UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE ED3MPL

	_	A 1	_
Anné	e ')	() I	1

N°	attrı	bué	par	la b	ıblıc	othè	que	

Développement d'un nouveau procédé de renfort de la tenue des fils de 'bonding' en haute température

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline: Electronique

Spécialité : Science des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Yoann GILET

Le 11 mars 2015, devant le jury ci-dessous

Président Abdelilah SLAOUI, Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg Rapporteurs Jean-Pierre LANDESMAN, Directeur de recherche, Université de Rennes 1

Dominique TOURNIER, Maître de conférences, INSA Lyon

Examinateurs Ahmed RHALLABI, Professeur, Université de Nantes

Antoine GOULLET, Professeur, Université de Nantes

Frédéric CHRISTIEN, Maître de conférences, Université de Nantes

Directeur de thèse : Ahmed RHALLABI, Institut des Matériaux de Nantes « Jean Rouxel » (IMN)

Remerciements

Il est des coutumes plus ou moins agréables, cet exercice de remerciement fait partie des moments plutôt sympa dans la rédaction d'une thèse...

C'est pourquoi je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé de près ou de loin à l'IMN ou à TRONICO, pour leurs implications et leur disponibilité face à mes questions. Lister les personnes n'aurait pas de sens car il faudrait hiérarchiser ceux-ci en fonction de l'apport plus ou moins grand ou en fonction d'autres critères. D'ailleurs, je me garderais bien d'énoncer des personnes au risque d'en oublier tant j'ai trouvé de bons conseils ou d'encouragements auprès d'une multitude de scientifiques, d'ingénieurs ou de proches.

A tous ceux croisés durant ces trois années d'expérience unique, merci...

Merci pour la chaleur et la profondeur de vos propos, merci pour l'empathie que vous m'avez prodigué, merci, un grand merci.

En revanche il est quatre personnes dont je ne peux taire le nom, tout simplement parce que sans eux rien n'aurait été possible, rien n'aurait été pareil...

Je tenais donc à remercier Maurane, Charlotte et Amaël, mes trois magnifiques enfants qui chaque jour me donnent l'envie et la motivation pour avancer, pour me dépasser et m'améliorer. Sans vous ma vie n'aurait pas ces couleurs et cette saveur qui caractérise le bonheur, sans vous ma vie serait, mais elle serait bien plus terne et sans profondeur. Merci à vous, mes trois petits bonheurs.

Enfin, « the last but not the least » comme le dit l'expression, je tenais à chaleureusement remercier ma femme, Céline, pour son soutien et ses nombreux bons conseils durant toutes ces années d'études. Merci ma femme d'être ce que tu es et ce que tu me donnes. Là encore, sans toi rien n'aurait été possible...

« Dans quelques décennies, nous ne serons plus, mais nos atom toujours, poursuivant ailleurs l'élaboration du monde »	nes existeront	
	Hubert Reeves	

GLOSSAIRE

AIN Nitrure d'Aluminium

Al₂O₃ Alumine

AMB Active Metal Brazing

ATG Analyse thermogravimétrique

BeO Oxyde de Béryllium
CNT Nanotubes de carbone
DBC Direct Bonded Copper

DG²HT² Driver Grand Gap Haute Tension Haute Température

DRX Diffraction aux Rayons X

DSC Differential Scanning Calorimetry

EPD Electrophorèse **eV** Electron-Volt

FTIR Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT Raman Spectroscopie Raman à transformée de Fourier

GaAs Arséniure de Gallium GaN Nitrure de Gallium

IMN Institut des Matériaux « Jean Rouxel »

JFET Junction Field Effect Transistor

K Degré Kelvin

MWCNT Nanotube de carbone multi-parois

MWCNT-Nanotube de carbone multi-parois à groupement carboxylique
Nanotube de carbone greffé de nanoparticules de Nickel et de fer

NiFe-CNT Polyvinylpyrrolidone

PVP Directive européenne visant à limiter l'utilisation de substances

ROHS dangereuses

Si₃N₄ Nitrure de Silicium
SiC Carbure de Silicium
SOI Silicon On Insulator
TPV Through Polymer Via
TSV Through Silicon Via

VPD Vacuum Polymer Deposition

Table des matières

IN	ITRODU	JCTION GENERALE	1
1	Prés	sentation de la situation	7
	1.1	La connexion de puce par fil de "bonding"	7
	1.2	Fiabilité en haute température et mode de défaillances des fils de "bonding"	8
	1.2.	1 Fiabilité en haute température	8
	1.2.	2 Modes de défaillance en haute température	. 10
	1.3	Solutions pour améliorer la fiabilité des "bonding"	. 13
	1.4	Les Polymères de renfort	. 14
	1.4.	1 Les Parylènes fluorés	. 14
	1.4.	2 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)	. 18
	1.5	L'ajout de nanoparticules aux solutions de renfort	. 19
	1.5.	1 Les nanotubes de carbone : généralités	. 20
	1.5.	2 Les nanotubes de carbone : fonctionnalisation	. 23
	1.6	Conclusion sur la problématique de renfort des 'bonding'	. 24
2	Con	texte expérimental et technique de l'étude	. 29
	2.1	Contexte technique de l'étude	. 29
	2.1.	1 Structure générale d'un module de puissance	. 29
	2.1.	2 Les puces à matériaux semi-conducteurs	. 29
	2.1.	3 Le report de puces	. 30
	2.1.	4 Le substrat	. 31
	2.1.	5 Les connexions	. 33
	2.1.	6 L'encapsulation	. 33
	2.1.	7 Semelle et dissipateur thermique	. 33
	2.2	Techniques de caractérisation	. 34
	2.2.	1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	. 34
	2.2.	2 Diffraction rayons X (DRX)	. 35
	2.2.	3 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	. 36
	2.2.	4 Spectroscopie Raman à transformée de Fourier (FT Raman)	. 37
	2.2.	5 Pull test	. 38
	2.3	Conclusion sur le contexte technique et expérimental	. 39
3	Elak	poration d'une solution de renfort à base de polymère renforcé par nanotubes de carbone	. 43
	3.1	Introduction	. 43
	3.2	Les nanotubes de carbone : synthèse des propriétés	. 44

	3.3	Mise	e en solution	44
	3.4	Expé	érimentation pour l'obtention d'une solution de CNT bien dispersés	45
	3.4.	1	Choix des nanotubes de carbone	45
	3.4.	2	Protocole de dispersion	47
	3.4.	3	Solution retenue pour le renfort du polymère	53
	3.5	Dép	ôt sur fil de 'bonding'	54
	3.5.	1	Electrophorèse (EPD)	54
	3.5.	2	Dépôt par spray	57
	3.5.	3	Conclusion sur les méthodes dépôt	60
	3.6	Dép	ôt de Polymère sur les CNT	61
	3.7	Con	clusion	62
4 na			température des propriétés physico-chimiques et mécaniques des 'bonding' traités à nère	65
			de à température constante	
	4.1		oduction	
	4.2		actérisation des polymères de renfort à température ambiante (T ₀)	
	4.2.		Parylène AF4	
	4.2.		Parylène VT4	
	4.2.		Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)	
	4.2.		Conclusion sur l'étude des polymères à température ambiante	
	4.3		nition de la température constante du plan d'expérience	
	4.3.		Le vieillissement : généralités	
			La loi d'Arrhenius	
	4.3.		Détermination de la température de test	
	4.3.		Détermination de l'énergie d'activation	
	4.4		ée du plan d'expérience	
	4.5		ensionnement et type d'éprouvettes de test	
	4.6		es de mesures effectuées	
	4.7		ultats du Pull test à l'issu du vieillissement accéléré de 5 ans à 230°C	
	4.7.	1	Parylène AF4 + CNT	97
	4.7.	2	Parylène AF4	102
	4.7.		Parylene VT4	
	4.7.		Polyvinylpyrrolidone (PVP)	
	4.7.	5	Fils de "bonding" nus (sans renfort de polymère)	
	4.8	Effe	t du recuit	

	4.9	Amé	eliorations apportées par les solutions de renfort par rapport aux fils nus	. 112
	4.10	Essa	is à 300°C	. 113
	4.11	Cara	ctérisation par spectroscopie vibrationnelle	. 115
	4.11	.1	Spectroscopie FTIR	. 116
	4.11	.2	Spectroscopie Raman à transformée de Fourier	. 120
	4.12	Con	clusion sur les essais réalisés à température constante	. 123
P			de en conditions de cyclage thermique (-40°C / +200°C) sur fils de 'bonding' non alime	
••				
	4.13		oduction	
	4.14		il et durée de cyclage thermique	
	4.15		ensionnement et type d'éprouvettes de test	
	4.16		e de mesures effectuées	
	4.17		ultats du pull test à l'issue des 1000 cycles thermiques (-40°C / +200°C)	
	4.17		Parylène AF4	
	4.17		Parylène VT4	
	4.17		Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)	
	4.17		Fils de "bonding" nus (pas de renfort de polymère)	
	4.18		sfaction à la norme MIL STD 883 H	
	4.19		elioration apportées par les solutions de renfort par rapport aux fils nus	
	4.20	Cara	ctérisation par spectroscopies vibrationnelles	
	4.20	.1	FTIR	. 141
	4.20		FT Raman	
	4.21	Con	clusion des essais en cyclage thermique	. 149
5	Etud	les d	es mécanismes de dégradation des 'bonding's renforcés par Parylène	. 153
	5.1	Intro	oduction	. 153
	5.2	Ana	yse par XPS	. 153
	5.2.2	1	Analyse XPS à T ₀	. 154
	5.2.2	2	Analyse XPS de 1800H à 3800H	. 155
	5.3	Méd	anisme d'oxydation mis en œuvre	. 158
	5.4	Imp	act sur les valeurs de Pull test des fils de 'bonding'	. 160
	5.5	Con	clusion sur les mécanismes de dégradation	161
С	onclusi	on g	énérale et perspectives	163
В	IBLIOG	RAF	PHIE	. 169

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie de l'électronique, basée sur le silicium, opère depuis plus d'un demi-siècle dans un contexte d'augmentation des performances des systèmes afin de proposer toujours plus de possibilités aux consommateurs. Cette part croissante de l'électronique a longtemps suivi un rythme constant de densification et de miniaturisation. Le Dr Gordon Moore, fondateur d'INTEL, a même élevé cette constante empirique au rang de postulat, stipulant que le nombre de transistors sur une puce doublait tous les 18 mois. Cette « loi de Moore », étonnamment vérifiée jusqu'au début du siècle présent, perdure et a donc permis de passer de 2300 transistors en 1971 à près de 10 milliards actuellement, à dimension de puce équivalente.

Cette miniaturisation des systèmes électroniques est généralement accompagnée d'une montée en température par effet Joule (pertes de fonctionnement) de ses éléments constitutifs. Cette élévation thermique nuit au fonctionnement des composants et se doit d'être réduite au maximum pour ne pas provoquer la destruction des puces (design général, radiateur, semelles dissipatrices, fluides caloporteurs).

De même, la fin programmée de notre modèle d'hyperconsommation des énergies fossiles oblige les pouvoirs publics et les industriels à développer des solutions alternatives pérennes et économiquement viables. Cette transition énergétique prévoit donc le recours massif à l'énergie électrique comme source principale d'énergie (éolien, solaire, biomasse, etc). Ce nouveau mode de production nécessite l'utilisation de puissances électriques importantes, donc de températures de fonctionnement élevées. L'électronique de pilotage, inévitablement, suit cette montée en puissance et en température et voit ainsi ses températures de fonctionnement s'approcher voire dépasser la limite thermique d'utilisation du silicium (175°C).

De par ces deux phénomènes, la densification des systèmes électroniques et l'augmentation des puissances dissipées, on constate une élévation générale de leur température de fonctionnement. Certains composants à base de nouveaux matériaux permettent d'élever cette limite fonctionnelle (SiC, SOI, GaAs), notamment pour les modules de puissance. Cette nouvelle recherche de composants aux performances thermiques accrues permet de surpasser les limitations du silicium.

Les connexions électriques de ces puces avec leur environnement immédiat (pistes conductrices) se fait massivement par le biais de micro fils, appelés fils de "bonding". Ces fils de taille comparable à un cheveu (quelques dizaines de microns), constitués d'or ou d'aluminium, ont, depuis le début de l'avènement de la micro-électronique, permis de répondre au besoin industriel en termes de miniaturisation et de performances. Or, la présence grandissante de hautes températures a généré une perte de fiabilité de ces structures via des mécanismes de création d'intermétalliques d'interface. Ces mécanismes peuvent conduire à la rupture de la connexion électrique, rupture qui est devenue le principal mode de défaillance des composants opérant en

hautes températures [Ling, 2008][Bahi, 2010][Ciappa, 2002][Bouarroudj-Berkani, 2008]. Cette technologie de "bonding" est mature, bon marché et généralisée à l'ensemble des acteurs de la micro-électronique.

Elever les performances de tenue aux hautes températures de ces fils de "bonding" est devenu crucial pour toute la filière électronique. En effet, afin de pallier cette limitation fonctionnelle, plusieurs solutions de remplacement ont été imaginées. On peut citer notamment l'utilisation de connexions fixes au travers du matériau (TSV), la connexion des puces via leur assemblage tridimensionnel (3D packaging) ou via la croissance de micro plots de Cuivre. Toutes ces techniques ont nécessité un effort d'investissement considérable et permettent de répondre pour tout ou partie à la problématique de la haute température. Cependant, ces nouveaux modes de connexions de puces ont tous l'inconvénient majeur d'être complexes et très coûteux.

Bénéficier de l'emploi industriellement mature des fils de "bonding" mais aux performances en hautes températures accrues permettrait de repousser les performances actuelles des modules électroniques haute température tout en garantissant une solution économiquement viable. C'est cette volonté qui a animé la demande de TRONICO.

Ainsi, notre étude, qui s'est effectuée dans le cadre d'une thèse CIFRE entre l'entreprise TRONICO et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), a pour objectif de renforcer les structures de fils de 'bonding' par l'emploi de solutions innovantes, bon marché et directement exploitables industriellement, c'est-à-dire sans modifier profondément la structure des cartes électroniques. Il est important de préciser que la stratégie développée par TRONICO nécessite d'agir sur ces connexions par renfort mécanique uniquement (cadre de ces travaux) pour qualifier ultérieurement l'impact électrique éventuel des solutions proposées. En effet, le test d'arrachement mécanique est le seul test prévu par les normes (MIL STD 883 notamment) et à ce titre cette valeur de tenue mécanique est une condition exigée pour augmenter la fiabilité globale des connexions.

Ces travaux s'intègrent dans le cadre du projet DG2HT2 (« Driver Grand Gap Haute Tension haute Température »), porté par TRONICO et qui a remporté récemment le prix de l'innovation 2013 des Pays de la Loire.

Le chapitre 1 permettra de présenter le contexte de l'étude. En effet, nous y décrirons les différents modes de défaillances de ces fils de connexion afin de mieux comprendre la cinétique de dégradation en jeu. Nous y présenterons les solutions de renfort innovantes envisagées par les polymères et les nanotechnologies.

Dans le chapitre 2, nous présenterons le contexte expérimental et technique de l'étude. En effet, ce chapitre sera l'occasion de remettre en perspective la structure générale d'un module de puissance faisant intervenir des fils de 'bonding' en tant que connexion électrique. Nous y présenterons également les techniques de caractérisation physicochimiques et mécaniques de l'étude.

Le chapitre 3 permettra de décrire le procédé de renfort à base de nanotubes de carbone développé dans ces travaux de thèse. Nous y présenterons les différentes étapes de mise en solution stable, de dépôt sur les structures filaires tridimensionnelles et leur association à un polymère de type Parylène.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude en température des propriétés physico-chimiques et mécaniques des fils de "bonding" traités à partir de polymères et de nanotubes de carbone. Ce chapitre comprendra une première partie concernant des tests environnementaux réalisés à température constante alors qu'une seconde partie traitera de tests environnementaux réalisés en condition de cyclage thermique.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de dégradation de la solution de renfort ayant satisfait aux exigences de l'industriel, à savoir celle à base de Parylène AF4. Ce chapitre évoquera également des pistes d'amélioration possibles afin de maximiser les performances obtenues.

Enfin, une conclusion générale synthétisera l'ensemble des résultats de cette étude et proposera une ou plusieurs solutions innovantes de renfort des 'bonding' en haute température.

Chapitre 1

Présentation de la situation

1.1 La connexion de puce par fil de "bonding"

Les liaisons externes d'une puce avec son environnement proche se font par le biais d'interconnexions métalliques, les 'bonding'. Celles-ci sont réalisées encore majoritairement à base de fils métalliques de diamètre compris entre 17µm et 500µm.

Le matériau de ces fils de connexions diffère selon la température d'emploi, la vitesse d'automatisation ou le coût. L'or est majoritairement utilisé dans les systèmes grand public à fiabilité modérée et ne fonctionnant pas sous contraintes thermiques (<200°C). Ce matériau représente 95% des connexions actuelles [Tummala, 2001]. Les applications dites hautes températures ou à faible encombrement utilisent l'aluminium pur ou dopé à quelques ppm de particules de nickel (lutte contre la corrosion), de magnésium ou de silicium (durcissement) [Hamidi, 1999] [Lee, 2003]. Enfin, le cuivre apporte dorénavant une réduction des coûts et tend à devenir le futur standard industriel mais reste limité à de plus basses températures [Carson, 2011].

Ces fils sont reportés sur les contacts de puce et de substrat par thermocompression (*ball 'bonding*', cas de l'or) ou par ultrasons (*wedge 'bonding*', cas de l'aluminium). Ce dernier cas est principalement utilisé pour des applications de puissance ou de haute fiabilité en milieu thermique contraint.

La méthode "wedge 'bonding'" consiste à souder un fil de 'bonding' en aluminium par ultrasons à température ambiante (figure 1) [Wen, 2002][Vasseure, 2005]. Le fil de 'bonding' est amené par un outil appelé stylet ou une aiguille, puis appliqué sur le premier plot à souder. La liaison entre le fil de 'bonding' et la zone à connecter s'effectue en combinant force (de 0,25N à 0,45N) et vibration ultrasonore [Achenbach, 2007]. Il s'agit d'une « soudure à froid ». L'énergie ultrasonique entraîne un ramollissement du fil de 'bonding' semblable à l'effet obtenu par une élévation de température. Le fil est ensuite guidé par l'outil sur le second plot à souder et une soudure « à froid » est réalisée. La soudure étant réalisée à froid, la formation de composés intermétalliques est évitée.

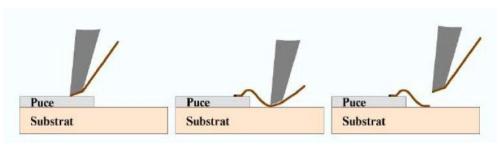


Figure 1- Procédé « Wedge 'bonding' »

1.2 Fiabilité en haute température et mode de défaillances des fils de "bonding"

1.2.1 Fiabilité en haute température

Haute température

La notion même de « haute température » est subjective puisqu'elle se définit pour une température supérieure à une température dite « classique ». Lors de l'avènement de l'électronique des semi-conducteurs dans les années 50, le silicium produit dans les fonderies garantissait une limite de fonctionnement à 135°C. Tout ce qui dépassait cette limite fonctionnelle était qualifié de haute température.

Avec l'amélioration des procédés de fabrication, de purification et la multiplicité des recherches sur le silicium, les propriétés intrinsèques des composants ont repoussé cette limite thermique à 175°C. Cette température est celle communément admise actuellement comme la température maximale de fonctionnement. Les standards et les normes de qualification des composants électroniques sont générés à partir de cette limite.

La nécessité de repousser sans cesse les limites fonctionnelles des composants silicium a vu se développer des systèmes dits durcis pour un emploi jusqu'à 200°C (pétrole, aéronautique). Les recherches incessantes ont permis de créer des composants de nouvelles générations à base de familles III-V. Ces nouveaux composants ont permis d'étendre considérablement le domaine d'emploi thermique pour finalement atteindre 250° voire 300°C (GaAs).

Il est admis actuellement que le fonctionnement d'un composant à une température supérieure à 200°C est considéré comme « haute température ». Les fils de "bonding" suivent cette logique du composant.

Ainsi, nous considérons ici un fonctionnement effectif de fils de "bonding" en milieu thermique sévère lorsque la température de l'environnement est supérieure à 200°C.

Les données de fiabilité

La littérature est pauvre et contradictoire sur les valeurs de tenue des fils de "bonding" en haute température. On doit distinguer les données évoquant des valeurs de pull test à haute température constante de celles issues de cyclages thermiques de grandes amplitudes ($\Delta T > 130$ °C).

Dans le premier cas, la majorité des données évoquent des températures maximales de 175°C. Cette limite correspond à la température maximale admise pour le silicium. C'est aussi la température haute pour les qualifications de composants silicium, procédures décrites par les normes génériques, aéronautiques et militaires (MIL-STD-883). La très

grande majorité des composants issus de l'industrie électronique sont en silicium, et, à l'heure actuelle, seuls des marchés de niche nécessitent l'emploi de composants dits haute température.

L'aspect contradictoire des données à température constante de la littérature nous a conduits à développer notre propre expérimentation à température constante afin de caractériser la tenue des fils de "bonding" issus de notre production. Ceci nous servira de base de travail afin de définir une valeur de tenue en température objective pour nos fils renforcés. L'étude s'est portée sur 200 'bonding' avec 10 d'entre eux soumis à un test d'arrachement toutes les 200H. Les fils en aluminium, d'un diamètre de 25 µm, sont soudés par la technologie wedge sur un substrat en céramique (DBC de nitrure d'alulinium). L'ensemble est mis en étuve à 250°C. Les échantillons sont prélevés à chaque période pour les tests d'arrachement et remis en étuve à l'issue.

Les résultats de cette expérience menée à 250°C sur 200 fils de "bonding" (figure 2) ont permis de visualiser une baisse très significative des valeurs initiales lors des tous premiers temps de la mise en étuve, perdant 50% de leurs valeurs en moins de 200H, soit dans le premier intervalle de mesure. Une étude de ce phénomène précoce précise même un laps de temps inférieur à 1 heure pour cette diminution [Noolu, 2004] [Teverovsky, 2005]. Une stabilisation notable à 6gf est ensuite observée jusqu'à 2000H de fonctionnement. Ces valeurs sont donc bien caractéristiques des fils de 'bonding' réalisés selon les procédés de l'entreprise TRONICO.

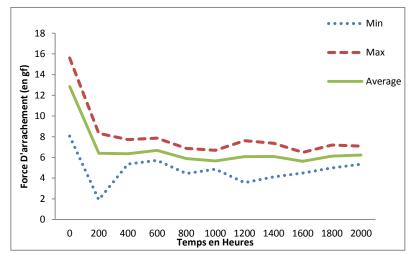


Figure 2- Valeurs de pull test relevées sur des fils de "bonding" soumis à une température de 250°C pendant 2000H

En fonction des marchés visés, des valeurs de 6 gf, quoique 2 fois supérieures à la norme, ne suffisent pas à garantir une stabilité dans le temps. En effet, les durées de vie ciblées par TRONICO dépassent largement ce temps de fonctionnement. Nous verrons par la suite que la volonté de garantir une force d'arrachement de 10 gf lors du pull test à l'issue d'une période de fonctionnement de 5 ans à 230°C est définie comme objectif par l'industriel.

Pour ce qui est du cyclage thermique, les valeurs issues de la littérature concernant la tenue des fils de "bonding" se basent principalement sur des modèles mathématiques. En effet, de nombreux modèles ont été développés afin de reproduire les mécanismes de fatigue thermique des fils de 'bonding'. On peut citer le plus célèbre, Coffin-Manson [Zommer, 1976], ses variantes [Held, 1999] [Mehrotra, 1999], ou encore celui de Basquin [Khatibi, 2010] [Bielen, 2006].

De l'aveu même de leurs auteurs, ces modèles ont leurs limites. En effet, le processus de lift off ou de rupture de connexions des fils suit une cinétique qui est très intimement liée à la fabrication de celui-ci. Les paramètres physiques décrivant un fil de "bonding" (espacement entre pieds, hauteur de 'loop' maximum, hauteur de 'loop' à milongueur...) sont multiples et impactent largement les propriétés de tenue du fil. De paramètres de procédé (puissance, temps, force...) modifient considérablement les valeurs de pull test. Bénéficier d'une formule de prédiction de la durée de vie d'un fil de "bonding" sans tenir compte de l'ensemble des paramètres influant sur celle-ci conduit à une multitude de solutions [Yang, 2013]. Ainsi, pour des fils de wedge "bonding" Aluminium de 25µm soumis à un différentiel de température de 100K, de 50°C à 150°C, les valeurs issues de la littérature indiquent 4000 cycles avant rupture complète [Olesen, 2010]. Cependant, ce différentiel de température est encore très éloigné des performances voulues par les industriels de la haute température. En effet, un différentiel de 255K, de -55°C à +200°C, est considéré comme le profil de température pour l'aéronautique [Pietranico, 2011] et plus généralement pour toute application fonctionnant en milieu thermique sévère.

1.2.2 Modes de défaillance en haute température

Les fils de "bonding" sont le premier mode de défaillance constaté sur les modules de puissance [Trigwell, 1993] [Olesen, 2010] et plus généralement sur tout système soumis à des cycles de forts différentiels de température [Yang, 2013].

Plusieurs études approfondies ont permis d'isoler les mécanismes de dégradation en fonction du profil de température vu par le système [Chang, 2003].

Température constante

Dans le cas d'une haute température d'environnement constante, le principal mécanisme de dégradation est la formation d'intermétalliques fragilisant la zone de contact électrique avec le substrat ou la puce, on parle de mécanisme de Kirkendall [Bahi, 2010][Ling, 2008][Chang, 2003].

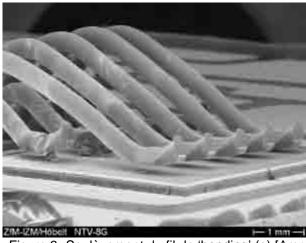
Ce mécanisme, présent lors de l'association de l'aluminium et de l'or sur fils ou sur plages de contacts, limite ainsi très fortement l'emploi en température de la majorité des cartes électroniques. En effet, les fils de "bonding" en or et les plages de report des puces en aluminium sont le standard de la microélectronique.

La croissance de l'épaisseur de l'intermétallique Au-Al, au fur et à mesure du vieillissement à haute température, mène à la formation de nouvelles phases intermétalliques Au-Al, à leur transformation en phases riches en or (Au₈Al₃ ou Au₄Al), à l'apparition et à l'élargissement des trous Kirkendall. Ces trous résultent de la coalescence des vides formés par la différence du taux de diffusion des atomes d'or et d'aluminium. Ils sont situés d'une part en périphérie de l'interconnexion, entre le fil et l'intermétallique (Au-Al) et d'autre part au centre entre deux phases intermétalliques riches en or (tel que Au₄Al_(Q)/Au₄Al_(β) ou Au₄Al/Au₈Al₃) [Chang, 2004]. Les phases intermétalliques riches en or représentent dans le cycle de fin de vie plus des 3/4 de la superficie de l'intermétallique [Breach, 2004]. La fissuration des interconnexions s'effectue principalement par le biais de ces trous Kirkendall [Chang, 2003].

En cyclage thermique

Les fils de "bonding" subissent des excursions thermiques successives causées par l'environnement et l'injection de puissance. Ces variations cycliques de la température, répétées, engendrent des contraintes thermomécaniques sur le fil de 'bonding' dues à la différence de CTE (coefficient de dilation thermique, Si= 2,6 ppm/°C et Al= 24 ppm/°C) entre les matériaux en contact (aluminium du fil de 'bonding' et puce en silicium et aluminium du fil et métaux de pistes de connexion) [Ramminger, 2000] [Cova, 1998] [Ramminger, 1998]. Les contraintes périodiques compressives, apparaissant durant les phases de montée en température des cycles thermiques, conduisent à une déformation plastique des grains de joint et dépassent ainsi la limite élastique. Ce phénomène peut conduire à l'extrusion de grains isolés. Durant les phases de refroidissement des cycles thermiques, les contraintes de tension peuvent conduire à des effets de cavitation aux joints de grains si le régime élastique est dépassé [Lutz, 2010].

Ceci conduit au vieillissement puis à la défaillance du fil de 'bonding'. Ces contraintes thermomécaniques peuvent engendrer décollement (figure 3a) et fissuration (figure 3b) du fil de "bonding".



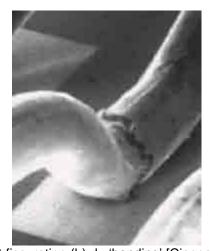


Figure 3- Soulèvement du fil de 'bonding' (a) [Amro, 2005] et fissuration (b) du 'bonding' [Ciappa, 2002]

Ainsi, les zones du fil de 'bonding' subissant les contraintes maximales sont localisées là où le degré de liberté est moindre, soit à l'interface entre le fil et la métallisation, soit dans la zone de coude située derrière cette interface (figure 4) [Wen, 2002].

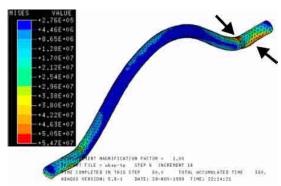


Figure 4- Localisation des zones de contraintes thermomécaniques maximales sur le fil de 'bonding'

Le cas du décollement de 'bonding', majoritaire, est initié par les contraintes thermomécaniques induites par la différence des CTE, notés α [Mitsubishi, 2014]. Les premières microfissures apparaissent dans le talon et le pied du 'bonding' (figure 5).

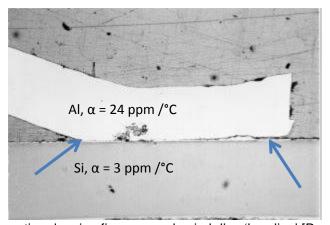


Figure 5- Propagation de microfissures sur le pied d'un 'bonding' [Ramminger, 1999]

Lorsque les deux microfissures se rejoignent au centre de la zone de contact le 'bonding' se soulève, entraînant ainsi la rupture de liaison électrique [Ciappa, 1996]. Ce phénomène, ainsi initié, s'auto accélère. En effet, la rupture d'un fil des fils de 'bonding' conduit à une élévation du courant conduit par chacun des 'bonding' restants donc de la chaleur à dissiper. Ceci conduit inévitablement à une augmentation des contraintes thermomécaniques et donc à un soulèvement accéléré, en cascade, des 'bonding's. Cependant, les puces ne sont pas altérées par ce processus, elles continuent de fonctionner mais leurs connexions électriques ne leur permettent plus d'être connectées à leur environnement (pistes du substrat, autres composants, etc.) [Mermet-Guyennet, 2007].

1.3 Solutions pour améliorer la fiabilité des "bonding"

Afin de limiter, voire d'annuler ce mode de défaillance prépondérant des systèmes électroniques en haute température, les industriels et les unités de recherche ont imaginé plusieurs solutions pour augmenter les performances de ces connexions électriques.

Une solution très largement étudiée est le remplacement pur et simple des fils de "bonding". Ce remplacement est imaginé dès la conception de l'architecture système. Ceci passe par des structures de connexions axiales de type *Trough Silicon Via (TSV)* [Al Attar, 2012], *Through Polymer Via (TPV)* [Noiray, 2012] ou renversées comme pour le flip chip de puces [Kim, 2013].

Ces technologies sont toutes onéreuses et complexes à mettre en œuvre (précision de placement, conception selon des règles spécifiques) et ne peuvent être une réponse universelle à la fiabilisation des "bonding". De plus, le manque de recul sur ces technologies en haute température ne permet pas, actuellement, de déterminer une fiabilité temporelle.

Une seconde solution proposée par le fabricant « ABB » est de limiter la fatigue des "bonding" par l'ajout, entre le fil et la puce, d'une couche tampon de CTE intermédiaire entre celui de l'aluminium et celui du silicium [Hamidi, 2004]. Ce matériau d'interface est généralement du molybdène (Mo) dont le CTE est de 5,2 ppm/°C. De plus, cette solution semble permettre une meilleure distribution du courant sur la métallisation de la puce et augmente ainsi d'un facteur 2 ou 3 la fiabilité en cyclage thermique [Bouarroudj-Berkani, 2008].

Cette solution nécessite la présence de la couche d'interface sur les contacts de la puce, ce qui n'est pas une option disponible sur les puces des fabricants. Il faut donc procéder à une étape de pulvérisation de ce métal sur des zones bien déterminées de la puce au travers un masque de lithographie. Ces étapes rendent là encore le procédé couteux et complexe et ne permettent pas de répondre à une fiabilisation des connexions des puces dans leur intégrité. En effet, cette zone de transition de CTE n'est pas présente de l'autre côté du fil de 'bonding' (fil de "bonding" sur pistes du substrat) et ne fiabilise donc que la moitié du 'bonding'.

On a donc vu que les solutions précédentes impactaient plus ou moins la conception en amont du circuit. Elles sont couteuses et leur comportement en haute température est peu ou pas étudié.

Une alternative bien plus simple à mettre en place est l'ajout d'une résine polymère sur les pieds de fils de 'bonding' [Boursat, 2006] [Dupont, 2006]. Cette solution permet de garder le contact physique entre le fil de "bonding" et la métallisation après la dégradation de cette interface [Hamidi, 1998] [Ciappa, 2002]. La durée de vie des fils de "bonding" en est considérablement augmentée en essais de cyclages actifs accélérés (figure 6).

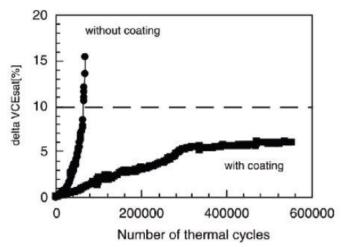


Figure 6- Effet de la couche de coating sur la durée de vie des fils de 'bonding' [Ciappa, 2002]

Parmi ces polymères de renfort, il en est un de toute première importance : le Parylène. Déposé sous phase vapeur, il permet de revêtir l'ensemble du fil de "bonding" et d'éviter ainsi des zones de moindre renfort. Son action mécanique permet de renforcer les zones de contacts et les valeurs de pull test du fil de 'bonding' s'améliorent de façon substantielle [Beach, 1988-1].

Cette solution de fiabilisation *a posteriori* des fils de "bonding" présente plusieurs avantages sur les autres solutions développées dans la littérature. En effet, ici, l'utilisation des fils de "bonding" est maintenue, ce qui implique le maintien d'une technologie mature et utilisée par tous les fabricants de cartes électroniques (procédé et machines identiques, pas de modification des qualifications des cartes). Redessiner une carte électronique en profondeur est problématique car on ne maitrise pas l'impact réel des changements topologiques sur la fiabilité en haute température à long terme. Ce problème est évité dans ce cas présent.

De plus, le coût généré par cette solution est très faible au regard des autres solutions avancées précédemment. Ce point est crucial pour un industriel comme TRONICO, qui doit fiabiliser ses cartes électroniques en haute température sans pour autant générer des surcoûts rédhibitoires.

Nous étudierons donc dans la suite de ces travaux des solutions de renfort de fils de "bonding" basées sur l'ajout de polymères.

1.4 Les Polymères de renfort

1.4.1 Les Parylènes fluorés

Les Parylènes sont des polymères très largement utilisés dans de nombreux domaines tels que l'électronique [Senkevich, 2000], l'aérospatial [Tracy, 2007] [Jeongdai, 2007] ou le biomédical [Ellis, 2008] [Xianju, 2009] [Kahouli, 2009]. Leurs propriétés de conformité et d'uniformité, d'isolation électrique [Juneja, 2006] ou encore

de barrière chimique [Jeffrey, 2004] [Beach, 1989] en font d'excellentes solutions techniques face aux environnements exigeants depuis plus de 40 ans. En effet, ce polymère possède une excellente stabilité chimique [Hanyaloglu, 1999], un dépôt dit « conforme » (c'est-à-dire un dépôt d'épaisseur constante quelles que soient les formes du support), une imperméabilité à l'eau et aux gaz [Martini, 1999] ainsi qu'une méthode de dépôt originale, simple et à température ambiante [Wu, 1997].

La famille des Parylènes comprend principalement 5 formulations, toutes sont des variantes par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du Parylène d'origine, le Parylène N, découvert par Michael Szwarc en 1948 [Szwarc, 1948]. En plus du Parylène N on note donc deux versions chlorées, le Parylène C (une substitution d'atome d'hydrogène aromatique par du chlore) et le Parylène D (deux substitutions d'atomes d'hydrogène aromatiques par du chlore) et enfin deux versions fluorées que sont le Parylène AF4 (quatre substitutions d'atomes d'hydrogène aliphatiques par du fluor) et le Parylène VT4 (quatre substitutions d'atomes d'hydrogène aromatiques par du fluor), figure 7.

Type de Parylène	Formule chimique	structure chimique
- Poly-para-xylylène appelé aussi parylène N ou PPX N	(C ₈ H ₈)	H_2C H H CH_2 H
 Poly-monochloro-para-xylylène appelé aussi parylène C ou PPX C 	(C ₈ H ₇ Cl)	$ H_2C$ H_2C $C1$ CH_2 H $C1$
 Poly-dichloro-para-xylylène appelé aussi parylène D ou PPX D 	(C ₈ H ₆ Cl ₂)	H ₂ C Cl CH ₂
- 2,3,5,6,poly-terafluoro-para-xylylène appelé aussi parylène Fluoré aliphatique ou AF-4 et parylène HT selon l'appellation de SCS	$(C_8H_4F_4)$	$-\left(F_2C \xrightarrow{H} \xrightarrow{H} CF_2\right)_n$
- α,α, Poly-difluoro-para -xylylène appelé aussi parylène fluoré aromatique ou VT-4	(C ₈ H ₄ F ₄)	$-\left(H_2C - \frac{F}{F} - CH_2\right)_n$

Figure 7- Structure chimique des principaux Parylènes commercialisés [Kahouli,2011]

A chaque variante correspondent des propriétés spécifiques ou améliorées (tableau 1). Par exemple, la substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor en position aromatique (VT4) ou aliphatiques (AF4) augmente considérablement la stabilité thermique.

Ainsi, les deux dérivés fluorés affichent des limites de stabilité thermique très hautes, parmi les plus fortes atteintes par des polymères. Cette stabilité thermique associée à une forte rigidité électrique [Wu, 1997] et un fort module d'Young (supérieur à l'époxy) conduit à privilégier ce type de Parylène fluoré pour nos applications de renfort de fils de "bonding" en conditions sévères.

Propriétés générales		Parylène N	Parylène C	Parylène D	Parylène AF4	Parylène VT4
Indice de réfraction 1.66 1.64 1.67 1.59 1.56	Propriétés générales					•
Propriétés délectriques et électriques	Densité (g/cm³)	1.12	1.29	1.42	1.32	1.58
Permittivité relative @ 1 MHz 2.68 2.7 2.7 2.35 2.22	Indice de réfraction	1.66	1.64	1.67	1.59	1.56
Permittivité relative @ 1 MHz 2.68 2.7 2.7 2.35 2.22	Propriétés diélectriques et électriqu	es	•	'	•	· ·
Permittivité relative @ 1 Hz			2.7	2.7	2.35	2.22
Facteur de dissipation tg(δ)	Permittivité relative @ 1 KHz	2.68	3	2.75	2.38	2.24
Facteur de dissipation tg(δ) @ 1 KHz 0.0017 0.0395 0.0071 0.0019 0.0018	Permittivité relative @ 1 Hz	2.68	4.2	2.8	2.4	2.25
Pacteur de dissipation tg(δ) @ 1 Hz 0.0019 0.04 0.012 0.0016 0.0018		0.003	0.0173	0.0045	0.007	0.0035
Champ de claquage (V/μm)	Facteur de dissipation tg(δ) @ 1 KHz	0.0017	0.0395	0.0071	0.0019	0.0018
Champ de claquage (V/μm) @ 5 μm 300 185-220 215 220 280	Facteur de dissipation tg(δ) @ 1 Hz	0.0019	0.04	0.012	0.0016	0.0018
Résistivité surfacique, Q.cm 10³³ 10¹⁴ 5.10¹° Résistivité volumique, Q.cm 1,4.10¹² 8,8.10¹° 2,10¹° Polarité apolaire apolaire apolaire Propriétés thermiques Température de transition vitreuse (rg, °C) 420 290 380 510 Capacité calorifique (J/g,K) 1.3 1 1 1 Température de dégradation (sous air) 175-260 125-260 150-300 400-500 300-350 Température de dégradation (sous air) 350-490 350-490 400-500 510-530 300-350 Température de dégradation (sous air) 390-490 350-490 400-500 510-530 300-350 Température de dégradation (sous air) 390-490 350-490 400-500 510-530 300-350 Température de dégradation (sous air) 390-490 350 38 36 36 Conductivité thermique (W/m.K¹) 0.126 0.084 0.096 0.096 0.096 0.096 0.096 0.096 0.096 0.096		300	185-220		220	
Résistivité volumique, Ω.cm 1,4.10 ¹⁷ 8,8.10 ¹⁸ 2.10 ¹⁸ Polarité apolaire Empérature de tituris de transition vitreuse (J.J.K.) 1.3 1 1 1 1 1 1 1 2 25000 300-350 300-350 300-350 300-350 300-350 300-350 300-350 300-350 300-350		10 ¹³	10 ¹⁴	5.10 ¹⁶		
Polarité Apolaire Apolaire		1,4.10 ¹⁷				
Température de transition vitreuse 13 50-90 100 16 65 Température de fusion (°C) 420 290 380 510 Capacité calorifique (J/g, K) 1.3 1 Température de dégradation (sous air) 175-260 125-260 150-300 400-500 300-350 Température de dégradation (sous air) 350-490 350-490 400-500 510-530 Température de dégradation (sous azote) 530 Température de dégradation (sous azote) 540 T	<u>-</u>		-		apolaire	apolaire
Température de transition vitreuse 13 50-90 100 16 65 Température de fusion (°C) 420 290 380 510 Capacité calorifique (J/g, K) 1.3 1 Température de dégradation (sous air) 175-260 125-260 150-300 400-500 300-350 Température de dégradation (sous air) 350-490 350-490 400-500 510-530 Température de dégradation (sous azote) 530 Température de dégradation (sous azote) 540 T	Propriétés thermiques		•		•	
Capacité calorifique (J/g.K)		13	50-90	100	16	65
Température de dégradation (sous air) 175-260 125-260 150-300 400-500 300-350 300-350 310-300 350-490 350-		420	290	380	510	
air) air) 350-490 350-490 400-500 510-530 Température de dégradation (sous vide) 390-490 530 530 Température de dégradation (sous vide) 390-490 530 530 Conductivité thermique (W/m.K¹) 0.126 0.084 0.096 Coefficient d'expansion linéaire (ppm) 69 35 38 36 36 Propriétés mécaniques Module d'élasticité (GPa) 2.4 3.2 3.8 2.55 Limite d'élasticité (MPa) 42 55 60 51.7 Résistance mécanique (MPa) 45 70 75 75 Elasticité (%) 2.5 2.9 3 3 Limite de rupture (%) 10-30 10-30 10-30 Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.31 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.0 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10 18		1.3	1			
Solution Solution		175-260	125-260	150-300	400-500	300-350
vide) Onductivité thermique (W/m.K ⁻¹) 0.126 0.084 0.096 Coefficient d'expansion linéaire (ppm) 69 35 38 36 36 Propriétés mécaniques Module d'élasticité (GPa) 2.4 3.2 3.8 2.55 Limite d'élasticité (MPa) 42 55 60 51.7 Résistance mécanique (MPa) 45 70 75 Elasticité (%) 2.5 2.9 3 Limite de rupture (%) 10-30 10-30 10-30 Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.35 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 10.01 0.01 11 Transmission de vapeur H ₂ O @ 12 4 2 11 37°C (10 ⁻¹³) 9 0.93 0.93 O ₂ 78.4 14.4 64 4.62 0.93 0.93 0.93		350-490	350-490	400-500	510-530	
Coefficient d'expansion linéaire (ppm) 69 35 38 36 36 Propriétés mécaniques Module d'élasticité (GPa) 2.4 3.2 3.8 2.55 Limite d'élasticité (MPa) 42 55 60 51.7 Résistance mécanique (MPa) 45 70 75 Elasticité (%) 2.5 2.9 3 Limite de rupture (%) 10-30 10-30 10-30 Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.35 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.0 Transmission de vapeur H₂O @ 12 4 2 11 37°C (10¹¹³) 7 2 9 0.93 O₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO₂ 429 15.5 26 18.74 H₂S 1590 26 2.9 <t< td=""><td></td><td>390-490</td><td></td><td></td><td>530</td><td></td></t<>		390-490			530	
Coefficient d'expansion linéaire (ppm) 69 35 38 36 36 Propriétés mécaniques Module d'élasticité (GPa) 2.4 3.2 3.8 2.55 Limite d'élasticité (MPa) 42 55 60 51.7 Résistance mécanique (MPa) 45 70 75 Elasticité (%) 2.5 2.9 3 Limite de rupture (%) 10-30 10-30 10-30 Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.35 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.0 Transmission de vapeur H₂O @ 12 4 2 11 37°C (10¹¹³) 7 2 9 0.93 O₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO₂ 429 15.5 26 18.74 H₂S 1590 26 2.9 <t< td=""><td>Conductivité thermique (W/m.K⁻¹)</td><td>0.126</td><td>0.084</td><td></td><td>0.096</td><td></td></t<>	Conductivité thermique (W/m.K ⁻¹)	0.126	0.084		0.096	
Module d'élasticité (GPa) 2.4 3.2 3.8 2.55 Limite d'élasticité (MPa) 42 55 60 51.7 Résistance mécanique (MPa) 45 70 75 Elasticité (%) 2.5 2.9 3 Limite de rupture (%) 10-30 10-30 Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.35 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 Transmission de vapeur H ₂ O @ 12 4 2 11 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10 ⁻¹⁸ N ₂ 15.4 2 9 0.93 O ₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO ₂ 429 15.5 26 18.74 H ₂ S 1590 26 2.9 SO ₂ 3790 22 9.53	Coefficient d'expansion linéaire			38		36
Limite d'élasticité (MPa) 42 55 60 51.7 Résistance mécanique (MPa) 45 70 75 Elasticité (%) 2.5 2.9 3 Limite de rupture (%) 10-30 10-30 10-30 Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.35 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 Transmission de vapeur H ₂ O @ 12 4 2 11 37°C (10 ⁻¹³) 37°C (10 ⁻¹³) 9 0.93 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10 ⁻¹⁸ 2 9 0.93 O ₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO ₂ 429 15.5 26 18.74 H ₂ S 1590 26 2.9 SO ₂ 3790 22 9.53	Propriétés mécaniques		•	1	•	•
Résistance mécanique (MPa) 45 70 75 Elasticité (%) 2.5 2.9 3 Limite de rupture (%) 10-30 10-30 10-30 Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.35 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 Transmission de vapeur H ₂ O @ 12 4 2 11 37°C (10 ⁻¹³) 37°C (10 ⁻¹³) 9 0.93 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10 ⁻¹⁸ 2 9 0.93 O ₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO ₂ 429 15.5 26 18.74 H ₂ S 1590 26 2.9 SO ₂ 3790 22 9.53	Module d'élasticité (GPa)	2.4	3.2	3.8	2.55	
Elasticité (%)		42	55	60		
Elasticité (%)	Résistance mécanique (MPa)	45	70	75		
Coefficient de friction statique 0.25 0.29 0.35 0.15 Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 Transmission de vapeur H ₂ O @ 12 12 4 2 11 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10 ⁻¹⁸ N ₂ 15.4 2 9 0.93 O ₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO ₂ 429 15.5 26 18.74 H ₂ S 1590 26 2.9 SO ₂ 3790 22 9.53		2.5	2.9	3		
Coefficient de friction dynamique 0.25 0.29 0.31 0.13 Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 Transmission de vapeur H₂O @ 37°C (10¹¹³) 12 4 2 11 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10¹¹8 N₂ 15.4 2 9 0.93 O₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO₂ 429 15.5 26 18.74 H₂S 1590 26 2.9 SO₂ 3790 22 9.53	Limite de rupture (%)	10-30	10-30	10-30		
Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 Transmission de vapeur H_2O @ $37^{\circ}C$ (10^{-13}) 12 4 2 11 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m). 10^{-18} N_2 15.4 2 9 0.93 O_2 78.4 14.4 64 4.62 CO_2 429 15.5 26 18.74 H_2S 1590 26 2.9 SO_2 3790 22 9.53	Coefficient de friction statique	0.25	0.29	0.35	0.15	
Propriétés comme couche barrière Absorption d'eau (%) 0.1 0.1 0.1 0.01 Transmission de vapeur H ₂ O @ 37°C (10°13) 12 4 2 11 Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10°18 N ₂ 15.4 2 9 0.93 O ₂ 78.4 14.4 64 4.62 CO ₂ 429 15.5 26 18.74 H ₂ S 1590 26 2.9 SO ₂ 3790 22 9.53		0.25	0.29	0.31	0.13	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Propriétés comme couche barrière	•	•	•	•	•
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.1	0.1	0.1	0.01	
N2 15.4 2 9 0.93 O2 78.4 14.4 64 4.62 CO2 429 15.5 26 18.74 H2S 1590 26 2.9 SO2 3790 22 9.53		12	4	2	11	
N2 15.4 2 9 0.93 O2 78.4 14.4 64 4.62 CO2 429 15.5 26 18.74 H2S 1590 26 2.9 SO2 3790 22 9.53	Perméabilité au gaz (mol/Pa.s.m).10	-18		1		1
O2 78.4 14.4 64 4.62 CO2 429 15.5 26 18.74 H2S 1590 26 2.9 SO2 3790 22 9.53	N ₂	15.4	2	9	0.93	
CO2 429 15.5 26 18.74 H2S 1590 26 2.9 SO2 3790 22 9.53				64		
H ₂ S 1590 26 2.9 SO ₂ 3790 22 9.53				26	18.74	
SO ₂ 3790 22 9.53						
			22			
	Cl ₂	148	0.7	1.1		

Tableau 1- Propriétés physiques des principaux Parylènes utilisés dans des applications industrielles [Kumar, 2009] [Wolgemuth, 2012] [Alexandrova, 1996] [Gorham, 1966]

Dépôt par CVD

A l'instar des autres types de Parylènes, les Parylènes fluorés sont déposés par un procédé en phase vapeur sous vide s'apparentant à la CVD, le VDP (« Vapor Deposition Polymerization ») [Fortin, 2004] [Gorham, 1966]. L'originalité de cette méthode pour le dépôt d'un polymère permet l'obtention d'un film transparent et conforme sur la surface à revêtir avec un très grand pouvoir de pénétration sur les objets de formes complexes. Il est également très intéressant de noter que ce procédé

se réalise sans solvant, ce qui évite tout dégazage associé lors du fonctionnement sous hautes températures [Khazaka, 2011].

Le dépôt s'effectue selon la méthode de Gorham [Gorham, 1966] en trois grandes étapes (figure 8) :

- Une poudre de précurseur, le dimère, de 1,1,2,2,9,9,10,10 octafluoro [2.2] paracyclophane pour le Parylène AF4 (figure 8*a*) et de 4,5,7,8,12,13,15,16 octafluoro [2.2] paracyclophane pour le Parylène VT4 (figure 8*b*), est sublimée par chauffage à 150°C sous vide primaire de 1,33 mbar [Simkovic, 1999].

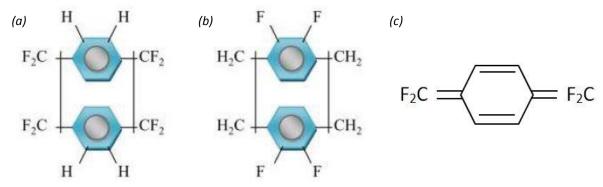


Figure 8- Structures chimiques des dimères d'octafluoro [2.2] paracyclophane de Parylène AF4 (a) et de Parylène VT4 (b) et du monomère actif de Parylène AF4 de forme quinoïde (c)

- Les vapeurs obtenues sont ensuite transférées dans une seconde chambre du réacteur VDP pour y subir une pyrolyse à 680°C (Parylène VT4) ou 730°C (Parylène AF4) sous un vide de 6,66.10⁻¹ mbar. Cette plus haute température de pyrolyse pour le Parylène AF4 est due à la plus forte énergie de liaison des liaisons aliphatiques CF₂-CF₂ comparé à la liaison CH₂-CH₂. A ce stade, le dimère est séparé en deux monomères fluorés actifs sous forme quinoïde (exemple du monomère de Parylène AF4 en figure 8*c*) [Kahouli, 2012].
- Enfin, la dernière étape consiste au transfert des monomères dans la chambre de dépôt où se trouve l'objet à revêtir, ceci est effectué à température ambiante et sous un vide de 1,33.10⁻¹ mbar. Les monomères s'y déposent et polymérisent spontanément par succession de couches à un taux de dépôt d'environ 1 μm/h. Ce taux est plus bas que dans le cas des autres types de Parylènes (5 μm/h) du fait de la substitution d'atomes d'hydrogène par des éléments fluorés. En effet, la position des atomes de fluor sur le cycle aromatique ou sur les carbones aliphatiques modifie la polarité de la molécule et donc son niveau d'interaction avec le substrat ou la couche en croissance. Pour pallier à ce phénomène, on refroidit le substrat à une température de -20°C (AF4) ou 11°C (VT4) par le biais d'un support cryogénique, ce qui permet *in fine* d'atteindre des taux de dépôt quasi comparables aux Parylènes classiques.

L'emploi de système de refroidissement pour augmenter les vitesses de dépôt des Parylènes fluorés a cependant un effet pervers sur la perte de matière de dimère lors du processus de dépôt. En effet, en accélérant le dépôt sur le substrat on augmente également les pertes de monomères actifs captés par les pièges à froid des parois de l'enceinte, ce qui a pour conséquence de diminuer le rendement total. Ceci s'associe à une chimie complexe de fabrication du précurseur fluoré, elle-même à faible rendement. La conséquence finale en est un coût élevé pour ces Parylènes fluorés, près de 10 fois plus chers que leurs homologues classiques. Ce surcoût a longtemps limité son emploi pour des applications exigeantes ne trouvant satisfaction qu'avec ce produit. Un effort considérable est mené à ce jour pour trouver une chimie du précurseur plus efficace ainsi que des optimisations de procédés limitant les pertes de rendement.

1.4.2 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Comme évoqué précédemment, la littérature nous laisse penser que les Parylènes, et plus particulièrement les fluorés de type AF4 et VT4, peuvent être une solution performante de renfort de fils de "bonding". Leurs qualités uniques permettent en effet de proposer des solutions innovantes en termes de température critique, de fiabilité ou de qualité sur des produits propres qui n'auraient pas vus le jour sinon.

Cependant, ces deux Parylènes possèdent un handicap aux yeux d'une entreprise soucieuse d'en tirer des bénéfices ; le surcoût et la problématique stratégique de soustraitance (cas de l'AF4). En effet, même si le coût d'un revêtement de ce type ne remet pas en question la viabilité économique des cartes électroniques ainsi renforcées, l'idée de bénéficier d'une solution de renfort de 'bonding' à faible coût et totalement maîtrisée en interne de la société est bien sûr séduisante. C'est pourquoi, l'emploi du Polyvinylpyrrolidone provient de cette idée que ce polymère bon marché et facile d'emploi pourrait assurer un rôle de renfort mécanique sur la structure des fils de 'bonding'.

Polyvinylpyrrolidone (PVP): Généralités

Ce polymère amorphe, dont la formule est donnée sur la figure 9, possède plusieurs propriétés clés pour un renfort de fils de "bonding" en haute température. En effet, il possède une stabilité thermique de l'ordre de 388°C [Razzak, 1999][Otsuka, 2008][Chen, 2012], est utilisé comme renfort mécanique de structures [Robinson, 1990][Sessa, 2011], possède une très forte adhésion [Basha, 2011], une forte rigidité diélectrique [Abdelrazek, 2013], est chimiquement stable [Abdelrazek, 2013], écologique[Wajid, 2012] et bon marché. Cependant, il n'est pas mentionné dans la littérature son utilisation comme agent de renfort de "bonding".

Son utilisation est principalement effective dans les cosmétiques, le domaine pharmaceutique [Haaf, 1985], l'alimentaire [Barabas, 1989], les encres d'impression, les détergents, les colles [Wang, 2012] mais il est également très répandu en tant qu'agent de mouillage, de dispersion de nanoparticules, de stabilisateur ou d'épaississant de solutions colloïdales [Li, 2003] [Wang, 2008].

Ce polymère étant tout de suite disponible au sein de TRONICO, du fait de son utilisation comme polyélectrolyte de dispersion des nanotubes de carbone (cf § 3 sur les solutions de CNT), il était intéressant de tester son potentiel de renfort de nos structures de "bonding".

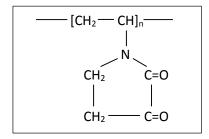


Figure 9- élément chimique répétitif du PVP

Des essais préliminaires d'évaluation comme renfort de 'bonding' ont en effet permis de démontrer une amélioration de leur valeur de tenue par pull test. Ce point est évoqué dans le chapitre consacré à sa mise en solution (§Ch4).

1.5 L'ajout de nanoparticules aux solutions de renfort

Les polymères de l'étude utilisés comme solution de renfort des propriétés mécaniques des fils de "bonding" possèdent des qualités mécaniques avérées. Leur utilisation comme renfort de 'bonding' est évoquée par la littérature [Licari, 2003].

Les polymères candidats au renfort de "bonding" peuvent cependant voir leurs performances mécaniques améliorées par un dépôt localisé de nanoparticules. En effet, l'ajout de nanotubes de carbone a notamment été largement utilisé pour augmenter les performances de certains polymères, que ce soit de façon homogène [Wong, 2003][Ruiz, 1998][Hersam, 1998] ou localisée [Andrews, 2004]. Leurs propriétés intrinsèques se voient améliorées et permettent de réaliser des structures dites nanocomposites. La difficulté évoquée par la littérature de bénéficier de propriétés macroscopiques identiques à celles des particules nanométriques incorporées est réelle mais leur ajout conduit toujours à une amélioration des performances globales du polymère de base [Du, 2002]. Certains domaines industriels ont vu ainsi apparaître des composés hybrides dopant les performances du secteur. Ainsi à titre d'exemple, dans le domaine aéronautique, on peut noter des réductions de poids (à performances égales) atteignant 14% [O'Donnel, 2004] pour des structures nanocomposites.

L'insertion de ces nanoparticules de carbone peut se faire par un dépôt sans orientation particulière [Fisher, 2002][Dufresne, 2002][Li, 2004] ou avec alignement de celles-ci [Garcia, 2007]. Les performances qui en découlent sont maximisées dans ce dernier cas.

De toutes ces structures hybrides polymère – nanotubes de carbone développées depuis plus d'une décennie, on peut retenir que celles-ci ont toujours augmenté les performances habituelles du polymère matriciel. De tout ce que l'on peut lire dans la littérature, l'association avec les nanotubes de carbone même avec un rendement non optimal (pas d'alignement par exemple ou milieu inhomogène) engendre une structure au module d'Young plus élevé. Ainsi, on peut noter les premiers travaux faisant état d'une amélioration de polyvinyl alcool (PVA) par l'ajout de CNT [Cadek, 2002], où le module d'Young du polymère passe de 7 GPa à 12,6 GPa avec une insertion de seulement 0,6 % wt de CNT. Cette équipe a reproduit l'expérimentation avec du poly (9-vinylcarbazole), ou PVK, avec là encore une augmentation du module d'Young de 2 GPa à 5,6 GPa pour une insertion de 4,8 % wt de CNT. De même, sur des polymères de plus forte résistance mécanique, la valeur du module d'Young relevée pour du phenylene vinylene oligomer (PVO) passe de 138 GPa à 167 GPa pour une insertion de 10 % wt de CNT [Kumar, 2002].

Cette possibilité de bénéficier d'un renfort structurel des polymères de l'étude est offerte par les nanotechnologies. Cet ajout de nanotubes de carbone fera donc l'objet d'une possibilité de solution de renfort des 'bonding' et sera détaillée dans les paragraphes suivants.

1.5.1 Les nanotubes de carbone : généralités

Le carbone compte trois états allotropiques : le graphite, le diamant et les fullerènes, représentés sur la figure 10. Cette dernière forme découverte en 1985 par les équipes de l'anglais Harold Kroto et de l'américain Richard Smalley [Kroto, 1985] leur valut le prix Nobel de physique en 1996.

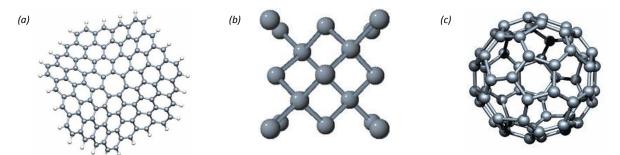


Figure 10- Les trois états du carbone : le graphite (a), le diamant (b) et le fullerène (c)

A peine six ans après cette découverte, en 1991, le japonais Sumio lijima découvre une nouvelle variante à forme tubulaire [lijima, 1991].

Toutes ces structures peuvent être classées par dimensionnalité: le diamant et le graphite constituent les états tridimensionnels du carbone, le graphène est bidimensionnel, les nanotubes de carbone sont à classer dans les états unidimensionnels tandis que les fullerènes arrivent en bout de classement, dans les états quasi-ponctuels. Les nanotubes, dont le diamètre n'excède pas quelques

nanomètres lorsqu'ils sont mono-paroi (et quelques centaines de nanomètres en multiparois), et dont la longueur peut aller jusqu'à quelques centaines de micromètres, possèdent des propriétés étonnantes ayant fait l'objet de très nombreuses études.

Les nanotubes de carbone peuvent être vus comme des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et fermés aux deux bouts. Le graphène correspond à un plan unique de la structure du graphite. Dans ce système, les atomes de carbone sont organisés selon un réseau hexagonal. Selon la direction de repliement par rapport aux vecteurs de bases du réseau du graphène on obtient différents types de nanotubes : on parle de différentes hélicités (figure 11). Cette hélicité impacte directement leurs propriétés et les différencie par une nature métallique (créneau) ou semi-conductrice (zig-zag et chiral).

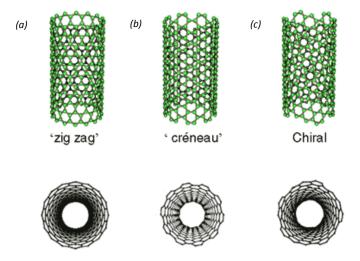


Figure 11- Les différentes hélicités des nanotubes de carbone : zig-zag (a), créneau (b) et chiral (c) [Onera, 2014]

Le nanotube multi-paroi se présente comme un empilement de plusieurs nanotubes concentriques aux chiralités différentes [Pacchini, 2008]. On peut associer cette image aux poupées russes. Ces nanotubes, dits également MWCNT (multi-walled carbon nanotube), sont plus faciles à synthétiser et ne nécessitent pas de catalyseur. La distance entre tubes est typiquement de 3,4 Å [Charlier, 1993].

Propriétés mécaniques

Les liaisons covalentes C-C en disposition hexagonale permettent de répartir uniformément les contraintes et les déformations et confèrent donc au nanotube de carbone (CNT) des propriétés mécaniques exceptionnelles [Ricart, 2008]. Les simulations numériques [Lu, 1997] et les expérimentations [Krishnan, 1998] s'accordent à donner des valeurs de module d'Young de 1,2 TPa.

Malgré leur grande rigidité, les CNT se plient au-delà d'une certaine contrainte : leur flexibilité leur permet d'atteindre une courbure de 110° de façon réversible sans dégâts sur la structure [Despres, 1995][lijima, 1996]. Cette association de grande rigidité et de super flexibilité est source de performances exceptionnelles [Falvo, 1997].

Au final, avec une résistance à la traction de 45 GPa [Robertson, 1992] et un module d'Young très largement supérieur au diamant [Yakobson, 1996], les nanotubes de carbone affichent des propriétés mécaniques bien supérieures à tous les autres matériaux.

Propriétés électriques

Seuls les CNT à chiralité créneau ont un comportement de conducteur métallique, soit 1/3 des CNT [Saito, 1992]. Cependant, dans le cas de MWCNT, la probabilité d'avoir un nanotube à comportement métallique est évaluée à 75 % [Sagnes, 2003], ceci s'explique par le fait que le gap, noté E_g , suit une relation inversement proportionnelle à son diamètre [Xu, 2003].

Du fait de leur structure électronique unidimensionnelle, le transport est dit balistique [Franck, 1998][Chiu, 2005], ce qui implique que l'électron traverse le CNT sans collision et dissipation d'énergie. Cette propriété de transport balistique lui confère une résistance théorique quantique de 6,5 k Ω , indépendamment de sa longueur [Yao, 2001].

Une propriété électronique exceptionnelle des CNT est la densité de courant maximale des CNT métalliques puisqu'elle atteint 10⁹ A.cm⁻², soit 1000 fois plus que le cuivre [Dragoman, 2006]. De même, la mobilité électronique atteinte de 10⁵ à 10⁶ cm².V⁻¹.s⁻¹ [Ma, 2010] est plus de 100 fois supérieure à celle du Silicium (1400 cm².V⁻¹.s⁻¹).

Propriétés thermiques

Le diamant et le graphite sont généralement connus comme d'excellents conducteurs thermiques à température ambiante. La liaison covalente dans le diamant étant isotrope, celui-ci dissipe la chaleur à hauteur de 2000 W.m⁻¹.K⁻¹ à température ambiante et le graphite, lui, atteint même 3000 W.m⁻¹.K⁻¹.

Les CNT, quant à eux, sont fortement anisotropiques. On distingue donc la conductivité thermique longitudinale λ_{long} (maximale) de leur conductivité thermique transversale λ_{tran} (minimale). Les modèles numériques sont pour une fois assez éloignés des valeurs mesurées. Ainsi, les simulations donnent des valeurs de dissipations thermiques λ_{long} = 6600 W.m⁻¹.K⁻¹ pour une structure supposée sans défaut [Berber, 2000]. Si l'on prend en compte des défauts structuraux inhérents aux procédés de fabrication, les valeurs expérimentales chutent de moitié pour atteindre 2980 W.m⁻¹.K⁻¹ [Che, 2000]. Cette valeur corrigée est d'ailleurs identique pour des nanotubes mono-parois ou des multiparois. Les expérimentations corroborent ces valeurs longitudinales corrigées [Small, 2003][Fujii, 2005], ce qui reste tout de même équivalent au graphite.

Ces valeurs de conductivité thermique très encourageantes ont d'ailleurs conduit à envisager leur emploi en tant que conducteur de chaleur dans des composites [Choi, 2003].

En pratique, la longueur des CNT est généralement supérieure au micron, ce qui n'altère pas la conductivité axiale. Il semble plutôt que la chute de conductivité thermique est associée à l'augmentation du nombre de contacts des CNT regroupés en fagots [Mbitsi, 2010].

1.5.2 Les nanotubes de carbone : fonctionnalisation

La courbure des plans de graphène constituant les CNT induit une modification partielle de l'hybridation des liaisons covalentes C-C. Plus le diamètre sera petit, plus la réactivité des parois et la physisorption sera exacerbée [Niyogi, 2002]. De la même manière, les défauts structuraux des CNT facilitent la création de liaisons chimiques en surface. Ces propriétés spécifiques, ainsi que la présence de pentagones à leurs extrémités, leur permettent de prendre part à de très nombreuses réactions chimiques [Hirsch, 2002]. Un grand intérêt est donc porté au contrôle de la chimie qui entoure les CNT. En effet, les propriétés physiques (conductivité, propriétés mécaniques, propriétés optiques, solubilité...) des CNT dépendent beaucoup de leur chimie de surface [Sgobba, 2009]. De plus, leur géométrie très spécifique de nano-objets tubulaires engendre des comportements et des applications potentielles uniques. Dans ce paragraphe, quelques aspects de la chimie des nanotubes sont brièvement évoqués.

Liaisons covalentes

La fonctionnalisation covalente de CNT peut être mise en œuvre via différents mécanismes. Elle peut avoir lieu directement par une réaction sur les cycles aromatiques de la paroi ou au niveau de sites de défauts structuraux (de synthèse ou induits) [Chen, 1998]. Les CNT sont à la frontière entre la molécule et le nano-objet. De par ce fait, les réactions chimiques mettant en jeu des CNT ne peuvent être décrites que localement par rapport à celui-ci. Elles se produisent de manière aléatoire sur la longueur du tube. La fonctionnalisation covalente directe peut être réalisée, par exemple, par réaction avec du dichlorocarbène [Hu, 2003], du difluor [Khabashesku, 2002] ou encore par des sels de diazonium [Strano, 2003]. De très nombreuses autres réactions sont possibles et sont largement traitées et compilées dans la littérature [Hauke, 2010]. Après la fonctionnalisation du tube, un grand nombre de réactions secondaires sont possibles sur les groupements chimiques décorant la paroi afin de synthétiser la fonction chimique désirée [Bahr, 2002].

La plupart des réactions chimiques sont thermodynamiquement peu favorables à la modification de la structure de la paroi des CNT. L'utilisation de points de moindres énergies est alors nécessaire, la fonctionnalisation peut ainsi se faire via les défauts du tube. Les défauts structuraux induits lors de la formation du tube, mais également les extrémités [Sano, 2001], ouvertes ou non, peuvent être utilisés. Une étape permettant d'augmenter la concentration de défauts de synthèse est très souvent nécessaire. Une oxydation partielle des parois, via une réaction en milieu acide par exemple, entrainera

la formation de groupements oxygénés (carbonyle, hydroxyle ou encore carboxylique) qui pourront ensuite être modifiés via de nombreuses réactions [Sun, 2002].

Les buts de telles modifications et ajouts chimiques sont très variés. Il peut s'agir d'une modification de certains paramètres physiques des CNT tels que les propriétés conductrices [Goldsmith, 2007], la solubilité [Hwang, 2011][Zhu, 2003], ou encore les propriétés optiques [Khabashesku, 2002]. La fonctionnalisation covalente des CNT peut également servir à y accrocher d'autres objets, molécules ou fonctions afin de conjuguer leurs propriétés. Ainsi, de nombreuses applications des CNT vont nécessiter une ou plusieurs étapes de fonctionnalisation préalablement à leur mise en œuvre.

Liaisons non covalentes

La fonctionnalisation non covalente des CNT peut s'avérer nécessaire pour éviter de dégrader certaines de leurs propriétés en ayant recours à des réactions induisant des modifications de leur structure. Dans ce type de fonctionnalisation, les forces de Van der Waals sont responsables de l'adsorption des espèces à la surface des tubes. Ces forces sont par ailleurs responsables de la très grande force d'adhésion entre CNT (environ 2 eV / nm) ou entre un CNT et une surface [Liu, 2008]. La structure des CNT n'est globalement pas perturbée par ces fonctionnalisations, et leurs propriétés intrinsèques restent inchangées [Star, 2001]. La présence de molécules adsorbées change certains de leur comportement, on peut par exemple observer une variation de leur conductivité. Ainsi, la fonctionnalisation non covalente de la surface des CNT permet leur utilisation en tant que capteurs, en tant que renforts mécaniques dans des composites ou leur dispersion en milieu liquide.

Les espèces utilisées pour créer des liaisons non covalentes sont le plus souvent des tensioactifs (surfactants) de type SDS (dodécylsulfate de sodium) ou des polyélectrolytes de type PVP (polyvinylpyrrolidone).

1.6 Conclusion sur la problématique de renfort des 'bonding'

Nous avons vu dans ce chapitre que le premier mode de dégradation d'un module électronique en haute température était la connexion de puces par fils de "bonding". Malgré l'amélioration certaine apportée aux modules électroniques pour garantir un fonctionnement sous de forts régimes de puissance et de température (composants semi-conducteurs, frittage d'argent pour le report de puces, encapsulant Parylène), cette liaison électrique reste le talon d'Achille du module électronique.

Des solutions ont été proposées pour pallier ce mode de dégradation (intégration 3D, couches métalliques tampon) mais elles nécessitent des développements très coûteux car elles nécessitent une modification partielle ou totale des procédés de fabrication.

La conservation des fils de 'bonding' tout en renforçant leur structure par l'ajout de polymères seuls ou accompagnés de nanotubes de carbone semble être une solution présentant de nombreux avantages pour un industriel tel que TRONICO.

Cette voie de recherche est celle privilégiée dans ces travaux de thèse.

Chapitre 2

Contexte expérimental et technique de l'étude

2.1 Contexte technique de l'étude

Comme expliqué dans le chapitre précédent, le fil de 'bonding' est un élément crucial pour le fonctionnement d'une carte électronique. Afin de bien cerner son rôle et sa place au sein de cette carte il est important de revenir brièvement sur la structure même d'une carte électronique et plus particulièrement sur la structure des modules de puissance.

Le projet DG²HT², vise à concevoir et développer des modules de puissance, de 1kW-540V, à garantie de fonctionnement de 5 ans à 230°C, en fiabilisant les "bonding". Ces modules de puissance ont une structure particulière qui les dimensionne pour la haute température. En effet, ceux-ci sont constitués de substrats en céramiques, de dissipateur thermique ou encore d'encapsulants leur permettant d'évoluer de façon fiable dans des environnements thermiques contraints.

Nous proposons de définir dans ce chapitre la structure type des modules de puissance du projet afin de bien définir le contexte technique d'emploi des structures de "bonding" renforcées.

2.1.1 Structure générale d'un module de puissance

La structure généralement admise d'un module de puissance, figure 12, comprend des puces semi-conductrices reportées sur un substrat céramique. Les connexions sont assurées par des fils de "bonding" et un encapsulant vient protéger les composants du module.

Selon les profils de température, une semelle dissipatrice peut être reliée au substrat et elle-même reportée sur un système de refroidissement.

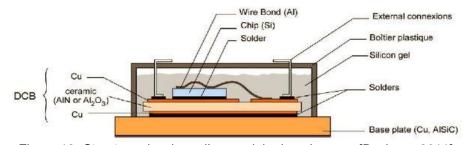


Figure 12- Structure classique d'un module de puissance [Bechara, 2011]

2.1.2 Les puces à matériaux semi-conducteurs

Pour des utilisations à des températures supérieures ou égales à 200°C, le silicium n'est plus le matériau de prédilection des puces. Ses limites de fonctionnement

imposent l'utilisation de nouveaux matériaux semi-conducteurs à large bande interdite, dits « grands gaps », tels que le carbure de silicium (SiC), le nitrure de gallium (GaN) ou le diamant. Le tableau 2 suivant récapitule les différentes propriétés de ces matériaux.

Matériau	Conduction thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Tenue diélectrique (kV/cm)	Energie de gap (eV)	
Si	150	200	1,1	
SiC-3C	450	1200	2,2	
SiC-4H	450	2000	3,26	
SiC-6H	450	2400	3	
GaN-3C	130	1000	3,27	
GaN-2H	130	3300	3,29	
Diamant	2000-2200	5600	5,45	

Tableau 2- Récapitulatif des propriétés des principaux matériaux semi-conducteurs

Malgré les performances thermiques et électriques exceptionnelles qu'il affiche, le diamant en reste encore au stade de développement, notamment pour des problèmes évidents de synthèse et de dopage [Schneider, 2005].

Malgré son intérêt certain, le GaN est encore peu utilisé dans les composants de puissance haute tension du fait de la difficulté de sa synthèse de bonne qualité [Barnes, 2013].

Le SiC reste donc le seul matériau commercialisé sous forme de diodes Schottky [Holz, 2007], de JFET ou de bras d'onduleur fonctionnant à 300°C [Morel, 2008] répondant aux besoins de l'électronique de puissance haute température.

2.1.3 Le report de puces

Depuis l'application en Janvier 2006 de la directive « ROHS », limitant voire interdisant l'emploi de substances dangereuses dans les systèmes électroniques et électriques, les alliages traditionnels haute température à base de plomb tel que le Sn₅Pb₉₅ sont restreints d'emploi et limités aux dérogations pour l'automobile, la défense et l'aéronautique. Toutes les brasures pour la haute température étaient à base de plomb. Il a donc été nécessaire de développer des solutions alternatives de remplacement utilisant des alliages plus respectueux de l'environnement.

Certains alliages affichent des performances certes amoindries mais se rapprochant des performances des alliages à base de plomb, notamment l'alliage à base d'étain, de cuivre et d'argent (Sn_{95.5}Ag₄Cu_{0.5}) [Ganesan, 2005]. Cependant ces brasures ne sont pas considérées comme haute température. Seules des alliages à base d'or pourraient répondre aux contraintes mais leur coût et la formation d'intermétalliques cassants limitent leur emploi [Jordan, 1998].

Afin de pallier les problèmes de brasure, le report de puces s'effectue de plus en plus par une technique de frittage de nanoparticules d'argent, la LTJT [Mertens, 2004]

[Schmitt, 2010]. Cette technique, mise au point par Semikron [Gobl, 2010] utilise une pâte composée de particules d'argent (de tailles micrométriques ou nanométriques) et d'un liant organique. Elle est appliquée sous forme de film ou de sérigraphie. L'assemblage est obtenu en portant le joint à une température modérée de 250°C, avec application simultanée d'une pression de 10 MPa, selon un cycle de temps défini. A cette température, nettement inférieure à la température de fusion de l'argent (961°C), les particules s'agglomèrent (processus de frittage) pour former un solide faiblement poreux. Les performances thermiques et électriques du joint ainsi obtenu sont très proches de celles de l'argent massif, ce qui est bien supérieur à tous les alliages de brasure [Medjahed, 2012]. Le principal avantage de cette solution est la stabilité théorique du joint jusqu'à 961°C.

2.1.4 Le substrat

Le substrat joue le rôle de support pour les composants électroniques. Sa surface doit supporter les pistes conductrices, des éléments diélectriques ou résistifs qui forment la partie passive du module, mais est surtout le lieu d'assemblage des puces semi-conductrices. Electriquement, il assure l'isolation entre la partie active du module et le support sur lequel le module de puissance est monté. Par ailleurs, il doit posséder une conductivité thermique suffisamment grande pour garantir une évacuation des calories générées par le fonctionnement des puces.

Le choix du type de substrat pour les modules de puissance repose sur plusieurs critères : électriques, thermiques et mécaniques. Deux familles sont possibles : les diélectriques organiques et les céramiques.

Les substrats organiques dimensionnés pour la haute température sont de la famille des polyimides. Ils supportent une température maximum de 200°C (220°C sur de très faibles durées). Leur utilisation pour des applications supérieures ou égales à 200°C n'est pas envisageable.

Seule la céramique répond au critère de fonctionnement à une température supérieure à 200°C.

Les céramiques pour les substrats électroniques peuvent être de trois natures différentes : l'alumine (Al_2O_3), le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure de silicium (Si_3N_4). On pourrait également y inclure l'oxyde de béryllium (BeO) mais sa toxicité contraint fortement son emploi lors de manipulations industrielles. La liste des propriétés des céramiques visées est détaillée dans le tableau 3.

	Si ₃ N ₄	AIN	Al ₂ O ₃
Constante diélectrique	8-9	8-9	9-10
Tan δ	2.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴ – 1.10 ⁻³
Résistivité (Ω.m)	> 10 ¹²	> 10 ¹²	> 10 ¹²
Champ de claquage (kV/mm)	10-25	14-35	10-35
Conductivité thermique (W/m.K)	40-90	120-180	20-30
Résistance à la flexion (MPa)	600-900	250-350	300-380
Module d'Young (GPa)	200-300	300-320	300-370
Résistance à la rupture (MPa.m ^{1/2})	4-7	2-3	3-5
CTE (ppm/°C)	2,7-4,5	4,2 - 7	7-9
Technologies disponibles de substrats en couches métalliques épaisses	AMB (Active Metal Brazing) : Cu	DBC(Direct Bonded Copper) : Cu AMB (Active Metal Brazing) : Al	DBC(Direct Bonded Copper) : Cu

Tableau 3- Principales propriétés électriques, mécaniques et thermiques des 3 principales céramiques utilisées en électronique

Pour des applications sans excursions de température, la structure la plus courante est le DBC (*Direct 'bonding' Copper*). Cette structure est composée d'une céramique, généralement de l'Al₂O₃ ou de l'AlN, sur laquelle du cuivre est déposé sur ses 2 faces [Camilleri, 2012].

Pour des applications où de forts cyclages thermiques sont envisagés, les contraintes mécaniques, dus au différentiel de CTE entre les éléments constituants, engendrent le décollement du cuivre du DBC. Ce problème peut être limité en partie par l'ajout de structures en « dimples ». Ces structures, figure 13, agissent comme des zones d'absorption des mouvements de matière lors des cycles de dilatation et compression. Cependant leur efficacité est limitée à de faibles différentiels de température.



Figure 13- Exemple de dimples sur DBC AIN

Dans le cas de forts cyclages thermiques, la structure utilisée est généralement de type AMB (*Active Metal Brazing*). Cette structure est constituée d'une couche de cuivre de forte épaisseur (200 à 500µm) assemblée à la couche céramique (Si₃N₄) par une brasure d'alliage Ti/Ag/Cu [Kyocera, 2014]. Cette céramique, de résistance mécanique plus forte que l'alumine ou le nitrure d'aluminium, limite l'apparition de fissures lors de forts cycles thermiques et permet ainsi de s'affranchir de l'utilisation de semelle entre le substrat et le système de refroidissement [Luan, 2010].

2.1.5 Les connexions

Les connexions internes des puces du module de puissance (puce-substrat, puce-puce, puce-connecteurs) se font généralement par soudage aux ultrasons d'un fil de "bonding" ou de rubans. Des technologies d'interconnexions 3D (solder bumps, micropoteaux) sont développées afin de permettre une compacité du module mais restent encore anecdotiques à ce jour.

2.1.6 L'encapsulation

L'encapsulation est utilisée, d'une part, afin de protéger l'ensemble du module des agressions extérieures (contaminations, humidité, gaz, etc.) et d'autre part afin de renforcer l'isolation électrique dans le module. Généralement, on utilise du gel silicone pour réaliser cette encapsulation. Déposé sous forme liquide, ce gel est ensuite polymérisé à température ambiante ou à haute température.

Son très fort CTE, de l'ordre de 200 ppm/°C, induit cependant de fortes contraintes thermomécaniques au sein du module, notamment sur les fils de "bonding". C'est pourquoi des solutions dites de « conformal coating », ou revêtement conforme, à base de Parylène ont tendance à remplacer cet encapsulant traditionnel pour les applications de haute température et/ou de haute fiabilité.

2.1.7 Semelle et dissipateur thermique

Dans la majorité des cas, l'assemblage, constitué des éléments actifs, des substrats isolants et des connexions, repose sur une semelle métallique permettant le maintien mécanique de l'ensemble et la liaison avec le dissipateur thermique. Pour limiter l'élévation de température et augmenter la fiabilité, la semelle doit posséder de bonnes performances mécaniques (rigidité, compatibilité des CTE, etc.) et thermiques (conductivité, capacité thermique spécifique, CTE).

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés : cuivre, aluminium carbure de silicium (AlSiC) qui est un matériau composite constitué d'une matrice métallique, cuivre-tungstène (CuW), cuivre-molybdène (CuMo).

Dans les modules de puissance nécessitant des durées de vie très élevées, la semelle d'AlSiC remplace le cuivre. Le coefficient de dilatation thermique de l'AlSiC présente en effet une bonne adaptation avec la céramique puisqu'il varie entre 7,5 ppm/°C et 12 ppm/°C (de 30°C à 150°C). De plus, ce coefficient peut être contrôlé par la quantité molaire de SiC dans la matrice.

Pour les applications à forte excursion de température (typiquement l'aéronautique) la semelle tend à être éliminée au profit d'un substrat céramique plus rigide de type nitrure de silicium (Si₃N₄).

2.2 **Techniques de caractérisation**

Le développement de solutions de renfort de 'bonding' doit permettre d'atteindre des objectifs chiffrés de tenue des fils dans des conditions bien déterminées. Il est nécessaire de caractériser ces solutions de renfort à base de polymères par des techniques physico-chimiques afin de comprendre l'évolution temporelle des structures internes de ces polymères. Ces caractérisations et prises de mesure sont de plusieurs natures.

La caractérisation initiale des propriétés des polymères s'est faite par plusieurs techniques. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de déterminer les limites thermiques des matériaux, la diffraction des rayons X (DRX) a permis de caractériser la structure semi-cristalline interne des polymères. Des techniques non destructives de type spectroscopie infrarouge (FTIR) et Raman (FT Raman) ont également permis de caractériser la structure chimique de ces polymères durant leurs phase de test environnementaux à température constante et en cyclage thermique. Enfin, la technique du pull test a permis de déterminer les valeurs de tenue mécanique des fils de "bonding" renforcés.

Nous proposons de passer en revue dans ce chapitre l'ensemble de ces techniques utilisées dans ces travaux de recherche.

2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de caractériser la stabilité et les limites thermiques des matériaux de l'étude, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique, qui vise à mesurer la perte de masse d'un échantillon soumis à une programmation de température, suppose une bonne précision pour les trois paramètres mis en jeu : température, masse et variation de température. Les résultats issus d'une ATG permettent de mettre en évidence par exemple l'adsorption/ désorption d'humidité ou encore une estimation de la cinétique d'oxydation à haute température de matériaux tels que les polymères ou encore leur stabilité thermique.

Cette mesure s'est effectuée sur un ATG PERKIN-ELMER TGS2 disponible à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Les analyses ont été réalisées sous air avec une pente de 10°C/min.

2.2.2 **Diffraction rayons X (DRX)**

La structure cristalline des polymères de la famille des Parylènes a été étudiée par l'analyse de la diffraction de rayons X bombardés sur l'échantillon en incidence rasante. Ce faisceau permet d'explorer la morphologie semi-cristalline à différents niveaux d'organisation hiérarchique en étudiant la structure du matériau sur différentes échelles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à l'Angström. La méthode consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffusés par le matériau selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Lorsque le matériau présente une structure atomique ordonnée, l'intensité détectée présente des *maxima* dans certaines directions : on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 20 du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme ». Du diffractogramme obtenu on peut extraire les paramètres microstructuraux suivants :

• La taille des cristallites, noté D, calculée selon la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

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

• La distance interréticulaire, notée *d*, c'est-à-dire la plus courte distance entre deux plans cristallographiques définis par leurs indices de Miller {*hkl*}, donnée par la relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = k\lambda$$

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

Ces caractérisations par diffraction rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à l'institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, figure 14.

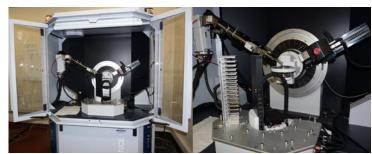


Figure 14- Diffractomètre « D8 »

2.2.3 **Spectroscopie infrarouge (FTIR)**

Cette analyse par spectroscopie vibrationnelle permet de déterminer la nature de liaisons chimiques au sein d'un matériau par absorption d'un rayonnement infrarouge. Les niveaux vibrationnels sont sondés pour caractériser aussi bien les groupements chimiques constituant l'échantillon que la structure moléculaire.

Dans notre étude, nous avons utilisé un spectromètre BRUKER « Vertex 70 » (figure 15) équipé d'un module de réflexion totale atténuée (ATR) à cristal diamant et détecteur DTGS. La résolution était de 4 cm⁻¹ et le nombre de balayages de 100 par spectre.



Figure 15- Spectromètre infrarouge (FTIR) de type « Vertex 70 »

La figure 16 suivante présente un exemple de spectre FTIR typique [Dalibart, 2000].

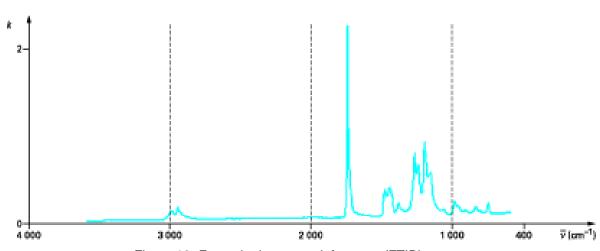


Figure 16- Exemple de spectre infrarouge (FTIR)

2.2.4 Spectroscopie Raman à transformée de Fourier (FT Raman)

La spectroscopie Raman à transformée de Fourier est une technique spectroscopique vibrationnelle basée sur l'émission d'un faisceau lumineux de fréquence déterminée v_0 . La diffusion Rayleigh correspond à la diffusion de la lumière incidente sans changement de longueur d'onde. Une infime partie de la lumière est diffusée avec un changement de fréquence $v_0 \pm v_v$: ce phénomène correspond à la diffusion inélastique ou diffusion « Raman ». Les écarts en fréquence v_v par rapport à la raie d'excitation sont liés aux fréquences des mouvements de vibration des molécules du composé diffusant. Ces écarts sont indépendants de la fréquence de la raie excitatrice, donc par conséquent de celle de la raie de diffusion Rayleigh. Les spectres Raman sont donc exprimés en fonction de l'écart en nombre d'onde Δv (exprimé en cm-¹) entre la raie Rayleigh et les raies Raman.

Cette technique vibrationnelle est complémentaire de l'information apportée par la spectroscopie infrarouge car elle renseigne également de la nature des liaisons chimiques et du type de groupements présents.

Les analyses Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre BRUKER MultiRam de l'institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (figure 17). La source d'excitation laser est de type grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd-Yag) et est centrée sur 1064 nm.

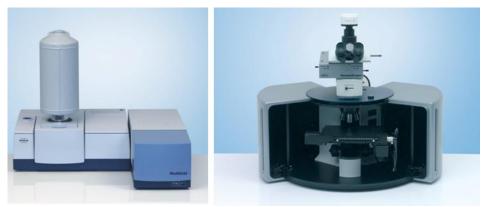


Figure 17- Spectromètre Raman à transformée de Fourier « MultiRam »

La figure 18 suivante présente un exemple de spectre FT Raman [Barbillat, 1999]. On note bien l'amélioration apportée par la transformée de Fourier.

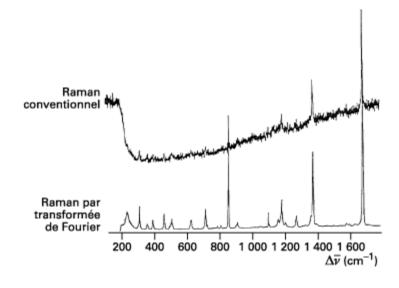


Figure 18- Exemple de spectre infrarouge (FTIR)

2.2.5 **Pull test**

La technique du Pull nécessite un appareil de test spécial nommé « wire pull tester », dans notre cas il s'agit d'une machine DAGE 4000 (figure 19). Cette machine est composée :

- d'un crochet permettant l'application de la force de tirage sur le fil de "bonding"
- d'un système de mesure calibré de la force de rupture du fil de "bonding".



Figure 19- Machine de pull test « DAGE 400 »

La force relevée par le testeur est consignée dans un fichier et est exprimée en gramme-force (gf) [Harper, 1997][Gale, 2004][Harman, 1978]. L'opérateur a également la possibilité de consigner le mode de défaillance inhérent au test (figure 20). Ce mode de défaillance peut être :

- Levée de la tête du fil (soudure)
- Rupture du cou du fil
- Rupture de milieu de fil

- Rupture du talon du fil
- Levée du pied de fil (soudure)

Une levée de l'une ou l'autre des soudures est bien sûr considérée comme un critère de réjection de la qualité de la soudure. Une rupture du cou ou du talon du fil renseigne sur la zone de fragilité du fil (trop d'écrasement, puissance d'ultrasons trop importante ou encore boucle du fil trop élevée). La rupture de milieu de fil est le mode défaillance permettant de définir une très bonne qualité de liaison fil-substrat ou fil-puce. En effet, dans ce cas, la force de liaison de la soudure est supérieure à la limite de rupture en traction du matériau constitutif du fil (à diamètre de fil donné).

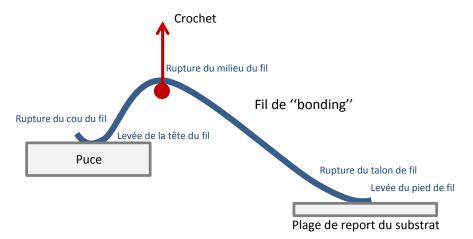


Figure 20- Schéma de principe de la mesure de Pull test et différents modes de défaillance du fil de "bonding"

2.3 Conclusion sur le contexte technique et expérimental

Ce chapitre nous a permis de contextualiser l'étude en présentant le cadre d'emploi des fils de "bonding" ainsi que leur implantation dans un module électronique de puissance. Ce type d'architecture de module est celui présent dans le projet fondateur de ces travaux de thèse, à savoir le projet DG²HT².

L'étude qui nous intéresse fait intervenir une variété de techniques de caractérisation physico-chimiques qui ont été décrites afin de bien comprendre les paramètres sondés sur nos structures à base de polymères.

Ce contexte étant présenté, nous allons maintenant présenter, dans le chapitre suivant, l'élaboration d'une structure inédite de renfort de fils de "bonding" à l'aide d'un polymère et de composés issus de la nanotechnologie, les nanotubes de carbone.

Chapitre 3

Elaboration d'une solution de renfort à base de polymère renforcé par des nanotubes de carbone

3.1 Introduction

Le Parylène fait partie des polymères étudiés ayant bénéficié de renfort par nanotubes de carbone [Fang, 2005]. Dans cette étude de Fang, la dureté annoncée est augmentée d'un facteur 20 sans préciser toutefois le module d'Young. Plusieurs autres équipes de recherche ont également associé la flexibilité du Parylène aux propriétés mécaniques exceptionnelles des nanotubes de carbone [Chen, 2008] [Wu, 2006]. Ceci confirme bien le potentiel de renfort que peuvent apporter les nanotubes de carbone au Parylène.

Ces deux matériaux sont également tout à fait compatibles. En effet, le Parylène a souvent été étudié en tant que substrat souple pour l'électronique flexible où les nanotubes de carbone assuraient une fonction de connexion [Selvarasah, 2007][Op de Beeck, 2012].

Ainsi, l'objectif des travaux développés dans ce chapitre est de bénéficier d'un renfort localisé de la structure du Parylène au niveau de l'interface avec le fil de 'bonding'. En effet, la méthode de dépôt du Parylène par CVD ne permet pas de charger ce polymère de façon homogène comme on pourrait le faire avec une formulation liquide ou pâteuse. L'objectif est donc de déposer localement, directement sur le fil de "bonding", une couche de nanotubes de carbone puis d'en faire l'encapsulation par du Parylène pour assurer une totale imprégnation de cette couche de nanotubes de carbone, sans trous ni espaces libres. Il est à noter que la même encapsulation est rapportée par [Hu, 2009] sur des nanotubes de carbones de 20 nm de diamètre et il est démontré que le Parviène pénètre bien dans l'espace entre les nanotubes de carbone. Sur l'épaisseur de revêtement des nanotubes de carbone, l'objectif est d'atteindre un effet de charge très important du polymère (en concentration de nanoparticules) et ainsi doper ses performances à l'interface du fil de "bonding". Ce réseau dense et très fortement lié est plus résistant qu'un simple réseau de nanotubes de carbone ou qu'une simple couche de Parylène seul. C'est l'association des deux structures qui permet d'augmenter de façon substantielle la résistance mécanique [Chen, 2008].

Le polymère retenu pour effectuer cette structure de renfort est le Parylène possédant les meilleures performances, c'est-à-dire le Parylène AF4 (température de dégradation thermique la plus élevée, soit 413°C). Le type de nanotubes de carbone, simple ou multi parois, ainsi que la méthode et l'épaisseur de dépôt seront définis dans ce chapitre. A des fins de comparaison, l'épaisseur du Parylène sera la même que celle de la structure de renfort utilisant ce polymère seul, soit 25 µm.

3.2 Les nanotubes de carbone : synthèse des propriétés

Un tableau récapitulatif des différentes propriétés des CNT est présenté ci-dessous (tableau 4) ainsi que des éléments de comparaison avec les autres matériaux.

Paramètres	Valeurs et unités	Observations	
Densité de courant maximale	10 ⁹ A.cm ⁻²	1000 fois plus grande que celle du Cuivre	
Conductivité thermique	6600 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Plus conducteur que la plupart des cristaux	
Module d'Young	1,2 Tpa	6 fois plus que l'acier	
Résistance à la traction	45 Gpa	100 fois plus que l'acier	
Mobilité des électrons	10 ⁶ cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	10 fois supérieure au Silicium	
Libre parcours moyen des électrons	500 nm	 Mesuré à température ambiante Au moins 3 fois supérieur que la plupart des semi-conducteurs 	

Tableau 4- Propriétés des CNT et éléments de comparaison

3.3 Mise en solution

L'utilisation de CNT en milieu liquide est une étape nécessaire pour de nombreux procédés. Toutefois, l'obtention d'une suspension homogène et stable dans le temps de nanotubes séparés s'avère être un problème majeur. Si l'on procède à une simple dispersion de poudre de CNT idéaux, secs, dans un solvant classique (eau, éthanol...), des agglomérats de tubes sous forme de fagots (tubes parallèles) ou de pelotes (tubes entremêlés sans organisation particulière) se forment dans la suspension. Les forces d'adhésion de Van der Waals entravent toute dispersion.

De nombreuses méthodes ont été étudiées pour obtenir les solutions les mieux dispersées et les plus stables possibles. La nature du solvant, la nature des tubes, l'ajout d'espèces tierces (tensioactif, gélifiant...) ou encore les méthodes de dispersion vont influencer la qualité de la suspension. Certains solvants se sont montrés particulièrement efficaces pour disperser les CNT. Parmi eux, la N-méthylpyrolidone (NMP) [Giordani, 2006] et le N,N-diméthylformamide (DMF) [Furtado, 2004] permettent d'obtenir des suspensions très stables. Cependant, l'utilisation dans l'industrie, de ces produits très dangereux, complique de façon substantielle leur mise en œuvre.

Toutefois, dans la plupart des cas, l'utilisation d'un agent dispersant s'avère nécessaire [Haggenmueller, 2008]. L'utilisation de tensioactifs, tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) [O'Connell, 2002], l'acide cholique, le cholate de Sodium, le Triton X100 [Saiyad, 1998], le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) [Richard, 2003][Matarredona, 2003] ou encore le bromure triméthylique cétylique d'ammonium (CTAB) [Bergin, 2010], permettent, a priori, la dispersion de CNT individualisés dans de l'eau.

La nature hydrophobe des nanotubes est également un problème majeur. Une fonctionnalisation de leur surface (par liaison carboxyle par exemple) peut les rendre plus hydrophiles et ainsi faciliter leur dispersion dans l'eau. De manière plus générale, en fonction du solvant, on adapte la modification de leurs propriétés chimiques afin de permettre une mise en solution plus efficace [Toyoda, 2007].

L'adsorption de la fonction hydrophobe sur la paroi des CNT permet la solubilisation via l'interaction de la partie hydrophile des molécules qui sont alors confinées dans des micelles ou des semi-micelles [O'Connell, 2002][Matarredona, 2003].

D'autres types de molécules permettent d'individualiser et de disperser les CNT. Par exemple, des polymères tels que le chitosan [Takahashi, 2005], l'amylose [Bonnet, 2010] ou le polyvinylpyrrolidone [Zhou, 2010][Simmons, 2007][Blanch, 2010] enveloppent individuellement les tubes et permettent l'obtention de solutions stables plus concentrées que lors de l'utilisation de tensioactifs [Minami, 2006][Takahashi, 2004]. Dans le cas du PVP, son action par enrobage du composant à disperser a notamment permis de disperser de manière pérenne du graphène sans autre utilisation qu'un bain à ultrason [Bourlinos, 2009], évitant ainsi les étapes d'oxydation ou de fonctionnalisation. Celui-ci est soluble dans l'eau et dans de nombreux autres solvants polaires et possède une aptitude particulière à se déposer sur les surfaces graphitiques [Zhu, 2007]. Son coût réduit et sa biocompatibilité ont notamment permis son utilisation dans de nombreux secteurs tels que l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques, les denrées alimentaires, les colles, les polymères et le domaine textile [Haaf, 1985][Wang, 2012].

Des travaux ont également été menés en utilisant de la même manière de l'ADN comme agent dispersif [Cathcart, 2007]. Des combinaisons de dispersants peuvent aussi être utilisés afin de séparer puis stabiliser des suspensions [Datsyuk, 2009][Saiyad, 1998][Bonnet, 2010].

3.4 Expérimentation pour l'obtention d'une solution de CNT bien dispersés

3.4.1 Choix des nanotubes de carbone

Notre besoin en nanotubes de carbone s'exprime par la volonté de renforcer les propriétés mécaniques du polymère matriciel. Afin de bénéficier des meilleures propriétés macroscopiques, il est nécessaire de sélectionner le bon candidat de nanotube de carbone. Malgré leurs propriétés mécaniques légèrement supérieures aux nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT), les nanotubes à simple paroi (SWCNT) sont beaucoup plus difficiles à disperser. Les forces de Van der Waals en jeu, lorsqu'ils sont en pelote, sont telles qu'il est nécessaire d'utiliser des méthodes de dispersion très agressives qui risqueraient de provoquer des dégâts et des lacunes structurelles au sein de ceux-ci, dégradant ainsi les propriétés mécaniques recherchées. De plus, le

coût de ces SWCNT est de 10 à 100 supérieur à celui des MWCNT, ce qui peut être un frein important pour une application industrielle.

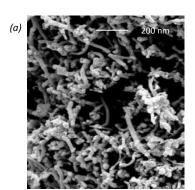
Notre choix s'est donc naturellement orienté vers des MWCNT de faible diamètre afin de limiter l'effet poupée russe tout en assurant un nombre suffisant de tubes imbriqués pour avoir un comportement métallique du MWCNT. En effet, ceux-ci seront déposés à l'interface fil de "bonding" – polymère, donc soumis aux variations de courant, un comportement semi-conducteur serait susceptible de créer des comportements non linéaires, voire à effet de charge. Le diamètre extérieur ciblé est donc de 10 nm.

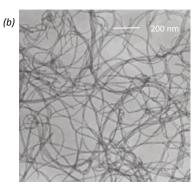
Afin de bénéficier d'un facteur de forme important (rapport longueur sur diamètre), source d'un comportement d'objet quasi unidimensionnel, le choix de la longueur des nanotubes s'est orienté vers des longueurs égales ou supérieures à 10 µm. Un facteur de forme de 1000 est largement considéré par la littérature comme suffisant pour générer une grande surface de contact avec l'interface. Ainsi, l'ajout de petites quantités de matériaux nanométriques permet d'impacter fortement les propriétés macroscopiques du polymère (principe des nanocomposites) [Paul, 2008].

Le dernier élément déterminant pour le choix des nanotubes, et non des moindres, est la définition de sa fonctionnalisation ou non. Nous avons fait le choix de tester plusieurs configurations pour ce paramètre. En effet, utiliser des CNT à groupements carboxyliques permet de pouvoir s'affranchir de certaines étapes agressives de dispersion mais induits des lacunes structurelles sur les parois externes des nanotubes. De même, utiliser des CNT greffés de nanoparticules magnétiques permet de bénéficier de propriétés magnétiques intéressantes dans le cadre d'une recherche d'alignement de ceux-ci mais là encore induit des lacunes structurelles. A l'opposé, utiliser des CNT bruts est séduisant d'un point de vue conservation des propriétés mécaniques intrinsèques mais suppose un procédé de dispersion plus compliqué et des concentrations de CNT bien dispersés plus faibles. Pour toutes ces raisons, il était nécessaire de tester les configurations de CNT sans limitations excessives afin de trouver celle présentant le plus d'avantages. Ainsi trois types de CNT sont testés (figure 21) :

- MWCNT COOH (fonction carboxylique)
- NiFe- MWCNT (greffés de nanoparticules de Nickel et de fer)
- MWCNT

Tous ont été approvisionnés par voie commerciale auprès de Nanoarmor Inc (USA) et ils présentent tous les mêmes dimensions (diamètre 10nm, longueur > 10µm).





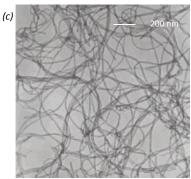


Figure 21- Images par microscopie électronique des nanotubes de carbone sélectionnés pour la mise en solution : NiFe-MWCNT (a), MWCNT-COOH (b) et MWCNT (c)

Il est à noter que le choix des CNT aux propriétés magnétiques s'est orienté vers des MWCNT greffés de nanoparticules de Nickel et de fer en raison de leur très forte réponse face à un champ magnétique même de faible intensité. Selon le fabricant, ceux-ci répondent à un aimant de type magnet (typiquement 0.2T). Les particules de fer sont majoritairement dans un état de type Fe₂O₃ (donnée fabricant).

3.4.2 **Protocole de dispersion**

Comme nous l'avons évoqué précédemment, plusieurs paramètres influent largement l'obtention d'une solution stable de CNT bien dispersés. Parmi ces paramètres, le type de nanotubes et leur éventuelle fonctionnalisation orientent les choix des solvants et la méthode de dispersion.

La tentation première fut de définir un solvant pouvant servir aux trois types de nanotubes de carbone sélectionnés, puis l'ajout ou non d'un agent de dispersion, l'utilisation ou non d'ultrasons pour la dispersion suivi d'une étape de centrifugeuse pour l'obtention d'une solution stable.

Les premières manipulations effectuées ont très vite révélé la nécessité de définir un protocole de dispersion adapté pour chaque type de nanotubes de carbone sélectionné. En effet, chaque type de CNT va réagir différent à un protocole unique, ceci peut conduire à une non dispersion macroscopique (agrégats visibles à l'œil nu) ou microscopique (pelotes visibles uniquement au microscope électronique à balayage).

Nous avons donc réalisé une suite d'expérimentations par type de CNT afin d'en extraire un protocole adapté à chacun. Ces essais devaient définir les paramètres clés de chaque étape :

- CNT; type, concentration

- Solvant ; type

- Mélangeur ; vitesse rotation, température de chauffage, durée

- Bains à ultrasons ; nécessité, puissance, température, durée

Centrifugeuse ; vitesse de rotation, durée, nombre de passes

Le nombre de paramètres a impliqué des nombreux essais. Le critère de validation de chaque étape était la réalisation de solutions stables (> 2 jours) avec dispersion des CNT (visuel, par microscopie optique X500, par microscopie électronique à balayage).

La mesure du potentiel zéta (ζ) fut également réalisée afin de caractériser la stabilité à moyen terme du protocole retenu. En effet, cette mesure permet de quantifier l'intensité d'attraction ou de répulsion électrostatique ou électrique entre les CNT. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité [Rahme, 2008].

3.4.2.1 *MWCNT-COOH*

Le protocole retenu après les expérimentations a bien confirmé l'emploi d'eau comme solvant, mais la dispersion présentait des agrégats important au bout de 24 heures (figure 22b), ceci étant dû à une reconfiguration des CNT dans un niveau d'énergie plus bas [Huang, 2012]. Cette agrégation était facilement résorbée par la mise au bain à ultrasons durant 5 minutes (figure 22c).

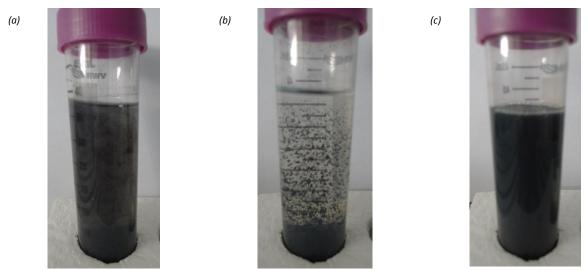


Figure 22- état visuel de la solution de MWCNT-COOH à T₀ (a), à 24H (b) et après une mise au bain à ultrasons de 5 minutes (c)

Le protocole total retenu (tableau 5) comprend une mise en solution dans de l'eau déionisée à une concentration de 0,5% wt à l'aide d'un agitateur magnétique IKA RH basic 2 (250tr/min pendant 10 minutes). La solution est ensuite soumise aux ultrasons dans un bain de type ELMASONIC S10H (30W à 37 KHz) pendant 2 séances de 105 minutes chacune, espacées d'une heure.

Etape du protocole	Nature	Vitesse de rotation (tr/min)	Puissance (W)	Température (°C)	Durée (min)	Nombres de passages
Solvant	Eau déionisée					
Mélangeur	aimant	250		ambiante	10	
Bain à ultrasons			30	ambiante	105	2 (espacés d'une heure)
Centrifugeuse		2000			15	

Tableau 5-- Protocole de dispersion des MWCNT-COOH

Enfin, une étape de centrifugation de 15 minutes à 2000 tr/min (THERMO SCIENTIFIC PICO 21) permet de ne garder que la solution de MWCNT bien dispersés.

La stabilité de la solution est avérée par une bonne dispersion des nanotubes de carbone (figure 23a) en microscopie électronique à balayage (MEB) et un potentiel ζ de -30 mV à -37 mV (figure 23b) pour un pH compris entre 4 et 9. La stabilité est de 2 jours sans remise au bain à ultrasons (figure 23c). Cette stabilité est modérée voire faible mais permet de s'affranchir de l'ajout de produits dispersants, perturbateurs potentiels des propriétés mécaniques recherchées. En l'état, le dépôt de ce type de MWCNT doit se faire rapidement sur les fils de "bonding" afin de ne pas risquer une réagglomération et donc là encore une perte des propriétés voulues.

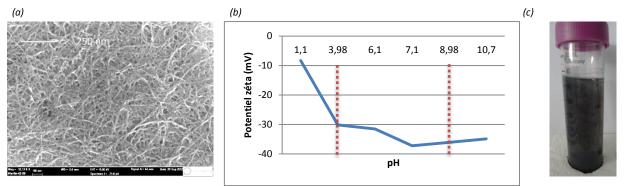


Figure 23- Stabilité de la solution de MWCNT-COOH établie par microscopie MEB (a), zétamétrie (b) et état visuel après 15 jours (c)

3.4.2.2 *MWCNT*

La dispersion de ce type de MWCNT (sans groupement carboxyle ou nanoparticules métalliques) s'est avérée impossible sans l'ajout d'un agent de dispersion. Après plusieurs essais de tensioactifs, l'emploi du dodécylsulfate de sodium (SDS) a prouvé son efficacité pour des concentrations de 1% dans de l'eau. Cependant, la stabilité à court terme était de l'ordre de quelques heures. L'emploi d'isopropanol (IPA) comme solvant de base de la solution a levé cette restriction temporelle pour finalement atteindre des durées de stabilité de plusieurs mois.

Le protocole ainsi retenu (tableau 6) est composé d'une solution à base d'IPA à laquelle est ajoutée du SDS à une concentration de 1% wt à l'aide d'un agitateur magnétique (300tr/min pendant 20 minutes). Les MWCNT sont ajoutés à une concentration de 1% wt. La solution est ensuite soumise aux ultrasons dans un bain à température ambiante (30W à 37 KHz) pendant 2 heures.

Enfin, de même que pour les MWCNT-COOH, une étape de centrifugation permet de ne garder que la solution de MWCNT bien dispersés. Cependant, celle-ci s'est effectuée sur une durée plus longue de 30 minutes à 2000 tr/min.

Etape du protocole	Nature	Vitesse de rotation (tr/min)	Puissance (W)	Température (°C)	Durée (min)	Nombres de passages
Solvant	IPA					
Agent de dispersion	SDS (1%)					
Mélangeur	aimant	300		ambiante	20	
Bain à ultrasons			30	ambiante	120	
Centrifugeuse		2000			30	

Tableau 6- Protocole de dispersion des MWCNT

La stabilité de la solution là aussi est démontrée par une bonne dispersion des nanotubes de carbone (figure 24a) en microscopie électronique à balayage (MEB). On note ici la présence du SDS qui paraît « engluer » les CNT. Le potentiel ζ est relativement stable sur toute la gamme de pH inférieur à 7 (figure 24b), variant de -36 mV à -32 mV. Il faut donc veiller à conserver l'acidité de la solution par l'ajout éventuel d'acide chlorhydrique (HCl) dilué afin de stabiliser le pH sous une valeur de 7. La stabilité est de 4 mois sans remise au bain à ultrasons (figure 24c). Cette stabilité est assez forte, mais est due à l'ajout de produits dispersants, perturbateurs potentiels des propriétés mécaniques recherchées. En l'état, le dépôt de ce type de MWCNT sur les fils de "bonding" peut se réaliser plusieurs jours ou semaines après la formulation sans risquer une ré-agglomération entre-temps et donc perte des propriétés voulues.

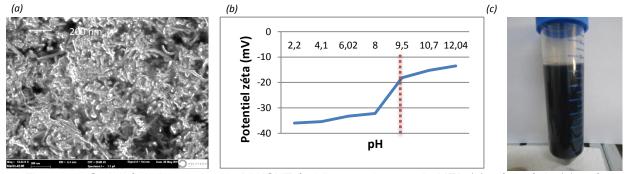


Figure 24- Stabilité de la solution de MWCNT établie par microscopie MEB (a), zétamétrie (b) et état visuel après 4 mois (c)

3.4.2.3 *NiFe-CNT*

Le protocole de dispersion des CNT greffés de nanoparticules de Nickel et de Fe₂O₃ (NiFe-CNT) fait lui aussi appel à l'emploi d'un produit de stabilisation de la solution. Ici, le SDS et plusieurs autres tensioactifs n'ont pas ou peu eu d'effets. La bonne homogénéité de la dispersion a néanmoins pu être atteinte par l'ajout d'un stabilisant polyélectrolytique de type Polyvinylpyrrolidone (PVP) à forte concentration (5%) dans de l'IPA.

La stabilité atteinte est excellente, puisque plus de 18 mois après les formulations, les solutions sont toujours visuellement stables, sans agrégats, dépôts ou autres signes d'instabilité (figure 25).





Figure 25- Eprouvettes des NiFe-CNT, 18 mois après leur formulation.

Le protocole ainsi retenu (tableau 7) est composé d'une solution à base d'IPA à laquelle est ajouté du PVP à une concentration de 5% wt à l'aide d'un agitateur magnétique (350tr/min pendant 10 minutes). Les NiFe-MWCNT sont ajoutés à une concentration de 1% wt. La solution est ensuite soumise aux ultrasons dans un bain à température ambiante (30W à 37 KHz) pendant 2 heures.

Enfin, de même que pour les autres CNT, une étape de centrifugation permet de ne garder que la solution de NiFe-MWCNT bien dispersés. Le meilleur résultat a été obtenu pour une vitesse de 4000 tr/min (15minutes).

Etape du protocole	Nature	Vitesse de rotation (tr/min)	Puissance (W)	Température (°C)	Durée (min)	Nombres de passages
Solvant	IPA					
Agent de dispersion	PVP (5%)					
Mélangeur	aimant	350		ambiante	10	
Bain à ultrasons			30	ambiante	120	
Centrifugeuse		4000			15	

Tableau 7- Protocole de dispersion des NiFe-MWCNT

La stabilité de la solution est excellente comme démontrée par la microscopie électronique à balayage (MEB), signe d'une bonne dispersion des nanotubes de carbone (figure 26a). Le potentiel ζ est relativement important sur toute la gamme de pH (figure 26b), variant de -45 mV à -50 mV pour un pH au-dessus de 3,5. La stabilité est au minimum de 18 mois sans remise au bain à ultrasons (figure 26c). Cette stabilité est extrêmement forte. Cependant, il faut nuancer le fait que celle-ci est due à l'ajout d'un polyélectrolyte de stabilisation (PVP), perturbateur potentiel des propriétés mécaniques recherchées. En l'état, le dépôt de ce type de MWCNT sur les fils de "bonding" peut se réaliser plusieurs mois après la formulation sans risquer une réagglomération entre-temps et donc perte des propriétés voulues.

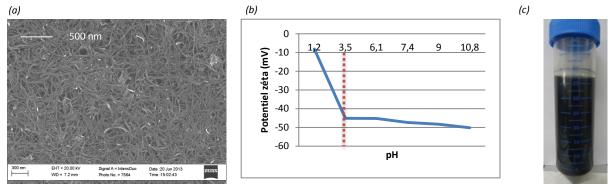


Figure 26- Stabilité de la solution de NiFe-MWCNT établie par microscopie MEB (a), zétamétrie (b) et état visuel après 18 mois (c)

Une simple expérimentation faite à l'aide d'un magnet rond de 0,2 Tesla (figure 27) permet de visualiser aisément la susceptibilité magnétique de ces NiFe-MWCNT dont les deux principaux composants sont le nickel et le fer (tous deux possédant de très fortes susceptibilités magnétiques).

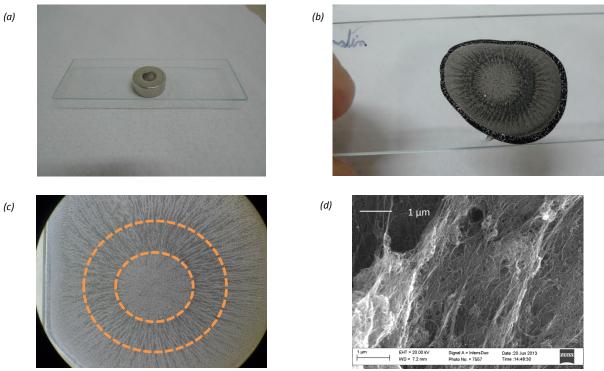


Figure 27- Visualisation des lignes de champ magnétique d'un magnet (a) par dépôt d'une solution de NiFe-CNT sur une plaque de verre (b). Détails par imagerie optique (c) et MEB (d)

Nous avons déposé une plaquette de microscope sur un aimant permanent de type magnet de 0,2 T (figure 27a). Dès le dépôt d'une goutte de cette formulation de NiFe-CNT, il semble s'organiser des lignes préférentielles pouvant évoquer la disposition des lignes de champ de l'aimant (lignes droites sur la tranche de l'aimant et lignes incurvées à partir du bord externe de l'aimant), figure 27b.

Une imagerie par microscope optique (X200) permet de confirmer la présence de lignes bien établies (figure 27c) et de zones de plus faibles concentrations d'éléments, les cercles en pointillés représentent les bords externes et internes de l'aimant. La microscopie électronique à balayage (figure 27d), quant à elle, nous permet de

visualiser l'orientation des NiFe-CNT selon des axes correspondant aux lignes macroscopiques.

Cependant, il faut noter que cette orientation n'est pas parfaite (certains CNT sont désaxés) et conduit donc à l'existence de grand espaces entre les CNT, source d'une faible densité.

D'un point de vue applicatif, cette première expérimentation permet d'envisager l'utilisation de cette solution de NiFe-CNT comme renfort structurel du polymère qui sera déposé sur les fils de "bonding". En effet, les nanotubes de carbone utilisés sont de type MWCNT de faibles diamètres et possèdent à ce titre d'excellentes propriétés mécaniques (module d'Young de 0,8 TPa) mais ont de plus la capacité de s'orienter préférentiellement, selon un champ magnétique faible, pour s'aligner selon l'axe choisi lors du dépôt.

3.4.3 Solution retenue pour le renfort du polymère

Les 3 types de nanotubes de carbone sélectionnés ont pu être dispersés de manière homogène et plus ou moins stable (de quelques jours à plusieurs mois). Ils possèdent tous les mêmes propriétés mécaniques théoriques mais seuls les MWCNT bruts n'ont pas subi de structuration forcée de leurs parois externes pour y implanter des groupements carboxyles ou des nanoparticules ferromagnétiques. Cette absence de dégradation des parois laisse supposer des propriétés mécaniques intactes contrairement aux deux autres solutions. Cette solution semble donc adaptée au renfort structurel du polymère.

Cependant, la solution à base de nanotubes de carbone greffés de nanoparticules de Nickel et de fer possède une très bonne dispersion et stabilité à long terme (plus de 18 mois). De plus, nous avons démontré la possibilité d'orienter ces CNT à l'aide d'un champ magnétique de faible intensité, ce qui nous donne la possibilité supplémentaire d'augmenter potentiellement les propriétés mécaniques globales de ce type de dépôt. Nous rappelons que l'orientation des CNT est supposée augmenter d'un facteur 6 les performances mécaniques par rapport au même revêtement sans alignement [Salvetat, 2007]. Pour ces raisons donc, nous avons décidé de sélectionner cette solution de NiFe-CNT pour la solution de renfort de fils de "bonding" à base de polymère chargé.

Cette possibilité d'orientation des CNT ne va cependant pas être exploitée dans la suite des expérimentations. En effet, nous conserverons cette possibilité pour des applications ultérieures mais dans ce cas présent, la complexification du processus engendré par le besoin d'appliquer des lignes de champ magnétiques sur une carte électronique a limité son emploi. La suite des procédés sera quand même réalisée à base de cette solution afin de caractériser l'apport de ce type de CNT, même non alignés. Cette possibilité d'alignement sera ainsi conservée pour de futurs travaux.

3.5 **Dépôt sur fil de 'bonding'**

Les techniques de dépôt de solution liquide à la surface d'un matériau sont variées et multiples. Elles ont toutes leurs avantages et leurs inconvénients en termes de qualité, d'homogénéité ou de simplicité d'emploi. L'industrie du semiconducteur en utilise notamment plusieurs pour des dépôts de couches minces. Parmi ces techniques simples et efficaces on peut citer le 'spin coating' [Hall, 1998] ou le dip coating [Ng, 2008], qui permet de revêtir une surface par trempage dans une solution colloïdale. Cependant, ces techniques ne sont adaptées que pour des dépôts sur surface plane.

Les techniques dites d'impression permettent quant à elles de déposer des nanotubes de carbone de façon ciblée et localisée, avec des épaisseurs contrôlables. Parmi celles-ci notons le screen printing [Li, 2003-1], l'aérosol printing [Jones, 2010] [Vaillancourt, 2008] [Ha, 2010], le transfert printing [Zhou, 2006] ou encore le contact printing [Liu, 2009]. Cependant, ces techniques très prometteuses ne permettent pas de déposer nos CNT sur des structures en 3 dimensions que sont les fils de "bonding".

Deux techniques semblent toutefois correspondre à nos contraintes volumétriques et dimensionnelles, l'une d'elle utilise un champ électrique pour attirer les CNT sur des zones précises (l'électrophorèse ou EPD [Sarkar, 2013][Boccaccini, 2006][Thomas, 2005]) et la seconde utilise un dispositif de diffusion par spray, le spray coating [Artukovic, 2005] [Geng, 2007] [Schrage, 2009].

Nous allons décrire brièvement ces modes de dépôt de CNT ainsi que les essais réalisés pour en sélectionner finalement la méthode la plus adaptée à notre configuration de fils de "bonding".

3.5.1 **Electrophorèse (EPD)**

3.5.1.1 **Description de l'EPD**

L'électrophorèse est similaire à la galvanoplastie, elle utilise une différence de potentiel entre deux électrodes pour déplacer des particules chargées de CNT présentes dans un milieu liquide vers une des électrodes [Lima, 2008]. Les électrodes et les particules à revêtir se doivent d'être conductrices [Boccaccini, 2006]. Le potentiel ζ relevé au paragraphe précédent nous confirme bien l'attractivité possible des CNT par un champ électrique lors d'une EPD.

La figure 28 présente le principe général de cette technique électrochimique. On y voit une cellule dans laquelle sont plongées deux électrodes soumises à une différence de potentiel.

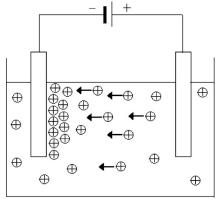


Figure 28- Principe général de l'EPD

Dans un premier temps un champ électrique est appliqué entre deux électrodes et des particules chargées mises dans un liquide favorable vont se mouvoir vers l'électrode de charge opposée (électrophorèse). Dans un second temps, les particules s'accumulent sur l'électrode de dépôt et créent un film relativement compact et homogène (déposition). Après ce dépôt, une étape de séchage est généralement utile afin de densifier le réseau et éliminer la porosité [Sarkar, 1996].

Ces 20 dernières années ont vu un intérêt grandissant pour le dépôt par électrophorèse comme une technique de production de matériaux novateurs, à la fois dans le domaine académique et industriel. On a ainsi vu apparaître une grande variété de nouvelles applications de revêtement sur matériaux bruts [Van der Biest, 1999][Besra,2007].

L'EPD a démontré sa capacité à réaliser des micro ou nano structures uniques sur des matériaux nouveaux et complexes dans une large variété de formes macroscopiques, de dimensions et de disposition.

L'augmentation significatrice de cette technique électrochimique dans les procédés des matériaux combine sa forte facilité d'application à divers matériaux (ou combinaisons de matériaux) à sa rentabilité en termes de coût financiers, sa simplicité, le besoin d'équipements basiques ainsi que sa capacité à être utilisée à grande échelle et pour de grandes dimensions de produits finis [Boccaccini, 2002].

De plus, comparée avec d'autres techniques de dépôt basées sur le report de particules, l'EPD est capable de produire des dépôts uniformes avec une forte homogénéité microstructurelle, de produire une épaisseur de dépôt contrôlé et de pouvoir réaliser des dépôts sur une large gamme de formes ou structures poreuses en 3D [Heavens, 1990][Gani, 1994].

3.5.1.2 Essais d'EPD réalisés

Afin de vérifier la bonne adaptation de cette technique au dépôt de nos CNT, nous avons donc effectué plusieurs expérimentations sur des électrodes en aluminium (matériau des fils de "bonding"), et ce pour toute une gamme de tensions, courants de

dépôt, configurations et conditions de dépôt (pH de la solution, concentration, chauffage...).

La configuration donnant les résultats visuels les plus intéressants était composée d'une source d'alimentation de 50V en continu, un courant de 0,5A, un écartement des électrodes de 1 cm et un temps d'exposition de 1 minute à température ambiante (figure 29a). Ce processus était suivi d'un séchage de 30 minutes à 80°C. Les dépôts de CNT obtenus sur les électrodes (figure 29b) nous montrent une bonne homogénéité macroscopique. Cependant, la visualisation de la structure microscopique réalisée par MEB (figure 29c) révèle une myriade de trous dans la structuration du réseau de CNT, allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns. Cet aspect en « gruyère » est probablement dû au dégazage provoqué par l'électrolyse de l'eau sur la cathode. En effet, le champ électrique a pour action néfaste de produire la réaction chimique classique d'électrolyse de l'eau en produisant ainsi du dihydrogène gazeux au niveau de la cathode. On retrouve ces problématiques et la même explication dans la littérature [Du, 2002-1].





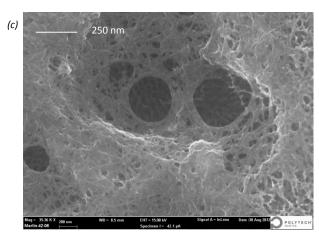


Figure 29- Banc d'EPD réalisé (a) avec visualisation des résultats obtenus sur des électrodes, à l'œil nu (b) et au MEB (c)

Ces premiers éléments nous ont montré combien il était difficile de produire une couche uniforme et homogène de NiFe-CNT à la surface d'une électrode.

Une des difficultés principale de cette technique réside dans le fait que le dépôt se produise sur une électrode, ceci implique dans notre cas d'appliquer directement le potentiel sur les fils de 'bonding' pour qu'ils puissent servir d'électrode de l'EPD. Or, ceci pose deux problèmes majeurs :

- La configuration d'une carte électronique implique que les connexions de puces par "bonding" sont intégrées au cœur de la carte et il semblerait difficile voire impossible d'amener une pointe de touche au plus près des fils de "bonding" pour les mettre sous tension sans risquer de les endommager.
- Le processus d'EPD se déroule dans un milieu liquide. Certains composants électroniques ont tendance à retenir l'eau, l'humidité résiduelle qui pourrait être

encore présente au sein de ces composants, même après une étape rigoureuse de séchage, provoquant ainsi un effet destructeur sur ces composants.

Ce procédé ne peut donc pas être employé pour effectuer le revêtement de CNT sur les fils de "bonding".

3.5.2 **Dépôt par spray**

Le dépôt par pulvérisation (spray coating) est une technique simple et rapide qui permet de réaliser des couches homogènes, d'épaisseur et de densité contrôlées à partir de tout type de CNT et sur tout type de substrat. Elle permet également de travailler sur des dépôts de grandes dimensions (de l'ordre de la dizaine de centimètres).

3.5.2.1 *Principe du dépôt par pulvérisation*

La réalisation du dépôt s'est faite par l'utilisation d'un pistolet pulvérisateur de type « artiste » (ou aérographe), que l'on peut voir en figure 30. Ce type de pulvérisateur permet de travailler avec de très faibles quantités de solution (quelques millilitres).



Figure 30- Aérographe utilisé pour le dépôt de CNT par spray

Son principe de fonctionnement est décrit en figure 31. Un gaz sous pression (environ 3 bars) est injecté dans un canal. La sortie de ce canal se fait via une buse dont l'ouverture est contrôlée par une aiguille. Un réservoir de produit à pulvériser est également connecté au canal au niveau de la buse. Une gâchette permet de retirer l'aiguille de façon contrôlée et ainsi de contrôler l'ouverture de la buse et l'injection de gaz. Une molette permet de régler la course maximale de l'aiguille.

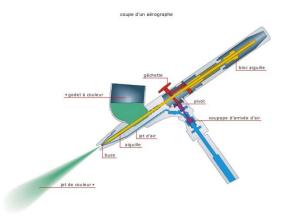


Figure 31- Principe de fonctionnement de l'aérographe utilisé pour nos dépôts de CNT

3.5.2.2 Dépôt par spray sur fil de "bonding"

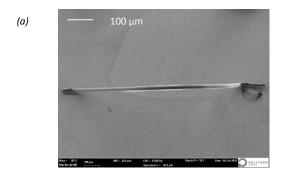
Ce dispositif très pratique, car ne nécessitant pas l'utilisation de quantités importantes de produit, a pu être pris en main assez rapidement. L'influence des paramètres que sont le débit de gaz, la distance du substrat ou encore la température du substrat rapidement maîtrisés, nous avons réalisé des dépôts successifs de CNT et un protocole de pulvérisation a ainsi pu être défini :

Débit de gaz : gâchette à mi-course
Distance du substrat : entre 3 et 7 cm

- Température du substrat : 80°C

L'imagerie par microscopie à balayage électronique du dépôt ainsi réalisé sur fil de "bonding" (figure 32) nous révèle une structure très homogène sur toute la circonférence du fil.

(b)





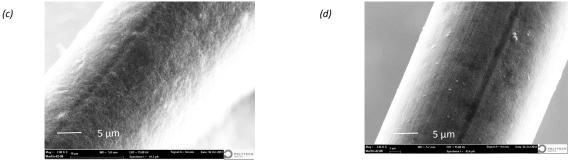
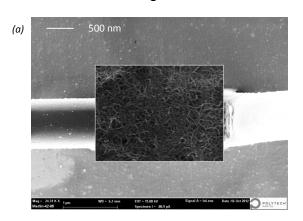


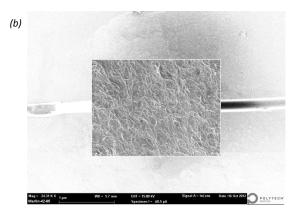
Figure 32- Imageries MEB du dépôt de CNT par spray sur un fil de "bonding". Fil dans son intégralité (a), fil sectionné (b), paroi externe du fil (c) et paroi interne (d)

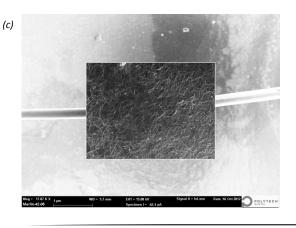
Cette homogénéité de circonférence est assez étonnante car le spray ne pouvant se faire à 360° autour du fil, nous nous attendions à trouver des zones d'ombres où le dépôt ne serait pas à épaisseur constante.

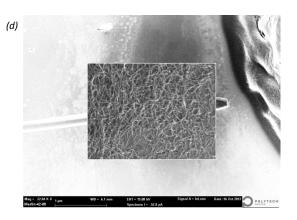
Le faible diamètre du fil (25µm) peut expliquer ce phénomène. En effet, la zone de turbulence générée par le fil dans le nuage de nanoparticules pulvérisées doit être extrêmement faible, le fil doit se retrouver intégralement baigné par le flux de particules et ainsi permettre d'avoir une zone de dépôt complète, sans zones d'ombres. De plus, lors de la pulvérisation, un mouvement de balancier du pulvérisateur était effectué, ceci peut également contribuer à garantir un recouvrement sur toute la circonférence du fil.

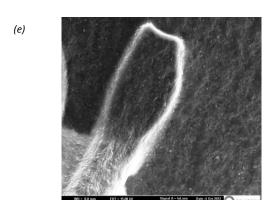
La visualisation microscopique du MEB nous renseigne également sur l'état d'organisation des CNT (Figure 33). Il apparaît que les nanotubes se sont déposés de manière toujours bien dispersés, sans agrégats ni trous, conduisant ainsi à une couche bien dense et homogène.











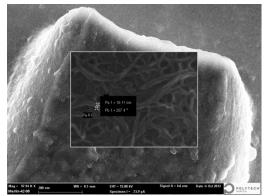


Figure 33- Organisation dense et homogène des NiFe-CNT lors du dépôt, sur le pied (a), la partie montante du fil (b), le sommet (c), la partie descendante du fil (d) et la tête du fil de "bonding" (e, f).

(f)

La technique de dépôt par spray garantit donc l'absence d'agrégation des CNT et le dépôt d'une couche homogène et dense.

L'épaisseur de revêtement est en revanche plus dure à contrôler. Le dépôt s'est fait de façon manuelle sur une durée déterminée (10 s) à une distance constante (pulvérisation selon des mouvements de dôme équidistants du point de cible). L'épaisseur relevée par MEB (figure 34) nous donne une approximation de l'épaisseur déposée par unité de temps à paramètres fixés (distance du la cible et débit des gaz). L'épaisseur de dépôt relevée est de 671 nm. La vitesse de dépôt approximative est donc de 67 nm/s. Cependant, il est important de relativiser cette vitesse de dépôt, les erreurs dues à une manipulation non automatisée ne garantissent pas une distance et un débit de gaz strictement constants sur la durée de la pulvérisation. Une automatisation du procédé permettrait de garantir ce contrôle de l'épaisseur de CNT déposés.

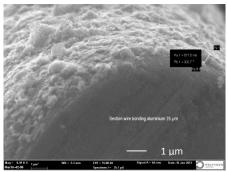


Figure 34- Diamètre du fil revêtu de CNT après 10 secondes de pulvérisation

3.5.3 Conclusion sur les méthodes dépôt

L'électrophorèse (EPD) n'a pas permis d'obtenir des dépôts homogènes et denses. Les essais pratiqués ont également mis en lumière la complexité de mise en œuvre d'un tel procédé pour la réalisation de couches de CNT, *in situ*, sur fils de "bonding".

La pulvérisation de solution de CNT par spray a, quant à elle, montré sa faculté de disposer de couches homogènes et denses, d'épaisseur plus ou moins contrôlée (moyennant une automatisation du procédé). La faisabilité de dépôt de NiFe-CNT

directement sur fils de "bonding" a pu être établie. De plus, cette technique est déjà largement utilisée au sein de TRONICO pour le dépôt de vernis ou de colle sur les cartes électroniques. Les pulvérisateurs utilisés fonctionnent sur le même principe. Afin de valider la faisabilité d'utiliser ces pulvérisateurs de production nous avons effectué le même type d'essais de pulvérisation à l'aide des pistolets KREMLIN « M22 HTi » de la production. Les résultats sont strictement conformes, moyennant une vitesse de dépôt de 912 nm/s légèrement supérieure.

Cette possibilité d'utiliser des outils de production existants, alliés aux bons résultats de dépôt (homogénéité, densité et répétabilité) nous conduisent à sélectionner ce mode de dépôt pour les NiFe-CNT que nous utiliserons sur les structures de renfort à base de CNT.

3.6 Dépôt de Polymère sur les CNT

La structure utilisant les CNT prévoit donc un dépôt de NiFe-CNT par technique de spray coating. L'épaisseur choisie est de 2 µm, soit 30 secondes de pulvérisation. Malgré la possibilité évoquée précédemment de pouvoir orienter ces CNT selon l'axe longitudinal des fils de "bonding", il a été décidé de ne pas utiliser cette possibilité sur les expériences à suivre, ceci afin de ne pas complexifier le procédé pour l'instant et de quantifier l'apport des CNT dans la configuration la plus défavorable.

La structure « fil et CNT » doit ensuite recevoir une encapsulation par un polymère sur une épaisseur de 25 µm. Le polymère choisi est celui bénéficiant des propriétés les plus favorables pour nos applications hautes températures, le Parylène AF4 (voir chapitre § 1.4.1). Son dépôt est donc réalisé dans les mêmes conditions que pour la réalisation de la solution de renfort à base de Parylène AF4 seul (VDP, en soustraitance).

La structure une fois terminée est présentée en figure 35.



Figure 35- Structure de renfort des fils de "bonding" de type Parylène AF4 + CNT

3.7 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre le processus global conduisant à l'élaboration d'une structure de renfort de fils de "bonding" à base de nanotubes de carbone, depuis la sélection du type de CNT, leur mise en solution stable et le dépôt *in* situ sur fil et l'encapsulation finale par du Parylène AF4.

Finalement, comme évoqué par de nombreuses publications sur le sujet, l'utilisation de nanotubes de carbone nécessite une bonne connaissance de leurs structures, leurs propriétés et des difficultés inhérentes à leur taille nanométrique. Leur mise en solution, de manière stable et sans agrégats n'a pas été triviale. Le temps nécessaire à cette réalisation a cependant permis de bénéficier d'une solution liquide chargée de nanotubes de carbone bien dispersés, avec un état visuel de la solution conservé « durablement ». De plus, nous obtenons une solution de CNT aux propriétés magnétiques permettant leur orientation selon des lignes de champ de faibles intensités (0,2T). Ce point est crucial pour une future amélioration des performances car il permettrait de maximiser d'un facteur 6 les résultats obtenus sans orientation préférentielle.

Cette structure de renfort doit donc dorénavant être soumise à un plan de qualification double : à température constante de 280°C et dans des conditions de cyclage thermique (-40°C / +200°C), afin de quantifier son apport sur la tenue mécanique des fils de "bonding" évoluant dans ces conditions.

Chapitre 4

Etude en température des propriétés physicochimiques et mécaniques des 'bonding' traités à partir de polymères

PARTIE A : Etude à température constante

4.1 Introduction

Afin de caractériser le comportement du renfort des fils de 'bonding' à haute température constante, il était nécessaire de mener des essais thermiques sur ces structures renforcées. Ces essais doivent permettre de tester les différents matériaux de renfort identifiés dans le chapitre 1.

L'industriel, TRONICO, a défini des objectifs précis de tenue des fils de "bonding" à température constante. Cet objectif se caractérise par une valeur de pull test des fils supérieure ou égale à 10 gf à l'issue d'une période de 5 ans d'exposition à une température constante de 230°C.

L'objectif de ces travaux est de définir et effectuer une étude physico-chimique et mécanique sur les structures de renfort identifiées afin de vérifier la tenue de l'objectif fixé par l'industriel.

Nous allons dans un premier temps présenter une étude physico-chimique à température ambiante des différents polymères de renfort identifiés, par le biais des études de spectroscopies infrarouge (FTIR) et Raman (FT Raman) ainsi qu'une analyse de la structure cristalline par diffraction rayons X (DRX). Cette étude sans contrainte thermique permettra ainsi de caractériser nos polymères et servira de base comparative pour la phase de mise en température.

Nous définirons, ensuite, la température et la durée des essais de vieillissement accéléré et nous en présenterons les résultats. Enfin, nous terminerons cette partie par une réflexion sur les améliorations possibles à apporter à ces structures de renfort.

4.2 Caractérisation des polymères de renfort à température ambiante (T₀)

4.2.1 Parylène AF4

Les échantillons de Parylène AF4 ont été sous-traités à la société américaine SCS « Specialty Coating Services ». SCS est détentrice du brevet du Parylène AF4 et conserve son monopole en ne vendant pas de dimère de ce produit spécifique.

L'ensemble de nos échantillons d'AF4 ont donc été réalisés dans leurs locaux britanniques de Surrey (dépôt de 25 µm d'épaisseur de Parylène AF4 sous VPD).

Analyse thermogravimétrique par ATG et DSC

La figure 36 présente la perte de masse subie par le Parylène AF4. On y voit une perte de masse de 3 % à 515°C pour finalement croître linéairement et atteindre les 5% de pertes de masse à 531°C. Ceci est en très bonne corrélation avec les résultats de la littérature allant de 529°C à 535°C [Bechara, 2011] [Kumar, 2004] [Kahouli, 2011] [Joesten, 1974], figure 37.

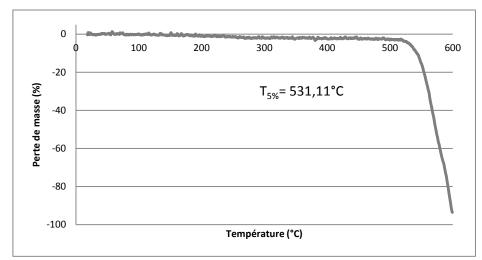


Figure 36- ATG du Parylène AF4, sous air, à To

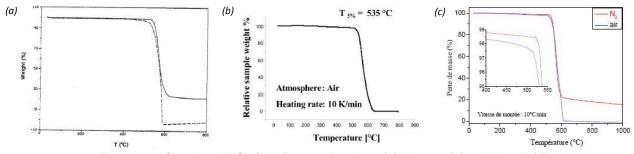


Figure 37- Courbes ATG réalisées par Bechara (a), Kumar (b) et Kahouli (c)

Une analyse enthalpique différentielle (DSC) du Parylene AF4 nous permet de situer la température de transition de phase cristalline T_c à 413°C (figure 38*a*), ce qui est proche des valeurs relevées à 403°C par Morgen [Morgen, 1999] et à 400°C par Kahouli [Kahouli, 2011].

La température de fusion du matériau T_f est également très nettement visible à 564°C (figure 38*b*). Celle-ci est un peu plus haute que celles rapportées dans la littérature (507°C [Bechara, 2011] et 510°C [Harrus, 1996]). On peut expliquer cette différence par la faible quantité de produit disponible pour cette analyse DSC.

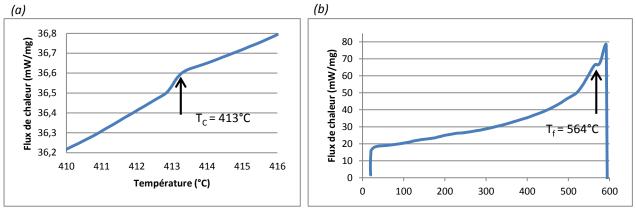
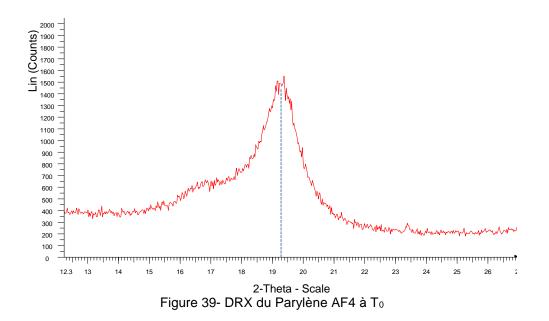


Figure 38- Analyse DSC du Parylène AF4 avec sa température de transition de phase cristalline T_c (a) et sa température de fusion T_f (b)

Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

Le Parylène est répertorié depuis longtemps comme un matériau semi-cristallin [Blackwell, 1998]. A ce titre, sa structure cristalline était susceptible d'évoluer durant nos essais à température constante ou en cyclages thermiques. Il était donc nécessaire de caractériser cette donnée à température ambiante (T₀) avant de la caractériser à des températures plus élevées.

La figure 39 présente l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) du Parylène AF4 réalisé sur un diffractomètre BRUCKER D8 ADVANCE.



On constate un pic à $2\theta = 19.2^{\circ}$ pour la raie $K\alpha$ (il est à noter que l'on aperçoit également un léger pic à 16.7° correspondant à la raie $K\beta$). Ceci est en accord avec la

littérature qui évoque des pics à 2θ allant de 19,14° [Diaham, 2011] à 19,9° [Dabral, 1993].

La présence d'un plan cristallin est donc bien confirmée et la distance inter réticulaire *d* calculée à 4,51 Å par la relation de Bragg.

Ce Parylène fluoré, AF4, présente donc, tout comme les autres membres de la famille des Parylènes, une structure semi-cristalline.

Spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR du Parylène AF4 est présenté dans la figure 40. Les spectres ont été obtenus en mode ATR, 100 scans par spectre, résolution de 1 cm⁻¹.

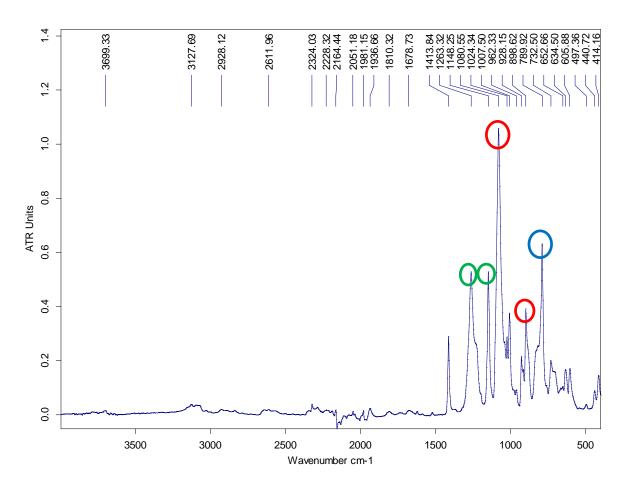


Figure 40- Spectre FTIR du Parylène AF4 à T₀

Le pic de plus forte intensité, situé à 1081 cm⁻¹ ainsi que le pic à 898 cm⁻¹, en cercles rouges, sont signes de la liaison C-C aliphatique [Bechara, 2011], leurs épaulements sont caractéristiques de la présence d'un cycle aromatique [Harker, 1997]. Les pics à 1148 cm⁻¹ et 1263 cm⁻¹, en cercles verts, sont associés aux groupements CF₂ [Senkevich, 1998] et la présence du pic à 789 cm⁻¹, en cercle bleu, est signe d'un cycle

benzène substitué aux positions 1 et 4 [Wu, 1997]. Ceci est conforme à la structure chimique du Parylène AF4.

Spectroscopie Raman à transformée de Fourier (FT Raman)

Le spectre Raman du Parylène AF4 à T_0 est présenté sur la figure 41. Les spectres ont été obtenus avec 100 scans par spectre, résolution de 1 cm⁻¹ et une puissance du laser de 200 mW.

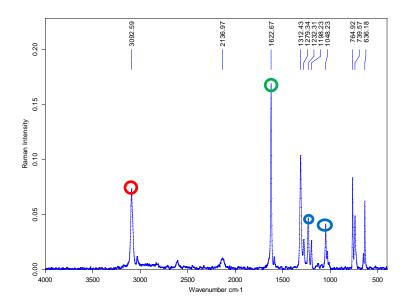


Figure 41- Spectre FT Raman à To du Parylène AF4

Il n'existe pas à ma connaissance de travaux évoquant les spectres Raman des Parylènes fluorés de type AF4 ou VT4.

Cependant, on peut retrouver les groupements de base des Parylènes correspondant au cycle aromatique di-substitué (Parylène AF4), les groupements C-H et les liaisons C-C.

Ainsi, selon Dollish [Dollish, 1994], les bandes Raman situées entre 3000 cm⁻¹ et 3100 cm⁻¹ correspondent à des structures fonctionnelles de type phényles. Ainsi, la raie Raman située à 3092 cm⁻¹, cercle rouge, est associée à l'étirement de la liaison aromatique C-H [Dyer, 1984][Schäfer, 1996].

Les raies Raman les plus intenses sont le signe des liaisons C-C ou C=C, ainsi la raie à 1622 cm⁻¹ en cercle vert est assignée à une liaison C=C [Kuptsov, 1998]. De même, la faible bande à 1570 cm⁻¹ est due à une liaison C=C.

Selon Colthup, les raies correspondant à des vibrations d'étirement du cycle benzène du poly-xylylène di-substitué se situent entre 1600 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹ [Colthup, 1964], notamment avec la faible bande présente à 1517 cm⁻¹.

Les bandes à 1198 cm⁻¹ et 1048 cm⁻¹, en cercles bleus, sont associées, quant à elles, à un mode de vibration planaire de fléchissement des groupements C-H [Sochilin, 1991].

De ces modes de vibrations de base identifiés pour le Parylène AF4, on peut maintenant isoler les raies les plus significatives non identifiées, à savoir :

- 1312 cm⁻¹
- 1279 cm⁻¹
- 1232 cm⁻¹
- 764 cm⁻¹
- 739 cm⁻¹
- 636 cm⁻¹

Il est très probable que ces raies plus ou moins intenses trouvent une explication en relation avec une liaison C-F, CF₂ ou les deux. La littérature est très contradictoire quant à la position de ces liaisons. L'analogie que l'on peut faire avec le PTFE, (C₂F₄)_n, place l'étirement de la liaison CF₂ à 1335 cm⁻¹ et 734 cm⁻¹ et dans une moindre mesure une raie à 1218 cm⁻¹ [Firsov, 1993] [Mihaly, 2006]. La présence du cycle aromatique incorporé entre les deux atomes de carbone du PTFE modifie le mode de vibration, ce qui pourrait expliquer ce glissement des valeurs de nombres d'ondes. Cependant, en l'absence de données fiables et de redondance des résultats de la littérature nous ne pouvons aller plus loin dans l'explication des bandes restantes non assignées.

Pull test

La figure 42 regroupe l'essai préliminaire de pull test effectué à température ambiante sur une structure de test (céramique de nitrure d'aluminium de type DBC) regroupant 100 fils de "bonding" afin d'avoir une première approche statistique fiable.

Ces 100 fils revêtus d'un revêtement de 25 µm de Parylène AF4 ont ainsi pu être comparés à 100 autres fils de "bonding" non revêtus.

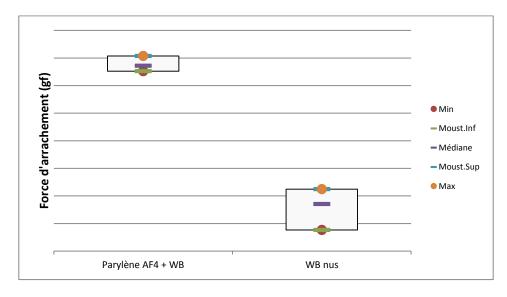


Figure 42- Essais préliminaires de renfort de fils de "bonding" par le polymère Parylène AF4, à température ambiante (valeurs moyennes exprimées en gramme-force)

On constate une augmentation de la valeur moyenne de pull test des fils de 'bonding' renforcés par du Parylène AF4 de l'ordre de 303% à température ambiante.

Cet essai est donc concluant sur l'aspect renfort de tenue des fils, sans contraintes thermiques.

4.2.2 Parylène VT4

Les échantillons de Parylènes VT4 ont été sous-traités à la société Allemande PPS « Plasma Parylene Systems ». Plusieurs sociétés étaient en capacités de réaliser nos échantillons de VT4 (Comelec en Suisse, Kisco aux USA, Dimer Beschichtungen GmbH en Allemagne, etc...) mais le coût de 10% inférieur chez PPS nous a orienté vers eux.

Analyse thermogravimétrique par ATG et DSC

L'analyse ATG à T_0 est très instructive. On note en effet une grande différence de stabilité thermique pour ce Parylène VT4 par rapport à son homologue fluoré AF4 et la littérature. La perte de masse à 3 % est atteinte à seulement 288°C (figure 43), soit 227°C de moins que l'AF4. La perte de masse à 5% est atteinte à 345°C, soit 186°C avant l'AF4. La littérature, quant à elle, évoque une perte de masse de 3% et 5% respectivement à 450°C et 480°C [Kahouli, 2011] [Simkovic, 1999], ce qui nous place là encore respectivement de 172°C à 135°C en dessous des valeurs attendues.

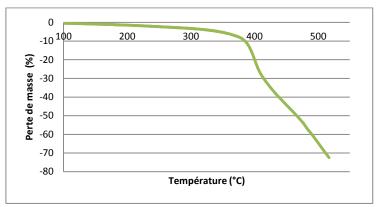


Figure 43- ATG du Parylène VT4, sous air, à T₀

Cette énorme différence constatée sur la stabilité thermique de cet échantillon de Parylène VT4 nous interroge fortement sur la qualité du Parylène déposé par notre sous-traitant.

L'analyse DSC a été réalisée dans les mêmes conditions que pour le Parylène AF4, à savoir sous air avec une pente de 10°C/min. Les résultats obtenus sont présentés en figure 44.

Ces résultats montrent une température de transition de phase cristalline T_c de 393°C assez proche de celle du Parylène AF4 quoique 20°C plus basse. En revanche la température de fusion T_f est donnée à 507°C, ce qui est là beaucoup plus proche des valeurs relevées avec le Parylène AF4. A ma connaissance, il n'existe aucune donnée DSC issues de la littérature.

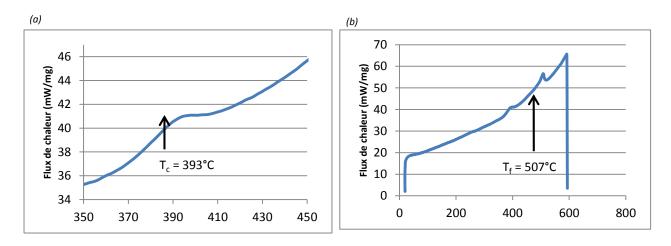


Figure 44- Analyse DSC du Parylène VT4 avec sa température de transition de phase cristalline T_c (a) et sa température de fusion T_f (b)

Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

Le Parylène VT4 présente également un plan cristallin (figure 45) avec un angle à $2\theta = 18,2^{\circ}$ et sa distance inter réticulaire calculée est de 4,7 Å. L'angle à 2θ est donc inférieur d'1° par rapport au Parylène AF4, ce qui est en accord avec la littérature (-

1,28° selon [Kahouli, 2011]). Pour ce Parylène VT4, la présence d'un plan cristallin est donc également confirmée.

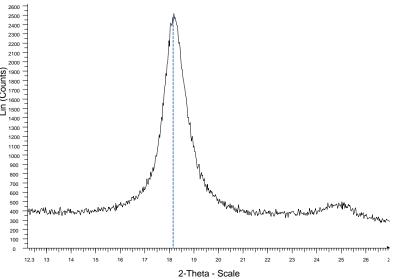


Figure 45- DRX du Parylène VT4 à To

Ce polymère fluoré, Parylène VT4, présente donc une structure semi-cristalline, à l'instar de son homologue en version AF4.

Spectroscopie par FTIR

Les mesures ont été obtenues en mode ATR, 100 scans par spectre, résolution de 1 cm⁻¹.

Malgré la même formule chimique que le Parylène AF4, l'implantation en position aromatique de ses 4 atomes de fluor impacte fortement son spectre FTIR (figure 46).

Deux pics sont associés à l'élongation de la liaison C-C [Kahouli, 2013]: le pic de très forte intensité situé à 1481 cm⁻¹ (position aromatique) et le pic à 934 cm⁻¹ (position aliphatique), représentés en cercles rouges sur la figure suivante. Les pics à 1305 cm⁻¹ et 1170 cm⁻¹, en cercles verts, sont dus à l'étirement des liaisons C-F sur le cycle aromatique [Senkevich, 1998], il est à noter que la position aromatique sur le Parylène VT4 se retrouve à un nombre d'onde supérieur à cette même liaison C-F en position aliphatique de l'AF4, ce qui lui confère une plus grande force de liaison [Pebalk, 1980]. Le pic à 1457 cm⁻¹, en cercle bleu, est attribué au fléchissement du groupement aliphatique CH₂. Enfin, l'étirement des liaisons C-H en positions aliphatiques est associé aux pics à 2958 cm⁻¹ et 2883 cm⁻¹, cercle orange [Kahouli, 2013].

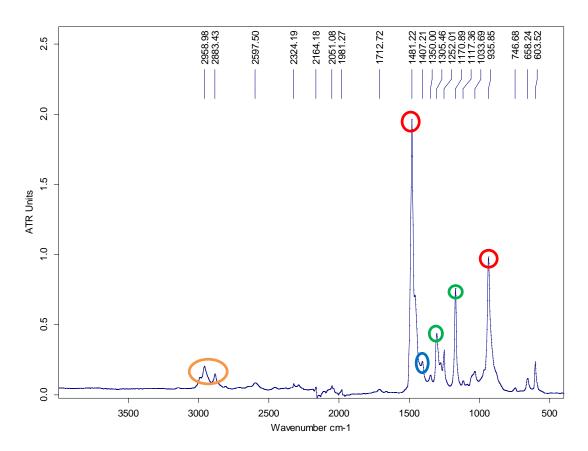


Figure 46- Spectre FTIR du Parylène VT4 à T₀

Conscients de la problématique de qualité de ce Parylène, notamment en stabilité thermique à haute température, nous décidons néanmoins de poursuivre avec ce fournisseur. La raison est double. D'une part ce type de Parylène fluoré est disponible auprès de plusieurs fournisseurs de par le monde (dimer de Parylène VT4), d'autre part il est possible de s'équiper des bâtis de VPD permettant ainsi de maîtriser au sein de la société le dépôt de Parylène « haute température ».

La problématique que nous souhaitons résoudre concerne des températures de fonctionnement de 230°C, or la caractérisation thermique de ce Parylène semble prouver qu'il est capable de tenir de telles températures. C'est pourquoi TRONICO a souhaité continuer l'ensemble des essais thermiques avec ce polymère.

Spectroscopie Raman à transformée de Fourier (FT Raman)

Tout comme pour son homologue AF4, il n'existe pas à ma connaissance de travaux concernant les spectres Raman du Parylène VT4.

De plus, et contrairement au cas du Parylène AF4, la structure même du Parylène VT4 empêche toute comparaison de spectre avec les Parylènes de base. En effet, le positionnement de 4 atomes de fluor sur le cycle aromatique modifie profondément les positions attendues des vibrations C-C, C-F ou du cycle benzénique.

Seuls les groupements CH₂ en position aliphatique peuvent être retrouvés sur le spectre Raman. On retrouve d'ailleurs leurs positions à 2950 cm⁻¹ et 1445 cm⁻¹ sur la figure 47 suivante, représentés par les cercles rouges [Larkin, 2011].

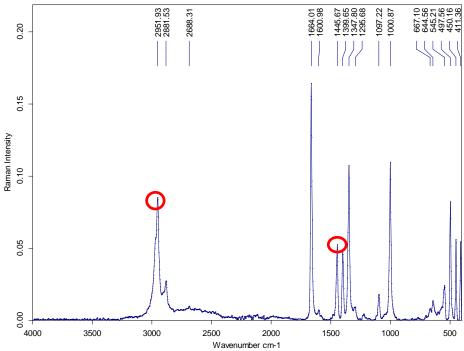


Figure 47- Spectre FT Raman à To du Parylène VT4

Pull test

La figure 48 regroupe l'essai préliminaire effectué à température ambiante sur une structure de test (céramique de nitrure d'aluminium de type DBC) regroupant 100 fils de "bonding" afin d'avoir une première approche statistique fiable.

Ces 100 fils revêtus d'un revêtement de 25 μ m de Parylène VT4 ont ainsi pu être comparés à 100 autres fils de "bonding" non revêtus.

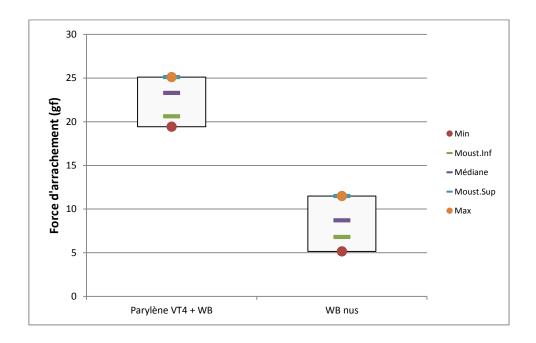


Figure 48- Essais préliminaires de renfort de fils de "bonding" par le polymère Parylène AF4, à température ambiante (valeurs moyennes exprimées en gramme-force)

On constate une augmentation de la valeur moyenne de pull test des fils de 'bonding' renforcés par du Parylène AF4 de l'ordre de 160% à température ambiante.

Cet essai est donc concluant sur l'aspect renfort de tenue des fils, sans contraintes thermiques.

4.2.3 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Ce polymère, dont la destination première est la dispersion de particules au caractère hydrophobe, présente un intérêt potentiel pour TRONICO. En effet, ses caractéristiques thermiques et mécaniques issues de la littérature laisse présager d'un comportement efficace de renfort des 'bonding' tout en garantissant un procédé très bas coût et maîtrisable en interne (pas de sous-traitance comme pour le cas des Parylènes).

Sa disposition immédiate au sein de la société et sa simplicité de mise en œuvre ont permis de réaliser des tests préliminaires sur des 'bonding' afin de vérifier sa capacité à renforcer ces structures. Nous allons détailler dans ce paragraphe sa mise en œuvre et ces essais de pull test sur 'bonding'.

Mise en solution et pull test

La figure 49 regroupe l'essai préliminaire effectué à température ambiante sur une structure de test (céramique de nitrure d'aluminium de type DBC) regroupant 100 fils de "bonding" afin d'avoir une première approche statistique fiable.

Ces 100 fils revêtus d'une solution de 5% en poids de PVP dissous dans de l'eau ont ainsi pu être comparés à 100 autres fils de "bonding" non revêtus. La concentration en PVP ainsi que le solvant utilisé sont arbitraires mais représentent les habitudes d'utilisation de ce polymère en solution aqueuse.

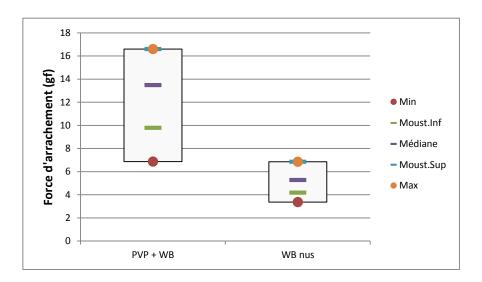


Figure 49- Essais préliminaires de renfort de fils de "bonding" par le polymère PVP (valeurs exprimées en gramme-force)

On constate une augmentation de la tenue des fils de "bonding" de l'ordre de 153% à température ambiante malgré une forte dispersion des résultats obtenus avec renfort de PVP.

Cet essai est donc concluant sur l'aspect renfort de tenue des fils, sans contraintes thermiques.

La définition de la concentration en PVP et le choix du solvant jouent un rôle important sur la viscosité de la solution, la cinétique de séchage du revêtement ainsi que sur l'adhésion sur le substrat. C'est pourquoi il était important de définir une suite d'essais visant à trouver le couple concentration de PVP- solvant optimal comme renfort de 'bonding'.

Le PVP est soluble dans l'eau et sa concentration est simplement limitée par la viscosité obtenue. Cependant, le PVP est également soluble dans de nombreux autres solvants organiques dont les alcools, certains composés chlorés, les nitroparaffines et les amines (figure 50). Il est essentiellement insoluble dans les hydrocarbures, les éthers, certains composés hydrocarbonés chlorés, les cétones et les esters.

Le PVP est soluble à plus de 10% Wt dans les solvants organiques suivants			
Alcools	Méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol, alcool amylique,		
	2-éthyl-1-hexanol, cyclohexanol, phénol, éthylène glycol, glycérine		
Cétone- Alcools	Diacétone alcool		
Acides	Acide formique, acide acétique, acide propanoïque		
Lactones	Butyrolactone		
Esters	Lactate d'éthyle		
Cétones	Methylcyclohexane		
Hydrocarbones	Dichlorométhane, chloroforme, dichloroéthane		
chlorés			
Lactames	2-pyrrolidone, N-méthyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-2-pyrrolidone		
Amines	Butylamine, cyclohexilamine, éthylènediamine, pyridine, morpholine,		
	diéthanolamine, triéthanolamine		
Nitroparaffines	Nitrométhane, nitroéthane		
Le PVP est insolubl	le dans les solvants suivants		
Hydrocarbones	Benzène, toluène, xylène, tétraline, éther de pétrole, hexane, heptane,		
	kérosène, huile minérale, cyclohexane, méthylcyclohexane, turpentine		
Ethers	Dioxane, éther diéthylique, méthyl tert-butyl éther		
Hydrocarbones	Tétrachlorométhane, chlorobenzène		
chlorés			
Cétones	Méthyl éthyl cétone, acétone, cyclohexanone		
Esters	Acétate d'éthyl		

Figure 50- Solubilité du PVP dans différents solvants [ISP, 2014]

Il n'était pas question de tester l'ensemble de ces solvants pour des questions de temps, de coût et d'approvisionnement de ces solvants (certains sont très toxiques). La vision industrielle de bénéficier d'un procédé simple qui donnait déjà des résultats améliorés avec de l'eau nous a orienté sur le choix de 5 solvants usuels dans l'industrie électronique et tout de suite disponibles à TRONICO. Ces solvants sont :

- L'eau pure
- L'isopropanol (IPA)
- L'éthanol
- Le méthanol
- L'acétonitrile

Plusieurs concentrations massiques de PVP ont été testées :

- 0,5%
- 1%
- 3%
- 5%
- 10%
- 20%

Ces 30 combinaisons ont donc été élaborées à l'aide de balance de précision au sein de la salle blanche de la société et reportées par la technique de spray sur 100

'bonding', pour chacune. Un lot de 100 'bonding' non revêtus était utilisé comme référence de pull test. Un essai de pull test fut pratiqué sur ces combinaisons, les valeurs moyennes relevées ainsi que les observations figurent sur le tableau 8.

La valeur de référence relevée sur 100 'bonding' nus est de 6 gf. La lettre 'T' signifie que la viscosité trop importante rendait impossible le dépôt par spray.

		Type de solvant utilisé										
		Eau déionisée		IPA		Е	Ethanol		Méthanol		Acetonitrile	
		Valeurs Pull test	Observations	Valeurs Pull test	Observations	Valeurs Pull test	Observations	Valeurs Pull test	Observations	Valeurs Pull test	Observations	
Ь	0,5	17	homogène	15,1	homogène	12,3	homogène	11	Petites bulles	13,6	homogène	
PVP	1	17,1	homogène	17	homogène	12,8	homogène	10,5	Petites bulles	14,2	2H de séchage	
ion en Wt)	3	17,1	homogène	16,2	homogène	12,9	Craquements	10,4	Petites bulles	14,2	2H de séchage	
Concentration (% Wt)	5	17,8	homogène	15,5	homogène	12,8	Craquements	11,1	Moyennes bulles	14,9	2H de séchage / craquements	
Conce	10	19,1	homogène	15,2	homogène	11,7	Craquements	11	Moyennes bulles	12,9	2H de séchage / craquements	
	20	-	Т	-	Т	-	Т	-	Т	-	Т	

Tableau 8- Valeurs moyennes de pull test et observations relevées sur les essais pour différentes concentrations de PVP et de solvants

On s'aperçoit finalement que le solvant de type eau pure donne les meilleurs résultats de pull test et donne un aspect homogène sur les fils de 'bonding'. La concentration optimale pour ce solvant est 10% Wt. Cependant il était nécessaire de sécher les fils de 'bonding' en les plaçant sur un porte-substrat chauffant de 170°C.

L'isopropanol (IPA) quant à lui donne aussi des résultats à la fois satisfaisants en termes de pull test et d'aspect et ne nécessite pas de chauffage des fils de 'bonding'. Cependant, la dilution du PVP dans ce solvant est moins rapide que dans l'eau.

Nous sélectionnons finalement la solution constituée de 10% Wt de PVP dilué dans de l'eau déionisée pour la rapidité et la simplicité du procédé, associé bien évidemment aux très bons résultats à T₀ du pull test. L'ensemble des essais de caractérisation ont été réalisés à l'aide de cette formulation de PVP.

Analyse thermogravimétrique par ATG et DSC

Afin de vérifier la stabilité thermique du PVP, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique de ce polymère (figure 51). La courbe présente une perte de poids de l'ordre de 10% dès les premiers instants, on peut assimiler cela à la perte d'eau [Sivaiah, 2010][Marin, 2002]. Une stabilité est observée jusqu'à 200°C pour ensuite amorcer une perte de poids progressive et linéaire jusqu'à 380°C (- 35%), température

à laquelle les chaines polymériques se cassent [Agarwal, 2012] [Schmiers, 1999] [Razzak, 1999]. A ce stade de dégradation, il est peu probable que ce polymère conserve ses propriétés mécaniques.

A la température d'utilisation demandée de 230°C, la perte de masse constatée est d'environ 15%.

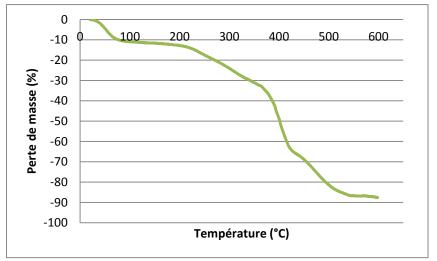


Figure 51- Analyse ATG du Polyvinylpyrrolidone à T₀ sous une pente de 10°C/min

Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse de la structure de ce polymère par DRX nous confirme l'absence de phase cristalline et la présence d'une unique phase amorphe (figure 52). Le large pic à 11° est conforme à la littérature et démontre bien son caractère peu cristallisé [Agarwal, 2012][Razzak, 1999].

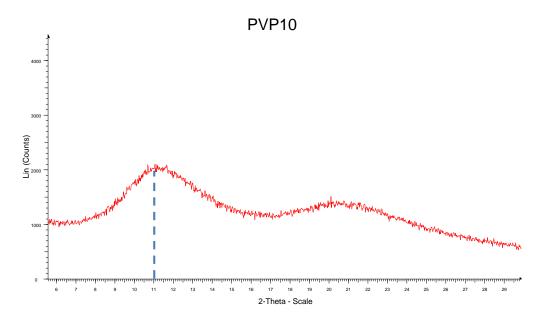


Figure 52- Analyse DRX du PVP

Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Tout comme pour l'analyse FTIR des Parylènes fluorés, nous avons utilisé un module ATR avec détecteur DTGS, une résolution de 4 cm⁻¹ effectuée sur 100 balayages.

Le spectre FTIR du PVP (figure 53) présente plusieurs pics de fortes intensités.

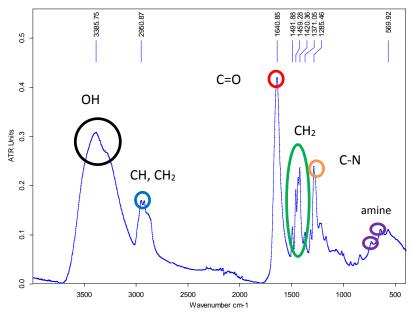


Figure 53- Spectre FTIR du PVP à T₀

Tout d'abord, on identifie très bien le pic de forte intensité à 1640 cm⁻¹, représenté par un cercle rouge sur la figure, comme l'étirement de la liaison C=O [Laot, 1997][Urpayil, 2012]. On peut noter un décalage attendu de 1664 cm⁻¹ vers cette position dû à la formation de liaison hydrogène entre la liaison C=O du PVP et la liaison OH de l'eau [Chen, 2012][Chahal, 2011].

Le pic à 2951 cm⁻¹, cercle bleu, est assigné à l'étirement des liaisons CH et CH₂ [Agarwal, 2012][Francis, 1973]. Les quatre pics significatifs situés à 1492 cm⁻¹, 1459 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ et 1371 cm⁻¹, cercles verts, sont liés à la déformation CH du groupement cyclique CH₂ [Laot, 1997][Chahal, 2011]. La bande III de l'amine est située à 1286 cm⁻¹, en cercle orange (étirement de la liaison C-N) [Abdelrazek, 2013][Koo, 2003]. Les bandes de plus faibles intensités situées à 732 cm⁻¹ et 648 cm⁻¹ sont respectivement les modes de vibrations des bandes V et IV de l'amine, cercles violets [Lv, 2006].

La très forte intensité située à 3386 cm⁻¹, cercle noir, est quant à elle attribuée à l'étirement caractéristique de la liaison OH de la molécule H₂O absorbée par le PVP [Chen, 2012].

Spectroscopie Raman (FT Raman)

Le spectre Raman de la figure 54 présente un pic très intense à 2928 cm⁻¹ représentatif de l'étirement de la liaison C-H, représenté en cercle rouge sur la figure [Sivaiah, 2010]. Les pics de plus faibles intensités situés à 1662 cm⁻¹ et 1426 cm⁻¹, cercles bleus, sont respectivement attribués à la liaison C=O et au fléchissement de la liaison C-H [Vega, 2007][Andrews, 2009]. Les bandes situées à 1232 cm⁻¹ et à 756 cm⁻¹, cercles verts, correspondent aux modes de vibrations de la liaison C-N [Sivaiah, 2010]. L'étirement de la liaison C-C est quant à elle caractérisée par la bande à 934 cm⁻¹, cercle orange [Sivaiah, 2010].

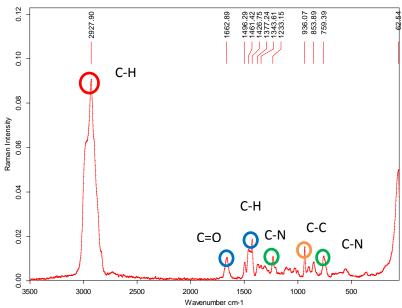


Figure 54- Spectre FT Raman du PVP à To

4.2.4 Conclusion sur l'étude des polymères à température ambiante

L'étude physico-chimique préliminaire menée sur les Parylènes fluorés a conforté le potentiel de ces polymères décrit par la littérature.

En effet, avec une température de transition de phase cristalline de 413°C et une température de fusion de 564°C, le Parylène AF4 répond complètement aux critères de stabilité à haute température. Sa structure semi-cristalline a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X et les analyses spectroscopiques infrarouge et Raman ont permis d'identifier les groupements atomiques de sa structure interne. Cette phase de caractérisation initiale permettra d'assurer un suivi de sa dégradation par des méthodes non destructives lors des plans de qualification en hautes températures.

De même, le Parylène VT4, initialement sélectionné, correspond aux attentes thermiques d'une solution de renfort de fils de "bonding", avec une température de

transition de phase cristalline de 394°C et une température de fusion de 507°C. Conscient que la qualité de ce revêtement de Parylène VT4 (sous-traité) ne correspond pas forcément aux performances habituelles de cette famille de Parylène (perte de masse de 5 % 135°C avant sa valeur établie par la littérature), ses performances audessus de la température cible de 230°C justifient tout de même son emploi lors des plans de qualification en haute température. La présence d'un réseau cristallin a également pu être confirmée par DRX et les spectroscopies infrarouges et Raman pratiquées permettront de suivre l'évolution de la structure atomique lors des essais thermiques suivants.

Le PVP, quant à lui, possède des performances inférieures aux Parylènes fluorés en termes de stabilité thermique (perte de masse de 15% à 230°C, principalement dû à la perte d'eau), mais son emploi se justifie par une maîtrise possible du produit en interne, son faible coût et sa simplicité d'emploi. Des premiers essais de pull test menés à température ambiante ont montré une amélioration de la tenue des fils de "bonding" de l'ordre de 150%. De plus, une analyse spectroscopique a également pu déterminer sa structure interne dans le même but de suivi lors des plans de qualification ultérieurs.

4.3 Définition de la température constante du plan d'expérience

L'exigence de tenue en température constante formulée par TRONICO est établie en durée à une température donnée. Cette exigence est de 5 ans à 230°C. Il est évidemment inconcevable d'effectuer des essais s'étalant sur une telle durée. C'est pourquoi nous devons simuler une durée équivalente par une méthode de vieillissement accéléré.

4.3.1 Le vieillissement : généralités

On appelle vieillissement toute évolution au cours du temps des propriétés relatives aux fonctionnalités de l'objet considéré résultant d'une modification de la microstructure ou de la composition du matériau constitutif sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [Verdu, 1990].

4.3.2 La loi d'Arrhenius

Les mécanismes de vieillissement intervenant dans les conditions réelles de fonctionnement font appel à des cinétiques de dégradation lentes.

La loi de vieillissement accélérée formulée par Arrhenius en 1889 décrit la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. Celle-ci est très largement reconnue par les chimistes depuis plus d'un siècle et permet d'augmenter la vitesse de dégradation d'un matériau par des tests calibrés à des températures supérieures. Elle permet ainsi d'augmenter les cinétiques de dégradation du matériau en question.

Cette loi fournit un facteur d'accélération (AF) qui est défini par une température de test (T1), une température de référence (T_0) et une énergie d'activation propre au matériau.

$$AF = e^{\left(\frac{-Ea}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}$$

Avec k la constante de Boltzmann (8,62.10⁻⁵ eV.K⁻¹),

 T_1 la température de test (en K),

T₀ la température de référence (en K) et

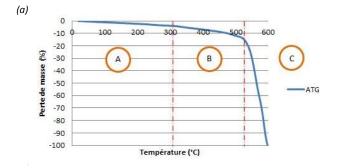
E_a l'énergie d'activation (en eV)

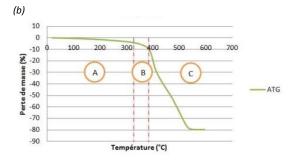
4.3.3 Détermination de la température de test

La détermination de la température de test est cruciale. Celle-ci va déterminer notre facteur d'accélération, elle doit donc être :

- suffisamment élevée pour générer un fort différentiel de température ΔT, et ainsi accélérer le vieillissement dans des délais raisonnables.
- suffisamment proche de la température d'utilisation simulée afin de ne pas produire des mécanismes de dégradation qui n'apparaîtraient pas normalement à cette température.

Une analyse thermogravimétrique des polymères de renfort des fils de 'bonding' rend effectivement compte de zones distinctes où les tracés ne suivent pas les mêmes pentes (figure 55).





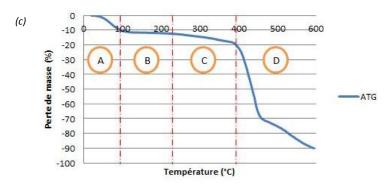


Figure 55- ATG du Parylène AF4 (a), du Parylène VT4 (b) et du Polyvinylpyrrolidone (c)

Outre l'aspect thermogravimétrique déjà évoqué dans le § 4.2, l'intérêt de ces courbes est de situer notre température de fonctionnement désirée (230°C) dans une zone. Cette zone devra donc également contenir la température de test désirée afin de se soumettre aux mêmes modes de dégradation.

Pour le Parylène AF4 et le Parylène VT4, on distingue trois zones notées A, B et C. La première des zones s'étend de la température ambiante à 300°C environ. L'intervalle des deux secondes zones diffère nettement selon le type de Parylène considéré (zone B raccourcie pour le Parylène VT4). Pour ces deux types de Parylène la température de test pourra être comprise entre 230°C et 300°C.

En revanche, l'analyse thermogravimétrique du Polyvinylpyrrolidone montre quatre zones distinctes de durées croissantes. En fait, l'on retrouve la structure de l'ATG des Parylènes avec une première zone A supplémentaire due à l'évaporation de son contenu en eau. Ici, la température de test sera donc comprise entre 210°C et 400°C.

Afin de pratiquer des tests simultanés sur ces trois types de polymères, la température de 280° C paraît être une température répondant aux critères exigés (fort ΔT mais sans rajouter de modes de dégradation).

4.3.4 Détermination de l'énergie d'activation

La détermination de l'énergie d'activation est également un paramètre crucial. Elle apparaît dans le terme exponentiel de la loi de vieillissement accéléré d'Arrhenius et sa valeur est trop souvent donnée de manière empirique. Il est donc nécessaire de déterminer précisément la valeur de cette énergie d'activation, notée Ea, et ce à la température du test, soit 280°C.

Plus l'énergie d'activation est importante, plus le matériau réagira aux actions thermooxydatives qui seront responsables d'une dégradation de sa structure interne. Dans le cas de nos polymères, ceux-ci sont sujets au vieillissement et donc à une dégradation des performances diélectriques sur leur période d'utilisation. La présence d'une forte température et d'éléments oxydants tels que l'oxygène sont autant de paramètres qui conduisent à accélérer ce processus. Cette action de thermo-oxydation représente une action décisive pour la dégradation des composés organiques [Hosier, 2007][Saha, 2003].

L'énergie d'activation reflète très bien tous ces processus de dégradation et sa valeur à une température de fonctionnement donnée est un paramètre capital.

Il existe plusieurs méthodes de détermination de cette valeur d'énergie d'activation mais nombres d'entre elles sont très chronophages. En effet, la stabilité de ce type de polymère isolant peut entraîner plusieurs mois de test par des méthodes classiques de type ASTM standard E 1641-07 [ASTM, 2007][Foreman, 1993][Santos, 2011]. C'est pourquoi, nous avons préféré une méthode simple et efficace basée sur la thermogravimétrie.

Cette méthode d'isoconversion d'abord proposée par Flynn-Wall [Flynn, 1966] fut étendue par Osawa [Osawa, 1991]. Elle permet de déterminer graphiquement le paramètre Ea à partir de courbes thermogravimétriques réalisées sous différentes pentes.

Cette approche nécessite de chauffer le matériau sous différentes vitesses de montée jusqu'à sa totale dégradation.

La première étape consiste à déterminer la cinétique de l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe du logarithme de la pente de chauffage de l'échantillon par rapport à l'inverse de la température (1000/T), à taux de décomposition constant. C'est-à-dire déterminer la pente de la courbe Log β en fonction de 1000/T, dans sa zone de stabilité.

La seconde étape de la méthode est le calcul de l'énergie d'activation selon la formule définie par Flynn et Wall :

$$E = \frac{-R}{b} \cdot \left[\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1000}{T} \right)} \right]$$

avec : E, l'énergie d'activation (kJ/mol)

R, la constante des gaz (8,314 J/mol.K)

T, la température à conversion constante (K)

β, le taux de chauffage (°C/min) et

b, une constante (0,457)

Cette approche nécessite l'utilisation minimale de trois taux de chauffage d'échantillon mais donne des résultats dans la journée.

Les analyses ont été effectuées sur un banc ATG PERKIN-ELMER TGS2, sous atmosphère contrôlée.

La masse des échantillons varie de 0.2mg à 0.33mg. Les profils thermogravimétriques ont été obtenus pour des pentes de 2°C/min, 5°C/min et 10°C/min, sous air, de 25°C à 600°C. Les profils relevés pour chaque type de polymère sont décrits ci-dessous.

4.3.4.1 *Parylène AF4*

Le graphique de la figure 56 donne les résultats de l'analyse thermogravimétrique sous différentes pentes de chauffage pour le Parylène AF4 (2°C/min, 5°C/min et 10°C/min).

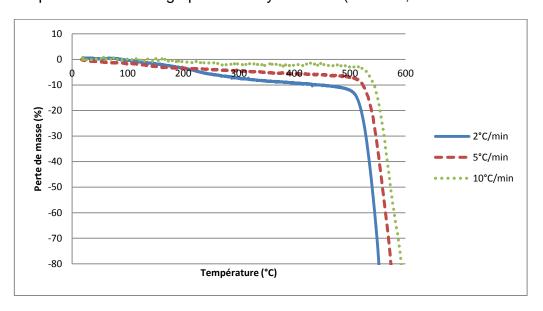


Figure 56- Analyse thermogravimétrique du Parylène AF4 réalisée sous différentes pentes de chauffage

La figure 55a nous place la zone de stabilité des mécanismes de dégradation dans l'intervalle (25°C; 300°C). Au vu du choix de notre température de test à 280°C, il est donc nécessaire de connaître la perte de masse à cette température pour les différentes pentes de chauffage. Ceci placera notre intervalle de perte de masse pour l'application graphique.

	$\beta = 2^{\circ}C/min$	$\beta = 5$ °C/min	$\beta = 10^{\circ}$ C/min
Perte de masse en %	-6,6	-4,2	-2,1
à 280°C			

Tableau 9- Pertes de masse constatées sous différentes pentes de chauffage à 280°C pour le Parylène AF4

Ces valeurs de perte de masse nous donnent donc un intervalle de mesure compris entre 2 % et 7 %. On trace donc la courbe du logarithme de la pente de chauffage par rapport à l'inverse de la température (1000/T) en figure 57.

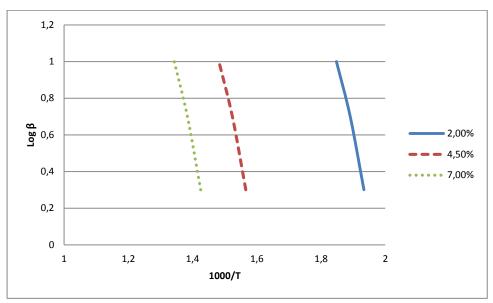


Figure 57- Logarithme de la pente de chauffage (β) en fonction de la température pour le Parylène AF4 pour différentes valeurs de perte de masse (en %)

L'application de la formule de Flynn et Wall permet de déterminer l'énergie d'activation pour ces différentes pertes de masse (tableau 10).

Perte de	E/RT	Energie	Energie
masse (%)		d'activation	d'activation
, ,		(kJ/mol)	(eV)
2	32,31	148,59	1,54
4.5	32,90	151,28	1,57
7	33,78	155,34	1,61

Tableau 10– Energie d'activation en eV du Parylène AF4 à 280°C, pour différentes valeurs de perte de masse

Sur cet intervalle de perte de masse correspondant à la température de 280°C sous différentes pentes de chauffage, nous prendrons le pire cas. Nous prenons donc en compte la plus petite valeur mesurée, c'est-à-dire 1,54 eV.

Cette valeur est en très bon accord avec les valeurs de 1.555 eV et 1.5546 eV rapportées dans la littérature [Williams, 1997] [Bechara, 2011].

4.3.4.2 *Parylène VT4*

Comme pour le Parylène AF4, la figure 58 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique sous différentes pentes de chauffage pour le Parylène VT4 (2°C/min, 5°C/min et 10°C/min).

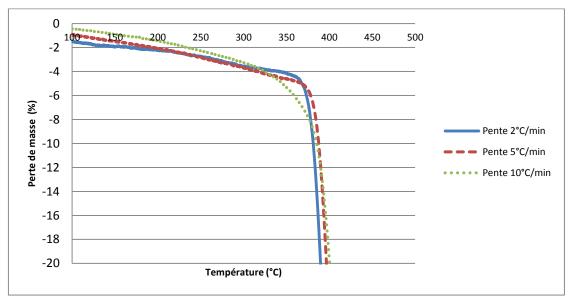


Figure 58- Analyse thermogravimétrique du Parylène VT4 réalisée sous différentes pentes de chauffage

La figure 55b nous place la zone de stabilité des mécanismes de dégradation dans l'intervalle (25°C; 300°C). Au vu du choix de notre température de test à 280°C, il est donc nécessaire de connaître la perte de masse à cette température pour les différentes pentes de chauffage. Ceci placera notre intervalle de perte de masse pour l'application graphique.

	$\beta = 2^{\circ}C/min$	$\beta = 5$ °C/min	$\beta = 10^{\circ}$ C/min
Perte de masse en % à 280°C	-3,2	-3	-2,8

Tableau 11- Pertes de masse constatées sous différentes pentes de chauffage à 280°C pour le Parylène VT4

Ces valeurs de perte de masse nous donnent donc un intervalle de mesure compris entre 2 % et 4 %. On trace donc la courbe du logarithme de la pente de chauffage par rapport à l'inverse de la température (1000/T) en figure 59.

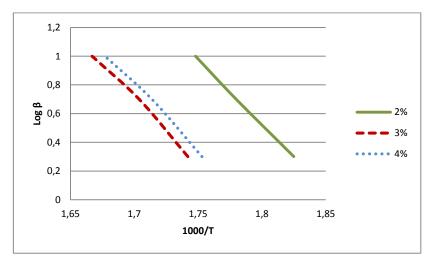


Figure 59- Logarithme de la pente de chauffage (β) en fonction de la température pour le Parylène VT4, pour différentes valeurs de perte de masse

L'application de la formule de Flynn et Wall permet de déterminer l'énergie d'activation pour ces différentes pertes de masse (tableau 12).

Perte de	E/RT Energie		Energie
masse (%)	%) d'activatio		d'activation
, ,		(kJ/mol)	(eV)
2	35,67	164	1,7
3	36,09	165,95	1,72
4	36,72	168,85	1,75

Tableau 12 – Energie d'activation en eV du Parylène VT4 à 280°C, pour différentes valeurs de perte de masse

Sur cet intervalle de perte de masse correspondant à la température de 280°C sous différentes pentes de chauffage, nous prendrons le pire cas. Nous prenons donc en compte la plus petite valeur mesurée, c'est-à-dire 1,7 eV.

Malgré les très faibles données issues de la littérature, cette valeur est en parfait accord avec les travaux de Riva et al. [Riva, 2013]. En effet, cette équipe donne une énergie d'activation de 1.71 eV dans l'intervalle [250°C; 300°C] pour les Parylènes fluorés de type AF4 ou VT4.

4.3.4.3 Polyvinylpyrrolidone

Comme pour les Parylènes, la figure 60 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique sous différentes pentes de chauffage pour le Polyvinylpyrrolidone (2°C/min, 5°C/min et 10°C/min).

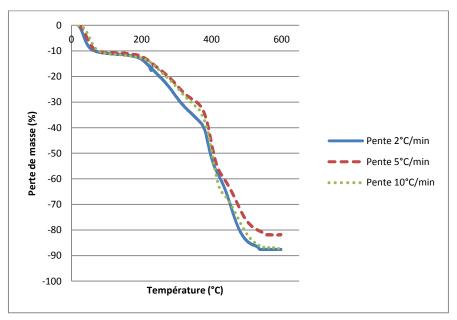


Figure 60- Analyse thermogravimétrique du Polyvinylpyrrolidone réalisée sous différentes pentes de chauffage

La figure 55c nous place la zone de stabilité des mécanismes de dégradation dans l'intervalle (210°C; 400°C). Au vu du choix de notre température de test à 280°C, il est donc nécessaire de connaître la perte de masse à cette température pour les différentes pentes de chauffage. Ceci placera notre intervalle de perte de masse pour l'application graphique.

	$\beta = 2^{\circ}C/min$	β = 5°C/min	β = 10°C/min
Perte de masse en % à 280°C	-24,3	-20,4	-21,1

Tableau 13- Pertes de masse constatées sous différentes pentes de chauffage à 280°C pour le Polyvinylpyrrolidone

Ces valeurs de perte de masse nous donnent donc un intervalle de mesure compris entre 21 % et 25 %. On trace donc la courbe du logarithme de la pente de chauffage par rapport à l'inverse de la température (1000/T) en figure 61.

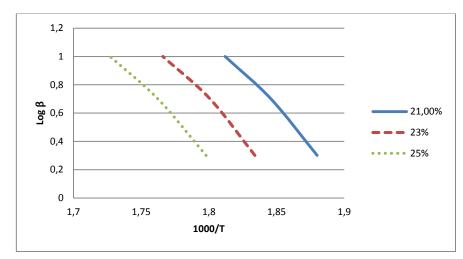


Figure 61- Logarithme de la pente de chauffage (β) en fonction de la température pour le Polyvinylpyrrolidone, pour différentes valeurs de perte de masse (en %)

L'application de la formule de Flynn et Wall permet de déterminer l'énergie d'activation pour ces différentes pertes de masse (tableau 14).

Perte de masse (%)	E/RT	Energie d'activation (kJ/mol)	Energie d'activation (eV)
21	35,67	187	1,94
23	36,09	187	1,94
25	36,72	179.1	1,85

Tableau 14 – Energie d'activation en eV du Polyvinylpyrrolidone à 280°C

Sur cet intervalle de perte de masse correspondant à la température de 280°C sous différentes pentes de chauffage, nous prendrons le pire cas. Nous prenons donc en compte la plus petite valeur mesurée, c'est-à-dire 1,85 eV.

Cette valeur est en accord avec l'intervalle de [1,55 eV ; 2,07 eV] relevée par Jablonski et al. [Jablonski, 2008].

4.4 Durée du plan d'expérience

Comme on vient de le voir au paragraphe précédent, les trois polymères de notre étude n'ont pas la même énergie d'activation et par conséquent auront un facteur d'accélération de vieillissement par la loi d'Arrhenius différent. Le tableau 15 suivant résume ces différences et y intègre le temps de fonctionnement à 280°C nécessaire à la simulation de fonctionnement à 230°C. Je rappelle que l'objectif de tenue des polymères est de 5 ans à 230°C, soit 43800 heures à 230°C.

Matériau de renfort	Energie d'activation (eV)	Facteur d'accélération à 280°C	Temps de fonctionnement équivalent à 280°C (en H)
Parylène AF4	1,54	24,81	1765,2
Parylène VT4	1,7	34,64	1264,5
Polyvinylpyrrolidone	1,85	47,36	924,8

Tableau 15- Facteurs d'accélération et temps de fonctionnement équivalent associé à 280°C pour les polymères de l'étude

La durée calculée du plan d'expérience est donc de 1765,2 heures pour le Parylène AF4, de 1264,5 heures pour la Parylène VT4 et de 924,8 heures pour le PVP.

4.5 Dimensionnement et type d'éprouvettes de test

Fils de "bonding"

Des fils de "bonding" en Aluminium de diamètre 25,4 µm sont câblés sur les substrats. Pour les besoins du test, 4750 'bonding' ont été reportés sur un substrat DBC en nitrure d'aluminium. Ils sont reportés par la méthode wedge à l'aide du même 'wire bonder' Kulicke & Soffa modèle 4523AD que celui utilisé pour le plan d'expérience en condition de cyclage thermique.

Les paramètres utilisés sont répertoriés dans le tableau 16 suivant. Les paramètres apparaissent sans unité car ils correspondent à des constantes de réglage internes à la machine.

Paramètres	Position 1	Position 2
Search	1,48	1,48
Power	2,03	2,03
Time	3,0	3,0
Force	1,7	2,0
Step	4,0	4,0
Loop	3,3	3,3

Tableau 16- Paramètres du wire bonder utilisés pour le câblage des fils de "bonding"

Substrat

Le niveau de température constante utilisée lors des essais (280°C) n'autorise que la céramique comme matériau pour le substrat.

Le nitrure d'aluminium correspond mieux à une application à température constante de 280°C et ceci à coûts modérés. Nous avons donc fait le choix d'employer cette céramique comme substrat. Les éprouvettes ont été dimensionnées pour accueillir un maximum de fils de "bonding" sans toutefois générer des stress thermomécaniques trop importants (3 cm de côtés), cf figure 62. Des rangées de « dimples », ou trous de précontrainte, sont positionnées sur les bords afin de limiter le stress thermomécanique sur la céramique.

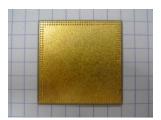


Figure 62- Substrat Céramique de type nitrure d'aluminium

4.6 Types de mesures effectuées

Afin de caractériser l'apport des polymères de renfort des fils de "bonding" dans cet environnement thermique constant il était nécessaire de bénéficier d'un test quantitatif de la tenue des fils de 'bonding'. Ce type de test, très largement accepté comme référence et utilisé par les industriels, est le « pull test ».

De plus, hormis cette quantification, il était nécessaire de suivre l'évolution de la qualité du polymère et donc, *in fine*, du renfort. Ce suivi s'est fait par une caractérisation par spectroscopies infrarouge et Raman à intervalles réguliers. Ces techniques de spectroscopies non destructives et complémentaires permettent de caractériser la structure chimique du matériau.

L'ensemble du plan de test est décrit sur la figure 63 suivante :

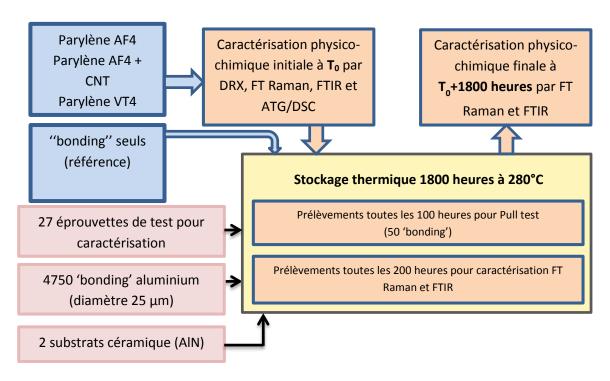


Figure 63- Synoptique du plan de test à température constante

On voit ici l'ensemble des expérimentations menées durant le test à température constante.

Il y a donc cinq groupes d'échantillons dans ce plan de tests :

- Le Parylène AF4
- Le Parylène AF4 avec couche intermédiaire de nanotubes de carbone
- Le Parylène VT4
- Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)
- Les "bonding" seuls (Référence)

Aux quatre (4) solutions testées comme renfort se rajoute donc une référence constituée des mêmes fils de "bonding" aluminium de 25 µm que ceux utilisés par les polymères. Ces "bonding" nus ont servi de base de référence pour quantifier l'apport des polymères, et ceci dans les mêmes conditions environnementales de test. Ces fils étaient de même nature et de même diamètre que les autres impliqués dans le test.

Les trois polymères n'ayant pas la même énergie d'activation, ils n'avaient donc pas la même durée de test à température constante. Comme on l'a vu au paragraphe précédent, le Parylène AF4 nécessite le plus de temps de test pour simuler un fonctionnement de 5 ans à 230°C alors que le Parylène VT4 en nécessite 30% de moins et le PVP près de 50% de moins. Il est à noter que les analyses ATG n'ont pas permis de faire de différence de valeur d'énergie d'activation entre un Parylène AF4 seul et un Parylène AF4 avec une couche intermédiaire de nanotubes de carbone. Dans ce cas, la durée de test sera donc équivalente à celle de la structure avec le Parylène AF4 seul.

La disponibilité des équipements ne nous a pas permis de mener les 3 tests à température constante de façon parallèle ou de les enchainer dans le temps. C'est pourquoi les échantillons étaient retirés de l'étuve de manière décalée afin de respecter les temps propres à chaque polymère.

Ainsi, le rythme de prélèvement des types d'échantillons était le suivant :

- Parylène AF4 : 100 H

- Parylène AF4 + CNT : 100 H

- Fils de "bonding" de référence : 100 H

- Parylène VT4: 70 H

- PVP:51 H

Chacun de ces intervalles de temps correspondait à un vieillissement accéléré de 100 jours à 230°C, ceci pour chaque type de matériau.

Pull test

Le but de l'étude étant la quantification du renfort des fils de "bonding" par les matériaux polymères, le test le plus significatif est le pull test.

Comme décrit dans le chapitre § 2.2.5, cette méthode nous permet de caractériser la tenue mécanique des fils de "bonding" et ainsi d'y associer une valeur exprimée en gramme-force (gf).

Cinquante (50) 'bonding' par prélèvement étaient testés pour avoir une représentation statistique significative. Chaque prélèvement intervenait à intervalle régulier (100H pour le Parylène AF4, 70H pour le Parylène VT4 et 51H pour le PVP), soit un total de 950 'bonding' au total de t₀ à t_{final}, par polymère testé.

A chaque intervalle programmé, les échantillons étaient retirés de l'étuve, subissaient le pull test (50 'bonding' tirés) et étaient remis dans l'étuve à l'issu du test.

4.7 Résultats du Pull test à l'issu du vieillissement accéléré de 5 ans à 230°C

La figure 64 suivante regroupe l'ensemble des résultats exprimés en valeur brutes (gf) des différentes solutions de renfort des fils de "bonding". L'échelle de temps est ramenée à l'équivalence de temps de fonctionnement à 230°C selon la loi d'accélération d'Arrhenius, et ceci pour chaque polymère.

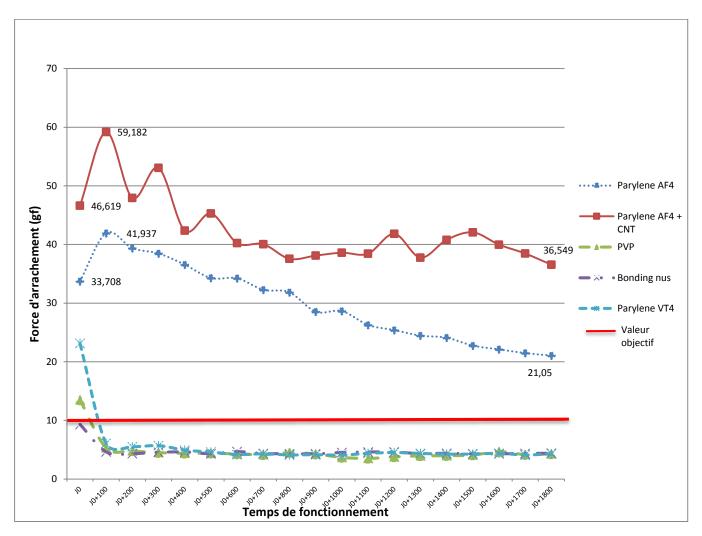


Figure 64- Valeurs de pull test relevées sur les différentes solutions de renfort des fils de 'bonding' – échelle 5 ans à 230°C

La valeur minimale à atteindre au bout de 5 ans à 230°C est fixée à 10 grammes-force (gf). Seules deux (2) solutions de renfort proposées satisfont à cette valeur cible : le Parylène AF4 seul et le Parylène AF4 contenant une couche de nanotubes de carbone à l'interface 'bonding'-polymère (noté Parylène AF4 + CNT).

La première constatation que l'on peut effectuer sur ces 2 types de renfort, c'est qu'ils affichent des valeurs de Pull test en fin de plan d'expérience à 230°C très largement supérieures à notre valeur sanction de 10gf. En effet, le Parylène AF4 permet aux fils de "bonding" de tenir 21gf à l'issu du test. Ce même polymère chargé de nanotubes de carbone (à son interface avec le fil aluminium) permet quant à lui de tenir plus de 36 gf à l'issu du test.

4.7.1 Parylène AF4 + CNT

Cette valeur de Pull test de la structure carbonée est particulièrement intéressante car cela met en évidence un apport substantiel de la présence des nanotubes de carbone. Leur présence augmente de 73,6% l'efficacité intrinsèque du Parylène AF4, c'est-à-dire que leur ajout en couche mince (environ 2µm) permet d'augmenter de près de 74% la valeur moyenne de pull test. Il est intéressant de rappeler que les solutions à base de Parylène AF4 et de Parylène AF4+CNT contiennent le même polymère, élaboré dans les mêmes conditions et avec les mêmes épaisseurs, seule la couche interfaciale de nanotubes de carbone diffère dans la structure.

On peut d'ailleurs noter que les 2 courbes contenant le Parylène AF4 suivent pratiquement la même pente de dégradation au cours du temps. Le mécanisme de dégradation semble donc être commun et provenir du polymère lui-même. On distingue cependant une plus forte disparité de mesures pour la solution carbonée. La figure 65 montre ces mêmes résultats mais exprimés de façon plus fine à l'aide d'un graphique dit de « barres à moustaches ». Ce graphique permet de visualiser les disparités de résultats, à savoir les valeurs minimales et maximales, le premier quartile, le troisième quartile ainsi que la médiane et la moyenne de résultats.

La valeur maximale relevée dépasse les 70gf et aucun des 950 'bonding' n'a été inférieur à 29gf. On constate par ailleurs une stagnation des valeurs de pull test aux alentours de 40gf.

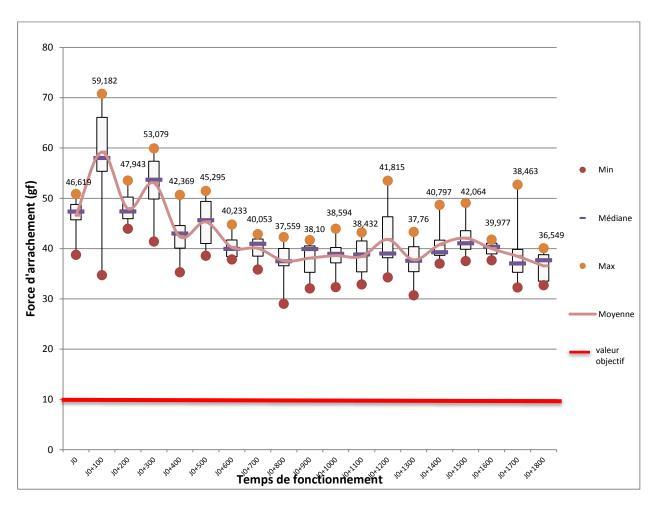


Figure 65- Distribution et moyennes relevées des valeurs de pull test pour le Parylène AF4 + CNT – échelle 5 ans à 230°C

La dispersion des résultats peut sans doute être expliquée par une inhomogénéité de distribution des nanotubes de carbone. En effet, la méthode de dépôt par spray manuel n'autorise pas un contrôle précis de l'épaisseur déposé sur chaque fil. Il peut y avoir une disparité de dépôt entre les fils et ainsi générer une variance des résultats. Une vue macroscopique du fil permet de visualiser cette distribution spatiale (figures 66 et 67).



Figure 66- Vue macroscopique du fil de "bonding" revêtu de Parylene AF4 + CNT



Figure 67- Détail de la vue macroscopique du fil de "bonding" revêtu de Parylene AF4 + CNT

Sur le graphique de la figure 68, on constate une phase d'amélioration des résultats (+27%) durant les 3 premiers mois de température constante à 230°C (zone A), puis un déclin progressif dû probablement à des mécanismes de dégradation par thermo-oxydation de la structure.

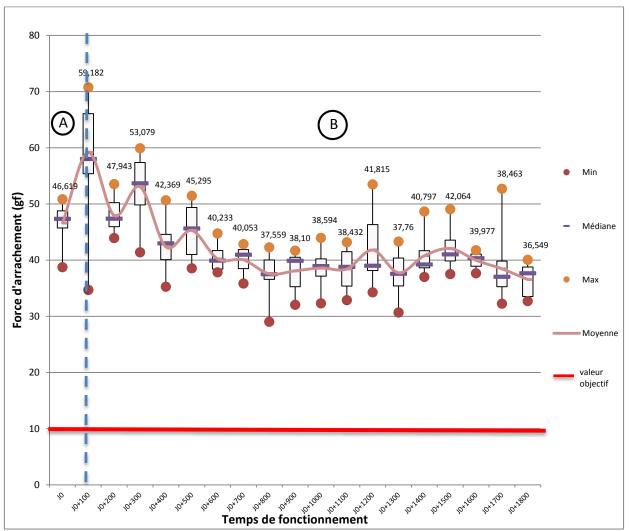


Figure 68- Phase d'amélioration des résultats de pull test de la structure Parylène AF4 + CNT

Ce mécanisme d'amélioration des propriétés du polymère durant les premières phases de mise en hautes températures est un mécanisme attendu de la part d'un polymère semi-cristallin.

En effet, selon Bechara-Kerouz [Bechara, 2011], lors d'un recuit de Parylène AF4, on observe une diminution de la partie amorphe entre les empilements lamellaires qui forment les cristallites. Cela traduit une augmentation de la densité du Parylène AF4 avec la température de recuit. Cette phase de mise en haute température à 280°C (température du test) s'apparente donc à une phase de recuit. Cette observation de densification de la structure du polymère est en accord avec la littérature [Morgan, 1999] [Blackwell, 1999].

4.7.1.1 *Analyse DRX*

Une analyse de la structure réalisée par diffraction des rayons X (DRX) en figure 69, nous montre effectivement un décalage du pic à 20 de 19,2° à 20,2° pour des recuits jusqu'à 450°C (30 minutes de recuit). Ce décalage est accompagné d'une augmentation de l'intensité et d'une diminution de la largeur à mi-hauteur. On peut noter une stabilisation vers 400°C. Ceci est corrélé par les données de Dabral [Dabral, 1993] ou Bechara [Bechara, 2011], pour qui ce décalage intervenait de 19,2° à 20,2° avec une stabilisation à 380°C.

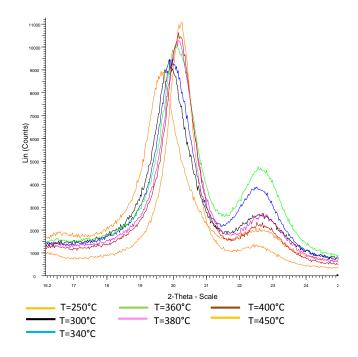


Figure 69- DRX du Parylène AF4 pour recuits de 250°C à 450°C

On peut également noter une diminution de la distance inter réticulaire d (plus petite distance entre deux plans cristallographiques défini par leurs indices de Miller $\{hkl\}$), donnée par la relation de Bragg :

$$2d.sin\theta = k.\lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayon X incident, soit 1,540593 Å

K est l'ordre de diffraction, soit 2 et

Θ est l'angle du pic, de 19,2° à 20,2°

La figure 70 présente l'évolution de la distance inter réticulaire et la figure 71 présente l'évolution de l'angle 20, pour le Parylène AF4 sous différentes températures de recuit.

Cette évolution de la cristallinité trouve son explication dans la structure même du Parylène AF4 [Kahouli, 2011]. En effet, sa structure de base est constituée d'un cycle aromatique benzénique, tout comme le Parylène originel de type N. Or, il est prouvé que cette structure possède une forme polymorphique en fonction de la température, passant d'une phase cristalline (α -monoclinique / β 1-hexagonale) à une phase cristalline (β 1-hexagonale) [Michael, 1999].

Les plans de la molécule aromatique (benzène), dans la phase α -monoclinique, sont parallèles et orientés préférentiellement selon la direction perpendiculaire à la surface du substrat. S'agissant de la phase β -hexagonale, les plans des molécules benzéniques sont tous parallèles et orientés dans la direction parallèle au substrat. Cette dernière orientation moléculaire présente une biréfringence élevée [Senkevich, 2000], ce qui confère une propriété anisotropique au matériau. La structure α -monoclinique est la forme la plus stable thermodynamiquement à une température de dépôt proche de la température ambiante, mais à des températures élevées la forme β -hexagonale sera alors la forme la plus stable [Beach, 1988].

Une substitution aromatique hydrogène-fluor modifie la structure chimique et stabilise la structure cristallographique du Parylène N. Cette substitution révèle une augmentation de l'angle de diffraction jusqu'à la position 2θ qui définit la forme β -hexagonale du Parylène N. Ceci suggère une forme β -hexagonale des Parylène fluorés AF4 et VT4 [Senkevich, 2000].

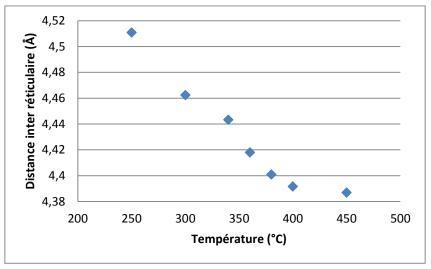


Figure 70- Evolution de la distance inter réticulaire en fonction de la température de recuit pour le Parylène AF4

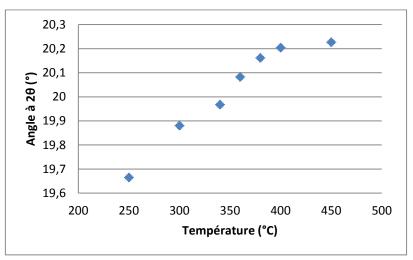


Figure 71- Evolution de l'angle 20 en fonction de la température de recuit pour le Parylène AF4

On peut donc se réjouir de ces résultats très encourageants pour le Parylène AF4 chargé de nanotubes de carbone. En effet, à ma connaissance il n'est mentionné nulle part dans la littérature de telles valeurs de pull test pour des fils aluminium de 25 µm, même avec des revêtements de type polymères. De plus, au vu du différentiel par rapport à la valeur cible de 10gf, sa limite de tenue au vieillissement thermique à 230°C semble encore être très loin. Il est très difficile d'extrapoler la courbe de pull test sur des échelles de temps plus importantes au vu de la dispersion des résultats, cependant on peut raisonnablement penser que sa tenue à 230°C pourrait être supérieure de plusieurs années à la limite actuelle.

En revanche, malgré ces très bons résultats, ceux-ci ne font qu'ouvrir la voie à une étude plus approfondie afin de déterminer plusieurs paramètres essentiels à toute industrialisation. Parmi ces paramètres, l'homogénéisation de la répartition des nanotubes de carbone ainsi que la définition d'un procédé de fabrication répétable et optimisé sont autant de voies à étudier. Ceci passe sans doute par une automatisation du dépôt de CNT.

4.7.2 Parylène AF4

Cette structure de renfort de fils de "bonding" à base de Parylène AF4 seul est la 2ème solution testée à haute température constante qui satisfait aux exigences de tenue au pull test. En effet, les valeurs relevées en fin de test (5 ans à 230°C) sont encore de 21,05 gf, ce qui est 110% au-dessus de la condition minimale exigée de 10 gf (figure 72).

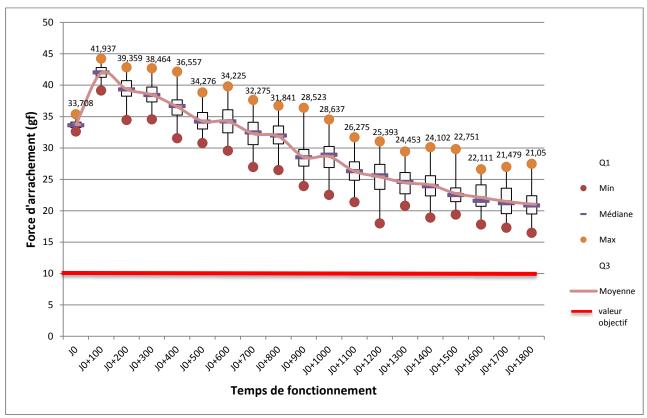


Figure 72- Distribution et moyennes relevées des valeurs de pull test pour le Parylène AF4 – échelle 5 ans à 230°C

Sans surprise, on peut observer le même profil de courbe que pour la structure précédente. Cette analogie est légitime puisque le type de polymère employé est le même, à savoir le Parylène AF4.

On observe donc la même phase d'amélioration des valeurs de pull test durant les 3 premiers mois, puis une phase décroissante où les mécanismes supposés de dégradation thermo-oxydative entrent en jeu. Ces deux phases trouvent les mêmes origines que pour la structure carbonée étudiée dans le paragraphe précédent.

En revanche, contrairement à la structure précédente où l'inhomogénéité de répartition des nanotubes de carbone semblait influer sur la stabilité des résultats, ici les résultats sont très resserrés (faible variance). On peut s'apercevoir de la stabilité de cette variance sur la figure 73, comparée à celle de la structure avec nanotubes de carbone.

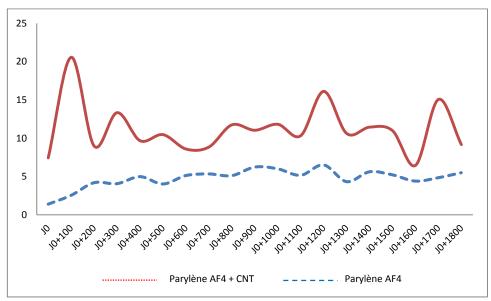


Figure 73- Evolution de la variance au cours des essais à température constante pour le Parylène AF4 seul et le Parylène AF4 + CNT

Cette stabilité est intéressante pour l'industriel car elle garantit une certaine maîtrise des paramètres de procédé.

4.7.3 Parylene VT4

Contrairement au Parylène AF4, ce Parylène fluoré ne satisfait pas aux exigences de tenue des fils de "bonding", puisqu'à l'issue du plan d'expérience la valeur moyenne relevée du pull test est de 4,2gf, soit plus de 2 fois inférieure à la limite de 10 gf (Figure 74).

Ce résultat est une mauvaise surprise de la part de ce type de Parylène fluoré. Contrairement à ce que son analyse préalable laissait suggérer (ATG et valeur Pull test à T_0), sa tenue aux hautes températures s'est très rapidement dégradée pour ne plus satisfaire aux exigences en moins de 3 mois à 230°C. En effet, sa valeur de T_0 à T+100 jours chute de 72,8%, passant ainsi de 23,294 gf à 6,335 gf.

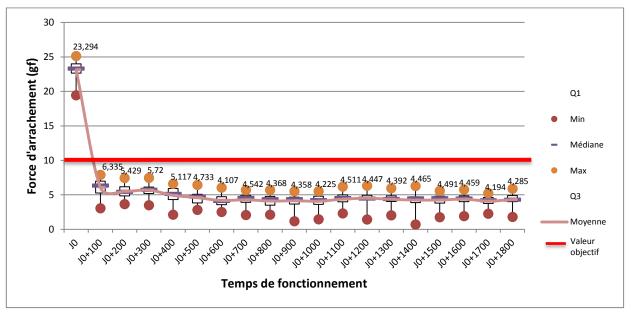


Figure 74- Distribution et moyennes relevées des valeurs de pull test pour le Parylène VT4 – échelle 5 ans à 230°C

La tenue en température habituellement admise dans la littérature pour ce type de Parylène est de 400°C [Hanyaloglu, 1999] [Wu, 1997] [Lou, 1993] [Senkevich, 1998]. Cependant, malgré la multitude de publications évoquant cette limite, il n'est pas évoqué la durée maximale admissible à ce niveau de température.

Une analyse DRX effectuée à différentes températures de recuit (30 minutes) montre effectivement une destruction de la structure semi-cristalline pour des températures supérieures à 320°C (figure 75), pour ne finalement faire apparaître qu'une phase amorphe à 340°C et au-delà. La distance inter réticulaire subit également une inflexion de sa diminution vers 300°C (figure 76). Après une distance minimale de 4,7 Å vers 300°C, cette distance recommence à croître jusqu'à 4,72 Å.

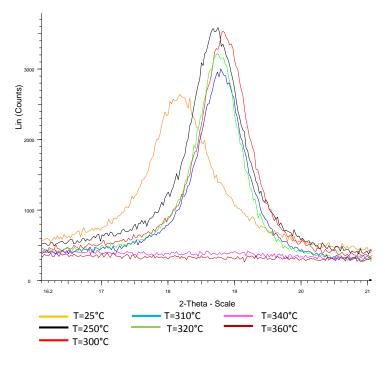


Figure 75- DRX du Parylène VT4 pour recuits de 250°C à 360°C

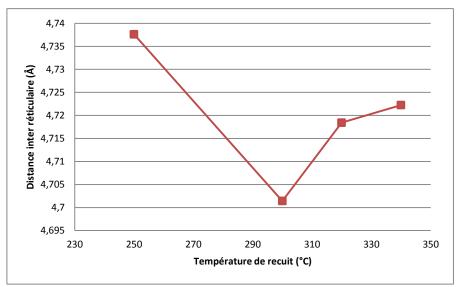


Figure 76- Evolution de la distance inter réticulaire en fonction de la température de recuit pour le Parylène VT4

Ces données tendent à montrer une limite de stabilité thermique du polymère à 300°C pour de très courtes durées (30 minutes). Les essais thermiques présentés ici simulent une température de fonctionnement de 230°C mais ont été réalisés selon la loi d'accélération de vieillissement d'Arrhenius à 280°C. On rappelle que la durée correspondante à 100 jours à 230°C est de 70 heures à 280°C pour ce type de polymère. On peut donc raisonnablement penser que la durée de 70H à 280°C est suffisamment proche de la zone de 30 minutes à 300°C (zone de destruction du polymère) pour expliquer ces mauvais résultats sur les renforts de 'bonding'.

Actuellement, TRONICO n'est pas équipé d'un réacteur de VPD permettant le dépôt de Parylène, celui-ci a donc été sous-traité par un prestataire Allemand (Plasma Parylene Systems GmbH). Nous ne disposons pas d'information concernant la provenance du dimère de Parylène VT4 utilisé dans cette étude. Or, la qualité de ce dimère est primordiale pour garantir les propriétés optimales du polymère. Un rapide tour d'horizon des fournisseurs mondiaux permet de s'apercevoir d'une très grande diversité de prix et de qualité, allant de 97 à 99,5% de pureté annoncée, cf tableau 17. Cette étude comparative a été réalisée à partir d'internet pour identifier les fournisseurs et de contacts directs par mails pour les informations de prix et pureté du dimère. Sans pour autant penser à une relation directe entre le prix de la matière première du Parylène VT4 (dimer) et la qualité du produit final, il est tout de même judicieux de penser que de tels différentiels de prix entre industriels, allant de 180 \$ / Kg à 3990 \$ / Kg, impacte directement la qualité du produit. L'absence de fourniture de documents scientifiques (analyse ATG, FTIR ou DRX) de la part de ces fournisseurs pour justifier leur pureté annoncée n'est pas de nature à dissiper les doutes quant à la diversité de procédés d'obtention de ces dimères.

Fournisseur	Pays	Prix / Kg	Pureté annoncée
Star synthesis	Chine	2750 \$	98%
Boning Industry Co. LTD	Chine	560 \$	97%
Shuguang Chemical Group Co. LTD	Chine	1220 \$	98%
Boluode	Chine	3000 \$	98%
Blv-chem	Chine	1910 \$	98%
SWB Group Cooperation	Chine	950 \$	99%
China I Chemical Group Co	Chine	450 \$	98%
JinZhongYan new material technology co	Chine	180 \$	99%
Great Fame group Ltd	Chine	450 \$	98%
jj-enterprise Co	Chine	500 \$	98%
Bocsi	USA	3990 \$	98%
Wilshire Technologies	USA	2 145 \$	98%
Plasma Parylene Systems	Allemagne	2450 \$	99%

Tableau 17- Fournisseurs de dimer de Parylène VT4 (CAS n°1785-64-4) et prix au kilo

La diversité des prix, l'origine des fournisseurs ainsi que la multiplicité de sociétés sans bilans financiers disponibles incite à la prudence quant à la qualité de ces différentes sources.

La qualité médiocre du Parylène VT4 que nous avons fait sous-traiter laisse le doute quant à son origine réelle. Il serait intéressant de reformuler ce type d'expérimentations avec un Parylène VT4 provenant d'un autre fournisseur, notamment Bocsi ou Wilshire Technologies.

4.7.4 Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Là encore, ce polymère ne satisfait pas aux exigences de tenue des fils de "bonding", puisqu'à l'issue du plan d'expérience la valeur moyenne relevée du pull test est de 4,2gf, soit plus de 2 fois inférieure à la limite de 10 gf, les valeurs se stabilisant ensuite vers 4 gf (Figure 77).

L'ajout de ce polymère impacte même négativement la valeur des fils de wire nus. En effet, les résultats de pull test obtenus par le PVP montrent des valeurs inférieures à celles obtenues sur des fils non renforcés, et ce dès les 300 premiers jours. La photo de la figure 78 suivante montre l'allure des fils de "bonding" revêtus de PVP au bout de 300 jours. On y voit clairement des fils tordus voire repliés sur eux-mêmes. Ce phénomène révèle le stress induit sur les fils par la dégradation du polymère. En se dégradant, le PVP réduit sa surface et, de par sa forte adhésion, entraîne une torsion des fils.

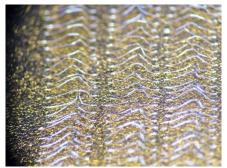


Figure 78- Aspect des fils de "bonding" revêtus de PVP après 300 jours à 230°C

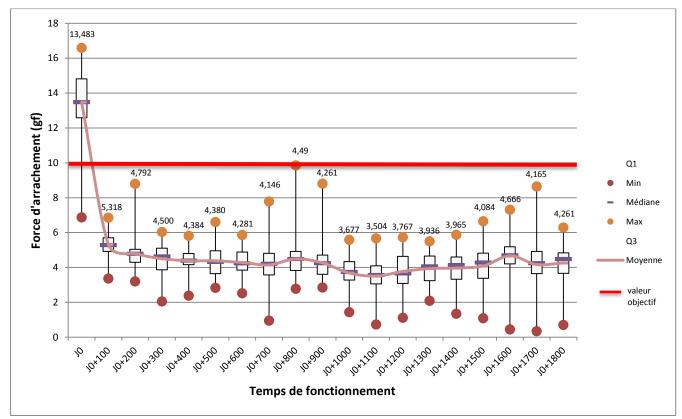


Figure 77- Distribution et moyennes relevées des valeurs de pull test pour le Polyvinylpyrrolidone – échelle 5 ans à 230°C

Malgré les valeurs de renfort obtenues à température ambiante (13,48 gf de moyenne) qui étaient encourageantes et un début de dégradation annoncée de ce polymère entre 270°C [Chang, 2008] et 400°C [Yang, 2011], le PVP n'a pas pu tenir sa capacité de renfort dans la durée à cette température de 230°C.

Notre propre analyse ATG de ce polymère (paragraphe 4.2.3) laissait entrevoir un début de dégradation aux alentours de 200°C à mécanisme constant jusqu'à 370°C. Au-delà de cette température la dégradation s'accélérait pour atteindre une perte de masse de 60% à 410°C. Cependant, il était tout de même intéressant de spécifier son comportement mécanique vis-à-vis des fils de "bonding" même si une dégradation partielle de ce polymère était attendue.

4.7.5 Fils de "bonding" nus (sans renfort de polymère)

Les valeurs de Pull test sur fils de "bonding" nus ont très rapidement chuté, passant de 9,3 gf à 4,62 gf dans les 3 premiers mois (moyenne divisée par 2), les valeurs se stabilisant ensuite, figure 79.

Ce résultat était bien évidemment attendu et est conforme aux publications sur le sujet [Noolu, 2004] [Teverovsky, 2005].

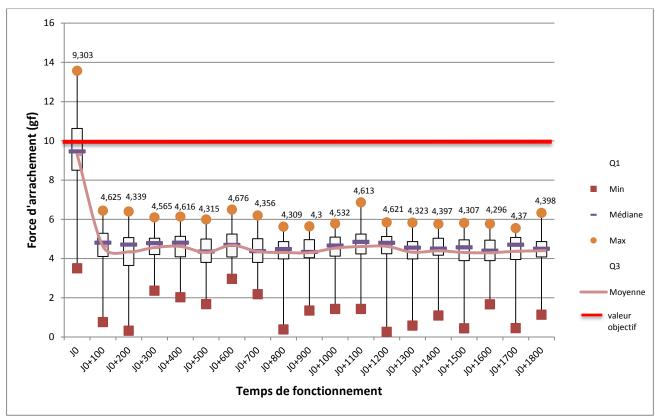


Figure 79- Distribution et moyennes relevées des valeurs de pull test pour les fils de "bonding" nus (sans polymère de renfort) – échelle 5 ans à 230°C

Il est intéressant de constater qu'au-delà de l'exigence interne de TRONICO d'obtenir des tenues minimales au pull test de 10 gf à l'issu du plan d'expérimentation de 5 ans à 230°C, la norme MIL STD 883 H méthode 2011.8 [MIL, 2010] stipule une force minimale d'arrachement des fils de "bonding" de 2,5 gf. Si l'on compare le pourcentage de fils n'ayant pas satisfait à cette norme sur cette série de tests thermiques entre les fils nus et les fils renforcés (Figure 80), les solutions de renfort développées à base de Parylène AF4 (seul ou avec nanotubes de carbone) sont les seules à garantir une exigence totale de la norme (aucune valeur inférieure à 2,5 gf). Non seulement leurs valeurs moyennes sont très élevées mais également leurs plus basses valeurs.

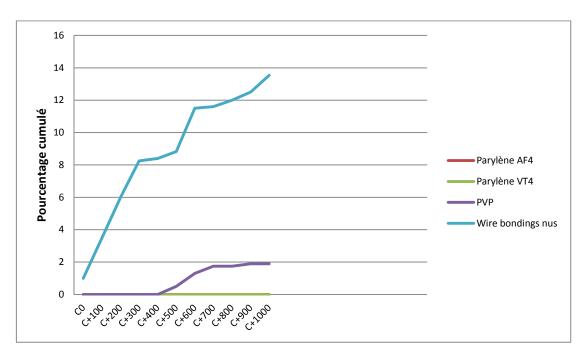


Figure 80- Pourcentage cumulé de fils de 'bonding' de l'essai ne satisfaisant pas les valeurs minimales de la norme MIL STD 883 H pour des fils nus ou avec renfort de polymères - échelle 5 ans à 230°C

4.8 Effet du recuit

Comme on l'a vu pour les deux Parylènes, il existe un effet bénéfique des hautes températures sur les toutes premières valeurs de pull test. On peut associer cet effet à une augmentation de la densité, par diminution des distances inter réticulaires, des polymères.

Cette augmentation de densité du polymère entraîne donc une rigidification des fils de 'bonding'.

Le graphique de la figure 81 permet de quantifier précisément la température de recuit nécessaire pour obtenir la force d'arrachement optimale. On s'aperçoit qu'à partir de 280°C, les valeurs d'amélioration plafonnent autour de 25% pour le Parylène AF4. En revanche, pour le Parylène VT4, cette température optimale est comprise entre 250°C et 280°C. Les valeurs décroissent très fortement au-delà de cette limite, les hautes températures atteintes dégradant le Parylène VT4.

Les températures optimales sont donc de 280°C pour le Parylène AF4 et de 250°C pour le Parylène VT4.

De la même manière, le graphique de la figure 82 permet de connaître le temps d'exposition optimal à cette température de recuit. On s'aperçoit que ce délai est très court.

Dans le cas du Parylène VT4, l'amélioration de la valeur du pull test se situe dans le premier quart d'heure puis stagne ensuite.

Dans le cas du Parylène AF4, cette amélioration est également très rapide puisqu'elle est optimale à 80% dans les 15 premières minutes et à 93 % au bout de 30 minutes. Finalement, ce polymère trouve sa performance de renfort maximale au bout de 72 heures.

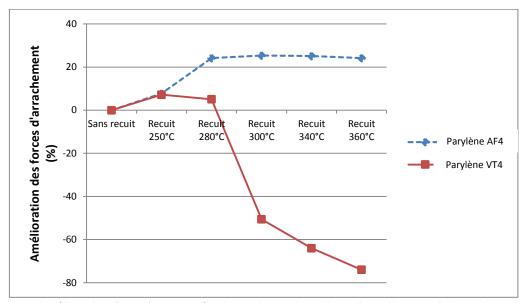


Figure 81- Amélioration (en %) constatée des valeurs de pull test lors d'un recuit thermique (250°C, 280°C, 300°C, 340°C et 360°C) pour les Parylènes AF4 (courbe en pointillés) et VT4 (courbe en ligne continue)

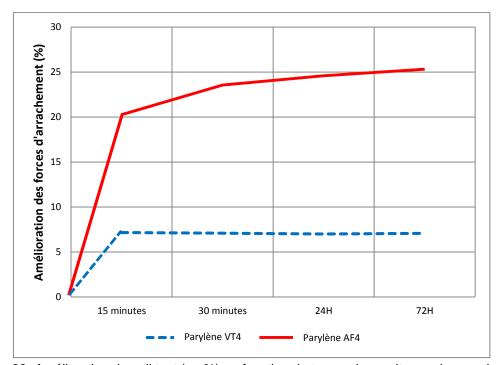


Figure 82- Amélioration du pull test (en %) en fonction du temps de recuit, pour leurs valeurs de températures de recuit optimales

4.9 Améliorations apportées par les solutions de renfort par rapport aux fils nus

On peut synthétiser l'apport des solutions de renfort des fils de "bonding" par rapport aux fils nus sans renfort sur la figure 83 suivante :

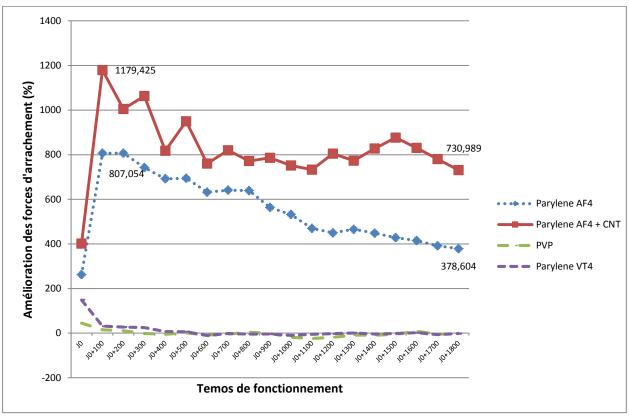


Figure 83- Amélioration de la tenue des forces d'arrachement apportée par les solutions de renfort par polymères, en % par rapport aux fils de "bonding" nus - échelle 5 ans à 230°C

Les solutions de renfort à base de PVP et de Parylène VT4, à l'issue des tests, n'apportent pas d'amélioration sur la force d'arrachement des fils de "bonding".

En revanche, les 2 renforts à base de Parylène AF4, seul ou avec une couche de nanotubes de carbone, apportent une amélioration très importante de la force d'arrachement, avec respectivement 378% et 730% d'amélioration (4,38 à 8,3 fois plus de force d'arrachement) en fin d'essais. Le maximum des pics est atteint au bout de 3 mois à 230°C avec respectivement 807% et 1179%. Cette amélioration substantielle permet de fiabiliser la tenue des fils de "bonding" sur une période de 5 ans à 230°C (aucune défaillance par rapport à la norme MIL STD 883 H) et d'envisager une durée nettement supérieure à l'objectif, à cette température de 230°C.

Afin d'essayer de définir plus précisément la limite de fonctionnement de ces 2 dernières solutions de renfort nous avons réalisé une seconde série de tests à température constante. Ces essais reprennent les mêmes conditions (enceintes, type d'échantillons, etc.) mais à une température de 300°C, avec une fréquence de prélèvement plus réduite pour l'évaluation du pull test (tous les mois).

4.10 Essais à 300°C

Ces essais sont en partie redondants avec ceux effectués à 280°C. En effet, ceux-ci doivent également permettre d'évaluer les forces d'arrachement des fils de "bonding" à l'issue d'une période de fonctionnement simulée de 230°C, mais à température de test plus forte afin de permettre de préciser les limites de tenue des solutions de renfort à base de Parylène AF4. En effet, une augmentation de 20°C de la température de test permet d'augmenter le facteur d'accélération tout en restant dans une zone à mécanisme de dégradation constante (figure 55, § 4.3.3).

Le facteur d'accélération pour cette température de test est de 85,77 par rapport à une température d'utilisation de 230°C. Un mois de fonctionnement à 300°C équivaut donc à 2573 jours de fonctionnement à 230°C, soit 7 ans.

Les prélèvements pour le pull test ont été effectués sur 20 fils de "bonding" à chaque intervalle de mesure (tous les mois).

On peut noter les valeurs des forces d'arrachement relevées au bout de 4 mois de fonctionnement à 300°C (figure 84), soit une équivalence temps selon la loi d'Arrhenius de 28 ans de fonctionnement à 230°C pour les deux structures à base de Parylène AF4, c'est-à-dire seul ou contenant des CNT.

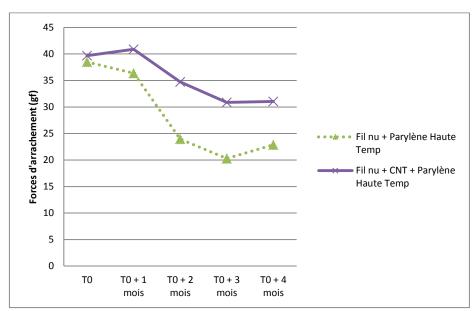


Figure 84- Evolution des forces d'arrachement des solutions de renfort des fils de "bonding" à base de Parylène AF4 seul ou Parylène AF4 + CNT – échelle de temps de 4 mois à 300°C

Les résultats semblent tellement bons qu'il est intéressant de moduler ceux-ci. En effet, même si les conditions d'utilisation de la loi d'accélération d'Arrhenius sont respectées, un facteur d'accélération de 85 doit être sujet à une interprétation mesurée. Donc, audelà des valeurs finales de force d'arrachement de 22,87 gf pour le Parylène AF4 et de 31,04 gf pour le Parylène AF4 + CNT, nous allons plutôt comparer les profils de courbes et confirmer l'amélioration apportée par la couche de nanotubes de carbone à cette température de 300°C.

On note que la solution de renfort avec des nanotubes de carbone donne de meilleurs résultats que la version avec Parylène AF4 seul, avec une amélioration de 35% restante à la fin du plan d'expérience.

Le profil des 2 courbes est similaire aux figures 65 et 72 du § 4.7. En effet, on distingue la première phase croissante (ou stationnaire pour le Parylène AF4 seul) durant les premiers temps des essais, suivi de la phase décroissante et régulière. L'échelle de temps des prélèvements étant de 1 mois, la résolution n'est sans doute pas suffisante pour bien mettre en évidence la phase croissante pour les 2 structures, à l'instar de ce qui avait été clairement montré pour le plan d'expérience à 280°C.

Les figures 85 et 86 suivantes donnent les valeurs mesurées pour le Parylène AF4 seul et le Parylène AF4 + CNT.

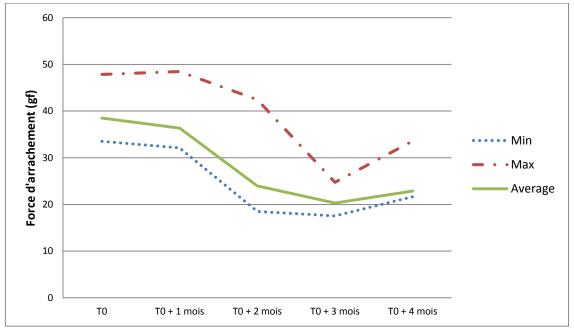


Figure 85- Evolution des forces d'arrachement de la solution de renfort des fils de "bonding" à base de Parylène AF4 seul – échelle de temps de 4 mois à 300°C

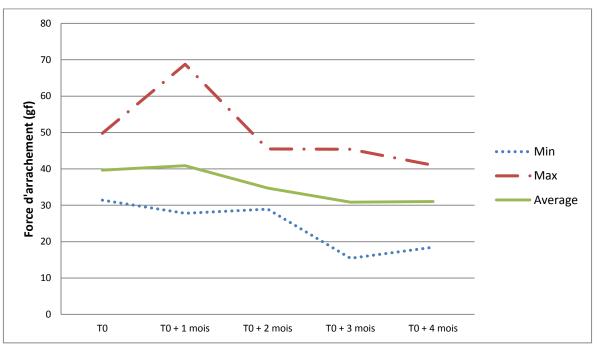


Figure 86- Evolution des forces d'arrachement de la solution de renfort des fils de "bonding" à base de Parylène AF4 + CNT – échelle de temps de 4 mois à 300°C

Ces relevés des forces d'arrachement à 300°C nous confirment bien l'apport du Parylène AF4 en tant que solution de renfort seule ou à plus forte raison lorsqu'il est précédé d'une couche de nanotubes de carbone à l'interface du fil de "bonding".

Ces essais à 300°C n'avaient pas pour objectif d'étudier les structures à base de polymères et n'ont donc pas fait l'objet de caractérisations physico-chimiques. En revanche, les essais menés à 280°C étaient dimensionnés pour pouvoir effectuer des caractérisations structurelles dont nous allons détailler à présent les résultats.

4.11 Caractérisation par spectroscopie vibrationnelle

Afin de pouvoir suivre l'évolution de la structure physico-chimique de nos polymères de renfort durant ces essais à température constante (280°C), des spectroscopies vibrationnelles FTIR et FT Raman ont été réalisées.

En effet, les détériorations des valeurs de force d'arrachement plus ou moins lentes constatées nous interrogent sur le mécanisme de dégradation à l'œuvre au sein des polymères. Comprendre le mécanisme peut ainsi permettre de mieux le contrôler dans l'application.

Des éprouvettes destinées à l'analyse par spectroscopie ont subi le même temps de fonctionnement à 280°C et leur prélèvement s'est étalé toutes les 200H d'équivalence-temps à 280°C. Ainsi, les éprouvettes de Parylène AF4 seul étaient retirées toutes les 200H, les éprouvettes de Parylène VT4 toutes les 140H et les éprouvettes de Polyvinylpyrrolidone toutes les 102H.

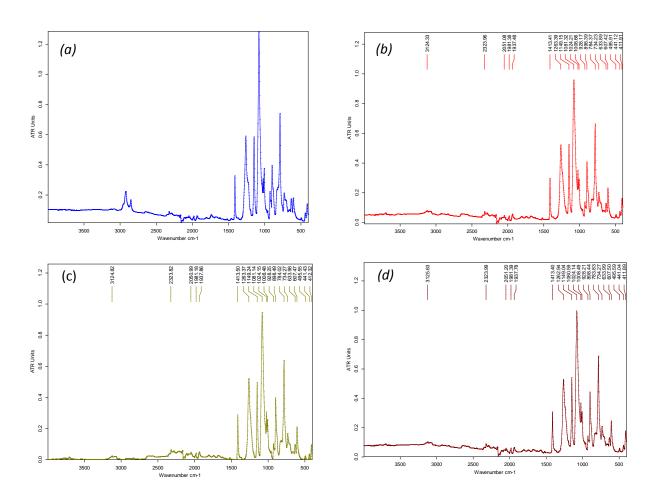
Ces éprouvettes ont donc permis une analyse non destructive du polymère de renfort par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par spectroscopie Raman à transformée de Fourier (FT Raman).

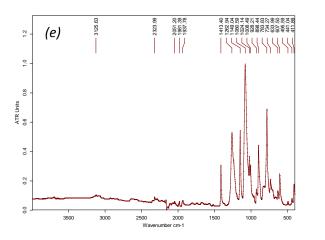
Les mesures FTIR et FT Raman sont représentées sur les figures suivantes en équivalence-temps normalisé à 230°C, c'est-à-dire que l'intervalle de prise de mesure de spectre correspond bien pour chaque polymère à 200 jours à 230°C. Nous présenterons donc les résultats suivants toujours en équivalence-temps à 230°C.

4.11.1 **Spectroscopie FTIR**

4.11.1.1 *Parylène AF4*

L'ensemble des spectres FTIR du Parylène AF4 relevés durant les essais à température constante à 230°C sont représentés en figures 87 et 88 suivantes.





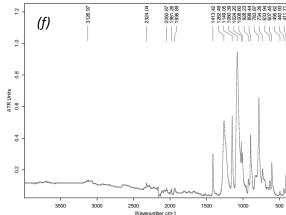


Figure 87 - Spectre IR du Parylène AF4, à T_0 (a), à T=200 jours (b), à T=600 jours (c), à T=1000 jours (d), à T=1400 jours (e) et à T=1800 jours (f)

La zone 1900-2400 cm⁻¹ correspond au signal généré par le détecteur DTGS du spectromètre infrarouge. Ceci n'est donc pas à prendre en compte.

La zone intéressante pour ce polymère se situe entre 1500 et 400 cm⁻¹.

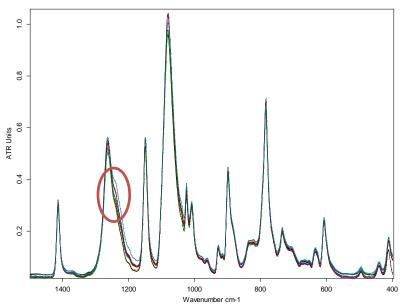


Figure 88- Spectres IR du Parylène AF4 de T0 à T=1800 jours à 230°C

L'analyse du spectre FTIR du Parylène AF4 à T0 est décrite au § 4.2.1.

L'analyse FTIR du Parylène AF4 a permis de mettre en évidence quelques modifications de spectres au cours du temps de fonctionnement.

En effet, la région allant de 1300 cm⁻¹ à 1000 cm⁻¹ est la région d'étirement des liaisons C-F des composés fluorés aliphatiques. Le pic à 1270 cm⁻¹ (ovale rouge) perd son épaulement et se rétrécit, ce qui peut être expliqué par la perte de groupements CF₂ durant la montée en température [Harker, 1997]. Cette constatation est en accord avec

les données de Khazaka [Khazaka, 2011], figure 89, à savoir la disparition de l'épaulement à 1270 cm⁻¹ pour un recuit de 200H à 300°C.

La région allant de 900 cm⁻¹ à 650 cm⁻¹ est la région de déformation des liaisons C-H [Bower, 1992], on constate que cette zone est plutôt restée intacte.

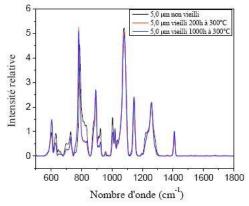
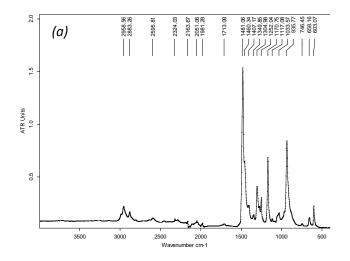


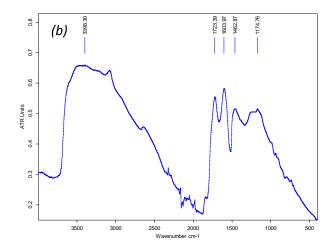
Figure 89- Evolution du spectre FTIR pour des films de Parylènes AF4 ayant subi un vieillissement de 200H et 1000H à 300°C [Khazaka, 2011]

Malgré ces légères fluctuations relevées, les spectres présentent peu de modifications.

4.11.1.2 *Parylène VT4*

L'ensemble des spectres FTIR du Parylène VT4 relevés durant les essais à température constante à 230°C sont représentés dans la figure 90 suivante.





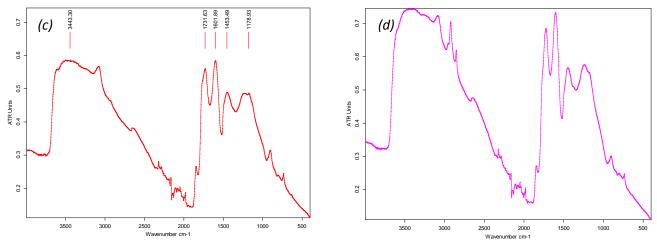


Figure 90 - Spectre IR du Parylène VT4, à T_0 (a), à T=200 jours (b), à T=400 jours (c) et à T=600 jours (d)

L'évolution du spectre IR du Parylène VT4 montre la dégradation très rapide de ce dernier pour ne plus être exploitable dès le premier relevé à 200 jours de fonctionnement à 230°C.

4.11.1.3 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)

L'ensemble des spectres FTIR du PVP relevés durant les essais à température constante à 230°C sont représentés dans la figure 91 suivante.

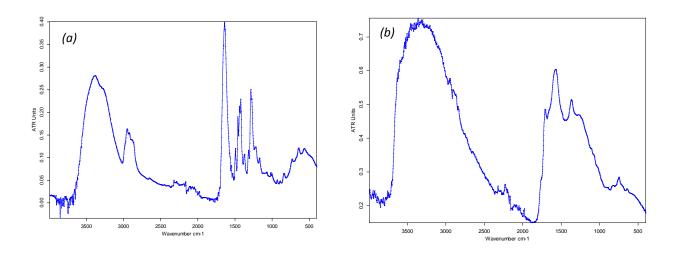


Figure 91 - Spectre IR du PVP, à T₀ (a) et à T=200 jours (b)

Comme les résultats du pull test le laissaient apparaître, le PVP se détériore très fortement dès les 200 premiers jours. Le spectre n'est déjà plus exploitable lors de ce premier relevé. Le PVP a donc sa structure détruite dans ces 200 premiers jours et ceci explique la chute de 64,4% de ces performances de renfort de "bonding" à ce stade.

4.11.2 Spectroscopie Raman à transformée de Fourier

4.11.2.1 *Parylène AF4*

L'ensemble des spectres FT Raman du Parylène AF4 relevés durant les essais à température constante à 230°C sont représentés dans la figure 92 suivante.

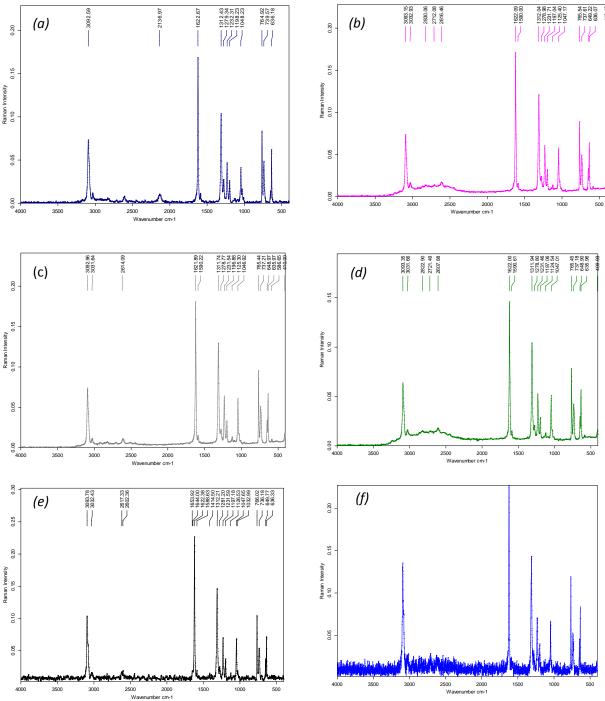


Figure 92 - Spectre FT Raman du Parylène AF4, à T_0 (a), à T=200 jours (b), à T=600 jours (c), à T=1000 jours (d), à T=1400 jours (e) et à T=1800 jours (f)

On peut globalement constater une stabilité des spectres Raman relevés. Il n'y a pas d'apparitions ou de disparitions complètes de pics. Cependant on constate quelques fluctuations d'intensités de pics (figure 93). Ainsi, les pics à 648 cm⁻¹, 765 cm⁻¹, 1048 cm⁻¹, 1232 cm⁻¹ et 1312 cm⁻¹ ont tendance à augmenter d'intensité.

A contrario, le pic à 1279 cm⁻¹ a tendance à diminuer d'intensité. Comme évoqué au § 4.2.1, on peut supposer l'assignation de cette raie à l'étirement du groupement CF₂, ceci tendrait à montrer une perte partielle de ces groupements au sein de la structure du Parylène AF4 durant cette phase de vieillissement à température constante. Ceci est complémentaire de l'analyse effectuée sur le spectre FTIR au paragraphe précédent. Il semble donc bien y avoir une dégradation de la structure du Parylène AF4 par perte de groupements aliphatiques CF₂.

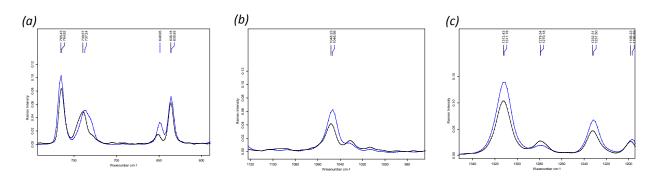


Figure 93- Détails du spectre Raman du Parylène AF4 entre T₀ (noir) et T=1800 jours (bleu) pour les pics à 648 cm⁻¹ et 765 cm⁻¹ (a), 1048 cm⁻¹ (b), 1232 cm⁻¹, 1279 cm⁻¹ et 1312 cm⁻¹ (c)

A l'instar des constatations relevées sur les spectres FTIR, les spectres Raman présentent des modifications minimes mais ne présentent pas de modifications majeures.

4.11.2.2 *Parylène VT4*

L'ensemble des spectres FT Raman du Parylène VT4 relevés durant les essais à température constante à 230°C sont représentés dans la figure 94 suivante.

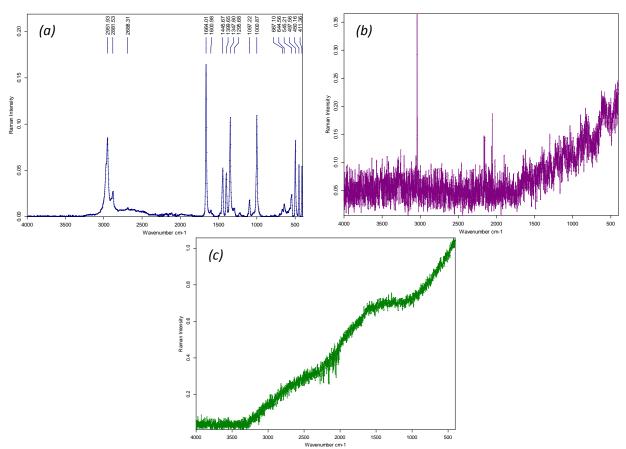


Figure 94 - Spectre FT Raman du Parylène VT4, à T₀ (a), à T=200 jours (b) et à T=400 jours (c)

Les spectres se dégradent très rapidement pour ne plus être exploitables dès la première prise de mesure de 140 H de fonctionnement à 280°C, soit 200 jours à 230°C.

Cette perte de vibrations Raman est logique et complémentaire des relevés FTIR et de pull test. En effet, les spectres IR ne sont plus exploitables dès le premier relevé (200 jours à 230° C) et la valeur issue du pull test à cette même période chute de 72,8% par rapport à sa valeur initiale à T_0 pour ne plus satisfaire au seuil minimal exigé par l'industriel.

L'ensemble de ces caractérisations amènent à conclure à la destruction de la propriété de renfort du Parylène VT4 dans ses tous premiers temps de fonctionnement à 230°C.

4.11.2.3 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)

L'ensemble des spectres FT Raman du PVP relevés durant les essais à température constante à 230°C sont représentés dans la figure 95 suivante.

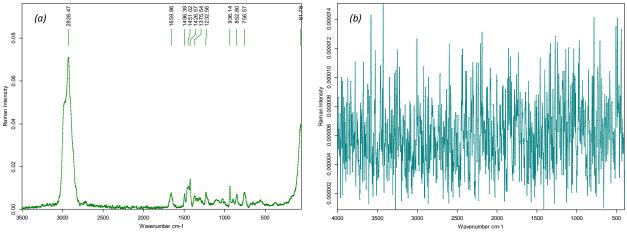


Figure 95 - Spectre FT Raman du PVP, à T_0 (a) et à T=200 jours (b)

Là encore, le spectre Raman du PVP est rapidement inexploitable. Ceci confirme la destruction de la structure polymérique et appuie les conclusions issues des spectres IR et des relevés de Pull test.

Dans ces conditions de fonctionnement à température constante de 230°C, le PVP ne peut pas servir de solution de renfort des fils de "bonding".

4.12 Conclusion sur les essais réalisés à température constante

Ces essais à température constante ont permis de vérifier l'adéquation des solutions de renfort des fils de 'bonding' aux exigences de valeurs de pull test exprimées par l'industriel.

Afin de permettre le test fonctionnel des structures à l'issue de 5 ans à 230°C, il a été nécessaire de pratiquer un vieillissement accéléré selon la loi d'Arrhenius. La détermination de l'énergie d'activation pour les trois polymères de l'étude, paramètre clé de cette loi d'accélération, a permis de définir une énergie d'activation à 280°C (température de test) de 1,54 eV pour le Parylène AF4, de 1,7 eV pour le Parylène VT4 et de 1,85 eV pour le PVP, conformément à la littérature.

Les valeurs de pull test relevées à l'issu de la période de 5 ans à 230°C ont permis d'atteindre l'objectif minimal de 10 gf seulement pour les deux solutions de renfort à base de Parylène AF4, avec 36 gf pour le Parylène AF4 associé à une couche intermédiaire de NiFe-CNT et 21 gf pour le Parylène AF4 seul.

En comparaison avec les valeurs des fils de "bonding" nus, sans renfort, cette amélioration des performances est respectivement de 730 % et de 378%. Il n'est nulle part fait état de telles valeurs de pull test pour des fils de "bonding" dans la littérature, même à température ambiante.

L'analyse DRX pratiquée tout au long de la durée des essais a mis en évidence une augmentation de la densité du Parylène AF4 au début de ce test, conduisant donc à

une amélioration des valeurs brutes de pull test, puis les mécanismes de thermooxydation prennent lentement le dessus sur cette amélioration initiale pour finalement faire décroitre linéairement les valeurs de pull test jusqu'à l'issu du test. Les spectroscopies vibrationnelles ont ainsi mis en évidence une perte minime des groupements CF₂.

La présence des nanotubes de carbone à l'interface du fil de "bonding" et du Parylène AF4 permet de nanostructurer localement ce polymère et d'en renforcer le potentiel pour finalement optimiser la tenue mécanique de 70 %. Malgré leur potentiel avéré d'orientation sous de faible champ magnétique, les CNT ont été déposés sans orientation préférentielle, ce qui laisse présager une amélioration substantielle de leurs performances par rapport aux valeurs mesurées lors de ce plan de qualification.

Le Parylène VT4 et le PVP, quant à eux, ne satisfont pas à cette valeur minimale de 10gf en pull test, puisqu'à l'issue du test on obtient les mêmes valeurs que les fils de "bonding" sans renfort (4 gf). Les analyses pratiquées ont mis en évidence une évolution de leur structure interne en phase amorphe conduisant à une annulation de leurs propriétés mécaniques initialement constatées.

PARTIE B : Etude en conditions de cyclage thermique (-40°C / +200°C) sur fils de 'bonding' non alimentés

4.13 Introduction

Afin de caractériser le comportement du renfort des fils de 'bonding' en condition de cyclage thermique, il était nécessaire de mener des essais thermiques en condition de cyclage sur ces structures renforcées. Ces essais complètent les tests des différents matériaux de renfort identifiés dans le chapitre 1.

L'industriel, TRONICO, a déterminé l'objectif minimum à atteindre pour ces essais en conditions de cyclage thermiques. L'objectif est fixé à une valeur minimale de pull test de 10 gf à l'issue de 1000 cycles thermiques de -40°C à +200°C. Cette valeur de 10 gf est définie de façon empirique afin de répondre à des objectifs stratégiques.

Nous allons déterminer et développer, dans ce chapitre, ces essais thermiques ainsi que les analyses non destructives (DRX, FTIR, FT Raman) pratiquées sur les structures de renfort tout au long des 1000 cycles.

Seules deux des structures de renfort potentielles identifiées en début des travaux de recherche ont atteint l'objectif demandé en qualification à température constante, le Parylène AF4 et son homologue chargé en CNT.

La stratégie de TRONICO était double ; d'une part bénéficier d'une solution de renfort capable d'atteindre les objectifs à 230°C et en cyclage, d'autre part continuer à évaluer les performances en cyclage des solutions non retenues à température constante (pour pouvoir bénéficier de solutions adaptées à tout type de profil de mission). Pour cette raison, le Parylène AF4, le Parylène VT4 et le PVP sont présentés dans ce chapitre.

Cependant, TRONICO n'a pas souhaité tester en cyclage thermique la solution de renfort ayant prouvé le plus gros potentiel mécanique (Parylène AF4 + CNT). Pour des raisons de simplification de procédés de production, la version de renfort à base de CNT ne poursuit pas ses qualifications en condition de cyclage. L'industriel préfère garder ce candidat au gros potentiel de renfort comme 'secret industriel' pour l'instant, se réservant le droit de continuer son développement ultérieurement si les solutions isolées à l'issue de tous ces tests en température s'avèrent être développées ou copiées par d'autres industriels.

4.14 Profil et durée de cyclage thermique

Un profil de température type a été défini par TRONICO comme étant le profil de cyclage thermique à adopter pour les essais (figure 96). Celui-ci se caractérise par une température haute de ± 200 °C et une température basse de ± 40 °C, avec un temps de fonctionnement de 30 minutes à chaque palier. Les rampes de montée et descente en température sont fixées à ± 10 °C / minute. La durée totale d'un cycle est de 108 minutes.

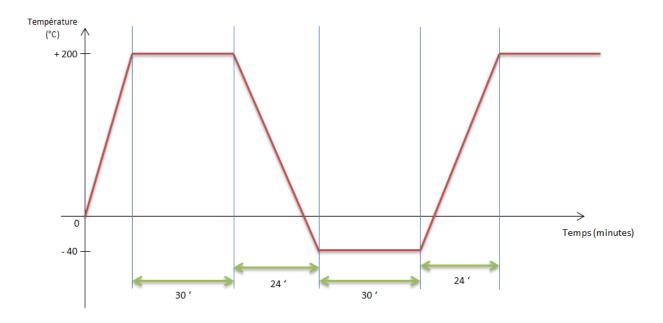


Figure 96- Profil de température des essais en cyclage thermique (-40°C/+200°C)

Les essais devaient permettre de mettre en épreuve les structures de fils de "bonding" renforcés, et ce durant 1000 cycles pour toutes les structures (objectif de durée du test fixé par l'industriel).

L'ensemble des essais ont donc duré 1800H, soit 75 jours à cyclage continu.

4.15 Dimensionnement et type d'éprouvettes de test

Le protocole de réalisation des éprouvettes de test semble assez similaire à celui utilisé pour les tests à température constante, cependant les paramètres machine du 'wire bonder' ainsi que le type de céramique utilisée diffèrent en raison des contraintes thermiques nouvelles.

Fils de "bonding"

Des fils de "bonding" en Aluminium de diamètre 25,4 µm sont câblés sur les substrats. Pour les besoins du test, 2200 'bonding' ont été reportés sur un substrat AMB en nitrure

de silicium. Ils sont reportés par la méthode wedge à l'aide d'un 'wire bonder' Kulicke & Soffa modèle 4523AD, le tout dans une atmosphère contrôlée de salle blanche (classée ISO 6). Un contrôle de la qualité des soudures de 'bonding' est effectué à l'issu du câblage selon la norme MIL STD 883 F méthode 2010.11.



Figure 97- Wire bonder Kulicke & Soffa 4523AD

Les paramètres utilisés sont répertoriés dans le tableau 18 suivant. Les paramètres apparaissent sans unités car correspondant à des constantes de réglage internes à la machine.

Paramètres	Position 1	Position 2
Search	0,58	0,54
Power	1,72	2,38
Time	2,2	3,0
Force	1,1	1,7
Step	4,5	4,5
Loop	2,0	2,0

Tableau 18- Paramètres du wire bonder

Substrat

Le nitrure de silicium correspond le mieux à une application de cyclage thermique avec un ΔT de 240°C. Nous avons donc fait le choix d'employer cette céramique comme substrat. Les éprouvettes ont été dimensionnées pour accueillir un maximum de fils de "bonding" (figure 98). Elles nous ont été fournies par la société japonaise KYOCERA.



Figure 98- Substrat Céramique de type nitrure de silicium utilisé durant le plan d'expérience cyclage thermique

4.16 Type de mesures effectuées

Afin de caractériser l'apport des polymères de renfort des fils de "bonding" dans cet environnement thermique exigeant, il était nécessaire de bénéficier d'un test quantificatif de la tenue des fils de 'bonding'. Ce type de test, très largement accepté comme référence et utilisé par les industriels, est le « pull test ».

De plus, hormis cette quantification, il était nécessaire de suivre l'évolution de la qualité du polymère et donc, *in fine*, du renfort. Ce suivi s'est fait par une caractérisation par spectroscopies infrarouge et Raman à intervalles réguliers. Ces techniques de spectroscopies non destructives permettent de caractériser le matériau. De plus, afin de vérifier la structure interne des polymères durant cette période de cyclage thermique, une analyse par diffraction de rayons X (DRX) a été mise en œuvre.

L'ensemble du plan de test est décrit sur la figure 99 suivante :

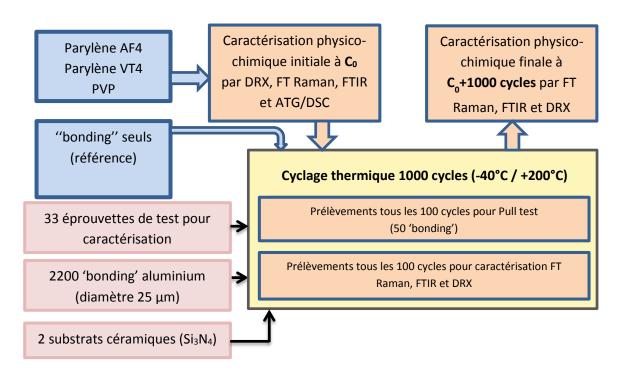


Figure 99- Synoptique du plan de test en condition de cyclage thermique

On voit ici l'ensemble des essais concernés par le test en cyclage thermique.

Il y a donc quatre groupes dans ce plan d'expérience :

- Le Parylène AF4
- Le Parylène VT4
- Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)
- Les "bonding" seuls (Référence)

Aux trois (3) solutions testées comme renfort se rajoute donc une référence constituée des mêmes fils de "bonding" aluminium de 25 µm que ceux utilisés par les polymères.

Ces "bonding" nus ont servi de base de référence pour quantifier l'apport des polymères, et ceci dans les mêmes conditions environnementales de test.

Ces essais n'intègrent pas la solution de renfort à base de couche de nanotubes de carbone sur fils de "bonding" suivi d'un revêtement de Parylène AF4. C'est un choix délibéré de la part de l'industriel, pour qui les essais à température constante suffisaient à qualifier cette solution.

Pull test

Le but de l'étude étant la quantification du renfort des fils de "bonding" par les matériaux polymères, le test le plus significatif est le pull test.

Chaque prélèvement intervenait à intervalle régulier de 100 cycles. Cinquante (50) 'bonding' par prélèvement étaient testés pour avoir une représentation statistique significative, soit un total de 550 'bonding' au total de c₀ à c_{final}, par polymère testé.

A chaque intervalle programmé, les échantillons étaient retirés de l'étuve, subissaient le pull test (50 'bonding' tirés) et étaient remis dans l'étuve à l'issu du test.

Afin de vérifier l'absence de rupture de la liaison fil de "bonding"-substrat durant la phase de pull test et ainsi bien approuver la valeur retenue comme étant la valeur de tenue réelle du fil renforcé, nous avons effectué un test de continuité électrique. Ce test a consisté à alimenter une diode au travers d'un fil de "bonding" renforcé puis à effectuer le pull test. La diode restait donc allumée jusqu'à la rupture de liaison du fil de "bonding" sur le substrat (figure 100).

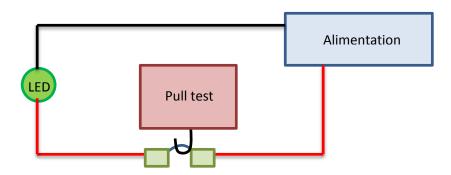


Figure 100- Dispositif de vérification de la continuité électrique de la liaison fil-substrat durant la phase de pull test

Ce dispositif simple nous a permis de constater la rupture simultanée de la liaison filsubstrat avec la rupture effective du fil. En d'autres termes, le pull test caractérise bien la valeur effective de tenue du fil renforcé et non pas uniquement la valeur de tenue du polymère. La machine de pull test dispose d'ailleurs d'une visualisation graphique de la courbe de montée en force de tirage qui corrobore le test de continuité électrique (figure 101).



Figure 101- Graphique de visualisation de la montée de la force de tirage du pull test

On note bien l'absence de rupture de linéarité de la force de tirage. Cette visualisation a été effectuée et vérifiée à chaque pull test et n'a jamais mis en évidence de rupture de linéarité.

4.17 Résultats du pull test à l'issue des 1000 cycles thermiques (-40°C / +200°C)

La figure 102 suivante regroupe l'ensemble des résultats exprimés en valeur brutes (gf) des différentes solutions de renfort des fils de "bonding" relevées durant ces essais.

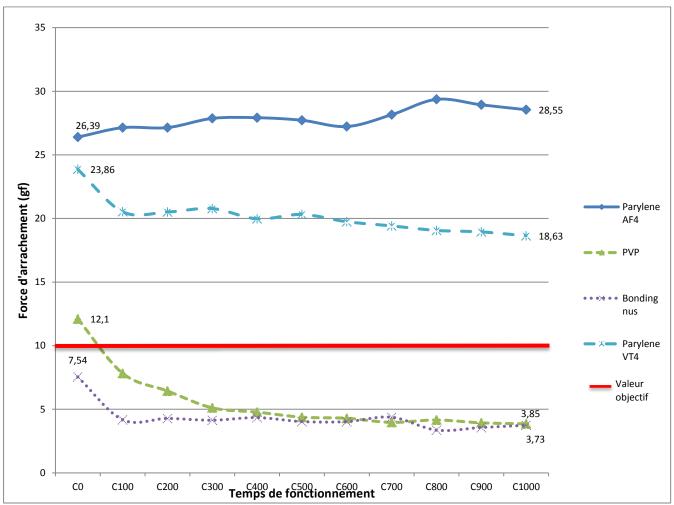


Figure 102- Valeurs de pull test relevées sur les différentes solutions de renfort des fils de 'bonding' – 1000 cycles (-40°C/+200°C)

La valeur minimale à atteindre au bout de 1000 cycles est fixée à 10 grammes-force (gf). Seules deux (2) solutions de renfort proposées satisfont à cette valeur cible : le Parylène AF4 et le Parylène VT4. La solution à base de PVP ne satisfait pas à l'exigence de 10 gf.

En effet, à l'issu des 1000 cycles, le Parylène AF4 donne 28,55 gf de moyenne (sur 50 'bonding') et le Parylène VT4 quant à lui donne 18,63 gf de moyenne. Ces 2 moyennes sont encore très largement supérieures aux exigences.

4.17.1 Parylène AF4

La solution de renfort à base de ce polymère permet de renforcer de façon substantielle la tenue des fils de "bonding" puisque l'on est encore 2,85 fois supérieur au seuil de 10 gf à l'issue des 1000 cycles (figure 103).

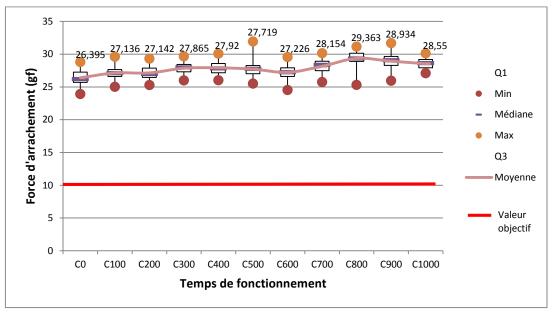


Figure 103- Valeurs de pull test relevées sur le Parylène AF4 – 1000 cycles (-40°C/+200°C)

Au-delà de l'excellente moyenne des valeurs de pull test obtenue à l'issue du test, c'est le profil de la courbe qu'il est intéressant de noter. On ne constate aucune dégradation des valeurs moyennes de pull test durant ces 1000 cycles thermiques, voire une légère amélioration de celles-ci. Cela signifie que la structure du polymère tend à garder ses performances au fur et à mesure des cycles sans montrer de signe apparent de mécanisme de dégradation, contrairement aux autres polymères.

On peut supposer aussi qu'une légère densification de sa structure semi-cristalline permet d'augmenter ses propriétés mécaniques et ainsi de contre balancer les mécanismes de dégradation thermique du polymère.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une analyse DRX tous les 100 cycles (figure 104). L'analyse montre une très grande stabilité du réseau semi-cristallin. La seule évolution se situe dans les tous premiers cycles thermiques avec un décalage de 0,3° à 2θ (figure 105) et une diminution de 0,08 Å de la distance inter réticulaire (figure 106).

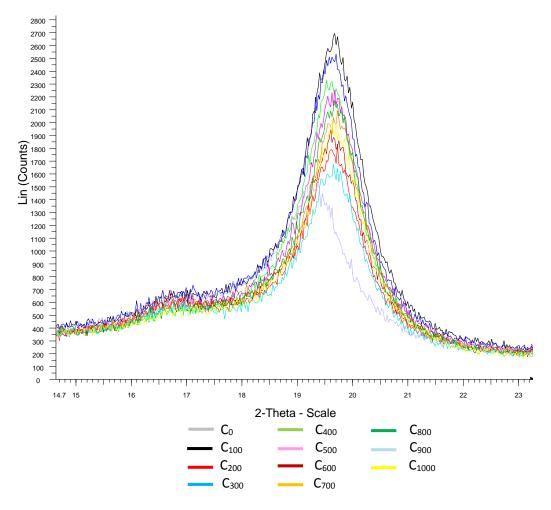


Figure 104- Analyse DRX du Parylène AF4 de 0 à 1000 cycles

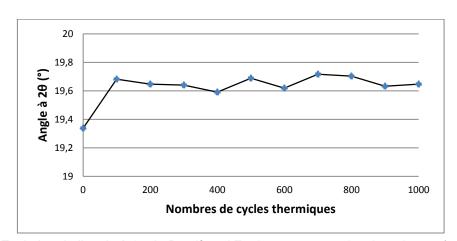


Figure 105- Evolution de l'angle à 2θ du Parylène AF4 durant 1000 cycles thermiques (-40°C/+200°C)

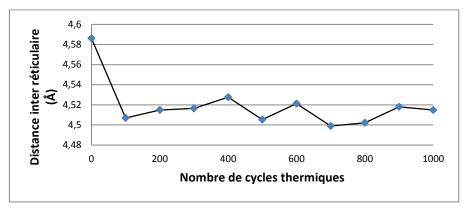


Figure 106- Evolution de la distance inter réticulaire du Parylène AF4 durant 1000 cycles thermiques (-40°C/+200°C)

Cette diminution de 2% de la distance inter réticulaire *d* ainsi que le décalage de 0,3° de l'angle à 20 sont les signes d'un rétrécissement de la distance séparant les plans cristallographiques du matériau. Cette densification est assez faible mais peut expliquer la stagnation voire l'amélioration des valeurs de Pull test en l'absence de mécanisme de dégradation.

Ainsi, aucun mécanisme de dégradation du polymère ne semblerait se manifester. Ceci peut être expliqué par une température haute de 200°C assez éloignée de la température maximale de 450°C admise par le Parylène AF4.

Le polymère reste ainsi dans un fonctionnement optimal durant ces 1000 cycles thermiques (-40°C / +200°C) et paraît être assez éloigné de ses limites de performances induites par des contraintes thermiques. Il satisfait à l'exigence de tenue de 10 gf demandé par l'industriel dans ces conditions environnementales.

4.17.2 Parylène VT4

A l'instar du Parylène AF4, ce Parylène fluoré de type VT4 satisfait aux exigences de renfort des fils de "bonding" dans ces conditions de cyclage thermique (-40°C / +200°C), avec une valeur finale de Pull test de près de 19 gf, soit 90 % supérieure à la valeur objectif de 10 gf (figure 107).

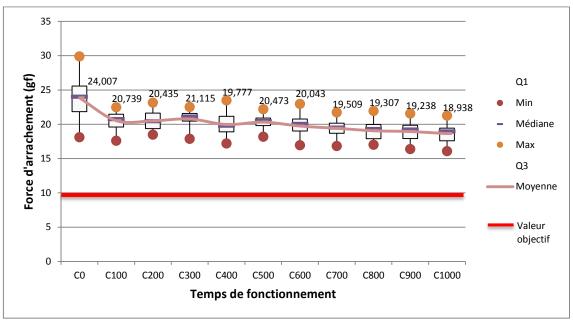


Figure 107- Valeurs de pull test relevées sur le Parylène VT4 – 1000 cycles (-40°C/+200°C)

La réaction du Parylène VT4 diffère de son homologue AF4 par l'absence de phase croissante des résultats. En effet, après une valeur initiale de 24 gf, on note une baisse de plus de 13 % des valeurs de pull test lors des 100 premiers cycles, suivi d'une plus lente mais constante décroissance des résultats sur les 900 cycles restants.

La structure de ce polymère étant également semi-cristalline, une analyse de son réseau cristallin par DRX nous renseigne sur la densification intervenant au sein de ce matériau (figure 108).

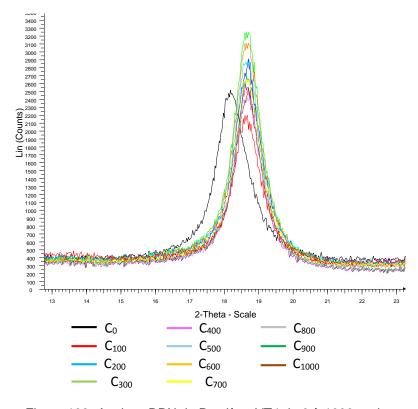


Figure 108- Analyse DRX du Parylène VT4 de 0 à 1000 cycles

Tout comme le Parylène AF4, on note une légère diminution de sa distance inter réticulaire (2,2 %) et un décalage de 0,4° à 2θ, suivi d'une stagnation jusqu'à la fin du test (figure 109 et figure 110).

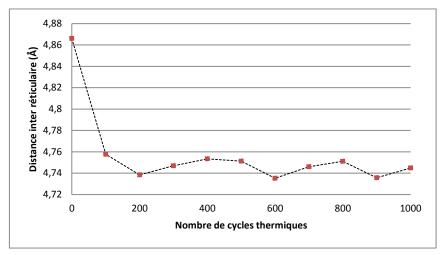


Figure 109- Evolution de la distance inter réticulaire du Parylène VT4 et du Parylène AF4 durant 1000 cycles thermiques (-40°C/+200°C)

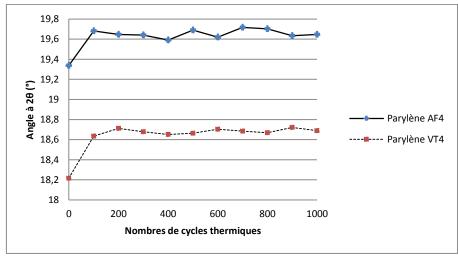


Figure 110- Evolution de l'angle à 20 du Parylène VT4 et du Parylène AF4 durant 1000 cycles thermiques (-40°C/+200°C)

On constate donc une légère densification du Parylène VT4 par le biais d'une réduction des distances inter réticulaires. Cependant, si celle-ci est supposée améliorer un peu son comportement mécanique de renfort, elle ne doit pas suffir à contrebalancer le mécanisme thermo-oxydatif à l'œuvre lors des tests thermiques.

4.17.3 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Malgré sa valeur initiale à 12,104 gf, ce polymère s'est rapidement déstabilisé et ne satisfaisait déjà plus aux exigences minimales requises au bout des 100 premiers cycles.

Sa courbe de résultats de pull test (figure 111) montre une dégradation rapide durant les 300 premiers cycles (42 % de sa valeur initiale) pour finalement atteindre des valeurs comparables aux fils de "bonding" nus au bout de 700 cycles.

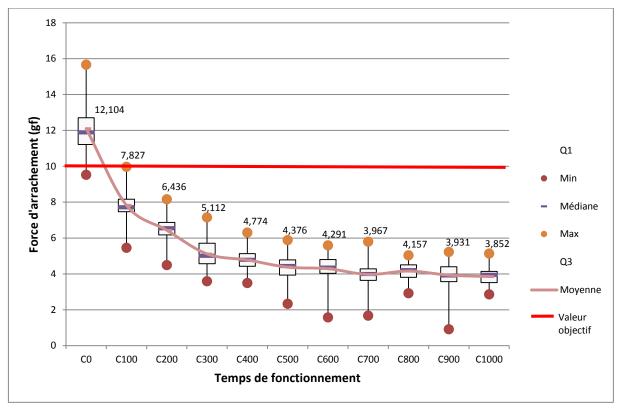


Figure 111- Valeurs de pull test relevées sur le PVP – 1000 cycles (-40°C/+200°C)

4.17.4 Fils de "bonding" nus (pas de renfort de polymère)

Comme on pouvait s'y attendre, les fils de "bonding" ne satisfont à aucun moment les exigences de tenue au pull test.

Les valeurs relevées montrent une chute de près de 50 % de la valeur initiale durant les 100 premiers cycles pour finalement se stabiliser autour de cette valeur durant la suite du test (figure 112).

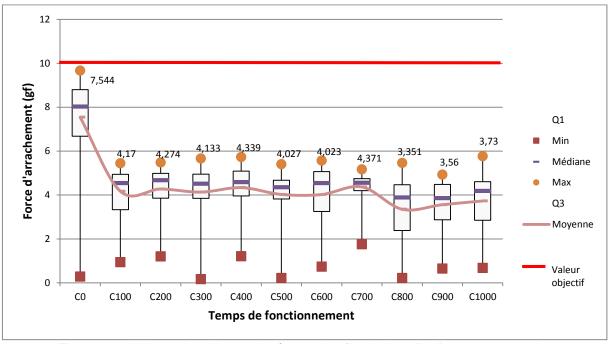


Figure 112- Valeurs de pull test relevées sur les fils de "bonding" nus – 1000 cycles (-40°C/+200°C)

4.18 Satisfaction à la norme MIL STD 883 H

Il est intéressant de constater qu'au-delà de l'exigence interne de TRONICO d'obtenir des tenues minimales au pull test de 10 gf à l'issue du plan d'expérience de cyclage thermique, la norme MIL STD 883 H méthode 2011.8 [MIL, 2010] stipule une force minimale d'arrachement des fils de "bonding" de 2,5 gf.

Si l'on compare le pourcentage de fils n'ayant pas satisfaits à cette norme durant ces essais appliqués aux fils nus et aux fils renforcés (Figure 113), les solutions de renfort développées à base de Parylène (AF4 ou VT4) sont les seules à garantir une exigence totale de la norme (aucune valeur inférieure à 2,5 gf). Non seulement leurs valeurs moyennes sont très élevées mais également leurs plus basses valeurs.

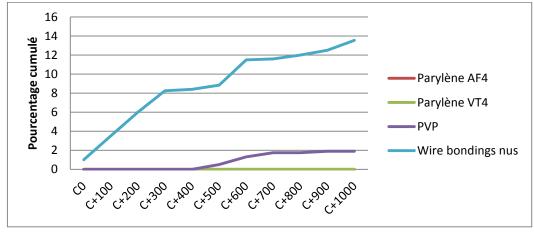


Figure 113- Pourcentage cumulé (en %) de fils de "bonding" ne satisfaisant pas les valeurs minimales de la norme MIL STD 883 H pour des fils nus ou avec renfort de polymères – 1000 cycles thermiques (-40°C / +200°C)

4.19 Amélioration apportées par les solutions de renfort par rapport aux fils nus

On peut synthétiser sur la figure 114 l'ensemble des solutions de renfort proposées pour renforcer les fils de "bonding". Les valeurs de pull test y sont donc présentées comme critère clé, avec une valeur minimale exigée de 10 gf au bout des 1000 cycles thermiques de -40°C à +200°C.

Seules les 2 solutions de renfort à base de Parylène (AF4 ou VT4) satisfont aux exigences de 10 gf minimum. A l'issue de ces essais en conditions de cyclages thermiques, l'amélioration apportée par le Parylène AF4 et par le Parylène VT4 est respectivement de 665 % et de 400 %, par rapport aux fils de "bonding" sans renfort.

De plus, ces 2 polymères permettent de respecter l'intégralité des exigences de tenue en Pull test de la norme MIL STD 883 H (méthode 2011.8) en garantissant qu'aucun des 'bonding' n'ait une valeur inférieure à 2,5 gf (plus faible valeur 16,084 gf) sur les 1100 'bonding' ayant subi 1000 cycles de -40°C / + 200°C.

A contrario, le PVP ne permet pas d'augmenter les performances de tenue des fils de "bonding".

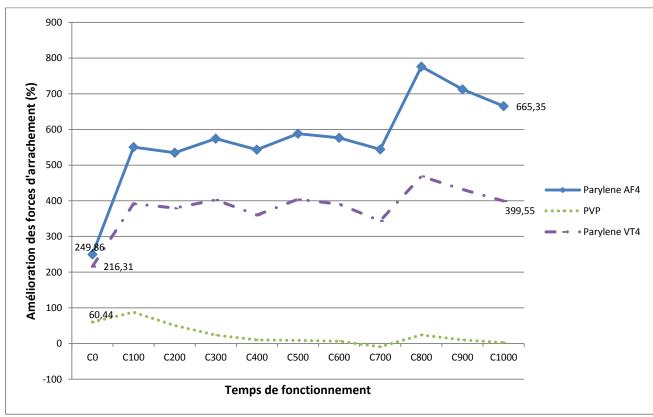


Figure 114- Amélioration de la tenue des forces d'arrachement apportée par les solutions de renfort par polymères, en % par rapport aux fils de "bonding" nus – 1000 cycles thermiques (-40°C / +200°C)

Dans le cas du Parylène VT4, un mécanisme de dégradation se met en place au fil des cycles thermiques mais sa très lente évolution permet d'envisager des limites bien plus

importantes que les seuls 1000 cycles. Une extrapolation de sa courbe de valeurs nous donne une tangente d'équation :

$$Y = -0.3617 X + 22.329$$

Ceci permet d'envisager 3400 cycles thermiques de même profil pour atteindre 10 gf (figure 115).

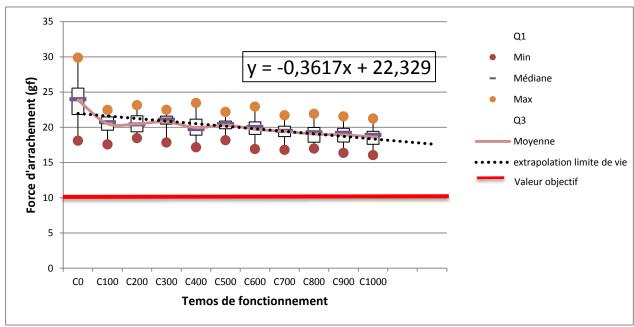


Figure 115- Extrapolation du nombre de cycles thermiques (-40°C/+200°C) nécessaire au Parylène VT4 pour atteindre la valeur objectif de 10 gf

Dans le cas du Parylène AF4, sa stabilité est telle qu'une amélioration des valeurs est toujours à l'œuvre, signe que la légère densification du matériau suffit encore à contrer d'éventuels mécanismes de dégradation. Il n'est pas possible, même en extrapolant, de définir une limite fonctionnelle de renfort des fils de "bonding" opérant dans ces conditions environnementales.

4.20 Caractérisation par spectroscopies vibrationnelles

Outre la mesure de la force d'arrachement du fil de "bonding" renforcé par un polymère, il était intéressant de suivre au cours du temps (de fonctionnement en cyclage) l'évolution de la structure physico-chimique de nos polymères de renfort.

En effet, les détériorations des valeurs de force d'arrachement, plus ou moins lentes, constatées nous interrogent sur le mécanisme de dégradation à l'œuvre au sein des polymères, notamment le Parylène VT4. Comprendre le mécanisme peut ainsi aider à la mise en place de solutions pour améliorer l'efficacité de fonctionnement de ces matériaux.

Des éprouvettes destinées à l'analyse par spectroscopie ont subi le même nombre de cycles thermiques et leurs prélèvements se sont étalés tous les 100 cycles.

Ces éprouvettes ont donc permis une analyse non destructive du polymère de renfort par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par spectroscopie Raman à transformée de Fourier (FT Raman).

4.20.1 **FTIR**

4.20.1.1 *Parylène AF4*

L'ensemble des spectres FTIR du Parylène AF4 relevés durant les essais en cyclage thermique sont représentés dans la figure 116.

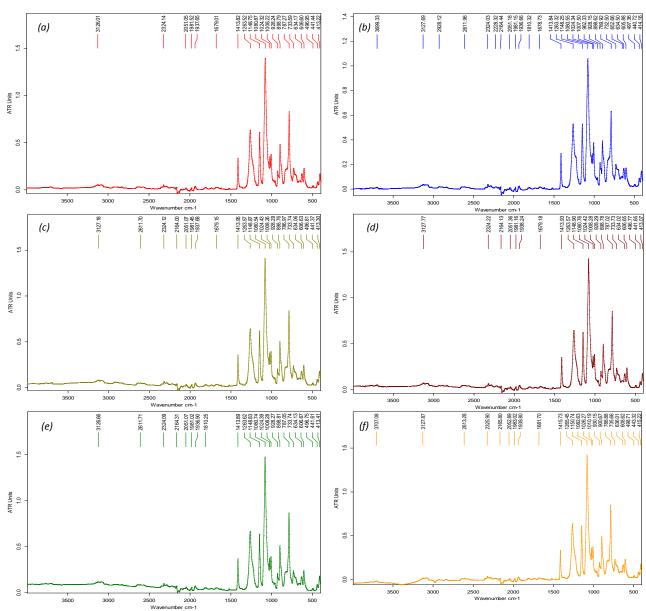


Figure 116 - Spectre IR du Parylène AF4, à C₀ (a), à C₁₀₀ (b), à C₃₀₀ (c), à C₅₀₀ (d), à C₇₀₀ (e) et à C₁₀₀₀ (f)

En effectuant un grossissement sur la zone d'intérêt située entre 400 cm⁻¹ et 1500 cm⁻¹, on aperçoit quelques modifications des formes de pics du spectre. Celles-ci sont localisées à :

- 1263 cm⁻¹ : lissage de l'épaulement (Figure 117 a)
- 1008 cm⁻¹: affaiblissement du pic (Figure 117 b)
- 928 cm⁻¹: affaiblissement du pic (Figure 117 c)
- 606 cm⁻¹: affaiblissement du pic (Figure 117 d)

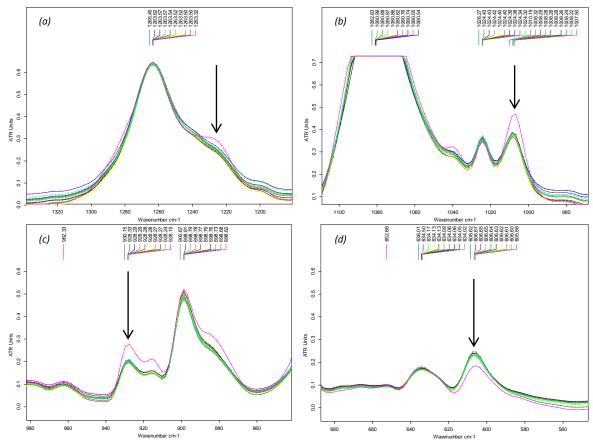
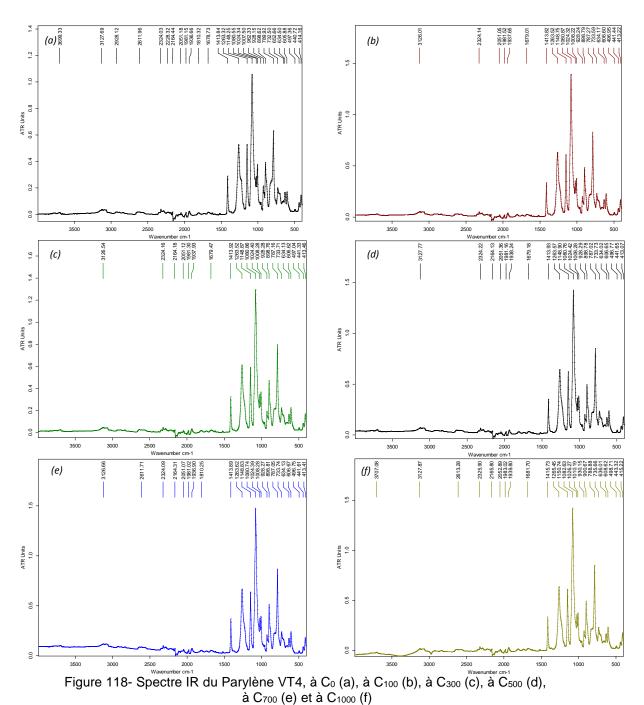


Figure 117- Modifications du spectre IR relevés pour le Parylène AF4 au cours des essais de cyclages thermiques, relevées à 1263 cm⁻¹ (a), 1008 cm⁻¹ (b), 928 cm⁻¹ (c) et à 606 cm⁻¹ (d)

La courbe à T₀ (rose) diffère des autres relevés du cycle 100 au cycle 1000. Nous avons une légère modification des formes de pics associée à la disparition de certains épaulements. Ceci indique la disparition de certaines vibrations et corrobore donc la diminution du volume amorphe et la densification du matériau observé lors de l'analyse par DRX. Ceci vient également appuyer la constatation faite de diminution de la distance inter réticulaire. Il semblerait donc que la conformation des chaînes polymériques tende à aller vers un minimum d'énergie [Park, 1999].

Ces légères modifications de spectre ne laissent pas supposer de profondes modifications structurelles du polymère et la stabilisation observée au cours des 900 derniers cycles laisse à penser qu'une fois la densification du matériau opérée, le Parylène AF4 n'évolue plus malgré les conditions environnementales contraignantes.

L'ensemble des spectres FTIR du Parylène VT4 relevés durant les essais en cyclage thermique sont représentés en figure 118 suivante.



Là encore, on ne relève que de très légères modifications spectrales. La seule évolution est relevée entre 4000 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ avec l'apparition d'une zone fluctuante (figure 119).

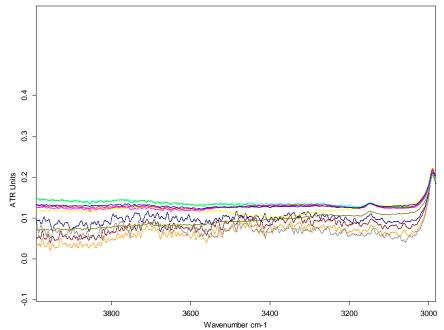
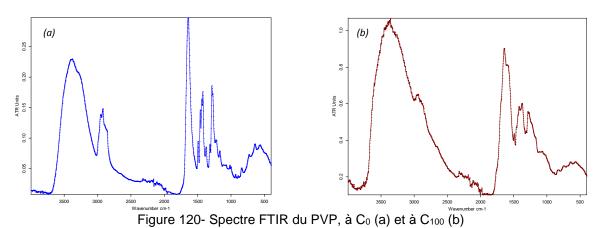


Figure 119- Grossissement du spectre IR du Parylène VT4 entre 3000 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹

Cette zone est le siège d'apparition des OH libres et est caractéristique de la dégradation d'un polymère [Stuart, 2004].

4.20.1.3 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Le PVP a subi une quasi destruction dès les premiers cycles thermiques comme le montre le spectre de la figure 120. Son spectre FTIR est inexploitable dès le premier relevé à 100 cycles thermiques.



4.20.2 FT Raman

La spectroscopie par effet Raman à transformée de Fourier nous permet de fournir une analyse vibrationnelle complémentaire de l'infrarouge.

4.20.2.1 *Parylène AF4*

L'ensemble des spectres Raman à transformée de Fourier du Parylène AF4 relevés durant les essais en cyclage thermique sont représentés en figure 121 suivante.

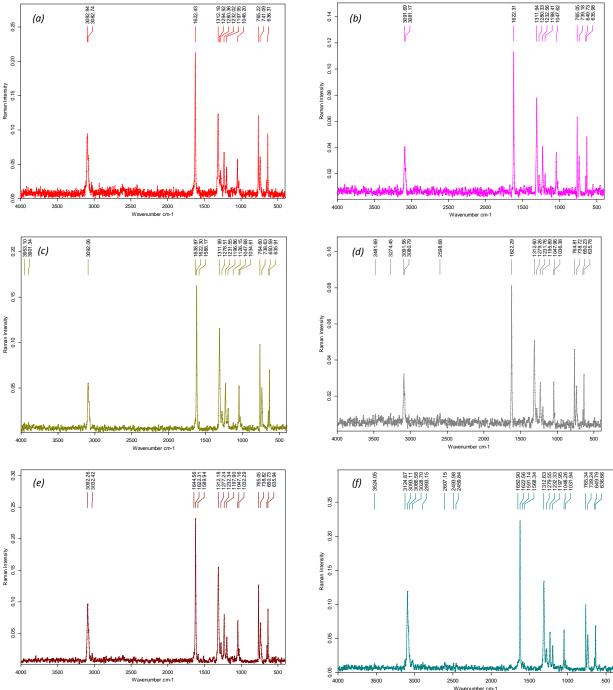


Figure 121- Spectre FT Raman du Parylène AF4, à C_0 (a), à C_{100} (b), à C_{300} (c), à C_{500} (d), à C_{700} (e) et à C_{1000} (f)

Ces spectres Raman montrent globalement les mêmes raies. La spectroscopie à effet Raman nous montre donc une stabilité du polymère dans ces conditions de cyclages thermiques.

4.20.2.2 *Le Parylène VT4*

L'ensemble des spectres Raman à transformée de Fourier du Parylène VT4 relevés durant les essais en cyclage thermique sont représentés dans la figure 122 suivante.

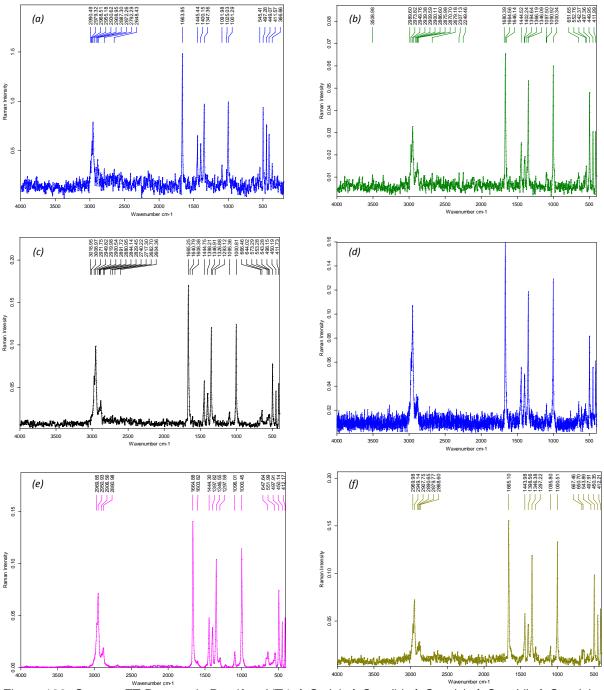


Figure 122- Spectre FT Raman du Parylène VT4, à C_0 (a), à C_{100} (b), à C_{300} (c), à C_{500} (d), à C_{700} (e) et à C_{1000} (f)

On peut noter sur ces spectres quelques modifications remarquables survenues dans les premiers temps du cyclage thermique.

En effet, dans une première zone de faible nombre d'ondes (400 cm⁻¹ - 900 cm⁻¹), le ratio d'intensité des pics situés à 411 cm⁻¹ et 449 cm⁻¹ s'inverse dès la caractérisation des 100 cycles pour rester dans ces proportions par la suite (figure 123). La zone d'inversion du ratio d'intensité est notée en pointillé vert.

L'absence de littérature sur les spectres Raman du Parylène VT4 ne permet pas d'assigner ces raies à une liaison chimique. Cependant, au vu de la structure de ce Parylène, on peut supposer que des ruptures chimiques sont intervenues. De toutes les liaisons présentes, la liaison C-H est la plus faible (414 kJ/Mol) et sa position aliphatique est moins stable qu'une position aromatique. On peut donc supposer une rupture de cette liaison au profit d'une recombinaison avec un autre atome.

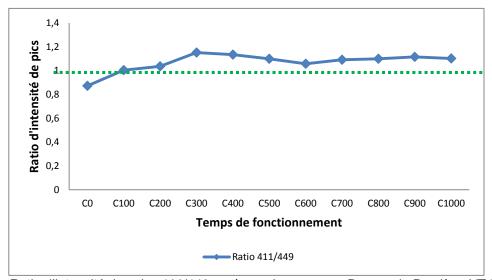


Figure 123- Ratio d'intensité des pics 411/449 cm⁻¹ pour les spectres Raman du Parylène VT4 durant les 1000 cycles thermiques (-40°C / +200°C)

On note également dans une zone intermédiaire de nombre d'ondes (900 cm⁻¹ – 2700 cm⁻¹) une forte croissance des intensités de pics situés à 1001 cm⁻¹ et 1347 cm⁻¹. On peut visualiser ces intensités normalisées par rapport au pic à 1663 cm⁻¹dans la figure 124.

Ces 2 pics sont caractéristiques d'une liaison C-O-H [Kizil, 2002]. Il existe donc un mécanisme d'oxydation sur une liaison carbone où le groupement OH tend à se greffer.

Ceci vient corréler la présence d'OH libres détectés sur le spectre FTIR.

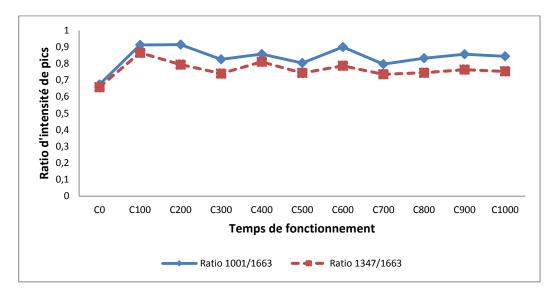
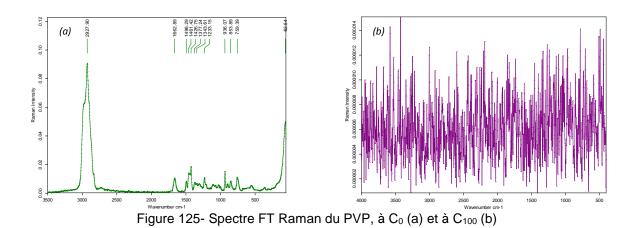


Figure 124- Ratio d'intensité des pics 1001cm⁻¹ et 1347 cm⁻¹par rapport au pic stable situé à 1663 cm⁻¹ pour les spectres Raman du Parylène VT4 durant les 1000 cycles thermiques (-40°C / +200°C)

De plus, dans une troisième zone de plus fort nombre d'ondes (2700 cm⁻¹ – 3300 cm⁻¹), on note un fort décalage du pic initialement situé à 2955 cm⁻¹ dès les premières caractérisations pour se stabiliser finalement aux alentours de 2950 cm⁻¹.

4.20.2.3 Le Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Le PVP a subi une quasi destruction dès les premiers cycles thermiques comme le montre le spectre de la figure 125. Son spectre Raman est inexploitable dès le premier relevé à 100 cycles thermiques.



148

4.21 Conclusion des essais en cyclage thermique

Les essais en condition de cyclage thermique menés ici ont permis de mettre en évidence une très bonne adaptation des solutions de renfort à base de Parylène fluorés (AF4 et VT4), puisqu'ils satisfont à l'exigence minimale de 10 gf à l'issu des 1000 cycles thermiques. Ceux-ci atteignent respectivement 28 gf et 18 gf, soit une amélioration de 665 % (Parylène AF4) et 400% (Parylène VT4) par rapport aux fils de "bonding" sans renfort.

Les analyses par DRX et spectroscopies réalisées pendant et à l'issue des essais en contraintes thermiques ne révèlent aucun mécanisme de dégradation au sein du Parylène AF4. Ce polymère semble assez éloigné de ses limites thermiques et mécaniques dans ces conditions de test.

Les analyses pratiquées sur le Parylène VT4 ont permis de démontrer un léger mécanisme thermo-oxydatif à l'œuvre dès les premiers cycles thermiques. Il semblerait que la liaison aliphatique C-H subisse un effet oxydatif pour y voir une implantation de groupement O-H sur l'atome de carbone. On peut supposer une corrélation entre les baisses constatées de valeurs de pull test pendant les 1000 cycles et l'inversion du ratio constaté sur les pics à 411 et 449 cm⁻¹ en spectroscopie Raman.

Le PVP, quant à lui, ne satisfait pas, là encore, aux exigences de tenue des fils de "bonding". Ses valeurs de pull test, au terme des cyclages, s'avèrent même être inférieures à celles issues des fils de 'bonding' sans renfort.

Chapitre 5

Etude des mécanismes de dégradation des "bonding" renforcés par du Parylène

5.1 **Introduction**

A l'issu des expérimentations à température constante et en condition de cyclage thermique, seul le polymère Parylène AF4 satisfait à ces 2 séries de test environnementaux. La solution basée sur ce polymère mais utilisant des nanotubes de carbone à l'interface polymère – fil n'a pas pu être testée en cyclage thermique, mais au vu de ses performances de vieillissement à température constante on peut s'attendre à des performances au moins égales à celle du Parylène AF4 seul en cyclage thermique. Quoi qu'il en soit, même dans cette configuration, la couche externe en contact avec le milieu oxydant est le Parylène AF4.

Les relevés de pull test menés tout au long de ces essais ont permis de mettre en évidence des performances accrues de tenue des fils de "bonding". Cependant, les analyses non destructives de type FTIR et FT Raman ont tout de même permis de constater l'enclenchement de mécanisme de dégradation au sein du polymère.

Afin d'étendre au maximum les performances des solutions à base de ce polymère il est important de connaître les mécanismes de dégradation en jeu afin de proposer des réponses adaptées pouvant en limiter les effets et ainsi en prolonger les performances.

Les essais à température constante de 280°C avaient pour but de vieillir de façon accélérée le polymère de renfort. C'est ce mécanisme de vieillissement qui est le plus intéressant pour évaluer les limites de performance de la solution de renfort des fils de "bonding". Nous avons donc étendu ces essais à l'issue des 1800H de fonctionnement pour y effectuer des analyses ciblées sur la dégradation thermo-oxydative primo constatée. Les mêmes échantillons ont donc subi un vieillissement dans les mêmes conditions (280°C, type d'étuve, ...) durant 2000 H supplémentaires, soit 3800H à 280°C.

La dégradation thermo-oxydative intervenant principalement en surface, nous avons utilisé une technique d'analyse de l'évolution des liaisons chimiques de surface par spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS). Cette technique a l'avantage de pouvoir identifier la nature des liaisons chimiques mais également de quantifier leurs niveaux tout au long du vieillissement (mesure du degré d'oxydation) sur une profondeur de quelques nanomètres.

5.2 **Analyse par XPS**

A l'issu des essais à température constante de 280°C, les éprouvettes de test ayant subi les 1800 H de vieillissement ont continué leur vieillissement jusqu'à 3800H avec un rythme de prélèvement pour analyse par XPS toutes les 500H.

Les analyses ont été effectuées sur un XPS de type « KRATOS axis ultra » avec une source d'émission à 1486,6 eV.

En fonction de la nature des éléments présents dans le Parylène AF4, nous avons donc ciblé les atomes de carbone (C), d'oxygène (O) et de fluor (F). L'XPS ne permettant pas, en effet, d'identifier l'hydrogène (H), cet élément chimique ne fait pas partie de nos analyses.

5.2.1 Analyse XPS à T₀

Afin de comparer l'évolution des éléments chimiques (C, O et F) au cours du vieillissement il était nécessaire d'en faire l'évaluation à l'état initial, c'est-à-dire avant le début de ce vieillissement. La figure 126 suivante regroupe l'analyse XPS de ces trois éléments atomiques du Parylène AF4 avant l'étude de vieillissement.

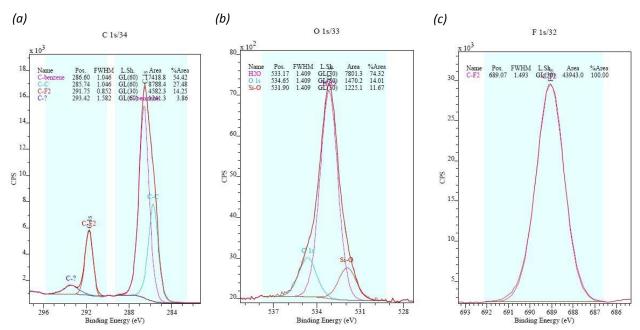


Figure 126- Analyse XPS du Parylène AF4 à T₀, pour le carbone (a), l'oxygène (b) et le fluor (c)

Pour l'élément carbone, on retrouve les énergies correspondant au C du benzène (286,6 eV) [You, 1993], à la liaison C-C (285,7 eV) [Wu, 1995], à la liaison C-F₂ (291,7 eV) [Martini, 2008] et une dernière liaison à 293,4 eV qui correspondrait à des liaisons carbone du précurseur du Parylène AF4 (dimère) non totalement craqué en monomère [Martin, 2008]. L'espacement de 5,1 eV entre les énergies de liaison CF₂ et C1s est également conforme à la littérature.

L'analyse de l'oxygène révèle des énergies de liaison correspondant à l'O 1s (534,6 eV) [Wagner, 1979]. L'énergie de liaison présente à 533,1 eV est due aux molécules d'eau, ce qui est inévitable pour un procédé de dépôt sous vide et à température de dépôt

comprise entre -20°C et la température ambiante [Wren, 1979][Nefedov, 1975]. Enfin, on y décèle une liaison Si-O (531,9 eV) [Grimblot, 1995]. Cette dernière liaison est due à la présence, lors du processus de dépôt du Parylène AF4, d'un promoteur d'adhésion de type silane (S_iH₄) à l'interface fil-Parylène. On peut s'apercevoir que des atomes de silicium de ce composé chimique se retrouvent en surface du Parylène AF4 (je rappelle que l'XPS ne permet pas de voir les atomes d'hydrogène). Il est probable que le vide de 13,3 Pa présent lors de la phase de dépôt engendre un léger dégazage du silane, expulsant ainsi des composés dans la chambre de dépôt. Ces molécules à l'état gazeux doivent se déposer tout au long de la phase de dépôt du Parylène et se retrouver vraisemblablement de l'interface avec le fil de "bonding" jusqu'à la surface externe du Parylène déposé. L'analyse de bande du silicium (figure 127) confirme bien la présence de plusieurs liaisons chimiques dont la liaison Si-O (102,4 eV), le Si 2p (103,5 eV) et une probable liaison Si-O₂ à 104,1 eV.

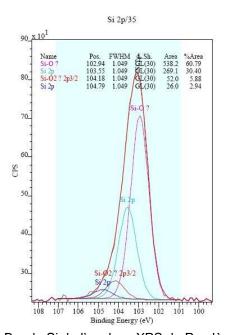


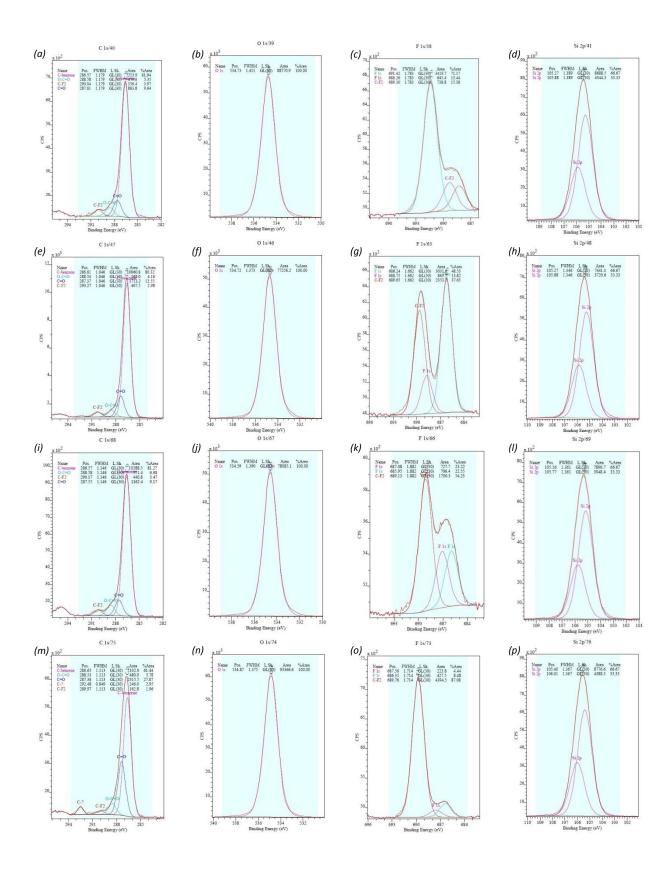
Figure 127- Bande Si de l'analyse XPS du Parylène AF4 à T_0

Pour l'élément fluor (F 1s), on retrouve bien l'unique liaison CF₂ attendue à 689 eV (figure 126 c) [Matienzo, 1994][Cho, 1994][Wagner, 1979][Beamson, 1992].

L'écart constaté de 402,4 eV entre l'énergie de liaison C (1s) et F (1s) est légèrement supérieure aux valeurs attendues par la littérature (entre 396,8 eV et 397 eV) [Rye, 1993][Cho, 1994][Roberts, 1976].

5.2.2 Analyse XPS de 1800H à 3800H

L'analyse XPS pratiquée sur nos éprouvettes pour les bandes correspondant aux éléments chimiques ciblés (C, O, F, Si) est représentée sur la figure 128 suivante.



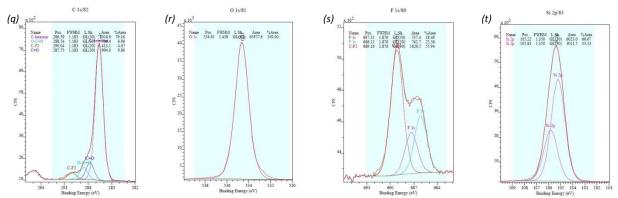


Figure 128- Analyse XPS du Parylène AF4 soumis à une température de 280°C durant 1800H (a, b, c, d), 2300H (e, f, g, h), 2800H (i, j, k, l), 3300H (m, n, o, p) et 3800H (q, r, s, t)

De cette analyse XPS jusqu'à 3800H de fonctionnement à 280°C (soit plus de 10 ans en continu à 230°C), on peut sortir quelques informations importantes sur le mode de dégradation des liaisons chimiques du Parylène AF4.

Tout d'abord, on peut remarquer la stabilité du cycle aromatique benzénique. La part des liaisons C-C et C-benzène n'évolue presque pas entre T_0 et T=3800H (figure 129) passant ainsi de 81,9% à 79,16%. Ceci est en accord avec la stabilité établie de ce type de structure.

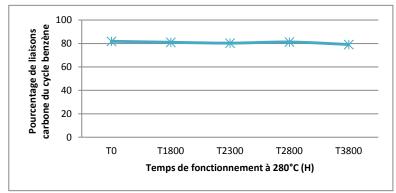


Figure 129- Evolution des pourcentages de liaisons carbone dans le Parylène AF4 durant 3800H de fonctionnement à 280°C

En revanche on peut noter une double action durant ce vieillissement. En effet, on voit très bien l'apparition et l'augmentation du ratio de liaisons oxydatives de type O-C=O et C=O tout en notant une nette baisse du pourcentage de liaisons CF₂ (figure 130). La part des liaisons fluorées aliphatiques diminue de 14,25% à 4% alors que la part des liaisons carbone-oxygène passe de 0% à 16,76%.

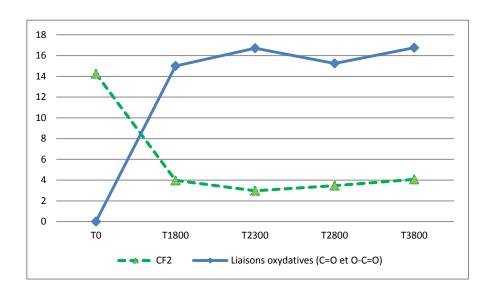


Figure 130- Evolution du ratio de liaisons oxydatives par rapport aux groupements aliphatiques CF₂, de T₀ à T=3800H de fonctionnement à 280°C

La lecture de ces courbes nous montre une quasi symétrie de l'inversion des pourcentages de liaisons CF₂ au profit des liaisons oxydatives de type C=O et O-C=O. Les liaisons CF₂ étant en position aliphatique sur la chaîne polymérique et au vu de la stabilité du cycle benzène, on peut penser que le mode de vieillissement thermo-oxydative vient casser des liaisons C-F pour y substituer un ou deux atomes d'oxygène. La présence d'une liaison O-C=O ne peut signifier que la rupture de la liaison polymérique existante CF₂-CF₂ et donc dégrader à terme la structure toute entière.

Par ailleurs, on s'aperçoit d'une stabilisation de dégradation sur la période 1800H – 3800H.

5.3 Mécanisme d'oxydation mis en œuvre

Ces éléments d'analyse surfacique par XPS viennent étayer l'hypothèse développée dans le cadre des spectroscopies vibrationnelles (FTIR et FT Raman) selon laquelle le fonctionnement à 280°C durant 1800H engendrait des pertes de groupements aliphatiques CF₂ (§1.9.1.2 et 1.9.2.1). Là encore, ceci est en accord avec les constatations de la littérature [Harker, 1997][Khazaka, 2011].

La présence de liaisons carbonyles (C=O) en remplacement des groupements CF₂ est donc confirmée par XPS même au bout de 1800H de fonctionnement à 280°C. Cependant, cette présence de liaisons carbonyles n'était pas encore visible sur les spectres FTIR et FT Raman à cette durée de 1800H. La raison probable réside dans la précision du mode de caractérisation utilisé. En effet, l'XPS sonde le matériau sur quelques nanomètres d'épaisseur alors que le FTIR sonde, quant à lui, sur plusieurs microns d'épaisseur.

Ceci nous laisse penser qu'à 1800H de fonctionnement à 280°C, le mécanisme de dégradation thermo-oxydatif du Parylène AF4 reste surfacique et n'atteint pas encore les couches profondes du matériau. L'apparition de cette liaison carbonyle par FTIR est donc une bonne manière de quantifier le degré de dégradation du Parylène et donc son impact sur ses propriétés structurelles de renfort des fils de "bonding" [Boerio, 2002][Gardette, 2002].

Nous avons donc effectué un spectre FTIR du Parylène après 2 H à 450°C (température limite d'utilisation) afin de provoquer volontairement une dégradation thermo-oxydative visible en IR. Le spectre (figure 131) présente effectivement 2 pics assimilables aux liaisons carbonyles et aldéhydes respectivement à 1746 cm⁻¹ et 1681 cm⁻¹, représentés par un cercle vert sur la figure 131 [Grattan, 1991][Stuart, 2004].

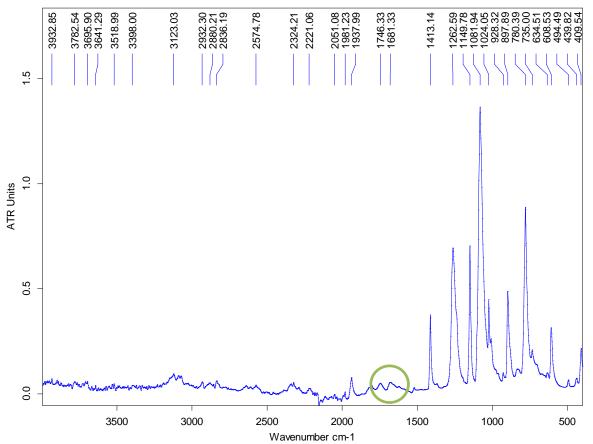


Figure 131- Spectre FTIR du Parylène AF4 au bout de 2H à 450°C

Nous avons donc démontré que le mécanisme de dégradation à l'œuvre dans le Parylène soumis à une atmosphère oxydative était la substitution de liaisons CF par des liaisons type carbonyles (C=O) ou leurs dérivés (O-C=O). Ce mécanisme est présent mais surfacique lors d'un fonctionnement de 1800H à 280°C (supposé équivalent à 5 ans à 230°C) ce qui tend à prouver que la structure même de renfort de "bonding" reste présente malgré une nette inflexion des valeurs de Pull test (-50%). Ce mécanisme est enclenché mais ne permet pas sa visualisation par des techniques non

destructives par spectroscopies FTIR ou FT Raman, à 1800H de fonctionnement à 280°C. Ce mécanisme est visible en spectroscopie FTIR dès lors que les groupements carbonyles présentent des pics sur le spectre, signe d'une dégradation profonde du polymère.

5.4 Impact sur les valeurs de Pull test des fils de 'bonding'

Le mécanisme de dégradation thermo-oxydatif qui vient d'être établi conduit à la défluorination puis, *in fine*, à la rupture des chaînes polymériques, mais ceci sur une échelle de temps bien au-delà des 1800H de fonctionnement à 280°C (soit 5 ans à 230°C) exigé par l'industriel.

Ce mécanisme de dégradation, s'il n'est pas le seul est en tout cas le principal contributeur de la diminution des valeurs de pull test constatée lors des essais à haute température constante et en condition de cyclages thermiques. Cette cinétique de dégradation est lente et constante, comme on peut le constater sur les relevés de pull test issus des essais (figure 132). Les deux solutions de renfort utilisant le Parylène AF4 ont le même type de cinétique de dégradation, même si leurs valeurs absolues sont différentes (près de 74 % d'augmentation des performances du Parylène AF4 de par la présence des nanotubes de carbone à l'interface fil – polymère).

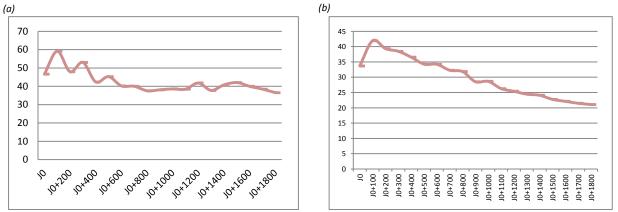


Figure 132- Evolution de valeurs de pull test lors des essais à 280°C, pour le Parylène AF4 + CNT (a) et pour le Parylène AF4 seul (b)

En associant ce déclin des valeurs de pull test au mécanisme de dégradation mis en lumière, on peut espérer limiter cette baisse des valeurs en bloquant le mécanisme de dégradation du à la présence d'oxygène. En effet, l'oxydation des Parylènes est un facteur bien connu conduisant à la diminution de leurs performances [Grattan, 1991].

5.5 Conclusion sur les mécanismes de dégradation

L'étude par XPS de la dégradation surfacique du Parylène AF4, seule solution de renfort ayant satisfait aux objectifs de tenue mécanique à température constante et en condition de cyclage thermique a permis de confirmer les premières constatations effectuées par FTIR et FT Raman.

En effet, il existe un mécanisme de dégradation thermo-oxydatif possible de ce polymère. Ce mécanisme se traduit par la réduction du nombre de groupements aliphatiques fluorés CF₂ et l'augmentation de liaisons oxydatives C=O et O-C=O. Cette substitution conduit à une rupture des chaînes polymériques et se traduit *in fine* par une réduction des propriétés mécaniques globales. Ce mécanisme n'a d'impact réel sur le renfort des fils de "bonding" (valeurs de pull test) que lorsque celui-ci s'est diffusé profondément dans la structure du Parylène. Cette cinétique de dégradation est lente mais constante et est seule responsable de la dégradation du polymère.

Par conséquent, plusieurs stratégies de blocage de cette oxydation peuvent être mises en œuvre. Une des solutions proposées à l'industriel est de confiner les structures de fils de "bonding" renforcées dans un boitier hermétique en présence de gaz neutres (azote ou argon). Cette solution a l'avantage d'être pratiquée dans l'industrie des composants et ne nécessite pas de développements complémentaires.

Par ailleurs, si cette solution permettait de rallonger de façon substantielle la durée de vie de ces structures, il est utile de préciser qu'en l'état la solution développée à base de Parylène AF4 seul permettrait, selon les extrapolations, de garantir 9 ans de fonctionnement à 230°C avant d'atteindre la limite acceptable de pull test (10 gf).

De plus, cette même solution de renfort à base de Parylène AF4 peut être renforcée à l'aide d'une couche intermédiaire de NiFe-CNT non orientés. Il a été prouvé que cela permet d'augmenter les performances intrinsèques du Parylène de 70 % à température constante.

Une dernière évolution possible est la possibilité donnée par ce type de CNT, revêtus sur le fil de "bonding", d'être orientée selon une direction préférentielle (le long de l'axe du fil par exemple) sous l'effet d'un champ magnétique de faible intensité (0,2T). Ceci devrait permettre, selon la littérature, d'augmenter d'un facteur 6 leurs performances mécaniques.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de recherche étaient destinés à proposer une solution simple, à moindre coût et industrialisable de fiabilisation des structures de 'bonding' évoluant en environnement thermique sévère. Cette solution devait garantir un fonctionnement des 'bonding' selon deux critères thermiques : 5 ans à température constante de 230°C et 1000 cycles de type aéronautique (-40°C/+200°C) avec un niveau de sanction, basé sur la méthode du pull test, de tenue mécanique minimal de 10 gf.

Cette solution devait permettre à l'industriel TRONICO de fiabiliser ces modules électroniques bien au-delà des performances actuelles, puisque ces 'bonding' restaient le premier mode de dégradation constaté sur les modules opérant en haute température, notamment ceux développés dans le cadre du projet DG2HT2. Le projet a intégré ces travaux et propose donc des modules de puissance aux connexions de puces renforcées par du Parylène AF4. Par ailleurs, cette solution a également été retenue par TRONICO pour faire partie d'une nouvelle gamme de produits destinés à la haute température (et/ou haute fiabilité), la gamme « HEXAT », en communiquant sur les résultats issus de cette thèse.

Après un premier chapitre destiné à situer le contexte de l'étude portant sur la situation des 'bonding', à savoir les modes de défaillances des fils de "bonding" ainsi que les solutions proposées par la littérature, nous avons pu déterminer l'axe privilégié de ces recherches de solutions. Cet axe s'est donc basé sur l'emploi de polymères de renfort mécanique, de type Parylène fluorés ou Polyvinylpyrrolidone, accompagnés éventuellement de nanoparticules carbonées de type nanotubes multi-parois.

Le second chapitre présentait l'intégration des 'bonding' dans leur environnement électronique via la présentation d'un état de l'art des constituants d'un module de puissance type, représentatif de celui utilisé dans le projet fondateur (DG²HT²). Nous y avons également présenté les techniques de caractérisation physico-chimiques les plus utilisées dans ces travaux afin de bien comprendre les phénomènes physico-chimiques agissant sur les structures de renfort polymériques.

Le chapitre trois nous a permis de présenter le processus global conduisant à l'élaboration d'une solution de renfort de 'bonding' à base de nanotubes de carbone, depuis la sélection, la mise en solution stable, le dépôt *in situ* et finalement l'encapsulation par du Parylène AF4. Des nanotubes de carbone aux propriétés magnétiques ont été utilisés (NiFe-CNT) et leur forte susceptibilité magnétique intrinsèque a été mise en évidence sous l'action d'un champ magnétique de faible intensité (0,2T). Cette capacité est primordiale puisqu'elle permet une orientation préférentielle de ces nanoparticules, garantie supplémentaire d'une optimisation de leurs propriétés mécaniques. On peut s'attendre à un gain d'un facteur 6 dans cette

configuration par rapport à leur état non orienté. En l'état, leur orientation a été prouvée, mais leur utilisation s'est faite volontairement dans leur configuration la plus défavorable (anisotropique) afin de ne pas complexifier le procédé de fabrication inutilement dans un premier temps.

Le chapitre 4 était destiné aux essais environnementaux à haute température constante (230°C) et en cyclage (-40°C/+200°C) pratiqués sur nos candidats de renfort de 'bonding'.

Dans la première partie de ce chapitre, consacrée aux essais à 230°C, nous avons déterminé les énergies d'activation initiale des polymères de l'étude. Celles-ci sont de 1,54 eV pour le Parylène AF4, de 1,7 eV pour le Parylène VT4 et de 1,85 eV pour le PVP. Les candidats de renfort de 'bonding', à savoir Parylène AF4 seul, Parylène AF4 avec nanotubes de carbone, Parylène VT4 et PVP, ont subi un vieillissement accéléré selon la loi d'Arrhenius, de 5 ans à 230°C. Les valeurs de maintien mécanique, sanctionnées par le pull test, ont permis de qualifier 2 de ces 4 candidats (le Parylène AF4 seul ou avec CNT). En effet, seules ces 2 solutions ont atteint l'objectif minimal de 10 gf fixé par l'industriel, avec respectivement 21 gf et 36 gf en fin de test. Ces solutions permettent donc de renforcer les structures de 'bonding' de 378% à 730% comparé à leur valeur dans les mêmes conditions thermiques. A ma connaissance, il n'est nulle part fait état, dans la littérature, de telles valeurs de pull test pour des fils de 'bonding' de 25µm à l'issu d'une période de 5 ans à 230°C.

Après une amélioration initiale des valeurs de pull test, mise en évidence par une analyse DRX (densification de la structure du Parylène AF4), les mécanismes de thermo-oxydation s'enclenchent et font décroître les valeurs linéairement jusqu'à l'issue des tests. Les spectroscopies FTIR et FT Raman ont mis en évidence une perte minime des groupements CF₂.

La présence des nanotubes de carbone structure localement à l'échelle microscopique le polymère, interface avec le 'bonding', et permet d'améliorer le renfort mécanique. Une optimisation de 70% des valeurs de tenue du Parylène AF4 seul est ainsi obtenue à l'issu des essais. Cette optimisation substantielle est obtenue sans orientation des nanotubes.

L'évolution de la structure interne du Parylène VT4 et du PVP en phase amorphe mise en évidence explique leurs résultats en deçà des objectifs.

La seconde partie de ce chapitre 4 était consacrée aux essais en cyclage de type aéronautique. L'industriel n'ayant pas souhaité continuer avec la solution à base de nanotubes de carbone (l'élevant au stade de secret industriel pour l'instant), seuls 3 candidats ont été testés. Les Parylènes fluorés AF4 et VT4 ont satisfait aux exigences minimales à l'issu des essais, avec respectivement 28 gf et 18 gf en fin de test, soit une amélioration de 665% et 400% par rapport aux fils de 'bonding' non renforcés.

Les analyses physico-chimiques n'ont révélé aucun mécanisme de dégradation thermiquement activé au sein du Parylène AF4, celui-ci étant très loin de ses limites de performances. En revanche, un léger mécanisme de thermo-oxydation a été relevé sur

le Parylène VT4. Sa liaison carbone—hydrogène subit une oxydation pour y voir s'implanter une liaison oxygène —hydrogène. Les baisses constatées des valeurs de pull test semblent suivre cette cinétique d'oxydation.

Un cinquième chapitre avait pour but de préciser le mécanisme de dégradation opérant au sein de la seule solution de renfort ayant satisfait l'ensemble des tests environnementaux, à savoir le Parylène AF4 utilisé seul. Des analyses XPS ont établi une réduction du nombre de groupements aliphatiques fluorés CF2 accompagné d'une augmentation simultanée du nombre de groupements oxydatifs C=O et O-C=O. Cette substitution conduit à une rupture des chaines polymériques et *in fine* se traduit par une réduction des propriétés mécaniques globales. Cette cinétique de dégradation n'a, dans un premier temps, pas d'impact sur le renfort des 'bonding', mais, au fur et à mesure de sa propagation (surface vers cœur), elle induit une baisse lente mais constante des performances intrinsèques du matériau de renfort.

Perspectives

Plusieurs publications évoquent la possibilité d'étendre de façon significative la durée de vie des Parylènes en bloquant ce mécanisme thermo-oxydatif [Baker, 1980][Nowlin, 1980]. L'une d'entre elles évoque l'emploi d'un agent antioxydant de type phénol, le 4,4'-méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), ajouté au dimère de base du Parylène et ainsi co-déposé durant le processus de dépôt [Grattan, 1991]. Cette action multiplie par 100 la durée de vie du Parylène employé.

L'emploi de cette solution peut être envisagé mais pourrait engendrer des modifications des propriétés intrinsèques du revêtement (notamment les propriétés diélectriques et mécaniques).

Emploi d'une atmosphère inerte

En revanche, l'utilisation des solutions de renfort de "bonding" à base de Parylène AF4 pourrait se faire en l'absence de molécules d'oxygène, c'est-à-dire en atmosphère inerte de type azote (ou argon). En effet, cette solution simple de confinement dans un boitier hermétique a l'avantage d'être connue et utilisée depuis longtemps par l'industrie des composants électroniques. Elle ne nécessite donc pas de nouveaux développements ou qualifications et se pratique déjà pour d'autres puces électroniques. Ainsi, on peut espérer limiter fortement la dégradation du Parylène AF4 et étendre encore de façon substantielle la durée de vie des solutions de renfort des fils de "bonding".

L'extrapolation des résultats de pull test réalisés au § 4.10 nous suggérait une durée de fonctionnement à 230°C de l'ordre de 9 ans (Parylène AF4 seul) à 15 ans (Parylène AF4 + CNT) pour atteindre l'exigence minimale de l'industriel (10 gf). On peut raisonnablement penser que l'emploi supplémentaire d'une atmosphère inerte permettrait non seulement d'atteindre cette extrapolation de manière plus sûre mais également d'en étendre la durée de vie de façon importante.

Par ailleurs, il n'a pas été réalisé d'analyse des mécanismes de défaillances intervenues sur le Parylène VT4, mais au vu de sa formulation également fluorée (C-F), il serait intéressant d'étudier l'emploi également d'une atmosphère inerte pour cette solution de renfort. Ceci permettrait peut-être de limiter les problèmes de qualité rencontrés et ainsi d'étendre ses performances jusqu'à des niveaux acceptables. Une étude approfondie des mécanismes de dégradation de ce matériau est à envisager dans de futurs travaux afin de valider cette hypothèse.

Une dernière possibilité très intéressante pour TRONICO de l'emploi d'une atmosphère inerte d'azote est la possibilité d'utiliser des Parylènes non fluorés de type Parylènes C ou N, malgré leur propriété thermique limités sous air. En effet, ce type de Parylènes voient leurs températures de dégradation augmentées de près de 200°C pour atteindre 300 à 350°C [Grattan, 1991] sur des durées non précisées. Cette emploi permettrait de bénéficier de solution de renfort à bas coût et totalement maîtrisable en interne (disponibilité du dimère chez des dizaines de fournisseurs à environ 150€ / kg) pour des applications hautes températures de faibles durées ou sur des applications de plus basses températures (environ 200°C) de longues durées.

Alignement des nanotubes de carbone

Comme évoqué au § 1.5, afin de bénéficier pleinement du potentiel mécanique exceptionnel des nanotubes de carbone il est nécessaire de les aligner le plus possible selon l'axe de contrainte.

Ainsi, bénéficier de la structure Parylène AF4 + CNT sur les fils de "bonding" mais avec des nanotubes de carbone alignés le long de l'axe du fil permettrait d'augmenter significativement les performances de renfort de la structure des fils de "bonding". Cette qualité de renfort a déjà été largement établie dans ces travaux mais une amélioration substantielle est envisageable par ce biais.

Nous avons eu cette vision d'alignement des CNT dès le début des travaux sur le renfort des structures par nanotubes de carbone. Ainsi, les nanotubes utilisés (NiFe-CNT) sont de natures compatibles avec un alignement par champ magnétique, puisque greffés par liaisons covalentes avec des particules magnétiques de Nickel et de fer ayant une très forte réponse à un champ magnétique, même faible. L'amélioration potentielle est d'un facteur 6, pour un alignement des CNT le long de l'axe des fils de "bonding" [Salvetat, 2007].

Travaux de caractérisation électrique

Le renfort mécanique était une condition initiale à l'amélioration de la tenue des fils de 'bonding' en condition de hautes températures. Cette étape importante étant franchie il convient dorénavant de caractériser électriquement l'apport des solutions de renfort sur les 'bonding' afin de vérifier leurs innocuités sur les paramètres électriques globaux. Cette étape est particulièrement importante pour la solution développée à base de nanotubes de carbone (au comportement métallique donc conducteur). On peut citer notamment la vérification d'absence de courants de fuite ou l'absence d'un effet de peau (en hautes fréquences) généré par leur comportement conducteur à l'interface du fil de 'bonding'.

Conclusion sur les améliorations possibles

Le confinement des structures de 'bonding' dans un boitier hermétique en présence de gaz inertes (argon ou azote), solution largement pratiquée dans la micro-électronique des composants, permettrait d'étendre de façon substantielle les performances de renfort de cette solution à base de Parylène AF4 (au moins 9 ans à 230°C selon certaines extrapolations).

Une seconde voie d'amélioration des performances est l'utilisation du Parylène AF4 chargé en nanotubes de carbone (structure développée dans le troisième chapitre). Il a été prouvé que cette configuration augmentait les propriétés de renfort du Parylène de 70% à température constante. Une orientation des nanotubes sous faible champ magnétique (0,2T) est également possible et prouvée, ce qui permettrait d'augmenter là encore d'un facteur 6 leurs propriétés de renfort structurel.

Ces perspectives d'amélioration du renfort des fils de "bonding" devraient être complétées par une caractérisation des propriétés électriques des structures renforcées. Cette définition globale des propriétés électriques et mécaniques pourrait donc faire l'objet de futurs travaux. Par ailleurs, il serait également intéressant de caractériser la structure à base de Parylène AF4 et de nanotubes de carbone dans un environnement de cyclage thermique afin de bénéficier d'une solution de renfort adaptée à tous types de profils thermiques.

BIBLIOGRAPHIE

[Abdelrazek, 2013] E. M. Abdelrazek, H. M. Ragab, M. Abdelaziz, "Physical characterization of Poly(vinyl pyrrolidone) and gelation blend films doped with magnesium chloride", *Plastic and polymer technology*, Vol. 2, Issue 1, 2013.

[Achenbach, 2007] R. Achenbach, "'bonding" interconnections", Workshop on Silicon detector systems for the CBM experiment at FAIR GSI Darmstadt, Août 2007.

[Agarwal, 2012] T. Agarwal, K. A. Gupta, S. Alam, M. G. H. Zaidi, "Fabrication and characterization of iron oxide filled Poly vinylpyrrolidone nanocomposites", *International journal of composites materials*, Vol. 2, issue 3, pp. 17-21, 2012.

[Al Attar, 2012] S. Al Attar, "Conception et mise au point d'un procédé d'assemblage (packaging) 3D ultracompact de puces silicium amincies, empilées et interconnectées par des vias micrométriques verticaux traversant latéralement le matériau d'assemblage », Thèse, Université de Toulouse, Juillet 2012.

[Alexandrova, 1996] L. Alexandrova, R. Vera-Graziano, "Polymeric Materials Encyclopedia", edition J. C. Salanlone, CRC press, New York, 1996.

[Amro, 2005] R. Amro, J. Lutz, J. Rudski, « Double-side low-temperature joining technique for power cycling capability at high temperature", *IEEE European conference on power electronics and applications*, Septembre 2005.

[Andrews, 2009] G. P. Andrews, O. A. Abudiak, D. S. Jones, "Physicochemical characterization of hot melt extruded Bicalutamide-Polyvinylpyrrolidone solid dispersions", *Journal of pharmaceutical sciences*, Vol. 99, n°3, pp. 1322-1335, 2010.

[Artukovic, 2005] E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, S. Roth, G. Grüner, "Transparent and flexible carbon nanotube transistors", *Nano letters*, Vol. 5, pp. 757-760, 2005.

[ASTM, 2007] ASTM E 1641-07 "Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry". ASTM International, 2007.

В

[Bahi, 2010] M. Bahi, « Mise au point de nouvelles techniques de diagnostic fiabilité et de qualification pour les composants électroniques dédiés à l'environnement automobile haute température », Thèse, Université de Nantes, 2010.

[Bahr, 2002] J. L. Bahr, J. M. Tour, "covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes", *Journal of materials chemistry*, Vol. 12, pp. 1952-1958, 2002.

[Baker, 1980] T. E. Baker, G. L. Fix, J. S. Judge, "Modified poly-paraxylylene coatings and films with improved oxidation resistance", *Journal of the electrochemical society*, Vol. 127, pp. 1851-1852, 1980.

[Barabas, 1989] E. S. Barabas, "N-vinyl amide polymers", *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol. 17, p. 204, Wiley, New-York, 1989.

[Barbillat, 1999] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntix, "Spectrométrie Raman", *Techniques de l'ingénieur*, p2865, 1999.

[Barnes, 2013] A. R. Barnes, F. Vitobello, "GaN component technology development in Europe – Current status and perspectives", *European Space Component CONference ESCCON2013*, Noordwijk, Pays-Bas, Mars 2013.

[Basha, 2011] M. A. F. Basha, "Spectroscopic, magnetic and optical characterization of nanocomposite fims of polyvinylpyyrrolidone doped with cerium disulphate", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, Issue 3, pp. 2121-2129, 2011.

[Beach, 1988] W. F. Beach, "Xylylene polymer", *Encyclopedia of chemical technology*, 4th edition, pp. 863-901, 1988.

[Beach, 1988-1] W. F. Beach, "Xylylene polymer", *Encyclopedia of polymer science and technology*, Vol. 12, pp. 587-626, 1988.

[Beach, 1989] W. F. Beach, C. Lee, D. R. Basset, *Encyclopedia of Polymer science and Engineering*, 17, p. 990, 1989.

[Beamson, 1992] G. Beamson, D. Briggs, "High resolution XPS of organic polymers", Wiley, New-York, 1992.

[Bechara, 2011] M.Bechara-Keyrouz. « Etude des matériaux isolants d'encapsulation pour la montée en température des modules de puissance haute tension ». Thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2011.

[Bergin, 2010] S. D. Bergin, Z. Sun, P. Streich, J. Hamilton, J. N. Coleman, "New solvents for nanotubes: approaching the dispersibility of surfactants", *The journal of physical chemistry C*, Vol. 114, pp. 231-237, 2010.

[Besra, 2007] L. Besra, M. Liu, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)", *Progress in materials science*, Vol. 52, Issue 1, pp. 1-61, 2007.

[Bielen, 2006] J. Bielen, J. -J. Gommans, F. Theunis, "Prediction of high cycle fatigue in aluminum bond wires: a physics of failure approach combining experiments and multiphysics simulations", *Proceedings of the 7th international conference Eurosime*, pp. 1-7, Como, Italie, 2006.

[Blackwell, 1999] S.-Y. Park, J. Blackwell, S. N. Chvalun, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, and I. E. Kardash, "A Three-Dimensionally Oriented Texture for Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluoro-p xylylene)", *Macromolecules*, Vol. 32, N° 23, pp. 7845–7852, 1999.

[Blanch, 2010] A. J. Blanch, C. E. Lenehan, J. S. Quinton, "Optimizing surfactant concentrations for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution", *Journal of physical chemistry B*, Vol. 114, n°30, pp. 9805-9811, 2010.

[Boccaccini, 2002] A. R. Boccaccini, I. Zhitomirskyl, "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing", *Current opinion in solid state and materials science*, Vol. 6, Issue 3, pp. 251-260, 2002.

[Boccaccini, 2006] A. R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, E. J. Minay, M. S. P. Shaffer, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 44, pp. 3149-3160, 2006.

[Boerio, 2002] F. J. Boerio, "Measurements of the chemical characteristics of polymers and rubbers by vibrational spectroscopy", *Handbook of vibrational spectroscopy*, Vol. 4, Wiley, Chichester, UK, pp. 2419-2536, 2002.

[Bonnet, 2010] P. Bonnet, M. Gresil, H. Bizot, I. Riou, P. Bertoncini, A. Buleon, O. Chauvet, « Single walled nanotubes / amylose / SDBS complex », *Journal of nanoparticle research*, Vol. 12, pp. 545-550, 2010.

[Bouarroudj-Berkani, 2008] M. Bouarroudj-Berkani, « Etude de la fatigue thermomécaniques de modules électroniques de puissance en ambiance de températures élevées pour des applications de traction de véhicules électriques et hybrides », Thèse, ENS Cachan, 2008.

[Bourlinos, 2009] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, C. Trapalis, "Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of Polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes", *Solid state communications*, Vol. 149, pp. 2172-2176, 2009.

[Boursat, 2006] B. Boursat, "Comprendre les problèmes de procédé de l'électronique de puissance", présentation Alstom PEARL, site web online, http://www.citeulike.org/user/PATRICK75/article/12400643

[Bower, 1992] D. I. Bower, W. F. Maddams, "The vibrational spectroscopy of polymers", Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

[Breach, 2004] C. D. Breach, F. Wulff, "Intermetallic compound formation in gold ball bonds: general growth patterns and identification of forms of Au₄Al", *Microelectronics reliability*, Vol. 44, pp. 973-998, 2004.

[Cadek, 2002] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, « Morphological and mechanical properties of carbon nanotube reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites", *Applied physics letters*, Vol. 81, n° 27, pp. 5123-5125, 2002.

[Camilleri, 2012] D. Camilleri, "Thermo-mechanical behavior of DBC substrate assemblies subject to soldering fabrication processes", *Soldering & Surface mount Technology*, Vol. 24, Issue 2, pp. 100-111, 2012.

[Carson, 2011] F. Carson, H. T. Lee, J. H. Yee, J. Punzalan, "Die to die copper "bonding" enabling low cost 3D packaging", *Electronic components and technology conference (ECTC) proceedings*, pp. 1502-1507, Lake Buena vista, FL, 2011.

[Cathcart, 2007] H. Cathcart, S. Quinn, V. Nicolosi, J. M. Kelly, W. J. Blau, J. N. Coleman, « Spontaneous debundling of single-walled carbon nanotubes in DNA-based dispersions », *The journal of physical chemistry C*, Vol. 111, pp. 66-74, 2007.

[Chahal, 2011] R. P. Chahal, S. Mahendia, A. K. Tomar, S. Kumar, "Effect of ultraviolet irradiation on the optical and structural characteristics of in-situ prepared PVP-Ag nanocomposites", *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, Vol. 6, n°1, pp. 299-306, 2011.

[Chang, 2003] H. –S. Chang, K. –C. Hsieh, T. Martens, A. Yang, « The effect of Pd and Cu in the intermetallic growth of alloy Au wire", *Journal of electronic materials*, Vol. 32, n°11, 2003.

[Chang, 2004] H. –S. Chang, K. –C. Hsieh, T. Martens, A. Yang, « Wire bond void formation during high temperature aging", *IEEE transactions on components and packaging technologies*, Vol. 27, n°1, 2004.

[Chang, 2008] G. Chang, X. Zheng, R. Chen, X. Chen, L. Chen, Z. Chen, "Silver nanoparticles filling in TiO₂ hollow nanofibers by coaxial electrospinning", *Acta Physico – Chimica Sinica*, Vol. 24, issue 10, pp. 1790-1796, 2008.

[Chen, 1998] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, "Solution properties of single-walled carbon nanotubes", *Science*, Vol. 282, pp. 95-98, 1998.

[Chen, 2008] C. –L. Chen, E. Lopez, Y. –J. Jung, S. Müftü, S. Selvarasah, "Mechanical and electrical evaluation of Parylene-C encapsulated carbon nanotube networks on a flexible substrate", *Applied physics letters*, Vol. 93, 093109, 2008.

[Chen, 2012] M. Chen, H. Qu, J. Zhu, Z. Luo, A. Khasanov, A. S. Kucknoor, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, S. Wei, Z. Guo, "Magnetic electrospun fluorescent Polyvinylpyrrolidone nanocomposite fibers", *Polymer*, Vol. 53, pp. 4501-4511, 2012.

[Cho, 1994] C. –C. Cho, R. M. Wallace, L. A. Files-Sesler, "Patterning and etching of

amorphous Teflon films", *Journal of electronic materials*, Vol. 23, Issue 8, pp. 827-830, 1994.

[Ciappa, 1996] M. Ciappa, P. Malberti, « Plastic strain of aluminum interconnects during pulsed operation of IGBT multichip modules", *Quality and reliability engineering international*, Vol. 12, pp. 297-303, 1996.

[Ciappa, 2002] M. Ciappa, « Selected failure mechanisms of modern power modules", *Microelectronics reliability*, Vol. 42, pp. 653-667, 2002.

[Clark, 1973] D. T. Clark, W. J. Feast, D. Kilcast, W. K. R. Musgrave, "Applications of ESCA to polymer chemistry. Structures and 'bonding' in homopolymers of ethylene and the fluoroethylenes and determination of the compositions of fluoro copolymers", *Journal of polymer science : polymer chemistry edition*, Vol. 11, pp. 389-411, 1973.

[Colthup, 1964] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic press, New York, 1964.

[Cova, 1998] P. Cova, F. Fantini, "On the effect of power cycling stress on IGBT modules", *Microelectronics reliability*, Vol. 38, pp. 1347-1352, 1998.

D

[Dabral, 1993], S. Dabral, X. Zhang, X. M. Wu, G. R. Yang, L. You, " $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha''$ polytetrafluoropxylylene as an interlayer dielectric for thin film multichip modules and integrated circuits", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 11, p. 1825, 1993.

[Dalibart, 2000], M. Dalibart, L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge", *Techniques de l'ingénieur*, p2845, 2000.

[Datsyuk, 2009] V. Datsyuk, P. Landois, J. Fitremann, A. Peigney, A. M. Galibert, B. Soula, E. Flahaut, « Double-walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution », *Journal of materials chemistry*, Vol. 19, pp. 2729-2736, 2009.

[Diaham, 2011] S. Diaham, M. Bechara, M. –L. Locatelli, C. Tenailleau, "Electrical conductivity of Parylene F temperature", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40 (n°3), pp. 295-300, 2011.

[Dolish, 1994] F. R. Dolish, W. G. Fateley, F. F. Bently, "Characteristic Raman frequency of organic compounds", 1st edition, wiley, New York, 1994.

[Du, 2002] C. Du, D. Heldebrant, N. Pan, "Preparation of carbon nanotubes composite sheet using electrophoretic deposition process", *Journal of materials science letters*, Vol. 21, Issue 7, pp. 565-568, 2002.

[Du, 2002-1] C. S. Du, D. Helbrant, N. Pan, "Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition", *Materials letters*, Vol. 57, pp. 434-438, 2002.

[Dupont, 2006] L. Dupont, « Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans des environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude », Thèse, ENS Cachan, 2006.

[Dyer, 1984] J. R. Dyer, "Applications of absorption spectroscopy of organic compounds", Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi, 1984.

E, F

[Ellis, 2008] M. Ellis, L. Po-Ying, T. Yu-Chong, *Sensors and Actuators A*, 144, pp. 18-28, 2008.

[Fang, 2005] W. Fang, H. –Y. Chu, W. –K. Hsu, T. –W. Cheng, N. –H. Tai, "Polymer-reinforced, aligned multiwalled carbon nanotube composites for microelectromechanical systems applications", *Advanced materials*, Vol. 17, pp. 2987-2992, 2005.

[Firsov, 1993] S. P. Firsov, G. R. Zhbankov, M. Bakhramov, A. Abdukadyrov, A. Gafurov, "Raman spectra and structure of Polytetrafluoroethylene subjected to elastic deformation grinding", *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 59, n°3-4, pp. 238-242, 1993.

[Flynn, 1966] J. H. Flynn, *Polymer Letters*, B4, 323, 1966.

[Foreman, 1993] J. A. FOREMAN, C. J. LUNDGREN, et P. S. GILL. "Measurement of the Physical Properties of Engineering Thermoplastics Using Thermal Analysis", Technical papers of the annual technical conference – society of plastics engineers incorporated, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INC, pp. 3025-3025, 1993.

[Fortin, 2004] J. B. Fortin, T. –M. Lu, "Chemical Vapor Deposition Polymerization: the growth and properties of Parylene thin film", Kluwer, Dordrecht, 2004.

[Francis, 1973] C. W. Francis, "Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals", *Soil Science*, Vol. 115, pp. 40-54, 1973.

[Furtado, 2004] C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Guttierez, L. Pan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, "Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents", *Journal of the American chemical society,* Vol. 126, n° 19, pp. 6095-6105, 2004.

[Gale, 2004] W. F. Gale, D. A. Butts, "Transient Liquid phase 'bonding' of ferritic oxide-dispersion-strenghtened alloys", *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 9, pp. 283-300, 2004.

[Ganesan, 2005] S. Ganesan, J. Wu, M. Pecht, R. Lee, "Assessment of long-term reliability in lead-free assemblies", *Proceedings of the Asian Green Electronics* (AGEC2005), pp. 140-155, 2005.

[Gani, 1994] M. S. J. Gani, "Electrophoretic deposition. A review », *Industrial ceramics*, Vol. 14, n° 4, pp. 163-174, 1994.

[Gardette, 2002] J. L. Gardette, "Infrared spectroscopy in the study of the weathering and degradation of polymers", *Handbook of vibrational spectroscopy*, Vol. 4, Wiley, Chichester, UK, pp. 2514-2522, 2002.

[Geng, 2007] H. –Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, Y. H. Lee, "Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films", *Journal of the American chemical society*, Vol. 129, pp. 7758-7759, 2007.

[Giordani, 2006] S. Giordani, S. D. Bergin, V. Nicolosi, S. Lebedkin, M. M. Kappes, W. J. Blau, J. N. Coleman, "Debundling of single-walled nanotubes by dilution: observation of large populations of individual nanotubes in amide solvent dispersions", *The journal of physical chemistry B*, Vol. 110, pp. 15708-15718, 2006.

[Gobl, 2010] C. Gobl, J. Faltenbacher, "Low temperature sinter technology die attachment for power electronic applications", *Proceedings of the 6th international conference Integrated Power Electronics Systems (CIPS2010)*, pp. 1-5, 2010.

[Goldsmith, 2007] B. R. Goldsmith, J. G. Coroneus, V. R. Khalap, A. A. Kane, G. A. Weiss, P. G. Collins, "Conductance-controlled point functionalization of single-walled carbon nanotubes". *Science*, Vol. 315, pp. 77-81, 2007

[Gorham, 1966] W. F. Gorham, "A new general synthetic method for the preparation of linear Poly-p-xylylenes", *Journal of Polymer Engineering and Science*, Part A-1, Vol. 4, pp. 3027, 1966.

[Grattan, 1991] D. W. Grattan, M. Bilz. "The thermal aging of Parylene and the effect of antioxidant", *Studies in conservation*, vol. 36, no 1, pp. 44-52, 1991.

[Grimblot, 1995] J. Grimblot, « L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques », Edition Masson, 1995.

[Ha, 2010] M. Ha, Y. Xia, A. A. Green, W. Zhang, M. Renn, C. H. Kim, M. C. Hersam, C. D. Frisbie, "Printed, sub-3V digital circuits on plastic from aqueous carbon nanotube inks", *ACS nano*, Vol. 4, n° 8, pp. 4388-4395, 2010.

[Haaf, 1985] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub, "Polymers of N-vinylpyrrolidone: synthesis, characterization and uses", *Polymer journal*, Vol. 17, pp. 143-152, 1985.

[Haggenmueller, 2008] R. Haggenmueller, S. S. Rahatekar, J. A. Fagan, J. Chun, M. L. Becker, R. R. Naik, "Comparison of the quality of aqueous dispersions of single wall carbon nanotubes using surfactants and biomolecules", *Langmuir*, Vol. 24, pp. 5070-5078, 2008.

[Hall, 1998] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, "Spin coating of thin and ultrathin polymer films", *Polymer engineering and science*, Vol. 38, n°12, 1998.

[Hamidi, 1998] A. Hamidi, « Contribution à l'étude des phénomènes de fatigue thermique des modules IGBT de forte puissance destinés aux applications de traction », thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.

[Hamidi, 1999] A. Hamidi, N. Beck, K. Thomas, "Reliability and lifetime evaluation of different "bonding" technologies for high power IGBT modules", *Microelectronics reliability*, Vol. 39, n°6-7, pp. 1153-1158, 1999.

[Hamidi, 2004] A. Hamidi, P. Team, "Introduction to semiconductor packaging in high power electronics", *ECPE seminar*, Baden-Dattwil, Suisse, Mai 2004.

[Hanyaloglu, 1999] B. Hanyaloglu, A. Aydinli, M. Oye, E. S. Aydi, "Low dielectric constant Parylene-F-like films for intermetal dielectric applications", *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 606-608, 1999.

[Harker, 1997], M. L. Harker, "Characterization of low k CVD deposited interlayer dielectrics for integrated circuits", Master of Science in Materials Science and Engineering at the Massachusetts Institute of Technology, 1996.

[Harman, 1978] G. Harman, C. Cannon, "The microelectronic wire bond pull test- How to use it, how to abuse it", *IEEE transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, Vol. 1, Issue 3, pp.203-210, 1978.

[Harper, 1997] C. Harper, "Electronic Packaging and Interconnection Handbook", Mc Graw-Hill Professional, 2nd edition, 1997, Chapter 7.

[Harrus, 1996] A. S. Harrus, M. A. Plano, D. Kumau, J. Kelly, "Parylene AF-4: a low *k* material candidate for ULSI multilevel interconnect applications", *Low dielectric constant materials II*, in: A. Lagendijk, H. Treichel, K. J. Uram, A. C. Jones (Eds.), Materials Research Society Symposium Proceedings, 443, Pittsburgh, PA, 1996.

[Hauke, 2010] F. Hauke, A. Hirsch, "Covalent functionalization of carbon nanotubes",

Carbon nanotubes and related structures: synthesis, characterization, functionalization and applications, Eds D. M. Guldi et N. Martin, 2010.

[Heavens, 1990] S. N. Heavens, "Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics", *Advanced ceramics processing and technology*, Noyes publications, New Jersey, pp. 255-283, 1990.

[Held, 1999] M. Held, P. Jacob, G. Nicoletti, P. Scacco, M. H. Poech, "Fast power cycling test for IGBT modules in traction application", *International journal of electronics*, Vol. 86, n° 10, pp. 1193-1204, 1999.

[Hirsch, 2002] A. Hirsch, "Functionalization of single-walled carbon nanotubes", *Angewandte chemie international edition*, Vol. 41, pp. 1853-1859, 2002.

[Holz, 2007] M. Holz, G. Hultsch, T. Scherg, R. Rupp, "Reliability considerations for recent Infineon SiC diode releases", *Microelectronics reliability*, Vol. 47, Issue 9-11, pp. 1741-1745, 2007.

[Hosier, 2007] I. L. Hosier, S. J. Sutton, F. J. Davis, "Chemical, Physical and Electrical Properties of Aged Dodecylbenzene: Thermal Ageing of Mixed Isomers", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, n°5, Vol. 14, pp. 1113-1124, 2007.

[Hu, 2003] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, R. C. Haddon, "Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of Dichlorocarbene", *Journal of the American chemical society*, Vol. 125, pp. 14893-14900, 2003.

[Huang, 2012] Y. Y. Huang, E. M. Terentjev, "Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization and composites properties", *Polymer*, Vol. 4, pp. 275-295, 2012.

[Hwang, 2011] S. –H. Hwang, Y. –B. Park, K. H. Yoon, D. S. Bang, "Smart materials and structures based on carbon nanotube composites", *Carbon nanotube – Synthesis, Characterization, Applications*", Eds Siva Yellampalli, 2011.

I, J

[lijima, 1991] S. lijima "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Volume 354, pp.56-58, 1991.

[ISP, 2014] International Specialty Products, Polymer brochure, 2014.

[Jablonski, 2008] A. E. Jablonski, A. J. Lang, S. Vyazovkin. "Isoconversional kinetics of degradation of Polyvinylpyrrolidone used as a matrix for ammonium nitrate stabilization", *Thermochimica acta*, Volume 474, issues 1-2, pp.78-80, 2008.

[Jeffrey, 2004] B. Jeffrey, T.-M. Lu, "The growth and properties of Parylene thin film", *Chemical vapor deposition*, Kluwer academic publishers, 2004.

[Jeongdai, 2007] J. Jeongdai, T. -M. Lee, C. -H. Kim, K. -Y. Kim, E. -S. Lee, *Advanced Materials Research*, 26-28, pp. 661-664, 2007.

[Joesten, 1974] B. L. Joesten, "Thermogravimetry and differential scanning calorimetry of some poly-p-xylylenes containing halogen atoms", *Journal of Applied Polymer and Science*, 18, pp. 439-448, 1974.

[Jones, 2010] C. S. Jones, X. Lu, M. Renn, M. Stroder, W. –S. Shih, "Aerosol jet printed, high speed, flexible thin-film transistor made using single-walled carbon nanotube solution", *Microelectronic engineering*, Vol. 87, Issue 3, pp. 434-437, 2010.

[Jordan, 1998] J. Jordan, P. Mc Cluskey, D. Das, "Packaging of power electronics for high temperature applications", *Advanced microelectronics*, Vol. 25, pp. 19-24, 1998.

[Juneja, 2006] J. S. Juneja, P. –I. Wang, T. Karabacak, T. –M. Lu, "Dielectric barrier, pore sealing, and metallization", *Thin Solid Films*, Vol. 504, Num. 1-2, pp. 239-242, 2006.

K

[Kahouli, 2009] A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J. –C. Robert, J. Legrand, "Structural and dielectric study of parylene C thin film", *Applied Physics Letters*, 94, Issue 15, p. 152901, 2009.

[Kahouli, 2011] A. Kahouli, « Etude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du Parylène C en couche mince », Thèse, Université de Grenoble et Université de Carthage, Avril 2011.

[Kahouli, 2012] A. Kahouli, A. Sylvestre, F. Jomni, E. André, J. –L. Garden, B. Yangui, B. Berge, J. Legrand, "Dielectric properties of Parylene AF4 as low-k material for microelectronic applications", *Thin Film Solid*, 520, pp. 2493-2497, 2012.

[Kahouli, 2013] A. Kahouli, A. Sylvestre, J. –F. Laithier, L. Lutsen, S. Pairis, E. André, J. -L. Garden, "Structural and dielectric properties of Parylene-VT4 thin films", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, Issue 3, pp. 908-914, 2013.

[Khabashesku, 2002] V. N. Khabashesku, W. E. Billups, J. L. Margrave, "Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions", *Accounts of chemical research*, Vol. 35, n°12, pp. 1087-1095, 2002.

[Khatibi, 2010] G. Khatibi, M. Lederer, B. Weiss, T. Licht, J. Bernardi, H. Danninger,

"Accelerated mechanical fatigue testing and lifetime of interconnects in microelectronics", *Procedia engineering*, Vol. 2, n°1, pp. 511-519, 2010.

[Khazaka, 2011] R. Khazaka, « Etude du vieillissement de polymères isolants utilizes dans le packaging des modules de puissance haute température », Université Paul Sabatier, Toulouse, Novembre 2011.

[Kim, 2013] S. –C. Kim, Y. –H. Kim, "Review paper: Flip chip 'bonding' with anisotropic conductive film (ACF) and nonconductive adhesive (NCA)", *Current applied physics*, Vol. 13, pp. S14-S25, 2013.

[Kizil, 2002] R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman, "Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy", *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 50, n°14, pp. 3912-3918, 2002.

[Koo, 2003] C. M. Koo, H. T. Ham, M. H. Choi, S. O. Kim, I. J. Chung, "Characteristics of Polyvinylpyrrolidone-layered silicate nanocomposites prepared by attrition ball milling", *Polymer*, Vol. 44, pp. 681-689, 2003.

[Kumar, 2002] S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, S. Ramesh, P. A. Willis, "Synthesis, structure and properties of PBO / SWNT composites", *Macromolecules*, Vol. 35, pp. 9039-9043, 2002.

[Kumar, 2004] R. Kumar, D. Molin, L. Young, F. Ke, "New high temperature polymer thin coating for power electronics", Annual report of the 19th IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC'04), Vol.2, pp. 1247-1249, 2004.

[Kuptsov, 1998] A. H. Kuptsov, G. N. Zhizhim, Handbook of Fourier transform Raman and infrared spectra of polymers, Elsevier, Amsterdam, 1998.

[Kyocera, 2014] Kyocera corporation, "Kyocera Si3N4 AMB products", Site web online, www.Kyocera.fr

L

[Laot, 1997] C. M. Laot, "Spectroscopic characterization of molecular interdiffusion at a poly (vinylpyrrolidone) / vinyl ester interface", PhD thesis, Blacksburg, Virginia, 1997.

[Larkin, 2011] P. Larkin, "Infrared and Raman spectroscopy; Principles and spectral interpretation", Elsevier, 2011.

[Lee, 2003] H. –T. Lee, M. –H. Chen, H. –M. Jao, "Influence of interfacial intermetallic compound on fracture behavior of solder joints", *Materials science and engineering*, Vol.

358, n°1-2, pp. 134-141, 2003.

[Li, 2003] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, "Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays", *Nano letters*, Vol. 3, pp. 1167-1171, 2003.

[Li, 2003-1] J. Li, W. Lei, X. Zhang, X. Zhou, Q. Wang, Y. Zhang, B. Wang, "Field emission characteristic of screen-printed carbon nanotube cathode", *Applied surface science*, Vol. 220, Issue 1-4, pp. 96-104, 2003.

[Lima, 2008] M. D. Lima, M. J. de Andrade, C. P. Bergmann, S. Roth, "Thin, conductive, carbon nanotube networks over transparent substrates by electrophoretic deposition", *Journal of materials chemistry*, Vol. 18, pp. 776-779, 2008.

[Ling, 2008] J. Ling, Z. Atzmon, D. Stephan, M. Sarangapani, "Wire bond reliability: an overview on the mechanism of formation / growth of intermetallics", *SEMICON conference*, Singapore, 2008.

[Liu, 2008] P. Liu, M. Nakajima, Z. Yang, T. Fukuda, F. Arai, "Evaluation of Van der Waals forces between the carbon nanotube tip and gold surface under an electron microscope", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of nanoengineering and nanosystems*, Vol. 222, pp. 33-38, 2008.

[Liu, 2009] C. –X. Liu, J. –W. Choi, "Patterning conductive PDMS nanocomposite in an elastomer using microcontact printing", *Journal of micromechanics and microengineerings*, Vol. 19, n° 8, 085019, 2009.

[Lou, 1993] L. You, G. R. Yang, C. I. Lang, J. A. Moore, P. Wu, J. F. McDonald, and T. M. Lu," Vapor deposition of Parylene-F by pyrolysis of dibromotetrafluoro-*p*-xylene", *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 11, pp. 3047, 1993.

[Luan, 2010] Q. H. Luan, « Etude et mise en œuvre de techniques d'assemblages hybrides pour l'intégration tridimensionnelle en électronique de puissance », Thèse, Université de Toulouse, Mai 2010.

[Lutz, 2010] J. Lutz, H. Schlangenotto, U. Scheuermann, R. De Doncker, "Packaging and reliability for power devices", *Semiconductor power devices*, Springer, pp. 343-418, 2010.

[Lv, 2006] R. Lv, J. Zhou, Q. Du, H. Wang, W. Zhong, "Preparation and characterization of EVOH / PVP membranes via thermally induced phase separation", *Journal of membranes Science*, Vol. 281, pp. 700-706, 2006.

M

[Marin, 2002] M. T. Marin, M. V. Margarit, G. E. Salcedo, "Characterization and solubility study of solid dispersions of flunarizine and Polyvinylpyrrolidone", *Farmaco*, Vol. 57, pp. 723-727, 2002.

[Martini, 1999] D. Martini, K. Shepherd, R. Sutcliffe, J. A. Kelber, H. Edwards, R. San Martin, "Modification of Parylene-AF surfaces using activated water vapor", *Applied Surface Science*, 141, pp. 89-100, 1999.

[Martini, 2008] D. M. Martini, "Metallization and modification of low-k dielectric materials", PhD thesis, University of north Texas, 2008.

[Matarredona, 2003] O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano, D. E. Resasco, "Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS", *The journal of physical chemistry B*, Vol. 107, pp. 13357-13367, 2003.

[Matienzo, 1994] L. J. Matienzo, J. A. Zimmerman, F. D. Egitto, "Surface modification of fluoropolymers with vacuum ultraviolet irradiation", *Journal of vacuum science and technology A,* Vol. 12, p. 2662, 1994.

[Medjahed, 2012] H. Medjahed, « Contribution à la simulation électro-thermomécanique numérique 3D : appliquée à l'étude de la fiabilité des interrupteurs à semiconducteurs packages, utilisés en traction ferroviaire », Thèse, Université de Toulouse, Mai 2012.

[Mehrotra, 1999] V. Mehrotra, J. He, M. S. Dadkhah, K. Rugg, M. C. Shaw, "Wire bond reliability in IGBT power modules: application of high resolution strain and temperature mapping", *Proceedings of the 11th ISPSD*, pp. 113-116, 1999.

[Mermet-Guyennet, 2007] M. Mermet-Guyennet, X. Perpina, M. Piton, "Revisiting power cycling test for better lifetime prediction in traction", *Microelectronics reliability*, Vol. 47, pp. 1690-1695, 2007.

[Mertens, 2004] C. Mertens, J. Rudzki, R. Sittig, "Top side chip contacts with low temperature joining technique (Itjt)", *Proceedings of the 35th annual Power Electronics Specialists Conference (PESC2004)*, Vol. 6, pp. 4178-4182, 2004.

[Michael, 1999] M. Michael, R. Seung-Hyun, Z. Jie-Hua, M. Irfan, R. Todd, H. Huei-Min, A. P. Mary, H. Paul, "Comparison of crystalline phase transitions in Fluorinated Vs Nonfluorinated Parylene thin films", *Macromolecules*, Vol. 32, pp. 7555-7561, 1999.

[Mihaly, 2006] J. Mihaly, S. Sterkel, H. M. Ortner, L. Kocsis, L. Hajba, E. Furdyga, J. Mink, "FTIR and FT-Raman spectroscopic study on polymer based high pressure digestion vessels", *Croatica Chemica Acta*, Vol. 79, pp. 497-501, 2006.

[MIL, 2010] Norme MIL STD 883 H, "Bond strength (Destructive bond Pull test)", 2010.

[Minami, 2006] N. Minami, Y. Kim, K. Miyashita, S. Kazaoui, B. Nalini, "Cellulose derivatives as excellent dispersants for single-wall carbon nanotubes as demonstrated by absorption and photoluminescence spectroscopy", *Applied physics letters*, Vol. 88, 093123, 2006.

[Mitsubishi, 2014], "Power module reliability", online web site, 2014, http://www.mitsubishielectric.com/semiconductors/products/powermod/reliability/

[Morel, 2008] D. H. Morel, D. Planson, D. Tournier, P. Bevilacqua, B. Allard, R. Meuret, S. Vieillard, S. Rael, "Towards an airborne high temperature SiC inverter", *Proceedings of Power Electronics Specialists Conference (PESC2008)*, pp. 3178-3183, Rhodes, Grèce, Juin 2008.

[Morgen, 1999] M. Morgen, S. H. Rhee, J. H. Zhao, I. Malik, T. Ryan, H. M. Ho, M. A. Plano, P. Ho, "Comparison of crystalline phase transitions in fluorinated vs non fluorinated Parylene thin films", *Macromolecules*, Vol. 32, pp. 7555-7561, 1999.

N

[Ng, 2008] M. H. A. Ng, L. T. Hartadi, H. Tan, C. H. P. Poa, "Efficient coating of transparent and conductive carbon nanotube thin films on plastic substrates", *Nanotechnology*, Vol. 19, n° 20, 205703, 2008.

[Niyogi, 2002] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, "Chemistry of single-walled carbon nanotubes", *Accounts of chemical research*, Vol. 35, n° 12, pp. 1105-1113, 2002.

[Noiray, 2012] B. J. Noiray, C. Val, P. Couderc, "Stacking of known good rebuilt wafers with through polymer via based 3D interconnect application to high speed DDR3", 14th IEEE Electronics technology packaging conference (EPTC2012), pp. 426-429, Singapore, 5-7 Dec. 2012.

[Noolu, 2004] N. Noolu, N. Murdeshwar, K. Ely, J. Lippold, W. Baeslack III, "Phase transformations in thermally exposed Au-Al ball bonds", *Journal of electronic materials*, Vol. 33, n°5, pp. 340-352, 2004.

[Nowlin, 1980] T. E. Nowlin, D. Jr. Foss Smith, G. S. Cieloszyk, "Thermal oxidative stability of poly-p-xylylenes", *Journal of polymer science, polymer chemistry edition*, Vol. 18, pp. 2103-2119, 1980.

0

[O'Connell, 2002] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes", *Science*, Vol. 297, pp. 593-596, 2002.

[Olesen, 2010] K. Olesen, F. Osterwald, M. Tonnes, "Designing for reliability, liquid cooled power stack for the wind industry", *Proceedings of the EWEC 2010 conference*, Varsovie, Pologne, 20-23 Avril 2010.

[Osawa, 1991] T. Osawa, T. Kato. "A simple method for estimating activation energy from derivative thermoanalytical curves and its application to thermal shrinkage of polycarbonaye", *Journal of thermal analysis*, vol. 37, pp. 1299-1307, 1991.

[Otsuka, 2008] T. Otsuka, Y. Chujo, "Preparation and characterization of Poly(vinylpyrrolidone) / Zirconium oxide hybrids by using inorganic nanocrystals", *Polymer Journal*, Vol. 40, n°2, 2008.

Ρ

[Park, 1999] S. Y. Park, J. Blackwell, S. N. Chvalun, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, I. E. Kardash, "A three-dimensionally oriented texture for Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ tetrafluoro-p-xylylene)", *Macromolecules*, Vol. 32, n°23, pp. 7845-7852, 1999.

[Paul, 2008] D. R. Paul, L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: nanocomposites", *Polymer*, Vol. 49, Issue 15, pp. 3187-3204, 2008.

[Pebalk, 1980] A. V. Pebalk, I. E. Kardash, N. V. Kozlova, E. L. Zaitseva, Y. A. Kozlov, A. N. Pravednikov, "Poly(tetraflouro-p-xylylene) a low dielectric constant chemical vapor polymerized polymer", *Vysokomolekuliarnye Soedineniia Seriia* A ,22, p. 972, 1980.

[Pietranico, 2011] S. Pietranico, « Analyse de matériaux pour la modélisation des mécanismes de défaillance dans les modules électroniques de puissance », Thèse, ENS Cachan, SATIE-LMT, Mai 2011.

R

[Rahme, 2008] K. Rahme, « Stabilisation de nanoparticules dans l'eau par des copolymères à bloc », thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, Novembre 2008.

[Ramminger, 1998] S. Ramminger, P. Turkes, G. Wachutka, "Crack mechanisms in "bonding" joints", *Microelectronics reliability*, Vol. 38, pp. 1301-1305, 1998.

[Ramminger, 1999] S. Ramminger, G. Mitic, P. Turkes, G. Wachutka, "Thermomechanical simulation of "bonding" joints in power modules", *Technical proceeding of the 1999 international conference on modeling and simulation of microsystems* (MSM99), Chap. 14, pp. 483-486, 1999.

[Ramminger, 2000] S. Ramminger, N. Seliger, G. Wachutka, "Reliability model for Al wire bonds subjected to heel crack failures", *Microelectronics reliability*, Vol. 40, pp. 1521-1525, 2000.

[Razzak, 1999] M. T. Razzak, Zainuddin, Erizal, S. P. Dewi, H. Lely, E. Taty, Sukirno, "The characterization of dressing component materials and radiation formation of PVA-PVP hydrogel", *Radiation physics and chemistry*, Vol. 55, pp. 153-165, 1999.

[Richard, 2003] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, "Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes", *Science*, Vol. 300, pp. 775-778, 2003.

[Riva, 2013] R. Riva, C. Buttay, B. Allard, P. Bevilacqua, "Migration issues in sintered-silver die attaches operating at high temperature", *Microelectronics Reliability 53*, 9-11, pp. 1592-1596, 2013.

[Roberts, 1976] R. F. Roberts, F. W. Ryan, H. Schonhorn, G. M. Sessler, J. E. West, "Increase of gold-teflon FEP joint strength by removal of deposited aluminum prior to gold deposition for electret applications", *Journal of applied polymer science*, Vol. 20, Issue 1, pp. 255-265, 1976.

[Robinson, 1990] B. V. Robinson, F. M. Sullivan, J. F. Borzelleca, S. L. Schwartz, "PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of Polyvinylpyrrolidone (povidone)", Lewis publishers, Chelsea, Michigan, pp. 1-21, 1990.

[Rye, 1993] R. R. Rye, "Spectroscopic evidence for radiation-induced crosslinking of poly(tetrafluoroethylene)", *Journal of polymer science B*, Vol. 31, Issue 3, pp. 357-364, 1993.

S

[Saha, 2003] T. K. Saha, "Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 10, pp. 903-917, 2003.

[Saiyad, 1998] A. H. Saiyad, S. G. T. Bhat, A. K. Rakshit, "Physicochemical properties of mixed surfactant systems: Sodium dodecylbenzene sulfonate with Triton X100", *Colloid & polymer science*, Vol. 276, pp. 913-919, 1998.

[Sano, 2001] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, "Ring closure of carbon nanotubes", *Science*, Vol. 293, pp. 1299-1301, 2001.

[Salvetat, 2007] J. –P. Salvetat, P. Poulin, « Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone », *Nanomatériaux : élaboration, propriétés et applications*, Techniques de l'ingénieur, NM3100, 2007.

[Santos, 2011] J. SANTOS, T. OISHI, et R. MARTINEZ. "Isotherm sensor calibration program for Mars science laboratory heat shield flight data analysis", *42nd AIAA Thermophysics Conference*, pp. 27-30, 2011.

[Sarkar, 1996] P. Sarkar, P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): mechanism, kinetics and application to ceramics", *Journal of the American ceramic society*, Vol. 79, pp. 1987-2002, 1996.

[Sarkar, 2013] A. Sarkar, T. Daniels-Race, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on 3-amino-popyl-triethoxysilane (APTES) surface functionalized silicon substrates", *Nanomaterials*, Vol. 3, pp. 272-288, 2013.

[Schäfer, 1996] O. Schäfer, A. Greiner, "Soluble and amorphous phenyl-substituted poly(1,4-xylene) by chemical vapor deposition", *Macromolecules*, Vol. 29, n°18, pp. 6074-6075, 1996.

[Schmiers, 1999] H. Schmiers, J. Friebel, P. Streubel, R. Hesse, R. Köpsel, "Change of chemical 'bonding' of nitrogen of polymeric *N*-heterocyclic compounds during pyrolysis", *Carbon*, Vol. 37, Issue 12, pp. 1965-1978, 1999.

[Schmitt, 2010] W. Schmitt, W. C. Heraeus, "New silver contact pastes from high pressure sintering to low pressure sintering", *Proceedings of the 3rd Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC2010)*, pp. 1-6, 2010.

[Schneider, 2005] H. Schneider, J. –L. Sanchez, J. Achard, "The diamond for power electronic devices", *European conference on Power electronics and applications 2005 (ECPE2005)*, pp. 9-18, Dresden, 2005.

[Schrage, 2009] C. Schrage, S. Kaskell, "Flexible and transparent SWCNT electrodes for alternating current electroluminescence devices", *ACS Applied materials & interfaces*, Vol. 1, n° 8, pp. 1640-1644, 2009.

[Senkevich, 1998] J. J. Senkevich, S. B. Desu, "Poly(tetraflouro-p-xylylene), a low dielectric constant chemical vapor polymerized polymer", *Applied Physics Letters*, Vol. 72, pp. 258, 1998.

[Senkevich, 2000] J. J. Senkevich, S. B. Desu, V. Simkovic, "Temperature studies of optical birefringence and X-ray diffraction with Poly(p-xylylene), Poly(chloro-p-xylylene) and Poly(tetrafluoro-p-xylylene) CVD thin films", *Polymer*, 41, pp. 2379-2390, 2000.

[Sessa, 2011] D. J. Sessa, K. K. Woods, A. A. Mohamed, D. E. Palmquist, "Melt-processed blends of zein with Polyvinylpyrrolidone", *Industrial crops and products*, Vol. 33, pp. 57-62, 2011.

[Sgobba, 2009] V. Sgobba, D. M. Guldi, "Carbon nanotubes electronic / electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics", *Chemical society reviews*, Vol. 38, Issue 1, pp. 165-184, 2009.

[Simkovic, 1999] V. Simkovic, "Novel dielectric constant thin film materials by chemical vapor deposition", PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, 1999.

[Simmons, 2007] T. J. Simmons, D. Hashim, R. Vajtai, P. M. Ajayan, "Large area aligned-arrays from direct deposition of single-wall carbon nanotube inks", *Journal of the American chemical society*, Vol. 129, n°33, pp. 10088-10089, 2007.

[Sivaiah, 2010] K. Sivaiah, B. H. Rudramadevi, S. Buddhudu, "Structural, thermal and optical properties of Cu²⁺ and Co²⁺: PVP polymer film", *Indian journal of pure & applied physics*, Vol. 48, pp. 658-662, 2010.

[Sochilin, 1991] V. A. Sochilin, A. V. Pebalk, V. I. Semenov, I. Y. Kardash, "Sulphonated poly-p-xylylene", *Polymer Science*, Vol. 33, p. 1426, 1991.

[Star, 2001] A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S. –W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, "Preparation and properties of polymer wrapped single-walled carbon nanotubes", *Angewandte chemie international edition*, Vol. 40, pp. 1721-1725, 2001.

[Strano, 2003] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, "Electronic structure control of single-walled carbone nanotube functionalization", *Science*, Vol. 301, pp. 1519-1522, 2003.

[Stuart, 2004] B. Stuart, "Infrared spectroscopy: fundamentals and applications", Wiley, 2004.

[Sun, 2002] Y. -P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, "Functionalized carbon nanotubes: properties and applications", *Accounts of chemical research*, Vol. 35, n° 12, pp. 1096-1104, 2002.

[Sutcliffe, 1998] R. Sutcliffe, W. W. Lee, J. F. Gaynor, J. D. Luttmer, D. Martini, J. Kelber, M. A. Plano, "Characterization and aluminum metallization of a Parylene-AF4 surface", *Applied surface science*, Vol. 126, Issues 1-2, pp. 43-56, 1998.

[Szwarc 1948] M. Szwarc. "The C-H bond in Toluene and Xylenes". *Journal of Chemical Physics*, Vol. 16, n°2, p128-136, 1948.

Т

[Takahashi, 2004] T. Takahashi, K. Tsunoda, H. Yajima, T. Ishii, "Dispersion and purification of single-wall carbon nanotubes using carboxymethylcellulose", *Japanese journal of applied physics*, Vol. 43, pp. 3636-3639, 2004.

[Takahashi, 2005] T. Takahashi, C. R. Luculescu, K. Uchida, T. Ishii, H. Yajima, "Dispersion behavior and spectroscopic properties of single-walled carbon nanotubes in chitosan acidic aqueous solutions", *Chemistry letters*, Vol. 34, pp. 1516-1517, 2005.

[Teverovsky, 2005] A. Teverovsky, A. Sharma, "High-temperature degradation of wire bonds in plastic encapsulated microcircuits", *EMPC 2005*, 12-15 Juin, Brugge, Belgique, 2005.

[Thomas, 2005] B. J. C. Thomas, A. R. Boccaccini, "Multi-walled carbon nanotube coatings using electrophoretic deposition (EPD)", *Journal of the American ceramic society*, Vol. 88, n° 4, pp. 980-982, 2005.

[Toyoda, 2007] S. Toyoda, Y. Yamaguchi, M. Hiwatashi, Y. Tomonari, H. Murakami, N. Nakashima, "Separation of semiconducting single-walled carbon nanotubes by using a long alkyl chain benzenediazonium compound", *Chemistry - An Asian journal*, Vol. 2, pp. 145-149, 2007.

[Tracy, 2007] Y. Tracy, G. Vikramaditya, S. De Leo, A. Mohedas, B. Rajalinkam, "Cell and protein compatibility of Parylene-C surfaces", *Langmuir*, 23, pp. 11718-11725, 2007.

[Trigwell, 1993] S. Trigwell, "Failure mechanisms of wire and die 'bonding'", *Solid State Technology*, pp. 45-49, 1993.

[Tummala, 2001] R. Tummala, "Fundamentals of microsystems packaging", Mc Graw-Hill, New-York, chapitre 9, 2001.

U, V

[Urpayil, 2012] S. Urpayil, M. S. Thayyil, "Thermal and spectroscopic studies on Nizatidine - PVP mixture", *IOSR Journal of Pharmacy*, Vol. 2, Issue 6, pp. 17-23, 2012.

[Vaillancourt, 2008] J. Vaillancourt, H. Zhang, P. Vasinajindakaw, H. Xia, X. Lu, X. Han, D. C. Janzen, W. –S. Shih, C. S. Jones, M. Stroder, "All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz", *Applied physics letters*, Vol. 93, 243301, 2008.

[Van der Biest, 1999] O. O. Van der Biest, L. J. Vandeperre, "Electrophoretic deposition of materials", *Annual review of materials science*, Vol. 29, pp. 327-352, 1999.

[Vasseure, 2005] C. Vasseure, « Méthodes d'assemblage », ESIEE, Janvier 2005. http://www.esiee.fr

[Vega, 2007] D. R. Vega, G. Polla, A. Martinez, E. Mendioroz, M. Reinoso, "Conformational polymorphism in bicalutamide", *International journal of pharmaceutics*, Vol. 328, pp. 112-118, 2007.

[Verdu 1990] J. Verdu, « Vieillissement physique des plastiques », *Techniques de l'ingénieur*, A 3 150 : 1–17, 1990.

[Wagner, 1979] C. D. Wagner, W. M. Riggs, J. S. Moulder, L. E. Davis, "Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy", Perkin Elmer editions, Eden Prairie, Minnesota, 1979.

[Wajid, 2012] A. Wajid, S. Das, F. Irin, H. S. T. Ahmed, J. L. Shelburne, D. Parviz, R. J. Fullerton, A. F. Jankovski, R. C. Hedden, M. J. Green, "Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production", *Carbon*, Vol. 50, Issue 2, pp. 526-534, 2012.

[Wang, 2008] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, X. Zhou, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, p. 15171, 2008.

[Wang, 2012] L. Wang, L. Zhang, M. Tian, "Improved Polyvinylpyrrolidone (PVP) / graphite nanocomposites by solution compounding and spray drying", *Polymer for advanced technologies*, Vol. 23, Issue 3, pp. 652-659, 2012.

[Wen, 2002] S. Wen, "Design and analysis of a dimple array interconnect technic for power electronics packaging", PhD dissertation, Virginia Polytechnic Institute, 2002.

[Williams, 1997], K.R. Williams, "Thermal decomposition of poly(α , α , α ', α ' – tetrafluoro-p-xylylene) in nitrogen and oxygen", *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 49, pp. 589-594, 1997.

[Wolgemuth, 2012] L. Wolgemuth, "Parylene seminar", Business Park Hotel Genève - Thoiry, 28 Juin 2012.

[Wren, 1979] A. G. Wren, R. W. Phillips, C. U. Torentino, "Surface reaction of chlorine molecules and atoms with water and sulfuric acid at low temperature", *journal of colloid interface science*, Vol. 70, p.544, 1979.

[Nefedov, 1975] V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin, Y. V. Salyn, "X-ray electron study of oxides of elements", *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, Vol. 30, p. 2307, 1975.

[Wu, 1995] P. K. Wu, G. –R. Yang, J. F. Mc Donald, T. –M. Lu, "Surface reaction and stability of Parylene N and F thin films at elevated temperature", *Journal of electronic materials*, Vol. 24, Issue 1, pp. 53-58, 1995.

[Wu, 1997] P. K. Wu, G. –R. Yang, L. You, D. Mathur, A. Cocoziello, C. –I. Lang, J. A. Moore, T. –M. Lu, "Deposition of high purity Parylene-F using low pressure low temperature chemical vapor deposition", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 26, pp. 949-953, 1997.

[Wu, 2006] C. -H. Wu, "Chemical vapor deposition of carbon nanostructures and carbon nanotubes-reinforced composites", PhD Thesis, University of Rochester, New-York, 2006.

[Xianju, 2009] H. Xianju, Y. Weihong, W. Wei, Z. Chan, G. Chengchen, W. Xuqian, Y. Zhikun, L. Zhihong, *Advanced Materials Research*, 60-61, pp. 425-429, 2009.

[Yang, 2011] Y. Yang, L. Ren, C. Zhang, S. Huang, T. Liu, "Facile fabrication of functionalized graphene sheets (FGS) / ZnO nanocomposites with photocatalytic property", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 3, pp. 2779-2785, 2011.

[Yang, 2013] L. Yang, P. A. Agyakwa, C. M. Johnson, "Physics-of-failure lifetime prediction models for wire bond interconnects in power electronic modules", *IEEE transactions on device and materials reliability*, Vol. 13, n°1, pp. 9-17, 2013.

[You, 1993] L. You, G. –R. Yang, J. F. Mc Donald, T. –M. Lu, "Vapor deposition of Parylene-F by pyrolysis of dibromotetrafluoro-p-xylene", *Journal of vacuum science and technology A*, Vol. 11, p. 3047, 1993.

[Zhou, 2006] Y. Zhou, L. Hu, G. Grüner, "A method of printing carbon nanotube thin films", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, 123109, 2006.

[Zhou, 2010] M. Zhou, J. Zhou, R. Li, E. Xie, "Preparation of aligned ultra-long and diameter-controlled silicon oxides nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition using electrospun PVP nanofiber template", *Nanoscale research letters*, Vol. 5, pp. 279-285, 2010.

[Zhu, 2003] J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera, "Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization", *Nano letters*, Vol. 3, Issue 8, pp. 1107-1113, 2003.

[Zhu, 2007] H. T. Zhu, C. Y. Zhang, Y. M. Tang, J. X. Wang, B. Ren, Y. S. Yin, "Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles", *Carbon*, Vol. 45, pp. 226-228, 2007.

[Zommer, 1976] N. D. Zommer, D. L. Feucht, "Reliability and thermal impedance studies in soft soldered power transistors", *IEEE transactions on electron devices*, Vol. 23, n°8, 1976.

DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU PROCEDE DE RENFORT DE LA TENUE DES FILS DE 'BONDING'EN HAUTE TEMPERATURE

Les nouveaux besoins électroniques génèrent toujours plus de puissance à dissiper pour les composants. Cette montée en puissance s'accompagne inévitablement d'une élévation de température (puissance dissipée, profil de mission) qui est source d'une dégradation prématurée des systèmes. Les connexions de puces par fils de 'bonding', notamment, restent le premier facteur limitant le bon fonctionnement de ces systèmes.

Fiabiliser, en haute température, cette technologie de bonding sans faire appel à des solutions couteuses et complexes est l'objectif de ces travaux de recherche.

Plusieurs solutions à base de polymères fluorés de type Parylène AF4 ou VT4, utilisés seuls ou avec apport de nanotubes de carbone (CNT), sont proposés pour répondre à des objectifs de tenue mécanique des fils de connexion à haute température constante (5 ans à 230°C) et/ou en cyclages thermiques de type aéronautique (1000 cycles de -40°C/+200°C). Le Parylène AF4, notamment, a permis de remplir l'intégralité des objectifs fixés, avec une amélioration de la tenue des 'bonding' de 378% à température constante et de 665% en cyclage. Son association avec des nanotubes de carbone a même permis d'augmenter cette tenue mécanique de 730% à température constante. Le Parylène VT4, quant à lui, permet de fiabiliser de 400 % dans le seul cas de cyclages thermiques.

Des analyses physico-chimiques par diffraction rayon X (DRX), par spectroscopies infrarouge, Raman ou photoélectronique (XPS) ont permis de suivre l'évolution de ces structures et ainsi d'en déterminer les mécanismes de dégradation. Ce suivi permet ainsi de proposer des pistes d'amélioration des performances de ces solutions de renfort des bonding (alignement des CNT ou mise en atmosphère inerte). La preuve de concept d'alignement des NiFe-CNT, utilisés dans l'étude, a notamment été réalisée.

DEVELOPMENT OF A NEW PROCESS TO REINFORCE THE MECHANICAL BEHAVIOR OF THE WIRE BONDING IN HIGH TEMPERATURE

New needs in electronics always generate more power to be dissipated for components.

This power rising is inevitably accompanied by a high temperature profile, which is a source of premature degradation of the systems. Connections on chips by wire bonding, in particular, is the main factor limiting functionality of these systems.

Reliability in a high temperature bonding technology without resorting to costly and complexes solutions is the objective of this research.

Several solutions based on fluorinated polymers, as Parylene AF4 or VT4, used alone or with the addition of carbon nanotubes (CNT), are proposed to reach the objectives of wire bonding reliability in a high temperature (5 years at 230°C) and/or aircraft-style thermal cycling (1000 cycles of -40°C/+200°C).

Of particular interest, Parylene AF4 has filled all of the targets, with an improved bonding reliability of 378% at high constant temperature and 665% in cycling. Its association with CNT even allowed increasing up to 730% improvement at constant temperature. Parylene VT4, meanwhile, allows a 400% higher reliability only in the case of thermal cycling.

Physico-chemical analysis by X-Ray diffraction (DRX), infrared, Raman and photoelectron (XPS) spectroscopies were used to follow the evolution of these structures and thus determine the degradation mechanisms involved. This monitoring allows proposing ways to improve the performance of these solutions in the wire bonding reinforcement (alignment of CNT or inerting).

A proof of concept for the NiFe-CNT alignment, used in this study, has particularly been carried out.