



HAL
open science

Optimisation et analyses des propriétés physico-chimiques et diélectriques du parylène D

Marwa Mokni

► **To cite this version:**

Marwa Mokni. Optimisation et analyses des propriétés physico-chimiques et diélectriques du parylène D. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie), 2016. Français. NNT: 2016GREAY080 . tel-01664998

HAL Id: tel-01664998

<https://theses.hal.science/tel-01664998>

Submitted on 15 Dec 2017

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.

 **Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes**



THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE
ALPES**

**préparée dans le cadre d'une cotutelle entre la *Communauté
Université Grenoble Alpes et Université de Tunis el Manar***

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marwa MOKNI

Thèse dirigée par **Alain SYLVESTRE** et **Fathi JOMNI**
encadrée par **Abdelkader KAHOU**

préparée au sein des **Laboratoires Génie Electrique de Grenoble
(G2Elab) et du Laboratoire Matériaux-Organisation et Propriétés
(LMOP)**

dans les **Écoles Doctorales de physique de Grenoble et Tunis**

Optimisation et analyses des propriétés physico-chimiques et diélectriques du parylène D

Thèse soutenue publiquement le « **17 décembre 2016** »,
devant le jury composé de :

Mme. Sihem JAZIRI

Professeur, (FSB), Bizerte, Président

M. Jean-François GERARD

Professeur, INSA-Lyon, Lyon, Rapporteur

M. Ahmed Hichem HAMZAOU

Professeur, CNRSM, Tunis, Rapporteur

M. Olivier LESAINT

Directeur de recherche, CNRS, Grenoble, Examineur

M. Fathi JOMNI

Professeur, FST, Tunis, Directeur de thèse

M. Alain SYLVESTRE

Professeur, Univ. Grenoble Alpes, Grenoble, Directeur de thèse



Remerciements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre Laboratoire de Génie Électrique de Grenoble (G2Elab) à l'université Grenoble Alpes et le Laboratoire des Matériaux, Organisation et Propriétés (LMOP) à la Faculté des Sciences de Tunis et. A cette occasion, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. James ROUDET (Directeur du G2ELAB) et M. Béchir YANGUI (Directeur du LMOP) de m'avoir accueilli dans leur Laboratoire respectif et de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions et dans une ambiance toujours sympathique.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour le temps et l'intérêt porté à ces travaux : Mme. Sihem JAZIRI (Professeur à FSB), qui m'a fait l'honneur de présider ce jury ; M. Hichem HAMZAOUI (Professeur à CNRSM) et Jean-François GERARD (Professeurs à INSA-Lyon), d'avoir été rapporteurs de cette thèse et pour m'avoir donné plusieurs suggestions afin d'améliorer ces travaux ; M. Olivier LESAIN (Professeur à CNRS) d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie tout chaleureusement mes directeurs de thèse M. Alain SYLVESTRE (Professeur à l'UGA) et M. Fathi JOMNI (Professeur à FST) pour leurs implications durant cette thèse et leurs soutiens permanents. Merci pour toutes les connaissances que vous m'avez transmises. Merci de m'avoir transmis la passion pour la recherche scientifique.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, M. Abdelkader KAHOU LI, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui

Le financement de cette thèse a été assuré par les Laboratoires (LMOP et G2ELab), la région Rhône-Alpes (programme MIRA) et bourse d'alternance. Ce soutien a été précieux.

Je remercie également chaleureusement les membres de l'institut Néel qui m'ont permis d'accéder à leurs équipements et plus particulièrement Messieurs Jean-Luc GARDEN et Emmanuel ANDRE (Pôle MCBT-Institut Néel) pour l'accès et leurs conseils avisés à l'utilisation de 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, Simon LE-DENMAT (CNRS) pour sa disponibilité à me montrer l'utilisation du microscope à force atomique , Eric MOSSANG (Pôle instrumentation MCMF), qui m'a aidé à utiliser la technique de diffraction des rayon-X.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Vincent MAREAU (Enseignant-chercheur à l'UGA), Laurent GONON (Professeur à l'UGA) et Emmanuelle Giroud (technicienne à Polytech Grenoble) qui m'ont permis d'accéder à la plateforme Polymères de Polytech Grenoble et qui m'ont consacré de leur temps précieux dans l'aide à la caractérisation des matériaux par calorimétrie différentielle à balayage et par Analyse Mécanique Dynamique.

J'adresse toute ma gratitude à tous les membres du laboratoire G2ELAB et LMOP permanents et thésards, qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail

Je remercie aussi i à tous mes ami(e)s proches (Melek KASSMI, Emna MHIRI, Heger GHARBI , Asma BEN SALEM , Ahlem ROUAHI , Wafa HMAIDI, Ahlem HATHROUBI, Achref OTHMAN ,) pour tous les moments agréables passés ensemble.

Je tiens à remercier spécialement mon fiancé pour son soutien sans relâche durant ces années de thèse et ses encouragements.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à mon père qui a su croire en moi et qui m'a apporté toute son aide quand j'en ai eu besoin et qui m'a permis d'en arriver là où je suis. J'adresse des remerciements de même ordre à ma mère, qui m'a constamment encouragée et soutenue tout au long de ces années. Ce mémoire leur est dédié à 100%. Je ne saurais passer sous silence l'apport inestimable de ma sœur Mouna, mon frère Alaa et ma tante Heger qui m'ont soutenue, de près ou de loin durant mes études doctorales

Marwa MOKNI

Table des matières

Introduction générale - Motivation de l'étude	1
Chapitre I: Généralités sur la famille des parylènes et leurs applications	5
I.1. Introduction	6
I.2. Famille des parylènes	7
I.2.1. Les différents types de parylène	7
I.2.2. Propriétés des parylènes	8
I.2.2.1. Etude structurale	9
I.2.2.2. Etude thermique des parylènes	10
I.2.2.3. Propriétés diélectriques	11
I.2.3. Récapitulatif des propriétés des films Parylènes mises à profit dans les applications	12
I.3. Les Applications de la famille des parylènes	13
I.4. Contexte et objectifs de notre étude	17
Chapitre II: Dispositifs et techniques expérimentales	20
II.1. Introduction	21
II.2. Techniques de dépôt	21
II.2.1. Technique de préparation des couches de parylène : Bâis de dépôts CVD	21
II.2.2. Dépôt des électrodes par pulvérisation cathodique	22
II.3. Techniques d'analyse des couches minces	23
II.3.1. Analyse des propriétés physico-chimiques	23
II.3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	23
II.3.1.2. Microscopie électronique par effet champs FESEM	24
II.3.1.3. Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX)	25
II.3.1.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)	25
II.3.1.5. Diffraction des rayons X (XRD)	26
II.3.2. Analyse Thermique	27
II.3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	27
II.3.2.2. Analyse Thermo-gravimétrique (TGA)	27
II.3.2.3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	28
II.3.3. Mesures diélectriques	29
II.3.3.1. Principe de la spectroscopie diélectrique	29
II.3.3.2. Dispositif de mesure: NOVOCONTROL BDS20	31
II.4. Mécanismes de relaxation diélectrique	32
II.4.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique	32

II.4.1.1. Différents types de polarisation diélectrique	32
II.4.1.2. Réponse en fréquence des différents mécanismes de polarisation	33
II.4.2. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel.....	39
II.4.3. Relaxation interfaciale	40
II.5. Conclusion	42
Chapitre III: Évaluation des paramètres de dépôt du parylène D	43
III.1. Introduction	44
III.2. Dépôt chimique en phase vapeur du parylène	44
III.2.1. Historique	44
III.2.2. Processus de dépôt CVD du parylène D.....	45
III.3. Effet de la température de sublimation.....	46
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	46
III.3.2. Analyse structurale	48
III.3.3. Analyse thermique.....	51
III.3.4. Effet de T_{sub} sur le temps de dépôt et l'épaisseur du film.....	52
III.4. Effet de la température de pyrolyse.....	57
III.4.1. Analyse structurale	57
III.4.2. Etude morphologique	59
III.5. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés diélectriques du parylène D	65
III.6. Conclusion.....	73
Chapitre IV: Etude de la stabilité thermique du parylène D et comportement sur les propriétés diélectriques	75
IV.1. Introduction	76
IV.2. Analyse thermique par thermogravimétrie (TGA).....	76
IV.3. Analyse par FTIR.....	78
IV.4. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	79
IV.4.1. Transition vitreuse et stabilité thermique	80
IV.4.2. Température de fusion et de cristallisation: instabilité thermique	81
IV.5. Evolution de la structure cristalline durant le chauffage par diffraction des rayons X	83
IV.6. Mécanismes ou processus de relaxation diélectriques	84
IV.6.1. Mise en évidence de la relaxation γ	84
IV.6.2. Mise en évidence de la relaxation β	87
IV.6.3. Mise en évidence de la relaxation α	91
IV.6.4. Mise en évidence de la relaxation interfaciale Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)	93

IV.7. Mise en évidence du mécanisme de conduction.....	96
IV.8. Polarisation au niveau des électrodes.....	101
IV.9. Conclusion	104
Conclusion générale et perspectives	107
Références bibliographiques	112

Table des figures

Figure I. 1. Chronogramme représentatif des productions scientifiques de la famille du parylène.....	6
Figure I. 2. Structure chimique des différents types de parylène	8
Figure I. 3 (a) Diagramme de diffraction des rayons X (b) Microanalyse-X (EDX) pour les différents parylènes [Kahouli 11].	9
Figure I. 4 Analyse thermogravimétrique sous azote pour les différentes familles de parylène	10
Figure I. 5 Réponse diélectrique de la famille des parylènes à température ambiante	11
Figure I. 6 Secteurs applicatifs des parylènes	13
Figure I. 7 Utilisation du parylène comme couche isolante pour le port d'objets connectés en contact avec la peau.....	14
Figure I. 8 Schéma d'un OECT.....	15
Figure I. 9 Dispositif utilisant le parylène C comme couche d'encapsulation dans un transistor (TFTs).....	15
Figure I. 10 a) Câble Flexible PCB, b) microélectrode imprimée sur des films de parylène	16
Figure I. 11 Technologie OLED	16
Figure I. 12 Structure chimique du parylène D	17
Figure II. 1 Dispositif de dépôt chimique en phase vapeur (LPCVD) utilisé à l'Institut Néel	22
Figure II. 2 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	23
Figure II. 3 Spectres FTIR d'un film de parylène D	24
Figure II. 4 Microscopie électronique par effet de champ (FESEM) Zeiss ultra plus (Carl Zeiss SMT-Nano Technology System Division).....	25
Figure II. 5 Schéma de principe du microscope à force atomique (AFM)	26
Figure II. 6 Thermogramme d'un film de parylène D.....	27
Figure II. 7 Pertes en masse mesurées par TGA sur un film de Parylène D en fonction de la température	28
Figure II. 8 Spectroscopie mécanique Dynamique DMA Q800	29
Figure II. 9 Représentation dans le plan complexe de la tension U et du courant I.	30
Figure II. 10 Dispositif de mesures par spectroscopie d'impédance au G2Elab	31
Figure II. 11 Variations en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique	34
Figure II. 12 Variations des fonctions $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ et diagramme Cole-Cole du modèle de Debye.	36
Figure II. 13 Evolution fréquentielle de la réponse diélectrique en tenant en compte l'effet de la conductivité dc [Mengy 97]......	40
Figure III. 1 Résumé des étapes d'un dépôt de parylène D par CVD	45
Figure III. 2 Variation de la température de sublimation et la pression lors d'un dépôt	46
Figure III. 3 Spectres FTIR pour différentes températures de sublimation.	47
Figure III. 4 Microanalyse-X (EDX) du parylène D	48
Figure III. 5 Diagramme de diffraction des rayons X pour les différentes températures de sublimation	49
Figure III. 6 Thermogramme DSC pour différentes températures de sublimation.	51
Figure III. 7 Variation de l'épaisseur du film et du temps de dépôt de parylène D en fonction de la température de sublimation.	52
Figure III. 8 Croissance de la vitesse de dépôt en fonction de $1000/T_{sub}$ pour différentes températures de sublimation.....	53
Figure III. 9 Images topographiques d'AFM du parylène D pour différentes T_{sub} (a= 120°C, b=140°C, et c=160°C).	55
Figure III. 10 Observation de la morphologie par microscopie électronique à balayage en émission de champ (FE-SEM) de parylène D. pour différentes températures de sublimation (120°C (a), 140°C (b), et 160°C (c)) ...	56
Figure III. 11 Spectres de diffraction des rayons X pour différentes températures de pyrolyse.	58

Figure III. 12 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage en émission de champ (FESEM) du parylène D. pour différentes températures de pyrolyse (a) : (650°C, (b) : 670°C, et (c) : 690°C	59
Figure III. 13 Spectres FTIR pour différentes températures de substrat.	60
Figure III. 14 Diagrammes de diffraction des rayons X pour différentes températures des substrats.	61
Figure III. 15 Epaisseur de dépôt en fonction de la température du substrat.	62
Figure III. 16 Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la température de substrat.	63
Figure III. 17 Diagrammes de diffraction des rayons X.....	64
Figure III. 18 Evolution fréquentielle de : (a) Constante diélectrique, (b) Facteur de dissipation et (c) Conductivité σ' pour différentes valeurs de T_{sub} . Les mesures diélectriques sont réalisées à 20°C: ce qui correspond à l'état vitreux (système ordonné)	66
Figure III. 19 Evolution fréquentielle de : (a) Constante diélectrique, (b) Facteur de dissipation et (c) Conductivité σ' pour différentes valeurs de T_{sub} . Les mesures diélectriques sont réalisées à 300°C: Ce qui correspond à l'état caoutchoutique (système désordonné).	68
Figure III. 20 Variation du taux de cristallinité et des paramètres diélectriques en fonction de la température de sublimation (a) à l'état vitreux et (b) à l'état caoutchoutique. Les paramètres diélectriques sont mesurés pour une fréquence fixe : 0,13 Hz.	69
Figure III. 21 Variation du taux de cristallinité et des paramètres diélectriques en fonction de la température de pyrolyse (a) à l'état vitreux et (b) à l'état caoutchoutique @20°C et 300°C. Les paramètres diélectriques sont mesurés pour une fréquence fixe : 0,13 Hz.	70
Figure III. 22 Représentation de la conductivité dc dans un diagramme d'Arrhenius pour différentes : (a) températures de sublimation et (b) températures de pyrolyse	71
Figure III. 23 Evolution fréquentielle de la partie imaginaire M'' (a) températures de sublimation et (b) températures de pyrolyse.	72
Figure IV. 1 Spectre d'analyse TAG sous azote pour une vitesse de chauffe de 10°C/mn.....	77
Figure IV. 2 Spectre d'analyse TGA pour différentes vitesses de chauffe (3°/mn, 10°/mn et 20°/mn).....	78
Figure IV. 3 Spectres FTIR avant et après un recuit à 420°C.	79
Figure IV. 4 Spectres de DSC montrant la transition vitreuse (3 cycles de chauffage- refroidissement).	80
Figure IV. 5 Spectres de DSC (6 cycles de chauffage- refroidissement).	81
Figure IV. 6 Variation de l'enthalpie de fusion et de cristallisation en fonction du nombre de cycles.	82
Figure IV. 7 Diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température allant de 30°C jusqu'à 320°C avec $\Delta T = 20^\circ C$	83
Figure IV. 8 Diagramme de diffraction des rayons X avant et après traitement thermique.	84
Figure IV. 9 Variation de la constante diélectrique ϵ' (a) et du facteur de dissipation $\tan(\delta)$ (b) en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de température allant de -140°C à 20°C avec $\Delta T = 20^\circ C$	85
Figure IV. 10 Variation de la constante diélectrique ϵ' en fonction en fonction de l'inverse de la température..	86
Figure IV. 11 Variation de la constante diélectrique ϵ' (a) et du facteur de dissipation $\tan(\delta)$ (b) en fonction de la fréquence pour différentes températures allant de 0°C à 160 °C	88
Figure IV. 12 Variation de facteur de dissipation $\tan(\delta)$ des parylène N, C et D à température ambiante.....	89
Figure IV. 13 Schéma représentatif de la configuration des dipôles dans le parylène D	90
Figure IV. 14 Variation de la fréquence de relaxation du pic β en fonction de $1000/T$	91
Figure IV. 15 Variation de la constante diélectrique ϵ' et du facteur de dissipation en fonction de la température pour 2 Hz et 1 kHz.	92
Figure IV. 16 Variations isochrones à 1 Hz de la partie réelle du module d'élasticité et du facteur de dissipation mécanique $\tan \delta$. du parylène D.	92
Figure IV. 17 (a)Variation fréquentielle de (a) la partie réelle, (b) partie imaginaire du module électrique complexe M^* pour des températures allant de 260°C jusqu'à 350 °C et (c) diagramme d'Arrhenius correspondant à la relaxation MWS	95
Figure IV. 18 Modèle schématique d'un processus de relaxation de type MWS [Kahouli 16]	96
Figure IV. 19 Variation de la conductivité-ac en fonction de la fréquence pour des températures allant de : (a) - 140 à 220 °C. (b) 240 à 350 °C	97

Figure IV. 20 Variation de la conductivité-ac du parylène C en fonction de la fréquence pour des températures allant de 160 à 270 °C	98
Figure IV. 21 Variation de la conductivité dc et de la fréquence de saut f_h en fonction de l'inverse de la température.	100
Figure IV. 22 Variation de l'exposant s de l'équation de Jonscher (Eq. 6) en fonction de la température.	101
Figure IV. 23 Variation de (a) ϵ' , (b) ϵ'' et (c) $\tan(\delta)$ du Parylène D en fonction de la fréquence pour différentes températures.	103
Figure IV. 24 Variation de la fréquence maximale du facteur de dissipation $\tan \delta$ en fonction de l'inverse de la température.	104

Liste des tableaux

Tableau I. 1 Propriétés générales des principaux parylènes utilisés dans des applications industrielles.	8
Tableau I. 2 Propriétés thermiques des principaux parylènes	10
Tableau I. 3 Propriétés physiques des principaux parylènes utilisés dans des applications industrielles.	12
Tableau I. 4 Récapitulatifs des principales propriétés du parylène D [www.comelec.ch]	18
Tableau III. 1 Récapitulatif des paramètres cristallographiques du parylène D pour différentes températures de sublimation.....	50
Tableau III. 2 Température de transition vitreuse du parylène D déduite des analyses thermiques pour différentes températures de sublimation.	52
Tableau III. 3 Rugosité du parylène D pour différentes températures de sublimation.	56
Tableau III. 4 Récapitulatif des paramètres cristallographiques du parylène D pour différentes températures de pyrolyse.....	58
Tableau III. 5 Rugosité du parylène D pour différentes températures de pyrolyse.	59
Tableau III. 6 Rugosité de surface (RMS) du parylène D pour différentes températures de substrat.	61

Introduction générale - Motivation de l'étude

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. Parmi ces parylènes, le poly(mono-chloro-para-xylylène) (encore appelé parylène C ou PPX C) est le plus populaire dans les applications industrielles du fait de ses propriétés physiques intéressantes et notamment sa conformabilité, son pouvoir de barrière à l'humidité, sa résistance aux solvants, son caractère hydrophobe, sa transparence, ses bonnes propriétés électriques d'isolation... Le parylène N (poly-para-xylylène), fait également l'objet d'intérêts industriels du fait de son caractère apolaire à l'origine de faibles pertes diélectriques.

Le succès dans l'utilisation de ces polymères réside notamment dans le procédé de fabrication de type dépôt chimique en phase vapeur (*CVD : Chemical Vapor deposition*). Ce procédé est parfaitement maîtrisé : un dimère de parylène est sublimé dans la chambre de sublimation et envoyé dans le tube de pyrolyse à haute température pour enfin se déposer en fine couche sur un substrat dans la chambre de dépôt. Suivant l'utilisation à laquelle se destine le bâti, la chambre de dépôt peut être de petit volume ou au contraire avoir des volumes suffisamment grands pour traiter des pièces comme des cartes électroniques de plusieurs dizaines de cm². Les épaisseurs déposées de parylène sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns.

A partir de 2008, le G2Elab a démarré des études approfondies sur les propriétés physiques et électriques du parylène C. Ces travaux ont donné lieu en 2011 au manuscrit de thèse de M. A. Kahouli [Kahouli 11] et à plusieurs publications en lien avec ce polymère [Kahouli 09] [Kahouli 12] [Kahouli 13]. Des travaux un peu plus prospectifs sur d'autres familles de parylène ont également émergé de ces études [Kahouli 14]. Ces travaux périmétriques auront notamment permis d'identifier le parylène D comme matériau potentiellement intéressant pour remplacer le parylène C ou le parylène N dans certaines applications ou encore pour de nouvelles applications. Le parylène D, encore appelé PPX D ou poly-dichloro-para-xylylène, a une structure chimique qui doit lui conférer des propriétés diélectriques (constante diélectrique et facteur de dissipation) intercalées entre celles des parylènes N et C. Cela s'est effectivement vérifié dans une étude publiée en 2012 par l'équipe du G2Elab [Kahouli 12]. Cependant, les

travaux approfondis sur les propriétés physiques et électriques du parylène D restaient encore discrets au sein de la communauté scientifique et les applications tardaient à venir. La raison principale a résidé dans la difficulté à se procurer du dimère de parylène D. Depuis quatre ans, plusieurs industriels se sont lancés dans la production de dimère de parylène D [www.comelec.ch] [www.kiscoparylene.com] [www.scscookson.ch] [www.paryleneconformalcoating.com] levant ainsi cette contrainte de disponibilité. Il devenait alors possible d'étudier beaucoup plus en profondeur les propriétés de ce polymère mais au préalable l'absence de maîtrise des conditions de dépôt CVD du parylène D demandait de réaliser une étude sur l'optimisation de ce dépôt.

L'objectif de cette thèse est d'adresser les deux points précédents pour faire avancer les recherches sur une meilleure connaissance et maîtrise technologique du parylène D. Dans un premier temps, nous avons recherché les conditions optimales des températures de sublimation, pyrolyse et de substrat pour le dépôt du parylène D. Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés en stabilité thermique et en réponse diélectrique de films de parylène D.

La synthèse de ces travaux est rassemblée dans ce manuscrit à travers quatre chapitres.

- Le chapitre 1 débute par un récapitulatif des principales propriétés physiques (évaluées avant le démarrage de cette thèse) du parylène N, des parylènes chlorés (C et D) et des parylènes fluorés (VT4 et AF4). On s'intéresse plus particulièrement aux propriétés thermiques, structurales et diélectriques de ces parylènes. Ce chapitre se poursuit par une sélection d'applications innovantes récentes incorporant du parylène. Ce chapitre se termine en précisant le contexte et les objectifs de l'étude.

- Le chapitre 2 présente les dispositifs expérimentaux ayant servi à l'élaboration des matériaux : le bâti CVD pour l'élaboration du parylène D (de quelques microns d'épaisseur) et la pulvérisation cathodique pour le dépôt des électrodes métalliques. Les différents outils de caractérisation physico-chimique et d'analyse structurale que nous avons utilisés sont ensuite décrits en les illustrant le plus souvent d'une mesure sur parylène D. Ainsi sont présentés les équipements de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à effet de champ (FESEM), la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX), la microscopie à Force Atomique (AFM), la diffraction des rayons X (XRD), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'Analyse thermo-gravimétrique (TGA), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et pour finir la spectroscopie diélectrique.

Concernant ce dernier outil de caractérisation, il a été largement utilisé dans notre travail pour l'analyse approfondie des propriétés diélectriques des films de parylène D et la dernière partie de ce chapitre rappelle les mécanismes de polarisation diélectrique qui se produisent au sein des polymères et aux interfaces. Les formalismes mathématiques permettant de mieux identifier les mécanismes de relaxation cachés dans les mesures brutes sont ensuite décrits ainsi que les modèles de représentation des mécanismes de relaxation comme celui de Havriliak-Negami. Ces bases, une fois posées, seront utilisées dans les chapitres 3 et 4 pour l'analyse des résultats.

- Le chapitre 3 reporte nos travaux sur l'influence des paramètres thermiques du procédé de dépôt CVD dans la production de films de parylène D. Nous discutons tout particulièrement de l'influence de la température de sublimation (dans la plage 120°C – 160°C), de la température de pyrolyse (dans la plage 650°C – 690°C), de la température du substrat (dans la plage -25°C – 60°C) sur la vitesse de croissance des couches de parylène D, sur leur morphologie, sur leur propriétés physico-chimiques, structurales et cristallines. Nous verrons notamment que la structure chimique reste peu affectée par ces changements mais qu'il n'est pas de même des propriétés physiques.

Nous poursuivons ce chapitre par l'impact de ces paramètres en température de dépôt sur les propriétés diélectriques obtenues. Plus précisément, la constante diélectrique ϵ' , le facteur de dissipation $\tan\delta$ et la conductivité basse fréquence σ_{ac} ont été mesurés sur des plages de fréquence allant de 0,1 Hz à 100 kHz sur des films de parylène D conditionnés à température ambiante ou à 300°C. Comme on le verra, la température de transition vitreuse du parylène D se situe au voisinage de 110°C et l'étude diélectrique est ainsi menée dans l'état vitreux et dans l'état caoutchoutique. Les résultats seront notamment discutés en fonction du changement de la cristallinité du polymère suivant les conditions de dépôt.

- Le chapitre 4 a pour but d'évaluer la tenue en température du parylène D. En effet, un des points faibles des polymères est généralement leur faible tenue en température et les parylènes ont déjà été évoqués comme étant des candidats intéressants pour des applications à haute température (au-delà de 200°C) [Yao 15] comme vont le confirmer des mesures de TGA ici. Dans ce travail, les mesures de DSC ont permis d'identifier les températures caractéristiques dans le parylène D à savoir sa température de transition vitreuse, sa température de cristallisation et sa température de fusion. Cependant, suivant les contraintes en cycle thermique ou en recuit appliquées au-delà de la fusion des parylènes D, on observe des

dérives sur ces températures caractéristiques. Les enthalpies de fusion et de cristallisation sont alors estimées suivant le nombre de cycles thermiques auquel est soumis le parylène D. Le comportement cristallin est également suivi par XRD en fonction de la température. Une part importante de ce chapitre évalue les performances diélectriques du parylène D en fréquence sur une large plage de température de fonctionnement (-140°C – 350°C). Ces études ont permis de mettre en évidence une relaxation γ dans les basses températures, une relaxation β dans les températures intermédiaires et des mécanismes d'interface de type Maxwell-Wagner-Sillars et de la polarisation d'électrode à haute température. Ces performances diélectriques sont également discutées par comparaison aux parylènes de type N et C.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale reprenant les principaux résultats et des perspectives que nous suggérons à l'issue de cette étude.

Chapitre I: Généralités sur la famille des parylènes et leurs applications

Table des matières

I.1.	Introduction	6
I.2.	Famille des parylènes	7
I.2.1.	Les différents types de parylène.....	7
I.2.2.	Propriétés des parylènes.....	8
I.2.2.1.	Etude structurale.....	9
I.2.2.2.	Etude thermique des parylènes.....	10
I.2.2.3.	Propriétés diélectriques	11
I.2.3.	Récapitulatif des propriétés des films Parylènes mises à profit dans les applications	12
I.3.	Les Applications de la famille des parylènes	13
I.4.	Contexte et objectifs de notre étude	17

I.1. Introduction

Ce travail de thèse se fait dans la suite logique d'une thèse soutenue en 2011 au laboratoire qui concernait principalement le parylène de type C [Kahouli11]. Des travaux préliminaires avaient été démarrés durant cette thèse sur des propriétés physico-chimiques d'autres types de parylènes. Si depuis cette période les applications industrielles concernant le parylène C se sont bien développées, il n'en est pas de même des autres types de parylène qui souffrent également d'un manque de connaissances approfondies de leurs propriétés physico-chimiques. Malgré cela, le nombre de publications concernant les parylènes n'a cessé de s'accroître toutes ces dernières années comme en témoigne la [Figure I.1](#)

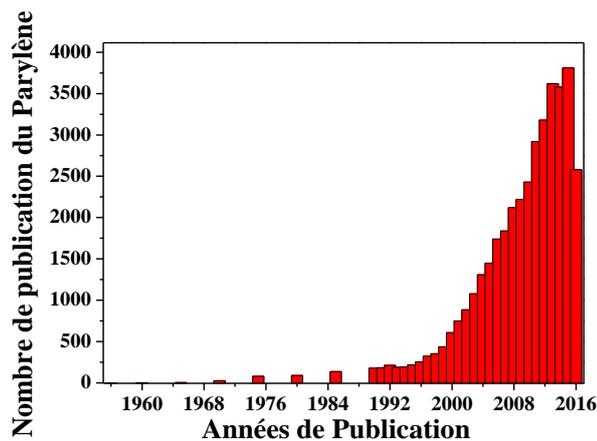


Figure I. 1. Chronogramme représentatif des productions scientifiques (jusqu'au octobre 2016) de la famille du parylène [[Google scholar:mot-clé "parylene"](#)]

Nous commencerons ainsi ce premier chapitre en repositionnant l'état de l'art des différents types de parylènes au commencement de nos travaux. Nous donnerons en particulier les différences physico-chimiques et électriques entre ces parylènes.

Les applications industrielles incorporant ces matériaux sont ensuite présentées de façon non exhaustive car elles sont nombreuses. Nous nous sommes limités aux applications

innovantes incorporant du parylène ces cinq dernières. Ces applications n'ont pour l'instant pas trait à l'utilisation du parylène D du fait de son absence de maturité dans le procédé d'élaboration comme déjà évoqué dans ce manuscrit.

I.2. Famille des parylènes

I.2.1. Les différents types de parylène

Le parylène est un terme générique utilisé pour décrire une classe de poly-p-xylylène (encore nommé PPX) qui dérive d'un dimère constitué d'un cycle d'hydrocarbures aromatiques. La molécule benzène du parylène lui permet d'avoir une bonne stabilité thermique et une bonne tenue aux éléments corrosifs, tandis que le polyéthylène, l'élément d'interconnexion entre les noyaux aromatiques lui permet d'avoir un aspect flexible. Il existe 5 types de parylènes disponibles sur le marché et dont la nomenclature est la suivante : N, C, D, AF-4 et VT-4 (Figure I.1). Le Parylène-N ou le poly-p-xylylène, hydrocarbure aromatique est formé par une succession d'unités structurales constituées par un noyau aromatique central fixé entre deux groupements méthyle. Le Parylène C possède dans sa structure en moyenne un chlore aromatique par unité de répétition tandis que le parylène D a la même structure que le parylène C à la différence près qu'il présente deux chlores aromatiques opposés sur le noyau aromatique. Le parylène F (AF-4) possède la même structure moléculaire que le parylène N, sauf que les atomes de fluor prennent la place des atomes d'hydrogène des sites aliphatiques. De même, le VT-4 a la même structure que l'AF-4 avec comme différence que les 4 atomes de fluor qui se présentent dans le monomère sont attachés aux sites aromatiques et non plus aux sites aliphatiques.

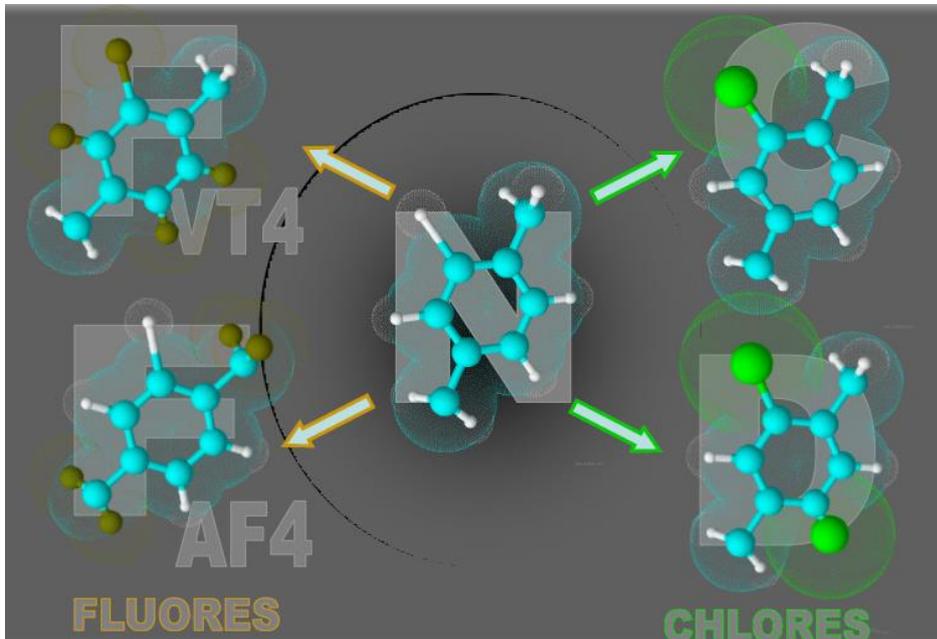


Figure 1. 2. Structure chimique des différents types de parylène [www.comelec.ch]

I.2.2. Propriétés des parylènes

Ce paragraphe reporte les propriétés générales de la famille des parylènes. Ces études comparatives des parylènes sont présentées dans des travaux antérieurs à cette thèse et effectués dans notre équipe [Kahouli 11] au sein de notre laboratoire sur des échantillons d'épaisseur 5,8 μm et qui sont déposés sur plusieurs types de substrats. Ces échantillons ont été fabriqués pour certains par la société Suisse Comelec et pour d'autres à l'institut Néel de Grenoble.

Par ailleurs, ces études antérieures ont montré que dans des mêmes conditions de dépôt, les propriétés physiques étaient peu influencées suivant le bâti de dépôt [Kahouli 11].

	PPX N	PPX C	PPX D	AF-4	VT-4
Masse volumique (g/cm^3)	1,12	1,29	1,42	1,5	1,6
Indice de réfraction	1,66	1,64	1,67	1,49	1,56
Coefficient de friction statique	0,25	0,29	0,35	0,15	0,39

Tableau I. 1 Propriétés générales des principaux parylènes utilisés dans des applications industrielles.

I.2.2.1. Etude structurale

La Figure I.3 (a) représente une synthèse des analyses structurales réalisées sur différents types de parylène. L'analyse de ces spectres révèle la présence de la phase α -monoclinique pour le parylène N, C et D et la phase β -hexagonale pour les parylènes fluorés VT4 et AF-4 [Kahouli 12] [Senkevich00]. Concernant les parylènes N, C et D, les taux de cristallinité calculés sont respectivement de 60%, 45% et 39%.

Par ailleurs, les résultats obtenus par EDX montrent fort logiquement la présence bien prononcée d'atomes de chlore dans le parylène D comparé aux autres types de parylène.

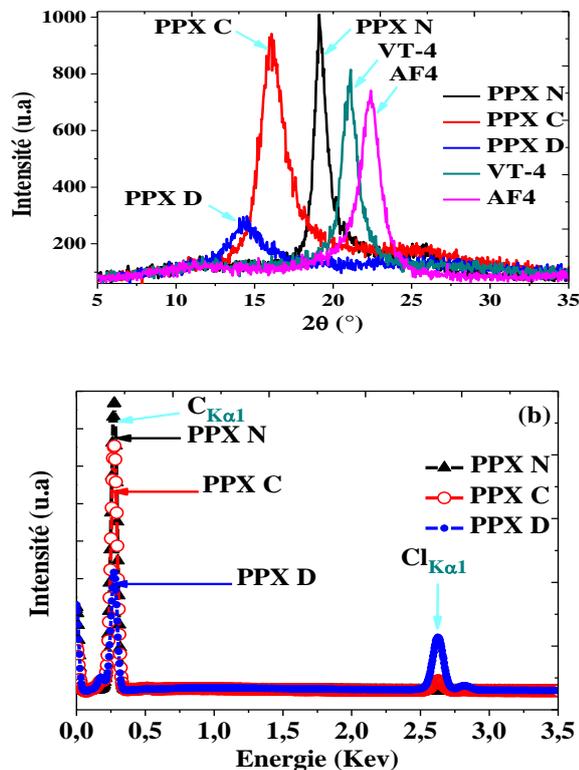


Figure 1. 3 (a) Diagramme de diffraction des rayons X (b) Microanalyse-X (EDX) pour les différents parylènes [Kahouli 11].

I.2.2.2. Etude thermique des parylènes

L'analyse thermogravimétrique réalisée sous gaz inerte montre une bonne stabilité thermique pour toutes les familles de parylène jusqu'à des valeurs supérieures à 450°C.

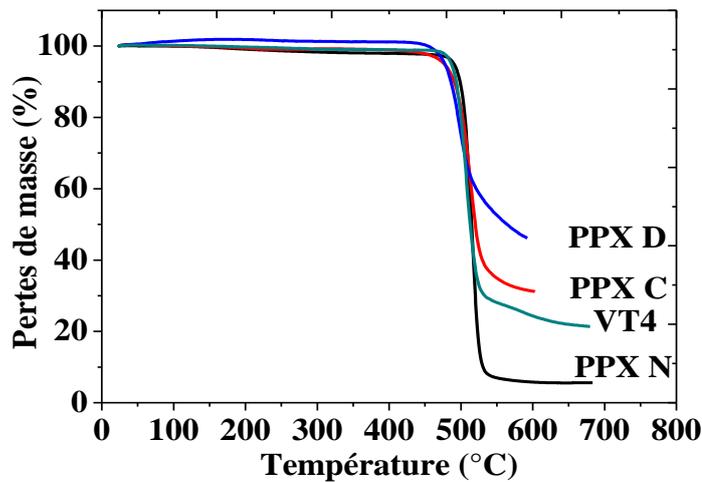


Figure I. 4 Analyse thermogravimétrique sous azote pour les différentes familles de parylène

Le [Tableau I.2](#) fait un bilan des principales propriétés thermiques des dérivés de parylènes commercialisés.

	PPX N	PPX C	PPX D	AF-4	VT-4
Température de transition vitreuse (T_g , °C)	13	50 - 90	100	16	65
Température de fusion (°C)	420	290	380	510	
Chaleur spécifique ou capacité....(J/g.K)	1.3	1	-	-	-
Température de la dégradation (sous air)	175-260	125-260	150-300	400-500	180-250
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, kW/(mK))	12-12,6	8,2-8,4		-	-
Coefficient d'expansion linéaire @25°C ($\times 10^{-5}$)	6,9	3,5	3,8	-	-

Tableau I. 2 Propriétés thermiques des principaux parylènes

I.2.2.3. Propriétés diélectriques

La [Figure I.5](#) reporte l'évolution de la constante diélectrique des différents types de parylène en fonction de la fréquence à température ambiante. On constate que cette constante diélectrique est indépendante de la fréquence pour les parylènes PPX N [[Kachroudi 15](#)], VT4 [[Kahouli 14](#)] et AF4 [[Kahouli 12](#)]. 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 D montre une valeur de la constante diélectrique et des pertes plus élevée que les parylènes apolaires. Ceci se traduit par une augmentation de paramètres diélectriques 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 dans le cas du parylène D ne soit pas totale en considérant la globalité de ces noyaux. La liaison entre les chaînes peut également entraîner la 'non compensation' de la symétrie de certaines liaisons C-Cl. La réponse observée pour le PPX D est donc une manifestation fortement atténuée des liaisons C-Cl en comparaison avec le parylène C [[Kahouli 09](#)]. Ces aspects concernant les propriétés diélectriques seront plus longuement développés dans le chapitre IV.

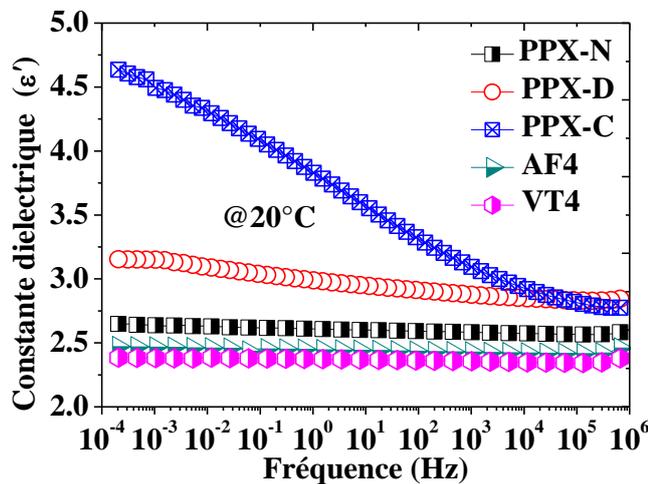


Figure I. 5 Réponse diélectrique de la famille des parylènes à température ambiante

	PPX N	PPX C	PPX D	AF-4	VT-4
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/ μ m) @ 5 μ m	300	185-220	215	220	280
Résistivité surfacique (@ 23°C, Ω)	1×10^{13}	1×10^{14}	5×10^{16}		
Résistivité volumique (@ 23°C, Ω)	$1,4 \times 10^{17}$	$8,8 \times 10^{16}$	2×10^{16}		
Polarisabilité électronique (cm^3) ($\times 10^{-24}$)	13,78	15,39	18,34	12	13,6
Polarité	Apolaire	Polaire	Apolaire	Apolaire	Apolaire

Tableau I. 3 Propriétés physiques des principaux parylènes utilisés dans des applications industrielles.

I.2.3. Récapitulatif des propriétés des films Parylènes mises à profit dans les applications <http://thinkthinfilm.ch/>

- › Revêtement totalement conforme et exempt de toute discontinuité sur toutes les surfaces exposées, y compris dans les divers interstices, recoins, orifices, aspérités, etc. Encapsulation globale et individuelle de chaque composant.
- › L'épaisseur de film précisément contrôlable et maîtrisable: de l'ordre de $\pm 10\%$ pouvant être affiné sous certaines conditions et/ou lorsque nécessaire.
- › Propriétés diélectriques exceptionnelles une tension de claquage et résistance élevées, faibles facteur de dissipation et constante diélectrique quasi indépendants de la fréquence pour les types N et AF4.
- › Propriétés de barrière dès une très faible épaisseur: inertie chimique combinée à une perméabilité aux liquides et gaz et à l'absence de défauts.
- › Matériau pur: Film exempt de tout additif (absence de tout solvant, catalyseur, initiateur et de toute source de contamination ionique).
- › Matériau tenace (tenue aux chocs): résistance élastique et mécanique élevées mais restant flexible même à la température de l'azote liquide. Bonne résistance à l'abrasion.
- › Absence de dégazage et autres relargages: poids moléculaire élevé (300000 – 500000) et absence d'éléments d'addition. Application pour le vide et le spatial (approuvé par la NASA).
- › Efficient dans diverses conditions environnementales: de cryogénique ($T^\circ < -196^\circ\text{C}$) à plus de 100°C , du vide aux fortes pressions.
- › Transparence: utilisation dans la fabrication d'objets optiques.

- › Capacité d'encapsulation, d'immobilisation de particules et de renfort des matériaux (agglomérés-frittés), systèmes, ou éléments fragiles (fils, soudures).
- › Caractère hydrophobe de sa surface.
- › Lubrifiant solide associé à son faible coefficient de friction (+ résistance à l'abrasion).
- › Biocompatible & Biostable. Résiste aux procédés de stérilisation (autoclave, éthanol, e-beam, radiations Gamma, Plasma peroxyde de dihydrogène).
- › Barrière à l'environnement – Isolation – Protection des dispositifs contre l'humidité, des substances chimiques diverses, y compris des fluides biologiques y compris procédés de stérilisation.

I.3. Les Applications de la famille des parylènes

[\[www.comelec.ch\]](http://www.comelec.ch),[\[www.paryleneconformalcoating.com\]](http://www.paryleneconformalcoating.com),[\[www.kiscoparylene.com\]](http://www.kiscoparylene.com),[\[info@parylene.com\]](mailto:info@parylene.com),[\[www.scscookson.com\]](http://www.scscookson.com)

Le parylène couvre une très large gamme d'applications dans des domaines diversifiés comme l'électronique, le médical, le spatial et le militaires, (Figure I.5).

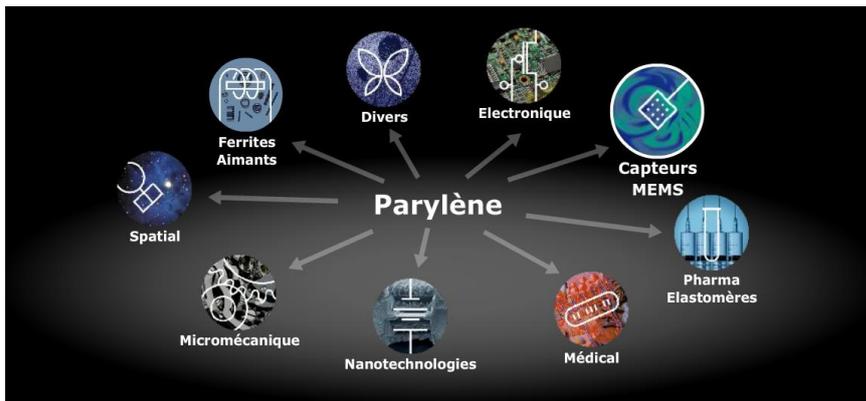


Figure I. 6 Secteurs applicatifs des parylènes [\[www.comelec.ch\]](http://www.comelec.ch)

Le parylène est la solution la plus connue actuellement disponible sur le marché pour l'isolation, l'isolement, et tout particulièrement l'encapsulation des substrats, qui exigent la protection contre l'humidité, les produits chimiques, l'isolation électrique...

Le parylène a été facilement intégré avec la croissance rapide de la technologie des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) [Liu 12] [Huaiqiang 14] [Bolin 15] [Maheshwari 15] [Watson 15] [Kim 16]. Il est utilisé comme couche diélectrique d'interconnexion pour diminuer les pertes entre les lignes de connexion dans les composants ULSIs (*Ultra Large Scale Integrated systems*) [Ning 07] [Chen 07] [Werkmeiste 15] ainsi que dans les circuits intégrés [Wang 15] [Yuan

15] et comme couche de passivation dans les transistors organiques à effet de champ [Alexandrou 10] [Nair 16]. Les revêtements conformes comme le Parylène, se montrent adaptés à la protection d'un nombre croissant d'éléments intégrés aux automobiles et autres véhicules [Ji 15]. De plus ce matériau est appliqué dans une large gamme de dispositifs médicaux [Banghard 16], notamment dans les outils chirurgicaux et accessoires [Kuppusami 15] [Grinberg 15], les systèmes implantables ou encore les articles de laboratoire [Kim 12]. L'aviation, l'aérospatial et l'industrie militaire de par leurs exigences, notamment en terme de fiabilité, sont des domaines d'application privilégiés pour les revêtements conformes du Parylène.

Exemples d'applications récentes utilisant le parylène

Depuis peu, on trouve le parylène dans l'électronique portable qui concerne des dispositifs pouvant être portés ou accouplés avec la peau pour surveiller en permanence les activités d'un individu sans perturber les gestes de l'utilisateur [Yokota 16]. Gao [Gao 16] a montré récemment dans la revue *Nature* que le parylène C pouvait être utilisé en tant que couche isolante pour protéger le capteur électrique et empêcher le contact des lignes métalliques véhiculant le signal électrique avec la peau (Figure I.7)

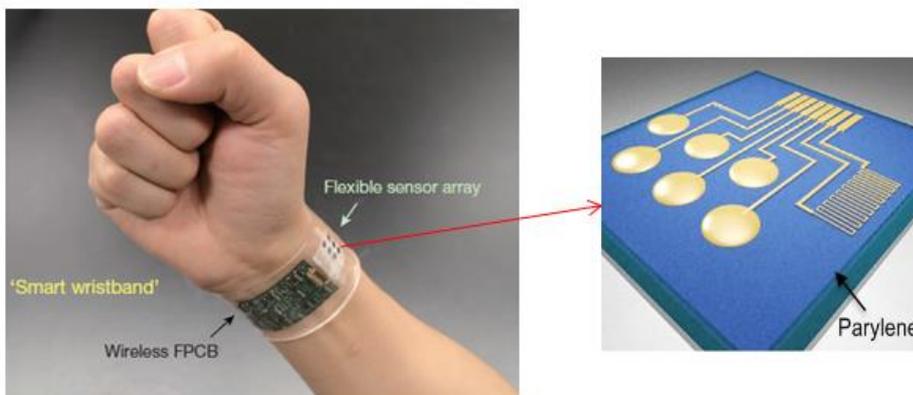


Figure I. 7 Utilisation du parylène comme couche isolante pour le port d'objets connectés en contact avec la peau. [Gao 16]

Dans le monde biologique l'utilisation de dispositifs électroniques organiques a reçu beaucoup d'attention dans le domaine concernant la «bioélectronique organique» [Rivnay 14]. Un exemple frappant dans la revue *Advanced materials* est le transistor électrochimique

organique (OECT) [Williamson 15] à base du parylène comme couche de revêtement. Afin de faire avancer l'avenir des interfaces OECT et les cellules du cerveau, ces appareils doivent également être en mesure de stimuler les neurones des personnes. L'utilisation du parylène N dans cette technologie permet de réduire les effets d'inflammation [Williamson 15] dus à leur faible perméabilité à l'oxygène.

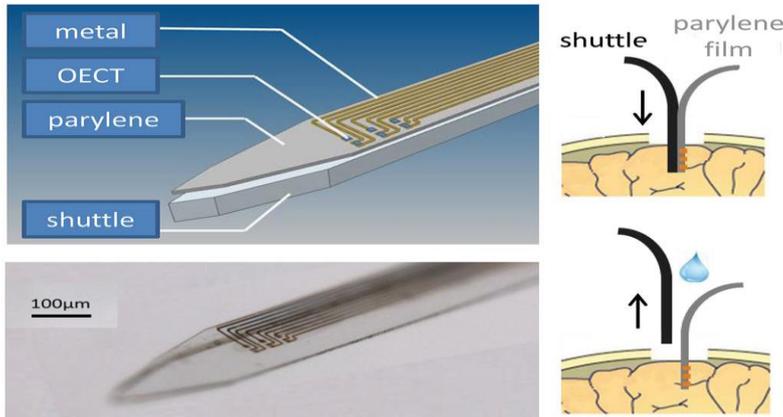


Figure I. 8 Schéma d'un OECT [Williamson 15]

Le parylène C a été sélectionné dans le transistor (TFTs) (flexible organic thin-film transistors) [Kuribara 12] comme une couche d'encapsulation du fait de sa biocompatibilité, sa stabilité thermique élevée et sa faible perméabilité au gaz.

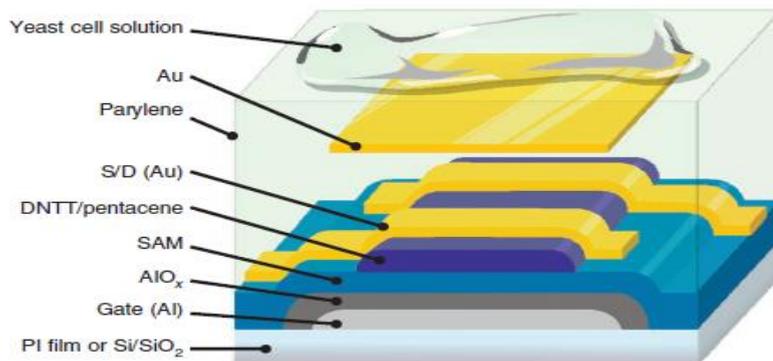


Figure I. 9 Dispositif utilisant le parylène C comme couche d'encapsulation dans un transistor (TFTs)[Kuribara 12]

Chapitre I: Généralités sur la famille des parylènes et leurs applications

Le parylène C est employé couramment en préservant la flexibilité et l'élasticité des caoutchoucs dans les couches de revêtement performante pour la protection des PCB (*Printed Circuit Board*) (Figure I .10 a) et récemment dans un article à paraître en 2017 concernant des microélectrodes imprimées sur des films de parylène [Kim 17].



Figure I. 10 a) Câble Flexible PCB [www.paryleneconformalcoating.com], b) microélectrode imprimée sur des films de parylène [Kim 17]

La technologie OLED (*Organic Light Emitting Diode*) est utilisée pour créer des affichages numériques pour les téléviseurs, les ordinateurs moniteurs et les appareils portatifs intelligents [Figure I.11]. Les revêtements des OLEDs par une couche isolante de parylène permettent une meilleure immunité à l'humidité.



Figure I. 11 Technologie OLED

I.4. Contexte et objectifs de notre étude

Les nombreuses applications industrielles qui utilisent le parylène aujourd'hui concernent principalement le parylène N et le parylène C. Ceci est autant lié aux propriétés de ces matériaux qu'à la disponibilité commerciale du dimère nécessaire à son élaboration par un procédé CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Depuis quatre ans, on peut trouver commercialement et facilement un dimère de parylène D ([Figure I.12](#)) mais les applications réalisables à ce jour avec ce polymère restent discrètes. Les raisons sont de deux ordres. Premièrement, les paramètres de dépôt (toujours par CVD) nécessaires à son élaboration à partir de son dimère restent encore flous.

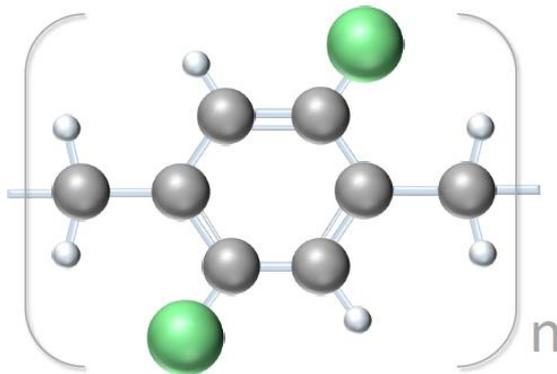


Figure I. 12 Structure chimique du parylène D

Dans la suite de ce manuscrit, une étude que nous avons menée sur les propriétés thermiques, physicochimiques et électriques du parylène D est présentée afin de faire avancer l'état de l'art sur ce matériau. Des données parcellaires existent cependant dans la littérature concernant ce type de parylène et ont bien été répertoriées par la société Comelec ([tableau I.4](#)). Mais il s'agit de données industrielles destinées à des notes d'application ce qui réduit le champ de compréhension des propriétés physiques qui régissent ce polymère et qui limitent ainsi l'analyse de nouvelles potentialités de ce matériau.

Chapitre I: Généralités sur la famille des parylènes et leurs applications

On notera cependant que le parylène D présente :

- ◇ une bonne stabilité thermique même sous air (130 °C pendant au moins 1000 h et 100°C en pointe) et sa température de fusion est de 380°C.
- ◇ une résistance à la température plus élevée que celle des parylènes N et C (100°C durant 100000 heures)
- ◇ une excellente barrière: faible perméabilité aux gaz et à l'humidité. (particulièrement gaz souffrés)
- ◇ de bonnes propriétés mécaniques
- ◆ un faible pouvoir de pénétration (moins bonne conformabilité)
- ◆ une faible résistance aux ultra-violets et à l'ozone.

Propriétés	Unités	Parylène D
Masse Volumique	g/cm ³	1.418
Pouvoir de pénétration		x2
Module d'élasticité	GPa	2.8
Résistance mécanique	MPa	75
Limite élastique	MPa	60
Elongation élastique	%	3
Coefficient de friction - statique		0.35
Coefficient de friction - dynamique		0.31
Température d'utilisation continue pendant 100'000h -	°C	100
Température d'utilisation continue pendant 1'000h	°C	100
Coefficient d'expansion linéaire à 25°C	K ⁻¹	3.8·10 ⁻⁵
Absorption d'eau (après 24h)	%	< 0.1
Transmission de la vapeur d'eau à 38°C et 100% d'humidité relative	g.mm/(m ² .j)	
Résistivité volumique à 23°C, 50%HR D	Ω.cm	3.1·10 ¹⁶
Résistivité surfacique à 23°C, 50%HR	Ω	5.0·10 ¹⁶
Perméabilité gazeuse à 25°C pour un film de 25.4 µm	-	
N2	-	
O2	cm ³ .mm/(m ²	1.70
CO2	.j.bar)	12.10
H2		5.10
		90

Tableau I. 4 Récapitulatifs des principales propriétés du parylène D www.comelec.ch

Chapitre I: Généralités sur la famille des parylènes et leurs applications

Par ailleurs, une étude importante a été menée dans cette thèse et a concerné l'optimisation des paramètres de dépôt CVD pour l'élaboration de couches de parylène D de bonne qualité. Rien de bien concret dans la littérature ou chez les fournisseurs de dimère n'existe pour préciser ces conditions de dépôt et nous avons ainsi souhaité combler, du moins partiellement ce vide.

Chapitre II: Dispositifs et techniques expérimentales

Table des matières

II.1.	Introduction	21
II.2.	Techniques de dépôt.....	21
II.2.1.	Technique de préparation des couches de parylène : Bâties de dépôts CVD	21
II.2.2.	Dépôt des électrodes par pulvérisation cathodique.....	22
II.3.	Techniques d'analyse des couches minces.....	23
II.3.1.	Analyse des propriétés physico-chimiques.....	23
II.3.1.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	23
II.3.1.2.	Microscopie électronique par effet champs FESEM.....	24
II.3.1.3.	Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX)	25
II.3.1.4.	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	25
II.3.1.5.	Diffraction des rayons X (XRD)	26
II.3.2.	Analyse Thermique.....	27
II.3.2.1.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	27
II.3.2.2.	Analyse Thermo-gravimétrique (TGA).....	27
II.3.2.3.	Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	28
II.3.3.	Mesures diélectriques	29
II.3.3.1.	Principe de la spectroscopie diélectrique	29
II.3.3.2.	Dispositif de mesure: NOVOCONTROL BDS20.....	31
II.4.	Mécanismes de relaxation diélectrique.....	32
II.4.1.	Bases de physique pour la polarisation diélectrique	32
II.4.1.1.	Différents types de polarisation diélectrique	32
II.4.1.2.	Réponse en fréquence des différents mécanismes de polarisation	33
II.4.2.	Conduction électrique dans le domaine fréquentiel.....	39
II.4.3.	Relaxation interfaciale	40
II.5.	Conclusion	42

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les techniques de dépôts des matériaux étudiés. Nous abordons ensuite les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail permettant de déterminer les propriétés physiques des couches élaborées. L'état structural et la morphologie des couches ont été évalués par diffraction des rayons X (XRD), microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à effet de champ (FESEM). La composition chimique des couches a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par spectroscopie de dispersion de l'énergie des rayons X (EDX) et par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). L'analyse thermique a été menée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par thermo-gravimétrie (TGA) Enfin, ce chapitre se termine par une présentation des outils de caractérisation diélectrique et électrique à savoir la spectroscopie diélectrique en fonction de la fréquence et de la température.

II.2. Techniques de dépôt

II.2.1. Technique de préparation des couches de parylène : Bâti de dépôts CVD

Nous avons utilisé le bâti CVD de l'Institut Néel (LabTop® compact 3000). Il s'agit d'un procédé pour une production industrielle en petite série dédié au dépôt de films minces de parylène (Figure II.1). Il est composé de cinq parties [Santucci 09] :

1. une chambre de sublimation dans laquelle on positionne le dimère dans un creuset en acier ; cette chambre est thermostatée pour permettre la sublimation du précurseur
2. une chambre de pyrolyse également thermostatée qui forme, par activation thermique, les radicaux monomères réactifs,
3. une chambre de dépôt où se trouve le porte échantillon animé d'un système de rotation pour uniformiser les flux.
4. un système d'échauffement et refroidissement de la chambre de dépôt
5. un système de pompage et un piège à azote liquide.

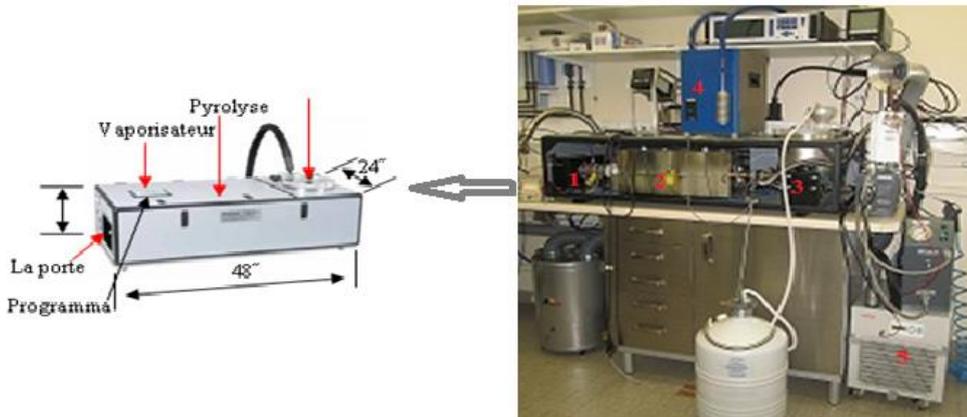


Figure II. 1 Dispositif de dépôt chimique en phase vapeur (LPCVD) utilisé à l'Institut Néel (CNRS – Grenoble)

Les différentes étapes d'élaboration des films de parylène D par CVD seront présentées au chapitre III. Dans le même temps, nous détaillerons notre étude expérimentale sur l'effet des paramètres de dépôt.

II.2.2. Dépôt des électrodes par pulvérisation cathodique

Nous avons déposé des électrodes métalliques sur chaque surface des films de parylène D par la technique de pulvérisation cathodique (Figure II.2) afin de réaliser une structure métal-isolant-métal (MIM) pour permettre la mesure diélectrique. Cette technique consiste à recouvrir la surface du substrat par des atomes provenant du bombardement d'une cible (cathode), constituée du matériau à déposer, par des ions énergétiques, généralement des ions argon (Ar^+) issus d'un plasma. En effet, l'application d'une différence de potentiel entre la cible (polarisée négativement) et une anode (le substrat, parois du réacteur,...) au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma composé d'électrons, d'ions, de photons et d'espèces neutres. Les ions Ar^+ sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Au moment de cet impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Un certain nombre des particules éjectées sont recueillies sur le substrat placé en face de la cible, en produisant la formation d'une couche mince.

Dans notre cas, les matériaux d'électrodes qui ont été déposés pendant ce travail sont : l'or (Au), l'argent (Ag), le cuivre (Cu) et l'aluminium (Al).

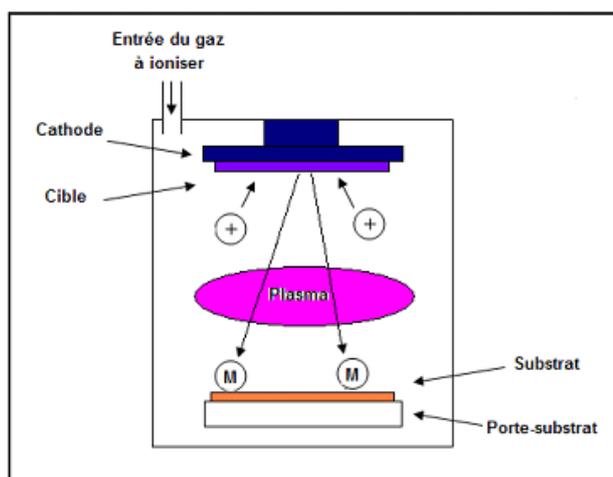


Figure II. 2 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

II.3. Techniques d'analyse des couches minces

II.3.1. Analyse des propriétés physico-chimiques

II.3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Rapide (*Fourier Transformed Infrared*, FTIR) est une technique qui permet d'étudier 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'appareil utilisé pour cette analyse est un spectromètre Nicolet 380 FTIR, équipé d'un montage de type Michelson pour l'analyse en mode de réflexion. L'analyse par spectroscopie IR a abouti à la détermination des groupements chimiques qui existent dans nos films. L'enregistrement a été effectué dans la région spectrale située entre 400 et 4000cm^{-1} avec une résolution de 2cm^{-1} en moyennant le résultat de 256 spectres. Les spectres obtenus par réflexion ont été enregistrés et traités avec le logiciel du spectromètre (OMNIC). Un exemple de spectre FTIR obtenu sur un film de parylène D est illustré sur la [Figure II.3](#).

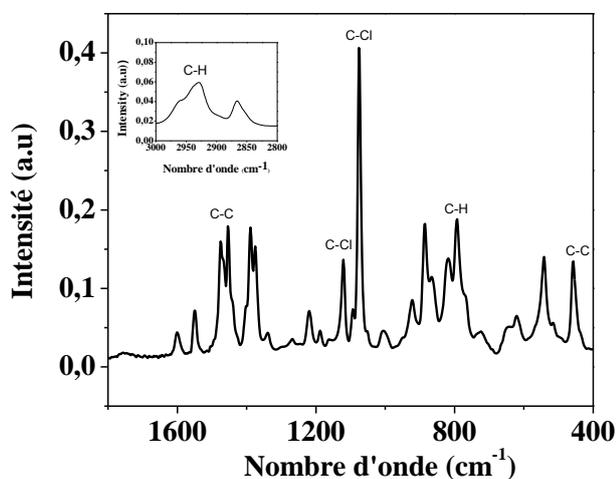


Figure II. 3 Spectres FTIR d'un film de parylène D

II.3.1.2. Microscopie électronique par effet champs FESEM

La microscopie électronique à effet de champ (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FESEM) est une technique qui peut être utilisée pour une étude analytique des surfaces sous fort grossissement et pour obtenir des images en haute résolution d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons primaires balaye la surface de l'échantillon à analyser en injectant des particules qui peuvent être des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger ou des rayons X. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface et apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. La Figure II. 4 représente le microscope électronique à effet de champ (FESEM) que nous avons utilisé dans notre étude.



Figure II. 4 Microscopie électronique par effet de champ (FESEM) Zeiss ultra plus (Carl Zeiss SMT-Nano Technology System Division)

II.3.1.3. Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX)

L'analyse par la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (*Energy Dispersive X-ray*, EDX) est une technique utilisée pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon. Cette technique est utilisée en conjonction avec un microscope électronique à effet de champ (FESEM), équipé d'un détecteur de dispersion en énergie des rayons X. Le principe est de bombarder l'échantillon par un faisceau électronique de haute énergie (quelques 10 à 30 KeV) En balayant la surface, le faisceau électronique primaire génère des électrons et un rayonnement X secondaire. Ceci fait passer les éléments du matériau dans un état dit "excité". La désexcitation des différents atomes donne lieu à une émission de rayons X caractéristique pour chaque atome. En d'autres termes, chaque pic observé lors de l'analyse sera attribuée à un élément bien défini qui se trouve dans la zone analysée. Le fait que cette analyse par microsonde X soit couplée à un système d'imagerie nous permet de faire des analyses ponctuelles sur des zones d'intérêt.

II.3.1.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM) est employée pour visualiser la rugosité de la surface d'un échantillon. Un schéma typique des microscopes de force est présenté sur la Figure II.6. Le principe de fonctionnement est basé sur les interactions entre l'échantillon et une pointe fine. En effet, la pointe fixée à l'extrémité d'un cantilever est proche de la surface d'un échantillon placé sur une platine de déplacement

(balayage XYZ). En balayant la surface de l'échantillon, la pointe subit des variations de hauteur qui donne l'image de la surface. Le mouvement de la pointe est contrôlé à l'aide d'un faisceau laser qui est dirigé sur le levier. La déviation du faisceau est mesurée avec une photodiode [Blanchard 96]. Les variations de tension électrique enregistrées sur la photodiode permettent alors de déduire la topographie rencontrée par la pointe.

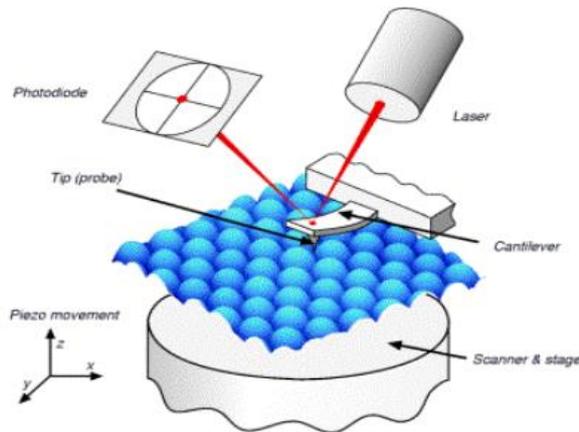


Figure II. 5 Schéma de principe du microscope à force atomique (AFM) [Renamy 04]

Nous avons utilisé l'AFM Nanoscope Veeco en mode '*tapping*'. Dans ce mode, le cantilever est excité mécaniquement à une fréquence proche de son mode principal de résonance avec une amplitude de quelques nanomètres. Ce mode a été développé par Digital instruments.

II.3.1.5. Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (*X-Ray Diffraction*, *XRD*;) permet de définir les propriétés cristallines d'un matériau tel que le paramètre de maille, la distance interréticulaire et l'orientation cristalline. La technique est basée sur l'interaction rayonnement-matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. Les oscillations induites provoquent alors une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Si la longueur d'onde λ des rayons X incidents est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va avoir un flux important des photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. La théorie élaborée par W.L. Bragg et G. Wulff [Kao 04] montre que le faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que

dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ , dit angle de Bragg, tel que : $2d \sin\theta = n\lambda$ avec d la distance interréticulaire, θ le demi-angle de déviation, n est l'indice de réflexion et λ est la longueur d'onde des rayons X.

II.3.2. Analyse Thermique

II.3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC), permet d'accéder aux propriétés thermiques d'un matériau telles que l'enthalpie, la capacité calorifique, la stabilité, la sensibilité à l'oxydation et les températures caractéristiques comme par exemple la température de cristallisation et de fusion. Les mesures consistent à déterminer la différence de flux de chaleur nécessitant la variation de température de deux creusets, l'un vide servant de la référence et l'autre contenant l'échantillon analysé. Ce flux thermique mesuré est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau.

L'appareil utilisé dans notre travail est un TA-DSC model Q20. Les mesures ont été effectuées sous un flux de gaz inerte (azote sec N_2). Le calibrage de la température et de l'enthalpie se fait en utilisant les températures et enthalpies de fusion de l'indium. La ligne de base est déterminée avec le creuset sans échantillon à la même vitesse de chauffe que pour les échantillons analysés. Le poids des échantillons mesuré systématiquement avant chaque mesure était compris entre 5 et 10 mg. La Figure II.6 donne une courbe DSC du parylène D qui correspond à une chauffe linéaire avec une vitesse de $10^\circ C/min$.

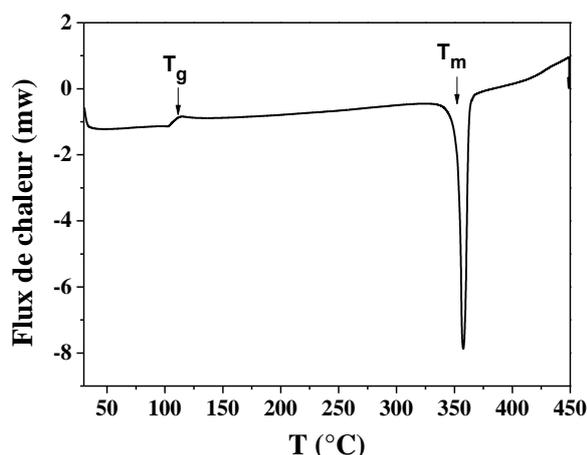


Figure II. 6 Thermogramme d'un film de parylène D

II.3.2.2. Analyse Thermo-gravimétrique (TGA)

L'analyse thermo-gravimétrique (*Thermo-Gravimetric Analysis*, TGA) est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette méthode permet ainsi d'étudier par exemple, la déshydratation, les dégradations et la stabilité thermique des matériaux.

Dans le cadre de notre étude, les caractérisations par TGA ont été réalisées sur un appareil « *Netzsch STA 449 F3 Jupiter* ». Des échantillons de 15 mg ont été analysés de 30 à 700°C avec une rampe de température de 10°C/min sous atmosphère inerte (flux d'argon) afin d'éviter les réactions secondaires comme l'oxydation. A titre d'exemple nous avons tracé sur la [Figure II.7](#) les pertes de masse par TGA d'un parylène D.

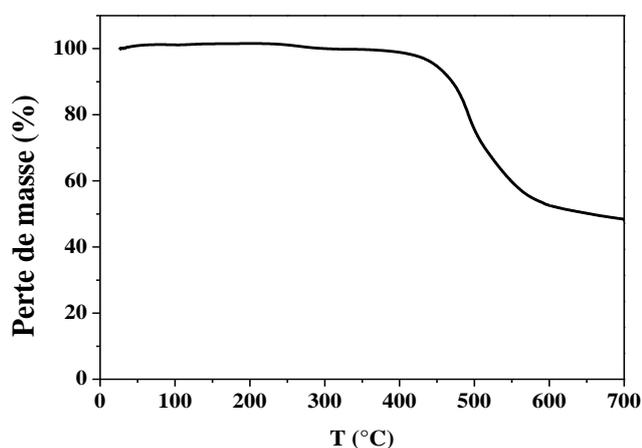


Figure II. 7 Pertes en masse mesurées par TGA sur un film de Parylène D en fonction de la température

II.3.2.3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

La spectroscopie mécanique Dynamique (*Dynamic mechanical analysis* ; DMA), est une technique qui nous permet de recueillir des informations sur la mobilité moléculaire des chaînes du système analysé. En effet, lorsqu'on sollicite le matériau par une contrainte sinusoïdale, et dans les limites de la réponse linéaire, on peut définir le module de Young complexe ($E = E' + iE''$), où E' (appelé module de stockage) caractérise la fraction d'énergie accumulée sous forme élastique, E'' (appelée module de pertes) caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau. Le rapport des deux modules ($\tan \delta = E''/E'$) est appelé tangente de pertes.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'appareil DMA Q800 (Figure II.8). Les mesures en traction sont réalisées dans le mode « *strain controlled - dynamic temperature ramp* », avec une déformation dynamique de l'ordre de 0,4%, une fréquence de 1Hz et une vitesse de chauffe de 3°C/min.

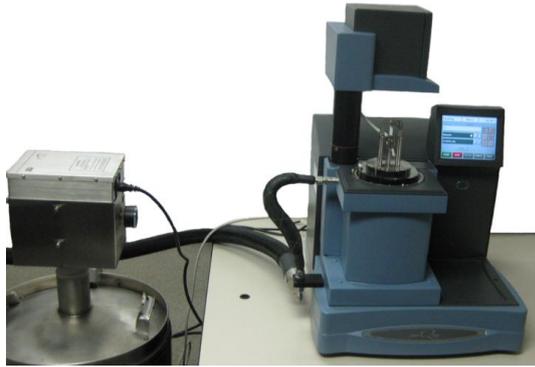


Figure II. 8 Spectroscopie mécanique Dynamique DMA Q800

II.3.3. Mesures diélectriques

II.3.3.1. Principe de la spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique de mesure des propriétés diélectriques des matériaux qui fournit des informations intéressantes à la compréhension des différents phénomènes de relaxation. Le principe général de cette technique est de stimuler un échantillon par une tension harmonique $U(t)$ et de mesurer l'impédance résultante $Z(t)$ du matériau.

L'échantillon, placé entre deux électrodes, est soumis à une tension électrique sinusoïdale $U^*(\omega)$, de faible amplitude U_0 et de pulsation $\omega = 2\pi f$.

$$U^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{II.1})$$

Cette tension induit un courant $I^*(\omega)$ de même pulsation ω dans le matériau. Celui-ci n'étant pas un diélectrique parfait (purement capacitif), il existe un déphasage de $\theta \neq \pi/2$ entre $I(t)$ et $U(t)$.

$$I^*(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \theta) \quad (\text{II.2})$$

L'écart de comportement de l'échantillon par rapport à un comportement purement capacitif est quantifié par l'angle de perte $\delta \neq \pi/2 - \theta$

D'où l'impédance complexe du matériau par la relation :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{II.3})$$

On peut déduire à partir de $Z^*(\omega)$:

- la capacité complexe $C^*(\omega)$
- la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ de l'échantillon.

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

$$C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad (\text{II.5})$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = -\frac{i}{\omega Z_s^*(\omega)C_0} \quad (\text{II.6})$$

avec C_0 la capacité d'un condensateur plan dans le vide :

$$C_0 = \frac{S\varepsilon_0}{e} \quad (\text{II.7})$$

S et e sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

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 II.9).

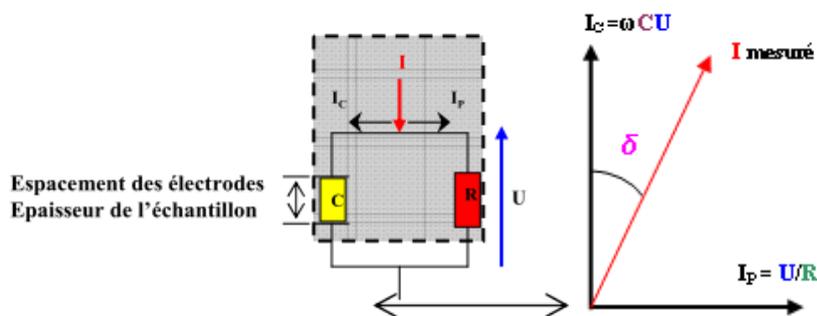


Figure II. 9 Représentation dans le plan complexe de la tension U et du courant I.

II.3.3.2. Dispositif de mesure: NOVOCONTROL BDS20

Pour notre étude diélectrique, nous avons utilisé un impédancemètre de référence Novocontrol BDS20 dans l'étude des propriétés diélectriques des films de parylène D en structure MIM. La Figure II.10 présente le montage complet utilisé pour les mesures diélectriques et électriques. Il est composé de quatre dispositifs expérimentaux : une enceinte de mesure à atmosphère contrôlée (vide primaire), un régulateur de température (Linkam TMS 94) permettant de faire des mesures en fonction de la température depuis la température de l'azote liquide jusqu'à 600 °C, un électromètre pour des mesures électriques jusqu'à des valeurs aussi faibles que la centaine de femtoampères et le Novocontrol qui fonctionne dans la gamme de fréquence allant de 3 μ Hz à 10MHz pour des tensions appliquées (V_{rms}) de 10mV à 3V. On place l'échantillon sur un support, à température réglable à l'intérieur de l'enceinte et on fixe deux microcontrôleurs à pointe, un pour l'application de la tension et l'autre pour la mesure du courant.



Figure II. 10 Dispositif de mesures par spectroscopie d'impédance au G2Elab

[1] Azote liquide [2] Enceinte [3] Régulateur d'azote (Linkam TMS94) [4] Régulateur de température (Linkam TMS94) [5] Jauge de pression [6] pompe [7] Spectromètre d'impédance(NOVOCONTROL BDS20)

L'enceinte étant fermée hermétiquement, on effectue un pompage primaire (10^{-1} mbar). De l'azote gazeux est ensuite introduit dans l'enceinte afin d'éviter des phénomènes d'oxydation (mesures hautes températures) et de givrage (mesure en froid) du matériau ou des électrodes.

II.4. Mécanismes de relaxation diélectrique

Afin d'étudier les propriétés diélectrique des polymères semi-cristallins, il serait souhaitable de se familiariser avec les concepts de base qui régissent les processus de polarisation et les phénomènes de transport dans les matériaux diélectriques. Nous pouvons ainsi comprendre la signification exacte des propriétés électriques définissant un matériau isolant. En se limitant à la présentation des notions essentielles ayant trait au domaine des diélectriques, le reste de ce chapitre traite de l'origine physique des processus de polarisation et des différents mécanismes de conduction.

II.4.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique

Sous l'effet d'un champ électrique, un déplacement des charges composant la matière est observé provoquant alors un mécanisme de polarisation. Il existe principalement trois types de polarisation : électronique, ionique et dipolaire. Si elles se produisent, ces polarisations participent à la valeur de la constante diélectrique et doivent être réduites au maximum afin d'obtenir des matériaux à faible permittivité. Il existe une relation microscopique reliant la polarisation P au champ électrique E et à la polarisabilité globale α

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E} \quad (\text{II.8})$$

N est le nombre de dipôles dans le matériau (m^{-3}), et α est la polarisabilité de la charge électrique. [Kao 04]:

II.4.1.1. Différents types de polarisation diélectrique

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 par rapport au noyau des atomes. Ce phénomène se produit rapidement et son temps d'établissement est de l'ordre de 10^{-15} s. La polarisation électronique α_e est définie par

$$\alpha_e = 4\pi\alpha\epsilon_0 r^3 \quad (\text{II.9})$$

r est le rayon atomique.

Polarisation atomique (ou ionique) : Elle est due au déplacement d'atomes ou de groupes d'atome dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe qui entraîne une distorsion des liaisons et ainsi la création d'un moment dipolaire. Le temps d'établissement est plus long que dans le cas de la polarisation électronique (environs 10^{-12} secondes). La polarisation ionique α_i est décrite comme

$$\alpha_i = \frac{z^2 e^2}{k} \quad (\text{II.10})$$

Où z représente le nombre de charges, e la charge électronique et k la force de rappel de la liaison.

Polarisation d'orientation (ou dipolaire) : Cette polarisation est due aux moments dipolaires électriques présents de manière permanente à l'échelle d'une molécule ou d'une maille unitaire dans un réseau cristallin. Les dipôles ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ appliqué. Cette polarisation est lente, de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-9} secondes puisqu'elle met en jeu des groupes d'atomes. La polarisation d'orientation α_p d'un dipôle de moment p dépend de la température T selon une loi de Curie (variation en T^{-1}) et s'exprime comme:

$$\alpha_p = \frac{p^2}{3k_B T} \quad (\text{II.11})$$

Polarisation interfaciale (ou charges d'espace) : Elle est souvent engendrée par la séparation des charges mobiles (positives et négatives) sous l'effet d'un champ électrique jusqu'à la formation de deux densités de charges, une positive et l'autre négative, de part et d'autre des interfaces. Ces densités de charges d'espace engendrent une modification de la distribution spatiale du champ électrique à l'intérieur du matériau.

II.4.1.2. Réponse en fréquence des différents mécanismes de polarisation

Avec l'augmentation de la fréquence du champ appliqué, la contribution des différents types de polarisation disparaît progressivement, puisque l'entité polarisable n'a pas le temps de répondre au champ pendant la demi-période. En effet, la polarisation totale est la somme de chaque polarisation. Ces polarisations sont soumises à des phénomènes de relaxation et de résonance en fonction de la fréquence. Chacun de ces mécanismes de relaxation ou de résonance de la polarisation a une traduction dans la réponse en fréquence du matériau diélectrique qui s'exprime par la permittivité diélectrique complexe reliant la polarisation et le champ électrique suivant la formule :

:

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_r^* (\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (\text{II.12})$$

Avec
$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j \epsilon_r'' \quad (\text{II.13})$$

Pour quantifier le degré d'absorption électrique d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée, on utilise souvent le facteur de dissipation déjà présenté succinctement plus haut:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (\text{II.14})$$

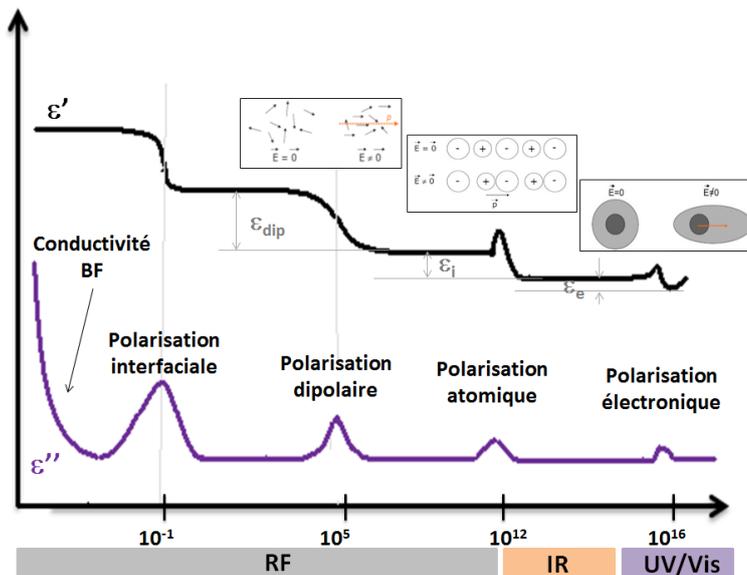


Figure II. 11 Variations en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique [Dubois 11]

La figure II.11 résume l'effet des différents mécanismes de polarisations sur ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence du signal.

IV.1.2.1. Relaxation dipolaire dans les polymères

Si un champ électrique \vec{E} est appliqué sur un système moléculaire, tous les dipôles, pris individuellement, tendent à s'orienter dans la direction du champ, de façon à diminuer l'énergie potentielle du système. Toutefois, les molécules étant en interaction thermique, l'agitation moléculaire tend à s'opposer à l'orientation des dipôles due au champ électrique [Kao 04]. Le passage de l'état non polarisé en absence du champ électrique à un état polarisé en équilibre avec ce dernier n'est pas un phénomène instantané. En effet, un certain retard à l'établissement de la polarisation se manifeste à cause de l'inertie du mouvement des dipôles. Ce phénomène est appelé "relaxation diélectrique".

IV.1.2.2. Modèle de Debye

La relaxation dipolaire au sens de Debye [Debye 29] est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique et donc du premier ordre. L'équation type d'un tel phénomène est, par exemple, celle qui décrit le mouvement d'une particule de masse non négligeable après l'application d'une force constante dans un milieu visqueux exerçant sur la particule une force de freinage.

Par analogie, on peut écrire que la polarisation dipolaire P_d d'un ensemble de dipôles en équilibre thermique obéit à l'équation [Coelho 93] [Fournie 00]:

$$\frac{dP_d(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) E(t) - P_d(t)] \quad (\text{II.15})$$

ici τ désigne le temps unique de relaxation dipolaire.

Imaginons maintenant que les dipôles sont dans un champ alternatif complexe de la forme :

$$E^* = E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II.16})$$

En régime alternatif, toutes les variables, et en particulier la polarisation P_d oscillent sinusoidalement à la pulsation ω , si bien que l'on peut écrire :

$$P_d^* = P_{d0} e^{(i\omega t + \varphi)} \quad (\text{II.17})$$

et obtenir directement la solution de l'Eq. (I-8) :

$$P_d^*(\omega) = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) E^*}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II.18})$$

Sachant que :

$$P_d^* = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - \varepsilon_\infty) E^* \quad (\text{II.19})$$

il est donc possible de déterminer la permittivité diélectrique relative complexe :

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

En séparant les parties réelles et imaginaires à partir de la relation (II-13) on obtient :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{II.21})$$

$$\text{et : } \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{II.22})$$

Les variations de ε' et ε'' en fonction de la fréquence de sollicitation sont présentées sur la [Figure II-12](#) suivante :

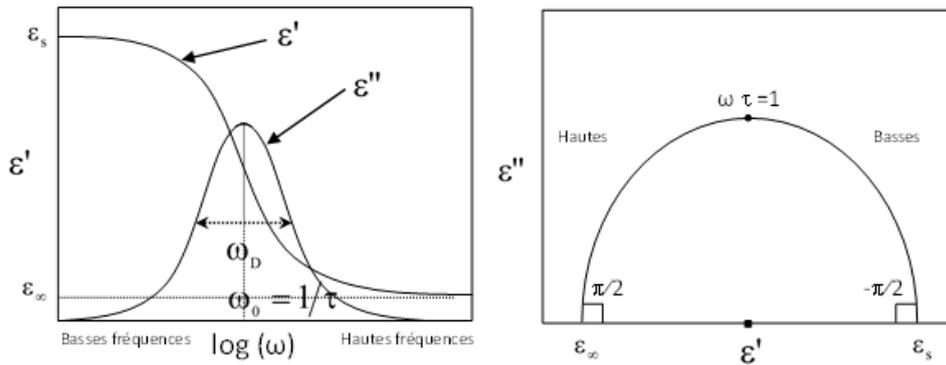


Figure II. 12 Variations des fonctions $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ et diagramme Cole-Cole du modèle de Debye.

Distribution de temps de relaxation

Plusieurs études [Joncher 83] [Joncher 96] montrent que l'équation de Debye basée sur un temps de relaxation unique ne suffit pas à décrire les phénomènes de relaxation pour la plupart des matériaux diélectriques. Dans ce cas, une distribution des temps de relaxation est nécessaire pour interpréter les données expérimentales. En effet, 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:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \text{ et } 0 \leq \beta \quad (\text{II. 23})$$

Les expressions de Cole-Cole [Cole 41] et de Cole-Davidson [Davidson 51] sont retrouvées lorsque respectivement $\beta = 1$ et $\alpha = 1$. L'expression de Havriliak - Negami [Havriliak 66] [Havriliak 67] [Havriliak 97] correspond à $0 < \alpha < 1$ et $0 < \beta < 1$, et en général constitue la meilleure description pour représenter le comportement des polymères.

Pour déterminer les paramètres caractéristiques de ce modèle, les diagrammes de Cole-Cole expérimentaux sont lissés par une méthode de simulation numérique. Cette simulation consiste tout d'abord à séparer les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe :

Nous obtenons pour ε' et ε'' :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos \beta \varphi [1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}]^{\beta}}{\cos^{\beta} \varphi [1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}]^{\beta}} \quad (\text{II.24})$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \sin \beta \varphi [1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}]^{\beta}}{\cos^{\beta} \varphi [1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}]^{\beta}} \quad (\text{II.25})$$

Avec :

$$\tan \varphi = \frac{(\omega\tau)^{\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{II.26})$$

$$(\omega\tau)^{\alpha} = \frac{\tan \left[\frac{1}{\beta} \arctan \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}} \right) \right]}{\sin \frac{\alpha\pi}{2} - \cos \frac{\alpha\pi}{2} \tan \left[\frac{1}{\beta} \arctan \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}} \right) \right]} \quad (\text{II.27})$$

Nous avons programmé ces relations sur le logiciel graphique « Origin » pour réaliser nos simulations. Les paramètres α , β , ε_s et ε_{∞} sont ajustés en utilisant la méthode des moindres carrés. Cette méthode de simulation numérique permet une détermination rapide des paramètres avec une visualisation graphique directe de l'influence de chaque paramètre sur l'allure du diagramme de Havriliak et Negami modélisé.

A partir de la [relation II. 25](#), nous pouvons déterminer le maximum du facteur de pertes ε''_{\max} :

$$\frac{\varepsilon''_{\max}}{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})} = \sin \beta \left(\frac{\alpha}{1 - \beta} \right) \frac{\pi}{2} \left[\frac{A \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{A \cos \left(\frac{1 - (1 - \alpha)(2 + \beta)}{1 + \beta} \right) \frac{\pi}{2} + \sin^2 \left(\frac{\alpha}{1 + \beta} \right) \frac{\pi}{2}} \right]^{\beta} \quad (\text{II.28})$$

avec :

$$A = \cos\left(\frac{1+(1-\alpha)\beta}{1+\beta}\right) \frac{\pi}{2} \quad (\text{II.29})$$

Remarques

1- Nous pouvons retrouver le maximum du facteur de pertes des diagrammes de Debye, de Cole-Cole et de Davidson-Cole à partir de la relation 12 :

- Pour $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ (cas de Debye)

$$\varepsilon''_{\max} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (\text{II.30})$$

- Pour $\beta = 1$ (cas de Cole Cole)

$$\varepsilon''_{\max} = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \tan \frac{\alpha\pi}{4} \quad (\text{II.31})$$

- Pour $\alpha = 1$ (cas de Davidson et Cole)

$$\varepsilon''_{\max} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin \frac{\beta\pi}{2(1+\beta)} \cos^\beta \frac{\pi}{2(1+\beta)} \quad (\text{II.32})$$

Comportement Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [Zouzou 02]. 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 [Fröhlich 58]. 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 :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{II.33})$$

où: E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8,61.10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$) et τ_0 est une constante ou une fonction qui varie lentement avec la température [Hill 82] et correspond à un temps caractéristique.

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 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 :

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

$$f = C_f (T - T_\infty) \text{ pour } T \geq T_{VFTH} \quad \text{et} \quad f = 0 \text{ pour } T \leq T_{VFTH} \quad (\text{II.34})$$

où C_f est le coefficient de dilatation thermique et T_{VFTH} est la température à partir de laquelle la mobilité moléculaire tend vers 0. Le temps de relaxation correspondant est inversement proportionnel à une exponentielle, ce qui donne la relation de VFTH [Adam 65].

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_V)}\right) \quad (\text{II.35})$$

II.4.2. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel

Si la conductivité σ_{dc} n'est pas négligeable, alors elle contribue à la partie imaginaire de la permittivité complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j \epsilon_r'' - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (\text{II.36})$$

D'où :

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega t}{1 + \omega^2 t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (\text{II.37})$$

La variation de la partie imaginaire de la permittivité complexe en fonction de ω peut mettre en évidence un processus de relaxation et un processus de conduction dc. Ce dernier se manifeste dans le domaine des basses fréquences par la décroissance linéaire de la caractéristique $\epsilon''(f)$ avec la fréquence (Figure II. 13.).

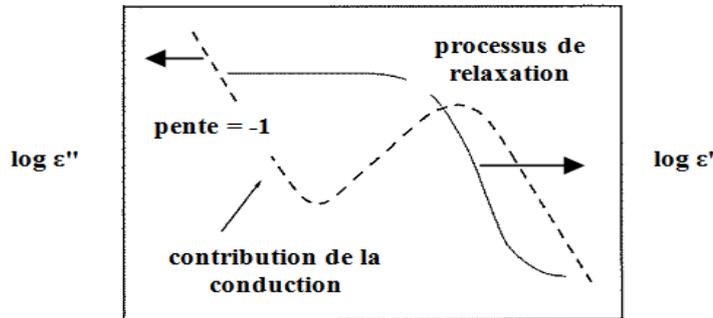


Figure II. 13 Evolution fréquentielle de la réponse diélectrique en tenant en compte de l'effet de la conductivité dc [Mengy 97].

II.4.3. Relaxation interfaciale

Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars (MWS)

Dans le cas de systèmes hétérogènes, en plus des relaxations dipolaires, une relaxation supplémentaire peut être présente et identifiée par les mesures diélectriques. Cette relaxation est nommée souvent polarisation interfaciale ou relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [Maxwell 92]. L'origine de cette relaxation est due à la présence de charges libres (catalyseur, impuretés...) immobilisées dans le matériau au cours de son élaboration. Lorsque la température est suffisamment élevée pour assurer une certaine conductivité du milieu, ces charges peuvent migrer dans le champ électrique appliqué. Ces porteurs de charge sont alors bloqués aux interfaces entre deux milieux de conductivités et de permittivités différentes.

Des études théoriques [Birks 67] sur la relaxation interfaciale MWS ont montré que la fréquence à laquelle apparaît cette relaxation dépend des valeurs de la conductivité et de la permittivité des deux parties constituant le composite. Elle dépend aussi de la forme des inclusions et de la fraction volumique des renforts.

Généralement, cette relaxation interfaciale est souvent cachée à cause des phénomènes de conduction et l'augmentation importante de la permittivité réelle ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' dans le domaine des hautes températures et basses fréquences. Pour surmonter cette difficulté dans l'étude de la relaxation interfaciale, nous faisons appel au formalisme du "module électrique. Ce formalisme a également été employé pour l'étude des phénomènes de relaxations dus à la conductivité électrique pour divers polymères.

L'avantage d'utiliser le module électrique est de minimiser l'augmentation rapide de la permittivité et de la conductivité aux basses fréquences. De cette façon les difficultés liées aux contacts et à la nature des électrodes, les phénomènes d'injection de charges et les effets de conduction, qui semblent masquer la relaxation en utilisant la permittivité complexe ϵ^* , peuvent être résolus ou même ignorés.

Le module complexe appelé aussi module électrique ou l'inverse de la permittivité, est défini par l'équation suivante :

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad (\text{II.38})$$

où M' : partie réelle du module électrique

M'' : partie imaginaire du module électrique

A partir des expressions de la permittivité réelle (II.24) et du facteur de pertes (II.25) de l'équation de Havriliak et Negami, nous pouvons déterminer la partie réelle et la partie imaginaire du module électrique :

$$M' = M_\infty M_s \frac{[M_s A^\beta + (M_\infty - M_s) \cos \beta\varphi] A^\beta}{M_s^2 A^{2\beta} + 2A^\beta (M_\infty - M_s) M_s \cos \beta\varphi + (M_\infty - M_s)^2} \quad (\text{II.39})$$

$$M'' = M_\infty M_s \frac{[(M_\infty - M_s) \sin \beta\varphi] A^\beta}{M_s^2 A^{2\beta} + 2A^\beta (M_\infty - M_s) M_s \cos \beta\varphi + (M_\infty - M_s)^2} \quad (\text{II.40})$$

Où

$$M_s = \frac{1}{\epsilon_s} \quad (\text{II.41})$$

$$M_\infty = \frac{1}{\epsilon_\infty} \quad (\text{II.42})$$

$$A = [1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}]^{1/2} \quad (\text{II.43})$$

$$\varphi = \arctg[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2} / 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}] \quad (\text{II.44})$$

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

Le processus de polarisation au niveau des électrodes est un phénomène typique qui prédomine la réponse diélectrique notamment dans les conducteurs ioniques, où les ions viennent s'accumuler aux électrodes formant un dipôle macroscopique s'étendant entre les électrodes. Ce phénomène intervient dans le domaine des très basses fréquences. L'amplitude et la fréquence de relaxation du processus de polarisation aux électrodes dépendent de la conductivité du matériau.

Dans le domaine des basses fréquences, la partie réelle de la permittivité peut augmenter jusqu'à des valeurs extrêmement élevées avec la diminution de la fréquence. L'origine physique du phénomène de polarisation aux électrodes réside dans le caractère bloquant ou semi bloquant de l'interface métal–isolant face aux porteurs de charge existant dans le volume du diélectrique qui permet la séparation des charges positives et négatives. Plusieurs modèles ont été proposés, notamment par Warburg et Fricke. Dans le cadre d'un modèle simple d'électrode bloquante, le blocage (ou le stockage) de charges au niveau de l'interface métal–isolant peut être modélisé par la formation d'une double couche s'étendant sur une longueur de Debye L_D .

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons précisé tout d'abord les différentes techniques d'élaboration des matériaux étudiés : dépôt à phase chimique et la pulvérisation cathodique. Ensuite, nous avons décrits les différentes techniques de caractérisation utilisées. Ensuite nous avons présenté les outils de caractérisation diélectrique employés dans cette thèse et les phénomènes physiques sous-jacents qui permettent de comprendre les mécanismes de polarisation dans les matériaux isolants. Nous avons donc maintenant tous les éléments pour étudier en détail les résultats des recherches que nous avons menées sur le parylène D.

Chapitre III: Évaluation des paramètres de dépôt du parylène D

Table des matières

III.1. Introduction	44
III.2. Dépôt chimique en phase vapeur du parylène	44
III.2.1. Historique	44
III.2.2. Processus de dépôt CVD du parylène D.....	45
III.3. Effet de la température de sublimation.....	46
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	46
III.3.2. Analyse structurale	48
III.3.3. Analyse thermique.....	51
III.3.4. Effet de T_{sub} sur le temps de dépôt et l'épaisseur du film.....	52
III.4. Effet de la température de pyrolyse.....	57
III.4.1. Analyse structurale	57
III.4.2. Etude morphologique	59
III.5. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés diélectriques du parylène D	65
III.6. Conclusion.....	73

III.1. Introduction

Le dépôt chimique en phase vapeur appelé aussi CVD (*Chemical Vapor Deposition*) est une des techniques les plus utilisées pour élaborer des films solides en couches minces de haute performance, de grande pureté et dépourvus de solvants. Ainsi, cette technique permet d'obtenir des films fortement homogènes, conformes même avec des géométries complexes et un excellent contrôle de l'épaisseur. En outre, une bonne optimisation des paramètres de dépôt est primordiale pour obtenir des films de meilleure qualité présentant une bonne morphologie et offrant des propriétés physiques et électriques intéressantes.

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent l'étude de l'optimisation des paramètres de dépôt du parylène D. Dans la littérature, l'effet des conditions de dépôt comme la température de substrat, de sublimation, et de pyrolyse sur la cinétique de dépôt et la morphologie des films a déjà été déterminé par un certain nombre de chercheurs et technologues sur des couches de parylène [Kramer 84] [Rogojevic 99] [Goschel 00] [Fortin 04] [Biswas 15] . Toutefois, ces études sur l'optimisation des paramètres de dépôt CVD sont rapportées seulement sur le parylène N et C et il n'est jamais fait mention du parylène D.

Ce chapitre s'articule particulièrement autour de la compréhension de l'effet des paramètres de dépôt sur la morphologie et la structure moléculaire du parylène D pour mieux maîtriser ses propriétés. Les paramètres du processus de dépôt concernent la température de sublimation, la température de pyrolyse, et la température de substrat. Nous allons successivement nous intéresser à l'effet de ces trois températures sur la qualité des couches de parylène D obtenues et sur les propriétés physiques inhérentes à ces paramètres de dépôt.

Ainsi, des propriétés physiques particulières ouvriront de nouvelles perspectives au niveau des applications.

III.2. Dépôt chimique en phase vapeur du parylène

III.2.1. Historique

Le dépôt de parylène a été découvert pour la première fois en 1947 par Szwarc [Szwarc 47] Le matériau initial utilisé était le p-xylène, qui subissait une pyrolyse à une très haute température (1100 °C) sous vide (2 Torr) pour aboutir à une décomposition thermique du dimère en phase vapeur. Gorham [Gorham66] a découvert plus tard un procédé beaucoup plus

efficace de la décomposition de la molécule de di-para-xylène par pyrolyse sous vide. Il a trouvé qu'aux températures de pyrolyse supérieures à 550°C et des pressions inférieures à 1 Torr, le dimère se décompose en deux unités monomères (paraxylène) qui sont adsorbées sur des surfaces à température ambiante et polymérisent spontanément pour former des films minces de parylène de forte masse moléculaire [Fortin 00].

III.2.2. Processus de dépôt CVD du parylène D

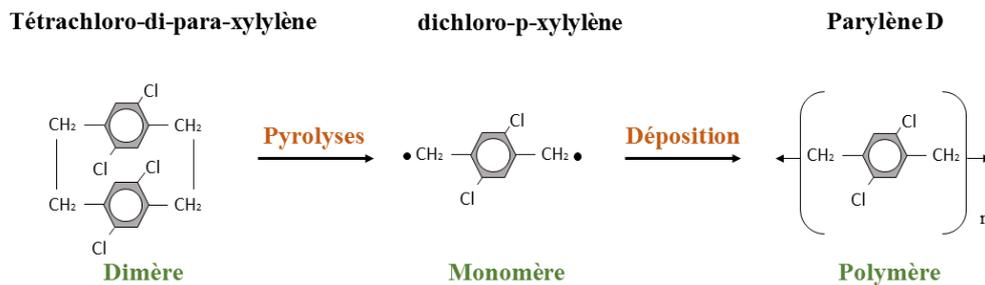


Figure III. 1 Résumé des étapes d'un dépôt de parylène D par CVD

Nous présentons ici la synthèse du parylène D par la méthode Gorham. Comme on peut le constater sur la Figure III.1, il s'agit d'un procédé en trois étapes principales.

Les dimères appelés tétrachloro-di-para-xylène se transforment en phase gazeuse par sublimation sous une température de 120 à 170°C et une pression proche de 1 Torr, puis ils passent dans un four de pyrolyse soumis à une température de 600°C-700°C et sous une pression de 0,5 Torr. Dans cette étape le dimère gazeux se convertit à 100% en monomères gazeux. Ces monomères gazeux provenant de la chambre de pyrolyse sont encore très réactifs et ils vont se recombinaison puis polymériser sur la surface de dépôt. Les températures de sublimation du dimère et la pression de dépôt sont des valeurs qui sont définies en fonction du type de parylène, mais en général, les dépôts doivent être réalisés à une pression inférieure à 1 Torr pour garantir les qualités attendues. Un aperçu des paramètres de dépôt lors d'un processus de dépôt du parylène D est donné sur la Figure III. 2.

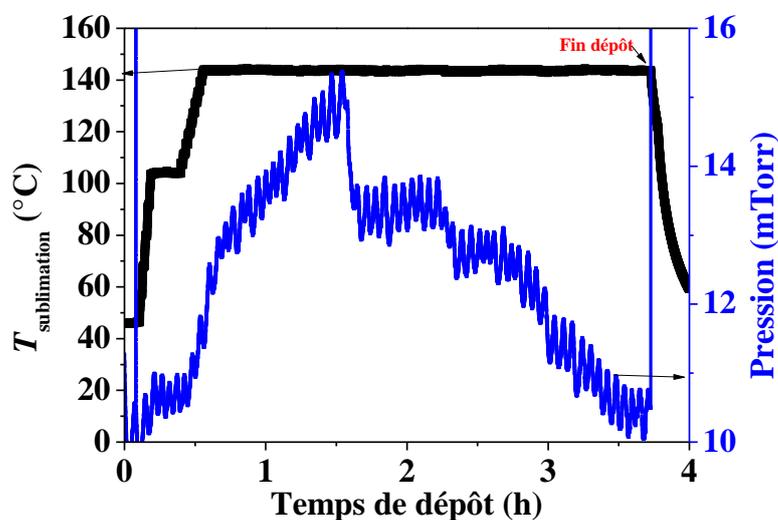


Figure III. 2 Variation de la température de sublimation et la pression lors d'un dépôt

III.3. Effet de la température de sublimation

L'effet du processus thermique sur les propriétés des films déposés a été étudié en faisant varier la température de sublimation depuis 120°C jusqu'à 160°C, tandis que les autres paramètres sont fixes. Ainsi, la température de pyrolyse a été fixée à 650°C et la température de substrat a été maintenue à la température ambiante. La masse du dimère est 5,2 g, et la pression de dépôt est de l'ordre de 0,1 Torr.

III.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

Dans le but d'étudier les différents types de liaisons chimiques qui se présentent dans les couches minces élaborées du parylène D, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie infrarouge à température ambiante et sous argon pur. La Figure III.3 représente les spectres FTIR obtenus sur les couches de parylène D pour différentes températures de sublimation.

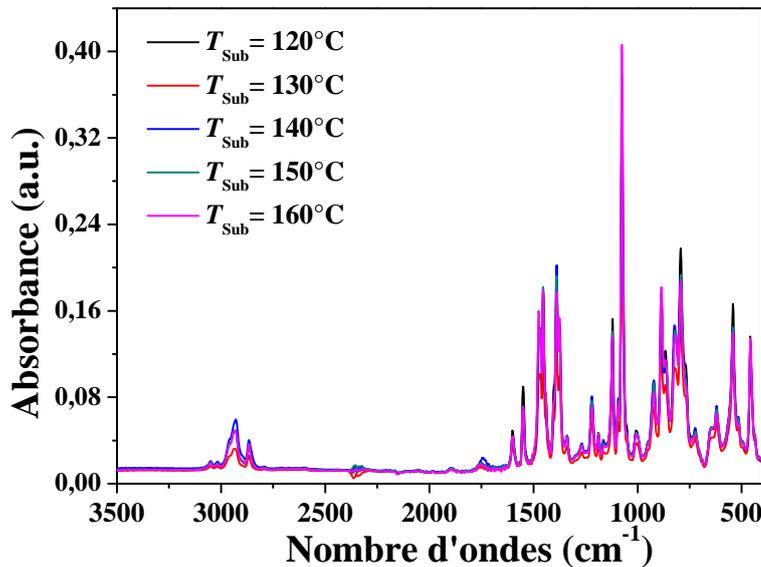


Figure III. 3 Spectres FTIR pour différentes températures de sublimation.

D'après cette figure, on voit clairement que la température de sublimation n'induit pas de changement : les différents spectres montrent les mêmes caractéristiques chimiques sans aucun nouveau pic d'absorption supplémentaire.

Nous pouvons noter la signature des groupements CH_2 à 1473, 1454, 1373 et 792 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption sont associées à la vibration de liaisons CH aliphatiques. Les pics d'absorption à 545 et à 1602 cm^{-1} correspondent à la vibration des liaisons C – C aliphatiques et C = C aromatiques respectivement. Les bandes observées à 1099, 1186, 3019 et 1214 cm^{-1} sont associées à la vibration des groupements C-H aliphatiques. Finalement, les deux pics intenses observés à 1120 et 1078 cm^{-1} sont attribués aux liaisons aromatiques C–Cl.

Afin de s'assurer de la qualité de couches élaborées nous avons effectué de la microanalyse X. Ceci nous a permis de mettre en évidence la présence logique des éléments carbone et chlore sans autre élément détectable comme l'oxygène (cf. Figure III.4). Les films de parylène D peuvent ainsi être considérés comme purs et présentant une bonne qualité chimique.

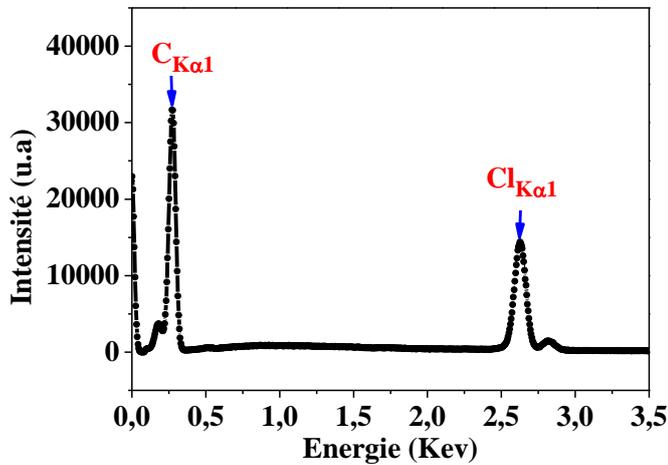


Figure III. 4 Microanalyse-X (EDX) du parylène D

III.3.2. Analyse structurale

La Figure III.5 regroupe les spectres de diffraction des rayons X réalisés à température ambiante pour différentes températures de sublimation. Nous notons bien que les films de parylène D déposés avec différentes températures de sublimation sont tous semi-cristallins. Le pic de diffraction observé à environ $2\theta=12^\circ$ correspond à l'orientation dans la direction du plan (020) de la maille cristalline monoclinique qui correspond à la phase α . Nous pouvons également remarquer un très large pic à $2\theta=22^\circ$.

Commentaire [AS1]: Il faut que tu émettes ici une hypothèse sur l'origine de ce pic

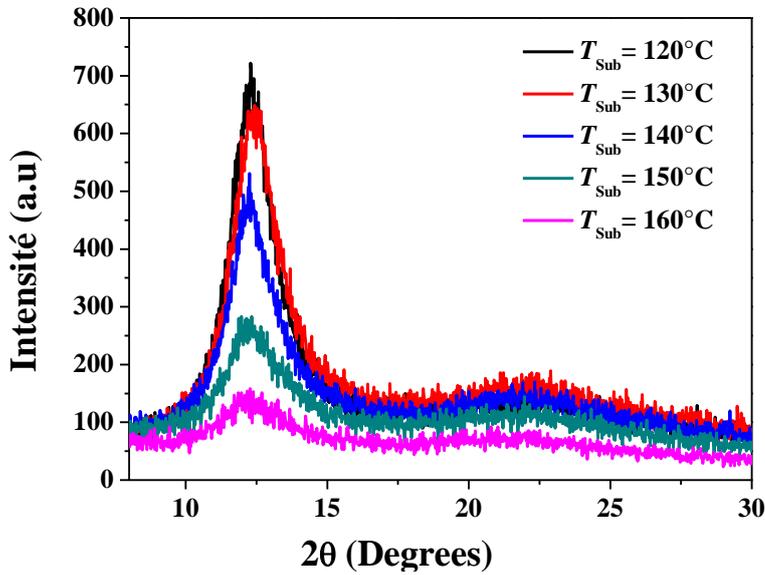


Figure III. 5 Diagramme de diffraction des rayons X pour les différentes températures de sublimation

La structure reste donc inchangée mais le changement d'intensité des pics traduit une différence en termes de pourcentage du taux de cristallinité (X_c) et de la taille des lamelles cristallites.

La taille moyenne de cristallites (L) et le taux de cristallinité (X_c) sont reportés dans le [tableau III.1](#) pour ces différentes températures de sublimation. L est calculé en utilisant la relation (III-1) de Scherrer :

$$L = K \lambda / (b \cos \theta) \quad (III.1)$$

où K est un coefficient de proportionnalité (constante de Scherrer) qui vaut généralement 0,9. λ est la longueur d'onde du monochromateur utilisé pour l'analyse de diffraction X ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$), b est la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) (en radians) et θ est l'angle de diffraction.

Le taux de cristallinité (X_c) est calculé en utilisant l'équation (III. 2).

$$X_c = (A/A') \times 100 \quad (III.2)$$

où A est l'aire du pic de diffraction et A' est l'aire totale du spectre.

T_{Sub} [°C]	$2\theta_{max}$ [°]	d_{hkl} [Å]	FWHM [°]	Taille des cristallites [Å]	X_C [%]
120	12,52	7,06	1,82	43,91	54
130	12,49	7,08	1,94	41,19	52
140	12,45	7,10	2,10	38,05	43
150	12,41	7,12	2,30	34,74	26
160	12,34	7,16	2,66	30,04	18

Tableau III. 1 Récapitulatif des paramètres cristallographiques du parylène D pour différentes températures de sublimation.

Comme observé clairement sur la [Figure III. 5](#), lorsque la température de sublimation augmente, l'intensité du pic de diffraction décroît et sa largeur à mi-hauteur augmente considérablement. Selon la relation III.1, cela se traduit par une diminution de la taille des cristallites. Le taux de cristallinité indique une température de transition aux environs de 140°C traduisant deux comportements de croissance distincts. Le taux de cristallinité décroît de 54% pour $T_{Sub} = 120^\circ\text{C}$ à 18% pour $T_{Sub} = 160^\circ\text{C}$. En dessous de $T_{Sub} = 140^\circ\text{C}$, plus la taille des cristallites est importante, meilleure sera ordonnée l'orientation moléculaire. Cela peut être attribué à la prédominance du processus de nucléation et des mécanismes de croissance, tandis qu'au-dessus de $T_{Sub} = 140^\circ\text{C}$ les cristallites sont de plus petite taille et favorisent une structure moléculaire désordonnée et une augmentation de la phase amorphe. La cristallisation de la chaîne polymère devient plus difficile si le polymère est formé rapidement. Nous rappelons que le processus de l'élaboration du parylène se produit en 3 étapes : Initiation, addition (ou propagation) et finalement la polymérisation (ou polycondensation) [Kahouli 11]. Pour les températures de sublimation élevées, les espèces de monomère n'auront pas le temps pour se réarranger ensemble afin de former un certain ordre (phase cristalline). Nous pensons qu'à ce stade, l'étape d'addition est freinée par rapport à la phase d'initiation qui s'est déroulée dans la chambre de pyrolyse pour passer à l'étape de polycondensation. Fortin et al. [Fortin 02] ont montré que le modèle « chimisorption » du processus de dépôt du parylène dans de telles conditions ne parvient pas à prédire le taux de croissance correctement à cause de la réaction d'initiation qui devient prédominante. Ils ont noté également que ce modèle ne tenait pas compte de l'effet de la diffusion du monomère en volume. Cela signifie que les monomères sont déposés sur la surface et qu'ils n'ont pas le temps de diffuser dans le volume pour former une couche dense. Ceci favorise la structure désordonnée du matériau. Dans notre cas, ceci est obtenu pour le film élaboré à $T_{Sub} = 160^\circ\text{C}$.

Surendran et al. [Surendran 87] ont montré que les distances interréticulaires d_{hkl} du parylène C sont indépendantes de la vitesse de sublimation du dimère. Ceci n'est pas le cas pour le parylène D. En revanche d_{hkl} augmente légèrement en fonction de la température de sublimation (tableau III. 1).—Ceci peut être expliqué par la diminution des distances interchaînes lorsque le taux de cristallinité et la taille de cristallites diminuent avec l'augmentation de la température de sublimation.

On peut donc conclure que la température de sublimation présente un effet notable sur les propriétés physiques (cristallinité, d_{hkl} ,...) du parylène D.

III.3.3. Analyse thermique

D'autres propriétés en volume du polymère, telles que la température de transition vitreuse (T_g), peuvent être sensiblement affectées par la variation de T_{sub} . En effet, il est bien connu que T_g est très sensible au changement de cristallinité du matériau.

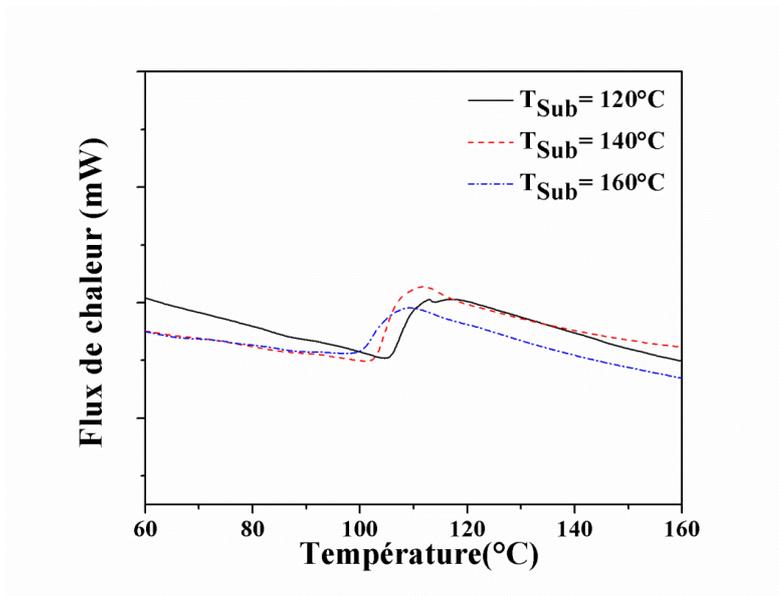


Figure III. 6 Thermogramme DSC pour différentes températures de sublimation.

Pour vérifier ce point, nous avons effectué des analyses thermiques par le biais de la technique « DSC » sur plusieurs échantillons élaborés à différentes T_{sub} (Figure III. 6). On voit clairement un décalage dans les spectres au passage de la T_g suivant la température de sublimation sélectionnée.

Plus précisément, lorsque la température de sublimation augmente, la température de transition vitreuse diminue (cf. [tableau 2](#)), ce qui implique que le taux de cristallinité du polymère diminue et par conséquent le comportement semi-cristallin du parylène D tend vers un comportement plus amorphe à des T_{sub} plus élevés. Il est connu dans la littérature [[Alvesa 02](#)] [[Manoa 05](#)] [[Schick 09](#)] que la transition vitreuse de polymère tend vers des températures plus hautes lorsqu'on augmente la cristallinité de matériaux. Ce résultat est très compatible avec ce qu'on a observé par les analyses structurales.

T_{sub} (°C)	120°C	140°C	160°C
T_g (°C)	109	105,5	103

Tableau III. 2 Température de transition vitreuse du parylène D déduite des analyses thermiques pour différentes températures de sublimation.

III.3.4. Effet de T_{sub} sur le temps de dépôt et l'épaisseur du film

La [figure 7](#) représente la variation de l'épaisseur de film et le temps de dépôt en fonction de la température de sublimation. Il est important de noter que l'uniformité globale d'épaisseur obtenue après le dépôt est bonne et les films sont transparents à l'exception de $T_{sub} = 160^\circ\text{C}$ qui présente un film partiellement opaque. Nous pouvons noter une décroissance linéaire de l'épaisseur en fonction de la température de sublimation.

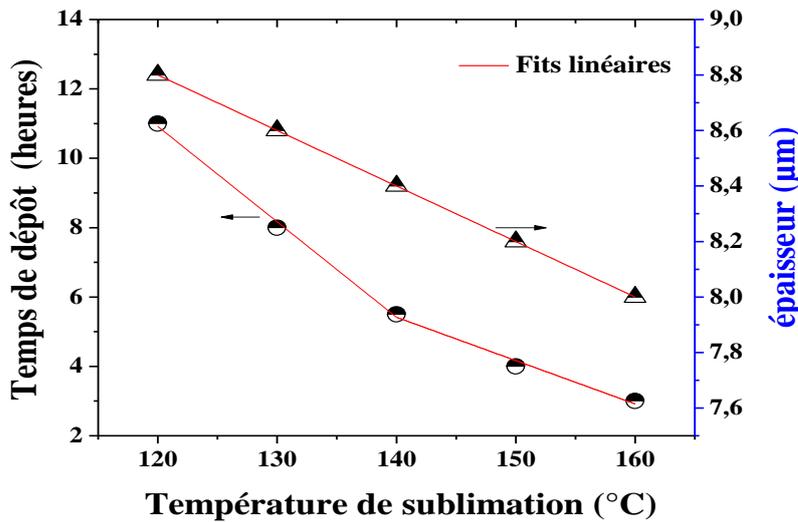


Figure III. 7 Variation de l'épaisseur du film et du temps de dépôt de parylène D en fonction de la température de sublimation.

Selon les résultats de XRD et appuyé par les résultats DSC sur le comportement de la T_g , plus le film devient mince plus des chaînes favorise un état désordonné, ce qui entraîne une réduction du degré de cristallisation. Dans le cas du parylène D, on peut obtenir des films plus épais avec un poids de dimère inférieur à celui du parylène C ou N [Gorhom 66] [kahouli 11]. En effet, le monomère du parylène D est une molécule plus lourde, donc il se condense plus facilement dans la chambre de substrat comparé aux monomères du parylène C et N. Plus explicitement, il y a moins des monomères gazeux qui peuvent être condensés sur le piège à froid maintenu à la température de l'azote liquide.

Par ailleurs, nous constatons sur la [Figure III.7](#) que la variation du temps de dépôt en fonction de la température de sublimation présente une température seuil aux alentours de 140°C. Ceci est en bonne concordance avec l'analyse de diffraction des rayons X et cette température reflète le changement du régime de dépôt des plus basses températures de sublimation aux plus élevées.

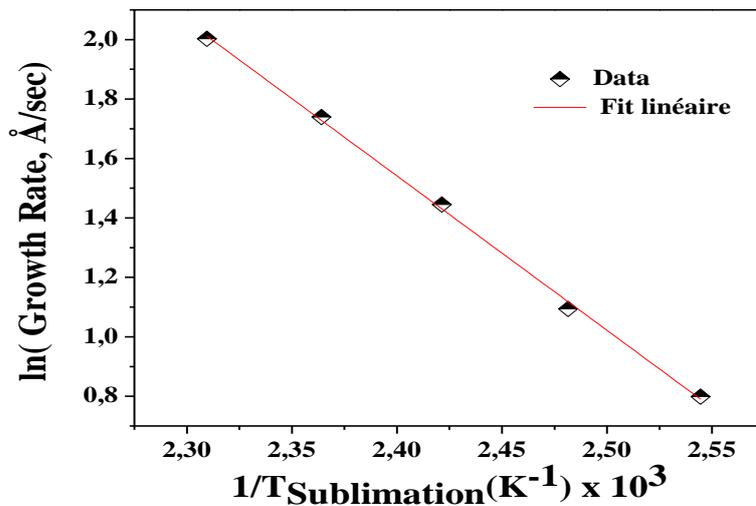


Figure III. 8 Croissance de la vitesse de dépôt en fonction de $1000/T_{\text{Sub}}$ pour différentes températures de sublimation.

Les vitesses de dépôt rapportées dans ce travail ont été calculées en divisant l'épaisseur du film par le temps de dépôt. Ceci a permis de faire ressortir une dépendance linéaire avec la température de sublimation. Par extrapolation, nous avons estimé la température de

sublimation au-dessous de laquelle le parylène D ne peut plus être déposée qui est approximativement de l'ordre de 105°C.

De plus, il est important de noter que la vitesse de dépôt du parylène D diminue avec l'augmentation de la vitesse de sublimation du dimère. Ce résultat est en bon accord avec la littérature en comparaison avec les parylènes N et C [Kremer 84].

La diminution de la cristallinité en fonction de T_{sub} augmente est semblable au parylène N et contraire au parylène C [Surendran 87]. Ce comportement peut être lié au caractère polaire de l'espèce de monomère puisque le parylène D et le parylène N sont apolaires, tandis que le parylène C est polaire. La diminution observée de la cristallinité lorsque la température de sublimation T_{sub} peut être expliquée comme suit : les hautes températures de sublimation augmentent la vitesse de sublimation et peuvent augmenter l'énergie cinétique des molécules déposées sur la surface du substrat. Ces molécules ayant une énergie thermique de sublimation plus élevée vont conduire à une vitesse de dépôt plus importante. En outre, la littérature révèle que les vitesses de dépôt les plus élevées sont liées à une plus grande condensation des monomères sur la surface pendant la phase de croissance [Kremer 84]. De plus l'augmentation de la température de sublimation entraîne l'augmentation de la pression partielle des monomères et en conséquence l'augmentation de la vitesse de dépôt [Mailyan 92].

V. Simkovic [Simkovic 99] a montré que la variation de la température de sublimation du parylène C pourrait apporter une augmentation de 25 % de la valeur de la vitesse de sublimation, menant à des vitesses de dépôt plus élevées. Ce scénario ne fournit pas le temps nécessaire pour que les molécules du parylène D soient arrangées dans une structure cristalline adéquate. Ce processus de dépôt engendre des pertes de molécules de monomères dans le piège froid, impliquant des épaisseurs de film moindres que celles obtenues lorsque la température de sublimation est basse.

Kramer [Kremer 84] a trouvé que la variation de la vitesse de croissance des parylènes N et C est reliée à la température de sublimation par la relation suivante :

$$\ln r = k' + 2 a' / T_{sub} \quad (III.3)$$

où k' est une constante qui dépend seulement de la température de substrat et du type de dimère utilisé. a' est une constante qui dépend du dimère de parylène qui va être sublimé.

Cette relation montre que le logarithme de la vitesse de croissance est lié linéairement à l'inverse de la température de sublimation pour un dimère donné et une température de

substrat constante. Comme on l'a vu, nous avons obtenu le même comportement pour le parylène D (Figure III.8). Dans notre cas, l'équation est la suivante :

$$\ln r = 14,016 - 5,19 \times 1000/T_{sub} \quad (III.4)$$

III.4. Etude morphologique

III.4.1. Etude par AFM

Pour mieux connaître l'état de la surface du parylène D, des images topographiques de surface par AFM en mode 'tapping' ont été réalisées pour plusieurs températures de sublimation.

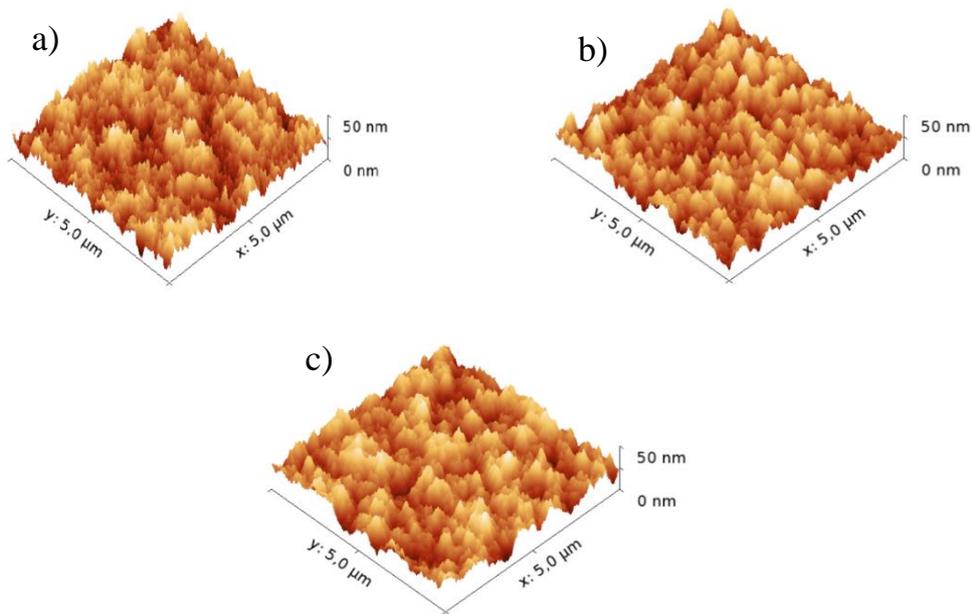


Figure III. 9 Images topographiques d'AFM du parylène D pour différentes T_{sub} (a= 120°C, b=140°C, et c=160°C).

Ces images sont reportées sur la Figure III.9 avec un balayage $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de la région. Dans le cadre de nos conditions expérimentales, une rugosité de l'ordre de 4 à 5,4 nm a été trouvée (cf. tableau 3). Au fur et à mesure que T_{sub} augmente, la géométrie et la taille des cristallites change et s'accompagne par un changement de la rugosité de surface Ceci se traduit par l'augmentation de la rugosité de surface avec l'augmentation de T_{sub} . D'ailleurs, les images AFM ont indiqué l'existence d'une structure globulaire de diverses distributions de particules, signifiant que le mécanisme de croissance est sensible à l'énergie thermique de sublimation.

T_{Sub}	120°C	130°C	140°C	150°C	160°C
RMS [nm]	4,295	4,442	4,686	5,086	5,439

Tableau III. 3 Rugosité du parylène D pour différentes températures de sublimation.

III.4.2. Etude par microscopie électronique à balayage en émission de champ

La [figure III.10](#) montre des images obtenues par FE-SEM sur des films de parylène D à différentes températures de sublimation : (a) à 120°C, (b) à 140°C, et (c) à 160°C, respectivement. Nous soulignons une modification de la morphologie des films marquée par la présence de quelques 'globules' sur la surface. La proportion de ces globules augmente au fur et à mesure que la rugosité augmente.

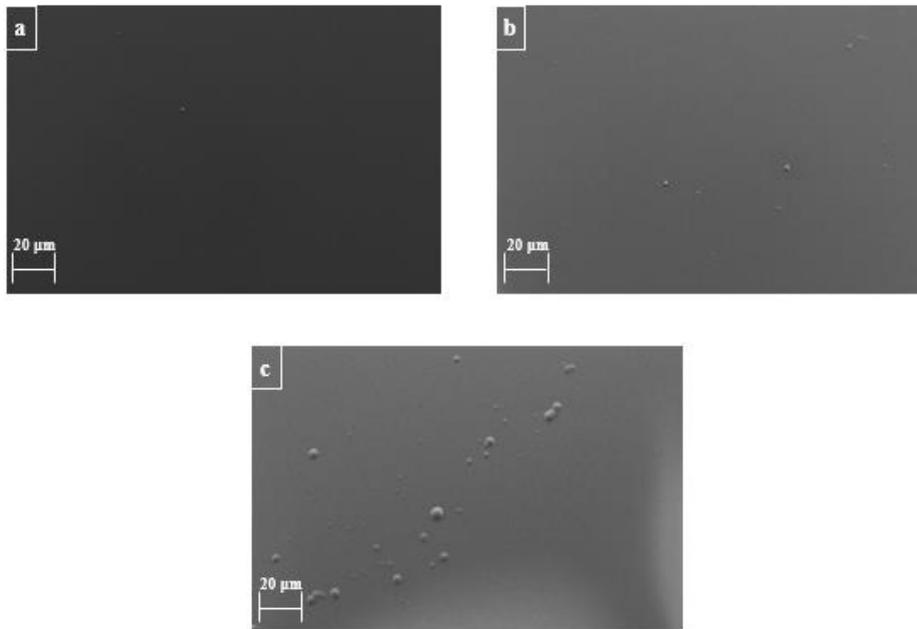


Figure III. 10 Observation de la morphologie par microscopie électronique à balayage en émission de champ (FE-SEM) de parylène D. pour différentes températures de sublimation (120°C (a), 140°C (b), et 160°C (c))

Ce résultat est en bon accord avec la variation de la rugosité obtenue par analyse AFM. L'existence de ces globules peut s'expliquer par les molécules du dimère qui ne sont pas polymérisées et qui n'ont pas été perdues à travers le piège froid à cause de leur poids moléculaire assez élevé par rapport aux monomères gazeux. Comme deuxième hypothèse on peut aussi admettre que les monomères qui ne sont pas polymérisés sont liés au phénomène de diffusion qui est lent comparé à la vitesse d'initiation des monomères. Cela laisse le temps

aux monomères de se grouper pour former des agrégats et de se condenser à la surface sans diffuser en volume pour s'ajouter avec les chaînes qui sont déjà polymérisées.

Lorsque la température de sublimation augmente, le flux des molécules gazeuses de dimère augmente. Dans ce cas, quelques molécules réussissent à passer rapidement au piège froid avec le flux sans stationner suffisamment de temps (temps de résidence) dans la chambre de pyrolyse pour être transformées en monomères. Il y aura ainsi une formation de globules sur la surface des films de parylène D. Dit autrement, la densité des globules est d'autant plus importante que le temps de résidence des molécules gazeuses de dimère dans la chambre de pyrolyse est court.

La topologie des films déposés à $T_{sub}=120^{\circ}\text{C}$ est transparente mais avec l'augmentation des températures de sublimation, les couches du polymère deviennent légèrement opaques ($T_{sub}=160^{\circ}\text{C}$). En effet pour les températures de sublimation élevées, la pression de dépôt augmente aboutissant à la formation de films partiellement non transparents donnant naissance aux propriétés mécaniques et optiques de qualité médiocre [Yang 98].

Commentaire [AS2]: Tu ne réponds pas à la question : Pourquoi l'augmentation de la pression de dépôt rend les films opaques. Dit autrement, quel effet physique/chimique va induire sur le film l'augmentation de la pression ?

En conclusion, une diminution de rugosité de surface peut être obtenue en réduisant T_{sub} et la vitesse de dépôt. Pour une formation de couches bien définies, il serait ainsi souhaitable de travailler avec des températures de sublimation allant de 120 à 140°C (pour une température de pyrolyse fixée à 650°C dans le cadre de l'étude menée dans cette partie). Ces conditions seront ainsi appropriées pour obtenir des films de parylène D plus denses et transparents.

III.4. Effet de la température de pyrolyse

Après avoir analysé l'effet de la température de sublimation, nous allons maintenant nous centrer sur l'effet de la température de pyrolyse. Pour cette analyse, les températures de sublimation et de dépôt sont maintenues constantes ($T_{sub}=140^{\circ}\text{C}$, $T_{dep} = 30^{\circ}\text{C}$, et $p = 0.1$ Torr), alors que la température de pyrolyse va varier de 650°C à 690°C.

III.4.1. Analyse structurale

La figure III.11 montre les spectres XRD des films de parylène D pour différentes températures de pyrolyse.

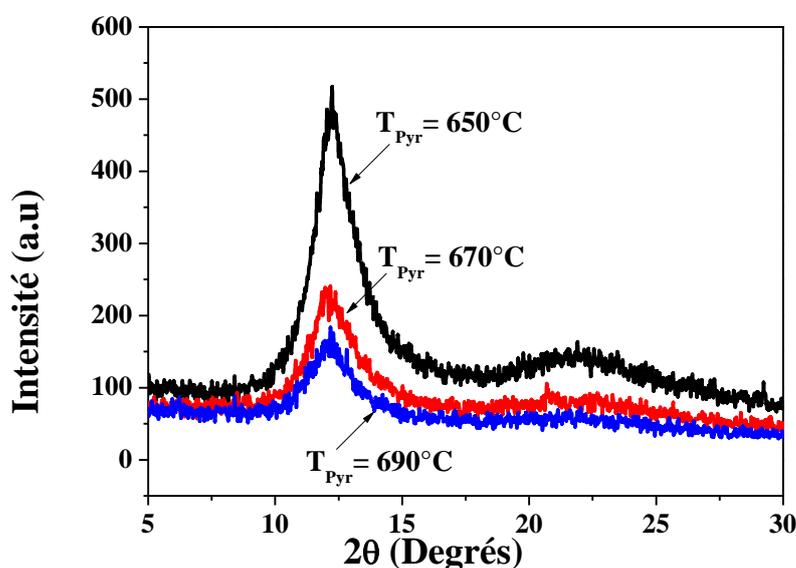


Figure III. 11 Spectres de diffraction des rayons X pour différentes températures de pyrolyse.

On voit clairement que l'intensité du pic de diffraction augmente lorsque la température de pyrolyse diminue. Lorsque T_{pyr} augmente de 650°C jusqu'à 690°C, les énergies thermiques et cinétiques des monomères augmentent, cela se traduit par un flux important de molécules à l'état gazeux passant de la chambre de pyrolyse à la chambre de dépôt. Ainsi ces molécules ont eu moins de temps pour s'arranger et polymériser, ayant pour résultat un matériau de cristallinité inférieure (tableau III.4).

T_{pyr} [°C]	$2\theta_{max}$ [°]	d_{hkl} [Å]	FWHM [°]	Taille de Cristallite [Å]	X_C [%]
650	12,45	7,06	2,1	38,05	43
670	12,22	7,23	2,25	35,51	27
690	12,15	7,27	2,5	31,96	19

Tableau III. 4 Récapitulatif des paramètres cristallographiques du parylène D pour différentes températures de pyrolyse.

Le tableau III.4 regroupe les propriétés structurales principales du parylène D semi-cristallin pour différentes valeurs de températures de pyrolyse. A partir de ce tableau on peut déduire que le taux de cristallinité et la taille des cristallites diminuent au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente, sans changement de la structure cristallographique. Nous avons déjà souligné précédemment le même comportement dans l'étude de l'influence de la température de sublimation.

III.4.2. Etude morphologique

La rugosité du parylène D est également examinée ici en faisant varier la température de pyrolyse. Comme indiqué dans le tableau 5, la valeur de la rugosité du parylène D augmente environ de 14% lorsque la température de pyrolyse passe de 650 à 690°C.

$T_{pyr.}$ (°C)	650°C	670°C	690°C
RMS [nm]	4,686	4,840	5,329

Tableau III. 5 Rugosité du parylène D pour différentes températures de pyrolyse.

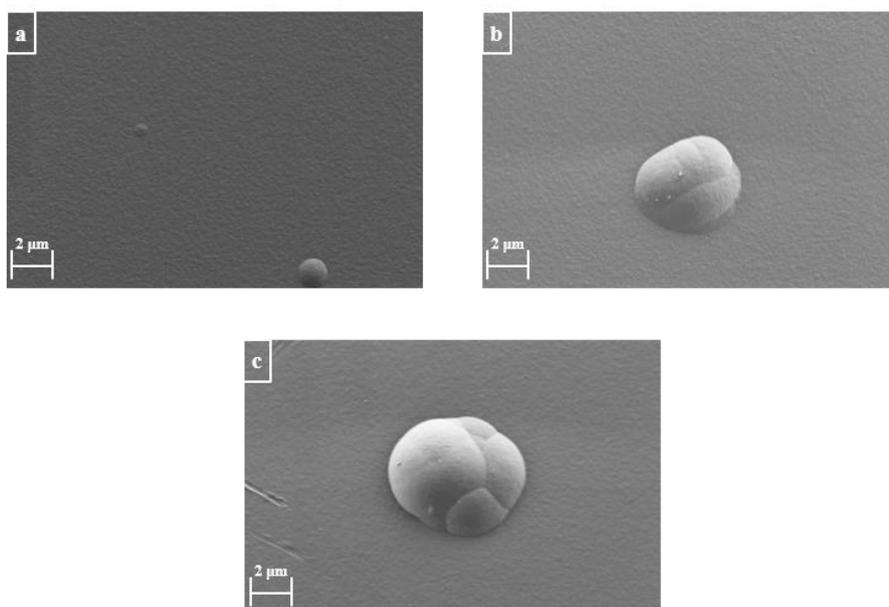


Figure III. 12 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage en émission de champ (FESEM) du parylène D. pour différentes températures de pyrolyse (a) : (650°C, (b) : 670°C, et (c) : 690°C

La [Figure III.12](#) représente des images sur la morphologie de surface du parylène D à différentes températures de pyrolyse réalisées par le biais de la technique FESEM. On voit clairement la présence de quelques globules sur la surface du parylène D déposé. Ces globules sont observés sur toutes les images, mais avec des dimensions plus grandes dans le cas de la température de pyrolyse la plus élevée ([Figure. 12.c](#)). La taille des globules augmente de 1,3 µm pour $T_{pyr.} = 650^\circ\text{C}$ à 13,7µm pour $T_{pyr.} = 690^\circ\text{C}$.

II.4. Effet de la température du substrat

D'après la littérature, la température de substrat T_s du parylène constitue un des paramètres de dépôt les plus importants à prendre en considération [[Gazicki 86](#)] [[Fortin 02](#)]. Par conséquent, dans cette partie nous allons étudier l'impact de ce paramètre sur la morphologie et la

structure des couches du parylène D en faisant varier la température T_S dans l'intervalle : $[-25^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}]$.

V.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La [Figure III.13](#) représente les spectres FT-IR obtenus sur des films de parylène D en fonction de la température de substrat. Tous les spectres ont la même composition chimique que nous avons identifiée également lors des études précédentes en fonction de T_{sub} et T_{pyr} . Finalement la composition chimique du parylène D peut être considérée indépendante de la température du substrat. Yang [[Yang 98](#)] a trouvé aussi que la température de substrat n'influe pas sur la composition chimique de parylène N.

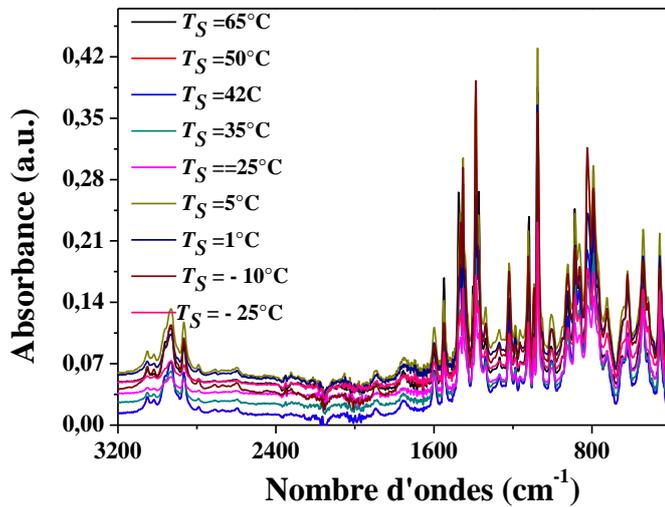


Figure III. 13 Spectres FTIR pour différentes températures de substrat.

V.2. Analyse structurale

Les spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante de parylène D déposés aux différentes températures T_S sont présentés sur la [Figure III.14](#).

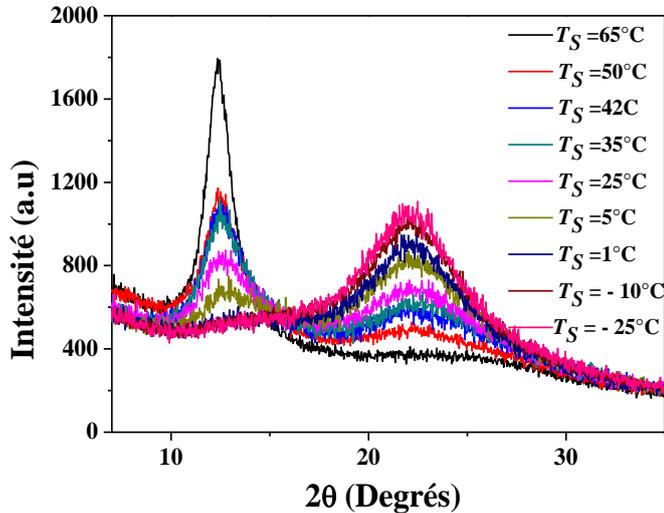


Figure III. 14 Diagrammes de diffraction des rayons X pour différentes températures des substrats.

Il est évident que l'aspect structural du polymère dépend de la température du substrat. Les films obtenus à température élevée (65°C-35°C) sont principalement sous une forme α monoclinique comme indiqué par un fort pic à environ $2\theta = 12^\circ$. Pour $T_S \leq 35^\circ$, on observe la présence d'un deuxième pic large à la position $2\theta=22^\circ$ qui est représentatif de plans cristallins (110) de la phase β monoclinique. L'intensité de ce pic augmente et devient plus marquée au fur et à mesure que la température du substrat diminue mais la structure de matériau indique aussi qu'il y a toujours la coexistence de la phase α dans le polymère. Nous notons qu'à $T_S = -25^\circ\text{C}$, le pic correspondant à la phase β devient très intense et s'accompagne de la disparition du pic correspondant à la phase α . Ces modifications structurales pour le parylène D sont en bon accord avec ceux rapportés par Gazicki et Surendran [Gazicki 86] pour le parylène N.

V.3. Etude morphologique

Le tableau III.6 regroupe l'évolution de la rugosité de surface du matériau en fonction de T_S .

T_S (°C)	65	50	42	35	25	5	0	-10	-25
RMS[nm]	3,2	3,7	4,3	4,6	5,2	10	18	28	35

Tableau III. 6 Rugosité de surface (RMS) du parylène D pour différentes températures de substrat.

Nous constatons qu'à $T_S \leq 35^\circ\text{C}$, la rugosité augmente fortement. Les films synthétisés pour différentes températures de dépôt sont tous clairs et transparents à l'exception des films

élaborés à $T_s = 5^\circ\text{C}$ et 0°C qui sont très opaques. Ceci peut s'expliquer par la forte augmentation de la pression à l'intérieur de la chambre de dépôt comme cité précédemment.

Commentaire [AS3]: Voir mon commentaire AS23

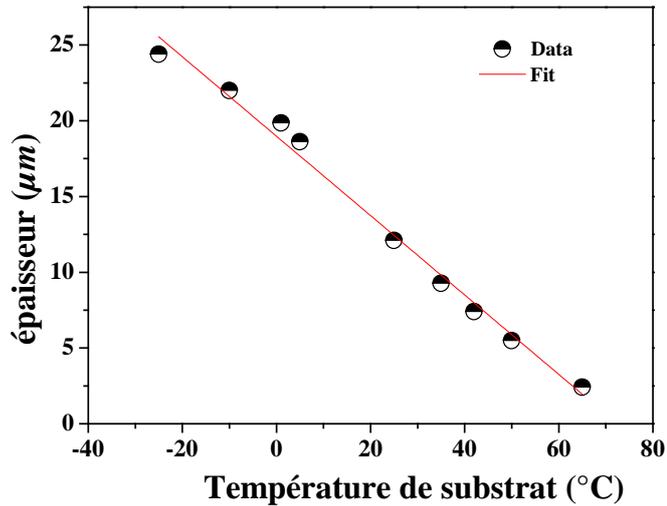


Figure III. 15 Epaisseur de dépôt en fonction de la température du substrat.

Grâce aux paramètres expérimentaux de CVD, nous avons mis en évidence que les températures appropriées de substrat peuvent aboutir à une croissance contrôlée de l'épaisseur des couches s'étendant de $2\ \mu\text{m}$ jusqu'à $24\ \mu\text{m}$ avec un bon contrôle des phases amorphes et cristallines

Plusieurs études [Senkevich 00] [Kahouli 11] [www.comelec.ch] ont montré que l'épaisseur du film du parylène N et C varie linéairement avec la masse du dimère. De plus la vitesse de dépôt du polymère augmente avec l'augmentation de la masse du dimère.

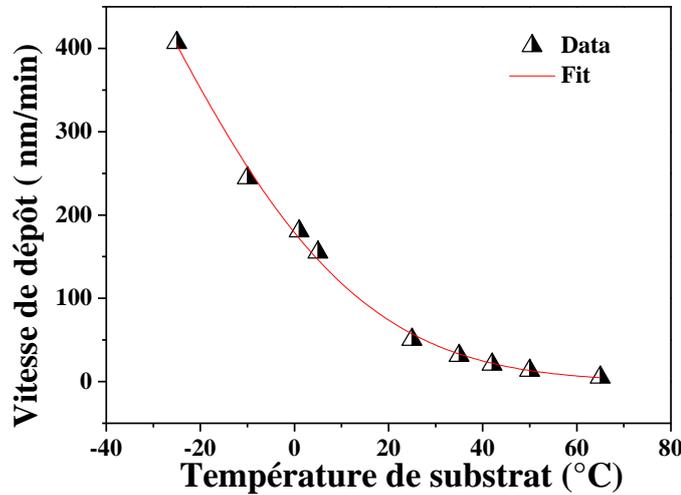


Figure III. 16 Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la température de substrat.

La Figure III.16 montre la variation de la vitesse de dépôt du film de parylène D en fonction de la température du substrat. La vitesse de dépôt augmente exponentiellement lorsque la température du substrat diminue. On observe bien une forte augmentation pour les mesures à partir de $T_s=5^\circ\text{C}$. L'extrapolation exponentielle montre que cet emballement dans la vitesse de dépôt aurait tendance à démarrer aux environs de $T_s=15^\circ\text{C}$.

Un certain nombre de modèles ont été développés pour décrire le processus cinétiquement contrôlé des parylènes N et C [William 78] [Fortin 02] [Rogojevic 99] et pour prévoir le taux de dépôt en fonction de la pression de monomères et de la température du substrat [Kubo 72] [Treiler 73] [Fortin 02]. Il a été montré aussi une augmentation de la vitesse de dépôt avec la diminution de la température de substrat. Beaucoup d'autres travaux de recherches ont montré l'effet de la pression sur le taux de dépôt [Kubo 84] [Yang 98] [Fortin 02]. Les auteurs ont mis en évidence que le taux de dépôt est proportionnel à une loi de puissance de la pression et cette pression augmente au fur et à mesure que la température du substrat augmente.

II.5. Etude comparative entre les films élaborés par le bâti CVD de l'Institut Néel et le bâti de la société Comelec.

Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé des échantillons de parylène D élaborés dans deux bâtis :

- le bâti CVD de l'institut Néel afin d'étudier en profondeur l'influence des paramètres de dépôt en vue d'optimiser justement ce dépôt au niveau de la qualité et de la reproductibilité des couches

- un bâti CVD industriel et commercialisé par la société COMELEC. Dans ce cas, nous pouvions avoir accès à un nombre important d'échantillons dans des délais courts car le bâti était dimensionné en conséquence.

Nous avons ainsi eu l'opportunité de comparer les courbes de parylène D élaborées dans chacun des bâteaux. Les résultats XRD sont reportés sur la [Figure III.17](#).

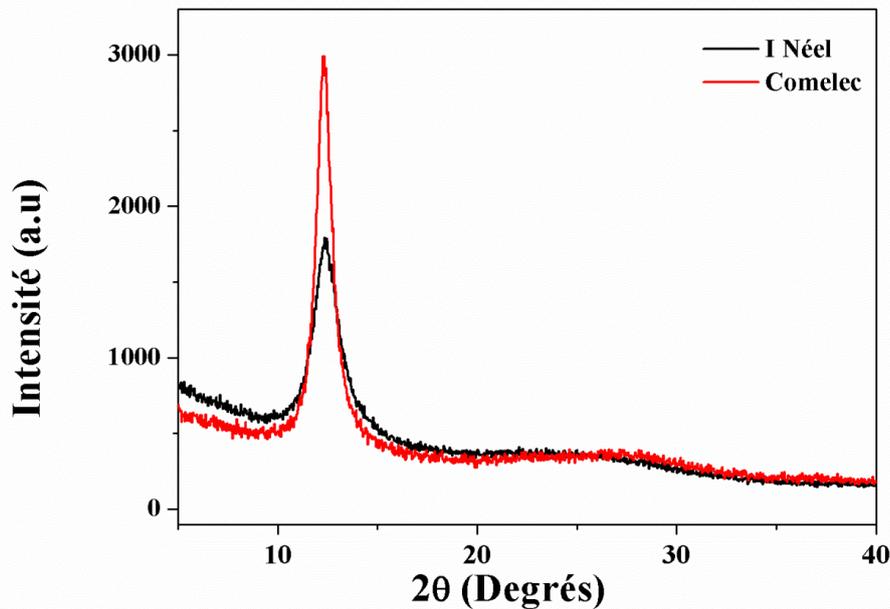


Figure III. 17 Diagrammes de diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que les deux échantillons ont la même structure physique du parylène D [\[Figure III.17\]](#). La structure reste inchangée à l'exception de l'intensité des pics qui a varié, montrant une différence en termes de cristallinité et de taille des lamelles cristallines. Ceci s'explique par la différence de température de substrat : $T_{S(\text{Institut Néel})} = 65^{\circ}\text{C}$ et pour le $T_{S(\text{Comelec})} < 65^{\circ}\text{C}$. Aussi Ils n'ont pas la même pression de dépôt.

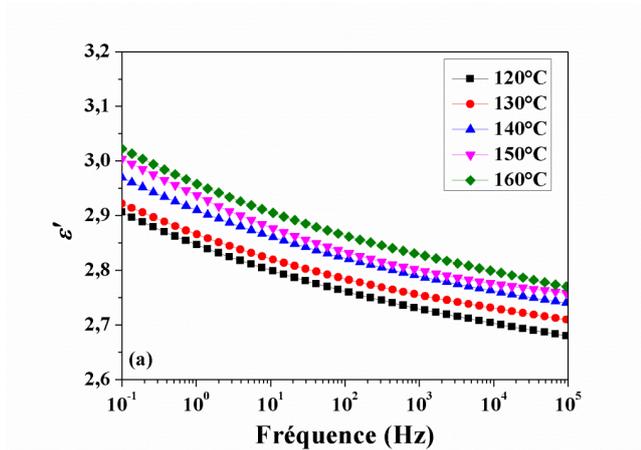
Cette étude en fonction des paramètres du processus nous ont permis de mieux comprendre et mieux maîtriser nos couches de parylène D. Ceci étant, il est difficile de définir ensuite quels sont les meilleurs paramètres car on peut naturellement se dire que suivant l'application visée, nous ne devons pas choisir les mêmes conditions de dépôt.

Nous nous sommes alors intéressés à regarder le comportement diélectrique de nos couches de parylène D pour deux raisons principales : la première à visée intégration dans des applications où la constante diélectrique et les pertes vont avoir un rôle à jouer dans les performances du dispositif ; la seconde dans le but de bénéficier des analyses diélectriques pour mettre en avant, conforter ou infirmer les conclusions auxquelles nous sommes arrivées dans les parties précédentes de ce chapitre.

III.5. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés diélectriques du parylène D

Effet de la température de sublimation

Nous allons mettre l'accent sur l'impact de la température de sublimation sur la réponse diélectrique du matériau élaboré. Ceci nous permettra de mieux comprendre la corrélation entre le processus d'élaboration, les propriétés structurales et diélectriques du matériau. La Figure III.18 (a-c) nous montre l'évolution fréquentielle de la constante diélectrique, du facteur de dissipation et de la conductivité ac (σ') d'une première série d'échantillons élaborée en faisant varier T_{sub} .



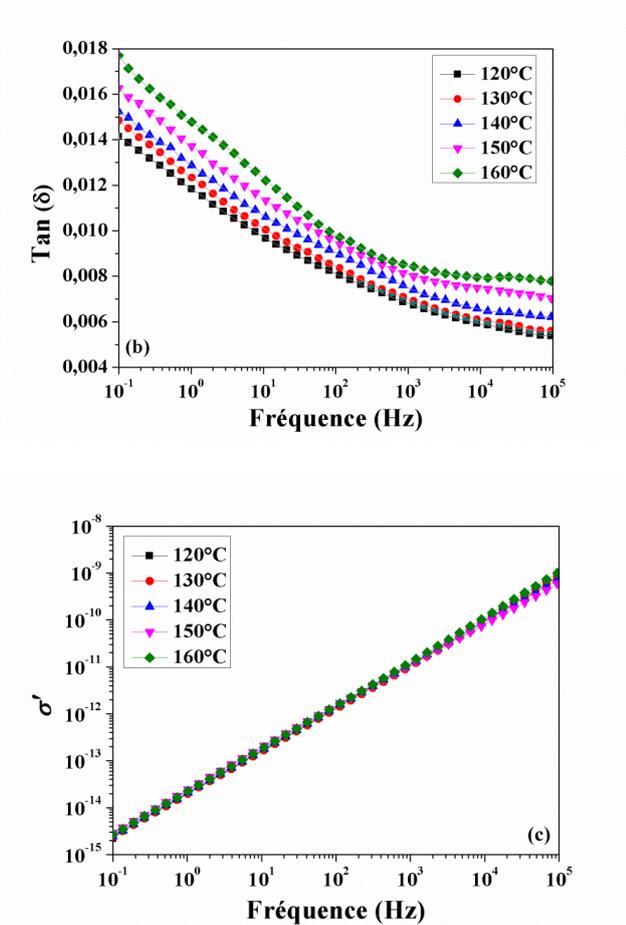


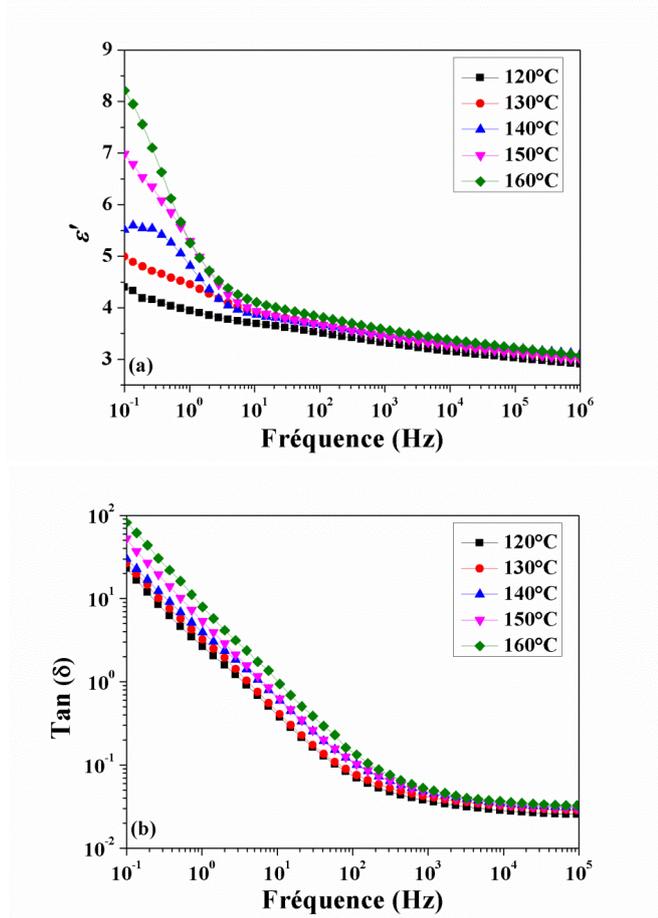
Figure III. 18 Evolution fréquentielle de : (a) Constante diélectrique, (b) Facteur de dissipation et (c) Conductivité σ' pour différentes valeurs de T_{sub} . Les mesures diélectriques sont réalisées à 20°C: ce qui correspond à l'état vitreux (système ordonné)

A l'état vitreux ($T = 20^\circ\text{C} = T_g - [80-90^\circ\text{C}]$), la constante diélectrique ϵ' (Figure III. 18-a) et le facteur de dissipation $\tan \delta$ du parylène D (Figure III. 18-b) augmentent au fur et à mesure que la température de sublimation augmente, tandis que la conductivité électrique n'est que très légèrement modifiée.

D'après les analyses structurales présentées précédemment, lorsque T_{sub} diminue, la phase cristalline augmente et peut causer un effet de confinement sur la phase amorphe du matériau et par suite bloquer le transfert de charges entre les chaînes moléculaires qui sont caractérisées par une mobilité plus importante dans la phase amorphe. Ceci peut alors occasionner une diminution de la conductivité électrique lorsque T_{sub} diminue. Ceci est en bon accord avec nos résultats expérimentaux bien qu'ils ne sont pas significatif parce que les mesures sont

réalisées sur du parylène D à l'état vitreux ($T = 20^\circ\text{C}$) où la mobilité des chaînes est quasi-figée. En outre, nos résultats expérimentaux révèlent que la valeur de la constante diélectrique est d'autant plus importante que la température de sublimation est élevée ou plus explicitement lorsque la phase amorphe du matériau est prédominante. Ceci s'explique par le fait que les dipôles C-Cl du parylène D s'orientent plus facilement avec le champ électrique dans cette phase et par conséquent le constant diélectrique augmente. De la même manière, le facteur de dissipation $\tan \delta$ augmente lorsque la température de sublimation est élevée.

Examinons maintenant le comportement diélectrique du parylène D en état caoutchoutique (système désordonné), la [Figure III. 19 \(a-c\)](#) montre la réponse diélectrique du matériau pour différentes valeurs de T_{sub} à une température de travail de 300°C (expliquant cet état caoutchoutique) :



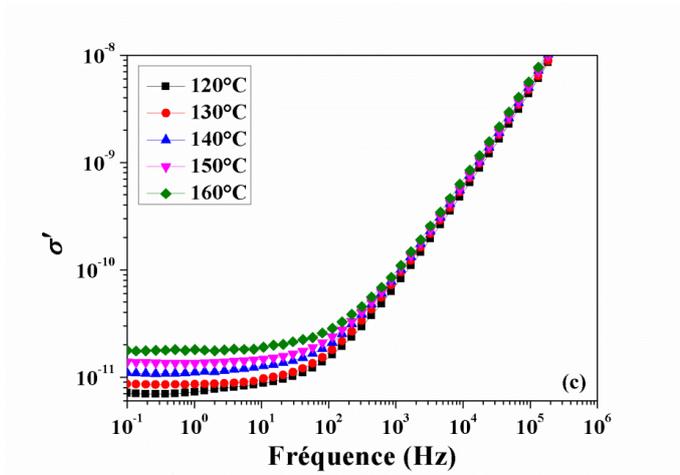


Figure III. 19 Evolution fréquentielle de : (a) Constante diélectrique, (b) Facteur de dissipation et (c) Conductivité σ' pour différentes valeurs de T_{sub} . Les mesures diélectriques sont réalisées à 300°C: Ce qui correspond à l'état caoutchoutique (système désordonné).

Il est clair que les paramètres diélectriques (ϵ' , $\tan \delta$ and σ') sont fortement modifiés en phase caoutchoutique par rapport à ceux mesurés à l'état vitreux en particuliers dans le domaine des basses fréquences où la réponse diélectrique du matériau est gouvernée par le mouvement coopératif des chaînes moléculaires (mouvements coopératifs des dipôles). Cependant à haute fréquence, les paramètres diélectriques sont légèrement affectés car dans cette gamme de fréquence on assiste au mouvement des dipôles à une échelle locale. Par ailleurs, nous avons déjà souligné que les paramètres diélectriques mesurés à l'état vitreux sont fortement modifiés par l'augmentation de la phase amorphe. D'une manière similaire, notre remarque reste valable même à l'état caoutchoutique où l'effet de T_{sub} est d'avantage prononcé

Afin de mieux comprendre la corrélation process d'élaboration/structure/propriétés, nous avons regroupé sur la [Figure III. 20\(a\)](#) et [\(b\)](#) la variation du taux de cristallinité et les paramètres diélectriques en fonction de la température de sublimation à l'état vitreux et caoutchoutique.

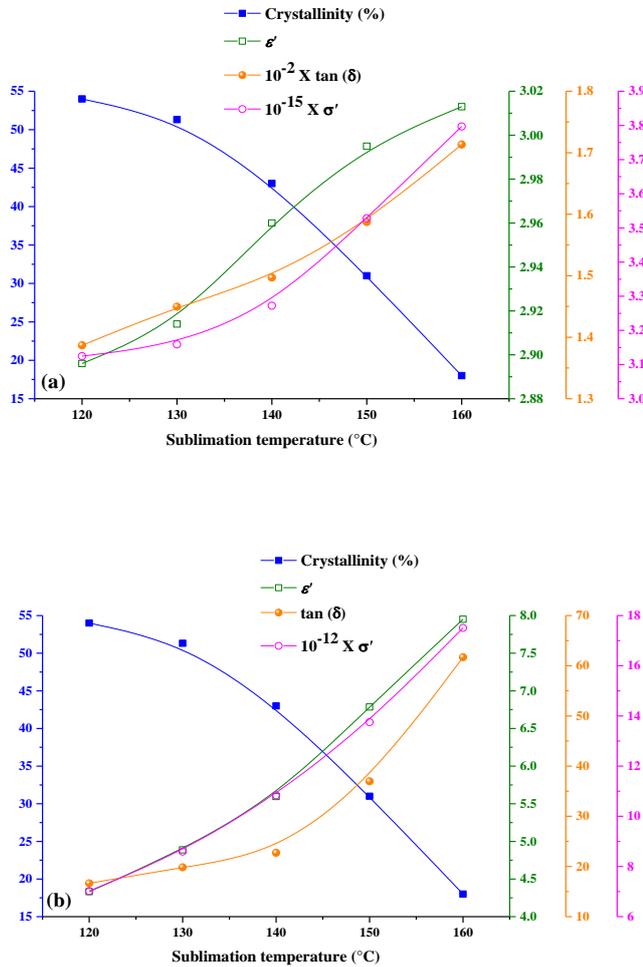


Figure III. 20 Variation du taux de cristallinité et des paramètres diélectriques en fonction de la température de sublimation (a) à l'état vitreux et (b) à l'état caoutchoutique. Les paramètres diélectriques sont mesurés pour une fréquence fixe : 0,13 Hz.

Comme nous pouvons le constater, le taux de cristallinité varie en fonction de T_{sub} suivant une loi exponentielle négative et les paramètres diélectriques suivant une exponentielle positive. A basse fréquence (@0,13 Hz), la constante diélectrique du parylène D en phase caoutchoutique augmente d'environ 100% lorsque T_{sub} varie de 120 to 160°C ainsi que le facteur dissipation qui augmente fortement (à peu près une décade).

Effet de la température de pyrolyse

De la même façon que précédemment, nous avons regardé l'évolution des propriétés diélectriques du parylène D en fonction de la température de pyrolyse (Figure III. 21 (a) et (b)) en particulier lorsque le matériau est en phase caoutchoutique à 300°C.

On remarque que la valeur de la constante diélectrique est multipliée par un facteur 4 lorsque T_{pyr} passe de 650 à 690°C. De plus le facteur de dissipation et la conductivité électrique augmentent considérablement.

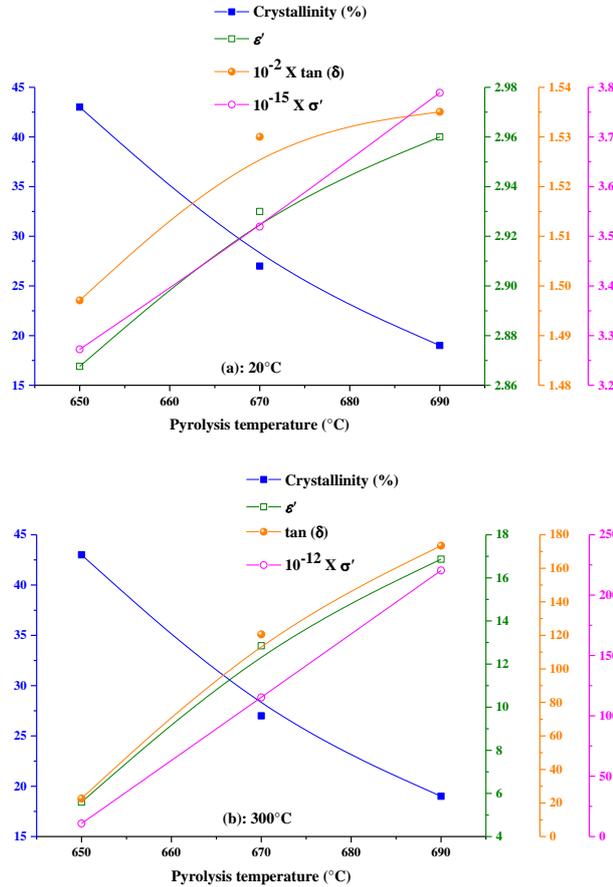


Figure III. 21 Variation du taux de cristallinité et des paramètres diélectriques en fonction de la température de pyrolyse (a) à l'état vitreux et (b) à l'état caoutchoutique @20°C et 300°C. Les paramètres diélectriques sont mesurés pour une fréquence fixe : 0,13 Hz.

Ceci peut être lié à l'augmentation du processus de la mobilité des charges dans la phase caoutchoutique. En effet, la forte valeur de la conductivité électrique obtenue pour T_{sub} élevée en phase caoutchoutique peut être attribuée à la contribution du nombre important de dimères non évaporés qui ont un impact sur les mesures diélectriques. Ces dimères non évaporés peuvent être sublimés et les molécules à l'état gazeux vont migrer au niveau de l'interface électrode/parylène-D donnant lieu à une polarisation au niveau d'électrode. En général, en spectroscopie diélectrique des polymères, cette polarisation apparaît à basse fréquence (BF) et haute température (HT). Ces arguments peuvent donc justifier la contribution de ce processus

de polarisation au niveau d'électrode ayant comme origine la sublimation des globules dans le parylène D à l'état liquide (300°C) et à BF.

Par ailleurs, la conductivité électrique dans les polymères isolants est liée à la présence des défauts dont le niveau d'énergie peut être déterminé à partir de la représentation de la conductivité dc dans un diagramme d'Arrhenius

La figure III. 22 (a) et (b) représente la variation de la conductivité dc dans un diagramme d'Arrhenius pour différentes températures de sublimation et de pyrolyse. Nous notons que les valeurs des énergies d'activation déduites à partir des pentes des droites sont du même ordre de grandeur quel que soit T_{sub} ou T_{pyr} .

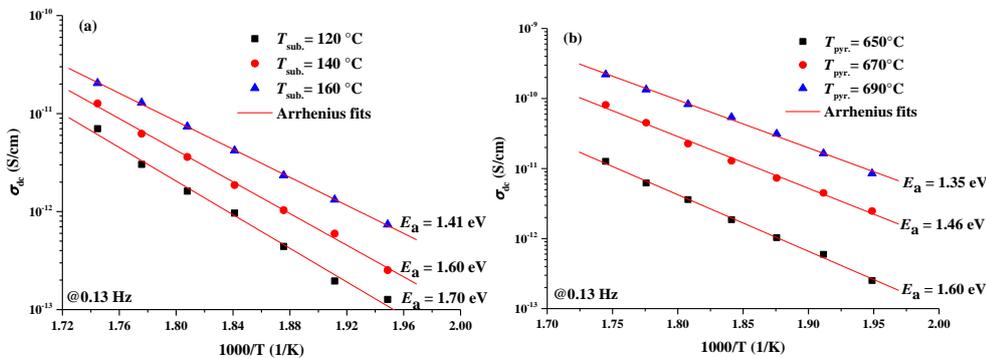


Figure III. 22 Représentation de la conductivité dc dans un diagramme d'Arrhenius pour différentes : (a) températures de sublimation et (b) températures de pyrolyse

Comme mentionné précédemment à partir des analyses structurales en fonction des paramètres de dépôt, la phase cristalline est d'autant plus importante que T_{sub} ou T_{pyr} est minimale. Ceci conduit à un effet de confinement de porteurs de charges dans la phase amorphe. Ce qui exige bien évidemment une énergie plus importante pour participer à la conduction. Cette situation correspond bien au comportement de l'énergie d'activation déterminée pour $T_{sub} = 120^\circ\text{C}$ et $T_{pyr} = 650^\circ\text{C}$.

En général dans les polymères semi cristallins, l'interface entre les phases amorphe et cristallines présente un effet notable lorsque le polymère est soumis à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse (T_g). Par conséquent, nos mesures diélectriques réalisés à 300°C ($\sim T_g + 200^\circ\text{C}$) suggèrent que la réponse diélectrique du matériau à HT et BF peut être attribuée à la polarisation interfaciale nommée aussi

polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars. Ce mécanisme de polarisation aura lieu au niveau des interfaces amorphes/cristal.

Le formalisme le plus approprié pour mettre en évidence ce phénomène de polarisation est le formalisme du module électrique. Il est donné par l'équation suivante :

$$M^* = 1/\varepsilon^* = M' + iM'' \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Où } M' = \varepsilon' / (\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2 \text{ et } M'' = \varepsilon'' / (\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2 \quad (\text{III.2})$$

M' et M'' sont la partie réelle et imaginaire du module complexe M^* , respectivement.

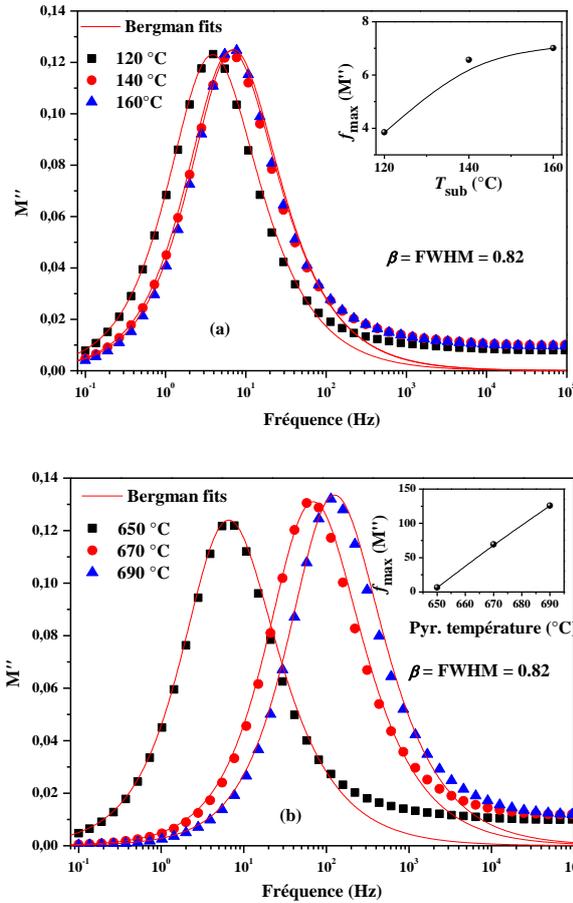


Figure III. 23 Evolution fréquentielle de la partie imaginaire M'' (a) températures de sublimation et (b) températures de pyrolyse.

La Figure III.23 (a) et (b) représente l'évolution fréquentielle de la partie imaginaire M'' , pour différentes températures de sublimation et de pyrolyse respectivement. Nous observons des pics asymétriques qui sont bien ajustés par l'équation de Bergmann principalement à BF.

$$M''(\omega) = \frac{M''_{max}}{(1-\beta_{KWW}) + \left(\frac{\beta_{KWW}}{1+\beta_{KWW}}\right) \left(\beta_{KWW} \frac{f_{max}}{f} + \left(\frac{f}{f_{max}}\right)^{\beta_{KWW}} \right)} \quad (\text{III.7})$$

où M''_{\max} représente le maximum du pic de M'' et f_{\max} est la fréquence correspondante β_{KWW} est l'exposant de Kohlrausch ($0 < \beta_{KWW} \leq 1$). La valeur théorique de β_{KWW} est égale à 0,82 indépendamment de la température de sublimation et de pyrolyse.

Cependant, la fréquence de relaxation maximale f_{\max} est dépendante de ces deux paramètres de dépôt comme cela est montré dans les encarts de la [Figure III. 23\(a\)](#) and [\(b\)](#). Cette dépendance est plus prononcée lorsque la température de pyrolyse varie ([Figure III. 23 b](#)).

De plus, la fréquence de relaxation se déplace vers les basses fréquences lorsque la température de sublimation ou de pyrolyse diminue. Ceci implique que l'inhomogénéité du matériau augmente. En effet, le taux de cristallinité et la taille des cristallites augmentent. Par conséquent, le nombre d'interfaces entre la phase amorphe et cristalline augmente et par suite l'inhomogénéité du matériau.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude expérimentale détaillée concernant l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales et physicochimiques mais aussi diélectriques du parylène D.

Les résultats principaux de cette étude peuvent être résumés de la manière suivante :

1. Nous avons montré que le taux de cristallinité et la taille des cristallites de films de parylène D augmentent de manière significative lorsque la température de sublimation diminue. Ceci conduit à un effet de confinement de porteurs de charges dans la phase amorphe.
2. Le changement de la température de pyrolyse, favorise la croissance des globules à la surface de dépôt. Ces globules peuvent être sublimés et les molécules à l'état gazeux vont migrer au niveau de l'interface électrode/parylène-D donnant lieu à une polarisation au niveau d'électrode principalement lorsque le parylène D est à l'état caoutchoutique (300°C) et à BF.
3. La température de substrat T_S est un autre paramètre important dans l'élaboration des films de parylène D. Nous avons noté des différences significatives dans les diffractogrammes de rayon X. Pour $T_S \leq 35^\circ$, on observe la présence d'un deuxième pic représentatif de la phase β monoclinique. L'intensité de ce pic augmente et devient plus pointue au fur et à mesure que la température du substrat diminue mais la

structure de matériau indique aussi qu'il y a toujours la coexistence de la phase α dans le polymère.

4. En augmentant T_s , l'épaisseur diminue considérablement de $24\mu\text{m}$ à $2\mu\text{m}$. La vitesse de dépôt diminue fortement de 400 à $0,5$ nm/min.
5. Nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés diélectriques sont plus significative l'état caoutchoutique. Les résultats obtenus sont :
 - A basse fréquence, la constante diélectrique du parylène D augmente d'environ 100% lorsque en variant T_{sub} de 120 to 160°C ainsi que le facteur dissipation qui augmente fortement (à peu près une décade)
 - Nous avons utilisé le formalisme du module électrique pour étudier la polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars qui se manifeste au niveau des interfaces amorphes/cristal. A 300°C la fréquence de relaxation MWS se déplace vers les basses fréquences lorsque la température de sublimation ou de pyrolyse diminue

Chapitre IV: Etude de la stabilité thermique du parylène D et comportement sur les propriétés diélectriques

Table des matières

IV.1. Introduction	76
IV.2. Analyse thermique par thermogravimétrie (TGA)	76
IV.3. Analyse par FTIR	78
IV.4. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	79
IV.4.1. Transition vitreuse et stabilité thermique	80
IV.4.2. Température de fusion et de cristallisation: instabilité thermique.....	81
IV.5. Evolution de la structure cristalline durant le chauffage par diffraction des rayons X	83
IV.6. Mécanismes ou processus de relaxation diélectriques	84
IV.6.1. Mise en évidence de la relaxation γ	84
IV.6.2. Mise en évidence de la relaxation β	87
IV.6.3. Mise en évidence de la relaxation α	91
IV.6.4. Mise en évidence de la relaxation interfaciale Maxwell-Wagner-Sillars (MWS).....	93
IV.7. Mise en évidence du mécanisme de conduction.....	96
IV.8. Polarisation au niveau des électrodes.....	101
IV.9. Conclusion.....	104

IV.1. Introduction

De l'étude précédente, il est difficile de dire que nous allons travailler avec des paramètres de dépôt optimisés. En effet, on pourra parler d'optimisation dès lors qu'on pourra relier les performances des matériaux réalisés à une application spécifique. Dans le cas de nos travaux, il apparaissait trop prématuré de s'orienter sur un choix d'application et nous avons donc pris la décision de choisir les conditions de dépôt sur lesquelles nous avons menées suffisamment d'expériences pour disposer d'un nombre conséquent de matériaux à caractériser. Ainsi, nous avons travaillé sur des échantillons de parylène D déposés à l'institut Néel avec les conditions suivantes : $T_{\text{sub}} = 140^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{pyr}} = 650^{\circ}\text{C}$

L'objectif de nos travaux résumés dans ce chapitre avait pour but d'étudier la réponse diélectrique de parylènes D jusqu'à leur température limite de fonctionnement afin d'évaluer les potentialités de ces polymères pour une utilisation dans des applications à haute température. Afin d'identifier ces seuils en température, nous avons donc au préalable mené des caractérisations thermiques et des caractérisations physico-chimiques avant et après des stress thermiques appliqués à ces polymères. Nous commençons donc ce chapitre en présentant cette étude sur la stabilité thermique des films de parylène D. Nous analysons ensuite les propriétés diélectriques de ces matériaux notamment à haute température. Les résultats discutés sont en lien avec les mécanismes des relaxations qui permettent d'obtenir des informations sur la dynamique moléculaire et les phénomènes qui se produisent au niveau des interfaces présentes dans le volume (interface amorphe – cristallin) ou au contact polymère - électrode.

IV.2. Analyse thermique par thermogravimétrie (TGA)

Les résultats de TGA obtenus sur le parylène D dans un environnement inerte (sous azote) sont présentés sur la [Figure IV.1](#). La dérivée de la perte en poids est aussi indiquée afin de mettre en évidence les points d'inflexions de la courbe de masse qui correspondent à la température de décomposition du matériau.

En dessous de 250°C , aucune dégradation moléculaire n'est observée pour le parylène D. Pour les deux températures 90°C et 260°C il y a une légère dégradation de 2% de perte de masse

due à la transition vitreuse ou probablement au la sublimation des dimères non polymérisés. Dans la plage de température 450-550°C, le matériau se dégrade fortement. Cette dégradation s'explique principalement au niveau des liaisons (CH₂-CH₂) qui sont énergétiquement les plus faibles parmi les liaisons qui constituent la structure chimique du parylene D. Ce résultat nous permet déjà de voir que ce polymère peut être utilisé sans dégradation chimique à des températures plus élevées que bon nombre de polymères.

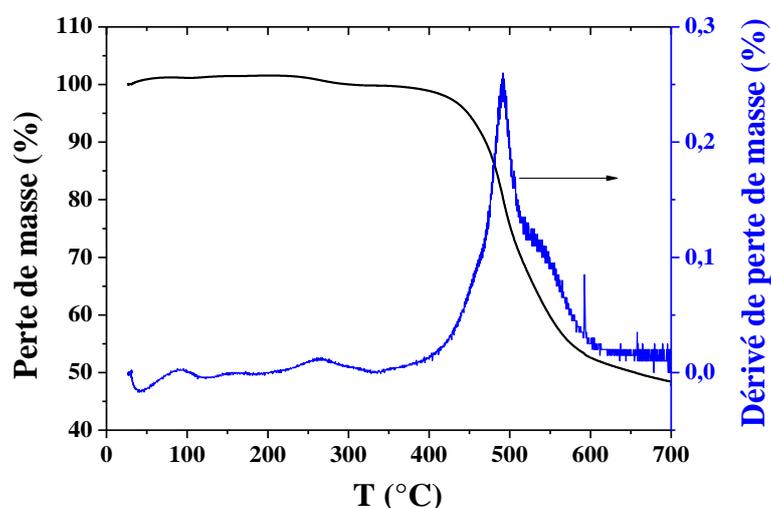


Figure IV. 1 Spectre d'analyse TGA sous azote pour une vitesse de chauffe de 10°C/mn

Dès qu'on augmente la vitesse de chauffage, la température de dégradation se décale vers les hautes températures comme on peut le voir nettement sur la [Figure IV.2](#). L'augmentation de la vitesse de chauffage permet de mettre en évidence la cinétique des chaînes amorphes qui sont contraintes par les zones cristallines du matériau. Ce résultat montre également l'importance de bien préciser les conditions expérimentales appliquées lorsqu'on veut identifier des valeurs seuils comme ici la température où la dégradation devient prépondérante.

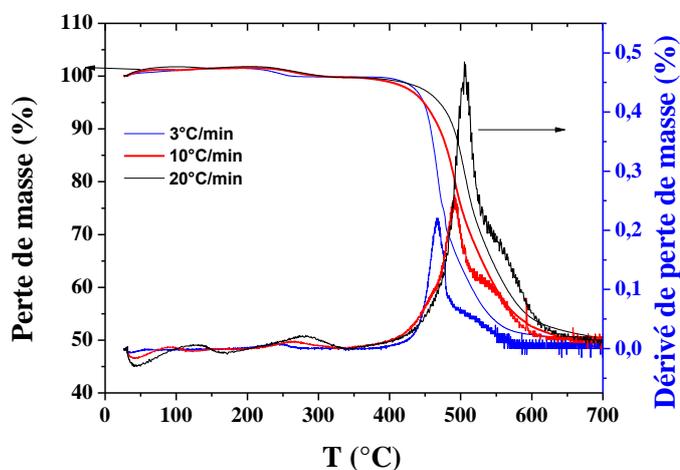


Figure IV. 2 Spectre d'analyse TGA pour différentes vitesses de chauffe (3°/mn, 10°/mn et 20°/mn).

IV.3. Analyse par FTIR

Les possibles changements de conformation des chaînes du parylène D avant et après un processus de cristallisation/fusion ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres obtenus avant et après recuits à 420°C sont présentés sur la [Figure IV.3](#). Cette température a été choisie car elle est dans la zone limite de la forte dégradation observée en TGA et il nous a paru intéressant d'évaluer dans quelle mesure cette température pouvait impacter les propriétés du parylène D.

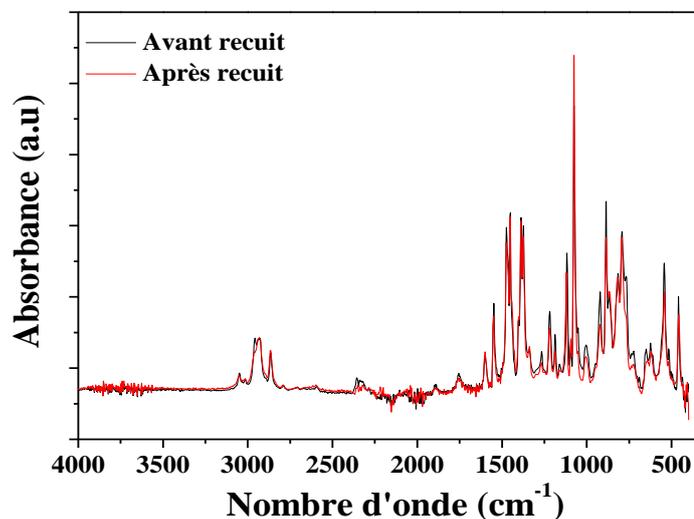


Figure IV. 3 Spectres FTIR avant et après un recuit à 420°C.

On peut remarquer que tous les pics d'absorption avant et après recuit thermique sont identiques en position. Ceci confirme la bonne stabilité de la composition chimique du parylène D et est bien en accord avec les résultats précédents obtenus par TGA où on voyait que la stabilité thermique était bonne jusqu'à cette température de 420°C sous gaz inerte. Les pics présentent cependant une très légère différence en intensité qui peut s'expliquer par un effet de stress thermique associé à l'échantillon, qui s'élimine après un effet de recuit au-dessus de T_g ou à une diminution du taux de cristallinité du matériau. Ce phénomène de stress thermique est très connu dans les polymères, et dans la plupart des cas lié à la différence du coefficient d'expansion thermique du substrat et du polymère et aux effets de relaxations des chaînes dans les zones amorphes qui peuvent engendrer une diminution du volume libre du matériau [Senkevich98].

IV.4. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage permet d'identifier les différentes transitions thermiques du matériau. Étant donné que le parylène D est un matériau thermoplastique semi-cristallin, on devrait pouvoir identifier les transitions suivantes : les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de la fusion T_M . Les expériences ont été réalisées sous une atmosphère inerte.

IV.4.1. Transition vitreuse et stabilité thermique

La [figure IV.4](#) montre le thermogramme issu de l'analyse thermique DSC du parylène D au cours d'une rampe de réchauffement de 10°C/min suivie d'une rampe de refroidissement à 20°C/min depuis la température ambiante jusqu'à 320°C. Nous observons une température de transition vitreuse (T_g) de l'état vitreux à l'état caoutchoutique du parylène D. Elle est clairement observable pendant le premier cycle de chauffage au voisinage de 110°C et aussi au premier cycle de refroidissement au voisinage de 100°C.

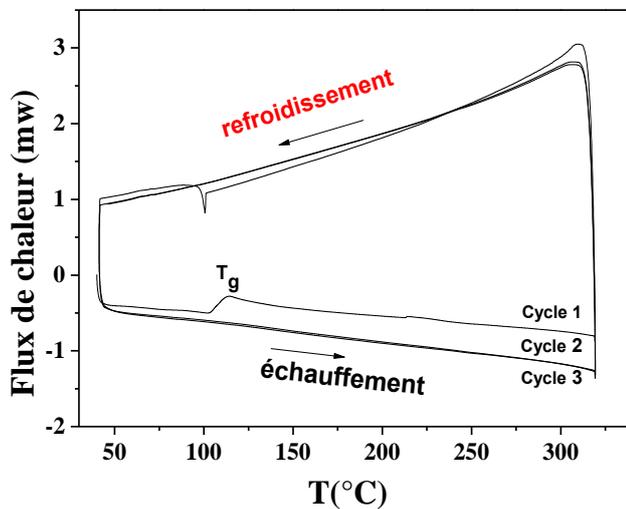


Figure IV. 4 Spectres de DSC montrant la transition vitreuse (3 cycles de chauffage- refroidissement).

Pendant le deuxième et troisième cycle de chauffage, on n'observe aucun événement thermique et la détection de la région de transition vitreuse devient difficile. Puisque la transition vitreuse est associée à la phase amorphe du matériau, la non-détection de T_g est due à l'effet de confinement induit par la phase cristalline sur la phase amorphe par l'intermédiaire de la croissance et la nucléation de nouvelles cristallites lorsqu'on a chauffé le matériau au-delà de T_g [Pelvilain 15].

Par ailleurs, on constate que le parylène D présente une bonne stabilité thermique pour des températures de mesures allant jusqu'à 320°C. Ces propriétés sont obtenues après le passage du premier cycle thermique qui permet d'enlever l'histoire thermique des chaînes et de densifier la structure des zones amorphes et des zones cristallines.

IV.4.2. Température de fusion et de cristallisation: instabilité thermique

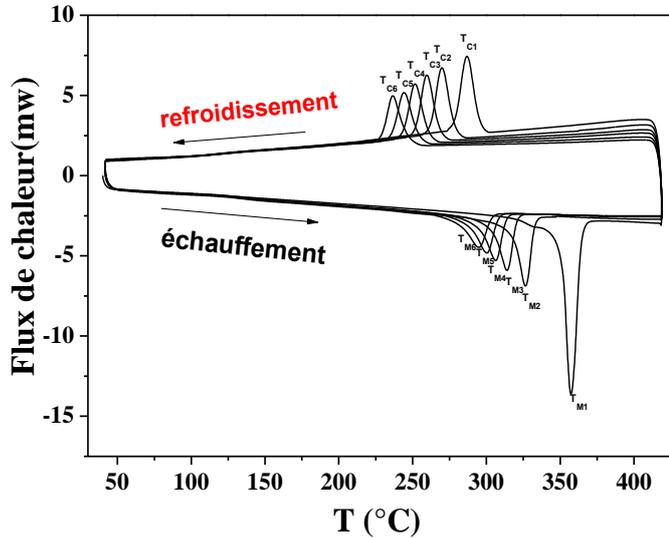


Figure IV. 5 Spectres de DSC (6 cycles de chauffage- refroidissement).

Six cycles thermiques successifs de chauffage et de refroidissement de 30°C à 420°C ont été réalisés sur un même échantillon (Figure IV.5). Les pics endothermiques dans la gamme de température 290-360°C sont caractéristiques de pics de fusion (T_M) et les crêtes exothermiques pointues dans la région de température 240-310°C sont caractéristiques des pics de cristallisation.

Lors du premier cycle, en chauffant l'échantillon à plus haute température, un pic de fusion est détecté au voisinage de 357°C pour une variation d'enthalpie de 44,5 J/g. Au refroidissement, nous observons un pic de cristallisation à 287°C correspondant à une énergie de 25,6 J/g.

On remarque aisément que les pics de fusion et de cristallisation du parylène D se décalent vers des températures plus basses avec l'augmentation du nombre de cycles thermiques. Le fait d'atteindre la température de fusion modifie donc la cinétique de cristallisation et par conséquent la cristallinité du matériau. Ainsi, après 6 cycles d'échauffement/refroidissement, la température de fusion passe de 357°C à 290°C et l'enthalpie de fusion diminue de 44,5 à 3,5 J/g. Cette diminution présente une décroissance brutale après le 2^{ème} cycle thermique surtout pour l'enthalpie de fusion

La décroissance de l'enthalpie de cristallisation est moins brutale et présente un comportement exponentiel (cf. Figure IV.6). Le rapport non constant entre l'enthalpie de

fusion et l'enthalpie de cristallisation est représentatif de l'instabilité du parylène D quand il atteint ou il dépasse sa première température de fusion. Ce comportement correspond à un changement irréversible des domaines cristallins accompagné par une diminution du taux de cristallinité du matériau après chaque cycle thermique appliqué. Le changement des positions des pics de fusion-cristallisation peut être lié à la fusion de certaines régions de cristaux imparfaits. En outre, la largeur à mi-hauteur du premier pic de fusion du parylène D devient plus large, indiquant que les différents cycles thermiques favorisent le phénomène de croissance de cristallites décentralisées et mènent à une taille cristalline plus grande. Cette instabilité suggère la présence de plusieurs types d'imperfections cristallines et les zones cristallines du parylène D se présentent sous différentes formes de sphérolites irrégulières [Mokni 16].

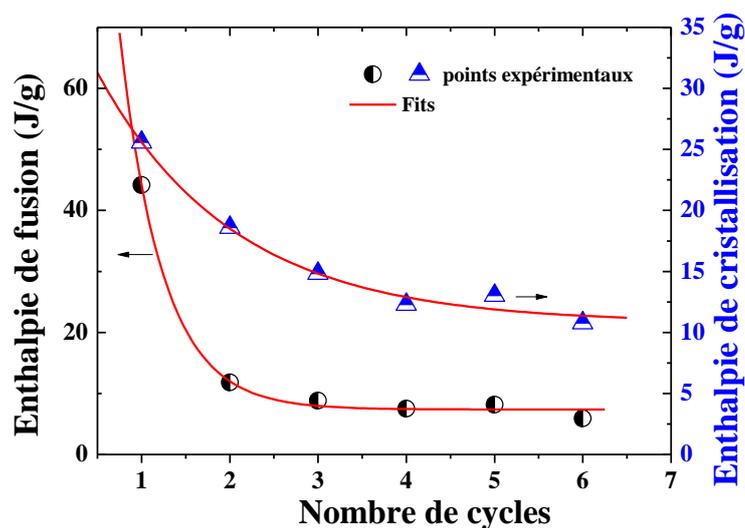


Figure IV. 6 Variation de l'enthalpie de fusion et de cristallisation en fonction du nombre de cycles.

IV.5. Evolution de la structure cristalline durant le chauffage par diffraction des rayons X

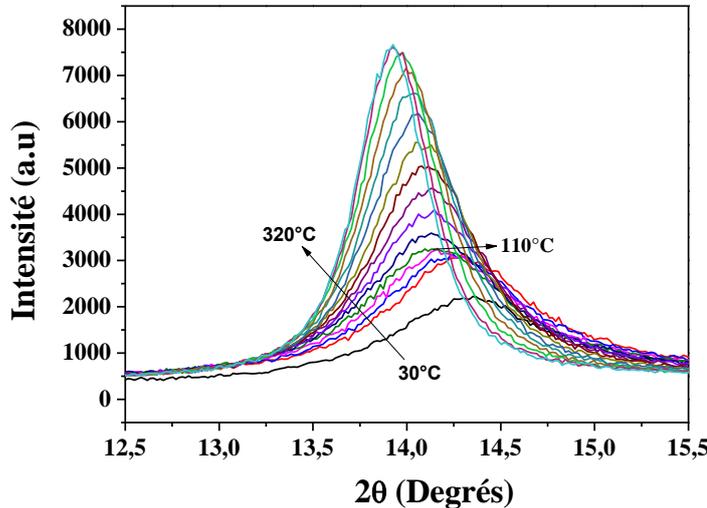


Figure IV. 7 Diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température allant de 30°C jusqu'à 320°C avec $\Delta T= 20^\circ\text{C}$.

Les diffractogrammes des structures cristallographiques mesurés en fonction de la température permettent d'étudier les positions des pics de diffraction lors de la chauffe du parylène D (Figure IV.7). Lorsque la température augmente, l'intensité des pics augmente de façon significative, en particulier au-dessus de 110°C en se décalant vers les petits angles.

L'augmentation de l'intensité des pics et la diminution de la largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la température reflète l'augmentation du taux de cristallinité et de la taille des zones cristallines. En outre, selon la loi de Bragg, le déplacement du pic principal de diffraction vers les petits angles est lié à une augmentation de la distance inter-réticulaire entre les chaînes moléculaires qui constituent les paquets des zones cristallines du parylène D. Ce comportement de changement cristallin est obtenu pour des températures de chauffage allant jusqu'à 320°C, avant d'atteindre la température de fusion du matériau.

Les spectres de diffraction des rayons X à température ambiante avant et après recuit suite à un processus de refroidissement sont présentés sur la Figure IV. 8. La conservation du nombre de pics de diffraction X avec un léger déplacement vers les grands angles après plusieurs cycles thermiques suggère une structure physique stable texturée du parylène D avec conservation de son système cristallin monoclinique.

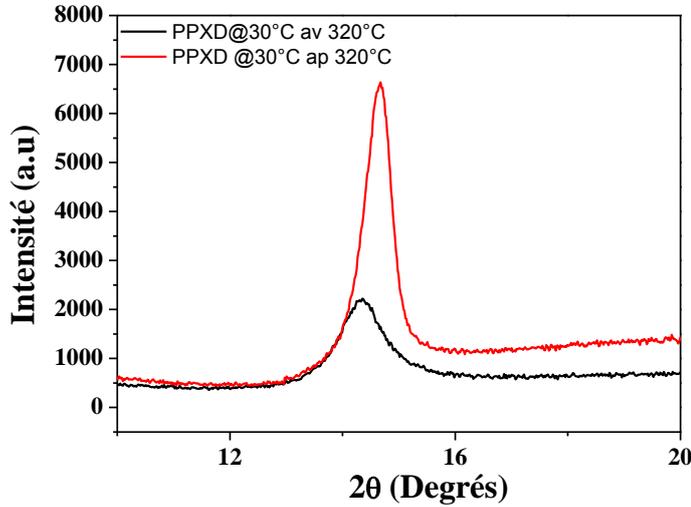


Figure IV. 8 Diagramme de diffraction des rayons X avant et après traitement thermique.

En outre, le déplacement du pic vers les grands angles après refroidissement représente une modification dans la répartition des lamelles (qui constituent les zones cristallines) et leur nombre suite à une diminution de la distance inter-réticulaire

IV.6. Mécanismes ou processus de relaxation diélectriques

Dans cette partie, nous allons étudier la relation structure propriétés en termes de mécanismes de relaxation et de conduction. Cette étude est portée sur des structures de condensateurs plans MIM (or /Parylène D/aluminium). Les mesures sont effectuées dans la gamme de fréquences variant de 10^{-1} Hz jusqu'à 10^6 Hz et de températures allant de -140°C jusqu'à 350°C . Toutes les mesures présentées sont faites après un recuit pour enlever l'histoire thermique de matériau.

IV.6.1. Mise en évidence de la relaxation γ

Sur la Figure IV.9, nous avons reporté respectivement les variations relatives de: (a) la constante diélectrique ϵ' et (b) du facteur des pertes $\tan(\delta)$ pour différentes valeurs de température. On observe que la constante diélectrique ϵ' présente une faible variation et les valeurs sont comprises dans une plage étroite entre 2,75 et 2,90.

Nous pouvons noter qu'aux très basses températures ($-140^{\circ}\text{C} < T < -100^{\circ}\text{C}$), la constante diélectrique ϵ' diminue avec l'augmentation de la température pour toute la gamme de fréquence. Ce comportement signifie que le Parylène D à très basse température se comporte

comme un matériau polymère non polaire. Ce comportement, commun dans les familles de parylènes, a été déjà observé dans, le Parylène AF4 [Kahouli 12] et le Parylène VT4 [Kahouli 12].

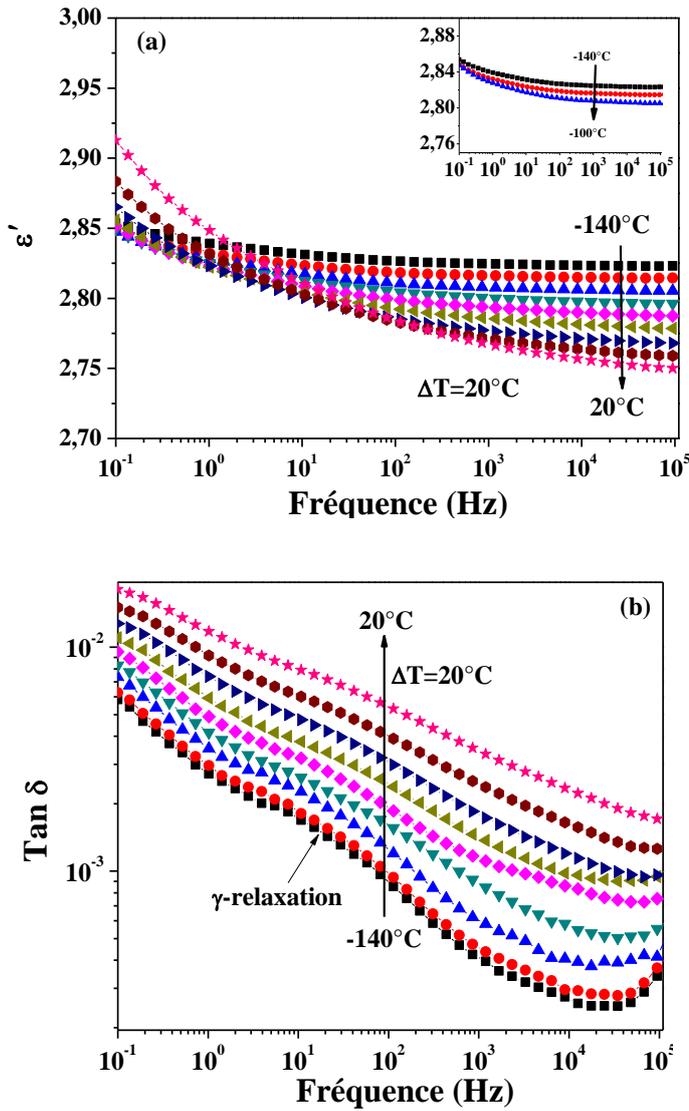


Figure IV. 9 Variation de la constante diélectrique ϵ' (a) et du facteur de dissipation $\tan(\delta)$ (b) en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de température allant de -140°C à 20°C avec $\Delta T = 20^\circ\text{C}$

Pour des températures supérieures à -100°C conjuguées aux basses fréquences ($f < 10^2$ Hz), on observe une augmentation de la constante diélectrique ϵ' d'autant plus prononcée que la

température augmente. Ce comportement est similaire à celui d'un matériau polaire comme le Parylène C [Kahouli 12]. Ceci est dû à la réorientation alternée très locale des bouts de chaînes.

Aux hautes fréquences ($f > 10^2$ Hz), nous remarquons que ϵ' diminue en fonction de la température ce qui montre la réponse non polaire du polymère dans cette gamme de fréquence. L'effet de la température domine sur l'effet du champ électrique (du fait de la fréquence élevée de sollicitation de ce champ) ; le matériau est traité comme un système diélectrique désordonné et ϵ' est inversement proportionnel à la température. Comme exemple pour la fréquence 10^5 Hz (Figure IV.10), ϵ' suit l'équation suivante ($\epsilon' \propto \frac{a_1}{T(K)} + \frac{a_2}{T(K)}$) avec $a_1 = 29,41$ et $a_2 = 11,38$. On note un changement de pente net à $T = 68^\circ\text{C}$. Cette température peut être corrélée à un changement de la cinétique de la relaxation γ .

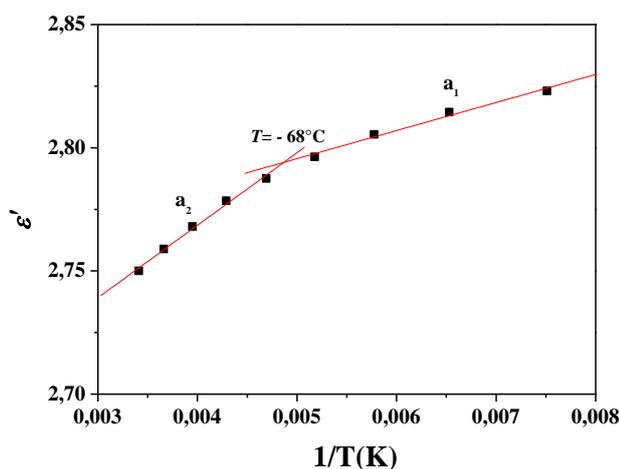


Figure IV. 10 Variation de la constante diélectrique ϵ' en fonction de l'inverse de la température.

Par ailleurs, l'évolution fréquentielle du facteur de dissipation est marquée par la présence d'un pic de relaxation très large (Figure IV. 9-b) dont l'amplitude augmente et se décale vers les hautes fréquences avec l'accroissement de la température.

Une réponse diélectrique similaire avait déjà été observée dans les mêmes gammes de température et de fréquence dans le Parylène C [Kahouli 12]. Cette relaxation peut être attribuée à la mobilité des groupes phényles ($\text{H}_2\text{C}-\text{O}$) (mobilité des courts segments dans les chaînes latérales) ou des interactions interchaînes locales entre proches voisins conduisant à la formation de dipôles secondaires locaux (Cl-H). Ce processus de relaxation diélectrique se

traduit par une faible polarisation du matériau classiquement identifiée comme une relaxation secondaire γ .

IV.6.2. Mise en évidence de la relaxation β

La figure 3 reporte l'évolution de la constante diélectrique et du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour la plage de températures allant de 0°C à 160°C. Par rapport aux résultats précédents dans les basses températures, on peut maintenant observer qu'avec l'augmentation de la température un nouveau mécanisme de relaxation se manifeste à travers l'apparition d'un large pic qui se décale vers les hautes fréquences (Figure IV.11). Ce mécanisme est attribué à la relaxation β .

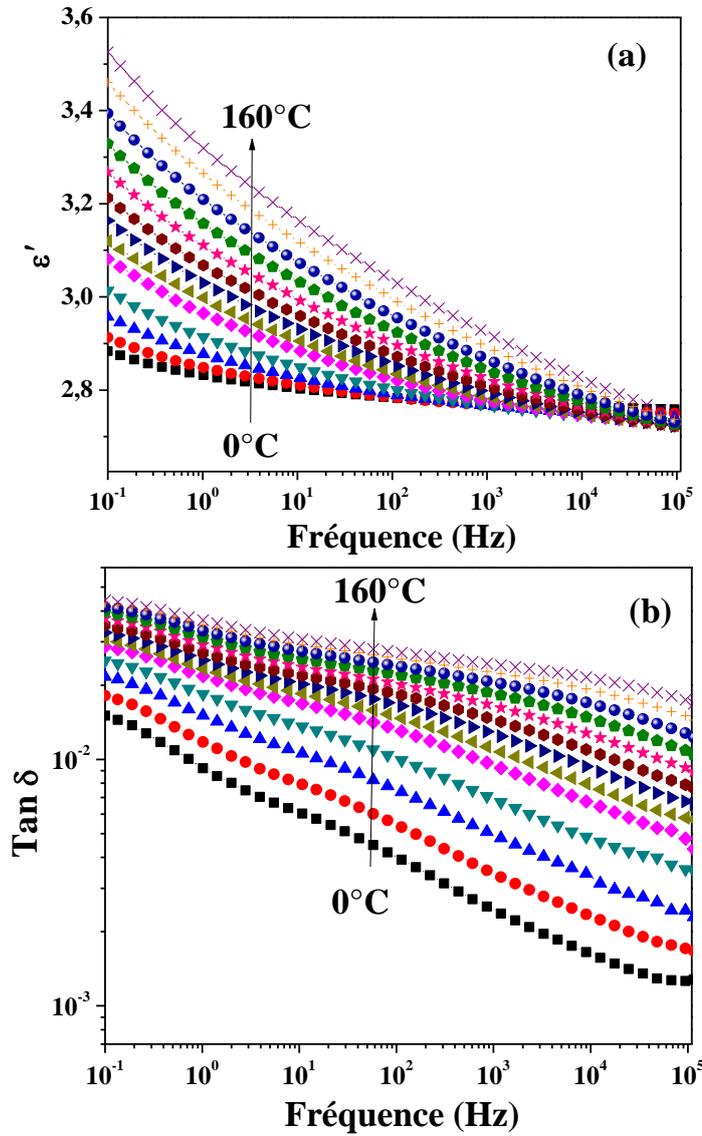


Figure IV. 11 Variation de la constante diélectrique ϵ' (a) et du facteur de dissipation $\tan(\delta)$ (b) en fonction de la fréquence pour différentes températures allant de 0°C à 160 °C

Cette fois, la constante diélectrique ϵ' augmente avec la température (Figure IV.11 (a)) sur la plage de fréquence étudiée. Cette relaxation correspond au mouvement de rotation de groupes polaires C-Cl qui sont perpendiculaires et reliés rigidement aux noyaux benzéniques des chaînes principales. A des températures supérieures à 60°C, la polarisation du système

augmente et les dipôles C–Cl présentent une plus grande mobilité et ils peuvent être orientés facilement suivant la direction du champ [Kahouli 09] [Sanz 04].

Afin de bien mettre en évidence le rôle joué par la double liaison C-Cl sur cette relaxation β , nous allons comparer nos résultats avec ceux obtenus dans les parylènes N et C [Figure IV.12]. En se basant sur la structure chimique, le parylène N et le parylène D se comportent comme deux matériaux apolaires. La réponse diélectrique en termes de facteur de dissipation de ce type de matériaux se manifeste par une courbe constante avec la fréquence, ce qui est bien le cas du parylène N. Cependant, le parylène D présente une dépendance large en fréquence (relaxation β) qui suggère la présence d'un caractère polaire. Il est fort probable qu'il y a une dissymétrie entre les atomes de chlore du parylène D sur quelques noyaux aromatiques comme on l'a schématisé simplement sur la Figure IV.13 pour refléter cette faible polarisation du parylène D. La présence de quelque monomères de type parylène C est également une hypothèse à ne pas exclure pour justifier d'une relaxation β du parylène D. L'effet du caractère polaire du parylène C est d'ailleurs bien visible sur la Figure IV.12. Cette figure montre également que le parylène D semble bien s'intercaler au niveau des propriétés diélectriques entre celles du parylène N et celles du parylène C. Le parylène D pourrait ainsi constituer un bon compromis pour certaines applications incorporant du parylène.

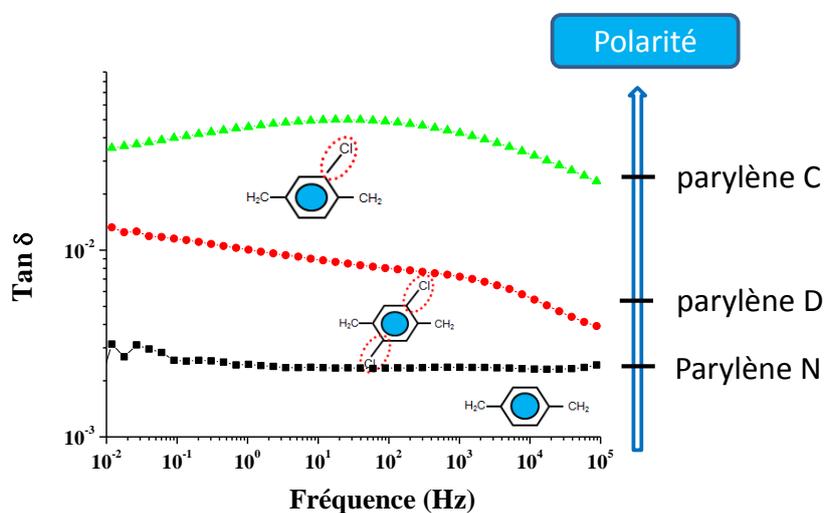


Figure IV. 12 Variation de facteur de dissipation $\tan(\delta)$ des parylène N, C et D à température ambiante.

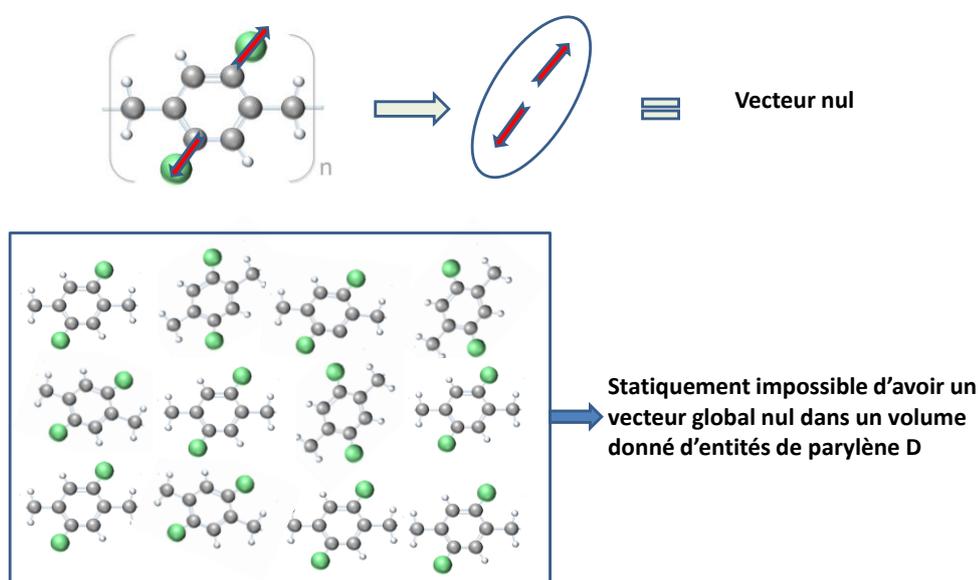


Figure IV. 13 Schéma représentatif de la configuration des dipôles dans le parylène D

La dépendance en fréquence de la relaxation β de parylène D en fonction de la température peut être décrite par l'équation d'Arrhenius :

$$f_{\beta,max} = f_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (IV.1)$$

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 correspondante à la relaxation- β est déterminée à partir de la pente de $\ln(f_{max})$ en fonction de $1000/T$. Elle est de l'ordre de 0,28 eV [Figure IV.14]. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs d'énergie d'activation publiées dans la littérature pour les polymères thermoplastiques [Zouzou 02]. De plus, nous constatons que cette énergie est inférieure à celle obtenue dans le parylène C qui est égale 0,95 [Kahouli 09]. Cette différence pourrait s'expliquer par le nombre plus important de dipôles C-Cl dans le parylène D qui nécessitera ainsi une énergie moins importante pour les activer thermiquement [Sanz 04].

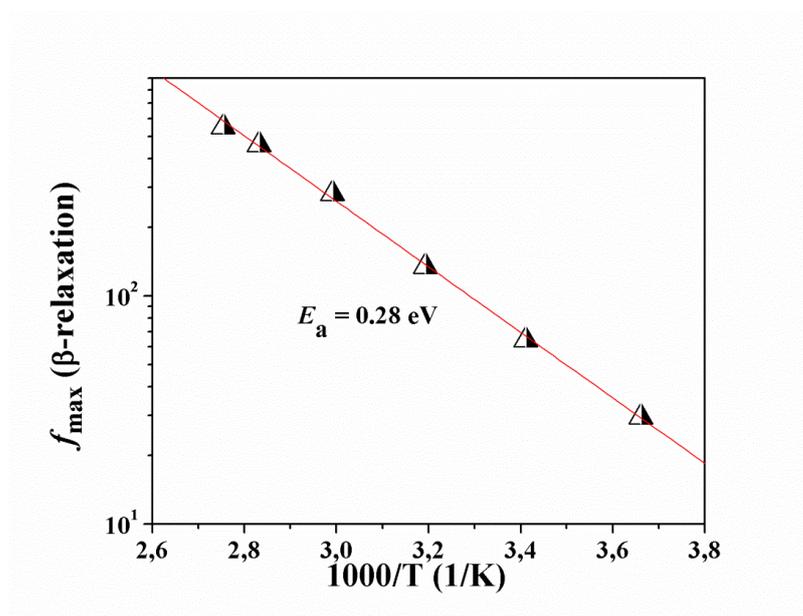


Figure IV. 14 Variation de la fréquence de relaxation du pic β en fonction de $1000/T$

IV.6.3. Mise en évidence de la relaxation α

Nous avons représenté sur la Figure IV.15, la variation de la constante diélectrique ϵ' et du facteur de dissipation $\tan\delta$ en fonction de la température pour deux fréquences : 2Hz et 1 kHz. On observe une augmentation de la constante diélectrique ϵ' en fonction de la température en raison de la mobilité des segments des chaînes du parylène D qui devient importante. Nous notons également l'apparition d'un pic de relaxation dans le spectre de $\tan\delta$. Ce pic est associé à la relaxation- α . Elle est liée à la transition vitreuse. La transition vitreuse est due aux mouvements coopératifs des segments de chaînes $(H_2C- \text{Ø} Cl-CH_2)_n$, engendrés par les réarrangements conformationnels dans les régions amorphes de l'échantillon. Ce pic de relaxation se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente conduisant à la diminution des temps de relaxation. L'étalement du pic α et sa faible intensité est très certainement la conséquence de la forte cristallinité du Parylène D. En effet, comme déjà évoqué, la présence des zones cristallines limite la mobilité des zones amorphes à l'origine de ce pic.

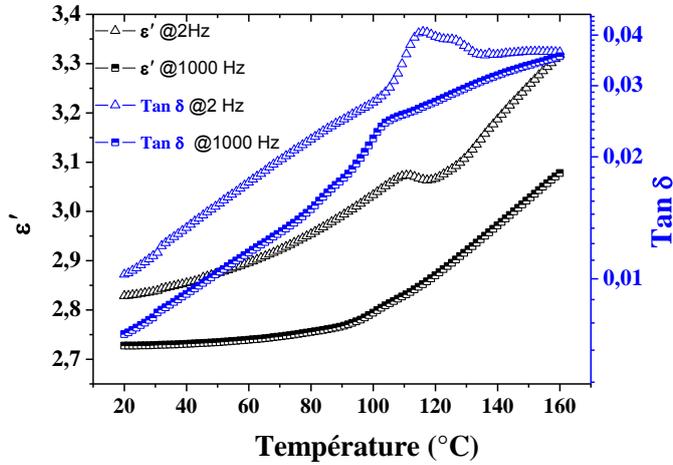


Figure IV. 15 Variation de la constante diélectrique ϵ' et du facteur de dissipation en fonction de la température pour 2 Hz et 1 kHz.

Etude du comportement viscoélastique

Nous avons mené une analyse dynamique sur un large domaine de température de part et d'autre de la transition vitreuse. Cette analyse fournit des informations non seulement sur la microstructure évaluée en termes de mouvements moléculaires des chaînes (T_g) mais aussi sur les propriétés mécaniques du matériau.

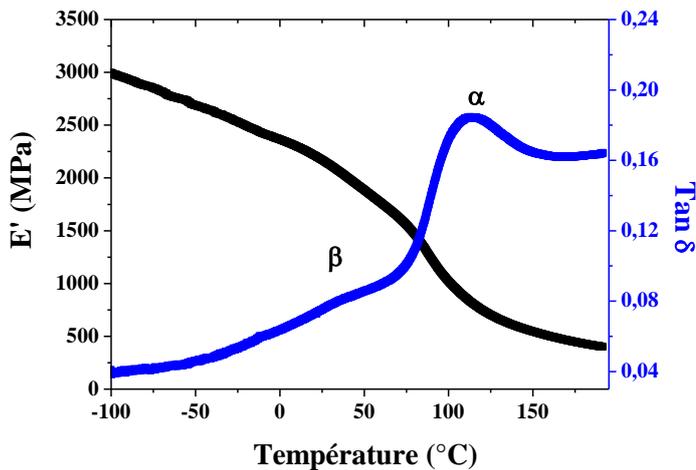


Figure IV. 16 Variations isochrones à 1 Hz de la partie réelle du module d'élasticité et du facteur de dissipation mécanique $\tan \delta$. du parylène D.

Nous avons représenté sur la [Figure IV.16](#) les variations de la partie réelle E' du module d'élasticité et du facteur d'amortissement $\tan \delta$ pour le parylène D pour une fréquence de sollicitation de 1 Hz dans la gamme de températures comprises entre -100 et 200°C avec une vitesse de chauffage fixée à 3°C min⁻¹.

Les variations du facteur de dissipation mécanique $\tan \delta$ ont permis de mettre en évidence les deux relaxations observées dans le parylène D :

1. le pic de relaxation β assez large qui apparaît vers 40°C et accompagné d'une chute du module d'élasticité. Nous avons déjà associé ce processus de relaxation à des mouvements de rotation des groupements polaires C-Cl du parylène D.
2. Le pic de relaxation principal α associé à la transition vitreuse du parylène D atteint son maximum vers 112°C. Ce maximum s'accompagne d'une chute du module d'élasticité de l'ordre de deux décades. La relaxation principale α associée à la transition vitreuse est un phénomène commun à toutes les structures semi-cristallines. Elle correspond au passage du matériau de l'état vitreux globalement rigide à l'état caoutchoutique. L'apport d'énergie thermique engendre des ruptures de liaisons physiques et les chaînes macromoléculaires acquièrent progressivement des degrés de liberté supplémentaires.

IV.6.4. Mise en évidence de la relaxation interfaciale Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)

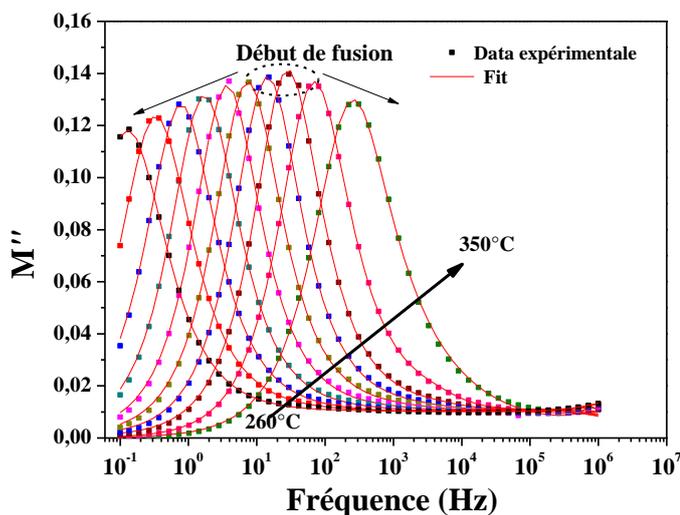
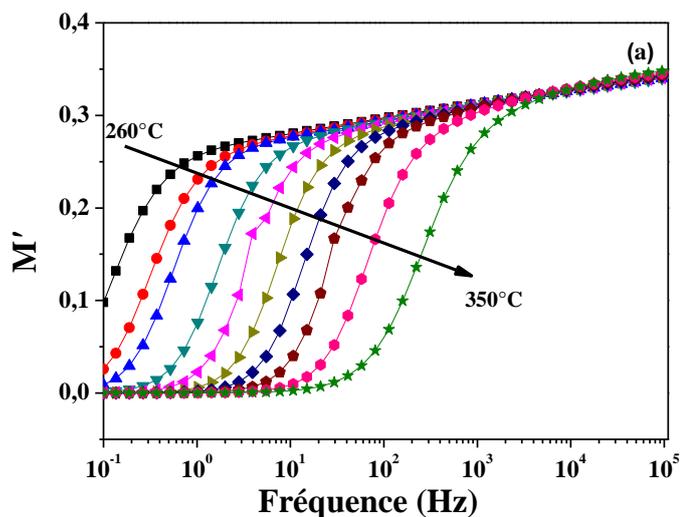
Nous avons mené une étude à haute température dans le but de bien comprendre les mécanismes qui peuvent apparaître si on décidait d'employer le parylène D dans des applications à haute température.

Nous avons déjà discuté du formalisme du module électrique complexe M^* . Ce formalisme est souvent appliqué pour des études à haute température qui sont favorables au développement des charges d'espace. L'utilisation de ce formalisme permet de mettre en évidence la relaxation interfaciale associée à ces charges d'espace et qui est souvent masquée par la présence de la conductivité à basse fréquence [James 97] [Amoult 07] [Psarras03]. Pour rappel, le module complexe M^* est défini comme l'inverse de la permittivité complexe par les équations suivantes :

$$M^* = (\epsilon^*)^{-1} = M' + i M'' \quad (\text{IV.2})$$

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}, M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} \quad (IV.3)$$

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



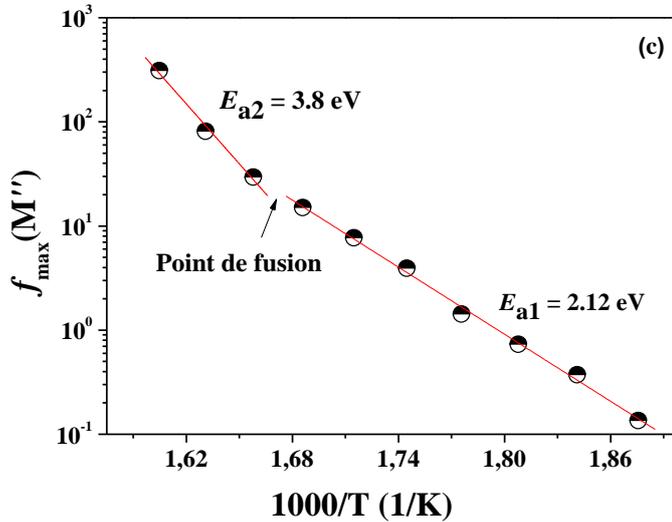


Figure IV. 17 (a)Variation fréquentielle de (a) la partie réelle, (b) partie imaginaire du module électrique complexe M^* pour des températures allant de 260°C jusqu'à 350 °C et (c) diagramme d'Arrhenius correspondant à la relaxation MWS

Sur la [Figure IV.17 \(a\)](#) nous remarquons que lorsque la fréquence augmente, les valeurs de M' augmentent et prennent des valeurs qui convergent aux hautes fréquences. En effet, les dipôles ne peuvent pas suivre les variations du champ électrique appliqué lorsque la fréquence est élevée. Une légère baisse des valeurs de M' est observée lorsque la température augmente. En effet avec l'augmentation de la température, l'orientation des dipôles suivant la direction du champ serait plus facile à cause de l'augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires du Parylène D. Cela induit une augmentation de la permittivité et par conséquent une diminution des valeurs de M' [James 97].

La [Figure IV.17 \(b\)](#) montre la variation de la partie imaginaire (M'') du module électrique en fonction de la fréquence à différentes températures. Nous observons un pic asymétrique qui se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. La fréquence de la valeur maximale du pic, f_{max} est une indication d'une transition entre la mobilité à courte et longue distance. La partie du pic à basse fréquence représente la gamme de fréquences où les ions peuvent se déplacer sur des longues distances, c'est-à-dire les ions peuvent effectuer des sauts d'un site à un autre site voisin. La partie du pic M'' à haute fréquence représente la gamme de fréquences où les ions sont spatialement confinées dans leurs puits de potentiels et peuvent effectuer des oscillations locales. Ce pic est attribué à un effet de polarisation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [Kremer 03]. L'origine de cette polarisation interfaciale de

MWS résulte de la présence de charges libres qui peuvent migrer en présence du champ électrique et peuvent être piégées à l'interface entre deux milieux de conductivité et de permittivité différentes. Le Parylène D étant un polymère semi-cristallin, la polarisation interfaciale peut se produire au niveau de l'interface entre la phase amorphe et la phase cristalline. La variation de la fréquence maximale du pic de M'' en fonction de la température obéit à une loi d'Arrhenius avec deux énergies d'activation $E_{a1} = 2,12$ eV et $E_{a2} = 3,8$ eV comme indiqué sur la [Figure IV. \(17-c\)](#). Les énergies d'activation E_{a1} et E_{a2} représentent probablement la présence de charges d'espaces résiduelles confinées aux interfaces entre les zones amorphes et les zones cristallines [[Figure IV.18](#)].

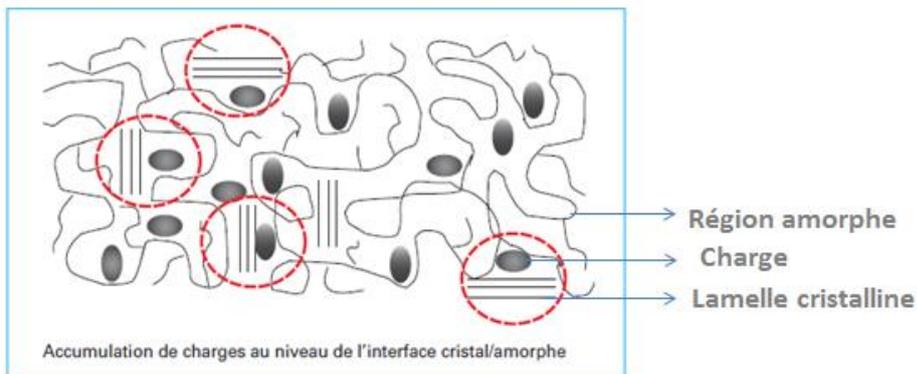


Figure IV. 18 Modèle schématique d'un processus de relaxation de type MWS [[Kahouli 16](#)]

IV.7. Mise en évidence du mécanisme de conduction

Nous avons mené une étude expérimentale de la conductivité électrique $\sigma_{ac}(\omega, T)$ en régime alternatif afin d'identifier si un lien existe entre cette conductivité et les mécanismes de relaxation observés précédemment et aussi pour évaluer les potentialités isolantes des films de Parylène D.

La conductivité $\sigma_{ac}(\omega, T)$ est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega, T) \quad (4)$$

La dépendance de la conductivité en fonction de la fréquence du champ appliqué et de la température est représentée sur la [Figure IV.19](#).

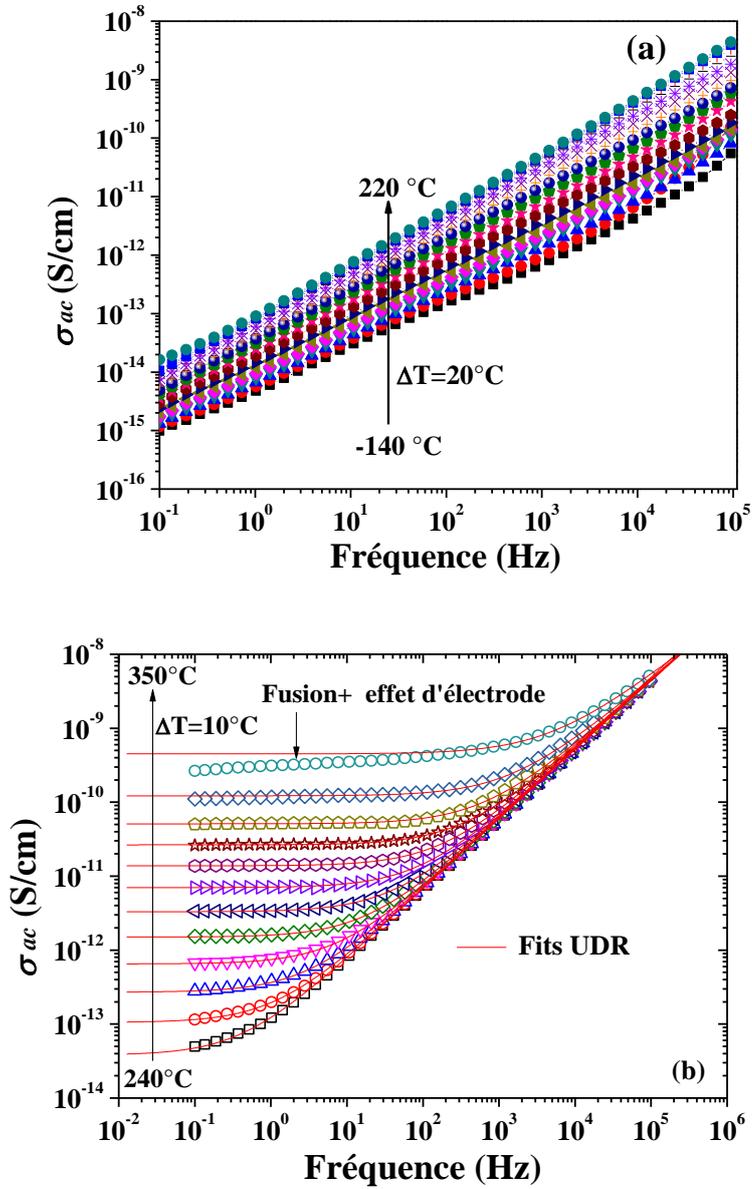


Figure IV. 19 Variation de la conductivité-ac en fonction de la fréquence pour des températures allant de : (a) -140 à 220 °C. (b) 240 à 350 °C

A partir de ces courbes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. A partir de la [Figure 19\(a\)](#) : la conductivité σ_{ac} augmente avec la fréquence pour toute la gamme des températures et suit la loi de puissance :

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = B\omega^s \quad (5)$$

Avec $0,74 < s \leq 0,93$. Ce paramètre s tend vers l'unité lorsque la température augmente. Dans l'intervalle de température $[-140 - 220 \text{ }^\circ\text{C}]$ les mécanismes de relaxation dans le parylène D ont un impact qui peut être considéré comme étant négligeable par rapport à d'autres mécanismes tels que la conduction ionique qui apparaît à haute température et à basse fréquence. Par comparaison au Parylène C [Kahouli 12], la conductivité dans le Parylène D est plus faible. Cette différence est particulièrement forte à des températures élevées avec un décalage de 3 décades (à titre d'exemple à $0,1 \text{ Hz}$ et 220°C , $\sigma'_{\text{Parylène C}} \sim 3 \cdot 10^{-11} \text{ S / cm}$ et $\sigma'_{\text{Parylène D}} \sim 10^{-14} \text{ S / cm}$). De même, l'apparition du plateau correspondant à σ_{dc} dans le Parylène C (Figure IV.20) aura lieu pour des températures plus basses ($\sim 180^\circ\text{C}$) [Kahouli 12] que celles du parylène D ($\sim 260^\circ\text{C}$). Ce résultat montre que le parylène D peut remplacer le parylène C pour certaines applications qui nécessitent de faibles pertes par conduction.

Pour des températures supérieures à 240°C (Figure IV.19), on peut noter qu'à haute fréquence, la conductivité est pratiquement indépendante de la température. Ce phénomène de dispersion reflète la conduction par saut à courte distance.

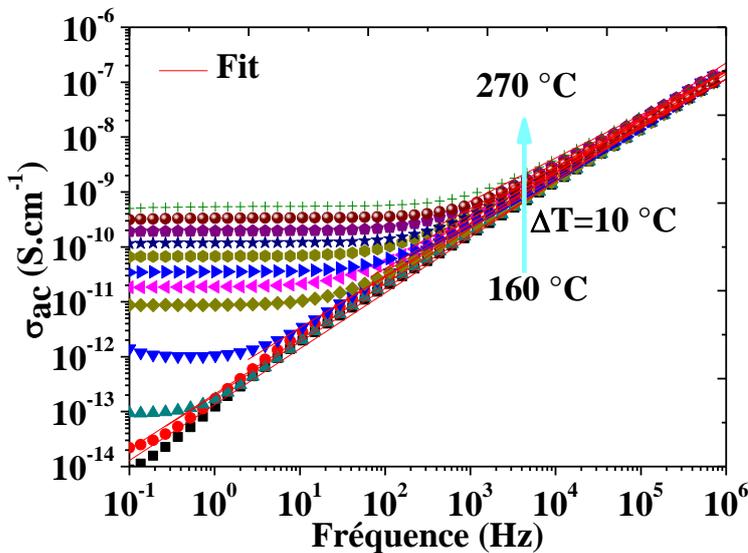


Figure IV. 20 Variation de la conductivité-ac du parylène C en fonction de la fréquence pour des températures allant de 160 à 270 °C [Kahouli 12]

2. Pour les basses fréquences, on observe l'apparition d'un plateau qui augmente et s'élargit en termes de fréquence au fur et à mesure que la température augmente. Ce

plateau est bien la signature d'une conductivité dc et reflète la conduction par saut à longue distance. .

Ainsi, la variation de la conductivité obéit à la loi de Jonscher :

$$\sigma'(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + B\omega^s \quad (6)$$

Cette équation s'appelle souvent la " loi d'universalité" UDR de la conductivité en courant alternatif puisqu'elle décrit d'une manière satisfaisante la réponse en régime ac des différents types de matériaux. Cette équation peut être réécrite sous la forme:

$$\sigma'(f, T) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{f}{f_h} \right)^s \right] \quad (7)$$

Où f_h désigne la fréquence de saut « Hopping » qui sépare le processus de conduction à courte et longue distance. On peut noter que les valeurs de f_h augmentent vers les hautes fréquences lorsque la température varie de 240°C à 350°C. Les dépendances en température de la fréquence du saut f_h et de la conductivité dc sont représentées sur la [Figure IV.21](#).

La variation de ces deux paramètres suit une loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (8)$$

$$f_h = f_0 \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Où σ_0 et f_0 sont des constantes; 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.

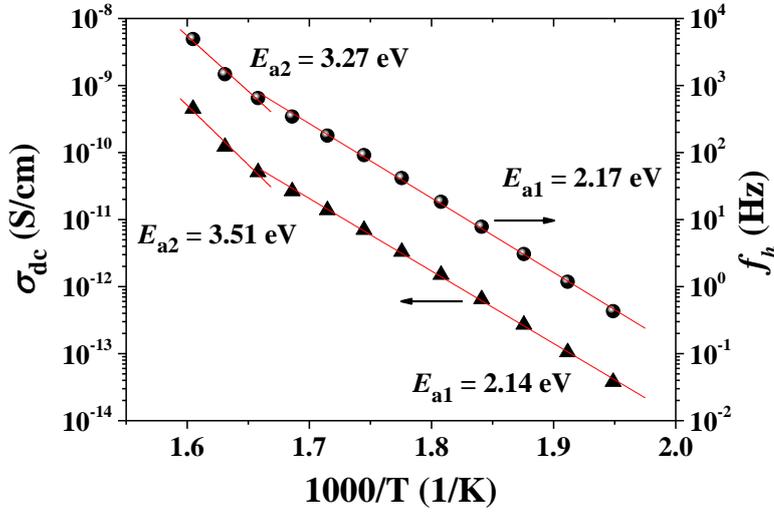


Figure IV. 21 Variation de la conductivité dc et de la fréquence de saut f_h en fonction de l'inverse de la température.

Les énergies d'activation extraites à partir des pentes des courbes linéaires sont ($E_{1,\sigma} = 2,14$ eV; $E_{2,\sigma} = 3,51$ eV) et ($E_{1,h} = 2,17$ eV; $E_{2,h} = 3,27$ eV).

Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues à partir de l'étude de la relaxation MWS et laissent donc suggérer que les mêmes porteurs de charge participent aux mécanismes de conduction et de relaxation interfaciale MWS [Anantha 05].

En outre, nous soulignons que le comportement de la conductivité ac dans notre matériau peut être décrit par la relation de Barton-Nakajima-Namikawa [Dyre 88]:

$$\sigma_{dc} = 2\pi p \Delta \varepsilon f_h \quad (10)$$

Où $\Delta \varepsilon$ est la force de la perte diélectrique, p est une constante de l'ordre de l'unité.

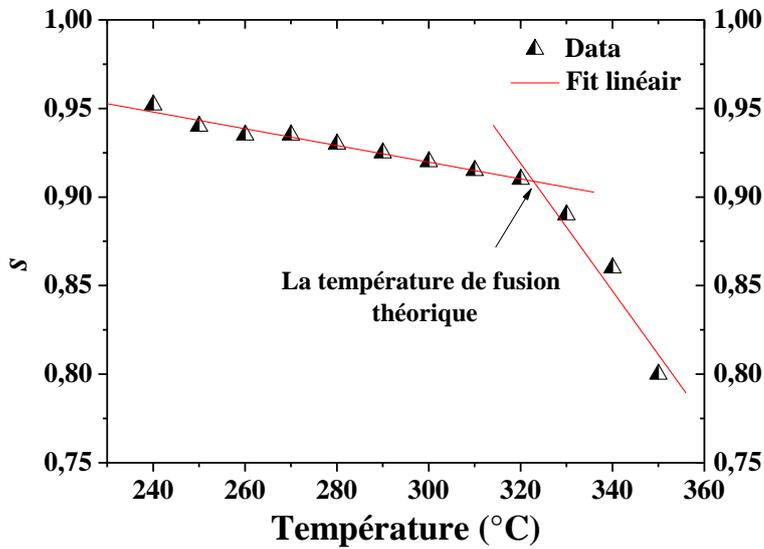


Figure IV. 22 Variation de l'exposant s de l'équation de Jonscher (Eq. 6) en fonction de la température.

Finalement, le paramètre clé qui fera l'objet d'une discussion est l'exposant ' s ' de la loi de puissance, il est déterminé à partir de la représentation graphique $\log(\sigma(f) - \sigma_{dc})$ en fonction de $\log f$ dans la gamme de température étudiée.

La dépendance en température de ' s ' est reportée sur la Figure IV.22. On observe clairement une diminution de ' s ' avec l'augmentation de la température ainsi qu'un point d'inflexion à 320°C. Le même comportement a été déjà observé sur les représentations de σ_{dc} et de la fréquence de saut f_h en fonction de l'inverse de la température (Figure IV.21). En tenant compte des analyses thermiques réalisées par DSC qui montrent que la température de fusion du matériau est aux alentours de 350°C, on peut penser que ce point d'inflexion constitue un marqueur du début de la fusion du matériau qui se traduit par une modification notable des propriétés diélectriques du matériau.

IV.8. Polarisation au niveau des électrodes

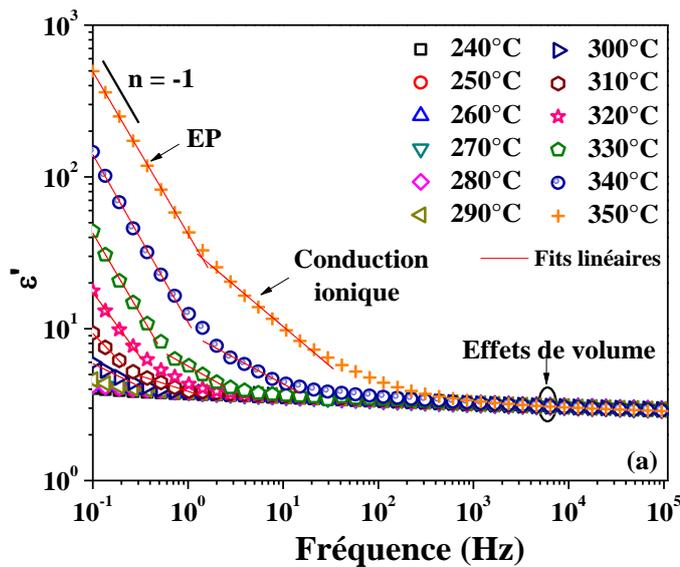
Comme indiqué précédemment, l'augmentation rapide de la constante diélectrique avec l'abaissement de la fréquence à haute température est due à la conduction ionique et l'importante contribution des processus de polarisation au niveau des électrodes (Figure IV 23-a). On peut aussi observer que la partie imaginaire montre une croissance linéaire avec la diminution de la fréquence avec une pente n égale à -1 (Figure IV.23-b). Cette augmentation

est due à l'accumulation de charges au niveau de l'interface Electrode-Parylène D sans exclure aussi une accumulation de charges au niveau des interfaces entre les zones amorphes et cristallines.

Le comportement fréquentiel de la charge d'espace s'apparente à la diffusion d'ions où le comportement est généralement décrit par une loi de variation du type ω^n . Ce comportement est également nommé du type non-Debye [Hodge 76].

D'autre part, comme indiquées par les valeurs de la pente de ϵ' , la réponse diélectrique du Parylène D à haute température est décrite par une variété de processus de polarisation en allant d'un effet de volume (à haute fréquence) à un effet d'interfaces (à basse fréquence). Lorsque la fréquence augmente, ϵ' diminue car l'effet du champ électrique sur la polarisation des électrodes devient moins important, ce qui réduit la contribution des porteurs de charge et par suite la constante diélectrique. La valeur de ϵ' devient constante à haute fréquence et s'identifie à la constante diélectrique (ϵ_∞) du matériau. Par ailleurs, le phénomène de dispersion observé à BF se décale vers les hautes fréquences lorsque la température augmente.

L'encart de la Figure IV.23(b) montre une augmentation de l'exposant n en fonction de la température. On note un maximum de n à 320°C traduisant à nouveau un changement dans le régime de conduction, étant donné que les zones cristallines se transforment d'avantages en phase amorphe (début du processus de fusion) au voisinage de cette température.



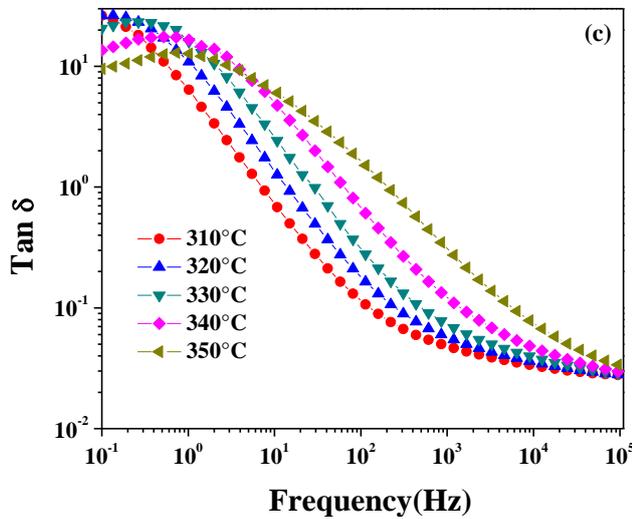
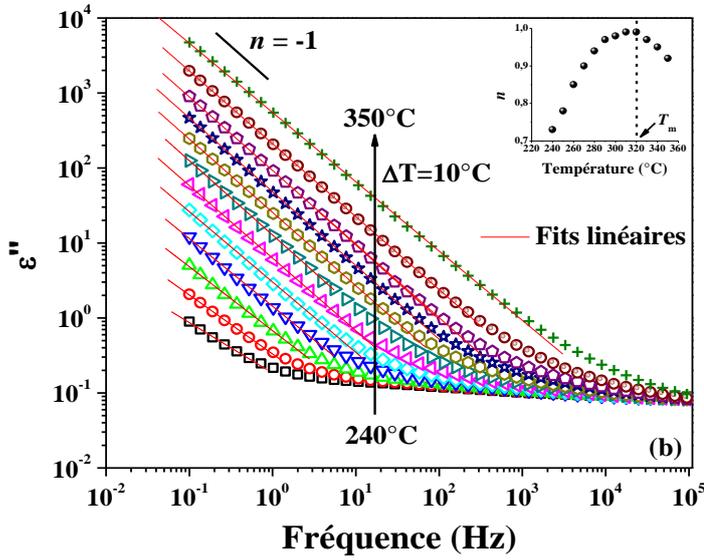


Figure IV. 23 Variation de (a) ϵ' , (b) ϵ'' et (c) $\tan(\delta)$ du Parylène D en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Intéressons-nous maintenant au facteur de dissipation (Figure IV.23(c)). Il présente un pic dans les basses fréquences. Cette relaxation est attribuée au processus de polarisation au niveau des électrodes [Sengwa 08] [Choudhary 11]. L'origine de ce phénomène est la formation

d'une double couche induite par l'accumulation des charges libres à l'interface entre le polymère et la surface de l'électrode. À haute température (inférieure à la température de fusion) et à basse fréquence, les charges ont le temps de se déplacer facilement d'une électrode à l'autre et finalement s'accumuler près de la surface des électrodes. Le pic de relaxation associé à la polarisation de l'électrode obéit à la Loi d'Arrhenius (Figure IV.24) avec une énergie d'activation de 2,1 eV.

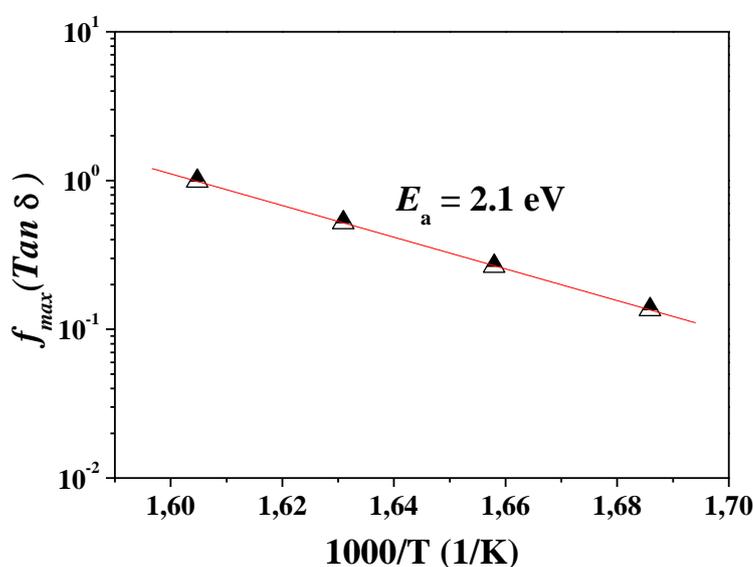


Figure IV. 24 Variation de la fréquence maximale du facteur de dissipation $\tan \delta$ en fonction de l'inverse de la température.

IV.9. Conclusion

Les analyses obtenues à partir des caractérisations thermiques à base de DSC et TGA ont permis de vérifier les gammes de stabilité thermique ainsi que les paramètres thermodynamiques et physiques du parylène D en couches minces élaborées par CVD.

1. Une bonne stabilité thermique jusqu'à 450 °C sous azote a été mise en évidence par TGA.
2. Le spectre de DSC a permis d'identifier clairement la transition vitreuse T_g autour de 110 °C, un pic de cristallisation T_c autour de 287 °C avec une enthalpie de 25,6 J/g et un pic de fusion T_f à 357 °C d'enthalpie 44,5 J/g.

3. L'instabilité thermique à haute température lorsque le matériau atteint sa température de fusion est probablement due à la présence de plusieurs types d'imperfections cristallines.

D'un point de vue diélectrique, trois mécanismes de relaxation ont été identifiés :

1. Une relaxation de type γ liée à la mobilité moléculaire très locale des bouts de chaînes (CH_2)
2. Une relaxation de type β associée à la liaison fortement polaire C-Cl. Cette relaxation est à l'origine de la dispersion de la constante diélectrique observée dans le parylène D vers les basses fréquences. Ce mécanisme de relaxation secondaire suit un comportement linéaire avec l'inverse de la température selon la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,2 eV.
3. Une relaxation de type α associée à la transition vitreuse du matériau. Elle est due aux mouvements micro-browniens des chaînes principales du parylène D.
4. L'analyse du comportement mécanique dynamique nous a permis de mettre en évidence, les deux relaxations α et β présentes dans notre matériau.

En plus de ces relaxations dipolaires, une relaxation supplémentaire est présente à des hautes températures au-delà de 260°C. Les mesures diélectriques révèlent la présence de cette relaxation interfaciale ou relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). L'origine de cette relaxation est due au piégeage de charges dans la zone amorphe-cristalline.

Un mécanisme de conduction à haute température a été détecté avec deux énergies d'activation de ($E_{1,\sigma} = 2,14$ eV; $E_{2,\sigma} = 3,51$ eV).

Outre des études fondamentales de la relation structure/propriété, le parylène D montre des propriétés physiques et diélectriques intéressantes tant en tenue en température qu'au niveau de ces valeurs diélectriques. Son positionnement entre le parylène C et le parylène N lui permet de constituer un bon compromis pour des applications où un consensus au niveau des valeurs physiques doit être privilégié par rapport à la prédominance d'un paramètre physique particulier.

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé dans cette thèse avait deux objectifs. Le premier consistait à maîtriser le procédé de dépôt CVD de films de parylène D. Le second devait évaluer les performances physico-chimiques, structurales, thermiques et diélectriques des films de parylène D en lien avec les paramètres de dépôt sélectionnés. La disponibilité commerciale facilitée sur le marché mondial de dimère de parylène D après 2010 a permis d'initier ce travail de thèse

L'idée sous-jacente de ces deux objectifs est à terme de pouvoir utiliser le parylène D comme bon compromis entre le parylène C et le parylène N pour certaines applications. En effet, les propriétés spécifiques de ces derniers (caractère conformant, barrière à l'humidité...) les rendent attractifs pour une intégration dans des applications industrielles. Cependant, leur choix se fait sur quelques critères physico-chimiques prioritaires pour l'application mais d'autres propriétés qui accompagnent ces matériaux ne seront pas nécessairement bénéfiques voire seront pénalisantes. La structure chimique du parylène D suggère que ses propriétés s'intercalent entre celles du parylène N et celles du parylène C. Il méritait donc qu'on s'y intéresse.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la température de sublimation, de la température de pyrolyse et de la température du substrat d'accueil du film de parylène D déposé, sur les caractéristiques de dépôt, les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés diélectriques des films fabriqués. Pour cela, la pression dans la chambre a été fixée à 0,1 Torr. Le choix de maintenir constante la pression était simplement lié au fait que le plan d'expérience se complexifierait trop avec quatre paramètres variables. Cette pression est celle communément appliquée pour les dépôts de parylène. La masse de dimère installée dans la chambre de sublimation est de 5,2g.

- La température de sublimation T_{sub} a été variée de 120°C à 160°C pour une température de pyrolyse de 650°C et une température de substrat maintenue à l'ambiante. T_{sub} n'a aucune influence sur la structure chimique du parylène D. En revanche, le caractère semi-cristallin est fortement affecté, non pas au niveau de sa structure cristalline identifiée de type α mais dans le pourcentage de cristallinité, la taille des cristallites et la distance inter-

Conclusion générale et perspectives

réticulaire. Ainsi la cristallinité passe de 54% pour $T_{\text{sub}} = 120^{\circ}\text{C}$ à 18% pour $T_{\text{sub}} = 160^{\circ}\text{C}$. Dans le même temps, la taille des cristallites passe de 44\AA à 30\AA pour une distance inter-réticulaire qui augmente très légèrement. De son côté, la température de transition vitreuse T_g se décale vers les basses températures en augmentant T_{sub} et on trouve $T_g(@T_{\text{sub}} = 120^{\circ}\text{C}) = 109^{\circ}\text{C}$ et $T_g(@T_{\text{sub}} = 160^{\circ}\text{C}) = 103^{\circ}\text{C}$. Avec l'augmentation de T_{sub} , on a aussi clairement mis en évidence la décroissance du temps de dépôt et de l'épaisseur déposée. L'épaisseur décroît linéairement avec T_{sub} et la vitesse de dépôt est inversement proportionnelle à la température. Ces comportements permettent ainsi de définir plusieurs jeux de conditions expérimentales pour atteindre une même épaisseur (mais en prenant garde que les propriétés semi-cristallines, entre autres, ne seront pas les mêmes). Concernant la rugosité de surface, on note que celle-ci augmente pour des valeurs de T_{sub} plus importantes. On se serait, a priori, attendu à un effet inverse car la cristallinité diminue dans cette même variation de T_{sub} . Des mesures en microscopie ont mis en évidence la présence de « globules » (dimères non polymérisés probablement) en surface des couches de parylène D et ces globules sont d'autant plus importants que T_{sub} est important. Ils pourraient donc expliquer, du moins partiellement, cette tendance sur la rugosité. Finalement, pour obtenir des films les plus lisses possibles en surface, il faudra privilégier des températures de sublimation basses ou dit autrement des vitesses de dépôt lentes.

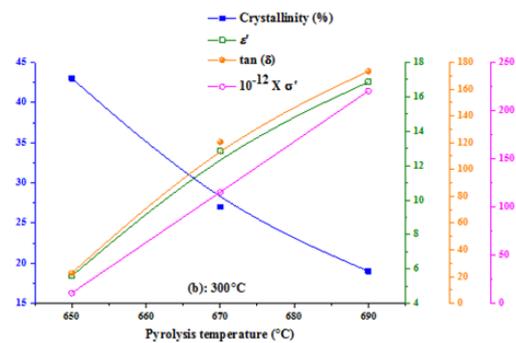
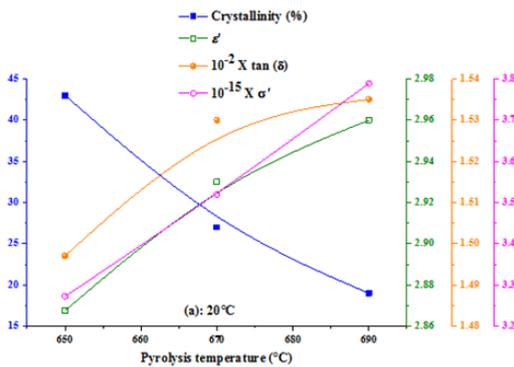
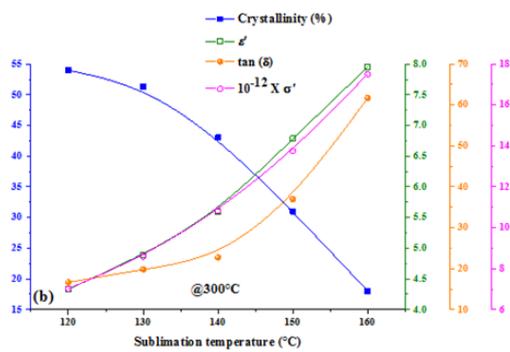
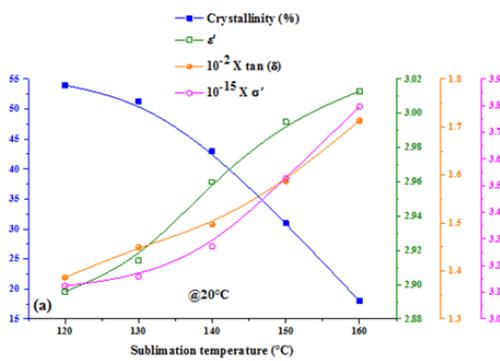
- La température de pyrolyse T_{pyr} a été variée de 650°C à 690°C pour une température de sublimation de 140°C et une température de substrat à l'ambiante. On s'est intéressé à la cristallinité qui était un paramètre sensible avec T_{sub} . Là encore, la cristallinité décroît avec l'augmentation de T_{pyr} et passe de 43% pour $T_{\text{pyr}} = 650^{\circ}\text{C}$ à 19% pour $T_{\text{pyr}} = 690^{\circ}\text{C}$. Dans le même temps, la taille des cristallites passe de 38\AA à 32\AA . Au niveau de la rugosité, on tombe sur des valeurs que l'on rencontrait pour des températures de sublimation supérieures à 140°C . Ainsi, la rugosité (en valeur rms) passe de 4,7 nm pour $T_{\text{pyr}} = 650^{\circ}\text{C}$ à 5,3 nm pour $T_{\text{pyr}} = 690^{\circ}\text{C}$.

- La température de substrat T_S a été variée de -25°C à 60°C pour une température de sublimation de 140°C et une température de pyrolyse de 650°C . T_S n'a aucune influence sur la structure chimique du parylène D. En revanche, le caractère semi-cristallin est fortement affecté. Pour des températures T_S inférieures à 35°C , on constatait déjà dans les études en fonction de T_{sub} et T_{pyr} la présence d'un très faible pic traduisant l'existence d'une phase β monoclinique. Cette phase apparaît nettement avec la diminution de T_S et le matériau présente à la fois les phases α et β jusqu'à $T_S = 1^{\circ}\text{C}$ (et les valeurs plus basses) où

Conclusion générale et perspectives

seule la phase β est observée. Concernant la rugosité, elle commence à devenir importante pour des $T_S < 5^\circ\text{C}$. Par exemple, pour $T_S = -25^\circ\text{C}$, on mesure une rugosité de 35 nm. Dans le même temps, l'épaisseur des films de parylène D déposés est d'autant plus forte que T_S est bas (l'allure est exponentielle).

- L'influence des températures de sublimation T_{sub} et de pyrolyse T_{pyr} a été regardée au niveau des propriétés diélectriques. Les points précédents ont montré que la cristallinité était fortement affectée par ces paramètres de dépôt et donc tout naturellement cela a un impact sur la réponse diélectrique du matériau. Nous avons ainsi pu suivre la réponse diélectrique de nos films de parylène D en fonction de ces procédés de dépôt. Nous rappelons ci-dessous les résultats obtenus à basse fréquence.



Conclusion générale et perspectives

Dans un second temps, nous avons évalué la tenue du matériau sous des cycles thermiques allant au-delà de la température de fusion. Pour cela, les paramètres de dépôt ont été fixés à $T_{\text{sub}}=140^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{pyr}}=650^{\circ}\text{C}$. Les analyses obtenues à partir des caractérisations thermiques à base de DSC et TGA ont permis de vérifier les gammes de stabilité thermique (450°C sous gaz inerte) ainsi que les paramètres thermodynamiques et physiques du parylène D en couches minces élaborées par CVD. Notamment, le spectre en DSC a permis d'identifier clairement la transition vitreuse T_g autour de 110°C , un pic de cristallisation T_c autour de 287°C avec une enthalpie de $25,6\text{ J/g}$ et un pic de fusion T_f à 357°C d'enthalpie $44,5\text{ J/g}$.

Une instabilité sur T_g , T_c et T_f se produit lorsqu'on applique des cycles thermiques au-delà de T_f . A chaque cycle, ces températures caractéristiques se décalent vers des valeurs plus basses ; La variation de l'enthalpie de cristallisation et de fusion a ainsi pu être déterminée en fonction du nombre de cycles thermiques. Ces enthalpies s'approchent d'une stabilisation après l'application de trois cycles

- D'un point de vue diélectrique, trois mécanismes de relaxation ont été identifiés (γ , β , et α) respectivement associés à la mobilité moléculaire très locale des bouts de chaînes (CH_2), aux groupements polaires C-Cl et aux mouvements micro-browniens de la chaîne principale. Concernant la relaxation β , sa présence apparaît a priori surprenante car les dipôles associés à la molécule de parylène D forment un vecteur de polarisation nul. Dans le volume, il apparaît cependant statistiquement peu probable que tous les vecteurs se compensent mais aussi l'existence de molécules de parylène C n'est pas à exclure dans le volume du parylène D. Enfin dans les hautes températures ($>260^{\circ}\text{C}$), une relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) est détectée au niveau des interfaces amorphe-cristal et un mécanisme de conduction à haute température est relevé avec deux énergies d'activation de $(2,14\text{ eV}$ et $3,51\text{ eV})$.

Concernant les perspectives, elles se situent à divers niveaux :

- Tout d'abord, le procédé de dépôt du parylène D peut encore être amélioré. Pour cela, il faudra tester l'influence de la pression et d'autres combinaisons de températures de sublimation, pyrolyse et substrat. Cette étude permettrait ainsi d'avoir une cartographie des propriétés physiques obtenues en fonction du procédé.

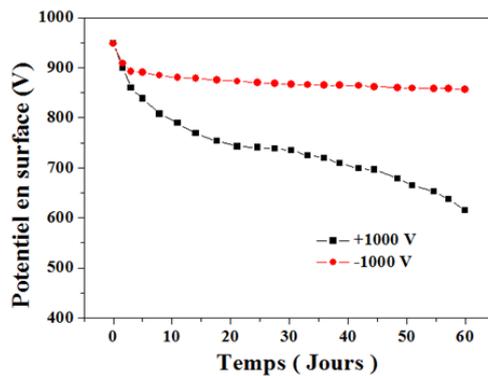
- En lien avec le premier point, il faudrait aussi maintenant intégrer le parylène D dans des applications comme par exemple couche protectrice des circuits intégrés ou encore comme

Conclusion générale et perspectives

oxyde de grille dans des transistors organiques. Cela nécessite d'étendre les tests de caractérisation à des problématiques de perméation aux produits chimiques ou à l'humidité.

- On peut également envisager de développer des multicouches de différentes familles de parylène pour combiner les avantages de chaque parylène

- Une application particulièrement intéressante serait d'évaluer les potentialités du parylène D en tant que qu'électret. Nous rappelons qu'un électret est un matériau isolant dans lequel on a piégé des charges électriques (généralement on y injecte des ions à partir d'une décharge couronne) et qui garde ces charges pendant des mois voire des années et peut ainsi servir de réservoir d'énergie pour une application. Nous avons démarré des premiers tests prometteurs comme le montre la figure ci-après.



Après une décroissance rapide des charges (traduite en terme de potentiel à la surface du matériau) les premiers jours, on peut noter que les charges négatives piégées restent globalement stables au sein du matériau. Des protocoles spécifiques d'injection de charges ou de traitement de surface du parylène D pourraient encore améliorer les capacités de stockage pour ces matériaux mais ces travaux ayant démarré en fin de thèse, seuls des résultats exploratoires sont pour l'instant disponibles.

Références bibliographiques

- [Adam 65] Adam G. et Gibbs J. H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids, *The Journal of Chemical Physics*, **1965**,43 ,139.
- [Alexandrou 10] Alexandrou K, Petrone N, Hone J, and Kymissis I “Encapsulated graphene field-effect transistors for air stable operation”, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 113104
- [Alvesa 02] N.M. Alvesa, J.F. Manoa, E. Balaguerb, J.M. Meseguer Dueñasc, J.L. Gómez Ribellesb, Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): a DSC study *Polymer* Volume 43, Issue 15, July 2002, Pages 4111–4122
- [Anantha 05] Anantha P.S. and Hariharan K. AC Conductivity Analysis and Dielectric Relaxation Behaviour of $\text{NaNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composites. *Mat. Sc. and Engineering B* **2005**, *121*, 12-19.
- [Arnoult07] Arnoult. A., E. Dargent, et J.F. Mano. *Polymer*, 48 (2007,) pp1012-1019
- [Banghard 16] Banghard M , Hartmann R, Silmy K, Metzen R ,Stett A , Bucher V.High voltage insulation properties of DLC-Parylene multilayer films for microsurgery instruments *Microelectronic Engineering* Volume 153, 5 March 2016, Pages 126–131
- [Beach 88] Beach, W. F “xylylene polymer”, *encyclopedia of chemical technology*, Newyork. **4th** edition (1988) 863 – 901
- [Blanchard 96] . Blanchard. C.R, Atomic force microscopy. *The Chemical Educator*, 1(5):1–8, 1996.
- [Biswas 15] Biswas S, Shalev O, P. Pipe K, and Shtein M “Chemical Vapor Jet Deposition of Parylene Polymer Films in Air”, *Macromolecules*, **48** (16) (2015) 5550–5556
- [Birks 67] Birks JB , *progress in dielectrics*, heywood books :London, **1967**, **7**, 69.
- [Bolin 15] Bolin Lu, Zhifu Yin, Helin Zoun, Lisha Zhi, Jianbo Feng, “Characterization of Parylene-C as protective layer on micro-piezoelectric printheads”, *Materials Science in Semiconductor Processing* **40** (2015) 811–816
- [Coelho 93] Roland Coelho et Bernard Aladenize *Les diélectriques : Propriétés diélectriques des matériaux isolants* **1993**
- [Chen 07] T.-N. Chen, D.-S. Wu, C.-C. Wu, C.-C. Chiang, Y.-P. Chen, and R.-H. Horng, “Improvements of Permeation Barrier Coatings Using Encapsulated

- Parylene Interlayers for Flexible Electronic Applications”, *Plasma Processes Polym.* **4**(2007) 180
- [Choudhary 11] Choudhary S. and Sengwa R. J. Ionic Conduction and Relaxation in Melt Compounded Poly(Ethylene Oxide)-Lithium Perchlorate Trihydrate-Montmorillonite Nanocomposite Electrolyte. *Ind. J. of Engi. and mat. Sciences* **2011**, *18*, 147-156.
- [Cole 41] Cole k. S., Cole R. H., Dispersion and absorption in dielectrics-1. Alternation currents characteristics, *J. of Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341-351.
- [Davidson 51] Davidson D. W., Coler. H., Dielectric relaxation in glycerol propylene, and n-propanol, *J. of Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1484-1490.
- [Debye 29] Debye P., Polar molecules, *Dover*, New York, **1929**.
- [Dubois 11] Christelle Dubois « Evaluation des performances isolantes de couches de SIOCH poreuses et de polymères destinés aux technologies d’intégration innovantes » **2011**
- [Dyre 88] Dyre J.C. The Random Free-Energy Barrier Model for ac Conduction in Disordered Solids. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 2456-2468.
- [Fortin 00] Fortin, J.B. and Lu, T.M., *J. Vac. Technol. A*, 2000. 18(5): p. 2459-2465.
- [Fortin 02] J. B. Fortin and T.-M. Lu “A Model for the Chemical Vapor Deposition of Poly(para-xylylene) (Parylene) Thin Films” *Chem. Mater.* 2002, *14*, 1945-1949
- [Fortin 04] B. Fortin and T.-M. Lu, *Chemical Vapor Deposition Polymerization: The Growth and Properties of Parylene Thin Films* (Kluwer, Dordrecht, 2004)
- [Fröhlich 58] Fröhlich H., *Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss*, second edition, Oxford Science Publications (**1958**).
- [Fournie 00] Fournie robert et Coelho roland « Diélectriques : Bases théoriques » *Techniques de l’ingénieur. Génie électrique* 2000
- [Gao 16] Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis. Wei Gao, Sam Emaminejad, Hnin Yin Yin Nyein, Samyuktha Challa, Kevin Chen, Austin Peck, Hossain M. Fahad, Hiroki Ota, Hiroshi Shiraki, Daisuke Kiriya, Der-Hsien Lien, George A. Brooks, Ronald W. Davis4 & Ali Javey, *Nature* vol 529, 2016
- [Gaynor 97] Gaynor, J. F. *Electrochem. Soc. Proc.* **176** (1997) 97-98
- [Gazicki 86] Gazicki, M.; Surendan, G.; James, W.; Yasuda, H. “Polymerization of para-xylylene derivatives (Parylene polymerization). III. Heat effects during deposition of Parylene-N at various temperatures” *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **24** (1986) 215-240
- [Goschel 00] Ulrich Goschel; Harald Walter “ Surface Film Formation by Chemical Vapor Deposition of Di-p-xylylene: Ellipsometrical, Atomic Force Microscopy, and X-ray Studies” *Langmuir* **16** (2000) 2887–2892
- [Gorham 66] Gorham, W. J. “A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes” *Polym. Sci. A-1*, **4** (1966) 3027- 3039

- [Grinberg 15] Olga Grinberg, Michal Natan, Anat Lipovsky, Alexander Varvak, Herbert Keppner, Aharon Gedanken and Ehud Banin, “Antibiotic nanoparticles embedded into the Parylene-C layer as a new method to prevent medical device-associated infections”, *J. Mater. Chem. B*, **3** (2015) 59–64
- [Havriliak 66] Havriliak S., Negami S., A complex plane analysis of β dispersions in some polymers, *J. Polym. Sci. : Part B: Polymer Physics*, **1966**, 14, 99-117.
- [Havriliak 67] Havriliak S., Negami S., A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer*, **1967**, 8, 161-210.
- [Havriliak 97] Havriliak S., Negami S., Dielectric and mechanical relaxation in materials, analysis and interpretation to polymers, *Hanser, Gottingen* **1997**.
- [Hill 82] Hill R. M. et Dissado L. A., The temperature dependence of relaxation processes, *J. Phys. C: Solid State Phys*, **1982**, 15, 5171–5193.
- [Hodge 76] Hodge L.M., Ingram M.D. and West A.R. Impedance and Modulus Spectroscopy of Polycrystalline Solid Electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 74, 125-143.
- [Huaiqiang 14] Huaiqiang Yu, Wenjie Xiong, Hongze Zhang, Wei Wang and Zhihong Li A cable-tie-type parylene cuff electrode for peripheral nerve interfaces. MEMS 2014, San Francisco, CA, USA, January 26 - 30, 2014
- [James 97] James P. R, John J. F., Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications, *American Chemical Society, Washington, DC*, **1997**, 93.
- [Ji 15] Xu Ji, Wei Wang, Xiangbo Song, Haili Li and Xi Luo “Characteristic Study on Parylene-C Film for Thermal Isolation on Chip” *Applied Mechanics and Materials* **713-715** (2015) 2610-2613
- [Jonscher 83] Jonscher A. K., Dielectric relaxation solids, *Chelsea dielectric press*, London **1983**.
- [Jonscher 96] Jonscher A. K., Dielectric relaxation law, *Chelsea dielectric press*, London **1996**
- [Jonscher92] Jonscher A. K., *The universal dielectric response and its physical significance*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1992, Vol. 27, No. 3, pp. 407-423.
- [Kachroudi 15] Kachroudi, A.; Kahouli, A.; Legrand, J.; Jomni, F. Dielectric and Conduction Mechanisms of Parylene N at High Temperature: Phase- Transition Effect. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 6428.
- [Kahouli 09] Kahouli A., Sylvestre A., Ortéga L., Jomni F., Yangui B., Maillard M., Berge B., Robert J-C. and Legrand J. Structural and Dielectric Study of Parylene C Thin Films. *Appl. Phy. Lett.* **2009**, 94, 152901(1)-152901(3).
- [Kahouli 12] Kahouli A. Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C e couche mince. Universités de Grenoble et de Carthage **2011**.

- [Kahouli 12] Kahouli A., Sylvestre A., Pairis S. and Laithier J-F. Effect of Cl_H Aromatic Substitution on Structural and Dielectric Properties of Poly (p-xylylene). *Polymer* **2012**, *53*, 3001-3007.
- [Kahouli 12] Kahouli A, Sylvestre A., Jomni F., André E., Garden J.-L., Yangui B., Berge B. and Legrand J. Dielectric Properties of Parylene AF4 as Low-k Material for Microelectronic Applications. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 2493–2497.
- [Kahouli 12] Abdelkader Kahouli, Alain Sylvestre, Fethi Jomni, Bechir Yangui, and Julien Legrand Experimental and Theoretical Study of AC Electrical Conduction Mechanisms of Semicrystalline Parylene C Thin Films *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1051–1058
- [Kahouli 12] Kahouli A., Sylvestre A., Jomni F., Yangui B. and Legrand J. Ac-Conductivity and Dielectric Relaxations above Glass Transition Temperature for Parylene-C Thin Films. *Appl. Phys. A* **2012**, *106*, 909–913.
- [Kahouli 12] Abdelkader Kahouli, Emmanuel Andre, Alain Sylvestre, Sébastien Pairis, Fathi Jomni, Béchir Yangui, and Jean-Luc Garden . “ Structure and Dielectric Study of Poly(α,α difluoro-p-xylylene) Thin Films: Highlight of the Substrate Temperature Effect” *Chem. Vap. Deposition* **18** (2012) 147–150
- [Kahouli 13] Abdelkader Kahouli, LaiWei, Akhlesh Lakhtakia, Alain Sylvestre, “Low-frequency dielectric functions of dense and chevronic thin films of Parylene-C”, *Materials Letters*, **95** (2013) 63–66
- [Kahouli 14] Kahouli A., Sylvestre A., Laithier J.-F., Lutsen L., Pairis S., André E. and Garden J.-L. Structural and Dielectric Properties of Parylene-VT4 Thin Films. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *143*, 908-914
- [Kahouli 16] Abdelkader Kahouli « Spectroscopie diélectrique appliquée aux polymères » *Techniques de l'ingénieur (Énergies Convertisseurs et machines électriques)*
- [Kang 13] Dongyang Kang, Andrew Standley, Jay Han-Chieh Chang, Yang Liu, and Yu-Chong Tai “Effects of deposition temperature on Parylene-C properties”, *IEEE 2013 MEMS 2013*, Taipei, Taiwan, January 20 – 24, 2013
- [Kao 04] K. C. Kao, Dielectric phenomena in solids. *Academic Press*, **2004**.
- [Kao 04] K. C. Kao, Dielectric phenomena in solids with emphasis on physical concepts of electronic processes, *Elsevier Academic Press, USA*, (2004).
- [Kim 16] Kim, B.J., Jin, W., Baldwin, A. et al Parylene MEMS patency sensor for assessment of hydrocephalus shunt obstruction .*Biomed Microdevices* (2016) *18*: 87. doi:10.1007/s10544-016-0112-9
- [Kima 17] Yoontae Kima, Jin Won Kimb, Jungkwun Kimc, Moses Noha, A novel fabrication method of Parylene-based microelectrodesutilizing inkjet printing. *Sensors and Actuators B* **238** (2017) 862–870
- [Kim 12] Su-Jin Kim, Dong-Sup Lee, In-Gul Kim, Dong-Wan Sohn, Jung-Yul Park, Bum-Kyoo Choi, Sae-Woong Kim. Evaluation of the biocompatibility of a

coating material for an implantable bladder volume sensor The Kaohsiung Journal of Medical Sciences Volume 28, Issue 3, March 2012, Pages 123–129

- [Kramer 84] Kramer, P.; Sharma, A. K.; Hennecke, E. E.; Yasuda, H. “Polymerization of Para-Xylylene Derivatives (Parylene Polymerization). I. Deposition Kinetics for Parylene-N and Parylene-C” J. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed, **22** (1984) 475-491
- [Kremer 03] Kremer F. and Schönhals A., Broadband Dielectric Spectroscopy (*Springer*, Berlin, **2003**), 1-739.
- [Kubo 72] Kubo, S.; Wunderlich, B. J. “Crystallization During Polymerization of Poly-p-xylylene”, Polym. Sci., Polym. Phys, **10** (1972) 1949-1966
- [kubo 71] Kubo, S.; Wunderlich, B “Crystal Structure of Alpha Poly-p-Xylylene”. J. Appl. Phys. **42** (1971) 4565–4570
- [Kuppusami 15] Sushmitha Kuppusami, Reza H Oskouei Parylene Coatings in Medical Devices and Implants: A Review * Universal Journal of Biomedical Engineering 3(2): 9-14, 2015
- [Kuribara 12] Kazunori Kuribara, He Wang, Naoya Uchiyama, Kenjiro Fukuda, Tomoyuki Yokota, Ute Zschieschang, Cherno Jaye, Daniel Fischer, Hagen Klauk, Tatsuya Yamamoto⁷, Kazuo Takimiya, Masaaki Ikeda, Hirokazu Kuwabara, Tsuyoshi Sekitani, Yueh-Lin Loo⁴ & Takao Someya. Organic transistors with high thermal stability for medical applications. DOI: 10.1038/ncomms1721
- [Lewis 01] I.R. Lewis and H.G.M. Edwards, Edts, “*Handbook of Raman spectroscopy*” ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc – New York (2001)
- [Liu 12] Electronics Xi Liu, Yun-Ze Long, Lei Liao, Xiangfeng Duan[§], and Zhiyong Fan “ Large-Scale Integration of Semiconductor Nanowires for High-Performance Flexible ACS Nano, 2012, 6 (3), pp 1888–1900
- [Macedo 72] Macedo P.B., Moynihan C.T. and Bose R.A. The Role of Ionic Diffusion in Polarization in Vitreous Ionic Conductors. Physics and Chemistry Glasses. *Phys. Chem. Glasses* **1972**, *13*, 171-179.
- [Maheshwari 15] Nidhi Maheshwari, Gaurav Chatterjee, Madhuri Vinchurkar, Gaurav Gupta, Hemant Kshirsagar, K. L. Narsimhan, V. Ramgopal Rao “Parylene-C Encapsulation for Polymeric Cantilever Stability”, 2015 Symposium on Design Test Integration and Packaging of MEMS and MOEMS
- [Mailyan 92] Mailyan, K. A.; Chvalun, S. N.; Pebalk, A. V.; Kardash, I. E. “X-ray study of crystalline structure of poly-p-xylylene films” J. Polym. Sci. **34** (1992) 761-765
- [Manoa 05] J.F. Manoa, J.L. Gómez Ribellec, N.M. Alvesa, M. Salmerón Sanchezc Glass transition dynamics and structural relaxation of PLLA studied by DSC: Influence of crystallinity. Polymer Volume 46, Issue 19, 8 September 2005, Pages 8258–8265

- [Maxwell 92] Maxwell J. C., Electricity and magnetism, vol. 1. Oxford: Clarendon press **1892**:452
- [Mengy 97] Claude Menguy « Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides » Techniques de l'Ingénieur 1997
- [Mokni 15] Marwa Mokni, Abdelkader Kahouli, Fethi Jomni, Jean-Luc Garden, Emmanuel Andre, Alain Sylvestre “Dielectric Investigation of Parylene-D Thin Films: Relaxation and Conduction Mechanisms”, J. Phys. Chem. A, **119** (35) (2015) 9210–9217
- [Mokni 16] M. Mokni ; A. Kahouli ; A. Sylvestre ; F. Jomni ; J.-L. Garden ; E. André ; E. Giroud ; V. Mareau Dielectric and thermal properties of Parylene D at high temperature: Thermal instability [Dielectrics \(ICD\), 2016 IEEE International Conference on](#)
- [Nair 16] Shiny Nair, M. Kathiresan, T. Mukundan, V. Natarajan Passivation of organic field effect transistor with photopatterned Parylene to improve environmental stability . Microelectronic Engineering Volume 163, 1 September 2016, Pages 36–42
- [Ning 07] Tsai-Ning Chen, Dong-Sing Wu, Chia-Cheng Wu, Cheng-Chung Chiang, Yung-Pei Chen, Ray-Hua Horng., Improvements of Permeation Barrier Coatings Using Encapsulated Parylene Interlayers for Flexible Electronic, plasma process and polymer Volume 4, Issue 2 February 22, 2007 Pages 180–185
- [Psarras03] Psarras G.C., E. Manolakaki, and G.M. Tsangaris, Composites: Part A, 34 (2003) p 1187.
- [Pelvilain 15] C. Pelvilain ,P Cussac. Dielectric and Thermal Properties of Parylene N and D Films for Power Electronic Surface Insulation” IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), 2015.
- [Pursel 05] Pursel S, Horn MW, Demirel MC, Lakhtakia A. “Growth of sculptured polymer submicron wireassemblies by vapor deposition”. Polymer; **46** (2005) 9544– 9548
- [Renamy 04] S. V. Renamy, ” Etudes Spectroscopy et cristallographique de nouveaux complexes et dérivés Nitrato, Chromato, Carboxylato et de PhN4CS-, thèse de doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Juin 2004.
- [Rivnay 14] J. Rivnay , R. M. Owens , G. G. Malliaras , Chem. Mater. 2014 ,26 , 679
- [Rogojevic 99] Svetlana Rogojevic, James A. Moore, and William N. Gill. “ Modeling vapor deposition of low-K polymers: Parylene and polynaphthalene” , J. Vac. Sci. Technol. A, **17** (1999) 266-274
- [Runt 97] Runt. J. P. et J. J. Fitzgerald, Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications American Chemical Society, Washington, DC, (**1997**).

- [Santucci 09] Virginie Santucci Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD et photo-CVD pour des applications optiques originales-, thèse de doctorat, Université de toulouse, Novembre 2009
- [Sanz 04] Sanz A., Nogales A., Ezquerro T., Lotti N. and Finelli L. Cooperativity of the Beta-Relaxations in Aromatic Polymers. *Phys. Review E* **2004**, *70*, 021502(1)-021502(6).
- [Schick 09] C. Schick Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers **2009**
- [Sengwa 08] Sengwa R. J., Choudhary S. and Sankhla S. Low Frequency Dielectric Relaxation Processes and Ionic Conductivity of Montmorillonite Clay Nanoparticles Colloidal Suspension in Poly(Vinyl Pyrrolidone)-Ethylene Glycol Blends. *eXPRESS Polymer Letters* **2008**, *2*, 800–809.
- [Senkevich 98] Senkevich Jay J. et S. B. Desu, *Thin Solid Films*, **322** (1998) pp 148–157.
- [Senkevich 00] Senkevich J.J., S.B. Desu, V. Simkovic, *Polymer* **41** (2000) pp 2379–2390.
- [Surendran 87] G. Surendran, M. Gazicki W. J. James H. Yasuda “Polymerization of P-xylylene Derivatives. V. Effects of the Sublimation Rate of Di-p-xylylene on the Crystallinity of Parylene-C Deposited at Various Temperatures” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **25** (1987) 2089-2106
- [Simkovic 99] Viktor Simkovic, Novel Low Dielectric Constant Thin Film Materials by Chemical Vapor Deposition, 1999 Blacksburg, Virginia
- [Szwarc 47] Szwarc M., *Discussions Faraday Soc*, **2** (1947) p 46.
- [Treiber 73] Treiber, G.; Boehlke, K.; Weitz, A.; Wunderlich, B. “Crystallization during polymerization of poly-p-xylylene. II. Polymerization at low temperature ” *Journal of Polymer Science A-2*, **11** (1973) 1111–1116
- [Wang 15] Wei Wang ; Yaoping Liu ; Dongyang Kang ; Lingqian Zhang ; Yu-Chong Tai Advanced conformal parylene fabrication for micro/nano devices. *SENSORS*, 2015 IEEE
- [Watson 15] Alexander M. Watson, Kevin Dease, Soraya Terrab, Christopher Roath, Juliet T. Gopinath, and Victor M. Bright “Focus-tunable low-power electrowetting lenses with thin Parylene films”, *Applied Optics* **54**, (2015) 6224 – 6229
- [wei 10] Lai Wei , Akhleh Lakhtakia ,Adriana P. Roopnariane , Timothy M.Ritty “ Human fibroblast attachment on fibrous Parylene-C thin-film substrates”, *Materials science and Engineering C*; **30** (2010) 1252-1259
- [Werkmeister 15] Franz X. Werkmeister, Simon J. Noever , Bert A. Nickel “Sub-monolayer percolation of pentacene on rough Parylene-C dielectrics”, *Organic Electronics* **26** (2015) 439–442
- [William 78] William F. Beach “A Model for the Vapor Deposition Polymerization of p - Xylylene ”, *Macromolecules* **11** (1978) 72-76

- [Williamson 15] Adam Williamson , Marc Ferro , Pierre Leleux , Esma Ismailova , Attila Kaszas , Thomas Doublet , Pascale Quilichini , Jonathan Rivnay , Balázs Rózsa , Gergely Katona , Christophe Bernard , and George G. Malliaras Localized Neuron Stimulation with Organic Electrochemical Transistors on Delaminating Depth Probes *Adv. Mater.* 2015, 27, 4405–4410
- [Yao 15] Yiyang Yao ; Guo-Quan Lu ; Dushan Boroyevich ; Khai D. T. Ngo Survey of High-Temperature Polymeric Encapsulants for Power Electronics Packaging. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* (Volume: 5, Issue: 2, Feb. 2015)
- [Yang 98] G.-R. Yang ,S.Ganguli, J. Karcz, W.N. Gill ,T.-M. Lu “ High deposition rate Parylene films ”*Journal of Crystal Growth.***183** (1998) 385 – 390
- [Yeh 90] Yeh, Y.-S.; James, W. J.; Yasuda, H. J. *Polym.* “Polymerization of Paraxylylene Derivatives. VI. Morphology of Parylene-N and Parylene-C Films Investigated by Gas Transport Characteristics” *Sci., Part B: Polym. Phys.* **28** (1990) 545–568
- [Yokota 16] Yokota T, Zalar P, Kaltenbrunner M, Jinno H, Matsuhisa N, Kitanosako H ,Yutaro Tachibana, Wakako Yukita, Mari Koizumi, Takao Someya.Ultraflexible organic photonic skin ta et al. *Sci. Adv.* 2016; 2 : e1501856 15 April 2016
- [Yuan 15] Yuan J, Feng J, and Kwon Cho S “Cheerios Effect Controlled by Electrowetting” *Langmuir*, **31** (2015) 8502–8511
- [Zhao 15] ZhaoX, Guang Zhu, You Jun Fan, Hua Yang Li, and Zhong Lin Wang “Triboelectric Charging at the Nanostructured Solid/Liquid Interface for Area-Scalable Wave Energy Conversion and Its Use in Corrosion Protection” *acs.nano* **9** (2015) 7671–7677
- [Zouzou 02] 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).

Optimisation et analyses des propriétés physico-chimiques et diélectriques du parylène D

Résumé :

Ce travail est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces de parylène D déposées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sous forme de films de quelques microns d'épaisseur. L'objectif de l'étude est d'évaluer les potentialités de ce polymère en remplacement des parylènes de type N ou C pour des applications spécifiques ou encore pour l'intégrer dans de nouvelles applications. Une première étude a consisté à évaluer l'impact des paramètres des dépôts CVD (température de sublimation, température de pyrolyse, température du substrat d'accueil du film déposé) sur les changements physico-chimiques, structuraux et diélectriques du parylène D. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur des analyses FTIR, XRD, DSC, TGA, AFM, SEM, DMA. Nous avons également appliqué des stress thermiques au parylène D dans le but d'évaluer leur performance à haute température (>200°C) ainsi que les changements opérés au niveau de la structure cristalline (taille des cristallites, pourcentage de cristallinité,...) ou encore la stabilité des propriétés thermiques (température de transition vitreuse, température de cristallisation, température de fusion) et diélectriques (constante diélectrique ϵ' , facteur de dissipation $\tan\delta$ et conductivité basse fréquence σ'). Enfin, des analyses diélectriques en fréquence (de 0,1 Hz à 100 kHz) sur une large plage de température de fonctionnement (-140°C – 350°C) ont permis de mettre en évidence la présence de trois mécanismes de relaxations (α , β , γ), une polarisation d'interface de type Maxwell-Wagner-Sillars et une polarisation d'électrode. Les performances diélectriques sont également discutées par comparaison aux parylènes de type N et C plus couramment utilisés aujourd'hui dans les applications industrielles. Cette étude permet ainsi de disposer maintenant de paramètres de dépôt CVD bien contrôlés pour le dépôt de films de parylènes D aux propriétés souhaitées pour une application spécifique.

Mots-clés :

pyarlène D, élaboration, dépôt chimique en phase vapeur (CVD) cristallinité, stabilité thermique, spectroscopie diélectrique, relaxation

Optimisation and analysis of physico-chemical and dielectric properties of parylène D

ABSTRACT

This work is mainly focused on the elaboration and the characterization of parylène D thin films of few micrometers deposited by chemical vapor deposition (CVD). The goal of this study is to evaluate the potentialities of this polymer in order to replace the parylène N or C for specific applications or to integrate it in new applications. A first study consisted in evaluating the impact of the CVD process parameters (temperature of sublimation, temperature of pyrolysis, substrate temperature) on the surface morphology, the molecular structure and dielectric changes of parylène D. For that, we were based on several analyzes techniques as FTIR, XRD, DSC, TGA, AFM, SEM, DMA. Thermal stresses were applied to parylène D to evaluate their performance at high temperature (>200°C) and the changes on the crystal structure (size of crystallites, percentage of crystallinity,...) or the stability of the thermal properties (temperature of transition, temperature of crystallization, melting point) and dielectric properties (the dielectric permittivity, the dissipation factor, the electrical conductivity and the electric modulus). Dielectric and electrical properties of Parylène D were investigated by dielectric spectroscopy in a wide temperature ranges from -140°C to 350°C and frequency from 0.1 Hz to 1 MHz, respectively. (α , β and γ)–relaxation mechanisms, interfacial polarization related to Maxwell-Wagner-Sillars and electrode polarization have been identified in this polymers. The dielectric performances of Parylène D have been also compared with parylènes N and C which are used in wide industrial applications. Optimized and controlled conditions of the CVD process of parylènes D are proposed in this work in relation to the properties. The obtained results open a new way for specific applications.

Key Words:

pyarlène D, elaboration, chemical vapor deposition (CVD), cristallinity, thermique stability, dielectric spectroscopy, relaxation