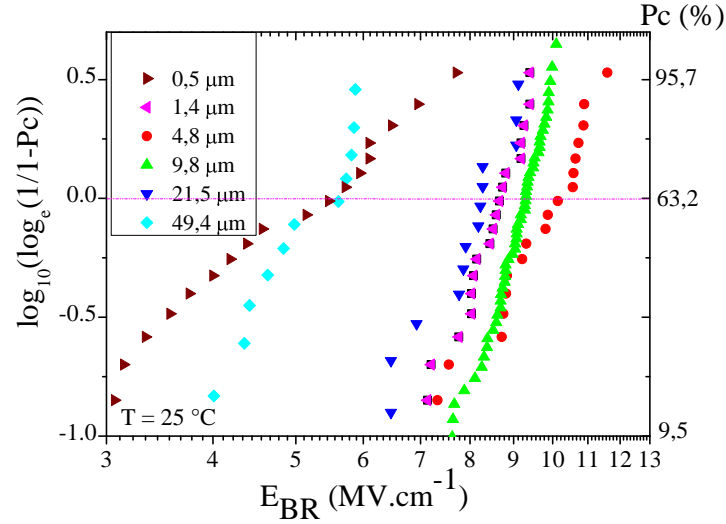


Figure V- 25: Probabilité cumulée de claquage à 25 °C des films de PA-F en fonction de l'épaisseur.

La **Figure V.26** présente ainsi l'évolution du champ de rupture α en fonction de l'épaisseur des films de PA-F à température ambiante. Sont représentées également les valeurs minimales et maximales du champ de rupture dans chaque cas.

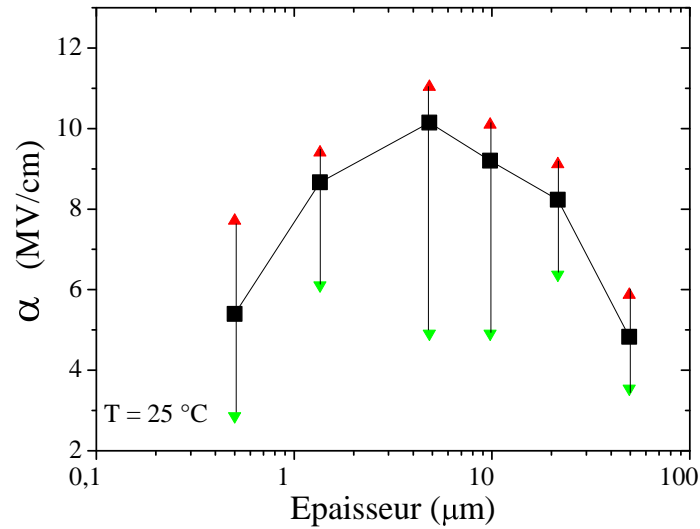


Figure V- 26: Champ de rupture α dans des films de PA-F en fonction de l'épaisseur à température ambiante.

Les symboles rouges correspondent aux valeurs minimales et les symboles verts correspondent aux valeurs maximales du champ de rupture dans chaque cas.

Pour les épaisseurs jusqu'à 5 à 10 μm l'observation est contraire à l'évolution classique du champ de rupture dans les isolants où le champ de rupture diminue quand l'épaisseur du film d augmente. En effet, la dépendance du champ de rupture avec l'épaisseur suit généralement une loi de puissance avec des valeurs de n pouvant varier entre 0 et 0,5 donnée par O'Dwyer ^[O'Dw 1973] de la forme :

$$E_{BR}(d) = cst \times d^{-n} \quad (\text{V.2})$$

Cette loi est généralement justifiée par une plus grande probabilité d'existence de défauts dans le volume avec l'augmentation de l'épaisseur.

L'augmentation du taux de cristallinité du PA-F lorsque l'épaisseur augmente est probablement à l'origine d'une meilleure rigidité diélectrique. Le même phénomène d'augmentation de la rigidité diélectrique du PA-F a pu être observé sur les films après qu'ils aient subi un recuit à une température supérieure à la température de cristallisation du matériau comme présenté dans § V.2.2.2.1. En effet, les zones cristallines sont susceptibles de présenter une plus grande rigidité diélectrique que les zones amorphes, comme déjà discuté.

Pour les épaisseurs supérieures à 10 μm , on retrouve la décroissance, comme attendu de façon classique. Dans le cas de PA-F, les cristallites évoluent pour former des sphérolites, créent des chemins de conduction pour les charges dans la structure, qui contribuent à la diminution de la rigidité diélectrique du matériau. En effet, les extrémités des sphérolites sont des sièges de localisation des impuretés et des sites de formation de vides à l'échelle micrométrique [Muc 1978]. Par conséquent, ces zones sont faibles et résistent peu à l'application du champ électrique comparativement aux zones totalement cristallines ou totalement amorphes.

Ces résultats sur le champ de rupture de PA-F nous permettent néanmoins de conclure qu'il est a priori un bon candidat pour les applications hautes températures, avec un champ de rupture élevé supérieur à 3 MV/cm à 350°C, qui est en bon accord avec les applications à base de composants en carbure de silicium, où les champs électriques à leur surface peuvent atteindre localement des valeurs entre 2 et 3 MV/cm.

V.4. Conclusion

Cette étude sur les propriétés électriques jusqu'à 350 °C – 400 °C, effectuée pour la première fois, montre que du point de vue applicatif, le PA-F est un candidat potentiel pour assurer la fonction d'isolation de surface et d'encapsulation de composants moyenne tension et haute température. L'étude expérimentale originale des propriétés diélectriques de PA-F jusqu'à 350 °C – 400 °C a montré une bonne potentialité pour l'isolation de surface à haute température avec : $E_{br} \geq 3 \text{ MV/cm}$ à 350 °C et $\sigma_{DC} \leq 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à 350 °C. En particulier, le PA-F est bien adapté aux applications dans lesquelles les tenues en champ électrique nécessaires et minimales sont localement de l'ordre de 2 à 3 MV/cm, comme en surface des composants SiC.

L'effet de l'évolution de la cristallinité, soit avec l'épaisseur, soit avec l'application d'un traitement thermique à une température ≥ 330 °C de courte durée, a été analysée, et reliée à l'observation de l'amélioration des propriétés diélectriques du PA-F dans les deux cas.

Du point de vue de la physique, une analyse fine des relaxations α et β (gamme de température < 150 °C) a permis une estimation précise de la température T_g , ainsi qu'une mise en évidence de l'impact de la cristallisation du matériau sur la mobilité des chaînes moléculaires dans la phase amorphe. Par ailleurs, une originalité de mesure de la rigidité diélectrique en fonction de l'épaisseur a mis en évidence l'identification d'une épaisseur critique permettant le développement des sphérolites.

Pour aller plus loin dans l'étude de ce matériau en terme de fiabilité, des études complémentaires sur la durée de vie et le vieillissement des films à haute température, en environnement oxydant doivent être menées. Elles ont fait l'objet de thèse de Rabih KHAZAKA 2011.

Conclusion Générale

La perspective offerte par les semi-conducteurs à grand gap de disposer de composants de puissance à température de jonction (T_j) pouvant atteindre 300 °C représente déjà un enjeu très important pour beaucoup d'applications à densité de puissance élevée et en environnement à haute température, actuellement empêchées par l'emploi du silicium (imposant des T_j inférieures à 200 °C). Pour réaliser cet objectif, la disponibilité des premiers composants de puissance en carbure de silicium doit être accompagnée par la recherche de nouvelles technologies de packaging adaptées aux contraintes nouvelles d'utilisation, dont la contrainte de température plus élevée. Afin de contribuer à lever un des principaux verrous actuels, les travaux effectués au cours de cette thèse ont porté sur la recherche et l'étude expérimentale de matériaux isolants électriques capables de satisfaire la fonction d'encapsulation de ces composants et modules de puissance haute tension à température de jonction élevée.

Notre travail s'est déroulé en deux grandes étapes : i) le choix des matériaux à étudier, ii) l'étude de l'évolution des propriétés électriques intrinsèques des matériaux retenus en fonction de la température, dans une gamme étendue pour la première fois jusqu'à 300 °C ou 400 °C. Ces mesures, de permittivité et pertes diélectriques, de conductivité électrique, et de rigidité diélectrique, à très haute température, constituent donc une base de données nouvelle pour ces matériaux, inexistante jusqu'alors dans la littérature. Les résultats électriques ont été corrélés avec les résultats de caractérisations physico-chimiques et structurales (composition, cristallinité, température de transition, stabilité thermique), pour discuter les phénomènes physiques mis en jeu et comprendre l'origine et les changements des propriétés électriques étudiées.

Dans la première partie de ce mémoire, la stratégie du choix des matériaux d'encapsulation élus pour être étudiés a été présentée. Elle est fondée sur une revue bibliographique des matériaux isolants haute température disponible commercialement, et sur la connaissance des besoins pour l'encapsulation de composants et modules de puissance. Les matériaux candidats pour l'encapsulation à haute température doivent, au-delà de satisfaire la fonction première d'isolation électrique, être stables thermiquement au cours du temps, mais également compatibles thermo-mécaniquement avec leur environnement. De plus, le procédé de mise en œuvre doit être compatible avec la filière technologique de fabrication des modules de puissance.

Un compromis sévère est apparu entre dureté du matériau et tenue en température lors de cette analyse. Les matériaux souples, a priori mieux adaptés pour l'encapsulation d'assemblage d'éléments de natures et géométries variées, et pouvant être déposés en grande épaisseur, sont limités à une température ≤ 300 °C. Cette catégorie comprend les gels silicones, solution d'encapsulation actuelle limitée à 250 °C, et les élastomères silicones pouvant légèrement améliorer la tenue en température par rapport aux gels. Les matériaux offrant une possibilité d'utilisation au-delà de 300 °C sont en revanche durs, pouvant poser des problèmes thermo-mécaniques, en particulier si déposés à forte épaisseur. Parmi cette catégorie, se trouve le parylène fluoré (PA-F), présentant l'intérêt d'une tenue en température ≥ 350 °C, et d'un procédé de dépôt à température ambiante de films relativement minces. Nous avons alors choisi de suivre deux voies d'étude, jugées intéressantes pour répondre au besoin en distinguant deux objectifs de tenue en tension :

- Pour l'objectif « haute tension » (à partir de 1200 V), deux matériaux isolants de la famille des gommés silicone, ont été identifiés pour réaliser une encapsulation de volume. Malgré le risque que représente la rupture avec la technologie classiquement retenue à base de gels silicones, tout en restant des matériaux solides flexibles, ces matériaux représentent a priori une possibilité d'élever la limitation en température au voisinage de 300 °C.
- Pour l'objectif « moyenne tension » (en dessous de 1200 V), le matériau retenu est le parylène fluoré, représentant une solution d'encapsulation de surface, potentiellement très intéressante jusqu'à 350 °C.

La deuxième partie du travail a consisté en la caractérisation et l'analyse des propriétés physico-chimiques, structurales et électriques des matériaux retenus. Notons qu'aucune étude spécifique de l'évolution de leurs propriétés dans la gamme de températures que nous visons n'a été, à notre connaissance, effectuée. Celle-ci apparaît donc nécessaire pour acquérir une bonne connaissance et maîtrise de leurs propriétés électriques et physico-chimiques en fonction de la température jusqu'à 300 °C pour les élastomères silicones, et 400 °C pour le parylène F.

✚ En ce qui concerne l'étude menée sur les deux élastomères silicones chargés (Qsil556 et Qsil 550SB) les caractérisations physico-chimiques n'ont pas montré de différence fondamentale entre les deux élastomères silicones en ce qui concerne les spectres infrarouges, qui indiquent une matrice de nature PDMS. L'étude par calorimétrie différentielle (DSC) des

transitions thermiques du Qsil 556 et Qsil 550SB a permis de mettre en évidence pendant l'étape de refroidissement rapide, de l'ambiante jusqu'en dessous de la température de transition vitreuse, que le taux de cristallisation est limité par les contraintes imposées sur la mobilité moléculaire. Les chaînes polymères n'ont pas assez de temps pour s'ordonner. En d'autres termes, les matériaux cristallisent plus difficilement lorsqu'ils sont refroidis rapidement. Ce constat explique que la détection de la T_g soit plus facilement observable dans ce cas. A noter que le Qsil 556 apparaît en outre comme ayant une cinétique moléculaire plus lente que celle du Qsil 550SB. Ces mesures nous indiquent par ailleurs une limitation d'utilisation à basse température proche de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, du fait du début du phénomène de cristallisation (T_c autour de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les Qsil 556 et Qsil 550SB respectivement). La caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) nous indique que le Qsil 550SB est plus stable que le Qsil 556 sous N_2 . Les caractérisations thermogravimétriques isothermes ont montré qu'une limite d'utilisation stable en température sous air pourrait se situer autour de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'étude des propriétés électriques intrinsèques mesurées sous faibles champs électriques et en fonction de la température des élastomères silicones Qsil 556 et Qsil 550SB par spectroscopie diélectrique, réalisées dans les basses températures ($-150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) sur une plage de fréquences $[0,1\text{ Hz} ; 1\text{ MHz}]$ a permis de mettre en évidence les différentes transitions thermodynamiques identifiées par DSC sur la réponse diélectrique. Le pic associé à la relaxation principale α a été clairement identifié. Une originalité de l'étude dans les hautes températures ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'analyse qui a permis d'identifier à basses fréquences une relaxation vers $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, sensible au traitement thermique préalable du matériau, qu'on a relié à l'absorption d'humidité. Il est possible d'évacuer l'eau absorbée par un recuit adapté à température supérieure à 120°C et de durée supérieure à 24 heures. Nous avons montré, en comparant le comportement diélectrique d'un des matériaux chargés avec celui de la matrice silicone pure, que la présence de la charge (poudre de SiO_2) amplifie fortement la diffusion d'humidité à l'intérieur du composite.

Le processus de relaxation observé à basses fréquences et à plus hautes températures, a été attribué à un phénomène de dispersion aux basses fréquences (LFD). On a quantifié l'évolution de la conductivité DC dans la gamme de température entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, des valeurs de l'ordre de $10^{-13}\text{ }\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ont été trouvées. Ces valeurs faibles montrent l'intérêt de ces élastomères silicones pour l'isolation électrique dans cette gamme de températures. Il est intéressant de remarquer que, les conductivités électriques mesurées ici entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont proches de celles obtenues avec des gels silicones dans les

travaux de Minh en 2008, à des températures plus faibles entre 25 °C et 160 °C (où la conductivité, de l'ordre de $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante, augmente de plus d'un facteur 10 à 160 °C), et de celles reportées dans les travaux de Andres Perez en 2008 sur des nanocomposites (avec des valeurs comprises entre 10^{-15} à 40 °C et $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 160 °C).

En se plaçant du point de vue de l'application électrique, les élastomères silicones étudiés sont de bons candidats pour l'isolation électrique. Il est cependant prématuré de conclure à une compatibilité de fonctionnement de ces matériaux avec les objectifs applicatifs visés avant d'avoir étudié leur comportement à haute température sous fort champ à l'aide d'une étude de la rigidité diélectrique et de l'évolution de cette propriété à long terme.

✚ En ce qui concerne le PA-F étudié, les caractérisations thermiques menées ont pu confirmer que ce matériau est stable pour des températures inférieures ou égales à 350 °C même sous air. Les mesures électriques ont permis de montrer des valeurs de conductivité électrique statique (DC) jusqu'à 350 °C demeurant inférieures à $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, caractéristiques d'un matériau toujours isolant. Nous avons également pu observer que le PA-F conserve un champ de rupture compris entre 2 et 4 MV.cm⁻¹ jusqu'à 350°C. Par ailleurs, une amélioration des propriétés diélectriques sous faible champ avec l'augmentation de l'épaisseur des films de PA-F jusqu'à 50 micromètres a été mise en évidence. Il a ainsi été montré durant les travaux de thèse que cet effet était attribuable à une augmentation de la cristallisation induite par l'épaisseur. De même, l'effet d'un recuit a été étudié. Les résultats ont montré une diminution de la conductivité électrique du PA-F ainsi qu'une augmentation de la rigidité diélectrique corrélée à un phénomène de cristallisation induit ici par la température, et bénéfique pour les propriétés d'isolation.

Du point de vue de la physique, une analyse fine des relaxations α et β (gamme de températures inférieures à 150 °C) a permis une estimation précise de la température T_g , ainsi qu'une mise en évidence de l'impact de la cristallisation du matériau sur la mobilité des chaînes moléculaires dans la phase amorphe. Par ailleurs, une originalité de mesure de la rigidité diélectrique en fonction de l'épaisseur a mis en évidence l'identification d'une épaisseur critique permettant le développement des sphérolites.

En se plaçant du point de vue applicatif, une étude expérimentale originale des propriétés diélectriques jusqu'à 350 °C – 400 °C, effectuée pour la première fois, montre une bonne potentialité pour l'isolation de surface à haute température avec $E_{br} \geq 3 \text{ MV/cm}$ à 350 °C et $\sigma_{DC} \leq 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 350 °C. Cela montre que le PA-F est un candidat potentiel pour assurer la fonction d'isolation de surface et d'encapsulation de composants moyenne tension et haute

température pour les applications dans lesquelles les tenues en champ électrique nécessaires et minimales sont localement de l'ordre de 2 à 3 MV/cm. En conclusion, il ressort de ces résultats qu'un fonctionnement jusqu'à 350°C apparaît adapté. Signalons qu'une étude portant sur le vieillissement des propriétés physico-chimiques et électriques du parylène F soumis à des contraintes thermiques constantes sous atmosphère oxydante a fait l'objet de la thèse de Rabih KHAZAKA (novembre 2011), afin d'évaluer la température maximale d'utilisation stable de ce matériau.

Les perspectives qui découlent de ce travail sont tout d'abord une étude du comportement des élastomères silicones étudiés sous fort champ à l'aide d'une caractérisation de sa rigidité diélectrique à haute température, et de l'évolution de cette propriété à long terme en stockage isotherme (sous 270 °C sous azote et 250 °C sous air). Cette étude en vieillissement sera en effet nécessaire pour déterminer la limite d'utilisation effective de ces matériaux. Une mise en œuvre dans un module permettrait également d'appréhender l'impact de la dureté ces matériaux sur la fonctionnalité et la durabilité de l'assemblage hybride, en comparaison avec une solution d'encapsulation par gel silicone. De même, la mise en œuvre du parylène fluoré sur un assemblage hétérogène avec une étude de tenue en température à long terme reste à mener. La gamme de tension et le type de structures pour lesquels ce matériau d'isolation de surface pourra assurer une fonction d'encapsulation jusqu'à une température aussi élevée que 350 °C sont à préciser. Enfin, une solution universelle (solide, liquide, gazeuse ?) compatible quelle que soit la tenue en tension de l'application, et résistant au-delà de 300 °C, reste à trouver ...

Annexes

A- Fiches Techniques des élastomères silicones étudiés

Technical Data Sheet



QSiI556 () 2-Part Addition Cure Encapsulant

Introduction

QSiI556 is a 2-component, silicone elastomer system specially designed for electronic potting applications. It offers good protection against impact damage and can be employed in areas where low flammability is a prerequisite. The cured product is a hard, medium to high modulus elastomer that can be repaired. The component parts have relatively low viscosities and are readily mixed in a simple 1:1 ratio.

Key Features

- 100% active solvent free
- Low flammability
- Simple 1:1 mix ratio
- Low viscosity

Use and Cure Information

How to Use

IMPORTANT: QSiI556 contains the platinum catalyst, great care should be taken when using automatic dispensing equipment. Please ensure that it is not contaminated by residual hydride containing rubber in the dispensing equipment, as curing will result. If in doubt, it's advised to thoroughly purge the equipment with a suitable hydrocarbon solvent or silicone fluid.

Mix both the A and B parts gently to ensure homogeneity. Place the required amount of A and B parts by weight at the ratio of 1:1 (A to B) in a clean plastic or metal container of approximately 3 times their volume, and mix until the colour of the mixture is uniform. Degas by intermittent evacuation, the larger volume of the mixing vessel helps prevent overflow during this operation. In case of automatic dispensing with static mixing head, the two components should be degassed before processing. Recommended vacuum conditions are 30-50 mbar intermittently over 5-10 minutes. Cast the mixture either by gravity or pressure injection.

Curing Conditions

The following table offers a guide to the rate of cure of QSiI556 at various temperatures, mixing of the components between 15 and 25°C is recommended to ensure adequate pot life for degassing and handling. The pot life can be extended to several hours by chilling the components.

Temperature, °C	Max Cure Time
25	24 hrs
100	15 mins

Inhibition of Cure

Great care must be taken when handling and mixing all addition cured silicone elastomer systems, that all the mixing tools (vessels and spatulas) are clean and constructed in materials which do not interfere with the curing mechanism. The cure of the rubber can be inhibited by the presence of compounds of nitrogen, sulphur, phosphorus and arsenic; organotin catalysts and PVC stabilizers; epoxy resin catalysts and even contact with materials containing certain of these substances e.g. moulding clays, sulphur vulcanised rubbers, condensation cure silicone rubbers, onion and garlic.

Property

Test Method

Value

Uncured Product

Colour A Part:		Beige
Colour B Part:		Black
Appearance:		Dark grey viscous liquid
Viscosity A Part:	Brookfield	1100 mPa.s
Viscosity B Part:	Brookfield	2300 mPa.s
Catalysed viscosity	Brookfield	1700 mPa.s
Pot Life:		65 minutes *

* measured at 23+/-2°C and 65% relative humidity

Cured Elastomer

(after 7 days cure at 23+/-2°C and 65% relative humidity)

Colour		Grey
Tensile Strength:	BS903 Part A2	1.90 MP
Elongation at Break:	BS903 Part A2	75 %
Youngs Modulus:		MPa
Modulus at 100% Strain:	BS903 Part A2	MPa
Tear Strength:	BS903 Part A3	kN/m
Hardness:	ASTM D 2240-95	46° Shore A
Specific Gravity:	BS 903 Part A1	1.38
Linear Shrinkage:		%
Thermal Conductivity:		0.32 W/m
Coefficient of Thermal Expansion:		
Volumetric		700 ppm / °C
Linear		233 ppm / °C
Min. Service Temperature:		-50°C
Max. Service Temperature:	AFS 1540B	275 °C

Electrical Properties

Surface Resistivity		1E+14 Ω.cm
Volume Resistivity:	ASTM D-257	Ω
Surface Resistivity:	ASTM D-257	Ω
Dielectric Strength:	ASTM D-149	17.5kV/mm
Dielectric Constant at 1 kHz:	ASTM D-150	3.1
Dissipation Factor at 1MHz:	ASTM D-150	

Flammability

UL94 V-0 Rated	No
----------------	----

Adhesion

Self Bonding	No
--------------	----

All values are typical and should not be accepted as a specification.

Health and Safety - Material Safety Data Sheets available on request.

Packages – ACC Addition cure encapsulants are supplied in a range of pack sizes please contact the sales office for details

Arrangements can be made to supply in other pack sizes.

Storage and Shelf Life – Expected to be 12 months in original, unopened containers below 30°C.

Revision Date: 21/12/2005

The information and recommendations in this publication are to the best of our knowledge reliable. However nothing herein is to be construed as a warranty or representation. Users should make their own tests to determine the applicability of such information or the suitability of any products for their own particular purposes. Statements concerning the use of the products described herein are not to be construed as recommending the infringement of any patent and no liability for infringement arising out of any such use is to be assumed.

ACC Silicones Ltd, Amber House,
Showground Road, Bridgwater, Somerset, UK
Tel. +44(0)1278 411400 Fax. +44(0)1278 411444

Treco S.R.L., Via Romagna N.8,
20098 Sesto Uteriano (MI), Italia.
Tel. 39/02/9880913 Fax. +39/02/98280413

www.acc-silicones.com

Technical Data Sheet



Primer No3(Primer No3)

Introduction

Primer No3 is a complex solvent solution of a silicone resin based primer specially developed for use with 1-Part and 2-Part Condensation cure room temperature vulcanising (RTV) silicone rubbers.

It is recommended for improved adhesion to most metals, glass, plastics and composites.

Primer No3 contains a pink dye that aids application of uniform thin coatings.

For all new applications, it is recommended that customers carry out small-scale tests in order to determine the suitability of the primer and the strength of bond produced.

The primer can be used to achieve improved adhesion of 2-Part Condensation Cure RTV rubbers to other silicone elastomers.

Key Features

- **For use with addition cure silicones**
- **Adhesion to metals, rubbers, polyester & nylon**
- **Can be used as a barrier to prevent inhibition**
- **Can be used as a barrier to prevent inhibition**

How to Use

Select the primer of choice or contact ACC Silicones for advice on the best primer for a specific application.

Degrease all surfaces to which the primer and silicone rubber are to be applied. Care should be taken to avoid high boiling point solvent fractions, which often leave undesirable residues. Allow the surface to dry or wipe dry with a clean, felt-free rag.

If applying by brush, apply sparingly and clean brushes in a suitable solvent after use.

Apply primer to the degreased dry surface to be bonded using single light applications.

If possible avoid multiple application – a thin uniform film of primer is more effective. After sufficient surface coverage has been achieved, close the primer container or replace the cover.

Leave primed articles to dry and cure for between 20 and 40 minutes depending on ambient temperature conditions (the

use of elevated temperatures is not recommended). See product data for details.

If using a one-component silicone sealant, apply it to one primed surface and immediately bring the other primed (or unprimed if desired) surface into contact. Apply gentle pressure to attain intimate contact, whilst leaving sufficient sealant (normally a minimum of 1mm) to produce a good joint. If, for example, adhesion between two substrates employs a 2-part silicone rubber, catalyse and degas the chosen rubber during the primer drying cycle and then pour the rubber in the normal manner.

Property	Test Method	Value
Colour:		Pale Yellow
Appearance:		Liquid
Viscosity at 25°C:	ASTM D445-60	4 mPas
Flash Point:	ISO 6719	43°C
Density at 25°C:	BS 5350 Part B1	0.90g/cm³
Tack Free Time:		20 minutes *

* measured at 23+/-2°C and 65% relative humidity.

All values are typical and should not be accepted as a specification.

Health and Safety –

Note: **Always handle in a well ventilated area away from any sources of ignition**

Material Safety Data Sheets available on request. Customers are advised to read this information carefully before use.

Packages – Available 10 ml pens, 100 ml, 500 ml, 1 litre and 20 kg non returnable containers. Please check with the sales office for stock packaging for this product

Storage and Shelf Life – Expected to be **12 months** when stored in original, unopened containers between 5 and 25°C.

Revision Date: 16/03/2006

The information and recommendations in this publication are to the best of our knowledge reliable. However nothing herein is to be construed as a warranty or representation. Users should make their own tests to determine the applicability of such information or the suitability of any products for their own particular purposes. Statements concerning the use of the products described herein are not to be construed as recommending the infringement of any patent and no liability for infringement arising out of any such use is to be assumed.

ACC Silicones Ltd, Amber House,
Showground Road, Bridgwater, Somerset, UK
Tel. +44(0)1278 411400 Fax. +44(0)1278 411444

www.acc-silicones.com

Treco S.R.L., Via Romagna N.8,
20098 Sesto Ulteriano (MI), Italia.
Tel. 39/02/9880913 Fax. +39/02/98280413

Technical Data Sheet



QSiI550SB ()

2-Part Addition Cure Encapsulant Self Bonding

Introduction

QSiI550SB is a 2-component, silicone elastomer system specially designed for electronic potting applications. It offers good protection against impact damage and can be employed in areas where low flammability is a prerequisite. The cured product is a hard, medium to high modulus elastomer that can be repaired. The component parts have relatively low viscosities and are readily mixed in a simple 1:1 ratio.

Key Features

- 100% active solvent free
- Low flammability
- Long pot life
- Simple 1:1 mix ratio

Use and Cure Information

How to Use

IMPORTANT: **QSiI550SB** contains the platinum catalyst, great care should be taken when using automatic dispensing equipment. Please ensure that it is not contaminated by residual hydride containing rubber in the dispensing equipment, as curing will result. If in doubt, it's advised to thoroughly purge the equipment with a suitable hydrocarbon solvent or silicone fluid.

Mix both the A and B parts gently to ensure homogeneity. Place the required amount of A and B parts by weight at the ratio of 1:1 (A to B) in a clean plastic or metal container of approximately 3 times their volume, and mix until the colour of the mixture is uniform. Degas by intermittent evacuation, the larger volume of the mixing vessel helps prevent overflow during this operation. In case of automatic dispensing with static mixing head, the two components should be degassed before processing. Recommended vacuum conditions are 30-50 mbar intermittently over 5-10 minutes. Cast the mixture either by gravity or pressure injection.

Curing Conditions

The following table offers a guide to the rate of cure of **QSiI550SB** at various temperatures, mixing of the components between 15 and 25°C is recommended to ensure adequate pot life for degassing and handling. The pot life can be extended to several hours by chilling the components.

Temperature, °C	Max Cure Time
100	45 mins
125	30 mins
150	15

The table above is only a guide and the required cure time for adhesion will vary for different substrates. 100C for 45 minutes is the minimum cure profile that is required to get cure and adhesion to many substrates.

Inhibition of Cure

Great care must be taken when handling and mixing all addition cured silicone elastomer systems, that all the mixing tools (vessels and spatulas) are clean and constructed in materials which do not interfere with the curing mechanism. The cure of the rubber can be inhibited by the presence of compounds of nitrogen, sulphur, phosphorus and arsenic; organotin catalysts and PVC stabilizers; epoxy resin catalysts and even contact with materials containing

certain of these substances e.g. moulding clays, sulphur vulcanised rubbers, condensation cure silicone rubbers, onion and garlic.

Property	Test Method	Value
Uncured Product		
Colour A Part:		White
Colour B Part:		Grey
Appearance:		Dark grey viscous liquid
Viscosity A Part:	Brookfield	4000 mPa.s
Viscosity B Part:	Brookfield	4000 mPa.s
Catalysed viscosity	Brookfield	4000 mPa.s
Pot Life:		480 minutes *
* measured at 23+/-2°C and 65% relative humidity		

Cured Elastomer

(after 7 days cure at 23+/-2°C and 65% relative humidity)

Colour		Grey
Tensile Strength:	BS903 Part A2	>3.45 MP
Elongation at Break:	BS903 Part A2	120 %
Youngs Modulus:		MPa
Modulus at 100% Strain:	BS903 Part A2	2.07 MPa
Tear Strength:	BS903 Part A3	kN/m
Hardness:	ASTM D 2240-95	55° Shore A
Specific Gravity:	BS 903 Part A1	1.41
Linear Shrinkage:		%
Thermal Conductivity:		0.37 W/m
Coefficient of Thermal Expansion:		
Volumetric		700 ppm / °C
Linear		233 ppm / °C
Min. Service Temperature:		-50°C
Max. Service Temperature:	AFS 1540B	275 °C

Electrical Properties

Surface Resistivity		
Volume Resistivity:	ASTM D-257	2.6E+14 Ω.cm
Surface Resistivity:	ASTM D-257	Ω
Dielectric Strength:	ASTM D-149	17.5kV/mm
Dielectric Constant at 1 kHz:	ASTM D-150	2.90
Dissipation Factor at 1MHz:	ASTM D-150	

Flammability

UL94 V-0 Rated	Yes
----------------	-----

Adhesion

Self Bonding	Yes
--------------	-----

All values are typical and should not be accepted as a specification.

Health and Safety - Material Safety Data Sheets available on request.

Packages – ACC Addition cure encapsulants are supplied in a range of pack sizes please contact the sales office for details

Arrangements can be made to supply in other pack sizes.

Storage and Shelf Life – Expected to be 12 months in original, unopened containers below 30°C.

Revision Date: 21/12/2005

The information and recommendations in this publication are to the best of our knowledge reliable. However nothing herein is to be construed as a warranty or representation. Users should make their own tests to determine the applicability of such information or the suitability of any products for their own particular purposes. Statements concerning the use of the products described herein are not to be construed as recommending the infringement of any patent and no liability for infringement arising out of any such use is to be assumed.

ACC Silicones Ltd, Amber House,
Showground Road, Bridgwater, Somerset, UK
Tel. +44(0)1278 411400 Fax. +44(0)1278 411444

Treco S.R.L., Via Romagna N.8,
20098 Sesto Ulteriano (MI), Italia.
Tel. 39/02/9880913 Fax. +39/02/98280413

www.acc-silicones.com

B- Données Techniques du PAHT étudié

Les tableaux suivants comparent les principales caractéristiques du parylène HT avec les autres types de parylène et d'autres matériaux, selon le fabricant. [Eil 2009]

Tableau 1 : Comparaison des propriétés thermiques.

Properties	Method	Parylene N	Parylene C	Parylene D	Parylene HT	Acrylic (AR)	Epoxy (ER)	Polyurethane (UR)	Silicone (SR)
Melting Point (°C) ^a	1	420	290	380	>500	85 - 105 ^b	NA	~170 ^b	NA
T5 Point (°C) (modulus = 690 MPa)	2, 3	180	125	125	377	-	110	~30	~125
T4 Point (°C) (modulus = 70 MPa)	2, 3	>300	240	240	>450	-	120	-	~80
Continuous Service Temperature (°C)	-	60	80	100	350	82 ^b	177 ^b	121 ^b	260 ^b
Short-Term Service Temperature (°C)	-	80	100	120	450	-	-	-	-
Linear Coef. of Thermal Expan. at 25°C (ppm)	4	69	35	38	36	55 - 205 ^{b,c}	45 - 65 ^{b,c}	100 - 200 ^{b,c}	250 - 300 ^{b,c}
Thermal Conductivity at 25°C (W/(m·K))	5, 6	0.126	0.084	-	0.096	0.167 - 0.21 ^{c,d}	0.125 - 0.25 ^{c,d}	0.11 ^{c,d}	0.15 - 0.31 ^{c,d}
Specific Heat at 20°C (J/(g·K))	-	0.837	0.712	-	1.04	1.04 ^b	1.05 ^b	1.76 ^b	1.46 ^b
^a The temperature at which heat flow properties show signs of change. ^b Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Chapter 6, "Plastics in Coatings and Finishes," 4th Edition, McGraw Hill, Inc., New York, 2002. ^c Coating Materials for Electronic Applications, Licari, J.J., Noyes Publications, New Jersey, 2003. ^d Lange's Handbook of Chemistry, 5th Edition, McGraw Hill, Inc., New York, 1999. (International conversion chart on back cover.)						Test Methods: 1. DSC 2. Taken from Secant modulus-temperature curve (except Parylene HT) 3. ASTM E826 (Parylene HT only) 4. TMA 5. ASTM C 177 (except Parylene HT) 6. ASTM 1461 (Parylene HT only)			

Tableau 2 : Comparaison des propriétés électriques.

Properties	Method	Parylene N	Parylene C	Parylene HT	Acrylic (AR) ^{a,b}	Epoxy (ER) ^{a,b}	Polyurethane (UR) ^{a,b}	Silicone (SR) ^{a,b}
Dielectric Strength V/mil	1	7,000	5,600	5,400	3,500	2,200	3,500	2,000
Volume Resistivity, ohm-cm, 23°C, 50% RH	2	1.4 x 10 ¹⁷	8.8 x 10 ¹⁶	2.0 x 10 ¹⁷	1.0 x 10 ¹⁵	1.0 x 10 ¹⁶	1.0 x 10 ¹³	1.0 x 10 ¹⁵
Surface Resistivity, ohms, 23°C, 50% RH	2	1.0 x 10 ¹³	1.0 x 10 ¹⁴	5.0 x 10 ¹⁵	1.0 x 10 ¹⁴	1.0 x 10 ¹³	1.0 x 10 ¹⁴	1.0 x 10 ¹³
Dielectric Constant								
60 Hz	3	2.65	3.15	2.21	-	3.3 - 4.6	4.1	3.1 - 4.2
1 KHz		2.65	3.10	2.20	-	-	-	-
1 MHz		2.65	2.95	2.17	2.7 - 3.2	3.1 - 4.2	3.8 - 4.4	3.1 - 4.0
Dissipation Factor								
60 Hz	3	0.0002	0.020	<0.0002	0.04 - 0.06	0.008 - 0.011	0.038 - 0.039	0.011 - 0.02
1 KHz		0.0002	0.019	0.0020	-	-	-	-
1 MHz		0.0006	0.013	0.0010	0.02 - 0.03	0.004 - 0.006	0.068 - 0.074	0.003 - 0.006
^a Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Chapter 6, "Plastics in Coatings and Finishes," 4th Edition, McGraw Hill, Inc., New York, 2002. ^b Conformal Coating Handbook, Humiseal Division, Chase Corporation, Pennsylvania, 2004.						Test Methods: 1. ASTM D 149 2. ASTM D 257 3. ASTM D 150		

Tableau 3: Comparaison des propriétés physiques et mécaniques.

Properties	Method	Parylene N	Parylene C	Parylene HT	Acrylic (AR) ^{a,b}	Epoxy (ER) ^{a,b}	Polyurethane (UR) ^{a,b}	Silicone (SR) ^{a,b}
Secant (Young's) Modulus (psi)	1, 2	350,000	400,000	370,000	2,000 – 10,000	350,000	1,000 – 100,000	900
Tensile Strength (psi)	3	7,000	10,000	7,500	7,000 – 11,000	4,000 – 13,000	175 – 10,000	350 – 1,000
Yield Strength (psi)	3	6,100	8,000	5,000	–	–	–	–
Elongation to Break (%)	3	Up to 250	Up to 200	Up to 200	2 – 5.5	3 – 6	>14	100 – 210
Yield Elongation (%)	3	2.5	2.9	2.0	–	–	–	–
Density (g/cm ³)	4	1.10 – 1.12	1.289	1.32	1.19	1.11 – 1.40	1.10 – 2.50	1.05 – 1.23
Index of Refraction (n _D ²⁰)	5, 6	1.661	1.639	1.559	1.48	1.55 – 1.61	1.50 – 1.60	1.43
Water Absorption (% after 24 hrs)	7	Less than 0.1	Less than 0.1	Less than 0.01	0.3	0.05 – 0.10	0.6 – 0.8	0.1
Rockwell Hardness	8	R85	R80	R122	M68 – M105	M80 – M110	68A – 80D (Shore)	40A – 45A (Shore)
Coefficient of Friction Static	9	0.25	0.29	0.15	–	–	–	–
Dynamic		0.25	0.29	0.13	–	–	–	–

^aCoating Materials for Electronic Applications, Licari, J.J., Noyes Publications, New Jersey, 2003.

^bHandbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Chapter 6, "Plastics in Coatings and Finishes," 4th Edition, McGraw Hill, Inc., New York, 2002.

Test Methods:

1. ASTM D 832 (except Parylene HT)
2. ASTM D 5026 (Parylene HT only)
3. ASTM D 832
4. ASTM D 1505
5. Abbe Refractometer (except Parylene HT)
6. ASTM D 542 (Parylene HT only)
7. ASTM D 570
8. ASTM D 785
9. ASTM D 1894

Résumé des différentes propriétés électriques, physiques et mécaniques de Parylene HT sont récapitulées dans la Table suivants.

Tableau 4: Récapitulatifs des principales propriétés de parylène HT ^[Kum 2010].

Properties	Unit	Parylene HT
Dielectric Strength	volts/mil	5,400
Dielectric Constant	60Hz	2.21
	1kHz	2.2
	1MHz	2.17
Dissipation Factor	60Hz	0.0002
	1kHz	0.0020
	1MHz	0.0010
Volume Resistivity	ohm-cm	1.9 x10 ¹⁷
Surface Resistivity	ohms	5.0 x10 ¹⁵
Tensile Strength	psi	7,500
Modulus	psi	370,000
T4		>450°C
T5		377°C
Elongation to Break		10%
Hardness	Rockwell	R122
	Knoop	19-20
Coefficient of Friction -Static		0.145
Coefficient of Friction -Dynamic		0.130
CTE	µm/m°C	36
Specific Heat	j/g°C	1.04
Thermal Stability		450°C
Thermal Conductivity	w/m°C	0.096
Outgassing TML, total mass loss	%	0.03
CVCM	%	0.04
WVR, water vapor regain	%	0.03
Water Absorption	%	<0.01
WVTR	g-mm/m ² -day	0.22
Gas Permeabilities N ₂	cc-mm/m ² -day-atm	4.8
O ₂	cc-mm/m ² -day-atm	23.5
CO ₂	cc-mm/m ² -day-atm	95.4
UV Stability	hrs	>2000

C- Les Différents matériaux commercialisés identifiés d'après notre étude bibliographique classée en 6 catégories :

Lorsqu'une deuxième température maximale est précisée entre parenthèses dans le tableau, il s'agit d'une limite d'usage 'aux temps courts' donnée par le fournisseur (de durée non mentionnée en général)

Tableau C. 1 : Caractéristiques principales des 2 catégories sélectionnées des matériaux.

Matériaux Silicone Tmax > 260 °C	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega \cdot \text{cm}$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Dureté (Shore _A ou _D)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
NUSIL CF-4721	300				75_D	1,25	
Duraseal 1531	-26 à 340 (427)	10^{11}	0,11		31_A	mastic	180
Duraseal 1533	-70 à 260 (290)	10^{15}	0,14		20_A	29	
Silicoset 151	-60 à 300	3×10^{16}	0,2	297	43_A	2100	RTV
Silicoset 152	-60 à 300	3×10^{15}	0,18	292	40_A	Pâte	RTV
Q-Sil 1000	-50 à 300	3×10^{15}	0,18	254	43_A	370	< 200 °C
Q-Sil 556	-50 à 275	10^{14}	0,175	700 233	46_A	17	RTV
Q-Sil 550SB	-50 à 275	$2,6 \times 10^{14}$	0,175	700 233	55_A	40	RTV
Matériaux polymères	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega \cdot \text{cm}$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Dureté (Shore _A ou _D)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
Silk J	> 490		>4	62			
Parylène-HT	350-(450)	$1,9 \times 10^{17}$	2,1	36	R 122	(dépôt phase vapeur)	20 °C
Polymide BPDA/PPD	300-(350)	$> 10^{16}$	>2	3		25-30	400

Tableau C. 2: Gels Silicones.

Matériaux Gels Silicone Tmax = 260°C	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega \cdot \text{cm}$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore _A ou _D)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
RTV 31 (Rubber)	-54 à 260	$1,6 \times 10^{14}$	0,17	200	170 %	54_A	250	
RTV 60 (Rubber)	-54 à 260- (316)	$4,4 \times 10^{14}$	0,17	200	120 %	57_A	470	Ta
RTV 88 (Rubber)	-54 à 260	$2,8 \times 10^{14}$	0,17	200	120 %	58_A	880	Ta
Nusil EPM 2482 (low outgassing)	-115 à 260	10^{14}					20	150
Nusil Gel- 8250 (firm gel)	-115 à 260	10^{15}	0,2	300			low viscosity	150
Nusil LS-3443 (firm gel)	-115 à 260	10^{15}	0,197	300			6,5	100
CV-8251 (controlled volatility gel)	-65 à 260						20	150
Nanotek KA- 100	400					45_A		

Tableau C. 3: Silicone.

Matériaux Silicone Tmax > 260°C	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega \cdot \text{cm}$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore _A ou _D)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
NUSIL CF- 4721	300					75_D	1,25	
Duraseal 1531	-26 à 340 (427)	10^{11}	0,11		250 %	31_A	mastic	180
Duraseal 1533	-70 à 260 (290)	10^{15}	0,14		135 %	20_A	29	
Silicoset 151	-60 à 300	3×10^{16}	0,2	297	180 %	43_A	2100	RTV
Silicoset 152	-60 à 300	3×10^{15}	0,18	292	240 %	40_A	Pâte	RTV
Q-Sil 1000	-50 à 300	3×10^{15}	0,18	254	180 %	43_A	370	< 200 °C
Q-Sil 556	-50 à 275	10^{14}	0,175	700 233	75 %	46_A	17	RTV
Q-Sil 550SB	-50 à 275	$2,6 \times 10^{14}$	0,175	700 233	120 %	55_A	40	RTV

Tableau C. 4: Epoxy.

Matériaux Epoxy adhésif <i>T_{max}>300 °C</i>	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore <i>A</i> ou <i>D</i>)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
<i>Duralco 4703</i>	350	10 ¹⁰	0,2	68 39	2 %	95-D		
<i>Duralco 4700</i>	315	10 ¹⁴	0,22	64 37	2 %	94-D	400	200 min
<i>Durapot 863</i>	310-(340)	10 ¹⁴	0,22	34 25		90-D	20 (mix.)	180 min

Tableau C. 5: céramiques.

Matériaux Céramiques Adhésifs (pâtes organo-céramiques) >1500 °C	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore <i>A</i> ou <i>D</i>)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
<i>Resbonds 919</i>	1530	10 ¹¹	0,11	4,5				
<i>Resbond 920</i>	1640	10 ¹¹	0,11	8				
<i>Durapot 801</i>	1843	10 ¹⁵	0,14	45				RT ou 66

Tableau C. 6: Polymères.

Matériaux polymères	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore <i>A</i> ou <i>D</i>)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
<i>Silk J</i>	> 490		>4	62				
<i>Parylène-HT</i>	350-(450)		2,1	36				
<i>Polymide BPDA/PPD</i>	300-(350)		>2	3				

Tableau C. 7: Liquides isolants.

Matériaux liquides isolants	Gamme température d'usage continu (ou pointe), en °C	Résistivité Vol. ($\Omega.cm$) à 25 °C	Rigidité diélectrique, en MV/cm	CTE, en ppm/°C	Elongation	Dureté (Shore <i>A</i> ou <i>D</i>)	Viscosité, en Pse	T recuit °C
<i>M/DBT</i>	350		0,35					
<i>Huiles fluorées</i>	260		0,16					

D- Les mécanismes à l'origine de la cristallisation d'un polymère.

La morphologie des zones cristallines est le résultat de la compétition entre le processus de germination et de croissance. Quand la cristallisation a lieu à partir de l'état fondu du polymère sous conditions non isothermes c'est la germination qui sera favorisée tant que la croissance sera limitée par la contrainte de refroidissement. Le résultat sera la formation de petites cristallites. D'autre part, sous conditions isothermes on a tendance à favoriser l'étape de croissance et de perfectionnement des lamelles. La taille des cristallites va dépendre de la température de cristallisation. Sauer et al. [Sau et al. 2000] ont mené une étude sur les changements morphologiques suivis par du polyoxyméthylène pendant les étapes de cristallisation et de fusion. Le processus de cristallisation se déroule en deux étapes dénommées primaire et secondaire (cf. FIG. ci-dessous).

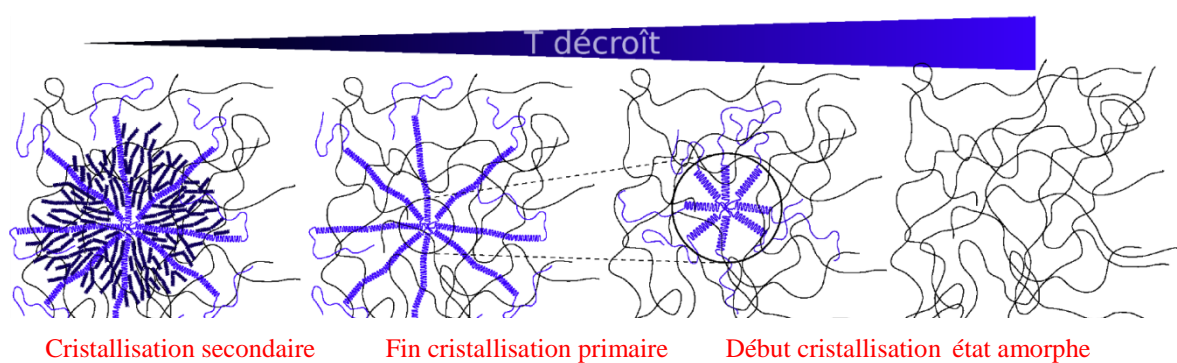


Schéma des étapes de cristallisation primaire et secondaire. [Sau et al. 2000]

La première étape est définie comme le temps à partir duquel la cristallisation commence jusqu'à ce que les sphérolites remplissent l'espace qui les contient. L'étape de cristallisation secondaire est beaucoup plus longue que la cristallisation primaire. Durant cette étape, les chaînes polymères non cristallisées peuvent modifier la morphologie des sphérolites de deux façons :

- dans le cas de polymères à chaînes flexibles, elles contribueront à l'épaississement des cristaux formés pendant la cristallisation primaire.
- s'il s'agit de polymères à chaînes rigides, les chaînes piégées formeront des nouvelles lamelles plus minces qui diminueront l'épaisseur moyenne lamellaire.

.....

C'est de cette façon que le remplissage de l'espace interstitiel des sphérolites s'effectue donnant lieu à des sphérolites plus ou moins complexes dépendant des conditions de cristallisation (non isotherme, isotherme, température et temps).

Références Bibliographiques

Références bibliographiques personnelles

Revue internationale avec comité de lecture et actes

S. Diaham, **M. Bechara**, M.L. Locatelli and C. Tenailleau, " *Electrical Conductivity of Parylene F at High Temperature*", Journal of Electronic Materials , ISSN 0361-5235, Vol. 40, No. 3, p.p 295-300, 2011.

M. Bechara, R. Khazaka, S. Diaham, M.L. Locatelli, " *Crystallization effect on the dielectric strength of fluorinated parylene at high temperature*", European Journal of Electrical Engineering (en cours de publication).

S. Diaham, **M. Bechara**, M.L. Locatelli and T. Lebey , " *Influence of crystallization-induced amorphous phase confinement on α - and β -relaxation molecular mobility in parylene F*", Journal of Applied Physics, Vol. 110, 2011.

M.L. Locatelli, S. Diaham, Z. Valdez-Nava, **M. Bechara**, R. Khazaka, " *Suitable characterization methods and insulating materials for devices operating above 200 °C*", Advanced Materials Research, Vol. 324, pp. 229-232, 2011.

Conférences internationales avec comité de lecture et actes

M. Bechara, S. Diaham, M.L. Locatelli, C. Tenailleau, S. Zelmat, " *Dielectric, Thermal and Structural Characterizations of Fluorinated Parylene Films for High Temperature Power Device Surface Insulation*", IMAPS International Conference on High Temperature Electronics Network (HITEN 2009), St. Catherine's College, September 14 – 16, 2009, Oxford, United Kingdom.

M.L. Locatelli, S. Diaham, Z. Valdez-Nava, **M. Bechara**, 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), March 15-17, 2011, Beirut, Lebanon.

M. Bechara, S. Diaham, M.L. Locatelli, " *Thickness Dependence of the Maxwell-Wagner-Sillars Dielectric Relaxation dynamics in Semicrystalline Fluorinated Parylene*", 14th International Symposium on Electrets (ISE 14), August 28 – 31, 2011, Montpellier, France.

R. Khazaka, **M. Bechara**, S. Diaham, M.L. Locatelli, *"Parameters Affecting the DC Breakdown Strength of Parylene F Thin Films"*, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun Mexico, 2011

Conférences nationales avec comité de lecture et actes

M. Bechara, R. Khazaka, S. Diaham, M.L. Locatelli, *"Rigidité Diélectrique du Parylène Fluoré à Haute Température "*, 5ème colloque sur les Matériaux en Génie Electrique (MGE 2010), 30 août – 1 septembre 2010, Montpellier, France.

Journées nationales «réseaux» sans comité de lecture

M. Bechara, S. Diaham, M.L. Locatelli, C. Tenailleau, S. Zelmat, *"Etude des Propriétés Electriques de Films de Parylène Fluoré pour l'Isolation Surfactive des Composants de Puissance Haute Température"*, Journée SEEDS/ISP3D, octobre 2009, Campus Lyon Tech, Villeurbanne, France

M. Bechara, *" Propriétés diélectriques de matériaux isolants pour l'encapsulation des nouveaux modules de puissance à haute température"*, Journée école doctorale GEET, 17 Mars 2011, Toulouse, France

Références bibliographiques

A

- [Ada 1965] G. Adam, J. H. Gibbs, "*On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*", Journal of Chemical Physics, Vol. 43, No. 1, pp.1 39-146, 1965.
- [Ada 1974] V. Adamec, "*Polarization Effect in an Epoxy Resin at Elevated Temperatures*", Polymer, Vol. 15, No. 8, pp. 496-498, 1974.
- [Ada 1978] V. Adamec and J. H. Calderwood, "*Electrical Conduction and Polarisation Phenomena in Polymeric Dielectrics at Low Fields*", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 11, No. 6, pp. 781-800, 1978.
- [Ada 1979] H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida and T. Kotaka, "*Dielectric relaxation of Polydimethylsiloxane*", Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 17, pp. 851-857, 1979.
- [Ada 1989] V. Adamec and J. H. Calderwood, "*Electrode Polarization in Polymeric Dielectrics*", IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 24, No. 2, pp. 205-214, 1989.
- [Ale 1996] L. Alexandrova. and R. Vera-Gra2iano, "*Polymeric Materials Encyclopedia*", edited by J. C. Salanlone, CRC Press, New York, 1996.
- [And 2008] N. Andres Perez, "*Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones*", Thèse Doctorat de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [Ara 1998] M. I. Aranguren, "*Crystallization of polydimethylsiloxane : effect of silica filler and curing*. Polymer", Vol. 39, No. 20, pp. 4897–4903, 1998.
- [Ash 1976] C. R. Ashcraft, R. H. Boyd, J Polym Sci Polym Phys, Vol. 14, 2153, 1976.

B

- [Ban 1986] G. Banhegyi, F.E. Karasz, Journal of Polymer Science, Vol.24, pp. 209–228, 1986.
- [Bar 1983] R. Bartnikas and R. M. Eichhorn, "*Engineering Dielectrics Vol. IIA – Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*", ASTM-STP 783, Philadelphia, 1983.
- [Bea 1989] W. F. Beach, C. Lee, D. R. Bassett, T. M. Austin, R. A. Olson, Wi, Encyclopedia of polymer Science and Technology, Vol. 17, 2nd ed., Wiley, New York, pp. 990-1025, 1989.
- [Bea 1991] W. F. Beach, C. Lee, D. R. Bassett, T. M. Austin, R. Olson, "*Xylylene Polymers*", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed. 17, pp. 990, New York: J. Wiley & Sons, 1991.
- [Bec 2009] M. Bechara, S. Diaham, M. L. Locatelli, C. Tenailleau, S. Zelmat, "*Dielectric, Thermal and Structural Characterizations of Fluorinated Parylene Films for High Temperature Power Device Surface Insulation*", IMAPS International Conference on High Temperature Electronics Network (HITEN 2009), St. Catherine's College, September 14 – 16, Oxford, United Kingdom, Hiten 2009.

- [Bec 2010] M. Bechara, R. Khazaka, S. Diaham, M.L. Locatelli, *"Rigidité Diélectrique du Parylène Fluoré à Haute Température"*, 5ème colloque sur les Matériaux en Génie Electrique (MGE 2010), 30 août – 1 septembre 2010, Montpellier, France.
- [Bec 2011] M. Bechara, S. Diaham, M.L. Locatelli, *"Thickness Dependence of the Maxwell-Wagner-Sillars Dielectric Relaxation dynamics in Semicrystalline Fluorinated Parylene"*, 14th International Symposium on Electrets (ISE 14), August 28 – 31, 2011, Montpellier, France.
- [Ber 1992] A. Bernes, D. Chatain, and C. Lacabanne, *"Influence of Molecular Orientation on Polarization Phenomena in Polyethylene Terephthalate Films"*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 27, No. 3, pp. 464- 471, 1992.
- [Ber 2008] D. Bergogne, H. Morel, D. Planson, D. Tournier, P. Bevilacqua, B. Allard, R. Meuret, S. Vieillard, S. Raël, F. M. Tabar, *"Towards an airborne high temperature SiC inverter"*, IEEE Power Electronics Specialists Conference, pp. 3178-3183, 2008.
- [Bid 1994] S. A. Bidstrup, D. R. Day, *"Assignment of the Glass Transition Temperature Using Dielectric Analysis: A Review, in Assignment of the Glass Transition"*, ed. R. J. Seyler, ASTM STP 1249, American society for testing and Materials, Philadelphia, pp. 108-119, 1994.
- [Bir N2 880] M. Biron, *"Silicones ou siloxanes Structure et propriétés"*, Techniques de l'ingénieur, N 2 880.
- [Bla 1998] J. Blackwell, S. Y. Park, S. N. Chvalun, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, I. E. Kardash, *"A three dimensionally oriented texture for poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluoro-*p*-xylylene)"*, Polymer Preprints, Vol. 39, pp. 892-893, 1998.
- [Ble 2010] V. Bley, B. Allard, L. Ménager, *"Conditionnement des modules de puissances"*, Techniques de l'ingénieur, Ref : E3385, 2010.
- [Bly 1979] A. R. Blythe, *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press, 1979.
- [Bly 1979] A. R. Blythe, *"Electrical properties of polymers"*, Cambridge University Press, 1979.
- [Boy 1997] R.H. Boyd, F. Liu, *"Dielectric spectroscopy of polymeric materials"*, J.P. Runt, J.J. Fitzgerald (eds), ACS-Books, Washington DC, pp. 107, 1997.

C

- [Cal 2003] R. R. A. Callahan, K. G. Pruden, G. B. Raupp, S. P. Beaudoin, *"Downstream oxygen etching characteristics of polymers from the parylene family"*, J. Vac. Sci. Technol., B 21.4, 2003.
- [Car 2001] L. Carette, J.M. Pouchol, *"Silicones: Traité plastiques et composites"*, Techniques de l'ingénieur, A3475, pp. 1-18, 2001.
- [Car 2006] P. Carlberg, *Development of Nanoimprint Lithography for Applications in Electronics, Photonics and Life-sciences*, Thèse Doctorat de l'Université de Lund, Sweden, 2006.
- [Can 2000] J. C. Cañadas, J. A. Diego, J. Sellarès, M. Mudarra, J. Belana, R. Diaz-Calleja, M. J. Sanchis, *"Comparative study of amorphous and partially crystalline poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by TSDC, DEA, DMA and DSC"*, Polymer, Vol. 41, pp. 2899-2905, 2000.
- [Car 2005] L. Carette, J. M. Pouchol, *"Les silicones, matières thermodurcissables : monographie"*, Techniques de l'ingénieur, Plastiques et composites, A 3475, 2005.

- [Cas 1997] R. Casalini, D. Fioretto, A. Livi, M. Lucchesi, P. A. Rolla, *"Influence of the Glass Transition on the Secondary Relaxation of an Epoxy Resin"*, Physical Review B, Vol. 56, No. 6, pp. 3016-3021, 1997.
- [Cha 1952a] H. C. Chang, G. Jaffé, *"Polarization in Electrolytic Solutions. Part I. Theory"*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 20, No. 7, pp. 1071-1077, 1952.
- [Cha 1952b] H. C. Chang, G. Jaffé, *"Polarization in Electrolytic Solutions. Part II. Measurements"*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 20, No. 7, pp. 1077- 1087, 1952.
- [Cha 1993] C. Chauvet, C. Laurent, *"Weibull Statistics for Short Term Dielectric Breakdown of Thin Polyethylene Films"*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, No. 1, pp. 18-29, 1993.
- [Cha 2009] N. Chasserio, S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, S. Dagdag , *Ceramic Substrates for High-temperature Electronic Integration* , J Electronic Mater. Vol. 38, pp. 164, 2009.
- [Cho 1969] S. W. Chow, W. E. Loeb, C. E. White, *Poly(α,α',α' -tetrafluoro-*p*-xylylene)* , J. Appl. Polym. Sci. Vol. 13, pp. 2325-2332, 1969.
- [Cla 1985] S. J. Clarson, K. Dodgson J. A. Semlyen, *Studies of cyclic and linear polydiméthylsiloxane: 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour* , Polymer, Vol.26, pp.930-934, 1985.
- [Clé 2001] F. Clément, A. Lapra, L. Bokobza, L. Monnerie, P. Menez, *"Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy - application to silica-filled silicone elastomers"*, Polymer, Vol. 42, pp.6259-6270, 2001.
- [Col 1941] K. S. Cole, R. H. Cole, *"Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics"*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 9, No. 4, pp. 341-351, 1941.
- [Coe 1978] Coelho, *"Charge d'espace engendrée par un gradient de température"*, RGE, Tome 87, No. 11, pp. 881-886, 1978.
- [Coe 1981] Coelho, R. Goffaux, *"Dissipation et claquage thermique dans les solides non métalliques soumis à un champ électrique intense"*, Revue Physique Appliquée, Vol. 16, pp. 67-75, 1981.
- [Coe 1983] R. Coelho, *"Sur la Relaxation d'une Charge d'Espace"*, Revue de Physique Appliquée, Vol. 18, pp. 137-146, 1983.
- [Coe 1993] Coelho, B. Aladenize, *"Les diélectriques, propriétés diélectriques des matériaux isolants"*, Edition Hermes, 1993.
- [Com 2005] P. Combette, I. Ernoult, *"Physique des polymères: Tome I Structure, fabrication, emploi"*, Collection enseignement des sciences, 2005.
- [Com 2006] P. Combette, I. Ernoult, *"Physique des polymères: Tome II Propriétés"*, Collection enseignement des sciences, 2006.
- [Cot 1982] M. Cotinaud, P. Bonniau, A.R. Bunsell, Journal of Materials Science, Vol. 17, pp. 867–877, 1982.

D

- [Dal 2000] M. Dalibart, L. Servant, *"Spectroscopie dans l'Infrarouge"*, Techniques de l'Ingénieur,

Traité Analyse et Caractérisation, Article pp. 2845, 2000.

[**Dan 1967**] V. V. Daniel, "*Dielectric Relaxation*", Academic Press, London and New York, 1967.

[**Dav 1951**] D. W. Davidson, R. H. Cole, "*Dielectric Relaxation in Glycole, Propylene Glycole and n-Propanol*", The Journal of Chemical Physics, Vol. 19, No. 12, pp. 1484-1490, 1951.

[**Debye29**] P. Debye, "*Polar Molecules*", Dover, New York, 1929.

[**D'I 2006**] L. D'Illario, A. Martinelli, "*Glass transition and the origin of poly(p-phenylene sulfide) secondary crystallization*", European Physical Journal, E 19, pp. 37-45, 2006.

[**Dia. 2007**] S. Diahm, M.L. Locatelli, and T. Lebey, "*Conductivity spectroscopy in aromatic polyimide from 200 to 400 °C*", Appl. Phys. Lett. 91, pp. 122913, 2007.

[**Dia 2007**] S. Diahm, "*Etude du Comportement sous Haute Température de Matériaux Polyimides en Vue de la passivation de Composants de Puissance à Semi-Conducteur Grand Gap*", Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.

[**Dia 2011a**] S. Diahm, M. Bechara, M.L. Locatelli, and C. Tenailleau, "*Electrical Conductivity of Parylene F at High Temperature*", Journal of Electronic Materials, Vol. 40, No. 3, pp. 295-300, 2011.

[**Dia 2011b**] S. Diahm, M. Bechara, M.L. Locatelli and T. Lebey, "*Influence of crystallization-induced amorphous phase confinement on α - and β -relaxation molecular mobility in parylene F*", Journal of Applied Physics, Vol. 110, 2011.

[**Dis 1984**] L. A. Dissado. and R. M. Hill, "*Anomalous low-frequency dispersion: near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials*", Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II, Vol.80, No. 3, pp. 291-319, 1984.

[**Dis 1990**] L. A. Dissado, "*Theoretical basis for the statistics of dielectric breakdown*", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 23, pp. 1582, 1990.

[**Diss 1992**] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, "*Electrical degradation and breakdown in polymers*", G. C. Stevens, 1992.

[**Do 2008**] M. T. Do, "*Propriétés diélectriques des gels isolants application aux composants d'électronique de puissance*", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2008.

[**Dol 2002**] T. Dollase, H. W. Spiess, M. Gottlieb, R. Yerushalmi-Rozen, "*Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks*" Europhysics Letters, Vol. 60, No. 3, pp. 390-396, 2002.

[**Dol 2003**] W. R. Dolbier Jr., W. F. Beach, "*Parylene-AF4: a Polymer with Exceptional Dielectric and Thermal Properties*", Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 122, pp. 97, 2003.

[**Dor 1995**] M. Dorget, "*Propriétés rhéologiques des composés silice/silicone*", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1995.

[**Dub 1995**] J. C. Dubois, G. Rabilloud, "*Polymères Hétérocycliques Thermostables*", Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique, Article E 1855, 1995.

[**Dub 1998**] J. C. Dubois, "*Propriétés Diélectriques des Polymères*", Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique, Article E 1850, 1998.

[Dub 2001] J. C. Dubois, "*Propriétés Diélectriques des Plastiques*", Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Article AM 3140, 2001.

[Dub 1995] J. C. Dubois, G. Rabilloud, "*Polymères Hétérocycliques Thermostables*", Techniques de l'ingénieur, Traité Electronique, Article E 1855, 1995.

[Dup 2006] L. Dupont, "*Contribution à l'Etude de la Durée de Vie des Assemblages de Puissance dans des Environnements Haute Température et avec des Cycles Thermiques de Grande Amplitude*", Thèse de Doctorat de l'École Normale Supérieure de Cachan, 2006.

[Dup 2006] L. Dupont, S. Lefebvre, Z. Khatir, S. Bontemps, "*Evaluation of substrate technologies under high temperature cycling*", International Conference on Integrated Power Systems, pp. 63-68, 2006.

E

[Ebk 2000] T. Ebke, A. Khaddour, D. Peier, "*Degradation of silicone gel by partial discharges due to different defects*", Proceedings of the IEE Dielectric Materials, Measurements and Applications Conference, No. 473, pp. 202-207, 2000.

[Ehr 2000] G. W. Ehrenstein, "*Matériaux polymères: structure, propriétés et applications*", Hermes science, 2000.

[Ell 2009] D. Ellis, "*Specialty Coating Systems Offers Parylene Seminars*", Toulouse France 2009.

[Ezq 1994] T. A. Ezquerro, F. J. Baltà-Calleja, 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.

F

[Fot 1990] 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.

[Fou 1986] R. Fournié, "*Les isolants en électrotechnique. Concepts et théories*", Edition Eyrolles, 1986.

[Fou 2000] R. Fournié, R. Coelho, "*Diélectriques – Bases Théoriques*", Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie Electrique, Article D 2300, 2000.

[Fre 2004] D. Frey, J. L. Schanen, J. L. Auge, O. Lesaint, "*Electric Field Investigation in IGBT Power Modules*", Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD 2004, Vol. 2, pp. 864–867, 2004.

[Frö 1949] M. Fröhlich, "*Theory of dielectrics*", Oxford Univ. Press, 1949.

[Frö 1986]. H. Fröhlich, "*Theory of dielectrics. Dielectric constant and Dielectric loss*", Number 42 in Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford Science Publications, Great Britany, second edition, 1986.

[Fuc 1997] S. Fuchs, P.G. Barnwell, "*A review of substrate materials for power hybrid circuits*", Int. j. microcircuits electron. packag., Vol. ED-10, pp. 61–67, 1997.

[Fun 2007] T Funaki, J. C. Balda, J. Junghans, A. S. Kashyap, H. A. Mantooth, F. Barlow, T. Kimoto, and H. Takashi, *Power conversion with SiC devices at extremely high ambient temperatures*, IEE Transactions on Power Electronics, Vol. 22, No. 4, pp.1321-1329, 2007.

G

[GE] General Electric Company, GE Advanced Materials-Silicones, www.gefluids.com/gesilicones/

[Gel 2004] Gelest, *"Silicon compounds: Silanes and Silicones"*, Morrisville, PA, 2004 edition, Gelest Catalog 3000-A, 2004.

[Ghan 2005] A. Ghanbari-Siahkali, S. Mitra, P. Kingshott, K. Almdal, C. Bloch, H. K. Rehmeier. *Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (lsr)*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 90, No. 3, pp. 471-480, 2005.

[Gor 1966] W. F. Gorham, *"A New General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes"*, J. Polym. Eng. Sci. Part A-1, Vol. 4, pp. 3027, 1966.

[Gub 1999] S.M. Gubanski, *"Modern Outdoor Electrical Insulation"*, Guest Editor, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 5, pp. 517- 518, 1999.

H

[Hac 1999] R. Hackam, *"Outdoor HV composite polymeric insulators"*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No 5, p.p. 557-585, 1999.

[Hak 2005] C. Hakme, I. Stevenson, L. David, G. Boiteux, G. Seytre, A. Schönhals, *"Uniaxially Stretched Poly(Ethylene Naphthalene 2,6-Dicarboxylate) Films Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy"*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 351, No. 33-36, pp. 2742-2752, 2005.

[Halary 2008] J. Halary, F. Lauprêtre, L. Monnerie, *"Mécanique des matériaux polymères"*, Collection Echelles, 2008.

[Han 1999] B. Hanyaloglu, A. Aydinli, M. Oye, E. S Aydi, *"Low dielectric constant parylene F-like films for internal dielectric applications"*, Applied physics letters, Vol. 74, No. 4, 1999.

[Haq 2006] S. el Haq, G. Raju, *"DC Breakdown Characteristics of High Temperature Polymer Films, IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation"*, Vol. 13, No. 4, 2006.

[Har 1996] A. S. Harrus, M. A. Plano, D. Kumar, J. Kelly, *"Parylene AF-4: A low_R Material Candidate for ULSI Multilevel Interconnect Applications"*; Low-dielectric Constant Materials II, in: A. Lagendijk, H. Treichel, K. J. Uram, A.C. Jones (Eds.), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 443, Pittsburgh, PA, 1996.

[Hav 1966] S. Havriliak, S. Negami, *"A Complex Plane Analysis of α -Dispersion in Some Polymer Systems"*, Journal of Polymer Science: Part C, Vol. 14, pp. 99- 117, 1966.

[Hei 1978] J. Heijboer, *"Molecular basis of transition and relaxation"*, Gordon and Branch, Meier DJ (ed), 1978.

[Hik 1980] M Hikita, M Nagao, G Sawa, M Ieda, *"Dielectric breakdown and electrical conduction of poly(vinylidene-fluoride) in high temperature region"*, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 13, pp. 661, 1980.

[Hil 1999] H. Hillborg, U. W. Gedde, *"Hydrophobicity changes in silicone rubbers"*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation", Vol. 6, pp. 703-717, 1999.

[Hoa 2002] P.-D. Hoang, W.-T. Chung, C.-F. Hsu, "*Crystallization kinetics and morphology of poly(trimethylene terephthalate)*", Polymer, Vol. 43, No. 11, pp. 3335–3343, 2002.

[Hof 1966] J. D Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, Polym Sci Part C, Vol. 14, 173, 1966.

http://www.comelec.ch/comelec_maitrise_parylene.html.

[Huo 1992] Pengtao Huo, Peggy Cebe, "*Temperature-dependent relaxation of the crystal-amorphous interphase in poly(ether ether ketone)*", Macromolecules, Vol. 25, No. 2, pp. 902–909, 1992.

[Hut 2000] H. Huth, M. Beiner, E. Donth, "*Temperature dependence of glass-transition cooperativity from heat-capacity spectroscopy: Two post-Adam-Gibbs variants*", Phys. Rev. B, Vol. 61, No. 22, pp. 15092, 2000.

[Hut 2001] H. Huth, M. Beiner, S. Weyer, M. Merzlyakov, C. Schick, E. Donth, "*Glass transition cooperativity from heat capacity spectroscopy D temperature dependence and experimental uncertainties*", Thermochimica Acta, Vol. 377, pp. 113-124, 2001.

I

[Ied 1980] M. Ieda, "*Dielectric breakdown process of polymers*", IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. 15, No. 3, pp. 206 – 224, 1980.

[IEEE 1987] IEEE Guide for the Statistical Analysis of Electrical Insulation Voltage Endurance Data, ANSI/IEEE Standard 930, 1987.

[IEEE 2004] IEEE Guide for the Statistical Analysis of Electrical Insulation Breakdown Data, ANSI/IEEE Standard 930, 2004.

[IEEE Guide] Tableau Excel IEEE, <http://grouper.ieee.org/groups/930/IEEEGuide.xls>.

[Ike 1981] K. Ikezaki, T. Kaneko, T. Sakakibara, "*Effect of cristallinity on electrical conduction in polypropylene*", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 20, No. 3, pp. 609 – 615, 1981.

J

[Jen 1972] A. D. Jenkins (editor), "*Polymer science (library)*", Elsevier, Amsterdam, 1972.

[Joe 1974] B. L. Joesten, "*Thermogravimetry and differential scanning calorimetry of some poly-p-xylylenes containing halogen atoms*", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 18, pp. 439 – 448, 1974.

[Joh 71] Gyan P Johari, Martin Goldstein, "*Viscous liquids and the glass transition III. Secondary relaxations in aliphatic alcohols and other nonrigid molecules*", Journal of Chemical Physics, Vol. 55, No. 9, pp. 4245-4252, 1971

[Jon 1983] A. K. Jonscher, "*Dielectric Relaxation in Solids*", Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.

K

[Kah 2009] A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J.-C. Robert, and J. Legrand, "*Structural and dielectric study of parylene C thin films*", Appl. Phys. Lett., Vol. 94, 152901, 2009.

[Kao 2004]. K. C. Kao, "*Dielectric phenomena in solids. With emphasis on physical concepts of electronic process*", Elsevier Academic press, 525 B. Street, Suite 1900, San Diego California 92101–4495, USA, 2004.

- [**Kat et Zhe 2008**] D. Katsis, Y. Zheng, *"Development of an Extreme Temperature Range Silicon Carbide Power Module for Aerospace Applications"*, Proc. of PESC'08, Rhodes island, Greece, 2008.
- [**Kha 2011**] R. Khazaka, *"Etude du vieillissement de polymères isolants utilisés dans le packaging des modules de puissance haute température"*, Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 2011.
- [**Kir 1993**] K. U. Kirst, F. Kremer, V. Litvinov, *"Broadband dielectric spectroscopy on the molecular dynamics of bulk and adsorbed poly(dimethylsiloxane) "*, Macromolecules, Vol. 26, No. 5, pp. 975–980, 1993.
- [**Kit 1980**] K Kitagawa, G Sawa, M Ieda, *"Observation of Dielectric Breakdown Sites in Polyethylene Thin Film"*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, No. 2, pp. 389 – 390, 1980.
- [**Kit 1981**] K. Kitagawa, G. Sawa, M. Ieda, *"Self Healing Breakdown at Spherulite Boundaries of Polyethylene Thin Films"*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 20, No. 1, 1981, pp. 87-94.
- [**Kle 2006**] R. J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B. H. Jones, R. H. Colby, 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, pp. 144903-1 à 8, 2006.
- [**Kra 2000**] P. Krawczak, *"Essais Mécaniques des Plastiques - Essais Rhéologiques et Thermiques"*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Article AM 3512, 2000.
- [**Kre 2003**] F. Kremer, A. Schönhals, *"Broadband Dielectric Spectroscopy"*, Springer, 2003.
- [**Krem 2003**] F. Kremer, L. Hartmann, A. Serghei, P. Pouret, L. Léger, *"Molecular dynamics in thin grafted and spin-coated polymer layers"*, Eur Phys J E Soft Matter, Vol. 12, No. 1, pp. 139-142, 2003.
- [**Kum 2004**] R. Kumar, D. Molin, L. Young, F. Ke, *"New High Temperature Polymer Thin Coating for Power Electronics"*, Annual Report of the 19th IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC '04), Vol. 2, pp. 1247-1249, 2004.
- [**Kum 2009**] R. Kumar, *"Parylene HT: A High Temperature Vapor Phase Polymer for Electronics Applications"*, Conference: Polyimide and other high temperature, high performance polymers, November 2009.
- [**Kum 2010**] R. Kumar, *"Parylene HT: A High Temperature Vapor Phase Polymer for Electronics Applications"*, IMAPS International Conference & Exhibition on High Temperature Electronics, HiTEC 2010.
- [**Kum 2011**] R Kumar, *"A High Temperature and UV Stable Vapor Phase Polymer for Electronics Applications"*, IMAPS High Temperature Electronics Network (HiTEN 2011), Oxford, UK, 2011.

L

- [**Lai 2007**] S. J. Laihonon, 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.
- [**Lau 1984**] C. Laurent, *"Contribution à l'étude des mécanismes de la rupture à long terme des polymères"*, Thèse d'Etat Sciences Physiques, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1984.
- [**Lau 1985**] C. Laurent, *"La rupture diélectrique dans les polymères"*, RGE N°10, pp.745-753, 1985.

- [Leb 2006] L. Lebrun, S. Bruzard, Y. Grohens, D. Langevin, *Elaboration and characterization of pdms–htinbo₅ nanocomposite membranes*. European Polymer Journal, Vol. 42, pp. 1975–1985, 2006.
- [Lew 2005] T. J. Lewis, *"Interfaces: nanometric dielectrics"*, Journal of physics D : Applied Physics, Vol. 38, pp. 202-212, 2005.
- [Loc 2011] M.L. Locatelli, S. Diaham, Z. Valdez-Nava, **M. Bechara**, R. Khazaka, *"Suitable characterization methods and insulating materials for devices operating above 200 °C"*, Advanced Materials Research, Vol. 324, pp. 229-232, 2011.
- [Lu 2006a] 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.
- [Lu 2006b] 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, pp. 054104-1 à 7, 2006.

M

- [Mac 1953] 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.
- [Mac 1987] J. R. Macdonald (ed.), *"Impedance Spectroscopy"* (New York: Wiley 1987).
- [Mar 1986] J. J. Martinez-Vega, *"Etude par Relaxation Mécanique du Vieillissement Physique et de la Déformation Plastique du PMMA au Voisinage de la Transition Vitreuse"*, PhD thesis, Université de Poitiers, 1986.
- [Mar 1989] J.E . Mark, *"Sorption, extraction, and trapping of linear and cyclic molecules in model elastomeric networks"*, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, Vol. 44, pp.209-216, 1989.
- [Mar 1998] P. Martinon, *"Caractéristiques des élastomères"*, Techniques de l'ingénieur, K380, pp. 1–12, 1998.
- [Mar 2001] J. J. Martinez-Vega, N. Zouzou, L. Boudou, J. Guastavino, *"Molecular mobility in amorphous and partially crystalline PEN after isothermal crystallization"*, IEEE Trans. Dielec. Electr. Insul., Vol. 8, No. 5, pp. 776-784, 2001.
- [Mar 2003] S. Martin, *"Mécanismes de Croissance et Propriétés de Couches Minces de Silice Hydrogénée Réalisées par Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique, en Mélange Silane, Protoxyde d'Azote, Azote"*, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2003.
- [Mat 1999] D. Mathur, G-R. Yang, T-M. Lu, *"Vapor depositon of parylene-F using hydrogen as carrier gas"*, J. Mater. Res., Vol. 14, No. 1, pp. 246, 1999.
- [Men 1997] C. Menguy, *"Mesure des caractéristiques des matériaux solides"*, Technique de l'Ingénieur, Traité Génie Électrique, D 2 310, 1997.
- [Min 2008] T. D. Minh, *"Propriétés diélectriques des gels isolants :application aux composants d'électronique de puissance"*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2008.

- [Miy 1986] K. Miyairi, "*Low-Frequency Dielectric Response of Polyethylene Terephthalate (PET) Films*", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 19, No. 10, pp. 1973- 1980, 1986.
- [Miy 2006] S. Miyanagi et al., "*4.5 kV 120 A SiC GT and its PWM Three Phase Inverter Operation of 1000 kVA Class*", Proc. of ISPS, 2006.
- [Mor 1999] M. Morgen, S. H. Rhee, J. H. Zhao, I. Malik, T. Ryan, H. M. Ho, M. A. Plano, P. Ho, "*Comparison of Crystalline Phase Transitions in Fluorinated vs Nonfluorinated Polyethylene Thin Films*", Macromolecules, Vol. 32, pp. 7555-7561, 1999.
- [Muc 1978] J. Muccigrosso, P. J. Phillips, "*The morphology of cross-linked polyethylene insulation*", IEEE Trans. Electr. Isol., EI -13, 3, pp. 172-178. 1978.

N

- [Nag 1976] M. Nagao, G. Sawa, M. Fukui, M. Ieda, "*Dielectric Breakdown of Polyimide Film in High Temperature Region*", Japan. J. APPL. PHYS, Vol. 15, No. 9, 1976.
- [Nea 1997] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, 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.
- [Nea 2000a] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, "*Electrical Conductivity Effects in Polyethylene Terephthalate Films*", Journal of Applied Physics, Vol. 87, No. 6, pp. 2914-2922, 2000.
- [Nea 2000b] R. M. Neagu, E. Neagu, N. Bonanos, P. Pissis, "*Electrical Conductivity Studies in Nylon 11*", Journal of Applied Physics, Vol. 88, No. 11, pp. 6669- 6677, 2000.
- [Ned 2003] M. Nedjar, "*Evaluation de la tenue diélectrique à court et à long termes des polymères utilisés dans les dispositifs haute tension*", Thèse de Doctorat d'Etat ES Sciences Physiques, Université de Tizi-Ouzou, 2003.
- [Nel 1983] J. K. Nelson, "*Breakdown strength of solids*", Chapitre 5, *Engineering Dielectrics*", Vol. II a, ASTM Stol, Bartnikas/Eichhorn Editors, pp. 445-520, 1983.
- [Neu 2002] P.G. Neudeck, R.S. Okojie, L.Y. Chen, "*High-Temperature Electronics—A Role for Wide Bandgap Semiconductors?*", Proc. of the IEEE, 90, No. 6, 2002.
- [Nga et al. 1991] K. L. Ngai, G. B. Wright, "*Relaxations in complex systems*", volume I et II, Journal of Non Crystalline Solids, special edition edition, 1991.
- [Nga 1993] K. L. Ngai, and C. M. Roland, "*Intermolecular Cooperativity and the Temperature Dependence of Segmental Relaxation in Semicrystalline Polymers*", Macromolecules, Vol. 26, pp. 2688-2690, 1993.
- [Nga 1994] K. L. Ngai, E. Riande, and G. B. Wright, "*Relaxations in complex systems 2*", volume I et II, Journal of Non Crystalline Solids, special edition edition, 1994.
- [Ngu 2004] Nguyen D. H., Sylvestre A., Béchu S. and Rowe S., "*Estimation of surface degradation under immersion plasma by surface potential decay method*", Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Colorado, USA, 2004.
- [Ngu 2005] D. H. Nguyen, "*Etude des Propriétés Electriques des Elastomères Silicones Utilisés pour l'Isolation Electrique*", Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2005.

[Nog 2001] A. Nogales, T. A. Ezquerro, Z. Denchev, I. Sics, F. J. Baltá Calleja, and B. S. Hsiao, "Molecular dynamics and microstructure development during cold crystallization in poly(ether-ether-ketone... as revealed by real time dielectric and x-ray methods", Journal of Chemical Physics, Vol. 115, No. 8, pp 3804-3814, 2001.

[Norme ASTM D149-97a, 1983] Norme ASTM D149-97a, "Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies", 1983.

[Novocontrol 2007] Novocontrol Alpha-A, Documentation Technique de l'Appareil, 2007.

O

[OD'w 1981] J. J. OD'wyer, B. L. Beers, "Thermal breakdown of dielectrics", Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 193-198, 1981.

[OD'w 1973] J. J. OD'wyer, "The theory of electrical conduction and breakdown of solids", Clarendon Press, Oxford, 1973.

[Oye 1995] A. O. Oyewale, R. A. Aitken, "Thermal Analysis of Poly (p-Xylylene) and Poly ($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$, Tetrafluoro-p-Xylylene)", Journal of thermal analysis, Vol. 45, pp. 1393-1401, 1995.

P

[Pan 2006] G. Pan, Jingquan, S. Hongwen, C. DI, "The design, fabrication and low cost replication of a new type of micro-nano grating for dwdm", Microwave and optical technology letters, Vol.48, No.8, pp.1504-1507, 2006.

[Par 1983] C. H. Park, K. Okaijima, M. Hara, M. Akazaki, "Effect Of Heat Treatment On Dielectric Strength Of Polyethylene Terephthalate Under Compressive Stress", IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 18, No.4, pp. 380-389, 1983.

[Par 1999] S.-Y. Park, J. Blackwell, S. N. Chvalun, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, and I. E. Kardash, "A Three-Dimensionally Oriented Texture for Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluoro-p xylylene)", Macromolecules, Vol. 32, No. 23, pp 7845-7852, 1999.

[Paq 2003] J. N Paquien, "Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice", Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.

[Par 1999] Soo-Young Park, John Blackwell, Sergei N. Chvalun, Karen A. Mailyan, Andei V. Pebalk, and Igor E. Kardash, "A Three-Dimensionally Oriented Texture for Poly(R,R,R',R'-tetrafluoro-p-xylylene)", Macromolecules, Vol. 32, pp. 7845-7852, 1999.

[Pha 1998] Phan T.B., "Polydiméthylsiloxane: réseaux aléatoires (RMN) et propriétés électriques", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1998.

[Plu 1982] E.P. Plueddemann, "Silane coupling agents", Plenum press, 1982.

[Pollak 1961] M. Pollak, T. H. Geballe, "Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon", Physical Review, Vol. 122, No. 6, pp. 1742-1753, 1961.

[Pou 1995] J.-M. Pouchol, L. Carette, "Silicones", Technique de l'ingénieur, Réf: A3475, 1995.

R

- [Ray 2010] C. Raynaud, D. Tournier, H. Morel, 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. 1–6, 2010.
- [Rei 1986] J. D. Reid, W. H. Lawrence, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 31, pp. 1771–1784, 1986.
- [Ric 1998] R. Richert, C. A. Angell, "Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy", J. Chem. Phys., Vol. 108, No. 21, pp. 9016, 1998.
- [Ric 2005] F. Richardeau, S. Lefebvre, "Technologies des composants semi-conducteurs pour l'électronique de puissance : Etat de l'art", Rapport FIDUCOHT, Toulouse, 2005.
- [Riv 2000] S. Rivillon, P. Auroy, and B. Deloche, *Chain segment order in polymer thin films on a nonadsorbing surface: A nmr study*, Physical review letters, Vol. 84, No. 3, pp. 499-502, 2000.
- [Rou 1992] J. D. Le Roux and D. R. Paul, *Preparation of composite membranes by a spin coating process*, Journal of Membrane Science, Vol. 74, No. 3, pp. 233-252, 1992.
- [Run 1997] P. Runt, J. John, "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials", Washington: American Chemical Society, 1997.
- [Ryu 2004] S. Ryu, S. Krishnaswami, M. O'Loughlin, J. Richmond, A. Agarwal, J. Palmour, A. Hefner, *10-KV 123-mΩ.cm² 4H-SiC Power DMOSFETs*, IEEE Electron Device Letters, Vol. 25, pp. 556-558, 2004.

S

- [Sau 2000] B. B. Sauer, R. S. McLean, and J. D. Londono, "Morphological changes during crystallization and melting of polyoxymethylene studied by synchrotron x-ray scattering and modulated differential scanning calorimetry", Journal of Macromolecular Science Physics, Vol. 4, pp. 519–534, 2000.
- [Sch 1989] E. Schlosser, A. Schönhals, Colloid & Polym Sci, Vol. 267, pp. 963, 1989.
- [Sch 1998] A. Schönhals, "Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems", Novocontrol, 1998.
- [Sch 2001] A. Schönhals, "Evidence for a universal crossover behaviour of the dynamic glass transition", Europhysics Letters, Vol. 56, No. 6, pp. 815-821, 2001.
- [Sch 2003] Andreas Schönhals, "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer, Germany, 2003.
- [Sil 1937] R. W. Sillars, "The properties of a dielectric containing semi-conducting particules of various shapes", Journal of Institution of electrical Engineers, Vol. 80, pp. 378, 1937.
- [Sim 1999] V. Simkovic, "Novel Low Dielectric Constant Thin Film Materials by Chemical Vapor Deposition", Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, July 16, 1999.
- [Soc 2004] G. Socrates, "Infrared and Raman characteristic Group Frequencies", John Wiley and Sons, 2004.

- [Szw 1979] M. Szwarc, *"Poly-para-xylylene: Its Chemistry and Application in Coating Technology"*, Polym. Eng. Sci., Vol. 16, pp. 473, 1976.
- [Sta 1955] K. H. Stark, G. C. Garton, *"Electric strength of irradiated polyethylene"*, Nature, Vol. 176, No. 60, pp. 1225-1226, 1955.
- [Str 1996] G.R. Strobl, *"The Physics of Polymers"*, Berlin: Springer, 1996.
- [Str 2007] G. Strobl, *"The Physics of polymers, Concepts for Understanding Their Structures and Behavior"*, Springer (eds), pp. 165-222, 2007.
- [Sug 2001] Y Sugawara, D. Takayama, K. Asano, R. Singh, J. Palmour, T. Hayashi, *12-19 KV 4H-SiC PiN diodes with low power loss*, Proceedings of the 13th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs, 2001.

T

- [Tho 2001] L. C. Thomas, *"Use of multiple heating rate dsc and modulated temperature dsc to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials"*, American Laboratory, 2001.
- [Tun 2000] E. Tuncer, *"Dielectric Relaxation in Dielectric Mixtures"*, PhD thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2000.
- [Tun 2000] E. Tuncer, S. M. Gubanski, *"Electrical properties of filled silicone rubber"*, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 12, pp. 1873-1897, 2000.

V

- [Vas 1996] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Elsevier, 1996.
- [Vog 1926] H. Vogel, Phys. Z., Vol. 22, pp. 645, 1921; G. S. Fulcher, J. Am. Chem. Soc., Vol. 8, pp. 339, 1925; G. Tammann, G. Hesse, Anorg. Allgem. Chem., Vol. 156, No. 1, 245-257, 1926.

W

- [Wei 1951] W. Weibull, *"A Statistical Distribution of Wide Applicability"*, Journal of Applied Mechanics, Vol. 18, pp. 293-297, 1951
- [Will 1995] C. R. J. Willems, *"A Dielectric Study of Melting and Crystallization of Semi- Rigid and Flexible-Chain Polymers"*, Thèse de Doctorat de l'Université Technique de Delft, Pays-Bas, 1995.
- [Wil 1989] G. Williams, *"Comprehensive polymer science"*, G. Allen, J.C. Bevington (eds), Vol. II. Pergamon Press, 1989.
- [Wil 1993] G. Williams, *"Structure and properties of polymers"*, Materials Science & Technology Series, Thomas EL (eds), Vol. 12, pp. 471, 1993.
- [Wil 1997] K. R. Williams, *"Thermal Decomposition of Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$, Tetrafluoro-p-Xylylene) in Nitrogene and Oxygen"*, Journal of thermal analysis, Vol. 49, pp. 589-594, 1997.
- [Wil 1998] G. Williams, D. K. Thomas, *"Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials, Novocontrol"*, 1998.
- [Won 1999] W. Wondrak, *"Physical limits and lifetime limitations of semiconductor devices at high temperatures"*, Microelectronics Reliability, Vol. 39, No. 6-7, pp. 1113-1120, 1999.

[Wu 1997] P.K. Wu, G.-R. Yang, L. You, D. Mathur, A. Coccoziello, C. -I. Lang, J. A. Moore, T.-M. Lu, "*Deposition of high purity parylene-F using low pressure low temperature chemical vapor deposition*", Journal of electronic materials, Vol. 26, No. 8, pp. 949, 1997.

[Wüb 2001] M. Wübbenhorst, B. J. B. Folmer, J. Turnhout van, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, "*Complex Dynamics of Hydrogen Bonded Self-assembling Polymers*", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, pp. 365-372, 2001.

Y

[Yan 1998] G. R. Yang, S. Ganguli, J.Karcz, W. N. Gill, and T. M. Lu, "*High Deposition Rate Parylene Films*", J. Cryst. Growth, Vol. 183, pp. 385, 1998.

[Yao 2010] Y. Yao, Z. Chen, G.-Q. Lu, D. Boroyevich, K. D. T. Ngo, "*Characterization of encapsulants for high-voltage, high-temperature power electronic packaging*", Proceedings 60th of Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp. 1834-1840, 2010.

[You 1993] L. You, "*Study of Parylene Thin Films*", Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, 1993.

[You 1993] I. You, G.-R. Yang, C.-I. lang, P. Wu, J. A. Moore, J. F. McDonald, T.-M. lu, "*Vapor deposition of parylene-F by pyrolysis of dibromotetrafluoro-p-xylene*", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, No. 8, pp. 3047, 1993.

Z

[Zeb 1996] N. Zebouchi, M. Bendaoud, R. Essolbi, D. Malec, Bui Ai and Hoang The Giam, "*Electrical breakdown theories applied to polyethylene terephthalate films under the combined effects of pressure and temperature*", Journal of Applied Physics, vol. 79, pp.2497-2501, 1996.

[Zho 2003] H. Zhou, F.G. Shia, B. Zhaob, "*Thickness dependent dielectric strength of PECVD low-k carbon doped silicon dioxide dielectric thin films: modeling and experiments*", Microelectronics Journal, Vol. 34, pp. 259–264, 2003.

[Zho 2005] H. Zhou, F. G. Shi, B. Zhao, J. Yota, "*Temperature accelerated dielectric breakdown of PECVD low k carbon doped silicon dioxide dielectric thin films*", Appl. Phys. A 81, pp. 767–771, 2005.

[Zou 2002] N. Zouzou, "*Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : Influence de la microstructure*", PhD thesis, Université Paul Sabatier, Décembre 2002.