



THÈSE

présentée

A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

en vue de l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

Spécialité : Génie Electrique

Option : Electronique Industrielle et Electrotechnique

par

Hocine BENALLA

*Ingénieur USTO-ORAN
Ingénieur de la Section Spéciale
d'Electrotechnique INP - TOULOUSE*

**ETUDE DES POLYIMIDES EN VUE DE LEUR UTILISATION
POUR CIRCUITS MULTICOUCHES ET POUR
LA PROTECTION LOCALISEE DES CIRCUITS INTEGRES**

Soutenue le 20 décembre 1984 devant le jury composé de :

MM. J. PESCIA,	Professeur à l'Université Paul Sabatier de TOULOUSE	President
R. CASSAT,	Ingénieur à la Société Rhône-Poulenc de Saint-Fons	Membre
J. DURIEUX,	Inspecteur Principal au C.N.E.T. de Lannion	Membre
Y. SEGUI,	Chargé de Recherches au C.N.R.S. - L.G.E.T. de Toulouse	Membre
B. TRANNOY,	Professeur à l'I.N.P. de Toulouse	Membre

THÈSE

présentée

A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

en vue de l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

Spécialité : Génie Electrique

Option : Electronique Industrielle et Electrotechnique

par

Hocine BENALLA

*Ingénieur USTO-ORAN
Ingénieur de la Section Spéciale
d'Electrotechnique INP - TOULOUSE*



ETUDE DES POLYIMIDES EN VUE DE LEUR UTILISATION POUR CIRCUITS MULTICOUCHES ET POUR LA PROTECTION LOCALISEE DES CIRCUITS INTEGRES

Soutenue le 20 décembre 1984 devant le jury composé de :

MM. J. PESCIA,	
Professeur à l'Université Paul Sabatier de TOULOUSE	Président
R. CASSAT,	
Ingénieur à la Société Rhône-Poulenc de Saint-Fons	Membre
J. DURIEUX,	
Inspecteur Principal au C.N.E.T. de Lannion	Membre
Y. SEGUI,	
Chargé de Recherches au C.N.R.S. - L.G.E.T. de Toulouse	Membre
B. TRANNOY,	
Professeur à l'I.N.P. de Toulouse	Membre

BENALLA Hocine - Etude des polyimides en vue de leur utilisation pour circuits multicouches et pour la protection localisée des circuits intégrés".

Thèse de Docteur-Ingénieur, Génie Electrique (Option : Electronique industrielle et Electrotechnique). - I.N.P. - TOULOUSE - 1984

RESUME :

Le but du travail exposé dans ce mémoire est d'apporter une contribution à :

- l'étude des mécanismes de transport de charge dans les matériaux de type polyimide déjà préselectionnés pour leurs qualités mécaniques et thermiques,
- l'analyse des phénomènes électriques d'interface entre ces polymères et les substrats de silicium.

En utilisant des méthodes de caractérisation classiques ($i(t)$, $i(v)$, $tg\delta$), on met en évidence la prédominance de mécanismes dipolaires attribués aux groupements amides et à une fixation d'eau par liaison hydrogène. D'autre part l'effet du solvant sur cette conduction est étudié.

Par l'étude de l'interface polymère-silicium $C(V)$, l'auteur a montré :

- la nécessité d'optimiser la mise en oeuvre et le traitement thermique des couches déposées sur les substrats de silicium,
 - que le matériau testé possède des qualités électroniques acceptables et que son utilisation en microélectronique est tout à fait envisageable.
-

MOTS CLES : PROPRIETES ELECTRIQUES DES POLYMERES
DIELECTRIQUE
PASSIVATION, ENCAPSULATION
INTERFACE, DIELECTRIQUE-SEMI CONDUCTEUR

JURY et date de soutenance : 20 Décembre 1984

Président : J. PESCIA

Membres :

R. CASSAT

J. DURIEUX

Y. SEGUI

B. TRANNOY

DEPOT en 4 exemplaires à la bibliothèque universitaire

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur MONTEL

PRESIDENT

M. le Professeur NOUGARO

VICE-PRESIDENT

M. ALBERTINI	Professeur
M. BUGAREL	Professeur
M. DABOSI	Professeur
M. MARTY	Professeur

Directeur de l'E.N.S.A.T.	M. le Professeur CANDAU
Directeur de l'E.N.S.C.T.	M. le Professeur LATTES
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.	M. l'Ingénieur Principal de l'Armement CRESTIN
Directeur de l'I.G.C.	M. le Professeur ANGELINO

SECRETAIRE GENERAL

M. CROS

PROFESSEURS HONORAIRES

Melle BERDUCOU
M. BIREBENT
M. DIEHL
M. HAMANT

PROFESSEURS

M. ALBERTINI	Cytologie et pathologie végétales
M. ALQUIER	Mécanique
M. AMALRIC	Micro-électronique, micro-ondes
M. ANDRE	Sciences Agronomiques
M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BELLET	Mécanique-Hydraulique
M. BEN AÏM	Génie Chimique
M. BONEL	Chimie Appliquée
M. BOUCHER	Electrotechnique - Electronique
M. BOURGEAT	Pédologie
M. BRUEL	Informatique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. BUIS	Biologie Quantitative
M. CABANEL	Informatique Fondamentale et Appliquée
M. CALMON	Chimie agricole
M. CANDAU	Zootchnie
M. CASTANIE	Automatique, Informatique Industrielle
M. CONSTANT	Chimie minérale
M. COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. COUDERC	Génie Chimique
M. DABOSI	Métallurgie et réfractaires
M. DAT	Mécanique - Hydraulique
M. DE FORNEL	Electrotechnique, Electronique

M. DELMAS	Chimie Organique
M. DOMENECH	Génie Chimique
M. ECOCHARD	Amélioration des Plantes
M. ENJALBERT	Génie Chimique
M. FABRE	Mécanique - Hydraulique
M. FALLOT	Biotechnologie végétale appliquée
M. FARRENY	Informatique fondamentale appliquée
M. FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. GARDY	Génie Chimique
M. GASET	Chimie industrielle
M. GIBERT	Génie Chimique
M. GILOT	Génie Chimique
M. GOURDENNE	Chimie - Physique
M. GRUAT	Mécanique - Hydraulique
M. HA MINH	Mécanique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. KALCK	Chimie minérale
M. LABAT	Ichtyologie appliquée
M. LAGUERIE	Génie Chimique
M. LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LENZI	Chimie industrielle
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MASBERNAT	Mécanique - Hydraulique
M. MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MATHIEU	Chimie analytique
M. MOLINIER	Génie Chimique
M. MONCOULON	Sciences Agronomiques
M. MONTEL	Chimie inorganique
M. MORA	Génie Chimique
M. MORARD	Physiologie végétale appliquée
M. MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. NOAILLES	Mathématiques
M. NOUGARO	Mécanique - Hydraulique
M. PAREILLEUX	Sciences Agronomiques
M. PECH	Sciences Agronomiques
M. PLANCHON	Photo-synthèse et amélioration des plantes
M. RIBA	Génie Chimique
M. ROBERT	Génie Chimique
M. RODRIGUEZ	Informatique
M. SALLE	Informatique fondamentale appliquée
M. TERRON	Zoologie
M. THIRRIOT	Mécanique - Hydraulique
M. TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TRUCHASSON	Mécanique - Hydraulique
M. VOIGT	Chimie minérale

(mis à jour le 3 octobre 1983)

**A mon Père,
A ma Mère,
A mes Frères et Soeurs.**

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - APERCU DES PROPRIETES DES POLYIMIDES ET DES POLYAMIDES- IMIDES ET LEUR APPLICATION DANS L'INDUSTRIE</u>	6
I.1. - <u>Introduction</u>	7
I.2. - <u>Chimie des polyimides</u>	8
I.3. - <u>Synthèse des polyamide-imides</u>	11
I.4. - <u>Caractéristiques Physiques des Résines polyimides</u>	11
I.4.1. Température de transition.....	11
I.4.2. Tenue Thermique.....	11
I.4.3. Inflammabilité.....	15
I.5. - <u>Applications</u>	15
<u>CHAPITRE II - CARACTERISATION ELECTRIQUE DES FILMS DE POLYAMIDE- IMIDE</u>	19
Introduction.....	19
II.1. - <u>Caractérisation des Polyimides-amides en courant continu</u>	21
II.1.1. Dispositif expérimental.....	21
II.1.2. Etude des courants transitoires.....	25
II.1.2.1. Rappels théoriques.....	25
II.1.2.2. Résultats expérimentaux et interprétations	27
II.1.3. Etude du régime permanent.....	39
II.1.3.1. Résultats expérimentaux.....	41
II.1.3.2. Essai d'interprétation.....	41
II.2. - <u>Réponse fréquentielle</u>	46
II.2.1. Méthode et conditions de mesure.....	46
II.2.2. Résultats expérimentaux et interprétation.....	47
II.2.2.1. Mesure des pertes en fréquence à tempéra- ture ambiante.....	47
II.2.2.1. Mesure des pertes en température.....	50
II.2.3. Exploitation des réponses transitoires pour déter- miner la réponse fréquentielle.....	60
Conclusion	66

INTRODUCTION

Au fil des années, des disciplines comme l'aéronautique, la mécanique, l'électronique voire même l'électrotechnique ont affirmé leurs besoins en résines thermostables destinées à opérer dans des conditions rigoureuses de température. Parmi les familles de matériaux envisageables, les polyimides se distinguent par un niveau de développement commercial important, ce succès est dû avant tout à une excellente stabilité thermique à laquelle s'ajoute un ensemble de propriétés mécaniques et électriques satisfaisantes.

C'est à l'Ecole Américaine représentée par DUPONT DE NEMOURS que reviennent les premiers travaux publiés dans la littérature ouverte. Les premières résines dataient des années soixante /1/. C'étaient des polyimides aromatiques obtenues par condensation d'un dianhydride sur une diamine. Leur mise en oeuvre était alors laborieuse, par conséquent ils ne pouvaient convenir à tous les types d'applications. L'évolution de la technologie avec la naissance de la microélectronique a formulé de nouvelles exigences notamment sur les "qualités électroniques" des matériaux utilisés. Pour s'adapter à cette évolution de nouveaux fabricants se sont lancés sur le marché avec des produits de qualités acceptables, et parmi les sociétés qui se partagent le marché mondial autre que Dupont de Nemours on peut citer Rhône-Poulenc, Hitachi, Amoco...

En faisant appel à une famille dérivée des polyimides, Rhône-Poulenc a lancé sur le marché la famille des Polyamides-imides (P.A.I.) dont le procédé de synthèse fait appel non pas aux diamines mais aux isocyanates. Ce procédé conduit à une polymérisation qui s'effectue sans dégagement de molécules d'eau. Cette différence dans la synthèse est essentielle dans la mesure où la plupart des auteurs attribuent l'origine d'une relaxation basse température à la présence des molécules d'eau. De plus dans des applications de type encapsulation, il est bien connu que la présence d'eau dans l'encapsulant conduit à des problèmes de corrosion des fils de connexions.

Il est évident que le remplacement d'une fonction imide par une fonction amide dans la structure des Polyamides-imides affaiblit la stabilité thermique. Toutefois en contre partie il permet d'améliorer

certaines propriétés des polyimides. En effet, ceux-ci n'ont pas que des qualités, à une mise en oeuvre laborieuse s'ajoute d'autres faiblesses, comme l'hydrolyse alcaline qui devient un défaut lorsqu'on est en épaisseur mince /2/. Les polyamides-imides, par leur fonction amide améliorent considérablement la tenue à ce type d'hydrolyse.

Un des objectifs de l'étude, dont les résultats sont présentés dans ce mémoire, est de mettre au point un ou plusieurs types de Polyamides-imides en vue de leur application dans la technologie multicouche et la protection des composants électroniques.

Avec l'aide du Ministère de l'Industrie et de la Recherche, ce travail est une collaboration entre la Société Rhône-Poulenc Recherches et le Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (Contrat DDSTI n°82-A-1250). La synthèse des films ou des résines de PAI est l'oeuvre de Rhône-Poulenc Recherches alors que le rôle du L.G.E.T. est d'apporter sa connaissance des mécanismes de transports de charges dans les polymères et aux interfaces Polymère-semiconducteur. Ces aspects deviennent essentiels dès lors que les applications envisagées pour ces matériaux se situent dans le domaine de la passivation ou de l'encapsulation des composants à semiconducteurs.

Les études menées dans le cadre de cette étude avaient pour objet :

- 1 - La mesure et l'analyse des mécanismes de transport de charge dans des films de Polyamide-imide de 50 μ m d'épaisseur.

Les échantillons de ces produits, fournis par la Société Rhône-Poulenc, se présentent sous deux types : le premier type d'échantillons portant la référence "Film 700" est un produit ayant une structure proche de celle du Kapton fabriqué et commercialisé par Dupont de Nemours. Nous comparerons d'ailleurs nos résultats à ceux obtenus sur le Kapton. Le deuxième type d'échantillon est le précurseur du film 700. La différence avec le film fini réside en la présence dans le film de 10 % en poids de solvant. Ceci nous permettra d'évaluer l'influence du

solvant sur les propriétés diélectriques du produit. Le solvant utilisé est la N-Méthyl-Pyrrolidone. C'est un solvant fortement polaire avec un point d'ébullition élevé, donc difficile à évacuer, des traces résiduelles subsisteront toujours après la polymérisation, d'où la nécessité d'en évaluer les conséquences.

2 - L'analyse des phénomènes électriques d'interface entre ces polymères et les substrats de semiconducteur

Avant de passer à l'étude des propriétés "passivantes" de l'isolant sur composants réels une étude préalable s'impose qui consiste à tester la compatibilité thermique et la stabilité thermomécanique d'une couche mince de Polyamide-imide sur un substrat de silicium, ainsi que l'évaluation des charges présentes à l'interface Polymère-Silicium et la dérive des caractéristiques capacité-tension sous les différentes contraintes (champ, humidité). L'élaboration de ces couches dont l'épaisseur varie entre 5000 Å et quelques microns se fait par pelliculage sur une tournette dans des conditions qu'il nous a fallu optimiser.

Pour leur polymérisation les couches ainsi obtenues subissent un cycle thermique. Plusieurs résines dont la différence se trouve dans la diamine sont fournies par le fabricant, la sélection se fera sur la base des performances obtenues sur les propriétés énoncées ci-dessus.

3 - La fixation d'un processus technologique optimum permettant l'utilisation de la famille des polyamides-imides dans l'isolation multicouche et la protection localisée.

*

*

*

Le premier chapitre du mémoire est destiné à une présentation assez générale des matériaux de la famille des polyimides ainsi qu'à diverses applications dont il font l'objet dans l'industrie. Une attention particulière a été portée aux matériaux de type amide-imide que nous allons étudier. Le processus de synthèse est décrit ainsi qu'un certain nombre de propriétés autres qu'électriques.

La détermination des propriétés électriques intrinsèques du matériau s'est effectuée par sa caractérisation en courant continu et en courant alternatif, les techniques de mesure et l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sur les Polyamides-imides feront l'objet du Chapitre II.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces et à la caractérisation du film obtenu par l'utilisation d'un grand nombre de techniques d'analyses effectuées au cours du cycle thermique.

La deuxième partie de ce chapitre comprend l'étude des propriétés passivantes du Polyamide-imide en couche mince déposée sur un substrat de silicium.

CHAPITRE I

**APERCU DES PROPRIETES DES POLYIMIDES ET DES POLYAMIDES-IMIDES
ET LEUR APPLICATION DANS L'INDUSTRIE**

I.1. - INTRODUCTION

Le développement très rapide des techniques au cours des dernières décennies a pratiquement conduit toutes les branches de l'industrie à imposer des exigences nouvelles de plus en plus sévères, notamment en haute température aux polymères susceptibles d'y être employés. L'industrie aéronautique par exemple réclame des matériaux résistant plusieurs milliers d'heures à des températures de 200 à 300°C. L'industrie électrotechnique pour sa part cherche sans cesse à accroître le rendement de ses équipements ce qui l'amène à augmenter la température de régime. Quant à la microélectronique, malgré sa très faible consommation en polymères, est très exigeante : à la thermostabilité demande en plus un ensemble de propriétés auquel le matériau doit satisfaire.

En réponse, l'industrie chimique offre aujourd'hui toute une gamme de matériaux diélectriques pouvant opérer dans des conditions rigoureuses de température avec des propriétés mécaniques et électriques acceptables. Actuellement les polyimides se détachent nettement du groupe et sont les plus utilisés. Ces polyimides forment une famille de composés chimiques définis par la présence dans leur structure de la fonction imide. Cette structure à haute teneur en noyaux aromatiques leur confère une excellente stabilité thermique, par l'occasion sont devenus le standard de référence des performances des autres matériaux thermostables.

Pour surmonter certaines difficultés de mise en oeuvre et étendre le champ d'application de cette famille, une variété de polyimide modifié est développée. Le Polyamide-imide par exemple est l'un de ces polymères qui offre un compromis entre une bonne stabilité thermique et une mise en oeuvre facile.

Le but de ce chapitre est de faire connaissance avec les polyimides et les polyamides-imides que nous avons étudiés au cours de cette thèse.

Dans un premier temps nous rappellerons leurs principales caractéristiques autre qu'électriques. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces dernières dans les chapitres suivants.

I.2. - CHIMIE DES POLYIMIDES

Les polyimides les plus couramment rencontrés sont obtenus par action d'une diamine sur un dianhydride, en général ils sont mis en oeuvre de la façon suivante (fig.I.1) :

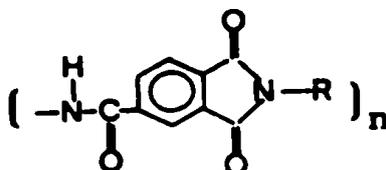
- 1ère Phase : dans un solvant fortement polaire, l'amine réagit sur l'anhydride pour donner un polymère amide-acide fusible et soluble.
- 2ème Phase : De cette solution de polyamide acide on chassera le solvant et on opérera la deshydrocyclisation (perte d'eau et formation du cycle imide), par traitement thermique ou chimique, on obtient le polymère définitif infusible et insoluble.

Des investigations détaillées sur les différentes méthodes de préparation se trouvent dans la littérature /3/.

Actuellement la diamine et le dianhydride les plus employés sont respectivement le diamino-diphenyl et le dianhydride pyroméllique, et sont utilisés dans la synthèse du Kapton (Dupont de Nemours).

I.3. - SYNTHÈSE DES POLYIMIDES-AMIDES

La formule générale des PAI est :



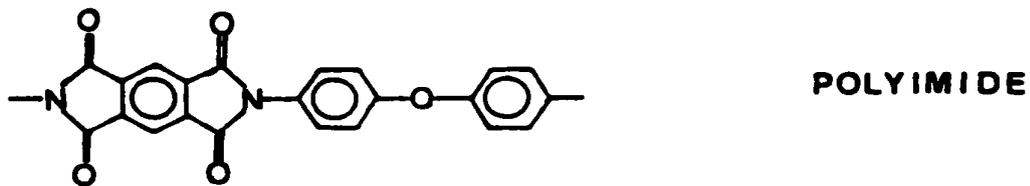
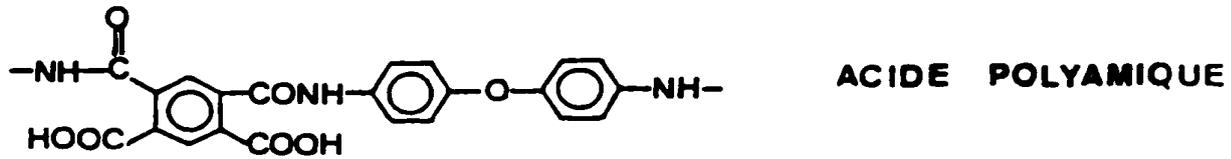
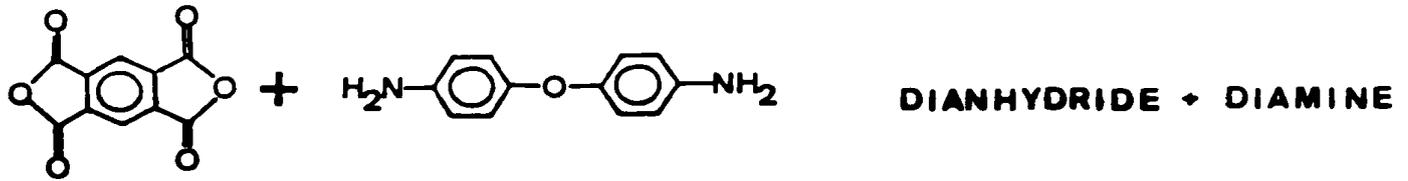


FIGURE I.1. : Synthèse des polyimides (cas du Katpon)

R est un radical dont la nature dépend du processus de synthèse suivi par chaque chimiste. Plusieurs procédés sont publiés dans la littérature [4-1]//.

La synthèse des polyamide-imides chez Rhône-Poulenc

On fait réagir un anhydride trimélique sur un diisocyanate dans un solvant fortement polaire : la N methyl pyrrolidone, la réaction est comme suit :

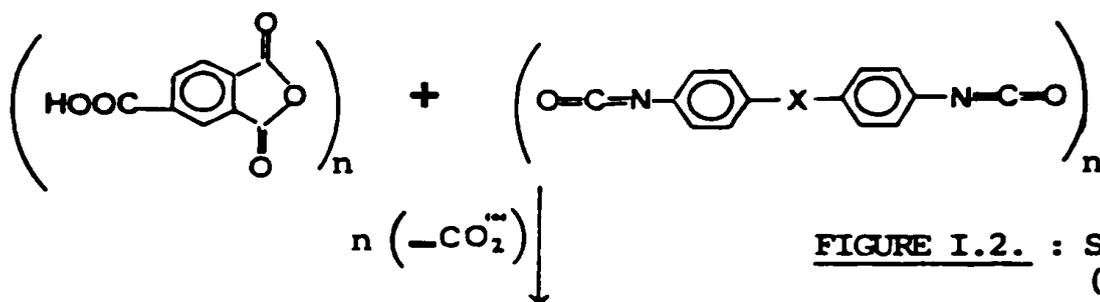
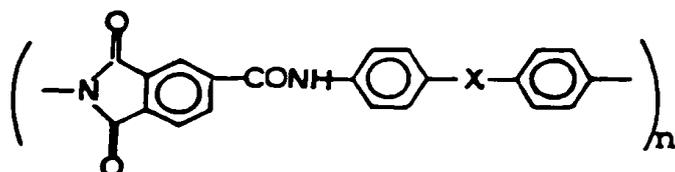


FIGURE I.2. : Synthèse des P.A.I.
(cas du film 700)



Avec X = 0 Produit référence sous le nom JCH176 et qui a également servi à fabriquer le film 700 et son précurseur.

X = CH₂, cas des résines employées dans la partie des couches minces déposées à la tournette sur un substrat de silicium et portant la référence JCH175.

Il est à noter que le cycle imide se forme dès la mise en présence de l'anhydride et du diisocyanate. Les divers traitements thermiques qui conduisent au produit définitif ont seulement pour but d'allonger les chaînes de polymère (augmentation de n). Il faut également mentionner que les sites actifs ou les radicaux libres qui pourraient donner lieu à des réactions ultérieures sont "tués" par une légère addition d'H₂O tout à fait en fin de réaction.

.. Une différence essentielle avec la méthode de synthèse décrite précédemment est que ce processus n'engendre pas la nécessité d'une élimination d'eau mais plutôt de CO₂.

I.4. - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES RESINES POLYIMIDES

I.4.1. Températures de transition

La résine polyimide n'a pas de transition vitreuse du moins jusqu'à 500°C /12/, et ne se carbonise qu'à 800°C, et peut être utilisée constamment (8 ans) à 250°C /3/. Cependant des études thermomécaniques ont révélé plusieurs transitions en utilisant les différentes techniques de mesure /12-21/.

Bernier et Klein (1968) par l'utilisation de la technique de perte mécanique trouvent une relaxation prééminente à -43°C laquelle est attribuée à une absorption d'eau. Par analyse thermomécanique Sacher et Sedor ont montré la présence d'un pic de perte près de 150°C.

Butta et al par l'utilisation de la méthode de perte mécanique dans le domaine de -170°C à 280°C trouvent un maximum de perte à -23°C et un autre à 127°C, le premier est attribué à une absorption d'eau.

I.4.2. Tenue Thermique

Les polyimides présentent une exceptionnelle stabilité thermique à la chaleur, l'analyse thermogravimétrique (fig.I.3) /3/, montre que le polyimide reste stable jusqu'à 500°C, au-dessus de cette température il y a une croissance rapide dans la vitesse de perte en poids.

L'influence de la fonction imide dans la structure du polymère est illustrée par les figures I.4 et I.5 empruntées à WRASILDO /22/ Cette figure nous montre bien que les propriétés thermiques des Polyamides-imides sont bien inférieures à celles des Polyimides. La figure I.6 présente le thermogramme du polyamide-imide film 700 (sec)

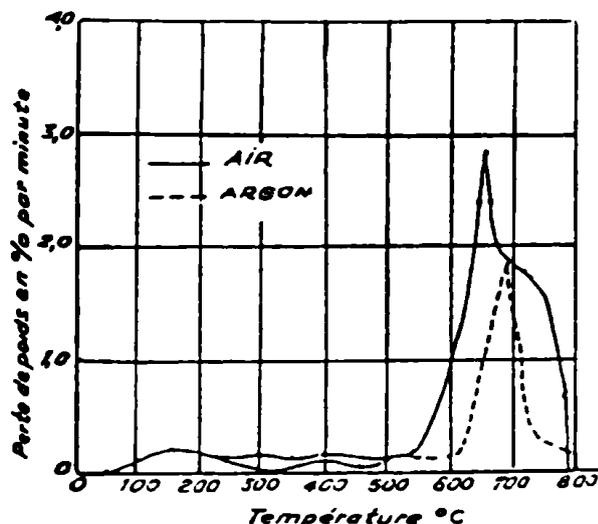


FIGURE I.3. : Thermogrammes du polypyromellimide du 4,4' diamino-diphényl-éther (vitesse de chauffage : 4°C/mn).

réalisé dans les conditions suivantes :

- balance Uguine Eyraud,
- poids initial de l'échantillon : 190 mg,
- vitesse de chauffage = 10°C/mn,
- atmosphère : air,
- pression atmosphérique.

De cette courbe on notera d'abord que jusque vers 400°C le Film 700 garde sa stabilité, au-dessus de cette température la perte de poids commence : c'est le début de la décomposition du matériau.

Une rapide revue bibliographique montre que l'abaissement de la température maximum que peut supporter le Polyamide-imide par rapport au polyimide s'accompagne d'un décalage vers les températures plus faibles des différents processus de relaxation. Dans une étude comparative, entre les polyimides et les polyamides-imides, Cooper et al /23/ ont illustré cette différence au moyen de la variation de la courbe du module de Young en fonction de la température et par le facteur de perte mécanique en fonction de la température.

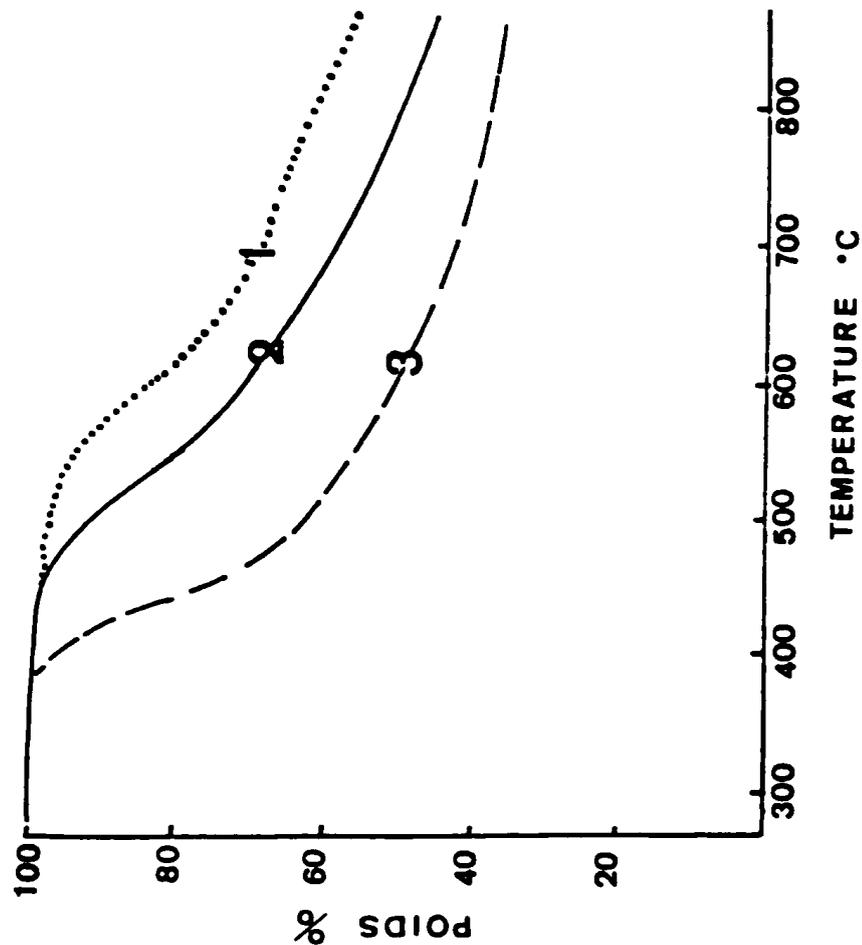


FIGURE I.4. : ATG des matériaux (1,2,3) dans le vide
(vitesse de chauffage : 5°C/min)

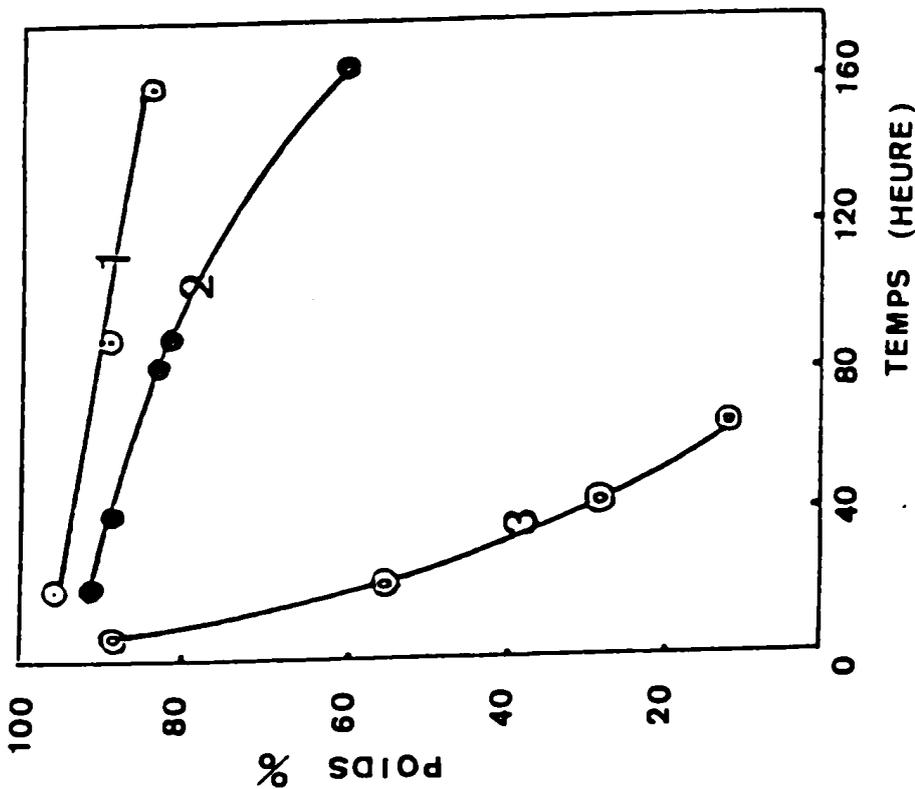
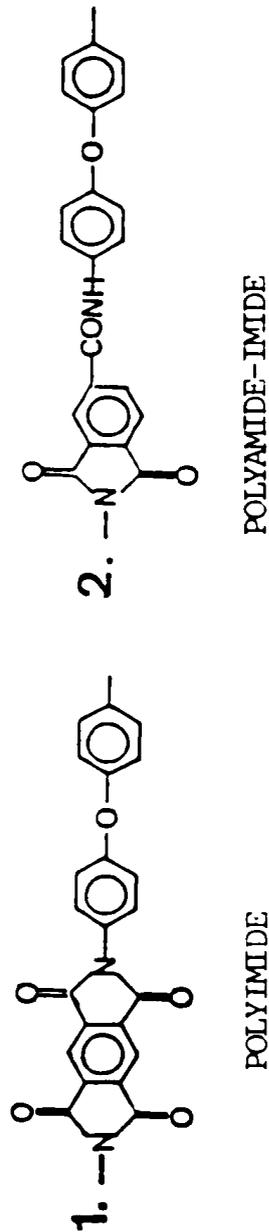
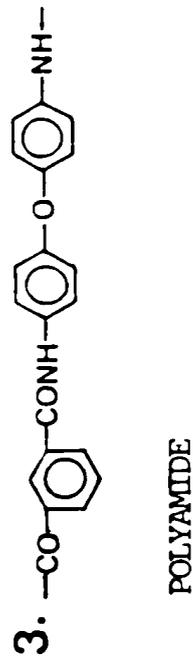


FIGURE I.5 : Perte de poids isothermique
(t = 400°C) des matériaux (1,2,3)
à l'air ambiant.



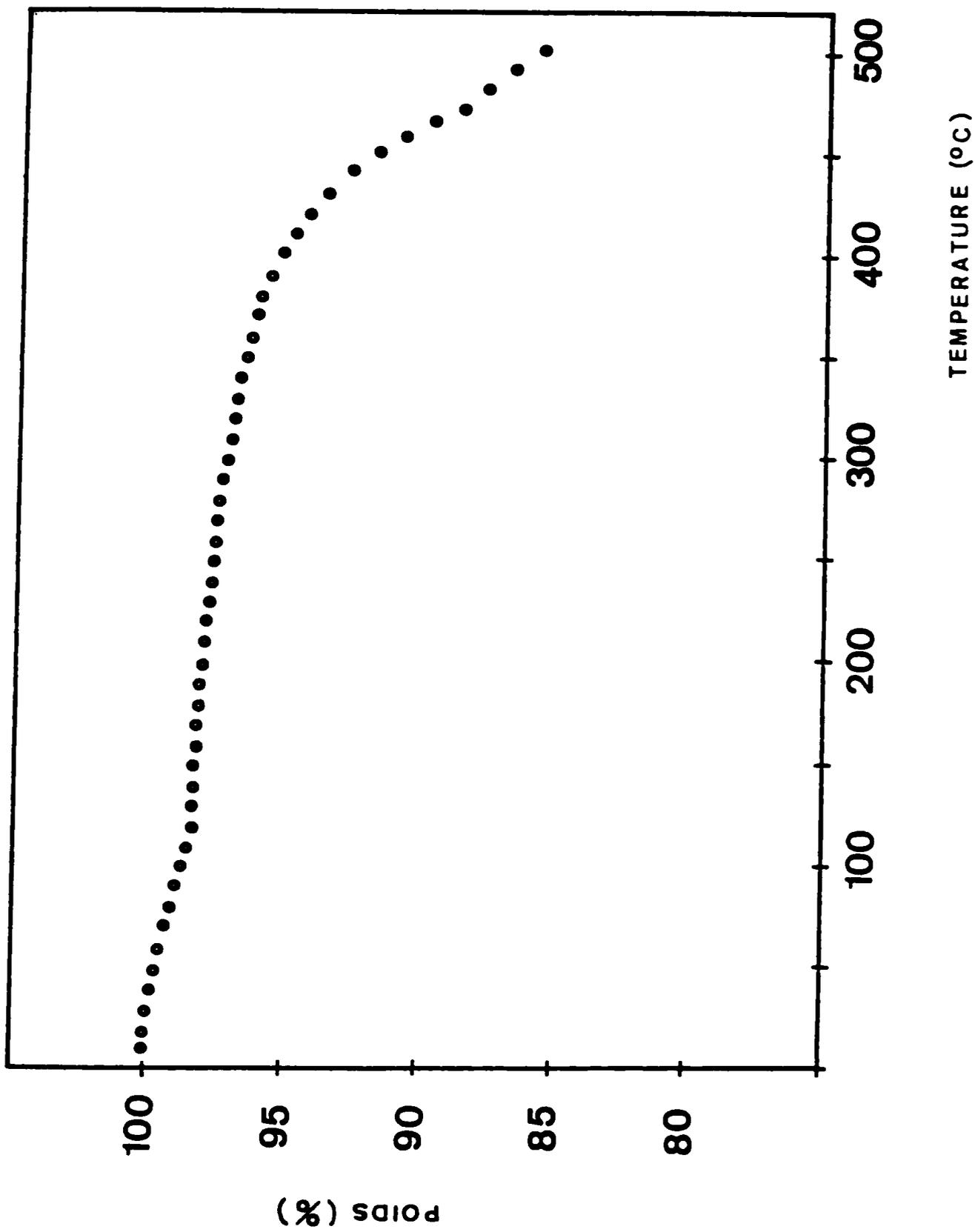


FIGURE I.6. : ATG film 700 à l'air ambiant
(Vitesse de chauffage : 10°C/min).

I.4.3. Inflammabilité

De nos jours la résistance au feu des matières plastiques devient un des critères de choix important et les normes deviennent de plus en plus sévères. Cela est particulièrement vrai dans le domaine des industries électroniques ; entre autre, les télécommunications et l'équipement aéronautique. Grâce à leur structure, la famille des polyimides résistent remarquablement à la flamme.

I.5. - APPLICATIONS

La famille des polyimides offrent un ensemble séduisant de caractéristiques ; à une stabilité thermique remarquable s'ajoutent d'autres propriétés favorables : une excellente résistance aux radiations, une bonne résistance aux solvants, le tout complémenté par des propriétés mécaniques et électriques d'un haut niveau bien conservés sur une très large gamme de température.

Le Tableau I.1 résume les principales propriétés du Film 700 et du Kapton.

Ces qualités trouvent leurs applications dans de multiples domaines et ce sont les industries électroniques, électrotechniques et aéronautiques les premières utilisatrices de ces produits.

Dans l'industrie électronique, l'utilisation de la résine polyimide a permis la réalisation de circuits imprimés multicouches. Au niveau des Laboratoires, la Société IBM a entrepris un vaste programme d'étude sur les polyimides pour leur application dans les différentes technologies de la microélectronique.

L'industrie aéronautique pour sa part a adopté ces produits pour des raisons évidentes de gain en poids mais aussi pour le bon comportement au feu, domaine très apprécié par l'aviation, notamment pour

NATURE DU POLYMERE	Film 700 50μ			Kapton H 50μ		
	-195°C	25°C	200°C	-195°C	25°C	200°C
<ul style="list-style-type: none"> • Résistance à la rupture (Kg/mm²) • Allongement à la rupture (%) • Module d'Young (Kg/mm²) 	28	20	10	25	28	12
	7	55	80	2	70	90
		430	250		300	185
<ul style="list-style-type: none"> • Densité (g/cm³) • Coefficient de dilatation • Absorbtion d'eau (%) • Stabilité dimensionnelle à 250° 		1,38			1,42	
		2.10 ⁻⁵			2.10 ⁻⁵	
		2,8			3,2	
		0,4 %			0,3 %	
<ul style="list-style-type: none"> • Tenue aux solvants • Tenue aux bases 		Bonne			Très bonne	
		Assez mauvaise			Mauvaise	

Tableau 1.1 : PRINCIPALES PROPRIETES DU FILM 700 ET DU KAPTON

les capotages des parties chaudes.

Quant à l'électrotechnique, des équipements de classe H (180°C) sont déjà en service et on commence à concevoir des moteurs de classe supérieure (200°C ou plus).

Les quelques exemples ci-dessus illustrent bien l'intérêt que porte l'industrie aux polyimides et par voie de conséquence l'utilité d'explorer toutes les possibilités supplémentaires qu'offrirait des dérivés de cette famille tels les polyamides-imides.

CHAPITRE II

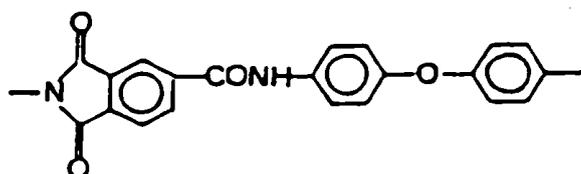
CARACTERISATION ELECTRIQUE DES FILMS
DE POLYAMIDE-IMIDE

INTRODUCTION

L'étude des mécanismes électriques dans les Polyamides-imides consiste à analyser le comportement du matériau sous tension continue ou alternative en fonction de paramètres tels que le champ, la température, le degré d'humidité et l'influence des impuretés.

Cette méthode apporte des résultats dont l'interprétation permet de donner des indications sur les phénomènes de transport de charge dans le volume du matériau et à ses interfaces. La connaissance des mouvements de charge dans la structure métal-isolant-métal, permet de porter un jugement sur l'éventuelle utilisation du produit comme enrobant aux composants électroniques dont la performance est liée à la pureté et à la composition du plastique. Il est évident que la première propriété attendue du matériau est la protection de l'élément actif vis à vis des contraintes extérieures en assurant une bonne stabilisation de ses caractéristiques, notamment électriques, sur un large domaine de température et de champ électrique.

Les mesures électriques ont porté sur des films de Polyamide-imide du type film 700 dont la formule du monomère est la suivante :



L'étude du comportement du film sous tension continue s'est faite essentiellement par l'étude de la réponse en courant. Les paramètres ont été le champ et la température. Nous avons travaillé dans le domaine des champs moyens 20 à 90 KV/cm et sur une plage de température de 20°C-250°C.

La caractérisation en courant alternatif consiste à suivre l'évolution des pertes diélectriques et de la capacité en fonction de la température et de la fréquence. Pour cela nous avons balayé en température de -60° jusqu'à 250°C et en fréquence de 100 Hz jusqu'à 100 KHz. D'autre part, nous avons étudié l'influence de l'humidité sur ces pertes, plus particulièrement en basse température.

On sait que dans le cas où la réponse du diélectrique à un champ électrique est linéaire, les mécanismes de polarisation peuvent être étudiés indifféremment en analysant la réponse dans le domaine des temps ou dans le domaine des fréquences. Les transformées de Fourier permettent ce passage de façon rigoureuse. Cependant la transformation directe des données de la réponse indicielle n'est pas très commode et nous avons employé une approximation de la transformée de Fourier proposée par Hamon /24/.

L'intérêt de cette technique est qu'elle rend accessible des domaines de fréquences qu'il est expérimentalement difficile d'atteindre par une étude directe de la réponse fréquentielle.

II.1. - CARACTERISATION DES POLYIMIDES-AMIDES EN COURANT CONTINU

II.1.1. Dispositif expérimental et méthode de mesure

Le schéma bloc du dispositif expérimental est représenté sur la figure II.1., les échantillons sont placés entre deux électrodes en laiton, le tout est enfermé dans une enceinte métallique qui peut être utilisée comme une chambre à température réglable et régulée au 1/10ème de degré celsius. La température dans l'enceinte est relevée grâce à une sonde placée à côté de l'échantillon et reliée à un thermomètre numérique.

Les niveaux de courant à mesurer se situent généralement entre 10^{-8} et 10^{-15} A. Les variations du courant traversant la structure sont enregistrées à l'aide d'un enregistreur analogique Bryans couplé avec un électromètre à condensateur vibrant Cary 401, la source de tension est une batterie, l'ensemble du dispositif expérimental est placé dans une salle blindée électriquement, climatisée dont la température est stabilisée à 20°C et dont le taux d'humidité relative est de l'ordre de 65 %.

Avant d'être soumis à l'expérience, les échantillons ont été conservés sous forme de films enroulés, stockés dans la salle décrite ci-dessus. Nos expériences ont porté sur des échantillons de 40 mm de diamètre et de 50 μ m d'épaisseur.

L'application d'un échelon de tension entraîne l'apparition d'un courant décroissant dans le temps dit courant de charge ou de polarisation (Figure II.2.), on atteint finalement une valeur stable appelée "courant permanent". La différence entre le courant de charge et le courant permanent nous donne le courant d'absorption. Après la polarisation de l'échantillon, sa mise en court-circuit donne le courant de décharge ou de dépolarisation. Ce dernier sera toujours de signe opposé à celui du courant d'absorption.

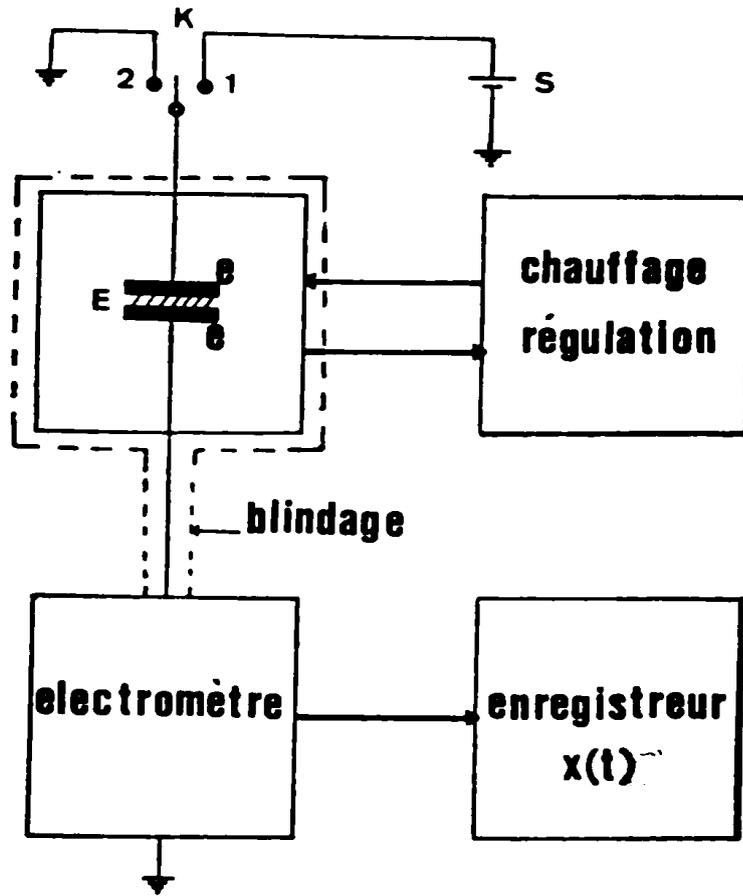


FIGURE II.1. : Réponse à un échelon de tension (K) interrupteur ; (S) source de tension.
 (1) CHARGE (2) décharge

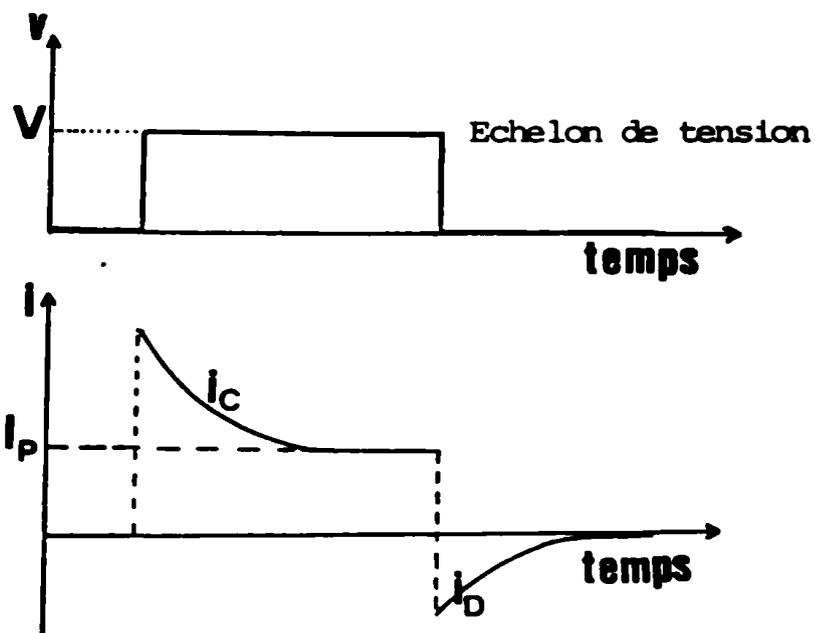


FIGURE II.2. : Principe de la mesure ; i_C = courant de charge ;
 I_P = courant permanent ; i_D = courant de décharge.

La réponse à un échelon de tension fait apparaître deux régimes bien distincts : le régime transitoire et le régime permanent. Le courant transitoire ou courant d'absorption est attribué aux phénomènes de polarisation, alors que le courant constant ou courant permanent est caractéristique du phénomène de conduction.

Etude du contact électrode-diélectrique

Dès le départ de notre étude, et afin de résoudre le problème des contacts nous avons tracé les courbes $i(t)$ obtenues avec des échantillons munis d'électrodes en Aluminium déposées sur les deux faces du film de polyamide-imide, par évaporation thermique sous vide. Ces courbes sont comparées à celles obtenues sur des échantillons non métallisés mais ayant subi les mêmes contraintes (température vide) que ceux ayant été métallisés. La tension est appliquée grâce à deux électrodes de laiton appliquées par pression sur le film. Les deux types de structure sont polarisés par un champ électrique de 90 KV/cm à la température de 150°C.

Les courbes représentées sur la figure II.3. sont celles obtenues sur le film 700. On voit que les courbes pour les deux types d'échantillons sont similaires et il y a une homothétie parfaite entre les deux cas. La différence des niveaux des courants s'explique par la différence de la surface réelle de contact électrode-film qui existe entre un échantillon avec électrodes métallisées ou non. A densité de courant égale, les électrodes posées sur la surface, nous donneront des courants plus faibles car la surface réelle de contact peut être nettement inférieure à la surface de l'électrode. Toutefois, on peut conclure que le mécanisme de conduction lui même, n'a pas été affecté et par la suite nous avons travaillé sans métallisation. Avant d'être soumis aux différentes expériences les échantillons n'ont subi aucun traitement thermique particulier. Ils sont seulement nettoyés à l'alcool, alors que les électrodes de laiton sont nettoyées à l'acétone.

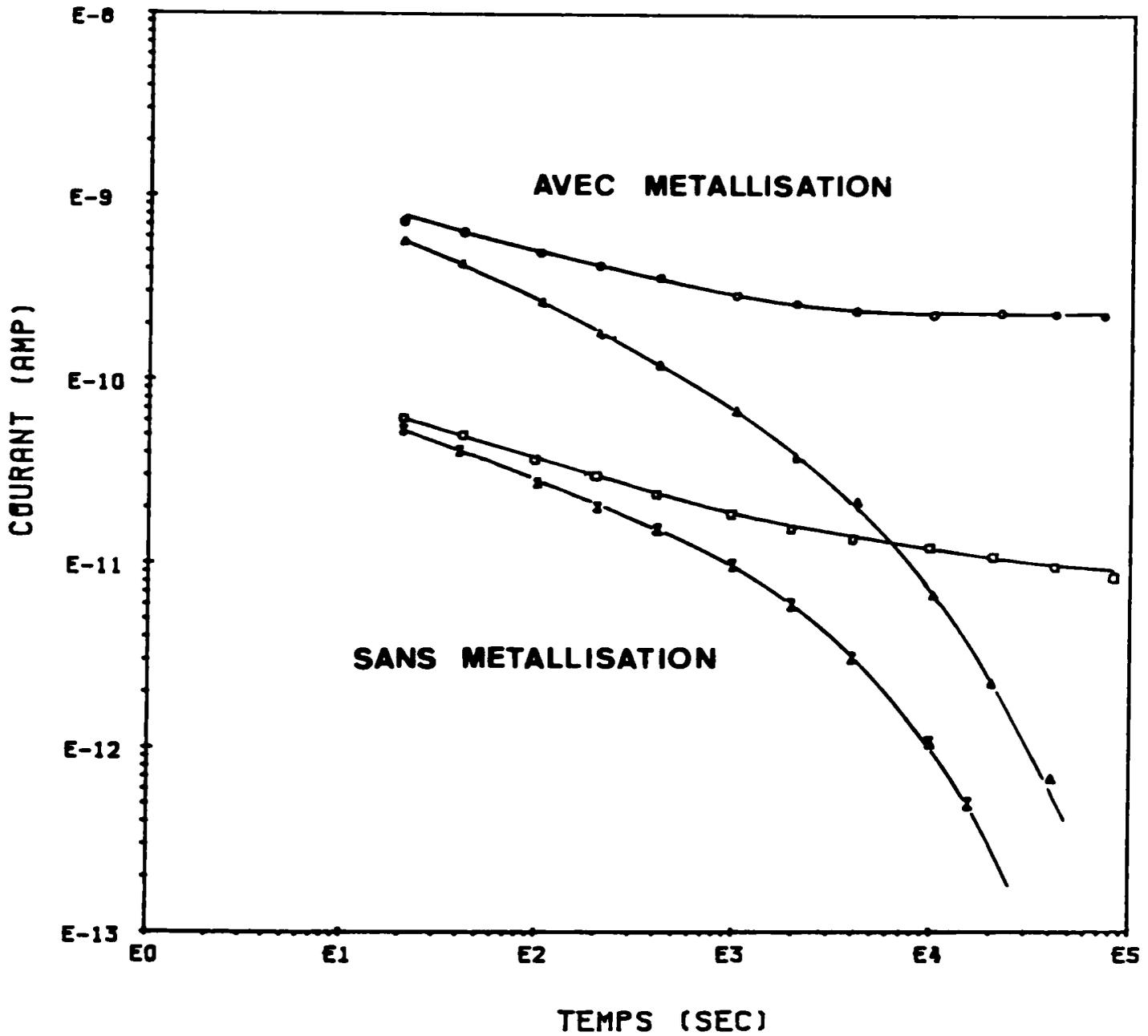


FIGURE II.3. : Film 700 : Effet de la métallisation sur les courants de charge et de décharge :
($E = 90 \text{ KV/cm}$; $T = 150^\circ\text{C}$).

II.1.2. Etude des courants transitoires

II.1.2.1 Rappel Théorique

D'après WINTLE /25/, quatre principaux mécanismes sont à l'origine des courants transitoires dans les polymères, (1) la relaxation dipolaire, (2) l'effet Tunnel à partir d'une électrode injectante jusqu'à des pièges situés dans le diélectriques, (3) l'injection de porteurs conduisant à une charge d'espace piégée au sein du matériau et enfin (4) la polarisation aux électrodes.

Pour un diélectrique donné l'un ou l'autre de ces mécanismes peut prévaloir selon les conditions expérimentales :

- domaines du champ électrique explorés,
- intervalles de température utilisés,
- épaisseur du film,
- nature des électrodes,
- histoire thermoélectrique du film.

En effet le courant de charge dans les polymères est généralement la superposition de deux composantes, à savoir un courant de polarisation produit par une relaxation dipolaire et un courant de "conduction" causé par un mouvement de transport de charge [mécanismes (2), (3), (4)] /26/. A température ambiante et à champ faible, la dernière composante est souvent masquée par la première. Mais si on augmente la température ou le champ, la composante de conduction peut être comparable à celle de la polarisation. Dans ce cas plusieurs critères entrent en jeu pour déterminer la prédominance de l'un ou l'autre. Parmi ces critères, la réversibilité des courants de charge et de décharge peut être utilisée pour identifier la polarisation dipolaire. En effet si une charge d'espace appréciable est formée durant le temps de charge, il n'y a plus de réversibilité.

Nous allons seulement rappeler brièvement la signification physique de la relaxation dipolaire qui est le modèle prédominant dans notre cas.

Mécanismes dipolaires :

On peut classer les diélectriques en deux catégories : polaires et non polaires. Les substances polaires présentent un déséquilibre permanent des charges électriques au sein de leur structure moléculaire, les dipôles dans cette structure sont formés par des molécules dont les extrémités portent des charges de signe contraires. En l'absence de tout champ électrique, ils sont orientés de façon erratique.

Quant on applique un champ électrique constant les dipôles ont tendance à s'aligner dans le sens du champ, la polarisation d'orientation n'atteint pas immédiatement sa valeur maximale. La réponse $i(t)$ provenant des dipôles obéit à la loi empirique de Curie et Von Schweidler /27/ : $i(t) = A.t^{-n}$ due à Cole et Cole /26/. En coordonnées bilogarithmiques la courbe $i(t)$ (figure II.4.) est représentée par deux droites se coupant en $t = \tau_0$ avec τ_0 représentant le temps de relaxation le plus probable et /25/ :

$$n < 1 \text{ pour } t < \tau_0$$

(I.1.)

$$n > 1 \text{ pour } t > \tau_0$$

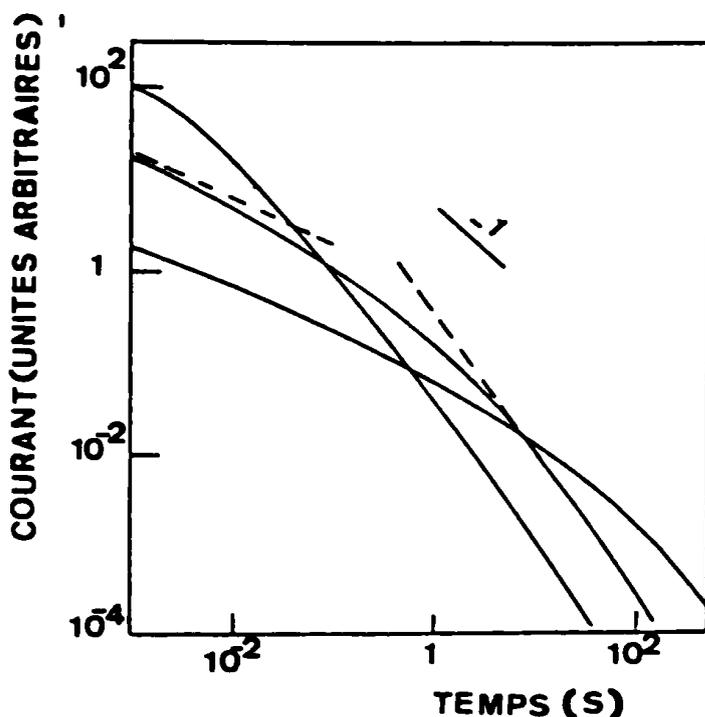


FIGURE II.4.

Les courants d'absorption dans le cas d'un régime dipolaire d'après /25/.

Lorsque la température change les courbes $i(t)$ sont translatées suivant une droite de pente -1 (figure II.4.). Pour des temps fixes les courbes $I(1/T)$ conduisent à une énergie d'activation apparente E qui est positive pour $t \ll \tau_0$, négative pour $t \gg \tau_0$.

Dans le cas de matériaux homogènes, en général les dipôles donnent une réponse linéaire dans la région des champs électriques inférieurs au champ de claquage. Un autre critère d'identification d'un mécanisme dipolaire est celui de la superposition des courants de polarisation et de dépolarisation au signe près.

II.1.2.2. Résultats expérimentaux et interprétation

1 - Température constante $T = 20^\circ\text{C}$, champ variable

La figure II.5. montre l'évolution des courants de charge et de décharge du PAI film 700 pour plusieurs valeurs croissantes du champ appliqué. Comme il a été observé pour de nombreux polymères organiques : polyéthylène (PE) /28/, polyéthylène téréphtalate (PET) /29/. Ces courants obéissent à la loi $i = At^{-n}$. Dans la gamme de champ explorée les courbes de charges et de décharges au signe près se superposent. Comme cité précédemment les phénomènes responsables seraient du type dipolaire /25/. Un mécanisme d'effet Tunnel entre une électrode injectante et des pièges situés à l'intérieur de la bande interdite de l'isolant (type Fowler Nordheim) donne également aux champs faibles une réversibilité de ces courants /30/, /31/. Toutefois il est facile de le distinguer d'un mécanisme dipolaire car les courants isochrones dépendent du champ selon $1/E \exp -A/E$ alors qu'ils sont linéaires dans le cas dipolaire /32/.

Pour vérifier l'hypothèse d'un mécanisme dipolaire nous avons tracé les courants isochrones en fonction de la tension appliquée. La figure II.6. montre une bonne linéarité de la fonction $I(V)$.

Afin de comparer les PAI et les polyimides (Kapton) dans ce domaine nous avons tracé les mêmes caractéristiques ci-dessus pour le

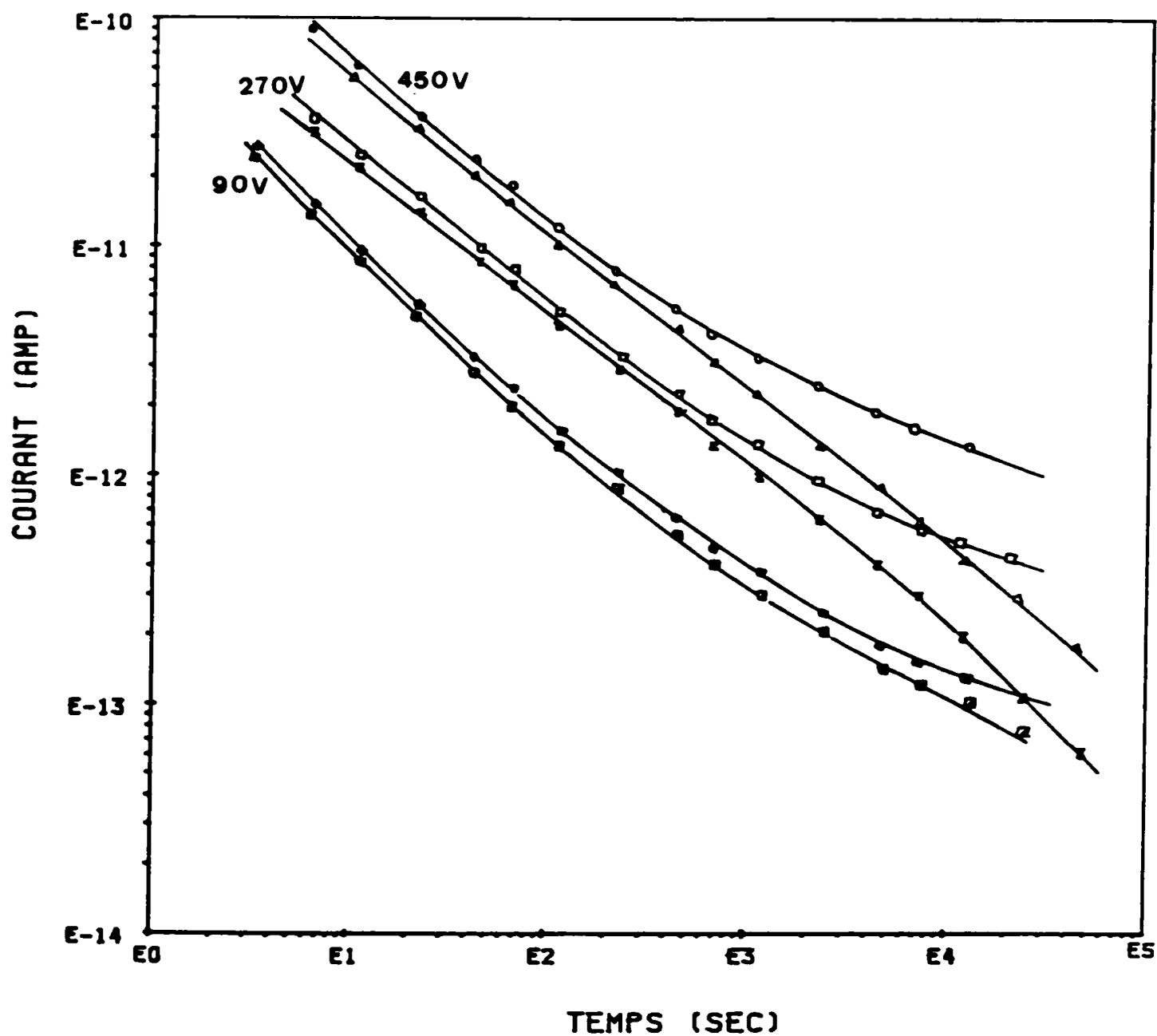


FIGURE II.5. : Film 700 : Courants de charge et de décharge pour différentes tensions de polarisation à $T = 20^\circ\text{C}$.

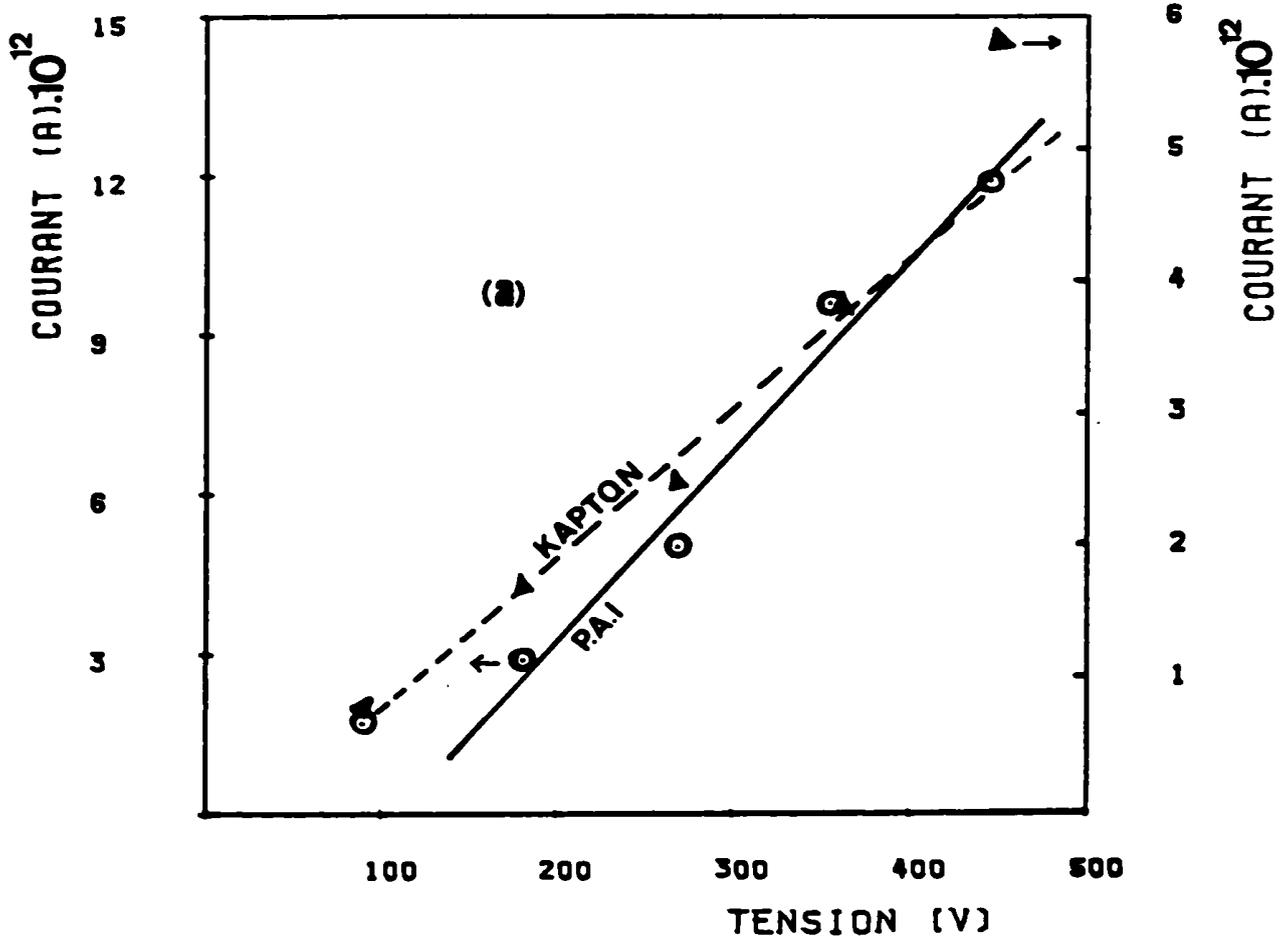
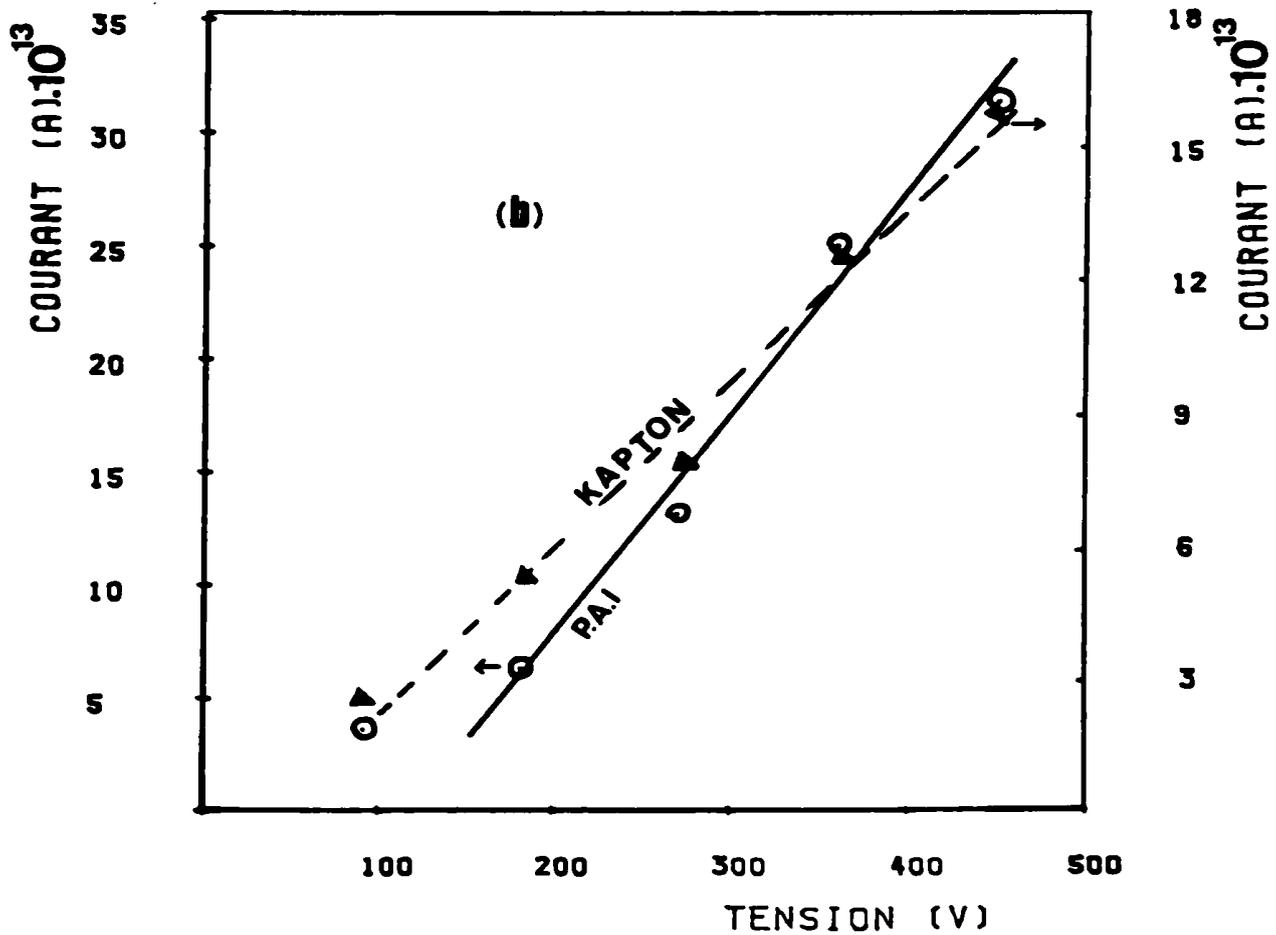


FIGURE II.6. : Courants isochrones
 (a) : $t = 100$ s ; (b) : $t = 1000$ s.



Kapton (figures II.6. et II.7.). A l'évidence, les deux types de polymère se comportent de façon tout à fait analogues.

2 - Effet du solvant sur le phénomène de conduction

Les courbes représentées sur la figure II.8 font la synthèse des mesures faites sur le PAI précurseur du film 700. On remarque que les courants de charge et de décharges sont loin d'être superposables. Ce type de polarisation intervient dans le cas de matériaux hétérogènes constitués de composés différents (charges, impuretés, solvants) ou contenant des charges pouvant s'accumuler en des points particuliers /33/. Dans ce cas, des charges d'espaces peuvent se créer aux interfaces créant des distorsions du champ électrique dans le film qui se traduisent par l'allure des courbes $i(t)$ représentées sur la figure II.9.

Lorsque le champ appliqué s'élève, les courants de charge montrent une remontée vers les temps longs. Ce comportement est déjà observé dans des matériaux dont la conduction présente un caractère de type ionique /34/. Il peut être expliqué comme étant la résultante de deux effets, l'un ionique, l'autre électronique. Le premier se traduit par l'accumulation de charges (sans doute ioniques aux interfaces) qui provoque un courant qui décroît dans le temps. Cette charge d'espace accroît le champ aux électrodes et donne naissance à un courant électronique /35/. Ce modèle est schématiquement représenté sur la figure II.10

Pour un champ donné la conductivité du film contenant le solvant est plus grande que celle du film fini. Ceci peut être expliqué par un effet conjugué du solvant et de l'eau qui jouent le rôle de plastifiants et augmentent ainsi la mobilité des porteurs. Ieda et al /36/ ont montré que la conductivité d'un film de polyimide trempé dans un solvant polaire (diméthylacétamide) a augmenté de trois décades par rapport à celle du film sec. Cette augmentation est interprétée en termes de contribution du solvant à la dissociation des porteurs.

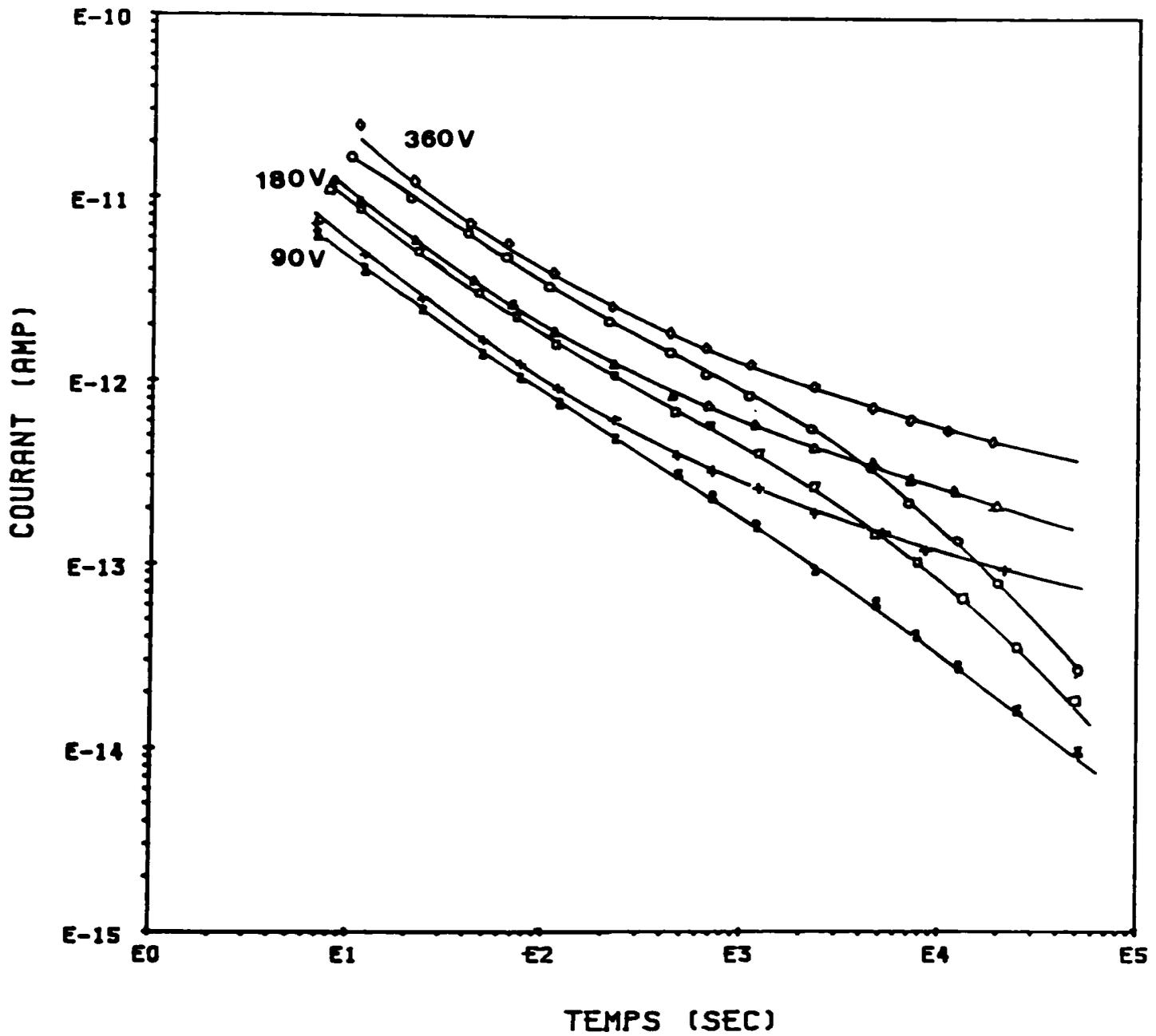


FIGURE II.7. : Kapton : courants de charge et de décharge pour différentes tensions de polarisation à $T = 20^{\circ}\text{C}$, $127 \mu\text{m}$.

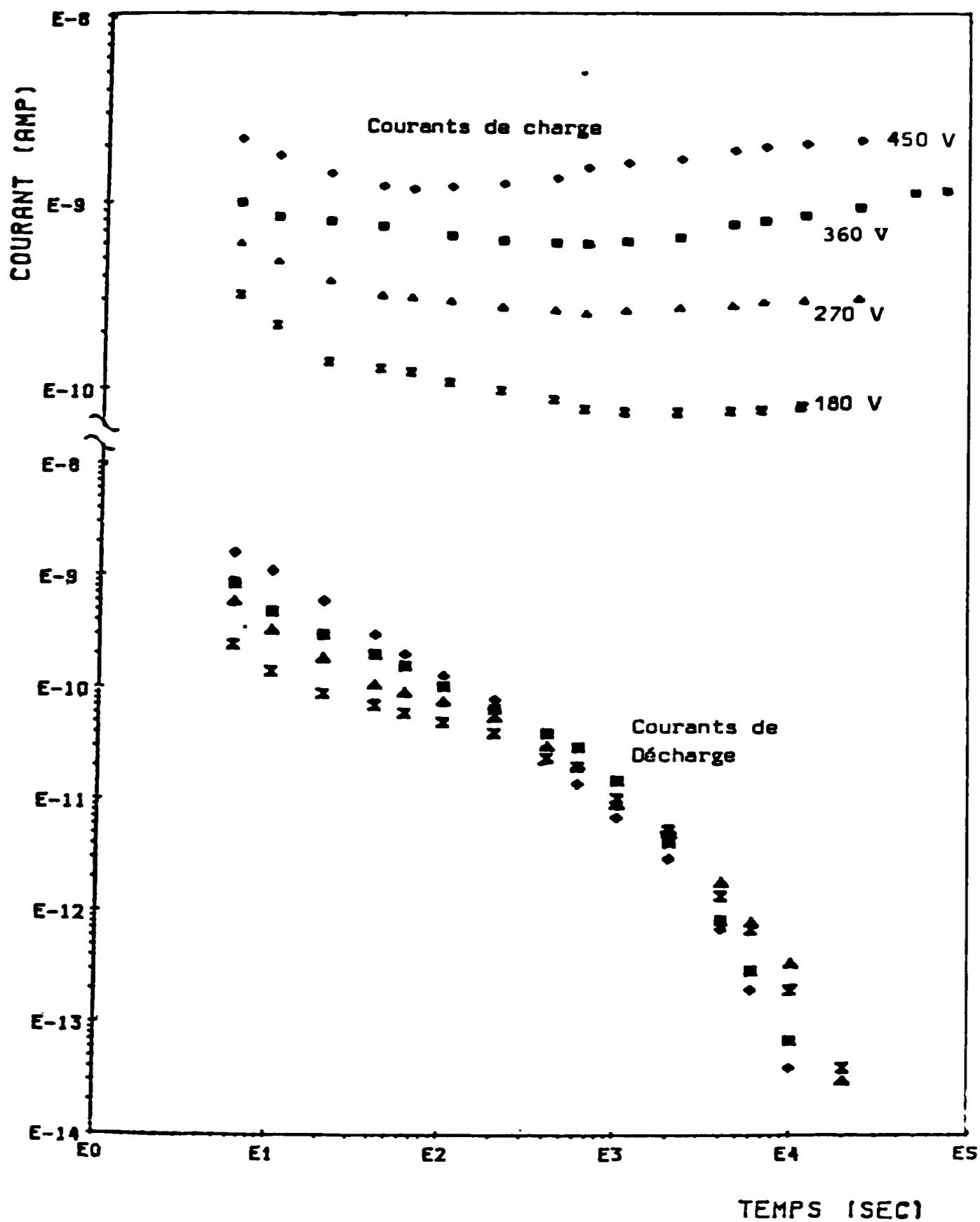


FIGURE II.8. : Effet du solvant sur les courants de charge et de décharge à température ambiante.

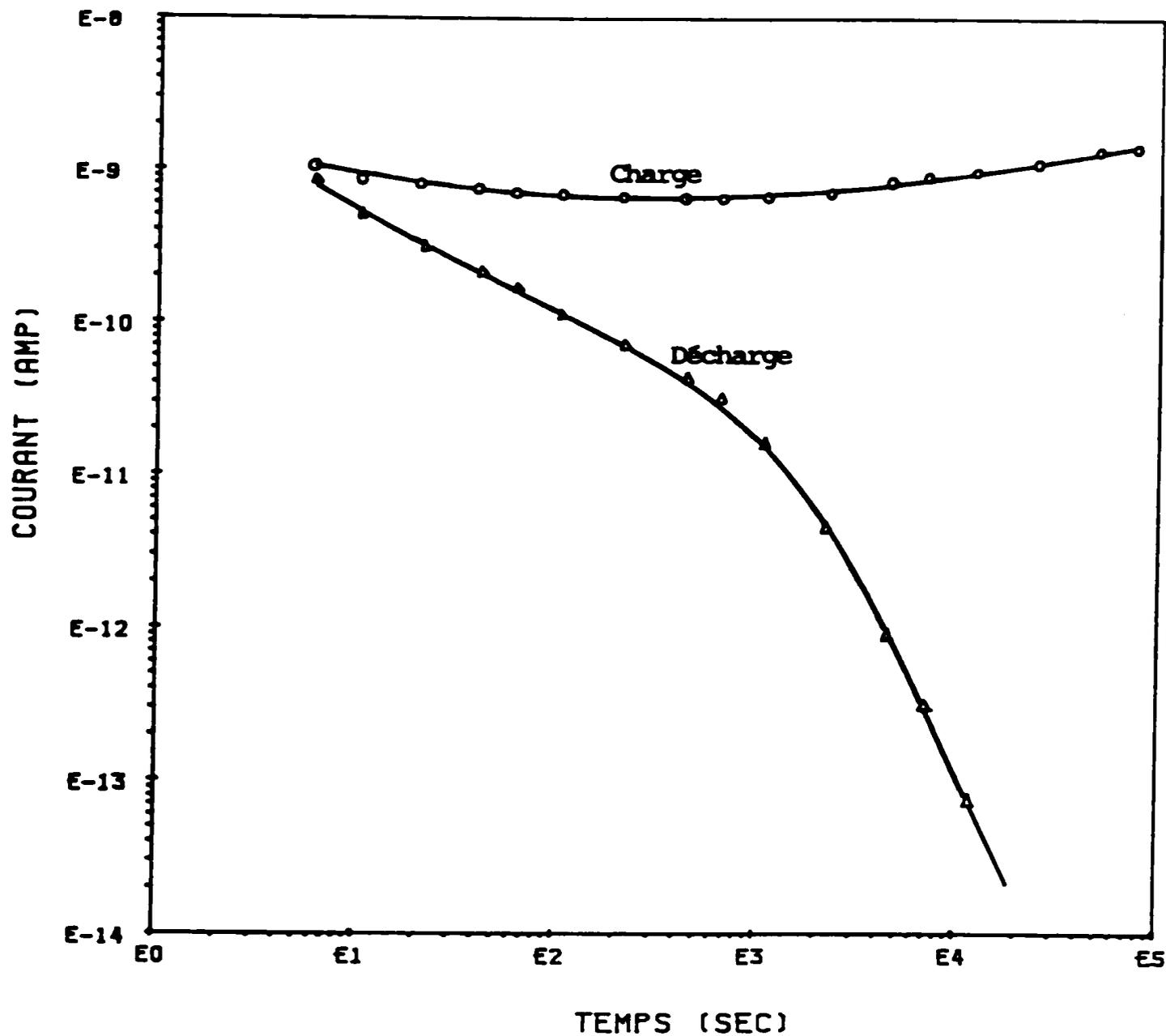


FIGURE II.9. : Effet du solvant sur la réversibilité des courants de charge et de décharge pour $E = 90$ KV/cm à température ambiante.

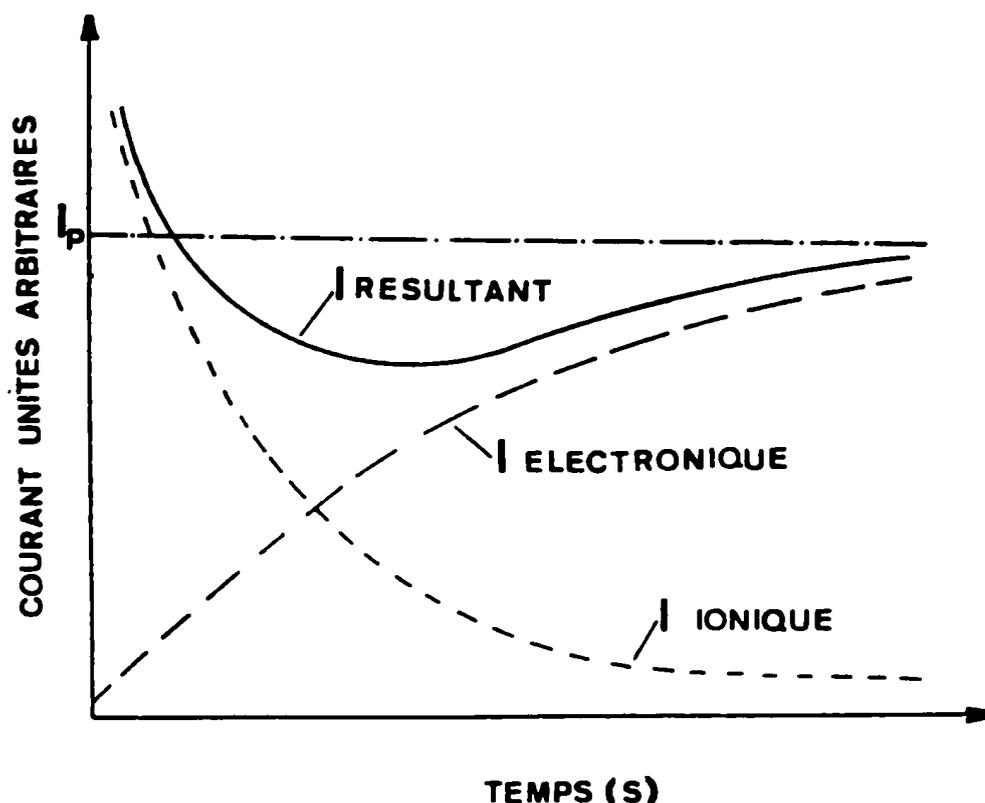


FIGURE II.10. : Régime transitoire régi par un courant ionique et un courant électronique.

3 - Champ constant, température variable (E = 90 KV/cm)

En ce qui concerne l'influence du paramètre température, nous nous sommes intéressés seulement au cas PAI film 700 car l'étude du Kapton était traité par plusieurs auteurs /37-40/.

La figure II.11. représente les courbes des courants d'absorption et de résorption du polyamide-imide pour différentes températures sous un champ de polarisation de 90 KV/cm. La réversibilité du phénomène est traduite par la superposition parfaite de deux courbes.

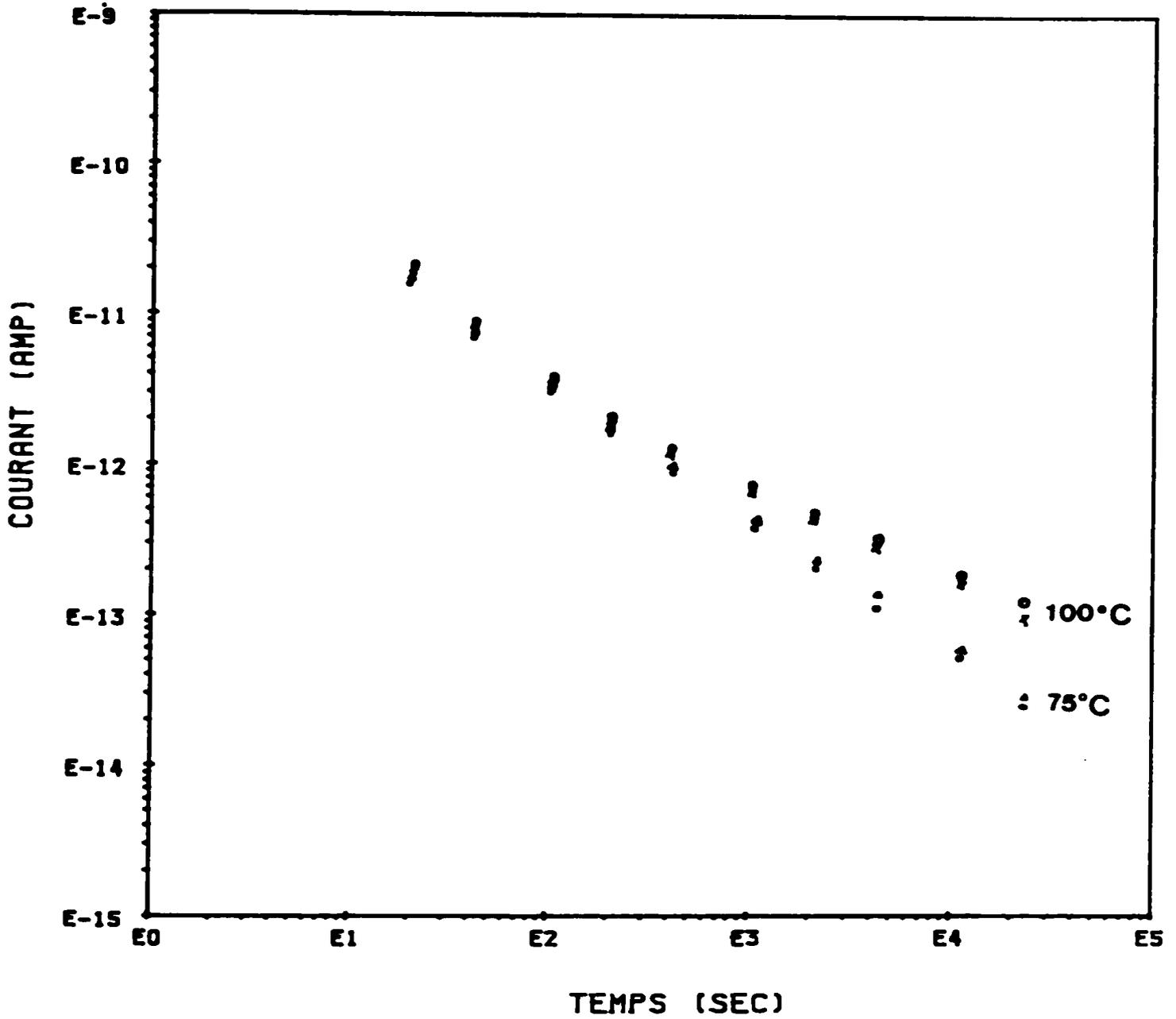


FIGURE II.11. : Film 700 : courant d'absorption et de
résorption :
(E = 90 KV/cm ; T = 75, 100°C).

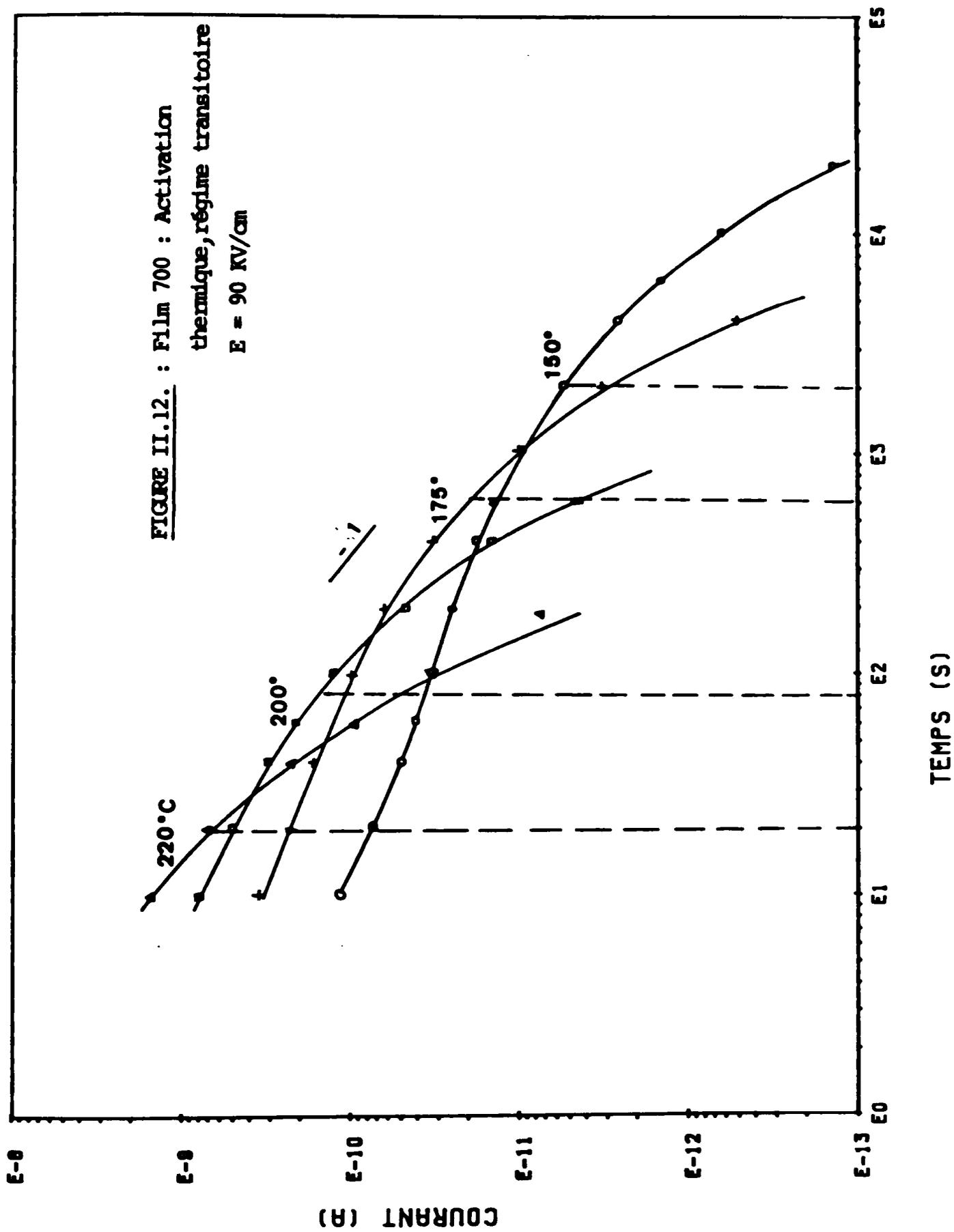
A température élevée le phénomène de relaxation dipolaire est activé thermiquement. Le régime permanent est atteint plus rapidement, par conséquent le modèle faisant intervenir l'effet Tunnel ne peut être accepté puisque ce phénomène est indépendant de la température ou varie très peu avec celle-ci /32/.

En coordonnées bilogarithmiques, les courants de résorption en fonction du temps se présentent sous forme de deux segments de droite se coupant en $t = \tau_1$ ou τ_1 est le temps de relaxation le plus probable. L'équation du courant est de la forme At^{-n} (figure II.12.) avec le coefficient n vérifiant la relation II.1.

Le point d'intersection des deux segments de droite à différentes températures est le lieu d'une droite de pente -1, ce qui confirme bien qu'un mécanisme dipolaire est prédominant dans la gamme de température considérée.

4 - Courants isochrones en fonction de la température

La représentation du courant de charge en fonction de l'inverse de la température absolue pour des temps fixés (isochrones) (figure II.13), montre que le régime transitoire n'est pas défini par une énergie d'activation unique, comme c'est le cas dans la théorie de Debye /41/, et révèle une énergie d'activation positive jusqu'à une certaine température, puis une énergie d'activation apparente négative. Ce résultat peut être attribué à une fixation d'eau par liaison hydrogène sur les groupements carbonyles (figure II.14.a) ou amides (figure II.14.b.) entre les chaînes moléculaires, ainsi l'eau donnerait moins de rigidité à la structure et agirait comme plastifiant. Sacher dans son étude sur le Kapton :



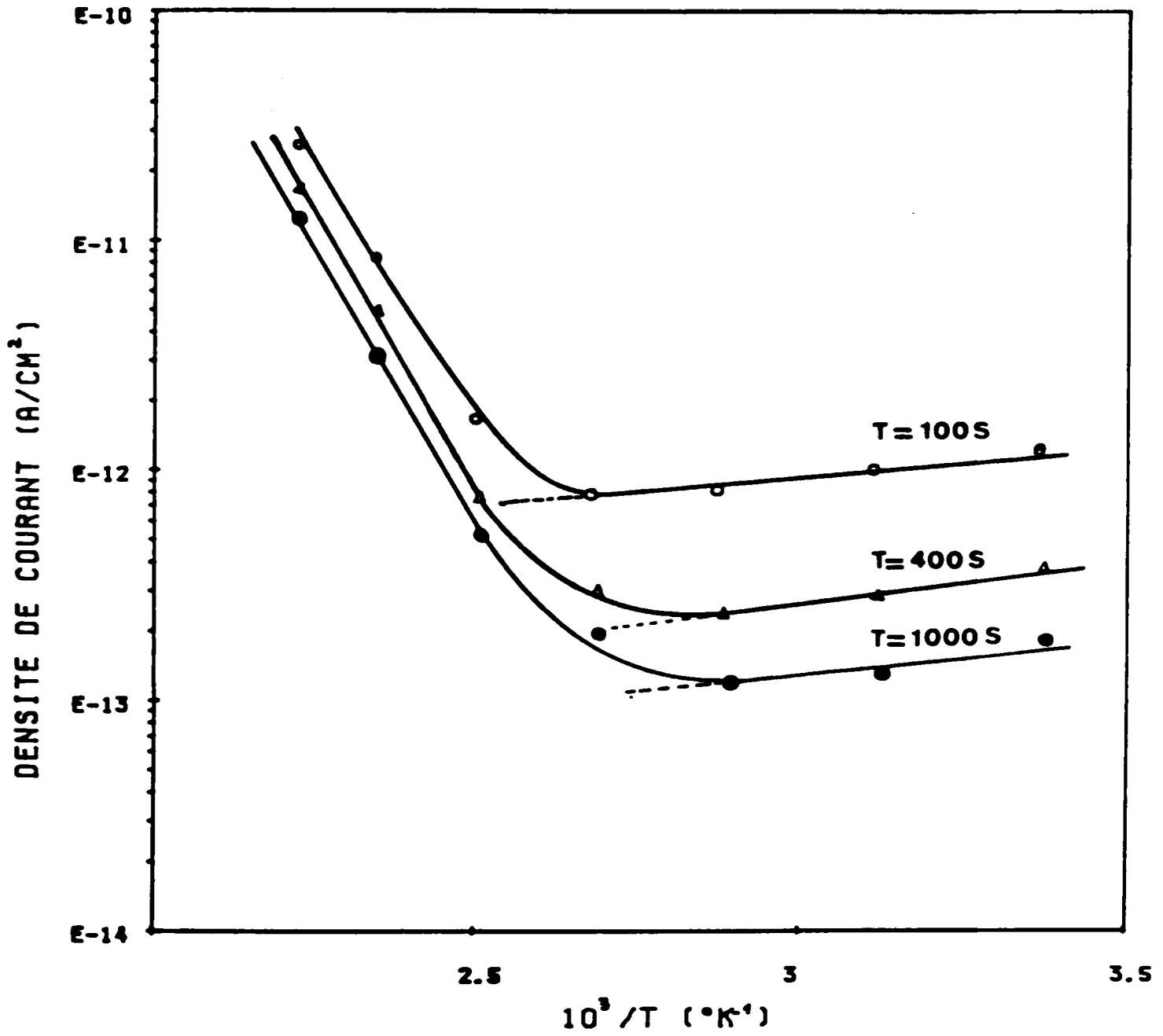


FIGURE II.13. : Régime transitoire. Densité de courant en fonction de 1/T.

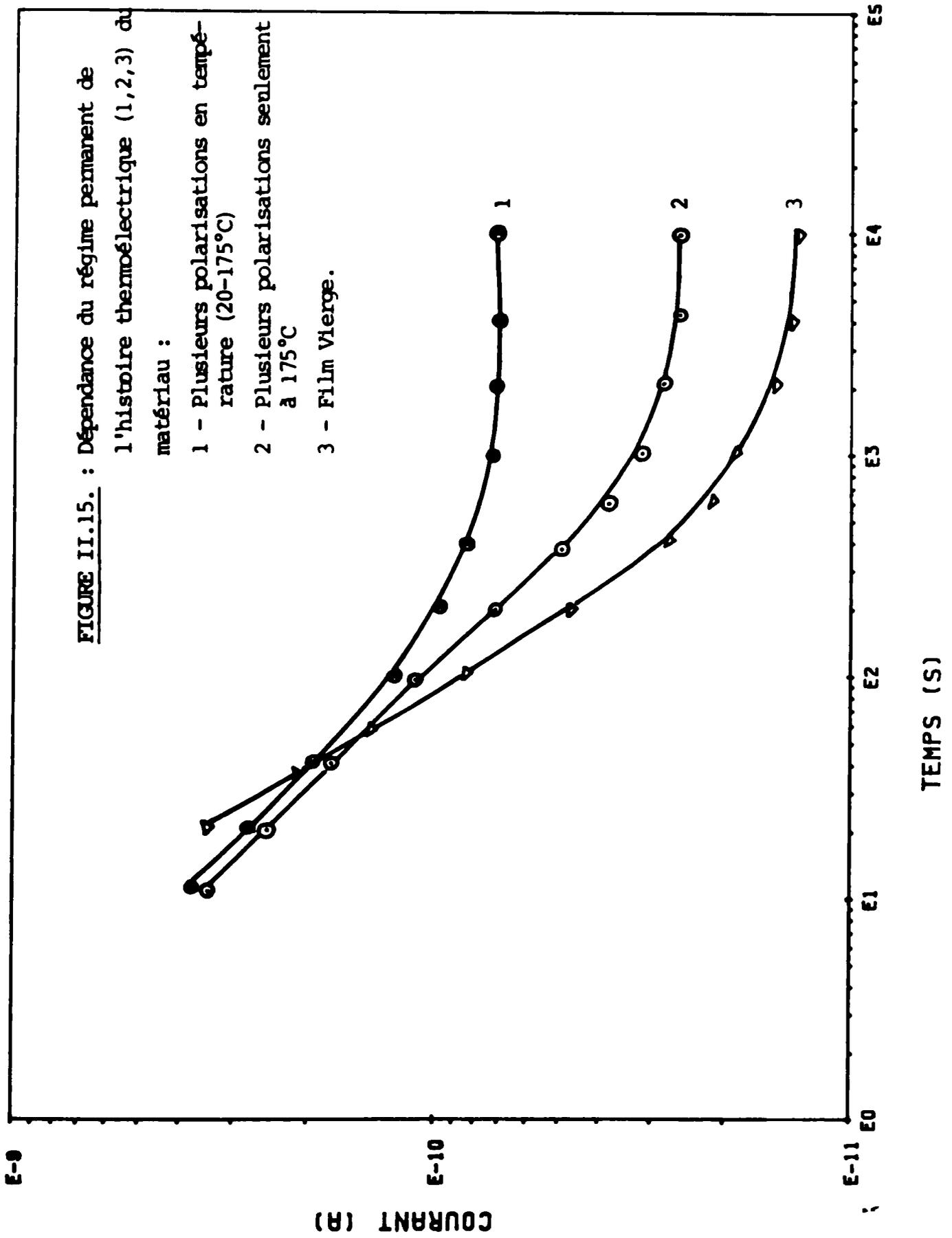


FIGURE II.14. : Fixation de l'eau par liaison hydrogène.

a montré que la conductivité d'un échantillon sec est plus faible que celle d'un échantillon humide. Au fur et à mesure que l'on élève la température à partir de 20°C il y a une désorption de molécules d'eau et la conductivité décroît. Les processus de type dipolaire normalement activés en température ne compensent pas cet effet du fait que le nombre d'espèces polaires diminue. Au-delà d'une température donnée la désorption d'H₂O n'est plus aussi importante et les processus activés thermiquement régissent de nouveau le comportement du matériau.

II.1.3. Etude du régime permanent

Le courant permanent est caractéristique du phénomène de conduction, il est obtenu lorsque le régime transitoire est complètement éteint. L'étude de ce courant de conduction a été faite en fonction du champ appliqué et de la température. Les expériences que nous avons menées montrent que le courant dépend énormément des conditions dans lesquelles la mesure est faite, ainsi que de l'histoire antérieure, notamment électrique du film. La figure II.15. illustre cette constatation.



II.1.3.1. Résultats expérimentaux

1 - Caractéristique, densité de courant-température

La courbe tracée sur la figure II.16. représente la variation du logarithme de la densité de courant en fonction de l'inverse de la température absolue pour un champ appliqué de 90 KV/cm. Nous remarquons que les points expérimentaux se placent sur deux droites de pentes différentes se coupant à une température critique juste au-dessus de 100°C, chaque droite obéit à l'équation classique d'Arrhenius relative aux isolants :

$$J = J_0 \exp -W/KT \quad (II.2.)$$

avec : W énergie d'activation du phénomène,
 T température absolue considérée,
 K constante de Boltzman,
 J₀ une constante caractéristique du matériau.

De la pente des deux droites on peut déduire des énergies d'activation correspondantes que l'on trouve égale à 56 Kcal/mole et 10,6 Kcal/mole.

2 - Caractéristique "courant-tension"

Un ensemble de caractéristiques courant-tension en fonction de la température est montré sur la figure II.17. Les points expérimentaux semblent alignés, sur le domaine du champ étudié, selon une loi exponentielle.

II.1.3.2. Essai d'interprétation

Il nous est difficile à partir de ces seules caractéristiques de dire quel est le mécanisme de conduction qui régit le régime permanent. En effet la compréhension des mécanismes de conduction dans les polymères rencontre de nombreuses difficultés. Elles sont princi-

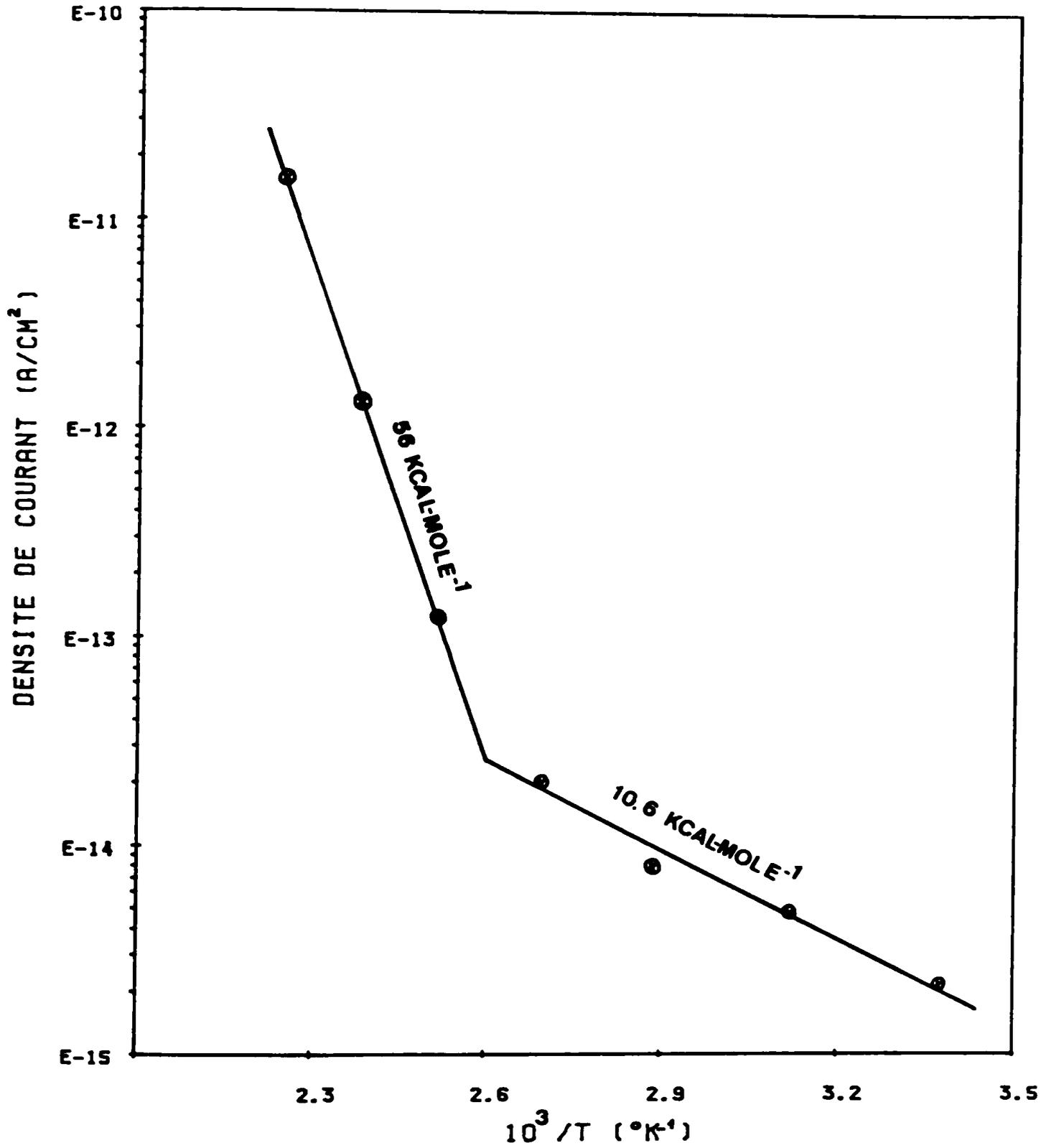


FIGURE II.16. : Film 700 : Régime permanent (E = 90 KV/cm)
Calcul de l'énergie d'activation.

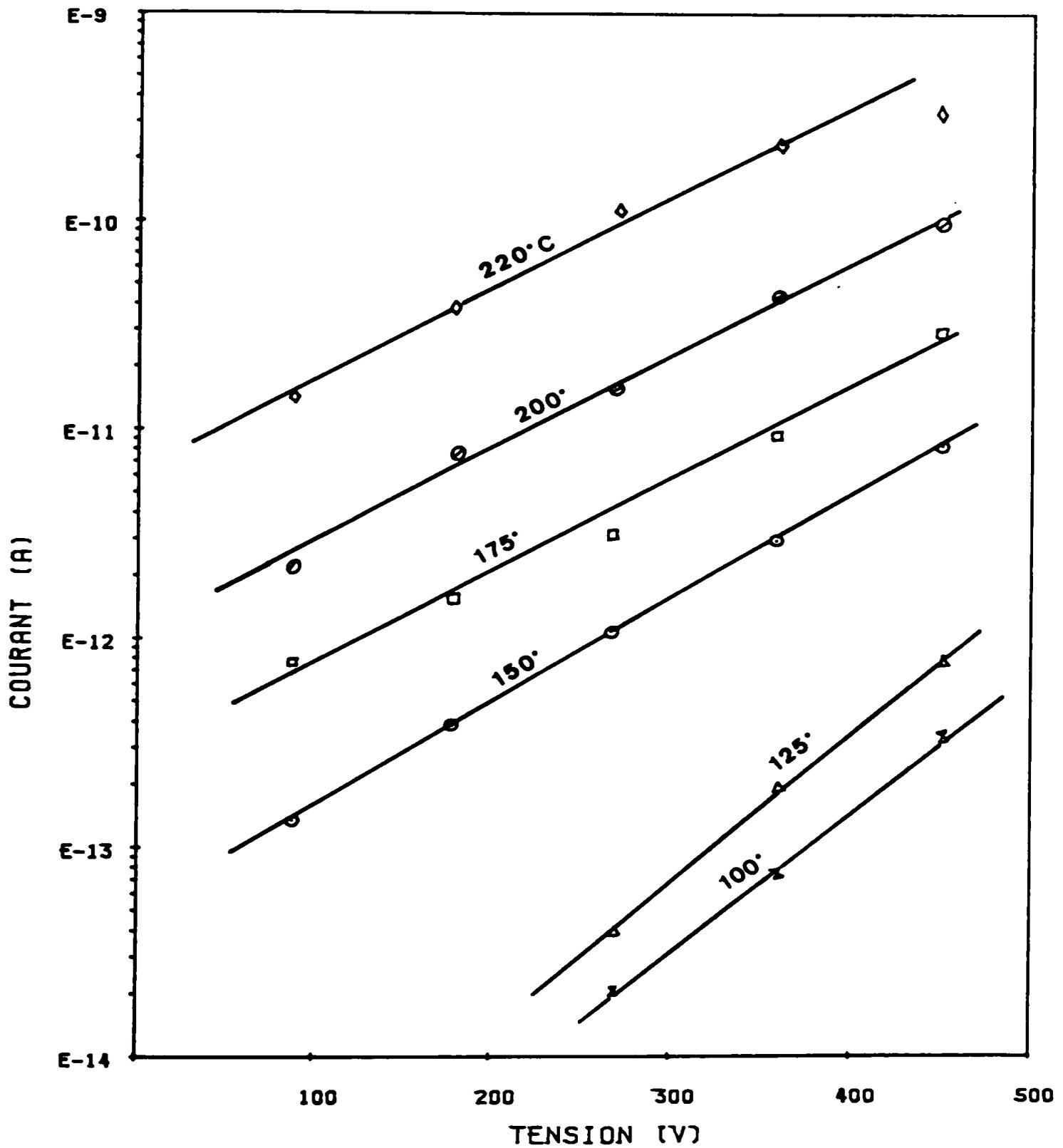


FIGURE II.17. : Film 700 : Régime permanent
I(V) à différentes températures.

pablement liées à la plage de variation très limitée des paramètres tels que champ électrique et température. De plus les phénomènes dans le matériau et au voisinage de l'électrode peuvent interférer. Toutefois depuis de nombreuses années des résultats de travaux de recherche relatifs aux propriétés de conduction paraissent régulièrement dans la littérature. Il ressort que la mise en évidence du processus est délicate, et on se rend compte que plusieurs phénomènes sont proposés pour un même matériau, exemple : le cas du polyéthylène /27/. Cependant il apparaît que la conduction électrique des polymères polaires à champ électrique faible est généralement d'origine ionique.

Les résultats se rapportant à la famille des polyimides sont presque inexistantes dans la littérature et les seuls résultats publiés sur le Kapton s'avèrent insuffisants pour tirer une conclusion claire à ce propos.

Sacher /38/ a proposé une conductivité protonique pour le Kapton, il attribue la conductivité d'échantillons "secs" à des porteurs ionisés à partir de l'acide polyamique qui n'a pas réagi, alors que la conductivité d'échantillons "humides" est attribuée à des impuretés ioniques résiduelles.

La différence de synthèse entre les PAI et les PI (cf Chapitre I) ne nous permet pas d'admettre la première hypothèse concernant l'origine des protons dans la mesure où la synthèse des PAI ne nécessite pas l'étape intermédiaire de formation de l'acide polyamique existante dans le cas des PI. Notons que l'énergie d'activation enregistrée dans notre cas (56 Kcal/mole) est relativement plus grande que celle trouvée par Sacher (33 Kcal/mole). De la libération des mouvements des chaînes latérales, par la résorption totale de l'eau, résulterait une augmentation du volume libre du système et par conséquent une augmentation de la mobilité des ions qui peut expliquer le changement brusque de l'énergie d'activation enregistrée au-dessus de 100°C.

Une conduction ionique a également été proposée par H.K. Chang et al /37/, dans une étude sur le Kapton (50 μm) dans la même gamme de champ que celle que nous avons considérée dans notre étude et sur une plage de température de 80 à 240°C. Sur la caractéristique conductivité-inverse de la température les auteurs ont enregistré deux changements de la valeur de l'énergie d'activation (figure II.18.), le premier à 150°C est attribué à une transition dans le film, le second à 200°C est attribué à une formation de charge d'espace résultante d'une augmentation significative de la mobilité. Les changements des énergies enregistrées sur le Kapton et le film 700 respectivement à 150°C et 125°C seraient de même origine. La présence du groupement $\Psi-0-\Psi$ dans les deux structures (cf Chapitre I) pourrait être le responsable /42/.

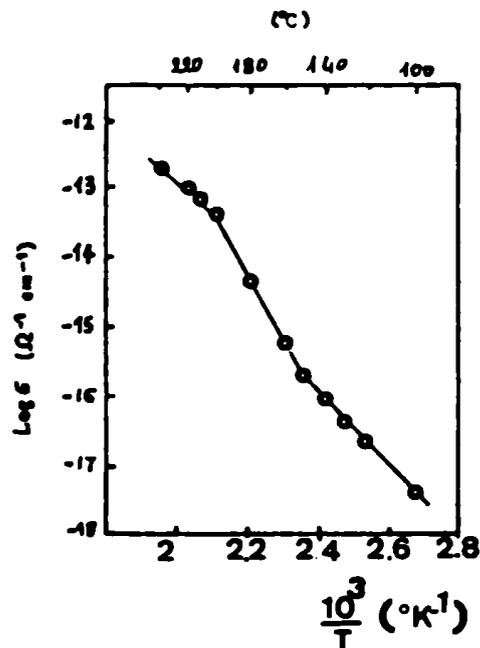


FIGURE II.18. : Dépendance de la conductivité électrique du PI avec la température d'après /37/.

II.2. - REPOSE FREQUENTIELLE

II.2.1. Méthodes et conditions de mesure

La méthode consiste à mesurer, à l'aide du pont, la conductance G et la capacité C de l'échantillon, dont le schéma électrique équivalent est le suivant :



FIGURE II.19. : Schéma équivalent d'un échantillon de diélectrique, circuit parallèle.

La composante $E.G.$ en phase avec E représente le courant de fuite, la tangente de l'angle δ , caractérisant ce courant est donnée par la relation $\text{tg} \delta = G/\omega.c$, où ω représente la pulsation du champ électrique appliqué. D'autre part on définit la constante diélectrique ou la permittivité relative ϵ_r comme le rapport C/C_0 ou C_0 représente la capacité d'un condensateur de mêmes dimensions que celui donnant C , en

remplaçant l'échantillon par le vide.

Pour réaliser ces mesures nous avons utilisé les Ponts General Radio 1621 et 716 C.

Avant la mesure les échantillons sont conservés à un taux d'humidité relative de 65 % et à 20°C.

Les mesures à température ambiante sont réalisées dans une salle climatisée, blindée type cage Faraday. Les échantillons à mesurer sont placés dans une cellule General Radio type 1690 A. Dans le cas des mesures faites en haute température (> 100°C) un dispositif est fabriqué avec des électrodes en laiton et les isolations des fils de connexion sont faites avec des gaines de fibres de verre, ils sont fixés à l'aide de vis de serrage. Le contact avec l'échantillon est assuré par pression du poids de l'électrode supérieure.

II.2.2. Résultats expérimentaux et interprétations

II.2.2.1. Mesure des pertes en fréquence à température ambiante

La figure II.20. représente l'effet de la fréquence sur la constante diélectrique et sur le facteur de perte du PAI Film 700 dans les conditions ambiantes de température et de pression. Le facteur de perte au voisinage du point (30 KHz, 15°C) présente un pic de relaxation. Pour déterminer l'énergie d'activation du processus il est beaucoup plus facile de garder les fréquences fixes et faire varier la température ambiante de l'échantillon. La variation de la permittivité de l'échantillon considéré à 15°C entre 100 Hz et 100 KHz est de 4 %.

La variation de la conductance en fonction de la fréquence est représentée sur la figure II.21. Cette variation du type $G = A\omega^S$ est connue pour de nombreux solides inorganiques amorphes /43/. Ce modèle se vérifie dans le cas des polyamides-imides avec une valeur de S de l'ordre de 1,13. La valeur élevée de la conductance par rapport à un

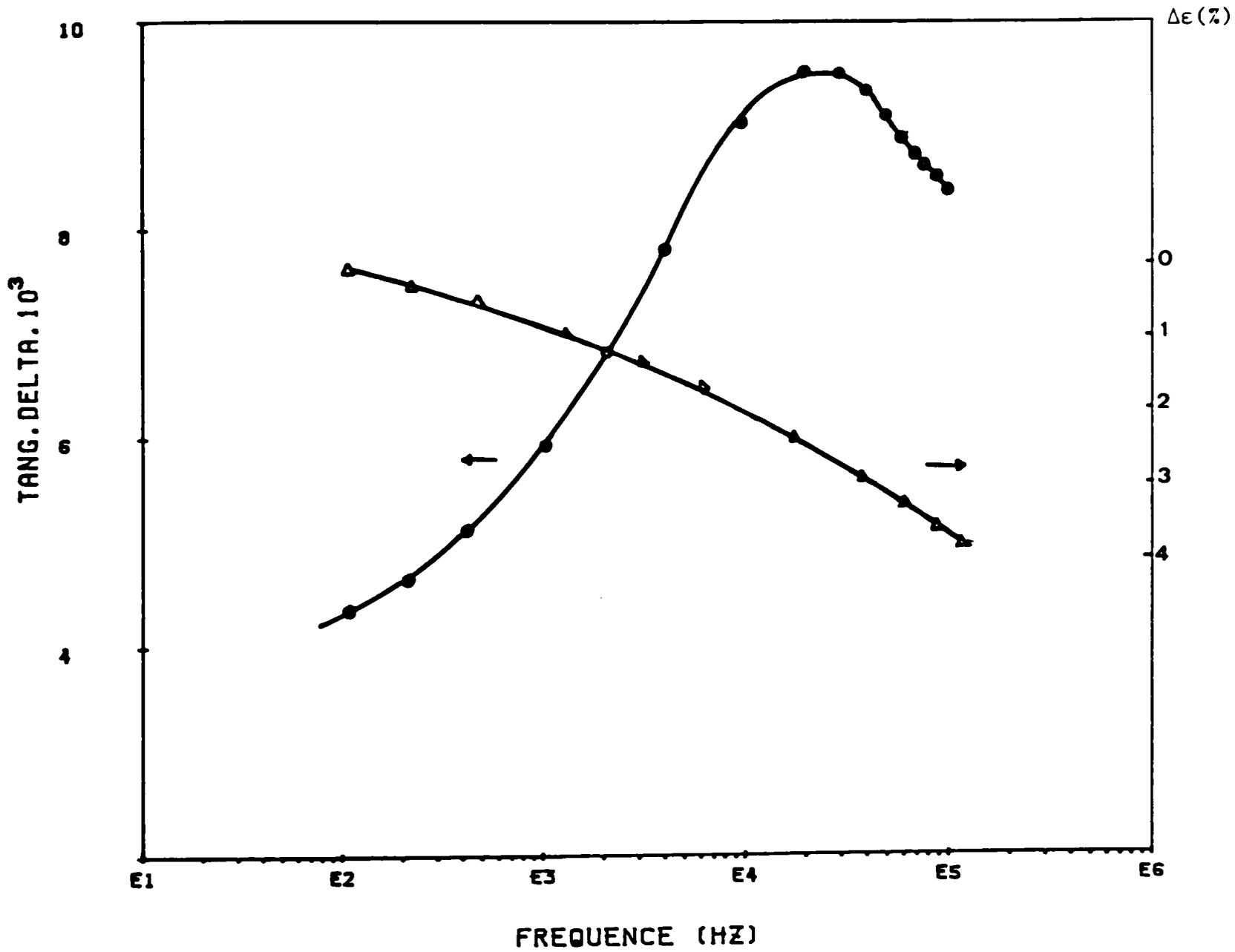


FIGURE II.20. : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à $T = 14^{\circ}\text{C}$.

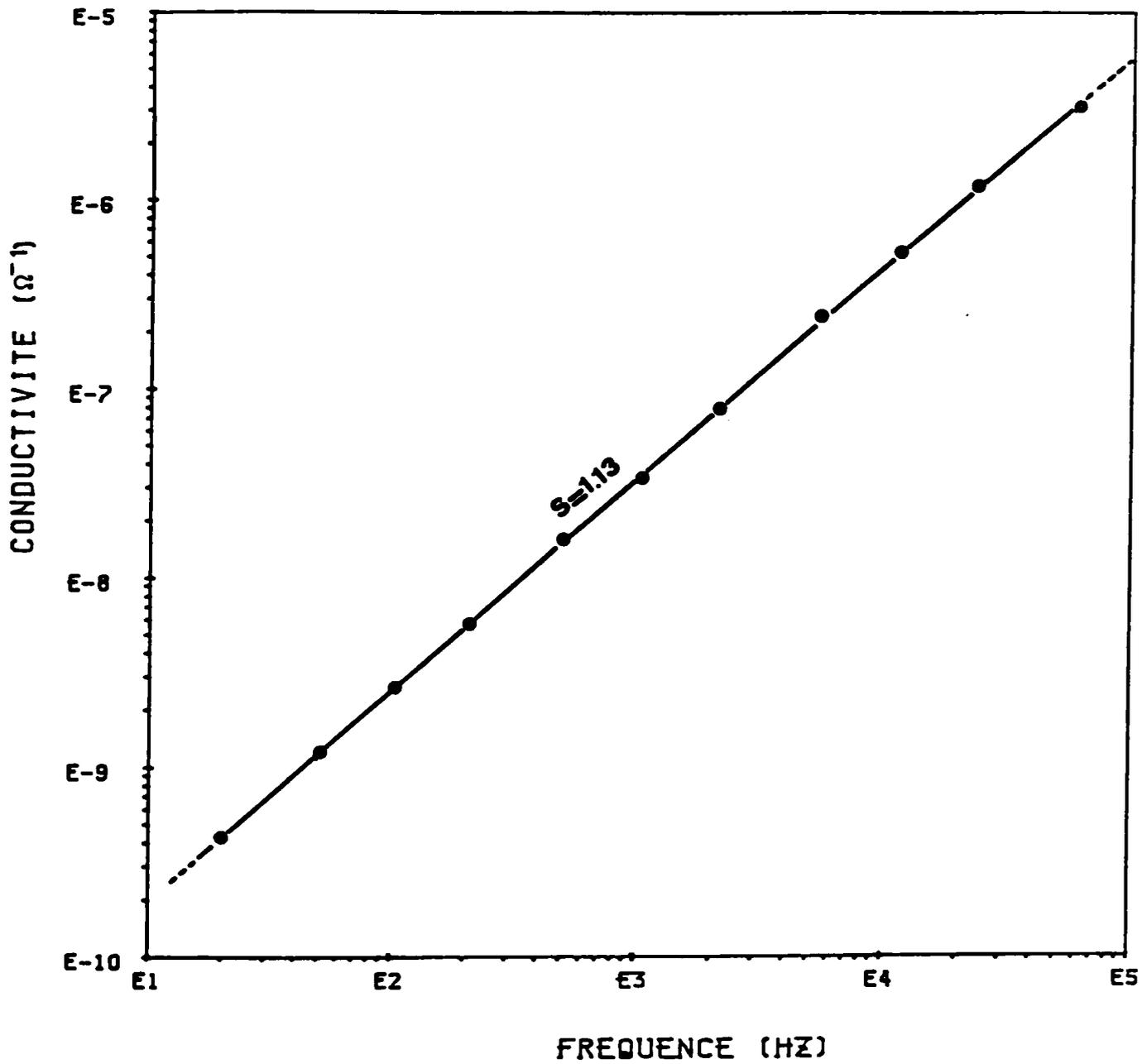


FIGURE II.21. : Film 700 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à température ambiante.

oxyde, peut être expliquée par la présence d'un nombre important de groupements polaires tels que CO, NH, OH dans la structure. La valeur de $S = 1,13$ déterminée est très proche de celle déterminée pour le Kapton (1,16).

II.2.2.2. Mesure des pertes en température

a - Mesure des pertes en basse température

La figure II.22 montre les variations de la tangente de l'angle de pertes en fonction de la température pour plusieurs valeurs de la fréquence (0,1 ; 1 ; 10 ; 100 KHz) pour le film PAI 700. Nous avons démarré avec les températures les plus hautes. La reproductibilité des résultats est excellente.

La courbe $F_m(1/T)$ (figure II.23.) où F_m est la fréquence correspondant à la valeur maximum de la $tg\delta$, montre un excellent alignement des points ce qui exprime le temps de relaxation par une loi du type Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{KT} \quad (II.3.)$$

ΔE l'énergie d'activation des dipôles,

K la constante de Boltzman,

T la température considérée,

τ_0 une constante caractéristique du matériau.

La pente de la droite nous donne une énergie d'activation égale à 9,8 Kcal/mole.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus sur d'autres polymères de même famille tels que les polyimides /45-49/, les polyetherimides /50/.

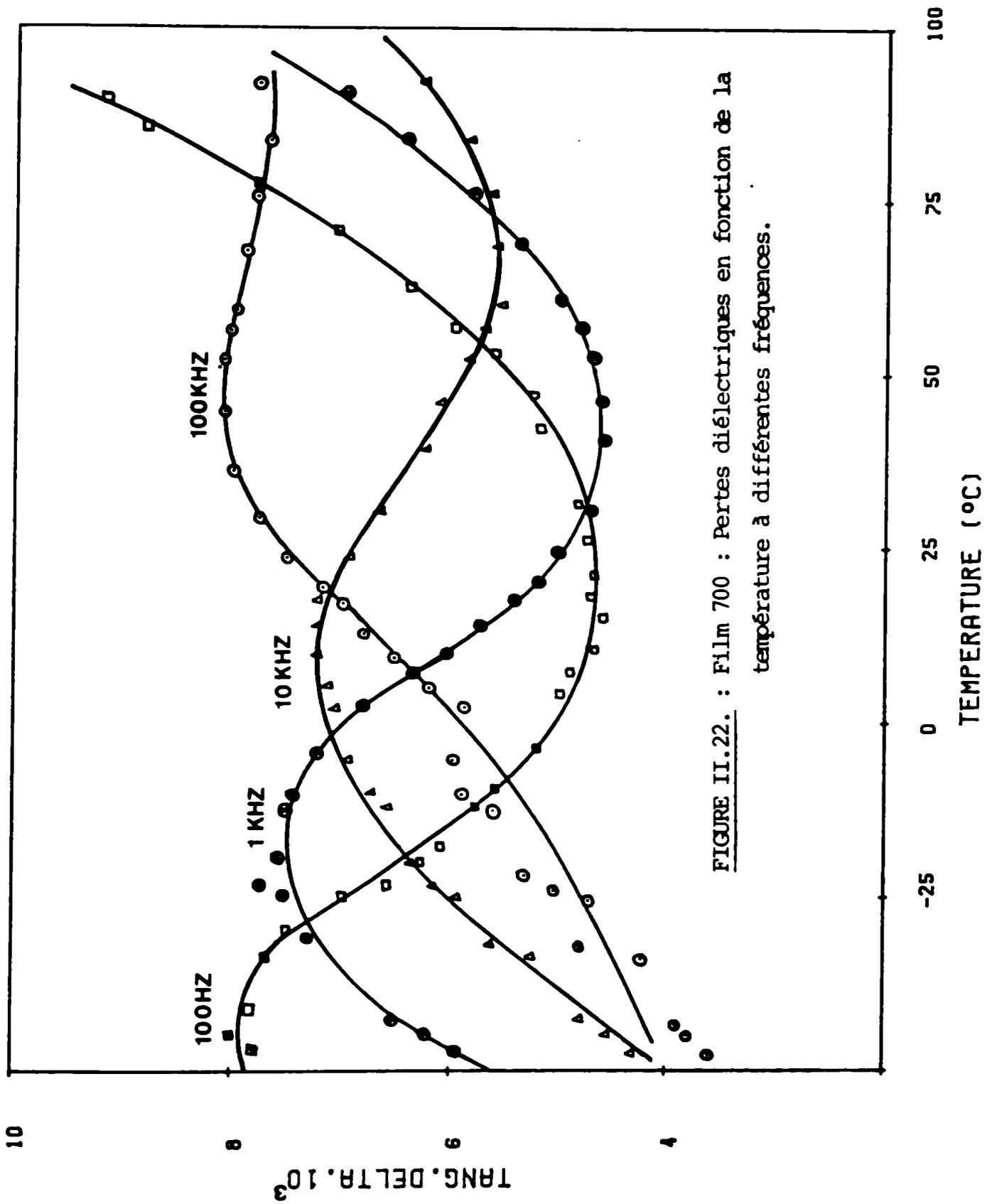


FIGURE II.22. : Film 700 : Pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences.

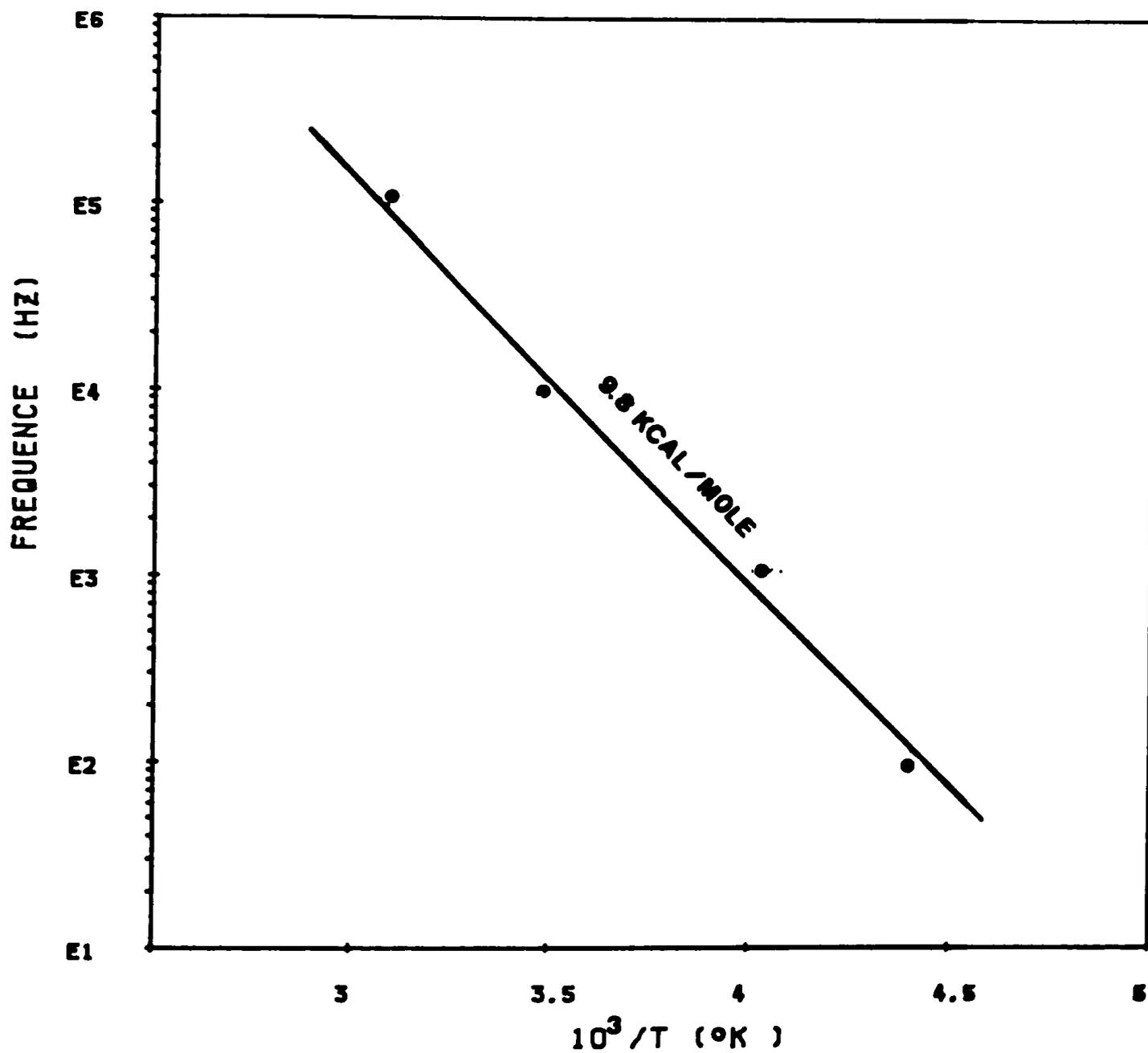


FIGURE II.23. : Calcul de l'énergie d'activation
 $\Delta E = 0,42 \text{ eV. (9,8 Kcal/mole)}$

b - Revue bibliographique sur la
relaxation basse température

Dans son étude sur le Kapton Amborski (1960) trouve une relaxation diélectrique avec un maximum à -50°C et 1KHz , /1/, Ikeda de sa part, toujours sur le Kapton, nota une relaxation mécanique à -80°C , 1KHz /12/. La présence de cette relaxation (β) basse température a été confirmée par plusieurs auteurs /12-21,44-48/.

Origine de la relaxation :

Amborski suggéra que la relaxation β est attribuable à des groupements terminaux de la chaîne polymérique. Ultérieurement plusieurs auteurs montrent que la relaxation est dûe directement (ou indirectement) à une absorption d'eau, parce que l'intensité du pic augmente avec la quantité d'eau absorbée, /45/, /47/. Lim et al trouve que cette relaxation (β) reste observable dans les films secs préparés en les chauffant sous vide dans une étuve à 150°C pendant trois semaines. Ils attribuent la relaxation β à des traces résiduelles d'eau parce que l'absorption d'eau par liaison hydrogène à des groupements carboxyl et ether-oxygène est difficile à faire partir complètement /20/.

Luschcheikin et al (1971) pour leur part montrent qu'en tenant un échantillon de polyimide sur du P_2O_5 pendant une demi-journée avant la mesure, le maximum du $\text{tg}\delta$ disparaît presque complètement, en l'occurrence, d'après eux, ce maximum peut être expliqué par une absorption de vapeur d'eau et par une mobilité de portions de macromolécules de polyimide avec les groupements polaires absorbés. Une année plus tard, Kuga et al montrent qu'en chauffant l'échantillon dans le vide, le pic de $\text{tg}\delta$ tend à disparaître /45/, et expliquent ça par une désorption d'eau. Quant à Shibayama et al, ils considèrent que cette relaxation n'est pas causée directement par l'eau elle même car l'absorption d'eau est minime, et notent que le pic est peu influencé par un traitement à 300°C dans l'azote /46/. Comme le polyimide avec sa structure symétrique et plane n'a pas de moment dipolaire, donc il ne

peut pas contribuer à une polarisation dipolaire, seul le diphényether capable de rotation, et ayant un moment dipolaire de 1,15 Debye, est responsable de la relaxation ; Enfin Sacher prétend que la relaxation est intrinsèque à la structure et d'une façon générale l'absorption d'eau dépend de la dianhydride et de la diamine de départ. Dans le cas du Kapton, il attribue la relaxation à un mouvement hors du plan du groupement C=O favorisé par un enchaînement flexible dans la diamine, laquelle a absorbé l'eau /48/. L'ensemble des résultats concernant la relaxation basse température est résumé dans le tableau II.1.

En conclusion, l'origine de cette relaxation n'est pas encore déterminée avec certitude, cependant la plus part des auteurs font impliquer directement ou indirectement l'absorption d'eau. Cette étude bibliographique nous a conduit à deux observations :

- l'ensemble des traitements effectués aux échantillons dans le but de résorber l'eau avaient lieu bien avant la mesure, et une reprise en eau est probable pendant la mesure ;
- aucune étude n'est faite sur le rôle joué par les traces du solvant.

Dans la tentative de donner une réponse sur l'origine de la relaxation β dans les films de Polyimide-amide nous avons donc été amenés à contrôler l'ambiance de la cellule de mesure et voir l'effet de la présence du solvant dans la structure sur les propriétés diélectriques des films.

c - Effet de l'humidité sur la relaxation basse température

Le taux d'humidité de l'air dans la cellule de mesure est contrôlé à l'aide du dispositif représenté sur la figure II.24. Les sels utilisés sont le chlorure de baryum et le chlorure de lithium qui fixent respectivement le taux d'humidité relative à 80 % et 20 % /50/.

Les échantillons à mesurer étaient chauffés à 240°C pendant

REFERENCES	MATERIAU	FREQUENCE (Hz)	TEMPERATURE (°C)	REGION DE LA RELAXATION	ENERGIE D'ACTIVATION Kcal/mole	INTERPRETATION
AMBORSKI /1/	Kapton	$10^2 - 10^5$ Hz	$25^\circ \longrightarrow 500^\circ\text{C}$	$-50^\circ\text{C}, 10^3$ Hz	15,4	Orientation des groupements terminaux
KUGA et al /45/	Kapton	$30 - 10^4$ Hz	$-140^\circ \longrightarrow 100^\circ\text{C}$	$-60^\circ\text{C}, 10^3$ Hz	10,3	Absorption d'eau
TANAKA et al /44/	Kapton	10^3 Hz	$-100^\circ \longrightarrow 0^\circ\text{C}$	$-70^\circ\text{C}, 10^3$ Hz	12	Mouvement du groupe-ment diphenylether
LJUSHEIKIN et al /47/	Kapton	$60, 110, 10^3$ Hz	$-60^\circ \longrightarrow 500^\circ\text{C}$	(a) $-60^\circ, 10^3$ Hz (b) $150^\circ\text{C}, 10^3$ Hz	(a) 11 (b) 17	(a) absorption de la vapeur d'eau (b) oscillation du groupement diphenylether
SACHER /48/	Kapton	$10^2, 10^4$ Hz	$-85^\circ \longrightarrow 200^\circ\text{C}$	(a) $10^\circ\text{C}, 10^4$ Hz (b) $-85^\circ\text{C}, 10^4$ Hz (c) $150^\circ\text{C}, 10^4$ Hz	(a) 13,4 (b) 22,2 (c) 5,5	(a) groupement carbonyl (b) mouvement mode local (c) rotation groupe-ment diphenyl-ether
THEOLEYRE /49/	Polyether-imide	$10^2, 10^6$ Hz	$-70^\circ \longrightarrow 20^\circ\text{C}$	$-55^\circ, 10^3$	9,5	Absorption d'eau

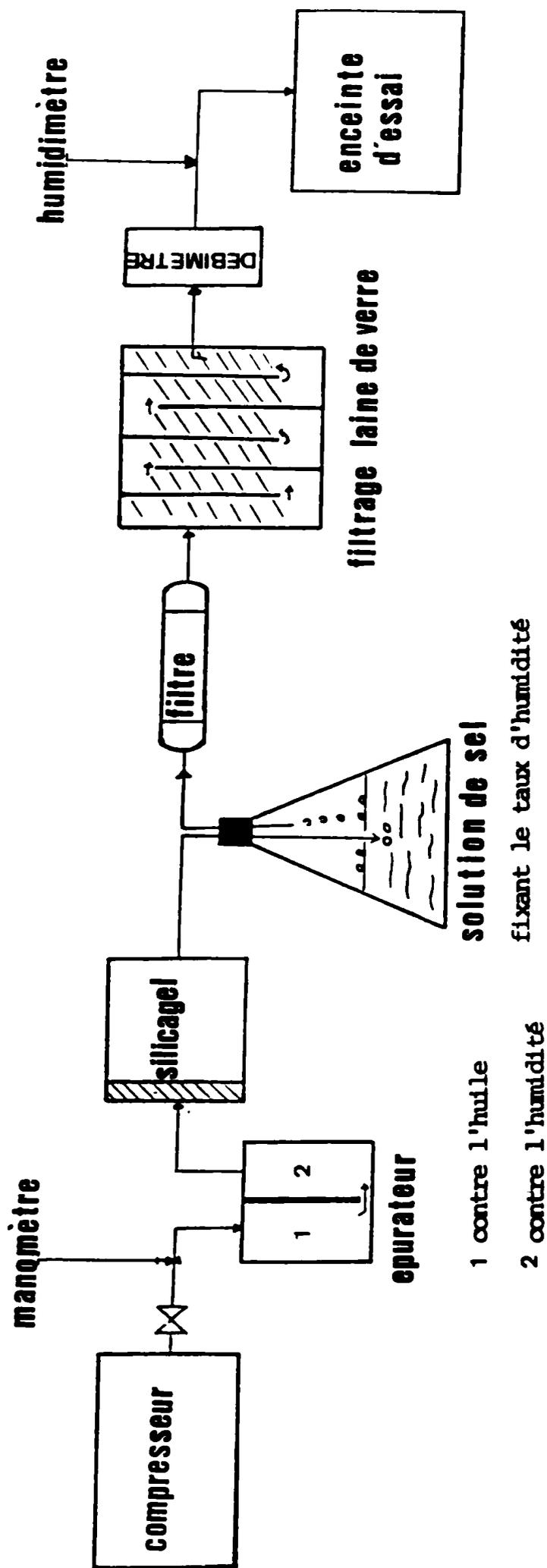


FIGURE II.24. : Schéma synoptique du Dispositif de contrôle du taux d'humidité.

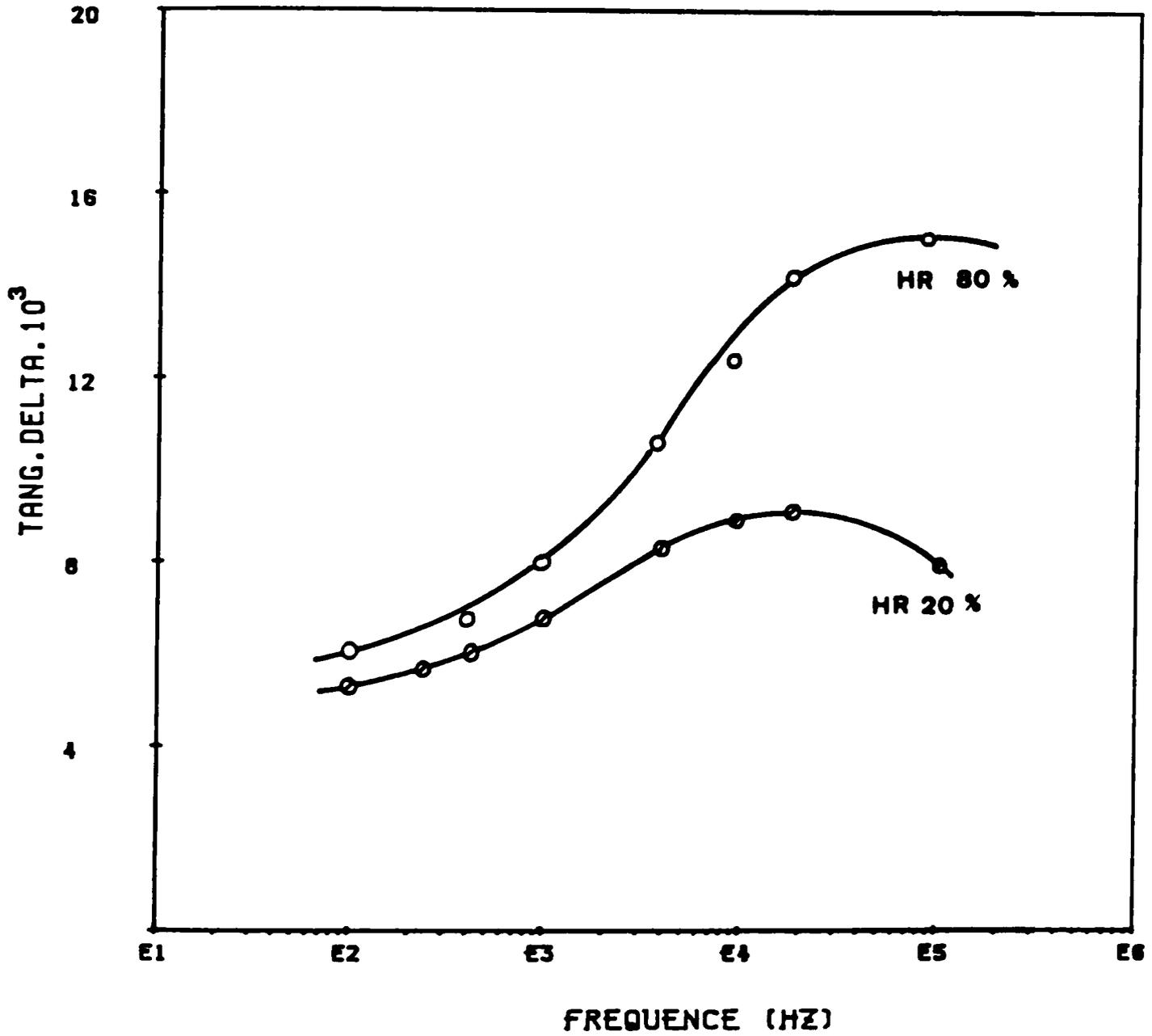


FIGURE II.25. : Effet de l'humidité sur les pertes diélectriques à T = 18°C.

trois jours et sont placés juste après le chauffage sous atmosphère contrôlé en les laissant refroidir pendant 4 heures dans l'ambiance au taux d'humidité désiré pour la mesure. Après ce traitement, nous avons enregistré leurs pertes en fonction de la fréquence à 18°C et cela pour deux taux d'humidité ambiants (figure II.25). Nous remarquons que pour un même traitement l'intensité du pic, à un taux d'humidité égal à 80 %, est plus grande que celui à 20 %, cela signifie que cette intensité est fortement dépendante de la quantité d'eau absorbée.

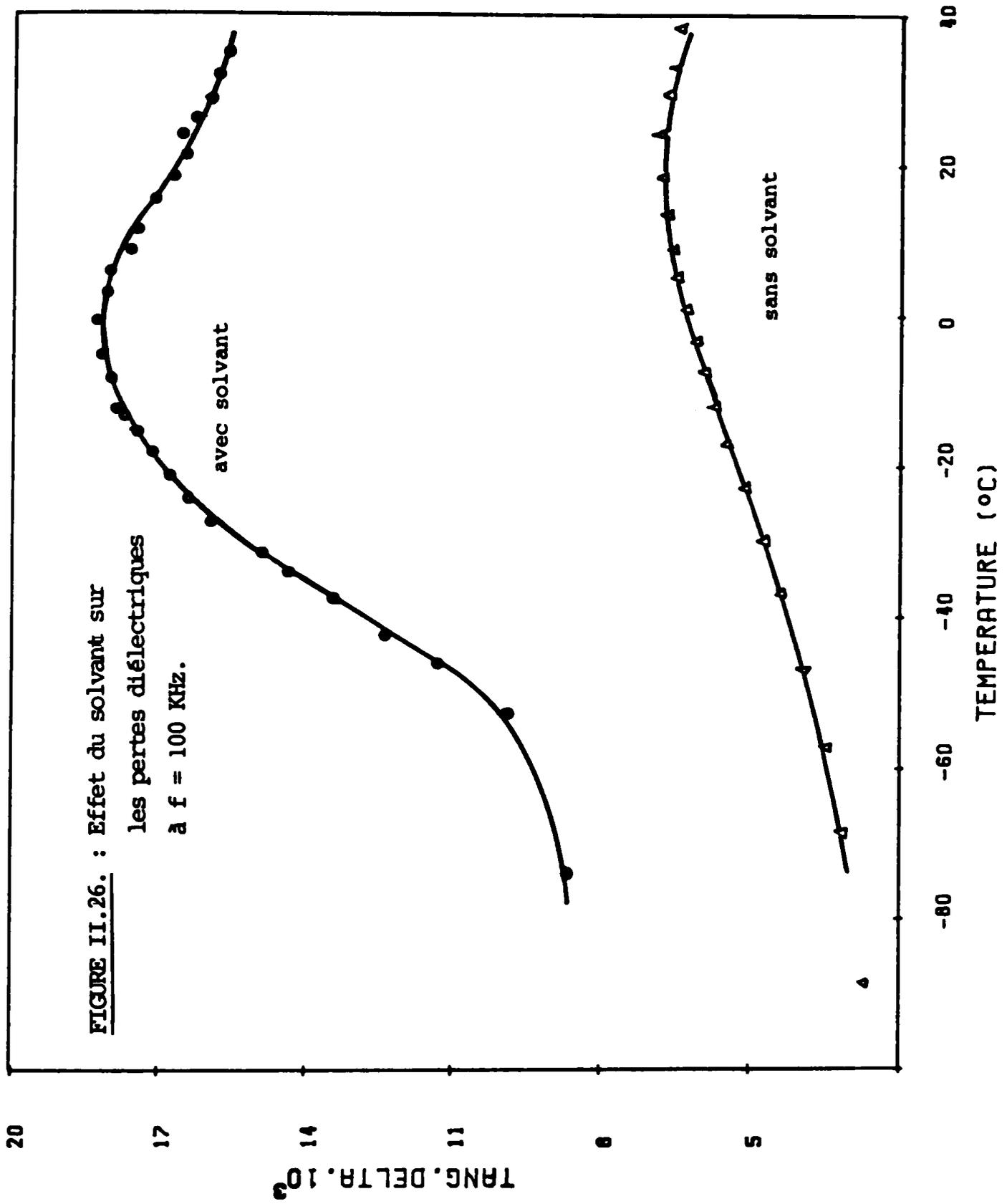
d - Effet du solvant sur la relaxation basse fréquence

Comme en courant continu, nous avons étudié l'influence de la présence du solvant dans le matériau sur les pertes diélectriques en basse température où nous pouvons contrôler sa teneur. La figure II.26. nous montre la différence entre les niveaux de pertes entre un film sans solvant (film 700) et un film contenant 10 % de solvant. On remarque d'une part que les pertes ont augmenté, d'autre part le déplacement du pic vers les basses températures, ce qui explique le rôle plastifiant de l'eau favorisé par la présence du solvant. L'analyse thermogravimétrique nous a montré qu'il y a une forte absorption d'eau dans le film contenant le solvant. Nous avons trouvé 10 à 12 % de pertes de poids en plus attribuées à l'eau contre 3 % seulement dans le film 700 et cela pour le même conditionnement de l'échantillon.

Pour confirmer le rôle joué par l'eau dans l'origine de la relaxation basse fréquence, nous avons fait des mesures sur des échantillons sous vide et sous atmosphère d'azote, on trouve dans les deux cas, que le pic disparaît totalement et que la permittivité ne varie plus en fonction de la température.

Après un séjour de 48 heures de l'échantillon sous une ambiance ayant un taux d'humidité relatif égal à 70 % HR le pic de relaxation réapparaît.

Nous terminons en disant que cette étude nous a permis de conclure que la relaxation basse température dans le polyamide-imide est



causée par une absorption d'eau du moins indirectement. En effet, par la fixation intermoléculaire, l'eau agirait comme plastifiant, et faciliterait ainsi le mouvement des groupements, notamment le diphenylether.

Dans une étude thermomécanique sur la flexibilité des dianhydrides et diamines, Sacher /48/ a démontré que la flexibilité dépend de la nature de dianhydride et du diamine utilisés dans la synthèse. Les polyamides-imides présenteront un déséquilibre de la structure, ce qui expliquerait éventuellement leur niveau de perte plus élevé que celui des polyimides.

II.2.3. Exploitation des réponses transitoires pour

détterminer la réponse fréquentielle

1 - Méthode de Hamon

Sur la figure II.27. sont représentés les résultats obtenus par la méthode de Hamon à partir des courants de résorption présentés préalablement sur la figure II.12. Hamon donne une approximation utile de l'intégrale de Fourier, et cela simplifie considérablement l'évaluation du facteur de perte ϵ'' en basse fréquence.

$$\epsilon''(f) = \frac{i(t)}{2\pi C_a fV} + \frac{G}{2\pi f C_a} \quad (\text{II.4.})$$

avec $t = 0,1/f$, où

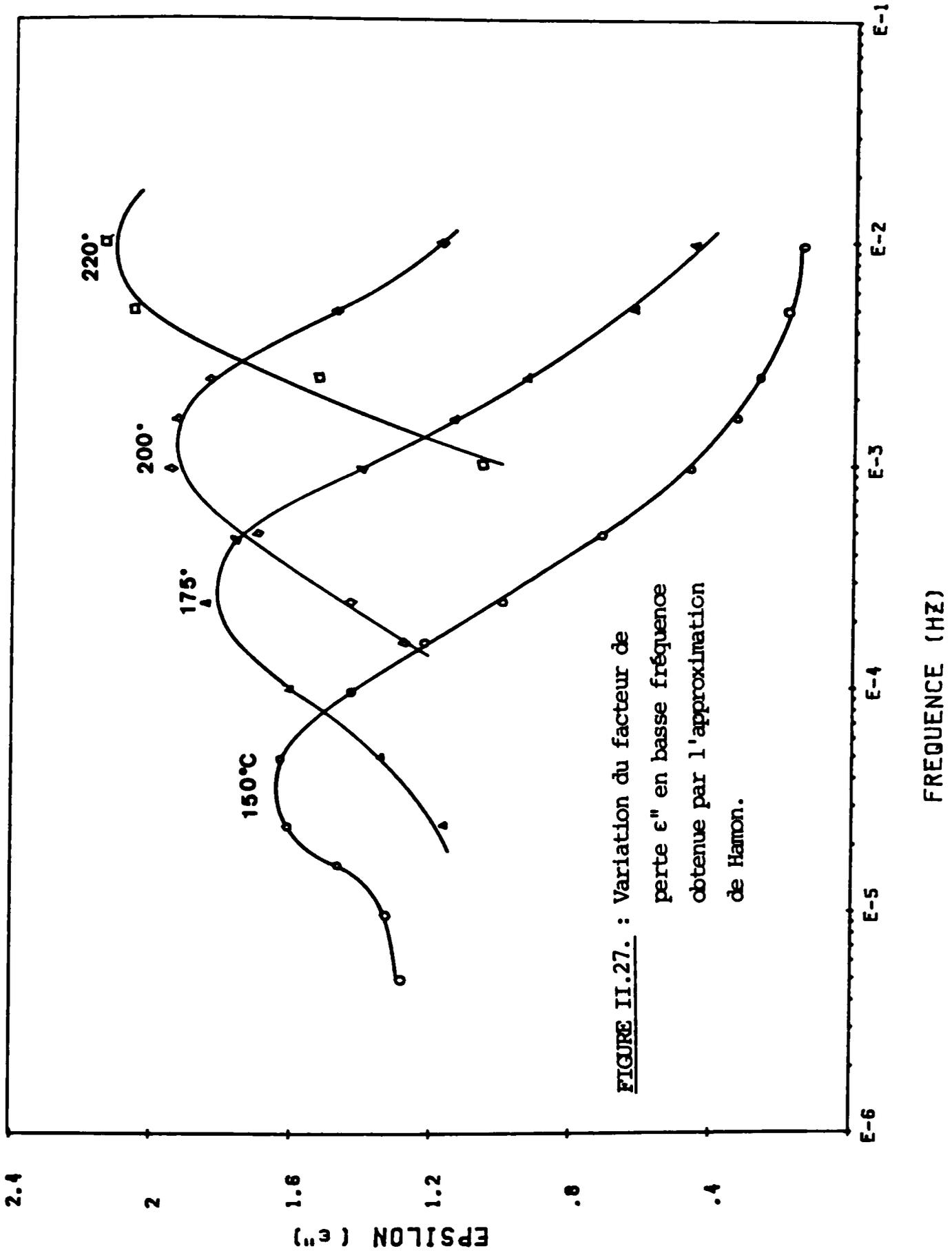
f : fréquence de Hamon,

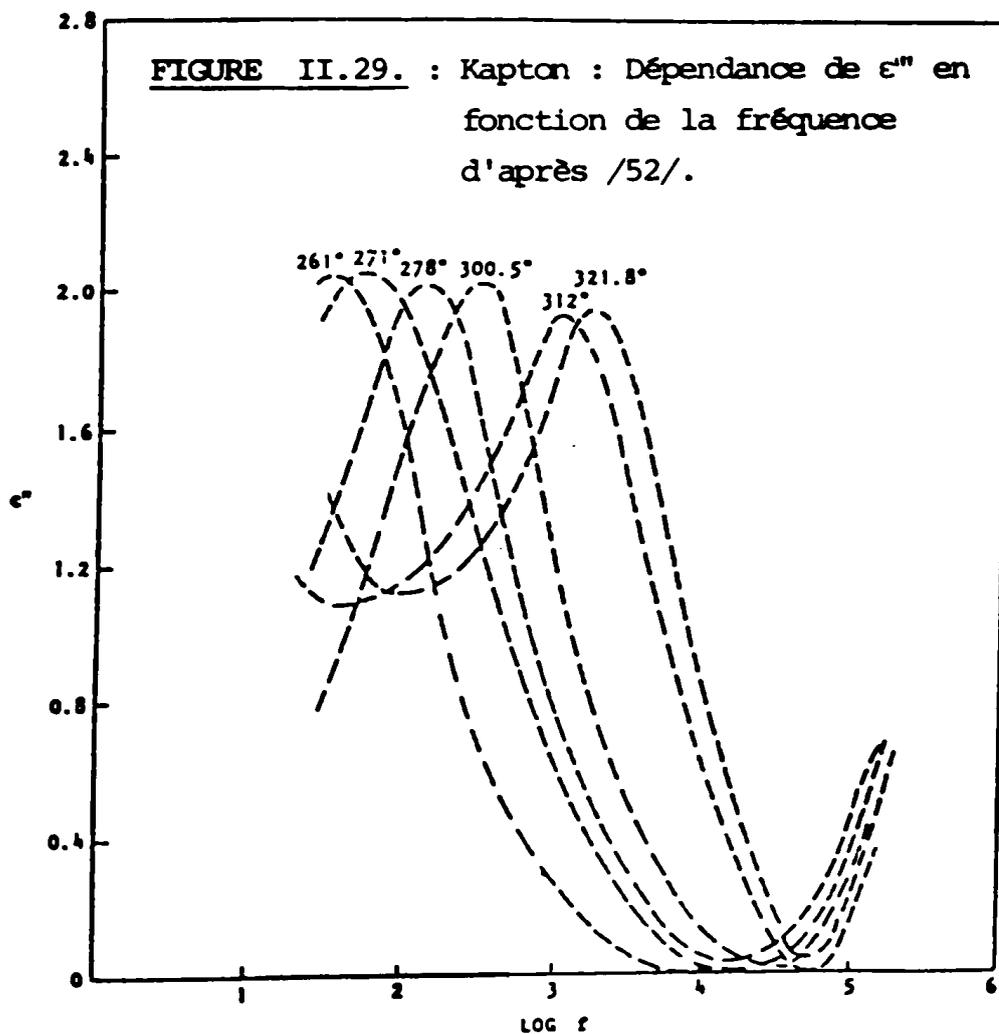
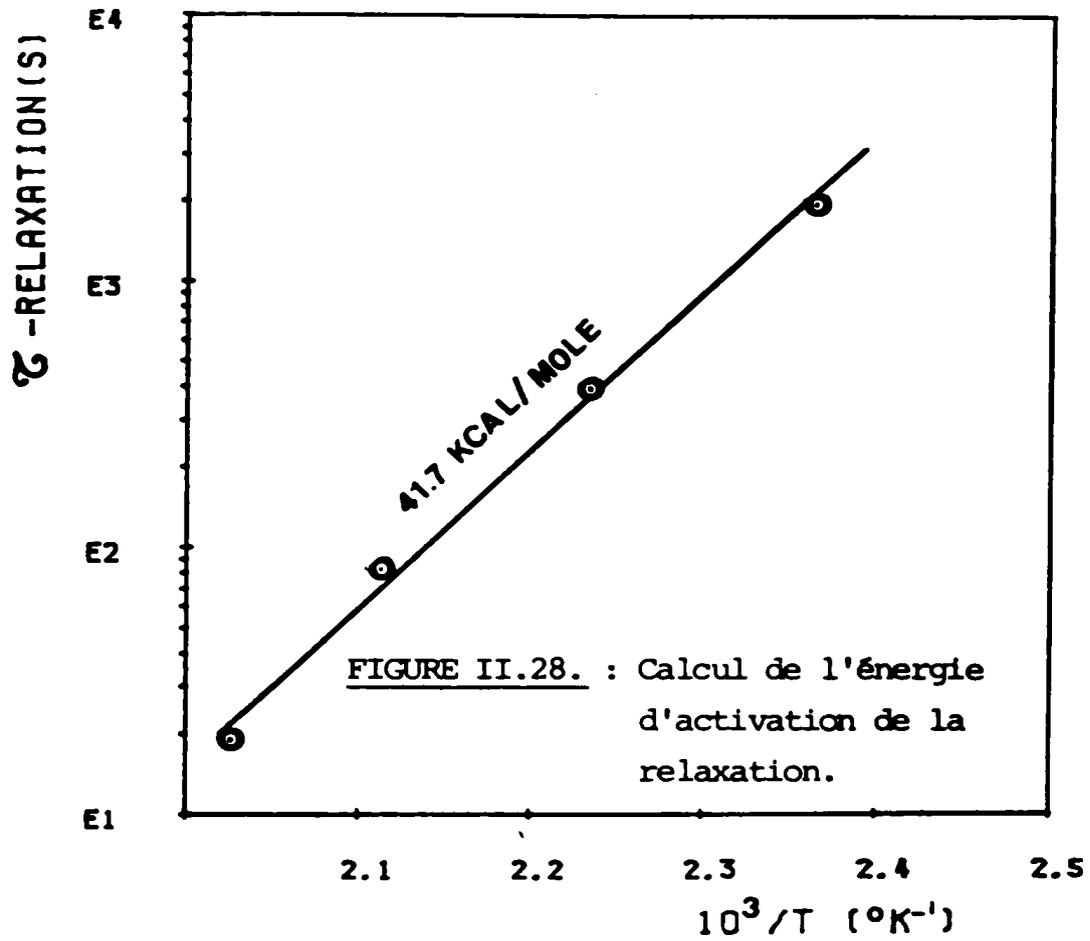
G : conductance en régime permanent,

C_a : capacité géométrique,

V : tension de polarisation.

La précision de l'approximation de Hamon est souvent meilleure que $\pm 5\%$ et a été évaluée par Williams /51/.





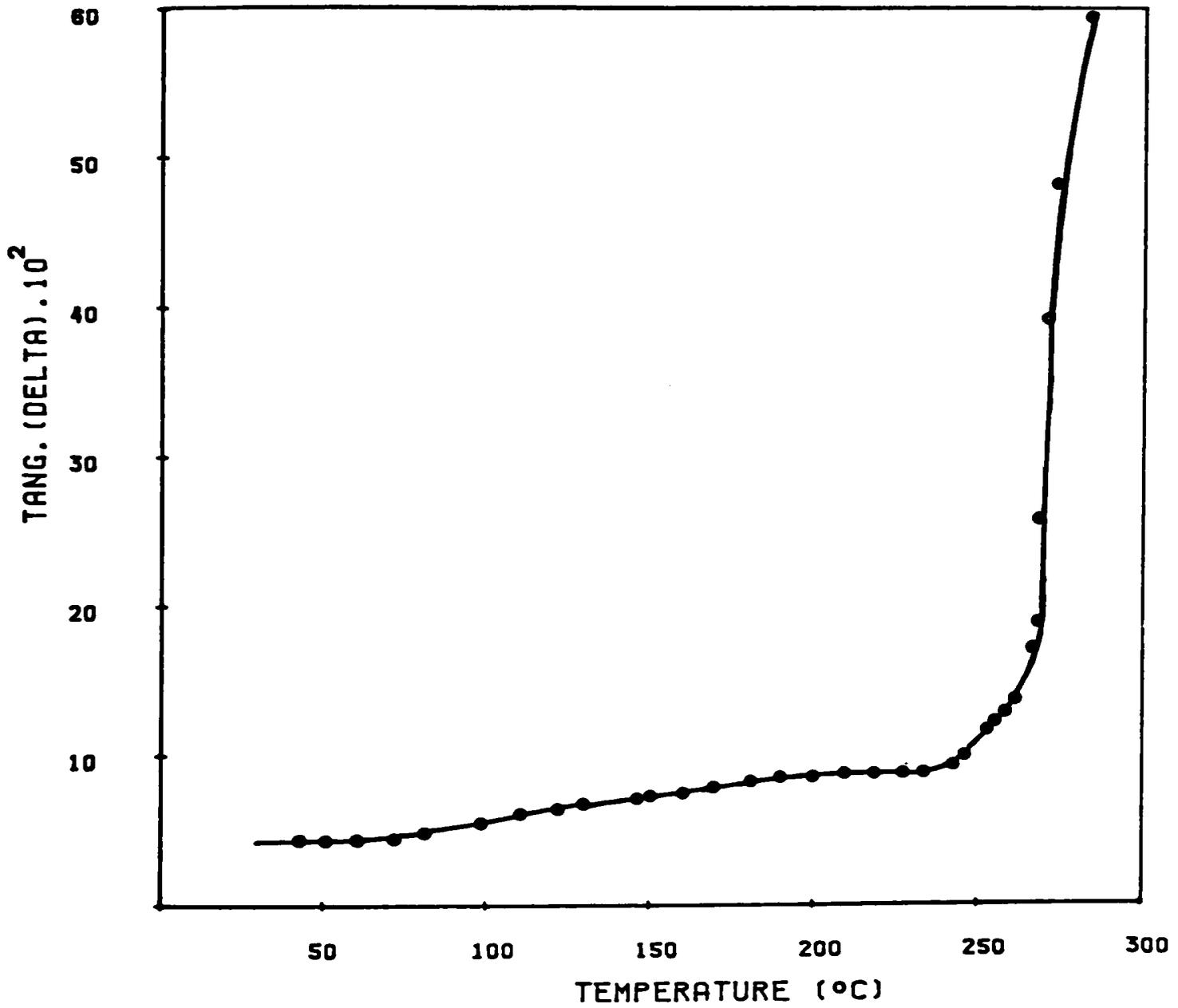


FIGURE II.30. : Variation des pertes en fonction de la température à 100 KHz.

Sur la figure II.28. nous avons tracé les variations du logarithme du temps de relaxation moyen en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons que les points expérimentaux se placent sur une droite, ce qui correspond à l'équation d'ARRHENIUS : $\tau = \tau_0 \exp E/KT$. La pente de la droite nous donne une énergie d'activation 41 ± 2 Kcal/m. Rappelons que la fréquence du maximum du facteur de perte est lié au temps de relaxation moyen par la relation $2\pi f_m \tau_j = 1$.

Origine de la relaxation :

Au début de ce chapitre nous avons démontré que le régime transitoire est gouverné par une orientation dipolaire. Dans ce qui suit nous proposons une hypothèse sur son origine.

Dans une étude sur le Kapton à haute température (250°-400°C) et en réponse fréquentielle WRASILDO trouva un pic de relaxation à 278°C et 110 Hz (cf figure II.29.). L'énergie d'activation de cette relaxation est évaluée à 46 ± 3 Kcal/mole /52/, /53/. L'auteur conclua que l'origine de cette relaxation ne peut être attribuée qu'aux groupements amides à cause du niveau élevé des pertes. La présence de ces groupements, normalement absents dans la structure du Kapton, est expliquée par une transformation du matériau en haute température.

Dans notre cas l'énergie d'activation déduite de la réponse indicielle (cf figure II.28.) est 41 ± 2 Kcal/mole, c'est une valeur donc très proche de celle trouvée par WRASILDO.

Afin d'identifier le groupement polaire responsable de cette relaxation nous avons calculé la variation théorique de la permittivité qui aurait dû être liée aux groupements carbonyle (C=O) ou diphenyl-ether ($\varphi-O-\varphi$) et la comparer à la valeur expérimentale (Tableau II.3.). En supposant une absorption simple du type Debye on peut écrire

$$\epsilon''_{\max} = \frac{1}{2} \Delta\epsilon \quad (\text{II.5.})$$

$\Delta\epsilon$: variation de la permittivité.

D'autre part une estimation grossière de $\Delta\epsilon$ peut être calculée en utilisant la relation proposée par ADAMEC /26/ à la place de la formule d'Onsager :

$$\Delta\epsilon_i = \frac{\mathcal{N}_i \mu_i}{3 \epsilon_0 K T} \quad (\text{II.6.})$$

où \mathcal{N} représente le nombre de dipôle par unité de volume,
 μ le moment dipolaire d'un groupement polaire particulier.

GROUPEMENT DIPOLAIRE	MOMENT DIPOLAIRE ET REFERENCE	$\Delta\epsilon_i$ THEORIQUE D'APRES LA FORMULE (II.6.)	$\Delta\epsilon$ EXPERIMENTALE D'APRES LA FIGURE II.6 ET LA FORMULE II.5
C = 0	2,8 D /26/	1,35	3,2 à 150°C
$\Psi - 0 - \Psi$	1,15 D /54/	0,225	

TABLEAU II.3.

On remarque qu'il y a une différence significative entre la valeur expérimentale de $\Delta\epsilon$ (3,2 à 150°C) et les valeurs théoriques (1,35 et 0,225) dues respectivement aux groupements polaires carbonyle et diphenyether. En conclusion, seul le groupement amide peut expliquer l'origine de cette relaxation. D'autre part nous remarquons sur la figure II.27 que le niveau du facteur de perte augmente avec la température ce qui nous laisse penser qu'un processus de conduction pourrait être associé à la relaxation diélectrique.

Dans la tentative de retrouver directement cette relaxation par une mesure en fréquence, nous avons obtenu les résultats représentés sur la figure II.30. Cette relaxation apparaissait à très basse fréquence à des températures de l'ordre de 150°C. Il faudrait opérer à des températures supérieures pour la voir apparaître dans la gamme de fréquence accessible avec un pont de mesure. La croissance rapide des pertes à partir de 250°C nous laisse penser qu'il s'agit plutôt d'un processus de conduction lié à la transformation du matériau que d'une relaxation diélectrique. H. Kambé et al /55/ dans une étude thermomécanique sur le PAI ont enregistré un processus de contraction à 250°C qu'ils ont attribué à une transition vitreuse du matériau. Ce phénomène masque alors complètement une mesure directe de la relaxation.

CONCLUSION

A la suite de cette première étude on peut déjà tirer les conclusions suivantes :

L'étude des différentes caractéristiques a montré qu'en régime transitoire le phénomène d'orientation dipolaire est prédominant dans toute la gamme de température et de champ explorée. La valeur de l'énergie d'activation du processus déduite à partir de la transformée de Fourier est en bon accord avec la valeur trouvée directement par la réponse fréquentielle sur le Kapton.

La présence du solvant dans la structure a révélé la

présence d'un phénomène de charges d'espace probablement d'origine ionique.

L'étude des courants de charge et décharge du PAI Film 700 et du PI Kapton a montré que les deux matériaux présentent un comportement analogue.

Ce comportement nous laisse soutenir l'hypothèse d'une conduction ionique, en régime permanent dans le cas du PAI, avancée par d'autres auteurs sur la conduction du Kapton. L'étude des courants permanents en fonction de la température nous donne deux énergies d'activation. La première est obtenue sur des échantillons humides et est égale à 10,6 Kcal/mole. La deuxième est obtenue, en haute température au-dessus de 100°C, et est égale à 56 Kcal/mole.

L'étude des propriétés diélectriques en alternatif ont mis en évidence l'existence d'un pic de relaxation en basse température dont l'origine est attribuée à une absorption d'eau. L'énergie d'activation correspondante est évaluée à 9,8 Kcal/mole, elle se trouve dans la gamme des énergies publiées dans la littérature et se rapportant à des matériaux de même famille chimique (Cf. Tableau II.1.).

En haute température les pertes diélectriques restent stabilisées en fréquence et en température comme dans le cas du Kapton et cela jusqu'à 250°C. Sur cette gamme de température la valeur de la $\text{tg}\delta$ reste dans la même décade que celle du Kapton.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES DES FILMS DE POLYAMIDE-IMIDE
DEPOSES SUR SUBSTRATS DE SILICIUM

III.1. - INTRODUCTION

L'industrie des composants fait de plus en plus appel aux semiconducteurs et circuits intégrés enrobés avec des matériaux plastiques. Pour vérifier l'adaptation de ces produits à l'encapsulation des semiconducteurs, les laboratoires ont développé un certain nombre d'essais ; certains de ces essais peuvent être effectués sur les plastiques seuls sous forme de films, tandis que d'autres sont faits soit sur des couches déposées sur des substrats de silicium, soit sur des composants réels, déjà enrobés. L'importance de chaque essai dépend de l'application désirée. Il ne faut pas oublier que l'électronique est un faible consommateur de matériaux plastiques, par contre ses exigences sont très grandes. Parmi celles-ci, trois domaines définissent la qualité dite "électronique" d'un produit.

Compatibilité électrique et pureté de la résine

La performance des semiconducteurs est diminuée par la présence à la surface du silicium de différents groupes chimiques provenant des impuretés ou des traces résiduelles du solvant. Ceux-ci peuvent provoquer des inversions des charges ou des courants de fuite rédhibitoires. La présence d'ions peut causer une corrosion rapide des connexions métalliques ainsi qu'une dérive des caractéristiques. Pour cela les fabricants doivent fournir un effort pour améliorer la pureté chimique de leurs produits.

Stabilité thermique et hydrolitique

Cette stabilité est importante pour la performance des circuits, la dégradation thermique de la résine réticulée et l'absorption d'eau peuvent causer des gonflements et des tensions internes dans le matériau et modifier ses propriétés électriques. Par ailleurs, l'adhérence de la résine sur le substrat semiconducteur est nécessaire.

Etanchéité

Les conditions d'environnement deviennent de plus en plus sévères et outre les critères habituels de température, d'humidité, il apparaît nécessaire que l'encapsulant protège également les semiconducteurs des rayonnements ionisants des diverses influences électromagnétiques et électrostatiques ainsi que la dégradation provenant des agents extérieurs tels que le brouillard salin et la pollution industrielle. Contrairement aux Polyimides, les polyamides-imides par leur fonction amide offrent une meilleure protection dans ce domaine.

Dans ce chapitre nous examinerons comment les Polyamides-imides répondent à ce cahier des charges. Nous avons commencé par mettre au point une méthode pour l'élaboration des couches minces sur des substrats de silicium. Une attention particulière s'est portée sur la recherche des meilleures conditions de dépôt et sur la détermination d'un cycle de traitement thermique de la couche déposée. La détermination du cycle s'est effectuée par l'utilisation d'un certain nombre de techniques d'analyses (ATG, IR). L'utilisation d'une méthode diélectrique nous a permis d'optimiser ce traitement.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés électriques de la structure Aluminium-Polyamide-imide-silicium à partir des caractéristiques capacité-tension. Après avoir brièvement rappelé la théorie des courbes capacité-tension pour des structures métal-isolant-silicium idéales, puis réelles. Nous avons exposé les résultats obtenus sur les caractéristiques $C(V)$ sous diverses conditions, lesquels nous renseigneront sur les propriétés électriques de l'interface Polyamide-imide-silicium. Afin de tester la résistance du matériau aux nuisances extérieures, nous avons étudié l'influence du champ électrique et de l'humidité sur les propriétés électriques de la structure Al-PAI-Si.

III.2. - ETUDE DES CONDITIONS DE FABRICATION DES FILMS MINCES SUR LES SUBSTRATS SEMICONDUCTEURS

III.2.1. Préparation des échantillons

III.2.1.1. Propriétés physico-chimiques des solutions

- Aspect : liquide visqueux de couleur brune.
- Durée de vie limitée approximativement à 1 an à 4°C.
- Solvant : la N-Methyl-Pyrrolidone2(N.M.P.) [Annexe 2].
- Grande sensibilité à l'eau.

III.2.1.2. Procédé de dépôt

Le dépôt des couches minces de Polyimide-amide sur des plaques de silicium s'est fait par pelliculage sur une tournette.

L'épaisseur et l'aspect des couches obtenues dépendent de la nature et de la viscosité de la solution utilisée, ainsi que des conditions de dépôt (vitesse et temps pelliculage).

Pour obtenir des dépôts de couches macroscopiquement homogènes et microscopiquement sans trous avec des épaisseurs de l'ordre de 1 μm , nous avons procédé comme suit :

1 - Lavage du substrat :

Lavage classique dans différents bains [Annexe 3] suivi d'un séchage sous jet d'azote.

2 - Recherche de la meilleure solution de départ :

Une utilisation directe de la solution mère aboutit à des

épaisseurs limitées à une dizaine de microns. Pour réduire cette épaisseur limite, nous avons dû diluer en ajoutant 30 % en volume de la N-Methyl-Pyrrolidone solvant conseillé par le fabricant.

3 - Recherche des meilleures conditions de pelliculage

Le principe consiste à faire déposer la solution sur la plaque en rotation lente, suivi d'une stabilisation de la couche par rotation rapide, le choix du temps et des vitesses est lié au couple (surface du substrat - quantité de solution versée).

Pour ajuster l'épaisseur désirée avec des plaquettes de 11,35 cm de surface et après plusieurs séries de mesure, une quantité de 4 gouttes versée nous a conduit aux choix du couple (vitesse/temps) suivant :

- * Etalement de la solution en rotation lente 2000 tr/mn pendant 30 s avec une accélération de 15 tr/mn/s.
- * Stabilisation de la couche en rotation rapide 6000 tr/mn pendant 100 s avec une accélération de 15 tr/mn/s.

4 - Recherche de la meilleure adhérence de film sur le substrat

Pour avoir une bonne adhérence du PAI JCH 175 sur le substrat il faut tenir compte des points suivants :

- * Une ambiance de préférence sèche, car la solution en question est très sensible à l'humidité et cela affecte le processus de dépôt au niveau du recouvrement de substrat.
- * Un lavage très soigné du substrat, suivi d'un séchage afin d'éliminer toute trace d'eau.
- * La présence du silane γ -amino-propyltriéthoxysilane dans la solution apporte une amélioration évidente dans le cas d'un substrat de silicium.

D'autre part il faut noter la très bonne adhérence des PAI sur l'aluminium.

5 - Recherche du meilleur cycle thermique

Le cycle thermique est de loin le paramètre le plus important dans la vie d'un échantillon, car la présence de la N-Méthyl-Pyrrolidone dégrade les propriétés attendues de la couche, en effet la moindre trace d'impuretés (solvant, H₂O) affecte énormément les propriétés diélectriques et il faut se rappeler que la N-Méthyl-Pyrrolidone² est un solvant fortement polaire /56/ et avide d'eau /57/. D'autre part, nous avons démontré dans notre étude sur la conductivité des PAI (Chapitre II) que la présence du solvant dans le film (précurseur du Film 700) change le mode de conduction dans le volume du polymère. Donc une étude rigoureuse de ce point s'impose ; pour cela, nous avons utilisé successivement l'analyse thermogravimétrique, l'analyse infrarouge et enfin l'étude des pertes diélectriques en fonction du traitement final.

III.2.2. Analyse thermogravimétrique

Cette méthode utilise une thermobalance du type EYRAUD, caractérisée par le fait que le mécanisme de pesée et le support échantillon sont à l'intérieur d'une enceinte étanche en communication avec un four dont on peut faire varier la température.

Le but de cette analyse est d'arriver à une étude macroscopique de la couche, la présence de la N.M.P., et éventuellement l'eau exige un traitement thermique en plusieurs étapes avec des vitesses de chauffage appropriées.

L'étude de la courbe, donnant la perte de poids en fonction de la température relative au film contenant 10 % en poids de solvant (précurseur 700), nous permettra de choisir les différentes étapes de cuisson, en effet, cette courbe se compose de trois parties distinctes

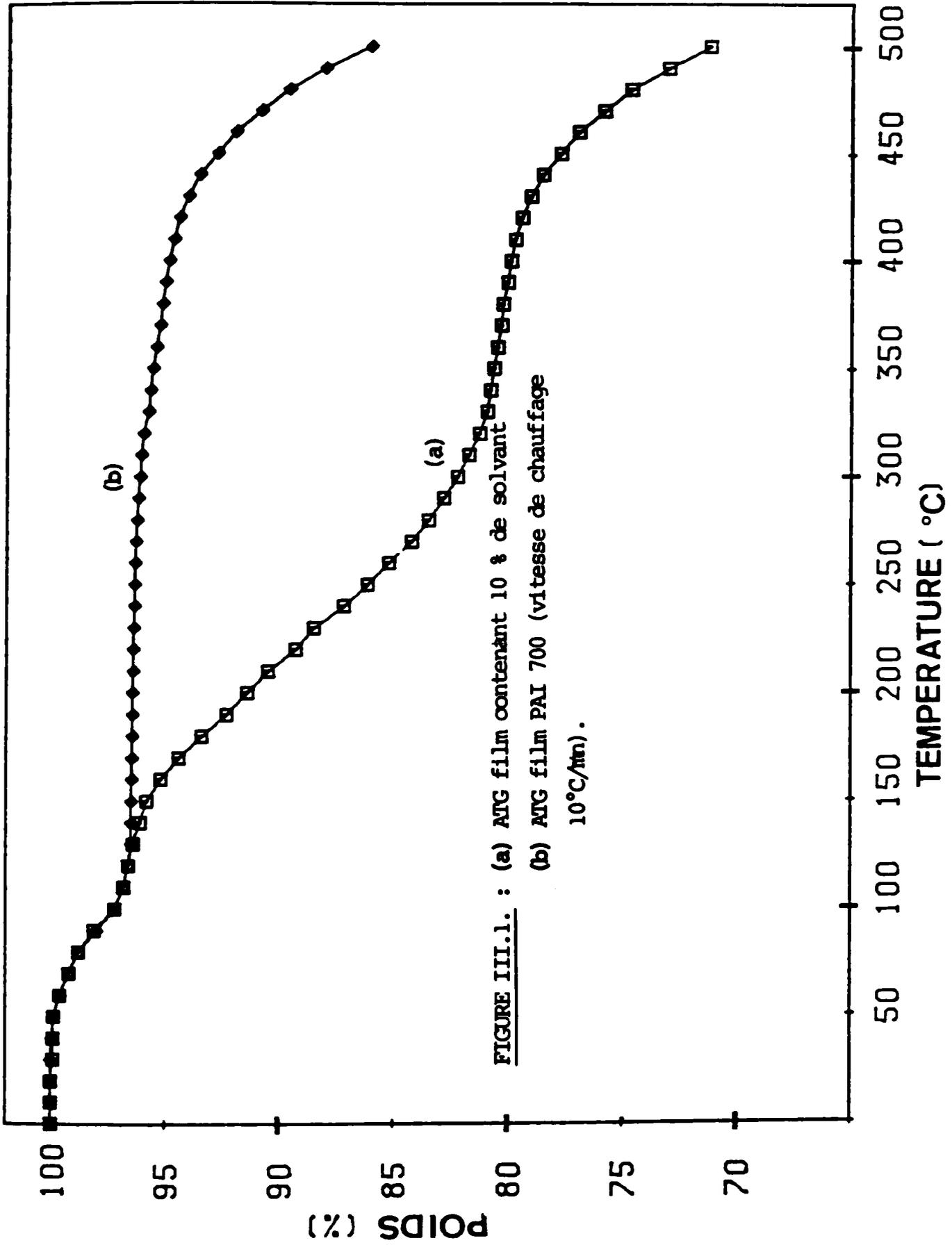
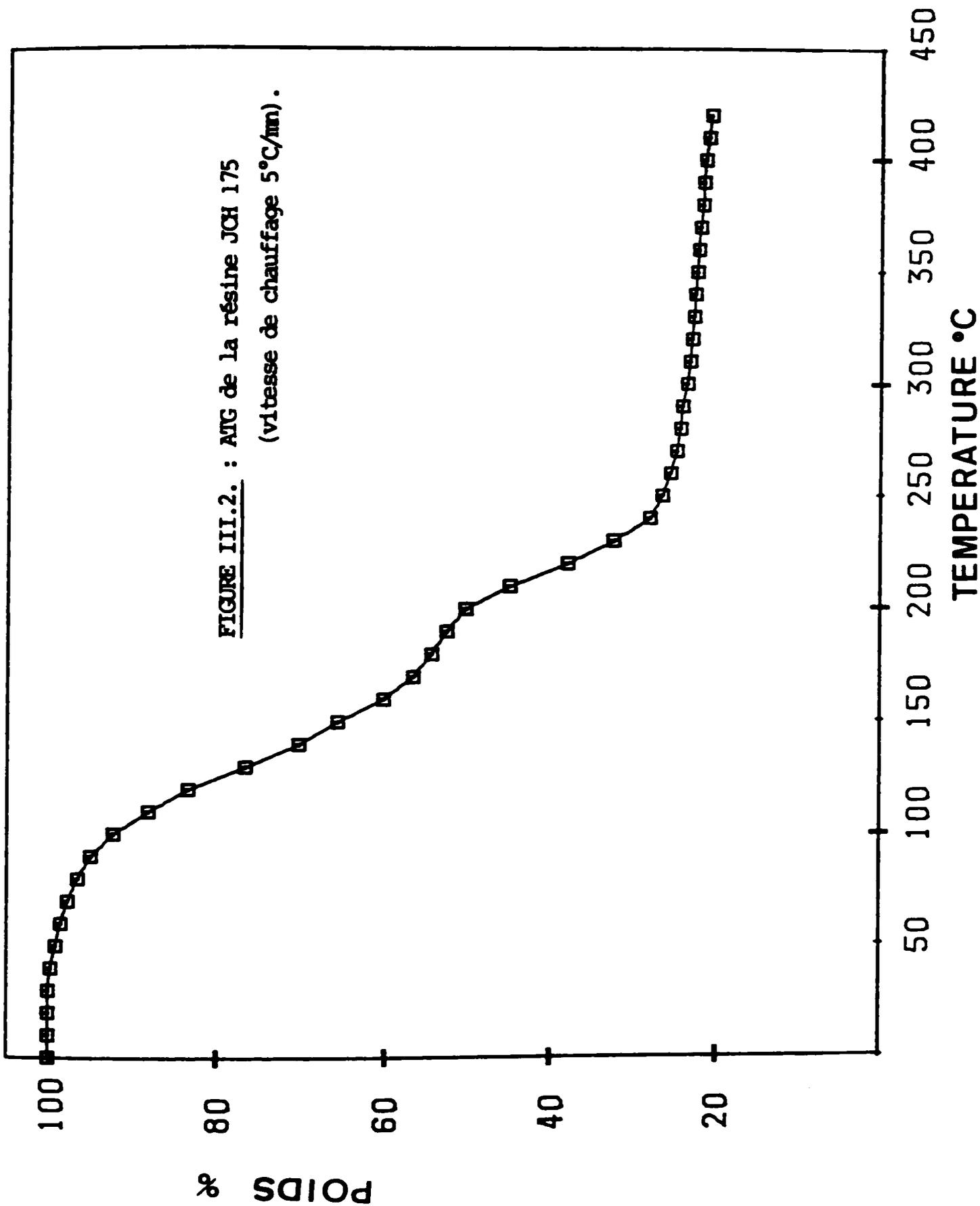


FIGURE III.1.1. : (a) ATG film contenant 10 % de solvant
 (b) ATG film PAI 700 (vitesse de chauffage
 10°C/min).

FIGURE III.2. : ATG de la résine JCH 175
(vitesse de chauffage 5°C/mm).



comme nous le voyons sur la figure III.1.a.

D'abord en raison de la désorption des molécules d'eau on assiste dès la montée de la température à une perte significative en poids, puis apparaît une région de transition ou une perte assez rapide est enregistrée entre 130°C et 250°C, elle correspond à l'évaporation du solvant, ensuite la courbe atteint un palier qui se prolonge jusqu'à 430°C puis de nouveau une variation mais plus douce ; c'est le début de la décomposition du matériau. La perte totale en poids avant la décomposition est de 20 %. Ce pourcentage est le double de celui correspondant au solvant contenu dans le film. Les 10 % de perte en plus sont dûs probablement à une absorption d'eau. Cette absorption est activée par la présence de la N.Méthyl-Pyrrolidone dans la structure, car l'étude thermogravimétrique d'un film fini sans solvant (film 700) qui a vécu les mêmes conditions atmosphériques, pendant 20 mois, nous montre que la perte en poids avant la décomposition ne dépasse pas les 3 % (Fig. III.1.b.). Ces résultats portent donc sur les films de 50 µm d'épaisseur.

En ce qui concerne les films déposés par tournette sur substrats Si (résine JCH 175), nous avons vérifié la perméabilité à l'eau, sur 200 g de produit, la courbe ATG (Fig. III.2.) montre qu'avant la décomposition du matériau nous éliminons 80 % du poids initial, dont 50 % sont attribuables à l'eau, ce qui confirme le choix d'une ambiance sèche pour le stockage des résines et le dépôt des couches minces

Quant au choix de la vitesse de chauffage après plusieurs essais sur des couches déposées nous sommes arrivés à la constatation suivante : l'application d'un échelon de température fait apparaître des bulles macroscopiques résultant d'un piégeage éventuel du solvant (Fig. III.3.a.) tandis que l'application d'une rampe améliore l'homogénéité et l'adhérence des couches (Fig. III.3.b.).

III.2.3. Analyse Infra-Rouge

L'étude de la structure du polymère après son dépôt, ainsi

comme nous le voyons sur la figure III.1.a.

D'abord en raison de la désorption des molécules d'eau on assiste dès la montée de la température à une perte significative en poids, puis apparaît une région de transition ou une perte assez rapide est enregistrée entre 130°C et 250°C, elle correspond à l'évaporation du solvant, ensuite la courbe atteint un palier qui se prolonge jusqu'à 430°C puis de nouveau une variation mais plus douce ; c'est le début de la décomposition du matériau. La perte totale en poids avant la décomposition est de 20 %. Ce pourcentage est le double de celui correspondant au solvant contenu dans le film. Les 10 % de perte en plus sont dûs probablement à une absorption d'eau. Cette absorption est activée par la présence de la N.Méthyl-Pyrrolidone dans la structure, car l'étude thermogravimétrique d'un film fini sans solvant (film 700) qui a vécu les mêmes conditions atmosphériques, pendant 20 mois, nous montre que la perte en poids avant la décomposition ne dépasse pas les 3 % (Fig. III.1.b.). Ces résultats portent donc sur les films de 50 µm d'épaisseur.

En ce qui concerne les films déposés par tournette sur substrats Si (résine JCH 175), nous avons vérifié la perméabilité à l'eau, sur 200 g de produit, la courbe ATG (Fig. III.2.) montre qu'avant la décomposition du matériau nous éliminons 80 % du poids initial, dont 50 % sont attribuables à l'eau, ce qui confirme le choix d'une ambiance sèche pour le stockage des résines et le dépôt des couches minces

Quant au choix de la vitesse de chauffage après plusieurs essais sur des couches déposées nous sommes arrivés à la constatation suivante : l'application d'un échelon de température fait apparaître des bulles macroscopiques résultant d'un piégeage éventuel du solvant (Fig. III.3.a.) tandis que l'application d'une rampe améliore l'homogénéité et l'adhérence des couches (Fig. III.3.b.).

III.2.3. Analyse Infra-Rouge

L'étude de la structure du polymère après son dépôt, ainsi

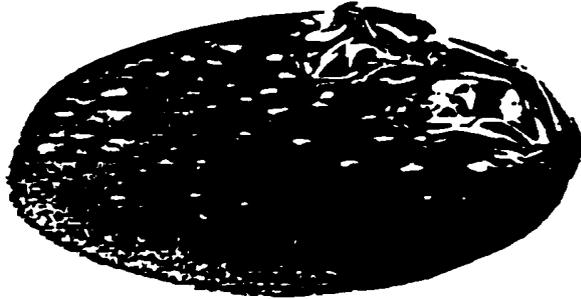


FIGURE III.3.a. : Traitement thermique avec un échelon de température.

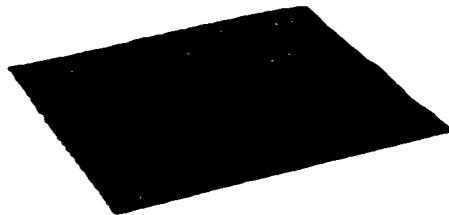


FIGURE III.3.b. : Traitement thermique avec une rampe de température.

que son évolution au cours du traitement thermique a été réalisé par spectroscopie infra-rouge.

L'appareil que nous avons utilisé est un spectrophotomètre Perkin Elmer 177.

La méthode d'analyse choisie est celle de la réflexion spéculaire bien adaptée aux couches minces /58/. Le polymère est déposé sur une plaquette de verre dont la face de dépôt est métallisée à l'aluminium par évaporation sous vide. La couche d'aluminium assure la réflexion du faisceau.

Nous allons dans le présent paragraphe à partir de données de la littérature /58-61/, essayer d'identifier les diverses fréquences d'absorption et la nature des vibrations que l'on peut rencontrer dans le polymère lors de son traitement thermique.

Les principales vibrations observables en infra-rouge /59/ sont :

* la vibration de Valence (Stretching) : cette vibration correspond à un étirement (allongement) le long de l'axe de la liaison entre atomes, souvent une vibration de Valence est notée avec la lettre ν précédant le groupe auquel elle se réfère.

* La vibration de déformation : cette vibration est caractérisée par une modification des angles entre les lignes de Valence. Ces vibrations sont notées δ .

- Evolution du spectre au cours du traitement thermique

Le premier spectre présenté sur la figure III.4.a., a été réalisé immédiatement après le dépôt sans aucun traitement. La présence de la bande d'absorption entre $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la liaison OH. Elle est prévisible dans la mesure où elle existe dans le spectre du solvant [Annexe 2]. Une autre bande caractéristique de la présence du

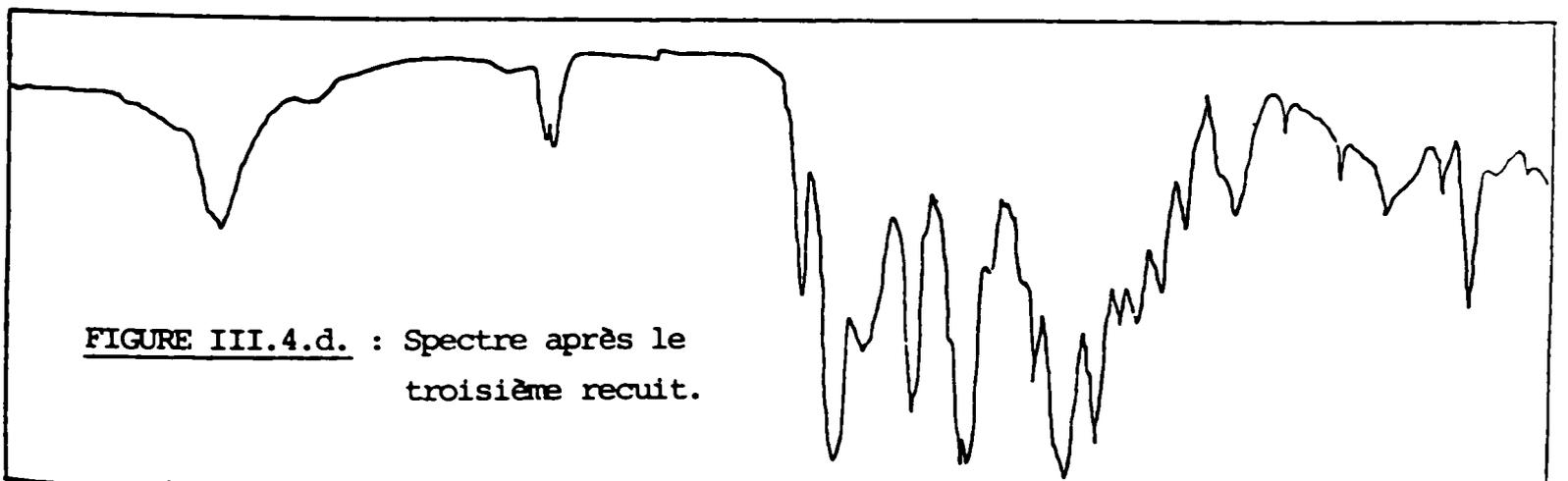
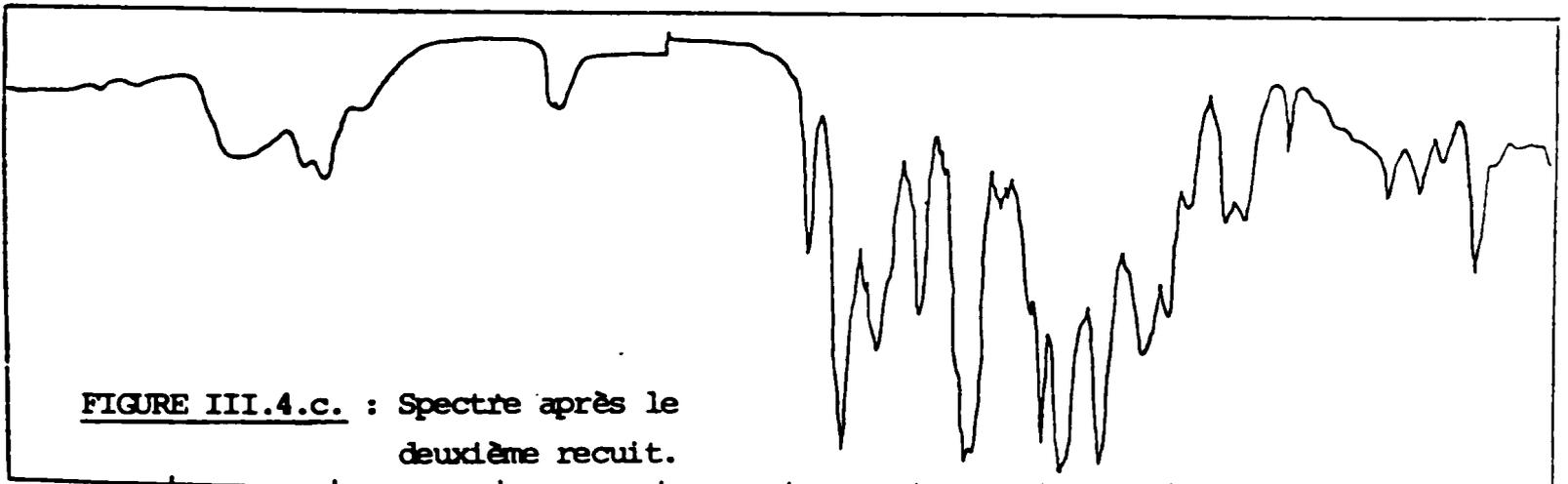
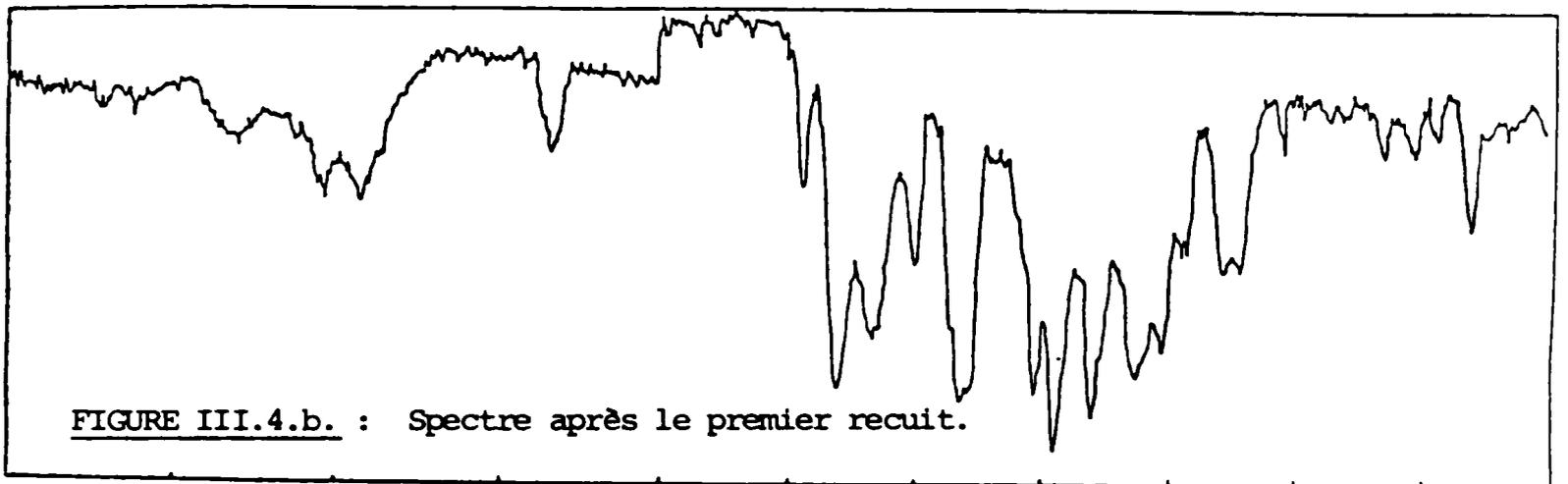
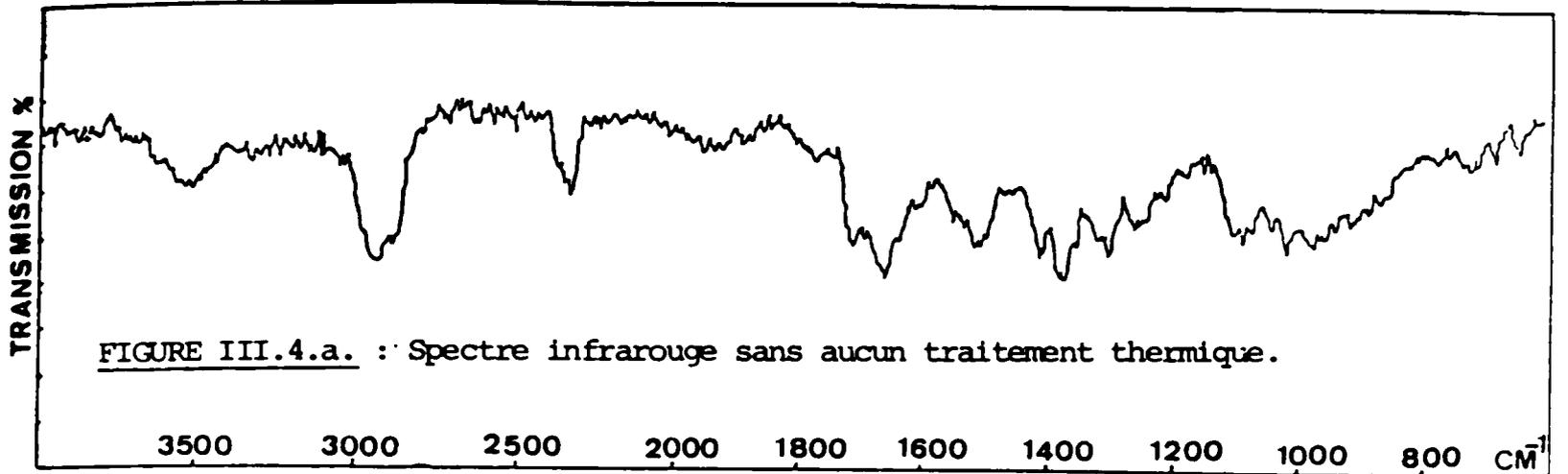
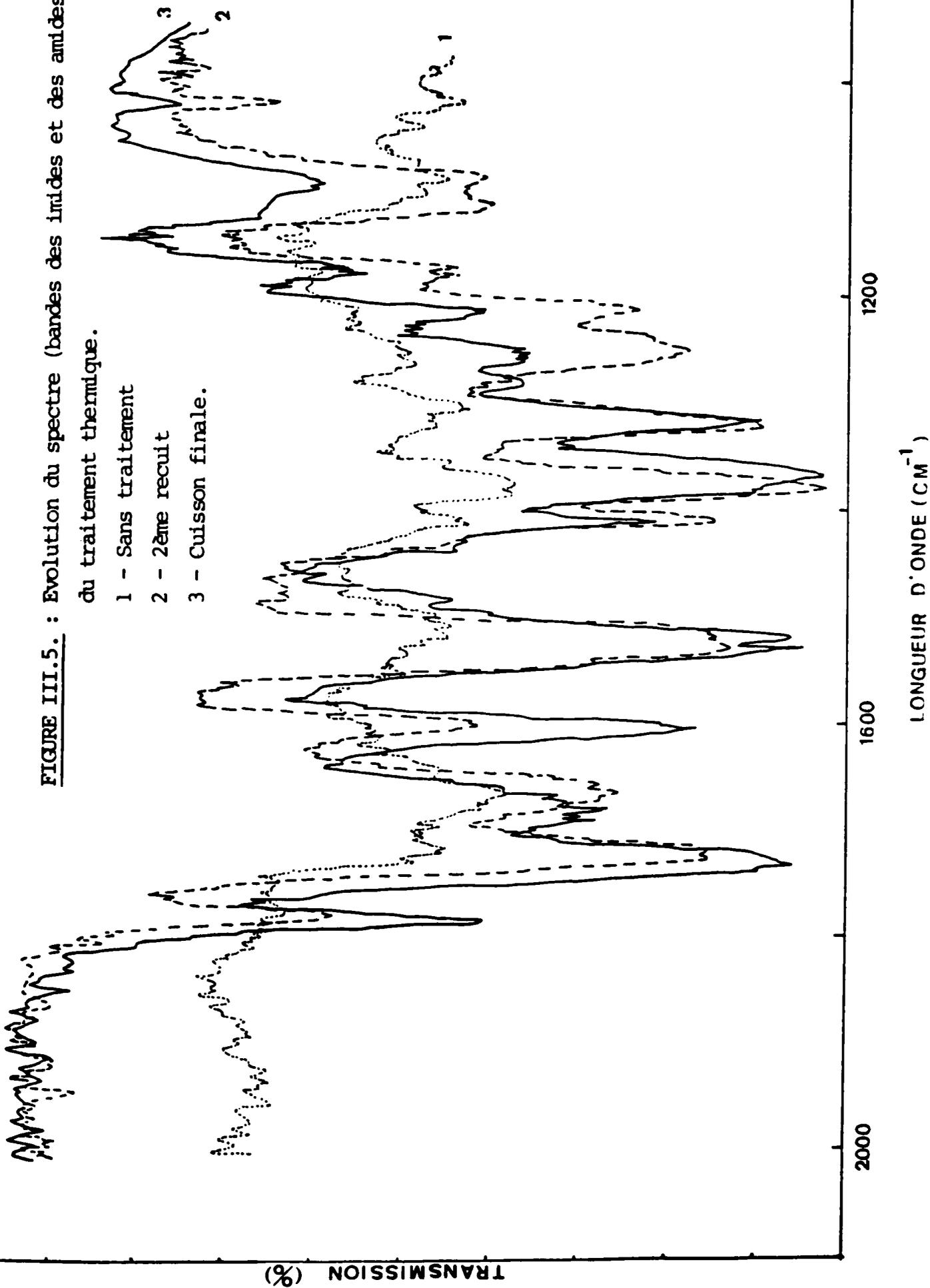


FIGURE III.5. : Evolution du spectre (bandes des imides et des amides) au cours du traitement thermique.

- 1 - Sans traitement
- 2 - 2ème recuit
- 3 - Cuisson finale.



solvant est celle que l'on observe entre ($2900-3200\text{ cm}^{-1}$) attribuée au groupement CH_3 . Les différents pics observables au-dessous de 1800 cm^{-1} caractérisent des imides et des amides, ce qui explique que la polymérisation est déjà engagée.

Après le premier recuit qui correspond à une évaporation d'eau, on a réalisé le spectre de la figure III.4.b. En effet, la bande d'absorption à 3500 cm^{-1} disparaît, en même temps, deux nouvelles bandes épaulées apparaissent à $3280-3400$ et à $3000-3100$ attribuées aux molécules associées par des liaisons hydrogène du type $\text{N-H}\dots\text{O} = \text{C} / 60/$. Notons aussi que les pics relatifs au solvant subsistent toujours après ce premier recuit.

Après l'évaporation du solvant (2ème et 3ème recuit), le pic à 2900 cm^{-1} a complètement disparu (figures III.4.c. et III.4.d.). D'autre part on remarque que les intensités des autres pics d'absorption caractéristiques des groupements amides et imides augmentent au cours du traitement thermique (figure III.5.).

- Identification des bandes d'absorption

Les fréquences caractéristiques des amides sont celles qui sont dûes aux liaisons $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ et NH les absorptions correspondantes se produisent dans plusieurs régions du spectre (figure III.6.).

. Vibration de valence ($\nu_{\text{C=O}}$) : la bande d'absorption dans la région 1670 cm^{-1} est attribuée à un mode fondamental de vibration dont le caractère dominant est déterminé par la liaison $\text{C}=\text{O}$.

. L'origine de la bande à 1520 cm^{-1} a été attribuée à une vibration de valence $\text{C}-\text{N}$ ou à une vibration de déformation NH .

. L'absorption à 1320 cm^{-1} , implique les liaisons $\text{O}-\text{C}-\text{N}$ et $\text{N}-\text{H}$, elle est attribuée à une vibration de valence $\text{C}-\text{N}$ couplée à une vibration NH .

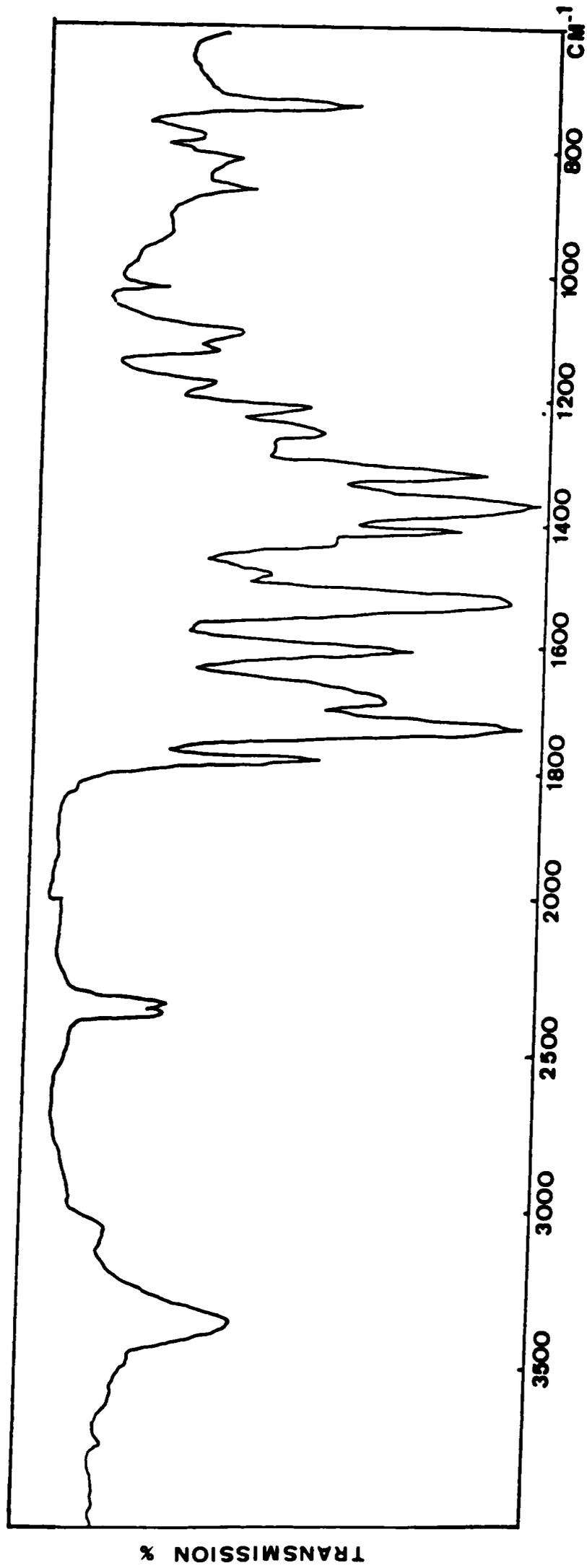


FIGURE II.6. : Spectre obtenu après le traitement final.

. L'absorption qui apparaît à environ 720 cm^{-1} , a été attribuée à une déformation en dehors du plan de liaison NH dont l'intensité augmente avec la concentration de la solution.

. Les imides présentent deux bandes $\nu_{C=O}$ à cause du couplage vibrationnel des deux liaisons C=O, la vibration symétrique à 1770 cm^{-1} , et la vibration assymétrique à 1720 cm^{-1} .

III.2.4. Optimisation du traitement thermique

La figure III.7. montre l'évolution des pertes diélectriques à température ambiante en fonction de la température de cuisson la procédure était la suivante :

- une tranche de silicium, sur laquelle un film est déposé, est découpée en plusieurs échantillons ;
- chacun d'eux est recuit (dernière étape de cuisson) à une température donnée pendant 30 mn ;
- après retour à température ambiante on mesure $\text{tg}\delta$ à 100 KHz.

Cette courbe permet de choisir la température optimale de traitement. La durée est choisie en suivant sur un échantillon donné, porté à une température donnée, l'évolution de $\text{tg}\delta$ au cours du temps. La figure III.8. représente l'évolution de $\text{tg}\delta$ à 1 KHz et 300°C et montre que l'on tend vers une valeur limite après 30 mn de traitement.

En conclusion les études menées dans ce paragraphe nous ont conduit à trouver un cycle de traitement thermique pour les couches déposées (figure III.9.) et à choisir le temps et la température optimale de cuisson final, le couple choisi est : 30 mn, 300°C .

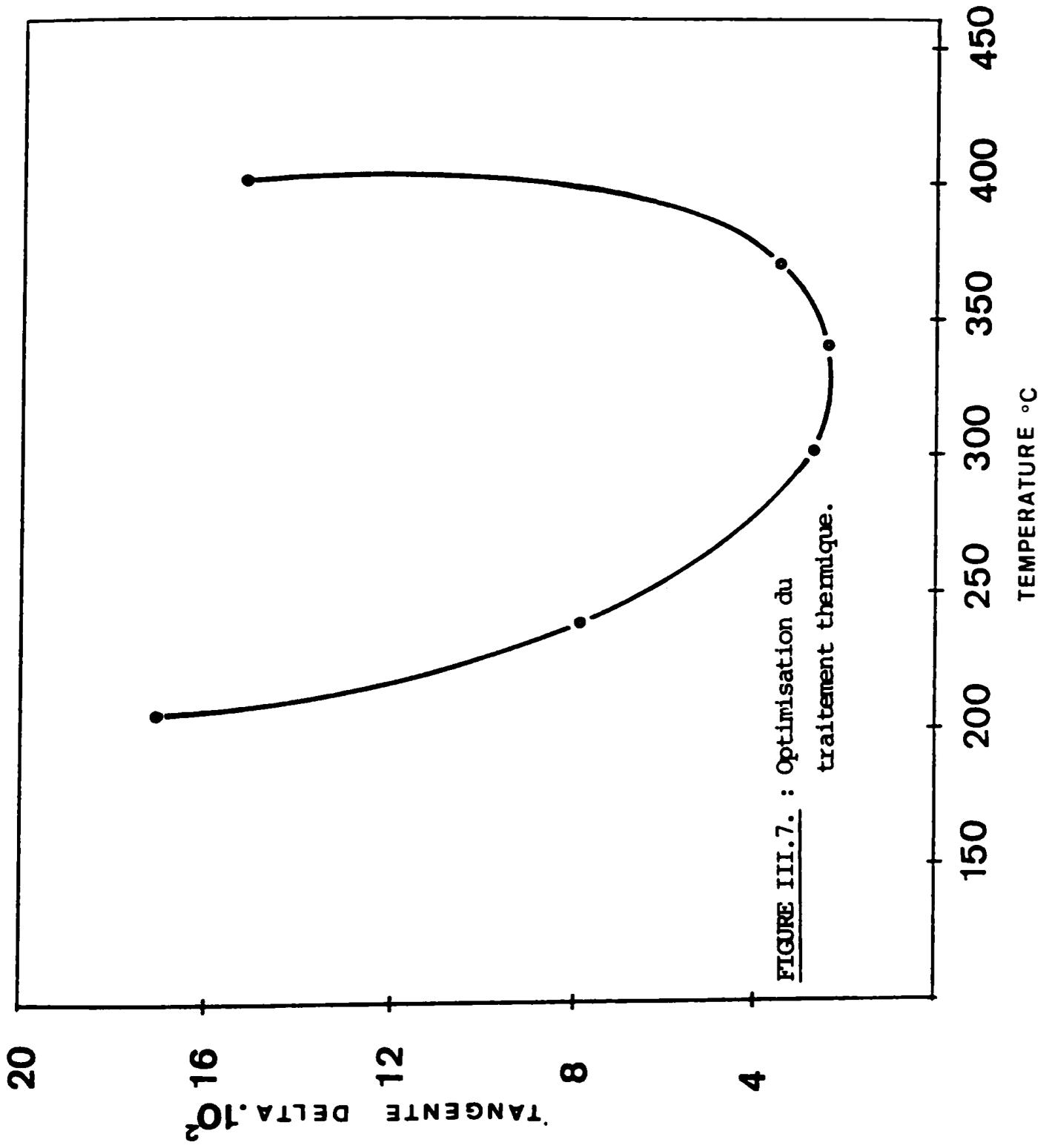
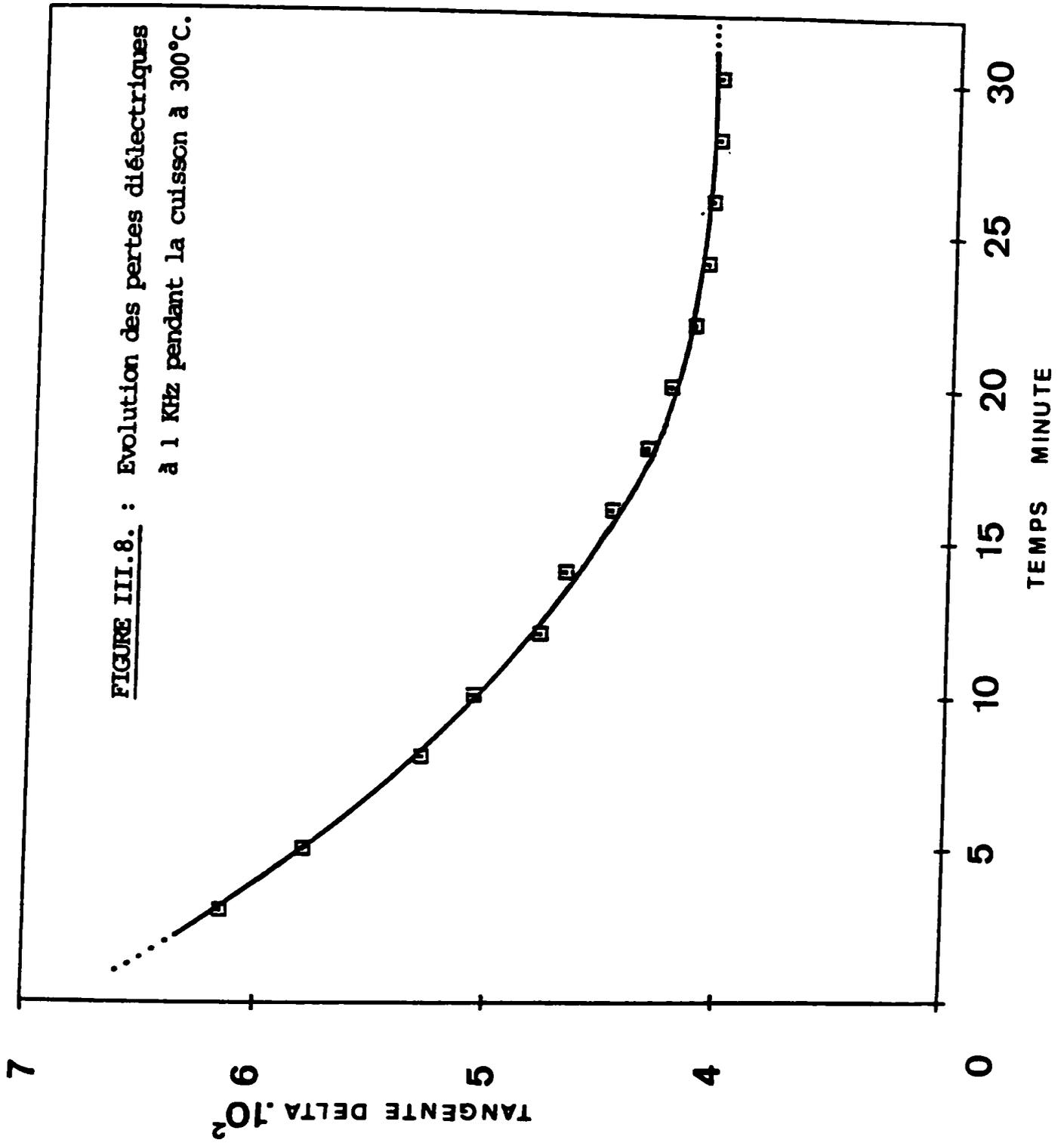
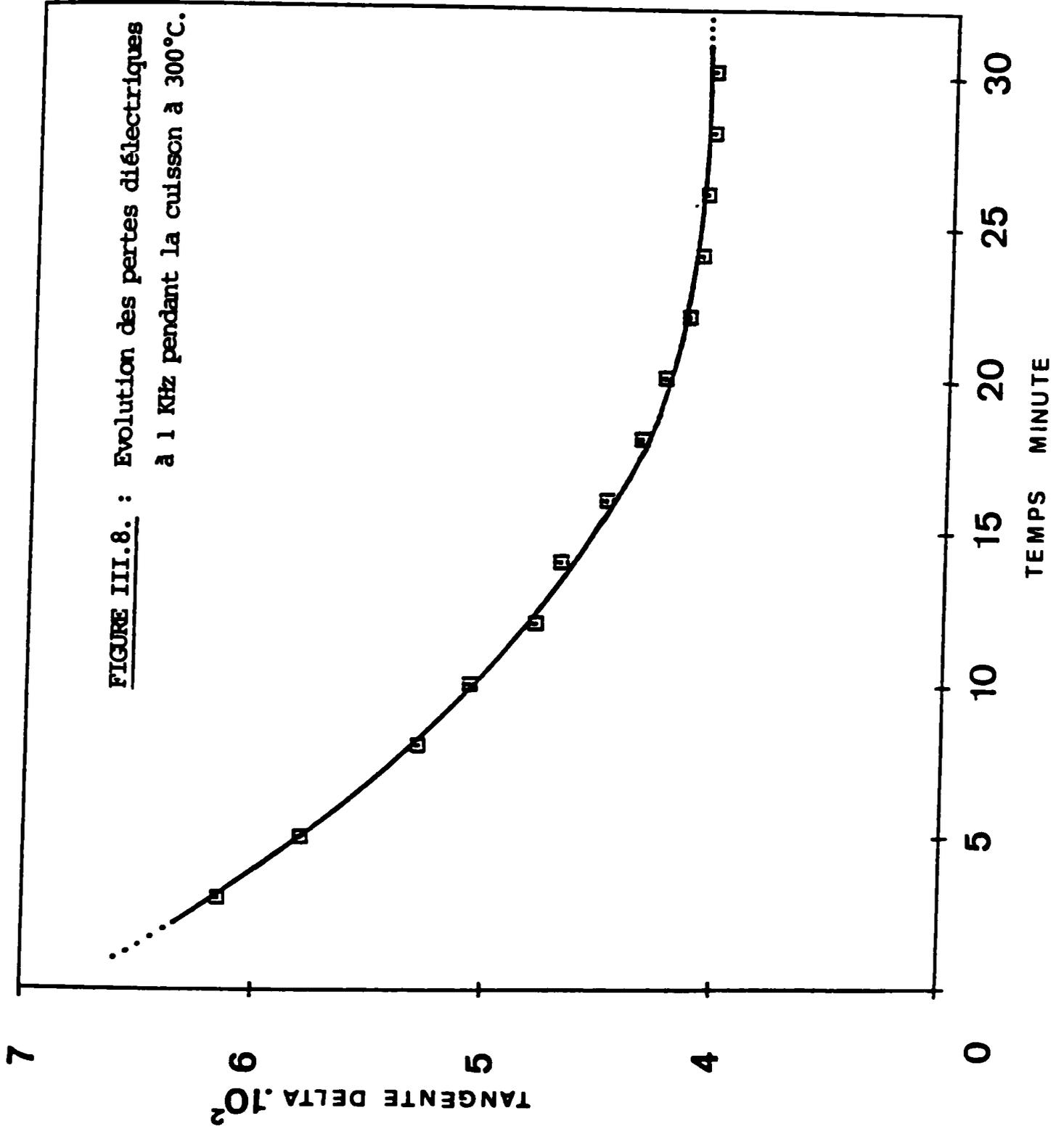


FIGURE III.7. : Optimisation du traitement thermique.





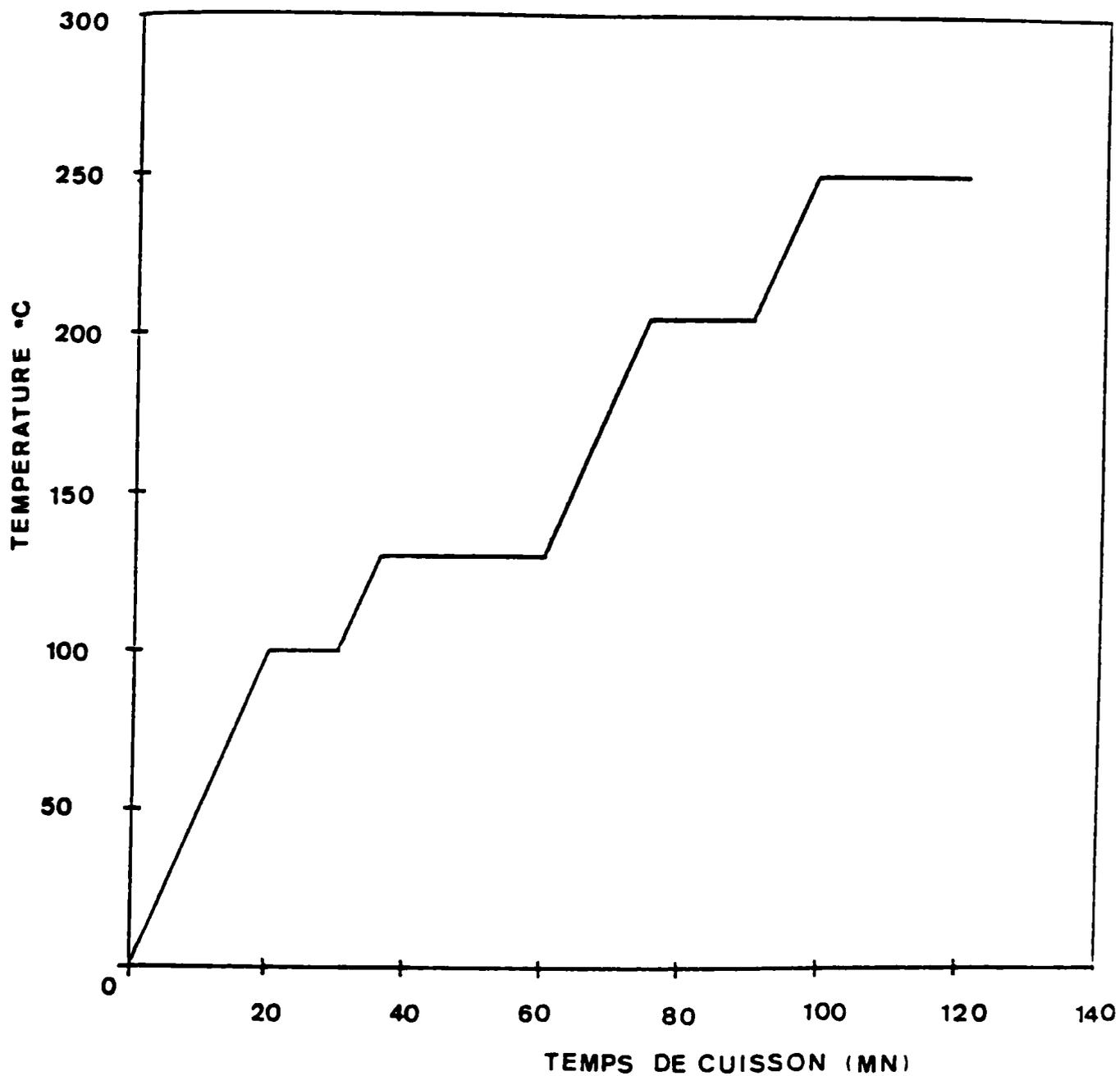


FIGURE III.9. : Cycle de traitement thermique des couches de Polyamide-imide déposés sur substrats de silicium en vue de la détermination des qualités passivantes du produit. Ce cycle est complété par une cuisson finale à 300°C pendant 30 mn.

III.3. - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES QUALITES PASSIVANTES DES FILMS DE POLYAMIDE-IMIDE

III.3.1. Généralités

Les caractéristiques $C(V)$ permettent d'étudier les phénomènes d'interfaces isolant-semiconducteur.

Les échantillons utilisés dans cette étude sont réalisés selon la technique décrite au début du chapitre III. Un film de P.A.I. d'épaisseur de $0,5 \mu$ à quelques microns est déposé sur une plaquette de silicium préalablement lavée. La polymérisation de la couche déposée s'effectue par un traitement thermique dans des conditions qu'il nous a fallu optimiser. Plusieurs électrodes en Aluminium de diamètre 2 mm sont ensuite déposées sur le polymère par évaporation thermique. Le choix de l'épaisseur du diélectrique et de la surface des électrodes répond à des impératifs d'ordre expérimentaux que nous expliciterons dans le paragraphe suivant. La représentation schématique de la structure métal-isolant-semiconducteur est donnée sur la figure III.10. Le contact ohmique avec la face arrière du substrat est assuré en utilisant le silicium épitaxié, alors que le contact avec l'électrode supérieure est pris à l'aide d'une pointe montée sur un support possédant un système de déplacement x-y-z. Par convention, la tension V est positive lorsque l'électrode supérieure (métallique) est polarisée positivement par rapport à la face arrière du silicium.

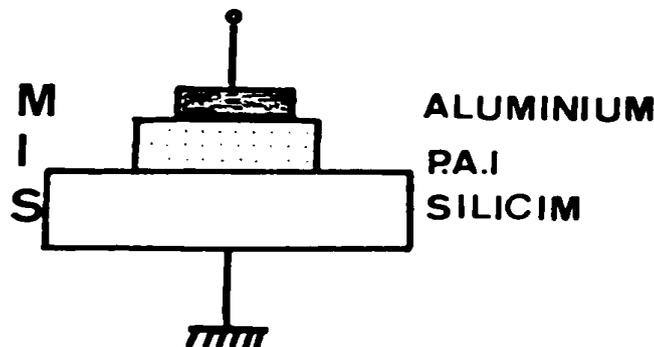


FIGURE III.10. : Représentation schématique d'une structure Métal-Isolant-Silicium.

III.3.2. Dispositif et principe de la mesure

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la caractéristique courant-tension en basse fréquence (10KHz-100KHz) est schématisé sur la figure III.11., il se compose :

- d'un générateur de rampe qui délivre une tension d'amplitude maximale de 70 volts crête à crête et de fréquence de balayage allant de $2 \cdot 10^{-3}$ Hz à $2 \cdot 10^{-1}$ Hz ;
- d'un amplificateur à détection synchrone qui permet l'enregistrement simultané de la capacité et de la conductance de l'échantillon ;
- d'un générateur basse fréquence (5Hz-100KHz) ;

et enfin :

- d'un enregistreur X-Y.

Ce dispositif a déjà été présenté en détail dans la thèse de M. BROSSET /62/.

Le principe de la mesure est le suivant : on applique à la structure un signal composé par la superposition de la rampe de tension et du signal de basse fréquence. Aux bornes de la résistance de détection R_0 , on prend le signal de sortie et on l'injecte à l'entrée de l'amplificateur à double phase. Les composantes en phase et en quadrature de phase, par rapport au signal de référence basse fréquence, délivrées à la sortie de l'amplificateur donnent des signaux respectivement proportionnels à la conductance et à la capacité de l'échantillon(*). L'étalonnage de la capacité se fait avec un condensateur à lames d'air (C_e). Le condensateur C_p , de forte capacité, assure le découplage entre le signal rampe et le générateur basse fréquence.

Pour les mesures à 1 MHz un capacimètre BOONTON type 72 B peut se substituer à l'ensemble que nous venons de décrire. Il possède une sortie analogique dont le signal est proportionnel à la capacité mesurée. Sa sensibilité est inférieure à 1 pf. Par contre il ne permet

(*) Sensibilité, conditions de validité ($R_0 \ll R$, $R_0 C\omega \ll 1$)

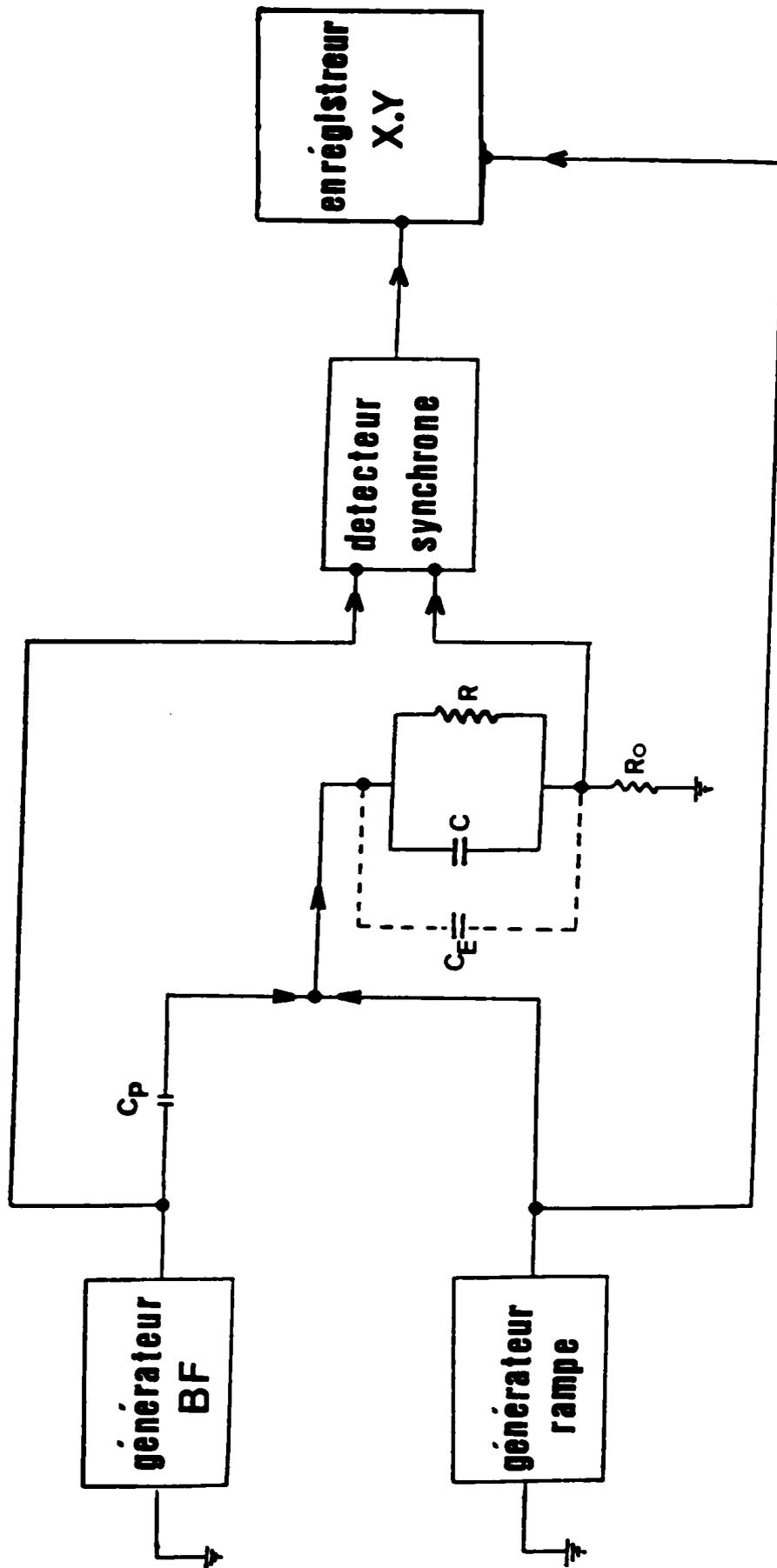


FIGURE III.11. : Dispositif de mesure des caractéristiques capacité-tension.

pas de connaître la conductance de l'échantillon.

III.3.3. Rappel sur les caractéristiques $C(V)$

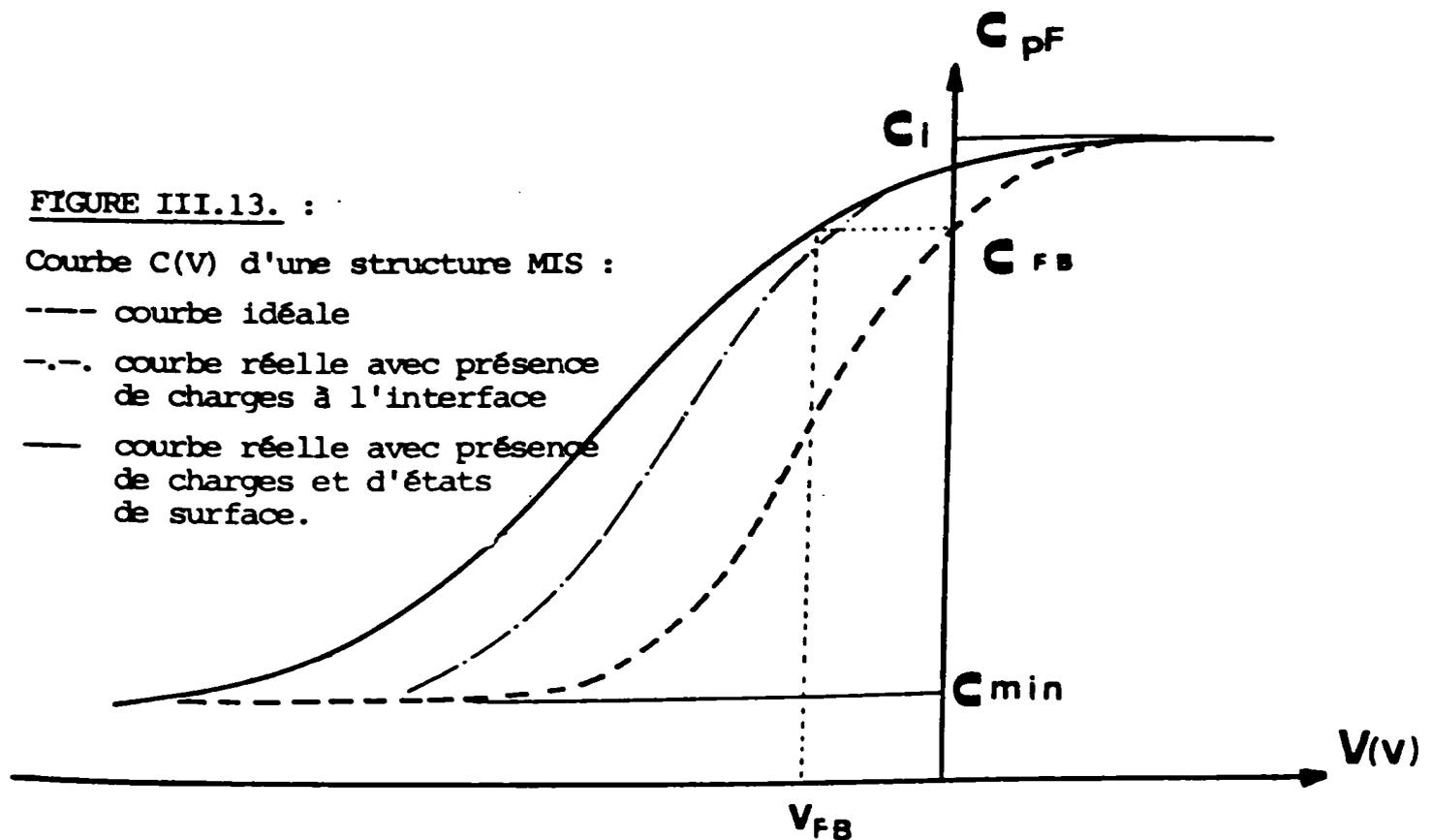
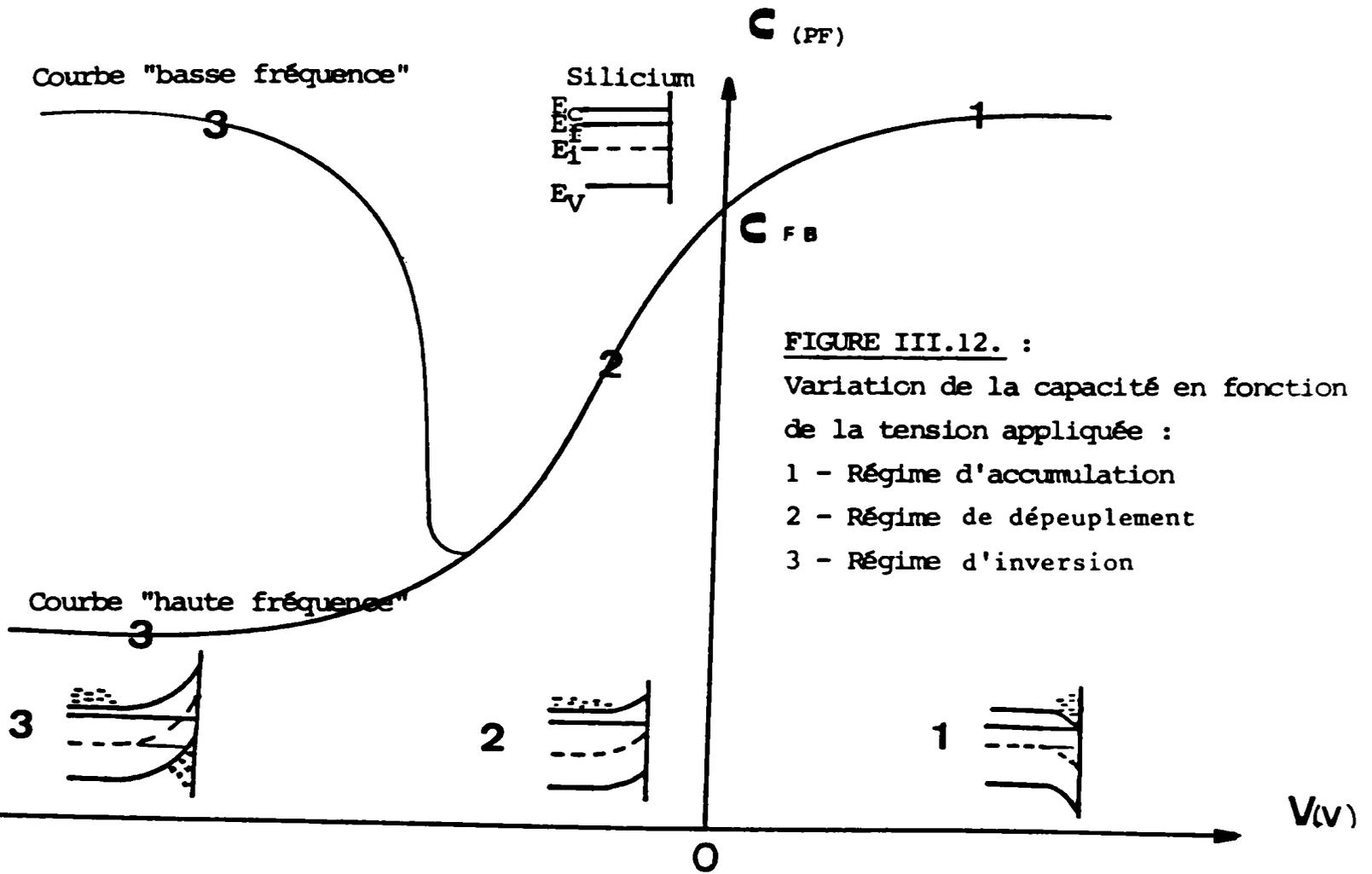
 Structure idéale et structure réelle /63/

La structure idéale est une structure dans laquelle le polymère se comporte comme un isolant parfait ne participant à aucun transport de charge. Lorsqu'elle est soumise à une polarisation, les seules charges pouvant exister sont la charge d'espace du semiconducteur et les charges situées à la surface de l'électrode métallique, ces charges doivent être égales en quantité et de signe opposé pour satisfaire à l'équation de neutralité. En plus dans une telle structure la différence d'énergie entre les travaux de sortie du semiconducteur et du métal est supposée nulle.

La capacité d'une structure idéale peut être la combinaison de deux capacités en série, la première C_i de l'isolant et dépend uniquement de la nature de celui-ci et de la géométrie de la structure, la seconde C_s est associée au semiconducteur et liée à l'extension de la zone de charge d'espace. La détermination de la capacité de la structure se ramène à la connaissance de cette capacité.

La caractéristique $C(V)$ présentée sur la figure III.12. est obtenue avec un semiconducteur de type N. Suivant la valeur et le signe de la tension de polarisation on distingue trois régimes de fonctionnement. Pour une tension positive appliquée à la structure les porteurs majoritaires (électrons) sont attirés à l'interface isolant semiconducteur, il se crée alors une zone dite d'accumulation et la capacité due au semiconducteur devient très grande devant celle de l'isolant. La capacité de la structure prend alors la valeur de la capacité C_i ;

Au fur et à mesure que la tension diminue les porteurs majoritaires sont repoussés vers le volume du semiconducteur et il se forme une région dépeuplée qui se comporte comme un isolant. Lorsque la



tension devient de plus en plus négative la largeur de la zone de charge d'espace atteint une valeur maximale ce qui correspond à une capacité du semiconducteur minimale. Dans cette zone aucune capacité n'est prépondérante sur l'autre et la capacité du système est la combinaison série des deux. La capacité de l'ensemble de la structure diminue avec V . Pour que cette diminution soit expérimentalement sensible, il est clair qu'il faut que la capacité de l'isolant soit de même ordre que la capacité que l'on est capable de créer dans les semiconducteurs. Cette dernière ne dépendant que des caractéristiques du semiconducteur lui même. Nous avons joué sur l'épaisseur du diélectrique pour satisfaire cette condition.

Lorsqu'une tension négative plus importante est appliquée à la structure, elle entraîne l'extension de la zone de désertion et l'apparition d'une zone superficielle des porteurs minoritaires positifs. Dans ce cas la concentration des trous est alors plus grande que celle des électrons et le régime est dit d'inversion.

Les porteurs minoritaires ont des constantes de temps de génération recombinaison plus longues que les porteurs majoritaires. Lorsque le signal alternatif de mesure de la capacité ne leur permet plus de suivre ce signal, on peut dire que du point de vue de l'alternatif (c'est à dire de la mesure de C) ils n'existent pas. La capacité mesurée est donc celle qui correspond à la combinaison série des capacités de l'isolant et de la charge d'espace du semiconducteur avec sa largeur maximale. Si au contraire les porteurs minoritaires suivent le signal alternatif appliqué, on se retrouve phénoménologiquement dans le même cas que pour l'accumulation, les porteurs minoritaires jouent alors le même rôle que jouent précédemment les porteurs majoritaires.

La capacité mesurée devient celle de l'isolant seul. Dans les résultats expérimentaux que nous présenterons nous nous sommes toujours situés dans le cas "haute fréquence".

L'étude d'une telle structure sert de base pour la compréhension de la structure réelle. Les structures réelles peuvent avoir une

variété de défauts qui conduisent à un comportement non idéal (figure III.13.). Ces défauts peuvent être intrinsèques au polymère telle que l'existence de molécules fortement polaires dans la structure. Ils peuvent être induit par impureté, notamment les impuretés type ionique. Enfin, ils peuvent apparaître à cause de la discontinuité de la matière entre le semiconducteur et l'isolant. Dans ce dernier cas ils se manifestent par l'apparition d'états de surfaces qui sont des sites occupables par des électrons énergétiquement situés dans la bande interdite du semiconducteur et localisés à l'interface semiconducteur-isolant. Quant à l'existence d'une différence entre travail de sortie du métal et affinité électronique du semiconducteur elle se manifeste par le décalage de la courbe nulle par rapport à la courbe théorique sur l'axe des tensions.

III.3.4. Résultats expérimentaux

Les premières mesures effectuées ont montré la nécessité d'avoir des échantillons bien préparés. Plusieurs facteurs entrent en jeu dans la préparation de ces échantillons. Pour obtenir les meilleures caractéristiques capacité-tension nous avons agi plus particulièrement sur :

- le nettoyage et le séchage du substrat de silicium avant le dépôt,
- l'épaisseur de l'échantillon et la surface des électrodes afin d'obtenir des ΔC compatibles avec l'appareillage de mesure,
- le traitement thermique de l'échantillon.

Les résultats exposés dans ce paragraphe sont obtenus sur des structures dont la couche est déposée à partir des résines de P.A.I. qui portent la référence JCH 175 et contient 0,3 % de silane. Le dépôt et le traitement thermique des couches sont effectués dans des conditions jugées optimales en utilisant le critère donné par la courbe $\text{tg} \delta = f(t)$ (figure III.7.). Les substrats de silicium utilisés sont généralement de type N.

III.3.4.1. Influence de la vitesse de balayage sur la caractéristique C(V)

Les courbes C(V) à 1 MHz obtenues avec des vitesses de balayage décroissantes sont représentées sur la figure III.14. La largeur du cycle augmente légèrement quand la vitesse de balayage diminue. D'une façon générale la surface d'hystérisis est faible ce qui traduit une faible quantité de charges mobiles présente dans l'isolant. Du moins, si ces charges existent, leur constante de temps est suffisamment lente pour que la rampe de balayage ne les déplacent pas de façon significative. Ce point est étudié plus en détail au paragraphe III.3.4.3. Notons que les résultats publiés sur des polymères déposés par plasma font état des phénomènes d'hystérisis bien plus prononcés /32/, /64/.

III.3.4.2. Effet de la fréquence sur les courbes C(V)

Pour un même échantillon, nous avons tracé les caractéristiques C(V) à différentes fréquences (figure III.15.). La première remarque est portée sur la non dispersion de la capacité d'accumulation présente dans d'autres structures /65/, seulement, il existe une légère différence de 4 à 5 % entre la capacité à basse fréquence (50 KHz, 90 KHz) et en haute fréquence (1 MHz) que nous avons attribué à la décroissance de la permittivité du matériau en fonction de la fréquence.

A titre de comparaison, on peut rappeler que dans les systèmes diélectriques GaAs la capacité d'accumulation peut varier de 30 % entre 1 KHz et 1 MHz /65/. L'interprétation, généralement acceptée, attribue ce phénomène à la présence d'une grande densité d'états à l'interface diélectrique-semiconducteur. La qualité électronique du système étudié ici serait donc bien meilleure de ce point de vue là.

Les remarques formulées à 1 MHz sur l'influence des vitesses de balayage sur la surface d'hystérisis restent valables pour les autres fréquences (50 KHz, 90 KHz).

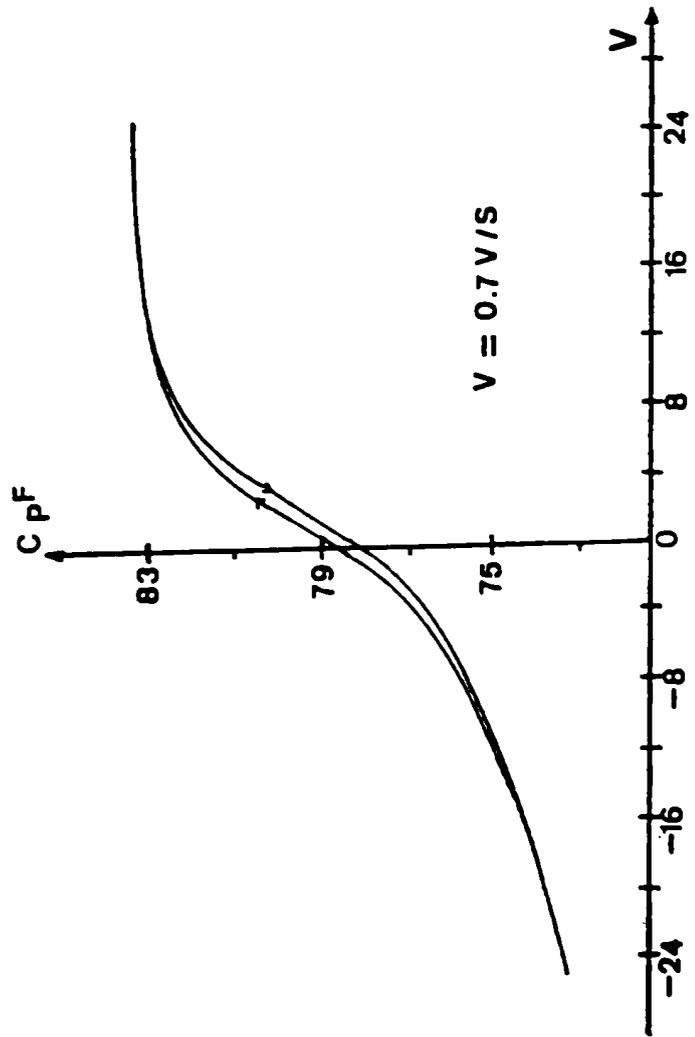
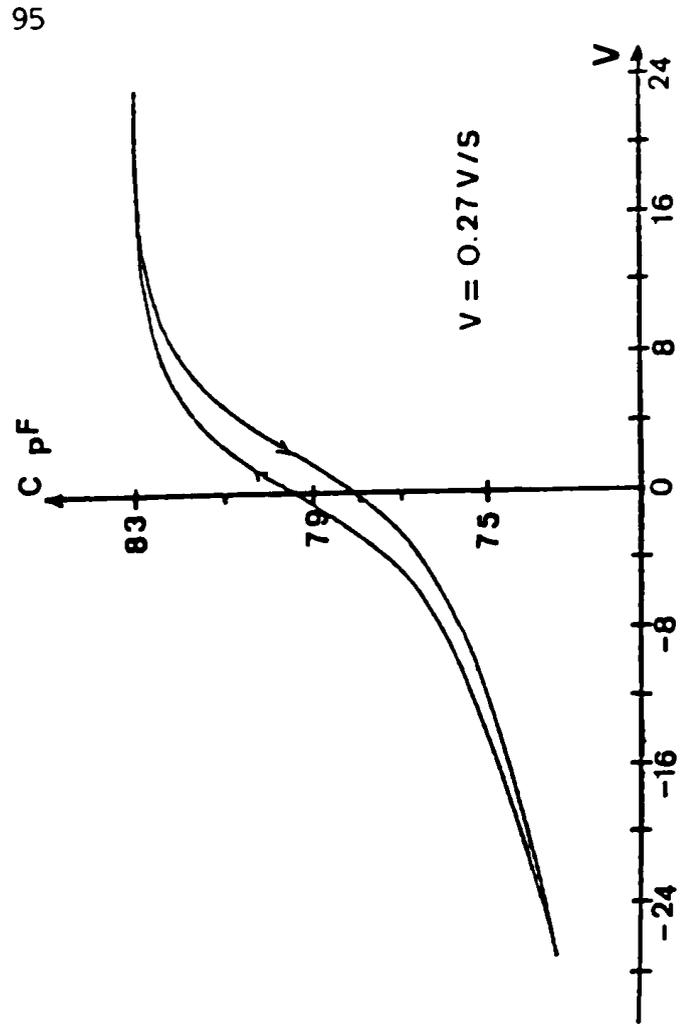
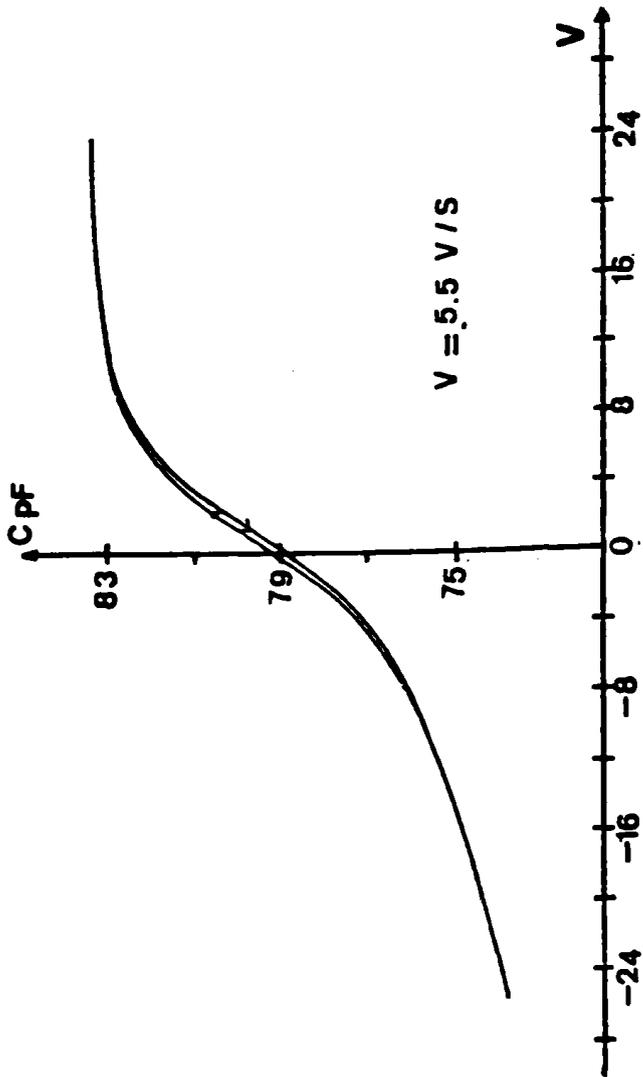
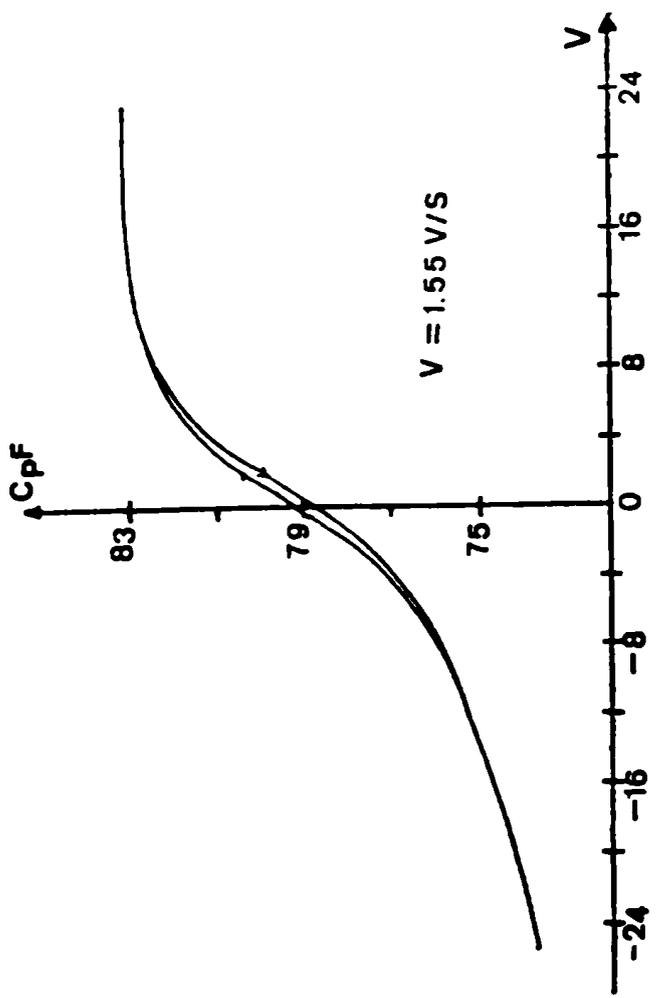


FIGURE III.14. : Influence des vitesses de balayage sur la courbe $C(V)$ à 1 MHz.

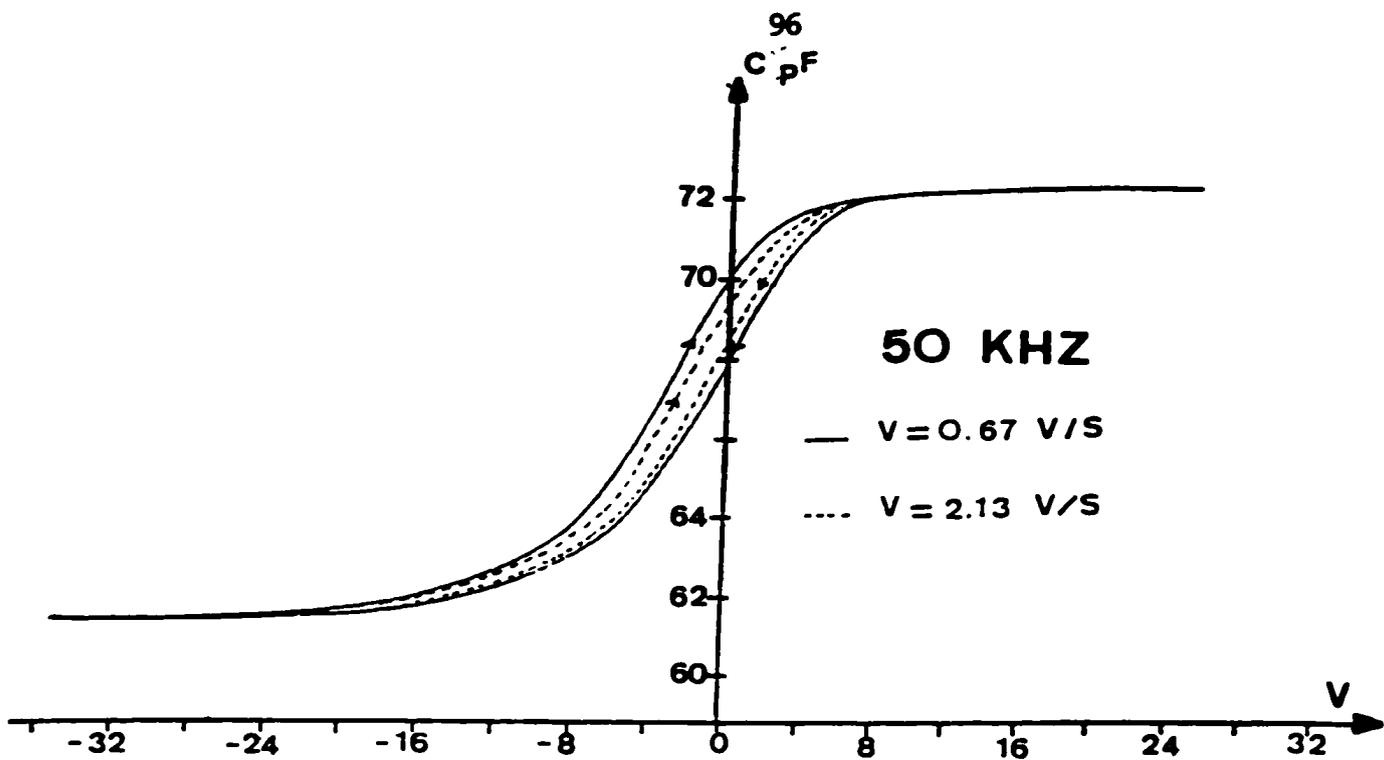
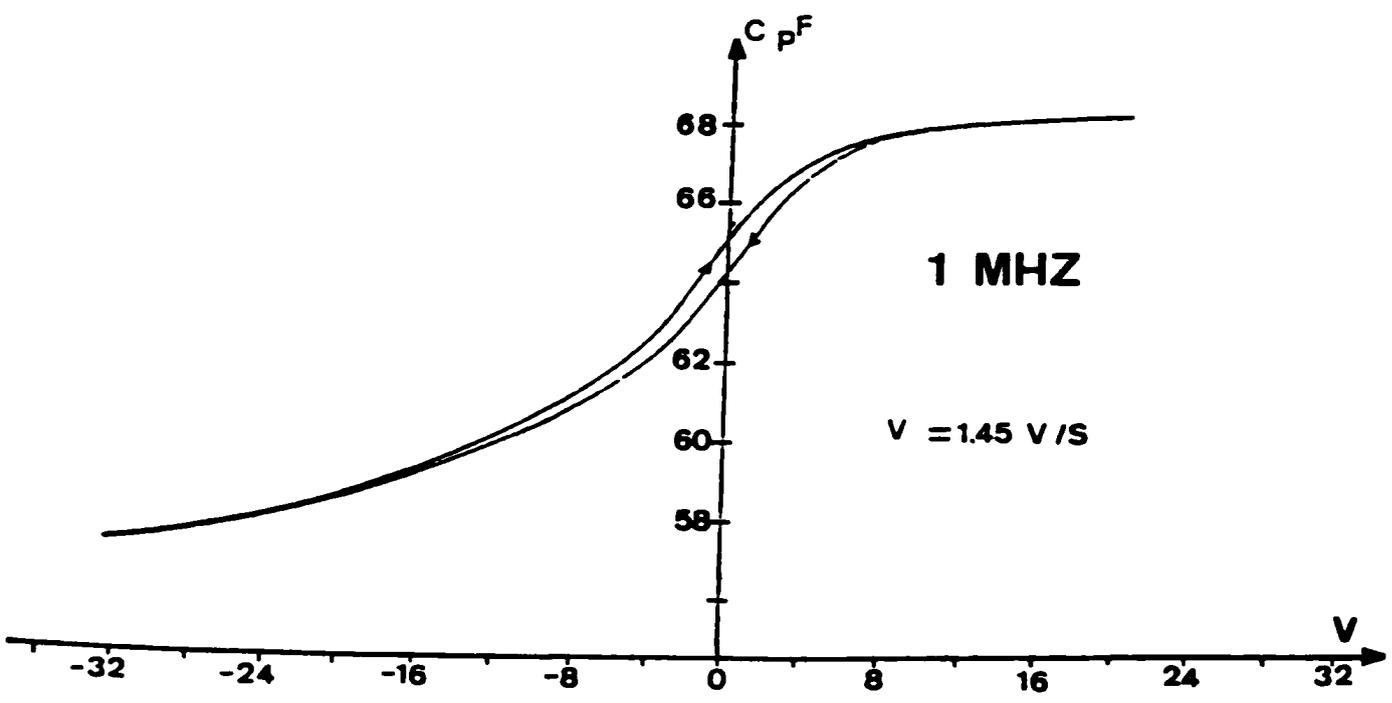
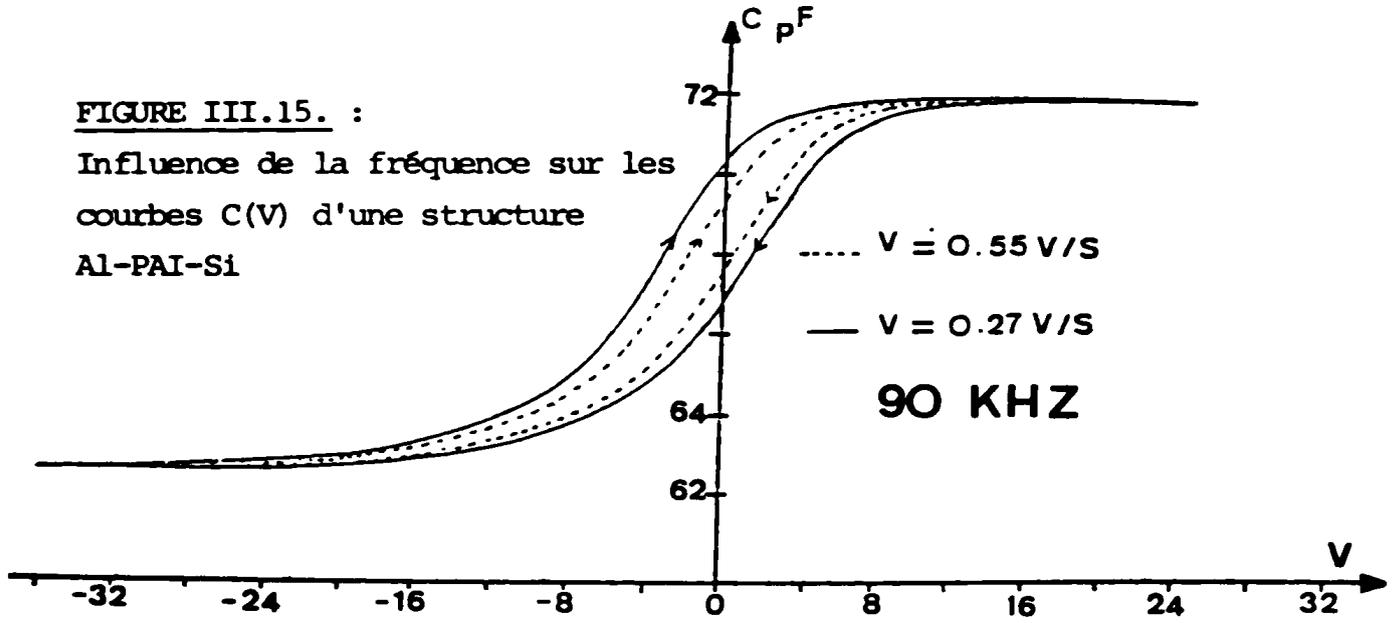


FIGURE III.15. :

Influence de la fréquence sur les courbes $C(V)$ d'une structure Al-PAI-Si

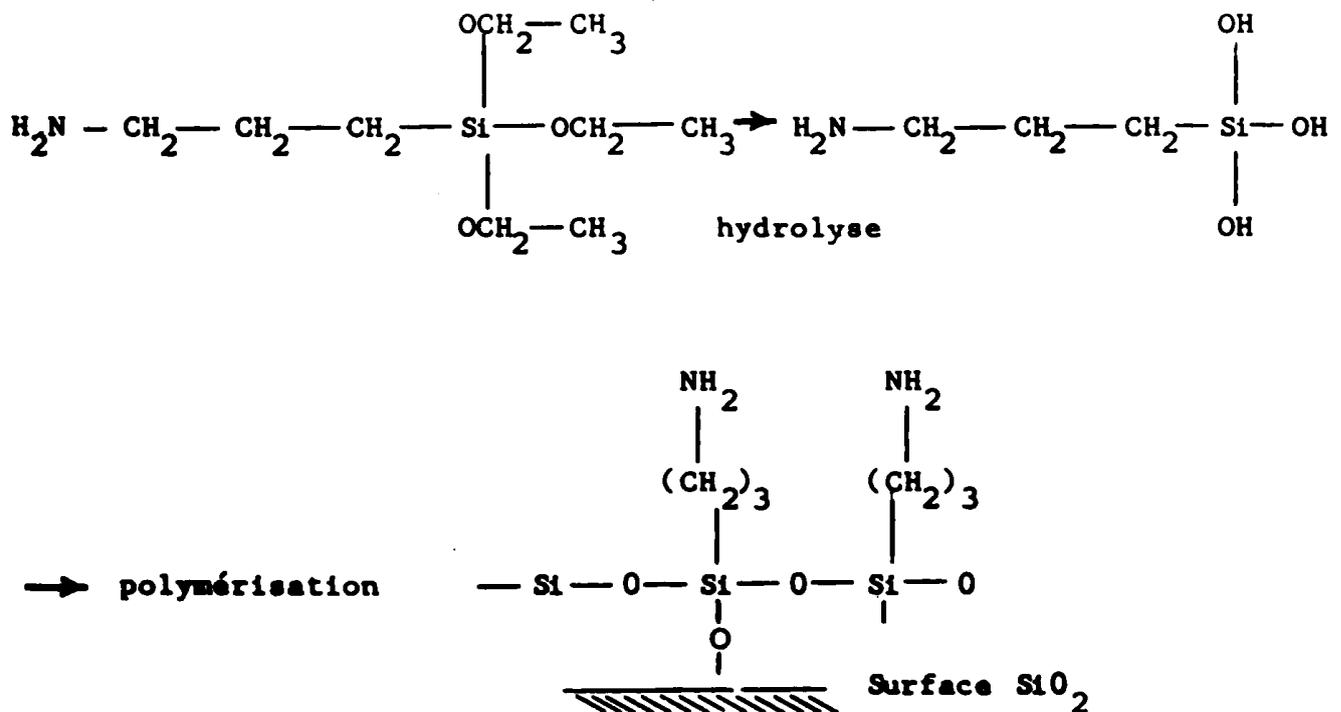


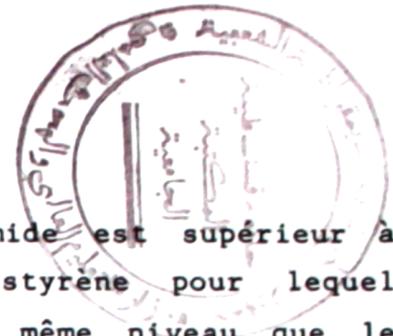
bandes plates C_{FB} qui n'est autre que la capacité correspondant à un potentiel nul à l'interface isolant-semiconducteur.

Rappelons qu'une charge positive présente à l'interface isolant-semiconducteur entraîne une translation de la courbe $C(V)$ vers les tensions négatives, inversement une charge négative à l'interface provoque une translation dans le sens des tensions positives.

Nos résultats expérimentaux conduisent à des valeurs de Q_T situant le P.A.I. dans la gamme des meilleures protections rencontrées dans la littérature, soit $Q_T < 5.10^{11}$ charges/cm².

Les meilleurs résultats sont obtenus par étuvage du substrat de silicium juste après le nettoyage. En effet l'étuvage permet l'élimination des molécules d'eau de la surface du substrat et par conséquent, une "continuité" entre le semiconducteur et l'isolant est possible. Cette continuité peut être assurée par la couche superficielle de l'oxyde natif et la polymérisation, après hydrolyse, du silane (γ amino-propyltriethoxysilane) dans la résine de polyamide-imide suivant la réaction proposée par Lee et al /66/ :





De ce point de vue le polyamide-imide est supérieur à certains polymères. Il est supérieur au polystyrène pour lequel $5.10^{11} \text{ cm}^{-2} < Q_T < 2.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ /67/. Il est de même niveau que le polysiloxane avec une technique de dépôt moins onéreuse /68/ :

$$10^{11} \text{ cm}^{-2} < Q_T < 5.10^{11} \text{ cm}^{-2}.$$

Comparativement aux couches de SiO_2 de bonne qualité, où la couche isolante est obtenue par croissance à partir du substrat Si, la couche de P.A.I. comporte une densité de charge 4 à 8 fois plus élevée. Par contre ces valeurs sont le plus souvent inférieures à celles données par les structures utilisant un diélectrique rapporté (Al_2O_3 , Si_3N_4 ...). Ces résultats sont encourageants car la mise en oeuvre des dépôts, et la pureté chimique des résines peuvent être améliorées sensiblement.

III.3.4.4. Détermination du nombre d'état de surface N_{SS}

Nous avons évalué la densité des états de surface par la méthode de Terman /69/, appliquée aux courbes $C(V)$ à 1 MHz obtenues sur des structures n'ayant subi aucun traitement particulier. Cette méthode est basée sur la mesure des écarts des courbes expérimentale et théorique à haute fréquence pour chaque valeur du potentiel de surface.

Ces états de surface sont classés en deux catégories :

a) Les états rapides caractérisés par un temps de relaxation rapide et sont localisés près de l'interface isolant-semiconducteur. Leur charge peut être facilement échangée avec la bande de conduction ou de valence du semiconducteur.

b) Les états lents caractérisés par un temps de relaxation beaucoup plus important et sont situés dans l'isolant.

A 1 MHz, on peut considérer que la charge due aux états lents ne peut répondre au signal d'excitation, et leur effet sur la caractéristique $C(V)$ est analogue à celui des charges situées dans

l'isolant, c'est à dire une translation le long de l'axe des tensions.

Quant aux états rapides, leur présence se traduit par une déformation de la caractéristique $C(V)$. Le nombre total de charge Q_{SS} dans les états de surface pour un potentiel donné est :

$$Q_{SS} = \frac{1}{q} \Delta V \frac{C_i}{S} \text{ états / cm}^2.$$

La densité d'états par unité d'énergie est donnée par :

$$N_{SS} = \frac{\partial Q_{SS}}{\partial \Psi_S} = \frac{1}{q} d \left(\frac{V}{d\Psi_S} \right) (\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1})$$

V est l'écart de tension à un potentiel de surface (Ψ_S) donné, due à la différence de pente entre la courbe théorique et la courbe réelle à haute fréquence (figure III.13.).

En connaissant un Ψ_{Si} correspondant à une valeur d'une capacité C_i donnée par la courbe théorique, et en mesurant le ΔV_i , qui existe entre la courbe théorique et la courbe expérimentale, correspondant à la même valeur de C_i , on peut déduire le rapport $d(\Delta V) / d\Psi_S$;

Nous avons trouvé $5 \cdot 10^{11} < N_{SS} < 5 \cdot 10^{12}$, cette valeur se trouve dans la gamme des meilleurs polymères étudiés dans ce domaine. Rappelons que les N_{SS} de la silice varient selon la technique de dépôt suivie et se situent généralement entre 10^{10} et $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$.

III.3.4.5. Etude des mouvements des charges dans la structure

1 - But et conditions de mesure

Pour déterminer les qualités d'un agent passivant, il est nécessaire de considérer sa résistance aux nuisances extérieures. La stabilisation des caractéristiques de surface de l'élément semiconducteur est la première propriété attendue d'une couche passivante. Celle-ci doit, tout d'abord, réduire les effets de surface par une bonne compatibilité physicochimique avec le substrat, et ensuite, présenter un

caractère d'insensibilité aux influences extérieures notamment d'origine électrique.

Pour caractériser les P.A.I. dans ce domaine, nous avons entrepris une étude qui consiste à suivre l'évolution des caractéristiques capacité-tension pendant l'application prolongée d'un champ électrique à la structure. La dérive de ces courbes par rapport à la courbe initiale nous permet d'avoir accès à la quantité et au type des charges qui se forment à l'interface semiconducteur-isolant.

Conditions de mesure : on applique à l'électrode métallique de la structure un champ de 1,3 MV/cm(*) positif ou négatif à température ambiante. Pendant la polarisation on procède à des relevés de la courbe $C(V)$ à une vitesse suffisamment rapide pour éviter de perturber le phénomène par la tension de balayage, celle-ci peut d'ailleurs être contrôlée expérimentalement.

Dans un premier temps les relevés expérimentaux sont effectués au temps t_1 , t_2 ... etc, comme indiqué sur la figure III.16. Puis sur les autres électrodes prises sur la même structure, on n'effectue des relevés qu'en t_1 , $t_1 + n$... etc, avec n de plus en plus grand (figures b et c). Nous avons ensuite comparé les valeurs obtenues sur les différentes électrodes.

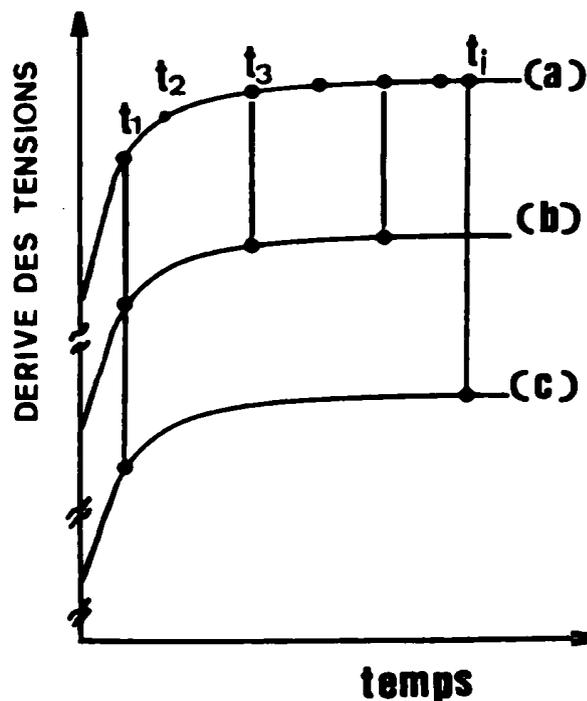


FIGURE III.16.

* Champ de rupture des P.A.I. est de l'ordre : 2MV/cm

La reproductibilité de la dérive et de la valeur de la constante de temps du mouvement des charges est excellente, seul le niveau de saturation change. L'explication de ce changement peut être trouvée dans la différence entre les échantillons où l'uniformité des épaisseurs n'est pas évidente. Enfin, rappelons qu'à grande vitesse de balayage la surface d'hystérésis est très faible par conséquent l'évolution de l'une des deux branches du cycle suffit.

2 - Cas d'une polarisation positive

La variation de la tension de bandes plates V_{FB} en fonction du temps en polarisation positive est représentée sur la figure III.17. Rappelons que V_{FB} est la tension nécessaire pour compenser le champ créé à l'interface isolant-semiconducteur, par l'accumulation de charges.

L'application d'un champ positif à la structure Al-PAI-Si fait déplacer les courbes $C(V)$ vers les tensions positives, c'est un déplacement dont la constante de temps est de l'ordre de l'heure pour atteindre une valeur finale variable d'un échantillon à un autre (50 à 70 V) ce qui correspond à des quantités de charges respectivement égales à 7 et $9,75 \cdot 10^{11}$ charges/cm². Le sens de la dérive conduit à la conclusion que les processus d'injection à l'interface semiconducteur-polymère sont prépondérants. Une première conclusion est que l'isolant ne possède pas de charges positives en quantité suffisante pour qu'elles puissent prendre le pas sur le processus d'injection d'électrons. Leur absence peut être due à une constante de temps très faible suivi par une injection massive des électrons.

3 - Cas d'une polarisation négative

Les phénomènes observés sous polarisation négative sont représentés sur la figure III.18. Au début, la tension fait dériver la caractéristique vers les tensions négatives, il y a donc accumulation de charges positives à l'interface polymère-silicium. Ces charges peuvent être le résultat d'une migration d'électrons à partir de l'isolant vers le semiconducteur en laissant derrière eux des trous (figure a). Ce

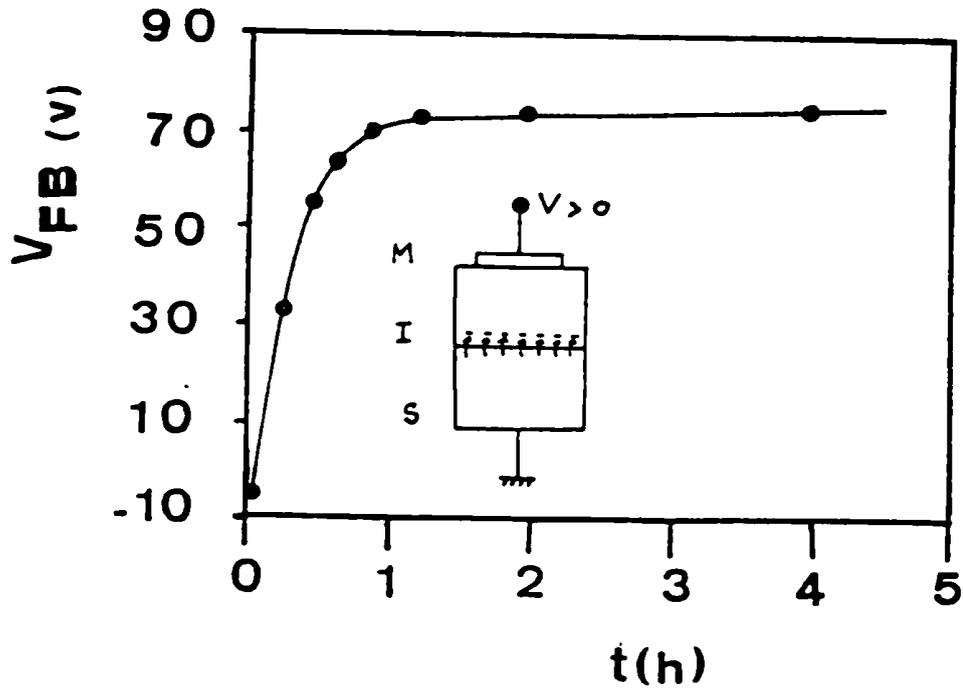


FIGURE III.17. : Cas d'une polarisation positive

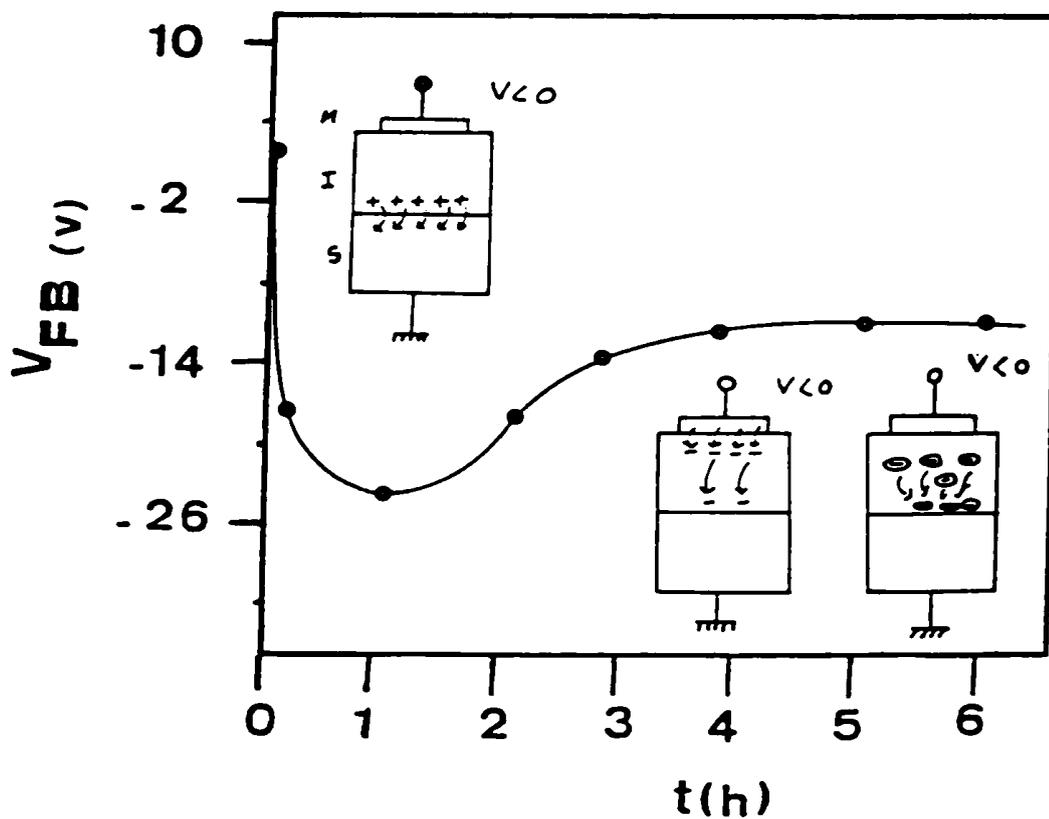


FIGURE III.18. : Cas d'une polarisation négative.

phénomène est identique en nature à celui observé lors d'une polarisation positive. On remarque d'ailleurs que l'allure de la courbe conduit à des constantes de temps du même ordre que celles qui ont été observées en polarisation positive. La quantité de charge responsable de cette dérive est évaluée à $3,5 \cdot 10^{11}$ charges/cm².

Après une heure de polarisation, on assiste à un changement de sens de la dérive, et le déplacement de la courbe se fait vers les tensions positives, il s'agit donc de charges négatives. Leur origine est attribuée soit à des charges intrinsèques au polymère (figure b) :

- des ions provenant des impuretés de la résine, ou d'une contamination au cours de l'élaboration des échantillons,
- des dipôles appartenant à la structure chimique de l'isolant,
- des électrons provenant des centres ionisables,

soit à des électrons injectés par le métal (figure c). La quantité de charge apparente correspondant à la saturation est de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{11}$ charges/cm².

L'effet de l'orientation dipolaire par l'application d'un champ extérieur sur les dipôles de l'isolant est schématiquement illustré sur la figure III.19.

Une polarisation positive de l'électrode métallique de la structure induit une charge positive à l'interface polymère-semiconducteur. Il s'en suit un déplacement vers les tensions négatives. Inversement une polarisation négative du métal provoque un déplacement de la courbe vers les tensions positives. La présence de dipôles (NH, CO...) dans la structure contribue-t-elle à la dérive des caractéristiques C(V) ?

Cette question est importante dans la mesure où on a déjà mis en évidence la contribution dipolaire dans les mécanismes de transport dans les films de P.A.I., bien que les propriétés des couches épaisses (50 µm) ne soient pas toujours extrapolables aux couches minces (1 µm). L'orientation dipolaire devrait également se manifester dans le

cas des tensions positives. On peut envisager toutefois qu'elle soit masquée par l'injection massive d'électrons que l'on a suggéré pour interpréter la dérive, ou bien moins efficaces car les dipôles ne sont pas strictement symétriques et peuvent pour des raisons d'encombrement stérique avoir moins de facilité à amener la partie positive près de l'interface.

De cette étude on peut tirer une conclusion qui consiste à dire que le rôle joué par les charges propres de l'isolant est moins important que celui du processus d'injection, notamment en polarisation positive, ce qui confirme ce que nous avons dit au début de ce paragraphe sur la faible présence de charges dans le polymère.

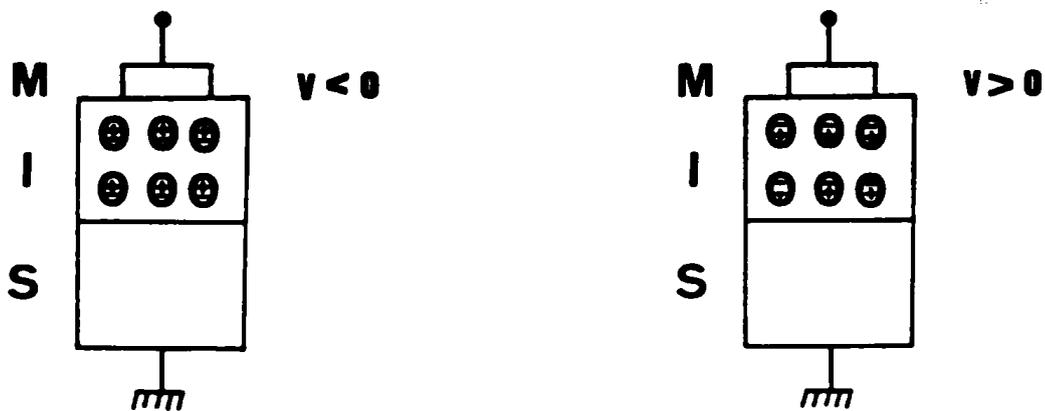


FIGURE III.19. : Effet d'un champ extérieur sur l'orientation dipolaire pour un semiconducteur type N.

III.3.4.6. Influence de l'humidité sur les caractéristiques

L'agression par l'humidité a toujours préoccupé les utilisateurs des composants électroniques. Cette question s'est particulièrement posée dans le cas des boîtiers plastiques réputés moins hermétiques.

En industrie les essais d'humidité pour les composants électroniques sont de plusieurs types /70/ :

- Les premiers sont effectués à température et humidité constantes. Les composants séjournent pendant des durées variant d'une semaine à deux mois. Avec ce type d'essai on cherche à faire pénétrer l'humidité par absorption dans les enrobages, humidité qui peut parfois aller jusqu'à l'élément actif du composant entraînant des défauts d'isolement, la corrosion des fils de connexions et des variations importantes des caractéristiques électriques du composant testé.

- Les autres essais sont réalisés à humidité relative constante mais assez élevée. Dans le but de faire condenser l'eau on effectue un cycle de température à la chambre d'essai avec des vitesses de montée et de descente étudiées, selon les composants la durée du cycle est variable.

Dans ce type d'essai l'eau condensée pénètre facilement dans les fissures ce qui conduit dans certains cas à des gonflements de matériaux plastiques qui pourront être préjudiciables aux connexions et même au fonctionnement du composant.

- Signalons que pour l'étude des caractéristiques mécaniques, d'autres types d'essais peuvent être effectués notamment à l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur les composants.

La présence de la fonction amide dans la structure du matériau nous a conduit dès le début de ce travail à réfléchir sur le

problème de l'humidité. En effet, des essais hygrométriques sont souvent effectués sur des échantillons de films de polyamides-imides stockés dans une salle climatisée au sous-sol dont le taux d'humidité varie entre 60 et 70 % H .

Cette étude nous montre que les reprises d'eau n'ont jamais dépassé les 3 % en poids. Ce résultat a été confirmé à la fin de notre étude par une note du fabricant [Annexe 1].

Si les essais d'humidité sur composants réels restent les plus complets, des essais préalables sur des structures telles que la structure métal-isolant-semiconducteur ne manquent pas d'intérêt, ils fournissent des informations capitales pour l'éventuelle application du matériau étudié. Ces essais consistent à étudier l'influence de l'humidité sur la caractéristique capacité-tension. De notre côté nous avons effectué des expériences sur des structures Al-PAI-Si.

Le taux d'humidité est contrôlé par le dispositif décrit dans le chapitre II. Le premier type d'expérience réalisé, consiste à faire séjourner les échantillons à un taux d'humidité donné, et mesurer les caractéristiques $C(V)$ au taux d'humidité ambiant (45 %). L'expérience a été reconduite plusieurs fois en changeant à chacune le taux d'humidité et le temps de séjour, ainsi, nous avons utilisé les couples (80 % HR, 6h, 24 h, 3 jours) et (20 % HR, 18h). Nous n'avons observé aucune variation sensible de la tension de bande plate par rapport à la caractéristique initiale ni de déformation visible de la courbe $C(V)$ pendant ces temps de séjour. Au-delà de 3 jours le contrôle du taux d'humidité devient inefficace à cause des dépôts de sels dans la canalisation d'air, au moment du barbotage des solutions saturées.

D'autre part nous avons réalisé des mesures sur des échantillons que nous avons trempé dans l'azote. Le but était de vérifier la tenue aux chocs thermiques et de profiter du phénomène de condensation pour vérifier l'effet de l'eau sur le comportement des structures MIS.

Des augmentations de 30 à 40 % sur les capacités d'accumulation et d'inversion sont enregistrées ainsi qu'un léger changement de pente de la caractéristique de l'échantillon trempé. Un recuit de celui-ci nous a permis de retrouver la caractéristique initiale ce qui explique que l'évolution des capacités peut être attribuée à l'extension de la surface réelle de l'électrode par la présence d'une couche superficielle d'eau formée par la condensation.

CONCLUSION

Dans ce présent mémoire nous avons essayé de répondre aux objectifs fixés au départ de notre étude. Rappelons que ces objectifs avaient pour thème général :

1) La mesure et l'analyse des mécanismes de transport de charges dans les films de PAI,

2) l'analyse des phénomènes électriques d'interface entre ces polymères et les substrats de semiconducteur.

Nous avons consacré le premier chapitre à une présentation assez générale des principales propriétés physico-chimiques de la famille des polyimides ainsi que leur application dans l'industrie.

La première partie de notre travail nous a conduit à une étude classique et efficace, qui consiste à analyser le comportement des films de PAI sous tension continue et alternative :

- la réponse dans le temps de la structure Métal-PAI-Métal soumise à un échelon de tension continue fait apparaître deux régimes bien distincts : un régime transitoire et un régime permanent.

L'étude des caractéristiques courant-temps et courant-tension a montré que le régime transitoire est gouverné par un mécanisme dipolaire dans toute la gamme de température et de champ considérée. En effet les caractéristiques des courants d'absorption et de résorption en fonction du temps sont superposables et les courants isochrones en fonction du champ, sont linéaires.

A température élevée ce processus est activé thermiquement. La valeur de l'énergie d'activation du processus et le niveau des pertes obtenues par l'application de l'approximation de Hamon aux courbes de résorption sont en bon accord avec les valeurs trouvées sur le Kapton par la réponse fréquentielle.

Caractérisée par un niveau de perte élevée, cette relaxation

a été attribuée aux groupements amides. Toujours en transitoire, les courants de charge isochrones en fonction de l'inverse de la température révèlent une énergie d'activation négative. L'hypothèse d'une diminution de la rigidité électrique par une fixation intermoléculaire de l'eau ne serait pas en contradiction avec l'orientation dipolaire, normalement activée thermiquement, si on considère que l'énergie d'activation de la polarisation est plus faible que "celle" de la résorption d'eau.

L'étude des courants permanents en fonction de la température a permis de déterminer deux énergies d'activation, la première sur des échantillons "humides" est égale à 10,6 Kcal/mole, la deuxième sur des échantillons "secs" est égale à 56 Kcal/mole. Le comportement analogue du PAI à celui du PI nous permet de souscrire l'hypothèse d'une conduction ionique proposée par d'autres auteurs sur la conduction du Kapton.

L'étude des propriétés diélectriques en alternatif a mis en évidence l'existence d'un pic de relaxation à basse température dont l'intensité dépend de la quantité d'eau absorbée et de la quantité du solvant présente dans la structure. Après un traitement thermique sous atmosphère contrôlée ce pic disparaît totalement. L'énergie d'activation correspondant à cette relaxation est de 9,8 Kcal/mole. Cette valeur se trouve dans la gamme des énergies d'activation trouvées sur d'autres matériaux de même type (polyimides, polyestherimide) (cf. Tableau II.1). Par cela se confirme le rôle joué par l'eau dans la conduction en basse température. Celui-ci se traduit par un pic de relaxation en réponse fréquentielle et par une diminution de la rigidité électrique en courant continu.

En haute température ($T > 100^{\circ}\text{C}$) les pertes diélectriques restent pratiquement constantes jusqu'à 250°C , au-delà ces pertes se manifestent par une croissance rapide que nous avons attribué plutôt à un processus de conduction qu'à une relaxation diélectrique. Une autre bonne hypothèse serait de dire qu'il s'agissait d'une pré-transition vitreuse du matériau car la plupart des auteurs situent la température de transition vitreuse de la famille des Polyamides-imides dans la

gamme (280-300°C).

Nous ne terminons pas cette première partie sans signaler l'effet désastreux de la présence du solvant dans la structure du matériau sur l'ensemble des propriétés électriques. En courant continu le solvant s'est manifesté par la modification du processus de conducteur initial et l'apparition de charges d'espaces "probablement ioniques" introduites éventuellement par impureté, alors qu'en alternatif la présence du solvant s'est traduite par l'augmentation du niveau des pertes et le déplacement des pics vers les basses températures.

Une deuxième partie importante de ce travail que nous présentons concerne la caractérisation électrique de l'interface isolant-semiconducteur.

Après avoir rappelé les qualités passivantes d'un isolant, nous avons passé en revue les différentes étapes de dépôt de couches minces du PAI sur les substrats de silicium. La technique de dépôt suivie est celle du pelliculage sur une tournette. Cette méthode de fabrication présente l'avantage d'une mise en oeuvre simple et peu coûteuse tout en fournissant des couches de bonne qualité.

L'étude des propriétés électriques de l'interface PAI-Si par l'analyse des caractéristiques capacité-tension a révélé la nécessité d'une bonne préparation des échantillons.

Pour mener à bien cette étude, nous avons cherché les meilleures conditions de dépôt (lavage et traitement du substrat, viscosité de la résine, vitesse et temps de pelliculage, lavage et étuvage du substrat) qui donnent des couches macroscopiquement homogène et microscopiquement sans trous. Compte tenu des résultats obtenus dans la première partie de ce travail sur l'effet du solvant, la recherche d'un cycle de traitement thermique de la couche déposée s'impose. Par l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique et la spectrométrie infrarouge nous avons défini un cycle.

L'optimisation de celui-ci s'est faite par une analyse beaucoup plus fine, sensible aux groupements polaires : c'est la technique de la mesure des pertes diélectriques.

L'étude des courbes $C(V)$ de la structure Al-PAI-Si donnent des résultats encourageants sur les propriétés passivantes du PAI :

- une faible hystérisis,
- une non dispersion en fréquence,
- des quantités de charges inférieures à 5.10^{11} charges/cm²,
- des états de surface comprises entre 5.10^{11} et $5.10^{12}.cm^{-2}.eV^{-1}$.

L'étude de la dérive des courbes $C(V)$ sous contrainte électrique a mis en évidence la prédominance des phénomènes injectionnistes, ce qui explique que l'isolant ne possède pas de charges en quantité suffisante pour qu'elles puissent prendre le pas sur le processus d'injection. Cela confirme les valeurs des Q_T citées auparavant.

Nous avons également étudié l'influence de l'humidité sur le comportement de la structure Al-PAI-Si. Les courbes $C(V)$ se révèlent insensibles à l'exposition, pendant 3 jours, à un taux d'humidité relative égal à 80 %.

L'ensemble de ces résultats permet de penser que le matériau possède de bonnes qualités "électroniques" et que son utilisation pour l'isolation multicouche et la protection des CI est tout à fait envisageable.

Le tableau suivant donne les principales caractéristiques électriques obtenues au cours de cette étude sur le film 700 en 50μ

PROPRIETES	VALEURS ET UNITES	CONDITIONS DE MESURES
Log de la résistivité volumique	19 ($\Omega \cdot \text{cm}$) 15,8 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	25°C, 65 % HR, 90 KV/cm 200°C, 90 KV/cm
Tg δ	$4 \cdot 10^{-3} < \text{tg}\delta < 9 \cdot 10^{-3}$	60 % HR -50°C < T < 100°C 100 Hz < F < 100 KHz
Energie des pics de relaxation	9,8 Kcal/mole 42 Kcal/mole	Réponse fréquentielle Réponse indicielle
ϵ (± 3 %)	$3,6 > \epsilon > 3,4$	100 Hz < F < 1 MHz à 15°C
Température de transition vitreuse	> 260°C	Méthode diélectrique
Teneur en eau	3 %	Après 24 mois de stockage à 20°C et 65 % HR

ANNEXES

ANNEXE 1

CARACTERISTIQUES DU FILM 700

"NOTE DU FABRICANT"

Le film 700 est un film de haute stabilité thermique obtenu à partir d'un polymère du type polyimide-amide. Il est transparent, brillant, de couleur vieil or plus ou moins foncé suivant son épaisseur.

Le film 700 conserve d'excellentes caractéristiques mécaniques et électriques dans une très large gamme de température. Il présente de plus une remarquable inertie chimique. L'ensemble de ces caractéristiques lui permet, notamment dans le domaine de l'isolation électrique, de satisfaire à des applications multiples des températures cryogéniques jusqu'aux systèmes d'isolation "hautes températures".

*

*

*

- A - Caractéristiques physiques*
- B - Caractéristiques mécaniques*
- C - Caractéristiques électriques*
- D - Caractéristiques chimiques*
- E - Caractéristiques thermiques*

Les caractéristiques et propriétés données dans ce document concernent exclusivement le film thermostable 700 en 45 microns d'épaisseur.

A - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

PROPRIETES	VALEURS	UNITES	CONDITIONS D'ESSAIS sur film 45 microns
Poids Spécifique	1,38	g/cm ³	
Absorption d'eau	2,9		immersion pendant 24 heures à 23°C
Perméabilité : . à la vapeur d'eau . à l'oxygène	11 24	g/m ² /24 H cm ³ /m ² / 24 H	Méthode interne basée sur : . ASTM E 96 53 T . ASTM D 143 463
Coefficient de frottement	0,4 à 0,5		ASTM D 1894
Tension de feuillage	40	dynes/cm	Solution tension active étalonnée
Flammabilité	Auto-extinguible		ASTM D 568

A - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

PROPRIETES	VALEURS	UNITES	CONDITIONS D'ESSAIS sur film 45 microns
Poids Spécifique	1,38	g/cm ³	
Absorption d'eau	2,9		immersion pendant 24 heures à 23°C
Perméabilité : . à la vapeur d'eau . à l'oxygène	11 24	g/m ² /24 H cm ³ /m ² / 24 H	Méthode interne basée sur : . ASTM E 96 53 T . ASTM D 143 463
Coefficient de frottement	0,4 à 0,5		ASTM D 1894
Tension de feuillage	40	dynes/cm	Solution tension active étalonnée
Flammabilité	Auto-extinguible		ASTM D 568

B - CARACTERISTIQUES MECANIQUES

PROPRIETES	VALEURS		UNITE	CONDITIONS D'ESSAIS sur film 45 microns
	SENS —	SENS —		
Résistance à la rupture	19	19	Kg/mm ²	ASTM D 882
Allongement à la rupture	50	55	//	ASTM D 882
Module d'élasticité	430 275 250 235	430 275 250 235	Kg/mm ²	ASTM D 882 à : 23°C 180°C 200°C 220°C
Résistance à la déchirure :				
. amorcée	90	90	g	ASTM D 1938
. non amorcée	500	500	g	NF T 54100 ASTM D 1004
Tenue aux pliages	5000	5000	Double pli	ASTM D 2176-65 T NF Q0 3001
Seuil d'écoulement :				
. résistance	15	15	Kg/mm ²	
. allongement	11	12	g	

C - CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES

PROPRIETES	VALEURS	UNITES	CONDITIONS D'ESSAIS sur film 45 microns
Tension de claquage	9.500	Volts	ASTM D 149
Pertes diélectriques	8×10^{-3}		ASTM D 150 à 25°C sous 1000 Hz
Résistance transversale	6×10^{17}	ohm.cm ² /cm	ASTM D 257
Seuil d'ionisation	600	Volts	Méthode interne

D - CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

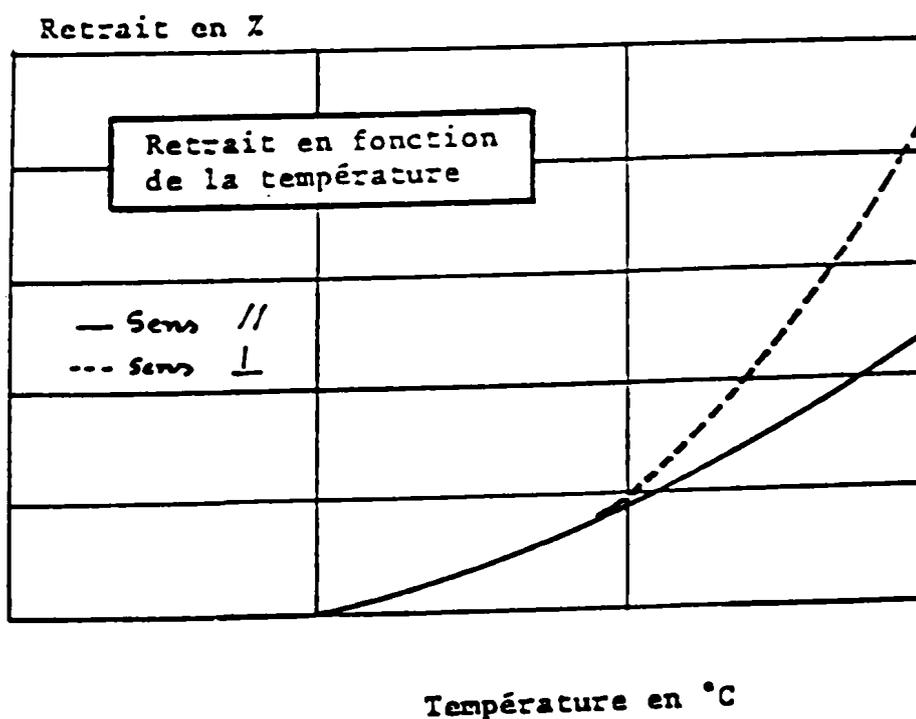
- . Très bonne tenue aux agents chimiques : Bases
Acides
Solvants

Exception : DMSO (diméthylsulfoxyde)

- . Très bonne compatibilité avec : Huiles
Diphényles chlorés (Pyralène)
Liquides réfrigérants (Flugène,
fréon 12 et 22).

E - CARACTERISTIQUES THERMIQUES

PROPRIETES	VALEURS	UNITES	CONDITIONS D'ESSAIS
Point de fusion	Néant	(°C)	
Chaleur spécifique	0.29	Cal/g/°C	à 50°C
Coefficient de dilatation thermique	$2 \cdot 10^{-5}$	°C ⁻¹	
Température de déformation sans charge nulle	340	°C	Méthode interne
Mission de fumées	Très faible		

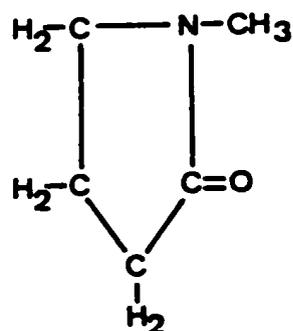


ANNEXE 2

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA N-METHYL PURROLYDONE 2

C'est le solvant utilisé dans la synthèse du Kapton et du polyamide-imide (film 700), de formule chimique C_5H_9NO .

I - FORMULE DEVELOPPEE



II - CONSTANTES ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

- Température de fusion (°C)	-16
- Température d'ébullition (°C)	204
- Constante diélectrique à 25°C	33
- Moment dipolaire (Debye)	4,1
- Densité	1,03
- Masse moléculaire (g)	99,13
- Très soluble dans l'eau	
- Irritant aux yeux et à la peau	

III - SPECTRE INFRAROUGE (figure A2.1)

Principales absorptions - 2900 cm^{-1} CH_2 et CH_3

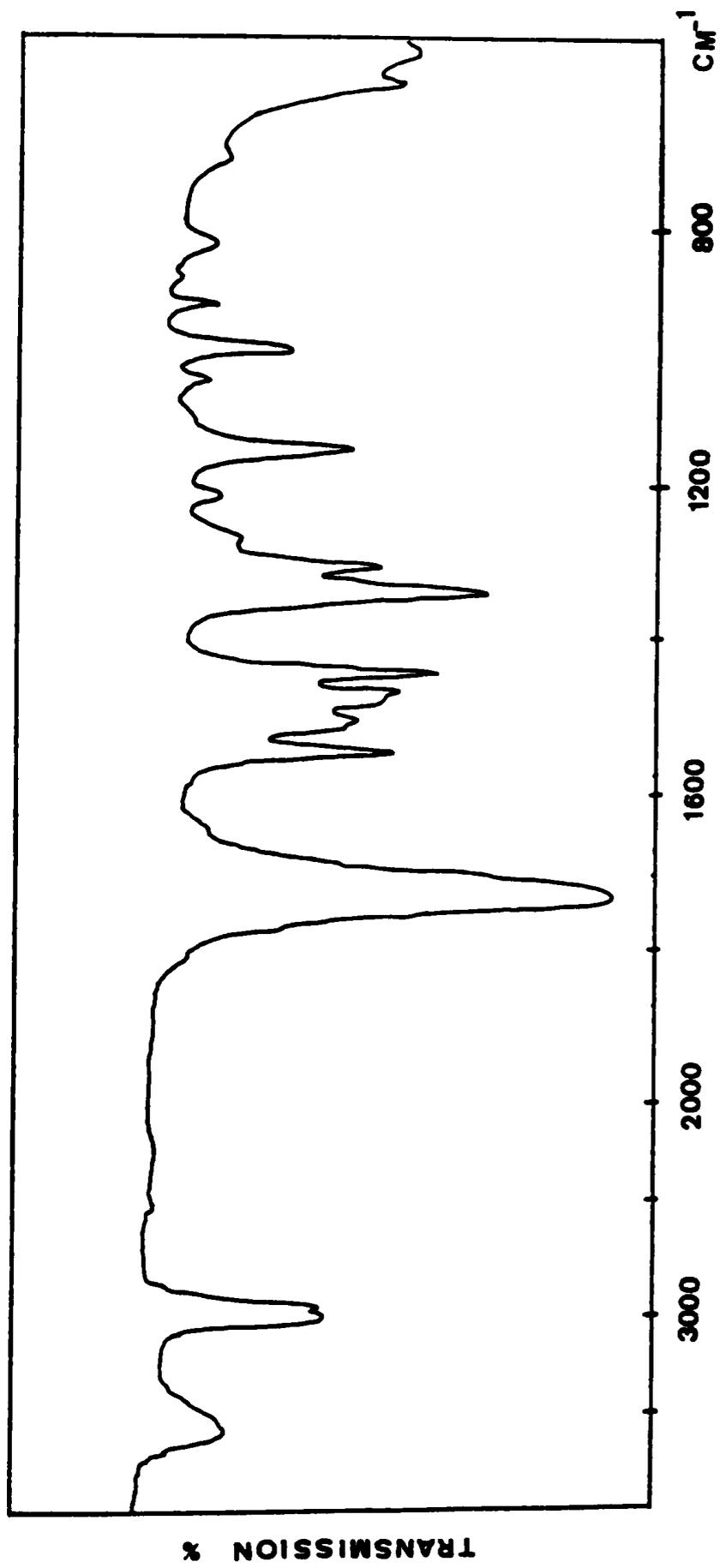


FIGURE A2.1. : Spectre IR de la N-Méthyl-Pyrrolidone

- 1710 cm^{-1} C = O
- 3500 # H₂O

References

1. C. R. EICHARDT "Effets de solvant en chimie organique".
Flammarion Sciences - Paris (1971).
2. Handbook of Chemistry and physics 45 ed (1964-1965).
3. Documents Rhône-Poulenc Recherches - Saint-Fons.

ANNEXE 3

NETTOYAGE DES PLAQUETTES DE SILICIUM

Le processus de nettoyage des plaquettes de silicium avant le dépôt est le suivant :

- * dégraissage dans un bain de trichloréthylène chaud, 5 mn suivi d'un bain dans l'acétone bouillante, 10 mn ;
- * rinçage à l'eau désionisée bouillante, 5 mn ;
- * lavage dans l'acide nitrique bouillant, 10 mn ;
- * rinçage à l'eau désionisée bouillante, 10 mn ;
- * décapage léger dans une solution d'acide fluorhydrique froid (à 10 %), 2 mn ;
- * rinçage dans de l'eau désionisée courante et froide, 10 mn et plus ;
- * séchage sous jet d'azote ;
- * étuvage du substrat.

ANNEXE 3

NETTOYAGE DES PLAQUETTES DE SILICIUM

Le processus de nettoyage des plaquettes de silicium avant le dépôt est le suivant :

- * dégraissage dans un bain de trichloréthylène chaud, 5 mn suivi d'un bain dans l'acétone bouillante, 10 mn ;
- * rinçage à l'eau désionisée bouillante, 5 mn ;
- * lavage dans l'acide nitrique bouillant, 10 mn ;
- * rinçage à l'eau désionisée bouillante, 10 mn ;
- * décapage léger dans une solution d'acide fluorhydrique froid (à 10 %), 2 mn ;
- * rinçage dans de l'eau désionisée courante et froide, 10 mn et plus ;
- * séchage sous jet d'azote ;
- * étuvage du substrat.

ANNEXE 3

NETTOYAGE DES PLAQUETTES DE SILICIUM

Le processus de nettoyage des plaquettes de silicium avant le dépôt est le suivant :

- * dégraissage dans un bain de trichloréthylène chaud, 5 mn suivi d'un bain dans l'acétone bouillante, 10 mn ;
- * rinçage à l'eau désionisée bouillante, 5 mn ;
- * lavage dans l'acide nitrique bouillant, 10 mn ;
- * rinçage à l'eau désionisée bouillante, 10 mn ;
- * décapage léger dans une solution d'acide fluorhydrique froid (à 10 %), 2 mn ;
- * rinçage dans de l'eau désionisée courante et froide, 10 mn et plus ;
- * séchage sous jet d'azote ;
- * étuvage du substrat.

B I B L I O G R A P H I E

- /1/ L.E. AMBORSKI,
Ind. Eng. Chem. 2, 189, (1963).
- /2/ M. MALLET
(Matériaux thermostables) Société des Usines Chimiques - Rhône-Poulenc.
- /3/ C.Z. SROOG
J. Polymer Sci : Macromolecular Review 11 (1976).
- /4/ J.G. de la CAMPA, J. de ABAJO
Macromolecular. Chem. 183, 571, (1982).
- /5/ S. DAS, S. MAITI
Makromol, Chem., Rapid Comm., 1, 403 (1982).
- /6/ J. ABJO, J.G. de la CAMPA
Makromol. Rapid Comm., 3, 505, (1982).
- /7/ S. MAITI, A. RAY
Makromol, Chem., Rapid, Comm.,2, 649, (1981).
- /8/ A. RAY, S. MAITI
Makromol, Chem, Rapid Comm., 2,333, (1981).
- /9/ S. MAITI, A. RAY
J. Appl. Polym. Sci. Part A 28, 225, (1983).
- /10/ J.L. NIETO, J.G. de la CAMPA, J. de ABAJO
Macromol. Chem., 557-569 (1982).
- /11/ S. MAITI
J. Appli. Polym. Sci, Vol 27, 4345-4356, (1982).
- /12/ R.M. IKEDA
Polym. Letter ; 84, 353, (1966).
- /13/ G.A. BERNIER and D.E. KLINE
J. Appl. Polym. Sci, 18, 593, (1968).
- /14/ E. BUTTA, S. de PETRIS and PASQUINI
J. Appl. Polym. Sci., 13, 1073 (1969).
- /15/ W.WRASILDO
J. Macromol, Sci., Phys., 86, 559 (1972).
- /16/ H. KAMBE, TAKO
J. Macromol, Sci., A8, 157, (1974).
- /17/ S.ISODA, M. KOCHI, H. KAMBE
J. Polym. Sci. 20, 837, (1982).

- /18/ Y. OSARI, R.H. CHOW, J.K. GILLIAM
J. Polym. Sci., 23, 1189, (1979).
- /19/ W.WRASILDO, S.O. NORRIS, J. WOLFE, T. KATTO, J.K. STILLE
Macromolécules, 9, 512, (1976).
- /20/ T.LIM, V. FROSINI, V. ZALECKAS, D. MORROW, J.A. SAUER
Polym., Eng. Sci. 13-51, (1973).
- /21/ J.K. GILLHAM, KD. HALLOCK, S.J. STADNICKI
J. Appl. Polym. Sci., 16, 2595, (1972).
- /22/ W. WRASILDO, J.M. AUGL,
J. Polym. Sci., PART A1 7, 321, (1969).
- /23/ S.L. COOPER, A.D. MARI, A.V. TOBOLSKY
Textile Res. J 35 (12), 1110, (1965).
- /24/ M. B.V HAMON
Inst. MONOGRAPH. IEE , 27, 151 (1952).
- /25/ H.L. WINTLE
Journal of Nonc crystalline Solids 15, 471-486, (1974).
- /26/ V. ADAMEC, J.H. CALDERWOOD,
J. Phys. D. Appl. Phys., 16, 203-211 (1983).
- /27/ A.K. JONSCHER, H. CARCHANO, Y. SEGUI
RGE Tome 87, n° 11 (1978).
- /28/ A. GROS LE GLOAN, H. St-ONGE
RGE Tome 89, n° 2 (1980).
- /29/ S. MATSUMOTO, K. KAMISIKO, K. SHINOHARA
Jap. J. Appl. Phys. Vol 15, n° 1 (1976).
- /30/ H.J. WINTLE
J. Appl. Physics, 44, 2514 (1973).
- /31/ P. WILCOX
CAN J. of Physics 50, 912, (1972).
- /32/ Y. SEGUI
Thèse Doctorat ès Sciences, Toulouse, n° 852, (1978).
- /33/ F. CUTMANN, L.E. LYONS
"Organics Semiconductors" J. WILEY, NEW YORK (1967).
- /34/ M. KOSAKI, K. SUGIYAMA, M. IEDA
J. Appl. Phys., Vol. 42, N° 9, (Août 1971).
- /35/ R. GOFFAUX
RGE, 74, 2, 125-140, (1965).

- /36/ K. IIDA, M. WAKI, S. NAXUMURA, M. IEDA
JPN, J. Appl. Phys. Vol. 23, n° 3 (1984).
- /37/ H.K. CHANG, W.K. SHEN, J. YU
Confer. On El. Insul. and Diel. Phen. IEEE, 108, (1982).
- /38/ E. SACHER
IEEE Trans. Elect. Insul. Vol. EI-14, n°2, (1979).
- /39/ G. SAWA, K. IIDA, S. NAKMURA
IEEE, Trans. Elect. Insul. Vol EI-15, n° 2 (1980).
- /40/ J.R. HANSCOMB, J. H. CALDERWOOD
J. Phys. : Appl. Phys. Vol. 6, 1093 (1973).
- /41/ A.K. JONSCHER
"Dielectric Relaxation in Solids" Chelsea Dielectrics, London (1983).
- /42/ Y. SEGUI, H. BENALLA, J. FARENC
First Inter. Conf. on Cond. and Breakdown in Solids dielectrics,
Toulouse (1983).
- /43/ K. SAHA, S.C. ABBI, H.A. POHL
Journal of non crys. Sol. 22, 291-303 (1976).
- /44/ T. TANAKA, K. SHIBAYAMA
J. of Polymer Science : Poly. Phys. Ed. Vol. 16, 335-339, (1978).
- /45/ S. KUGA, H. KAMBE
Reports on Progress. in Polym-Phys. in Japan, vol XV, (1972).
- /46/ K. SHIBAYAMA, T. TANAKA
Reports on Progress. in Polym-Phys. in Japan, Vol. XI, (1968).
- /47/ B. LUSHEIKIN et al
"Dielectric Properties of Polypiomellitimide Film"
Traduit par R. MODELEY (1971).
- /48/ E. SACHER
IEEE, Trans. Elect. Insul., Vol. EI-13, n° 2, 94, (1978).
- /49/ S. THEOLEYRE, C.W. REED
"Dielectric Properties of Polyetherimide films". Communication
privée, (1984).
- /50/ Technique de l'Ingénieur, A9, (1984).
- /51/ WILLIAMS G.
Trans. Far. Soc., 58, 1041, (1962).

- /52/ W.J. WRASILDO
J. Macromol. Sci. Phys., B6 (3), 559-570 (1972).
- /53/ W.J. WRASILDO
Journal of Polym. Science : Polym-Phys. Ed. Vol. 11, 2143-2152, (1973).
- /54/ C.P. SMITH
"In Physical. Method of organic Chemistry".
A. WEISSBERG ed. N.Y., (1946).
- /55/ H. KAMBE, M. KOCHI, T. KATO, M. MURAKAMI
Thermal Analysis, Vol. 2, Proceeding Fourth Icta Budapest, (1974).
- /56/ C. REICHARDT
"Effets de solvant en chimie Organique". Flammarion Sciences
(3ème Trimestre 1971).
- /57/ R. CASSAT
Rhône-Poulenc Recherches, Communication Privée (1983).
- /58/ B.F. MENTZEN
"Spectroscopie Infrarouge et Raman". Masson et Cie (1974).
- /59/ J.R. DYER
"Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques".
DUNOD, PARIS, (1970).
- /60/ M. AVRAM
"Spectroscopie infrarouge" traduit du Roumain par ALICE MARIE GIATZ
DUNOD - PARIS (1970).
- /61/ L.J. BELLAMY
"The infrared Spectra of Complex Molecules". METHYEN & Co, LTD,
LONDON, (1964).
- /62/ D. BROSSET
Thèse de Docteur Ingénieur, n° 640, Université Paul Sabatier de
Toulouse, (19 Déc. 1978).
- /63/ S.M. SZE
Physics of Semiconductors Devices, J. WILEY & Sons, Inc. New-York,
(1981).
- /64/ H. CARCHANO
Thèse de Docteur ès Sciences Physique n° 544, Université Paul Sabatier
de Toulouse (1973).

- /65/ C. FAURE
Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 81, Université Paul Sabatier de
Toulouse, (16 Déc. 1982).
- /66/ Y.K. LEE, J.D. CRAIG
(Polyimide coating for microelectronics applications).
Ei. DUPONT DE NEMOURS, Inc., (1980).
- /67/ D. SANCHEZ
Thèse de Docteur de 3ème Cycle, n° 1307, Université Paul Sabatier
de Toulouse, (3 Jul. 1972).
- /68/ J.M. MAISONNEUVE
Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 449, Université Paul Sabatier de
Toulouse, (3 Oct. 1975).
- /69/ L.M. TERMAN
Solid State Electronics, 5, 285, (1962).
- /70/ C. LELERQ
Plastiques dans l'électronique, Journées d'études GPCP, (Av. 1978).



DECISION

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Toulouse

VU les dispositions de l'article 11 de l'arrêté du 16 avril 1974
 sur le DIPLOME de DOCTEUR - INGENIEUR

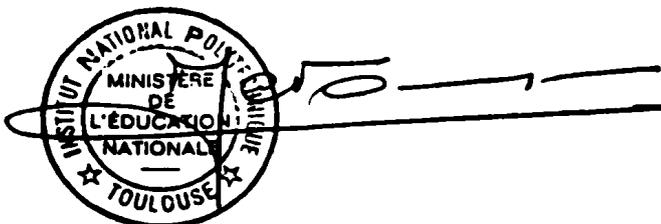
VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE Monsieur Hocine **BENALLA**

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du
 DIPLOME de DOCTEUR - INGENIEUR devant un jury composé de :

M. PESCIA,	Professeur à l'U.P.S.		Président
M. CASSAT,	Ingénieur - Société RHONE POULENC à ST FONTS)	Membres
M. DURRIEUX,	Inspecteur principal au C.N.E.T. à LANNION)	
M. SEGUI,	Chargé de recherches CNRS à l'UPS)	
M. TRANNOY,	Professeur à l'I.N.P.T.)	
)	

A Toulouse, le 3 décembre 1984



Professeur J. NOUGARO

BENALLA Hocine - Etude des polyimides en vue de leur utilisation pour circuits multicouches et pour la protection localisée des circuits intégrés".

Thèse de Docteur-Ingénieur, Génie Electrique (Option : Electronique industrielle et Electrotechnique). - I.N.P. - TOULOUSE - 1984

RESUME :

Le but du travail exposé dans ce mémoire est d'apporter une contribution à :

- l'étude des mécanismes de transport de charge dans les matériaux de type polyimide déjà préselectionnés pour leurs qualités mécaniques et thermiques,
- l'analyse des phénomènes électriques d'interface entre ces polymères et les substrats de silicium.

En utilisant des méthodes de caractérisation classiques ($i(t)$, $i(v)$, $tg\delta$), on met en évidence la prédominance de mécanismes dipolaires attribués aux groupements amides et à une fixation d'eau par liaison hydrogène. D'autre part l'effet du solvant sur cette conduction est étudié.

Par l'étude de l'interface polymère-silicium $C(V)$, l'auteur a montré :

- la nécessité d'optimiser la mise en oeuvre et le traitement thermique des couches déposées sur les substrats de silicium,
- que le matériau testé possède des qualités électroniques acceptables et que son utilisation en microélectronique est tout à fait envisageable.

MOTS CLES : PROPRIETES ELECTRIQUES DES POLYMERES
DIELECTRIQUE
PASSIVATION, ENCAPSULATION
INTERFACE, DIELECTRIQUE-SEMICONDUCTEUR

JURY et date de soutenance : 20 Décembre 1984

Président : J. PESCIA

Membres :

R. CASSAT

J. DURIEUX

Y. SEGUI

B. TRANNOY

DEPOT en 4 exemplaires à la bibliothèque universitaire