



HAL
open science

Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince

Abdelkader Kahouli

► **To cite this version:**

Abdelkader Kahouli. Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : . tel-00627040

HAL Id: tel-00627040

<https://theses.hal.science/tel-00627040>

Submitted on 27 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Grenoble et de l'Université de Carthage

Spécialité : Microélectronique & Nanoélectronique

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

ABDELKADER KAHOULI

Thèse dirigée par *SYLVESTRE ALAIN & YANGUI BECHIR*

Codirigée par *JOMNI FATHI*

Thèse en cotutelle entre l'Université de Grenoble (France) et l'Université de Carthage (Bizerte) préparée au sein du Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) et du Laboratoire Matériaux-Organisation et Propriétés (F.S.T)

TITRE

Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince

Thèse soutenue publiquement le 01 Avril 2011,

devant le jury composé de :

M. Patrice MÉLÉ	, Président
M. Alain CELZARD	, Rapporteur
M. Mohamed BEN SALEM	, Rapporteur
M. Alain SYLVESTRE	, Directeur de thèse
M. Béchir YANGUI	, Directeur de thèse
M. Fathi JOMNI	, Co-encadrant
M. Julien LEGRAND	, Examineur
M. Jean-François LAITHIER	, Examineur



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Génie Electrique de Grenoble (G2Elab, UMR/CNRS 5517 - Université Joseph Fourier). Je remercie Monsieur Olivier LESAIN et Madame Nelly BONIFACI de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions dans une ambiance toujours sympathique.

Je tiens à remercier Monsieur Patrice MÉLÉ, Professeur à l'Université de Savoie et directeur pour l'IUT de Chambéry, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Alain CELZARD, Professeur en chimie des matériaux à l'ENSTIB et membre à l'Institut Universitaire de France, et Monsieur Mohamed BEN SALEM professeur à l'université de Carthage et directeur de l'école doctorale de Bizerte, d'avoir été rapporteurs de cette thèse et qui m'ont donné de nombreuses suggestions très utiles pour ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs Béchir YANGUI professeur à l'Université d'Elmanar de Tunis et directeur de recherches dans le Laboratoire Matériau Organisation et propriétés (LMOP) et Fathi JOMNI, maître de conférences (HDR) à l'Université de Carthage de Bizerte, qui ont dirigé cette étude. Je les remercie de la confiance qu'ils ont témoignée. Et je leur exprime toute ma reconnaissance pour leurs aides et leurs précieux conseils.

Je remercie vivement Monsieur Alain SYLVESTRE, Maître de Conférences au laboratoire de génie électrique de Grenoble (G2Elab), qui a encadré cette thèse. Il m'a témoigné son soutien et son aide inconditionnelle durant ces 3 années. Les échanges constants que nous avons eus, sa rigueur et son enthousiasme m'auront permis de mener à bien ce travail et poussé à faire une analyse détaillée des principaux résultats expérimentaux. Un grand merci particulier pour son investissement en temps dans la correction de ce manuscrit.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le G2Elab et la société Varioptic. Plusieurs personnes de cette société ont contribué à l'aboutissement de ce travail notamment pour la fabrication des dépôts de parylène durant les 2 premières années de ma thèse. Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur Julien LEGRAND, ingénieur R&D à Varioptic (Lyon) pour m'avoir donné accès à différentes couches de parylène. Je le remercie enfin d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. D'autre part, je salue les qualités humaines que Julien m'a témoignées et le remercie pour son soutien permanent et son enthousiasme de tous les instants pour toute la durée de cette thèse.

Je tiens vraiment à remercier Jean-François LAITHIER, Ingénieur de recherche à Comelec (Suisse), pour le temps qu'il m'a consacré, pour l'intérêt que a porté à mon travail (en fait à notre travail) et pour l'autonomie de faire avancer et mettre en valeur notre collaboration.

Je remercie également les membres de l'institut Néel qui m'ont permis d'accéder à leurs équipements et oplus particulièrement Messieurs Jean-Luc GARDEN et Emmanuel ANDRE (Pôle MCBT-Institut Néel) qui m'ont permis d'accéder à leur bâti CVD pour élaborer nos propres couches de parylène, Sébastien PAIRIS (Pôle instrumentation-MCMF) pour son aide pour l'utilisation du microscope électronique à effet de champ, Xavier CHAUD pour sa disponibilité à me montrer l'utilisation du microscope optique, Luc ORTEGA, qui m'a aidé à utiliser la technique de diffraction des rayon-X et du logiciel de traitement des spectres de diffraction.

Je n'oublie pas de remercier également Mesdames Claire ROUX et Geneviève TEISSEDRE pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur efficacité dans les travaux administratifs. Merci également à l'informaticien Julien BAMBERGER.

Les grands remerciements vont naturellement et sincèrement vers mes parents et toute ma famille. Merci à toi, mon père, pour ton soutien moral permanent et ta gentillesse exemplaire... Merci à toi, ma mère pour tes mots réconfortants. Merci à vous mes frères et mes sœurs de vos soutien moral.

J'aimerais également présenter mes sincères remerciements à mes amis pour tout ce que je leur dois et pour le soutien essentiel qu'ils m'ont apporté durant ces trois années.

Enfin, je tiens à remercier l'équipe des doctorants du G2Elab site polygone : Ahlem ROUABI Samir AMHARRAR, Elysée OBAME, LE Thi Tinh MINH, Christelle DUBOIS, Lucian CALIAP pour leur présence amicale et l'ambiance très chaleureuse durant ces trois années. Je leur souhaite à tous réussite et bonheur.

Merci, mon dieu !

Sommaire

Introduction Motivation de l'étude	1
Chapitre I	7
Généralités sur les polymères et présentation du parylène C	7
I.1. Définitions	7
I.2. Structure des polymères semi-cristallins.....	8
I.3. Caractéristique des polymères semi-cristallins:	8
I.4. Les polymères thermoplastiques	9
I.5. Familles de parylène:	10
I.5.1. Introduction	10
I.5.2. Propriétés du dimère du parylène:.....	12
I.5.2.1. Synthèse du dimère (di-p-xylylène): pyrolyse directe.....	12
I.6. Structure chimique et disponibilité des différents types de parylène.	13
I.7. Spécificités dans l'élaboration et propriétés générales des différents types de parylène.....	14
I.8. Champs d'Applications des parylènes	17
I.8.1. Application Electrique et électronique.....	17
I.8.2. Le parylène dans les MEMS	17
I.8.3. Le parylène en pharmacologie	18
I.8.4. Le parylène dans le secteur médical.	18
I.8.5. Le parylène dans les nanotechnologies.....	18
I.8.6. Le parylène en micromécanique	18
I.8.7. Le parylène dans le domaine spatial	18
I.8.8. Le parylène dédié aux ferrites	19
I.9. Propriétés spécifiques du parylène C.....	19
I.10. Contexte et objectifs de notre étude	24
Chapitre II :	29
Élaboration et propriétés d'un dépôt de parylène C	29
II.1. Introduction	29
II.2. La chimie du précurseur du parylène C	29
II.2.1. Le dimère du parylène C.....	29
II.2.2. Le monomère du parylène C.....	29
II.2.3. Conversion dimère – monomère (dichloro-di-p-xylylène – monochloro-p-xylylène).....	30
II.3. Élaboration du parylène C par CVD	30
II.3.1. Dispositif expérimental de CVD	31
II.3.1.1. Description générale de la technique CVD.....	31
II.3.1.2. Les étapes de dépôt du parylène C.....	32
II.3.1.2.1. La sublimation.....	32
II.3.1.2.2. La Pyrolyse	34
II.3.1.2.3. La Polymérisation	34
II. 3.1.3 Récapitulatif des paramètres de dépôt du parylène C	39
II.3.1.4 Conformabilité du dépôt du parylène C.....	39
II.3.2. Évaporation par effet Joule et méthode de Préparation des structures à base de parylène	

pour la caractérisation électrique.....	40
II.4. Conclusion.....	42
Chapitre III :	45
Mécanismes physiques étudiés : théories et techniques expérimentales	45
III. 1. Introduction.....	45
III.2. Mesure de l'épaisseur par réflectométrie (100 nm à 45µm).....	45
III.3. Identification de la morphologie par microscopie.....	47
III.3.1. Microscopie optique (MO).....	47
III.3.1.1. Principe et mode de fonctionnement.....	47
III.3.1.2. Dispositif expérimental.....	48
III.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	49
III.3.3. Microscopie électronique par effet de champ (FESEM) [Carl Zeiss SMT]: Topographie (électrons secondaires).....	50
III.3.4. Caractérisation physico-chimique du parylène C.....	50
III.3.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	50
III.3.4.2. Analyse par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX).....	52
III.3.5. Analyses thermiques.....	52
III.3.5.1. Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	52
III.3.5.2. Analyse par thermogravimétrie (ATG).....	53
III.3.6. Analyse de la structure par diffraction des rayons X (DRX).....	54
III.4. Mesures par spectroscopie diélectrique.....	55
III.4.1. Principe de la spectroscopie diélectrique.....	56
III.4.2. Circuit électrique équivalent.....	56
III.4.3. Dispositifs de mesure de spectroscopie diélectrique.....	57
III.4.3.1. Spectroscopie diélectrique basse tension – Novocontrol BDS 20.....	57
III.4.3.2. Spectroscopie diélectrique à haute tension – Programma IDA 200.....	59
III.4.4. Mesure électriques (courant de fuite et courant thermostimulé).....	61
III.5. Mécanismes de relaxations et de conduction électrique dans les polymères semi-cristallins (théories).....	61
III.5.1. Introduction.....	61
III.5.2. Mécanismes de relaxation.....	61
III.5.2.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique.....	63
III.5.2.1.1. Polarisation sous champ statique.....	63
III.5.2.1.2. Types de polarisation.....	63
III.5.2.1.3. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel.....	64
III.5.2.1.4. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel.....	64
III.5.2.2. Relaxation dipolaire dans les polymères:.....	65
III.5.2.3. Modèles de relaxation.....	65
III.5.2.4. Dispersion aux basses fréquences.....	68
III.5.2.4.1. Relaxation interfaciale : Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars.....	69
III.5.2.4.2. Conduction par saut sous champ sinusoïdal.....	70
<i>Bases théoriques</i>	70
<i>Equation de conduction par saut dans la réponse diélectrique</i>	71
III.5.2.4.3. Effet de polarisation d'électrodes.....	71

III.6. Conclusion.....	72
Chapitre IV	75
Partie A	75
Caractérisation physico-chimique de films de parylène C (PPX C)	75
IV.1. Introduction.....	75
IV.2. Analyses chimiques.....	75
IV.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	75
IV.2.2. Analyse de la composition chimique par EDX.....	76
IV.3. Analyse supramoléculaire du parylène C.....	77
IV.3.1. Analyse de la topographie du parylène C par microscope électronique à effet de champ.....	77
IV. 3.2. Analyse de la morphologie du parylène C par microscopie à force atomique.....	78
IV. 3.3. Analyse par microscope optique à lumière polarisée.....	82
IV.4. Analyse de la structure du parylène C par diffraction des rayons X.....	83
IV.4.1. Structure du parylène C.....	83
IV.4.2. Effet de l'épaisseur sur la structure physique du parylène C.....	84
IV. 5. Analyse thermique.....	84
IV.5.1. Analyse calorimétrique :.....	84
IV.5.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	86
IV.6. Conclusion.....	87
Partie B	89
Etude des propriétés diélectriques du parylène C en couche mince : mise en évidence des mécanismes de relaxation diélectrique et de conduction électrique	89
IV.7. La dynamique moléculaire caractéristique du parylène C.....	89
IV.7.1. Introduction.....	89
IV.7.2. Spectre de la mobilité moléculaire du parylène C.....	89
IV.7.2.1. Effet de la fréquence et de la température sur les mécanismes de relaxation : Mise en évidence des relaxations γ , β et α pour une configuration Inox/PPXC (5.8 μm)/Au.....	90
IV.7.2.2. Mise en évidence du mécanisme de conduction à basse température ($T < 0^\circ\text{C}$).....	94
IV.7.2.3. Mise en évidence du mécanisme de conduction et de relaxation à haute température ($T > T_g$).....	102
IV.7.2.4. Courbes isochrones:(Tantale/PPX C (4.8 μm)/Au): Identification de la permittivité à très haute fréquence, ϵ_∞	108
IV.7.2.5 Influence de l'épaisseur.....	112
IV.7.2.6 Influence des électrodes.....	112
IV.7.2.7 Effet de la nature du substrat de dépôt du parylène C.....	117
IV.8. Conclusion.....	120
Partie C	123
Évaluation des paramètres d'activation de la mobilité moléculaire dans la région de la transition vitreuse du parylène C	123
IV.9. Etude quantitative de la dynamique moléculaire dans le PPX C.....	123
IV.9.1. Introduction.....	123
IV.9.2. Analyse de la dynamique moléculaire à partir de mesures en spectroscopie diélectrique.....	123

□	<i>Détermination de l'indice de fragilité m</i>	126
□	<i>Détermination de l'énergie d'activation E_a</i>	126
IV.9.3. Analyse de la dynamique moléculaire à partir de mesures en calorimétrie différentielle (DSC).....		127
□	<i>Détermination de l'indice de fragilité m</i>	127
□	<i>Calcul des paramètres thermodynamiques</i>	129
□	<i>Calcul de l'entropie de configuration s_c^* de la RRC</i>	132
IV.9.4. Analyse de la dynamique moléculaire à partir de mesures de courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS).....		133
IV.9.4.1. Influence de la vitesse de chauffage q sur la température maximale T_m et sur l'intensité maximale de la relaxation- α ($I_m(\alpha)$) :.....		134
IV.9.5. Discussion des paramètres thermodynamiques suivant les trois techniques utilisées. Positionnement de nos données par rapport à la littérature.....		137
IV.9.6. Conclusion.....		143
Partie D		145
Influence de recuits sur la cristallinité et les propriétés diélectriques de films de parylène C		145
IV.10. Intérêt du recuit de films de parylène C.....		145
IV.10.1. Analyses physicochimiques.....		146
IV.10. 2. Analyses diélectriques.....		151
IV.10.2.1. Influence de la cristallisation sur la relaxation- β		151
IV.10.2.2. Influence de la cristallisation sur la relaxation- α et la conductivité en courant alternatif (σ_{ac}).....		154
IV.10.2.3. Impact de la cristallinité sur l'amplitude $\Delta\epsilon$ des pics de relaxation β et α		157
IV.10.3. Synthèse - Conclusion.....		159
Partie E		161
Propriétés électriques des couches minces de parylène C en régime continu		161
IV.11. Mise en évidence des mécanismes de conduction par des mesures des caractéristiques du courant I – t et I – V.....		161
IV.11.1. Introduction.....		161
IV.11.2. Mise en évidence de l'impact d'une haute tension sur la réponse diélectrique au voisinage de la transition vitreuse.....		161
IV.11.3. Courants transitoires et courant de conduction.....		163
IV.11.3.1. Définitions.....		163
IV.11.3.2. Configuration Inox/PPXC (3 μ m)/Ag.....		163
IV.11.4. Analyse de la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) à partir de mesures en courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS).....		170
IV.11.5. Résumé.....		173
Partie F		175
Impact des substitutions Hydrogènes - Halogènes sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques du para-p-xylylène		175
IV.12. Introduction.....		175
IV.12.1. Effet de la substitution Hydrogène – Halogène (Cl, F).sur la structure morphologique du parylène.....		176

IV.12.2. Impact de la substitution Hydrogène – Halogène (Cl, F) sur la texture du parylène	179
IV.12.2.1. Analyse en diffraction des rayons X (DRX)	179
IV.12.2.2. Analyse en microscopie (force atomique (AFM), effet de champ (FESEM) et microscopie optique (MO))	181
IV.12.3. Effet de la substitution hydrogène-halogène sur la stabilité thermique	186
IV.12.4. Effet des substitutions hydrogène-halogène sur les propriétés diélectriques du parylène.	188
IV.12.5. Synthèse	191
Conclusion générale	193
Références bibliographiques	201

INTRODUCTION

Introduction - Motivation de l'étude

Le poly(mono-chloro-para-xylylène) encore appelé parylène C ou PPX C appartient à la famille des polymères thermoplastiques aromatiques. Il a été inventé dans les années 60 [Gorham66]. Ses excellentes propriétés physiques en terme de conformabilité, son imperméabilité aux gaz, son pouvoir de barrière à l'humidité, sa résistance aux solvants, son caractère hydrophobe, sa bonne tenue diélectrique, sa transparence et enfin sa biocompatibilité ont très vite rendu attractif ce polymère pour de nombreuses applications de l'industrie. Ajoutons que son procédé d'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapour deposition*) en ont fait un matériau incontournable dans pratiquement tous les secteurs d'activité : citons le médical, la pharmacologique, l'électronique, la microélectronique, la mécanique... On le retrouve principalement dans des revêtements de pièces diverses qui vont de l'horlogerie aux microsystèmes électromécaniques en passant par les capteurs, les nanocomposites... Il est également présent comme couche d'encapsulation ou couche barrière de nombreux composants de l'électronique comme les diodes électroluminescentes organiques (OLED : *Organic Light emitted Diode*) ou les transistors organiques à effet de champ (OFET : *Organic Field Effect Transistor*), comme support isolant pour les applications d'électromouillage (EWOD : *ElectroWetting On Dielectrics*) et plus récemment comme revêtement pour des nanoparticules isolantes ou métalliques ou encore pour les nanotubes de carbone.

La genèse du travail présenté dans ce manuscrit a débuté par une problématique amenée par la société Varioptic, start-up basée à Lyon, qui souhaitait connaître un peu plus en profondeur le comportement diélectrique de films de parylènes C (épaisseur de quelques microns) destinés à être intégrés dans des lentilles liquides fonctionnant sur un principe d'électromouillage. Nous nous sommes très vite rendus compte que les propriétés diélectriques en particulier, et électriques en général, étaient quasi-inexistantes dans la littérature concernant ce polymère. Ce point paraissait *a priori* surprenant car, comme évoqué ci-dessus, le parylène C est largement utilisé dans les applications industrielles. C'est peut-être justement le fait qu'il soit facile à élaborer qui a amené à 'l'oublier' dans son analyse fondamentale ou à ne l'aborder que d'un point de vue superficiel pour ce qui concerne le domaine des connaissances (di)électriques en lien avec ses propriétés physico-chimiques. Or dans les applications récentes évoquées ci-dessus (MEMS [Menga08], OLED, OFET [Narayanan08] [Tomoaki06], EWOD [Kahouli09], encapsulation de nanoparticules...), les propriétés (di)électriques du parylène C vont directement intervenir sur les performances des dispositifs l'incorporant.

L'objectif de ce travail de thèse a donc consisté à étudier au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) l'évolution des propriétés électriques et diélectriques de films de parylène C en lien avec ses propriétés physico-chimiques. Durant ce travail de thèse, nous avons été accompagnés par la société Varioptic qui nous a fourni un nombre très important de films de parylènes C. A partir de la mi-thèse, la société Comelec, basée à La Chaux-de-Fonds en Suisse, et spécialisé dans le revêtement de pièces de l'industrie par des couches de parylène, nous a également apporté son soutien dans la fourniture de films de parylène pour mener des tests plus 'exotiques' liés aux conditions de dépôt et post-traitements appliqués sur ces matériaux. Enfin, sur cette dernière année de thèse, nous avons également travaillé avec 'notre voisin', l'Institut Néel du CNRS-Grenoble, dans l'optimisation d'un bâti CVD et l'élaboration de films de parylène C en couche très mince (quelques dizaines de

nanomètres). Ces trois sources d'accès au parylène C (Varioptic, Comelec, Institut Néel) ont également permis d'étendre nos travaux à d'autres familles de parylène (N, D, AF4, VT4, Dix-F), dont nous présenterons quelques résultats en fin de thèse par comparaison au parylène C.

Le thème premier de nos recherches a consisté à comprendre le comportement diélectrique de films de parylène C. Pour cela, nous avons utilisé des outils de caractérisation diélectrique de type 'spectroscopies diélectriques' disponibles au G2Elab. La spécificité de ces équipements est leur capacité à pouvoir faire des mesures dans des très basses fréquences (jusqu'à 1 μ Hz). Il est particulièrement intéressant d'aller caractériser les polymères dans des fréquences basses car c'est dans ces gammes que l'on va pouvoir analyser les mécanismes de conduction électrique et les divers mécanismes de polarisation interfaciale qui vont se développer dans le matériau soumis à un champ électrique alternatif. Ces points sont particulièrement importants concernant le parylène C. En effet, ce matériau est un polymère semi-cristallin ; ainsi à la fois la dynamique des chaînes moléculaires et la conduction des charges électriques vont être affectées par les différentes interfaces entre régions amorphes et cristallines du matériau. D'autres mécanismes de polarisation, liés à la dynamique des chaînes moléculaires courtes et longues vont également être présents dans le matériau et pourront être analysés dans des fréquences un peu plus élevées. Ainsi, nous avons mené des études diélectriques dans la gamme de fréquence [10^{-4} Hz / 1 MHz]. Les mécanismes de relaxation diélectrique sont fortement influencés par la température et l'analyse des polymères en fonction de ce paramètre est riche d'informations. Nous avons ainsi caractérisé nos couches de parylène C dans une plage très étendue de température [-196°C / + 300 °C]. Cette étude, conjointe en fréquence et en température, aura ainsi permis d'analyser en détail la région de transition vitreuse du matériau et l'effet de changements cristallins sur la réponse diélectrique (constante diélectrique et pertes) du parylène C. Les analyses diélectriques ont été complétées par des mesures courant-tension-température en régime continu DC (*Direct Current*) et en courant de dépolarisation thermostimulé (TSDC : *Thermally Stimulated Depolarisation Current*) pour obtenir des informations sur le comportement électrique du parylène C dans un fonctionnement en régime statique.

Une caractérisation (di)électrique transcrit une réponse globale du matériau à une sollicitation électrique. Afin d'approfondir l'interprétation sur l'origine des mécanismes physiques qui initient cette réponse électrique, il est donc nécessaire, dans la mesure du possible, de s'appuyer également sur des outils de caractérisation pouvant apporter des informations sur la nature structurale et physico-chimique du parylène C. Nous avons ainsi mené diverses caractérisations sur nos matériaux de parylène C en microscopie optique, microscopie électronique à effet de champ (FESEM : *Field Effect Scanning Electronic Microscopy*) et microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) pour l'étude de la morphologie, en diffraction des rayons X pour l'étude de la cristallinité (XRD : *X-Ray Diffraction*), en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) et dispersion des rayons X (EDX : *Energy Dispersion of X-ray*) pour connaître la composition chimique, à partir de caractérisations thermiques en calorimétrie différentielle à balayage (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*) pour identifier les transitions de phase et en thermogravimétrie (TGA : *Thermogravimetric Analysis*) pour évaluer la stabilité thermique de ces matériaux.

Au niveau de l'organisation du manuscrit, il est structuré en **quatre chapitres**. Les trois premiers chapitres, plus généraux, présentent cependant des résultats en lien avec le procédé d'élaboration du

parylène C et s'appuyant sur des travaux issus de la littérature. Le quatrième chapitre regroupe une grande partie des travaux menés durant cette thèse. Il nous a semblé nécessaire pour des raisons de clarté de découper ce **dernier chapitre en six parties**. Plus précisément :

Le **premier chapitre** de ce manuscrit rappelle quelques notions de base relatives aux polymères semi-cristallins thermoplastiques auxquels appartiennent les différentes familles de parylène. Nous présentons ensuite la structure chimique ainsi que les propriétés physiques et électriques des principales familles de parylène (C, N, D, AF4, VT4, Dix-F). Les applications industrielles incorporant ces matériaux sont ensuite présentées en insistant plus particulièrement sur celles liées au parylène C qui a constitué le matériau auquel nous nous sommes principalement intéressés. Ce chapitre se termine par un rappel des motivations de notre étude.

Le **second chapitre** décrit les principales étapes d'élaboration par CVD de films de parylène C depuis le dimère jusqu'au dépôt en couche mince sur un substrat. L'influence des paramètres liés au dépôt est présentée à partir de résultats de la littérature. Ce chapitre se termine en décrivant le procédé d'évaporation par effet Joule de matériaux métalliques pour la réalisation des contacts nécessaires aux mesures électriques.

Le **troisième chapitre** présente les techniques expérimentales que nous avons énumérées plus haut. Nous insistons un peu plus sur l'aspect diélectrique et son formalisme théorique car la spectroscopie diélectrique a constitué l'outil d'analyse principal de ce travail de thèse.

Le **quatrième chapitre** se décompose en *six parties*. Les cinq premières parties concernent le parylène C ; la sixième partie s'intéresse à une analyse comparative de plusieurs familles de parylène étudiées. Plus précisément :

La première partie (partie A) commente les résultats concernant l'étude structurale et physico-chimique des couches de parylène C élaborées.

La deuxième partie (partie B) est la plus volumineuse. Nous analysons ici les propriétés diélectriques (constante diélectrique ϵ' , facteur de pertes ϵ'' , facteur de dissipation $\tan\delta$, et la conductivité en régime alternatif σ_{ac}) en fonction de la température et de la fréquence. Les résultats mettent en évidence différentes relaxations dipolaires (γ , β , et α) dont l'origine est discutée. Des mécanismes de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) et de conduction par saut, également identifiés par spectroscopie diélectrique, font l'objet d'une analyse détaillée. Pour l'identification et la dissociation de ces mécanismes les résultats sont présentés dans un premier temps à basse température ($-196^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$) et dans un second temps à haute température ($0^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$). Pour finir, la nature du substrat d'accueil du parylène C sur un changement dans la réponse diélectrique est illustrée.

La troisième partie (partie C) est plus centrée sur la dynamique moléculaire dans la zone de température localisée autour de la transition vitreuse du parylène C. Nous déterminons l'indice de fragilité (m) du parylène C à partir de mesures de spectroscopie diélectrique, de DSC et de TSDC. Partant du formalisme d'Adams et Gibbs ^[Adam58], le concept de fragilité (m) nous a permis de déterminer l'état thermodynamique du parylène C. Le concept s'appuyant sur la région de réarrangement coopératif (RRC) nous aura également permis de quantifier les paramètres

thermodynamiques du parylène C que nous avons positionnés par rapport à d'autres polymères où des données similaires étaient disponibles dans la littérature.

La quatrième partie (partie D) s'intéresse à l'effet de recuits appliqués sur le parylène C en ce qui concerne la réponse diélectrique. Plus précisément, ces recuits induisent des changements dans le taux de cristallinité du matériau que nous avons confirmé et quantifié par XRD. Le comportement diélectrique des relaxations principales, observées par spectroscopie diélectrique, est alors évalué et discuté en fonction du taux de cristallinité du parylène C et en s'appuyant sur l'approche 'trois phases' (phase amorphe rigide, phase amorphe mobile et phase cristalline) considérée dans de nombreux polymères.

La cinquième partie (partie E) aborde l'analyse du courant de fuite en fonction du temps suivant la valeur du champ appliqué et de la température. En particulier, l'étude du courant de conduction en fonction de la température permet d'émettre des suggestions sur le mode de conduction électrique du parylène C dans son état vitreux et 'caoutchoutique'. Ces résultats permettent également de disposer d'éléments quantitatifs sur le pouvoir isolant de ce matériau soumis à des contraintes usuelles de service (température et tension).

La sixième partie (partie F) porte sur une étude comparative des propriétés physico-chimiques et diélectriques des parylènes chlorés (C, D) et des parylènes fluorés (AF4, VT4) sans oublier le parylène N qui constitue le matériau de base des parylènes. L'impact de la substitution d'atomes d'hydrogène (localisés sur des sites aliphatiques ou aromatiques) par des halogènes (chlore ou fluor) est plus particulièrement regardé au niveau de la structure cristalline et du taux de cristallinité et par voie de conséquence sur les propriétés diélectriques obtenues dans ces différentes familles de parylène.

Ce manuscrit se termine par une *conclusion générale* où nous récapitulons les principaux résultats obtenus et où nous donnons également quelques informations sur d'autres résultats obtenus très récemment pouvant amener à des perspectives intéressantes.

CHAPITRE I

Chapitre I

Généralités sur les polymères et présentation du parylène C

Ce chapitre commence par rappeler quelques notions de base relatives aux polymères semi-cristallins thermoplastiques auxquels appartiennent les différentes familles de parylène. Nous présentons ensuite la structure chimique ainsi que les propriétés physiques et électriques des principales familles de parylène (à savoir les parylènes chlorés et fluorés). Le procédé d'élaboration de ces matériaux est également abordé succinctement. Les applications industrielles incorporant ces différentes familles de parylène sont ensuite présentées de façon non exhaustive car ces applications sont très nombreuses. Nous développons cependant un peu plus les champs d'applications concernant les parylènes chlorés de type parylène C (encore appelé PPX C) qui ont fait l'objet principal de ce travail de thèse. Ce chapitre se termine par un rappel des objectifs visés et une présentation des thèmes abordés tout au long de ce manuscrit.

I.1. Définitions

Un *monomère* est une molécule composée principalement de carbone et d'hydrogène. Un *dimère* est une entité chimique constituée de deux monomères. Un *oligomère* est une molécule dont la chaîne est constituée d'un petit nombre de motifs de répétition (généralement de 3 à 10 monomères). Le terme *macromolécule* désigne simplement des molécules formées de plusieurs oligomères. Ce terme est souvent utilisé pour désigner un enchaînement de monomères. Un *polymère* est une molécule de masse moléculaire élevée définie comme un enchaînement d'unités structurales répétitives unies les unes aux autres par des liaisons covalentes (l'unité de répétition dans le polymère étant le monomère). Le Tableau I.1 montre un exemple de monomères et de polymères usuels.

Remarque : tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs composés par des électrons non appariés.

Monomère	Polymère	Quelques usages
Ethylène (CH ₂ =CH ₂)	Polyéthylène ...-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -...	Emballage, sacs poubelle, Bouteilles, bassines
Styrène (CH=CH ₂)	Polystyrène ...-CH ₂ -CH-CH-CH ₂ ...	Emballages, plaques isolantes
Chlorure de Vinyle (CH ₂ =CHCl)	Polychlorure de vinyle ...-CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CHCl...	Tuyaux, disques, bouteilles d'eau
Propylène (CH ₂ =CH-CH ₃)	Polypropylène ...-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -..CH(CH ₃)-...	Habillement, tapis, tissus industriels, cordages

Tableau I.1. Exemple de monomères et de polymères usuels

I.2. Structure des polymères semi-cristallins

Les polymères sont souvent décrits comme étant cristallins ou amorphes [Figure I.1] alors qu'il est plus juste de les décrire en fonction de leur degré de cristallinité. Aucun polymère n'est 100% cristallin. On peut cependant rencontrer des polymères ayant un fort taux de cristallinité qui dépasse un taux de 80% comme par exemple le poly-para-xylylène [senkevich00] et le polyacétylène. Ces polymères, constitués de phases amorphes et de phases cristallines, sont appelés polymères semi-cristallins.

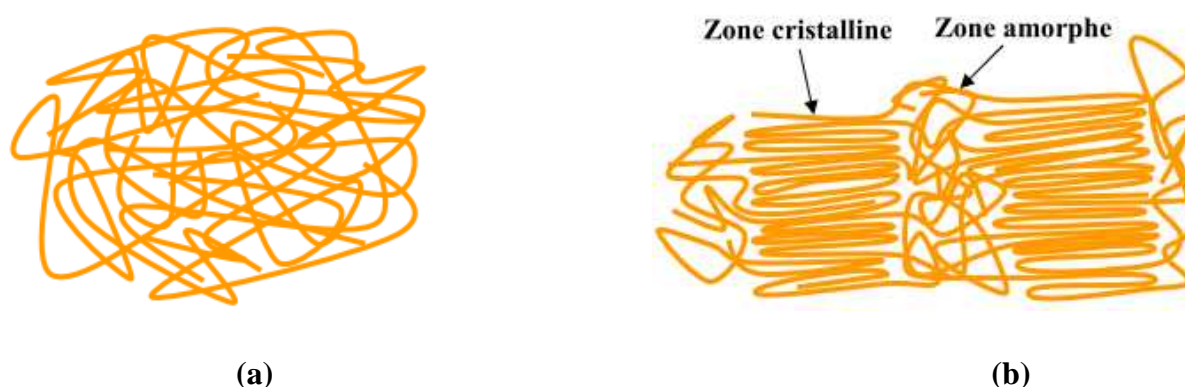


Figure I.1. Structure moléculaire des polymères (a) amorphes et (b) semi-cristallins.

Les familles de parylènes, qui font l'objet de notre étude, sont des matériaux semi-cristallins. Nous nous limitons donc à une description de cette famille de polymères dans la suite de cette présentation.

I.3. Caractéristique des polymères semi-cristallins:

Cette famille de polymères est caractérisée par la présence d'arrangements réguliers des chaînes macromoléculaires hautement organisées (phase cristalline) et par l'absence d'ordre à longue distance (phase amorphe). La phase cristalline est généralement constituée par plusieurs types de formes géométriques (sphérolites, fibres, lamelles,...). Cette phase peut varier dans leur forme et leur dimension à travers les zones amorphes qui vont influencer les propriétés du polymère [Runt97].

Quand un polymère cristallisable fondu se refroidit, les cristaux se développent en différents nucléis [Kaufman77] et rayonnent vers l'extérieur du nucléide comme les rayons d'une roue de bicyclette formant une structure moléculaire sphérolitique comme illustré sur la Figure I.2.



Figure I.2. Représentation spatiale d'un type de sphérolite

Chaque sphérolite est constituée par un assemblage de lamelles cristallines. La partie entre les lamelles est constituée par des phases amorphes mobiles (PAM) et des phases amorphes rigides (PAR). Les phases amorphes mobiles et les phases cristallines sont fortement interconnectées via la

phase amorphe rigide (PAR). Cette dernière phase s'appelle encore l'interphase cristal/amorphe. Une représentation globale de la microstructure moléculaire de ces 3 phases est présentée dans la [Figure I.3](#).

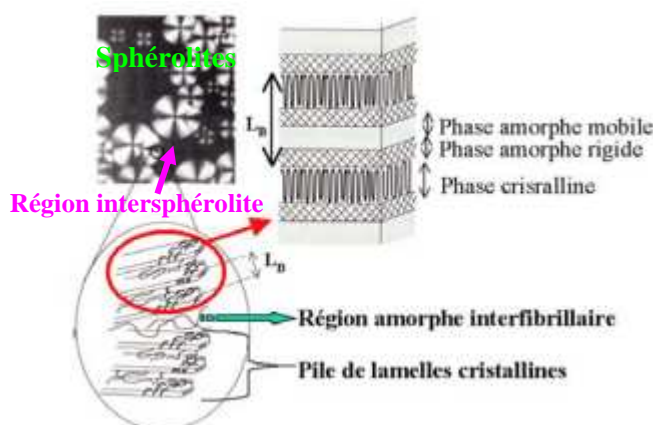


Figure I.3. Représentations schématiques des différentes conformations des chaînes constituant la phase amorphe mobile (PAM) et la phase amorphe rigide (PAR) interlamellaires entre les phases cristallines. [Zhor06]

I.4. Les polymères thermoplastiques

On peut classer les polymères en fonction de leurs propriétés mécaniques. En effet, certains polymères sont déformables plastiquement dès qu'ils sont chauffés. Ils sont nommés *thermoplastiques*. D'autres polymères, sous l'action de la chaleur, durcissent de plus en plus. Ce sont les *thermodurcissables*. Ces deux classes de polymères diffèrent essentiellement par leur structure moléculaire. Les thermoplastiques sont constitués de chaînes polymères enchevêtrées en pelotes malléables alors que les thermodurcissables forment une matrice covalente rigide. Cette matrice résiste à des températures importantes jusqu'à destruction des liaisons covalentes. Les longues chaînes des thermoplastiques sont par contre sensibles à tout apport calorifique et peuvent glisser de façon plus ou moins importante en fonction de la chaleur apportée montrant leur caractère plastique déformable.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement aux polymères thermoplastiques auxquels appartiennent les parylènes.

La formation de chaînes plus ou moins ramifiées va conduire à la formation de réseaux tridimensionnels qui résultent de l'interaction des chaînes entre elles. Les interactions mises en jeu dans les polymères thermoplastiques sont des liaisons faibles de type liaisons de Van der Waals. D'autre part, les polymères vont être dépendants de l'arrangement spatial relatif des atomes au sein des molécules (stéréochimie).

Les polymères thermoplastiques sont soit amorphes, soit semi-cristallins (exemples dans le Tableau I.2).

Polymères thermoplastiques	
Amorphes	Semi-cristallins
<ul style="list-style-type: none"> - Polycarbonate (PC) - Polystyrène atactique (PS) - Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) - Polyacrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) 	<ul style="list-style-type: none"> - Polyéthylène (PE) - Polypropylène (PP) - Nylon - Poly éther-éter-cétone (PEEK)

Tableau I.2. Différents types de polymères thermoplastiques

Remarque : Les parties cristallines d'un polymère thermoplastique ne s'écoulent pas à la température de la transition vitreuse T_g mais fondent à une température de fusion T_f . Par conséquent, un polymère thermoplastique semi-cristallin est caractérisé par sa température de transition vitreuse T_g et sa température de fusion T_f .

La transformation d'un thermoplastique sous l'action de la chaleur est réversible. Les thermoplastiques sont de très loin les polymères les plus utilisés dans l'industrie car ils se transforment sans réaction chimique. Évidemment, si on chauffe ce polymère "solide" ou plus exactement vitreux, les faibles forces intermoléculaires sont vaincues et le polymère s'écoule comme une pâte plus ou moins molle (phase liquide).

Les parylènes constituent une famille de polymères thermoplastiques semi-cristallins. Nous présentons maintenant ces polymères.

I.5. Familles de parylène:

I.5.1. Introduction

Les applications industrielles utilisant les diverses familles de parylène en couche mince sont actuellement en plein essor [Tracy07] [Jeongdai07] [Ellis08] [Byoungjun08] [Chi-Yuan08] [Xianju09]. Ceci est particulièrement vrai pour le parylène C du fait de ses bonnes propriétés diélectriques et d'isolation [Kahouli09] et son pouvoir de barrière aux polluants et à l'humidité [Beach89] [Jeffrey04] qui le rendent attractif notamment pour son intégration en microélectronique [Senkevich00]. Le champ d'application de cette famille de polymères peut être élargi à haute température puisque la stabilité thermique dans l'air peut atteindre 450 °C dans le cas du parylène AF4 [Jeffrey04].

Le parylène est un terme général utilisé pour décrire une classe de poly-p-xylylène qui dérive d'un dimère constitué d'un cycle d'hydrocarbures aromatiques possédant la structure chimique suivante:

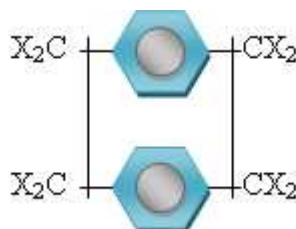


Figure I.4. Structure chimique générale d'un dimère de parylène (p-xylylène)

X est un atome d'hydrogène ou un halogène. Les premiers essais de substitution ont été effectués avec les halogènes (chlore, brome et fluor) puis avec des groupes éthyles, méthyles, acétyle ou encore

cyano. [\[Jeffrey04\]](#) De part leurs propriétés, seuls les parylènes chlorés et fluorés ont trouvé des applications industrielles.

Les formes des dimères les plus connus sont le di-para-xylylène, le monochloro-di-para-xylylène, et le dichloro-di-para-xylylène. La [Figure I.5](#) montre la structure chimique de deux dimères de parylène.

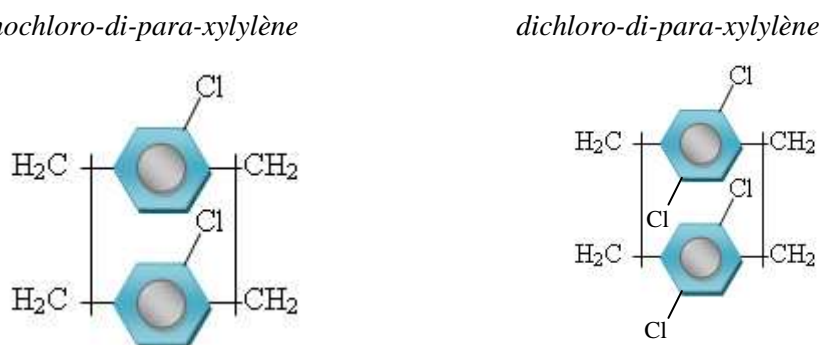


Figure I.5. Différents types du dimère du parylène chloré

La substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor au niveau des sites aliphatiques et aromatiques du poly-p-xylylène donne une deuxième famille de parylènes dite fluorée [\[Figure I.6\]](#). Cette classe de parylène présente une faible permittivité et une stabilité thermique élevée [\[Wu97\]](#) ce qui la rend attractive dans des applications de la microélectronique en tant que matériau "low-*k*" (faible constante diélectrique) [\[Sutcliffe98\]](#) dans les ULSI (*Ultra Large Scale Integration systems*).

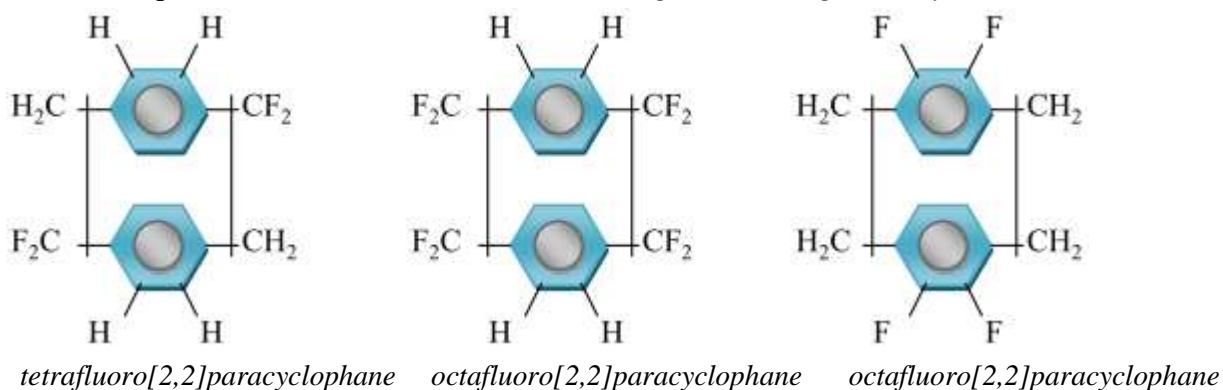


Figure I.6. Différents types du dimère du parylène fluoré

Que ce soit le dimère ou le polymère à base de parylène, tous les deux sont élaborés à partir de composés précurseurs nommés **p-xylyène** comportant une série d'éléments chimiques qui viennent se fixer sur les sites aromatiques ou aliphatiques (X) [\[Figure I.7\]](#). Les conditions de la réaction déterminent le composé relatif du produit que ce soit un dimère ou un polymère. Le p-xylyène est généré avec des quantités bien contrôlées et dans un milieu dilué [\[Beach88\]](#).

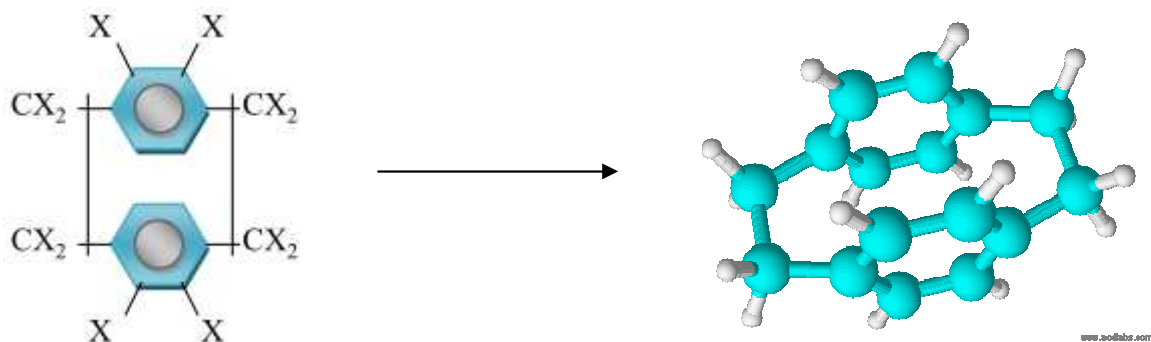


Figure I.7. Forme générale d'un dimère de para-xylylène

I.5.2. Propriétés du dimère du parylène

I.5.2.1. Synthèse du dimère (di-p-xylylène): pyrolyse directe

Le di-p-xylylène se présente sous forme d'une poudre blanche avec une densité élevée de 1,22 g/cm³. Ce dimère est aisément déshydrogéné en premier lieu par pyrolyse directe en présence de vapeur à 950°C pour donner le p-xylylène. Celui-ci prend la forme d'un cycle de 2 p-xylylènes (di-p-xylylène) quand il est soumis à une trempe dans du xylène.

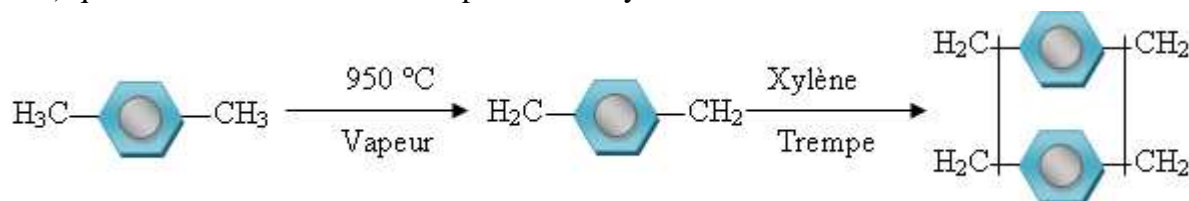


Figure I.8. Schéma de synthèse du dimère di-p-xylylène

I.5.2.2. Purification du dimère

La purification du dimère pour éliminer les résidus insolubles peut être effectuée par la distillation du mélange à partir du liquide xylène. Dans le cas du dimère du dichloro-di-p-xylylène, les résidus sont les monomères possédant des atomes de chlore sur les sites aliphatiques. Ceux-ci donnent naissance à un gaz de chlorure d'hydrogène lors du procédé du dépôt qui peut initier dans certaines applications un phénomène de corrosion. [Beach89]. Cette méthode donne un bon rendement de dimère et elle est utilisée notamment par « *Union Carbide Corporation* » qui commercialise de nombreux dimères pour l'élaboration de couches de parylène. Il existe une autre méthode détaillée dans la référence [Lee83] mais le rendement est limité. Kisco [www.kiscoparylene.com] commercialise un dimère à 99.9% de pureté. Le dimère est conservé dans des boîtes en plastique pour le prémunir de l'humidité [Figure I.9].



Figure I.9. Quelques types de dimère conservés dans des boîtes en plastique

I.5.2.3. Fournisseurs du dimère du parylène

Il existe uniquement trois fournisseurs du dimère de parylènes dans le monde:

- En Italie, une entreprise distribue un dimère de marque *Galentis Galaxy*. [http://www.conformal-coating.com/parylene_resources.html]
- Au Japon, on trouve la société *Kisco* [www.kiscoparylene.com]
- Aux Etats-Unis, il s'agit de *Union Carbide Corporation* [www.parylene.com]

D'autres fournisseurs, mais cette fois en ce qui concerne des films de parylène sont (liste non exhaustive):

- Para Tech Coating ou SCS (*Specialty Coating Systems*) aux USA, [\[info@parylene.com\]](mailto:info@parylene.com)
- Comelec en Suisse [\[www.comelec.fr\]](http://www.comelec.fr)

I.6. Structure chimique et disponibilité des différents types de parylène.

Le Tableau I.3 répertorie la structure chimique des principaux parylènes commercialisés et utilisés dans des applications.

Type de Parylène	Formule chimique	structure chimique
- Poly-para-xylylène appelé aussi parylène N ou PPX N	(C ₈ H ₈)	
- Poly-monochloro-para-xylylène appelé aussi parylène C ou PPX C	(C ₈ H ₇ Cl)	
- Poly-dichloro-para-xylylène appelé aussi parylène D ou PPX D	(C ₈ H ₆ Cl ₂)	
- α,α,β,β,pol-terafluoro-para-xylylène appelé aussi parylène F ou Dix-F	(C ₈ H ₆ F ₂)	
- 2,3,5,6,poly-terafluoro-para-xylylène appelé aussi parylène Fluoré aliphatique ou AF-4 et parylène HT selon l'appellation de SCS	(C ₈ H ₄ F ₄)	
- α,α, Poly-difluoro-para -xylylène appelé aussi parylène fluoré aromatique ou VT-4	(C ₈ H ₄ F ₄)	

Tableau I.3. Structure chimique des principaux parylènes commercialisés

Au cours de ce travail de thèse, nous avons accès à 5 types de parylènes : PPX N, PPX C, PPX D, VT-4 et AF4. Les parylènes N, C, D et VT4, déposés par CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou pour être plus précis par VDP (*Vapour Deposition Polymerisation*), ont été élaborés par les sociétés Varioptic et/ou Comelec. A mi-parcours de la thèse, nous avons pu accéder à un bâti de dépôt CVD dédié au parylène et localisé au pôle '*Matière Condensée et Basses Températures*' (MCBT) de l'Institut Néel (CNRS-Grenoble). Les quatre parylènes précédemment cités (PPX N-C-D et VT4) et le parylène AF4 (fournisseur du dimère : SCS) ont ainsi pu être élaborés sur ce bâti.

N.B.: Dans la suite de ce manuscrit, nous avons choisi d'utiliser le terme CVD plutôt que VDP du fait de son caractère plus généraliste et plus communément utilisé dans la littérature.

En reprenant le Tableau I.3, on voit que le parylène N (PPX N), qui constitue le parylène de base, est un hydrocarbure aromatique formé par une succession d'unités structurales constituées par un noyau aromatique central fixé entre deux groupements méthyle. La molécule benzène du parylène lui permet d'avoir une bonne stabilité thermique et une bonne tenue aux éléments corrosifs, tandis que le

polyéthylène (-CH₂-) qui interconnecte les noyaux aromatiques entre eux confère une certaine flexibilité à ce matériau.

Le Parylène C (PPX C) possède dans sa structure en moyenne un chlore aromatique par unité de répétition tandis que le parylène D (PPX D), de structure proche au parylène C, possède cependant deux chlores aromatiques opposés sur le noyau. Le parylène F (AF-4) possède la même structure moléculaire que le parylène N, à l'exception des atomes de fluor qui ont pris la place des atomes d'hydrogène des sites aliphatiques. De même, le VT-4 a la même structure que le parylène AF-4, à la seule différence que les quatre atomes de fluor qui se présentent dans le monomère sont, cette fois, attachés aux sites aromatiques et non plus aux sites aliphatiques. Finalement le Dix-F possède une structure «medium» entre le parylène N et le parylène AF-4 avec une configuration moléculaire dissymétrique (deux atomes de fluor et deux atomes d'hydrogène sur les sites aliphatiques de part est d'autre du noyau aromatique).

Le parylène N et les parylènes chlorés (PPX C et PPX D) sont relativement faciles à réaliser. Les parylènes fluorés AF 4, mais plus particulièrement Dix-F, sont difficiles à obtenir en raison des difficultés de fabrication du dimère ^[Ho03] (qui se comprend bien pour le Dix-F lorsqu'on regarde sa structure chimique et la difficulté à obtenir uniquement sur un des deux sites aliphatiques un atome de fluor en substitution d'un atome d'hydrogène). La quantité disponible de dimère pour ces deux types de parylènes est ainsi très limitée dans le monde et son coût est excessivement élevé. Pour information, le Dix-F est synthétisé par Kisco et l'AF-4 par SCS.

N.B. : Nous avons pu accéder à du Dix-F en fin de thèse et quelques caractérisations ciblées ont été menées sur ce polymère parallèlement à la rédaction du manuscrit. Ces études, trop récentes, et pas nécessairement ciblées dans le contexte de cette thèse n'ont ainsi pas été intégrées dans ce manuscrit.

Enfin, pour être un peu plus complet sur les différentes familles de parylène, citons pour des applications biologiques que des recherches ont conduit à des substitutions utilisant les groupes amine, aminométhyle, hydroxyméthyle, ou formyle, pour favoriser entre autres les interactions entre le film et les acides aminés constitutifs des protéines ^{[Jeffrey04] [Kato09]}.

I.7. Spécificités dans l'élaboration et propriétés générales des différents types de parylène

Selon la méthode de dépôt proposée en 1966 par Gorham ^[Gorham66], le dimère obtenu par le procédé de la pyrolyse directe sera transformé par sublimation sous forme de cycles gazeux de di-p-xylylène à une température dans un intervalle de température de 140 – 200 °C et une pression ~ 1 Torr. Ce procédé est valable pour le cas du parylène N et les parylènes chlorés (parylène C et parylène D) ^{[Beach89] [Lee83]}. Le caractère faiblement polaire des parylènes fluorés (VT4 et AF4) nécessitera une température de dépôt plus faible comme on va le voir ci-après ^{[Ho03] [Sutcliffe98] [Wu97]}

La **Figure I.10** montre que la vitesse de croissance (ou la cinétique de dépôt) pour l'ensemble des parylènes suit une loi exponentielle qui décroît avec la température du substrat indépendamment du type d'halogénéation du cycle aromatique.

Les courbes associées au parylène D et au parylène C sont relativement proches. Ceci nous amène à conclure qu'au fur est à mesure qu'on a une forte polarisabilité dans le monomère (le chlore est très électronégatif), la cinétique du dépôt augmente. Par conséquent on obtiendra une épaisseur importante

de matériau dans un temps relativement court. Par ailleurs, le dépôt des parylènes C et D pourra s'effectuer à des températures de substrat pouvant aller jusqu'à 70°C, tandis que celui des parylènes N, F et AF4 ne pourra pas excéder 50 °C. On verra que ces derniers (PPX N et parylènes fluorés) sont non polaires (partie IV. F) et que le dépôt d'une couche épaisse (plusieurs microns) de qualité dans des temps d'élaboration raisonnables nécessitera de maintenir une température de substrat inférieure à 0° C dans la mesure du possible.

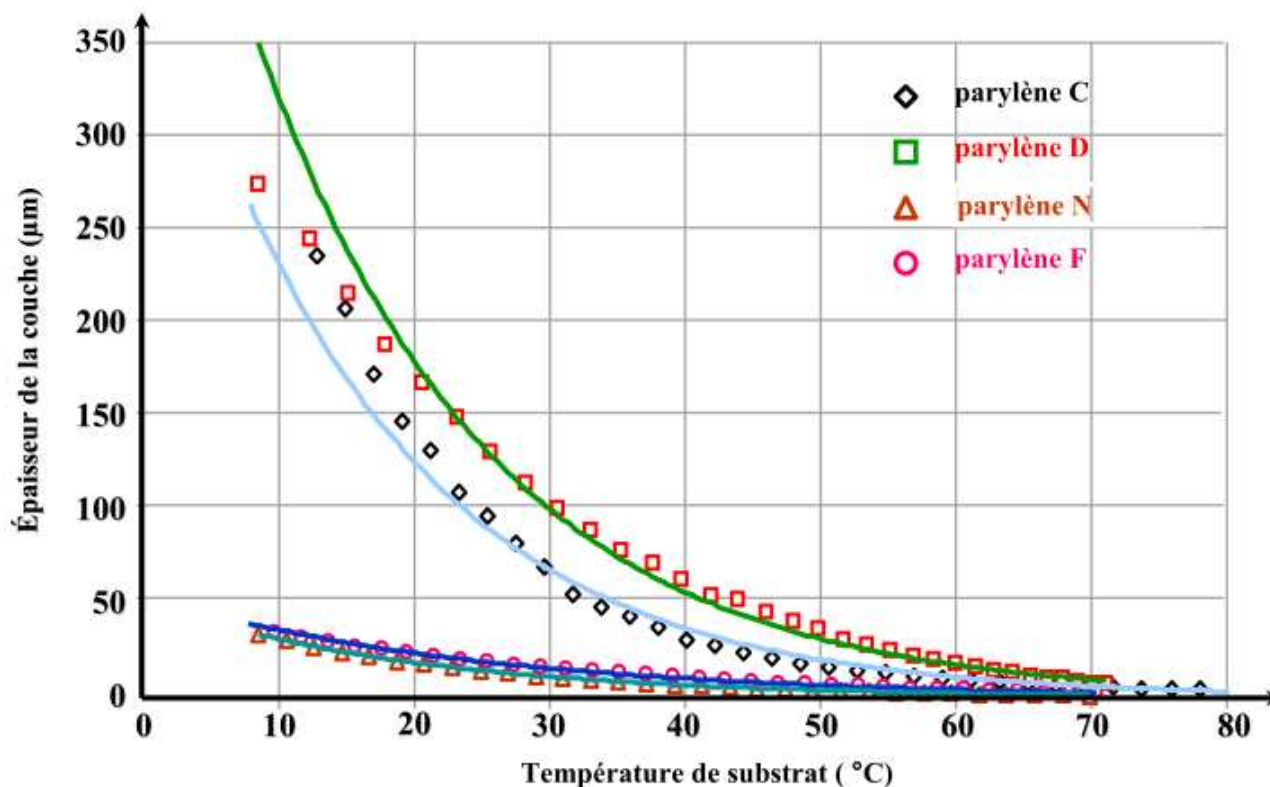


Figure I.10. Variation de l'épaisseur en fonction de la température du substrat des différents types de parylène (Source : Comelec)

Le Tableau I.4 synthétise les principales propriétés physiques communément rencontrées dans la littérature pour ces familles de parylènes. On peut notamment voir que ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour une utilisation de ces matériaux comme couches de revêtement, substrats, couches barrières à la diffusion d'espèces, couche de passivation, couche d'interconnexion... Nous revenons sur ces applications en détail plus loin.

CHAPITRE I : GÉNÉRALIÉS SUR LES POLYMÈRES ET PRÉSENTATION DU PARYLÈ C

	PPX N	PPX C	PPX D	AF-4	VT-4
⊕ Propriétés générales					
Densité (g/cm ³)	1.12	1.29	1.42	1.5	1.58
Poids moléculaire moyen (g/mole)	5x10 ⁵	3x10 ⁵	3x10 ⁵	–	–
Degré de polymérisation (n)	4000	2000	1700	–	–
Indice de réfraction	1.66	1.64	1.67	1.49	1.56
⊕ Propriétés diélectriques et électriques					
Permittivité relative @ (1 MHz, 22 °C)	2.68	2.7	2.7	2.35	2.22
Permittivité relative @ (1 KHz, 22 °C)	2.68	3	2.75	2.38	2.24
Permittivité relative @ (1 Hz, 22 °C)	2.68	4.2	2.8	2.4	2.25
Facteur de dissipation, tg(δ)@ (1 MHz, 22 °C)	0.003	0.0173	0.0045	0.007	0.0035
Facteur de dissipation, tg(δ)@ (1 KHz, 22 °C)	0.0017	0.0395	0.0071	0.0019	0.0018
Facteur de dissipation, tg(δ)@ (1 Hz, 22 °C)	0.0019	0.04	0.012	0.0016	0.0018
Champ de claquage (V/μm) @ 5 μm	300	185-220	215	220	280
Courant de fuite (A) @ 25°C					
Résistivité surfacique (@ 23°C et 50% HR), Ω.cm	1x10 ¹³	1x10 ¹⁴	5x10 ¹⁶		
Résistivité volumique (@ 23°C et 50% HR), Ω.cm	1.4x10 ¹⁷	8.8x10 ¹⁶	2x10 ¹⁶		
Polarisabilité électronique (cm ³)x10 ⁻²⁴)	13.78	15.39	18.34	12	13.6
Polarité	apolaire	polaire	'apolaire'	apolaire	apolaire
⊕ Propriétés thermiques et thermodynamiques					
Température de transition vitreuse (T _g , °C)	13	50 - 90	100	16	65
Température de fusion (°C)	420	290	380	510	
Capacité calorifique (J/g.K)	1.3	1	–	–	–
Température de la dégradation (sous air)	175-260	125-260	150-300	400-500	–
Température de la dégradation (sous azote)	350-490	350-490	400-500	510-530	–
Température de la dégradation (sous vide)	390-490			530	–
Conductivité thermique (25 °C, (W/m.K))	12-12.6	8.2-8.4		–	–
Coefficient d'expansion linéaire @25°C (x10 ⁻⁵)	6.9	3.5	3.8	–	–
⊕ Propriétés mécaniques					
Module d'élasticité (GPa)	2.4	3.2	2.8	–	–
Limite élastique (MPa)	42	55	60	–	–
Résistance mécanique (MPa)	45	70	75	–	–
Elasticité (%)	2.5	2.9	3	–	–
Limite de rupture (%)	10-30	10-30	10-30	–	–
Coefficient de friction statique	0.25	0.29	0.35	–	–
Coefficient de friction dynamique	0.25	0.29	0.31		–
⊕ Propriétés comme couche barrière					
Absorption d'eau (%)	0.1	0.1	0.1	–	–
Transmission de vapeur H ₂ O @ 37°C (x10 ⁻¹³)	12	4	2	–	–
Température seuil de dépôt du parylène, (°C)	70	80	80	–	70
Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m)x10⁻¹⁸					
N ₂	15.4	2	9	–	–
O ₂	78.4	14.4	64	–	–
CO ₂	429	15.5	26	–	–
H ₂ S	1590	26	2.9	–	–
SO ₂	3790	22	9.53	–	–
Cl ₂	148	0.7	1.1	–	–

Tableau I.4. Propriétés physiques des principaux parylènes utilisés dans des applications industrielles

I.8. Champs d'Applications des parylènes

www.comelec.ch www.kiscoparylene.com info@parylene.com www.scscookson.com

La Figure I.11 résume les différents secteurs dans lesquels seront intégrés les parylènes. Comme on peut le voir, les champs d'application sont nombreux et diversifiés.

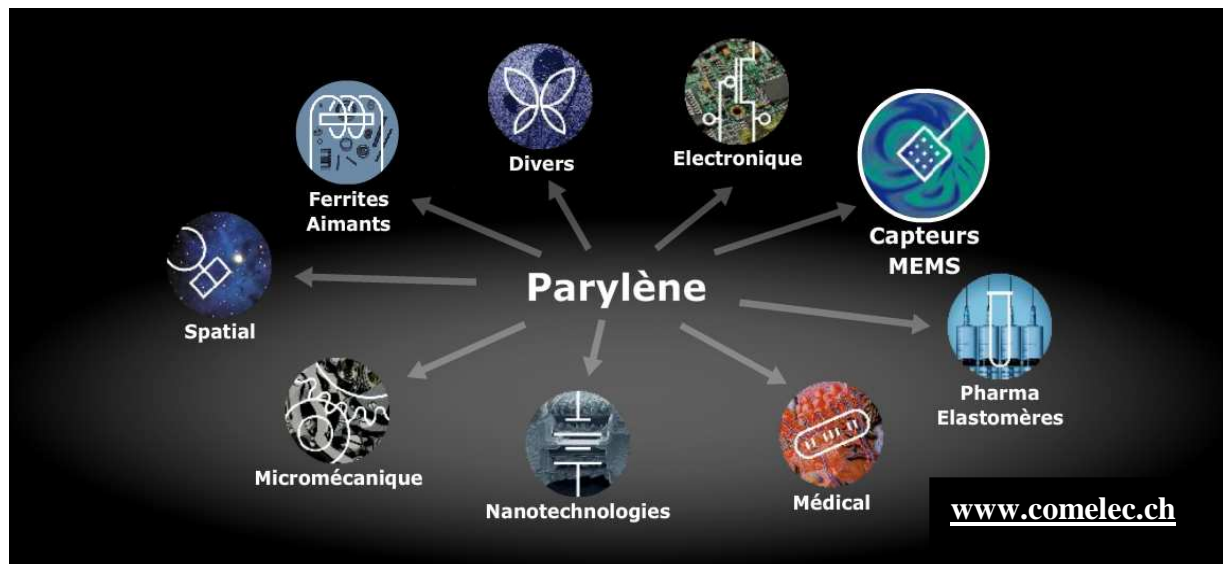


Figure I.11. Secteurs applicatifs des parylènes (source : Comelec)

I.8.1. Application Electrique et électronique

Le parylène est une couche de revêtement performante pour la protection des PCB (*Printed Circuit Board*) moyenne - haut de gamme. (Militaire – aviation) Il assure un niveau de protection (environnements corrosifs ou poussières pouvant générer des courts circuits) par des solutions conventionnelles, quelle que soit la complexité de l'élément à protéger, et ce, avec une épaisseur minimale (épaisseurs usuelles de 10 à 25 microns). Le parylène facilite également les éventuels changements des composants défectueux. Les connexions doivent être masquées pour ne pas être revêtues et maintenir la qualité des jonctions. Le parylène est aussi utilisé comme couche isolante et de protection (barrière à la diffusion d'oxygène [Chua02]) dans les diodes organiques OLED (*Organic light Emitting Diode : OLED*) et comme couche de passivation dans les transistors organiques à effet de champ (*Organic Field Effect Transistor : OFET*) [Jakabovič09]. De plus ce matériau a permis d'abaisser le courant d'opération, empêchant des courts-circuits électriques. La présence d'une polarisation électrique permanente a permis au parylène d'être utilisé en tant qu'électret en remplacement du téflon pour des températures supérieures à 60 °C où ce dernier n'est plus opérationnel [Lee83].

I.8.2. Le parylène dans les MEMS

La solution parylène pour les cellules de mesure des capteurs et autres MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*) [Youn07] est parfois la seule pour subvenir aux besoins croisés de protection et de non altération de la sensibilité du capteur. Le parylène est compatible avec des processus lithographiques de fabrication de CMOS/MEMS [Mike08].

La transparence du film, sa faible épaisseur (< 25 microns pour ce type d'application), ou encore l'absence de contraintes internes sont des propriétés qui, suivant le type de capteur considéré, sont pris en considération pour la non perturbation du signal détecté.

I.8.3. Le parylène en pharmacologie

Au-delà de sa simple biocompatibilité [Rodger06], le maintien dimensionnel des éléments traités (finesse de la couche), la simplicité chimique du système (absence d'adjuvant) et de dépôt (voie gazeuse: propre) font que le parylène est utilisé ici, essentiellement dans le packaging en tant que couche inerte préservant la substance médicamenteuse sensible [Chang07], de toute pollution ou dégradation liées à d'éventuels échanges avec son système de conditionnement (élastomères ou alliages métalliques). Le bas coefficient de friction du parylène facilite les mouvements des éléments mobiles en élastomère recouverts de parylène sans compromettre l'étanchéité du système

I.8.4. Le parylène dans le secteur médical. [Mitu03] [Selvarasah08] [Jeon10]

Le faible coefficient de friction et la bonne conformité d'une surface de film parylène [Lee83] limite les traumatismes liés à l'insertion dans les tissus des éléments implantables et, paradoxalement, ce même parylène semble stimuler la croissance des tissus sur sa surface (acceptation par les tissus) [Miwa08]. Le caractère hydrophobe du parylène est également mis à profit dans le dosage de fluides biologiques ou autres solutions aqueuses.

I.8.5. Le parylène dans les nanotechnologies

Plus encore que ses propriétés diélectriques ou de barrière, les affinités entre les nanotechnologies et le parylène s'argumentent en terme de maîtrise de croissance du film. Le procédé de mise en œuvre sous vide limite les risques de pollution tandis que les conditions de croissance du film permettent d'obtenir des épaisseurs nanométriques homogènes puisque au-delà de 30 nm le film est exempt de discontinuités ('*pinhole free*').

Les champs d'application du parylène dans les nanotechnologies n'en sont sans doute qu'à leurs prémices, ce secteur étant amené à se développer dans les années à venir. Le parylène est également utilisé comme couche diélectrique d'interconnexion pour diminuer les pertes entre les lignes de connexion dans les composants ULSIs (*Ultra Large Scale Integrated systems*) [Senkevich99], [Meng08] ainsi que dans les circuits intégrés [Ho03] et comme couche de protection des cartes électroniques à la place des résines époxy, des silicones, et du polyuréthane [Lee83]. Du point de vue électrique, le caractère isolant du parylène a permis le fonctionnement de la sonde d'une microbalance à cristal de quartz (QCM) dans un l'environnement liquide [Han09].

I.8.6. Le parylène en micromécanique [Ellis08] [Byoungjun08] [Chi-Yuan08] [Xianju09]

La maîtrise dimensionnelle du film de parylène (conformabilité + épaisseur) est bien entendu un atout majeur en micromécanique. Le parylène est ici majoritairement utilisé à des fins tribologiques (lubrifiant solide,...) ou en tant que diélectrique dans le cadre d'applications horlogères, mais aussi de barrière environnementale pour de petits éléments en matériaux sensibles et enfin comme membrane d'encapsulation pour des matériaux frittés et donc fragiles.

I.8.7. Le parylène dans le domaine spatial

L'intérêt majeur du film parylène pour des applications spatiales réside dans sa capacité à grouper un grand nombre de propriétés intéressantes [Beach89] [Jeffrey04] dans un encombrement pondéral et volumique minimal. La reproductibilité des caractéristiques du film, conférée par le procédé de mise en œuvre lui-même, est garante de la maîtrise du système. Cette maîtrise est un argument sécuritaire nécessaire pour ce champ d'applications.

I.8.8. Le parylène dédié aux ferrites [www.thinfs.com] [www.comelec.com]

De part leur nature et leur procédé de mise en forme (frittage), les ferrites sont des matériaux fragiles : sensibles chimiquement et mécaniquement à leurs conditions d'utilisation. Leur encapsulation par le parylène est souvent privilégiée suite à son caractère diélectrique ; il n'en confère pas moins à l'ensemble une protection très efficace contre l'environnement. La conformabilité et l'absence de discontinuités du film parachèvent les avantages de cette solution.

Plusieurs autres applications des parylènes en général sont citées dans la référence [Beach88]. Concernant notre travail, à l'exception de la partie IV.F qui traitera de plusieurs familles de parylène, nous nous sommes principalement focalisés sur les études relatives au parylène C. Comme évoqué dans l'introduction générale, ce choix a d'abord été guidé par les centres d'intérêt d'application du parylène de la société Varioptic avec qui cette étude a été initiée mais également par le fait que ce parylène est certainement le plus utilisé dans la diversité des applications industrielles que l'on peut rencontrer (par exemple, la Figure I.11, généraliste aux applications de tous les parylènes, pourrait être déclinée au seul parylène C). Dans ce cadre, nous développons ci-dessous quelques applications récentes dans lesquelles on va retrouver du parylène C.

I.9. Propriétés spécifiques du parylène C

Le parylène C (PPX C) est un thermoplastique semi-cristallin transparent appartenant à la même famille chimique que le PET, le PEN, le polycarbonate et les polyamides. Bien que la demande sur le PPX C soit considérable depuis l'invention de son dimère par Szwarc en 1945 [Szwarc48] [Szwarc51], plusieurs applications sont visées dans plusieurs domaines.

Le parylène C (PPX C), avec ses propriétés spécifiques, permet de combler le vide laissé par les autres matériaux aromatiques semi-cristallins que l'on trouve sur le marché pour de nouvelles applications. Par conséquent, le parylène C va à la fois étendre les limites d'utilisation imposées par les polyesters, les résines époxy et les acryliques et augmenter le nombre de ces applications.

Son utilisation industrielle croit depuis qu'il a été synthétisé pour la première fois en 1966 [Gorham66]. Récemment, cet intérêt s'est accentué d'une part avec l'accroissement du nombre de points de vente du dimère, et d'autre part avec les possibilités de mise en œuvre à la température ambiante et l'élaboration du produit avec la forme souhaitée du fait de son caractère particulièrement conforme et uniforme. Ainsi, le PPX C est utilisé comme couche de passivation et isolant électrique plus performant que les polyamides, le poly (phénol-4-vinyle (PPV), et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans les OFET [Narayanan08] [Tomoaki06] [Figure I.12]. Dans cette application le courant de saturation du drain $I_{d,sat}$ de l'OFET est proportionnel à la capacité du polymère et donc à sa permittivité (Eq. I.1).

$$I_{d,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad (I. 1)$$

avec μ est la mobilité des porteurs de charge, C_i est la capacité du matériau diélectrique, L est la longueur du canal, W est la largeur du canal, V_t est la tension de seuil et V_g est la tension grille-source.

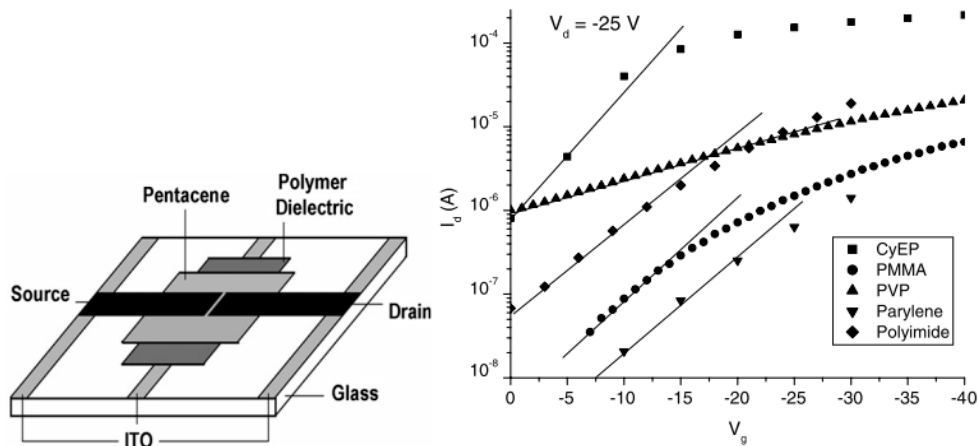


Figure I.12. (a) Schéma en coupe et vue de dessus d'un transistor organique à effet de champ (OFET) comportant une couche barrière de parylène C (b) Caractéristique du courant I_d en fonction de la tension pour différents types de matériaux utilisés comme couche d'interconnexion entre un semi-conducteur et une couche d'ITO. Le courant de l'OFET ne présente pas d'hystérésis en utilisant du parylène C [Narayanan08]

De même, le parylène C est utilisé dans les transistors à effet de champ à base de graphène (graphène-FET) [Sabri09] [Figure I.13 (a)], dans des applications CMOS [Masato09] [Figure I.13 (b)].

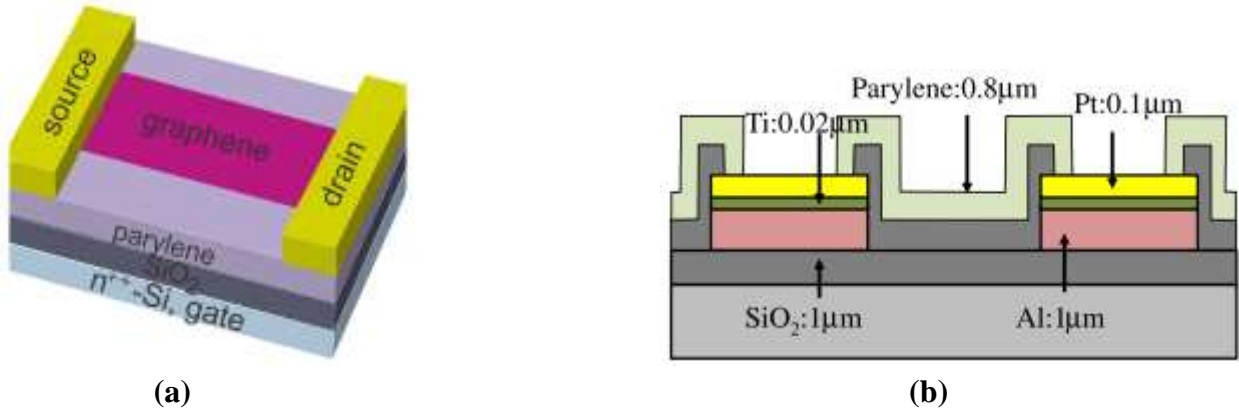


Figure I.13. (a) Schéma d'un dispositif utilisant le parylène C comme couche barrière et d'isolation électrique dans des transistors FET à base de graphène [Sabri09] (b) et dans des applications CMOS [Masato09]

Le parylène C est également utilisé comme matériau diélectrique en remplacement du SiO₂ dans des capteurs de gaz O₂ construits sur la base de transistors à effet de champ (FET) [Naoko10] [Figure I.14].

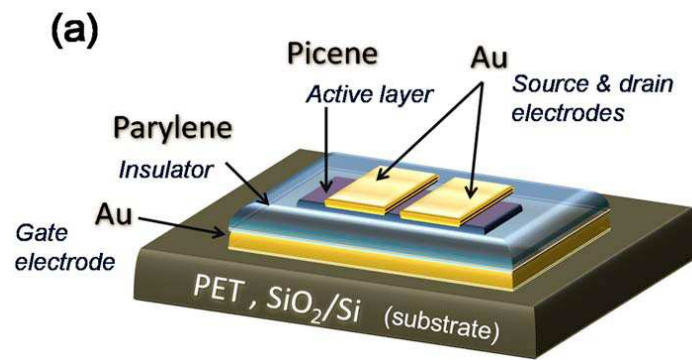


Figure I.14. Parylène C comme couche isolante dans une configuration de capteur à gaz d'O₂.

Depuis 2006, Varioptic développe et commercialise des lentilles liquides basées sur le phénomène d'électromouillage sur diélectrique (*ElectroWetting On Dielectrics : EWOD*). Le design de la lentille intègre un film mince isolant en parylène C servant de système capacitif pour mettre en œuvre l'électromouillage liquide-liquide [Figure I.15]. Dans ce dispositif électronique, l'inverse de la distance focale de la lentille est proportionnel à la constante diélectrique et l'épaisseur du parylène C [Berge00]

$$1/f \propto \frac{1}{2} \frac{\epsilon' \epsilon_0 \Delta n}{e \gamma_{lv}} V^2, \quad (I. 2)$$

γ_{lv} est l'énergie interfaciale liquide-vapeur, e est l'épaisseur du parylène C, ϵ' est la constante diélectrique du parylène C, ϵ_0 est la permittivité du vide, V est la tension continue appliqué à la lentille et f est la distance focale de la lentille.

La puissance optique de la lentille P est proportionnelle aux pertes diélectriques du parylène C

$$P = 2\pi\epsilon_0 E^2 f \epsilon'' \quad (I. 3)$$

avec E est le champ électrique appliqué, f est la fréquence du champ électrique et ϵ'' est l'indice de perte du parylène C.

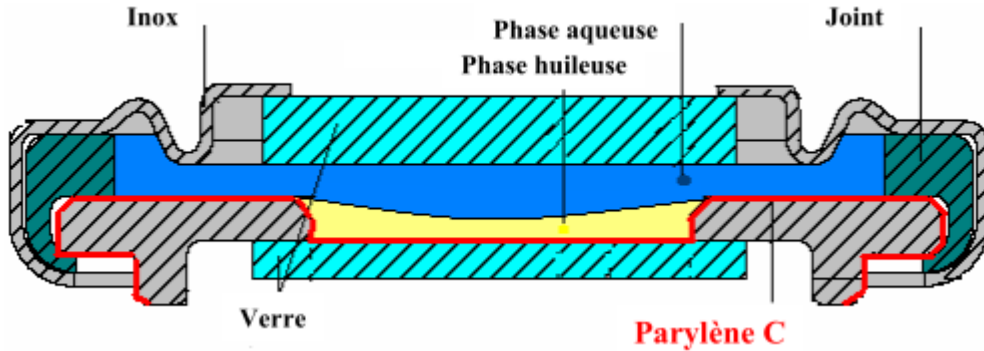


Figure I.15. Dispositif d'électromouillage (EWOD) utilisant le parylène C comme couche de support diélectrique [www.varioptic.com]

Récemment, le parylène-C a été utilisé avec succès dans le développement de polymères nanocomposites pour minimiser les effets d'interface notamment entre les particules métalliques et les matériaux semiconducteurs dans une configuration MIS (métal-isolant-semiconducteur). On le retrouve ainsi comme matériau d'encapsulation de nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 [Ignacio10] et comme couche d'isolation de nanoparticules d'or pour des mémoires [Byoungjun08] [Figure I.16].

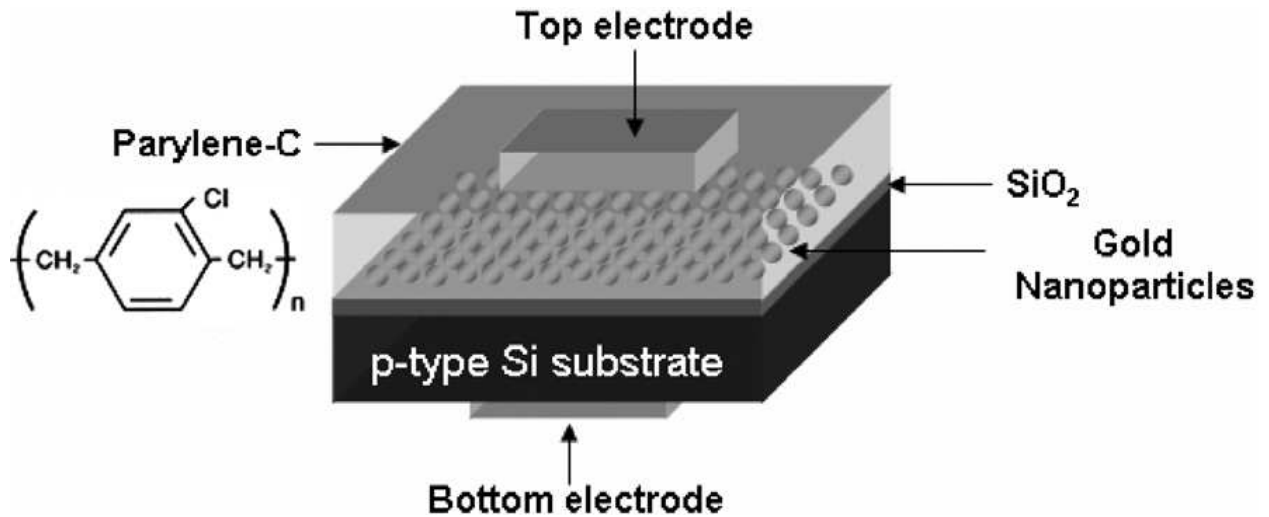


Figure I.16. Dispositif utilisant le parylène C comme couche d'encapsulation de nanoparticules d'or [Byoungjun08]

Le revêtement ou l'encapsulation de nanotubes de carbone (NTC) avec du parylène-C est probablement l'un des sujets présentant le plus d'intérêt aujourd'hui au niveau des applications [Chia-Ling08] [Liangbing09] [Chia-Min09] [Figure I.17].

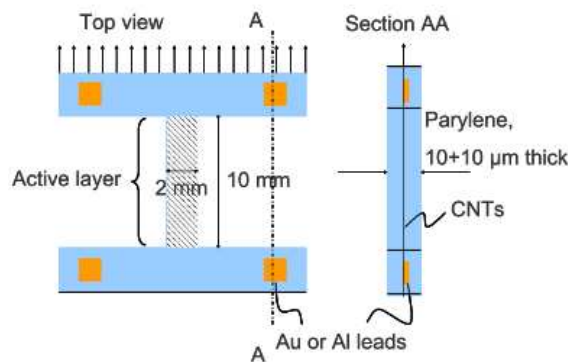


Figure I.17. Exemple d'un revêtement de nanotubes de carbone avec du parylène C [Chia-Ling08]

Liangbing [Liangbing09] montre que le revêtement des nanotubes de carbone (NTC) avec du parylène C permet d'accroître à la fois la robustesse mécanique du film et la stabilité électrique sous rayonnement UV [Figure I.18].

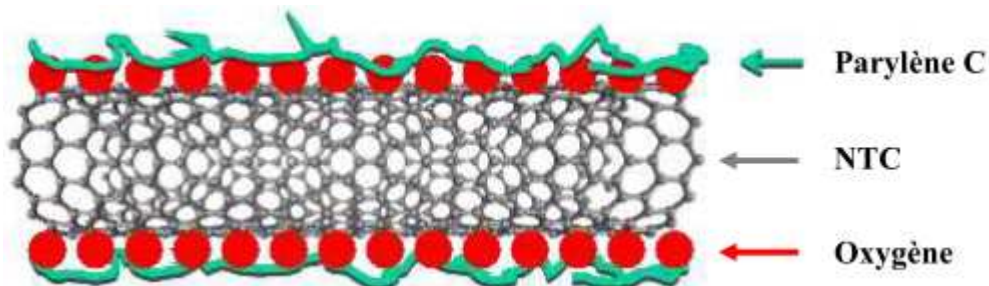


Figure I.18. Exemple d'un revêtement de nanotubes de carbone (NTC) avec du parylène C [Liangbing09].

Citons également l'utilisation du parylène C comme substrat et revêtement de NTC dans la réalisation de photodétecteurs pour la détection de lumière [Chia-Min09] [Figure I.19].

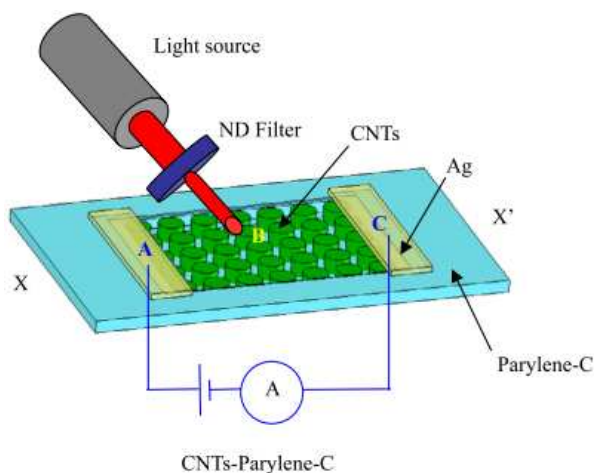


Figure I.19. Utilisation du parylène C comme substrat et couche de revêtement de nanotubes de carbone pour la réalisation de photodétecteurs [Chia-Min09].

Sa faible perméabilité à l'oxygène et aux solvants acido-basique ainsi que sa bonne biocompatibilité [Rodger06] permettent au parylène C de se positionner comme un bon candidat comme couche barrière dans des applications biomédicales [Chang07] de type bioMEMS [Menga08] ou encore dans l'isolation d'électrodes neurales [Kato09] [Hsu09] [Kato06] en remplacement de résines époxydes [Kokko09].

Récemment, le PPXC a été aussi utilisé dans les dispositifs d'onde acoustique de surface (SAW) grâce à l'homogénéité chimique de sa surface [Länge07].

I.10. Contexte et objectifs de notre étude

Depuis l'invention du procédé de dépôt du dimère di-p-xylylène [Gorham69] en 1969, la famille des parylènes, et notamment le parylène C, a su répondre aux attentes de la communauté industrielle. La principale originalité de ces matériaux réside dans son procédé de mise en œuvre réalisé à partir de la condensation de monomères gazeux sur de grandes surfaces de géométries complexes avec une bonne conformité et une faible rugosité.

Concernant le parylène C, le procédé de dépôt, assimilable à une CVD réalisée à température ambiante et sans l'ajout de solvants, ses bonnes propriétés physico-chimiques et plus particulièrement une excellente uniformité, une excellente couche barrière à l'humidité et aux solvants et ses bonnes propriétés électriques en terme d'isolation, ont fait de ce polymère un matériau incontournable dans de nombreuses applications développées ces dix dernières années et pour les applications futures notamment dans le revêtement de nanomatériaux.

Comme évoqué dans l'introduction générale, curieusement, l'analyse des propriétés électriques et diélectriques du parylène C ont été 'oubliées' dans l'étude des polymères isolants en général. Une explication à ceci est peut-être liée au fait justement que le procédé de dépôt est aisé et donne des résultats satisfaisants lors de la qualification des produits incorporant le parylène C. Ceci étant, une meilleure connaissance de ces propriétés en lien avec la structure physico-chimique du matériau permettrait d'optimiser les performances liées à ces applications. Par exemple, on a vu précédemment que le parylène C était utilisé dans des OFET et des EWOD. Les propriétés diélectriques (constante diélectrique et pertes) sont en lien direct avec les performances de ces dispositifs (cf. équations I.2 et I.3). Une meilleure connaissance sur l'origine de ces propriétés diélectriques permettrait peut-être

d'optimiser ces performances en modifiant éventuellement les conditions expérimentales dans le procédé de dépôt ou encore en appliquant des post-traitements au matériau élaboré (recuits, traitements plasma, UV...).

Dans ce contexte, les chapitres II et III vont présenter respectivement les conditions de dépôt et certaines propriétés particulières du parylène C (chapitre II) et les techniques expérimentales utilisées (chapitre III). Ce troisième chapitre rappellera également les notions principales de base de relaxation diélectrique rencontrées dans les polymères et que nous utiliserons dans l'analyse des résultats. Le chapitre IV présente les résultats que nous avons obtenus. Ce chapitre est divisé en 6 parties (référencées de A à F) qui traiteront tour à tour des propriétés physico chimiques du parylène C (partie IV.A), de ses propriétés diélectriques (partie IV.B), de la dynamique des chaînes moléculaires du parylène C au voisinage de la transition vitreuse (partie IV.C), de l'effet de recuits sur les propriétés diélectriques (partie IV.D), du comportement du parylène C sous tension continue (partie IV.E) et pour finir d'une analyse comparative des propriétés physico-chimiques et diélectriques du parylène N (PPX N) et des parylènes chlorés (PPX C et PPX D) et fluorés (VT4 et AF4).

CHAPITRE II

Chapitre II :

Élaboration et propriétés d'un dépôt de parylène C

II.1. Introduction

Ce chapitre est centré sur la chimie du parylène C et la façon dont on obtient un dépôt de parylène C sur un substrat à partir de son dimère. Nous développons les différentes étapes du procédé d'élaboration du parylène C en nous attachant également à montrer l'influence des différents paramètres du dépôt sur la qualité et/ou les caractéristiques des couches ainsi réalisées. Ce chapitre se termine en présentant également le procédé de dépôt pour la réalisation des contacts électriques qui nous seront nécessaires pour la caractérisation (di)électrique de ces polymères.

II.2. La chimie du précurseur du parylène C

II.2.1. Le dimère du parylène C

Le dimère du parylène C (dichloro-di-p-xylylène) se prépare par chloration du dimère du poly-para-xylylène (di-p-xylylène). Le dichloro-di-p-xylylène possède une température d'ébullition de 185°C [Lee83] et se représente par la formule chimique suivante.

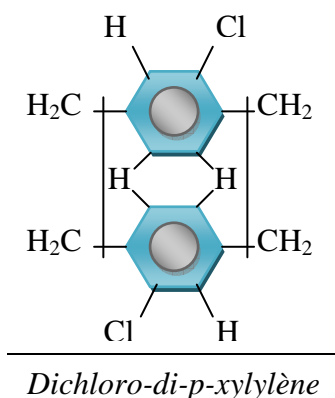
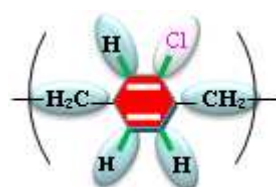


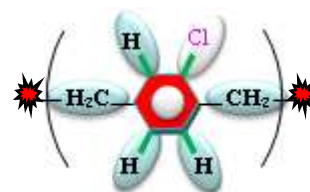
Figure II.1. Formule chimique du dimère du parylène C

II.2.2. Le monomère du parylène C

Le monomère du parylène C se présente sous deux formes : une forme quinoïde diamagnétique et une forme benzénique diradicalaire paramagnétique [figure II.2].



forme quinoïde



forme diradicalaire

Figure II.2. Formule chimique du monomère du PPX C

Dans sa forme quinoïde, encore appelée état singulet, les molécules ont une faible énergie cinétique tandis que dans sa forme diradicale, encore appelée état triplet, les molécules ont une énergie cinétique plus élevée [Jeffrey04].

Errede et al [Errede60] ont montré que la différence d'énergie entre ces deux états est de l'ordre de 50 kJ/mole. Ainsi, une fois que les molécules du monomère atteignent l'équilibre, c'est-à-dire un état correspondant à un équilibre entre l'état singulet et l'état triplet, le monomère favorise l'état singulet.

II.2.3. Conversion dimère – monomère (dichloro-di-p-xylylène – monochloro-p-xylylène)

La conversion de la quantité du dimère solide en monomère gazeux se fait par l'intermédiaire de la pyrolyse. Cependant, pour prévoir la quantité maximale de conversion, plusieurs tests ont été effectués à plusieurs températures de pyrolyse [Fortin00]. La transformation du dimère en monomère gazeux commence à $T=345 \pm 5^\circ\text{C}$ [Figure II.3] avec un taux de conversion inférieur à 5%. Le dimère est converti à 100% en monomère à une température de pyrolyse de l'ordre de $565 \pm 10^\circ\text{C}$ [Figure II.3]. Plusieurs tubes de pyrolyse ont été utilisés pour casser les liaisons méthyle – méthyle du dimère par un apport d'énergie thermique. Pas de différence significative sur le taux de conversion entre l'utilisation d'un tube en quartz, en cuivre, ou en nickel n'a été observée [Fortin00]. Cependant, on peut signaler que la forme géométrique et le volume du tube de pyrolyse peuvent jouer sur ce taux de conversion puisqu'il est relié au temps de résidence du dimère gazeux dans la chambre de pyrolyse [Fortin00].

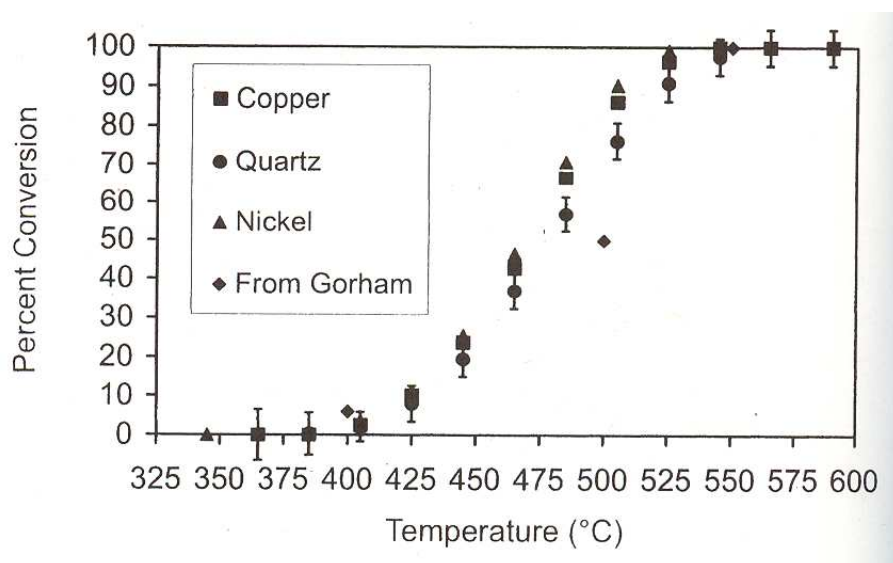


Figure II.3. Taux de conversion dimère-monomère en fonction de la température de la pyrolyse [Fortin00]

II.3. Élaboration du parylène C par CVD

Diverses méthodes sont disponibles pour déposer les films minces et ultra-minces de polymères. Le dépôt chimique en phase vapeur ("*Chemical vapour deposition*", CVD) est d'intérêt particulier puisqu'il permet d'obtenir des films fortement homogènes, conformes et dépourvus de solvants. Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur constituent un ensemble de techniques de synthèse de revêtements de polymères en couche mince. D'un point de vue général, ces couches sont réalisées sous des atmosphères raréfiées (à faible pression $\sim 10^{-2}$ mbar) à partir d'un précurseur gazeux suivant

trois étapes. Ce procédé de dépôt est connu sous le nom de *Gorham Process* (Brevet en 1967). Il est basé sur le clivage thermique d'une molécule stable de dimère.

Ainsi, la CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides en couches minces de haute performance et de grande pureté. Les films de parylène sont élaborés presque exclusivement par CVD. Des mécanismes et des modèles théoriques décrivant la cinétique du dépôt des parylènes déposés par ce procédé sont bien détaillés dans la revue [Ho03].

Le dépôt de parylène sur une surface utilisant un précurseur gazeux a été observé pour la première fois par Szwarc en 1947 [Szwarc47]. M. Szwarc a postulé que l'espèce produite par la décomposition thermique du dimère en phase vapeur responsable de la formation du polymère était le para-xylylène.

Gorham [Gorham66] a trouvé plus tard un itinéraire beaucoup plus efficace à la décomposition de la molécule de di-para-xylyène par pyrolyse sous vide. Il a constaté qu'aux températures au-dessus de 550 °C et pour une pression inférieure à 1 Torr, le dimère est quantitativement transformé en deux unités de monomère de para-xylylène qui sont adsorbées sur la surface du substrat à la température ambiante et polymérisent spontanément pour former une couche mince de parylène de poids moléculaire élevé.

II.3.1. Dispositif expérimental de CVD

II.3.1.1. Description générale de la technique CVD

Le procédé CVD est souvent employé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces. Les processus de microfabrication emploient aussi beaucoup la CVD pour déposer des matériaux mono ou poly cristallins, amorphes... On va ainsi retrouver différents types de matériaux déposés par cette technique : le silicium bien sûr mais également les fibres, nanofibres et tubes de carbone, les carbures et nitrures de silicium, des diélectriques à forte et faible permittivité (high- k et low- k)...

Les processus engagés dans un procédé CVD peuvent différer dans les moyens par lesquels des réactions chimiques sont produites (par exemple le processus d'activation) et les conditions de traitement. On arrive donc à une classification de divers types de procédés CVD souvent différenciés à partir de la pression de fonctionnement. On distingue ainsi :

- ✓ CVD à pression atmosphérique (APCVD) - procédés de CVD à la pression atmosphérique.
- ✓ CVD à basse pression (LPCVD) - procédés de CVD aux pressions sous-atmosphériques. Les pressions réduites tendent à diminuer les réactions en phase gazeuse non désirées et à améliorer l'uniformité du film à travers le substrat.
- ✓ CVD à vide très poussé (UHVCVD) - procédés de CVD à une pression très basse, typiquement au-dessous de 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr).

La plupart des procédés modernes de CVD sont de type LPCVD ou UHVCVD.

On peut aussi avoir une classification par ses caractéristiques physiques de vapeur :

- ✓ CVD liquide directe d'injection (DLICVD) il s'agit d'un procédé de CVD dans lequel les précurseurs sont sous forme liquide (liquide ou solide dissous dans un dissolvant). Des solutions liquides sont injectées dans une chambre de vaporisation vers des injecteurs (typiquement injecteurs de voiture). Dans cette technique, les vapeurs des précurseurs sont

transportées vers le substrat comme dans le procédé classique de CVD. Des taux de croissance élevés peuvent être atteints en utilisant cette technique.

Lors de l'élaboration d'un polymère par CVD, une vapeur de monomère réactif est produite d'une certaine manière, puis plus tard rentre dans le système de dépôt où elle s'adsorbera sur le substrat et se polymérisera. Les parylènes, élaborés et caractérisés dans notre étude ont tous été déposés par CVD à basse pression (LPCVD).

La bâti CVD de l'Institut Néel que nous avons utilisé est un LabTop® compact 3000 [Figure II.4] fabriqué aux États-Unis et nous l'avons modifié pour avoir des couches bien contrôlées et plus propres. Cette technique est conçue pour traiter des petits substrats ou modules dans une configuration de laboratoire ou pour une production industrielle en petite série. Les 8 pouces par 9 pouces de la chambre d'acier inoxydable peuvent également s'adapter à de plus grands dispositifs pour des applications de recherche et développement.

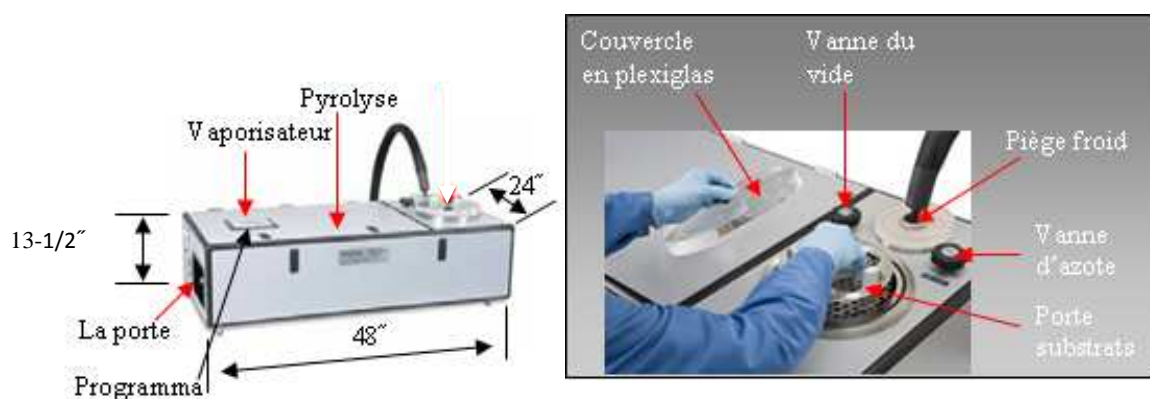


Figure II.4. Dispositif de dépôt chimique à phase vapeur (LPCVD) utilisé à l'Institut Néel (CNRS – Grenoble)

II.3.1.2. Les étapes de dépôt du parylène C

Le dépôt du parylène C par CVD se déroule en trois étapes principales :

II.3.1.2.1. La sublimation

Le précurseur utilisé au départ est un solide sous forme de poudre blanche (dimère) appelé [2.2] para-cyclophane ou dichloro-di-para-xylylène. Ce dernier se transforme directement en phase gazeuse par sublimation sous une température de 140 à 170°C et une pression proche de 1 Torr. La formule chimique du dimère est présentée ci-dessous:

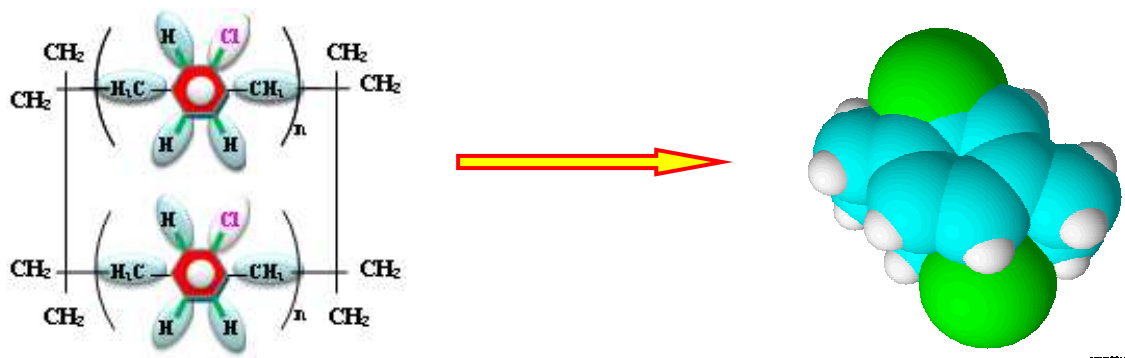


Figure II.5. Représentation schématique d'une molécule de dichloro-di-p-xylylène

Remarque: Le dichloro-p-xylylène possède un poids moléculaire élevé de 277 g.mol^{-1} . Mais on a une sublimation facile sous l'action combinée vide + température. Le taux d'évaporation du dimère est proportionnel à la surface de sublimation, la pression de vapeur, et inversement proportionnel à la racine carré de la température de sublimation.

Dans cette étape de dépôt, on présente ci-dessous l'effet de la masse du dimère et de la température du substrat.

- Effet de la masse du dimère sur le dépôt de parylène.

Plusieurs études ont montré que l'épaisseur du film du parylène varie linéairement avec la masse du dimère [Figure II.6 (a)]. De plus la vitesse de dépôt du polymère augmente avec l'augmentation de la masse du dimère [Figure II.6 (b)]. Ceci est associé à l'augmentation de la surface libre du dimère dans la chambre de sublimation. Une étude de Kramer et al [Kramer84] a montré une différence entre la vitesse de polymérisation du parylène N et du parylène C. Le monomère du parylène N étant une molécule légère, elle a une probabilité moins grande de se condenser totalement sur la surface du substrat qu'au niveau du piège froid maintenu à une température de -78°C . Au contraire, le monomère du parylène C étant plus lourd, du fait de la présence du chlore dans la molécule, aura donc une plus grande probabilité de se déposer sur les substrats avant de s'évacuer ou de se condenser sur le piège froid. Par conséquent, à masse de dimère donnée, un film de plus grande épaisseur s'est déposé sur les substrats pour le parylène C [Figure II.6 (a)].

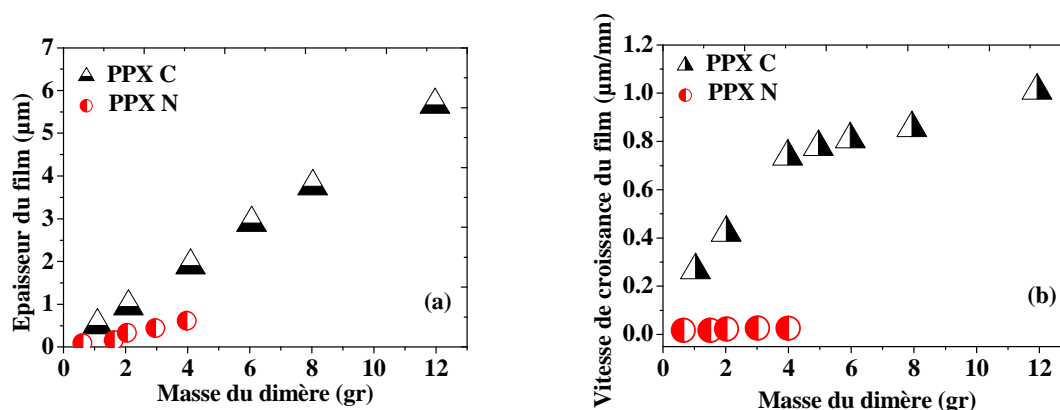
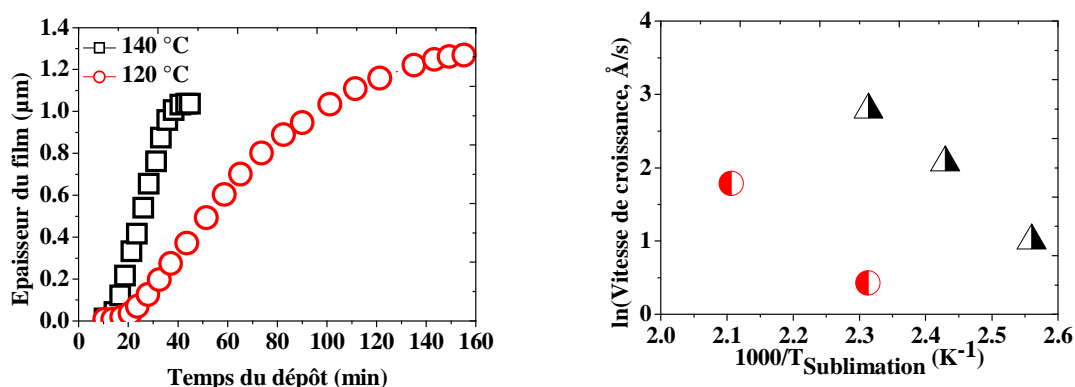


Figure II.6. Variation de (a) l'épaisseur et (b) de la vitesse de croissance du film de parylène en fonction de la masse du dimère [Kramer84]

- Effet de la température de sublimation sur le dépôt du parylène.

Les travaux de Kramer et al [Kramer84] ont également permis de mettre en évidence l'effet de la température de sublimation du dimère sur le dépôt du polymère par la mesure de l'épaisseur du film au cours du temps et à différentes températures du substrat [Figure II.7]. En effet, la vitesse du dépôt augmente, au départ, linéairement avec le temps pour une température de sublimation fixe puis elle diminue. Ils ont souligné que l'épaisseur du film de parylène C a diminué de 18% lorsque la température de sublimation augmente de 120 à 140°C . Le fait que l'épaisseur du film diminue quand la vitesse du dépôt augmente est facile à expliquer. En effet, la température de sublimation à 140°C augmente la vitesse de sublimation, ce qui fait augmenter l'énergie cinétique des molécules. Ces molécules avec une énergie plus élevée que celles sublimées à plus basse température (120°C), ne se déposent pas aussi aisément sur les substrats mais elles s'évacuent avec un large pourcentage vers le piège froid. La vitesse du dépôt peut être déterminée expérimentalement par la pente de la partie

linéaire de la courbe de variation de l'épaisseur du film en fonction du temps à une température de sublimation et une pression fixe. On en déduit que pour obtenir un dépôt plus rapide, il suffit de sublimer le dimère à une température proche de 140°C ou plus, tandis que pour gagner de la masse (ou de l'épaisseur), il faut déposer le parylène C à une température de sublimation proche de 120°C.



II.3.1.2.2. La Pyrolyse

Les molécules en phase gazeuse obtenues par sublimation passent alors dans un four de pyrolyse soumis à une température de 650°C -690 °C et sous une pression de 0,5 Torr. Dans ces conditions, le dimère gazeux se convertit à 100% en monomère gazeux par le clivage thermique des liaisons méthylène-méthylène. Le monomère obtenu dans ce cas possède la structure chimique suivante:

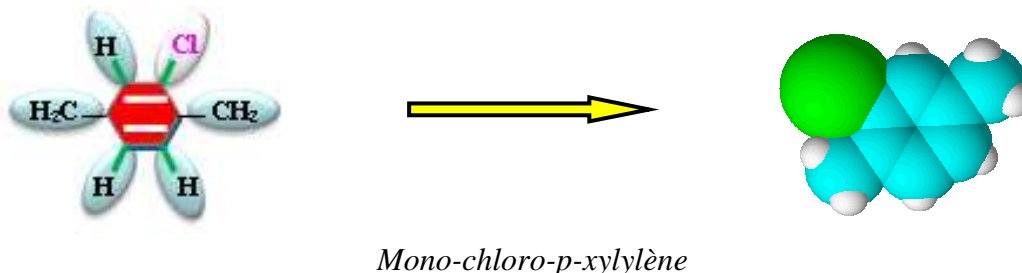


Figure II.8. Formule chimique et représentation d'un modèle de la molécule du monomère de parylène C

II.3.1.2.3. La Polymérisation

A la température ambiante et sous une pression de quelques unités de 10^{-2} mbar, les monomères gazeux provenant de la chambre de pyrolyse se déposent par polymérisation sur différents types de substrats. Dans notre étude nous avons principalement déposé les parylène C sur des substrats en inox 316L pour des raisons de choix d'applications industrielles intéressant la société Varioptic. Cependant, pour approfondir notre compréhension de ce polymère, d'autres substrats d'accueil du parylène C ont été utilisés comme le silicium, le cuivre, l'aluminium, le titane, le tungstène, le molybdène...

Revenons sur cette étape de polymérisation. Sa principale caractéristique est qu'elle se déroule simultanément en trois phases : une réaction d'initiation, une réaction de propagation et une réaction de terminaison.

○ *Réaction d'initiation*

Les monomères provenant de la chambre de pyrolyse s'adsorbent et entrent en collision avec la surface du substrat. La réaction d'initiation est censée avoir lieu quand au minimum trois molécules du monomère se joignent pour former un oligomère diradical [Fortin04] [Figure II.9].



Figure II.9. Forme d'oligomère de parylène C suite à une réaction d'initiation

Cette étape peut être représentée par l'équation suivante :



où $M (g)$ est le monomère à l'état gazeux, $O(s)$ est un oligomère à l'état solide, n est le nombre de monomères dans la chaîne. La réaction d'initiation dans le cas du parylène C aura lieu spontanément sans utilisation de catalyseurs ni d'amorceurs.

○ *Réaction de propagation*

Une fois que l'initiation est effectuée, les chaînes de parylène C peuvent se développer par la réaction de propagation [Figure II.8] selon l'équation suivante:



où $P (s)$ est le polymère à l'état solide.

La quantité de monomères consommée lors de la réaction de propagation est de 2 à 3 fois plus grande que celle consommée par la réaction d'initiation [Fortin04]. Ceci mène à une masse moléculaire élevée du parylène 200000 – 400000 $g.mol^{-1}$, ou encore environ 2000 – 4000 unités de monomère par chaîne de parylène.

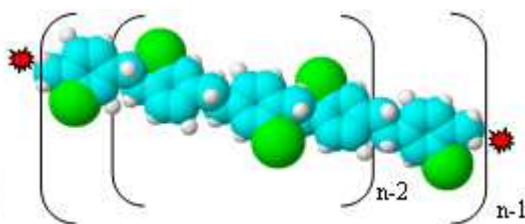


Figure II.10. Forme d'une chaîne de parylène C suite à la réaction de propagation

○ *Réaction de terminaison*

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne avec un monomère ou oligomère activé selon l'équation suivante:

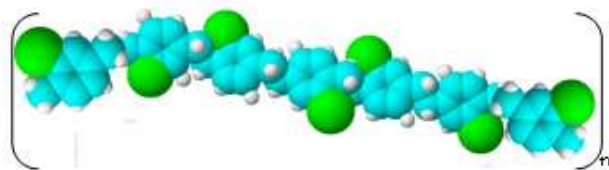


Figure II.11. Modèle d'une chaîne de polymère de parylène C après la phase de terminaison

La croissance du film de parylène s'effectue ensuite par la diffusion en volume de monomères qui s'adsorbent avec plusieurs oligomères ou macromolécules qui sont déjà déposés. Un film de parylène est ainsi formé par polymérisation à température ambiante.

Un résumé des étapes d'un procédé de dépôt CVD de parylène est présenté sur la Figure II.12:

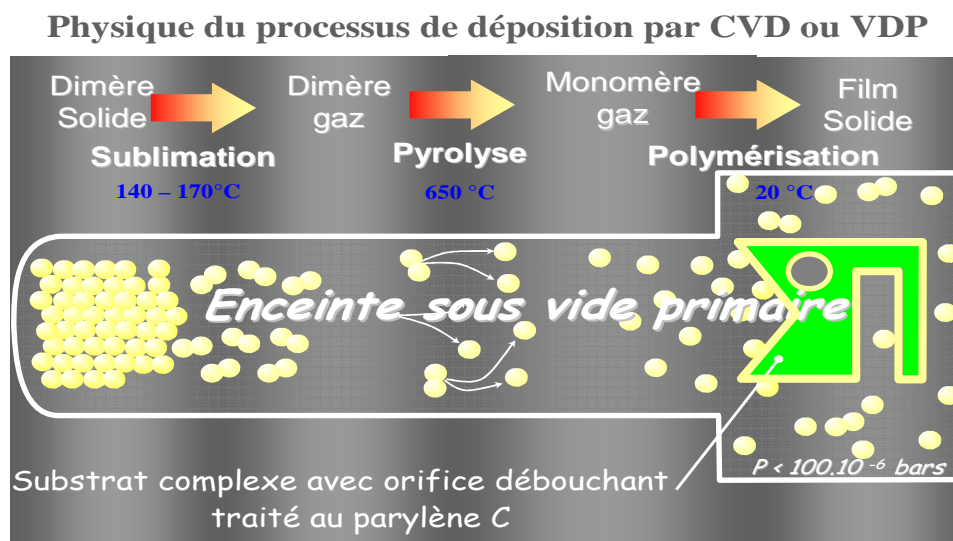


Figure II.12. Résumé des étapes d'un dépôt de parylène par CVD (Source: Comelec)

On peut noter encore qu'un très faible pourcentage de dimère non pyrolysé et de monomère résorbé sera capté par un piège froid installé sur le côté de la chambre de polymérisation. Pour une température du piège froid inférieure à -78°C , il n'y'a que 20% du matériau qui se dépose sur les substrats ^[Kramer84].

Le processus d'élaboration du parylène par CVD est contrôlé cinétiquement ^[Fortin04]. La pression de la chambre de polymérisation et la température du substrat sont les deux principaux paramètres qui contrôlent cette cinétique (notamment la vitesse du dépôt) ^[Fortin04].

- Effet de la pression sur le dépôt de parylène.

L'effet de la pression P sur la vitesse du dépôt du parylène à plusieurs températures est donné dans les références suivantes ^{[Yang98] [Rogojevic99] [Charlson92]}. Ces études ont montré que la vitesse du dépôt est proportionnelle à la pression. Cariou et al ^[Cariou65] montrent que la vitesse du dépôt du parylène N est directement proportionnelle au carré de la pression du monomère gazeux ($r = k.P^2$) où r est la vitesse du dépôt et P est la pression du monomère gazeux). On en déduit que la vitesse du dépôt de parylène varie suivant une loi de puissance avec la pression :

$r = a.P^b$ avec a est une constante et b est un paramètre défini par ($1 \leq b \leq 2$) ^{[Jeffrey04] [Cariou65]}.

- Effet de la température du substrat sur le dépôt du parylène

L'effet de la température du substrat sur la vitesse du dépôt du parylène a été largement étudié ^{[Yang98] [Rogojevic99] [Kramer84]}. Toutes ces études ont montré une augmentation de la vitesse du dépôt avec la diminution de la température du substrat en absence d'un gaz inerte (sous vide). Kramer et al ^[Kramer84] ont montré qu'en dessous de -78°C , la vitesse de dépôt du parylène C et du parylène N restait constante et n'augmentait plus. A cette température, la conversion du dimère en monomère est de

98,9% et 99,6% pour le parylène N et le parylène C, respectivement. A la température de l'azote liquide, les deux parylènes se déposent en films poreux. Par exemple le parylène N, à cette température, est un film opaque avec une porosité très élevée de 80% et une densité très faible ($0,195 \text{ g/cm}^3$), soit 5 fois moins que celle d'un dépôt non poreux ($1,12 \text{ g/cm}^3$) déposé à l'ambiante [Erjavec99]. Cependant, la vitesse du dépôt du parylène N à la température de l'azote liquide est de $8,3 \text{ } \mu\text{m/min}$ ($0,16 \text{ mg/min}$), tandis que la vitesse du dépôt à l'ambiante est $0,02 \text{ } \mu\text{m/min}$ ($0,0022 \text{ mg/min}$). Par conséquent, la vitesse du dépôt augmente quand la température du substrat diminue.

Les mécanismes physico-chimiques responsables de la formation d'un film de parylène C sont illustrés dans le modèle présenté sur la Figure II.13.

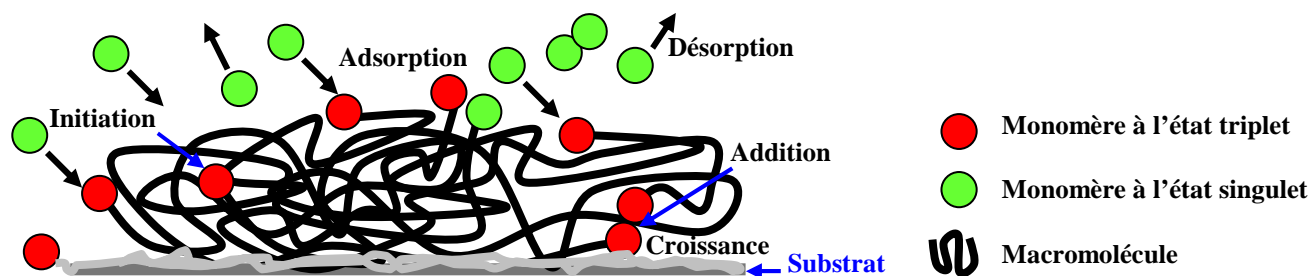


Figure II.13. Mécanismes physico-chimiques du processus de parylène C par CVD

- Préparation des substrats : nettoyage et promoteur d'adhérence substrat – parylène C.

La Figure II.13 montre l'importance de disposer de substrats 'non pollués' car les premières couches, déposées sur ce substrat, vont conditionner la conformation des chaînes comme on le verra lors de l'analyse des résultats (partie IV). Nous avons donc pris un soin particulier à la préparation des substrats devant accueillir les couches de parylène. Dans un premier temps, on plonge les substrats dans une solution d'acétone et on place le tout dans un bain à ultrasons pendant environ 5 minutes. Ensuite, on rince chaque substrat individuellement dans une solution d'éthanol afin d'éliminer toutes traces d'acétone puis on passe un flux d'azote gazeux sur chaque substrat pour le sécher. Pour finir, on met l'ensemble des substrats dans un nettoyeur plasma oxygène radiofréquence (13,5 MHz - 300W) sous un mélange de gaz (80% d'oxygène et 20% d'argon) pendant une durée de 200 secondes. Ceci aura pour effet d'éliminer toutes traces d'hydrocarbures et modifiera faiblement l'état de surface par la création de sites d'accrochage permettant ainsi d'améliorer l'adhérence du parylène sur le substrat lors du procédé de dépôt CVD.

L'inconvénient des parylènes est leur faible pouvoir d'adhérence sur des substrats. Afin de favoriser cette adhérence sur les substrats, une fois ces derniers nettoyés, est d'utiliser un promoteur d'adhérence qui servira de couche d'accrochage entre la partie organique qui correspond au parylène C et la partie inorganique constituée par le substrat.

Dans le cas du parylène C, on utilise un prétraitement silane en phase liquide comme promoteur d'adhérence [Figure II.14]. Le silane utilisé est de formule générale $(\text{RO})_3 \text{ Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{X}$. Généralement, **RO** est un *groupe hydrolysable* alkoxy: methoxy (O-CH_3), ou éthoxy $-\text{O-C}_2\text{H}_5$ qui réagit bien avec la surface des substrats métalliques et non métalliques, tandis que **X** qui représente un *groupe organofonctionnel* amine, époxy, acide carboxylique, vinyl, ... interagira bien avec le matériau organique (parylène C en l'occurrence) qu'il va recevoir. Le silane est le meilleur promoteur d'adhérence pour déposer un film de parylène C sur différents types de substrats.

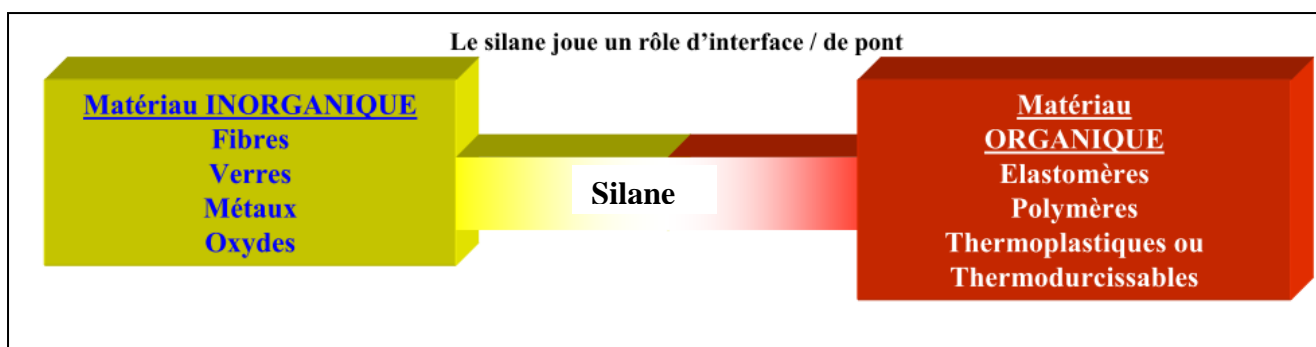


Figure II.14. Intérêt du silane comme couche d'accrochage. Il a été utilisé dans notre étude pour faire adhérer le parylène C sur les différents substrats

Dans cette étude on a considérablement utilisé l'inox 316L (*Stainless Steel*) comme substrat. Le principal avantage de la matière inox 316L est son faible coût en comparaison avec d'autres matériaux d'implants métalliques tels que les alliages de titane ou de cobalt [Monika11]. De plus, ce substrat est utilisé en raison de sa résistance mécanique [Kajzer08] et de sa bonne résistance à la corrosion en présence d'une couche biocompatible de silane A174 [Stark96]. L'inox 316L est un alliage constitué de : [Monika11] Fe – base, C – 0,03 %, Cr – 16,82 %, Ni – 10,02 %, Mn – 1,26 %, Mo – 2,07 %, Si – 0,46 %, N – 0,04 %, et P – 0,02 %. Le plus faible taux de carbone qui existe dans la catégorie des inox se retrouve dans l'inox 316L. Ce matériau est très utilisé puisqu'il permet ainsi de réduire le risque de corrosion intercrystalline [Kajzer08] [Herting06]. La composition chimique de l'inox 316 L utilisé dans notre étude est illustrée sur la Figure II.15 obtenue par une microanalyse des rayons X.

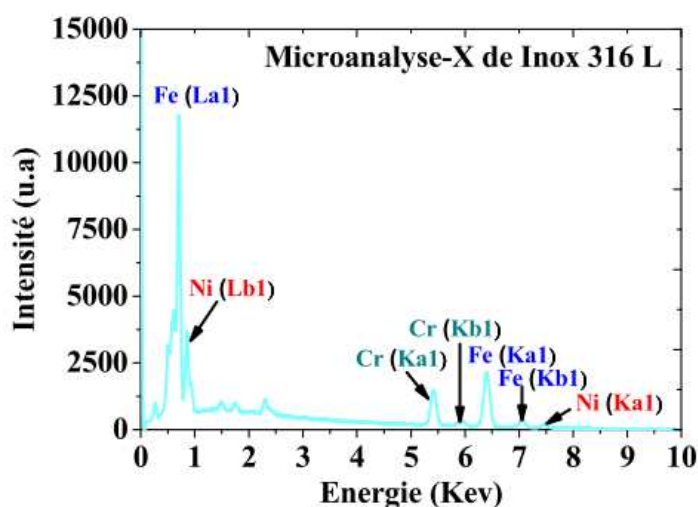


Figure II.15. Composition chimique de l'inox 316 L déterminé par microanalyse-X. On voit bien sur cette figure que le Fer est l'élément principal qui constitue l'inox 316L comme le montre Monika et al [Monika11] dans leur étude.

Une image d'une coupe transversale réalisée par un microscope optique à source laser [Monika11] sur une configuration Inox 316 L/Silane/Parylène est donnée sur la Figure II.16. Cette configuration est utilisée pour des mesures diélectriques et électriques afin de déposer une autre couche métallique sur la face supérieure du parylène et constituer un condensateur plan de type métal-isolant-métal.

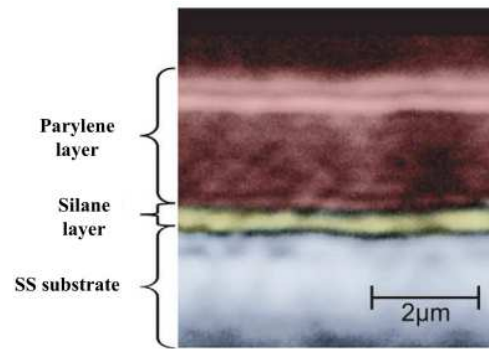


Figure II.16. Image de section transversale d'un revêtement parylène sur Inox 316 L avec une couche de silane comme agent d'accrochage. L'épaisseur des deux couches de revêtement (silane + parylène) est de 2 µm [Monika11].

II. 3.1.3 Récapitulatif des paramètres de dépôt du parylène C

Un exemple de dépôt du parylène C en fonction des conditions de process est présenté sur la Figure II.17. Ce dépôt a été réalisé chez Comelec, qui nous a fourni de nombreuses couches de parylène pour notre étude.

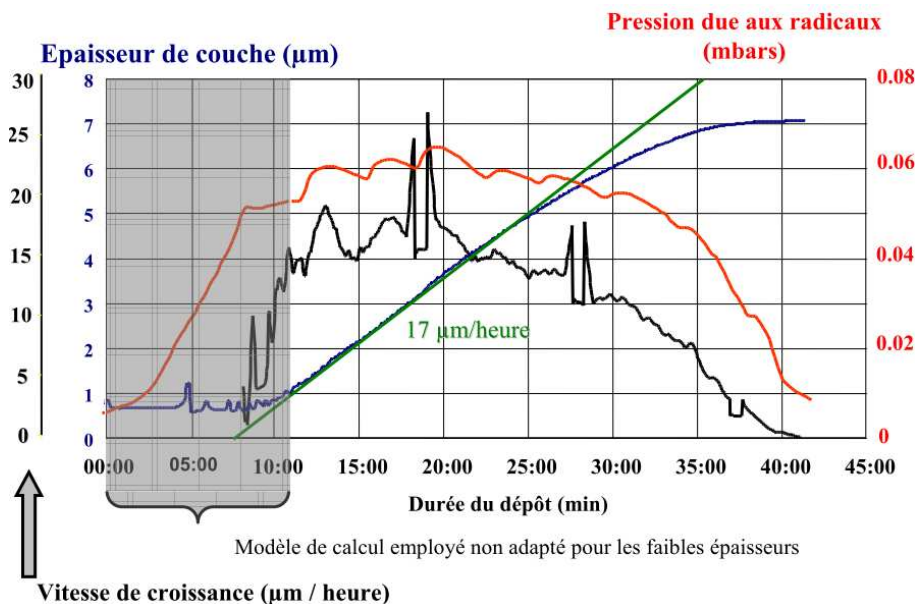


Figure II.17. Paramètres d'un dépôt de parylène C déposé par CVD à l'ambiante (Source: Comelec)

II.3.1.4 Conformabilité du dépôt du parylène C

Une couche de parylène C déposé par CVD a une conformabilité et une homogénéité meilleure que d'autres matériaux [Figure II.18]. Cette caractéristique du parylène C en a fait un matériau de choix comme couche de revêtement pour de nombreuses applications et notamment comme couche protectrice à l'humidité et la corrosion.

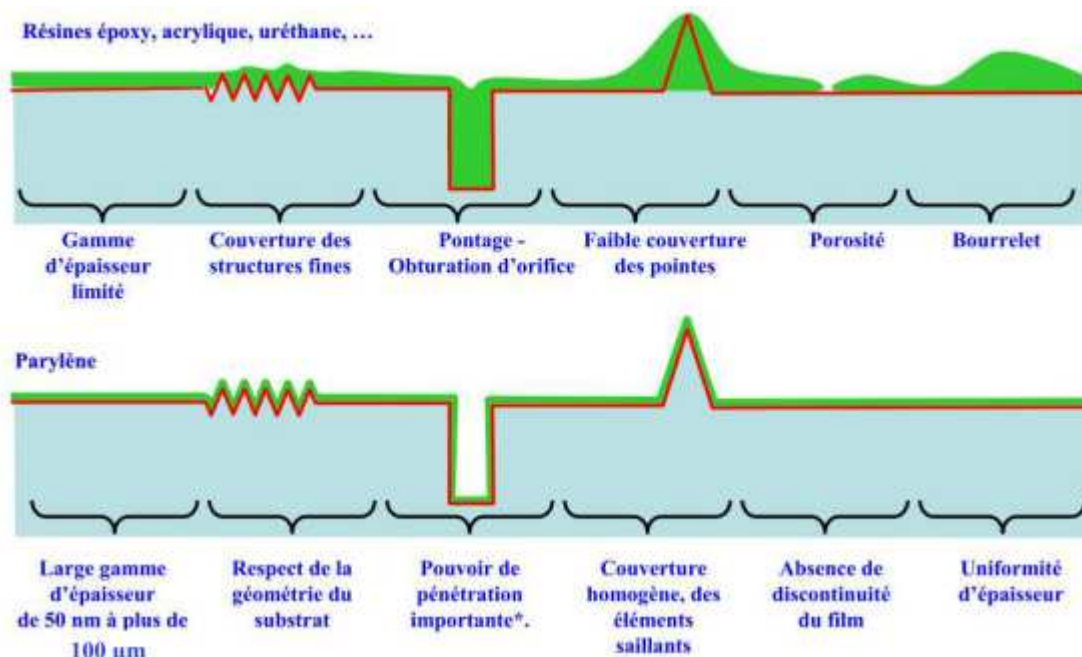


Figure II.18. Quelques avantages liés à la conformabilité du parylène C

II.3.2. Évaporation par effet Joule et méthode de Préparation des structures à base de parylène pour la caractérisation électrique

L'évaporation par effet Joule est une technique de dépôt de couches minces qui consiste à évaporer le matériau solide à déposer en le portant à une température élevée sous l'effet d'une différence de potentiel (ddp) appliquée aux bornes de deux électrodes attachées directement à un creuset en tungstène. Nous avons utilisé cette technique pour déposer des couches métalliques sur la surface de nos films de parylène en vue de réaliser des contacts électriques. Dès qu'on dépasse la température de liquéfaction, la pression de vapeur saturante du métal à évaporer est sensiblement supérieure à la pression au sein de la chambre de dépôt. Alors, les atomes du métal se vaporisent et s'échappent et se propagent dans toute la chambre de dépôt et notamment sur l'échantillon dont on a masqué au préalable les parties qui ne doivent pas être revêtues de métal. La mise en œuvre de ce procédé comporte trois phases : Au début, on met sous vide poussé l'enceinte de dépôt (10^{-5} - 10^{-6} mbar) après avoir placé un petit morceau de fil métallique dans un creuset. Ensuite, l'évaporation du métal s'effectue en chauffant à haute température ce creuset. Pour finir, la condensation de la vapeur d'atomes métalliques se dépose sur l'échantillon en regard du creuset et à une certaine distance de celui-ci et maintenu par un porte-échantillon non thermalisé. La [Figure II.19](#) schématise le groupe d'évaporation par effet Joule utilisé à l'Institut Néel.

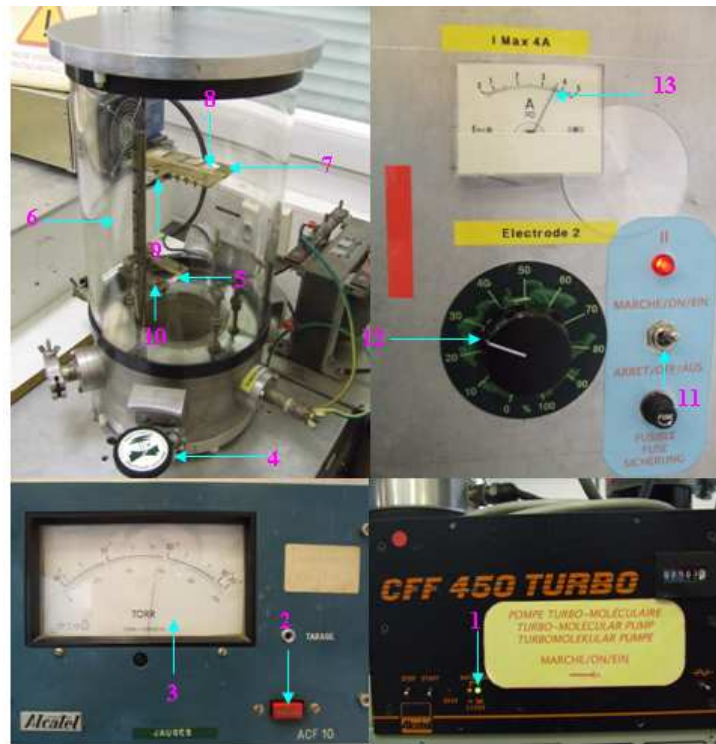


Figure II.19. Dispositif d'évaporation par effet Joule utilisé pour la réalisation des contacts électriques

Légendes :

- | | |
|---|----------------------------------|
| [1] Pompe turbo-moléculaire | [8] Substrat |
| [2] Start/arrêt de la jauge de pression | [9] Porte substrats |
| [3] Lecture de la pression de l'enceinte. | [10] Source effet joule |
| [4] Vanne d'évacuation | [11] Start/arrêt de la ddp |
| [5] Nacelle ou creuset en tungstène | [12] Molette de tension continue |
| [6] Chambre en plexiglas | [13] Lecture de courant |
| [7] Masque métallique | |

Cette technique a été utilisée pour déposer différents métaux : principalement de l'or mais aussi de l'argent, du cuivre et de l'aluminium à la surface de nos films de parylène pour réaliser l'électrode supérieure nous servant de contact pour nos mesures électriques (le substrat jouant le rôle d'électrode inférieure). La surface des électrodes supérieures est de 19.625 mm^2 . La configuration ainsi obtenue et schématisée sur la Figure II.20, ramène donc les échantillons à une configuration métal/isolant/métal (MIM) qui nous servira à mener nos caractérisations électriques et diélectriques.

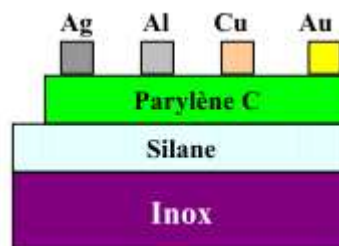


Figure II.20. Structure MIM pour la réalisation des mesures (di)électriques

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les procédés d'élaboration et les principales caractéristiques du parylène C que nous pouvons résumer comme suit :

- Le parylène C se dépose par CVD à température ambiante.
- Le dimère du parylène C se convertit à 100% en monomère à partir d'une température de pyrolyse de l'ordre de $565 \pm 10^\circ\text{C}$.
- L'épaisseur du film du parylène varie linéairement avec la masse du dimère.
- Pour augmenter le rendement du dépôt et diminuer les pertes en masse du parylène, il faut utiliser un gaz inerte au lieu de travailler sous vide.
- Pour obtenir un dépôt plus rapide, il suffit de sublimer le dimère à une température de 140°C ou plus, tandis que pour gagner de la masse (ou de l'épaisseur), il faut déposer le parylène C à une température de sublimation inférieure à 140°C .
- La vitesse de dépôt du parylène varie suivant une loi en puissance avec la pression : $r = a.P^b$ avec a est une constante et b est un paramètre défini par $(1 \leq b \leq 2)$.
- La vitesse du dépôt augmente avec la diminution de la température du substrat.

CHAPITRE III

Chapitre III :

Mécanismes physiques étudiés : théories et techniques expérimentales

III. 1. Introduction

Pour mener à bien ce travail, nous avons utilisé de nombreuses techniques expérimentales que nous décrivons dans ce chapitre. Une fois élaborés, les films de parylène ont été caractérisés au niveau de leur morphologie par différentes techniques microscopiques : microscopie optique à lumière polarisée, microscopie à force atomique (AFM), microscopie à effet de champ (FESEM). L'analyse physico-chimique de ces films a été menée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX). L'analyse quantitative de la cristallinité a été effectuée par diffraction de rayons-X aux grands angles (DRX). Des analyses thermiques de type calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et thermogravimétriques (ATG) ont complété ces caractérisations.

La caractérisation diélectrique par spectroscopie diélectrique et la caractérisation électrique par la mesure courant-tension en régime statique de nos films de parylène ont alors pu être effectuées. L'analyse qui en a découlée a pu ainsi se faire en lien avec les propriétés structurales et physico-chimiques de ces matériaux.

Ce chapitre présente ces différentes techniques. Nous insistons un peu plus sur l'aspect diélectrique et son formalisme théorique car la spectroscopie diélectrique a constitué l'outil d'analyse principal de ce travail de thèse dans la compréhension de la dynamique des chaînes et des mécanismes de conduction électrique dans ces polymères. Cependant, certains concepts de ces processus de relaxation ont volontairement été approfondis dans le chapitre des résultats (chapitre IV) pour des raisons de clarté de nos propos et éviter certaines redondances qui alourdiraient le manuscrit.

Une mesure précise de l'épaisseur des matériaux élaborés est cruciale car c'est elle qui intervient directement dans la valeur de la constante diélectrique du matériau. Nous commençons donc par décrire la technique utilisée pour faire cette mesure d'épaisseur.

III.2. Mesure de l'épaisseur par réflectométrie (100 nm à 45µm)

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Étant donné que les propriétés physiques et tout particulièrement les propriétés diélectriques et électriques sont dépendantes de l'épaisseur des couches, il est important de connaître ce paramètre avec la plus grande précision possible. La notion d'épaisseur peut être considérée sous deux aspects différents et l'on privilégiera l'un ou l'autre selon les applications, soit l'épaisseur optique soit la mesure physique réelle.

Dans notre étude nous avons choisi la technique de réflectométrie de surface pour mesurer l'épaisseur des couches élaborées. Pour cela nous avons utilisé un réflectomètre de marque Filmetrics.

Le **F10-PA** de **Filmetrics** a été conçu spécifiquement pour le parylène sur surfaces plates et comporte d'énormes avantages en termes de rapidité, simplicité et rentabilité, par comparaison aux techniques d'ellipsométrie et de profilométrie.

Cet appareil permet de mesurer l'épaisseur des couches en réfléchissant la lumière et en analysant cette réflexion sur une plage de longueurs d'ondes. Cette technique est appelée la réflectance spectrale. Le principe et le montage de ce dispositif sont illustrés sur les **Figure III.1** et **Figure III.2**. Un exemple de mesure de l'épaisseur d'une couche de parylène est présenté sur la **Figure III.3**.

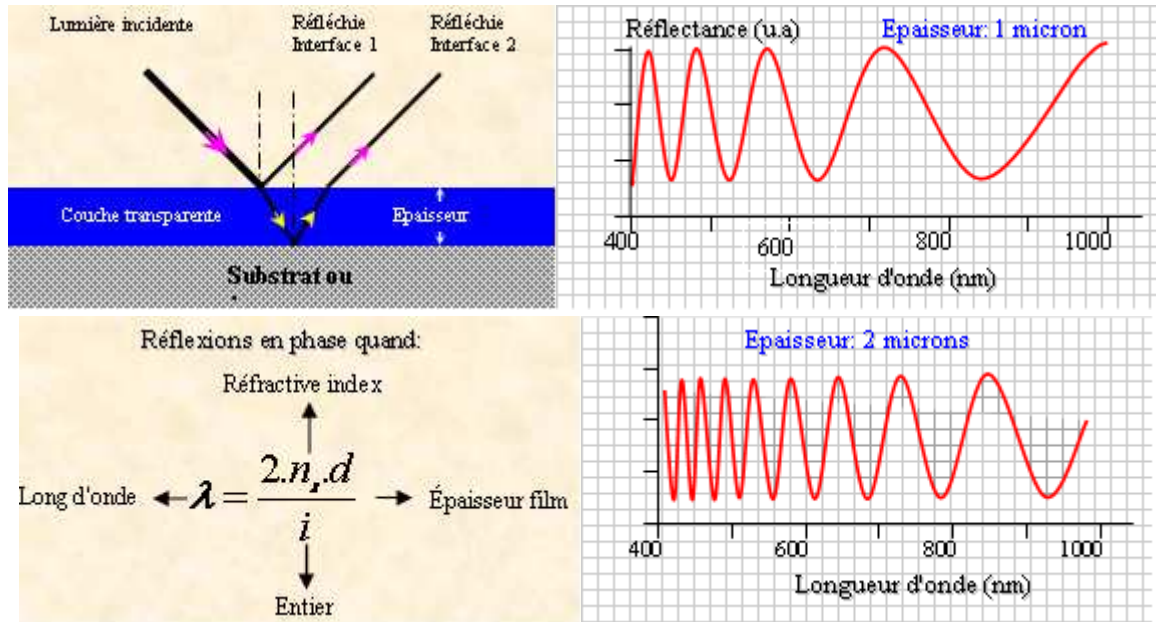


Figure III.1. Principe de mesure de l'épaisseur du parylène par réflectométrie.

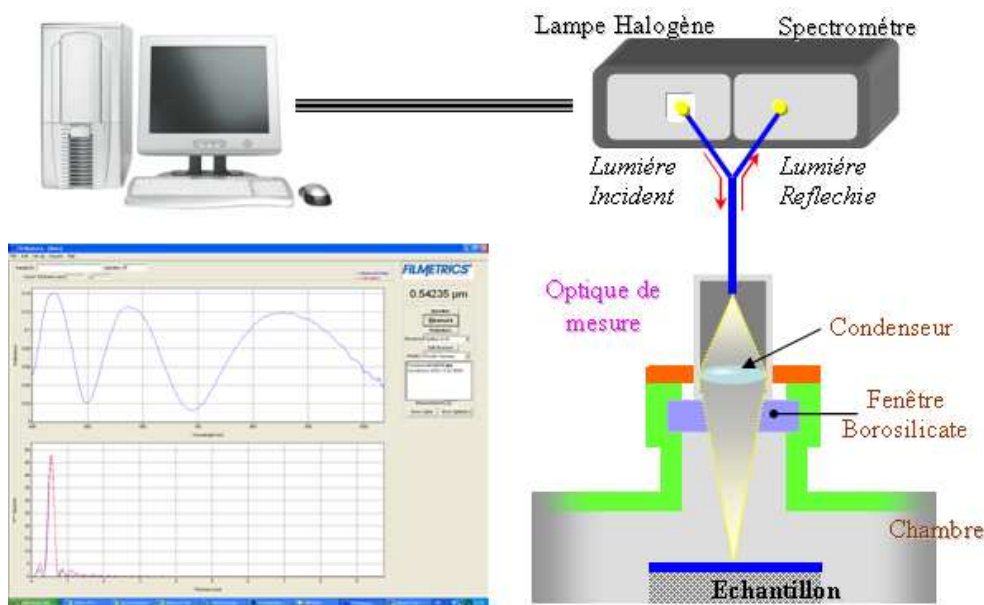


Figure III.2. Réflectomètre de type **Filmetrics F10-PA**

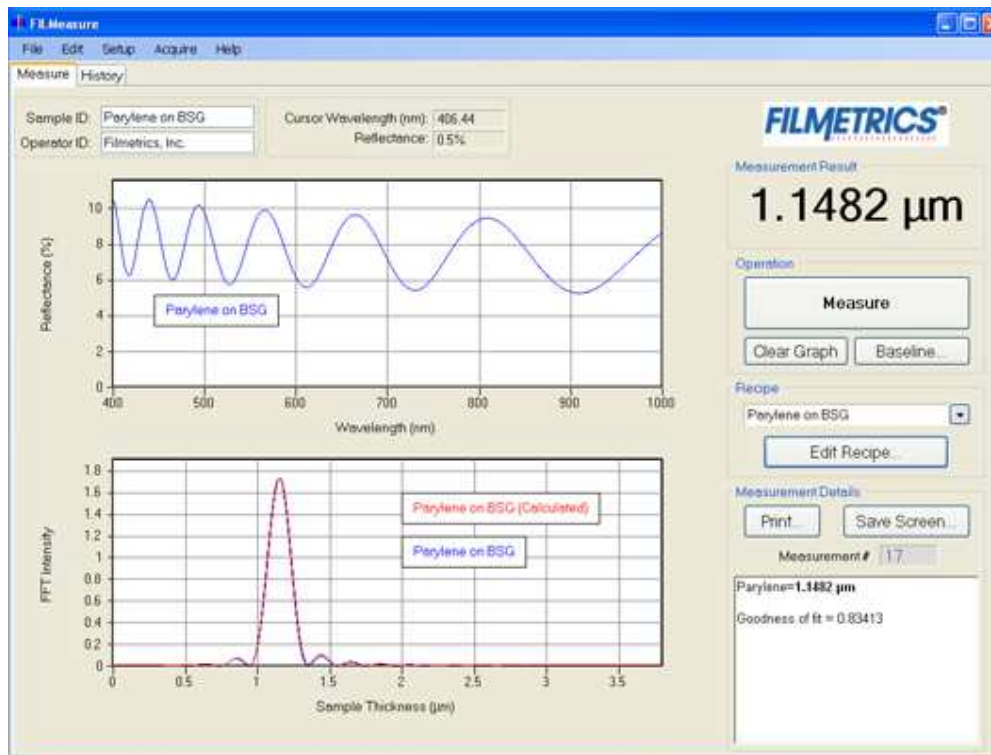


Figure III.3. Exemple de mesure d'épaisseur de parylène C par réflectométrie

III.3. Identification de la morphologie par microscopie

III.3.1. Microscopie optique (MO)

Le microscope polarisant, ou microscope polariseur - analyseur est un microscope optique muni de deux filtres polarisants, appelés polariseur et analyseur. Il est utilisé en pétrographie pour l'observation et l'identification des minéraux dans les roches et dans les polymères pour identifier la forme et la taille des sphérolites. Le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée qui rentre en interaction avec la matière qui constitue le polymère. L'échantillon à observer devrait avoir une surface plane.

III.3.1.1. Principe et mode de fonctionnement

La lumière ordinaire (naturelle ou artificielle) est une onde électromagnétique qui vibre dans toutes les directions dans un plan perpendiculaire au trajet de propagation. Lorsque cette lumière traverse un filtre particulier (filtre polarisant) elle ne vibre que dans une seule direction. Cette lumière est appelée lumière polarisée. Dans la plupart des matériaux, suivant la direction de polarisation, la lumière n'aura pas la même vitesse. Lorsqu'un rayon lumineux pénètre dans un cristal, il se dédouble en deux rayons de polarisation différente qui se propagent avec une vitesse différente : c'est la biréfringence. On peut aussi décrire ce phénomène comme une rotation de la polarisation. Le filtre analyseur sélectionne à nouveau les rayons lumineux selon leur polarisation, ainsi, selon la quantité dont a tourné la polarisation (donc selon la nature des cristaux), ceux-ci apparaissent plus ou moins lumineux, voire de couleurs différentes. Certains cristaux sont quasiment isotropes et ne provoquent pas de biréfringence (notamment les cristaux cubiques), et peuvent être facilement distingués des cristaux anisotropes. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la phase cristalline diffuse la lumière que l'on voyait sur la surface de l'échantillon avec une apparence en forme de croix de Malte qui brille, tandis que la phase

amorphe absorbe tout et se manifeste par une zone noire. La [Figure III.4](#) montre une photo de surface d'un film de parylène C analysé par MOP.

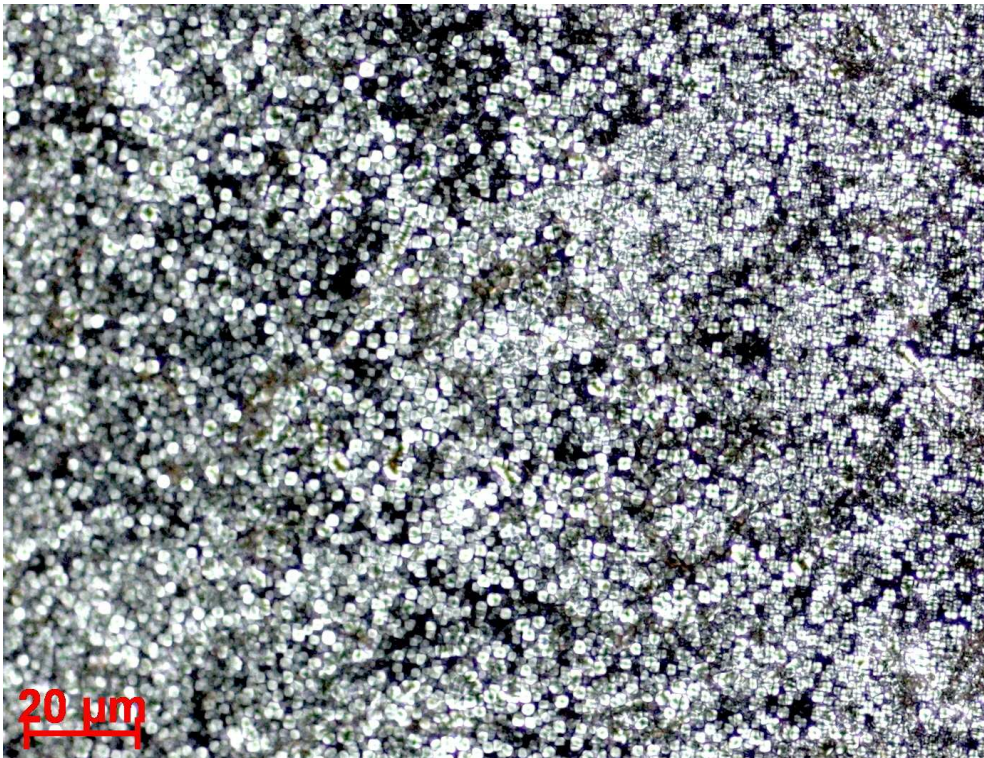


Figure III.4. Morphologie d'un film de PPX C observé en lumière polarisée avec un grossissement $g = 20X$.

III.3.1.2. Dispositif expérimental

Le modèle de microscope optique utilisé pour étudier la morphologie des cristaux du parylène est un Zeiss Axioplan. Il est équipé d'une caméra Numérique AxioCam MRc. Ce dispositif, représenté sur la [Figure III.5](#), a été mis à notre disposition par le CRETA (CNRS-Grenoble).

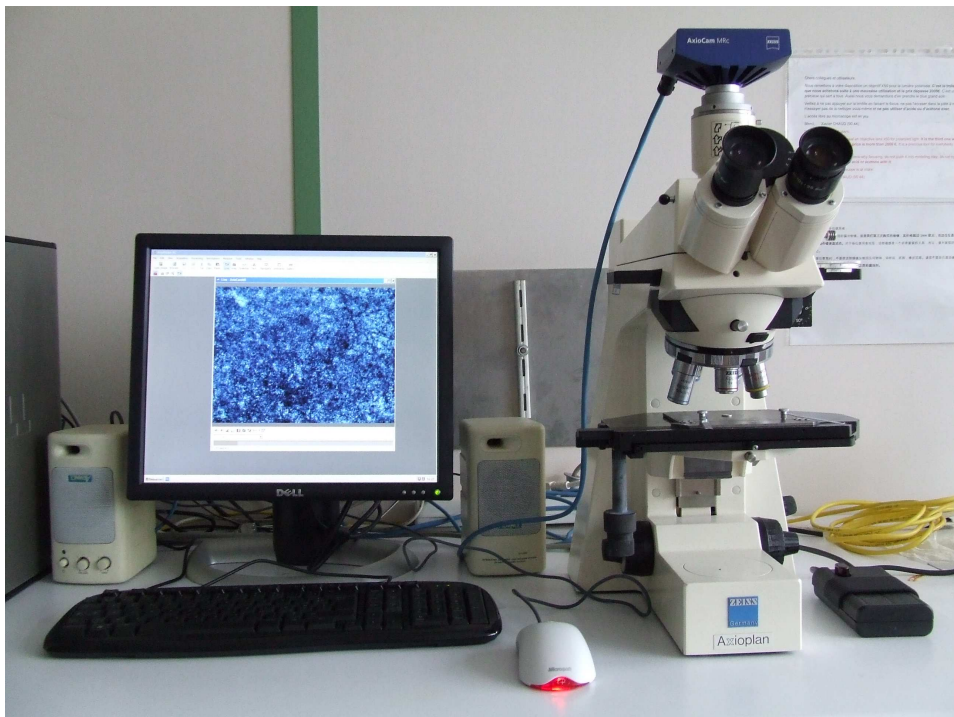


Figure III.5. Microscope optique Zeiss Axioplan

III.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie à balayage de sonde qui permet de cartographier les interactions entre une pointe fine et une surface ou des objets supportés. Beaucoup de paramètres (forme et nature de pointe, portée des forces d'interaction, etc...) influencent la résolution. Bien que l'on puisse voir des défauts atomiques ponctuels, la technique est très largement utilisée à résolution moindre. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du bras de levier, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x, y, z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en (x, y) peut aller de quelques nanomètres à $140\mu\text{m}$. La sensibilité en z étant de la fraction du nanomètre, le déplacement suivant cet axe peut aller jusqu'à $4\mu\text{m}$.

Nous avons utilisé l'AFM Nanoscope Veeco en mode '*tapping*'. Ce mode (TMAFM) a été développé par Digital Instruments. En surface de l'échantillon, le cantilever oscille autour de sa fréquence de résonance à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z , pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. Le mode '*tapping*' est approprié à l'analyse des polymères et à des échantillons biologiques entre autres. Il fonctionne également en milieu liquide. La [Figure III.6](#) montre le principe de fonctionnement simplifié d'un AFM. Les caractérisations AFM sont faites au Nanofab (*Institut Néel*).

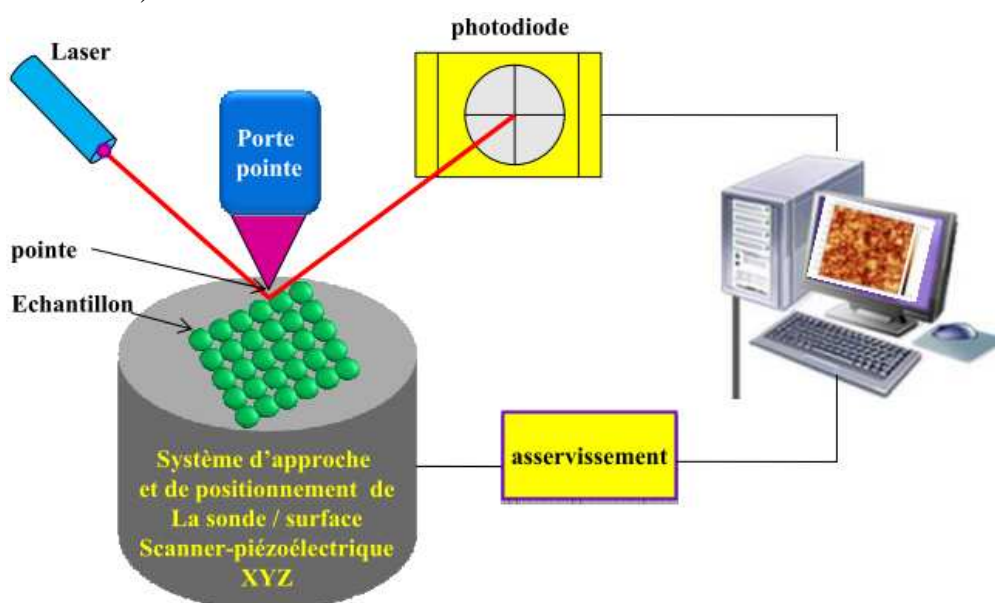


Figure III.6. Schéma de principe de l'AFM

III.3.3. Microscopie électronique par effet de champ (FESEM) [Carl Zeiss SMT]: Topographie (électrons secondaires)



Figure III.7. FESEM Zeiss ultra plus (Carl Zeiss SMT-Nano Technology System Division)

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de surface de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Cet électron éjecté est appelé électron secondaire. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur de l'échantillon inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40Å pour un faisceau de 30Å de diamètre. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

III.3.4. Caractérisation physico-chimique du parylène C

III.3.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Pour déterminer la composition chimique de nos matériaux, des spectres infrarouges (IR) ont été réalisés.

✓ Principe

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse physicochimique, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. L'objectif de la spectroscopie infra-rouge est d'obtenir des informations sur la composition chimique d'un matériau à partir de son interaction avec un rayonnement électromagnétique donné. L'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon

affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes. La dégénérescence de ces niveaux se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption. Chacune d'entre elles, associée à un mode de vibration donné d'une molécule, apparaît dans un domaine particulier de nombres d'onde. L'empreinte des polymères s'étend généralement de 400 à 4000 cm^{-1} . Cette bande d'absorption IR correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

✓ Dispositif expérimental (spectromètre IRTF Nicolet 380)

L'appareil utilisé pour cette analyse est un spectromètre Nicolet 380 FT-IR, équipé d'un montage de type Michelson pour l'analyse en mode de réflexion [Figure III.8]. Le même spectromètre pourrait être utilisé pour l'analyse en mode de transmission sur des films transparents au rayonnement infrarouge. L'analyse par spectroscopie IR a abouti à la détermination des groupements chimiques qui existent dans nos films



Figure III.8. Spectromètre IRTF Nicolet 380

Le logiciel OMNIC, couplé à ce spectromètre, nous a permis d'avoir une analyse chimique qualitative de nos couches déposées par CVD.

Une correction atmosphérique automatique est effectuée avant la mesure pour enlever le spectre de vapeur d'eau (H_2O) et du dioxyde de carbone (CO_2). Le temps caractéristique estimé pour chaque acquisition est de l'ordre de 43s. La [Figure III.9] présente un exemple de spectre IRTF que nous avons obtenu sur un film de parylène

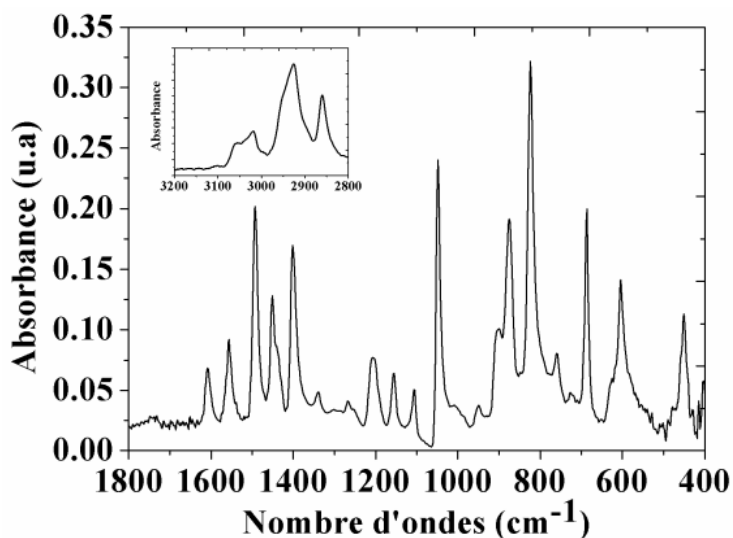


Figure III.9. Spectre IRTF d'un film de parylène C (8.5 μm)

III.3.4.2. Analyse par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX)

L'analyse EDX est une technique utilisée pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon. Cette technique est utilisée en conjonction avec un microscope électronique à balayage (SEM) ou à effet de champ (FESEM), équipé d'un détecteur de dispersion en énergie des rayons X. Le principe est le suivant :

Un faisceau incident provenant d'une sonde électronique fine est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon réémet un faisceau d'électrons dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie ; ces électrons sont appelés 'électrons rétrodiffusés'. Ces électrons récupérés par un détecteur ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon.

III.3.5. Analyses thermiques.

En raison de leurs longues chaînes moléculaires les polymères sont des matériaux au comportement complexe. Leurs propriétés sont directement dépendantes de leurs conditions de mise en œuvre, c'est-à-dire de leur histoire thermomécanique. D'autres événements peuvent également influencer les propriétés du matériau au cours de son utilisation, tout spécialement s'il est soumis à de hautes températures (pour certains polymères, la température ambiante peut déjà être considérée comme une haute température). Il existe trois événements thermiques principaux que l'on peut observer dans les matériaux polymères: la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion. Ces événements ne sont pas toujours observables tous les trois dans le même polymère, selon qu'il soit amorphe ou semicristallin. A des températures suffisamment élevées, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée. Cependant pour diagnostiquer l'état thermique du matériau dans une large gamme de températures, y compris celle de sa dégradation, on a fait appel à plusieurs techniques d'analyses thermiques.

III.3.5.1. Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*) est une technique permettant d'étudier le comportement thermique des polymères. Nous l'avons utilisé pour déterminer les transitions thermiques du matériau. L'échantillon est placé dans une capsule en aluminium, puis dans une cellule de mesure en platine [Figure III.10]. La température est contrôlée dans chacune des deux cellules par deux thermocouples. Lors des changements d'état de l'échantillon, le corps de chauffe de la cellule devra délivrer un flux de chaleur différent pour maintenir la température à la valeur de consigne. La différence entre les flux de chaleur dans les deux cellules est, en principe, entièrement liée aux caractéristiques thermiques de l'échantillon. Le flux thermique mesuré est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée.

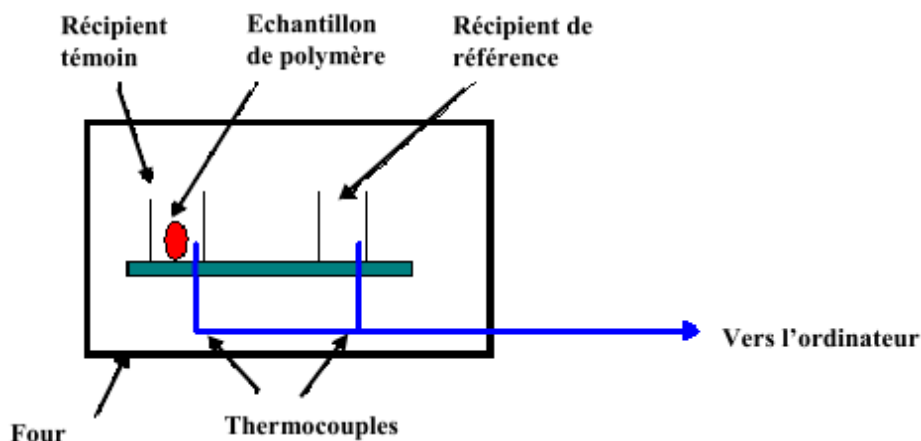


Figure III.10. Principe de la DSC

La Figure III.11 montre un exemple d'une analyse par DSC d'un film de parylène C [Noh04].

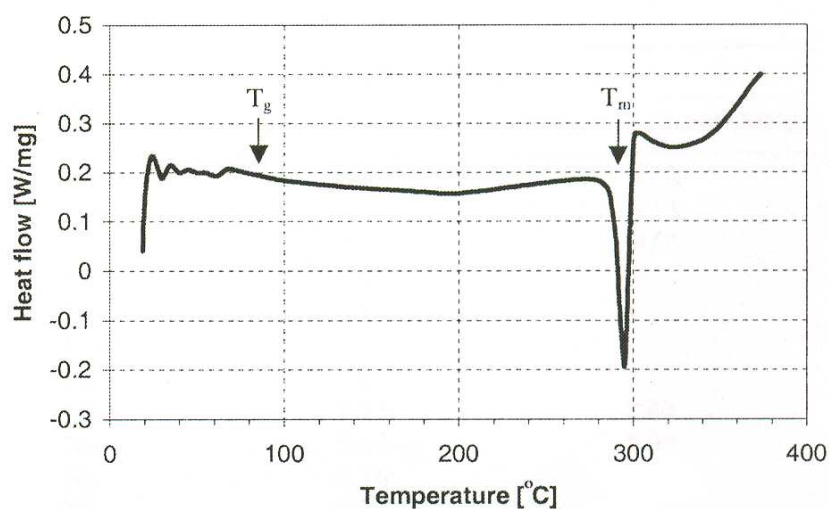


Figure III.11. DSC d'un film de parylène C [Noh04]

- Conditions d'analyses DSC.

Les analyses thermiques ont été effectuées avec un appareil de marque "TA Instruments DSC 2920". Nous avons utilisés deux logiciels pour l'acquisition et le traitement des spectres. Lors des mesures un flux d'argon à un débit de 50 mL/min circule comme un gaz de balayage dans le four. Un calibrage en température suivant une vitesse de chauffage de 5°C/min est réalisé avec 5 étalons (toluène, mercure, gallium, indium, et étain) couvrant ainsi une large gamme de travail en température avant toute mesure.

III.3.5.2. Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Les mesures d'analyse par thermogravimétrie (ATG) consistent à mesurer la perte en poids du matériau au fur et à mesure qu'on le chauffe. Cette perte en poids est révélatrice de processus de décomposition du matériau.

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées sur un appareil de marque 'TA Instruments 2950 HR v 5.3'. De l'air ou de l'azote, à des débits de 45 mL/min, sont utilisés comme gaz de balayage au niveau du four en quartz. La balance, d'une précision du µg est balayée par un courant d'azote à un débit de 5 mL/min. L'appareil est calibré en température à l'ambiante. Une prise d'essai est introduite

dans une nacelle en platine, et les mesures ATG sont réalisées sous air ou sous azote suivant le cycle thermique: chauffage de l'ambiante à 1000 °C suivant une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

La Figure III.12 montre l'exemple d'un traitement thermique par ATG/DSC sur un film de parylène C.

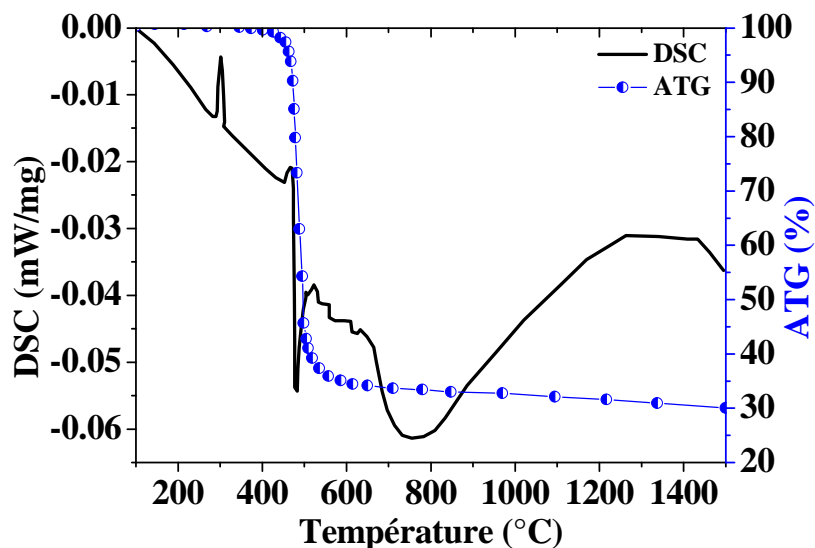


Figure III.12. Courbe ATG d'un film de parylène C [Miserendino04]

III.3.6. Analyse de la structure par diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé '*diffusion Rayleigh*'. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angström Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914), et a été longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$, Avec d = distance inter-réticulaire hkl , c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques ; θ = angle d'incidence des Rayons X ; n = ordre de réflexion (nombre entier) ; λ = longueur d'onde des rayons X.

Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches, polymère semicristallin et monocristaux). Dans notre étude, le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de Cobalt (longueur d'onde $K_{\alpha 1} = 1.7889 \text{ \AA}$). L'analyse est effectuée entre 2θ de 8° et 2θ de 32° par incréments de $0,04^\circ$ avec un temps de comptage de 4 secondes pour chaque étape. Ces caractérisations sont faites à l'*Institut Néel* par un spectromètre Siemens D5000.

III.4. Mesures par spectroscopie diélectrique

Depuis le début du XX^{ème} siècle, des efforts considérables ont été effectués pour mettre au point des techniques de caractérisation de toutes sortes de mobilité au sein des matériaux polymères allant d'une échelle de l'unité structurale jusqu'à la taille d'une sphérolite. En effet les variations des propriétés électriques des polymères sont la réponse, à l'échelle macroscopique, des mouvements intervenant à l'échelle moléculaire, impliquant tout ou une partie de la molécule.

Dans l'étude d'un matériau polymère isolant, une analyse des propriétés diélectriques, et plus particulièrement l'étude de la mobilité moléculaire induite par les phénomènes de relaxation, peut s'avérer être un outil intéressant pour apprécier l'état du matériau et quantifier son évolution sous l'influence de plusieurs contraintes physiques.

Pour caractériser les phénomènes de relaxation diélectriques une technique électrique d'investigation s'est imposée: la spectroscopie diélectrique que l'on retrouve également sous d'autres appellations comme la spectroscopie d'impédance, la spectroscopie d'impédance électrique, la spectroscopie de relaxation électrique qui sont des choix d'appellation souvent en lien avec la communauté scientifique utilisant ces outils. Dans le monde des polymères, l'appellation 'spectroscopie diélectrique' est celle utilisée.

Plus généralement, en physique, on désigne par spectroscopie diélectrique l'ensemble des techniques de mesures des propriétés diélectriques d'un milieu en fonction de la fréquence. La spectroscopie diélectrique est un outil idéal pour l'analyse de la dynamique moléculaire à courte et à longue distance et le transport de charges dans les polymères. En effet dans sa forme moderne la technique couvre une large gamme fréquentielle, entre 10^{-6} et 10^{12} Hz [Runt 97]. Pour couvrir cette gamme étendue de fréquences, plusieurs types d'équipements doivent être combinés. La Figure III.13 illustre ces différentes techniques [Runt 97]

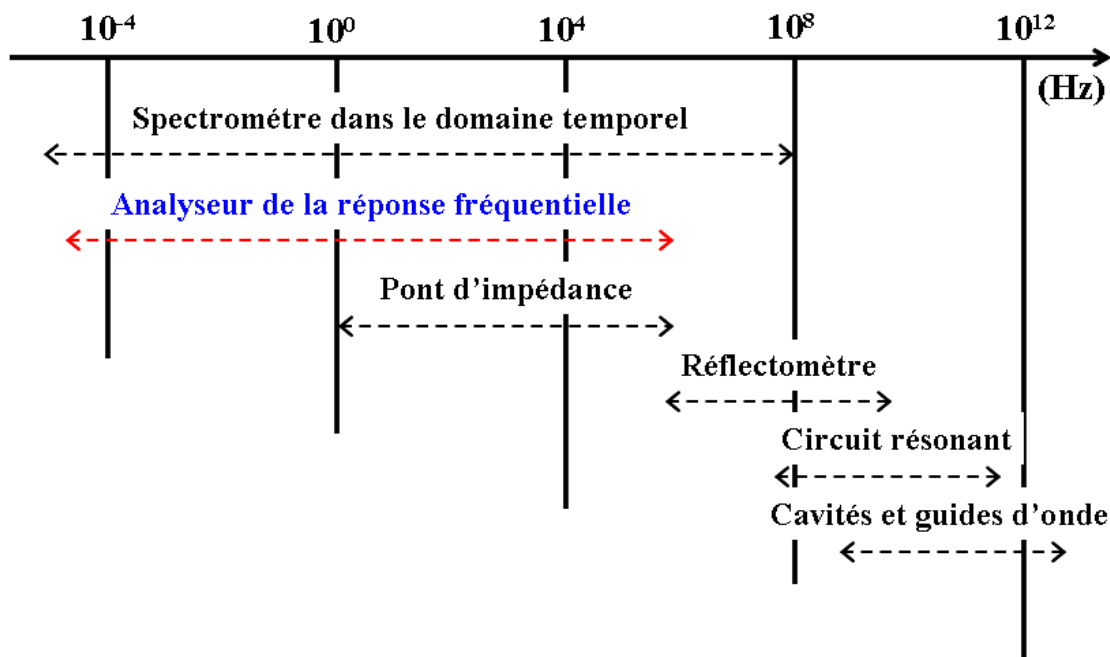


Figure III.13. Techniques de mesures diélectriques suivant le spectre de fréquence analysé [Runt97]

Nous allons nous intéresser par la suite uniquement à la mesure basée sur l'analyse de la réponse fréquentielle, qui est celle que nous avons utilisée.

III.4.1. Principe de la spectroscopie diélectrique

Le principe de la spectroscopie diélectrique repose sur l'application d'une tension sinusoïdale sur un échantillon situé entre deux électrodes métalliques et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau [Williams98] [Figure III.14].

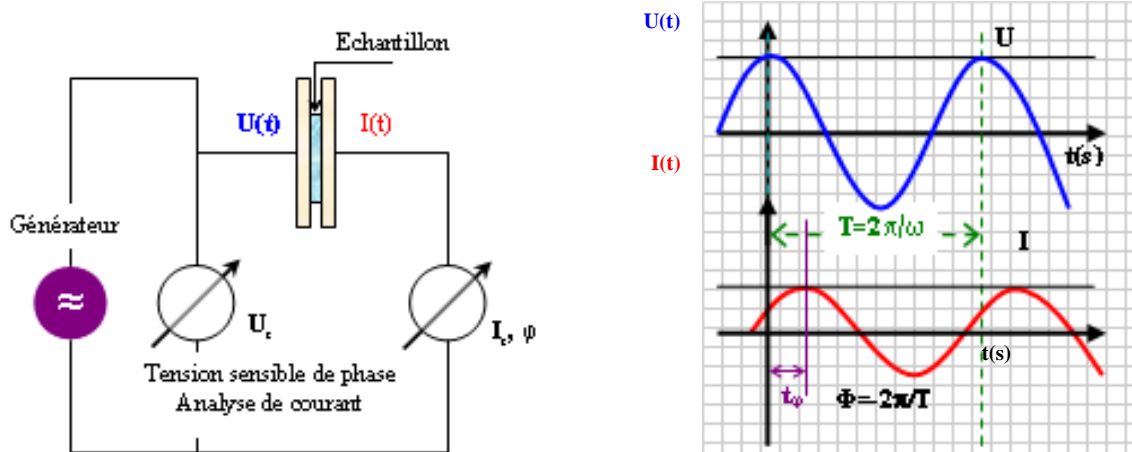


Figure III.14. Principe de la mesure en spectroscopie diélectrique

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

On a alors l'expression suivante:

$$Z_s^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} [\cos(\varphi(\omega)) + i \sin(\varphi(\omega))] \quad (\text{III.1})$$

L'échantillon peut également être considéré comme une admittance complexe parallèle Y^* ou capacité complexe C_p^* [Williams94] par la relation suivante :

$$Z_p^* = \frac{1}{Y_p^*(\omega)} = -\frac{i}{\omega C_p^*(\omega)} = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{III.2})$$

$\varepsilon^*(\omega)$ et $\tan\delta$ sont déterminées par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = -\frac{i}{\omega Z_s^*(\omega) C_0} = -\frac{iY_p^*(\omega)}{\omega C_0} = \frac{C_p^*}{C_0} \quad (\text{III.3})$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (\text{III.4})$$

avec $C_0 = A\varepsilon_0/d$ où A et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

III.4.2. Circuit électrique équivalent

Le comportement diélectrique d'un isolant peut se représenter à partir d'un schéma électrique équivalent plus ou moins complexe constitué de composants passifs R, L et C. Par exemple le schéma le plus simple est constitué d'une capacité et d'une résistance en parallèle [Figure III.15]

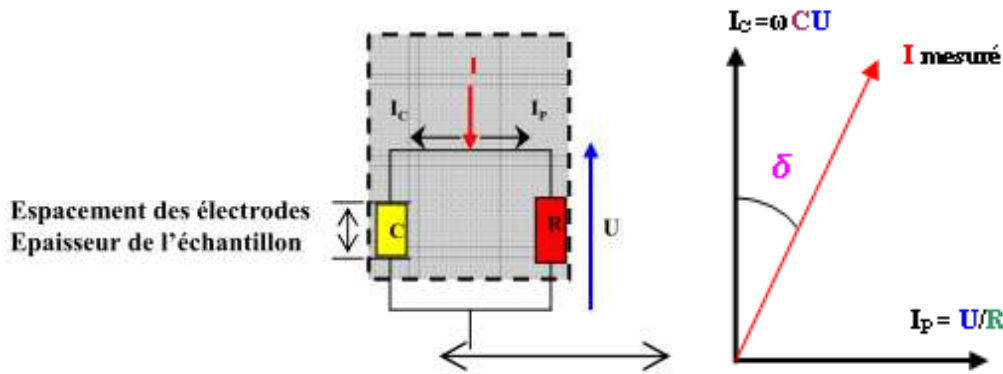


Figure III.15. Schéma électrique équivalent du comportement diélectrique d'un isolant

L'expression de l'admittance complexe $Y^*(\omega)$ représentant ce schéma équivalent s'écrit alors :

$$Y^* = -\frac{i}{\omega C_p^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + i\omega C_p(\omega) = \frac{1}{R_s(\omega) + \frac{1}{i\omega C_s(\omega)}} \quad (\text{III.5})$$

avec

C_s et R_s : capacité et résistance en série,

C_p et R_p : capacité et résistance en parallèle.

III.4.3. Dispositifs de mesure de spectroscopie diélectrique

Le G2Elab dispose de deux dispositifs de mesure en spectroscopie diélectrique : un dispositif basse tension de la société Novocontrol [<http://www.novocontrol.de/>] et un dispositif haute tension (IDA 200 – HVU) de la société General Electric. [www.ge-energy.com]

III.4.3.1. Spectroscopie diélectrique basse tension – Novocontrol BDS 20

Le dispositif utilisé dans la spectroscopie diélectrique basse tension est un impédancemètre Novocontrol BDS 20 dont sa description est résumée dans la [Figure III.16](#). La gamme de fréquences disponible s'étale de 3μHz à 10MHz avec une plage de tension appliquée 100mV – 3V. La limite de mesure en $\tan\delta$ est très faible : $\pm 3 \times 10^{-5}$ pour les mesures dans la gamme 10Hz – 100kHz et sa capacité est comprise entre 50pF – 2nF. Des calibrages dits 'circuit ouvert' et 'court circuit' sont effectués avant chaque mesure pour éliminer les impédances parasites provenant des composants électroniques du spectromètre et des câbles de connexion entre la station sous pointe et l'entrée de l'impédancemètre.

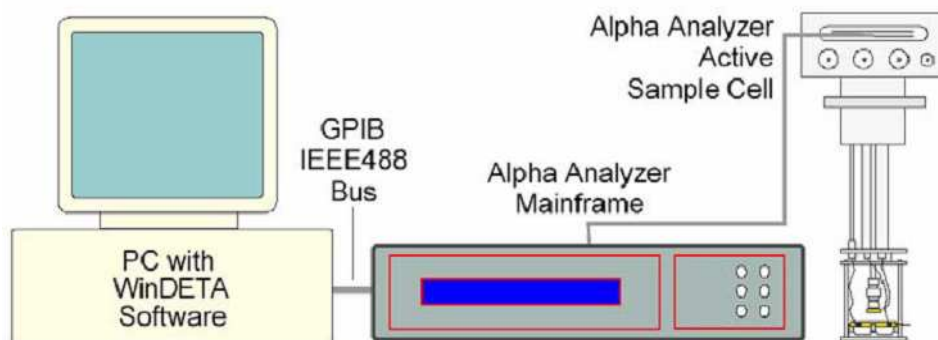
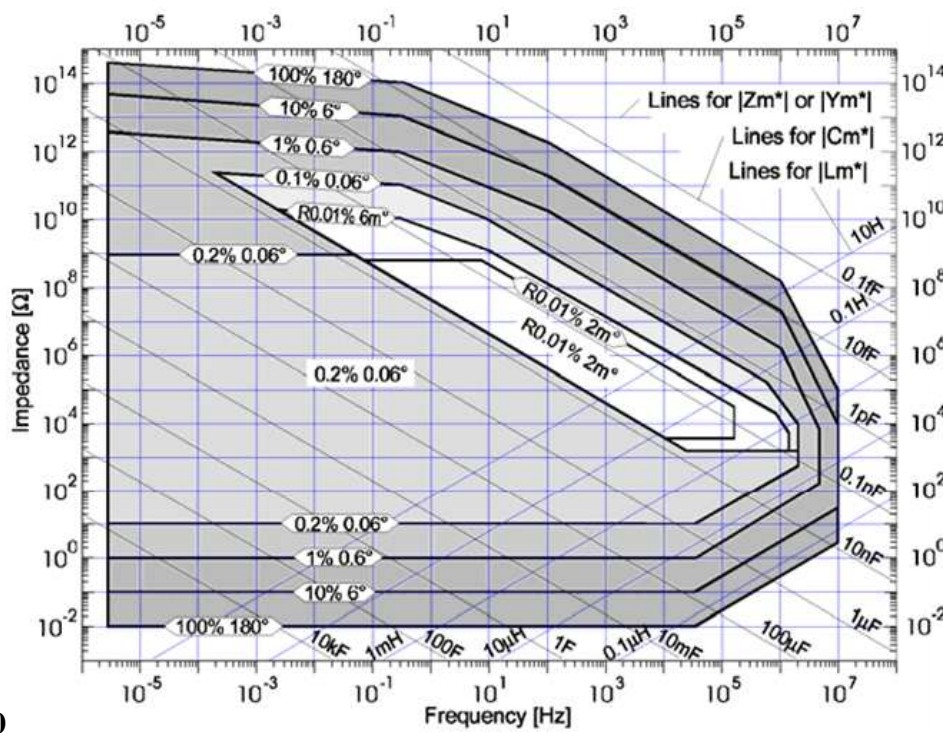


Figure III.16. Description du dispositif Novocontrol BDS



20

Figure III.17. Précision sur la mesure en fonction de la valeur de la capacité

Ce dispositif est largement utilisé pour étudier la dynamique des relaxations dans les matériaux solides, liquides, poudres et couches minces. La plupart des résultats de mesure que nous avons obtenus en spectroscopie diélectrique dans ce travail de thèse ont été réalisés avec cet équipement.

Etant donné que les couches élaborées sont destinées à être employées dans des structures capacitatives de type métal-isolant-métal (MIM), l'étude des propriétés électriques et diélectriques constitue la partie principale du présent travail.

L'équipement expérimental complet utilisé pour cette étude se compose principalement de quatre dispositifs à savoir : une enceinte de mesure à atmosphère contrôlée, un régulateur de température, un électromètre pour les mesures électriques et un spectroscope diélectrique pour les mesures diélectriques. La Figure III.18 présente un aperçu du montage utilisé.

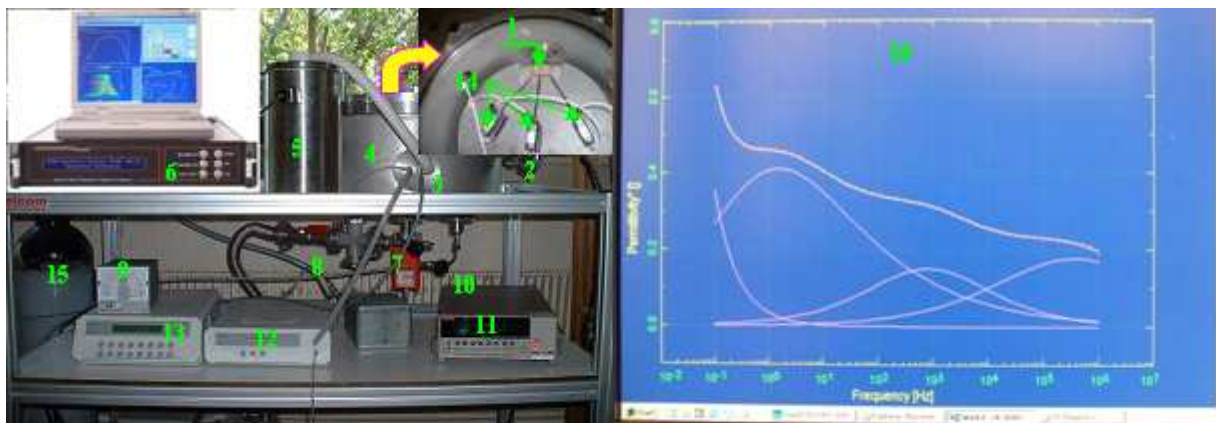


Figure III.18. Dispositif des mesures (di)-électriques au G2Elab

Légendes:

[1] échantillon	[9] Jauge de pression
[2] Câbles de connexion aux micromanipulateurs	[10] Vanne d'azote gazeux
[3] Entrée d'azote liquide	[11] Keithley 6517 A
[4] Enceinte	[12] Régulateur d'azote (Linkam TMS94)
[5] Azote liquide	[13] Régulateur de température (Linkam TMS94)
[6] Spectromètre d'impédance	[14] Micromanipulateurs
[7] Vanne d'évacuation d'air	[15] Azote gazeux
[8] Vanne du vide	[16] Exemple de mesure par spectroscopie

Au cours des mesures réalisées à l'aide de ce montage [Figure III.18], nous avons utilisé des structures MPM (métal/polymère/métal). On place l'échantillon «[1]» sur un support, à température réglable, à l'intérieur de l'enceinte et on fixe deux microcontrôleurs à pointe« [14] », un pour l'application de la tension et l'autre pour la mesure du courant. L'enceinte « [4] » étant fermée hermétiquement, on effectue un pompage primaire ($10^{-1}\sim 10^{-2}$ mbar) « [8] ». De l'azote gazeux « [10] » est ensuite introduit dans l'enceinte afin d'éviter des phénomènes d'oxydation (mesures hautes températures) et de givrage (mesures en froid) du matériau ou des électrodes. La température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un régulateur de température programmable Linkam TMS94 « [13] ». Un programme a été développé au sein du laboratoire pour piloter entièrement les dispositifs de mesure électrique et de régulation en température. Au cours de cette étude, nous avons effectué des mesures électriques en régime continu (dc) et des mesures diélectriques en régime alternatif (ac).

N.B. : Des tests préliminaires électriques et diélectriques ont été menés dans une configuration '3 pointes'. La troisième pointe, connectée à la masse était posée sur une électrode de garde entourant l'électrode supérieure. Nous avons ainsi comparé nos mesures avec et sans électrode de garde. Les résultats étaient absolument similaires. Dans le cas contraire, une conduction surfacique significative aurait été présente et aurait ainsi faussé nos interprétations. Ce point ayant été vérifié, nous avons donc, pour des raisons de simplicité, travaillé en configuration '2 pointes'.

III.4.3.2. Spectroscopie diélectrique à haute tension – Programma IDA 200

Le dispositif IDA 200 [Figure III.19 (a)] de la société Programma, filiale de General Electric, est à la base un appareil semi-portatif conçu pour les mesures de diagnostic d'isolation électrique sur site. La gamme de fréquences est 0,1mHz – 1kHz. La tension appliquée est de 10V – 200V crête et la plage de mesure en capacité est de 10pF à 100µF.

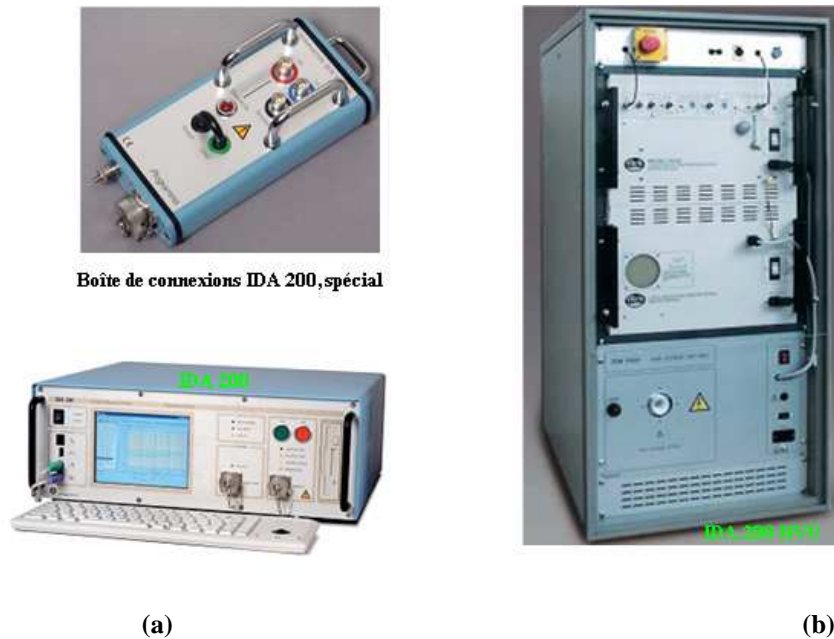


Figure III.19. Dispositif programma IDA 200 : a) IDA 200 ; b) IDA 200 HVU (High Voltage Unit)

Une extension en tension est possible avec ce type d'équipement [Figure III.19 b]. Dans ce cas, on utilise l'unité haute tension HVU (*High Voltage Unit*) en association avec le système IDA 200, pour augmenter la tension de sortie jusqu'à 30 kV (tension effective 21 kV_{RMS}). Cependant, la gamme de fréquences dans ce cas est limitée de 0,1mHz à 100Hz.

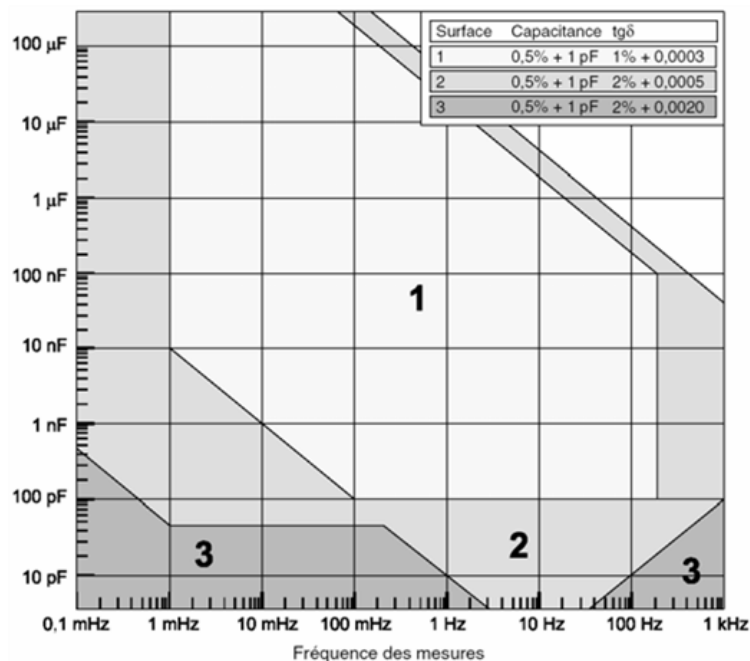


Figure III.20. Incertitude des mesures en fonction de la capacité de l'échantillon et de la fréquence des mesures. IDA 200

La limite de mesure en $\tan \delta$ est inférieure à 10^{-4} mais, comme pour le Novocontrol, l'inexactitude des mesures dépend de la capacité et de la fréquence de mesure [Figure III.20]. En regardant cette figure [Figure III.20], on peut estimer que l'inexactitude de ce dispositif est plus grande que le Novocontrol aux hautes fréquences (2% par rapport à 0,1% dans la gamme de fréquences $> 10\text{Hz}$). Cependant, avec une tension appliquée nettement plus grande, les mesures aux basses fréquences de l'IDA 200 sont plus fiables et moins perturbées (2% par rapport à 10% aux fréquences $< 0,01\text{Hz}$).

III.4.4. Mesure électriques (courant de fuite et courant thermostimulé)

Les mesures des courants de fuite, générés par le diélectrique, ainsi que l'application de la tension continue aux bornes de la structure MIM, ont été réalisés à l'aide d'un électromètre Keithley 6517A (N°11 de la [Figure III.18](#)). Cet équipement est bien adapté pour la mesure des faibles courants car sa sensibilité est de l'ordre de 50 fA. Plusieurs protocoles de mesure ont été adoptés à partir de cet équipement. Nous avons tracé les caractéristiques courant-tension ($I - V$) sur des plages étendues de température dans le but de déterminer les phénomènes de transport pouvant exister avant et après la transition vitreuse du matériau. Ensuite, afin d'analyser le comportement du matériau en régime transitoire, une partie de ce travail a été dédiée à l'étude de la dépendance temporelle du courant de fuite.

Nous avons également réalisé des mesures de courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS). Cette technique est couramment utilisée dans l'étude des mécanismes de transport et de relaxation diélectrique dans les polymères. Elle s'effectue dans le domaine temporel et consiste (à partir de protocoles expérimentaux à identifier, qui sont à la fois propres à chaque matériau et au type de mécanisme physique que l'on souhaite mettre en évidence) à soumettre le matériau à la fois à des rampes de tension continue et de température permettant de conditionner le matériau dans des états tels qu'une contrainte thermique consécutive à ces rampes permettra de mesurer un courant lié à la relaxation de ces mécanismes. Ces protocoles seront décrits en lien avec le phénomène à mettre en évidence dans la partie 'résultats' (chapitre IV) de ce manuscrit.

III.5. Mécanismes de relaxations et de conduction électrique dans les polymères semi-cristallins (théories).

III.5.1. Introduction

Les objectifs de ce chapitre sont de rassembler les informations relatives aux phénomènes physiques qui seront nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux que nous développerons dans le chapitre IV. Ces phénomènes physiques sont relatifs aux *mécanismes de relaxation diélectrique* et à *la conduction électrique* dans les polymères sans distinction entre les différentes familles d'isolants sauf lorsque cela s'avère nécessaire.

⊖ Concernant les mécanismes de relaxation, nous développons les explications relatives aux phénomènes qui apparaissent dans les fréquences inférieures à quelques MHz qui correspondent à la limite supérieure de travail pour notre étude. Après avoir rappelé des généralités sur la polarisation diélectrique (§III.5.2.1) et les différents mécanismes de relaxation dipolaire en relation avec leurs modèles empiriques dans les matériaux (§III.5.2.2), nous décrivons les relaxations principales α , β , et γ observées dans les polymères (§III.5.2.3).

III.5.2. Mécanismes de relaxation

La relaxation diélectrique est une réponse électrique globale du matériau à l'orientation des dipôles présents dans ce matériau et soumis à un champ alternatif. Suivant la fréquence du signal appliqué, ces dipôles auront ou non le temps de réagir. La fréquence à laquelle ces dipôles vont répondre va dépendre de leur origine. Ainsi, on représente sur la [Figure III.21](#) les variations en

fréquence de la partie réelle (constante diélectrique ϵ') et de la partie imaginaire (facteur de pertes ϵ'') d'un matériau qui présentera les différents types de relaxations (encore appelées polarisations).

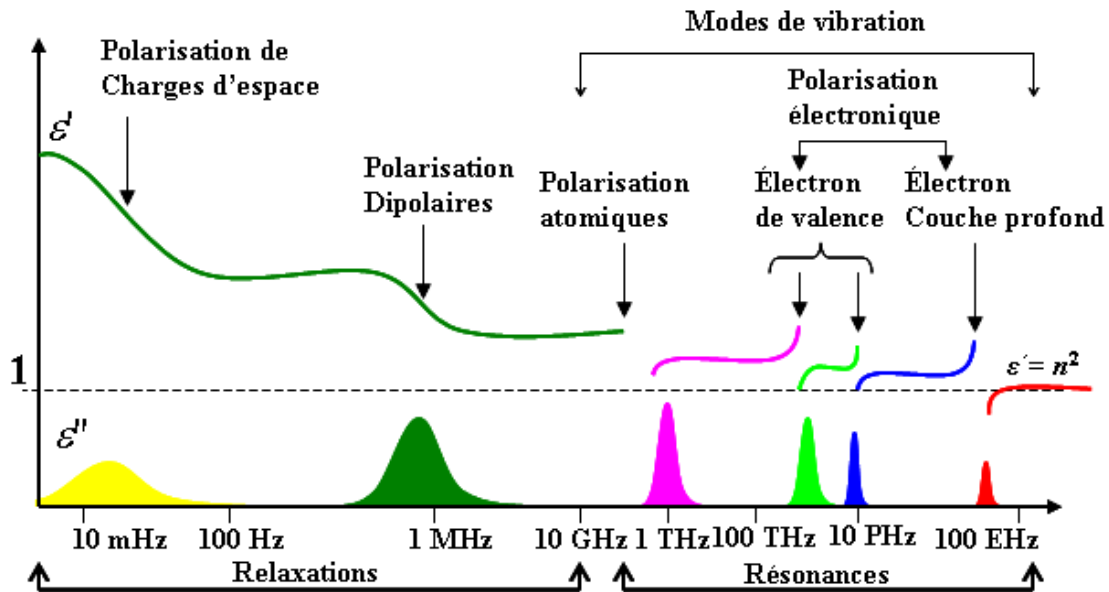


Figure III.21. Variations en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique

On peut noter, qu'avec la diminution de la fréquence, la constante diélectrique augmente à chaque fois qu'un mécanisme de relaxation entre en jeu. L'activation de cette relaxation s'accompagne d'un pic de pertes sur la partie imaginaire de la permittivité.

Pour comprendre simplement la réponse diélectrique représentée sur cette figure, nous allons considérer le mouvement d'un dipôle dans le matériau du fait du champ appliqué. La rotation de ce dipôle va s'accompagner d'une libération d'énergie : la réponse de cette énergie libérée correspond à la Gaussienne mesurée sur le facteur de pertes. En considérant le matériau comme un système hermétique, cette énergie libérée par ce dipôle va rester emmagasinée dans le matériau ; autrement dit la capacité que représente ce matériau va augmenter ; cette augmentation de capacité est la conséquence de l'augmentation de la constante diélectrique ϵ' . On voit bien ainsi la correspondance d'une libération d'énergie due aux dipôles vers une absorption d'énergie dans le matériau. Le matériau réel n'étant pas 'hermétique', l'énergie libérée qui n'aura pas été absorbée sera donc l'énergie perdue ; ceci correspond donc bien au rapport $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$.

Les gammes de fréquence où apparaissent les phénomènes de polarisation sont un ordre de grandeur sur la Figure III.21. En particulier les phénomènes de relaxation sont multiples et étalés parfois sur plusieurs ordres de grandeur en fréquence, comme on le verra dans les résultats obtenus. Par ailleurs, ces mécanismes de relaxation sont fortement dépendants de la température et se décalent vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température.

D'un point de vue terminologique :

Aux fréquences 'basses' (< 1GHz), les termes polarisation et relaxation sont souvent indifféremment utilisés. Aux fréquences élevées, cet amalgame n'est pas fait car les polarisations mises en jeu s'accompagnent de pics de résonance et le terme polarisation est généralement conservé.

Dans le même ordre d'idée, le facteur de dissipation $\tan\delta$ est le terme consacré au rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de la permittivité. Cette appellation est celle utilisée par la communauté

scientifique travaillant dans les matériaux isolants et notamment les polymères. On rencontre d'autres appellations comme 'tangente de pertes' ou encore 'pertes' qui sont préférés pour des domaines d'application en lien avec le domaine de l'électronique ou la microélectronique. Ceci amène parfois à des confusions dans la littérature où le raccourci avec le facteur de pertes ϵ'' est vite fait.

III.5.2.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique

III.5.2.1.1. Polarisation sous champ statique

Si on soumet une charge q à l'action d'un champ électrique E , la force F qui apparaît sur cette charge est :

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (\text{III.6})$$

La force \vec{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 en produisant un moment dipolaire qu'on appelle la polarisation diélectrique \vec{P} :

$$\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E} = (\epsilon' - 1)\epsilon_0\vec{E} = N_0\alpha\vec{E} \quad (\text{III.7})$$

où χ est la susceptibilité du matériau, ϵ_0 est la permittivité du vide qui vaut $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, ϵ' est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau, N_0 est le nombre de dipôles par unité de volume, et α est la polarisabilité de la charge électrique.

Le terme $\epsilon_0\epsilon'E$ dans l'équation (III.7) est appelé déplacement électrique D dans le matériau. L'équation (III.7) devient alors :

$$\vec{D} = \epsilon_0\epsilon'\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \quad (\text{III.8})$$

Cette équation montre que le déplacement électrique naît de la contribution géométrique ($\epsilon_0\vec{E}$) et de la contribution de la polarisation du matériau (\vec{P}).

III.5.2.1.2. Types de polarisation

Dans les isolants, la polarisation diélectrique est observée dans les éléments contenant des charges électriques comme les électrons, les atomes, les molécules, les macromolécules et les charges aux interfaces et par les défauts dans le matériau hétérogène. Plusieurs types de polarisation peuvent être identifiés suivant la polarisabilité α de chaque élément :

- ✓ *Polarisation électronique* : Le champ électrique provoque un léger déplacement du nuage électronique vis-à-vis du noyau des atomes. Le temps d'établissement de cette polarisation est très court ($\sim 10^{-15}$ s) et s'accompagne d'une émission de lumière.
- ✓ *Polarisation atomique* : Elle correspond au déplacement d'atomes ou de groupes d'atome dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe. Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre ($\sim 10^{-12} - 10^{-14}$ s).
- ✓ *Polarisation d'orientation (ou dipolaire)* : Cette polarisation décrit l'orientation des éléments possédants 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, varie dans une large gamme de temps ($10^{-9} - 10^{-3}$ s) selon le type de dipôles.

- ✓ *Polarisation interfaciale (ou charges d'espace)* : elle apparaît dans les matériaux hétérogènes avec des temps de relaxation plus longs que la polarisation d'orientation [Fröhlich58] [Jonscher83]. Elle provient de l'accumulation des charges aux interfaces entre les différentes phases constituant le matériau. En effet, ces dernières ont des permittivités et des conductivités différentes.

Quand on applique un champ électrique au matériau, ces polarisations vont apparaître successivement selon le temps d'établissement. Les polarisations électroniques et atomiques ne sont pratiquement pas affectées par la température tandis que la polarisation d'orientation et la polarisation interfaciale dépendent de la température mais également de paramètres comme l'humidité (en particulier pour les composites) [Pham04].

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés diélectriques des parylènes dans la gamme de fréquence $10^{-4} - 10^6$ Hz. Par conséquent, les polarisations 'électronique' et 'atomique' sont des phénomènes instantanés qui ont déjà eu lieu et dont l'influence n'apparaîtra pas dans la gamme de fréquence utilisée pour notre étude. Par contre, les polarisations 'd'orientation' et 'interfaciale' peuvent jouer un rôle très important pour l'analyse du comportement électrique préalable de notre matériau. Dans les parties suivantes, nous allons donc analyser plus en détail ces polarisations.

III.5.2.1.3. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel

Dans le domaine fréquentiel, l'expression (III.8) 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 :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0) E_0 e^{i\omega t_0} dt_0 \quad (\text{III.9})$$

Par substitution $t - t_0 = \nu$, on a $t_0 = t - \nu$ et $dt_0 = d\nu$, donc :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 E_0 \int_0^\infty f(\nu) e^{i\omega(t-\nu)} d\nu = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) e^{-i\omega\nu} \right] E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{III.10})$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) e^{-i\omega\nu} d\nu = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) [\cos(\omega\nu) - i\sin(\omega\nu)] d\nu \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) \cos(\omega\nu) d\nu - i \int_0^\infty f(\nu) \sin(\omega\nu) d\nu \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

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

III.5.2.1.4. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel

Quand le champ électrique est appliqué sur le diélectrique, un courant apparaît dans le matériau. Ce courant représente les pertes au cours de la polarisation. Ce courant se traduit par non seulement la polarisation mais également la conduction à travers les défauts du diélectrique. L'équation de Maxwell définit la densité du courant total qui traverse le diélectrique [Jonscher83] :

$$J(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty \delta(t) + f(t)] E(t) \quad (\text{III.12})$$

On trouve que la densité du courant total $J(t)$ est la somme du courant instantané dû à la composante capacitive, $\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \delta(t)$, du courant dû à la polarisation dipolaire $f(t)$, et du courant dû à la conductivité σ_0 du matériau. Par transformée de Fourier, on obtient la réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel :

$$J(\omega) = \sigma_0 E(\omega) + i\omega D(\omega) \quad (\text{III.13})$$

En tenant compte des équations (III.12) et (III.13), on obtient :

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \left\{ \sigma_0 + i\omega \varepsilon_0 [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \right\} E(\omega) \\ &= \left\{ \sigma_0 + \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \right\} E(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

On peut observer que la partie réelle, qui correspond à la permittivité réelle (terme 3 de l'Eq. III.14), ne contribue pas aux pertes. Ces dernières sont la contribution de la conduction DC et de la permittivité imaginaire.

Dans les semi-conducteurs et les isolants, la conduction est réalisée quand il existe des défauts et des impuretés dans le matériau. Différents mécanismes de conduction sont possibles: Conduction intrinsèque due aux charges présentes dans la bande de conduction, conduction extrinsèque due aux impuretés ionisées et la conduction par saut.

III.5.2.2. Relaxation dipolaire dans les polymères:

Dans cette partie, nous allons analyser en détail la relaxation diélectrique des dipôles dans les polymères dans le domaine fréquentiel. 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 est observée en raison de l'apparition du phénomène de conduction.

III.5.2.3. Modèles de relaxation

- Relaxation de Debye et conduction

La relaxation dipolaire simple, découverte 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 passage $\varphi(t)$ diminue suivant une loi exponentielle avec un temps de relaxation simple τ_D [Debye29] :

$$\varphi(t - t_0) = e^{-\frac{t-t_0}{\tau_D}} \quad (\text{III.15})$$

Et la fonction de réponse diélectrique est exprimée comme suit :

$$f(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_D} e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad (\text{III.16})$$

On pose $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ avec ε_s et ε_∞ est la permittivité statique et la permittivité aux fréquences optique, respectivement. La constante de temps τ_D représente le temps de relaxation de Debye ou

temps de relaxation simple. Après application de la transformée de Fourier de la fonction de réponse présentée sur l'équation (III.16), on obtient la permittivité diélectrique complexe ε , en fonction de la fréquence angulaire ω :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega t} \quad (\text{III.17})$$

$$\text{avec : } \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 t^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega t}{1 + \omega^2 t^2} \quad (\text{III.18})$$

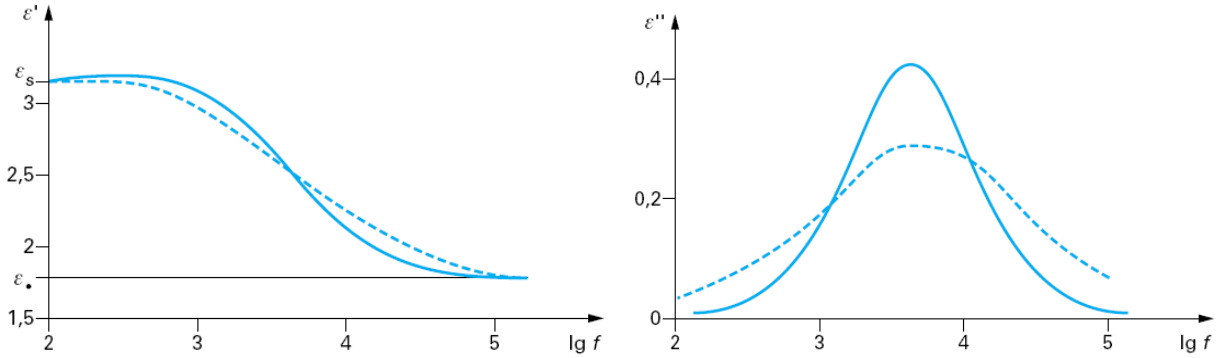


Figure III.22. Exemple de réponse diélectrique en fonction de la fréquence : a) la permittivité relative ε' , b) le facteur de pertes ε'' . Mécanisme de relaxation de Debye (ligne solide) et distribution des temps de relaxation (ligne pointillée).

Cette équation peut être étendue en prenant en compte le terme de conductivité qui intervient sur les pertes dans les basses fréquences:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega t}{1 + \omega^2 t^2} + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{III.19})$$

- 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. La relaxation ε'' mesurée étant plus large et asymétrique par rapport à celle de Debye (puisque'elle contient plusieurs relaxations simples) est déterminée par l'intégration de la fonction de distribution $G(t)$ [Fröhlich58] [Jonscher83]. La permittivité complexe ε^* s'écrit :

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

avec ε_{hf} est la permittivité à haute fréquence.

Il existe plusieurs méthodes proposées pour obtenir la fonction de distribution $G(t)$ [Williams98] [Runt97] mais le problème n'est pas bien résolu. Pour cette raison, les formules empiriques obtenues dans le domaine fréquentiel se basent sur une relaxation de type 'non-Debye' qui ont été développées par Cole, Davidson, Havriliak et Negami [Cole41] [Davidson51] [Havriliak66] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^a)^b} \quad (\text{III.21})$$

a et b sont les paramètres dépendant de la forme de la réponse :

- Si $a = b = 1$, on a la réponse de Debye.
- $a = 1$ et $0 < b < 1$ sont représentatifs de la réponse diélectrique dans les liquides et les solutions de polymère [Davidson51]. Ce modèle a été proposé par Davidson et Cole
- Pour $0 < a < 1$ et $b = 1$, on a la réponse de Cole – Cole pour les solides amorphes et certains polymères [Cole41].
- $0 < a < 1$ et $0 < b < 1$ correspond à la réponse de Havriliak – Negami [Havriliak66] et en général constitue la meilleure description pour représenter le comportement des polymères [Blythe79].

Par ailleurs, aux fréquences les plus basses, la conductivité $\sigma_0 = \sigma_{dc}$, entraîne une forte augmentation des pertes, bien visible dans la partie imaginaire de $\varepsilon^*(\omega)$. On rajoute donc le terme de conductivité à (III.21) ce qui donne :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^a)^b} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} = \varepsilon'(\omega) - i[\varepsilon''(\omega) + \sigma_{dc} / \omega\varepsilon_0] \quad (\text{III.22})$$

Le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de l'expression (III.22) correspond au facteur de dissipation $\tan \delta$. Il s'exprime donc par :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega) + \sigma_{dc} / \omega\varepsilon_0}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{III.23})$$

Cette quantité est utilisée dans la qualification des propriétés diélectriques des isolants.

- Dépendance en température de la relaxation dipolaire

Le temps de relaxation, τ , correspondant aux moments dipolaires est fonction de la température. On observe généralement que τ varie dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température suivant deux types de comportement : un comportement de type **Arrhenius** pour tous les diélectriques [McCrum67] et un comportement de type **Vogel – Fulcher – Tammann – Hesse** (VFTH) pour la relaxation α dans les polymères amorphes [Runt97]. Nous décrivons succinctement ces 2 comportements ci-après.

- Comportement Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [Zouzou02]. Pour la théorie de bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [Debye29] [Fröhlich58]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. Le temps de relaxation est finalement déterminé par :

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

où: E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8,61.10^{-5}$ eVK $^{-1}$) et τ_0 est une constante ou une fonction qui varie lentement avec la température [Hill82] et correspond à un temps caractéristique.

Remarque : La relaxation dite β , due aux mouvements de segments de chaînes courts dans les polymères, suit une loi de type Arrhenius. Nous reviendrons sur cette relaxation diélectrique en détail tout au long du chapitre des résultats et plus particulièrement dans la partie IV.B.

- Comportement de type Vogel – Fulcher – Tammann – **Hesse** (VFTH)

Ce type de comportement a été observé sur un grand nombre de grandeurs physiques essentiellement dans une gamme de températures supérieure à la température de Vogel T_v , à cause du changement de volume libre dans le matériau. Le volume libre V_f est une théorie [Ward71] qui considère V_f comme étant la différence entre le volume spécifique V et le volume V_0 occupé par la molécule compte tenu de son agitation thermique. On a donc :

$$V_f = V - V_0. \text{ La fraction du volume libre } f = V_f/V \text{ est donnée par :}$$

$$f = C_f(T - T_\infty) \text{ pour } T \geq T_{VFTH} \quad \text{et} \quad f = 0 \text{ pour } T \leq T_{VFTH} \quad (\text{III.25})$$

où C_f est le coefficient de dilatation thermique et T_{VFTH} est la température au-dessous de laquelle aucun réarrangement moléculaire ne peut s'effectuer. Le temps de relaxation correspondant est inversement proportionnel à une exponentielle, ce qui donne la relation de VFTH [Runt97]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_v)}\right) \quad (\text{III.26})$$

Ce comportement a été aussi étudié par Adam et Gibbs [Adam65]. Cette théorie est fondée sur la définition de régions de réarrangements coopératifs (*Cooperative Rearranging Region, CRR*) dans lesquelles les entités mobiles peuvent relaxer seulement si toutes ces entités relaxent simultanément. D'autres théories plus ou moins récentes ont contribué à l'extension de la théorie d'Adam et Gibbs par la prise en compte de l'influence de la pression [Casalini01].

Remarque : La relaxation dite α , due aux mouvements micro browniens des longs segments de chaînes dans les polymères, suit une loi de type VFTH. Cette relaxation, liée à la transition vitreuse du système est pour cette raison également appelée '*la transition vitreuse dynamique*' [Runt97]. Nous reviendrons sur cette relaxation diélectrique en détail tout au long du chapitre des résultats et plus particulièrement dans la partie IV.B.

III.5.2.4. Dispersion aux basses fréquences

La conduction ohmique n'est pas le seul phénomène qui peut influencer le comportement électrique du matériau dans les basses fréquences. La polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars, la conduction par saut et la polarisation d'électrodes en sont les principales manifestations. Nous les décrivons ci-après.

III.5.2.4.1. Relaxation interfaciale : Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars

À 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.

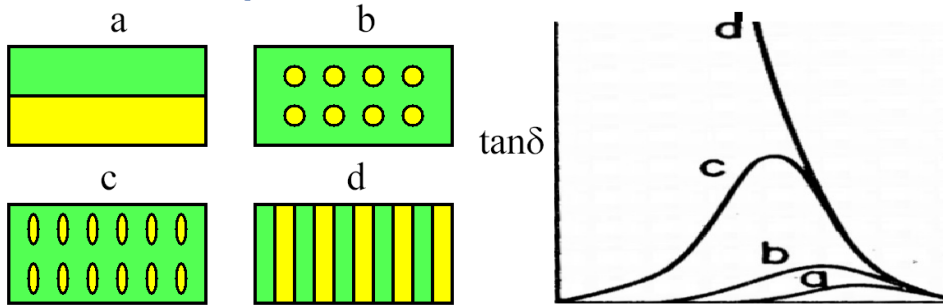


Figure III.23. Milieux diélectriques hétérogènes et leur incidence sur $\tan\delta$ en variation avec la fréquence.

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 l'une dans l'autre au modèle de deux couches planes d'épaisseur d_1 et d_2 superposées de permittivités respectives ϵ_1 , ϵ_2 et de conductivités respectives σ_1 , σ_2 [Figure III.22]. On obtient alors l'équation :

$$\epsilon_\infty = \left(\frac{d/\epsilon_0}{\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2}} \right), \quad \epsilon_s = \epsilon_\infty \left\{ 1 + d_1 d_2 \left[\frac{\frac{1}{\sigma_1} \sqrt{\epsilon_1} - \frac{1}{\sigma_2} \sqrt{\epsilon_2}}{\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}} \right]^2 \right\} \quad (\text{III.27})$$

Wagner a considéré le cas concret d'un diélectrique fortement isolant qui contient des impuretés conductrices (ϵ_2 et σ_2) sous la forme de sphères de fraction volumique f [Figure III.23] dans la matrice diélectrique (ϵ_1 et pas de σ_1). Il obtient alors l'équation suivante :

$$\epsilon_\infty = \epsilon_1 \left[1 + \frac{3f(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \right] \quad \epsilon_s = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{9f\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \quad (\text{III.28})$$

Enfin, Sillars a développé ce phénomène plus profondément en démontrant l'importance de la forme des inclusions conductrices [Figure III.23] [Sillars37]. Le pic de pertes est agrandi et décalé vers des plus basses fréquences. Finalement, ce phénomène, qui provient de l'accumulation des charges électriques aux interfaces entre les différentes phases constituant le matériau, correspond à ce qu'on appelle la *polarisation interfaciale* et qu'on retrouve également sous le nom d'effet *Maxwell-Wagner-Sillars* (MWS) [Blythe79, Tuncer01]. Ce type de polarisation apparaît à des fréquences inférieures à celles où se manifeste la polarisation dipolaire.

III.5.2.4.2. Conduction par saut sous champ sinusoïdal

- Bases théoriques

La conduction par saut est un mécanisme particulièrement bien observé à basse température dans les polymères conducteurs [Capaccioli98], les électrolytes et les semiconducteurs [Mott79]. Aussi bien dans les semi-conducteurs que dans les isolants, la conduction est réalisée 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'). La première approche de cette conduction par saut a été proposée par Mott et David [Mott79]. Une représentation de ce modèle est présentée sur la Figure III.24.

Dans ce modèle, on considère 2 puits de potentiel distants d'une valeur égale à $2a$. La hauteur que la charge doit franchir pour sauter d'un puits à l'autre est notée ΔH . Sur cette figure, on a également représenté en rouge l'effet de l'abaissement de la hauteur de barrière dans le sens du champ lorsqu'un champ électrique E est appliqué (effet Poole – Frenkel).

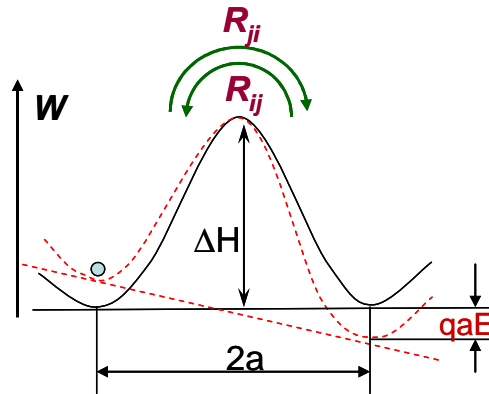


Figure III.24. Modèle de conduction par saut où « a » est la distance de saut.

Le concept des porteurs de charge apportant une contribution à la polarisation diélectrique est peu familier à certains qui considèrent que ces porteurs ne participent qu'à la conduction du courant continu. Jonscher a cependant démontré que ces charges participaient bien au comportement diélectrique du matériau [Jonscher83] et il a obtenu l'équation suivante qui relie la susceptibilité χ ($\chi = P/\epsilon_0 E$) du matériau à N puits doubles sachant que P est la polarisation du matériau et E est le champ électrique locale dans le matériau:

$$\chi(\omega) = \frac{N\mu^2}{3kT\epsilon_0} r\tau \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (\text{III.29})$$

où r est le taux de transition entre deux puits voisins et μ est le moment dipolaire.

Cette équation montre donc bien une contribution du 'hopping' à la polarisation du matériau.

Pour conclure, ces charges peuvent d'une part se déplacer sur un niveau localisé dans la bande libre où elles contribuent à un processus de conduction D.C. D'autre part, ces charges localisées peuvent être aussi déplacées autour de leur position d'origine par le champ externe sans exciter les charges dans la bande libre.

- Equation de conduction par saut dans la réponse diélectrique

Dans le prolongement de sa théorie de conduction par saut, Jonscher a bien expliqué l'origine de l'augmentation de la partie réelle (ϵ' ou χ') aux basses fréquences. Il a introduit un concept de réponse de type 'power-law frequency' (PLF) qui exprime la conduction par saut en fonction de la fréquence [Jonscher83] :

$$\chi(\omega) \propto C_n(\omega) = B(i\omega)^{n-1} = B\{\sin(n\pi/2) - i\cos(n\pi/2)\}\omega^{n-1} \quad (\text{III.30})$$

avec C_n et B sont deux constantes.

Une équation équivalente a été proposée par [Capaccioli98] [Tuncer00] :

$$\sigma_{ho}(\omega) = \frac{\sigma_{ho}}{\epsilon_0(i\omega)^\gamma} \quad (\text{III.31})$$

Dans les deux équations ci-dessus, les termes B et σ_{ho} sont des constantes. Par ailleurs, $0 < n$ et $1 - \gamma < 1$.

Cette équation montre bien que la conduction par saut est une valeur complexe qui va donc à la fois apparaître dans la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité (ϵ' et ϵ'').

La prise en compte de la conduction par saut dans l'équation de Havriliak – Negami devient donc:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{hf} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{hf}}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \frac{\sigma_{dc}}{j\epsilon_0\omega} + \frac{\sigma_{ho}}{\epsilon_0(i\omega)^\gamma} \quad (\text{III.32})$$

III.5.2.4.3. Effet de polarisation d'électrodes

Ce phénomène d'électrode bloquante a initialement été montré par Garton dans les liquides sous champ alternatif [Garton41]. Il a trouvé que le facteur de dissipation $\tan\delta$ diminuait avec l'augmentation du champ appliqué dans une couche mince métal/liquide/métal. Il a attribué ce constat au fait que lorsque la force de charges induites par le champ extérieur est plus grande que l'épaisseur de l'échantillon, toutes les charges présentes dans l'échantillon ne peuvent pas passer du liquide à l'électrode à cause de l'effet 'électrode – isolant'. Cet effet, appelé *électrode bloquante*, est aussi observé dans des couches solide - liquide [Barnikas97] et dans une couche de 20 μm de PET [Miyairi80].

Quand le matériau montre une grande conductivité volumique, on peut aussi observer l'effet de *polarisation aux électrodes* à cause de l'électrode bloquante. L'anomalie provient d'une couche à grande impédance sur la surface de l'électrode. Ceci peut être provoqué par le contact imparfait entre l'électrode en métal et l'échantillon, aggravé par l'accumulation de produits d'électrolyse, etc. Aux basses fréquences, le temps est suffisant pour que les charges traversent l'échantillon et s'accumulent aux électrodes. Le résultat est une forte augmentation de la capacité mesurée et une valeur apparente de la permittivité exprimée comme suit [Blythe79] :

$$\epsilon'_{app} = \epsilon' + \frac{\sigma^2 C_0}{\omega^2 \epsilon_0^2 C_e} \quad (\text{III.33})$$

avec C_0 = capacité de l'air, C_e =capacité de l'échantillon, σ =conductivité du matériau

III.6. Conclusion

L'objectif initial de ce travail de thèse était d'apporter des éléments de réponse concernant les propriétés diélectriques et électriques de couches de parylène C en priorité, que nous avons étendues à d'autres familles de parylène. Tout outil de caractérisation électrique ne peut nous fournir qu'une réponse globale de comportements physiques du matériau soumis à cette contrainte électrique. Ceci est d'autant plus vrai pour les polymères où de nombreux phénomènes co-existent. Afin d'avoir une connaissance plus approfondie ou tout du moins plus correcte du comportement électrique de cette famille de polymères, nous avons investi tout le temps nécessaire à la caractérisation structurale et physico-chimique des parylènes que nous avons élaborés. Nous avons pu bénéficier des mesures menées par Varioptic et Comelec mais nous avons également pu accéder à de nombreux équipements disponibles, pour certains au G2Elab, mais plus largement à l'Institut Néel ce qui fut un réel atout pour pouvoir atteindre au mieux notre objectif. La présentation des familles de parylène ayant été faite dans le chapitre I, les techniques d'élaboration du parylène C ayant été développées dans le chapitre II et les techniques expérimentales utilisées ayant fait l'objet du présent chapitre, nous pouvons maintenant passer à la partie des résultats. Nous avons choisi de découper ces résultats en six parties distinctes. Cette séparation nous paraît justifiée mais, comme on le verra, elle n'est pas 'imperméable' et des renvois entre les différentes parties seront régulièrement donnés.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

Partie A

Caractérisation physico-chimique et structurale de films de parylène C (PPX C)

IV.1. Introduction

La mesure diélectrique et électrique des films de parylène C fournit une réponse globale des mécanismes mis en jeu lors de l'application de la sollicitation électrique. Afin de pouvoir mieux analyser ces mesures, il est important au préalable de disposer d'informations sur la structure et les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés. Dans ce chapitre, nous analysons le parylène C:

- la composition chimique à partir de caractérisations en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et dispersion d'énergie des rayons X,
- la morphologie à partir de différentes microscopies : microscopie optique à lumière polarisée, microscopie électronique à effet de champ et microscopie à force atomique,
- la cristallinité d'un point de vue quantitatif à partir de mesures en diffraction des rayons X,
- les températures de transitions de phase (transition vitreuse, cristallisation, fusion) à partir de caractérisations thermiques en calorimétrie différentielle à balayage,
- la stabilité thermique à partir d'une caractérisation en thermogravimétrie.

IV.2. Analyses chimiques.

IV.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Dans le but d'étudier les différents types de liaisons chimiques qui se présentent dans les couches minces élaborées de PPX C, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie infrarouge (FT-IR) à température ambiante. La [Figure IV.1](#) représente un tel spectre sur des couches de PPX C déposées sous vide primaire par CVD à l'ambiante.

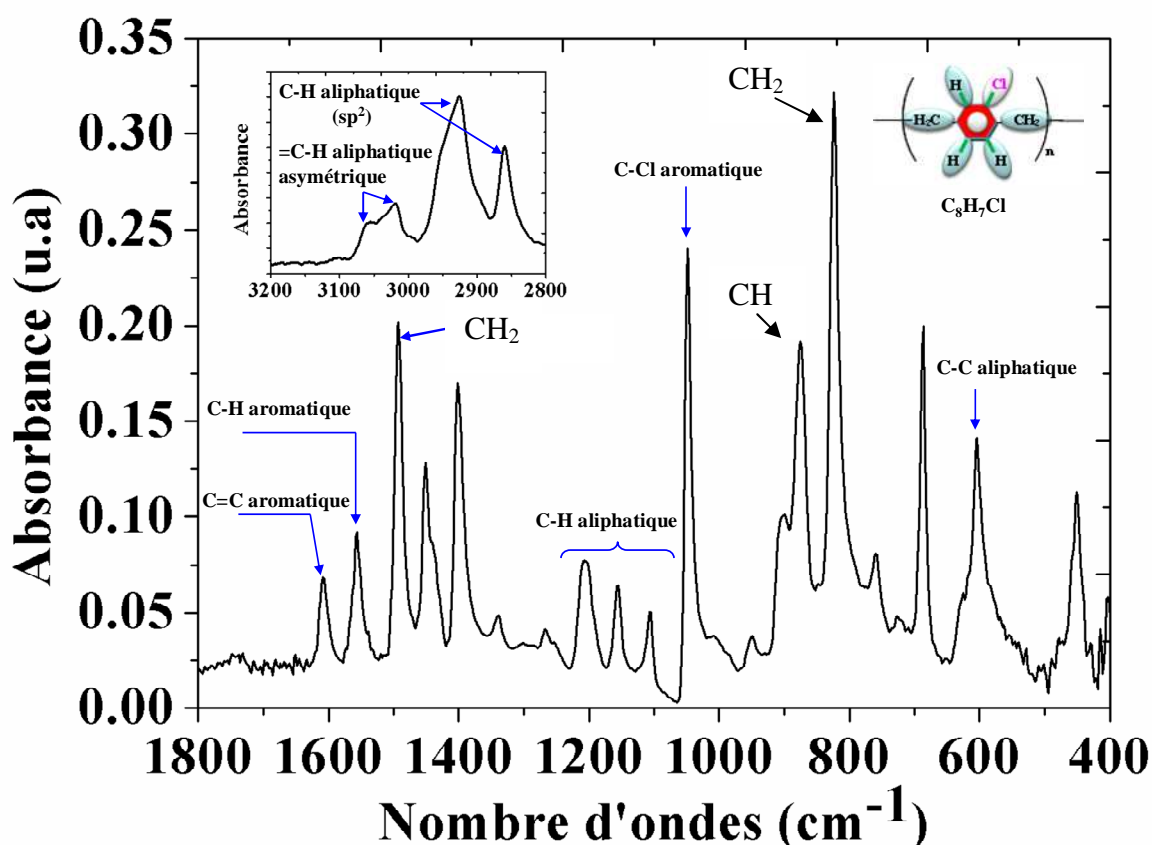


Figure IV.1. Spectre d'absorption IR d'une couche de PPX C en mode de réflexion

D'après cette figure, nous pouvons noter la signature des groupements CH_2 à 821, 1342, 1401, 1450, 1493, 2858, et 2926 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption sont associées à la vibration de liaisons CH aliphatiques. Les pics d'absorption à 605 et à 1606 cm^{-1} correspondent à la vibration des liaisons C – C aliphatiques et C = C aromatiques respectivement. Les bandes observées à 875, 950, 3019 et 3062 cm^{-1} sont associées à la vibration des groupements CH aromatiques. Le caractère polaire du parylène C est identifié dans une bande d'absorption à 1050 cm^{-1} . Cette bande est associée à la liaison C – Cl aromatique.

Selon cette technique d'analyse chimique, on peut noter que le parylène C est dépourvu des liaisons oxygène (C=O, O-H, C-O,...) qui peuvent facilement dégrader le film par oxydation sous l'effet de la température. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature ^{[Victor99] [Senkevich98]}

IV.2.2. Analyse de la composition chimique par EDX.

L'analyse de la composition chimique des couches élaborées a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à effet de champ (*Zeiss ultra plus*) équipé d'un détecteur de dispersion en énergie des rayons X (cf chapitre III.5) La Figure IV.2 représente le spectre EDX réalisé sur un film de PPX C (5,8 μm), déposé sur un substrat en Inox.

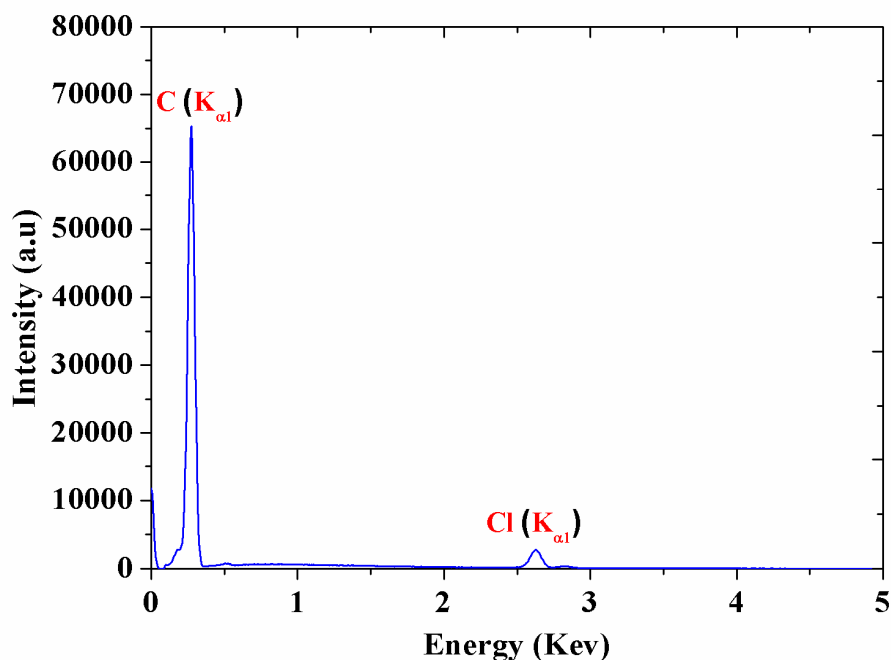


Figure IV.2. Microanalyse-X d'un film de parylène C (8.5 μm).

Cette analyse a permis de mettre en évidence seulement deux éléments: le carbone et le chlore. Ceci confirme les analyses de la composition chimique par infrarouge montrant l'absence du pic associé à l'atome d'oxygène ou autre constituant de contamination. Cette technique semi-quantitative nous a permis d'identifier la composition chimique du parylène C.

Remarque : Il est important de noter que l'analyse de la composition chimique à l'aide de la spectroscopie EDX présente quelques limitations en ce qui concerne la détection d'éléments légers. Ainsi dans le cas des films de le PPX C, on ne voit pas le pic associé à l'atome d'hydrogène. Pour une analyse plus quantitative, une autre technique comme l'XPS ou la Microsonde seraient plus appropriées. Nous n'avons malheureusement pas pu avoir accès à ces types d'analyse durant ce travail de thèse.

IV.3. Analyse supramoléculaire du parylène C.

IV.3.1. Analyse de la topographie du parylène C par microscope électronique à effet de champ.

Il est important de connaître les informations sur la surface des matériaux déposés. Une partie de ces informations peut être identifiée dans le signal des électrons secondaires provenant de la couche superficielle de l'échantillon à analyser.

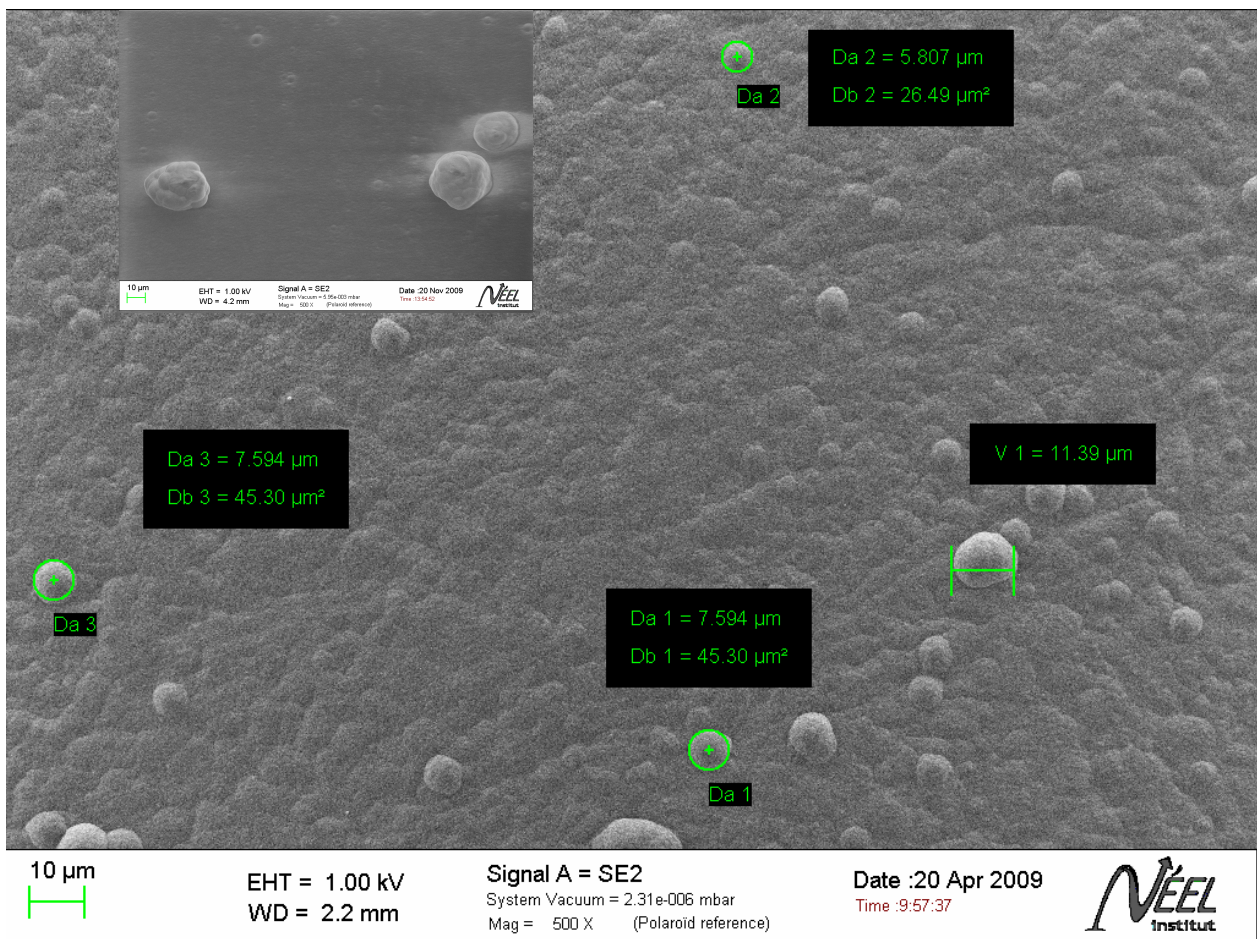


Figure IV.3. Morphologie de surface d'une couche de parylène C (5,8 μm) observée par FESEM

La Figure IV.3 montre la morphologie d'un film de parylène C déposé par CVD à température ambiante. On voit que le film est relativement homogène mis à part la présence de quelques 'globules' déposés sur la surface du parylène C. La taille de ces globules est comprise entre 5,8 μm et 11,4 μm .

L'hypothèse avancée pour expliquer l'existence de ces 'globules' est la suivante : un ensemble de molécules du dimère ne se polymérisent pas et ne sont pas évacuées par le piège froid à cause de leur poids moléculaire assez élevé par rapport au monomère gazeux et/ou sont dus aux monomères qui ne se polymérisent pas en raison de la vitesse de diffusion qui est inférieure à la vitesse d'initiation des monomères à la surface du substrat. Ceci laisse le temps aux monomères de s'associer et de se condenser à la surface sans diffuser en volume pour s'ajouter avec les chaînes qui sont déjà polymérisées. Beach ^[Beach88] a montré que ces globules proviennent de la condensation de milliers de molécules qui frappent la surface de croissance du film de parylène et restent à la surface sans réagir avec les chaînes en volume. Il est important de noter que la présence de ces molécules à la surface du parylène C n'a pas d'impact sur les propriétés (di)-électriques puisqu'elles sont de la même nature que celles qui constituent le film.

IV. 3.2. Analyse de la morphologie du parylène C par microscopie à force atomique

Pour mieux connaître l'état de la surface du PPX C, des figures topographiques de surface par AFM en mode 'tapping' ont été réalisées sur plusieurs épaisseurs de films de parylène C. Ces images sont reportées sur la Figure IV.4. Sur la première image associée à un film d'épaisseur très mince (40

nm), le dépôt de parylène C se présente sous forme de nodules homogènes. Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la géométrie et la taille des nodules change et s'accompagne par un changement de la rugosité de surface. Cette variation peut être corrélée à la phase du processus de croissance du film de parylène C lors de la formation des premières couches. En effet, pour des épaisseurs supérieures à 40 nm, la cristallinité augmente (cf. chapitre II paragraphe II.4) et le parylène C devient semi-cristallin qui leur permettant d'avoir une rugosité plus importante. Ceci se traduit par l'augmentation de la rugosité de surface avec l'augmentation de l'épaisseur. Cependant, le parylène C présente une faible rugosité allant de 2.74 nm (pour une épaisseur de 40 nm correspond à un film amorphe) à 8.57 nm (pour 8500 μm correspond à un film semi-cristallin)

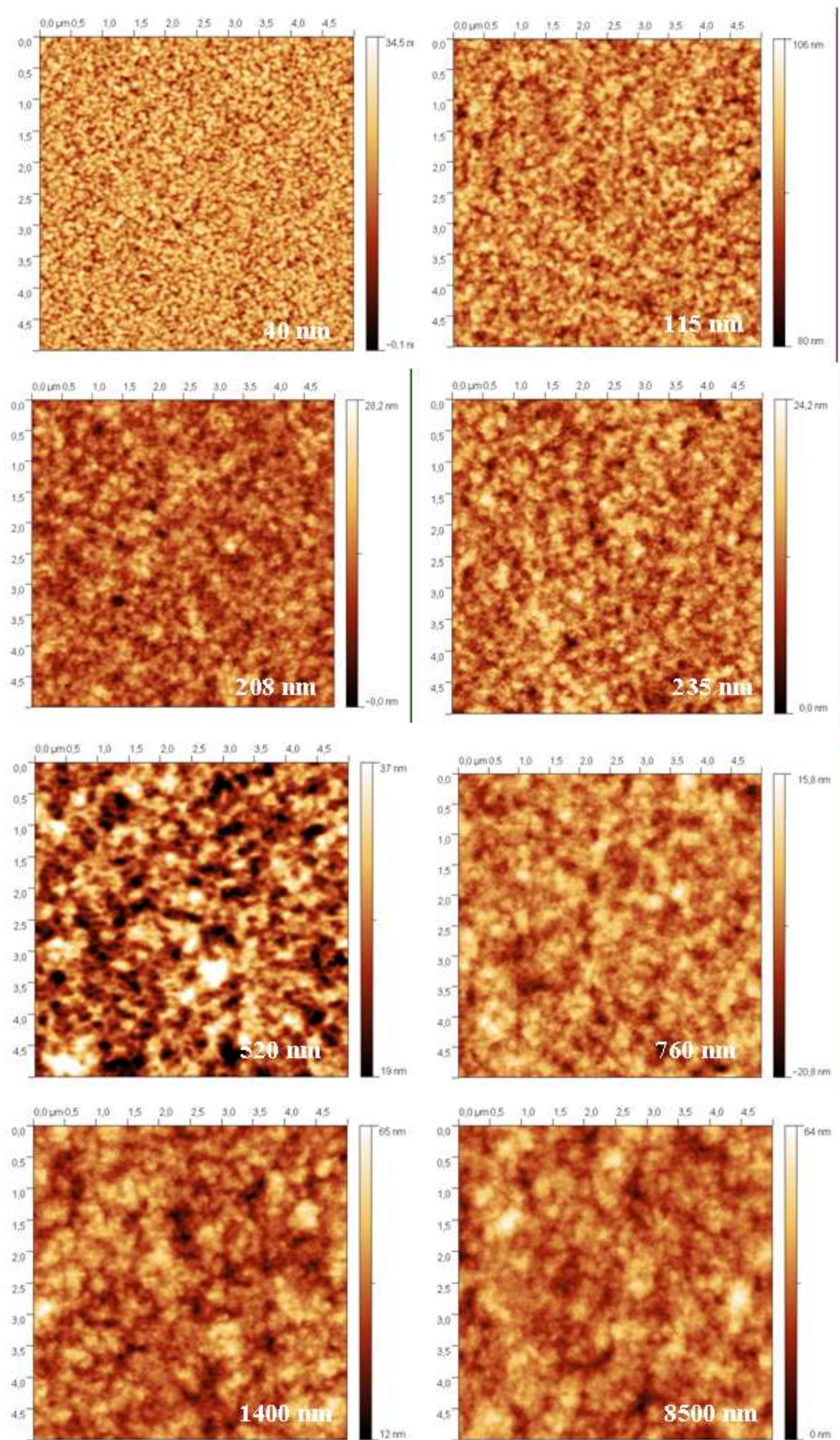


Figure IV.4. Topographies du parylène C pour différentes épaisseurs.

Y.-P. Zhao et al [Zhao00] ont montré que la morphologie de surface du parylène N dépendait également des conditions du dépôt par CVD (température, pression, et temps).

Lorsque le dépôt est réalisé dans des conditions optimales (température ambiante et à une pression fixe), ces auteurs ont montré que la rugosité variait suivant une loi de puissance en fonction de l'épaisseur (équation IV. 1) :

$$\omega = Rms \approx d^\beta \quad (IV. 1)$$

avec Rms = rugosité de la surface du film, d = épaisseur du film et β est un exposant dépendant du processus de croissance du film au cours du temps [Barabási95]

En fait pour le cas des semi-conducteurs et des métaux déposés par PVD (physical vapor deposition), la croissance du film est stationnaire et peut être expliquée par le modèle épitaxie par jets moléculaires, MBE (Molecular Beam Epitaxy) [Lai91].

Pour le cas du parylène C déposé par VDP (*Vapor Deposition Polymerization*), la relaxation des chaînes et la taille des molécules en volume limitent la croissance de la couche à la surface du polymère. Ceci génère un mécanisme de rugosité très différent à celui du MBE pour le cas des semi-conducteurs et des métaux, montrant une croissance stationnaire atome par atome puis couche par couche. D'ailleurs, le mécanisme du processus de CVD est gouverné par la diffusion de monomères en volume [Beach89], la concentration en monomère notamment au niveau de la surface du film n'est pas uniforme (c'est ce que nous avons observé par des analyses de surface par MEB, partie IV. 4) du au phénomène de relaxation de chaînes en volume. Dans ce cas nous devons considérer l'effet de la diffusion des monomères en volume comme étant le facteur principal limitant l'évolution de la morphologie de surface.

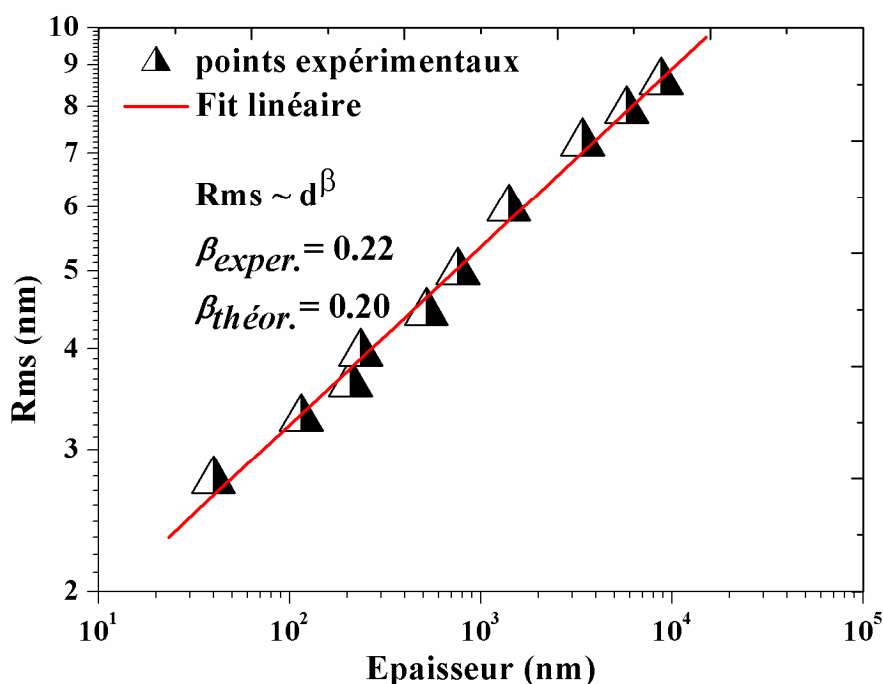


Figure IV.5. Variation de la rugosité en fonction de l'épaisseur d'un film de parylène C

La Figure IV.5 montre un comportement similaire à celui obtenu par [Zhao00]. L'exposant β trouvé dans notre étude est de 0,22.

Pour résumer, l'étude de la morphologie en fonction de l'épaisseur par la technique AFM nous a permis d'obtenir deux résultats : tout d'abord, on a pu mettre en évidence la présence de globules à la surface du parylène C qui vont participer à la rugosité du film. Ensuite, la relation en puissance reliant l'état de rugosité à l'épaisseur du film s'explique par un mécanisme de croissance du dépôt de parylène non stationnaire.

IV. 3.3. Analyse par microscope optique à lumière polarisée.

Afin d'identifier la morphologie des cristallites au sein du parylène C, nous avons effectué des observations en microscopie optique à lumière polarisée (MOP). Les échantillons de PPX C pour cette étude sont des couches minces de 8.5 μm .

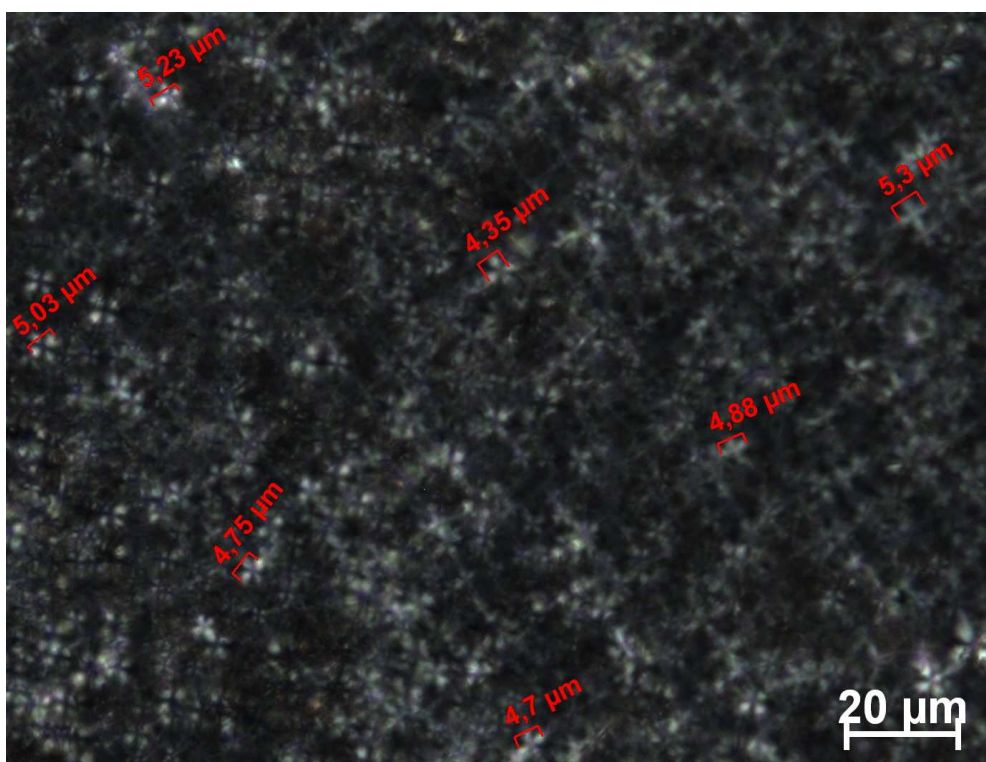


Figure IV.6. Morphologie d'un film de PPX C observé en lumière polarisée avec un grossissement $g = 50X$

Les observations réalisées par MOP à la température ambiante entre polariseur et analyseur croisés, présentent des extinctions en forme de croix de Malte correspondant aux zones cristallines. Ces observations montrent une distribution aléatoire et dense des cristallites du parylène C. Ces phases cristallines possèdent une forme sphérolitique arrangée radialement et séparées par des régions amorphes (zones sombres entre les croix de Malte). Il apparaît que la forme et la taille des sphérolites dans toutes les régions sont quasi-identiques et de l'ordre de 5 μm . Cette technique confirme clairement la nature semi-cristalline de notre polymère. Cette structure est étudiée en détail ci-après à partir d'une analyse par diffraction des rayons X.

IV.4. Analyse de la structure du parylène C par diffraction des rayons X

IV.4.1. Structure du parylène C

Sur la [Figure IV.7](#), nous présentons un diagramme de diffraction des rayons X, réalisé en mode d'incidence rasante ($2\theta = 2^\circ$) sur une couche PPXC ($5,8 \mu\text{m}$) déposée sur un substrat en inox.

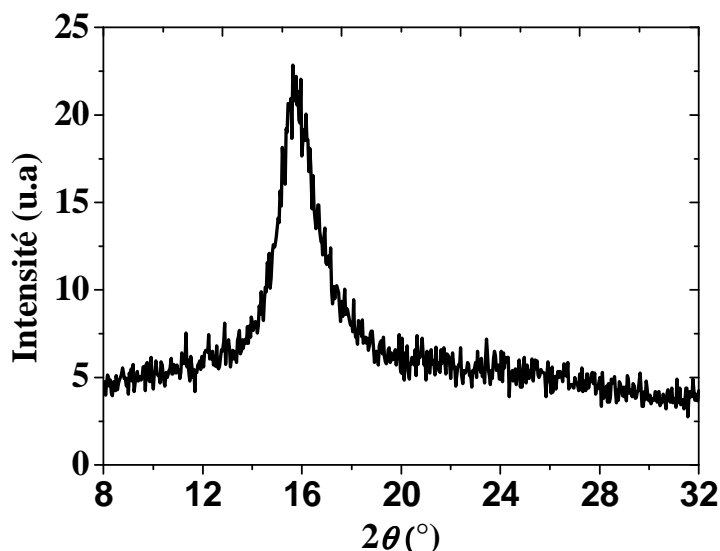


Figure IV.7. Diagramme de diffraction d'un film de parylène C ($8,5 \mu\text{m}$).

La présence d'un seul pic de diffraction à $2\theta = 16^\circ$ associé à une phase cristalline ordonnée d'orientation [020] et une bosse associée à une phase amorphe désordonnée confirme une fois de plus que le PPX C est bien un polymère semi-cristallin en accord avec les observations réalisées par MOP.

Le traitement de ce diagramme de diffraction nous a permis de connaître les caractéristiques structurales de ce matériau. Les chaînes du PPX C définies par une seule orientation dans la direction du plan (020) par rapport au substrat, forment un réseau monoclinique dont les paramètres de maille sont définis par: $a = 5,92 \text{ \AA}$, $b = 12,69 \text{ \AA}$, et $c = 6,66 \text{ \AA}$, avec $\beta = 135,2^\circ$. [\[Beach85\]](#). Les paramètres structuraux de nos couches de parylène C après dépôt sont récapitulés dans le Tableau IV.1.

	$d_{hkl} (\text{Å})$	FWHM ($^\circ$)	$X_C (\%)$	$\Delta (\text{Å})$
PPX C ($5,8 \mu\text{m}$)	6,38	1,74	45	50

Tableau IV.1. Paramètres cristallographiques de la structure cristalline du PPXC ($5,8 \mu\text{m}$)

d_{hkl} , est la distance entre deux zones ordonnées ayant la même orientation cristallographique définie par le plan (020).

FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

X_C est le taux de cristallinité.

Δ est la taille (épaisseur) des zones ordonnées (lamelles). Ce paramètre Δ est calculé en utilisant l'équation de Rayleigh [\[Senkevich98\]](#) définie par:

$$\Delta = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)}, \quad (\text{IV. 2})$$

où K est un coefficient de proportionnalité qui vaut généralement 0,9. λ est la longueur d'onde du monochromateur utilisé pour l'analyse de diffraction X ($\lambda_{Co} = 1,7889 \text{ \AA}$).

Pour remonter à la valeur de la taille des lamelles en \AA il faut transformer θ et FWHM en radian.

Le calcul de la taille des lamelles par cette méthode présente une précision de l'ordre de $\pm 5\%$ en raison des incertitudes dans la détermination de la phase amorphe. [Senkevich98]

IV.4.2. Effet de l'épaisseur sur la structure physique du parylène C.

Des mesures de diffraction des rayons X montrent qu'il n'y a pas d'effet de l'épaisseur sur la structure physique du parylène C [Figure IV.8]. La structure reste inchangée à l'exception de l'intensité des pics qui a varié, montrant une différence en terme de cristallinité et de taille des lamelles cristallines. On voit bien que le parylène C déposé sous des épaisseurs inférieures à 50 nm est totalement amorphe. Ce résultat est corrélé à la morphologie spécifique observée par AFM sur la couche de 40 nm d'épaisseur [Figure IV.4].

Remarque : Des mesures de FTIR menées sur ces différentes couches n'ont pas montré de changement dans la structure chimique.

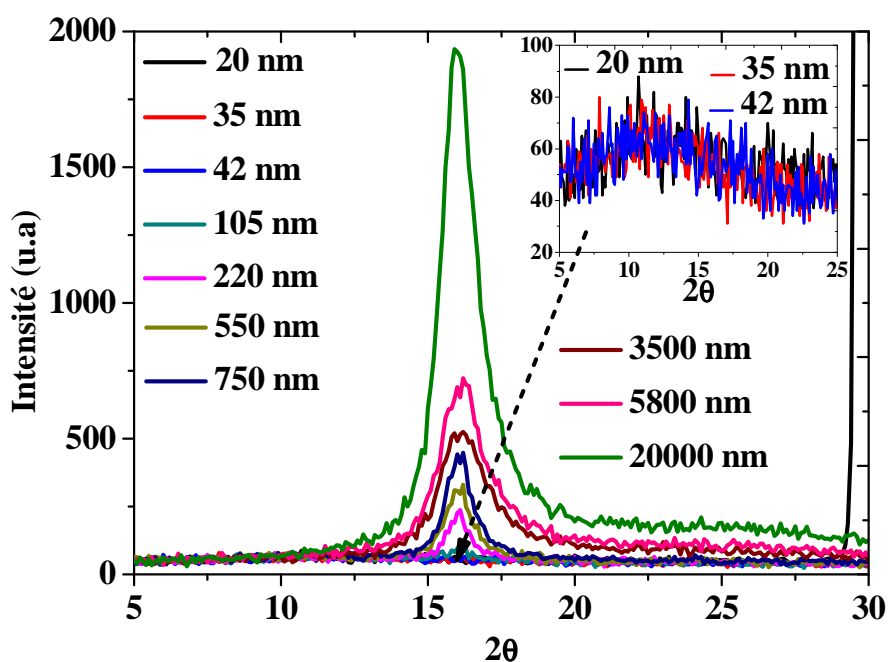


Figure IV.8. Impact de l'épaisseur sur la structure physique du parylène C. Spectres obtenus par un montage de diffraction des rayons X à grand angle.

IV. 5. Analyse thermique

IV.5.1. Analyse calorimétrique :

Dans la littérature, plusieurs valeurs de la température de transition vitreuse du parylène C ont été proposées allant de 36 à 100 °C. [Senkevich00] [Noh04] Nous aurions souhaité avoir une valeur précise de cette température car l'étude des propriétés diélectriques ainsi que la mobilité moléculaire au

voisinage de la température de la transition vitreuse présente un intérêt certain. Il est donc important d'identifier la transition vitreuse et les températures de cristallisation et de fusion du PPX C. Nous avons réalisé des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) de -50 °C jusqu'à 320 °C pour identifier ces différents paramètres. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.9**.

Plusieurs essais (cycles thermiques) ont été réalisés sur un même échantillon. Nous avons une transition vitreuse (T_g) autour de 90°C [**Figure IV.9 (a)**]. En chauffant l'échantillon à plus haute température, un pic de fusion est détecté au voisinage de 300 °C [**Figure IV.9 (a)**] pour une variation d'enthalpie de 60.77 J/g et un pic de cristallisation froide à 155 °C d'enthalpie 2.14 J/g (courbe noire) [**Figure IV.9 (b)**]. Au refroidissement, nous observons un pic de recristallisation à 262 °C correspondant à une énergie de 35 J/g [courbe bleu **Figure IV.9 (c)**]. Au deuxième chauffage après le refroidissement [**Figure IV.9 (c)**], la température de fusion passe de 300 à 275 °C et l'enthalpie de fusion diminue de 60 à 35 J/g, la valeur d'énergie est quasiment identique à celle de la cristallisation. Le fait d'atteindre la température de fusion semble modifier la cristallinité du matériau.

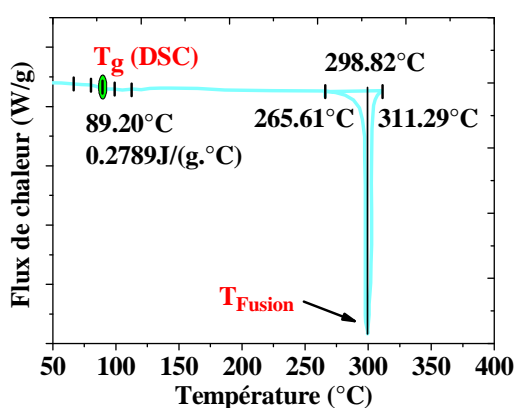


Figure IV.9 (a). Spectre de DSC du 2^{ème} chauffage

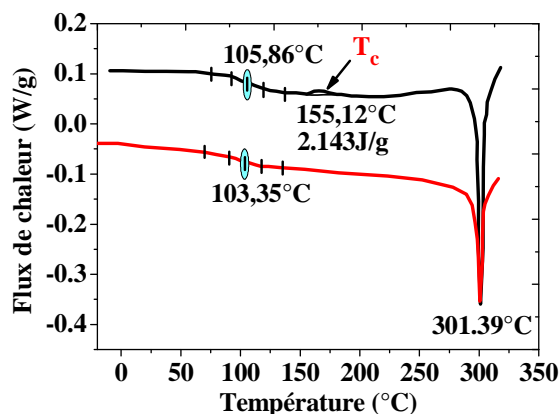


Figure IV.9 (b). Spectre de DSC montrant la T_g , T_c et T_m sur un seul cycle thermique (courbe en noir)

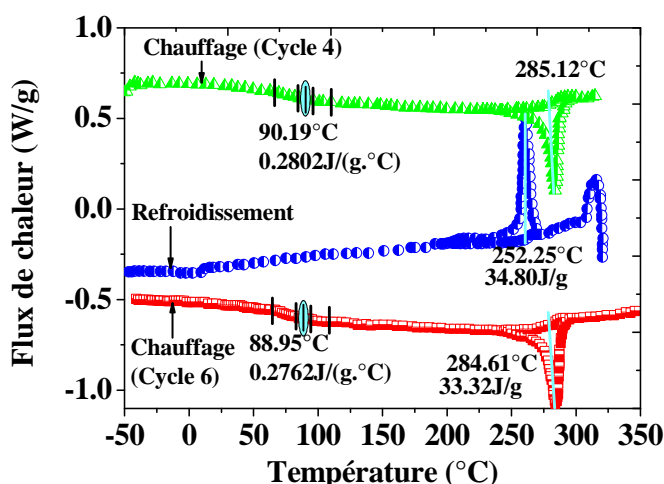


Figure IV.9. (c). Spectre de DSC (chauffage 4 «courbe verte» + refroidissement «courbe en bleu») et chauffage 6 «courbe en rouge»

Le spectre DSC nous a permis d'identifier assez clairement la transition vitreuse T_g autour de 90 °C avec une énergie de 0.276 J/(g.°C), un pic de cristallisation T_c autour de 155 °C avec une enthalpie de 2.14 J/g et un pic de fusion T_f à 300 °C d'enthalpie 35 J/g.

L'effet de la cristallisation et de la hiérarchie des molécules du PPX C rend plus difficile une observation très nette du saut associé à la T_g . La différence de la valeur de la température de transition vitreuse trouvée dans cette étude et celles données par d'autres travaux [Senkevich00] [Noh04] est due à plusieurs paramètres. Tout d'abord, il faut signaler que Senkevich a utilisé des couches d'épaisseurs inférieures à 300 nm déposées à $T=14^\circ\text{C}$. De plus ses films sont déposés sur des substrats silicium (111). Généralement, le degré d'interaction polymère/substrat influe sur la mobilité moléculaire et change la cristallisation [Wallace95] [John96]. En outre, les molécules (les monomères) se déposent sur un substrat avec une certaine énergie cinétique acquise lors de la phase de pyrolyse et de la phase de sublimation. Par conséquent, la qualité du dépôt et les mécanismes de polymérisation à la surface du substrat ainsi que la hiérarchie des chaînes de polymère sont fortement dépendantes de la valeur de la température de sublimation du dimère et de la valeur de la température de pyrolyse. Finalement, la spécificité de certains paramètres de dépôt aura un effet significatif sur la mobilité moléculaire des premières couches déposées sur le substrat entraînant par la même occasion des changements au niveau de la cristallinité mais surtout sur la température de transition vitreuse.

IV.5.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'analyse par thermogravimétrie (TGA) consistent à mesurer la perte en poids du matériau au fur et à mesure qu'on le chauffe. Cette perte en poids est révélatrice du processus de décomposition du matériau. Les résultats de TGA obtenus sur le PPX C sont présentés sur la Figure IV.10.

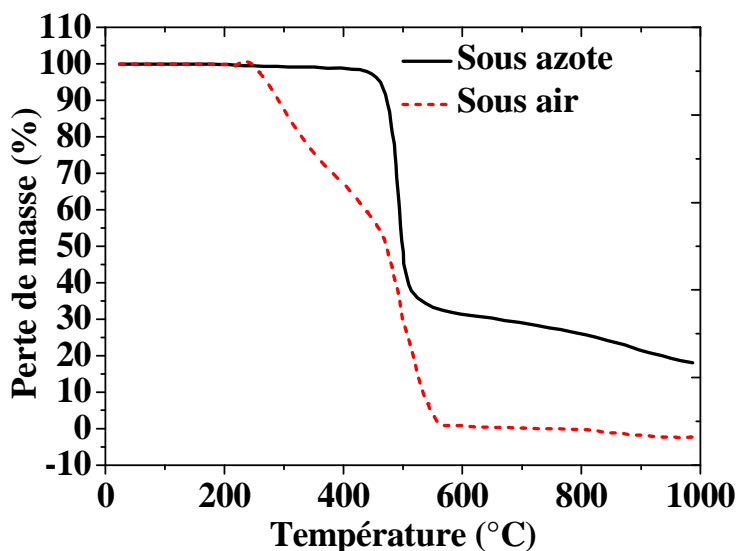


Figure IV.10. Spectre d'analyse TGA

On peut voir que sous gaz inerte le parylène C est stable thermiquement jusqu'à 450 °C mais nous relevons une petite perte de masse de l'ordre de 1% autour de 420°C. Sous air, le profil TGA est le même jusqu'à 220 °C que sous azote. A partir de cette température, on observe une perte de masse importante liée en fait à une oxydation qui se produit essentiellement au niveau de la liaison C – C

aliphatique entraînant une dégradation plus rapide que sous gaz inerte. D'autres études TGA sous air et sous azote sur le parylène C décrites dans la littérature ont montré des résultats semblables. [Fortin04]

IV.6. Conclusion

L'analyse menée à partir de caractérisations physicochimiques (IR-TF, EDX, MOP, FESEM, AFM, et DRX) et thermiques (DSC et TGA) nous a permis de vérifier la composition chimique et la stabilité thermique ainsi que les paramètres thermodynamiques et physiques des couches de parylène C élaborées par CVD. Le parylène C possède :

- La composition attendue, avec une absence de contaminants (hydroxyle ou autres fractions oxygénées).
- Un état semi-cristallin avec 45 % de cristallinité et indépendant de l'épaisseur.
- Une bonne stabilité thermique jusqu'à 200 °C sous air et 450 °C sous azote.
- Une température de transition vitreuse de 90 °C
- Une température de cristallisation froide de 155 °C et une température de recristallisation de l'ordre de 250 °C
- Une température de fusion de 300 °C
- Une rugosité qui varie en loi de puissance de la forme $\omega = Rms = d^\beta$ avec une valeur de $\beta=0,22$.

Compte tenu de ces informations, nous allons maintenant pouvoir nous focaliser sur l'étude des propriétés diélectriques et électriques de ces matériaux dans une configuration métal/PPX C/métal (MIM) en lien avec les propriétés structurales et physico-chimiques identifiées.

Partie B

Etude des propriétés diélectriques du parylène C en couche mince : mise en évidence des mécanismes de relaxation diélectrique et de conduction électrique

IV.7. La dynamique moléculaire caractéristique du parylène C

IV.7.1. Introduction

Les performances électriques que l'on observe dans les dispositifs électroniques trouvent leur origine dans les propriétés physico-chimiques des matériaux qui les composent. Pour comprendre ces comportements il est donc utile d'étudier quantitativement les propriétés physiques des matériaux déposés. A titre d'exemple, dans les condensateurs de type métal-isolant-métal (MIM), les caractéristiques électriques sont principalement gouvernées par le matériau isolant (plus communément appelé diélectrique). En effet c'est par le biais de la valeur de la constante diélectrique que la capacité de ce composant passif sera fixée. Cependant la variation de la capacité (permittivité) et de la conductivité en fonction des contraintes appliquées (fréquence, température, tension,...) limite l'utilisation du condensateur. Ces variations sont les conséquences directes de phénomènes de relaxation et de conduction dans le diélectrique. Nous avons présenté dans le chapitre I les principales applications dans lesquelles est intégré le parylène C. Pour certaines de ces applications, comme par exemple les transistors organiques à effet de champ (OFET) et l'électromouillage sur diélectrique (EWOD), les performances sont directement liées à la valeur de la constante diélectrique du parylène C et à sa conductivité électrique. [\[Narayanan08\]](#) [\[Naoko10\]](#) [\[Kahouli09\]](#) Or, les données de la littérature concernant ces paramètres pour le parylène C sont très partielles, incomplètes voire erronées.

Dans ce contexte, nous nous intéressons dans cette partie aux mécanismes de relaxation diélectrique et de conduction électrique en régime alternatif dans le PPX C. Plus précisément, l'étude de ces propriétés sur une large gamme de température nous permet d'analyser en détail les mécanismes de relaxation et de conduction en dessous, au dessus et dans la région de transition vitreuse. Le caractère semi-cristallin du parylène C nous a également amené à étudier ces propriétés (di)électriques au niveau des interfaces entre les régions amorphes et cristallines. Pour finir, nous avons regardé le rôle que jouait la nature des électrodes sur ces propriétés.

IV.7.2. Spectre de la mobilité moléculaire du parylène C

La spectroscopie diélectrique à large bande (BDS : *Broadband Dielectric Spectroscopy*) est un outil très utile et très fiable pour étudier la dynamique et les relaxations des matériaux polymères [\[Okutan08\]](#) [\[Nogales06\]](#) [\[Sanz04\]](#) [\[Neagu97\]](#) [\[Soccio07\]](#) [\[Runt97\]](#). Cette technique permet de corrélérer les phénomènes de relaxation diélectrique aux mouvements de la macromolécule (mobilité à longue distance) ou à ses sous-unités (mobilité à courte distance). Le point de référence de la dynamique moléculaire dans notre étude est le domaine de la température de transition vitreuse, T_g . Bien qu'aucune définition rigoureuse de T_g existe, il est pratique d'utiliser les données calorimétriques [\[Donth01\]](#) ou les valeurs absolues telles

que la température à laquelle la viscosité η atteint 10^{13} P [Angell85] (P=Poiseuille) ou encore la température au cours de laquelle un temps de relaxation moyen τ atteint une valeur de 100 s [Angell85]. Dans les polymères, la transition vitreuse est le résultat d'une augmentation du mouvement des segments de chaînes et caractérisé par un ralentissement du temps de relaxation τ

Cette étude est primordiale pour optimiser les performances des applications intégrant le parylène C et pour mieux comprendre la microstructure moléculaire de ces matériaux. Nous nous intéressons plus particulièrement à la permittivité diélectrique complexe, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, qui est une propriété de tout matériau diélectrique dépendant de la fréquence, de la température et de la structure. Nous rappelons que $\epsilon'(\omega)$ est liée à l'énergie stockée dans le matériau et $\epsilon''(\omega)$ est proportionnelle à l'énergie dissipée par le matériau lors de chaque alternance du champ électrique.

IV.7.2.1. Effet de la fréquence et de la température sur les mécanismes de relaxation : Mise en évidence des relaxations γ , β et α pour une configuration Inox/PPXC (5.8 μm)/Au.

L'évolution fréquentielle de la constante diélectrique est représentée sur la Figure IV.11(a).

- *Dans les basses températures (< -20 °C) :* l'énergie thermique absorbée par les dipôles est faible. Les mouvements de rotation des dipôles progressent de manière indépendante les uns des autres ce qui rend négligeable l'apparition d'une réponse dipolaire du matériau.
- *A une température donnée où on observe une dérive de la constante diélectrique avec la fréquence :* Lorsque la fréquence augmente, les dipôles n'auront plus le temps de suivre le champ électrique. Ceci se traduit donc par la diminution de la valeur de la constante diélectrique au fur et à mesure que la fréquence augmente. Aux fréquences les plus élevées, la réponse diélectrique en terme de stockage d'énergie ($\epsilon'(\omega)$) est gouvernée essentiellement par la polarisation atomique et électronique avec une faible contribution de la polarisation d'orientation due aux dipôles.
- *Lorsque la température augmente pour une fréquence donnée :* les dipôles ont une énergie suffisante pour s'orienter facilement dans le sens du champ appliqué. Si on augmente encore la température, les segments de chaîne peuvent acquérir suffisamment d'énergie thermique permettant d'accélérer les mouvements de rotation des dipôles et par conséquent la polarisation du matériau augmente.

Finalement, à haute température et basse fréquence, la polarisation de l'échantillon est plus élevée qu'à basse température et haute fréquence.

Intéressons nous maintenant à l'effet de la température sur le paramètre de pertes d'énergie (ϵ'') du parylène C. Pour des raisons de lisibilité, nous avons séparé sur deux graphes distincts la réponse de ϵ'' suivant la plage de température analysée [Figure IV.11 (b)] pour les températures négatives et Figure IV.11 (c) pour les températures positives.

Sur ces figures, on identifie de manière plus ou moins nette la présence de plusieurs pics de relaxation sur toute la gamme fréquentielle d'étude et pour différents intervalles de température.

- *à très basse température (-180 °C $< T < -20$ °C),* un 'pic' de relaxation s'étale sur trois décades [région I de la Figure IV.11 (b)]. Ce processus diélectrique de relaxation, qui se traduit par une faible polarisation du matériau, est associé à une relaxation secondaire de type γ . Cette relaxation peut être

liée à la mobilité moléculaire locale (*i.e.* mobilité de segments à courte échelle) des dipôles des bouts de chaîne (C–H) ou à des interactions interchaînes locales entre proches voisins conduisant à la formation de dipôles secondaires locaux (Cl–H). En outre, lorsque la température augmente, l'intensité de ce pic augmente et la fréquence associée à l'amplitude maximale de cette relaxation se décale vers les hautes fréquences.

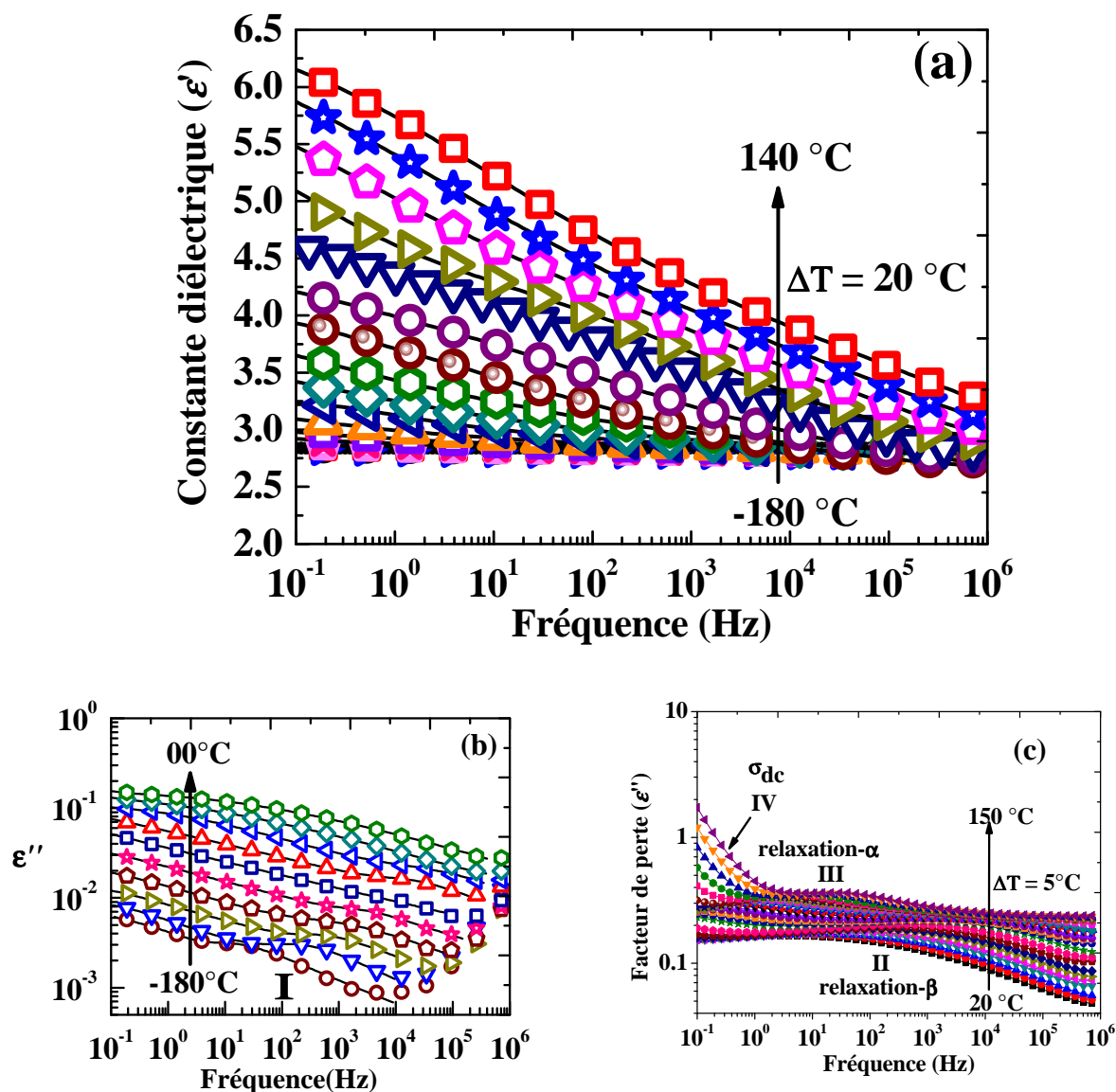


Figure IV.11. Variation de la partie réelle (a) et imaginaire (b) et (c) du PPX C en fonction de la fréquence pour différentes températures allant de -180 °C à 140 °C avec $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. Les points expérimentaux sont représentés par les symboles. Les traits continus reliant les points sont issus de la modélisation à partir de l'équation IV.3

- Avec l'augmentation de la température, deux mécanismes de relaxation, référencés II et III sur la Figure IV.11 (c), apparaissent.

- o Aux basses fréquences ($f < 10^2$ Hz), un pic associé à la relaxation- α de largeur inférieure à deux décades (région III) reflète les mouvements coopératifs des segments de chaîne $(\text{H}_2\text{C}-\varphi\text{Cl}-\text{CH}_2)_n$, (où φ est une molécule benzénique). Cette relaxation apparaît à $T = 75^\circ\text{C}$ pour $f = 0,2$ Hz et migre vers les hautes fréquences au fur et à mesure que la température augmente

avec une légère augmentation de l'intensité qui passe de 0,2 (75 °C) à 0,45 (140 °C). Ce mécanisme est masqué dans les basses fréquences par un effet de conduction DC représenté par des droites de pente proche de -1 (région référencée IV sur la [Figure IV.11 \(c\)](#)). L'étalement du pic- α et sa faible intensité est très certainement la conséquence de la forte cristallinité du matériau. En effet, la présence des zones cristallines contraint la mobilité des zones amorphes à l'origine de ce pic.

- A partir d'une température $T = -20$ °C, un processus de relaxation secondaire appelé β (région II) est observé pour des fréquences plus élevées que la relaxation principale α . Ce processus présente un pic symétrique approximativement centré dans la région de la dispersion de la permittivité relative et s'étale sur toute la gamme d'étude (plus de 6 décades). Cette relaxation correspond à la réorientation des dipôles C-Cl avec le champ électrique appliqué. Cette relaxation est à l'origine de la dispersion de la permittivité relative et de sa forte variation en fonction de la température. Lorsque la température augmente, la mobilité moléculaire augmente et par voie de conséquence le nombre de dipôles qui va s'orienter avec le champ augmentera entraînant de la même façon une amplification dans la valeur de la constante diélectrique.

Pour résumer, l'effet de la relaxation β est le plus visible dans l'évolution de la permittivité sur les plages de température et fréquence analysées.

Afin de bien mettre en évidence le rôle joué par la liaison C-Cl sur cette relaxation β , nous avons caractérisé un parylène N dont la formule chimique est $C_8H_8 (H_2C-\phi-CH_2)_n$. Les résultats avec le parylène C sont comparés sur la [Figure IV.12](#). On voit clairement l'absence de variation des propriétés diélectriques du parylène N. La simple substitution d'un hydrogène aromatique par un chlore fait passer la polarisation de 0 à 1,76 D (Debye). Ceci est dû à la forte polarisabilité de la liaison C-Cl [[Maier01](#)] [[Lavina07](#)]. Le parylène N est un matériau apolaire, sa permittivité relative est de l'ordre de 2,65 et elle est pratiquement indépendante de la fréquence pour une température donnée. Il faut noter que la température de transition vitreuse du parylène N se situe autour de 20 °C et que l'absence de variation des propriétés diélectriques pour ce polymère ne peut donc être imputée à un 'gel' de la mobilité. Ces résultats confirment donc bien que la dispersion de la constante diélectrique du PPX C est associée principalement à la mobilité moléculaire locale des dipôles C-Cl (relaxation- β), observée à 874 cm^{-1} par analyse IRTF [insert sur la [Figure IV.12](#)].

Remarque : Cette différence de comportement diélectrique entre ces deux matériaux (parylène C et N) est à mettre en parallèle de travaux équivalents réalisés par Neelov et *al.* [[Neelov98](#)] et Svorčik et *al.* [[Svorčik00](#)] sur d'autres familles de polymères. Neelov et *al.* ont, par exemple, analysé les changements de la constante diélectrique en comparant un polymère apolaire de type PVC à un polymère polaire similaire ayant des liaisons Cl-C. De même, Svorčik et *al.* ont effectué une étude comparative de la variation de la constante diélectrique entre le poly(éthylène tetrathalate) polaire et le polyéthylène apolaire.

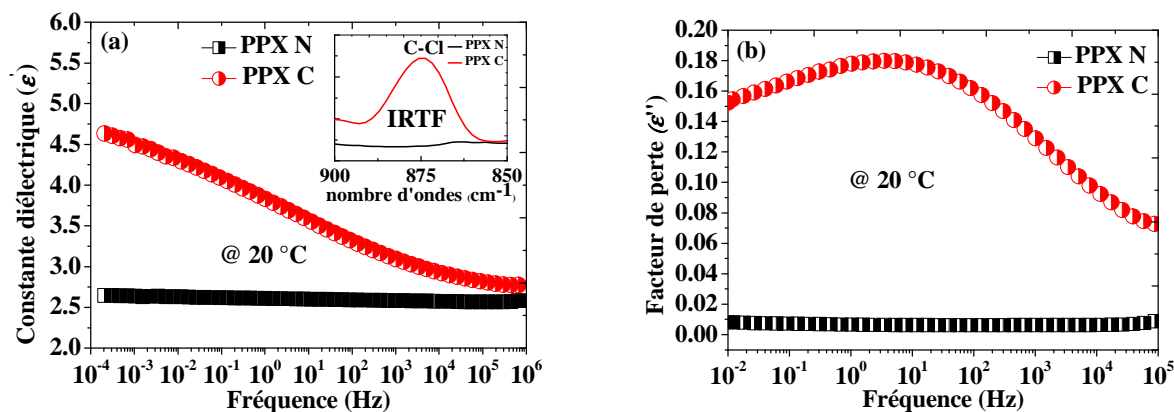


Figure IV.12. Etude comparative de l'évolution fréquentielle de la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité entre le PPX C et le PPX N à une température fixe de 20 °C

Afin d'extraire plus d'informations sur la dynamique moléculaire du parylène C, nous avons utilisé l'équation phénoménologique de Havriliak-Négami (HN) pour définir les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe. Dans cette équation (Eq. IV.3), la conductivité DC à basse fréquence σ_{dc} est également prise en compte :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{\left(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}\right)^{\beta_{HN}}} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} \quad (\text{IV. 3})$$

où ε_s et ε_{hf} sont la permittivité statique et la permittivité à très haute fréquence, respectivement. τ est le temps caractéristique du pic de relaxation. Les exposants α_{HN} et β_{HN} sont les paramètres de HN représentant l'élargissement symétrique et asymétrique des pics de la relaxation ($0 \leq \alpha_{HN}$ et $\beta_{HN} \leq 1$). Le calcul de $\varepsilon'(\omega)$ et de $\varepsilon''(\omega)$ obtenu à partir de l'équation IV.3 est représenté sur la Figure IV.11 sous forme de courbes en trait continu. Le très bon accord entre les points expérimentaux et le modèle numérique obtenu à l'aide de l'équation de HN à la fois pour la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité permet d'extraire le maximum des fréquences f_{\max} des pics de relaxation γ , β et α . Cette fréquence maximale est reportée en fonction de l'inverse de la température sur la Figure IV.13. Concernant les relaxations secondaires γ et β , le pic de relaxation évolue selon une loi d'Arrhénius :

$$f_{\gamma-\beta, \max} = f_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \text{ ou encore } \tau_{\gamma-\beta, \max} = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (\text{IV. 4})$$

où, f_{∞} est la fréquence à très haute température, k_b est la constante de Boltzmann, et E_a définit l'énergie d'activation du processus de relaxation. La valeur de l'énergie d'activation est extraite à partir de la pente de $\ln(f_{\max})$ en fonction de $1000/T$. Elle est de l'ordre de 91,7 KJ/mole pour la relaxation- β et de 8,7 KJ/mole pour la relaxation- γ . Actuellement, il n'existe pas de résultats comparatifs concernant E_a dans la littérature pour ce polymère.

Concernant le processus de la relaxation principale α , le temps caractéristique de cette relaxation suit un comportement non linéaire en température et varie suivant la loi de Vögel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH) :

$$f_{\alpha, \max} = f_{\infty} \exp\left[-\frac{DT_v}{T - T_v}\right] \quad (\text{IV. 5})$$

où D est un paramètre lié à la fragilité du matériau, T_v est la température de Vogel et correspond à la température à partir de laquelle la mobilité moléculaire tend vers 0, T est la température absolue.

A partir de l'ajustement des points expérimentaux donnés par l'équation IV.5, nous pouvons estimer une température de Vogel de l'ordre de 291 K (18 °C), une valeur de $D = 2,57$ et $f_{\infty} = 4,22 \times 10^3$ Hz ($\tau = 3,77 \times 10^{-5}$ s). La relation suivante entre T_v et T_g est généralement admise : [Gowrisanker08] [Runt97]

$$T_v \approx T_g - [30, \dots, 70]^\circ\text{C} \quad (\text{IV. 6})$$

La relation précédente permet donc d'identifier la transition vitreuse dans la gamme [48 – 88 °C]. Comme discuté dans le chapitre IVA, différentes valeurs de T_g sont disponibles dans la littérature et sont comprises dans la plage de température donnée ici. En ce qui concerne notre matériau, les mesures de DSC ont donné une T_g de 90 °C (chapitre IVA) correspondant à la limite haute de la plage de température obtenue à partir de l'équation IV.6. Cette température de transition vitreuse est en accord avec les valeurs proposées par différents auteurs [Goda07] [Youn07].

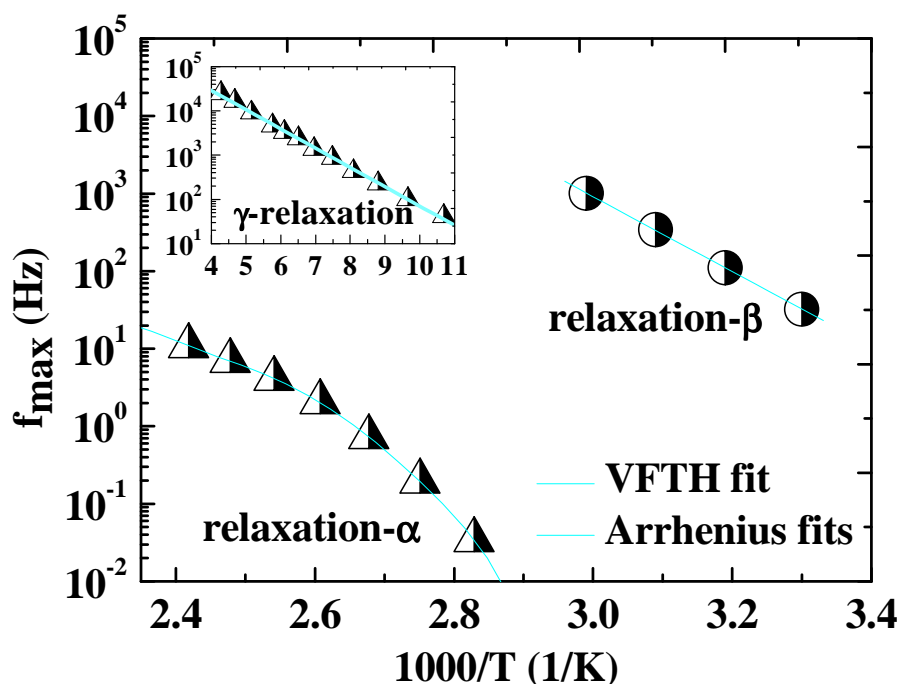


Figure IV.13. Variation de la fréquence maximale des pics de relaxation γ , β et α en fonction de l'inverse de la température. Les symboles correspondent aux points expérimentaux obtenus par l'équation de HN (Eq. IV.3) et les courbes en trait plein correspondent aux fits numériques, (Arrhenius (Eq. 4) pour les relaxations γ , β et VFTH (Eq.IV.5) pour la relaxation α).

IV.7.2.2. Mise en évidence du mécanisme de conduction à basse température ($T < 0^\circ\text{C}$)

La compréhension du transport électrique dans les matériaux polymères a toujours suscité un fort intérêt [Kivelson81] [Kivelson82] [Bredas82] [Malhotra86] [Hirai87] en partie parce que ces matériaux possèdent un grand potentiel pour les applications à l'état solide et d'autre part parce que ce domaine d'étude participe activement à la compréhension de la théorie générale de la physique des polymères.

De nombreux modèles ayant pour objectif d'appréhender et d'expliquer le mécanisme de conduction dans divers matériaux ont été proposés dans la littérature. Citons par exemple un modèle de mécanique quantique à effet tunnel (QMT) [Ghosh90] [Lecleac79], un modèle de saut atomique (AH) [Lecleac79] [Pollak72], un modèle corrélé au saut de barrière (CBH) [Elliott78] [Shimakawa82]... Plusieurs de ces modèles ont été appliqués à de nombreux matériaux désordonnés [Pollak91] [Mott79] [Thomas00] [Jeppe88] [Jonscher77]. Les classes de solides désordonnés étudiés dans la littérature incluent les semiconducteurs amorphes, [Long82], les verres conducteurs [Ingram87] [Tomozawa77], les polymères conducteurs électroniques et ioniques [Vincent87] [Epstein82], les semi-conducteurs organiques [Careem77], les cristaux non stœchiométriques ou très défectueux [Suzuki88]. Même les liquides très visqueux se comportent comme des solides désordonnés typiques en ce qui concerne la conductivité AC ionique.

Tous les solides désordonnés montrent un comportement similaire à l'égard de leurs propriétés diélectriques. Cela est vrai non seulement pour la dépendance en fréquence de la conductivité, mais aussi pour la dépendance en température [Akgul08] [Singh06] [GHan84].

Notre étude a été effectuée en vue de fournir des données chiffrées de conductivité et de proposer des modèles de conduction qui permettent de comprendre les phénomènes de propagation de charges électriques dans le PPX C à basse température. Ces informations sont à ce jour inexistantes dans la littérature concernant ces matériaux. Dans ce cadre, nous avons étudié le comportement de la conductivité AC du parylène C dans une gamme de fréquence allant de 0,1 Hz à 1 MHz et de température de 77 (-196 °C) à 166 K (-107°C). Les résultats expérimentaux seront confrontés aux différents modèles théoriques proposés précédemment.

Une caractéristique commune à tous les matériaux désordonnés [Jonscher77] [Dyre88] [Owen77] est que la conductivité augmente avec la fréquence AC à basse température selon la loi de puissance universelle définie par Jonscher [Jonscher76] :

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{tot}(\omega, T) - \sigma_{DC}(T) = A(T)\omega^{s(T)} \quad (\text{IV. 7})$$

où ω est la pulsation, σ_{dc} , est la partie dc de la conductivité totale $\sigma_{tot}(\omega, T)$, s est un exposant en fréquence, T est la température absolue et A est une constante indépendante de la fréquence.

La Figure IV.14 montre l'évolution fréquentielle de la conductivité AC d'un film de parylène C en couche mince d'épaisseur 4,6 μm pour différentes valeurs de températures allant de -196 à -118 °C.

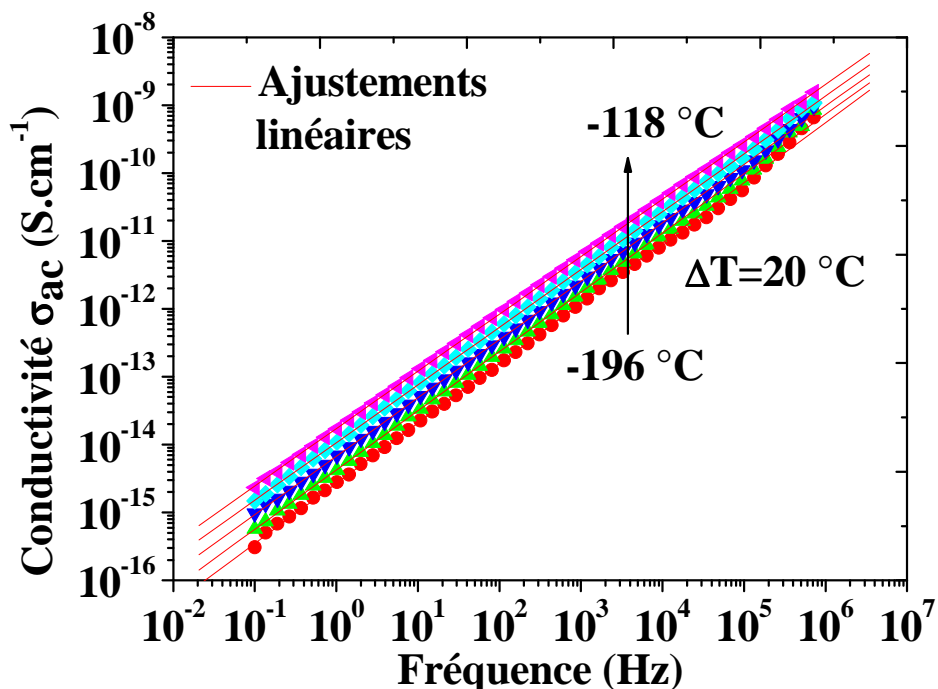


Figure IV.14. Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour un film de parylène C à différentes températures

On voit clairement sur la Figure IV.14 que σ_{AC} augmente linéairement avec la fréquence sur toute la plage d'études (sept décades). Le même comportement de σ_{AC} a été obtenu pour différentes valeurs de températures. Ce comportement peut être attribué à l'hétérogénéité au sein du matériau provoqué par la présence d'une phase désordonnée [Mott71]. Jonscher [Jonscher76] a proposé que cette dépendance représente une loi universelle, applicable à une très large gamme de matériaux, indépendamment de leur structure physique et chimique et du type du porteur de charges dominant.

Pour connaître le mécanisme de conduction AC prédominant dans le matériau, la variation de la conductivité AC en fonction de l'inverse de la température a été reportée sur la Figure IV.15 pour différentes valeurs de fréquences.

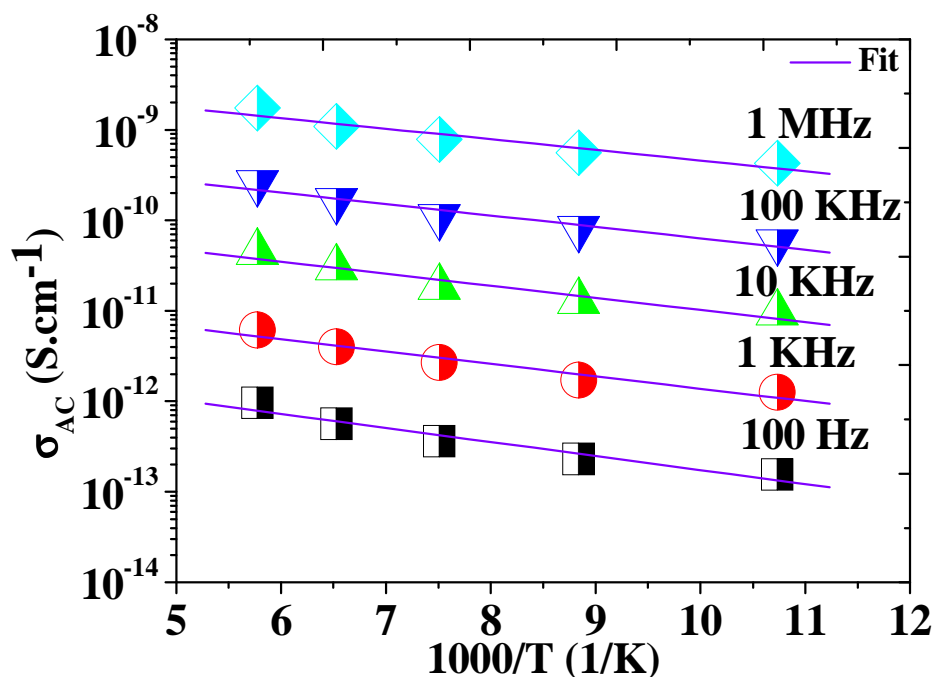


Figure IV.15. Variation de la conductivité AC en fonction de l'inverse de la température d'un film mince de parylène C d'épaisseur 4,6 µm pour différentes valeurs de fréquence.

La Figure IV.15 montre bien que $\sigma_{ac}(\omega)$ diminue linéairement avec l'inverse de la température. Cela suggère que la conductivité AC est un processus thermiquement activé à partir de différents états localisés (pièges) dans la bande interdite [Affi01].

L'énergie d'activation $U(\omega)$ de la conduction AC, dans le parylène C à très basse température ($T < -100$ °C) est calculée à différentes fréquences en utilisant l'équation d'Arrhenius:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 \exp\left(\frac{U(\omega)}{k_B T}\right) \quad (\text{IV. 8})$$

où σ_0 est la conductivité à une température qui tend vers l'infini, k_B est la constante de Boltzmann, et $\omega = 2\pi f$ est la pulsation du champ électrique appliqué.

La valeur de l'énergie d'activation $U(\omega)$ calculée pour différentes fréquences est donnée dans le Tableau IV.2.

Fréquence (Hz)	σ_{tot} à 77 K (S cm ⁻¹)	$N(E_F)$ (10 ¹⁸ eV cm ⁻³)			U (eV)
		$\alpha = 1 \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha = 2 \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha = 4 \text{ \AA}^{-1}$	
0.1 KHz	$1,29 \times 10^{-13}$	0,31	1,81	10,25	0,030
1 KHz	$9,97 \times 10^{-13}$	0,35	1,90	11,06	0,027
10 KHz	$7,44 \times 10^{-12}$	0,42	2,37	13,44	0,026
100 KHz	$5,74 \times 10^{-11}$	-	2,42	13,78.	0,025

Tableau IV.2. Tableau récapitulatif des valeurs de la conductivité $\sigma_{\text{tot}}(\omega)$ à 77 K et de la densité d'états $N(E_F)$ au niveau de Fermi calculé en utilisant l'équation IV.9 et en considérant que $\nu_{\text{ph}} = 10^{13}$ Hz, $\alpha = 1, 2$ et 4 \AA^{-1} et pour cinq fréquences choisies.

La dépendance en fréquence de l'énergie d'activation est représentée sur la [Figure IV.16](#).

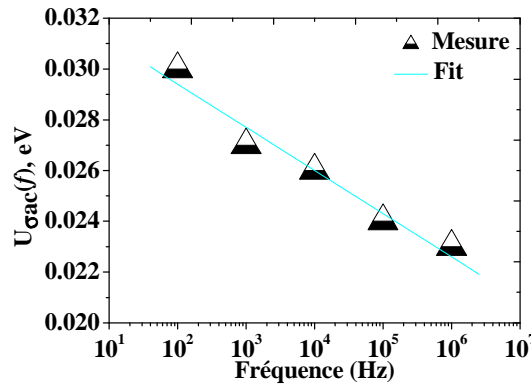


Figure IV.16. Variation de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence à très basse température.

On observe que $U(f)$ diminue lorsque la fréquence augmente. En effet, l'augmentation de la fréquence du champ appliqué favorise les sauts électroniques entre les états localisés. Ceci conduit donc à une diminution de l'énergie d'activation $U(f)$ avec l'augmentation de la fréquence. Les faibles valeurs de l'énergie d'activation $U(f)$ et l'augmentation de $\sigma_{ac}(\omega)$ avec la fréquence nous permettent de conclure que la conduction par saut électronique est le mécanisme de conduction le plus probable à basse température.

Les valeurs de la densité d'états $N(E_F)$ près du niveau de Fermi du parylène C peuvent être estimées en utilisant la relation de Austin et Mott [\[Austin69\]](#):

$$\sigma_{AC}(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 k_B \alpha^{-5} [N(E_F)]^2 \omega [\ln(V_{ph}/\omega)]^4 T \quad (\text{IV. 9})$$

où e est la charge électronique, k_B est la constante de Boltzmann, ω est la pulsation angulaire, v_{ph} est la fréquence de vibration d'un électron ayant une valeur de 10^{13} à 10^{14} Hz, α correspond à l'extension spatiale d'un électron à basse température [\[Singh06\]](#) ou l'extension spatiale d'un polaron dans le cas des semi-conducteurs [\[Pal06\]](#). Ce paramètre peut varier entre 1 et 11 \AA^{-1} [\[Mansingh84\]](#). Une autre équation proposée par Pollak [\[Pollak64\]](#) pour le calcul de la densité $N(E_F)$ est proche de celle proposée par Austin et Mott [\[Austin69\]](#) et diffère uniquement par la valeur de la constante.

En considérant $v_{ph} = 10^{13}$ Hz [\[Singh06\]](#) et d'après la valeur de la conductivité $\sigma_{ac}(\omega)$ à 77 K (-196 °C) que nous avons déterminée pour chaque fréquence (0,1, 1, 10 et 100 kHz), les valeurs de $N(E_F)$ ont été calculées pour le matériau PPX C en utilisant l'équation IV. (9) pour différentes valeurs de α . Ces valeurs de densité d'état sont répertoriées dans le Tableau IV.2.

Il faut noter que l'équation IV.9 est valable uniquement dans le cas de sauts de charges non corrélés entre des paires de sites et la condition pour laquelle cette hypothèse est valable est donnée par [\[Austin69\]](#):

$$\left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) N(E_F) K_B T \right] \left[\alpha^{-1} \ln \left(\frac{V_{ph}}{\omega} \right) \right]^3 \quad (\text{IV. 10})$$

Cette condition est satisfaite pour les valeurs de α données dans le Tableau IV.2.

Bien que l'équation IV.9 permette d'estimer raisonnablement la valeur de $N(E_F)$, elle est incapable de prévoir la dépendance de $\sigma_{ac}(\omega)$ en fonction de la température. L'Eq. (IV.7) prédit une telle

dépendance. Cependant, cette dépendance reste modérée dans le cas des mesures présentées ici. Ceci est lié au fait que l'étude est menée à basse température. Pollak [Pollak64] a fait valoir que la dépendance en température de la conductivité-AC est due aux sauts multiples entre sites de proches voisins. Toutefois, il a été démontré [Mansingh75] que les sauts multiples ne peuvent pas donner une forte dépendance de $\sigma_{ac}(\omega)$ en fonction de la température. Par conséquent, le mécanisme de transport électrique dans le parylène C à basse température est très probablement corrélé à un saut de porteurs de charges près du niveau de Fermi entre plus proches voisins par l'intermédiaire des états localisés (pièges profonds) au niveau de la bande interdite de l'isolant.

La différence principale qui apparaît entre les courbes isothermes [Figure IV.14] se produit dans la valeur de l'exposant en fréquence 's'. Les valeurs de 's' ont été obtenues à partir des pentes associées à chaque isotherme de la Figure IV.14. La dépendance en température de 's' est reportée sur la Figure IV.17. On observe nettement une diminution de 's' avec l'augmentation de la température.

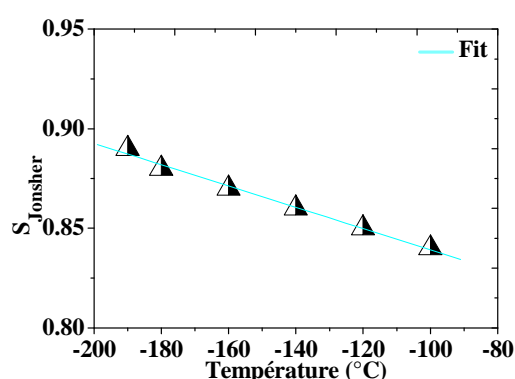


Figure IV.17. Variation de l'exposant s de l'équation de Jonscher (Eq. IV.9) en fonction de la température.

Selon le modèle de mécanique quantique à effet tunnel (QMT) [Ghosh90] [Akgul08], l'exposant 's' est pratiquement égal à 0,8 et augmente légèrement avec l'accroissement de la température. Par conséquent, ce modèle ne s'applique pas aux résultats obtenus dans le cas de nos matériaux, comme on pouvait s'en douter.

Selon le modèle de chevauchement large de polaron par effet tunnel (OLPT) [Long82], l'exposant 's' est à la fois dépendant de la température et de la fréquence. Il diminue avec la température de la valeur unitaire ($s=1$ à température ambiante) vers une valeur minimale, puis il augmente. Par conséquent, le modèle OLPT n'est pas non plus applicable aux résultats obtenus dans cette gamme de température.

Selon le modèle de sauts à barrière corrélé (CBH pour *Correlation Barrier Hopping*), les valeurs de l'exposant en fréquence 's' varient de 0,7 à 1 et diminuent avec l'augmentation de la température [Gudmundsson03]. Ceci est en bon accord avec nos résultats et suggère donc que ce modèle est le plus approprié pour caractériser le mécanisme de conduction électrique à basse température dans le parylène C.

Ce modèle permet de décrire les sauts de porteurs de charge entre les sites de proches voisins au-dessus d'une barrière de potentiel W_M qui les sépare.

Dans ce modèle, l'exposant en fréquence 's' est évalué d'après l'équation suivante [Pike72]:

$$s = 1 - \left(\frac{6k_B T}{W_M} \right) \quad (\text{IV. 11})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, W_M est la hauteur maximale de la barrière qui est aussi associée à la profondeur du piège des sites localisés [Chaudhuri89]. La valeur de W_M peut être calculée à partir de l'équation (IV.11) en utilisant la pente de la droite de variation de $(1 - s)$ en fonction de T [Figure IV.18]. On obtient pour W_M une valeur de 0,96 eV.

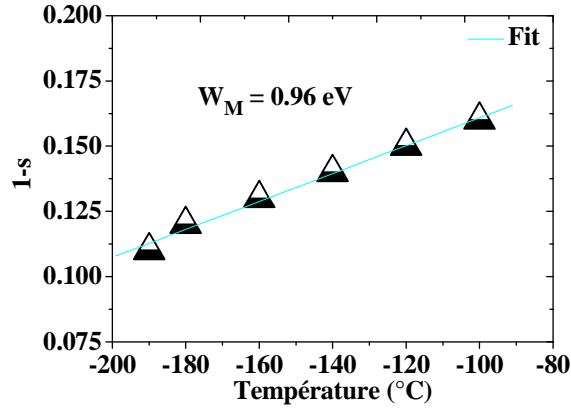


Figure IV.18. Variation du paramètre $(1 - s)$ avec la température

La distance de saut, définie par R_ω pour une fréquence f et une température T donnée dans le cadre du modèle CBH, est donnée par :

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi \varepsilon' \varepsilon_0 [W_M - k_B T \ln(1/\omega \tau_0)]} \quad (\text{IV. 12})$$

où e est la charge de l'électron, ε_0 est la permittivité du vide, ε' est la partie réelle de la permittivité, k_B la constante de Boltzmann, T est la température et τ_0 est le temps caractéristique de la relaxation qui est de l'ordre de la période de vibration d'un atome $\sim 10^{-12}$ s [Elliott87]. La limite inférieure (*cut-off*) de la distance de saut est:

$$R_{\min} = \frac{e^2}{\pi \varepsilon' \varepsilon_0 W_M} \quad (\text{IV. 13})$$

Pour les sites voisins séparés par une distance de R_ω , les puits de Coulomb (forme des pièges) se chevauchent, ce qui entraîne un abaissement de la barrière de W_M à une barrière minimale W_m [Figure IV.19] Pour le cas d'une transition d'un seul électron d'un site à un autre, W_m est donnée par:

$$W_m = W_M - \frac{e^2}{\pi \varepsilon' \varepsilon_0 R_\omega} \quad (\text{IV. 14})$$

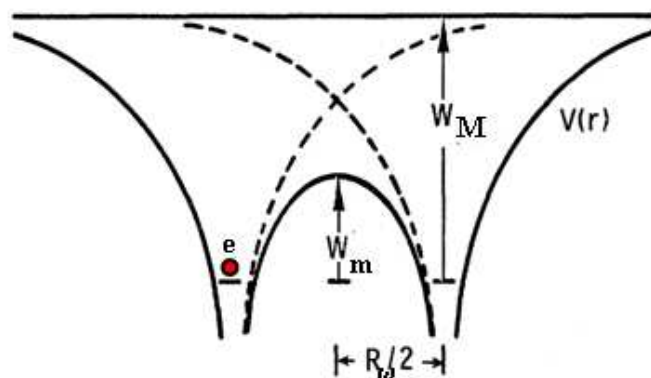


Figure IV.19. Une représentation schématique des puits de Coulomb, selon le modèle CBH

La distance du saut maximale R_ω , la distance de saut minimale R_{\min} et la hauteur minimale de la barrière coulombienne W_m sont calculées en utilisant les équations. IV. (12), (13) et (14), respectivement à $T=77$ K en prenant $\tau_0 = 10^{-12}$ s. Pour ces calculs, nous utilisons également la valeur $W_M = 0,96$ eV déterminée précédemment [Figure IV.18] et les valeurs de constante diélectrique ϵ' déduites de la Figure IV.11 (a). Ces résultats sont résumés dans le Tableau IV.3 pour différentes fréquences.

fréquence	ϵ	R_ω (Å)	R_{\min} (Å)	W_m (eV)
0.1 KHz	2,838	1,547	1,320	0,140
1 KHz	2,837	1,518	1,321	0,120
10 KHz	2,836	1,490	1,322	0,100
100 KHz	2,835	1,467	1,322	0,095

Tableau IV.3. Paramètres de la conductivité pour différentes valeurs de fréquences à $T = 77$ K dans une configuration de puits Coulombien. R_ω = distance de saut maximale ; R_{\min} =distance de saut minimale ; W_m = hauteur de barrière minimale

Il est difficile de vérifier la validité de l'ordre de grandeur des valeurs calculées ci-dessus car, comme indiqué, aucune donnée de référence n'est disponible pour le parylène C. Ceci étant, des valeurs moyennes de distance de saut R_ω dans d'autres matériaux sont de l'ordre de 0,66 Å dans des aqua[bis(2-diméthylaminométhyl-4-NIT-phenolato)] [Yakuphanoglu03], et une valeur de 0,80 Å [Abd El-kader08] dans du polyvinyl alcool.

La Figure IV.20 reporte les évolutions de la distance de saut R_ω et la hauteur de la barrière W_m reportées dans le Tableau IV.3. Pour résumer, ces paramètres diminuent avec l'augmentation de la fréquence et sont donc bien en accord avec l'augmentation de la densité de charges $N(E_F)$ pour une tendance similaire de la fréquence. Ainsi, les charges peuvent sauter facilement vers les sites de plus proches voisins et ceci explique l'augmentation de la conductivité-AC en fonction de la fréquence [Figure IV.14].

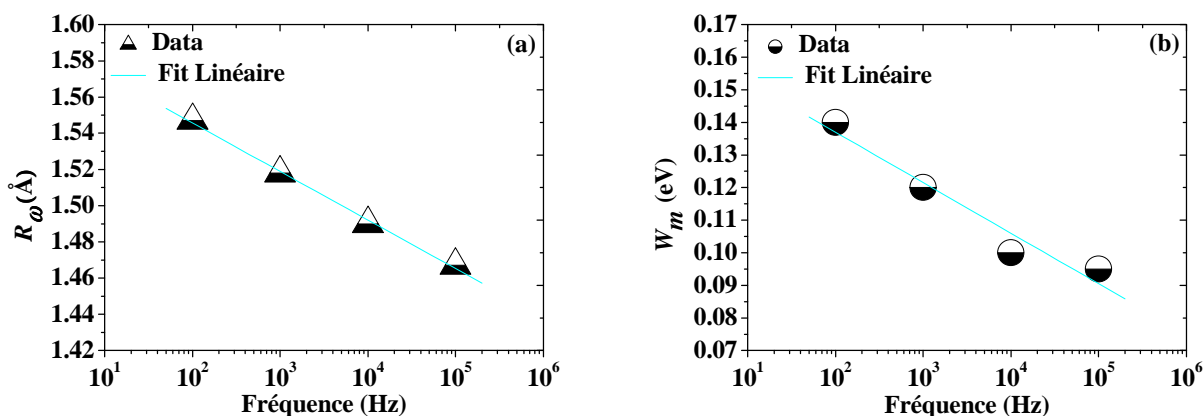


Figure IV.20. Variation des paramètres de la conductivité AC: R_ω (a) et W_m (b) en fonction de la fréquence

En outre, nous pouvons déterminer la valeur de la distance de saut R_ω et la hauteur de la barrière W_m des charges électroniques dans le parylène C à n'importe quelle fréquence spécifiée grâce aux équations suivantes tirées des régressions linéaires des Figure IV.20:

$$R_\omega \left(\text{Å} \right) = -11,65 \times 10^{-3} \ln f(\text{Hz}) + 1,6 \quad (\text{IV. 15})$$

$$W_m \left(\text{eV} \right) = -6,74 \times 10^{-3} \ln f(\text{Hz}) + 0,17 \quad (\text{IV. 16})$$

Dans le modèle de transfert d'électrons par activation thermique entre deux sites ayant un potentiel de Coulomb, la condition $(W_m / W_M) < 1/2$ est satisfaisante [Pike72]. Pour des chevauchements de puits relativement élevés, la valeur de W_m peut atteindre $1/4 W_M$ [Mott75]. La valeur de W_M pour le parylène C est d'environ 0,23 eV dans le cas du modèle de Pike [Pike72]. Selon la formule d'Austin-Mott [Austin69], basée sur le modèle CBH, $\sigma_{AC}(\omega)$ peut être expliquée par des mécanismes de sauts d'électrons entre des paires d'états localisées au niveau de Fermi. L'énergie d'activation alternative selon le modèle CBH est satisfaite à la conduction électronique. Ce résultat confirme qu'à basse température la conduction électrique dans le parylène C est régie par sauts électroniques entre sites voisins ou autrement dit par sauts à courte distance (sites voisins).

IV.7.2.3. Mise en évidence du mécanisme de conduction et de relaxation à haute température ($T > T_g$)

Récemment, le parylène C a été utilisé comme revêtement isolant pour des nanoparticules métalliques [Park08] [García10] et des nanotubes de carbone [Chen08] [Hu09] [Lin09] conduisant ainsi à un développement potentiel de ce matériau dans des applications nanocomposites (cf. également chapitre 1) et plus particulièrement dans les hautes températures (>100 °C) du fait de la disponibilité de ces nanocharges. Une analyse du comportement à la fois diélectrique mais aussi en ce qui concerne la conductivité électrique du parylène-C à haute température dans ce contexte devient nécessaire. En particulier, une bonne connaissance des phénomènes interfaciaux susceptibles d'être présents dans le parylène-C grâce à sa structure semi-cristalline complexe est primordiale. Récemment une étude a été publiée concernant les propriétés diélectriques de composites SiO_2 -parylène C dans la gamme de températures [23 °C - 192 °C] [Tewari09]. La présence de liaisons OH (liaisons hydrogène) au sein du matériau (probablement induites pas la présence d'humidité) ont amené ces auteurs à émettre des

conclusions erronées concernant les mécanismes d'interface présents dans leur composite. Il nous est ainsi apparu qu'une connaissance des mécanismes d'interface intrinsèques au sein du parylène C était inexistante dans la littérature. L'objectif de ce paragraphe est d'apporter quelques éléments de réponse sur ces aspects. Plus précisément, le but est de clarifier les mécanismes de conduction et les mécanismes de polarisations mis en jeu par les différentes interfaces présentes que ce soit au niveau de l'interface macroscopique film/électrode ou l'interface volumique microscopique amorphe/cristal lorsque le parylène C est soumis à une température supérieure à celle de la transition vitreuse ($T_g \approx 90$ °C).

- Pour $130 \leq T < 200$ °C

Les Figure IV.21 (a) et (b) montrent, respectivement, la variation de la constante diélectrique et du facteur de pertes pour une gamme de températures allant de 130 à 200°C.

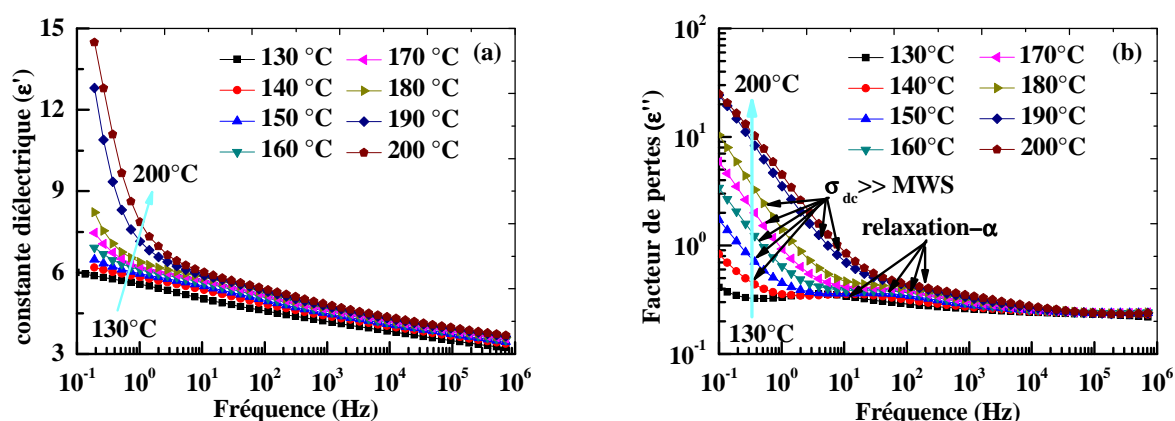


Figure IV.21. Variation de (a) la partie réelle et (b) imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour des températures allant de 130 jusqu'à 200 °C

Dans les fréquences intermédiaires, on observe la relaxation α , discutée dans le §IV.7.2.1., et sur laquelle nous ne revenons pas ici.

Aux basses fréquences, le facteur de perte ϵ'' est fortement augmenté [Figure IV.21 (b)]. Ceci est la conséquence de la conductivité du matériau. En effet, au-dessus de la transition vitreuse ($T_g \approx 90$ °C), le matériau est à l'état visqueux et les chaînes ont certains degrés de liberté pour qu'elles puissent bouger et se réarranger facilement dans le 'volume libre'. Dans ce cas les charges électriques se trouvant dans le matériau peuvent se déplacer facilement principalement par saut à travers ces chaînes et ainsi participer à la conduction électrique. Cet effet est particulièrement prononcé à haute température (HT).

Dans une réponse diélectrique conventionnelle, la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' n'est pas affectée par le terme de conductivité. C'est le cas pour nos résultats jusqu'à 160 °C (et dans la plage de fréquence analysée que nous avons limité à 0,2 Hz). Au-dessus de cette température, ce n'est plus le cas et la constante diélectrique augmente fortement en fonction de la température dans le domaine des basses fréquences BF [(Figure IV.21 (a))]. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de l'augmentation de la constante diélectrique et du facteur de pertes à basses fréquences et hautes températures (BF/HT): la polarisation volumique interfaciale (effet Maxwell-Wagner-Sillars) et / ou la polarisation surfacique des électrodes. Compte tenu, du fait que ce polymère est semi-cristallin avec une taille de cristallites (lamelles) d'environ 47 Å (voir paragraphe IV.4), cette structure est favorable

à l'existence d'une polarisation diélectrique au niveau de l'interface amorphe / cristal. Toutefois, si une telle polarisation existe, elle sera masquée par l'effet de la forte conductivité observée sur ϵ' et ϵ'' dans le formalisme de la permittivité complexe.

Un autre formalisme basé sur le module électrique complexe M^* est généralement proposé pour minimiser l'effet de la conductivité [McCrum67]. Ce formalisme a été utilisé pour l'étude de nombreux matériaux [Arous07] [Psarras03], notamment des conducteurs ioniques vitreux [Macedo72] [Howell75]. Ce formalisme est actuellement adopté dans les polymères semi-cristallins, les composites et dans les céramiques où coexistent des régions de permittivité et de conductivité différentes (matériaux composés d'au moins deux phases). Le module complexe M^* est défini comme l'inverse de la permittivité complexe par les équations suivantes :

$$M^* = (\epsilon^*)^{-1} = M' + iM'' \quad (\text{IV. 17})$$

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}, \quad M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon'')^2 + (\epsilon')^2} \quad (\text{IV. 18})$$

où M' et M'' représentent la partie réelle et la partie imaginaire du module électrique respectivement.

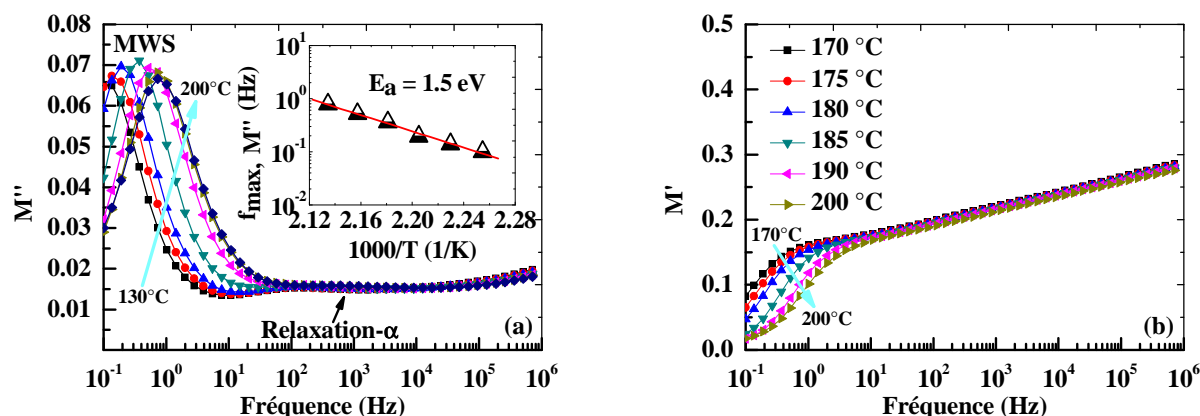


Figure IV.22. Variation de (a) la partie imaginaire et (b) la partie réelle du module électrique en fonction de la fréquence pour des températures allant de 130 jusqu'à 200 °C. *Insert* : Evolution du pic de pertes dans un diagramme d'Arrhenius

La variation de la partie imaginaire (M'') du module électrique en fonction de la fréquence à différentes températures est indiquée sur la Figure IV.22 (a). Il n'y a pas de différence de comportement diélectrique entre ϵ'' et M'' dans la région des hautes fréquences où la réponse diélectrique est due aux effets volumiques et essentiellement à la mobilité moléculaire locale et coopérative (mécanismes de relaxation β et α). Cependant, aux basses fréquences, on observe maintenant clairement la présence d'un pic, thermiquement assisté, indiquant un processus de relaxation. L'origine de ce pic peut être attribuée à un effet de polarisation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Dans les matériaux hétérogènes qui présentent plusieurs phases de densité différente, il est bien connu que les interfaces peuvent donner lieu à une telle polarisation. Cette relaxation apparaît du fait que les charges libres (impuretés, catalyseurs), générées lors de l'étape d'élaboration, sont immobilisées (piégés) dans le matériau. Pour des températures suffisamment élevées (généralement supérieures à la transition vitreuse) les charges peuvent migrer sous l'effet du champ électrique appliqué. Ces charges libres seront alors bloquées au niveau des interfaces entre deux

régions de conductivité et de permittivité différentes en produisant des dipôles électriques macroscopiques appelés «dipôles induits». Ce mécanisme MWS explique ainsi l'augmentation de la constante diélectrique avec l'abaissement de la fréquence [Figure IV.21 (a)]. Associé au pic de pertes sur M'' , on observe une variation de la partie réelle de M' [Figure IV.22 (b)] traduisant bien ce mécanisme de relaxation diélectrique dans ce formalisme. Ces dipôles macroscopiques, à l'origine de la relaxation de MWS, sont les plus lents de tous les processus diélectriques apparaissant dans le polymère (relaxation- α , relaxation- β , etc) [Psarras03] d'où l'intérêt de mener des caractérisations diélectriques dans des fréquences basses pour les étudier.

Aux fréquences suffisamment élevées pour que le mécanisme MWS ne puisse pas être considéré ($f > 10\text{Hz}$), on note une augmentation sensible de la valeur de M' avec l'augmentation de la fréquence [Figure IV.22 (b)]. Ceci s'explique par le fait qu'avec l'augmentation de la fréquence, les mécanismes de polarisation ne trouvent plus le temps de suivre le champ électrique.

La figure insérée dans la Figure IV.22(a) montre un comportement de type Arrhenius du pic de pertes observé dans M'' . Une énergie d'activation E_a de $144,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1,5 eV) et un temps de relaxation τ_0 de 10^{-17} s sont déterminés pour ce processus de relaxation MWS. L'énergie d'activation pourrait être attribuée à la présence de certaines charges d'espaces résiduelles confinées aux interfaces entre les zones amorphes et les zones cristallines [Arous07]. Cette valeur d'énergie est en bon accord avec d'autres valeurs trouvées dans d'autres matériaux polymères. A titre d'exemple, une valeur de 139 kJ mol^{-1} (1,44 eV) a été donnée pour un matériau polymère composite constitué par de la résine époxy contenant des fibres de Kevlar (poly-p-phénylène-téréphtalamide) et des particules d'aluminium en tant que charges [Tsangaris98]. Une valeur de 128 kJ.mol^{-1} (1,33 eV) avec un τ_0 de $10^{-16,1} \text{ s}$ a été trouvé dans le cas de poly (éther éther cétone) semi-cristallin [Arous07].

Comme discuté plus haut et observé sur la Figure IV.11(b) [région IV], le facteur de perte ϵ'' à basse fréquence est régi par la conductivité σ_{dc} à des températures au-dessus de la T_g . La relation entre la conductivité σ' et le facteur de pertes ϵ'' est donnée par:

$$\sigma'(\omega, T) = \epsilon_0 \omega \epsilon''(\omega, T) \quad (\text{IV. 19})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et ω est la pulsation.

Nous avons représenté sur la Figure IV.23 l'évolution fréquentielle de cette conductivité pour différentes valeurs de température. Nous rappelons qu'à une température donnée, la conductivité peut s'exprimer par la loi de Jonscher aussi appelée «loi universelle»: [Jonscher92]

$$\sigma'(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc}(T) + B\omega^s \quad (\text{IV. 20})$$

où σ_{dc} est la conductivité indépendante de la fréquence, B est une constante de proportionnalité, et s est un paramètre compris entre 0 et 1.

En terme de distance parcourue par les charges à l'origine de cette conduction, on peut dire que dans les basses fréquences, les charges ont le temps de parcourir des grandes distances et l'influence de la température peut donc être significative comme on peut l'observer en dessous de 10 Hz qui correspondra à une fréquence critique f_c . Au delà de cette fréquence critique, la distance moyenne de déplacement des charges sous l'effet du champ électrique se réduit et la conductivité σ' , suivant la loi de Jonscher en ω^s caractéristique d'une conduction par saut (*hopping*) de charges à courte distance,

comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent et comme l'ont évoqué plusieurs auteurs dans des matériaux désordonnés [Dyre00] [Böttger85] [MacDonald87]. Ici, l'effet de la température n'a pas le temps de se mettre en place et son influence n'apparaît donc plus dans la conductivité.

Tout matériau solide constitué de phases de conductivités et/ou de permittivités différentes possède nécessairement une conductivité globale, qui augmente avec la fréquence [Maxwell-1892]. On peut ainsi dire qu'à haute fréquence la conductivité est gouvernée par les régions les plus conductrices (10^{-7} S.cm $^{-1}$ à 1 MHz) tandis qu'à basse fréquence, la conductivité est limitée par la présence des régions les plus isolantes.

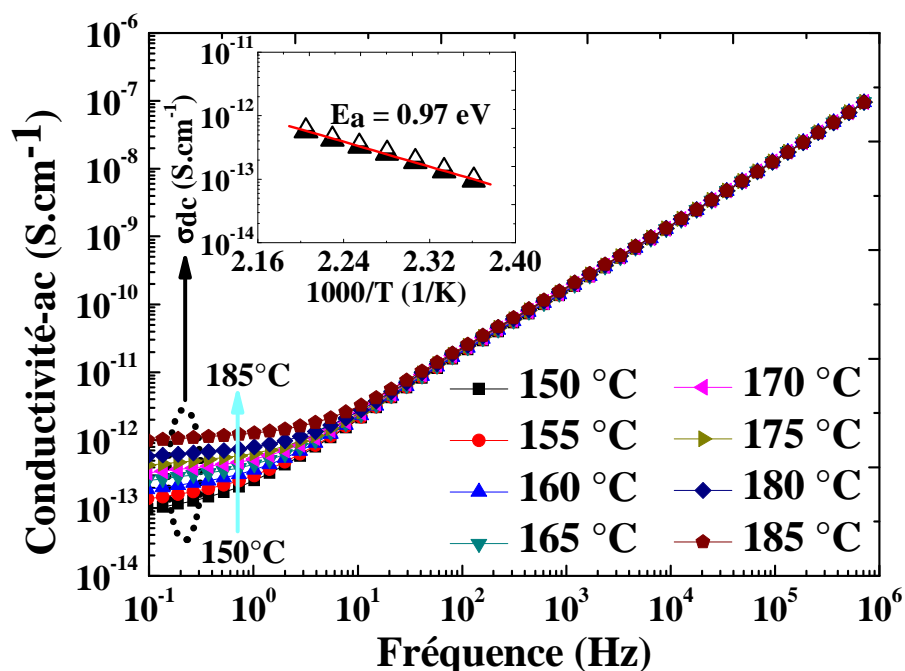


Figure IV.23. Variation de la conductivité-AC en fonction de la fréquence pour des températures allant de 150 jusqu'à 185 °C

Nous avons inséré la conductivité σ_{dc} en fonction de l'inverse de la température sur la Figure IV.23. On observe une évolution classique de type Arrhenius :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (\text{IV. 21})$$

où σ_0 est une constante; E_a est l'énergie d'activation du processus de conduction à basse fréquence, T est la température absolue et k_b est la constante de Boltzmann. L'énergie d'activation E_a mise en jeu dans ce processus est d'environ 0,97 eV.

○ Pour $T > 200$ °C

La Figure IV.24 montre le facteur de pertes en fonction de la fréquence pour des températures supérieures à 200 °C.

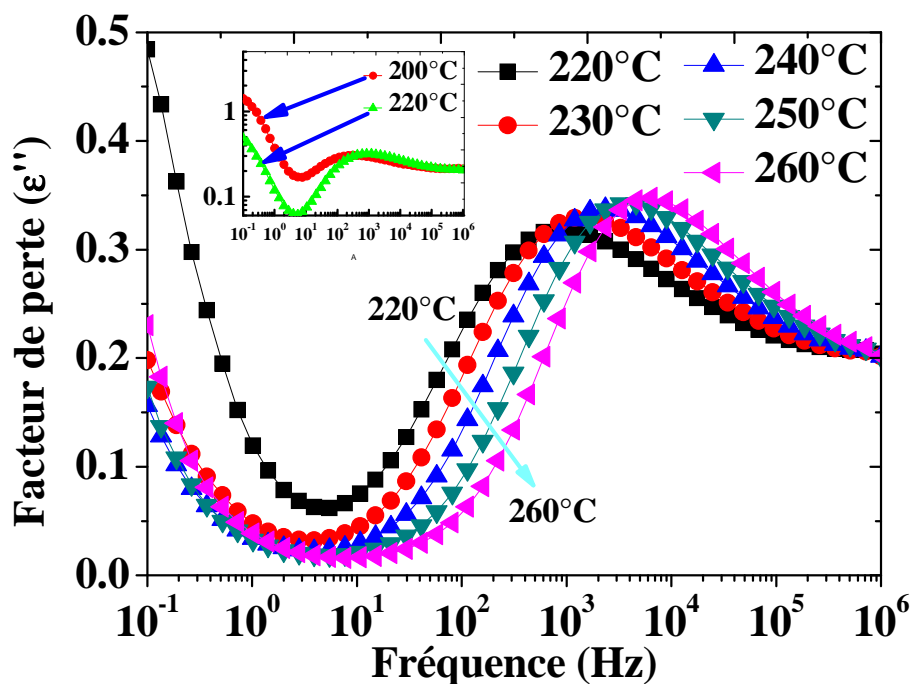


Figure IV.24. Variation du facteur de pertes en fonction de la fréquence pour des températures allant de 220 à 260 °C

On observe nettement un pic de relaxation assisté thermiquement. On pourrait initialement considérer que ce pic correspond au mécanisme de relaxation α discuté dans le §IV.7.2.1. Cependant, comme le reporte la Figure IV.25, l'extrapolation de l'équation IV.5 de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH) à la plage de température considérée ici laisse apparaître une fréquence maximale de pic de relaxation plus faible que celle obtenue ici. Une explication alternative doit donc être recherchée.

Pour cela, nous allons nous focaliser sur la réponse basse fréquence ($< 1\text{Hz}$). Le graphe inséré dans la Figure IV.24 montre que les pertes se sont décalées vers les basses fréquences lors du passage de la température de 200 à 220 °C. Cette réponse traduit une conduction électrique σ_{dc} ralentie lors de cette augmentation de température. Ce comportement, a priori surprenant, est observé jusqu'à 250°C. Le passage de 250 à 260 °C permet de retrouver un comportement classique d'augmentation de σ_{dc} avec la température. L'explication de ce comportement est à rechercher dans le changement de morphologie du parylène C. Référons nous à la partie IV-A : nous avons identifié que les mesures de DSC ont montré une température de cristallisation autour de 150°C et de fusion à 290°C. Nos mesures de spectroscopie diélectrique n'ont pas montré de comportement spécifique au passage de la température de 150°C. Ceci est dû au fait que le matériau est déjà 'pleinement' cristallisé lors de la phase de dépôt (les mesures de DRX ont montré une cristallinité de 45%) et que dans ce cas, le passage par 150 °C n'apparaît pas être une température de changement de phase. Quant à la température de 200 °C, elle ne correspond pas à une caractéristique spécifique d'un changement de phase pour le parylène C si on s'en réfère aux résultats de DSC. En revanche, cette température de 200 °C correspond à la gamme où on observe un changement de phase cristalline dans le cas du parylène N (PPX N) qui passe d'une configuration α -monoclinique à une configuration β_1 -hexagonale [Jeffrey04]. Nous pensons, qu'à l'image du PPX N, un changement de configuration cristalline du parylène C se produit dans la gamme de température 200 – 250 °C. Ce changement de structure cristalline explique

ainsi le changement observé à la fois (i) sur la conductivité basse fréquence représentant la mobilité ionique à longue distance et (ii) sur la dynamique des chaînes, et plus particulièrement les longues chaînes comme celles qui interviennent dans la relaxation α (d'où le décalage en fréquence observé du pic de relaxation sur la [Figure IV.25](#)).

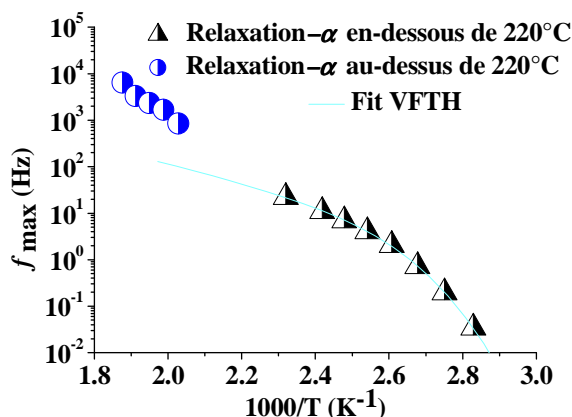


Figure IV.25. Variation de la fréquence de relaxation du pic- α en -dessous et au-dessus de 220°C

Finalement, ce pic de pertes est bien associé à la relaxation α mais pour le parylène C ayant probablement changé de structure cristalline. On voit ainsi la richesse de l'analyse en spectroscopie diélectrique basse fréquence pour l'analyse de la morphologie des polymères.

IV.7.2.4. Courbes isochrones:(Tantale/PPX C (4.8 μ m)/Au): Identification de la permittivité à très haute fréquence, ϵ_{∞} .

Il n'est pas rare que les mesures de spectroscopie diélectrique se réalisent en effectuant un balayage en température à fréquence fixe. L'intérêt est de faire apparaître des informations complémentaires par rapport aux mesures isothermes: une meilleure identification d'un mécanisme de relaxation (à l'image des analyses effectuées dans le formalisme du module M^*), la mise en évidence de nouveaux mécanismes... Dans ce but, nous analysons les résultats de spectroscopie diélectrique, cette fois-ci en fonction de la température pour des fréquences fixes afin de vérifier si de nouvelles informations pourraient être obtenues sur le PPX C.

Avant toute analyse, nous avons contrôlé une possible influence de la rampe de température sur la réponse diélectrique. Pour cela nous avons appliqué différentes rampes (en °C/minute) et nous avons tracé les parties réelle et imaginaire de la permittivité sur une plage étendue de température [[Figure IV.26](#)]. Ces résultats confirment l'influence négligeable du choix de la rampe appliquée. Dans la suite, nous avons choisi une rampe de 4°C/min qui est une valeur souvent choisie dans les travaux publiés.

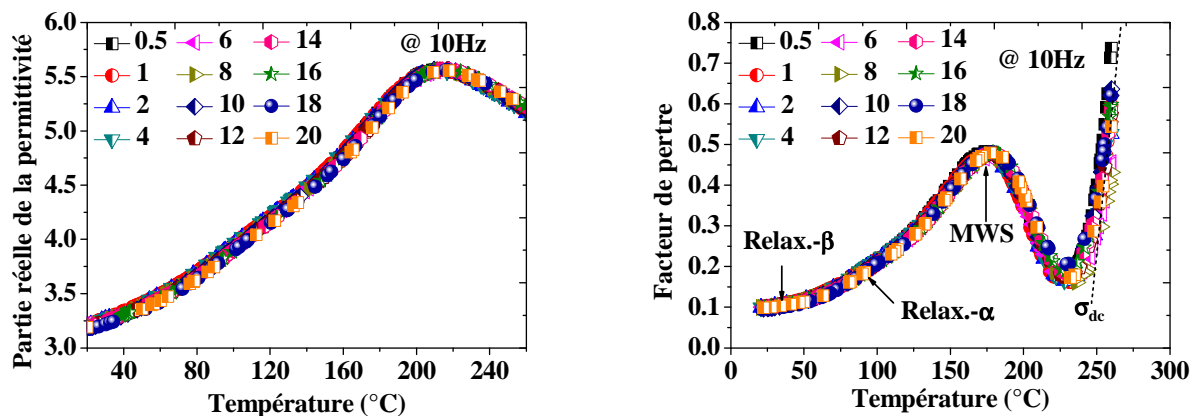
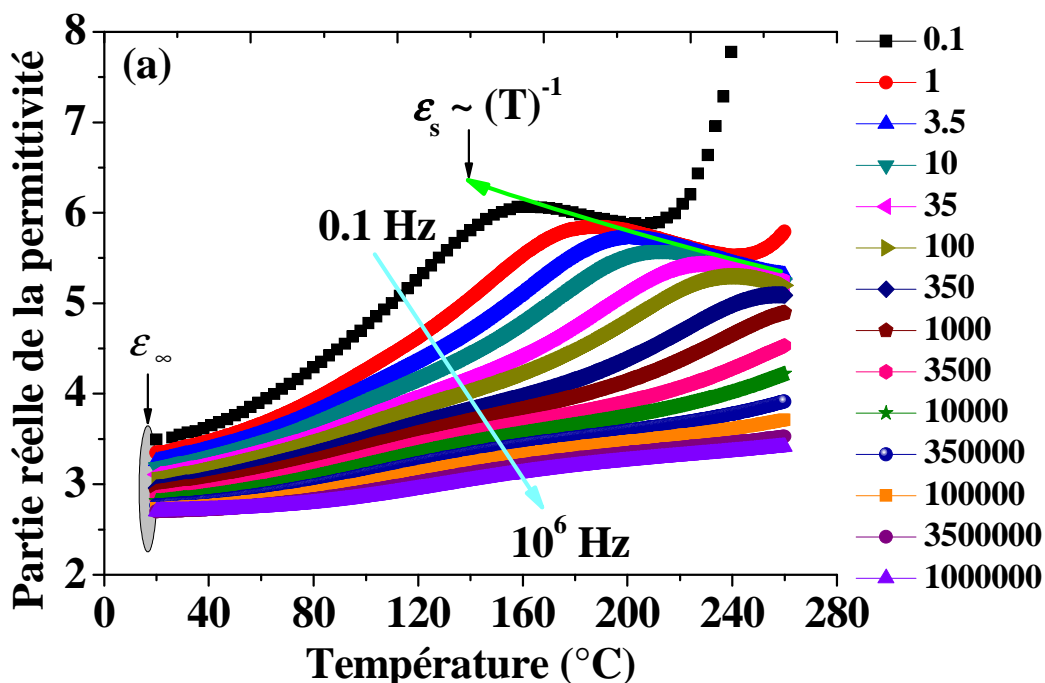


Figure IV.26. Variation (a) de la partie réelle et (b) de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage (configuration Inox/PPXC/Au). Valeurs des rampes en °C/min

Remarque : il faut noter que l'étude présentée dans la suite de ce paragraphe a été réalisée sur du parylène C déposé sur un substrat en tantale. Le choix du tantale pour l'étude qui nous intéresse ici est simplement lié au fait que les mécanismes qui prennent place dans le matériau sont bien adaptés à notre fenêtre fréquentielle et thermique d'analyse. On analysera dans le paragraphe suivant le rôle joué par la nature de l'électrode.

La Figure IV.27 montre des courbes isofréquences de la permittivité réelle et imaginaire de l'ambiante jusqu'à 260 °C.



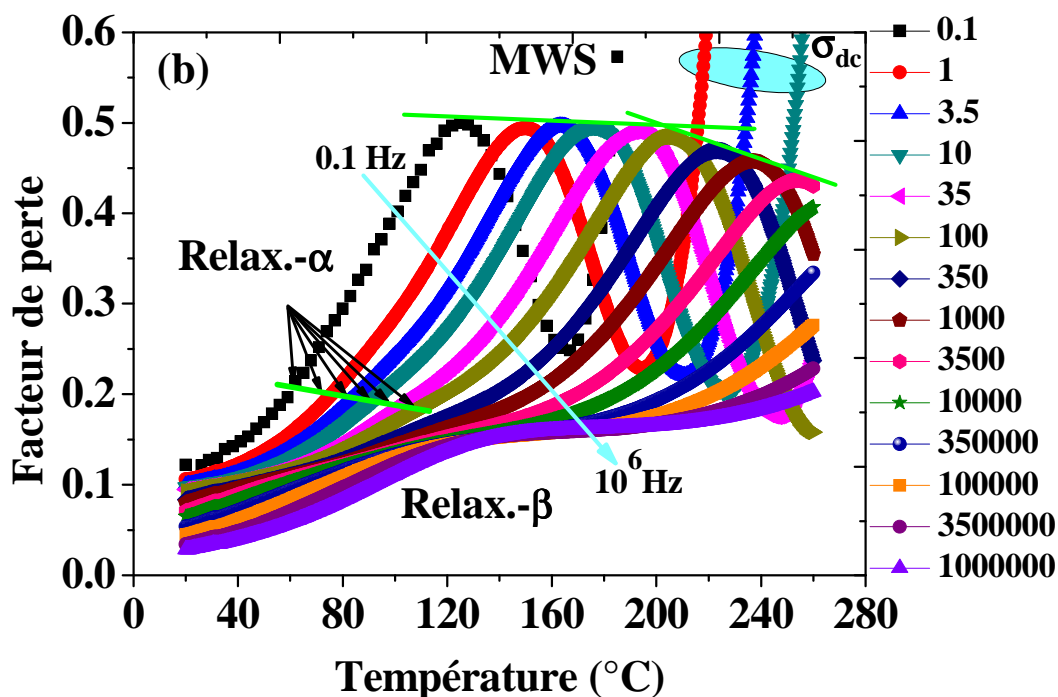


Figure IV.27. Variation (a) de la permittivité relative et (b) du facteur de pertes en fonction de la température pour différentes fréquences

A fréquence donnée, l'augmentation de ϵ' avec la température s'explique de la manière suivante en plusieurs étapes.

Tout d'abord, les différents mécanismes de relaxation des chaînes qui se mettent en place dans le matériau au fur et à mesure que la température augmente libèrent de l'énergie ce qui se traduit à la fois par une augmentation de ϵ'' (qui représente l'énergie libérée dans le matériau) et une augmentation de ϵ' (qui correspond à l'énergie absorbée dans le matériau). Ce processus se poursuit jusqu'à la fin de la relaxation de toutes chaînes (qui est identifiée par la fin de la 'gaussienne' observée sur les pertes). Au niveau de ϵ' , ceci se traduira par l'obtention d'un plateau car il n'y aura plus d'énergie à accumuler dans le matériau (le matériau ne peut plus se polariser). En prenant l'exemple de la mesure à 0,1 Hz, on peut voir que la dernière relaxation mise en jeu avec l'augmentation de la température (relaxation MWS) se termine à une température d'environ 160 °C à la lecture de ϵ'' . Cette température correspond bien au plateau atteint sur ϵ' .

Une fois le plateau atteint, on note que ϵ' se met à décroître avec la température laissant ainsi apparaître un pic dans la zone de changement de comportement de ce paramètre en fonction de la température. La variation de ϵ' avec l'inverse de la température dans des matériaux dipolaires a été étudiée théoriquement par Onsager, Fröhlich et Debye ^[Kao04] et s'écrit dans sa version la plus simple sous la forme :

$$\epsilon'_s - \epsilon'_\infty = \frac{A}{T} \quad (\text{IV. 22})$$

où ϵ'_s et ϵ'_∞ , sont les permittivités à basse fréquence et à très haute fréquence respectivement et A est une constante.

La valeur maximale de ϵ'_s qui peut être aisément déterminée sur la Figure IV.27 (a) (puisque cette valeur correspond au pic identifié sur ce graphe pour chaque fréquence) est reportée en fonction de l'inverse de la température sur la Figure IV.28.

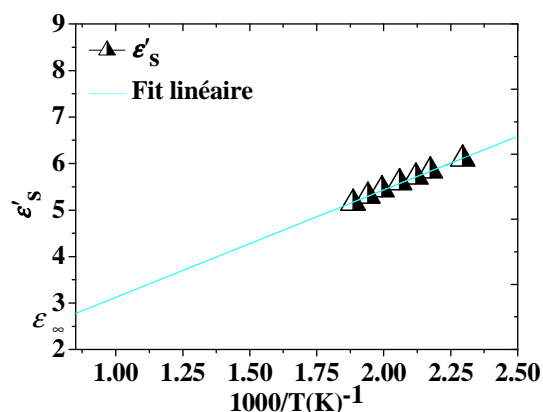


Figure IV.28. Variation de la permittivité statique en fonction de $1000/T$ pour une configuration tantale/PPXC/Au.

L'équation IV.24 montre qu'une extrapolation de ϵ'_s à une température infinie permet d'obtenir la valeur de ϵ'_∞ . On trouve $\epsilon'_\infty=2,77$ qui est en très bon accord avec la valeur de ϵ' aux fréquences optiques ($\epsilon' = n^2 = 2,76$ [Beach88] [Jorge05]).

Enfin, aux températures les plus élevées et pour les fréquences les plus basses, on observe une forte augmentation de la constante diélectrique [Figure IV.27(a)]. Ce comportement correspond à un mécanisme de polarisation d'électrode déjà évoqué dans ce manuscrit. Plus précisément, la migration de charges électriques dans le matériau et leur blocage au niveau des électrodes induit une capacité superficielle qui se traduira par une augmentation de la constante diélectrique [Akgul08]. De la même façon que dans la mise en évidence de l'effet de MWS, l'effet des électrodes peut être clairement identifié à partir du module M'' [Figure IV.29].

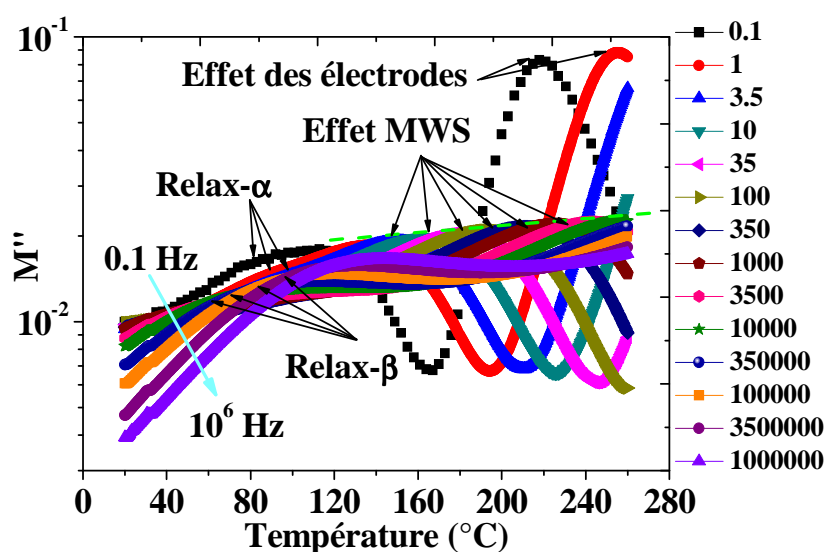


Figure IV.29. Variation de la partie imaginaire M'' du module électrique en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquences

Pour conclure, on peut noter l'intérêt des mesures de spectroscopie diélectrique en fonction de la température sur du parylène C qui permettent à la fois de déterminer la constante diélectrique dans les basses fréquences et les hautes fréquences. Concernant les mesures basses fréquences, elles suppléent aux analyses électriques en régime statique très consommatrices en temps. Concernant les mesures hautes fréquences, elles remplacent avantageusement l'utilisation d'outils d'analyse de type ellipsométrie.

IV.7.2.5 Influence de l'épaisseur.

Les paragraphes précédents ont montré qu'à la fois des effets volumiques et d'interface au niveau des électrodes influençaient la réponse diélectrique de films de parylène C. R. Singh et al. [Singh06] ont montré dans du polyfluorure de vinylidène (PVDF) que si la constante diélectrique est indépendante de l'épaisseur, alors la réponse diélectrique sera contrôlée par le volume et dans le cas contraire, la réponse diélectrique sera contrôlée par l'interface macroscopique (*i.e.* polarisation des électrodes). Afin d'appliquer ce critère, nous avons mené une étude expérimentale pour différentes épaisseurs de parylène C allant de 50 nm jusqu'à 50 μm . La Figure IV.30 montre cette évolution à température ambiante. On trouve une loi en puissance :

$$\varepsilon' \propto d^\alpha \text{ avec } \alpha = 0,038 \quad (\text{IV. 23})$$

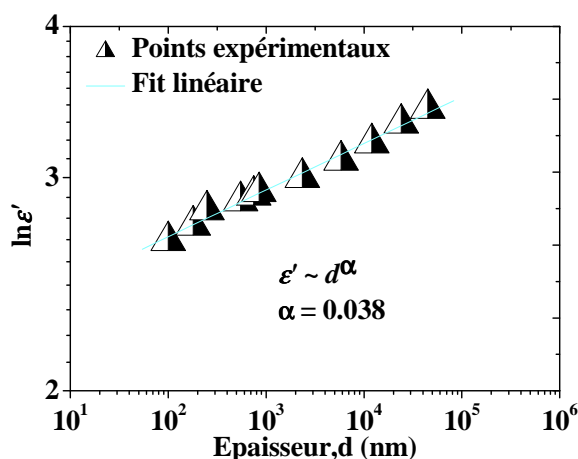


Figure IV.30. Variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de l'épaisseur @ 20°C

Ce résultat permet de conclure que les effets d'interface macroscopique influencent la réponse diélectrique même pour des épaisseurs de plusieurs dizaines de micron.

IV.7.2.6 Influence des électrodes.

Nous avons évoqué dans le paragraphe précédent que la nature du métal en contact avec le parylène C influençait la réponse diélectrique du matériau. Nous nous intéressons maintenant dans le détail à cet aspect. Pour cela, nous avons évaporé quatre types d'électrodes : Au, Ag, Al et Cu sur le parylène C. Il est important de noter que le substrat sur lequel les couches de parylène C ont été déposées est dans tous les cas l'inox. En effet, ce choix nous garantit une croissance similaire des couches et les différences observées ne pourront donc être dues qu'à la nature de l'électrode métallique supérieure que nous avons déposée. L'étude précédente avait été réalisée sur un substrat de tantale et une comparaison 'fine' des résultats précédents avec ceux présentés dans ce paragraphe devra donc être considérée avec une certaine prudence.

Les mesures sont réalisées pour une fréquence d'étude principalement (1Hz) et une plage de température étendue nous permettant ainsi d'observer les effets de polarisation et de conduction. La [Figure IV.31](#) compare la réponse diélectrique pour ces quatre configurations.

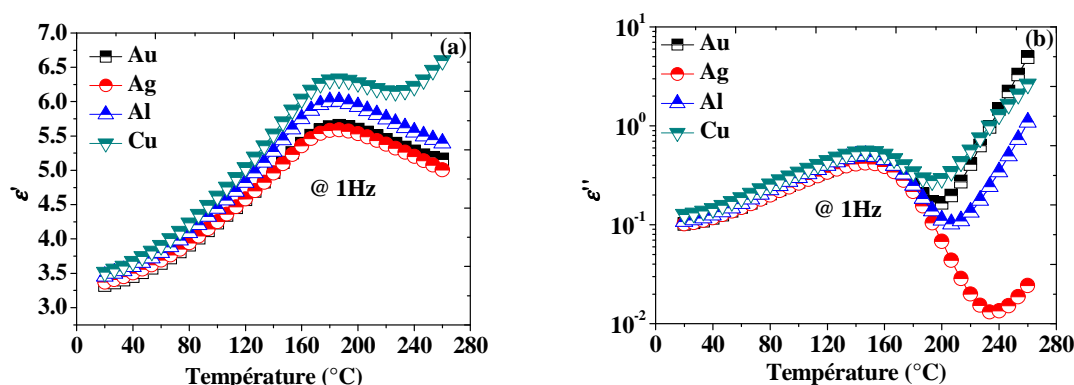


Figure IV.31. Variation de (a) la partie réelle (b) et imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 1 Hz pour quatre types d'électrodes

On observe un effet non négligeable de la nature de l'électrode sur la réponse diélectrique à la fois dans sa partie réelle et imaginaire. Cette différence est plus marquée aux températures élevées bien que visible à basse température. Afin d'interpréter ces courbes, rappelons tout d'abord certains résultats que nous avons obtenus à la fréquence de 1 Hz dans une configuration avec une électrode évaporée en or (§IV.6.2.1, §IV.6.2.2 et §IV.6.2.3) :

- Le pic de la relaxation α est situé à 90 °C pour une fréquence de 0.2 Hz [[Figure IV.13](#)].
- La relaxation β (induites par les dipôles C-Cl) entraîne une forte augmentation de la constante diélectrique [([Figure IV.11 \(a\)](#)]. Le pic de pertes à cette fréquence est autour de 0°C mais cette relaxation étant étendue sur six à sept décades, son influence est significative sur une très large plage de température.
- L'effet Maxwell-Wagner-Sillars commence à se manifester à partir de 130 – 140 °C [[Figure IV.22\(a\)](#)] avec un pic au voisinage de 200 °C.
- La conductivité statique σ_{dc} commence à être bien installée à partir de 150 °C [[Figure IV.23](#)].
- Le changement de phase cristalline dans la gamme 200 – 220 °C s'accompagne d'une diminution de la conductivité statique σ_{dc} [[Figure IV.23](#) et [Figure IV.24](#)].

Les principales différences suivant la nature de l'électrode étant observées aux plus hautes températures, les points listés ci-dessus nous permettent de dire que la conductivité électrique est le paramètre le plus sensible. Nous avons alors comparé, sur la [Figure IV.32](#), la conductivité à cette fréquence suivant la température pour ces différentes électrodes (sans l'échantillon avec l'électrode d'argent qui n'était plus disponible au moment de ces mesures).

De l'ambiante jusqu'à environ 180 °C ($1000/T=2,2$), la nature de l'électrode n'a que peu d'effet sur la conductivité électrique. C'est également ce que l'on pouvait voir sur la [Figure IV.31 \(b\)](#) sur le facteur de pertes. A partir de cette température, une conductivité proche d'un comportement statique σ_{dc} apparaît pour l'échantillon avec une électrode en cuivre. Un comportement similaire, décalé vers des températures légèrement plus élevées avec une électrode en or puis en aluminium, se produit.

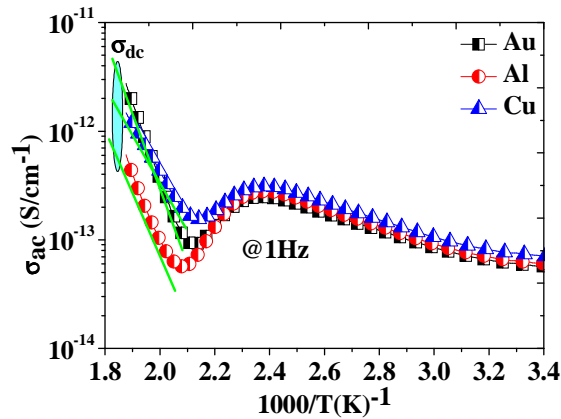


Figure IV.32. Variation de la conductivité-ac en fonction de l'inverse de la température à 1 Hz pour des configurations : Inox/PPXC/ (5 μ m)/Au, Inox/PPXC (5 μ m)/Al et Inox/PPXC (5 μ m)/Cu

En se positionnant à une température élevée où seule la conductivité quasi-continue σ_{dc} est présente à la fréquence 1 Hz (on a choisi 240 °C), nous avons fait un relevé de la conductivité en fonction de la fréquence. Le résultat est reporté sur la Figure IV.33.

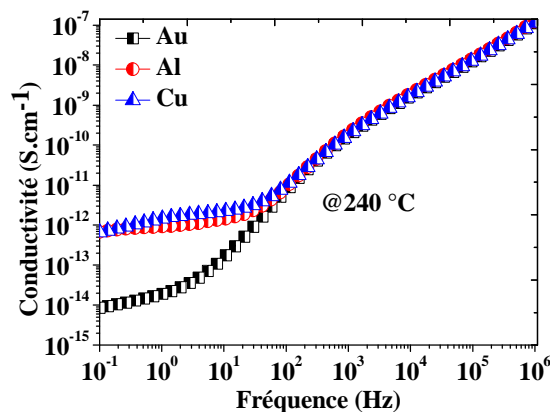


Figure IV.33. Variation de la conductivité-ac en fonction de la fréquence à 240°C pour des configurations : Inox/PPXC/ (5 μ m)/Au, Inox/PPXC (5 μ m)/Al et Inox/PPXC (5 μ m)/Cu.

Ce résultat montre bien l'effet important joué par la nature des électrodes sur la conductivité. Il est intéressant de noter que pour des applications du parylène C à des fréquences supérieures à 100 Hz jusqu'à des températures aussi élevées que 240 °C, le choix de la nature de l'électrode (du moins celles étudiées) n'aura aucun effet sur la conductivité électrique. Autrement dit, pour des applications sous air (limitées à 200 °C du fait de problèmes d'oxydation du parylène C comme on l'a vu dans la partie IV.A), le choix de la nature de l'électrode ne se pose pas en terme de conductivité électrique pour des applications faisant fonctionner le parylène C à partir de quelques dizaines de hertz.

D'un point de vue plus détaillé, il est difficile de donner ici une explication physique définitive expliquant la différence de comportement de la conductivité à basse fréquence suivant la nature de l'électrode à haute température. Plusieurs hypothèses peuvent cependant être énoncées à commencer un mécanisme d'injection de charges de type Schottky. En considérant le travail de sortie de chaque métal résumé ci-après, on voit qu'il n'y a pas de concordance entre le travail de sortie, la valeur de la conductivité basse fréquence et la température de prédominance de cette conductivité.

Métal	Travail de sortie ϕ_M (eV)
Aluminium (Al)	4,10
Cuivre (Cu)	4,29
Argent (Ag)	4,64
Or (Au)	5,10

Les travaux de Mizutani et al ^[Mizutani86], axés sur des mesures de courants photo-injectés, ont permis de mettre en évidence que les barrières de potentiel du parylène N (PPXN) par rapport à différentes électrodes métallique étaient les paramètres à prendre en compte et non le travail de sortie du métal. Par exemple, leurs mesures ont montré que la barrière de potentiel à l'interface PPXN/Au était seulement de 2,01 eV, alors que celle pour l'interface PPXN/Al était de 2,95eV. Ce résultat transposé au parylène C (de structure chimique proche du parylène N) n'explique cependant pas le fait que la conductivité avec l'électrode en or soit plus faible qu'avec l'aluminium [\[Figure IV.32\]](#).

Les états d'interface (défauts) entre la surface du parylène C et l'électrode vont cependant jouer un rôle non négligeable entraînant un changement dans la barrière de potentiel rendant difficile de conclure sur le rôle de l'effet Schottky.

Un autre élément à prendre en compte concerne les contraintes mécaniques au niveau des interfaces métal/parylène C. En effet, il ne faut pas oublier que les électrodes ont toutes été déposées à température ambiante. On a vu, qu'à partir de 200 °C, le changement de phase cristalline du parylène C entraînait une diminution de la conductivité. Les contraintes imposées par ce changement de phase au niveau de l'interface métal/parylène C vont être différentes suivant la nature du matériau d'électrode. Ces contraintes mécaniques vont très certainement se traduire par un comportement morphologique spécifique au niveau de l'interface. On se retrouve alors avec des défauts et/ou des contraintes assimilables à des pièges qui gouverneront plus ou moins les mécanismes de conduction au niveau de ces interfaces.

Le fait que les interfaces se comportent de manière spécifique suivant la nature de l'électrode est bien visible si l'on s'intéresse au mécanisme de Maxwell-Wagner-Sillars bien identifié à 180 °C sur la constante diélectrique [\[Figure IV.31 \(a\)\]](#). Cet effet est le plus prépondérant avec l'électrode en cuivre suivi par l'électrode en aluminium et enfin l'or et l'argent. On peut donc constater que l'importance du phénomène de MWS ne suit pas la même tendance que la conductivité σ_{dc} en fonction de la nature de l'électrode. Ceci n'est pas surprenant dans le sens où les mécanismes de MWS résultent de processus de conduction de charges à courte distance à la différence de la conduction σ_{dc} . Pour preuve, nous avons tracé [\[Figure IV.34\]](#) les paramètres diélectriques en fonction de la température à une fréquence de 100 Hz où la conductivité est pratiquement indépendante de la nature de l'électrode.

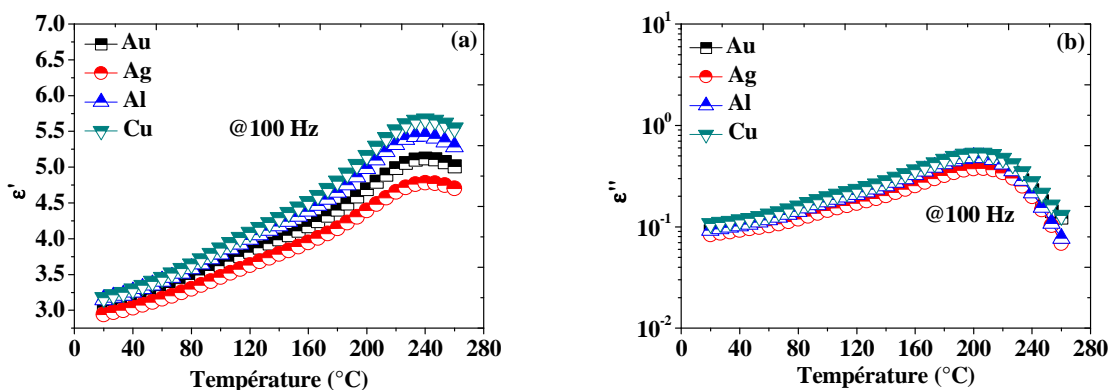


Figure IV.34. Variation de (a) la partie réelle et (b) imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 100 Hz pour quatre types d'électrodes.

On retrouve bien une polarisation interfaciale MWS qui est fonction de la nature de l'électrode. Ceci prouve d'une part l'existence d'interfaces spécifiques dans l'environnement électrode/polymère et d'autre part que l'interface électrode/polymère (et probablement son environnement proche) participent de façon non négligeable au mécanisme de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars.

Afin de s'assurer que l'augmentation forte de la constante diélectrique précédant le pic est bien associée à la polarisation MWS et non à la relaxation α (qui est également présente dans cette région de température), nous avons regardé le comportement de la relaxation α en fonction de la nature de l'électrode. Les résultats sont reportés sur la Figure IV.35.

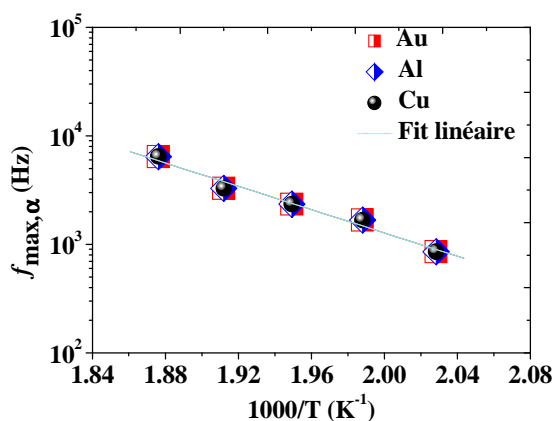


Figure IV.35. Variation de la fréquence maximale du pic de relaxation α pour différents types d'électrodes.

Comme on pouvait s'y attendre, la relaxation α , qui est un mécanisme de polarisation volumique, est bien indépendante de la nature des électrodes. Les différences de pic observées sur la constante diélectrique en fonction de la nature des électrodes sont donc bien la conséquence d'une polarisation MWS spécifique à l'interface électrode/PPXC.

En suivant le même protocole que celui présenté sur les Figure IV.27 et Figure IV.28, nous pouvons tracer l'évolution de la constante diélectrique statique ϵ_s en fonction de l'inverse de la température pour ces différentes électrodes. Le résultat est reporté sur la Figure IV.36.

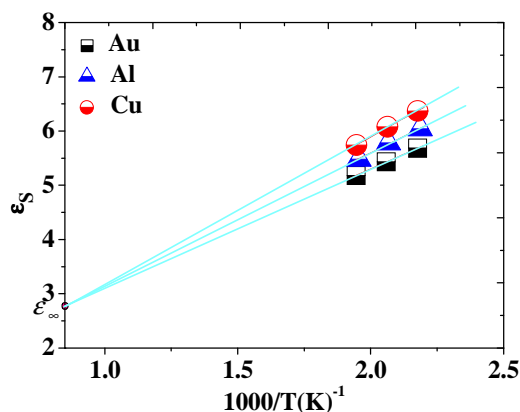


Figure IV.36. Variation de la permittivité statique en fonction de $1000/T$ pour différents types d'électrodes

On retrouve le comportement de la Figure IV.28. Le point intéressant validant les mesures est l'obtention de la même constante diélectrique de 2,76 à l'infini pour les trois types d'électrodes. Ces résultats, originaux, prouvent là encore la puissance de l'analyse en spectroscopie diélectrique qui permet ici d'estimer avec une bonne précision la valeur de la constante diélectrique statique en fonction de la fréquence et de la nature de l'électrode choisie.

IV.7.2.7 Effet de la nature du substrat de dépôt du parylène C

Nous avons déjà abordé indirectement dans cette partie IV.B l'influence de la nature du substrat d'accueil du dépôt de parylène C sur la réponse diélectrique. En particulier, l'utilisation d'un substrat en tantale plutôt qu'un substrat en inox nous aura permis de mieux cadrer dans notre fenêtre fréquentielle la réponse diélectrique associée au mécanisme de Maxwell-Wagner-Sillars (§IV.7.2.3.). On a également vu que la nature de l'électrode métallique déposée en surface du parylène C participait à des changements dans la polarisation de MWS. En revanche ce dépôt surfacique d'électrode n'intervenait nullement sur les mécanismes de relaxation diélectrique volumiques, comme on pouvait le supposer. Concernant ce dernier point, il apparaît moins évident que la nature du substrat soit neutre sur les mécanismes de relaxation qui vont être initiés dans le volume du parylène C. Afin de répondre à cette incertitude, nous avons déposé des couches de parylène C d'épaisseur $5 \mu m$ sur différents substrats. Tous ces dépôts ont été réalisés au cours d'un seul et même procédé CVD pour s'affranchir d'éventuelles dérives de certains paramètres liés au dépôt. Exceptionnellement les substrats n'ont pas été traités avec du silane a fin de pouvoir regarder l'effet réel du type de métal.

Huit substrats ont été utilisés. Les résultats, en ce qui concerne le facteur de pertes, sont résumés sur la Figure IV.37. Nous présentons ces résultats à $100 \text{ }^\circ C$ qui est une température permettant de détecter à la fois le pic associé à la relaxation α et celui associé à la relaxation β .

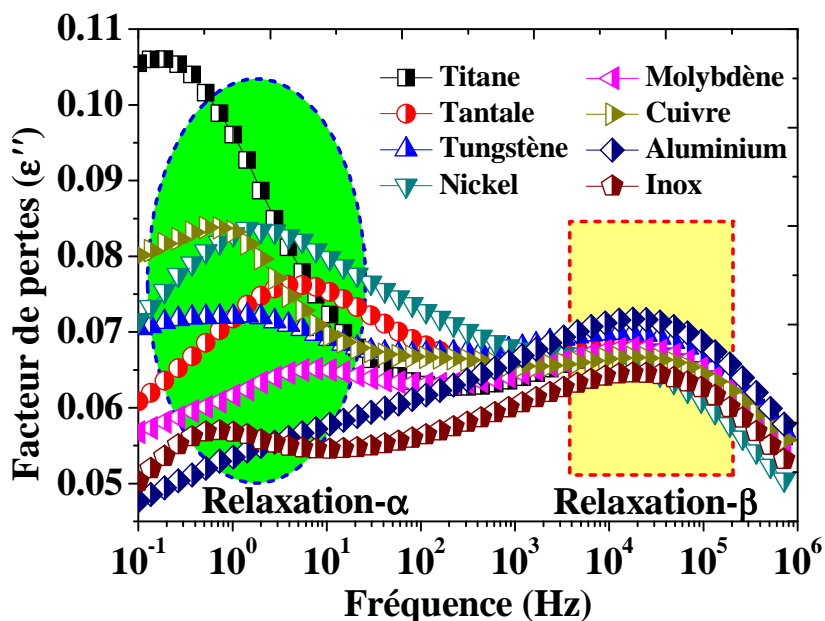


Figure IV.37. Effet des substrats sur la relaxation- α (pic observé à basse fréquence) et sur la relaxation- β (pic observé à haute fréquence).

Cette figure nous montre un léger effet des substrats sur le pic secondaire (pic- β) tandis qu'un effet particulièrement marqué est observé sur la relaxation- α . Nous avons donc la preuve que l'impact de la nature du substrat est important sur la mobilité moléculaire coopérative associée à la transition vitreuse du polymère.

La variation de la fréquence maximale du pic pour ces différents types de substrat en fonction de l'inverse de la température est reportée sur les Figure IV.38 (a) et (b).

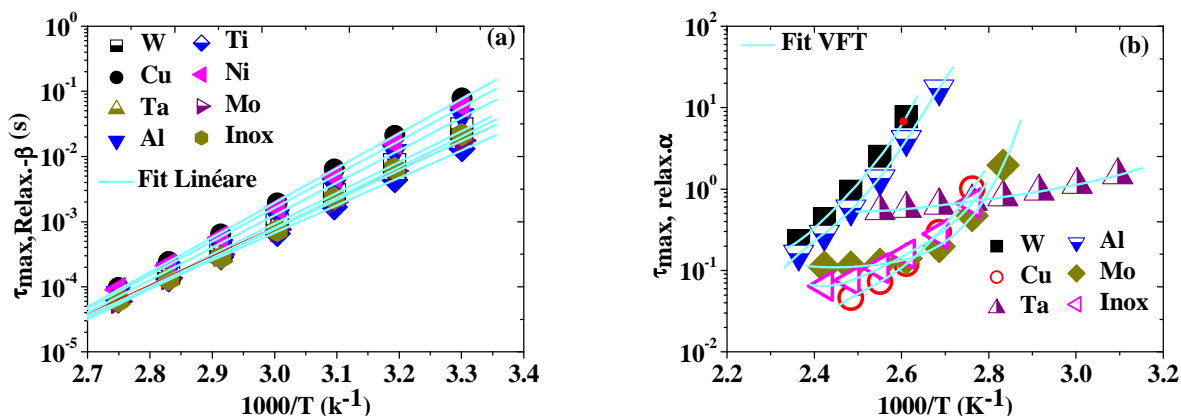


Figure IV.38. Variation du temps de relaxation (a) du pic- β et (b) du pic- α en fonction de $1000/T$ pour différents types de substrats.

Ces deux dernières figures montrent que la nature du substrat ne modifie pas le comportement du temps de relaxation en fonction de la température (loi d'Arrhenius pour le pic- β et loi de VFTH pour le pic- α). Par contre, les paramètres de la dynamique moléculaire du matériau ($\tau_{\text{Relaxation}}$, α_{HN} , β_{HN} , T_g , température de Vogel,...etc) sont affectés et plus particulièrement dans le cas de la relaxation- α .

Ces effets des substrats sur la mobilité coopérative des chaînes associées à la transition vitreuse sont attribués aux types des interactions substrat/polymère et à la réactivité chimique des substrats qui

peuvent jouer un rôle très important dans le mécanisme de polymérisation du parylène C. Il est bien connu que le p-xylylène existe sous deux formes: un état d'énergie plus faible « état singulet », qui possède une géométrie quinoïde, et une forme diradicale d'énergie plus élevée « état triplet ». A la température ambiante, la quasi-totalité des molécules de p-xylylène dans le système de réaction existent dans l'état singulet. Cependant, des calculs de la structure électronique du p-xylylène révèlent qu'il existe une importante composante diradicale à l'état singulet (40%) ^[Hiberty82] ce qui rend la molécule de p-xylylène suffisamment réactive pour activer la polymérisation. Il est possible que lorsque la molécule de p-xylylène s'adsorbe sur la surface du métal, l'interaction est telle que la composante diradicale de la structure soit trempée ^[Figure IV.39 (a)] l'empêchant ainsi de participer aux réactions d'initiation et de propagation du processus de la polymérisation.

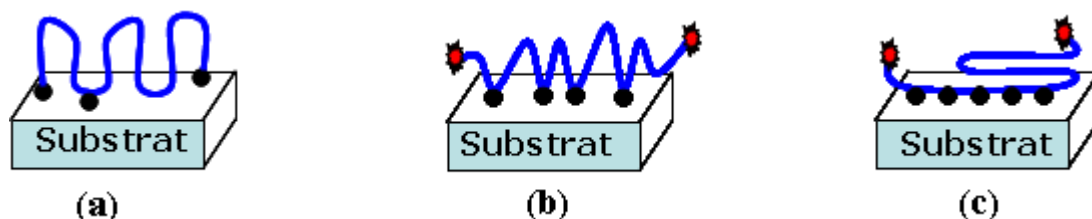


Figure IV.39. Modèles d'interactions substrat/ polymère dans le cas d'un dépôt de parylène C.

Tous les métaux qui ont mis en évidence une efficacité à inhiber la croissance du polymère sont également connus pour interagir avec les endroits similaires au bout de la molécule de p-xylylène mais avec une croissance en îlots ^[Figure IV.39 (b)] en trois dimensions. Dans d'autres cas, pour des métaux qui possèdent une bonne réactivité chimique permettant à la molécule de p-xylylène de passer par les étapes de polymérisation (initiation, addition puis propagation) on assiste alors à la formation d'une couche en croissance monodimensionnelle ^[Figure IV.39 (c)].

Cette interprétation est à rapprocher de travaux menés sur la morphologie de surface d'un polymère de type parylène N suite à un dépôt par CVD sur plusieurs types de métaux ^[Vaeth00] ^[Figure IV.40]. Ces auteurs ont montré que la qualité de l'interface substrat/polymère reflète essentiellement la chimie du substrat ^[D'Amour04] ainsi que le type d'interaction substrat/polymère ^[Hershkovits10].

Nous pouvons déduire que l'interaction entre métal / p-xylylène dans certains cas permettrait de réduire la croissance des molécules de monomères, et l'empêcher de se polymériser d'une façon homogène sur toute la surface, notamment pour le cas des substrats platine et fer (image D et E de la ^{Figure IV.40}). Cependant, on peut corrélérer la morphologie du p-xylylène observée sur les images A et B de la ^{Figure IV.40} au cas (c) de la ^{Figure IV.39}, les images C et D de la ^{Figure IV.40} au cas (b) de la ^{Figure IV.39} et finalement, l'image E de la ^{Figure IV.40} au cas (a) de la ^{Figure IV.39}.

Ce type d'interaction métal/polymère est le siège d'une modification de la température de la transition vitreuse ^[Wallace95] ^[Rothed5] ^[James04] particulièrement pour des couches de polymère ultra minces (épaisseur $< 2 \times$ rayon de gyration du polymère, $2Rg$). Dans notre cas et selon la formule donnée par ^[Zirkel92], le rayon de gyration du parylène C est de l'ordre de 28 nm. Cependant, même sur des couches épaisses, comme celles étudiées ici, l'effet du substrat sur la dynamique des chaînes est réel. Ceci se comprend par le fait que les premières couches déposées, fortement influencées par le substrat, vont constituer un 'socle' à une orientation préférentielle des chaînes moléculaires suivant la nature de ce substrat. On assistera ainsi à des réponses diélectriques légèrement différentes suivant la

nature du substrat avec un effet plus facilement identifiable sur les chaînes longues comme celles participant à la relaxation α comme nous l'avons vu sur les Figure IV.37 et Figure IV.38 (b).

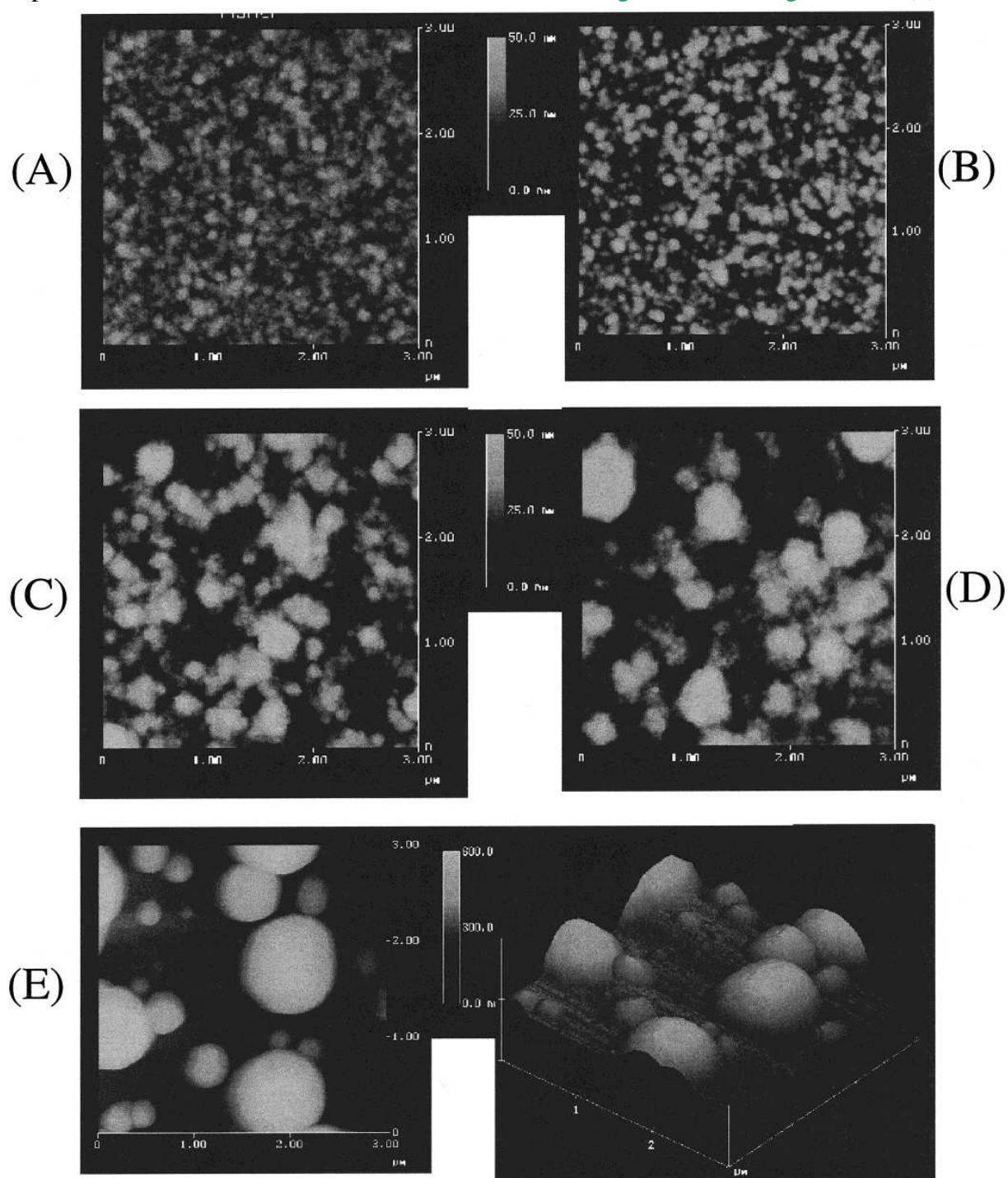


Figure IV.40. Micrographies AFM de dépôt de parylène-N sur (A) aluminium, (B) nickel, (C) argent, (D) platine, et (E) fer ^[VAETH00]. L'épaisseur du dépôt du poly-p-xylylène est de 1.4 μm .

IV.8. Conclusion

- En résumé, trois mécanismes de relaxation ont été identifiés dans le parylène-C (45% de cristallinité) :

- La liaison fortement polaire C – Cl est à l'origine de la relaxation- β et explique la dispersion de la constante diélectrique observée vers les basses fréquences.

- La relaxation- α associée à la transition vitreuse est due aux mouvements micro-browniens des chaînes principales du parylène C. La fréquence maximale de ce pic suit une loi classique de type VFTH en fonction de l'inverse de la température.
- La mobilité moléculaire très locale des bouts de chaînes (CH_2) est associée à la relaxation- γ . Les deux mécanismes de relaxation secondaire (relaxation- γ et β) suivent un comportement linéaire avec l'inverse de la température selon la loi d'Arrhenius avec des énergies d'activation de $8,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (0,09 eV) et $91,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (0,95 eV), respectivement.
- À basse température la conduction électrique dans le parylène C est régie par sauts électroniques à courte distance (sites voisins) selon le modèle CBH. La distance de saut électronique est estimée à 1,5 Å.
- Les propriétés électriques des polymères au delà de la température de transition vitreuse sont générées par la présence de charges d'espace. Ces charges sont à l'origine d'un mécanisme de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). L'énergie d'activation E_a de ce processus est de $144,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1,5 eV).
- Aux températures les plus élevées et aux fréquences les plus basses, un mécanisme de conduction ionique est détecté avec une énergie d'activation de $93,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (0,97 eV).
- La valeur de ϵ_s dépend de la nature de l'électrode tandis que la valeur de ϵ_∞ est indépendante du type d'électrode.
- un comportement en loi de puissance de la variation de la permittivité en fonction de l'épaisseur d est obtenu : $\epsilon' \sim d^{0,038}$.
- La nature métallique du substrat d'accueil (non traité silane) influence significativement la dynamique des chaînes associée à la relaxation- α .

Partie C

Évaluation des paramètres d'activation de la mobilité moléculaire dans la région de la transition vitreuse du parylène C

IV.9. Etude quantitative de la dynamique moléculaire dans le PPX C

IV.9.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans les parties IV.A et IV.B, la mobilité moléculaire est à l'origine de plusieurs mécanismes de polarisation et de conduction dans le parylène C sur une large gamme de températures. L'analyse en spectroscopie diélectrique sur des films de parylène C a permis de montrer que le mécanisme de relaxation diélectrique α était associé à la transition vitreuse et que le comportement en température de cette relaxation suivait une loi de type Vögel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH). Ces données sont tout à fait conventionnelles du comportement de la plupart des polymères dans la région de transition vitreuse.

L'objectif de cette nouvelle partie est d'analyser un peu plus en profondeur la dynamique moléculaire du parylène C dans la région de transition vitreuse. Nous débutons ce travail sur la détermination de l'indice de fragilité (m) du parylène C qui constitue le paramètre de base nous permettant de remonter à d'autres informations comme le nombre de monomères, l'entropie de configuration... Cet indice de fragilité a été déterminé à partir de mesures de spectroscopie diélectrique, de DSC et de TSDC. S'appuyant sur le formalisme d'Adams et Gibbs ^[Adam58], cet indice nous a permis de déterminer l'état thermodynamique et quantifier la région de réarrangement coopératif (*RRC*) du parylène C. Pour terminer ce chapitre, nous avons positionné nos valeurs par rapport à d'autres polymères où des données similaires étaient disponibles dans la littérature.

IV.9.2. Analyse de la dynamique moléculaire à partir de mesures en spectroscopie diélectrique

Des informations au sujet de la température de transition vitreuse peuvent nous éclairer sur la compréhension de l'état structural et des propriétés physico-chimiques des matériaux polymères. En effet, une faible variation de la température au voisinage de T_g peut entraîner des changements notables des propriétés mécaniques, thermiques et diélectriques des matériaux polymères. Toutes ces propriétés sont en fait très affectées par des modifications de la mobilité moléculaire de la chaîne principale. Il est bien avéré que la transition état vitreux/état liquide présente toutes les caractéristiques d'une transition cinétique se produisant à une température appelée température de transition vitreuse calorimétrique T_g telle que proposée par Donth ^[Donth01].

Angell [Angell85] a proposé une théorie permettant de remonter à l'aspect moléculaire d'un polymère par l'intermédiaire de la variation du temps de relaxation en fonction du rapport des températures T^*/T , où T^* correspond à la température à laquelle le temps de relaxation τ caractéristique des mouvements moléculaires impliqués dans la région de la transition vitreuse est égale à 100s. La température T^* est attribuée à T_g pour une majorité de matériaux possédant des transitions état vitreux/état liquide [Angell91] [Woelke99] [Rosa96].

L'évolution de la valeur du temps de relaxation τ nous renseigne sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères. L'une des théories moléculaires les plus adaptées de $\tau(T)$ a été proposée par Adam et Gibbs [Adam65]. Ils considèrent $\tau(T)$ comme étant un terme typique de la région de réarrangement coopératif (*RRC*). Cette région correspond au réarrangement moléculaire de certaines unités structurales, indépendamment de leur environnement quand elles sont soumises à une fluctuation thermique suffisante. L'unité structurale de base selon Adam et Gibbs peut surmonter les obstacles individuels limitant leur réarrangement dans la région de réarrangement coopératif notamment lorsque la température du système se rapproche de la transition vitreuse T_g .

Selon la théorie de la conception de fragilité [Vilgis93] [Bohmer94], deux grandes classes de matériaux présentant les caractéristiques solide-liquide ont été définies :

- les systèmes dits « fragiles » possèdent un temps de relaxation τ_α qui ne présente pas une dépendance de type Arrhenius en température avec des variations abruptes près de T_g . Dans ce cas la représentation du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température au dessus de T_g obéit le plus souvent à l'équation empirique de Vögel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH):

$$\tau(T) = A \exp\left(-\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad (\text{IV. 24})$$

où A est une constante, T_0 est la température à laquelle la mobilité moléculaire est gelée (encore appelé la température de Vögel T_v) et D est une constante qui correspond à la fragilité du matériau et reflète l'efficacité de l'énergie thermique pour changer la configuration d'une unité structurale à l'intérieur de la *RRC* à T_0 . Une augmentation de D fait changer l'état du système de l'état fragile vers un état rigide « fort ».

Le rapport T_g/T_0 a été utilisé comme paramètre d'évaluation de la déviation du comportement Arrhenius : ainsi ce rapport passera de la valeur 0 pour un état rigide à un rapport 1 pour un état fragile [Hodge96].

- les systèmes dits « rigides » possèdent un temps de relaxation τ montrant un comportement de type Arrhenius en fonction de l'inverse de la température selon l'équation suivante :

$$\tau(T) = A \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (\text{IV. 25})$$

où A est une constante, U est l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température absolue.

Ces deux comportements limites sont illustrés sur la Figure IV.41 à travers la représentation du temps de relaxation τ en fonction du rapport T_g/T [Saiter10].

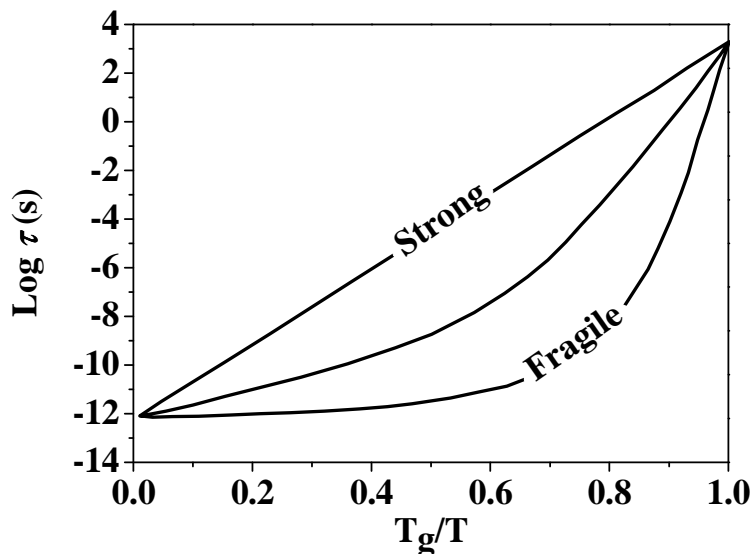


Figure IV.41. Représentation schématique présentant un comportement rigide et fragile [Saiter10]

Pour les systèmes présentant un comportement de type ‘non-Arrhenius’, l'Eq. IV.25 peut également s'exprimer comme suit :

$$\tau_{VFT}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{IV. 26})$$

où $B = DT_0$ correspond à une température, τ_0 est le temps de relaxation à température infinie, T_0 est la température de Vögel-Fulcher-Tamman-Hesse T_{VFT} . En reprenant les mesures présentées sur Figure IV.11 (partie IV.B:), nous traçons maintenant $\tau_{\max} = 1/(2\pi f_{\max})$ pour la relaxation α [Figure IV.42].

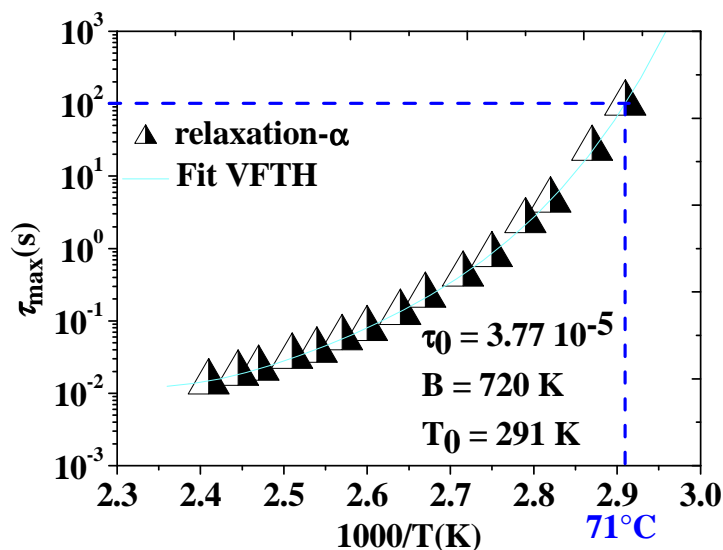


Figure IV.42. Variation du temps de relaxation en fonction de $1000/T$ pour la relaxation α

Cette représentation permet de déterminer les paramètres principaux de l'équation IV.27 que nous résumons dans le Tableau IV.4. S'appuyant sur l'approche de Angell, pour un temps de 100 secondes, une température de transition vitreuse de 71 °C est trouvée.

τ_0 (s)	B (K)	T_0 (K)	T^* (K) = T_g (100 s)
3.77×10^{-5}	720	291	344

Tableau IV.4. Paramètres issus de l'équation de VFTH approximant les mesures de la Figure IV.42

- **Détermination de l'indice de fragilité m**

La pente de la dépendance en température de τ proche de la température de transition vitreuse, T_g [Figure IV.43] peut s'exprimer en fonction d'un paramètre de fragilité, m défini par :

$$m = \left[\frac{d(\log_{10}(\tau))}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right]_{T=T_g} \quad (\text{IV. 27})$$

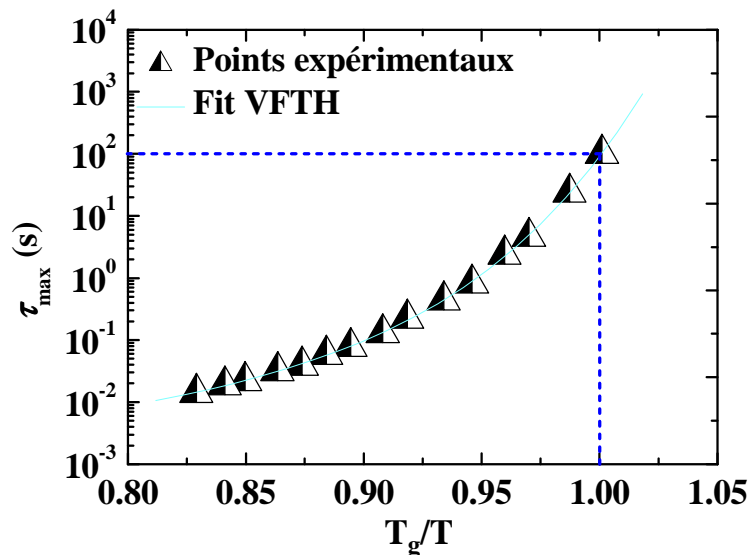


Figure IV.43. Variation du temps caractéristique τ_{\max} de la relaxation- α en fonction de T_g/T

Plusieurs méthodes empiriques ont été proposées pour calculer le paramètre de fragilité m . Ding *et al.* [Ding04] ont proposé une relation pour exprimer la fragilité en fonction de T_0 et T_g

$$m = \frac{16}{(1 - T_0/T_g)} \quad (\text{IV. 28})$$

Les données du Tableau IV.4 permettent d'obtenir une valeur de m égale à :

$$m_{\text{spectro.diélec}} = 104$$

- **Détermination de l'énergie d'activation E_a**

A partir de la valeur de B déterminée par l'ajustement de VFT, on peut calculer l'énergie d'activation apparente E_A selon la relation proposée par Plazek [Plazek91]:

$$\frac{E_A}{R} = \frac{B}{\left(1 - \frac{T_0}{T_g(\tau = 100s)}\right)^2} \quad (\text{IV. 29})$$

La valeur de E_A/R obtenues pour le PPX C est de $30,33 \times 10^3$ °K (30.33 kK) pour le parylène C. On donne à titre d'exemples certaines valeurs de E_A/R pour un certain nombre de polymères: I-PMMA ($E_A/R \approx 80$ kK) [Hodge91], PS ($E_A/R \approx 60 - 110$ kK) [Hutchinson] [Privalko86], PVAc ($E_A/R \approx 70-90$ kK) ou pour un glycérol ($E_A/R \approx 72$ kK) [Saiter10].

La différence dans la valeur de $E_{A(VTF)}/R$ (Tableau IV.5) entre ces polymères peut être due à la différence dans la structure chimique du monomère et / ou associée à l'effet de proches voisins sur la réorganisation des unités structurales au voisinage de la région de transition vitreuse. Ce qui peut engendrer la modification du volume de RRC et par conséquent l'énergie E_A sera modifiée.

paramètres	$B(K)$	$T_0(K)$	$\tau_0(s)$	$T_g(K)$, for ($\tau=100s$)	T_g-T_0 (K)	m	E_A (kJ/mole)
valeur	720	291	3.77×10^{-5}	344	53	104	252

Tableau IV.5. Synthèse des paramètres cinétiques et thermodynamiques obtenus pour un film mince de parylène C.

IV.9.3. Analyse de la dynamique moléculaire à partir de mesures en calorimétrie différentielle (DSC)

- **Détermination de l'indice de fragilité m**

Wang et Angel [Wang06] ont proposé un autre type d'équation empirique pour calculer la fragilité d'un polymère :

$$m_{DSC} = 56 \frac{T_g \Delta C_p(T_g)}{\Delta H_m} \quad (\text{IV. 30})$$

Cette équation fournit un moyen fiable de corrélation entre les variables cinétiques et thermodynamiques. En effet, comme on l'a vu, la cinétique (dynamique) moléculaire est caractérisée par l'indice de fragilité m et la température de transition vitreuse T_g , tandis que la thermodynamique moléculaire s'introduit en termes de capacité thermique ΔC_p à T_g et d'enthalpie de fusion ΔH_m . L'indice de fragilité m peut varier de $m = 16$ tel que proposé par Vilgis [Vilgis93] pour les matériaux qui ont un caractère très rigide comme ceux formés par des molécules de longues liaisons chimiques directionnelles, à $m = 250$ [Bohmer94] pour les matériaux très fragiles dont les liaisons interatomiques ou intermoléculaires sont non-directionnelles.

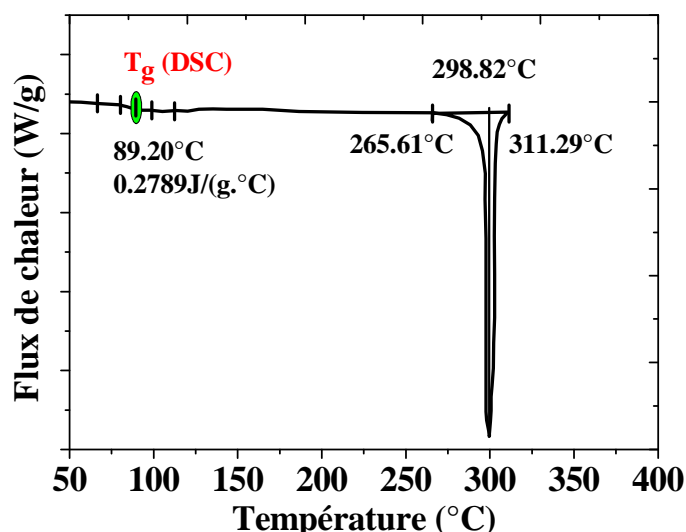


Figure IV.44. Spectre DSC pour des films minces de PPX C

La Figure IV.44 rappelle le spectre DSC obtenu pour du parylène C (on peut retrouver cette figure dans la partie IV.A : §IV.4.1). Le Tableau IV.6 récapitule les paramètres déduits de ce spectre. L'étape endothermique caractérisant la transition vitreuse est observée à une valeur de 90°C. Goda et al [Goda07] et S.-W. Youn et al [Youn07] ont obtenu les mêmes valeurs de T_g .

Paramètres	T_g (K)	ΔC_p (J/g.K)	T_m (K)	ΔH_m (J)	ΔS_m (J/k.)
Valeurs	363	0,28	563	60,77	0,1

Tableau IV.6. Paramètres caractéristiques des analyses calorimétriques du PPX C

Il est important de noter que le plus souvent, la valeur de ΔC_p est constante pour une température T comprise entre T_0 et T_g . Ceci montre que seules les relaxations moléculaires liées à la mobilité moléculaire sont présentes dans le matériau sans avoir de modifications chimiques irréversibles qui peuvent se produire au cours des mesures en température.

Pour de nombreux polymères amorphes entièrement linéaires, $\Delta C_p(T_g)$ varie de 0,1 J/(g K) à 0,4 J/(g K). La valeur de $\Delta C_p(T_g)$ trouvée dans le cas de PPX C ($\Delta C_p(T_g) = 0,28$ J/(g K)) ne diffère pas trop des autres matériaux thermoplastiques linéaires. A titre d'exemple $\Delta C_p(T_g)$ est de l'ordre de 0,24 J/(g K) pour le PCT [Cabot98], 0,31 J/(gK) pour le PET [Cabot98] et 0,27 J/(g.K) pour le PC [Delbreilh05].

Des valeurs faibles de $\Delta C_p(T_g)$ (par exemple 0,1 J/(g K)) peuvent être associées à un comportement rigide du matériau tandis qu'une valeur élevée ($\Delta C_p(T_g) = 0,40$ J/(g K)) montre un comportement fragile. La valeur obtenue pour notre matériau est au milieu de la plage des valeurs données par Angell.

Dans le cas d'un polymère qui présente un rapport $T_g/T_m \approx 2/3$, l'expression de l'indice de fragilité peut être écrite comme

$$m_{DSC} = 40\Delta C_p(T_g) / \Delta S_m \quad \text{où} \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (\text{IV. 31})$$

ΔH_m est l'enthalpie de fusion, ΔS_m est l'entropie de fusion et T_m est la température de fusion. Cette équation nous permet de calculer directement la valeur de l'indice de fragilité m en utilisant les données de la technique de DSC. On obtient pour le parylène C :

$$m_{DSC} = 94$$

- **Calcul des paramètres thermodynamiques**

Comme démontré par Adam et Gibbs [Adam65], les mouvements moléculaires locaux (relaxation- β) ne peuvent pas expliquer complètement les variations de la mobilité moléculaire apparaissant à l'état vitreux. Les mouvements d'une molécule à l'état vitreux ne sont possibles que si plusieurs unités structurales voisines sont également engagées dans les mouvements coopératifs [Glarum60]. Ngai [Ngai91] a montré qu'une bonne description des processus de relaxation dans les matériaux de transition état vitreux/état liquide exige la détermination de la taille moyenne de la région de réarrangement coopératif (RRC).

- Détermination du volume de la RRC et le nombre de monomère dans cette région

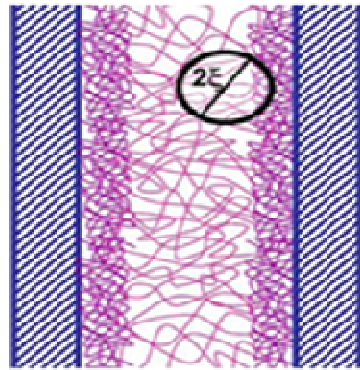


Figure IV.45. Une représentation schématique de la Région de Réarrangement Coopératif selon la définition d'Adam et Gibbs [Ricardo07]

Selon le modèle de Donth [Donth82], le volume caractéristique de la région coopérative à T_g est noté $V_{Sub-Volume} = \xi_{T_g}^3$ [Figure IV.45], et le nombre d'unités de monomères dans la RRC noté N_α , peuvent être estimés à partir des équations suivantes:

$$V_{RRC} = \frac{1}{\Delta C_p(T_g)\rho \times (\delta T)^2} K_B T_g^2 \quad (IV. 32)$$

$$\xi = \left(\frac{3V_{RRC}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (IV. 33)$$

$$N_\alpha = \frac{\rho N_A \xi^3}{M_0} \quad (IV. 34)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, $(\delta T)^2$ définit la fluctuation de la température moyenne liée à la transition vitreuse dynamique d'une RRC, K_B est la constante de Boltzmann, ρ est la densité du polymère, ΔC_P est la capacité calorifique à volume constant et M_0 est la masse molaire d'une unité de monomère.

Selon les valeurs de T_g ($\tau = 100s$) = 344 K, $\rho = 1,29 \text{ g.cm}^{-3}$, $\delta T = 7 \text{ K}$, $M_0 = 139 \text{ g.mole}^{-1}$, et $\Delta C_P = 0,28 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, on a pu déterminer les quantités suivantes :

V_{RRC} (PPX C) = 92 nm^3 , $N_\alpha = 515$ monomères, ζ (PPX C) = 2,8 nm. Cette dernière valeur est en bon accord avec les résultats de Donth et al [Fisher92] [Donth93] qui ont estimé que ζ de la région coopérative dans un polymère est de l'ordre de quelques nanomètres ($\zeta \sim 2$ à 3 nm). Par exemple, pour du PET semi-cristallin, cette valeur est de l'ordre de 2,5 nm [Dobbertin96].

Paramètres thermodynamiques	$V_{RRC} (\text{nm}^3)$	$\zeta (\text{nm})$	$N_\alpha (\text{monomères})$
Valeurs	92	2,8	515

Tableau IV.7. Paramètres thermodynamiques du PPX C

• Détermination de l'énergie d'activation $\Delta\mu$ d'une unité structurale de base

Il est intéressant maintenant de calculer la quantité $\Delta\mu$ qui correspond essentiellement à la hauteur de la barrière de potentiel d'énergie qui empêche l'unité de base moléculaire de se réarranger dans une nouvelle configuration dans la RRC [Adam65]. Cette énergie est définie par l'équation [Miller68]:

$$\Delta\mu = 2,3RB (\text{Kcal/mole}) \quad (\text{IV. 35})$$

Dans le cas de notre polymère $\Delta\mu = 2,3 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 720 = 13,76 \text{ kJ / mole} = 3,29 \text{ Kcal/mole}$. Cette énergie est du même ordre de grandeur que l'énergie trouvée dans d'autres polymères thermoplastiques (Tableau IV.8).

	T_g (°K)	T_v (°K)	T_g/T_v	$T_g - T_v$ (°K)	ΔC_P (cal/ mole.deg)	$\Delta\mu$ (kcal/mole)
PS [Ghosh60]	373	311	1,2	62	6,45	18,18
PVAc [Ghosh60]	305	244	1,25	61	12,4	35,86
PMMA [Ghosh60]	378	332	1,14	46	6,30	16,51
PVC [Ghosh60]	347	289	1,20	58	4,37	12,33
PPXC [notre étude]	344	291	1,18	53	9,59	13,75

Tableau IV.8. Paramètres thermodynamiques de certaines propriétés du polymère thermoplastique

Dans le cas des polymères, les énergies qui empêchent les rotations internes des unités de base coopératives devraient être de l'ordre de quelques kilocalories par mole. Selon la valeur de l'énergie déterminée, on peut déduire le type de force qui prédomine dans le matériau.

Il est connu que les forces de Van-der-Waals constituent une faible énergie mais se présentent sous diverses sortes :

- Selon les interactions dipôle permanent/dipôle permanent (force Keesom), l'énergie s'étend de 0,5 à 3 kJ / mole.
- Selon les interactions dipôle permanent/dipôle induit (force de Debye), l'énergie s'étend de 0,02 à 0,5 kJ / mol.

- Selon les interactions dipôle induit/dipôle induit (force de London), l'énergie s'étend de 0,5 à 30 kJ / mole.

A partir de ces types d'interactions de dipôles, la valeur de l'énergie $\Delta\mu$ calculée précédemment pour le PPX C suggère que le réarrangement à T_g est affecté par l'interaction dipôle induit-dipôle induit (force de London). Ceci a été confirmé par des analyses IRTF dans la zone des nombres d'ondes 400 - 4000 cm^{-1} [Kahouli09]. A titre de comparaison, les valeurs de $\Delta\mu$ sont relativement plus élevées dans le cas des alcools et le glucose [Adam65]. Ces auteurs ont montré que dans ce type de matériau, chaque molécule est liée à ses voisins par plusieurs liaisons hydrogène de haute énergie d'interaction qui peut atteindre 155 KJ / mole (37,08 Kcal / mole) comme dans le composé ionique HF^{2-} [Emsley80].

- Détermination de l'unité structurale de base z

Selon Solunov [Solunov99], le nombre moyen d'unités structurales de base (monomères) dans la RRC est défini par la quantité $z(T)$, déterminée à partir de la relation suivante:

$$z = \left(\frac{T}{T - T_0} \right) \text{ avec } T_0 < T < T_m \quad (\text{IV. 36})$$

z est le nombre de segments de monomères ($-\text{H}_2\text{C}-\phi-\text{CH}_2-$) par unité coopérative à T_g [Adam65]. T_0 est la température de Vögel et T_m est la température de fusion.

Remarque : Une autre appellation de l'unité structurale de base a été introduite par Wunderlich [Wunderlich60] sous le nom de « perles ».

Dans le cas de notre polymère (PPX C), la valeur de $z(T)$ à T_g calculée par l'équation IV.36 est égale à **6,5 monomères** par unité coopérative.

Il est intéressant de connaître la variation de ce paramètre avec la température à l'état visqueux (température supérieure à T_g) du polymère. La Figure IV.46 nous montre la variation de z en fonction de la température dans une large gamme de température (de T_g à T_m). Nous pouvons noter que le nombre de monomères par unité coopérative décroît au fur et à mesure que la température augmente jusqu'au point de fusion du matériau pour lequel le système présente un désordre maximum (cet état se manifestant par un maximum de l'entropie S_c du système).

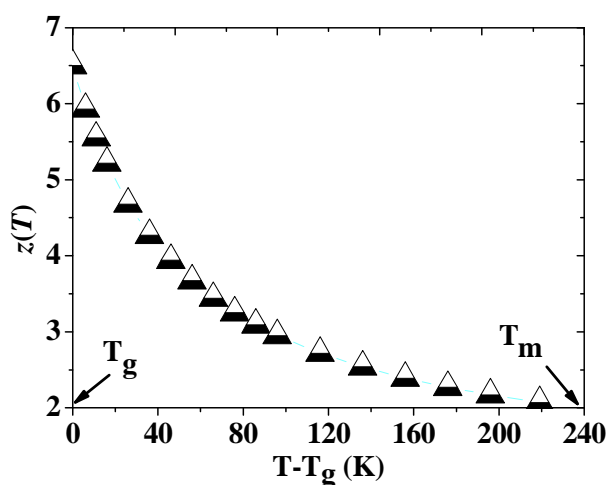


Figure IV.46. Variation du nombre de monomères qui contribuent à l'unité de base coopérative en fonction de la température comprise entre T_g et T_m

Saiter et al [Saiter06] ont donné une relation entre l'indice de fragilité m et le nombre d'unités structurales au niveau de la transition vitreuse $z(T_g)$:

$$m \approx 16z(T_g) \quad (\text{IV. 37})$$

A partir de l'équation de Saiter, on peut donc calculer l'indice de fragilité de notre matériau à partir de $z(T_g)$. On trouve :

$$m = 104$$

Ce résultat est le même que celui trouvé en spectroscopie diélectrique.

• **Calcul de l'entropie de configuration s_c^* de la RRC**

Une des approches les plus attractives proposées pour expliquer la dynamique d'un système est la théorie d'Adam et Gibbs (AG) [Adam58]. Ils ont relié la fonctionnalité dynamique avec le système thermodynamique et notamment avec l'entropie de configuration s_c^* . Dans le cadre de cette théorie, l'entropie de configuration à T_g est donnée par l'équation suivante :

$$s_c^*(T_g) = k_B \ln \Omega \quad (\text{IV. 38})$$

où Ω est le nombre moyen des configurations disponibles de l'unité de base z dans le sous-volume de la RRC. Pour calculer le nombre de configurations favorables pour l'unité de base, l'entropie de configuration associée à la région de réarrangement coopératif [Alegría05] est donnée par l'équation suivante :

$$s_c^*(u.e) = 5,5(T - T_0)/T \quad (\text{IV. 39})$$

où u.e. représente l'unité entropique définie par : $1u.e = 4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Cette équation peut être exprimée à T_g par la relation suivante donnée par A.A Miller [Miller68]:

$$z_g s_c^* = 5,5 ue \quad (\text{IV. 40})$$

Cette quantité est suggérée comme « constante universelle » qui caractérise la région de transition vitreuse.

A partir de l'équation IV.39, nous obtenons pour le parylène C une valeur de $s_c^*(T_g) = 0,85 ue$. L'équation IV.38 permet d'obtenir un nombre moyen de configurations associé à l'unité de base dans la RRC de $\Omega = 1,56$.

La variation de l'entropie de configuration s_c^* caractéristique de la mobilité moléculaire de l'unité de base dans la RRC est donnée dans la Figure IV.47 entre T_0 et T_f .

Remarque : Kauzmann [Kauszman48] a révélé que l'entropie du liquide diminuait rapidement au fur et à mesure qu'on refroidissait le système vers la température de la transition vitreuse.

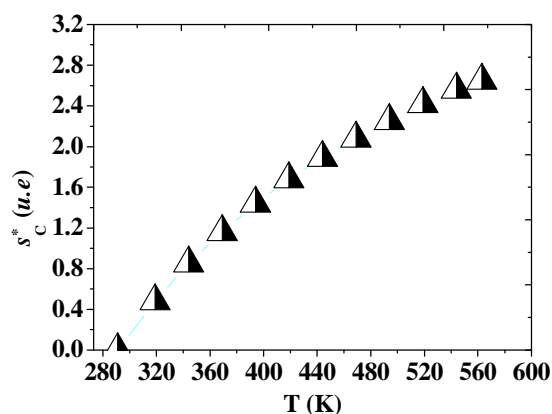


Figure IV.47. Variation de l'entropie configurationnelle s_c^* pour un film de PPX C entre T_0 et T_m

A la température de transition vitreuse et pour des polymères de la famille des vinyles (PE, PS, ...), le volume libre ϕ_{T_g} qui peut être constitué par un nombre infini de RRC est déterminé par l'équation suivante [Adam65]:

$$\phi_{T_g} = \phi(T = T_g) = \frac{s_c^*(T = T_g)}{48,7} \quad (\text{IV. 41})$$

Puisque le parylène C est proche de famille des vinyles, nous pouvons utiliser l'équation précédente pour estimer le volume libre des unités coopératives dans le cas du PPX C. On trouve :

$$\phi_{T_g} = 0,017 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Cette valeur est comparable à celle du polystyrène (0,015 cm³/g) et plus généralement du même ordre de grandeur que d'autres familles de polymères [Miller68].

Remarque: À $T = T_0$, l'entropie de configuration et le volume libre valent 0.

IV.9.4. Analyse de la dynamique moléculaire à partir de mesures de courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS)

La méthode de mesure de courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS) est une méthode complémentaire à la spectroscopie diélectrique pour étudier la répartition des temps de relaxation en fonction de la température dans les polymères. Son principe est le suivant :

Initialement, on maintient l'échantillon à une température de polarisation $T_p > T_g$ sous un champ de polarisation E_p pendant un temps de polarisation t_p . Puis on refroidit l'échantillon jusqu'à une température initiale T_i à laquelle le temps de relaxation des dipôles va être de l'ordre de plusieurs heures. A cette température, on coupe le champ de polarisation (ce qui revient à court-circuiter l'échantillon), les dipôles restent gelés et orientés dans cette étape. L'étape finale consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à une température finale T_f . Durant cette étape les dipôles vont se désorienter. Cette désorientation s'accompagne de la génération d'un courant électrique qui sera enregistré durant la rampe de chauffe appliquée. Seuls les dipôles ayant des temps de relaxation $t < t_p$ seront orientés et relaxés.

Il est important de noter qu'un choix judicieux des paramètres T_p , t_p et T_i permettra d'isoler certains mécanismes de relaxation par rapport à leurs voisins en terme de temps de relaxation.

Puisque dans cette partie on s'intéresse au pic- α , nous avons utilisé la polarisation partielle à une température proche de la température de transition vitreuse pour ne visualiser que le pic associé à cette relaxation.

Un temps de polarisation $t_p = 120s$, un champ de polarisation E_p de 1MV/m et une température de polarisation $T_p = 70^\circ C$ ont été choisies. La manifestation de la température de transition vitreuse par des mesures CDTS se produit à une plage de températures plus basse que celle obtenue par des mesures calorimétriques [Diogo08].

où q est la vitesse de chauffage, les autres paramètres ayant été définis plus haut.

IV.9.4.1. Influence de la vitesse de chauffage q sur la température maximale T_m et sur l'intensité maximale de la relaxation- α ($I_m(\alpha)$) :

La Figure IV.48 montre la variation de l'intensité du pic de relaxation- α en fonction de la température à différentes vitesses de chauffage pour une température de polarisation de $70^\circ C$ pendant un temps de polarisation de 120s.

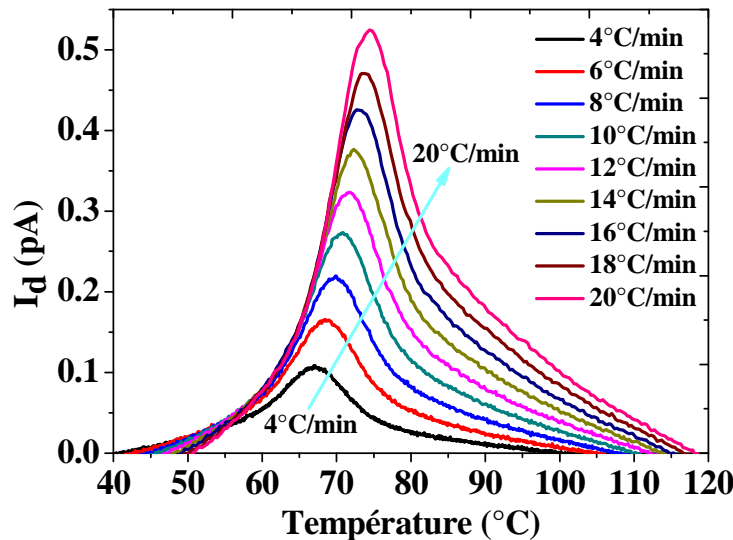


Figure IV.48. Influence de la vitesse de chauffage q sur le courant de dépolarisation thermostimulé I_d . Mise en évidence de l'intensité et du décalage en température de l'intensité maximale en courant (I_m) des pics de la polarisation partielle.

On voit que lorsque la vitesse de chauffage q augmente, l'amplitude de l'intensité maximale du courant I_m augmente et le pic migre vers les hautes températures en accord avec l'activation thermique du processus de relaxation α . On appelle T_m la température à laquelle correspond à I_m . La Figure IV.49 reporte l'évolution de I_m (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de T_m . On trouve la relation suivante [Ramos02]

$$\ln I(T_m) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + b \quad (IV. 42)$$

On trouve une énergie d'activation $E_a = 214$ KJ/mole.

Il peut apparaître surprenant d'obtenir une évolution de type Arrhénius pour une relaxation α . Ce résultat est d'ailleurs en contradiction avec un comportement conventionnel de type Vögel-Fulcher-

Tamman-Hesse (VFTH) que nous avons observé à partir de mesures de spectroscopie diélectrique (cf. partie IV.B). En prenant comme référence de température de transition vitreuse celle obtenue à partir de la spectroscopie diélectrique, c'est-à-dire 90 °C, on voit que les pics de courant de Figure IV.48 se situent en dessous de cette température. Par conséquent, on peut penser que l'état de rigidité du matériau n'est pas le même suivant l'une ou l'autre des techniques utilisées et le fait de se trouver dans un état de rigidité du matériau plus fort lors des protocoles de CDTS amènerait à un comportement plus proche de type Arrhénius. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant en se basant sur l'indice de fragilité obtenu suivant les différentes techniques.

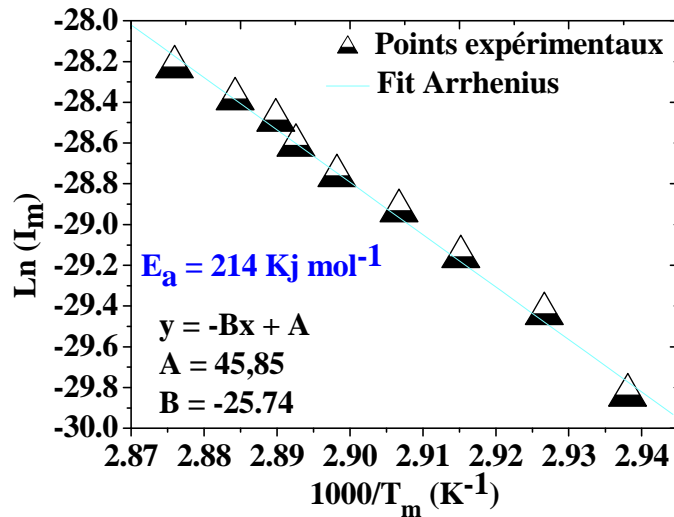


Figure IV.49. Représentation de $\ln(I_m)$ en fonction de $1000/T_m$ pour différents taux de chauffage allant de 0,0667 à 0,3333 K^{-1}

En considérant donc un comportement de type Arrhenius, on peut donner l'évolution du temps de relaxation τ [Ramos02]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV. 43})$$

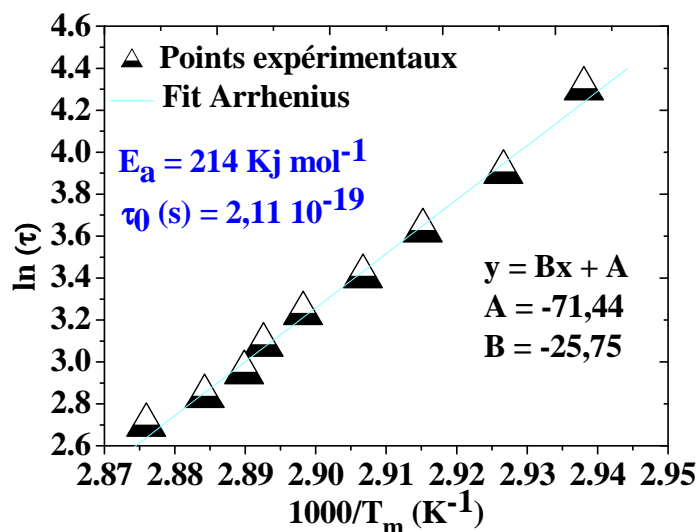


Figure IV.50. Représentation de la variation du temps de relaxation $\ln\tau$ en fonction de $1000/T_m$ pour différents taux de chauffage allant de 0,0667 à 0,3333 K^{-1}

Nous pouvons noter aussi que le temps de relaxation déduit par la polarisation partielle est compris entre 0 et 100 s [Figure IV.50] Autrement dit, ce résultat nous montre que seulement les dipôles qui ont un temps de relaxation inférieure à 100 s peuvent être relaxés. Comme l'a mentionné Angell, [Angell91] selon la nature des unités engagées dans le processus de relaxation et selon la technique utilisée, le temps de relaxation associé à la mobilité moléculaire peut couvrir une large gamme de temps dont les valeurs sont comprises entre 10^{-3} et 10^2 s ; les plus faibles valeurs étant généralement observées pour les structures moléculaires les plus simples engagées dans le processus de relaxation. [Saiter03]

Les temps de relaxation que nous avons estimés à partir de mesures en spectroscopie diélectrique sont beaucoup plus faibles (de l'ordre de deux secondes – partie IV.B). Ceci est un élément confirmant une fois encore que l'approche par CDTS se fait dans un état proche de la transition vitreuse mais en dessous de cette transition alors que l'approche en spectroscopie diélectrique est menée au dessus de la transition vitreuse laissant donc plus de mobilité aux chaînes pour s'orienter.

Remarque : Ce comportement Arrhenius, bien que présenté dans les travaux de Diogo *et al* [Diogo08] doit être interprété avec prudence. En effet, si on reprend le comportement VFTH classique à la relaxation α , les mesures présentées ici en CDTS se situent dans une région de température restreinte de ce comportement. Dit autrement, nos mesures balayent une zone 'tronquée' de la loi VFTH située en dessous de la température de transition vitreuse (que nous n'avons pas pu observée par spectroscopie diélectrique). En prenant cette zone tronquée, un comportement de type Arrhénius peut effectivement être trouvé. La signification de cette énergie d'activation constitue cependant un indicateur du comportement de la relaxation α à l'approche de la transition vitreuse depuis l'état vitreux de notre matériau.

En prenant en compte la rampe de chauffage, nous avons la relation suivante [Ramos02] :

$$\ln \frac{T_m^2}{q} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + a \quad (\text{IV. 44})$$

comme le confirme la Figure IV.51

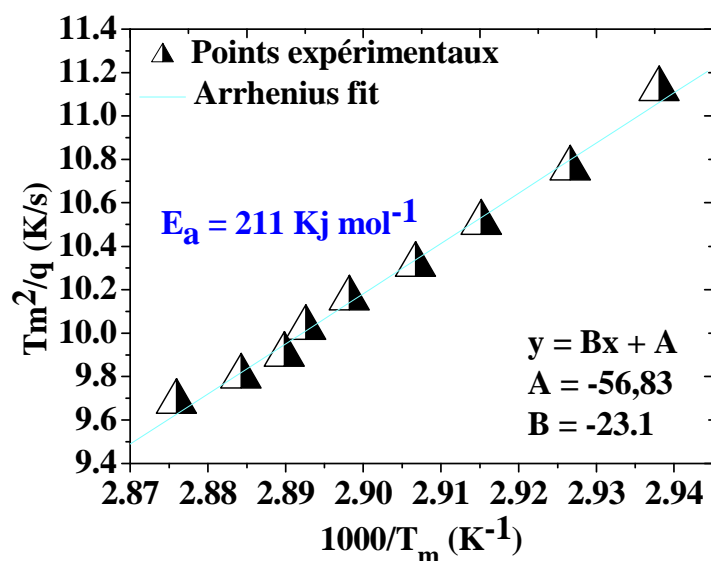


Figure IV.51. Représentation de la variation de T_m^2/q en fonction de $1000/T_m$ correspondant à des taux de chauffage de 0,0667 à 0,3333 K^{-1} .

On voit bien l'équivalence des courbes [Figure IV.49, Figure IV.50 et Figure IV.51] dans la détermination de l'énergie d'activation E_a .

- **Détermination de l'indice de fragilité**

J. J. M. Ramos et al [Ramos02] ont montré que l'indice de fragilité m_{CDTS} déduit des mesures courant de dépolarisation thermostimulé (CDTS) peut être calculé à partir de l'équation suivante:

$$m_{CDTS} = \frac{1}{\ln 10} \left[\frac{E_a(T_m)}{RT_m} \right] \quad (IV. 45)$$

Où E_a est l'énergie d'activation associée au pic d'intensité maximale dans la région de transition vitreuse, R est la constante des gaz parfaits, T_m est la température maximale associée au pic- α . L'application de cette équation à nos résultats donne :

$$m_{CDTS} = 32$$

Cette valeur est proche du comportement rigide des matériaux selon le concept de fragilité. Ceci montre que le parylène C est probablement formé par des molécules à haute liaison directionnelle à l'état vitreux selon l'idée proposée par Vilgis [Vilgis93]. Ce résultat est en bonne corrélation avec la structure chimique du PPXC montrée par des analyses IRTF.

IV.9.5. Discussion des paramètres thermodynamiques suivant les trois techniques utilisées. Positionnement de nos données par rapport à la littérature

Le Tableau IV.9 résume une étude comparative de l'indice de fragilité déterminé par les trois techniques d'analyses utilisées (calorimétrie de balayage différentielle (DSC), spectroscopie diélectrique (SD) et courant de dépolarisation thermostimulé (CDTS)).

Techniques	T_g	m
DSC	90	94
SD	71	104
CDTS	75	32

Tableau IV.9. Température de transition vitreuse et indice de fragilité du parylène C déterminé par différentes techniques d'analyses.

D'après ce tableau, la réponse associée à la transition vitreuse détectée par les deux méthodes CDTS et DSC ne semble pas correspondre à la même température. Ceci implique que la différence n'est pas due à un décalage de la fréquence équivalente, mais à la différence des temps de réponse ou la sensibilité de chaque technique [Diogo08]. En effet, pour les mesures de CDTS, l'apparition d'un pic de dépolarisation est la conséquence des mouvements coopératifs de dipôles qui sont polarisés par le champ électrique ainsi que le dépiégeage de charge dans l'état vitreux, tandis que pour la méthode DSC, le pic est associé à un échange de flux de chaleur au sein du matériau notamment dans les régions de réarrangement coopérative. Cet échange de flux thermique est lié au changement de conformation et de configuration des segments de chaînes polarisés et non polarisés en régime statique.

Si on revient sur la différence des valeurs de l'indice de fragilité m déterminées par les deux techniques de spectroscopie diélectrique (SD) et de la mesure du courant de dépolarisation thermostimulé (CDTS). Cette différence peut être expliquée comme suit :

Dans le cas de spectroscopie diélectrique, les résultats correspondent au système en état d'équilibre métastable (liquide surfondu) pour lequel il y a variation de l'état configurationnel (c.à.d. de la microstructure) avec la température. En revanche pour la technique de CDTS, on peut considérer que l'état microstructural ne varie pas pendant la durée de l'expérience et le spectre observé correspond au matériau en état isoconfigurationnel. Ce dernier état correspond à une forte rigidité du matériau associée à une valeur de l'indice de fragilité m très faible.

Pour mettre en place notre étude par rapport à la littérature, nous présentons quelques figures illustrant essentiellement les propriétés thermodynamiques / cinétiques de nos résultats trouvés sur le PPX C en comparaison avec d'autres matériaux organiques et inorganiques.

Les valeurs de T_g et ΔC_p du parylène C qu'on avait trouvées par des analyses de DSC sont reportées sur les [Figure IV.52](#) et [Figure IV.53](#). On voit bien que la valeur de ΔC_p en relation avec la valeur de T_g du PPXC est dans la zone de la famille des polymères thermoplastiques. Également, en traçant la valeur de ΔC_p en fonction de l'indice de fragilité m_{DSC} , on voit que le PPX C possède des propriétés thermodynamiques proches de la famille des polymères thermoplastiques.

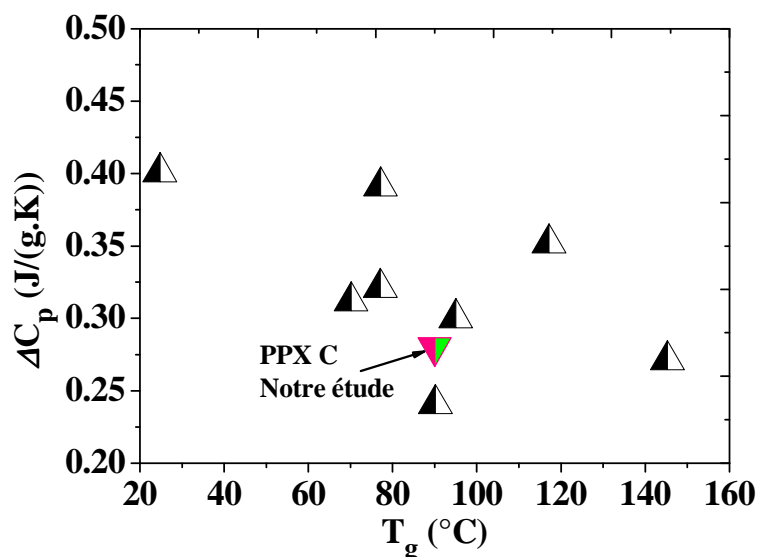


Figure IV.52. Valeurs de ΔC_p en fonction de T_g pour différents types de polymères thermoplastiques [Delbreilh05]

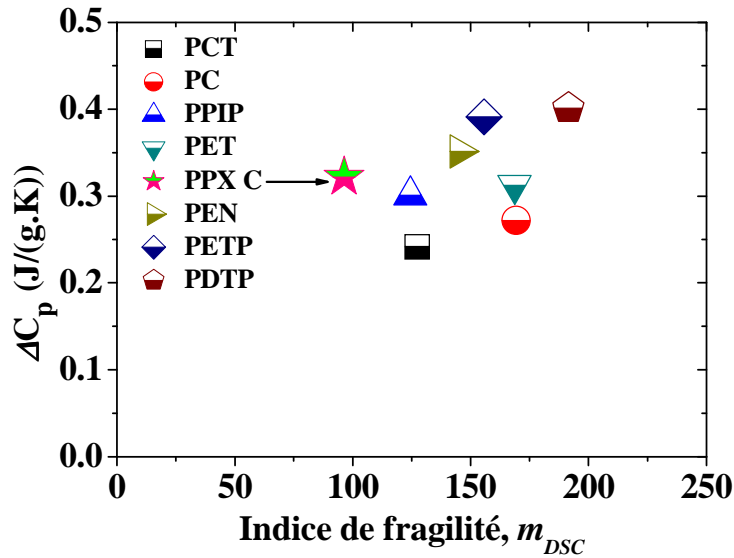


Figure IV.53. Valeurs de ΔC_p en fonction de l'indice de fragilité déterminé par DSC pour différents types de polymères thermoplastiques [Delbreilh05].

La variation de la différence de température entre T_g et T_0 en fonction du rapport de T_g par l'indice de fragilité m (calculée à partir des mesures de DSC) est donnée sur la Figure IV.54. Ce résultat montre bien la cohérence de notre étude avec d'autres travaux [Solunov99].

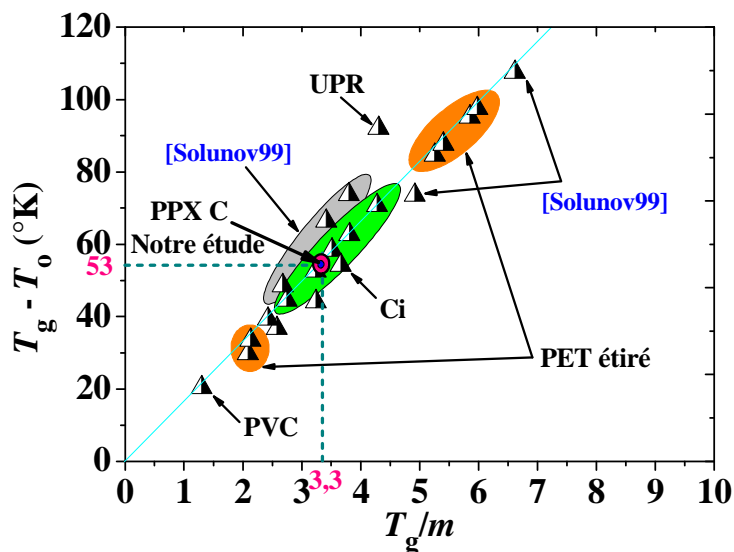


Figure IV.54. Variation de $T_g - T_0$ en fonction de T_g/m pour différents polymères. PVC : poly (Vinyl Chloride), Ci : poly-méthyl (α -n-alkyl) acrylate), PET: poly (Ethylène Terephthalate), UPR : (Unsaturated Polyester Resins) [Saiter08].

Toujours en restant sur l'aspect comparatif, la Figure IV.55 montre encore la cohérence des mesures qu'on a faites sur le PPX C par rapport aux études données dans la référence de Solunov [Solunov99].

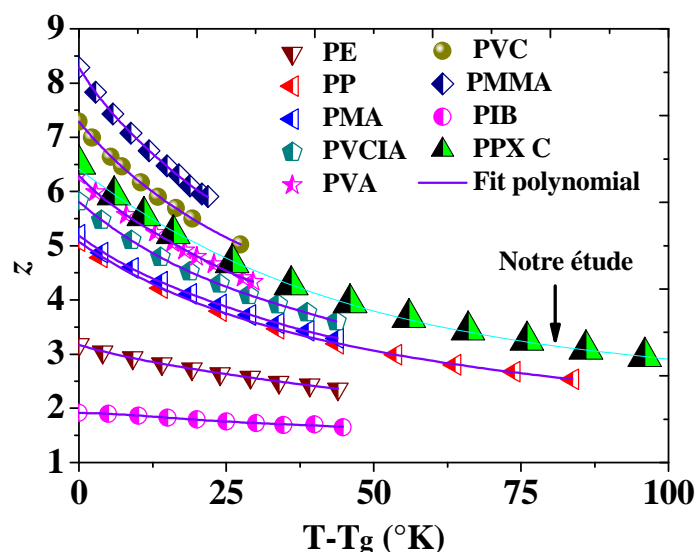


Figure IV.55. Variation de z en fonction de $T-T_g$ pour différents types de polymères [Solunov99]

Les Figure IV.56 et Figure IV.57 prouvent la bonne adéquation numérique des paramètres thermodynamiques / cinétiques du PPX C en comparaison avec d'autres types de polymères.

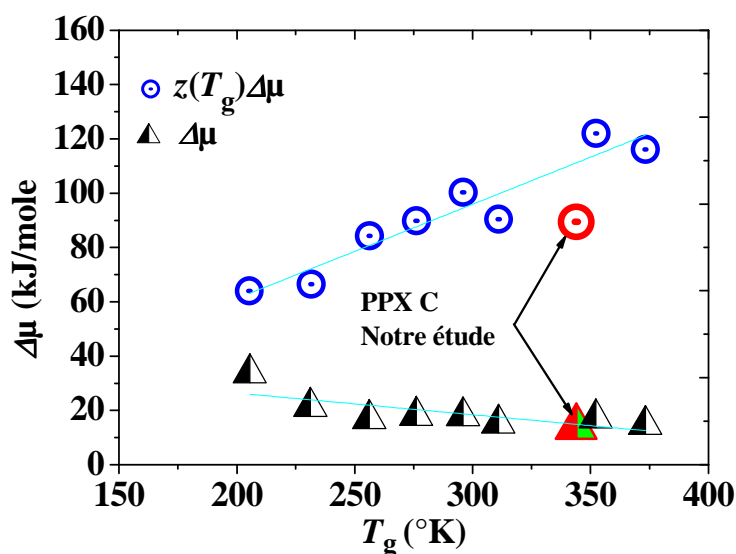


Figure IV.56. Représentation de l'énergie d'activation des unités structurales dans la RRC en fonction de T_g pour différents types de polymères [Solunov99].

La taille moyenne ξ de la RRC estimée en corrélation avec l'indice de fragilité m_{DSC} pour le PPX C est montrée sur la Figure IV.57. Cette figure contient encore des résultats de la littérature sur d'autres types de matériaux comme le B_2O_3 , $Ca(NO_3)_2$, le polyacétate de vinyle (PVA), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA),... [Ushakov06].

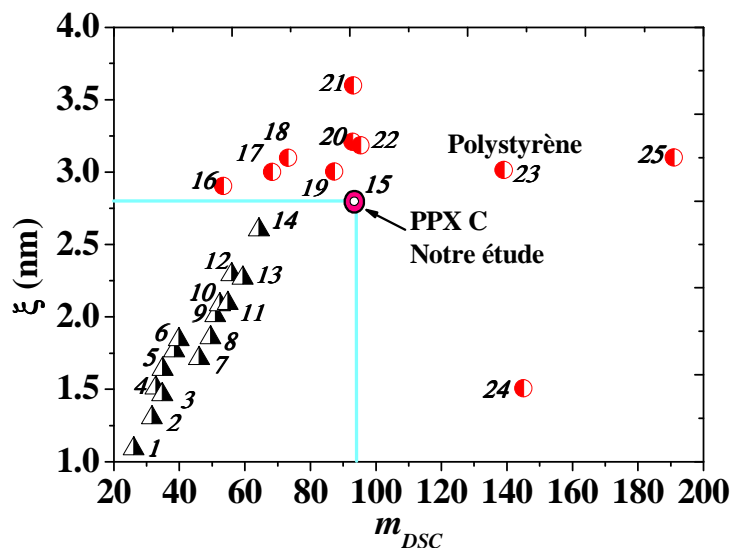


Figure IV.57. Relation entre la taille de la RRC et l'indice de fragilité [Ushakov06]

Comme on l'a vu, une simple équation de corrélation entre l'indice de fragilité m (paramètre cinétique) défini par Angell [Angell85] et la taille de la RRC (paramètre thermodynamique) définie par Solunov [Solunov99] peut être obtenue par

$$m = 16z(T_g) \quad (\text{IV. 46})$$

Le report de nos résultats sur les données de la littérature montre une bonne corrélation aussi bien pour des valeurs obtenues en DSC qu'en spectroscopie diélectrique.

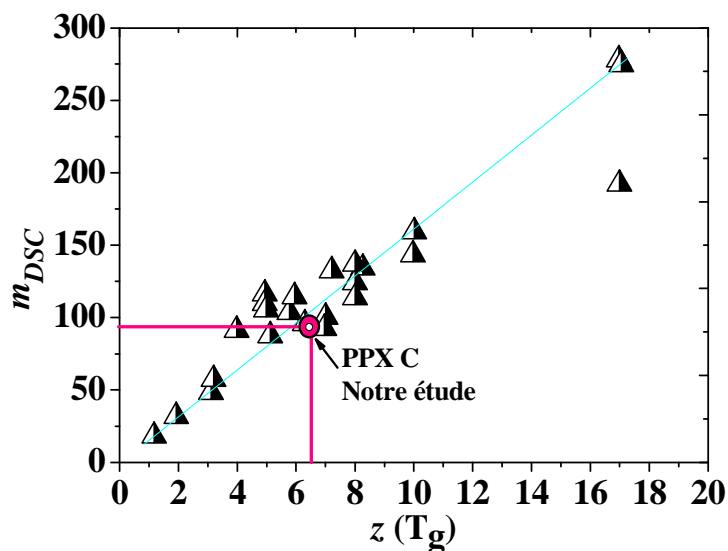


Figure IV.58. Variation de l'indice de fragilité m_{DSC} en fonction du nombre d'unités coopératives $z(T_g)$ dans la RRC pour une grande variété de polymères [Saiter10]

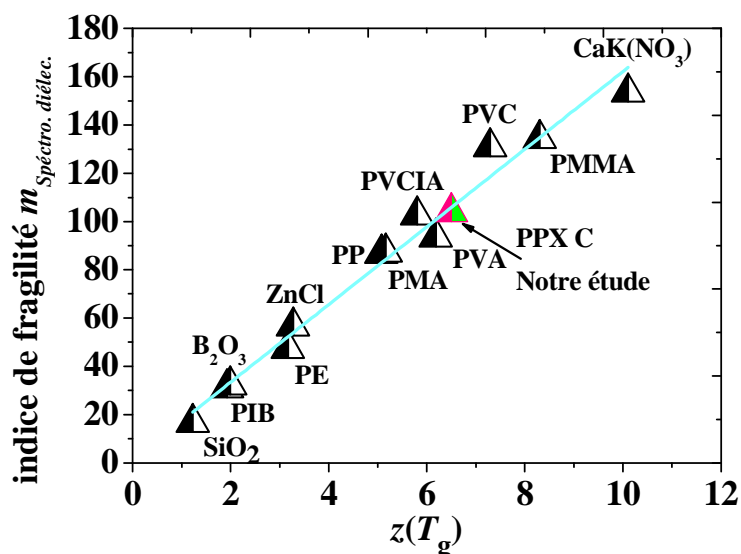


Figure IV.59. Variation de l'indice de fragilité $m_{\text{spectro.dielec}}$ en fonction du nombre d'unités coopératives $z(T_g)$ dans la RRC pour une grande variété de matériaux organiques et inorganiques [Solunov99]

Le comportement de la variation de l'entropie de configuration en fonction de la température entre T_0 et T_f dans le cas du polyéthylène (PE) et le parylène C (PPX C) est pratiquement identique [Figure IV.60]. Le décalage de l'allure des courbes des deux matériaux est dû à la différence de la valeur de T_0 . Ceci peut être expliqué par la différence de la hiérarchie de la structure moléculaire. En effet, le parylène C présente une molécule de benzène de plus par rapport au polyéthylène. Ceci rend la mobilité des chaînes plus lente et induit donc à la fois une température de Vogel T_0 plus grande et une valeur s_c^* plus petite puisque s_c^* est proportionnel à $T-T_0$ (Eq IV.39).

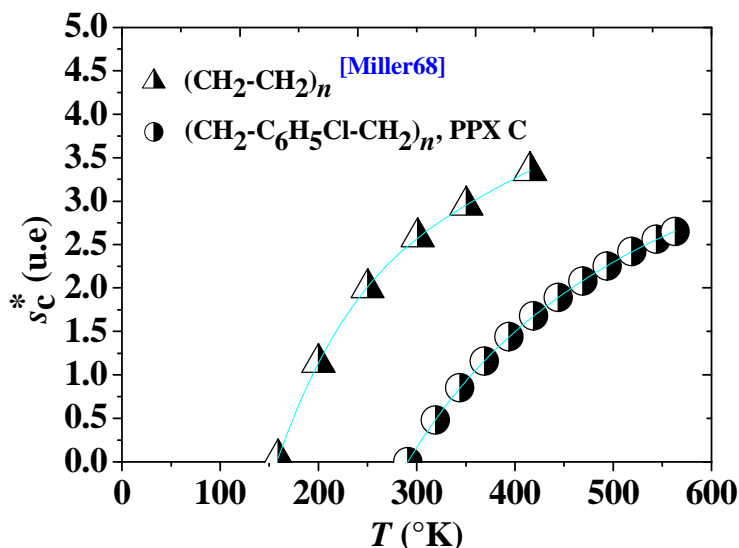


Figure IV.60. Variation de l'entropie de configuration s_c^* en fonction de la température entre T_0 et T_f pour le PPXC étudié. Comparaison avec le polyéthylène

IV.9.6. Conclusion

Des informations au sujet de la température de transition vitreuse nous ont permis de comprendre l'état physique du parylène en C utilisant plusieurs techniques de caractérisation thermo-électriques. Les équations cinétiques et thermodynamiques couplées à la région de transition vitreuse, la région de réarrangement coopératif (*RRC*), la taille (V_{RRC} , a) proposée par Adam et Gibbs [Adam65], le nombre z d'unités structurales, la hauteur de la barrière $\Delta\mu$ de l'unité de réarrangement ainsi que la longueur caractéristique ζ_{CRR} de la région de réarrangement ont été quantifiés en comparaison avec d'autres types de polymères thermoplastiques.

L'état physique du parylène C a été diagnostiqué à partir de trois paramètres : (i) l'indice de fragilité m , (ii) le modèle VFTH associé au temps de relaxation du pic- α et (iii) le temps de relaxation selon la théorie d'Angell.

La mobilité moléculaire du parylène C dans l'état vitreux ($T < T_g$), a été étudiée par la technique de mesure des courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS). Une température de transition vitreuse de 75°C, une entropie de configuration constante de l'ordre de $s_c^*(T_g)$ (sachant que $s_c^*(T_0) = 0$) et un indice de fragilité m de l'ordre de 32 sont les principaux résultats obtenus à partir de cette technique.

La mobilité moléculaire du parylène C dans l'état visqueux ($T > T_g$), analysée par spectroscopie diélectrique et s'appuyant sur la théorie de Angell a permis d'identifier à nouveau une transition vitreuse égale à 71 °C. L'entropie de configuration dans cet état est de l'ordre de $5.5(T - T_0)/T$ avec un indice de fragilité m proche de 104.

Les valeurs de l'indice de fragilité déterminées par les différentes techniques montrent un caractère rigide du parylène C dû à la présence de fortes liaisons directionnelles le long du squelette moléculaire. Ceci est bien corrélé à la structure chimique du parylène C qui est formée par une molécule de benzène associée à un polyéthylène ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$).

Une étude comparative de nos résultats sur le PPX C montre une cohérence avec d'autres études dans la littérature sur des matériaux organiques et inorganiques.

Partie D

Influence de recuits sur la cristallinité et les propriétés diélectriques de films de parylène C

IV.10. Intérêt du recuit de films de parylène C

Nous avons déjà largement discuté de la nature semi-cristalline du parylène C dans les chapitres précédents. Une cristallinité de 45% a été mise en évidence pour des films de quelques microns (cf. partie IV.A) déposés suivant le procédé CVD décrit dans le chapitre 2. Pour certaines applications, le parylène C est amené à subir des recuits sous diverses atmosphères pouvant dépasser les températures caractéristiques du matériau (*i.e.* transition vitreuse, cristallisation, fusion). Dans ce cas, le parylène C est volontairement soumis à un recuit en vue de modifier une de ses propriétés comme par exemple son adhérence ou bien il est indirectement soumis à ce recuit du fait du procédé d'élaboration de la pièce complète dans laquelle il est incorporé [Youn08]

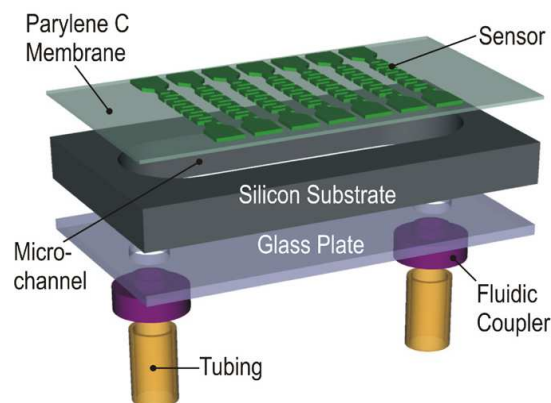


Figure IV.61. Schéma d'un capteur thermique à base de parylène C [Ellis08]

Il peut également être amené à subir des températures élevées lors du fonctionnement de l'application [Ellis08] notamment dans des capteurs de flux thermique [Figure IV.61]; ce dernier cas étant plus rare car, pour l'instant, les applications utilisant le parylène C se situent principalement à des températures en dessous de la transition vitreuse. Ceci étant, on a vu que ce polymère était stable sous air jusqu'à 200 °C et qu'il commençait à être utilisé comme revêtement de nanoparticules [Ignacio10]; ces deux éléments laissent envisager des applications futures à haute température pour ce matériau.

Il est bien connu que le recuit de polymères semi-cristallins peut engendrer des changements au niveau des propriétés structurales du matériau (changement de phase cristalline, de taux de cristallinité etc...) [Senkevich98] [Senkevich00] et par conséquent un changement dans la dynamique des chaînes se produit. Par voie de conséquence, cela entraîne une modification des propriétés diélectriques et électriques du polymère.

Concernant le parylène C, très peu de travaux analysant l'effet de recuits sur les propriétés structurales et diélectriques ont été menés. On peut citer les travaux de Senkevich qui a analysé aux fréquences optiques l'effet de tels recuits sur des couches très minces de parylène C (quelques dizaines et centaines de nanomètres d'épaisseur) [Senkevich98]. L'effet de recuits sur les propriétés diélectriques est encore absent aujourd'hui dans la littérature. Or, il apparaît important de s'intéresser en détail à cet aspect. Notamment, la possibilité de changer l'état de cristallinité du parylène C permettra d'envisager son incorporation pour des applications spécifiques. A titre d'illustration, on a décrit que le parylène C avait un comportement hydrophobe et de couche barrière aux polluants (chapitre 1) qui le rendait attractif pour diverses applications et tout particulièrement les transistors organiques à effet de champ (OFET – chapitre 1) et l'électromouillage (EWOD : *electrowetting on dielectrics* - chapitre 1) Pour ces deux applications, les performances des dispositifs sont en relation directe avec la constante diélectrique du parylène C. Or on a vu que la relaxation diélectrique β , induite par la présence des dipôles C-Cl, entraînait une augmentation forte de la constante diélectrique avec la diminution de la fréquence (partie IV.B). Les performances de ces deux applications (OFET et EWOD) seront donc largement fonction de la fréquence. Pour limiter ce problème, tout en conservant des bonnes propriétés physiques du parylène C, une solution serait de modifier la morphologie du matériau. On peut ainsi imaginer aisément qu'une morphologie particulière du parylène C pourrait restreindre la mobilité des segments de chaîne à l'origine de la relaxation β ce qui rendrait les applications citées ci-dessus moins dépendantes de la fréquence.

Dans cette partie, nous analysons l'effet de différentes températures de recuit et la durée de ces recuits sur l'évolution des propriétés physico-chimiques et diélectriques de films de parylène C qui ont une épaisseur de quelques microns (8,5 μm dans le cas présent). Afin de pouvoir positionner nos résultats par rapport à la seule étude faite sur la relation recuit-cristallinité du parylène C [Senkevich98], nous avons appliqué des traitements thermiques proches de ceux de ces auteurs. Ces recuits sont réalisés sous gaz inerte d'azote.

Les recuits appliqués sont résumés dans le Tableau IV.10. L'échantillon référencé A correspond au parylène C n'ayant pas subi de recuit. Toutes les étapes de recuit sont effectuées au-dessus de la transition vitreuse du parylène C. Le recuit pour les échantillons D et E est proche (échantillon D) ou au dessus (échantillon E) du point de fusion du film ($T_m \sim 290^\circ\text{C}$).

Parylène C (8,5 μm)	recuits		Vitesse de refroidissement
	T ($^\circ\text{C}$)	Temps (hrs)	
A	Non recuit	-	-3 $^\circ\text{C}/\text{min}$
B	100	6	
C	200	4	
D	300	2.5	
E	350	1	-1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 200 $^\circ\text{C}$ puis -3 $^\circ\text{C}/\text{min}$

Tableau IV.10. Protocole de recuit en température sur des films de parylène C

IV.10.1. Analyses physicochimiques

Les spectres IRTF des cinq échantillons sont représentés sur la Figure IV.62.

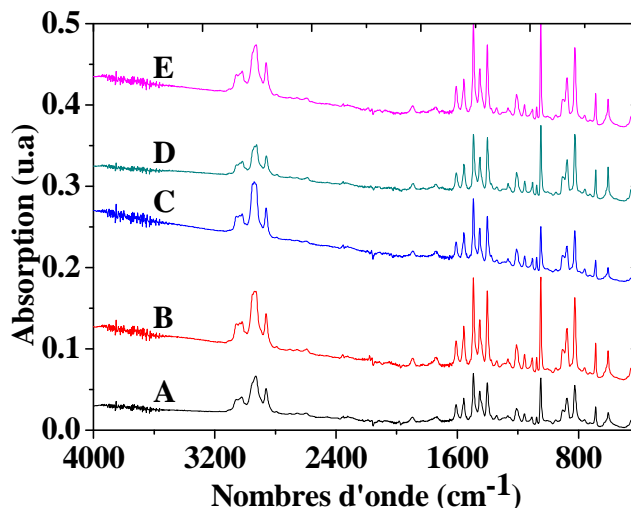


Figure IV.62. Spectres IRTF du parylène C recuit et non recuit

On remarque que les recuits n'ont induit aucun changement significatif des pics d'absorption. Ceci confirme la bonne stabilité de la composition chimique du PPX C après recuit. Ce résultat n'est pas surprenant dans le sens où nous avons vu dans la partie IV.A que nos matériaux étaient stables jusqu'à environ 500 °C sous gaz inerte.

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante avant et après recuit sont présentés sur la Figure IV.63. Le pic de diffraction observé pour chaque spectre est lié à la phase cristalline. La conservation du nombre de pics de diffraction X après le recuit montre une structure physique stable texturée (*i.e.* orientation cristalline préférentielle) du parylène C sans conversion du système cristallin qui a donc une morphologie monoclinique après recuit. En outre, le déplacement du pic vers les grands angles avec l'augmentation de la température de recuit représente une modification dans la répartition des lamelles et ainsi un changement dans le pourcentage de la phase cristalline et la taille des sphérolites. Les données sur les paramètres cristallins extraits des spectres de diffraction X sont reportées dans le Tableau IV.11. La formule de Scherrer ^[Senkevich98] a été utilisée pour calculer la taille moyenne des cristallites.

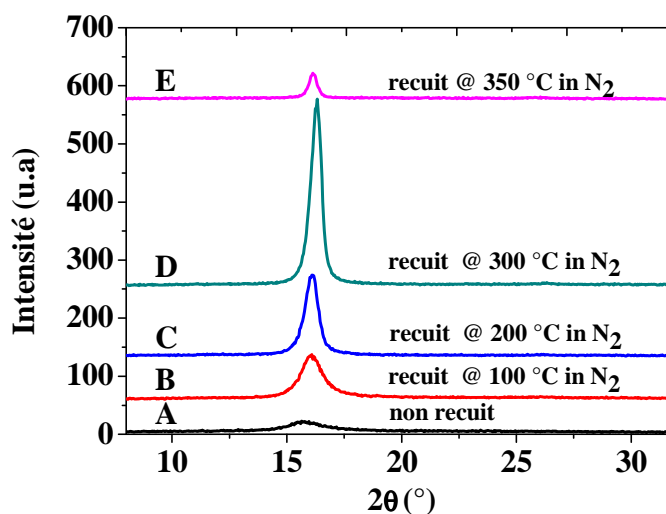


Figure IV.63. Impact de recuits sur la morphologie du parylène C.

Echantillons	Taux de cristallinité X_c (%)	$2\theta_{\max}$ (°)	FWHM (°)	Taille des lamelles (Å)	d (Å)	Intensité du pic (cps)
A	45	15,71	1,61	54	6,54	22,1
B	54	16,06	1,09	85	6,40	79,5
C	65	16,08	0,68	138	6,39	143
D	75	16,29	0,55	170	6,31	322
E	30	16,14	0,40	231	6,37	47

Tableau IV.11. Paramètres cristallins extraits des spectres de diffraction des rayons X

L'échantillon *A* possède une valeur du pic de diffraction $2\theta = 15,71$ et un pourcentage de cristallinité de 45%. Pour des températures de recuit inférieures au point de fusion (échantillons *B*, *C* et *D*), le maximum du pic est décalé vers les grands angles du diagramme de diffraction et s'accompagne par une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM). Ce comportement représente à la fois une augmentation du taux de cristallinité et de la taille des cristallites après recuit par un mécanisme de croissance de lamelles dans des régions amorphes mobiles. La diminution de la distance interchaînes d et l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction après recuit traduisent une augmentation de l'arrangement cristallin (c.à.d. une augmentation du pourcentage de cristallinité). Le spectre DRX de l'échantillon *E* présente un comportement, *a priori*, atypique. Nous reviendrons sur cet échantillon plus loin.

Les Figure IV.64 (a), (b) et (c) reportent le taux des cristallinité X_c , la distance interchaîne d et la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de la température de recuit.

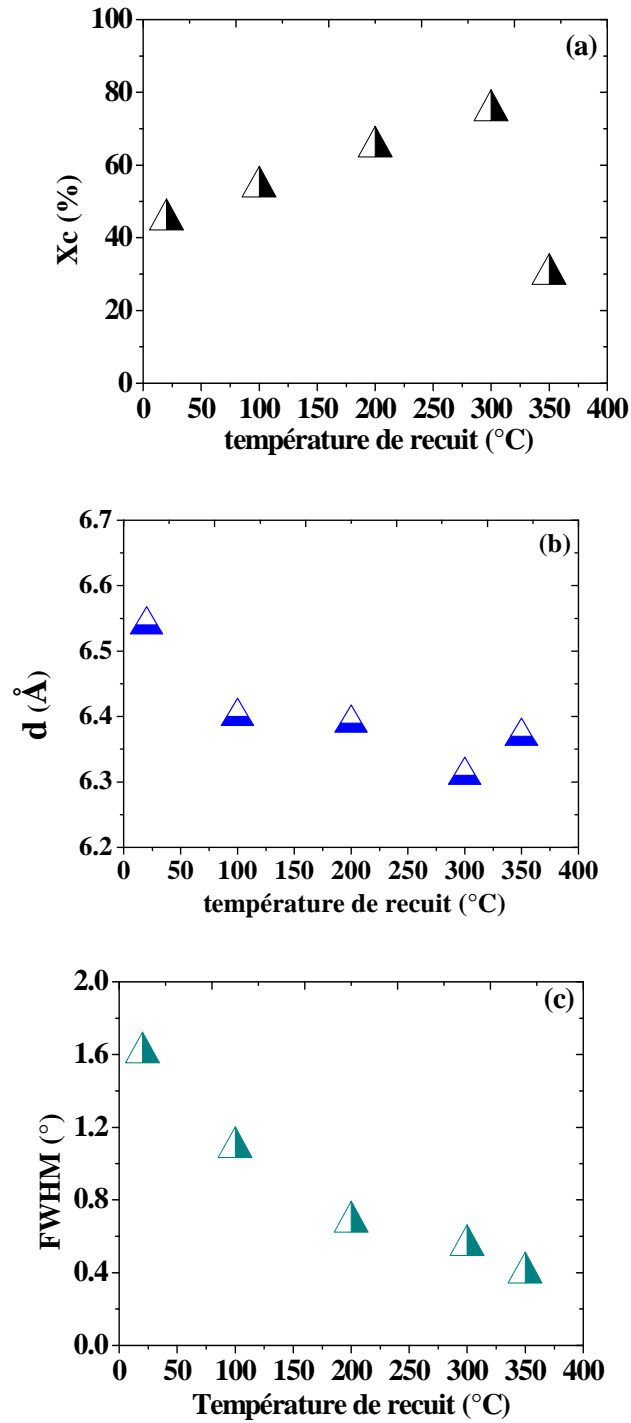


Figure IV.64. (a) Taux de cristallinité X_c , (b) distance interchaîne d et (c) largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de la température de recuit.

Discutons nos résultats par rapport à ceux obtenus par Senkevich et al [\[Senkevich00\]](#). Pour cela, nous reportons leurs résultats sur la [Figure IV.65](#).

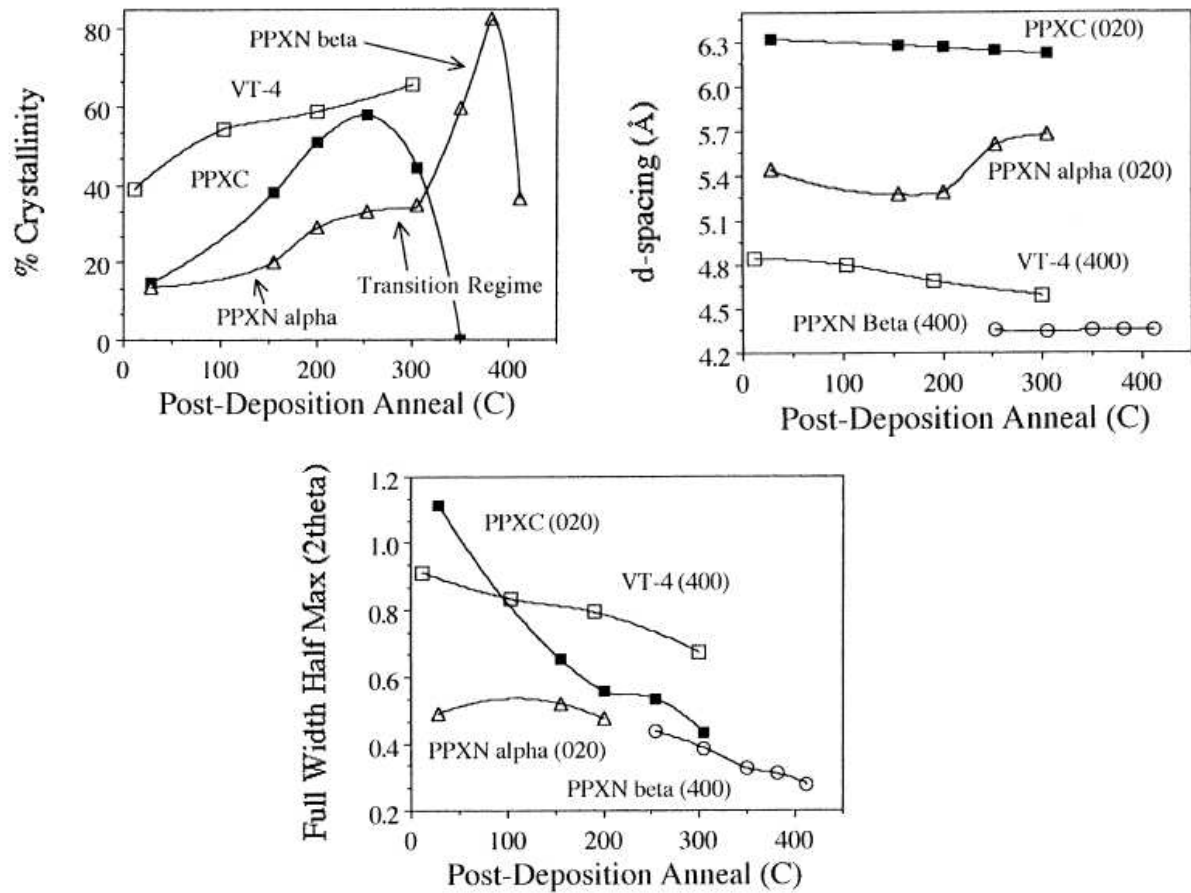


Figure IV.65. (a) Taux de cristallinité X_c , (b) distance interchaîne d et (c) largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de la température de recuit. Résultats obtenus par Senkevich *et al* [Senkevich00] sur des couches de parylène C d'épaisseur égale à 246 nm et sur d'autres familles de parylène

Nous obtenons globalement les mêmes tendances qu'eux. Les différences principales apparaissent tout d'abord sur le taux de cristallinité plus faible dans leur cas. Ceci peut être lié aux processus spécifiques du procédé d'élaboration dans nos deux études (cf. Tableau IV.12).

	Travaux de Senkevich <i>et al</i>	Notre étude
Nature du substrat	Silicium <i>111</i>	Inox 316 L
Température de dépôt	14 °C	20 °C
Epaisseur du film	0,246 μm	8,5 μm

Tableau IV.12. Processus du procédé d'élaboration utilisé dans notre étude en comparaison avec l'étude de Senkevich *et al*.

Le seuil de température de recuit en dessous duquel le taux de cristallinité chute est un peu plus faible dans leur cas (entre 260 et 300 °C). Dans notre étude, cette température seuil est supérieure à 300 °C et est certainement liée aux raisons évoquées précédemment (Tableau IV.12).

Il faut aussi prendre en compte le fait que les analyses de calorimétrie différentielle ont montré un pic de fusion à 290 °C et que l'obtention du pourcentage de cristallinité depuis la température de fusion jusqu'à la température ambiante va dépendre du protocole expérimental appliqué lors de cette étape de refroidissement. Cependant, la rampe de température de refroidissement appliquée ne semble pas être un paramètre significatif expliquant la différence observée entre notre étude et celle de Senkevich. En effet, si on compare les résultats relatifs à l'échantillon *E*, réalisés dans les mêmes

conditions expérimentales que celles de Senkevich, on note que de son côté il obtient un matériau amorphe alors que dans notre cas le matériau présente encore une cristallinité de 30 %. Une cristallinité plus faible et des effets de contrainte mécanique et thermique spécifiques du fait de l'épaisseur de nos films respectifs et de la nature du substrat suggèrent cette disparité entre nos deux études confirmant que les résultats obtenus sur des films très minces (<300 nm) doivent être transposés avec prudence sur des films de quelques microns d'épaisseur.

La Figure IV.64 (a) permet d'établir une relation linéaire entre le taux de cristallinité X_c et la température de recuit :

$$X_c (\%) = 0,107 T_{recuit} (^\circ C) + 43,13, \text{ pour } T_g < T_{recuit} \leq T_{fusion} \quad (IV. 47)$$

Nous n'avons pas trouvé de résultats dans la littérature donnant le taux de cristallinité en fonction d'une température de recuit pour des couches de parylène C supérieures au micron. Il ne nous est donc pas possible de généraliser cette équation qui restera donc spécifique à nos conditions d'élaboration et de recuit pour cette étude. Néanmoins, on peut penser que dès lors que la cristallinité d'un parylène C après élaboration est voisine de 45 %, cette équation devrait constituer un bon indicateur de la relation cristallinité – température de recuit.

Par rapport aux autres échantillons recuits; l'échantillon *E* possède le taux de cristallinité le plus faible (du fait du processus spécifique de refroidissement) tout en ayant la taille des cristallites la plus importante. Cette morphologie spécifique est due à un phénomène de nucléation suivi par un phénomène de croissance de cristallites grâce à une vitesse de refroidissement très lente laissant ainsi le temps nécessaire pour permettre l'assemblage de plusieurs lamelles voisines (de par la conversion en zones cristallites de zones amorphes séparant des lamelles). Les différentes zones amorphes présentes dans le matériau et mises en jeu dans ce processus de cristallisation seront analysées plus loin à partir de l'étude en spectroscopie diélectrique.

Pour résumer, ces résultats de diffraction des rayons X nous permettent de conclure que le recuit induit des modifications importantes au niveau des propriétés morphologiques supramoléculaires du parylène C en terme de cristallinité mais n'influe pas sur la composition chimique et la structure cristallographique du matériau. Relativement aux propriétés diélectriques, il est connu que les deux phases (amorphes et cristallines) d'un polymère peuvent avoir des processus de relaxation. En conséquence, les propriétés diélectriques du parylène-C seront fortement dépendantes du processus de recuit. Dans la continuité de cette partie, nous allons donc maintenant analyser la corrélation entre la réponse diélectrique et le taux de cristallinité dans le parylène-C avant et après recuit. Dans la partie IV.B, nous avons clairement identifié un processus de relaxation- β en dessous de T_g et un processus de relaxation- α associée à la transition vitreuse T_g dans le parylène-C non recuit. Il apparaît ainsi intéressant d'évaluer dans quelle mesure l'application d'une température de recuit sur le parylène C affecte ces processus de relaxation. Pour cela, nous séparons l'étude des mécanismes de relaxations dans un état vitreux du matériau (25 °C) et un état visqueux (100 °C)

IV.10. 2. Analyses diélectriques

IV.10.2.1. Influence de la cristallisation sur la relaxation- β

L'influence de la phase cristalline sur la constante diélectrique ϵ' et sur les pertes ϵ'' dans la région vitreuse est présentée sur la Figure IV.66.

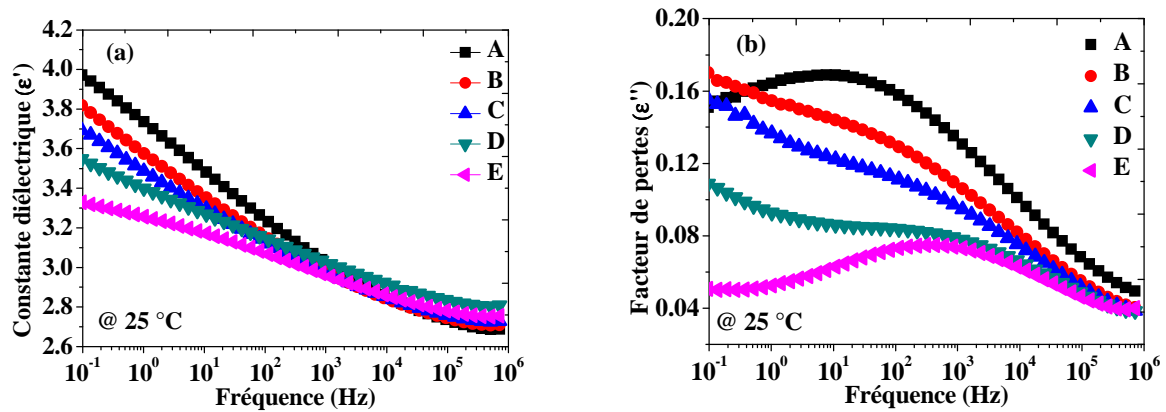


Figure IV.66. Variation (a) de la constante diélectrique ϵ' et (b) du facteur de perte ϵ'' à température ambiante sur des couches minces de parylène C. Influence d'une température de recuit.

Une dispersion de la constante diélectrique en fonction de la fréquence et un pic de pertes étalé sont clairement observés (particulièrement visible pour les échantillons A et E, qui présentent les plus faibles pourcentages de cristallinité). Nous rappelons que la dépendance en fréquence de ϵ' du parylène C est due au caractère polaire de la liaison C-Cl. Le pic de relaxation associé à cette dispersion de ϵ' est attribué à la relaxation intermoléculaire secondaire dans la partie amorphe du matériau (relaxation β).

Considérons tout d'abord les échantillons A à D.

On observe clairement que la constante diélectrique ϵ' diminue sous l'effet de recuits. En même temps, la fréquence maximale f_{\max} du pic de pertes migre vers les hautes fréquences avec une diminution de son amplitude. Le comportement de la fréquence de chaque échantillon pour des températures de mesure allant de 25 °C à 75 °C a permis de calculer l'énergie d'activation E_a associée à la relaxation- β (se référer à la partie IV.B pour la méthode d'obtention de E_a). Pour ces échantillons, ces énergies d'activation en fonction du taux de cristallinité et de la température de recuit sont rapportées sur les Figure IV.67 (a)-(b) respectivement. On voit qu'une relation linéaire existe entre cette énergie d'activation et le taux de cristallinité et la température de recuit.

$$E_{a,Relax-\beta} = -58 X 10^{-4} (X_c) + 1,19 \quad (IV. 48)$$

$$E_{a,Relax-\beta} = -6,37 X 10^{-4} (T_{recuit}) + 0,94 \quad (IV. 49)$$

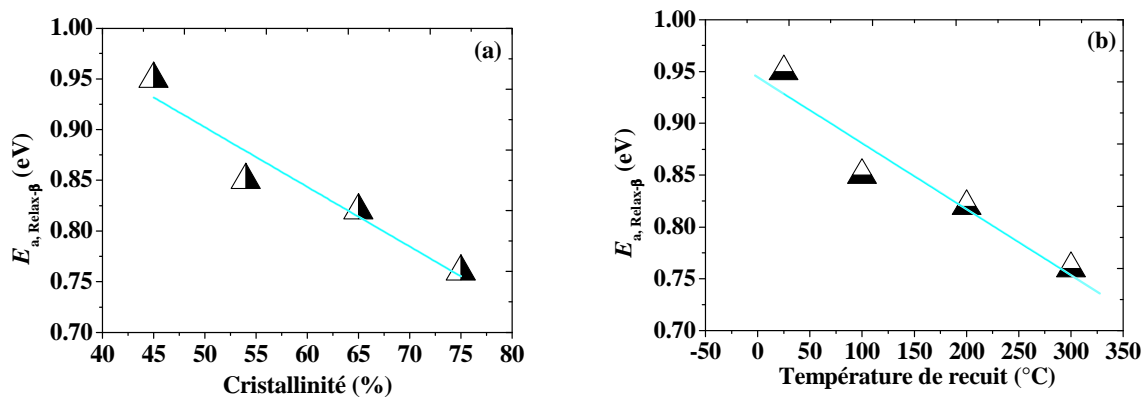


Figure IV.67. Variation de l'énergie d'activation E_a de la relaxation- β en fonction du taux de cristallinité (a) et en fonction de la température de recuit (b) pour les échantillons A – D.

L'énergie d'activation de la relaxation- β en fonction de la cristallinité n'est généralement pas discutée dans la littérature. Deux effets antagonistes peuvent être considérés comme paramètres influençant cette énergie d'activation avec une augmentation de la cristallinité. Tout d'abord, la mobilité des chaînes est plus restreinte par un effet contraint de la phase amorphe par la phase cristalline : ceci occasionne donc une énergie plus importante pour permettre l'orientation des dipôles dans la phase amorphe. Par contre, une phase cristalline plus importante se traduit par une quantité de phase amorphe moins grande dans le volume total du matériau : ainsi, comme la réponse diélectrique est gérée par la dynamique moléculaire globale, une énergie plus faible sera nécessaire pour faire bouger l'ensemble des dipôles participant à la relaxation β . Ce deuxième scénario semble prépondérant ici à la lecture des résultats expérimentaux présentés sur la [Figure IV.66](#). Cette hypothèse semble d'autant plus plausible que la relaxation β est due à des liaisons polaires courtes donc peu influencées par une restriction de la mobilité des chaînes induite par le développement de phases cristallines. En revanche, la transformation de zones amorphes en zones cristallines rend inactives par la même occasion les liaisons polaires associées à ces zones. Ce raisonnement explique que les processus de relaxation dans l'état vitreux (surtout la relaxation- β) soient très peu sensibles à la présence de la phase cristalline dans divers polymères [\[Runt97\]](#).

Spécificité de l'échantillon E

Le résultat en désaccord avec ce que nous venons d'énoncer concerne l'échantillon *E* qui a une cristallinité de 30 %. L'énergie d'activation n'a pas été calculée pour cet échantillon mais les mesures présentées sur la [Figure IV.66](#) montrent que le pic de la relaxation β est modéré en comparaison avec les autres échantillons plus cristallins (*A – D*). La fréquence de ce pic de relaxation est du même ordre que l'échantillon ayant un degré de cristallinité de l'ordre de 75%. Ces deux tendances sont contraires aux évolutions observées pour les échantillons *A – D*. Différentes explications peuvent être données. Quand le recuit est bien au-dessus du point de fusion avec un refroidissement spécifique pour l'échantillon *E*, l'arrangement des cristallites et les interphases amorphe–cristal pour cet échantillon diffèrent fortement des autres. Cela limite les comparaisons directes avec les autres échantillons (*A – D*).

Une autre considération relative au modèle de 'trois phases' pourrait également expliquer ces résultats. Dans cette approche, on considère une quantité de phase amorphe rigide (PAR) comprise entre les lamelles ; les autres phases étant constituées par la phase amorphe mobile (PAM) et la phase cristalline (PC) [\[Figure IV.68\]](#).

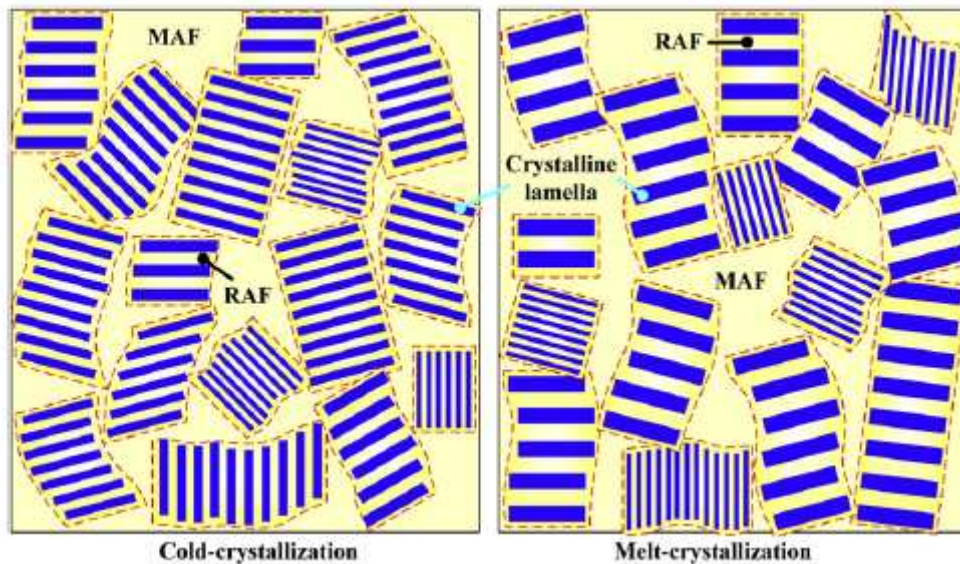


Figure IV.68. Schématisation de la distribution des phases cristallines et des phases amorphes rigides (PAR ou encore RAF pour *Rigid Amorphous Fraction*) et amorphes mobiles (PAM ou MAF pour *Mobile Amorphous Fraction*) suivant deux procédés de refroidissement [Cheng09].

Comme l'ont montré M-L. Cheng et Y-M. Sun pour du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) [Cheng09], le mode de refroidissement va occasionner une morphologie spécifique. Dans l'état vitreux, la PAR ne pourra participer à la relaxation β . Le protocole de refroidissement appliqué à l'échantillon E pourrait être tel que la PAR par rapport à la phase amorphe totale du matériau soit plus importante que dans le cas des autres échantillons. La présence de cristallites de grande taille favoriserait l'existence de PAR. Cette hypothèse reste cependant difficile à confirmer dans l'état actuel mais une discussion complémentaire sur ces aspects s'appuyant sur l'analyse des paramètres de Havriliak-Negami (HN) est proposée dans le paragraphe IV.9.2.3.

IV.10.2.2. Influence de la cristallisation sur la relaxation- α et la conductivité en courant alternatif (σ_{ac}) L'influence de la phase cristalline sur les propriétés diélectriques au-dessus de la région de transition vitreuse est maintenant étudiée [Figure IV.69].

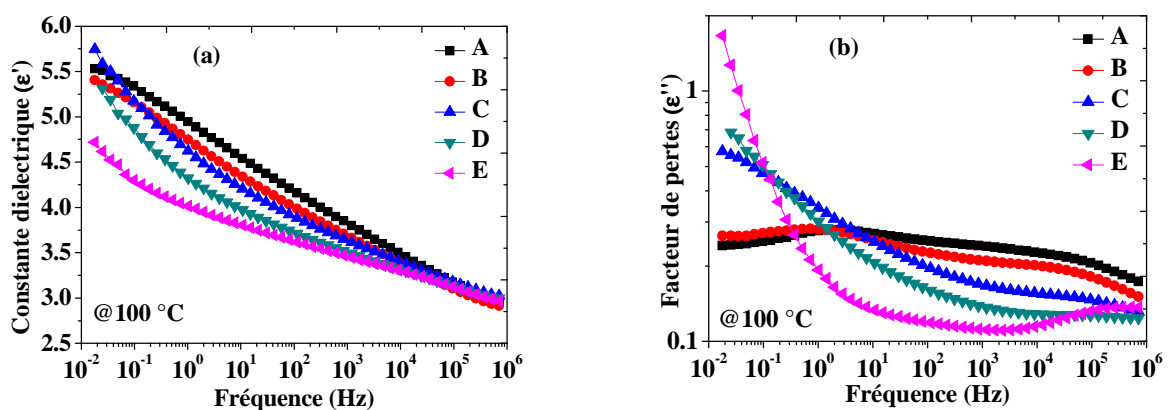


Figure IV.69. Variation (a) de la constante diélectrique ϵ' et (b) du facteur de perte ϵ'' à 100 °C sur des couches minces de parylène C. Influence d'une température de recuit.

Le pic de la relaxation β est maintenant situé à des fréquences supérieures à 1 KHz. Le pic de pertes associé à la relaxation α est observé à basse fréquence (environ 1 Hz) dans les échantillons A (non recuit) et B (recuit à 100 °C).

Pour les matériaux soumis à des températures de recuit plus élevées (échantillons C, D et E), une forte augmentation des pertes est observée dans les basses fréquences et en particulier pour l'échantillon E. Cette augmentation est la conséquence de la conduction de charges d'espace dans le matériau. Nous nous intéressons plus précisément à l'effet de cette conduction sur les paramètres diélectriques. Elle induit une dispersion de la constante diélectrique à basse fréquence ($f < 10\text{Hz}$) [Figure IV.69 (a) échantillons C, D et E]. La signature des parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe est représentative d'une polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) au niveau de l'interface amorphe/cristal dans le volume de l'échantillon. Cette polarisation a été discutée dans la partie IV.B. La polarisation des charges d'espace entre l'échantillon et les électrodes induit également une telle réponse (dites de polarisation aux électrodes). Cependant dans notre cas, l'augmentation de la conductivité semble trop faible en fonction de la cristallinité pour considérer que la polarisation des électrodes est prédominante.

Afin d'étudier plus profondément l'impact des phases amorphes, cristallines et de leur interphase sur la conduction dans le parylène-C, la conductivité en courant alternatif est maintenant tracé dans la gamme de fréquences où la polarisation MWS a lieu [Figure IV.70].

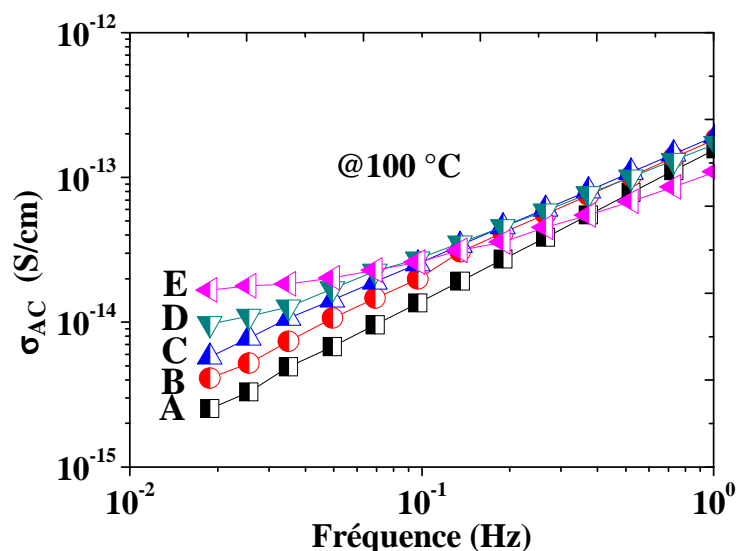


Figure IV.70. Conductivité σ_{AC} dans la gamme de fréquences où la polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars peut être détectée.

Considérons les échantillons A à D.

Sur la Figure IV.70, on peut observer une augmentation de la conductivité à basse fréquence quand le taux de cristallinité passe de 45% à 75%. La conductivité-ac et sa relation avec la cristallisation dans les polymères ont fait l'objet d'une étude relativement récente et complète sur le poly (éthylène glycol) par Alig *et al* [Alig06]. Nos résultats semblent opposés à ceux de ces auteurs. Ils observent une diminution continue de la conductivité lors de la cristallisation. Conformément à des images par microscopie à lumière polarisée, ils suggèrent que la quantité de phase amorphe diminue sous l'effet de la croissance des sphérolites. C'est ce qui explique une réduction des chemins possibles

pour la migration des ions. La croissance des sphérolites induit également des effets restrictifs à la mobilité des chaînes avec, là encore, comme conséquence une conductivité plus faible. Alors, comment expliquer une tendance inverse pour nos résultats? Telle que suggérée dans le paragraphe précédent, une phase amorphe rigide (PAR) est présente entre la phase amorphe mobile (PAM) et la phase cristalline (PC). Au-dessus de la transition vitreuse, cette PAR est libre de se mouvoir (de la même façon que la PAM) et participe ainsi à la conductivité des charges électriques. En raison de l'augmentation des sphérolites et / ou des lamelles avec l'accroissement de la cristallinité, la PAR devient plus importante. Les mesures de la [Figure IV.70](#) étant situées dans la zone où l'effet MWS est présent, la conductivité mesurée est représentative d'une conductivité au niveau des interfaces amorphe/cristal. Plus de PAR qui existe et qui participe à la conduction avec l'augmentation de la cristallinité induira donc une augmentation de la conductivité comme le confirme la [Figure IV.70](#).

Si maintenant nous nous plaçons dans une gamme de fréquence où il n'y a pas d'effet de la polarisation MWS, nous devrions trouver la tendance classique observée par Alig et *al* décrite précédemment qui correspond à un comportement beaucoup plus volumique. Dans ce but, nous présentons sur la [Figure IV.71](#) la variation de la conductivité en fonction de la température à une fréquence de 100 Hz. Cette fois, comme attendu, une diminution de la conductivité est observée quand le taux de cristallinité augmente.

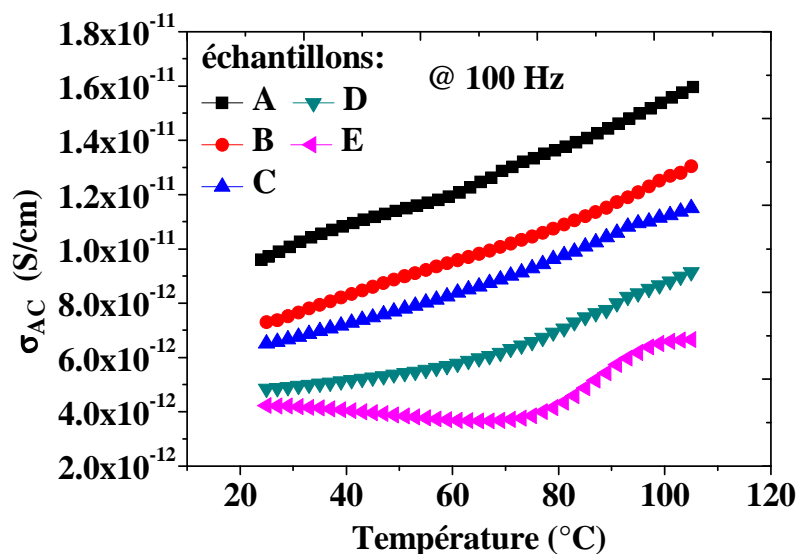


Figure IV.71. Variation de la conductivité σ_{AC} en fonction de la température à 100 Hz (fréquence où la polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars est absente).

Considérons maintenant le comportement singulier de l'échantillon E. Nous rappelons que ce matériau présente la plus faible cristallinité et sa conductivité en courant alternatif présente ainsi un comportement contraire à la tendance observée pour les échantillons A – D [[Figure IV.70](#) et [Figure IV.71](#)]. Dans le paragraphe précédent, nous avons émis l'hypothèse que l'échantillon E contenait une phase amorphe rigide (PAR) plus importante que les autres échantillons. En maintenant cette hypothèse, on aura donc une plus grande quantité de PAR mobile pour cet échantillon au dessus de la transition vitreuse. Ceci expliquerait donc le fait qu'à basse fréquence, la conductivité soit plus importante pour cet échantillon [[Figure IV.70](#)]. Une quantité de PAM moins importante pour cet échantillon se traduira par une conductivité volumique plus faible [[Figure IV.71](#)]. Enfin le saut de conductivité pour l'échantillon E dans la plage de température 80 – 100 °C est bien visible du fait que

cet échantillon présente la plus faible cristallinité. L'augmentation importante des pertes dans les basses fréquences sur la **Figure IV.69 (b)** pour l'échantillon *E* traduit une conductivité plus importante à basse fréquence pour ce matériau mais également un processus de MWS plus fort.

Pour résumer, les analyses diélectriques et DRX menées sur l'échantillon *E* permettent de suggérer qu'il a certes le taux de cristallinité le plus faible mais le fait que la taille des cristallites soit la plus importante amène à penser qu'il a également le taux de phase amorphe rigide le plus important en comparaison avec les autres échantillons recuits.

IV.10.2.3. Impact de la cristallinité sur l'amplitude $\Delta\epsilon$ des pics de relaxation β et α

Nous allons maintenant quantifier l'impact de la cristallinité sur l'amplitude des relaxations β et α en nous appuyant sur le modèle de Havriliak-Negami (Eq IV.50).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_U + \frac{\epsilon'_R - \epsilon'_U}{(1 + (i\omega\tau)^b)^c} + \frac{\sigma_{ac}}{i\epsilon_0\omega} \quad (\text{IV. 50})$$

L'application de ce modèle aux parties réelle et imaginaire de la permittivité [**Figure IV.69**] permet d'extraire l'amplitude de relaxation $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon = \epsilon_R - \epsilon_U$, où ϵ_R et ϵ_U sont respectivement la constante diélectrique relaxée et non relaxée du processus de relaxation) pour chacun des mécanismes de relaxation. Les exposants b et c sont les paramètres de Havriliak-Negami et représentent respectivement la nature symétrique et asymétrique des pics de relaxation. τ est le temps de relaxation caractéristique du processus de relaxation. La **Figure IV.72** reporte l'évolution de $\Delta\epsilon$ en fonction du degré de cristallinité X_c pour les deux processus de relaxations α et β .

N.B. : Afin d'avoir un peu plus de points de mesures, nous avons effectué d'autres recuits compris entre 100 °C et 300 °C suivant les protocoles utilisés pour les échantillons B,C et D.

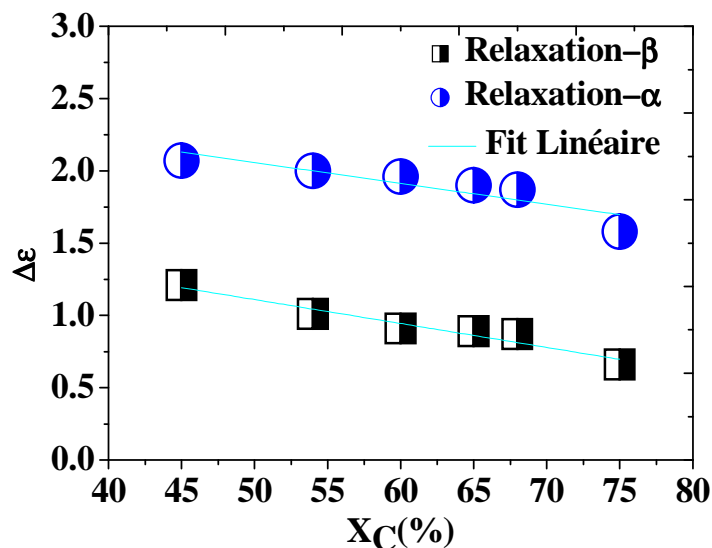


Figure IV.72. Variation de l'amplitude diélectrique $\Delta\epsilon$ des relaxations α et β en fonction de la cristallinité du parylène C. $\Delta\epsilon$ est calculé à partir des ajustements des courbes diélectriques (à $T = 25$ °C pour la relaxation- β et à $T = 100$ °C pour la relaxation- α) par l'équation de Havriliak-Negami.

Ces résultats sont intéressants et permettent d'exprimer une relation linéaire entre $\Delta\epsilon$ et X_c :

$$\Delta\epsilon_{\beta-Relax.} = -1,65 X_c + 1,94 \text{ et } \Delta\epsilon_{\alpha-Relax.} = -1,44 X_c + 2,78 \quad (\text{IV. 51})$$

L'amplitude diélectrique $\Delta\epsilon$ représente la fraction de dipôles mobiles impliqués dans le processus de relaxation [Schlosser89]. Comme nous l'avons montré, la cristallinité contraint le mouvement des chaînes. Ceci explique la décroissance de $\Delta\epsilon$ avec l'augmentation du taux de cristallinité des matériaux.

Par ailleurs, fort logiquement, $\Delta\epsilon$ est plus important pour la relaxation α . A la fois des chaînes longues et courtes participent à cette relaxation et comme elle se produit dans un état visqueux du polymère, plus de dipôles mobiles seront impliqués dans cette relaxation. Afin d'analyser un peu plus en détail les dipôles participant à cette relaxation- α en fonction de la cristallinité, nous avons reporté sur la Figure IV.73 les paramètres m et n associés aux exposants de l'équation de Havriliak-Negami de la façon suivante :

$$m = b \text{ et } n = b.c \quad (\text{IV. 52})$$

m et n représentent la dynamique des chaînes à longue distance et courte distance respectivement.

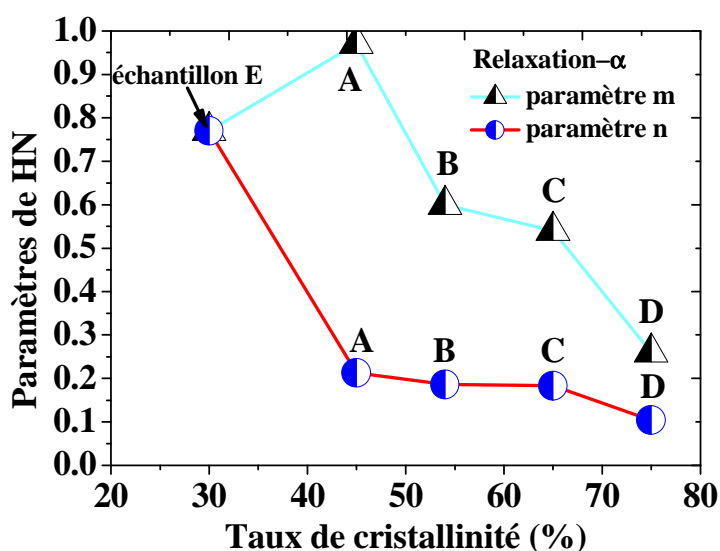


Figure IV.73. Variation des paramètres de HN en fonction du taux de cristallinité X_c .

Considérons le paramètre n pour les échantillons A à D. Ce paramètre représente la dynamique des chaînes courtes qui participent à la relaxation α . L'effet de contrainte imposé par la cristallinité dans le mouvement de ces chaînes sera donc très faible ce qui explique que n varie de façon négligeable pour les échantillons A, B et C. Cette tendance a également été observée dans divers polymères [Schlosser89] [Sang10]. Une légère diminution de n pour l'échantillon D est probablement due à l'hétérogénéité de l'interface amorphe-cristal. Le recuit, proche de la température de fusion pour cet échantillon, expliquerait cette hétérogénéité. Cette tendance a également été observée dans des poly téréphtalate de triméthylène (PTT) [Hong02] [Toshihiko97] [Schick91].

Considérons le paramètre m pour les échantillons A à D. Ce paramètre représentant la dynamique des longues chaînes, on observe tout naturellement l'effet de contrainte imposé par l'augmentation de la cristallinité sur cette dynamique. Des tendances similaires ont été obtenues pour d'autres polymères

comme Poly (triméthylène téréphtalate) [Sanz10] et poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) [Šics01].

Considérons les paramètres m et n pour l'échantillon E . La valeur élevée de n pour cet échantillon traduit le fait qu'une quantité plus importante de chaînes courtes participe à la relaxation α . Ce point appuie une fois de plus l'hypothèse d'une phase amorphe rigide (PAR) plus importante dans ce matériau. Cette PAR devient mobile au delà de la transition vitreuse d'où la valeur élevée de n pour cet échantillon. Le paramètre m devrait être au moins égal à celui de l'échantillon A du fait d'un taux de cristallinité de 30 %. La morphologie spécifique de cet échantillon avec des zones cristallines de taille plus importante que les autres échantillons et un rapport PAR/PAM plus important (ou significatif) pour l'échantillon E expliquent une valeur en désaccord avec la tendance observée pour les échantillons $A - D$.

IV.10.3. Synthèse - Conclusion

L'application de recuits sur des films de parylène C d'épaisseur 8,5 μm ont permis de modifier la cristallinité sans changer la structure chimique de ces films comme l'ont confirmé des mesures de diffraction de rayons X et de spectroscopie infrarouge.

L'augmentation de la cristallinité a montré :

- une restriction de la mobilité des chaînes à l'origine des relaxations α et β . Ainsi la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence est moins forte ce qui pourrait avoir un intérêt pour des applications où la fréquence est utilisée.
- Le développement d'une interphase amorphe rigide entre les phases cristallines. La conductivité électrique basse fréquence est d'autant plus élevée que cette interphase est importante.
- Une conductivité volumique plus faible. Ceci s'explique par le développement de chemins de conduction plus 'tortueux' imposés par le développement de zones cristallines.
- Un effet négligeable sur la dynamique des chaînes courtes participant à la relaxation α .

Plusieurs relations linéaires en fonction du taux de cristallinité ont été trouvées. Celles-ci concernent l'énergie d'activation de la relaxation- β ($E_{a,\beta}$) et la force diélectrique $\Delta\epsilon$ pour les relaxations α et β .

Enfin, la mise en place de protocoles de recuit spécifiques permettent de jouer à la fois sur le taux de cristallinité et la taille des cristallites mais également sur le pourcentage de phase amorphe rigide dans le matériau. Ce dernier élément pourrait être mis à profit pour optimiser la dynamique des chaînes et la conductivité électrique au sein du matériau. L'échantillon E est un exemple de comportement atypique par rapport aux autres échantillons recuits. Il serait probablement intéressant d'approfondir cette étude en appliquant différents protocoles de refroidissement de l'échantillon depuis une température dépassant la température de fusion. Nous n'avons pas trouvé le temps de mener cette étude qui constitue une perspective intéressante en lien avec l'intégration du parylène C pour des applications spécifiques dont certaines ont été évoquées en introduction de cette partie.

Partie E

Propriétés électriques des couches minces de parylène C en régime continu

IV.11. Mise en évidence des mécanismes de conduction par des mesures des caractéristiques du courant $I - t$ et $I - V$.

IV.11.1. Introduction

Etant donné que le phénomène de dégradation électrique par génération d'un courant élevé réduit la fiabilité des matériaux diélectriques employés dans les composants électroniques, il est souhaitable d'étudier les mécanismes du courant de fuite afin d'améliorer l'isolation électrique dans ces matériaux. Les modes de défaillances du parylène C sous tension électrique ont été peu étudiés. Même si le poly-para-xylylène est un excellent diélectrique grâce à sa haute résistivité volumique, sa grande rigidité diélectrique (ou tension de claquage) et son faible facteur de dissipation, les matériaux isolants électriques solides sont généralement hétérogènes et peuvent contenir des défauts de types variés qui ont une influence importante sur les propriétés électriques ^[ASTM]. Les défauts électriques actifs (charges électriques internes ou charges d'espace) sont impliqués dans les phénomènes de dégradation de leur résistance électrique. Ces charges électriques peuvent être créées lors du procédé de dépôt de parylène C ou lors de la phase d'évaporation des électrodes métalliques. Il s'avère important de noter que dans les matériaux polymères ce phénomène de conduction est souvent associé à la migration ou la diffusion des défauts ioniques (en particulier, impuretés chargées) à travers ces matériaux pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g tandis qu'en dessous de T_g , le courant de conduction mesuré est souvent associé à une conduction électronique ou/et à la mobilité moléculaire locale des groupements polaires.

Ces généralités sur la conduction électrique dans les polymères nous ont ainsi amené à nous intéresser au comportement électrique de films de parylènes C pour des températures en deçà et au delà de la température de transition vitreuse.

IV.11.2. Mise en évidence de l'impact d'une haute tension sur la réponse diélectrique au voisinage de la transition vitreuse

La disponibilité au laboratoire d'un analyseur d'impédance haute tension (*IDA 200 – Programmable*, cf. chapitre II) nous a permis de soumettre nos couches de parylène C d'épaisseur $5 \mu\text{m}$ à des tensions alternatives moyennes pouvant aller jusqu'à $100 \text{ V}_{\text{rms}}$. Les résultats en terme de facteur de dissipation $\text{tg}\delta$ sont présentés sur la [Figure IV.74](#) à température ambiante (où prédomine la relaxation diélectrique β) et à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (où prédomine la relaxation diélectrique α).

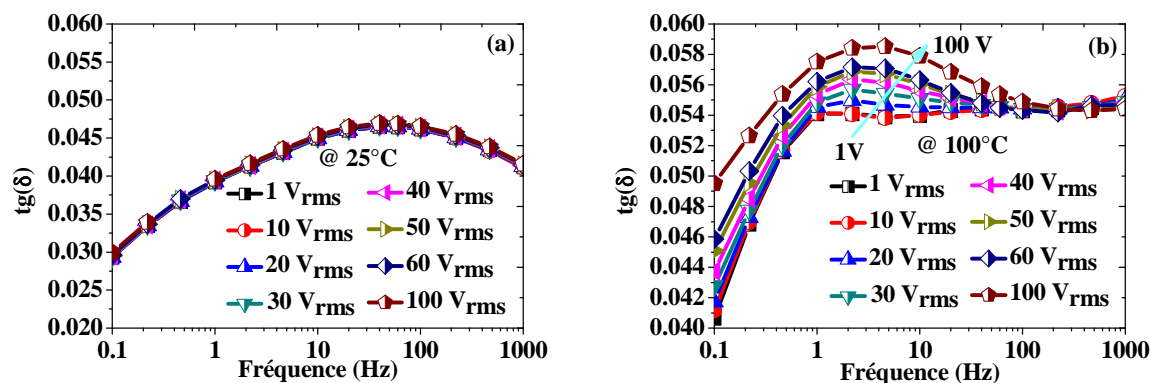


Figure IV.74. Impact de la tension V_{rms} sur la variation du facteur de dissipation $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la fréquence (a) en dessous de la transition vitreuse et (b).au dessus de la transition vitreuse

Ces résultats montrent clairement l'absence d'effet de cette tension sur la dynamique des chaînes associées à la relaxation β . En revanche un effet significatif est observé sur la relaxation α .

Remarque : A notre connaissance, il n'y a pas eu de travaux publiés sur des polymères montrant l'effet d'une telle tension sur la dynamique des chaînes : ceci est probablement en partie lié au fait que la disponibilité d'analyseurs d'impédances haute tension 'large' bande du commerce date d'une dizaine d'années.

Afin de mieux observer l'influence de V_{rms} sur la relaxation α , nous avons reporté sur la [Figure IV.75](#) à la fois la fréquence du pic de cette relaxation ainsi que son amplitude. Il est intéressant de noter que l'effet du champ E_{rms} est négligeable jusqu'à des valeurs de $2 V_{\text{rms}}/\mu\text{m}$ et qu'un seuil de champ compris entre cette valeur et $4 V_{\text{rms}}/\mu\text{m}$ déclenche un effet significatif sur la dynamique des chaînes associées à la relaxation α .

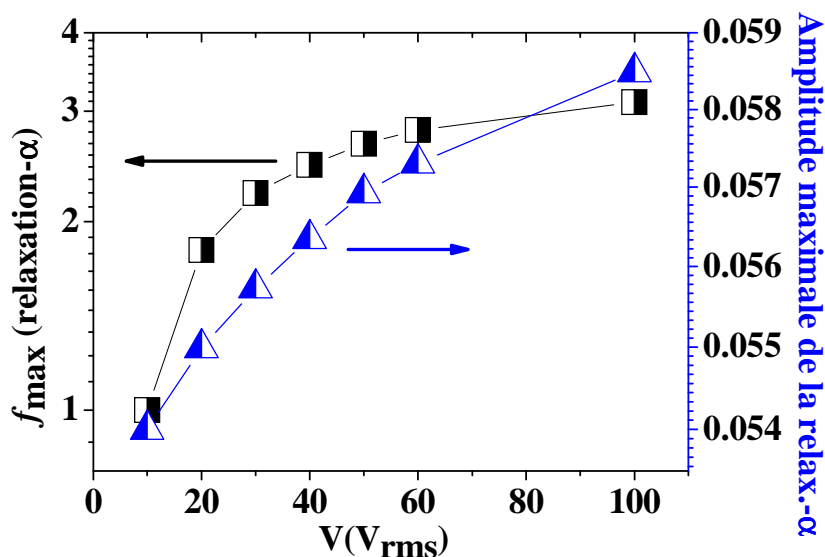


Figure IV.75. Variation de la fréquence maximale du pic- α en fonction de la tension V_{rms} à $T=100^\circ\text{C}$.

Ces résultats nous ont ainsi amené à analyser le comportement électrique du parylène C en dessous et au dessus de la transition vitreuse dans un régime électrique continu.

IV.11.3. Courants transitoires et courant de conduction

IV.11.3.1. Définitions

Lorsque l'on polarise un diélectrique sous une tension continue DC (*Direct Current*), des courants transitoires apparaissent jusqu'à l'établissement d'un régime permanent où seuls les courants de conduction vont subsister. La réponse transitoire traduit l'évolution non instantanée de l'échantillon d'un état de polarisation à un autre. La Figure IV.76 montre le passage de l'état polarisé à l'état dépolarisé de l'échantillon.

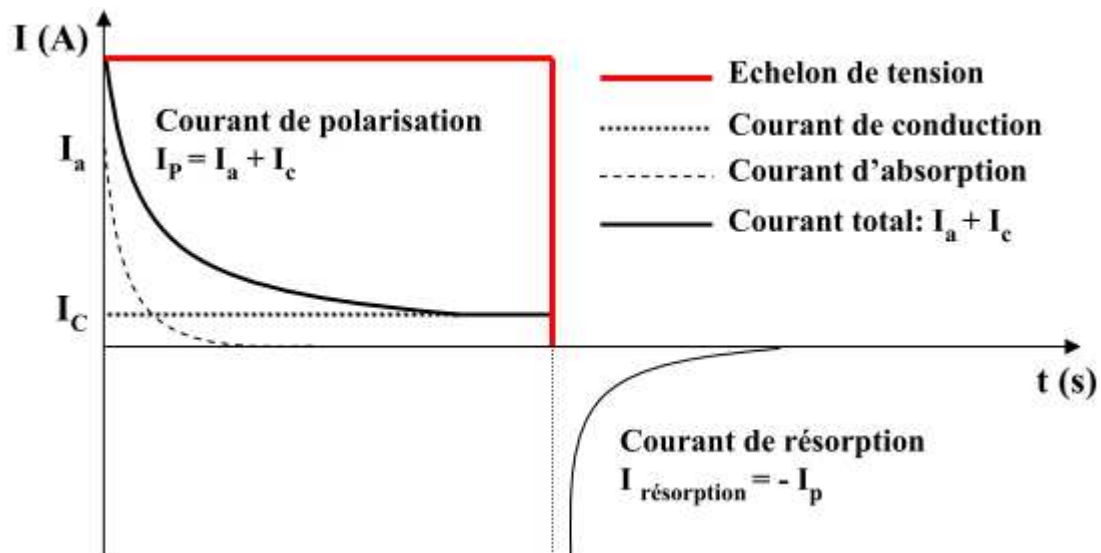


Figure IV.76. Mise en évidence des courants qui traversent un diélectrique lorsqu'il est soumis à un échelon de tension.

L'application de l'échelon de tension modifie la position des charges et des dipôles qui sont présents dans l'échantillon vers leur nouvel état d'équilibre, ce qui provoque l'apparition d'un courant dit d'absorption I_a , qui décroît avec le temps. Le courant total qui traverse alors l'échantillon est appelé courant de polarisation qui décroît également avec le temps pour atteindre un niveau d'équilibre correspondant au courant de conduction I_c . Lorsque le circuit est fermé (c'est-à-dire lorsque l'échelon de tension est coupé) un courant de dépoliarisation, encore appelé courant de résorption, traverse le matériau. En théorie, ce courant de résorption a la même amplitude et il subsiste pendant la même durée que le courant d'absorption. C'est précisément ce courant de résorption qu'il est généralement judicieux de mesurer pour caractériser le courant de relaxation puisqu'en circuit fermé les courants de conduction sont normalement nuls. Concernant nos mesures, nous avons constaté que les courants de polarisation et de dépoliarisation avaient la même amplitude et étaient totalement symétriques. Nous avons donc caractérisé indifféremment nos résultats dans l'un ou l'autre régime de polarisation électrique.

IV.11.3.2. Configuration Inox/PPXC (3 μ m)/Ag

Dans ce paragraphe, nous étudions la dépendance temporelle du courant de fuite pour des températures allant de l'ambiante jusqu'à 200 °C, sur une structure MIM (Inox/PPXC (3 μ m)/Ag). Dans le but d'éviter l'oxydation des électrodes à haute température durant les mesures électriques, l'échantillon est placé dans une cellule sous azote. Pratiquement, on a appliqué un échelon de tension aux bornes du condensateur MIM et on a mesuré le courant toutes les demi-secondes sur une durée

totale de 4000 secondes. Les mesures ont également été analysées pour différents niveaux de tension continue allant de 25 à 100 V correspondant à des champs électriques de 8,3 à 33,3 MV/m. Les mesures sont reportées sur la Figure IV.77. La sensibilité de l'électromètre ayant servi à effectuer ces mesures est de 50 fA et les courants mesurés dans nos matériaux sont tous au dessus de cette valeur limite à l'exception de la mesure faite à température ambiante [Figure IV.77].

Sur ces courbes, on retrouve bien le comportement décrit sur la Figure IV.76 dans le régime de polarisation. Avec l'augmentation de la température, le régime stationnaire est atteint plus vite. La décroissance du courant en fonction du temps obéit à la loi de Curie- Von Schweidler :

$$I = At^{-n}, \text{ avec } n \approx 1 \quad (\text{IV. 53})$$

La valeur de n peut être déterminée facilement à partir de la pente de la courbe de variation de $\ln I$ en fonction du $\ln t$. Un exemple est présenté sur la Figure IV.78 (T=75 °C).

Le tableau suivant résume les valeurs de A et n obtenues à partir de ces courbes à 75 °C. On peut voir que n est peu dépendant du champ électrique appliqué.

Tension appliquée (V)	A	n
25	5,72 E-11	1,097
50	1,06 E-10	1,057
75	1,17 E-10	1,039
100	2,01 E-10	0,939

Tableau IV.13. Valeurs des constantes de la loi de Curie-Von Schweidler pour une mesure I(t) effectuée à T = 75°C et pour différentes valeurs de tension appliquées sur une capacité de $\pi \text{ mm}^2$.

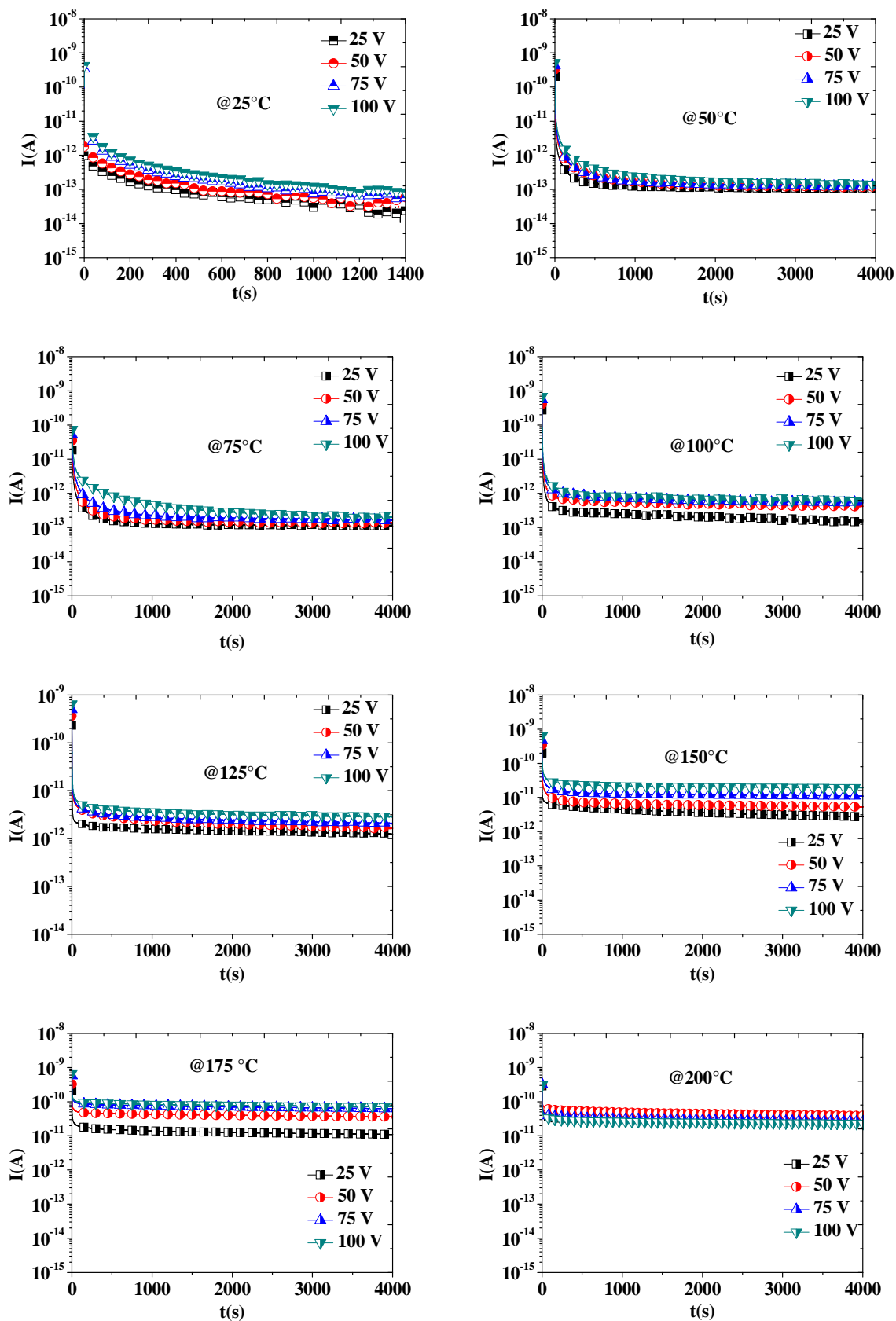


Figure IV.77. Caractéristiques $I(t)$ sur un film de parylène C pour différentes températures et tensions continues.

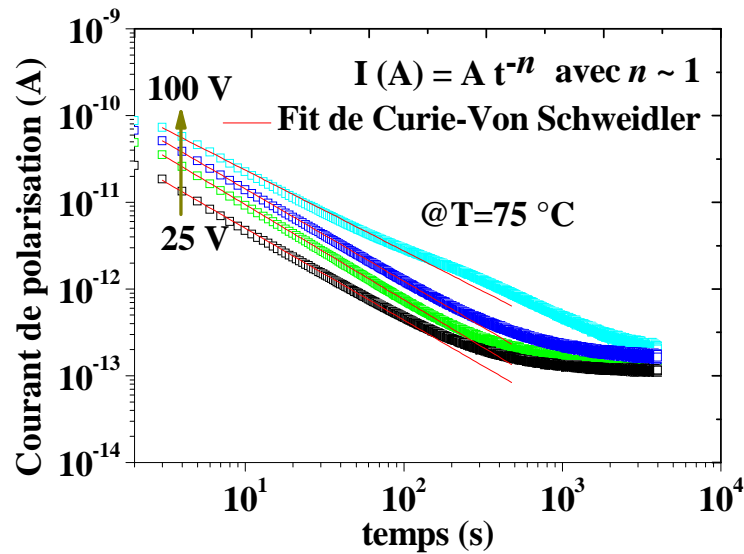


Figure IV.78. Courants traversant une couche de parylène C de 3 μm d'épaisseur pour différentes tensions appliquées. $T = 75^\circ\text{C}$ sur une capacité de $\pi \text{ mm}^2$.

La Figure IV.78 montre également que le rapport I_0/I_c (I_0 est le courant mesuré immédiatement après l'application de la tension) diminue avec l'augmentation de la température. Ceci traduit une diminution du temps de relaxation des dipôles.

Dans le cas des champs électriques faibles et pour une température donnée, le courant mesuré décroît fortement selon la loi de Curie Von Schweidler. Les trois mécanismes qui vérifient la loi de Curie-Von Schweidler sont : (i) le piégeage de charges d'espace, (ii) la distribution du temps de relaxation diélectrique, et (iii) le saut de charges électriques [Stolichnov98]. L'explication complète de cette décroissance est encore loin d'être entièrement satisfaisante mais on peut avancer l'hypothèse que sa principale cause est une interaction électrique entre les différents dipôles (polarisation dipolaire).

Pour des champs plus élevés, le régime permanent est atteint rapidement notamment à haute température et la loi de Curie-Von Schweidler n'est plus satisfaite puisque les courants de conduction deviennent trop importants et masquent la réponse transitoire: c'est le cas représenté sur la Figure IV.77 pour des températures de mesure au dessus de T_g à 100 V.

Intéressons nous au courant de conduction I_c . La Figure IV.79 reporte la densité du courant de conduction J en fonction de l'inverse de la température pour 4 valeurs de champs électriques appliquées (correspondant aux tensions de 25 V, 50 V, 75 V et 100 V).

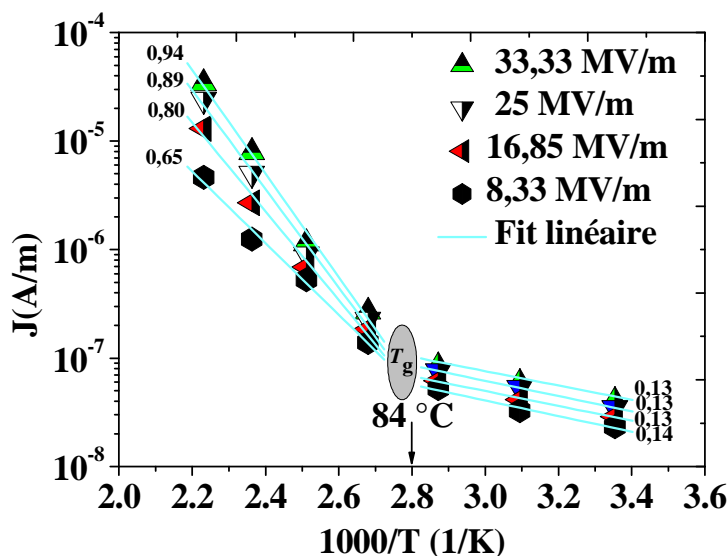


Figure IV.79. Variation de la densité du courant J en fonction de $1000/T$ pour différentes valeurs du champ électrique appliqué

On remarque nettement qu'un changement de régime se produit pour une température se situant autour de 84 °C autrement dit dans la zone de transition vitreuse du parylène C. Ceci est vrai quelle que soit la valeur du champ électrique appliquée. Nous rappelons qu'en spectroscopie diélectrique et pour des mesures de courants de dépoliarisation thermostimulés, une transition vitreuse de l'ordre de 75 °C a été estimée. Par calorimétrie différentielle, cette température de transition vitreuse est plutôt de l'ordre de 90 °C . Dans le cas présent, nous trouvons donc une valeur moyenne entre ces deux extrêmes.

Nous avons également reporté sur cette figure les énergies d'activation associées à chaque mécanisme en dessous ou au dessus de la transition vitreuse et pour les différentes valeurs de champ électrique appliqué.

Positionnons nous en dessous de la phase vitreuse du matériau ($T < 84\text{ °C}$). L'énergie d'activation est indépendante du champ appliqué et a une valeur très faible de $0,13\text{ eV}$. Cette faible valeur d'énergie suggère une conduction des charges par saut électronique.

Positionnons nous en dessus de la phase vitreuse du matériau ($T > 84\text{ °C}$). L'énergie d'activation augmente avec la valeur du champ appliqué. Cette valeur suggère une conduction ionique en se basant sur les valeurs des énergies d'activation données par [\[Jonsher67\]](#).

Le même phénomène a été observé au niveau de la T_g du PVC [\[Mahrous04\]](#). Dans une autre étude menée sur le polyméthylméthacrylate (PMMA) avec une électrode supérieure en Ag ont trouvé une énergie d'activation de 0.89 eV pour un champ de l'ordre de 2.5 MV/m .

Pour remonter plus précisément au mécanisme de conduction, nous avons tracé la densité du courant de conduction en régime permanent en fonction du champ appliqué pour différentes valeurs de températures [\[Figure IV.80\]](#).

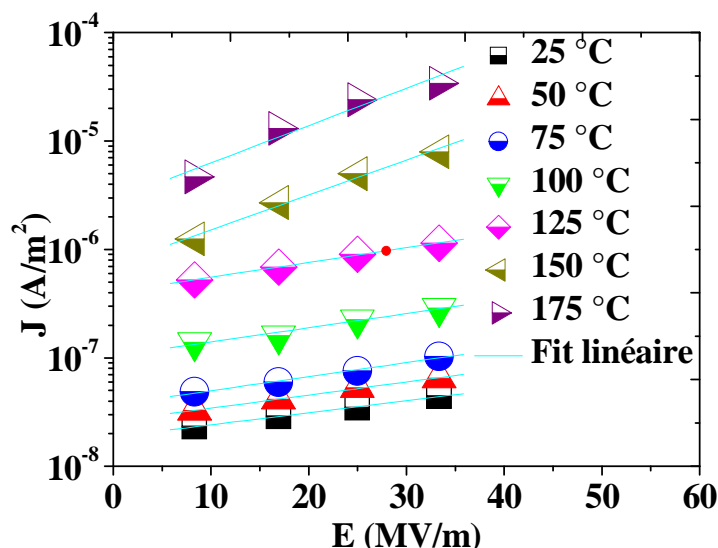


Figure IV.80. Variation de la caractéristique ($J - E$) en fonction de la température sur une capacité de $\pi \text{ mm}^2$ dans une configuration Inox/PPXC ($3 \mu\text{m}$)/Ag

Les courbes $J - E$ peuvent être examinées par plusieurs modèles de conduction comme l'effet Schottky, l'effet Poole-Frenkel, la conduction par saut ionique, etc...

Lorsque le mécanisme de conduction est assuré par saut ionique, l'expression de la densité du courant est donnée par ^[Sawa80].

$$I = 2Sqma\nu \exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right) \sinh\left(\frac{qEa}{2k_b T}\right) \quad (\text{IV. 54})$$

où q est la charge électrique de l'ion, m est la masse de l'ion, a est la distance du saut de l'ion, U est la hauteur de la barrière du saut ionique, k_b est la constante de Boltzmann, ν est la fréquence du saut de la barrière, T est la température absolue, et S est la surface de l'électrode supérieure.

Dans la région des champs élevés $> (1\text{MV/m})$ ($qEa \gg 2k_b T$), l'Eq IV.54 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qEa}{2k_b T}\right) \quad (\text{IV. 55})$$

$$\text{Avec } I_0 = 2Sqma\nu \exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right) \quad (\text{IV. 56})$$

La pente des courbes de $\ln J$ en fonction de E donne la valeur de la distance de saut ionique ' a ' qui est reportée dans le Tableau IV.14 à différentes températures.

Température (°C)	25	50	75	100	125	150	175
Distance de saut ' a ' (Å)	5.6	6.68	6.68	8.36	9.27	23.35	26.58

Tableau IV.14. Distance de sauts ioniques obtenue à partir des courbes de $\ln J - E$ pour des couches minces de parylène C

En dessous de la température de la transition vitreuse, la distance de saut est pratiquement constante et vaut en moyenne 6,2 Å. Tandis très au-delà de T_g , la valeur de la distance de saut augmente de façon significative avec la température jusqu'à atteindre 26.6 Å à 175°C (distance 5 fois plus grande que la distance du saut déterminée à la température ambiante).

Une valeur de la distance de saut ' a ' de 3.2 Å à 20 °C a été obtenue sur le poly-éthylène-tetraphthalate (PET) [Kosaki71]. Dans certains polymères organiques, la variation de ' a ' en fonction de la température a également été rapportée, mais le mécanisme exact responsable de cette variation n'a été suggéré par personne. [Kosaki71] a observé les mêmes comportements que ceux que nous avons obtenus dans le parylène C [Figure IV.81], à savoir l'invariance de la distance de saut ionique ' a ' avant T_g et l'augmentation brutale de la valeur de ' a ' après T_g . Cet auteur a souligné que l'augmentation de la valeur de ' a ' en fonction de la température après T_g était due à la mobilité des chaînes. En dessous de la T_g , l'état du système devient vitreux ; les chaînes sont gelées entre les zones cristallines, d'où l'absence de variation de la distance de saut.

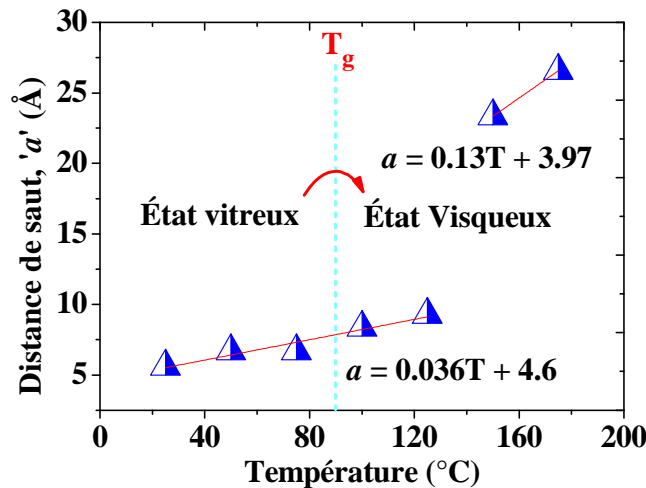


Figure IV.81. Variation de la distance de saut ionique en fonction de la température

Les résultats obtenus sur la Figure IV.81 peuvent être expliqués qualitativement comme suit : Les configurations des chaînes de polymère dans les régions amorphes mobiles produisent différentes barrières de potentiel contre la migration des particules neutres ou chargées. Par conséquent, en dessous de la transition vitreuse, où les mouvements des chaînes principales sont gelés, la migration d'un ion peut éventuellement être bloquée par des barrières très élevées comme illustré sur la Figure IV.82 (a) du fait des contraintes appliquées par les régions cristallines.

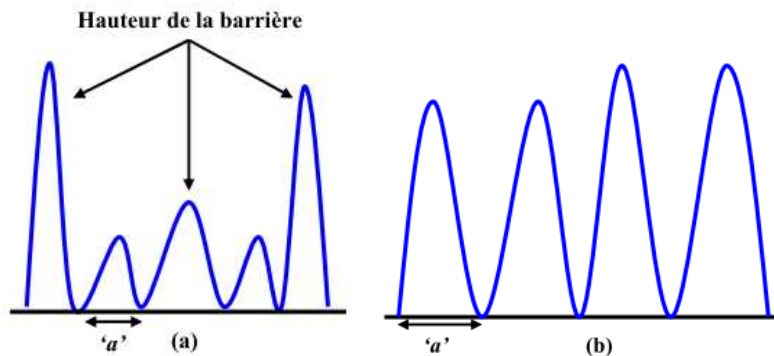


Figure IV.82. Modèles de barrière de potentiel dans (a) l'état vitreux et (b) l'état caoutchoutique conçus à partir de la conduction électrique dans le parylène C.

Au-delà de T_g , la variation de la distance de saut peut être expliquée par des changements de la hauteur de barrière du potentiel contre la migration ionique du fait des mouvements micro-Brownien des chaînes principales dans la région de la transition vitreuse ^[Kosaki71] [Figure IV.82 (b)].

Toutefois le parylène C est un matériau polaire, les interactions entre les dipôles des chaînes voisines peuvent constituer des barrières de potentiel élevées. La plupart des ions qui migrent seront localisés entre ces barrières de potentiel [Figure IV.74 (a)] et le courant mesuré en fonction du temps pour une tension appliquée, décroît de façon monotone selon la loi de Curie-Von Schweidler [Figure IV.77], courbes mesurées à 25, 50 et 75°C). La difficulté d'atteindre le régime permanent pour des mesures du courant en fonction du temps à des températures en dessous de T_g , peut être expliquée éventuellement par le fait que les porteurs de charges mobiles qui peuvent bouger en permanence sont limités en raison de fortes barrières créées par les réorientations dipolaires. Les énergies d'activation calculées en dessous de T_g [Figure IV.79] sont faibles et pratiquement identiques. Ces énergies faibles correspondent à la hauteur de la barrière de potentiel faible qui se trouve entre les barrières de potentiel élevées de la Figure IV.82 (a). A partir de la température de transition vitreuse, les chaînes commencent à bouger et la hauteur de barrière élevée qui restreint la mobilité des ions peut disparaître et changer de position au cours du temps. Ainsi, le nombre des ions qui se libèrent augmente spontanément et le régime du courant permanent est atteint. Il est aussi probable que la hauteur de la barrière de potentiel contre la diffusion des ions [Figure IV.82 (b)], est sensible à la température à partir de l'apparition de la région de la transition vitreuse. Ce qui donne une distance de saut plus importante qu'à basse température ($T < T_g$).

IV.11.4. Analyse de la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) à partir de mesures en courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS)

Nous avons vu au cours de la partie IV.B qu'un mécanisme de polarisation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) était présent dans le parylène C à haute température. Un tel mécanisme résulte de la migration de charges qui viennent se bloquer au niveau des interfaces et crée localement un dipôle. Nous nous sommes ainsi intéressés à l'étude de ce mécanisme de MWS à travers une étude en régime continu basée sur des mesures de courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS). Le protocole expérimental utilisé pour effectuer ces mesures est résumé sur le chronogramme de la Figure IV.83

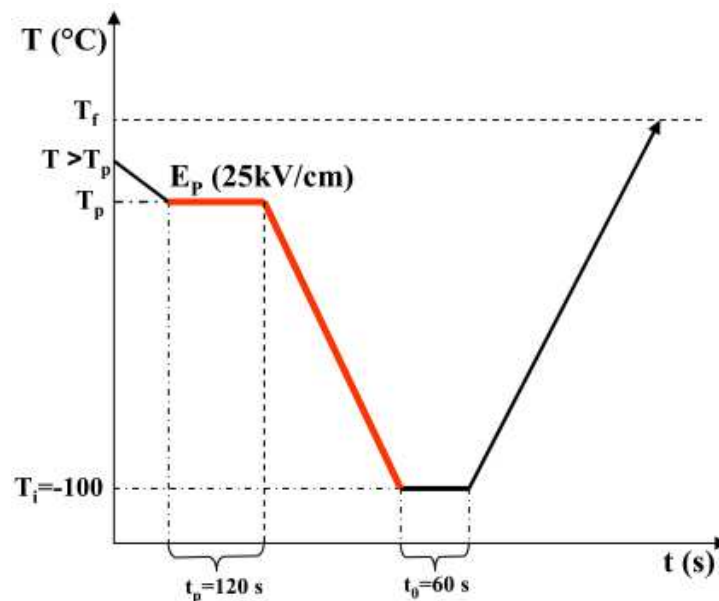


Figure IV.83. Protocole expérimental utilisé pour effectuer des mesures du courant de dépiégeage de charges d'espace.

Les mesures CDTs sont reportées sur les Figure IV.84 (a) et (b) en fonction de la température pour différentes températures de polarisation appliquées.

Tout d'abord, ces graphes mettent particulièrement bien en évidence la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars. Le pic en courant associé à cette relaxation se dégage nettement d'autres mécanismes plus en corrélation avec la transition vitreuse lorsque cette température de polarisation dépasse 120 °C.

Avec l'augmentation de la température de polarisation, l'amplitude du pic MWS augmente significativement et se décale légèrement vers des températures plus hautes tant que la température de polarisation ne dépasse pas 138 °C [Figure IV.84 (a)]. A partir de cette température de polarisation, l'amplitude du pic en courant diminue de façon nette tout en continuant de se décaler vers les hautes températures [Figure IV.84 (b)].

Intéressons nous à ce seuil en amplitude de pic de courant observé dans la gamme de température de polarisation [138 – 144 °C] et la gamme de température de relaxation (température de mesure sur l'axe des abscisses) [140 – 150 °C]. Nous rappelons que les analyses en DSC (partie IV.A) ont permis de mettre en évidence une température de cristallisation du parylène C autour de 150 °C. Cette température de cristallisation n'était pas apparue comme température caractéristique de nos mesures de spectroscopie diélectrique (Partie IV.B) car nos échantillons étaient déjà fortement cristallisés après dépôt (Partie IV.A et partie IV.D). Dans l'étude qui nous intéresse ici, le protocole expérimental utilisé a permis de refroidir rapidement les échantillons depuis la température de fusion jusqu'à la température ambiante. On se retrouve ainsi avec une cristallisation plus faible que celle obtenue après dépôt (à l'image de l'échantillon E dans la partie IV.D qui présentait une cristallinité de 30 %). Le fait d'appliquer une température de polarisation dans la zone de la température de cristallisation va ainsi entraîner un changement de cristallinité du matériau expliquant le changement d'amplitude du pic en courant.

Cette amplitude de pic en courant est reportée sur la Figure IV.85 en fonction de la température maximale où apparaît ce pic. La cassure dans le changement de pente et dans l'allure de cette représentation mettent bien exergue une température de polarisation en dessous, au voisinage, ou au

dessus de la température de cristallisation du parylène C. Plus physiquement, la diminution de ce pic tend à montrer que l'importance de la relaxation MWS est avant tout liée à la quantité de phase amorphe disponible dans le matériau plutôt qu'à la disponibilité d'une plus grande quantité d'interfaces amorphes/cristallines. Cependant, un même comportement a été trouvé par J.C. Cañadas et *al* sur du polyéthylènenaphtalate (PEN) [Cañadas00] et ces auteurs suggèrent une augmentation importante du nombre de centres de pièges dans le matériau du fait de l'augmentation de la phase cristalline pour expliquer cette diminution du courant. Vanderschueren et *al* [Vanderschueren79] ont une analyse dans le même ordre d'idée, à savoir que la variation non linéaire de ce pic en courant est une manifestation de la relaxation des charges piégées aux interfaces entre zones amorphes et zones cristallines. Pour finir, citons également M.C. Hernández et *al* [Hernández00] qui ont observé le même phénomène en courant thermostimulé dans le poly (ϵ -caprolactone) au passage par la température de cristallisation. Ces auteurs ont notamment observé que la position et l'intensité du pic de MWS variaient selon la nature des électrodes et la qualité des contacts entre les électrodes et le polymère. Nous avons effectivement observé le même comportement à partir de mesures en spectroscopie diélectrique (partie IV.B).

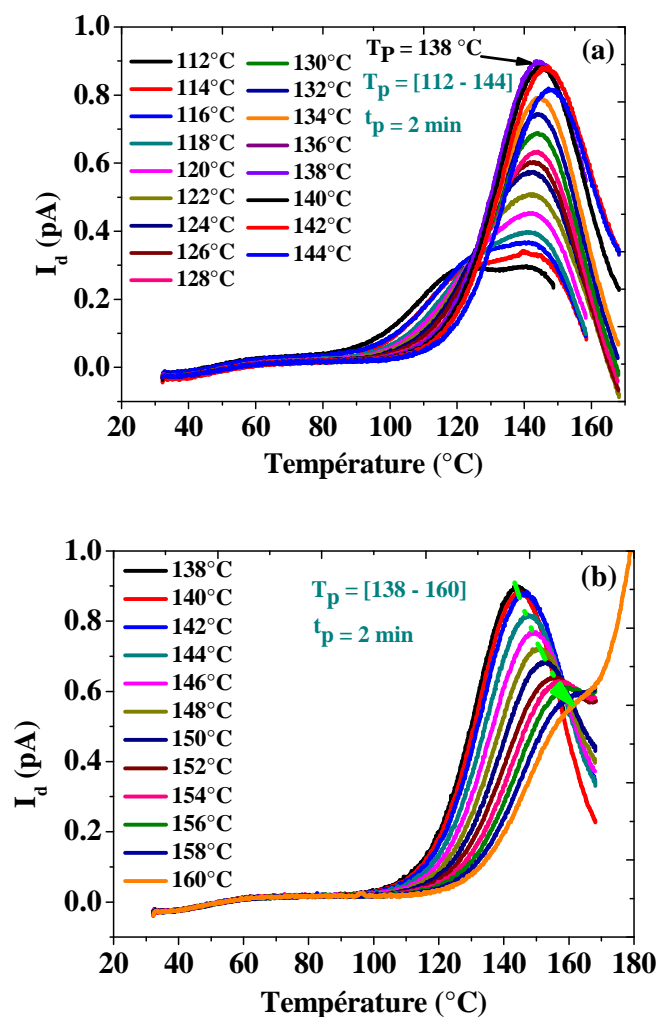


Figure IV.84. Variation du courant de dépolarisation en fonction de la température de mesure pour des températures de polarisation au-dessus de la T_g du PPX C, (a) de [112 – 144°C] et (b) de [138 – 160°C] avec un $\Delta T = 2^\circ\text{C}$.

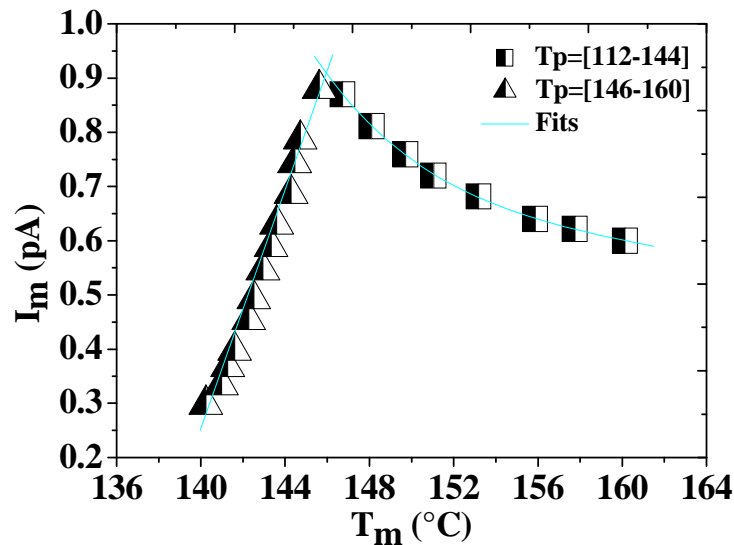


Figure IV.85. Variation du pic en courant en fonction de la température de mesure pour les différentes températures de polarisation appliquées.

IV.11.5. Résumé

L'application d'une haute tension en régime dynamique a permis de montrer qu'une tension comprise entre $10 V_{\text{rms}}$ et $20 V_{\text{rms}}$ sur une couche de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur de parylène C avait une influence sur la dynamique des chaînes moléculaires longues.

L'analyse en régime statique a permis d'identifier :

- Une cassure dans le comportement du courant de conduction en fonction de la température. Cette cassure à une température de $84 \text{ }^\circ\text{C}$ se situe dans la zone de transition vitreuse du matériau. En dessous de cette température, l'énergie d'activation des charges associée à cette conduction électrique est de $0,13 \text{ eV}$ et suggère ainsi un mécanisme de conduction électronique avec une distance de saut que nous avons estimé entre 5 et 8 \AA . Au-delà de la transition vitreuse, la conduction est ionique avec une énergie d'activation de l'ordre de $0,9 \text{ eV}$ et une hauteur de barrière de l'ordre de 25 \AA une fois la température de transition vitreuse dépassée (de l'ordre de $T_g + 30 \text{ }^\circ\text{C}$).
- L'identification très nette à partir de mesures CDTs du pic en courant associé à la relaxation de Maxwell-Wagner-Sillars. On a vu qu'un choix judicieux des protocoles expérimentaux appliqués par cette technique permet d'identifier la température (dite température de polarisation) où la cristallisation du parylène C va impacter la dynamique associée à ce mécanisme MWS. Cette température de polarisation est de $138 \text{ }^\circ\text{C}$ avec le protocole choisi. Il est évident que la durée de la polarisation influencera cette réponse. Notre étude a été menée pour un temps de polarisation court (2 minutes).

Partie F

Impact des substitutions Hydrogènes - Halogènes sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques du para-p-xylylène

IV.12. Introduction

Les propriétés des polymères dépendent fortement de l'orientation moléculaire et de leur mobilité (la hiérarchie moléculaire). Par exemple des forces intermoléculaires plus fortes ont pour conséquence d'augmenter la température de transition vitreuse. La structure chimique du monomère est un facteur principal déterminant essentiellement les propriétés mécaniques, (di)électriques et physiques du polymère. En particulier, les propriétés diélectriques sont affectées par plusieurs facteurs comme par exemple l'arrangement des chaînes moléculaires, le pourcentage de cristallinité, le poids moléculaire, la polarité ; etc...

Pour analyser l'effet de substitution d'atomes d'halogène sur des sites aromatiques et aliphatiques, différents types de parylènes ont été déposés par CVD. Le but de ce chapitre est de montrer l'impact des changements de la structure chimique de cette famille de polymères sur les propriétés physico-chimiques et diélectrique.

Les différents parylènes élaborés et caractérisés sont présentés sur la [Figure IV.86](#). Les épaisseurs des films sont de 5,8 μm pour les familles PPX N, PPX C et PPX D, 2,97 μm pour le parylène AF4 et 3,7 μm pour le VT4. Tous ces matériaux ont tous été déposés par CVD avec une température de substrat de 20 °C pour les PPX N, PPX C et PPX D, 11 °C pour le VT4 et -20°C pour le AF4. Le fait de faire des dépôts à plus basse température pour les parylènes fluorés a été vu dans le chapitre I [[Figure I.10](#)].

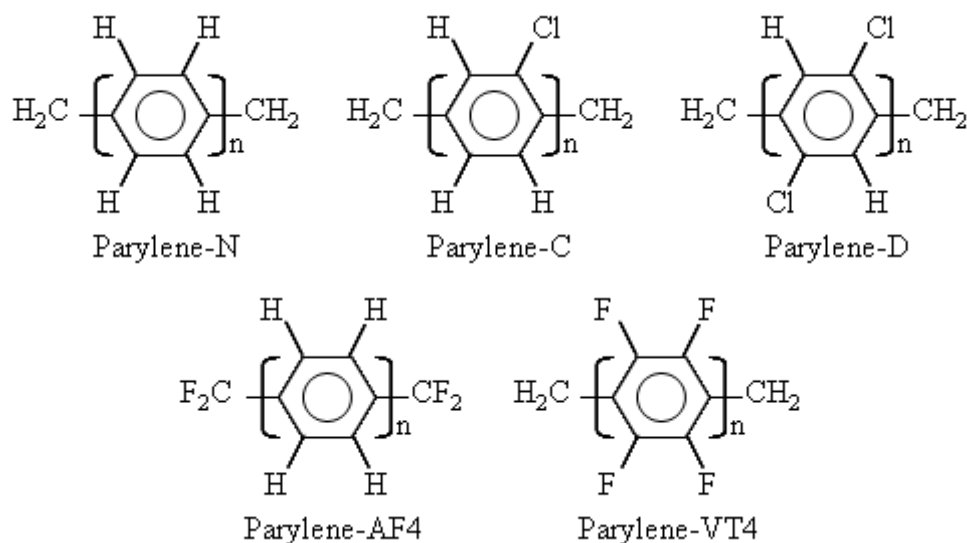


Figure IV.86. Structure chimique des différents parylènes étudiés

IV.12.1. Effet de la substitution Hydrogène – Halogène (Cl, F).sur la structure morphologique du parylène

Les Figure IV.87 et Figure IV.88 montrent la composition chimique des parylènes chlorés à partir d'analyses IRTF et EDX respectivement. Le parylène N, reporté sur ces figures, sert d'échantillon de référence puisqu'il correspond à un matériau hydrocarbure constitué uniquement par des atomes de carbone et d'hydrogène.

La zone grisée référencée 1 sur le spectre IRTF délimitée par les nombres d'ondes compris entre 850 et 900 cm^{-1} montre une dégénérescence de cette région en un pic pour le PPX C et deux pics pour le PPX D. Ces pics d'absorption sont associés aux liaisons C-Cl présents dans ces matériaux. La zone grisée référencée 2 fait également bien ressortir les liaisons C-Cl de ces parylènes chlorés. Le fait que le pic du PPX D apparaisse à un nombre d'onde plus important, traduit une plus forte énergie des liaisons car les atomes de chlore sont particulièrement électronégatifs.

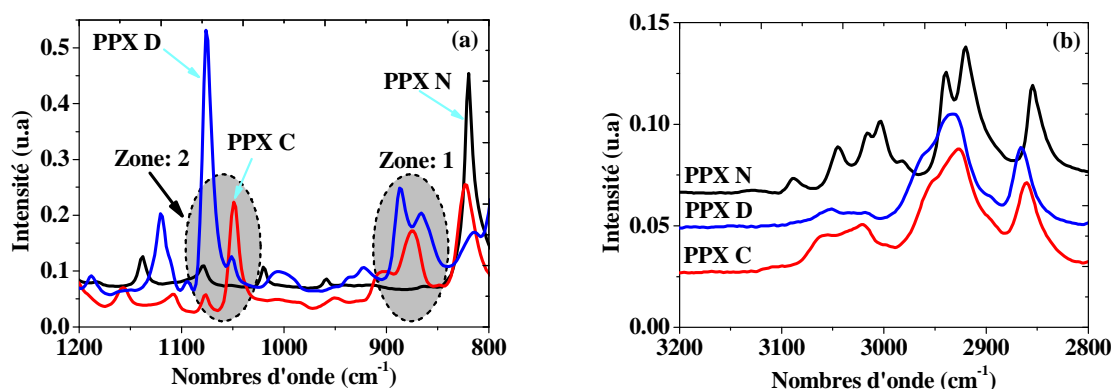


Figure IV.87. Spectres IRTF de parylènes chlorés (PPXC et PPX D) en comparaison avec un parylène de référence non chloré (PPX N).

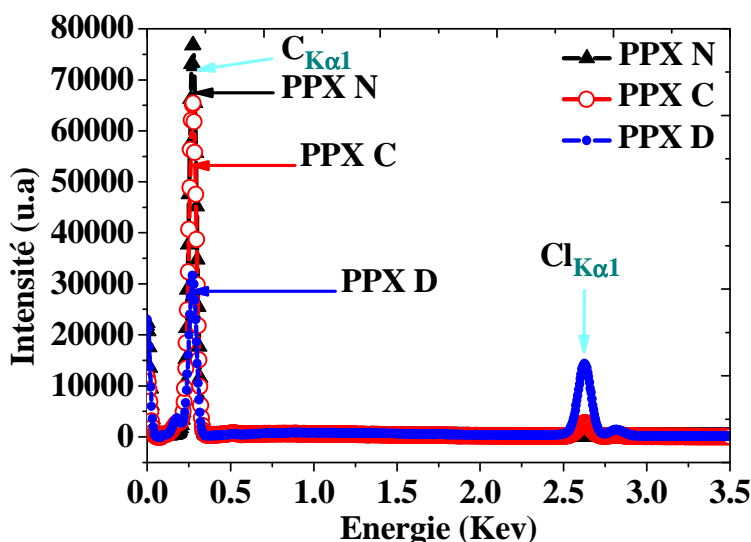


Figure IV.88. Microanalyse-X (EDX) de parylènes chlorés en comparaison avec le PPX N

Les résultats par EDX restent, tout logiquement, en adéquation avec les résultats obtenus par IRTF et mettent particulièrement bien en évidence la présence plus importante d'atomes de chlore dans le

PPX D. Il faut cependant rester prudent avec l'analyse EDX qui doit être considérée uniquement d'un point de vue qualitatif et non quantitatif. En effet, si le fait d'observer un pic sur le chlore plus fort pour le PPX D est logique, un pic sur le carbone plus faible pour ce matériau semble surprenant. Nous pensons que la taille des atomes de chlore masque une quantité non négligeable d'atomes de carbone. C'est probablement également la raison pour laquelle le pic de carbone associé au PPX C est plus faible que celui associé au PPX N.

Certains ensembles de pics d'absorption sont très caractéristiques du PPX N dans la région 2800 – 3200 cm^{-1} . On peut dissocier cinq 'paquets' de pics pour le PPX N contre trois pour le PPX C et le PPX D. Ces pics sont associés aux différents types de liaisons C-H qui se présentent dans le monomère du PPX N. Une substitution aromatique hydrogène-chlore diminue le nombre de pics associés à ces liaisons aliphatiques C-H et déplacent la position des pics vers les grands nombres d'ondes (Tableau IV.15) traduisant une augmentation des forces intermoléculaires. Cette augmentation de l'interaction moléculaire se comprend par le fait que le chlore est plus électro-négatif que l'hydrogène, comme évoqué plus haut.

Echantillon	C-H aliphatique (cm^{-1})				C-H aromatique (cm^{-1})			
PPX N	819	2854.3	2919,8	2939	3002.7	3016	3045	3087
PPX C	822	2860	2925,6	2950	–	3020	3058	–
PPX D	815	2865.4	2931,4	2960	–	3018	3050	–

Tableau IV.15. Impact de la substitution hydrogène –chlore sur le nombre et la position des pics d'absorption associés à la liaison C – H.

Les [Figure IV.89](#) et [Figure IV.90](#) montrent la composition chimique des parylènes fluorés à partir d'analyses IRTF et EDX respectivement. Le parylène N, reporté sur ces figures, sert d'échantillon de référence

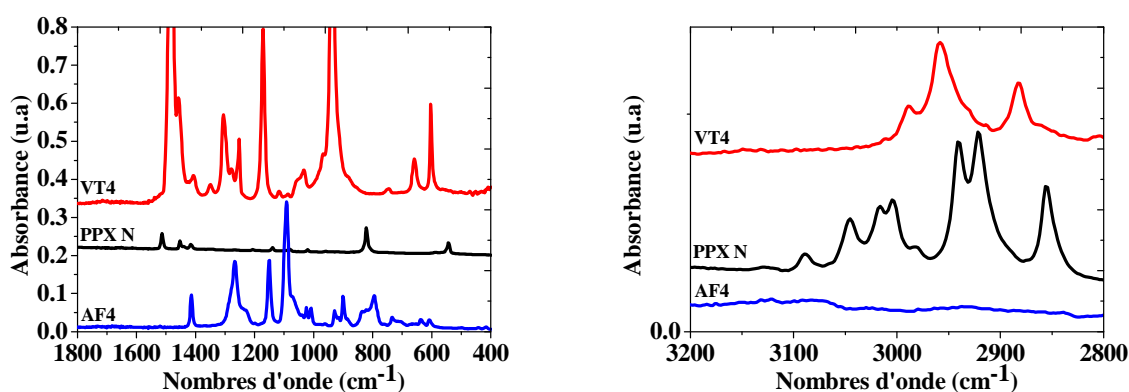


Figure IV.89. Spectres IRTF de parylènes fluorés (VT4 et AF4) en comparaison avec un parylène de référence non fluoré (PPX N).

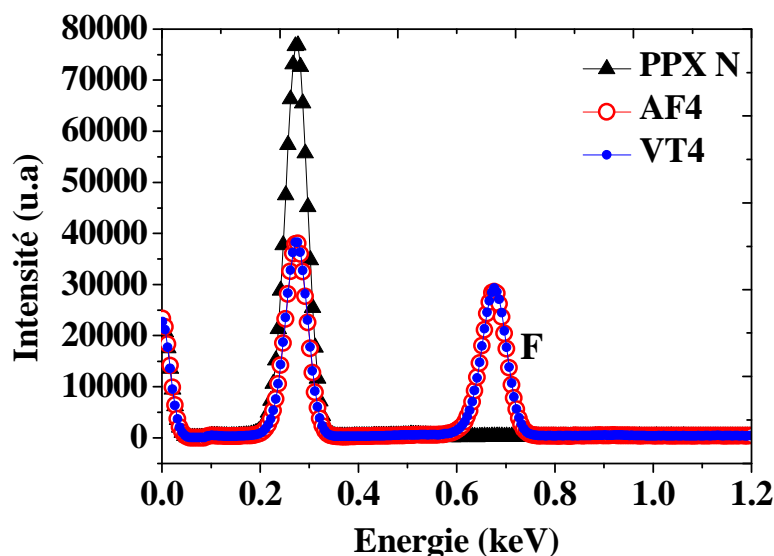


Figure IV.90. Microanalyse-X (EDX) des parylènes fluorés en comparaison avec le PPX N.

On peut noter l'absence des pics d'absorption associés aux liaisons C-H aliphatiques dans le cas du parylène AF4 dans la région des nombres d'ondes de 2800 à 3000 cm^{-1} . Ceci est en bonne corrélation avec la forme aliphatique fluorée de sa structure chimique [Figure IV.86]. La forte intensité des pics d'absorption au voisinage des nombres d'ondes 800 , 1100 , 1165 et 1230 cm^{-1} est associée aux liaisons C-F₂ aliphatiques tandis que le pic observé à 810 cm^{-1} est associé aux liaisons C-H aromatiques [Bengi99]. En outre, les pics intenses observés à 950 et 1550 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements C-F₂ aromatiques. Sur la bande 2800 - 3200 cm^{-1} , on ne voit pas de pic d'absorption pour l'échantillon AF4. On note juste un 'pic' large et atténué vers 3100 cm^{-1} . Cette réponse est normale car on rappelle que la structure chimique de ce matériau a ses sites aliphatiques constitués de liaisons C-F. Or on a vu précédemment que dans cette bande, les pics d'absorption étaient liés aux liaisons C-H. L'analyse du spectre du VT4 qui comporte des fluors sur les sites aromatiques permet par comparaison avec les deux autres parylènes, de dire que les pics d'absorption dans la bande 2800 - 3000 cm^{-1} sont associés aux sites aliphatiques C-H et que les pics localisés au dessus de 3000 cm^{-1} correspondent aux liaisons C-H aromatiques.

L'analyse EDX montre bien la présence du fluor. Le spectre EDX ne permet de faire une distinction entre les deux échantillons fluorés. Ceci est normal car la quantité d'atomes de fluor substitués aux hydrogènes est la même pour les deux parylènes fluorés. Seuls leurs emplacements sur sites (aliphatiques ou aromatiques) ont différé comme l'ont montré clairement les analyses IRTF que nous venons de discuter.

Enfin, à la fois les analyses IRTF (dans la bande autour de 3000 cm^{-1} où pourraient être détectées d'éventuelles traces de liaisons hydroxyles) que les études EDX ont prouvé l'absence d'oxygène dans tous les échantillons de parylène que nous avons réalisés.

IV.12.2. Impact de la substitution Hydrogène – Halogène (Cl, F) sur la texture du parylène

IV.12.2.1. Analyse en diffraction des rayons X (DRX)

Il a été montré que le PPX N possédait une structure polymorphique en fonction de la température [Michael99]. En effet, ce matériau présente une première transition à 220 °C (α -monoclinique/ β_1 -hexagonale) et une seconde transition à 270 °C (β_1 -hexagonale/ β_2 -hexagonale).

Nous avons vérifié cette transition en soumettant un film de PPX N à un recuit à 220°C pendant quelques minutes ; Le spectre de diffraction X avant et après recuit est reporté sur la Figure IV.91. On voit sans ambiguïté le changement de phase cristalline de ce matériau.

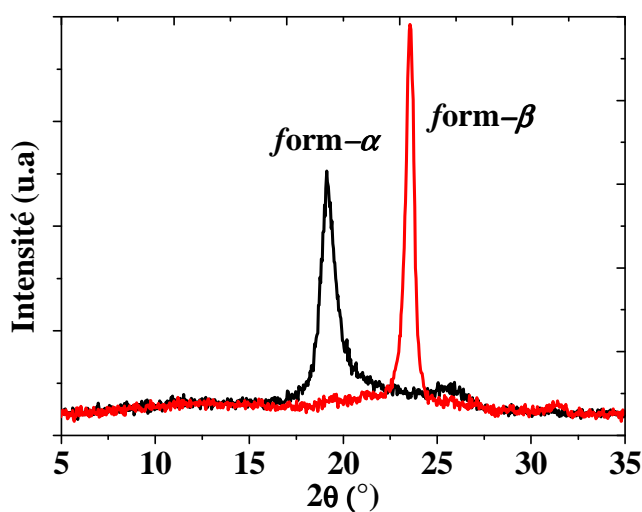


Figure IV.91. Spectre de diffraction des rayons X du PPX N avant recuit (forme- α avec une orientation cristallographique des molécules dans la direction (020)) et après recuit à 220°C pendant une durée de 10 min (forme- β avec une orientation cristallographique des molécules dans la direction (400)).

Les plans de la molécule benzénique (aromatique) du PPX N dans la phase α -monoclinique sont parallèles et orientés préférentiellement selon la direction perpendiculaire à la surface du substrat (020) . Dans la phase β -hexagonale, les plans des molécules benzéniques sont tous parallèles et orientés dans la direction parallèle aux substrats (400) . Cette dernière orientation moléculaire présente une biréfringence élevée selon Senkevich et al [Senkevich00] ce qui confère une propriété anisotrope au matériau. La structure α -monoclinique est la forme la plus stable thermodynamiquement à une température de dépôt proche de la température ambiante, mais pour des températures de dépôt très basses ($T_{\text{dépôt}} < -60^\circ\text{C}$) ou à des températures élevées ($T_{\text{dépôt}} > 80^\circ\text{C}$), la forme β -hexagonale sera alors la plus stable [Beach88]

Une substitution aromatique hydrogène – halogène modifie la structure chimique [Figure IV.87 et Figure IV.89] et stabilise la structure cristallographique [Figure IV.91] du parylène N. Une substitution hydrogène-chlore montre une seule forme cristalline très semblable à la forme α -monoclinique du PPX N, mais avec des orientations de chaînes différentes. Dans cette structure, les plans des molécules de benzène présentent une certaine inclinaison par rapport au substrat [Senkevich].

Ceci est associé à une différence du paramètre cristallographique « b » qui est plus grand dans le cas des parylènes chlorés en comparaison avec le PPX N. Ceci est lié au volume d'un atome de chlore qui est plus important que le volume d'un atome d'hydrogène, ce qui induit donc un volume de l'unité structurale plus grand pour les parylènes chlorés et une orientation préférentielle des molécules par rapport au substrat. Une substitution hydrogène – Fluor, entraîne une stabilisation de la structure du parylène mais cette fois ci dans la forme β -hexagonale [Senkevich00].

L'information structurale relative aux familles de parylène vis-à-vis de la substitution hydrogène – halogène est résumée sur la Figure IV.92.

La substitution hydrogène-chlore aromatique diminue l'angle de diffraction (2θ) du parylène (cf. par exemple la différence entre PPX N et PPX C). Ce décalage s'accroît au fur et à mesure qu'un atome de chlore prend la place d'un atome d'hydrogène sur le site aromatique (cf. par exemple la différence entre PPX C et PPX D). Ce type de substitution a conservé la forme α -monoclinique du PPX N que l'on retrouve donc sur le PPX C et le PPX D.

A contrario, une substitution hydrogène-fluor révèle une augmentation de l'angle de diffraction jusqu'à la position 2θ qui définit la forme β -hexagonale du PPX N. Ceci suggère une forme β -hexagonale des parylènes fluorés AF4 et VT4. Senkevich et al [Senkevich00] ont montré que le VT4 possède une structure β -hexagonale qui ressemble au β -hexagonale du PPX N.

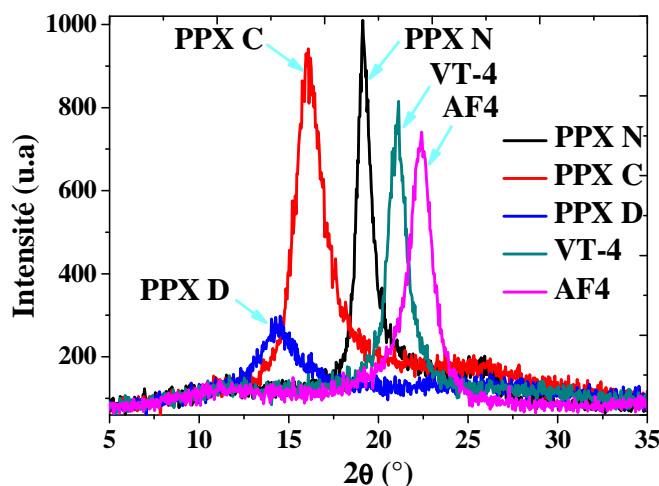


Figure IV.92. Diagramme de diffraction des rayons X pour les différentes familles de parylène.

Un résumé des informations obtenues par DRX sur l'impact de la substitution hydrogène-halogène de la structure cristallographique du parylène est donné dans le Tableau IV.16.

Parylènes (après dépôt)	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I_{\max} (cps)	FWHM (°)	Cristallinité (%)	Taille des lamelles (Å)
PPX N	19,16	5,37	39,6	0,90	60	104
PPX C	16,00	6,39	36,9	1,74	47	54
PPX D	14,52	7,08	11,9	2,02	39	46
VT4	21,08	4,89	31,7	1,08	58	90
AF4	22,36	4,61	29,1	1,39	64	67

Tableau IV.16. Récapitulatif des paramètres cristallographiques des familles de parylène étudiées.

Ces paramètres ont été calculés à partir d'un logiciel de traitement des données brutes des diagrammes de diffraction des rayons X. En particulier, on peut remarquer que la distance d_{hkl} augmente avec le nombre d'atomes de chlore qui se sont substitués aux atomes d'hydrogène. Cette augmentation de d_{hkl} peut être expliquée par la loi de Bragg dont l'équation relie l'angle de diffraction 2θ et la distance d_{hkl} :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{IV. 57})$$

avec :

- d_{hkl} = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques de même orientation;
- θ , = angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n = ordre de diffraction (nombre entier) ;
- λ = longueur d'onde des rayons X (dans notre cas on a utilisé un monochromateur en cobalt qui a une longueur d'onde $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$)

L'équation de Bragg montre que la distance d_{hkl} est inversement proportionnelle à l'angle de diffraction θ . Ceci explique bien l'augmentation de la valeur de d_{hkl} avec le nombre de substitutions hydrogène-chlore dans le cas des parylènes chlorés (PPX C et PPX D) et un comportement opposé avec les parylènes fluorés lors d'une substitution hydrogène-fluor.

On peut également noter que le taux de cristallinité du parylène diminue au fur et à mesure qu'on rajoute un chlore au PPX N: (60% pour le PPX N, 45% pour le PPX C en présence d'un atome de chlore et 39% pour le PPX D en présence de deux atomes de chlore sur chaque noyau aromatique). En revanche, si on substitue quatre hydrogènes aromatiques par quatre fluors (VT4), le taux de cristallinité diminue de manière très faible à la différence de la taille des cristallites qui diminue fortement ; tandis qu'une substitution des quatre hydrogènes aliphatiques par quatre fluors (AF4) augmente légèrement cette cristallinité à 64% avec une taille des cristallites plus faible que le PPX N et le VT4. On notera que le parylène AF4 est le matériau le plus cristallin (64%) des familles de parylène étudiées ici et présente la distance d_{hkl} la plus faible (4,61 Å).

IV.12.2.2. Analyse en microscopie (force atomique (AFM), effet de champ (FESEM) et microscopie optique (MO))

Les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) sur les différentes familles de parylène sont reportées sur la [Figure IV.93](#).

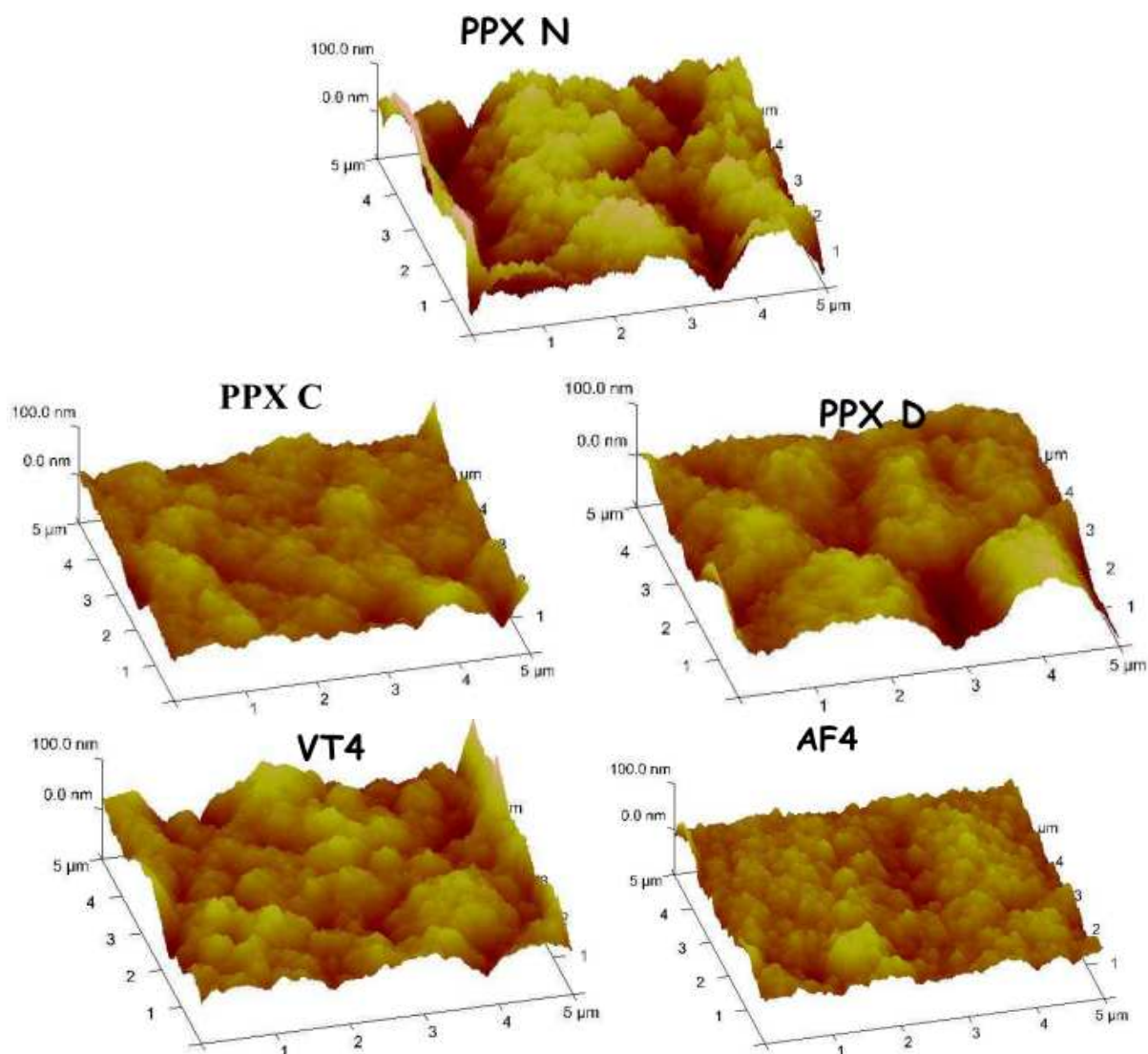


Figure IV.93. Images AFM sur les différentes familles de parylène

La rugosité à la surface, calculée à partir de ces mesures AFM, est reportée dans le Tableau IV.17.

Parylène	PPX N (5,8 μm)	PPX C (5,8 μm)	PPX D (5,8 μm)	VT4 (3,7 μm)	AF4 (2,97μm)
R_q (rugosité rms en nm)	35	13,3	21,5	17,2	12,7
R_a (rugosité moyenne en nm)	27,5	10,5	15,7	13,4	9,96

Tableau IV.17. Valeurs de la rugosité à la surface des différents parylènes étudiés.

Ces résultats montrent clairement que la substitution hydrogène par un halogène entraîne une diminution de la rugosité de surface. La rugosité minimale est obtenue avec les couches de parylène AF4 ($R_q = 12,7$ nm). Cette faible rugosité peut être expliquée comme suit. On a déjà mentionné que l'AF4 se dépose très lentement avec une faible quantité par rapport aux autres parylènes. Ce type de processus donne le temps nécessaire aux monomères une fois qu'ils sont déposés sur la surface de s'ajouter puis de diffuser en volume sans créer des effets de relaxation des chaînes volumiques. Ces relaxations volumiques peuvent empêcher le mécanisme de polymérisation à la surface et créer des zones d'ombres dépourvues de matière (mauvaise polymérisation). Ceci est illustré schématiquement sur la [Figure IV.94](#).

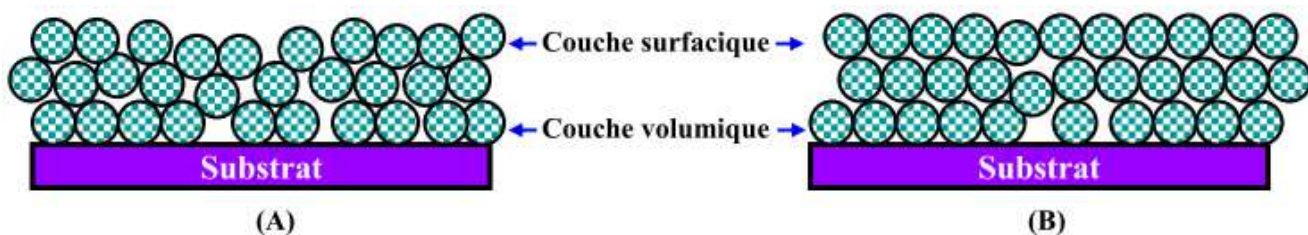


Figure IV.94. Modèle simplifié expliquant la morphologie à la surface du matériau : (A) correspond à la morphologie observée dans le cas des parylènes chlorés et (B) correspond à la morphologie des parylènes fluorés.

Nous avons déjà évoqué la présence et l'origine de 'globules' à la surface de films de parylène C. A travers des mesures en microscopie à effet de champ (FESEM), nous avons regardé ce qu'il en était de ces 'globules' (nodules) sur les différentes familles de parylène. Les résultats sont reportés sur la Figure IV.95.

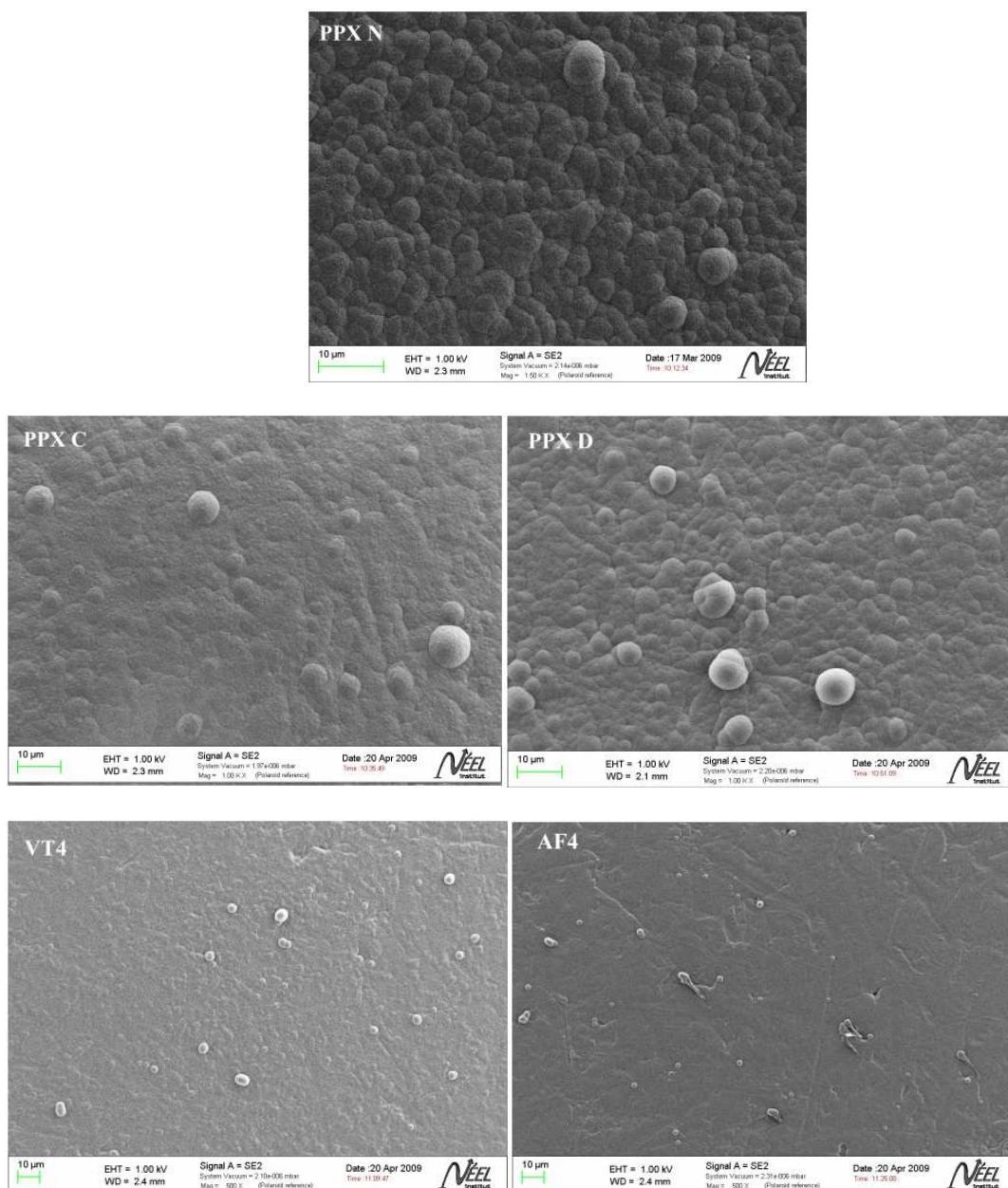


Figure IV.95. Microscopie FESEM de la surface des différentes familles de parylène étudiées

On retrouve ces globules sur toutes les figures mais avec des formes plus allongées dans les cas des parylènes fluorés et tout particulièrement pour le parylène AF4. Pour ce dernier, nous avons regardé un peu plus en détail ces 'globules' à forme plus particulière [Figure IV.96].

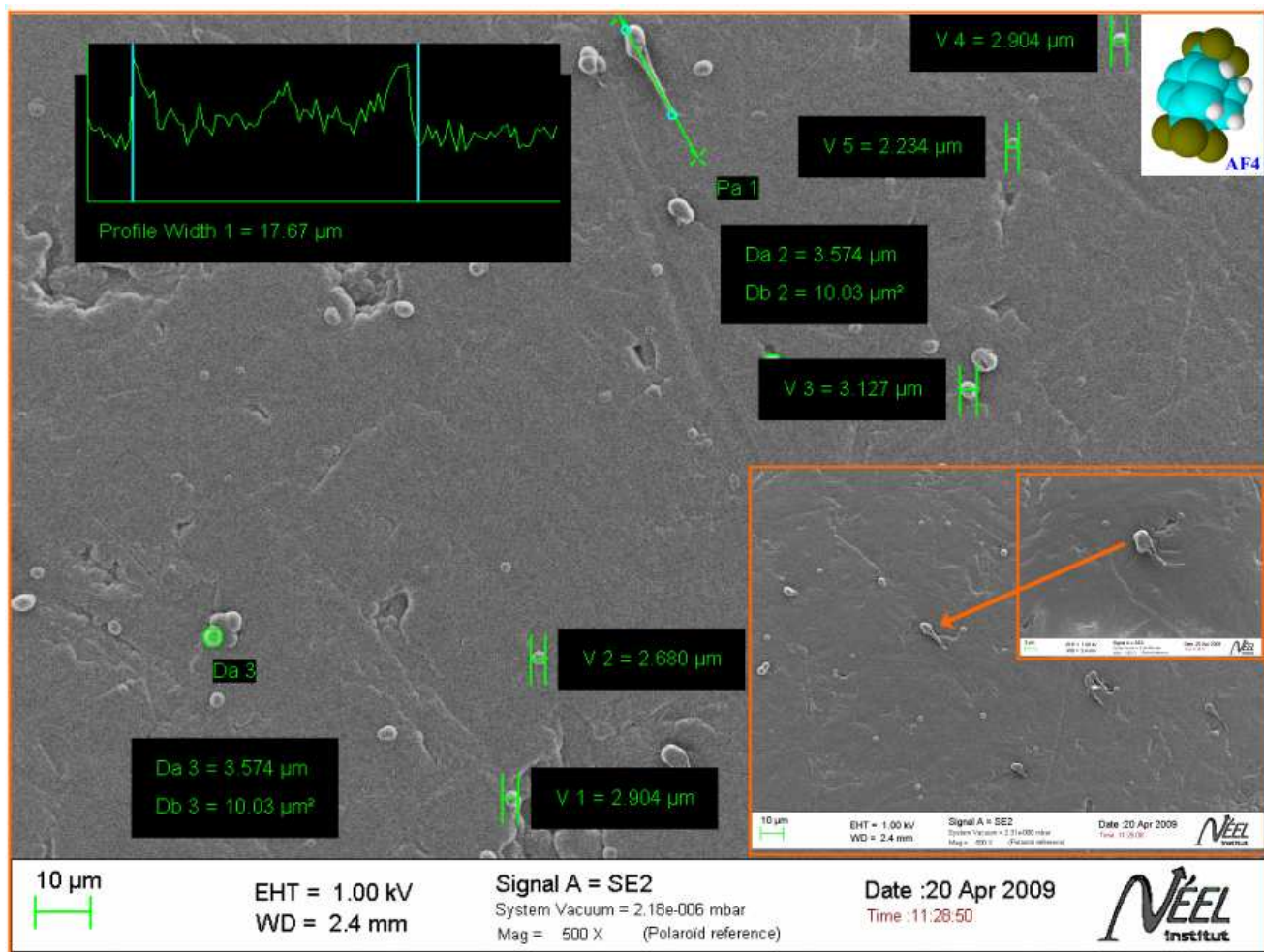


Figure IV.96. Microscopie FESEM de la surface du parylène fluoré AF4

Ces globules ont des dimensions qui varient entre 2,2 à 17,7 μm. Nous pourrions penser que la présence du fluor est à l'origine de cet aspect atypique. Il n'en est rien puisque le parylène VT4 ne montre pas cette déformation des 'globules'. Plus généralement, la présence des halogènes n'est pas responsable de ces globules ou de leur taille puisque, à l'exception du parylène AF4, tous les autres parylènes ont des tailles de globule comprises entre 2 et 7 μm. L'explication de cette différence pour le parylène AF4 est à rechercher dans la température de substrat qui est de -20 °C alors que tous les autres parylènes ont été déposés à 20°C (11°C pour le VT4). Comme observé dans le chapitre I, les parylènes fluorés ont un rendement de matière plus faible par rapport aux autres parylènes et ils ne peuvent donc se déposer qu'à des basses températures pour espérer obtenir des couches de quelques microns d'épaisseur. Ce faible rendement est la conséquence de la faible polarisabilité des liaisons C-F par rapport aux liaisons C-H et C-Cl. Cette faible polarisabilité fait qu'une quantité significative des monomères de l'AF4 se présente dans la chambre de polymérisation sous la forme quinoïde (état singulet). Cette forme chimique empêche le processus d'initiation et ralentit la phase de polymérisation. Ainsi, une faible quantité de matière sera déposée sur le substrat et la plus grande partie de matière sera capturée par le piège froid de la chambre qui est à une température de -78°C.

Une étude morphologique par microscopie optique à lumière polarisée a également été menée sur ces matériaux [Figure IV.97]. Les clichés sont présentés avec un grandissement x40. Des mesures antérieures menées sur ces mêmes échantillons (à l'exception du VT4 qui n'était pas élaboré à ce moment là) en changeant l'angle de polarisation permettent de mieux mettre en évidence la structure cristalline (lumière bleue sur la Figure IV.98).

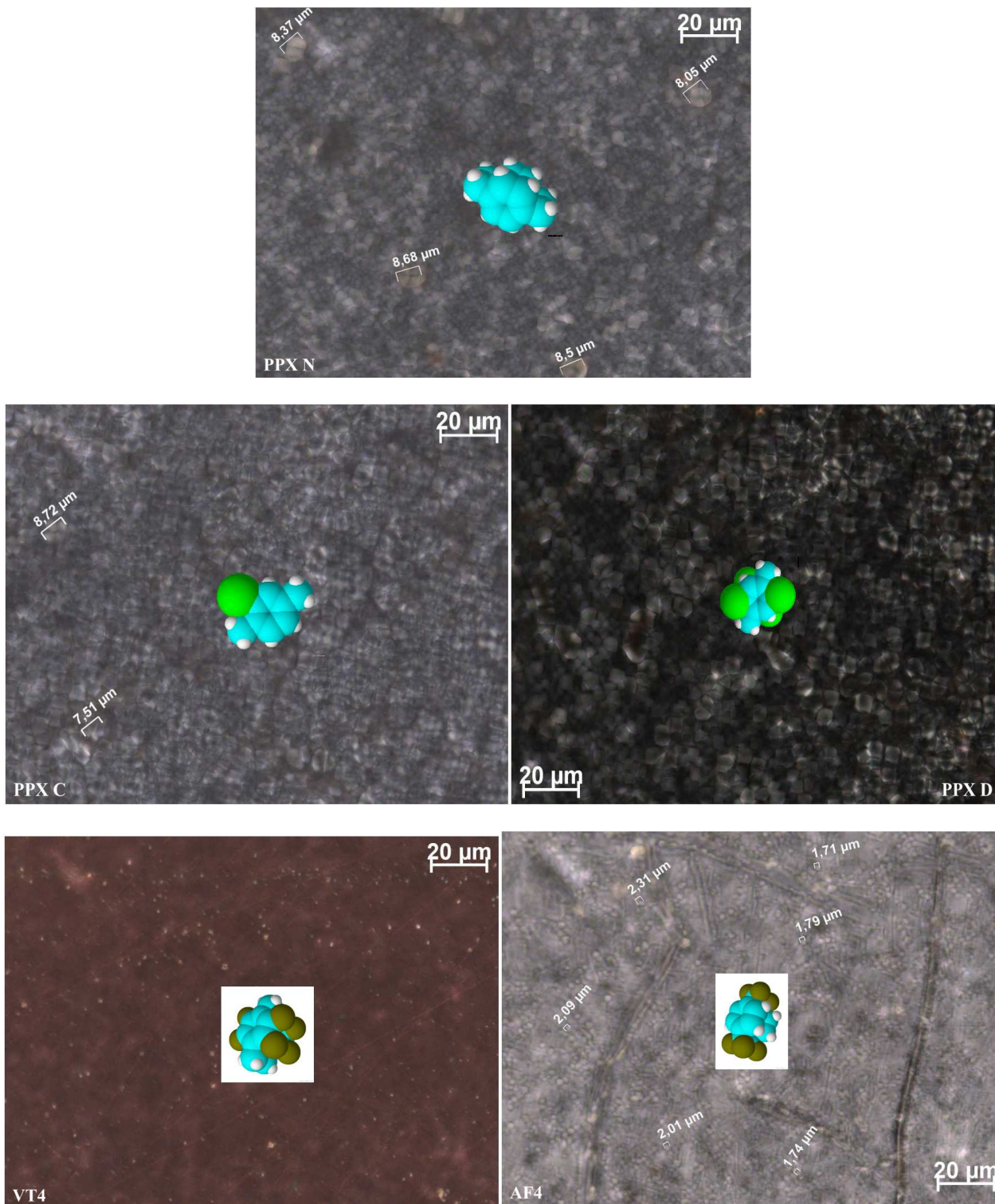


Figure IV.97. Microscopie optique des différentes familles de parylène étudiées

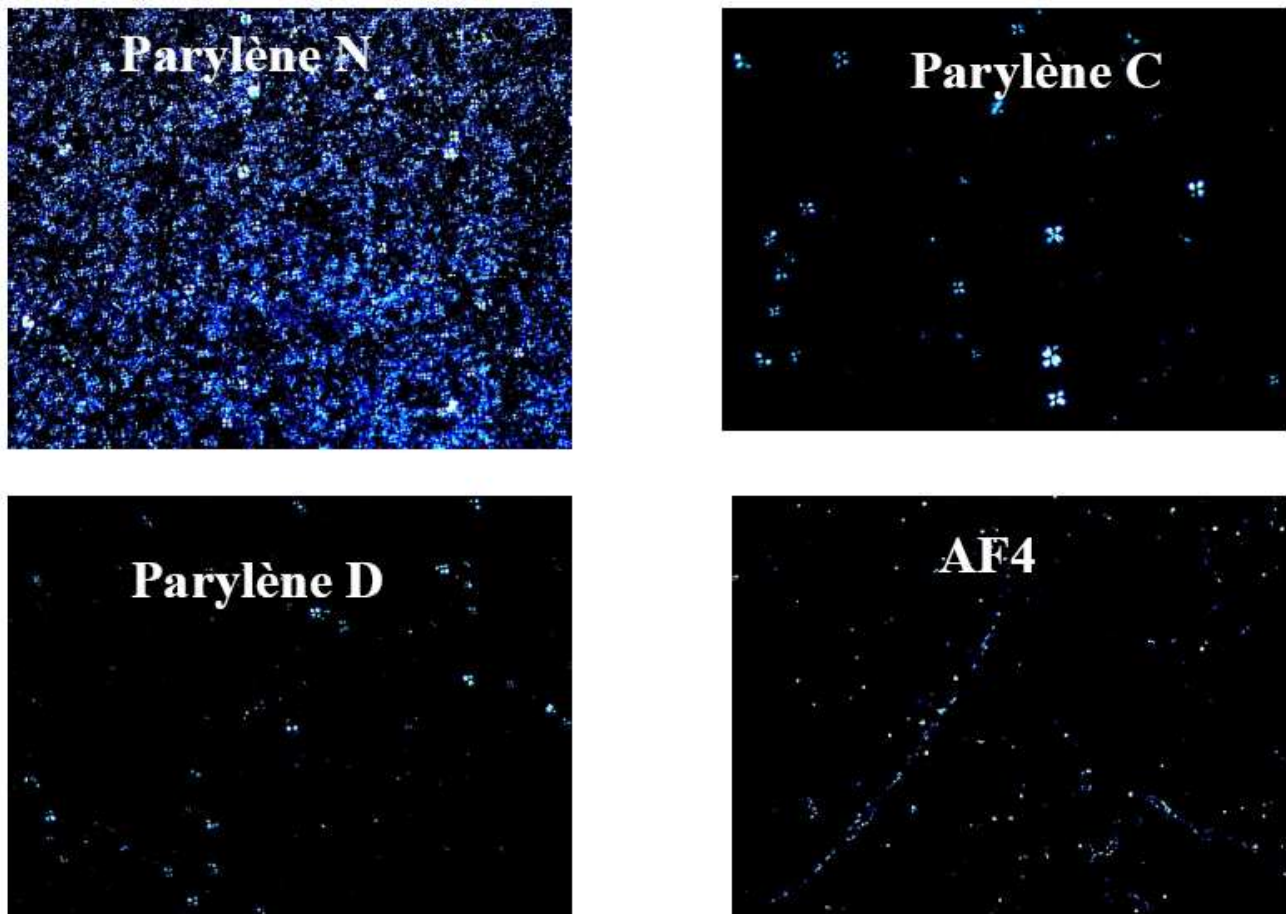


Figure IV.98. Microscopie optique des différentes familles de parylène étudiées (changement d'angle de polarisation pour mieux identifier les cristallites)

Ces clichés montrent bien la forte cristallinité du PPX N par rapport aux autres parylènes. On voit bien la structure cristalline du parylène C avec une forme en croix de Malte des sphérolites. Le parylène AF4 présente un état de surface spécifique formé par des sphérolites et des 'fibres'. Ces résultats sont en bon accord au niveau de l'état de surface avec les analyses par AFM [Figure IV.93] et FESEM [Figure IV.95].

IV.12.3. Effet de la substitution hydrogène-halogène sur la stabilité thermique

Les mesures de perte de masse (thermogravimétrie) ont été réalisées en Belgique à l'IMEC (*Interuniversity Micro-Electronics Centre*) via la société Comelec avec qui nous avons également collaboré pour ce travail. Le système de mesure a été programmé avec une rampe de chauffage constante de 20°C/min depuis la température ambiante jusqu'à 700 °C. Ces mesures sont, bien sûr, réalisées sous gaz inerte (azote dans le cas présent) pour prévenir tout risque d'oxydation inévitable à partir d'une certaine température. La masse de parylène utilisée pour ces analyses thermogravimétriques est comprise entre 3,5 et 5 g suivant les expériences. Les résultats sont reportés sur la Figure IV.99. La parylène AF4 n'était malheureusement pas disponible au moment où ces essais ont été réalisés.

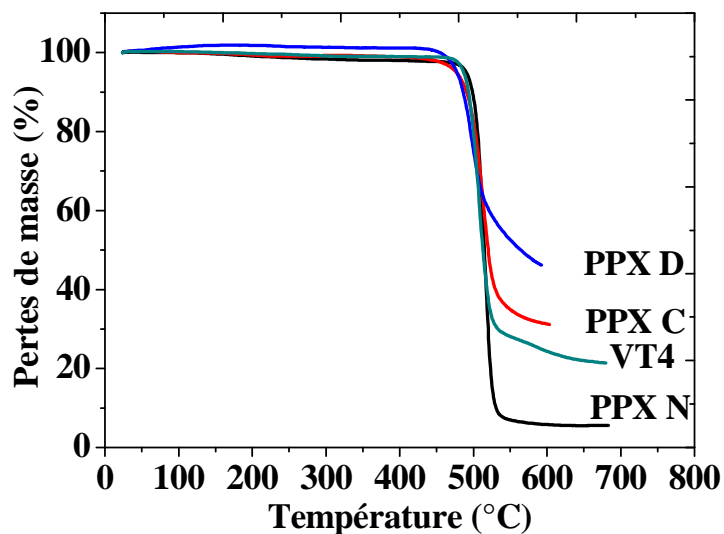


Figure IV.99. Analyse thermogravimétrique des différentes familles de parylène étudiées.

Plusieurs constats peuvent être faits :

- Tout d'abord, une bonne stabilité thermique est obtenue pour toutes les familles de parylène. Tous ces matériaux restent relativement stables thermiquement jusqu'à au moins 450 °C.
- La faible diminution (de l'ordre de 3 %) observée entre 150 °C et 450 °C est probablement due en tout premier lieu à l'évaporation du dimère mal polymérisé et que l'on avait observé par microscopie à effet de champ (les 'globules' de la Figure IV.95). Cette hypothèse nous paraît la plus vraisemblable car ces 'globules' étaient présents sur ces quatre familles de parylène en taille et quantité équivalente. Le comportement du PPX D reste cependant un peu plus atypique dans cette gamme de température. Il n'a malheureusement pas été possible de refaire d'autres tests pour vérifier la reproductibilité de ce résultat, qui, si il s'avérait exact, demanderait à revoir l'hypothèse première de cette disparition de 'globules' avec la température.
- Au delà de 500 °C, un processus de dégradation important pour tous les parylènes se produit avec une perte en poids allant jusqu'à 90% pour le PPX N. Cette dégradation est très probablement liée à la destruction des liaisons C-H aliphatiques qui sont celles les moins fortement liées parmi les liaisons qui existent dans la structure chimique du parylène. Par ailleurs, cette dégradation se produit pratiquement à la même température pour ces quatre familles de parylène qui ont pour point commun de leur structure chimique la présence de ces liaisons C-H aliphatiques.
- La dégradation la plus importante (pour $T > 500^{\circ}\text{C}$) est observée pour le PPX N. La présence de chlore limite cette dégradation d'autant mieux que plus d'atomes de chlore sur les sites aromatiques sont présents dans la structure chimique du parylène. Ceci est lié au fait que les atomes de chlore favorisent ainsi la stabilité chimique du parylène. On pourrait également penser que les atomes de chlore beaucoup plus gros que les atomes d'hydrogène soient à l'origine d'une masse restante plus importante au delà de 500 °C. Cependant, comme les

atomes de fluor sont de taille plus importante que les atomes de chlore, la perte de masse pour le VT4 serait moins importante que les parylènes chlorés, ce qui n'est pas le cas. Cette dernière hypothèse n'est donc pas à retenir.

IV.12.4. Effet des substitutions hydrogène–halogène sur les propriétés diélectriques du parylène.

Les analyses physico-chimiques présentées dans cette partie IV.F ont montré que la substitution hydrogène/halogène induisait des changements importants et notamment en ce qui concerne le taux de cristallinité. Il est donc attendu un comportement spécifique du comportement diélectrique pour chacune de ces familles de parylène. C'est ce que nous allons maintenant vérifier.

Avant cela, nous rappelons que le caractère polaire ou non d'un polymère peut déjà être distingué à partir de la structure chimique de son unité structurale. L'étude que nous avons menée sur le PPX C a montré un caractère polaire fort du fait de l'existence d'une liaison C-Cl liée à la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore sur un site aromatique. Le PPX D possède un second atome de chlore substitué à un atome d'hydrogène opposé et symétrique au chlore présent dans le PPX C. Ainsi, ce caractère symétrique et opposé doit entraîner la nullité du vecteur polarisation global et le PPX D peut donc être considéré comme apolaire. Par un raisonnement analogue, les parylènes PPX N, VT4 et AF4 sont donc des polymères apolaires (cf. leur structure chimique : [Figure IV.86](#)).

On rappelle que la constante diélectrique est la somme de la contribution de quatre types de polarisations (électronique, atomique, orientationnelle ou dipolaire, et interfaciale) :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\text{électronique}} + \varepsilon_{\text{ionique}} + \varepsilon_{\text{orientationnelle}} + \varepsilon_{\text{interfaciale}} \quad (\text{IV. 58})$$

Dans le cas des polymères non polaires, la constante diélectrique ε' dépendra uniquement de la polarisation électronique qui aura lieu aux fréquences optiques (10^{13} - 10^{14} Hz). Ceci nous permet de faire une analogie entre les mesures expérimentales obtenues par spectroscopie diélectrique et l'approche théorique définie par la relation de Maxwell qui relie la constante diélectrique et l'indice de réfraction n du polymère par l'équation suivante :

$$\varepsilon' = n^2 = \varepsilon_{\text{électronique}} \quad (\text{IV. 59})$$

Donc, pour connaître la constante diélectrique d'un polymère non polaire sur une large gamme de fréquence comportant celle du spectre diélectrique 10^{-1} à 10^6 Hz, il suffit de connaître son indice de réfraction n . Les [Figure IV.100 \(a\)](#), [\(b\)](#) et [\(c\)](#) montrent la variation de la réponse diélectrique à la température ambiante de la famille de parylène en fonction du type de substitutions hydrogène-halogène.

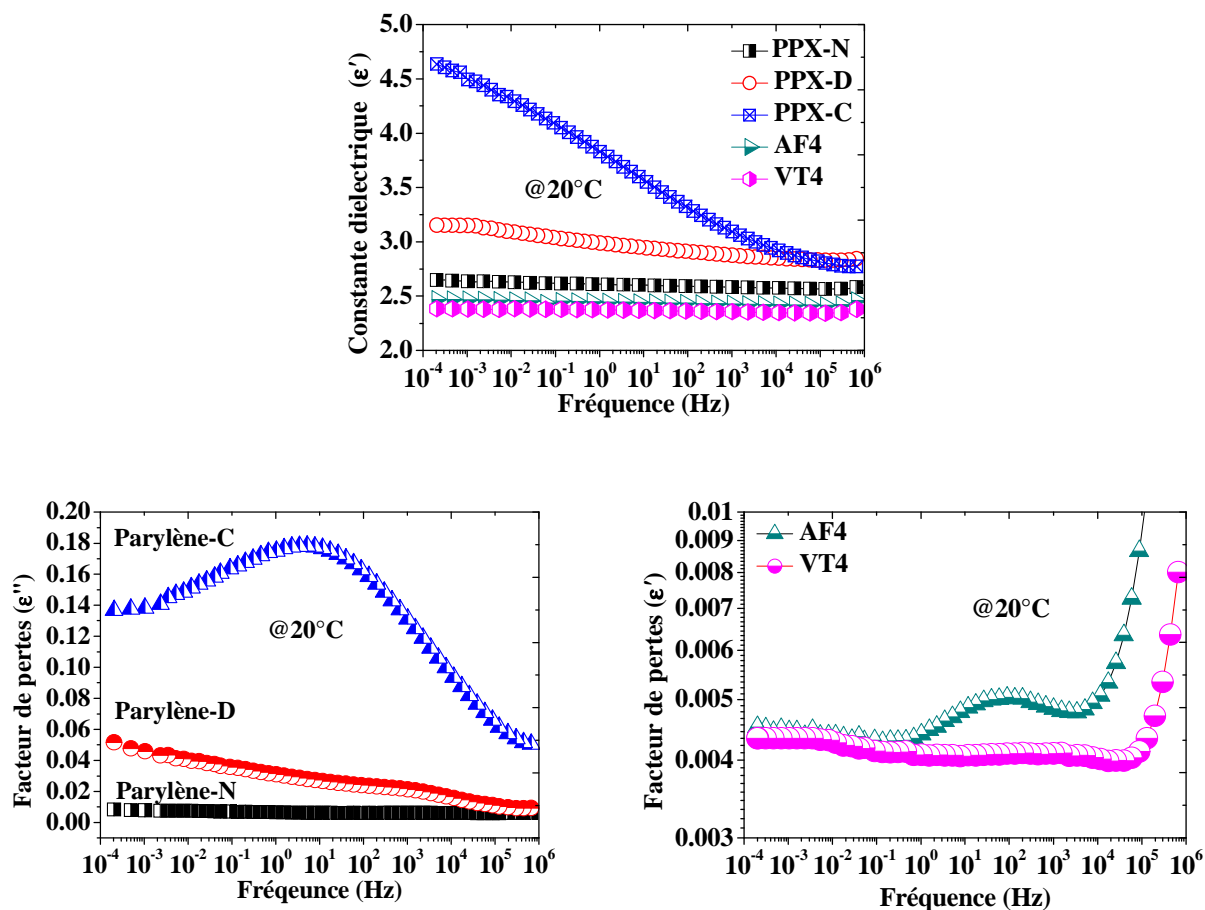


Figure IV.100. Réponse diélectrique de la famille de parylène à température ambiante.

Sur cette figure, on peut relever plusieurs informations intéressantes :

- Une constante diélectrique indépendante de la fréquence pour les parylènes PPX N, VT4 et AF4. Ces parylènes présentent par ailleurs les constantes diélectriques et les pertes les plus faibles (en particulier les parylènes fluorés). Ces résultats confirment bien le caractère apolaire de ces matériaux.
- Le parylène PPX D montre une polarité (valeur de la constante diélectrique et pertes plus fortes que les parylènes apolaires ; augmentation de cette constante diélectrique avec la diminution de la fréquence). La mesure diélectrique étant une mesure de la réponse globale des dipôles, il est fort probable que la symétrie entre les atomes de chlore sur un même noyau aromatique ne soit pas totale sur l'ensemble de ces noyaux. Le pontage entre les chaînes peut également entraîner la 'non compensation' symétrique de certaines liaisons C-Cl. La réponse observée pour le PPX D est donc une manifestation fortement atténuée des liaisons C-Cl mises en évidence dans le parylène PPX C.

Le Tableau IV.18 compare la valeur de constante diélectrique déduite de mesures d'indice de réfraction par ellipsométrie (et l'application de l'équation de Maxwell) et la valeur mesurée à 1 MHz en spectroscopie diélectrique.

Famille de parylène	PPX-N	PPX-D	PPX-C	VT-4	AF-4
Indice de réfraction	1,66	1,67	1,64	1,56	1,49
$\epsilon' = n^2 = \epsilon_{\text{électronique}}$ (équation de Maxwell)	2,76	2,79	2,69	2,43	2,22
ϵ' @ 1MHz et 25 °C (par spectroscopie diélectrique)	2,68	2,8	2,7	2,45	2,25

Tableau IV.18. Comparaison entre la valeur de la constante diélectrique obtenue à haute fréquence par la mesure de l'indice de réfraction et la mesure obtenue par spectroscopie diélectrique à 1 MHz. Références pour la mesure de l'indice de réfraction PPX N [Beach88], PPX C [Jorge05], PPX D [Jorge05], VT4 [Senkevich00], AF4

On peut noter que les valeurs à 1 MHz sont très représentatives de la permittivité obtenue aux fréquences optiques. Ce résultat n'est pas surprenant dans le sens où comme on l'a évoqué, à l'exception du PPX C, les autres parylènes sont apolaires. La faible polarisabilité d'orientation du PPX D et la forte polarisabilité du PPX C se manifestent en dessous de 1MHz à température ambiante, ce qui explique la bonne adéquation avec la permittivité obtenue à haute fréquence pour ces deux familles de parylène.

La valeur légèrement plus élevée à 1 MHz par rapport à la mesure aux fréquences optiques peut provenir de la polarisation ionique qui 's'intercale' entre ces deux domaines de fréquence. Il faut cependant rester très prudent sur cette suggestion car la comparaison que nous avons faite est en lien avec des données de la littérature : les matériaux ne sont donc pas exactement les mêmes, ils sont généralement déposés sur silicium ce qui n'est pas notre cas ; or on a vu l'influence du substrat sur la réponse diélectrique (partie IV.B), l'impact de l'épaisseur sur cette réponse, etc... La précision sur la mesure de l'indice de réfraction serait également à prendre en compte. Par exemple, on voit que la mesure du PPX N à 1 MHz est plus élevée que celle déduite de la mesure par ellipsométrie. Une valeur de n égale à 1,64 au lieu de 1,66 donnerait une valeur similaire à la mesure à 1 MHz pour ce parylène.

L'objectif de cette partie IV.F était simplement de montrer des premières études comparatives entre ces différentes familles de parylène. Ainsi, l'étude diélectrique de ces différents parylènes en fonction de la température, bien qu'ayant été faite, n'est volontairement pas présentée dans ce manuscrit car cela nous amènerait à développer de nouveaux chapitres. Nous donnons juste quelques informations issues de la littérature concernant la valeur de la transition vitreuse dans ces différents parylènes. Une valeur de 13°C de la transition vitreuse du PPX N est donnée dans les travaux de Beach et al [Beach88]. La substitution d'un hydrogène aromatique par un chlore (passage du PPX N au PPX C) augmente la valeur de la transition vitreuse entre 70 °C et 90°C. En rajoutant un autre chlore symétrique (passage du PPX C au PPX D), la température de transition vitreuse augmente encore de 10°C ($T_g = 100^\circ\text{C}$).

De même, une substitution de quatre hydrogènes aromatiques par quatre fluors (passage du PPX N au VT4) augmente la transition vitreuse vers 64°C [Senkevich00]. En revanche la substitution de quatre hydrogènes aliphatiques par quatre fluors (passage du PPX N au AF4) abaisse cette transition vitreuse vers 16 °C [Beach88].

On voit donc l'effet important des substitutions hydrogènes – halogènes sur la transition vitreuse du parylène. On imagine ainsi les fortes disparités que l'on obtiendra en spectroscopie diélectrique dans l'analyse de la dynamique des chaînes dont l'effet sera également conditionné par la cristallinité spécifique à chaque famille de parylène.

IV.12.5. Synthèse

On a montré dans ce chapitre que les propriétés physico-chimiques du poly-para-xylylène (PPX N) dépendent fortement de la hiérarchie moléculaire de l'unité structurale principale (monomère). Cependant, selon le type des substitutions hydrogènes-halogènes, on peut retenir certaines propriétés spécifiques :

- Une substitution hydrogène-chlore aromatique dans le PPX N entraîne :
 - une diminution de la cristallinité et une stabilisation de la structure cristallographique (α -monoclinique).
 - Une augmentation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques.
 - Une diminution de la rugosité de surface.

- Une substitution hydrogène-fluor dans le PPX N entraîne :
 - Une diminution de la rugosité.
 - Une diminution de la constante diélectrique et des pertes.
 - Une conversion de la structure cristallographique α -monoclinique vers β -hexagonale.
 - Une augmentation de la stabilité thermique et de la structure chimique.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour but d'étudier en détail les propriétés diélectriques et électriques de films polymères de type parylène C. Pour atteindre cet objectif, nous avons également mené diverses caractérisations structurales et physico-chimiques qui auront servi d'appui à l'interprétation des résultats obtenus par spectroscopie diélectrique.

La réussite de ce travail a été rendue possible du fait d'une disponibilité importante de films (épaisseur de quelques microns) de parylène C (plusieurs centaines d'échantillons) avec une reproductibilité excellente dans les résultats expérimentaux obtenus grâce à un procédé d'élaboration CVD parfaitement maîtrisé chez les deux partenaires industriels (Varioptic et Comelec) qui nous ont accompagné durant l'ensemble de cette thèse. L'accès à un bâti CVD à l'Institut Néel (CNRS – Grenoble) aura également permis d'avoir l'opportunité d'élaborer nous-mêmes des parylènes (en particulier dans des gammes des épaisseurs sub-micrométriques).

L'analyse approfondie des propriétés du parylène C n'aurait pu être aboutie sans la possibilité que nous avons eue d'accéder à de nombreux outils de caractérisation :

- physico-chimiques : microscope optique à lumière polarisée, microscope électronique à effet de champ (FESEM) couplé à un spectromètre de dispersion des rayons X (EDX), microscope à force atomique (AFM), diffractomètre des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), calorimètre différentiel à balayage (DSC), thermogravimétrie (TGA),
- diélectriques et électriques : spectroscopes d'impédance basse fréquence (10^{-4} Hz – 1 MHz) et basse tension (*Novocontrol BDS20*) ou haute tension (200 V – *Programma-IDA200*), électromètres sensibles (mesure jusqu'à 50 fA) incorporant une source de tension continue (*Keithley 6517A*). De plus, ces caractérisations (di)électriques ont été réalisées dans une enceinte 'maison' sous pointe fonctionnant sous gaz inerte et permettant de faire des mesures en température depuis l'azote jusqu'à 300 °C à partir d'un système en température commercialisé par la société *Linkam*.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sur le parylène C sont les suivants :

- Il présente une structure cristalline α -monoclinique avec un taux de cristallinité de 45 % après élaboration. Ce taux est faiblement dépendant de l'épaisseur pour des couches d'épaisseurs supérieures à 50 nm. En dessous de cette épaisseur, le matériau est amorphe.
- Des recuits spécifiques appliqués sur le parylène C au dessus de la température de transition vitreuse ont permis de modifier le taux de cristallinité et des valeurs de 30% à 75 % ont pu être obtenues. Une relation linéaire entre le taux de cristallinité et la température de recuit a été proposée.
- Une loi en puissance a été obtenue entre la rugosité à la surface du film et l'épaisseur. Cette relation a été vérifiée sur des épaisseurs de film allant de 40 nm à 10 μ m.
- Le parylène C est stable jusqu'à 200 °C sous air et 450 °C sous azote.

CONCLUSION GÉNÉRALE

- La température de cristallisation est de 155 °C et celle de fusion est située autour de 300 °C.
- La température de transition vitreuse, déterminée par différentes techniques (DSC, spectroscopie diélectrique, TSC, courant-tension-température) est dans la plage 75 °C – 90 °C suivant les techniques d'analyse ; l'analyse DSC l'ayant détectée à 90 °C.
- En s'appuyant sur la théorie d'Adam et Gibbs, nous avons estimé que le volume de la région de réarrangement coopératif (RRC) est de 92 nm³ et que le nombre moyen de monomères présents dans cette région était de 515. L'indice de fragilité pour une température au dessus de la transition vitreuse est de l'ordre de 104.
- Trois relaxations diélectriques principales ont été identifiées par spectroscopie diélectrique.
 - La relaxation β , associée aux liaisons courtes fortement polaires C-Cl, induit l'effet le plus spectaculaire sur la réponse diélectrique. Cette relaxation explique la forte augmentation de la constante diélectrique ϵ' avec l'abaissement de la fréquence et l'augmentation de la température. Elle est également à l'origine d'un pic sur les pertes ϵ'' qui s'étend sur au moins six décades en fréquence. La fréquence associée à la valeur maximale de ce pic de pertes obéit logiquement à une loi d'Arrhénius en fonction de la température avec une énergie d'activation E_a de 91,7 kJ.mol⁻¹. Une relation linéaire a été trouvée entre E_a et le taux de cristallinité de même qu'avec la température de recuit. La nature métallique du substrat (W, Ti, inox, Cu, Al, Ni, Mo) sur lequel est déposé le parylène C a un effet pouvant être considéré comme négligeable au premier ordre sur cette relaxation.
 - La relaxation γ , associée à la mobilité moléculaire locale de bouts de chaîne C-H ou à des interactions interchaînes locales entre proches voisins conduisant à la formation de dipôles secondaires locaux Cl-H. Cette relaxation suit également un comportement de type Arrhénius avec une énergie d'activation E_a de 8,68 kJ.mol⁻¹. Cette relaxation a pu être détectée grâce aux mesures de spectroscopie diélectrique réalisées dans les températures cryogéniques.
 - La relaxation α , associée à la transition vitreuse du matériau, reflète les mouvements coopératifs des chaînes (H₂C- ϕ Cl-CH₂)_n où ϕ est la molécule benzénique. Cette relaxation suit une loi de type Vögel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH) qui permet d'estimer la température de Vögel à 18 °C. Cette relaxation est indépendante de la nature de l'électrode métallique déposée sur le parylène C ce qui est en accord avec un comportement volumique de cette relaxation. En revanche, cette relaxation est fortement dépendante de la nature du substrat métallique (non silanisé) sur lequel est déposé le parylène. L'explication que nous avançons est liée au pontage (accrochage) des chaînes sur le substrat qui va induire une organisation spécifique dans l'empilement des couches et donc dans la dynamique moléculaire des chaînes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

- Les paramètres associés au modèle de Havriliak-Negami utilisé dans l'approximation du comportement diélectrique en fréquence ont montré que la cristallinité influençait fortement la dynamique des longues chaînes (et donc la relaxation α) et beaucoup plus faiblement la relaxation des chaînes courtes (relaxation β). Par ailleurs, l'utilisation de ce formalisme couplé au comportement en température de la réponse diélectrique et pour des recuits spécifiques a permis de mettre en évidence l'existence d'interphases amorphes rigides et amorphes mobiles au sein du parylène C.
- Un mécanisme de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) a été identifié à haute température (au-delà de la transition vitreuse). Ce mécanisme est lié aux charges d'espace activées thermiquement avec une énergie de 145 kJ.mol^{-1} (1,5 eV).
- La conduction électrique basse température s'effectue par saut. La distance de saut et la hauteur de la barrière obéissent à une loi linéaire en fonction de la fréquence.
- La conduction électrique des charges à haute température et basse fréquence s'effectue avec une énergie d'activation de 0,97 eV.
- La constante diélectrique 'statique' a un comportement linéaire en fonction de l'épaisseur.
 - Les parylènes fluorés et le parylène N sont apolaires et présentent la plus faible constante diélectrique et pertes diélectriques. Le parylène D n'est pas complètement apolaire.
 - La substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore sur le site aromatique (passage du parylène N au parylène C ou D) entraîne une diminution de la cristallinité, une stabilisation de la structure cristallographique (α -monoclinique), une augmentation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques, une diminution de la rugosité de surface
 - La substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor (passage du parylène N au parylène VT4 ou AF4) entraîne une conversion de la structure cristallographique α -monoclinique vers une structure β -hexagonale, une augmentation de la stabilité thermique et de la structure chimique et enfin une diminution de la constante diélectrique et des pertes

Comme résumé dans plusieurs points ci-dessus, cette étude nous a permis de trouver des lois en puissance et des relations linéaires entre des paramètres physiques en lien direct avec les propriétés du parylène C. Ces équations sont regroupées dans le tableau ci-après (avec un rappel du numéro de l'équation dans le manuscrit) : Ces lois linéaires et en puissance sont valables pour des fréquences allant de 0,1 KHz jusqu'à 10^3 KHz, pour des températures de recuit comprise entre la température de la transition vitreuse et de la température de fusion du parylène C, et pour des épaisseurs allant de 20 nm jusqu'à 50 μm).

Équation	Numéro de l'équation dans le manuscrit
$Rms=d^\beta$ avec $\beta = 0,22$	IV.01
$R_\omega(\text{Å}) = -11,65 \times 10^{-3} \ln f(\text{Hz}) + 1,6$	IV.15
$W_m(eV) = -6,74 \times 10^{-3} \ln f(\text{Hz}) + 0,17$	IV.16
$\epsilon' \propto d^\alpha$ avec $\alpha = 0,038$	IV.23
$X_c(\%) = 0,107 T_{\text{recuit}}(\text{°C}) + 43$	IV.47
$E_{\alpha, \text{Relax}-\beta} = -58 \times 10^{-4} (X_c) + 1,19$	IV.48
$E_{\alpha, \text{Relax}-\beta} = -6,37 \times 10^{-4} (T_{\text{recuit}}) + 0,94$	IV.49
$\Delta \epsilon_{\text{Relax}-\beta} = -1,65 X_c + 1,94$ et $\Delta \epsilon_{\text{Relax}-\alpha} = -1,44 X_c + 2,78$	IV.51

- Rms est la rugosité de la surface du film.
- d est l'épaisseur du film.
- β est un exposant dépendant du processus de croissance du film au cours du temps.
- R_ω est la distance de saut électronique.
- f est la fréquence du champ électrique.
- W_m est la hauteur de barrière minimale que doit franchir un électron.
- ϵ' est la constante diélectrique.
- X_c est le pourcentage de cristallinité dans le parylène C
- T_{recuit} est la température de recuit du film.
- $E_{\alpha, \text{Relax}-\beta}$ est la valeur de l'énergie d'activation pour un processus de relaxation de type α .
- $\Delta \epsilon_{\text{Relax}-\beta}$ est l'amplitude de la relaxation β .
- $\Delta \epsilon_{\text{Relax}-\alpha}$ est l'amplitude de la relaxation α .

Au niveau des perspectives, plusieurs pistes nous paraissent intéressantes à étudier.

Tout d'abord, dans la continuité des travaux menés dans cette thèse, il faudrait approfondir les choix des protocoles de recuits à appliquer aux films de parylène C après dépôt. En effet, on a vu que ces recuits impactaient fortement la cristallinité mais également la quantité de phase amorphe rigide par rapport à la phase amorphe mobile lorsque des recuits très spécifiques étaient menés. On pourrait ainsi 'contrôler' les propriétés diélectriques par rapport à des applications spécifiques.

Dans le même ordre d'idée, on pourrait rechercher le protocole de recuit particulier permettant de rendre les films de parylène C amorphes ou au contraire ayant le taux de cristallinité le plus élevé. Dans le prolongement de ces recuits, il serait intéressant d'étudier l'effet du temps à la température de cristallisation froide ($T_c = 155 \text{ °C}$) sur la mobilité moléculaire du parylène C et sur l'estimation du volume de la région de réarrangement coopératif.

CONCLUSION GÉNÉRALE

D'autres post-traitements de type plasma ou ultraviolet seraient également à explorer dans le changement d'hydrophobicité du parylène. Les applications comme électret de ces matériaux ou isolant pour des applications d'électromouillage seraient dans ce cas évaluées en fonction de ce changement d'hydrophobicité.

Les aspects liés à la fiabilité électrique, au vieillissement et à la rupture diélectrique de ces matériaux soumis à des contraintes électro-thermiques n'ont pas été évalués. Ces données seraient intéressantes à connaître notamment dans le choix technologique de l'utilisation du parylène C pour des applications en lien avec le génie électrique.

On pourrait très certainement encore optimiser le procédé de dépôt CVD (température du substrat, température de sublimation, pression) pour la réalisation de couches de parylène ultra-minces (quelques dizaines de nanomètres). Cette optimisation permettrait ainsi d'intégrer ces matériaux en couche mince dans des dispositifs de type transistors organiques à effet de champ (OFET) avec une bonne fiabilité.

Enfin, comme on l'a vu, le parylène C sert de couche de revêtement pour des nanotubes de carbone et autres nanoparticules. Il serait intéressant d'élaborer nous-mêmes ces nanocomposites. Les mécanismes de polarisation diélectrique au niveau des nombreuses interfaces ainsi réalisées pourraient ouvrir des perspectives intéressantes pour l'élaboration de capacités à forte constante diélectrique.

Pour terminer, nous avons pu élaborer et caractériser un parylène fluoré peu répandu aujourd'hui aussi bien dans les données de la littérature scientifique que les applications: le Dix-F. Les premiers résultats obtenus montrent qu'il pourrait constituer un candidat particulièrement intéressant comme couche de revêtement et d'interconnexion dans des technologies de la microélectronique de dernière génération.

Références bibliographiques

- **Lettre A**

- [Abd El-kader08] AbdEl-kader F.H., Osman W.H., Mahmoud K.H. et Basha M.A.F., *Physica B*, **403** (2008) pp 3473 - 3484.
- [Adachi93] Adachi K. et Kotaka T., *Dielectric normal mode relaxation*, *Progress in Polymer Science*, **18** (1993) pp 585 - 622.
- [Adam65] Adam G. et Gibbs J. H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids, *The Journal of Chemical Physics*, **43** (1965) p 139.
- [Adam58] Adam G. et J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43** (1958) p139.
- [Afifi01] Afifi M.A., A.E. Bekheet, E. Abd Elwahhab et H.E. Atyia, *Vacuum*, **61** (2001) p 917.
- [Akgul08] Akgul U., Z. Ergin, M. Sekerci et Y. Atici, *Vacuum*, **82** (2008) pp 340–345.
- [Alegría05] Alegría A. et L. Goitiandia, *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) pp 2588–2592.
- [Alig06] Alig, *Polymer*, **47** (2006) p 1722.
- [Alsleben94] Alsleben M. et C. Schick, *Thermochimica Acta*, **238** (1994) pp 203-227.
- [Angell85] Angell C.A., K.L. Ngai et G.B. Wright (Eds.), *Relaxations in Complex Systems*, *National Technical Information Service*, Springfield, (1985) p 3.
- [Angell91] Angell C.A., *J. Non-Cryst. Solids*, **131** (1991) p 13.
- [Arnoult07] Arnoult. A., E. Dargent, et J.F. Mano. *Polymer*, **48** (2007,) pp1012-1019.
- [Austin69] Austin L. G. et N. F. Mott, *Adv. Phys.* **18** (1969) p 41.
- [ASTM] ASTM International, Designation: D 3755 – 97.

- **Lettre B**

- [Bae06] Bae I.-S., Cho S.-H., Park Y.S., Hong B., Park Z.T., Kim J.-G. et Boo J.H., *Thin Solid Films*, **506–507** (2006) p 2.
- [Boehmer08] Bahniwal S., A. Sharma, S. Aggarwal, et S. K. Deshpande, *J. Appl. Phys.*, **104** (2008) 064318.
- [Barabási95] Barabási A.-L et H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth Cambridge University*, Cambridge, England, (1995).
- [Bartnikas97] Bartnikas R., Performance characteristics of dielectric in the presence of space charge, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, **4** (1997) pp 544-556.
- [Beach88] Beach, W. F « xylylene polymer », *encyclopedia of chemical technology, Newyork*. 4eth edition 1988, pp 863 - 901.
- [Beach89] Beach W. F., C. Lee, D. R. Basset, T. M. Austin et O. Olson, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (Wiley, New York,) 2nd edition, **17** (1989) p 990.
- [Beach88] Beach W, C. Lee et D. Bassett, *Encyclopedia of polymer science and engineering*. Wiley, New York, **17** (1985) pp 990 - 1025.
- [Bengi99] Bengi. H, Atilla A., Michael O. et Eray S. A., *App. Phys. Letters*, **74** (1999) pp 606-608.
- [Benreka06] Benreka N., A. Gourari, M. Bendaoud, R. Saoud et C. Guerbi. *J. Non-Cryst. Solids*, **352** (2006) pp 4804–4808.
- [Bestul64] Bestul A. B. et S. S. Chang, *J. Chern. Phys.*, **40** (1964) p 731.
- [Birey78] Birey H., *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) p 2898.
- [Blythe79] Blythe A. R, *Electrical properties of polymers*, *Cambridge University Press*, (1979).
- [Boehmer93] Boehmer, R., Ngai, K. L., Angell, C. A. et Plazek D. J., *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) p 4201.
- [Boehmer94] Boehmer R., C.A. Angell, R. Richert et A. Blumen (Eds.), *Disorder Effects on Relaxation Processes*, Springer, Berlin (1994).

- [Böttger85] Böttger H et Bryskin UV. *Hopping conduction in solids*. Berlin: Akademie Verlag; (1985) pp 169–213.
- [Brusselle08] Brusselle-Dupend N. et L. Cangémi, *Mechanics of Materials*, **40** (2008) pp 743–760

• **Lettre C**

- [Cabot98] Cabot C., *PhD thesis, University of Rouen*, France (1998).
- [Cañadas00] Cañadas J.C., J.A. Diego, J. Sellarès, M. Mudarra, J. Belana, R. Díaz-Calleja, M.J. Sanchis, *Polymer*, **41** (2000) pp 2899–2905.
- [Capaccioli98] Capaccioli S., Lucchesi L., Rolla. P. A. and Ruggeri G., Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **10** (1998) pp 5595–5617.
- [Careem77] Careem M. A. and A. K. Jonsehcr, *Philos. Mag.* **35** (1977) p 1489.
- [Cariou65] Cariou F. E., D. J. Valley, and W. E. Loeb, *in proceedings of the electronic compound Conference, IEEE*, New York, (1965) p54.
- [Casalini01] Casalini S., Capaccioli S., Lucchessi M., Rolla P. A., Corezzi S., Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the Adam-Gibbs model, *Physical Review E* **63** (2001) pp. 031207.1-031207.6.
- [Chang07] Chang T. Y., V. G. Yadav, S0 De Leo, A. Mohedas, B0 Rajalingam, C.-L. Chen, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, and A. Khademhosseini. *Langmuir*, **23** (2007) pp 11718-11725.
- [Charlson92] Charlson E. M., and R. Sabeti, *IEEE Transaction on Biomedical Engineering*, **33** (1992) p 202
- [Chaudhuri89] Chaudhuri BK, Chaudhuria JK, Som KK. *J Phys Chem Solids*, **50** (1989) p1149.
- [Chen08] Chen C-L., E. Lopez, Y.-J. Jung, S. Müftü, S. Selvarasah, and M. R. Dokmeci, *Appl. Phys. Lett*, **93** (2008) p 093109.
- [Cheng09] Cheng M-L., Y-M. Sun, *Polymer*, **50** (2009) pp 5298–5307
- [Chua02] Chua S-J., L. Ke, R. S. Kumar, and K. Zhang. *Appl. Phys. Lett*, **81** (2002).
- [Cole41] Cole K. S. and Cole R. H., Dispersion and adsorption in dielectrics, *Journal of Chemical Physics*, **9** (1941) pp 341–351.

• **Lettre D**

- [D'Amour04] D'Amour J. N., U. Okoroanyanwu et C. W. Frank, *Microelectronic Engineering*, **73–74** (2004) pp 209–217.
- [Davidson51] Davidson D. W. et Cole R. H., Dielectric relaxation in Glycole, Propylene Glycol and n-Propanol, *Journal of Chemical Physics*, **19** (1951) pp 1484–1490.
- [Debye29] Debye P, *Polar Molecules*, New York: Dover, (1929)
- [Delbreilh05] Delbreilh L., A. Bernès, C Lacabanne, J Grenet et J-M. Saiter., *Materials Letters*, **59** (2005) pp 2881 – 2885.
- [DeRosa50] DeRosa M.E., W. Wade Adams, T.J. Bunning, H. Shi et S.H. Chen, *Macromolecules*, **29** (1996) p 5650.
- [Ding04] Ding, Y.; Novikov, V. N.; Sokolov, A. P.; Cailliaux, A.; Dalle-Ferrier, C.; Alba-Simionesco, C. et Frick, B. *Macromolecules*, **37** (2004) pp 9264–9272.
- [Diogo08] Diogo H.P. et J.J. M. Ramos, *Carbohydrate Research*, **343** (2008) p 2797.
- [Dobbertin96] Dobbertin J., A. HenseI et C. Schick., *Journal of Thermal Analysis*, **47** (1996) pp 1027-1040.
- [Donth01] Donth E., The Glass Transition, *Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Springer, Berlin (2001).
- [Donth82] Donth E., *J. Non. Cryst. Solids*, **53**(1982) p 325.

- [Donth93] Donth E., *Physica Scripta*, **49** (1993) p 223.
- [Dyre00] Dyre J. C, Shrøder TB. Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev Mod Phys*, **7** (2000) pp 873 – 892.
- [Dyre88] Dyre J.C, The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. *J Appl Phys*, **64** (1988) pp 2456 – 68.

• **Lettre E**

- [Ebrahim09] Ebrahim S., A. Kashyout et M. Soliman, *Current Applied Physics*, **9** (2009) pp 448–454.
- [Elliott78] Elliott SR, *Philos Mag B*, **36** (1978) p 129.
- [Elliott87] Elliott SR, *Adv Phys*, **36** (1987) pp 135-218.
- [Ellis08] Ellis M., Po-Ying L et Yu-Chong T., *Sensors and Actuators A*, **144** (2008) pp 18–28.
- [Emsley80] Emsley J. "Very Strong Hydrogen Bonds", *Chemical Society Reviews*, **9** (1980) pp 91–124.
- [Epstein82] Epstein A. J., R Rommelmann, M. Abkowitz, et H. W. Gibson, *Polymer. Prepr*, **23** (1982) p 88.
- [Erjavec99] Erjavec J., J. Sikita, S. P. Beaudoin et G. B. Raupp, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, **565** (1999).
- [Errede60] Errede L. A. et J. M. Hoyt, *Quarterly Reviews*, **82** (1960) p 436.

• **Lettre F**

- [Fischer92] Fischer E. W., E. Donth et W. Steffen, *Phys. Rev. Letters*, **68** (1992) p 2344.
- [Fortin00] Fortin J. B. et T.-M. Lu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18** (2000) p 2459.
- [Fortin04] Fortin J. B. et T.-M. Lu, Chemical Vapor Deposition « *the growth and properties of parylene thin films* » Kluwer academic publishers (2004).
- [Fröhlich58] Fröhlich H., *Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss*, second edition, Oxford Science Publications (1958).

• **Lettre G**

- [García10] García I., A. Ruiz de Luzuriaga, H. Grande, L. Jeandupeux, J. Charment, E. Laux, H. Keppner, D. Mecerreyes, et G. Cabañero, *Mater. Chem. Phys.* Doi:10.1016/J.matchemphys.2010.07.060 (2010).
- [Garton84] Garton C. G., *Dielectric loss in thin films of insulating liquids*, *Journal of IEE*, **Vol 88** (1941) pp 103-121.
- [Ghan84] Ghan A. M. d R. SINGH, and M. SAYER, *J. Phys Chem. Solids*, **45** (1984) pp 79-83.
- [Ghosh90] Ghosh A. *Phys Rev B*, **42** (1990) p 5665.
- [Gibbs58] Gibbs J. H. et Edmund A. D. Imarzio. *J. Chem. Phys*, **28** (1958) pp 373 – 383.
- [Glarum60] Glarum S.H., *J. Chem. Phys.* **33** (1960) p 639.
- [Goda07] Goda T., T. Konno, M. Takai et K. Ishihara, *Colloids Surf. B*, **54** (2007) p 67.
- [Gorham66] Gorham W., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4** (1966) p 3027.
- [Gowrisanker08] Gowrisanker S., Y. Ai, M. A. Quevedo-Lopez, H. N. Alshareef, E. Vogel et B. Gnade, *Appl. Phys. Lett*, **92** (2008) p 153305.
- [Gregorio99] Gregorio R., JR. et E. M. Ueno, *J. Mat. Science*, **34** (1999) pp 4489 – 450.
- [Gudmundsson03] Gudmundsson JT, Svavarsson HG, Gudjonsson S et Gislason HP. *Physica B*, **340** (2003) p 324.

• **Lettre H**

- [Hadri06] Hadri B., P.R. Mamy, J. Martinez et M. Mostef. *Solid State Communications*, **139** (2006) pp 35–39.

- [Han09] Han H-C, Y-R Chang, W-L Hsu et C-Y Chen. *Biosensors and Bioelectronics*, **24** (2009) pp 1543–1549.
- [Hancock01] Hancock B.C., *Thermochemical Acta*; **380** (2001) pp 95-107
- [Hardy03] Hardy L., I. Stevenson, A. Fritz, G. Boiteux, G. Seytre et Schönhals, *Polymer*, **44** (2003) pp 4311–4323.
- [Havriliak66] Havriliak S. et Negami S., A complex plane analysis of α - dispersion in some polymer systems, *Journal of Polymer Science: Part C*, **14** (1966) pp. 99–117.
- [Henry05] Henry F., L.C. Costa et M. Devassine, *Eur. Polym. J.*, **41** (2005) p 2122.
- [Hernández00] Hernández M.C., E. Laredo, M. Grimau et A. Bello, *Polymer*, **41** (2000) pp 7223–7230.
- [Herskovits87] Herskovits-Mezuman A., H. Harel, Y. Wang, C. Li, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, G. Hirai Y., H. Tanaka et T. Nishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L1401.
- [Hiberty82] Hiberty, P. C.; Karafiloglou et P. Theor. *Chim. Acta*, **61** (1982) p 171.
- [Hill69] Hill N E . W. E. Vaughan, A. H. Price et M. Davis, *Dielectric Properties and Molecular Behavior* (Van Nostrand Reinhold, London (1969).
- [Hill82] Hill R. M. et Dissado L. A., The temperature dependence of relaxation processes, *J. Phys. C: Solid State Phys*, **15** (1982) pp. 5171–5193.
- [Hodge96] Hodge I.M., *J. Non-Crys Solids*, **202** (1996) pp 164-172.
- [Hodge91] Hodge I.M., *J. Non-Cryst. Solids*, **131–133** (1991) p 435.
- [Hodge95] Hodge, I. M. *Science*, **267** (1995) pp1945–1947.
- [Hoilander62] Hoilander Jr. L. E. et Castro P. L., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) p 3421.
- [Hong02] Hong Po-Da, W-T. Chuang, W-J. Yeh et T-L. Lin, *Polymer*, **43** (2002) pp 6879–6886.
- [Hossain08] Hossain M. S., R. Islam, et K. A. Khan, *Chalcogenide Letters*, **5** (2008) p 1–9.
- [Ho03] Ho P. S., J. Leu et W. W. Lee, “*Low Dielectric Materials for IC Applications*”, Springer, (2003) pp 95 – 119.
- [Howell75] Howell FS, Bose RA, Macedo PB et Moynihan CT. Electrical relaxation in a glass-forming molten salt. *J Phys Chem*, **78** (1975) pp 639–48.
- [Hu09] Hu L., D. S. Hecht et G. Grüner, *Nanotechnology*, **20** (2009) p 465304.
- [Hutchinson88] Hutchinson J.M. et M. Ruddy, *J. Polym. Sci.*, **26** (1988) p 2341.
- [Hsu09] Hsu J.M., L. Rieth, R.A. Normann, P. Tathireddy et F. Solzbacher, Encapsulation of an integrated neural interface device with Parylene C, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **56** (2009) pp 23–29.

• **Lettre I**

- [Ignacio10] Ignacio G., A. Ruiz de L., H. Grande, L. Jeandupeux, J. Charmet, E. Laux, H. Keppner, D. Mecerreyes, et German Cabañero, *Materials Chemistry and Physics*, **124** (2010) pp 780–784
- [Ingram87] Ingram M. D. *Phys. Chern. Glasses*, **28** (1987) p 215.

• **Lettre J**

- [Ingram08] Jafarpour G., E. Dantras, A. Boudet et C. Lacabanne, *J. Non-Crys Solids*, **354** (2008) pp 3207–3214.
- [Jakabovič09] Jakabovič J., J.Kováč, M.Weis , D.Haško , R.Srnánek, P.Valent, et R.Resel. *Microelectronics Journal*, **40** (2009) pp 595– 597.
- [Jeffrey04] Jeffrey B. Fortin et T.-M. Lu, Chemical Vapor Deposition « *the growth and properties of parylene thin films* » Kluwer academic publishers (2004).
- [Jeon10] Jeon Byoung-Jin, Moo-Hwan Kim, Jae-Chul Pyun, *Sensors et Actuators B* **xxx** (2010) xxx–xxx.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Jeongdai07] Jeongdai Jo, Taik-Min Lee, Chung-Hwan Kim, Kwang-Young Kim, Eung-Sug Lee, et Masayoshi Esashi, *Advanced Materials Research*, **26-28** (2007) pp 661-664.
- [Jeppe88] Jeppe C. Oyre, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) pp 2456-2468.
- [John96] John A. Van Zanten., William E., Wallace and Wen-Li Wu., *Phys. Rev. E*, **53** (1996) p R2053.
- [Jonscher83] Jonscher A. K., *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectric (1983).
- [Jonscher77] Jonscher A. K., *Nature*, **267** (1977) p 673.
- [Jonscher76] Jonscher A.K., *Thin Solid Films*, **36** (1976) p 1.
- [Jonscher87] Jonscher AK. *Universal relaxation law*. London: Chelsea Dielectrics Press (1992).
- [Jorge87] Jorge C. P. G, Z. Nenadic, S. Musallam, Y.-C. Tai, J. W. Burdick, et R. A. Andersen. *27th Annual conference of the IEEE, 5EMBS*, Shanghai, China, Sept. (2005) p 1 – 4.

• Lettre K

- [Kahouli09] Kahouli A., A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J.-C. Robert, et J. Legrand, *Appl. Phys. Lett*, **94** (2009) p 152901.
- [Kajzer08] Kajzer W., A. Krauze, W. Walke, et J. Marciniak, Corrosion behaviour of AISI 316L steel in artificial body fluids, *AMME*, **31** (2008) pp 247–253.
- [Kati09] Kati Kokko, Hanna Harjunpa , Pekka Heino et Minna Kellomaäki, *Soldering & Surface Mount Technology*, **21** (2009) pp 24–29.
- [Kato09] Kato Y. X., I. Saito, H. Takano, K. Mabuchi et T. Hoshino, *Neuroscience Letters*, **464** (2009) pp 26–28.
- [Kato06] Kato Y., I. Saito, T. Hoshino, T. Suzuki, et K. Mabuchi, Preliminary study of multichannel flexible neural probes coated with hybrid biodegradable polymer, Proc. *IEEE EMBS* (2006) pp 660–663.
- [Kaufman77] Kaufman. S. H. et Falcetta, J. J. (Eds.) *Introduction to Polymer Science and Technology*, Wiley, NY (1977) p 212.
- [Kauzman] Kauzman, Google, *temperature, molecular mobility at low temperature*
- [Kauzman48] Kauzmann W., *Chem. Rev.*, **43** (1948) p 219.
- [Kivelson81] Kivelson S., *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) pp 1344.
- [Kivelson82] Kivelson S., *Phys. Rev. B*, **25** (1982) p 3798.
- [Korzhenko98] Korzhenko A.A., M. Tabellout, J.R. Emery, A.A. Pud, S. Rogalsky et G.S. Shapoval, *Synthetic Metals*, **98** (1998) pp 157-160.
- [Kosaki72] Kosaki M., K. Sugiyama, et M. Ieda, *J. Appl. Phy*, **42** (1972) p 3388.
- [Kramer84] Kramer P., A. K. Sharma, E. E. Hennecke, et H. Yasuda, *Journal of Polymer Science*, **22** (1984) pp 475.
- [Krevelen91] Krevelen., D. W., « *properties of polymers* » Elsevier Amsterdam (1991) p 231.
- [Krohns08] Krohns S., P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, et A. Loidl, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) p 084107.
- [Kumar03] Kumar D.S., et Yoshida Y., *Surf. Coat. Technol*, **169–170** (2003) p 600.

• Lettre L

- [Lai91] Lai Z.W. et S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett*, **66** (1991) p 2349.
- [Länge07] Länge K., et S. Grimm, M. Rapp. *Sensors and Actuators B*, **125** (2007) pp 441–446.
- [Laredo99] Laredo E., N. Suarez, A. Bello, B. Rojas de Gáscue, M.A. Gomez, et J.M.G. Fatou. *Polymer*, **40** (1999) pp 6405–6416.

- [Lavina07] Lavina S., E. Negro, G. Pace, S. Gross, G. Depaoli, M. Vidali, et V. Di Noto, *J. Non-Cryst. Solids*, **353** (2007) p 2878.
- [Lecleac'H79] Lecleac'H X. *J Phys*, **40** (1979) p 27.
- [Lee83] Lee S. M. et , *encyclopedie*, (1983) pp 744 – 771.
- [Lin09] Lin C.-M. et W Fang, *Nanotechnology*, **20** (2009) 465502.
- [Länge77] Loeb, G., Bak, M., Salcman, M. and Schmidt, E., “Parylene as a chronically stable, reproducible microelectrode insulator”, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, Vol. BME-24 No. 2, (1977) pp. 121-8.
- [Long82] Long A. R., *Advanced in Physics*, **31** (1982) pp 553 – 637.

• **Lettre M**

- [MacDonald87] MacDonald JR. *Impedance spectroscopy*. New York: Wiley; (1987).
- [Macedo72] Macedo PB, Moynihan CT, Bose R. The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors. *Phys Chem Glasses* 1972; 13:171–9.
- [Mahrous04] Mahrous S., T.A. Hanfy, *Current Applied Physics*, **4** (2004) pp 461–464.
- [Mahrous07] Mahrous S., T. A. Hanfy, M. S. Sobhy, *Curr. Appl. Phys*, **7** (2007) p 629.
- [Malhotra86] Malhotra B. D., N. Kumar, and S. Chandra, *Prog. Polym. Sci*, **12** (1986) p 179.
- [Mansingh84] Mansingh A., R. Singh and M. Sayer, *J. Phy Chem. Solids*, **45** (1984) pp 79-88.
- [Mansingh75] Mansingh A, Tandon RP, Vaid JK. *J Phys Chem Solids*, **36** (1975) p 1267.
- [Maier01] Maier G., *Prog. Polym. Sci*, **26** (2001) 3.
- [Marom10] Marom, *Composites: Part A*, **41** (2010) pp 1066–1071.
- [Marzantowicz06] Marzantowicz M., J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352** (2006) pp 5216–5223.
- [Masato09] Masato F., Taichi I., Toshihiko N., Hidekuni T., Makoto I., et Kazuaki S. *Japanese Journal of Applied Physics*, **48** (2009) 04C184.
- [Maxwell1892] Maxwell JC, *Electricity and magnetism*,. Oxford: Clarendon **vol. 1** (1892).
- [McCrum67] McCrum NG, Read BE, Williams G. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. London: Wiley (1967) p 108–111.
- [Melik07] Melik C. Demirel, Serhan Boduroglu, Murat Cetinkaya, et Akhlesh Lakhtakia, *Langmuir*, **23** (2007) pp 5861–5863.
- [Meng08] Meng E., P-Y. Li, et Y-C. Tai. *Sensors et Actuators A*, **144** (2008) pp 18–28.
- [Michael99] Michael M., Seung-Hyun R., Jie-Hua Z., Irfan M., Todd R., Huei-Min H., Mary A. P., et Paul H., *Macromolecules*, **32** (1999) pp 7555-7561.
- [Miller68] Miller A. A, *J. Chem. Phys*, **49** (1968) pp1393 – 1397.
- [Miserendino04] Miserendino S., S. Boland, .et Y-C. Tai. Abs. 1461, 206th meeting ‘*The electromechanical society*’, (2004).
- [Mitu03] Mitu B., S. Bauer-Gogoneab, H. Leonhartsbergerb, M. Lindnerb, S. Bauerb, et G. Dinescu, Plasma-deposited parylene-like thin films: process and material properties, *Surf. Coat. Technol*, **174–175** (2003) pp 124–130.
- [Miyairi80] Miyairi K., *Low-frequency dielectric response of polyethylene terephthalate (PET) film*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **19** (1980) pp. 1973-1980.
- [Miwa08] Miwa J., Y. Suzuki, et N. Kasagi, *J. Microelectromechanical Systems*, **Vol. 17** (2008).
- [Miyairi86] Mizutani T., et M. Ieda “Electrical Conduction in Solid Dielectrics” *IEEE Transaction on Electrical Insulation*, **21** (1986) pp.833- 839.

- [Mohamed00] Mohamed. R. I., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61** (2000) pp 1357–1361.
- [Monika11] Monika Cieřlik, Klas Engvall, Jinshan Pan, Andrzej Kotarba, *Corrosion Science*, **53** (2011) pp 296–301.
- [Mott71] Mott N.F., E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1971).
- [Mott75] Mott N.F, Davis EA, Street RA. *Philos Mag*, **32** (1975) p 961.
- [Mott79] Mott N. F. et Davis E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Oxford University), (1979).

• Lettre N

- [Narayanan08] Narayanan K.N. Unni 1, Sylvie Dabos-Seignon, Ajay K. Pandey et Jean-Michel Nunzi, *Solid-State Electronics*, **52** (2008) pp 179–181.
- [Neagu97] Neagu E, P Pissis, L Apekis et J L Gomez Ribelles, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **30** (1997) pp 1551–1560.
- [Neelov98] Neelov I., F. Sundholm, et K. Binder, *J. Non-Cryst. Solids*, **235** (1998) p 731.
- [Ngai91] Ngai K.L., *J. Non-Cryst. Solids*, **131** (1991) p 80.
- [Ngai00] Ngai K.L., *J. Non-Cryst. Solids*, **275** (2000) p 7.
- [Noda05] Noda N., Y-H Lee, A. J. Bur, V. M. Prabhu, C. R. Snyder, S. C. Roth et M. McBrearty, *Polymer*, **46** (2005) pp 7201–7217.
- [Nogales06] Nogales A., A. Sanz et T. A Ezquerra, *J. Non-Cryst. Solids*, **352** (2006) pp 4649–4655.
- [Noh04] Noh, H-S. K-S. Moon, A. Cannon, P. J. Hesketh, and C. P. Wong. *Journal of Micromecanic and Microengineering*, **14** (2004) pp 625 - 631

• Lettre O

- [Okutan08] Okutan M., E. řentürk, *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008) pp 1526–1530
- [Oliveira03] Oliveira H. P., M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos, and C. P. de Melo, *J. Appl. Phys*, **93** (2003) p 1.
- [Owen] Owen A. E., *J. Non-Cryst. Solids*, **25** (1977) p 372.

• Lettre P

- [Pal06] Pal B. N. and D. Chakravorty, *Sensors and Actuators B*, **114** (2006) pp 1043–1051.
- [Paramasivam80] Paramasivam K.P., M. Radhakrishnan, C. Balasubramanian, *Thin Solid Films*, **74** (1980) pp 189.
- [Park08] Park B., Ki-Ju Im, K. Cho, S. Kim, *Organic Electronics*, **9** (2008) pp 878–882
- [Pham04] Pham H T., Lesaint O. and Gonon P., Anisotropy of the dielectric properties of laminated epoxy insulation subjected to water absorption, 2004 *Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (CEIDP), Colorado, October 17-20, USA (2004).
- [Pike72] Pike GE. *Phys Rev B*, **6** (1972) p 1572.
- [Plazek91] Plazek, D. J.; Ngai, K. L. *Macromolecules*, **24** (1991) pp 1222–1224
- [Pollak71] Pollak M., *Phil Mag*, **23** (1971) p 519.
- [Pollak72] Pollak M, Pike GE. *Phys Rev Lett*, **28** (1972) p 1449.
- [Pollak91] Pollak M., *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133**, Part 2 (1991) pp 1245-1249.
- [Pollak64] Pollak M., *Phys. Rev. A*, **133** (1964) p 564.
- [Prakash96] Prakash O., K.D. Mandal, C.C. Christopher, M.S. Sastry, D. Kumar, *J. Mater. Sci*, **31** (1996) p 4705.
- [Privalko86] Privalko V.P., S.S. Demchenko, Y.S. Lipatov, *Macromolecules*, **19** (1986) p 901.

- [Psarras03] Psarras G.C., E. Manolakaki, and G.M. Tsangaris, *Composites: Part A*, **34** (2003) p 1187.
- [Psarras02] Psarras GC, Manolakaki E, Tsangaris GM. Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles. *Compos Part A: Appl Sci Manufact*, **33** (2002) pp 375–84.
- **Lettre R**
- [Ramos02] Ramos J. J. M., N. T. Correia, R. T. Marques, et G. Collins, *Pharmaceutical Research*, **19** (2002).
- [Reicha91] Reicha F.M., M. El Hiti, A.Z. El Sonbati, et M.A. Diab, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24** (1991) 369.
- [René08] René Androsch, *Polymer*, **49** (2008) pp 4673–4679.
- [Renken08] Renken, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **79** (2008) pp 63–71.
- [Ricardo07] Ricardo Picciochi et Yaming Wang & Natália M. Alves & João F. *ManoColloid Polym Sci*, **285** (2007) pp 575–580.
- [Righetti07] Righetti M. C., E. Tombari, M. Angiuli, et M. L. Di Lorenzo, *Thermochimica Acta*, **462** (2007) 15–24
- [Robertson01] Robertson, C. G., et Wilkes, G. L. *J. Polym. Sci., Part B*, **39** (2001) p 2118.
- [Rodger06] Rodger, D., Weiland, J., Humayun, M. et Tai, Y.-C. “Scalable high lead-count parylene package for retinal prostheses”, *Sensors and Actuators B*, **117** (2006) pp 107-114.
- [Rogojevic99] Rogojevic S., J. A. Moore, et W. N. Gill, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) p 266.
- [Roth05] Roth C. B., J. R. Dutcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **584** (2005) pp 13–22.
- [Runt97] Runt. J. P. et J. J. Fitzgerald, Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications *American Chemical Society*, Washington, DC, (1997).

• **Lettre S**

- [Sabri09] Sabri S. S., Lévesque P. L., Aguirre C. M., Guillemette J., Martel R., et Szkopek T., *App. Phys. Letters*, **95** (2009) 242104.
- [Salah04] Salah Mahrous, T.A. Hanfy. *Current Applied Physics*, **4** (2004) pp 461–464.
- [Saiter03] Saiter J.M., E. Dargent, M. Kattan, C. Cabot, et J. Grenet., *Polymer*, **44** (2003) pp 3995–4001.
- [Saiter08] Saiter A., E. Dargent , J.M. Saiter, J. Grenet, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) pp 345–349
- [Saiter10] Saiter J.M., L.Dobircan, R.Saiah, P.A.Sreekumar, A.Galandon, R.Gattin, N.Leb Blanc, et R. Adhikari., *Physica B*, **405** (2010) pp 900–905.
- [Sanz10] Sanz A., A. Nogales, T. A. Ezquerra, M. Soccio, A.Munari, et N.Lotti, *Macromolecule*, **43**(2010) pp 671-679.
- [Sanz04] Sanz A., A. Nogales, T. A. Ezquerra, N. Lotti, et L. Finelli. *Phys. Rev. E*, **70** (2004) p 021502.
- [Saravanan06] Saravanan S., M. Anantharaman, et S. Venkatachalam, *Mater. Sci. Eng. B*, **135** (2006) p 113.
- [Sawa80] Sawa G., S. Nakamura, K. Iida et M. Ieda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **3**(1980) p 453.
- [Sayer72] Sayer M. et Mansingh A., *Phys. Rev. B*, **6** (1972) p 4629.
- [Schick91] Schick C, Donth E. *Phys Script*, **43** (1991) p 423.
- [Schlosser89] Schlosser E. et A. Schönhals. *Colloid and Polymer Science*, **267** (1989) p 964
- [Schönhals98] Schönhals A., *Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems*, Novocontrol, (1998).
- [Shafee01] Shafee E. El., *European Polymer Journal*, **37** (2001) pp 1677-1684.
- [Sheng73] Sheng P, Abeles B, Arie Y. Hopping conductivity in granular metals. *Phys Rev Lett* **31** (1973)pp 44–47.

- [Shimakawa82] Shimakawa K. *Philos Mag*, **46** (1982) p 123.
- [Segal70] Segal C. L., Shen M., et Kelley F. N., « *polymers in space research* » Marcel Dekker, New York (1970) p 181.
- [Selvarasah08] Selvarasah. S., S.H. Chao, C.-L. Chen, S. Sridhar, A. Busnaina, A. Khademhosseini, et M.R. Dokmeci, *Sensors et Actuators A*, **145–146** (2008) pp 306–315.
- [Senkevich99] Senkevich J.J. et S.B. Desu, *Polymer*, **40** (1999) pp 5751–5759.
- [Senkevich98] Senkevich Jay J. et S. B. Desu, *Thin Solid Films*, **322** (1998) pp 148–157.
- [Senkevich00] Senkevich J.J., S.B. Desu, V. Simkovic, *Polymer* **41** (2000) pp 2379–2390.
- [Senkevich00] Senkevich Jay J., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18** (2000) p 2586.
- [Šics01] Šics I., T. A. Ezquerra, A. Nogales, et F. J. Baltá-Calleja, *Biomacromolecules*, **2** (2001) pp 581-587.
- [Singh06] Singh R., J. Kumar, R. K. S., Amarjeet Kaur , R.D.P. Sinha, N.P. Gupta, *Polymer*, **47** (2006) pp 5919 – 5928.
- [Singh91] Singh R., R. P. Tandon, V. S. Panwar, et S. Chandra, *J. Appl. Phys*, **69** (1991) pp 2504-2511.
- [Singh92] Singh R., V. S. Panwar, R. P. Tandon, N. P. Gupta, et S. Chandra, *J. Appl. Phys*, **72** (1992) pp 3410-3416.
- [Sillars37] Sillars R. W., The properties of a dielectric containing semi-conducting particules of various shapes, *Journal of Institution of electrical Engineers*, **80** (1937) p 378.
- [Soccio07] Soccio M., A. Nogales, N. Lotti, A. Munari, et T.A. Ezquerra, *Polymer*, **48** (2007) 4742e4750.
- [Sokolov93] Sokolov, A. P.; Rössler, E.; Kisliuk, et A.; Quitmann, D. *Phys. Rev. Lett*, **71** (1993) p 2062.
- [Sokolov96] Sokolov, A. P. *Science*, **273** (1996) pp 1675–1676.
- [Solunov99] Solunov C.A., *European Polym. J.*, **35** (1999) p 1543.
- [Solunov97] Solunov C.A., *Bulg J Phys* **24** (1997) p 32.
- [Svorčik00] Svorčik V., O. Ekrt, V. Rybka, J. Lipták, et V. Hnatowicz, *J. Mater. Sci. Lett*, **19** (2000) p 1843.
- [Stark96] Stark N., Literature review: biological safety of parylene C, Med. *Plastics Biomater*, **3** (1996) pp 30–35.
- [Szwarc80] Suzuki M., *J. Phys. Chem. Solids*, **41** (1980) p 1253
- [Stolichnov98] Stolichnov I. et A. Tagantsev, *J. Appl. Phys*, **84** (1998) p 3216.
- [Strel'tsov09] Strel'tsov D. R., E. I. Grigor'eva, P. V. Dmitryakov, N. A. Erina, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, et S. N. Chvalun. *Polymer Science, Ser. A*, **51** (2009) pp. 881–890.
- [Sutcliffe98] Sutcliffe R., W.W. Lee, J.F. Gaynor, J.D. Luttmer, D. Martini, J. Kelber, et M.A. Plano. *Applied Surface Science*, **126** (1998) pp 43–56.
- [Szwarc47] Szwarc M., *Discussions Faraday Soc*, **2** (1947) p 46.
- [Szwarc48] Szwarc M., *J. Chem. Phys*, **16** (1948) p 128.
- [Szwarc51] Szwarc M., *J. Polym. Sci*, **6** (1951) p 319.

• **Lettre T**

- [Taleb08] Taleb M., *JCGE'08 LYON*, 16 et 17 décembre (2008).
- [Tewari07] Tewari P., E. Furman, et M. T. Lanagan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, **949** (2007).
- [Tewari09] Tewari P., R. Rajagopalan, E. Furman, et M. T. Lanagan, *J. Colloid Interface Sci*, **332** (2009) p 65.
- [Taleb08] Teyssède, P. Demont, et C. Lacabanne, *J. Appl. Phys*, **79** (1996) pp 9258-9267.
- [Thielen96] Thielen A., J. Niezette, G.Feyder, et J. Vanderschueren, *J.Phys.Chem*, **57** (1996) p 1581.

- [Thomas93] Thomas E. L., "[*Structure et Properties of Polymers*](#)" Verlag Chemie, Weinheim (1993) p 488.
- [Thomas00] Thomas B. Schröder et Jeppe C. Dyre, [*Phys. Rev. Letters*](#), **84** (2000) pp 310-313.
- [Tomoaki06] Tomoaki O., Ichiro N., Yukio S., Takeshi Y., et Tetsuo T., [*Japanese Journal of Applied Physics*](#), **45** (2006) pp770–772.
- [Tomozawa77] Tomozawa M., [*in Treatise on Materials Science*](#), edited by M. Tomozawa (Academic, New York, **12** (1977) p 283.
- [Toshihiko97] Toshihiko J, Shigeo A, Masao S. [*J Macromol Sci, Phys B*](#), **36** (1997) p 381.
- [Tracy07] Tracy Y. Chang, Vikramaditya G. Yadav, Sarah De Leo, Agustin Mohedas, Bimal Rajalingam, Chia-Ling Chen, Selvapraba Selvarasah, Mehmet R. Dokmeci, et Ali Khademhosseini, [*Langmuir*](#), **23** (2007) pp 11718-11725.
- [Tripathi88] Tripathi A., A.K. Tripathi, et P.K.C. Pillai, [*J. Appl. Phys.*](#), **64** (1988) p 15.
- [Tsangaris98] Tsangaris GM, Psarras GC, Kouloumbi N. Electric modulus et interfacial polarization in composite polymeric systems. [*J Mater Sci*](#), **33** (1998) pp 2027–2037.
- [Tuncer00] Tuncer E., Gubanski S.M., Electrical Properties of Filled Silicone Rubber, [*Journal of Physics : Condensed Matter*](#), **12** (2000) pp 1873-1897.
- [Tuncer01b] Tuncer E., Gubanski S.M., Nettelblad B., Dielectric Relaxation in Dielectric Mixtures: Application of the Finite Element Method and its comparison with dielectric mixture formulae, [*Journal of Applied Physics*](#), **89** (2001) pp 8092-8100.
- [Turnhout75] Turnhout Van J. [*Thermally stimulated discharge of polymer electrets*](#). Amsterdam: Elsevier; 1975.

• **Lettre U**

- [Ushakov06] Ushakov V.M. et Borisova N.V. Russ. [*Jn, Phys. Chem*](#), **80** (2006) pp 1776 - 1779.

• **Lettre V**

- [TVaeth00] Vaeth K. M. et Klavs F. Jensen, [*Chem. Mater*](#), **12** (2000) pp 1305-1313
- [Vanbeek67] Vanbeek LKH. [*Dielectric behaviour of heterogeneous systems*](#). In: Birks JB, editor. Progress in dielectrics. London: Heywood, (1967) pp 69–117.
- [Vanderschueren79] Vanderschueren J, Gasiot J. Field-induced thermally stimulated currents. In: Braunlich P, editor. [*Thermally stimulated relaxation in solids*](#), Berlin: Springer, (1979) p 135–223.
- [Victor99] Viktor Simkovic, Thèse, «[*Novel Low Dielectric Constant Thin Film Materials by Chemical Vapor Deposition*](#), July 16, Blacksburg, Virginia (1999).
- [Vilgis93] Vilgis T.A., [*Phys Rev. B*](#), **47** (1993) 2882
- [Vincent87] Vincent C. A., Prog. [*Solid State Chem*](#), **17** (1987) p 145

• **Lettre W**

- [Wallace95] Wallace W. E., J. H. Van Zanten, et W. L. Wu, [*Phys Rev E*](#), **52** (1995) p 51.
- [Wang06] Wang C.C., Y.J. Yan, L.W. Zhang, M.Y. Cui, G.L. Xie, et B.S. Cao, [*Scripta Mater*](#), **54** (2006) p 1501.
- [Wang03] Wang L. M. et C. A. Angell, [*J. Chem. Phys.*](#) **118** (2003)10353; **125** (2006) p 074505.
- [Ward71] Ward I. M., [*Mechanical properties of solid polymers*](#), J. Wiley, London, (1971).
- [Williams98] Williams G. and Thomas D. K, [*phenomenological et Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of materials*](#), Novocontrol, (1998).
- [Williams98] Williams. G, [*Dielectric Newsletter*](#), Novocontrol, March (1994).
- [Woelke99] Woelke R., M. Hess, [*Polym. Eng. Sci*](#), **39** (1999) 3.

- [Wübbenhorst01] Wübbenhorst M., Folmer B. J. B., Turnhout J. van, Sijbesma R. P., et E. W. Meijer, *Complex Dynamics of Hydrogen Bonded Self-assembling Polymers*, [*IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*](#), **8** (2001) pp. 365-372.
- [Wunderlich60] Wunderlich B. [*J Chem Phys*](#), **64** (1960) p 1052.
- [Wu97] Wu P.K., G.-R. Yang, L. You, D. Mathur, A. Coccoziello, C.-I. Lang, J.A. Moore, et T.-M. Lu. [*Journal of Electronic Materials*](#), **26** (1997) pp 949 - 953.
- **Lettre X**
- [Xianju09] Xianju Huang, Weihong Yu, Wei Wang, Chan Zhao, Chengchen Gao, Xuqian Wang, Zhikun Yang, Zhihong Li and Fangtian Dong, [*Advanced Materials Research*](#), **60-61** (2009) pp 425-429.
- **Lettre Y**
- [Yakuphanoglu03] Yakuphanoglu F., Y. Aydogdua, U. Schatzschneiderb, E. Rentschler., [*Physica B*](#), **334** (2003) pp 443–450.
- [Yang98] Yang G.-R., S. Ganguli, J. Karcz, W. Gill, et T.-M. Lu, [*J. Crystal Growth*](#), **183** (1998) p 385.
- [Yang07] Youn S.-W., H. Goto, S. Oyama, M. Takahashi, et R. Maeda, [*Jpn. J. Appl. Phys Part 1*](#), **46** (2007) p 6363.
- [Youn07] Youn S. W., H. Goto1, M. Takahashi1, M. Ogiwara, et R. Maeda. [*Engineering Materials*](#), **340-341** (2007) pp 931-936.
- [Youn07] Youn S.-W., Ueno A., Takahashit M., et Maeda R., [*Japanese Journal of Applied Physics*](#), **47** (2008) pp 5189–5196.
- [Yutaka10] Yutaka H., Yasushi I., Youhei F., Takahiro H., Kenji K., Yousuke O., Ichiro I., Joji O. [*Chemical Physics Letters*](#), **485** (2010) pp 100–103.
- **Lettre Z**
- [Zhao00] Zhao Y.-P., J. B. Fortin, G. Bonvallet, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, [*Physical Review Letters*](#), **85** (2000) p 3232.
- [Zhor06] Zhor Amalou, Thèse., « [*Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaines semi-rigides*](#), Bruxelles-Belgique, (2006).
- [Zirkel92] Zirkel A., D. Richter, W.Pyckhout-Hinzen, et L. J. Fetters, [*Macromolecules*](#), **25** (1992) p 25.
- [Zouzou02] Zouzou N., [*Etude de la mobilité moléculaire du PEN destine à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure*](#), Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, (2002).

TITRE : Etude des propriétés physico chimiques et (di)-électriques de parylène C en couche mince.

RESUMÉ :

Ces travaux de thèse ont consisté à mener une étude approfondie des propriétés physico-chimiques du parylène C, qui est un polymère chloré, en lien avec ses propriétés électriques et diélectriques. Ces dernières ont cerné principalement le comportement de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température (de l'azote jusqu'à 300 °C) sur une plage de fréquence étendue (10^{-4} Hz – 1 MHz). Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que ce polymère présentait une structure cristalline α -monoclinique avec un taux de cristallinité de 45 % après élaboration. Ce taux est faiblement dépendant de l'épaisseur pour des couches d'épaisseurs supérieures à 50 nm. Des recuits spécifiques appliqués sur le parylène C au dessus de la température de transition vitreuse ont permis de modifier le taux de cristallinité et des valeurs de 30% à 75 % ont pu être obtenues. Une relation linéaire entre le taux de cristallinité et la température de recuit a été proposée. Les analyses diélectriques ont permis de mettre en évidence trois mécanismes principaux de relaxation : La relaxation β , la relaxation γ et la relaxation α . Par ailleurs, un mécanisme de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) a été identifié à haute température (au-delà de la transition vitreuse). La mobilité moléculaire des chaînes autour de la température de transition vitreuse a été analysée en profondeur et les résultats (indice de fragilité, paramètres thermodynamiques...) ont été positionnés par rapport aux données de la littérature concernant d'autres polymères.

MOTS-CLES :

Polymère, diélectrique, permittivité, élaboration, caractérisation, spectroscopie diélectrique, famille de parylène, cristallinité, recuit.

TITLE: Study of physico-chemical, dielectric and electric properties of parylène C thin film.

ABSTRACT:

This work of thesis consisted in undertaking a thorough study of the physicochemical properties of the parylene C, which is a chlorinated polymer, in relationship with its electric and dielectric properties. These last determined mainly the behavior of the permittivity and the dielectric losses according to the temperature (of nitrogen up to 300 °C) on a wide frequency range (10^{-4} Hz – 1 MHz). The analyses by x-rays diffraction showed that this polymer had a α - monoclinical crystalline structure with a rate of crystallinity of 45 %. This rate is slightly depending on the thickness for layers thicknesses higher than 50 nm. Specific annealing applied to the parylene C made it possible to modify the rate of crystallinity and values from 30% to 75 % of crystallinity could be obtained. A linear relation between the rate of crystallinity and the temperature of annealing was proposed. The dielectric analyses made it possible to highlight three principal mechanisms of relaxation: β , γ , α . In addition, a mechanism of interfacial polarization (Maxwell-Wagner-Sillars) was identified at high temperature (beyond the glass transition). The molecular mobility of the chains around the glass transition was analyzed in-depth and the results (index of fragility, thermodynamic parameters...) were positioned compared to the data of the literature concerning of other polymers.

KEY WORDS:

Polymer, dielectric, permittivity, elaboration, characterization, dielectric spectroscopy, parylène family, cristallinity, annealing.